

Herstellung von Polymernanopartikeln durch Emulsionscopolymerisation

Dissertation zum Erlangen des Doktorgrades

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von Dennis Meister

Hamburg, 2016

Tag der Disputation: 10.02.2017

Folgende Gutachter empfehlen die Annahme der Dissertation:

Name: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Name: Prof. Dr. P. Theato

Diese Dissertation wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. H.-U. Moritz in der Zeit von Dezember 2012 bis April 2016 angefertigt.

I. Publikationsliste

II. Inhaltsverzeichnis

I. Publikationsliste	i
II. Inhaltsverzeichnis	ii
III. Abkürzungsverzeichnis	v
1. Zusammenfassung	1
2. Abstract	3
3. Einleitung und Theorie	5
3.1 Emulsionspolymerisation	5
3.2 Harkins-Theorie	8
3.3 Smith-Ewart-Theorie	12
3.4 Partikelbildung und Partikelwachstum in der Emulsionspolymerisation	13
3.5 Copolymerisation	15
3.6 Semibatch Emulsionspolymerisation	19
3.7 Kontinuierliche Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr	21
3.8 Analytische Methoden	23
3.8.1 Dynamische Lichtstreuung	23
3.8.2 Scheibenzentrifuge	28
3.8.3 Gaschromatographie	29
3.8.4 Gelpermeationschromatographie	30
3.8.5 Mikrowellengravimetrie	32
4. Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit	33
5. Ergebnisse	34

5.1	Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren zur Herstellung von Polymernanopartikeln.....	34
5.1.1	Einfluss der Temperatur auf die Copolymerisation	35
5.1.2	Einfluss der Emulgatorstruktur auf die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure	37
5.2	Emulsionspolymerisation im Semibatch-Verfahren zur Herstellung von Polymernanopartikeln.....	45
5.3	Kontinuierliche Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr	58
5.3.1	Einfluss der Menge des Initiators auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation	59
5.3.2	Einfluss der Menge des Emulgators auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation	66
5.3.3	Resultierende Rezepturen der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr	71
5.4	Kontinuierliche Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr mit Aufteilung der Massenströme	76
5.4.1	Veränderung der eingesetzten Monomere am Eingang des Strömungsrohres... 76	
5.4.2	Verhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure am Eingang des Strömungsrohres von 4 zu 1	81
5.4.3	Verhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure am Eingang des Strömungsrohres von 5 zu 1	93
5.4.4	Kontinuierliche Emulsionspolymerisation der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat	102
6.	Diskussion	109
7.	Ausblick	123
8.	Experimenteller Teil.....	124

8.1	Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation	124
8.2	Bestimmung der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel	129
8.3	Bestimmung vom Umsatz der Monomere.....	130
8.4	Bestimmung der Molmassen	130
8.5	Bestimmung des Feststoffanteiles der Polymerdispersionen	131
9.	Literaturliste	132
10.	Anhang	137
a.	Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS.....	137
b.	Geräteliste.....	145
c.	Softwareliste.....	147
11.	Danksagung	148
12.	Eidesstattliche Versicherung	149

III. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
APS	Ammoniumperoxodisulfat
KPS	Kaliumperoxodisulfat
NaPS	Natriumperoxodisulfat
NIBS	Non-Invasive Back Scatter
PDI	Polydispersitätsindex
PTFE	Polytetrafluorethylen

Lateinische Symbole

A	Monomereinheit A
B	Monomereinheit B
b	Kohärenzfaktor des Messinstruments
d	Durchmesser
D_1	Diffusionskoeffizient
d_d	mittlerer Durchmesser der Partikel
D_e	effektiver Dispersionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
d_i	Durchmesser des i-ten Partikels

D_M	Dispersität der Molmassen
d_m	Durchmesser nach mittlerer Masse
d_N	Durchmesser nach mittlerer Anzahl
$D(r_s)$	Desorptionsrate vom gequollenen Partikelradius
d_s	Durchmesser nach mittlerer Fläche
d_v	Durchmesser nach mittlerem Volumen
d_Z	Z-Average
E_A	Aktivierungsenergie
e_{kd}	Verstärkungsfaktor des Initiatorzerfalls
f	Effizienz des Initiators
f_d	Zerfallsfrequenz des Initiators
F_M	Dosierate der Monomere
$g_1(\tau)$	Autokorrelationsfunktion der elektrischen Felder erster Ordnung von τ
$g_1(\tau, s)$	Autokorrelationsfunktion der elektrischen Felder erster Ordnung von τ und s
$g_2(\tau)$	Autokorrelationsfunktion der Intensitäten zweiter Ordnung von τ
i	Radikalanzahl in den Partikeln [Nr./cm ³]
I	Initiator
I	Initiatorkonzentration
$[I]$	Initiatorkonzentration
$I(t)$	Intensität zum Zeitpunkt t
$I(t+\tau)$	Intensität zum Zeitpunkt $t+\tau$
J_w	Inhibitorkonzentration in der wässrigen Phase [mol/cm ³]
K	Kumulante

k	numerische Konstante
k_{α}	Geschwindigkeitskoeffizient für den Radikaleintritt ins Partikel [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
K_1	erste Kumulante
k_{11}	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von Monomer 1 an ein Radikal der Monomereinheit 1 einer Polymerkette
k_{12}	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von Monomer 2 an ein Radikal der Monomereinheit 1 einer Polymerkette
K_2	zweite Kumulante
k_{21}	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von Monomer 1 an ein Radikal der Monomereinheit 2 einer Polymerkette
k_{22}	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von Monomer 2 an ein Radikal der Monomereinheit 2 einer Polymerkette
k_B	Boltzmann-Konstante
k_D	Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung
k_d	Zerfallsrate des Initiators
K_i	i -te Kumulante
k_I	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
k_j	konstante Abbruchrate mit dem Inhibitor
k_{mm}	Radikaleintrittsrate in die Mizellen [1/s]
k_{mp}	Radikaleintrittsrate in die Partikel [1/s]
k_P	konstante Übertragungsrate
k_r	Koeffizient der Radikaldesorptionsrate
k_R	Geschwindigkeitskonstante der Rekombination
k_S	Geschwindigkeitskonstante des Kettenstarts

k_{t0}	konstante Abbruchrate bei keiner Polymerkonzentration [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
$K(-\tau, s)$	Kumulante von $-\tau$ und s
k_{tw}	Koeffizient der Abbruchrate in der wässrigen Phase
k_w	Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums
M_1	Monomereinheit 1
$[M_1]$	Konzentration Monomer 1
M_2	Monomereinheit 2
$[M_2]$	Konzentration Monomer 2
M_N	zahlenmittlere Molmasse
$[M^P]$	Monomerkonzentration in den Partikeln
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Radikalanzahl pro Partikel
N	Anzahl Polymerpartikel
N_A	Avogadro-Konstante
N_i	Anzahl der Partikel
N_m	Mizellenanzahl [mol/cm^3]
N_p	gesamte Partikelanzahl [mol/cm^3]
N_t	Gesamtanzahl der Partikel im Reaktor
P	Polymerkette
P_m	Polymerkette mit m Einheiten
$P_m \cdot$	Polymerkette mit m Einheiten, Radikal
PM_1^*	Polymerkette mit Monomerradikal 1
$[PM_1^*]$	Konzentration der Polymerkette mit Monomerradikal 1

PM_2^*	Polymerkette mit Monomerradikal 2
$[PM_2^*]$	Konzentration der Polymerkette mit Monomerradikal 2
P_n	Polymerkette mit n Einheiten
$P_n\cdot$	Polymerkette mit n Einheiten, Radikal
P_{n+m}	Polymerkette mit n+m Einheiten
$q(D_1)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
$q_{int}(D_1)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
R	ideale Gaskonstante
$R\cdot$	Radikal
r_0	Anfangsradius
r_1	Copolymerisationsparameter der Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{12}
r_2	Copolymerisationsparameter der Geschwindigkeitskonstanten k_{21} und k_{22}
r_D	Radius am Detektor
r_h	hydrodynamischer Radius
$RM\cdot$	Monomerradikal
r_m	Radius der mit Monomer gequollenen Mizelle [cm]
R_P	Polymerisationsrate je Volumeneinheit des Partikels
r_s	gequollener Partikelradius [cm]
$[R_w]$	Radikalkonzentration in der wässrigen Phase [mol/dm ³]
$[R]_w$	Radikalkonzentration in der wässrigen Phase
R_w	Radikalkonzentration in der wässrigen Phase [mol/cm ³]
S	Gesamtmenge an Emulgator
s	Größe des Streuvektors

t	Zeit
T	Temperatur
t_D	Zeitpunkt der Detektion
V_P	Zeitdifferenz für das Partikelvolumen
V_R	Volumen der Partikel
V_W	Volumen der wässrigen Phase
v_z	Axialgeschwindigkeit

Griechische und koptische Symbole

α_s	von Emulgator belegte Absorptionsfläche
η	Viskosität
ρ	Bildungsrate der Radikale
ρ_F	Dichte der Flüssigkeit
ρ_P	Dichte der Partikel
τ	Zeit des Korrelators
μ	Rate der Volumenzunahme
ω	Winkelgeschwindigkeit

1. Zusammenfassung

In der Emulsionspolymerisation können Polymernanopartikel im Batch-Verfahren, Semibatch-Verfahren oder durch kontinuierliche Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Polymernanopartikel wurden mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure sowie Butylacrylat und Methylmethacrylat hergestellt. Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurden Polymerpartikel durch Emulsionspolymerisation mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure im Batch-Verfahren hergestellt. Hier wurden der Einfluss der Temperatur und der Einfluss der Emulgatorstruktur auf die Partikelgröße der Polymerpartikel untersucht, wobei Polymerpartikel mit einem kleinen Partikeldurchmesser erhalten werden sollten. In der Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren konnten Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 28 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 34 nm und ein Z-Average von 39 nm erhalten werden. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wurden Polymernanopartikel durch Emulsionspolymerisation mit den Monomeren Butylacrylat und Methylmethacrylat im Semibatch-Verfahren hergestellt. Hier wurden anhand eines Versuchsplanes verschiedene Rezepturen zur Herstellung von Polymernanopartikeln entwickelt. Hiermit konnten Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 11 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 18 nm und ein Z-Average von 38 nm erhalten werden. Im weiteren Verlauf wurde hieraus eine optimierte Rezeptur entwickelt. Mit dieser optimierten Rezeptur konnten Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 21 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 25 nm und ein Z-Average von 30 nm erhalten werden. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation eingegangen. Diese Polymernanopartikel wurden aus den Monomeren Styrol und Acrylsäure sowie Butylacrylat und Methylmethacrylat hergestellt, wobei zunächst die Monomere Styrol und Acrylsäure verwendet wurden. Die einzelnen Komponenten wurden im ersten Teil dieses Abschnittes in 3 einzelne Massenströme unterteilt, welche zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert wurden. Hierdurch konnten Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 29 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 35 nm und ein Z-Average von 41 nm erhalten werden. Im zweiten Teil der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden die Komponenten in 5 Massenströme unterteilt, wobei ein Teil zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert wurde und der restliche Teil im Verlauf an einer Stelle dem PTFE-Rohr

hinzugefördert wurden. Hier konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 25 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 32 nm und ein Z-Average von 40 nm erhalten werden. Im letzten Abschnitt der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden die Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat verwendet. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation konnten Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 48 nm und ein Z-Average von 58 nm erhalten werden.

2. Abstract

In the emulsions polymerization could be created polymer nanoparticles in batch-procedure, semibatch-procedure or by continuous emulsion polymerization. The polymer nanoparticles where created with styrene and acrylic acid and also with butyl acrylate and methyl methacrylate. In the first section of this work where create polymer particles with emulsion polymerization with the monomers styrene and acrylic acid in batch-procedure. Here where studied the influence of the temperature and the influence of the emulsifier structure of the particle size from the polymer particles, at which received polymer particles with a small particle size. In the emulsion polymerization in batch-procedure could be received polymer nanoparticles with a particle size as mean number of 28 nm, a particle size as mean volume of 34 nm and a Z-Average of 39 nm. In the second section of this work where create polymer nanoparticles with emulsion polymerization with the monomers butyl acrylate and methyl methacrylate in semibatch-procedure. Here where developed by means of an experimental design different recipes to created polymer nanoparticles. Herewith could be received polymer nanoparticles with a particle size as mean number of 11 nm, a particle size as mean volume of 18 nm and a Z-Average of 38 nm. In further course where developed an optimized recipe. With this optimized recipe could be received polymer nanoparticles with a particle size as mean number of 21 nm, a particle size as mean volume of 25 nm and a Z-Average of 30 nm. In the last section of this work where agreed on the continuous emulsion polymerization. This polymer nanoparticles where created with styrene and acrylic acid and butyl acrylate and methyl methacrylate, at which were used at first the monomers styrene and acrylic acid. The several components where classified in the first part of this section in 3 several mass flows, which were pumped at the beginning in the PTFE-tube. Hereby could be received polymer nanoparticles with a particle size as mean number of 29 nm, a particle size as mean volume of 35 nm and a Z-Average of 41 nm. In the second part of the continuous emulsion polymerization the several components where classified in 5 mass flows, at which a part where pumped at the beginning of the PTFE-tube and the rest part where added after a section at a place in the PTFE-tube. Here could be received polymer particles with a particle size as mean number of 25 nm, a particle size of 32 nm and a Z-Average of 40 nm. In the last section of the continuous emulsion polymerization where used the monomers butyl acrylate and methyl methacrylate. In this continuous emulsion polymerization could be received

polymer nanoparticles with a particle diameter as mean number of 32 nm, a particle diameter as mean volume of 48 nm and a Z-Average of 58 nm.

3. Einleitung und Theorie

3.1 Emulsionspolymerisation

Die Eigenschaften eines Polymers lassen sich weitestgehend durch seine Herstellungsprozesse beeinflussen. Die Emulsionspolymerisation stellt eine dieser Herstellungsprozesse dar und ist ein Prozess zur Herstellung von überwiegend wässrigen Polymerpartikeln, worunter Partikel aus Polymeren jeglicher Form definiert sind.^[1] Die Emulsionspolymerisation ist eine heterogene Polymerisation, welche neben der homogenen Polymerisation mit zur radikalischen Polymerisation zählt.

Die radikalische Polymerisation ist wie die kationische und anionische Polymerisation eine Kettenwachstumsreaktion. Hier werden durch Reaktion mit Monomeren Polymerketten erhalten, deren Wachstum durch Anbringung weiterer Monomere kettenförmig voranschreitet. So lassen sich innerhalb kürzester Zeit hohe Umsätze erhalten.

Eine weitere Klasse der Polymerisation ist die Stufenwachstumsreaktion. Hier läuft die Reaktion stufenförmig ab, so dass erst nach einiger Zeit hohe Umsätze erzielt werden können. So nehmen die Umsätze erst zum Ende der Polymerisation zu. Zu den Stufenwachstumsreaktionen gehören unter anderem die Polykondensation und die Polyaddition.

Die radikalische Polymerisation wird durch Zerfall eines Initiators gestartet. Dieser kann durch Einwirkung von Wärme thermisch oder durch Licht photochemisch zerfallen. Als Initiatoren finden Azo-Verbindungen wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder anorganische und organische Peroxide Anwendung. Zu den anorganischen Peroxiden gehören Verbindungen wie Ammoniumperoxodisulfat (APS), Natriumperoxodisulfat (NaPS) sowie Kaliumperoxodisulfat (KPS), welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Zu den organischen Peroxiden zählt beispielsweise Dibenzoylperoxid. Da bei thermisch zerfallenden Initiatoren meist bei etwas höheren Temperaturen gearbeitet werden muss um die Polymerisation ablaufen zu lassen, werden auch Redox-Initiatorsysteme^{[2],[3]} verwendet.

Die radikalische Polymerisation lässt sich in den Schritten Initiatorzerfall, Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch einteilen. Im ersten Schritt, dem Initiatorzerfall, zerfällt der Initiator in 2 Radikale.



Die hierbei entstehenden Radikale sind sehr reaktiv und instabil, so dass diese mit anderen Molekülen reagieren. Des Weiteren können diese auch mit einem anderen gebildeten Radikal wieder rekombinieren. So steht nur eine bestimmte Anzahl der gebildeten Radikale zur Polymerisation zur Verfügung. Diese reagieren mit einem Monomer und starten hiermit die Polymerisation. Dieser als Kettenstart bezeichneter Schritt ist im Nachfolgenden dargestellt.



Im weiteren Verlauf der radikalischen Polymerisation reagieren diese im Kettenwachstumsschritt mit weiteren Monomeren.



Die Polymerisation wird durch Abbruchreaktionen wie Rekombination und Disproportionierung beendet. Bei der Rekombination rekombinieren 2 Polymerketten miteinander, wobei ein Polymer höherer Molmasse entsteht.



Bei der Disproportionierung wird ein Wasserstoffradikal der einen Polymerkette auf eine weitere Polymerkette übertragen.



Bei der Emulsionspolymerisation findet die radikalische Polymerisation in Emulsion statt. Als Emulsion ist ein Gemisch zweier normalerweise nicht mischbarer Flüssigkeiten definiert. Es lässt sich zwischen einer Wasser-Öl Emulsion und einer Öl-Wasser Emulsion unterscheiden. In einer Emulsion ist eine Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit emulgiert. Beide Flüssigkeiten sind in der Regel wenig oder gar nicht ineinander löslich. Beide Flüssigkeiten bilden miteinander eine Phasengrenze, welche die möglichst geringste Kontaktfläche und damit eine möglichst kleine Oberflächenenergie bietet. Wird die Kontaktfläche beider Phasen erhöht, so muss diese zusätzlich stabilisiert werden.

In einer Emulsion ist eine der Flüssigkeiten, die disperse Phase, in der anderen, der kontinuierlichen Phase, emulgiert. Da Emulsionen thermodynamisch instabil sind und zur Phasenseparation neigen werden die emulgierten Tropfen mit Hilfe eines Emulgators stabilisiert. Ein Emulgator ist ein amphiphiles Molekül, welches einen hydrophoben und hydrophilen Anteil besitzt. So ist der eine Molekülanteil in der wässrigen Phase löslich und der andere in der öligen Phase. Bei einer Öl-Wasser-Emulsion befinden sich die Öltröpfchen in einer wässrigen Phase. Diese Öltröpfchen werden durch den Emulgator stabilisiert.

Die ölige Phase sind in der Emulsionspolymerisation die Monomere, welche nur sehr geringfügig in der wässrigen Phase löslich sind.

Der Initiator ist in der wässrigen Phase gelöst. Dieser zerfällt in Radikale, welche die Polymerisation starten.

Bei der Emulsionspolymerisation wird in der Regel Wasser als Dispersionsmedium verwendet, in dem das Monomer vorhanden ist, welches mittels Emulgatoren stabilisiert ist.

Zur Beschreibung der Emulsionspolymerisation wurden bereits früh Theorien aufgestellt. Eine der grundlegenden Theorien wurde von *William D. Harkins*¹ aufgestellt.

In den vorherigen Theorien wurden entweder die wässrige Phase oder die Monomertropfen selbst als Reaktionsort angenommen. Jedoch weisen die Monomertropfen ein deutlich größeres Volumen als die entstehenden Polymerpartikel auf. Zudem ist der Initiator nicht in den Monomertropfen löslich. Zerfällt der Initiator in Radikale, so ist deren Eintrittswahrscheinlichkeit in die Monomertropfen sehr gering. In weiteren Theorien befindet sich der Reaktionsort in der wässrigen Phase.^[4]

In der von *William D. Harkins* aufgestellten Theorie werden die Monomeremulsionstropfen, hier als Monomertropfen bezeichnet, nicht als Ort der Polymerisation angesehen, sondern als Vorratsgefäß oder ‚Lagerhaus‘. Von hieraus diffundieren die Monomere in die wässrige Phase. Aus der wässrigen Phase diffundieren diese dann in die Seifenmizellen oder die Latexteilchen.^[4]

Ein geringer Anteil des Monomers ist in der wässrigen Phase gelöst.^[4] Der hierin gelöste Initiator zerfällt dort in Radikale und startet in verschiedenen Nukleierungsmechanismen die Polymerisation.

Das bei der Emulsionspolymerisation entstehende Produkt, die Polymerdispersion, wird in vielen Fällen als Dispersion verwendet. Dies hat den Nachteil, dass das Produkt als Dispersion mit Verunreinigungen wie beispielsweise der Emulgator vorliegt. Die Durchführung der Polymerisation in einer wässrigen Phase bietet jedoch die Möglichkeit der guten Abführung der Reaktionswärme und damit guten Temperaturkontrolle der Reaktion.

3.2 Harkins-Theorie

Zur Beschreibung der Kinetik der Emulsionspolymerisation existieren unterschiedlichste Theorien. Eine dieser Theorien ist die bereits erwähnte HARKINS-Theorie. Dieses Modell zur Beschreibung der Kinetik der Emulsionspolymerisation ist das am weitesten verbreitete Modell und ist Grundlage weiterer Theorien.

¹ W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 69(6), 1947.

Hierin erstellte *William D. Harkins* eine grundlegende Beschreibung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation.^{[4],[5]} In diesem Modell befindet sich das Monomer als Monomertropfen stabilisiert durch Emulgatormoleküle in einer wässrigen Phase. Des Weiteren ist ein sehr geringer Anteil des Monomers in der wässrigen Phase gelöst. In dieser wässrigen Phase ist zudem der Initiator gelöst.

Die Emulgatormoleküle bilden ab einer bestimmten Konzentration Mizellen aus. Diese als kritische Mizellenbildungskonzentration bezeichnete Konzentration ist die Konzentration, ab der die Emulgatormoleküle Mizellen ausbilden. So lagert sich der Emulgator erst ab einer, dem Emulgator bestimmten Konzentration, zu Mizellen zusammen.

Zur Beschreibung der Kinetik wurden weitere Theorien meist auf Grundlagen der von *William D. Harkins* entwickelten Theorie erstellt. Bereits sehr früh wurden verschiedenste Theorien über den Reaktionsort der Polymerisation entwickelt. So wurden zunächst die Seifenmizellen oder die Monomertropfen als Reaktionsort angesehen.^[6]

Weitere Theorien zur Beschreibung der Kinetik der Emulsionspolymerisation, teilweise basierend auf der HARKINS-Theorie, wurden von *J. H. Baxendale*, *M. G. Evans*, *J. K. Kilham*^[7], *M. L. Corrin*^[8], *J. Ugelstad*, *P. C. Mörk*, *J. O. Aasen*^[9], *J. Ugelstad*, *P. C. Mork*, *P. Dahl*, *P. Rangnes*^[10] sowie *N. Friis*, *L. Nyhagen*^[11] erstellt.

Als grundlegendes Modell zur Beschreibung der Kinetik der Emulsionspolymerisation wird jedoch das HARKINS-Modell angesehen. Hierin wird die Emulsionspolymerisation in drei Phasen eingeteilt, beginnend mit der Teilchenbildungsphase. Hierauf folgen die Teilchenwachstumsphase und die Monomerverarmungsphase.

In der Teilchenbildungsphase beginnt die Emulsionspolymerisation. Der Initiator zerfällt in Radikale, welche mit den in der wässrigen Phase vorhandenen Monomeren reagieren oder in die Seifenmizellen hineindiffundieren und dort reagieren. Hieraus entstehen die Latexteilchen, welche in der Teilchenwachstumsphase weiter polymerisieren. Am Ende dieser Phase sind die Monomertropfen verbraucht. In der folgenden Phase, der Monomerverarmungsphase reagieren die restlichen noch vorhandenen Monomere ab.

Die Teilchenbildungsphase ist als Schema in der Abbildung 1 dargestellt.

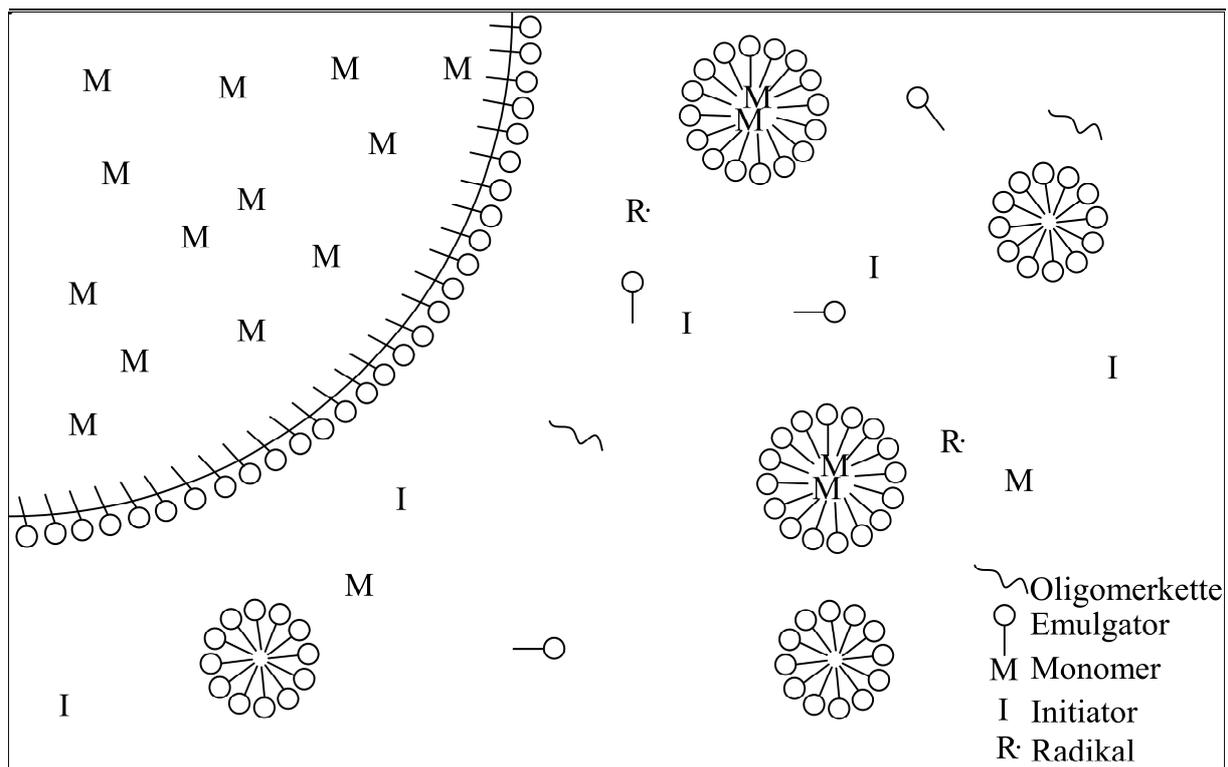


Abbildung 1: Schema der Emulsionspolymerisation in der Teilchenbildungsphase.

In der Teilchenbildungsphase ist der überwiegende Teil der Monomere in den Monomertropfen vorhanden und mit Hilfe des Emulgators in der wässrigen Phase emulgiert. Diese dienen als Monomerreservoir, woraus weitere Monomere in die wässrige Phase nachgeliefert werden. In der wässrigen Phase ist der dort lösliche Initiator vorhanden. Dieser zerfällt hier in Radikale, welche mit dem in der wässrigen Phase sehr geringfügig löslichen Monomeren reagieren. Hieraus entstehen durch Anlagerung weiterer Monomere Oligomerketten. Des Weiteren tritt das Radikal in die Seifenmizellen ein. Dort reagiert es mit Monomeren, woraus Oligomerketten entstehen.

Tritt nun ein weiteres Radikal in die Seifenmizellen ein, so deaktiviert dieses das hierin befindliche Radikal. Tritt ein Radikal in eine leere Seifenmizelle ein, so wird diese aktiviert. Die in der wässrigen Phase entstandenen Oligomerketten werden mit zunehmender Kettenlänge in dieser immer unlöslicher. Des Weiteren befindet sich ein Teil des Emulgators in der wässrigen Phase gelöst.

In der nachfolgenden Teilchenwachstumsphase wachsen die Latexteilchen, was schematisch in Abbildung 2 dargestellt ist.

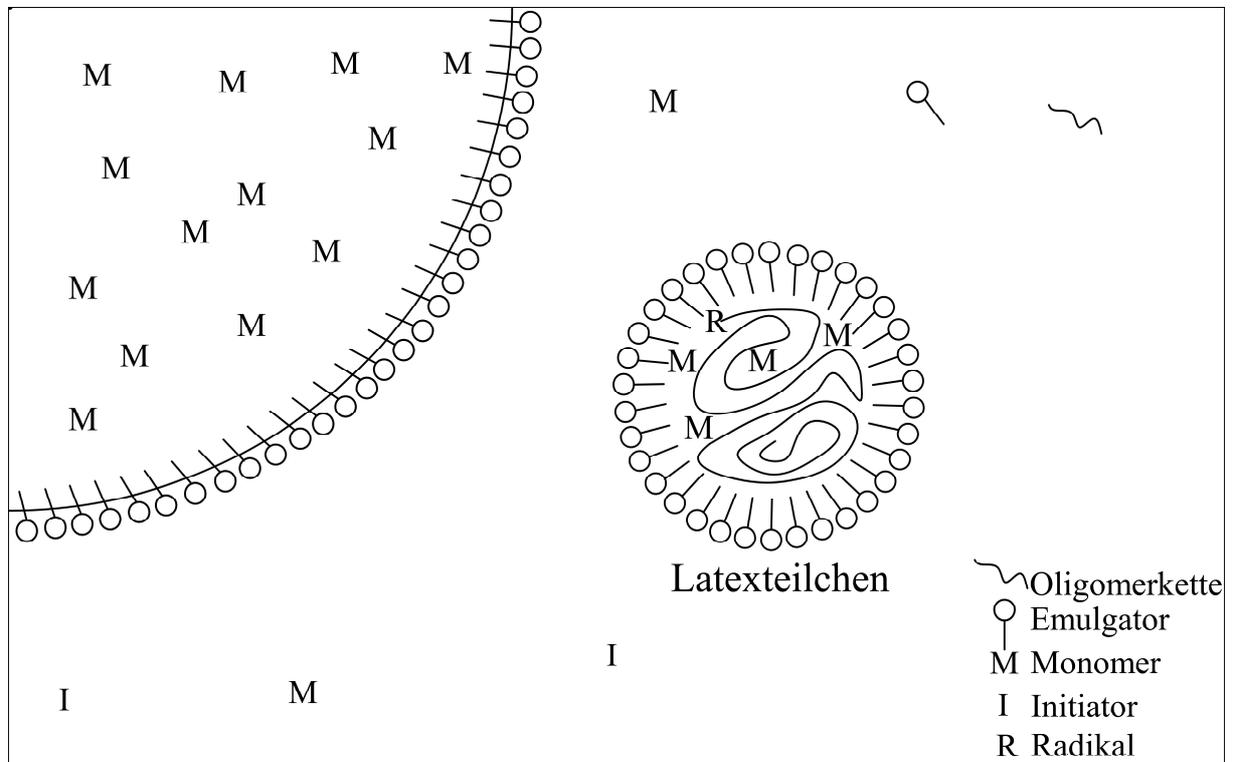


Abbildung 2: Schema der Emulsionspolymerisation in der Teilchenwachstumsphase.

Die Polymerisation findet jetzt ausschließlich in den Latexteilchen statt. Dabei wird ständig neues Monomer aus den Monomertropfen nachgeliefert. Diese diffundieren in die wässrige Phase, aus der diese in den Latexteilchen eindringen. So ist hier eine nahezu konstante Monomerkonzentration vorhanden. Am Ende der Teilchenwachstumsphase sind die Monomertropfen nahezu vollständig verbraucht. In der darauf folgenden Phase, der Monomerverarmungsphase, wird das restliche vorhandene Monomer verbraucht. Dieses ist als Schema in Abbildung 3 dargestellt.

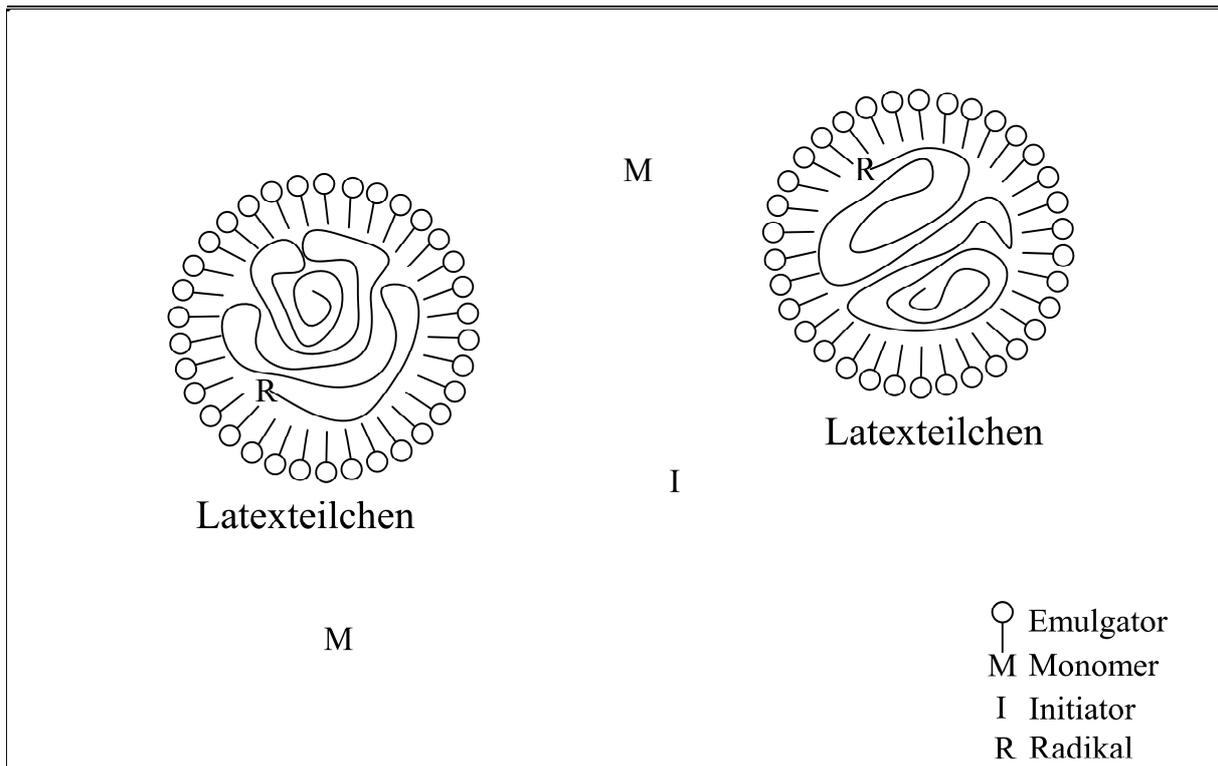


Abbildung 3: Schema der Emulsionspolymerisation in der Monomerverarmungsphase.

Die noch restlichen vorhandenen Monomere diffundiert in die Latexteilchen und werden dort in die Polymerketten eingebaut. Es treten vermehrt Abbruchreaktionen auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt daraufhin. Der Abbruch der Polymerisation kann durch Abbruchreaktionen wie eine Rekombination zweier Radikale oder einer Disproportionierung erfolgen.

3.3 Smith-Ewart-Theorie

Eine Theorie über die Voraussage der Anzahl der Polymerpartikel wurde von *W. V. Smith* und *R. H. Ewart*^[12] entwickelt. Diese Theorie basiert auf dem Harkins-Modell². Der überwiegende Anteil des Emulgators liegt in Form der Seifenmizellen vor, worin Monomere vorhanden sind. Diese Seifenmizellen sind von einer wässrigen Phase umgeben. Dringt nun ein Radikal aus der wässrigen Phase in die Seifenmizellen ein, so initiiert dieses dort die Polymerisation.

² W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 69(6), 1947.

Dabei werden die dort vorhandenen Monomere polymerisiert. Monomere aus dem umgebenden Medium diffundieren in die Mizelle und werden dort polymerisiert. Das hieraus entstandene Polymerpartikel nimmt im Verlauf der Polymerisation an Volumen zu und nimmt in Folge dessen immer mehr Platzbedarf ein. Der Reaktionsort der Polymerisation ist auf die Polymerpartikel lokalisiert. Zudem absorbiert das Polymerpartikel immer mehr Emulgator der in der umgebenden Phase vorhandenen Mizellen. Sind diese Mizellen aus der umgebenden Phase vollständig verschwunden, so bilden sich keine neuen Partikel mehr.^[12]

Für die Berechnung der Anzahl der Radikale werden drei Annahmen gemacht. Im ersten Fall wird angenommen, dass die Anzahl der Radikale pro Reaktionsort und damit pro Polymerpartikel kleiner als 1 ist. Im zweiten Fall wird angenommen, dass die Anzahl der Radikale pro Reaktionsort annähert 0.5 ist. Im dritten Fall wird angenommen, dass die Anzahl der Radikale pro Reaktionsort größer als 1 ist.

Wird angenommen, dass die Anzahl der Radikale pro Reaktionsort annähert 0.5 ist, so lässt sich die Anzahl der Polymerpartikel N nach folgender Gleichung berechnen:

$$N = k \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} \cdot (\alpha_s S)^{3/5} \quad (6)$$

Wobei k einen Wert zwischen 0.37 und 0.53 hat, ρ die Bildungsrate der Radikale, μ die Rate der Volumenzunahme der Partikel, α_s die Absorptionsfläche, welche von Emulgator belegt ist, und S die Gesamtmenge an Emulgator pro Volumeneinheit sind.

3.4 Partikelbildung und Partikelwachstum in der Emulsionspolymerisation

In der Emulsionspolymerisation ist der Initiator in der wässrigen Phase gelöst. Dieser zerfällt hier und beginnt mittels verschiedener Nukleierungsmechanismen die Polymerisation. In der wässrigen Phase befindet sich zudem ein geringer Anteil des Monomers. Ein möglicher

Nukleierungsmechanismus ist die Reaktion mit dem in der wässrigen Phase vorhandenen Monomeren, woraus Oligomerketten entstehen. Des Weiteren ist ein Eintritt des Radikals in die Seifenmizellen möglich, worin dieses mit Monomeren reagiert.

Nach *Fitch*^{[13],[14],[15]} und *Roe*^[16] ist die Nukleierung in der wässrigen Phase bevorzugt. Wird ein System mit Monomeren einer hohen Wasserlöslichkeit betrachtet, so ist dieser Nukleierungsmechanismus denkbar. Die in der wässrigen Phase gebildeten Radikale reagieren mit den dort gelösten Monomeren zu Oligomeren, welche ab einer bestimmten Kettenlänge in der wässrigen Phase immer unlöslicher werden. Dieser werden durch die ebenfalls in dieser Phase gelösten Emulgatormoleküle stabilisiert, woraus Latexteilchen entstehen.

Die in der wässrigen Phase gebildeten Radikale können zudem in mit Monomeren gequollenen Seifenmizellen eindringen. Dort reagieren diese mit den vorhandenen Monomeren. In die hieraus gebildeten Latexteilchen diffundieren nun weitere Monomere aus der wässrigen Phase nach, wobei Monomere aus den Monomertropfen in die wässrige Phase nachgeliefert werden. Nach *Smith* und *Ewart*^[12] sowie *Harkins*^{[4],[5]} ist die Teilchenbildung durch diffundieren eines Radikals in eine monomergequollene Seifenmizelle bevorzugt. Eine grundlegende Voraussetzung hierfür ist das Vorhandensein von Mizellen, welche sich erst ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellenbildungskonzentration, bilden.

Ein weiterer Reaktionsort sind die Monomertropfen. Diese besitzen ein deutlich größeres Volumen als die Seifenmizellen. Das in der wässrigen Phase gebildete Radikal tritt in die Monomertropfen ein und reagiert mit dort vorhandenen Monomeren. Jedoch ist die Anzahl der Mizellen pro cm³ Emulsion um mehrere Größenordnungen größer als die der Monomertropfen.

Der Reaktionsort der Polymerisation sind die entstandenen Latexteilchen. Das hierin gelöste Monomer wird an die Kettenenden angelagert. In der wässrigen Phase gelöstes Monomer diffundiert in die Latexteilchen hinein. Monomer aus den Monomertropfen diffundieren in die wässrige Phase. Dieses sorgt für eine konstante Konzentration der Monomere in den Latexteilchen. Hierin findet das Partikelwachstum statt, so dass der Reaktionsort in Latexteilchen lokalisiert ist.

3.5 Copolymerisation

In der Copolymerisation werden zwei oder mehrere unterschiedliche Monomere polymerisiert. Hierdurch lassen sich Polymere erhalten, welche sich in ihren Eigenschaften von denen der Homopolymere unterscheiden oder bessere Eigenschaften gegenüber den Homopolymeren aufweisen. Je nach Einbau der unterschiedlichen Monomereinheiten wird zwischen statistischen Copolymeren, alternierenden Copolymeren und Blockcopolymeren unterschieden.

Bei einem statistischen Copolymer sind die einzelnen Monomereinheiten statistisch im Copolymer verteilt.

Statistische Copolymer -AABABBABBABAAABBABBA- (7)

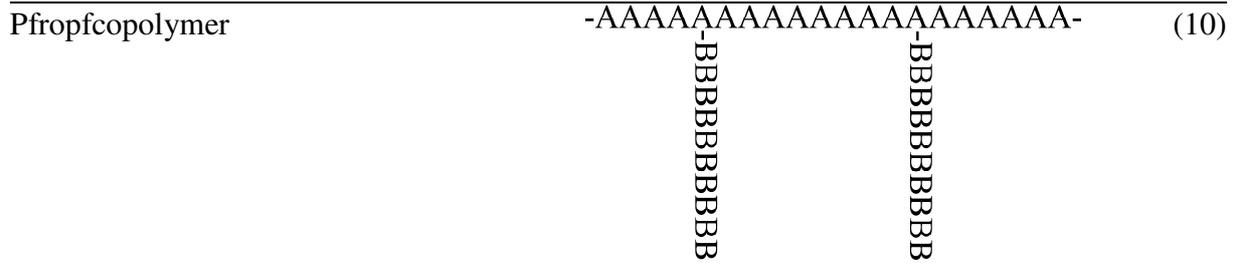
Bei einem alternierenden Copolymer sind die einzelnen Monomereinheiten alternierend in Copolymer eingebaut.

Alternierendes Copolymer -ABABABABABABABABABAB- (8)

Bei einem Blockcopolymer sind die Monomereinheiten in einzelnen Blöcken aus mehreren einheitlichen Monomereinheiten aufgebaut. Auf den Block der einen Monomereinheit folgt der Block der zweiten Monomereinheit, worauf wieder ein Block der ersten Monomereinheit folgt.

Blockcopolymer -AAAAAAAAAABBBBBBBBBB- (9)

Bei Pfropfcopolymeren werden an einer Polymerkette einzelne Einheiten aus Polymerblöcken angepfropft.



Die grundlegenden Theorien zur Beschreibung der Copolymerisation wurden für zwei Monomere von *F. R. Mayo* und *R. M. Lewis*^[17] sowie *T. Alfrey* und *G. Goldfinger*^[18] gemacht. Diese Theorien wurden dann durch *T. Alfrey* und *G. Goldfinger*^{[19], [20]} auf ein System aus drei Monomeren erweitert. Eine Beschreibung des Mechanismus der Copolymerisation eines Systems aus n Monomeren wurde von *C. Walling* und *E. R. Briggs*^[21] erstellt.

Bei der Copolymerisation von zwei unterschiedlichen Monomeren können diese in unterschiedlichen Wachstumsschritten an die jeweilige Polymerkette polymerisiert werden. So kann das Monomer M_1 entweder an die Monomereinheit M_1 der Polymerkette P oder der Monomereinheit M_2 der Polymerkette polymerisiert werden.



Ebenfalls kann das Monomer M_2 an die Monomereinheit M_1 der Polymerkette P oder der Monomereinheit M_2 der Polymerkette polymerisiert werden.





Für eine Copolymerisation von zwei unterschiedlichen Monomereinheiten M_1 und M_2 sind die Geschwindigkeitsgesetze in Gleichung 15 und 16 dargestellt.

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}[M_1][PM_1^*] + k_{21}[M_1][PM_2^*] \quad (15)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12}[M_2][PM_1^*] + k_{22}[M_2][PM_2^*] \quad (16)$$

Aus den obenstehenden Geschwindigkeitsgesetzen lässt sich nachfolgender Ausdruck erhalten^[17]:

$$\frac{-dM_1}{-dM_2} = \frac{k_{11}[M_1][PM_1^*] + k_{21}[M_1][PM_2^*]}{k_{12}[M_2][PM_1^*] + k_{22}[M_2][PM_2^*]} \quad (17)$$

In den Gleichungen 15 bis 17 sind M_1 die Monomere 1, k_{11} die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation des Monomers 1 an ein Radikal eines Monomers 1 einer Polymerkette, $[M_1]$ die Konzentration der Monomere 1, $[PM_1^*]$ die Konzentration der Polymerkette mit Monomerradikal 1, k_{21} die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation des Monomers 1 an ein Radikal des Monomers 2 einer Polymerkette, $[PM_2^*]$ die Konzentration der Polymerkette mit Monomerradikal 2, M_2 die Monomere 2, k_{12} die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation des Monomers 2 an ein Radikal des Monomers 1 einer Polymerkette, $[M_2]$ die Konzentration der Monomere 2 und k_{22} die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation des Monomers 2 an ein Radikal des Monomers 2 einer Polymerkette.

Untersuchungen für ein System aus zwei Monomeren wurden von *F. R. Mayo* und *R. M. Lewis*^[17] für Styrol und Methylmethacrylat durchgeführt. Des Weiteren wurden Untersuchungen für das Systeme Styrol und Acrylnitril von *R. D. Fordyce* und *E. C. Chapin*^[22] sowie von *R. D. Fordyce*^[23] und für das System Styrol und Itakonsäure von *R. D. Fordyce* und *G. E. Ham*^[24] durchgeführt.

Die Reihenfolge des Einbaus der einzelnen Monomereinheiten lässt sich durch die Copolymerisationsparameter ausdrücken. Die Copolymerisationsparameter geben die Reaktivitätsverhältnisse der unterschiedlichen Monomereinheiten wieder. Sie sind ein Maß für den Einbau der einzelnen Monomereinheiten in das Copolymer und sind der Quotient aus Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten des eines Monomers zu einem anderen dem vorherigen unterschiedlichen Monomer. Für eine Copolymerisation mit zwei unterschiedlichen Monomeren berechnen sich die Copolymerisationsparameter oder r-Werte aus dem Quotient der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_{11} zu k_{12} sowie k_{22} zu k_{21} .

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (18)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (19)$$

Wird eine stationäre Radikalkonzentration angenommen, wird folgender Ausdruck erhalten:

$$k_{12}[M_2][PM_1^*] = k_{21}[M_1][PM_2^*] \quad (20)$$

Hieraus lässt sich die Copolymerisationsgleichung für eine Copolymerisation zweier unterschiedlicher Monomere erhalten^[17].

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (21)$$

Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittel auf das Einbauverhältnis der einzelnen Monomere in das Copolymer wurden von *F. M. Lewis*, *C. Walling*, *W. Cummings* und *E. R. Briggs*^[25] durchgeführt.

3.6 Semibatch Emulsionspolymerisation

Eine Emulsionspolymerisation lässt sich im Batch-Verfahren mit Vorlage aller Komponenten im Reaktor und im Semibatch-Verfahren oder als kontinuierliche Emulsionspolymerisation durchführen.

Bei einer semibatch Emulsionspolymerisation wird eine der Komponenten über ein Zeitraum t hinzudosiert. Alle weiteren Komponenten werden im Reaktor vorgelegt. Es lassen sich die Monomere als Dosierstrom oder die Monomere emulgiert in einer wässrigen Phase hinzudosieren. Hierbei werden die Monomere mit einem Teil des Emulgators und einem Teil der wässrigen Phase preemulgiert und den anderen Komponenten zudosiert.^[26]

Die Emulsionspolymerisation im Semibatch-Verfahren lässt sich unter diesen Bedingungen beschreiben. So müssen die Monomere in einem so großen Zeitrahmen hinzudosiert werden, dass im Reaktionsmedium nur wenige Monomere vorhanden sind und keine Monomertropfen entstehen. Zudem muss das Monomer geringfügig in der wässrigen Phase löslich sein und der Massentransport des Monomers in die Polymerpartikel schneller als die Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. So diffundieren die Monomer sofort in die Polymerpartikel. Außerdem ist die Anzahl der Polymerpartikel über den gesamten Zeitraum konstant, so dass keine Nukleierung neuer Partikel oder Agglomeration abläuft.^[27]

Da die Konzentration der Monomere in den Latexteilchen geringer als bei einer batch oder kontinuierlichen Emulsionspolymerisation ist, kann der Gel-Effekt oder Trommsdorff-Effekt^[28] vernachlässigt werden.

Die Monomerbilanz ergibt sich unter den genannten Bedingungen zu:

$$\frac{d}{dt} \left(V_P [M^P] \right) = F_M - V_R R_P \quad (22)$$

Wobei V_P die Zeitdifferenz für das Partikelvolumen, $[M^P]$ die Monomerkonzentration in den Partikeln, F_M die Dosierrate der Monomere, V_R das gesamte Volumen der Partikel und R_P die Polymerisationsrate je Volumeneinheit des Partikel ist.^[27]

Die Polymerisationsrate pro Volumeneinheit des Latexteilchens ist gegeben durch:

$$R_P = k_P \bar{n} [M^P] \left(\frac{N_t}{V_R} \right) / N_A \quad (23)$$

Hierbei ist k_P die konstante Übertragungsrate, \bar{n} der mittlere Radikalanzahl pro Partikel, $[M^P]$ die Monomerkonzentration in den Partikeln, N_t die Gesamtanzahl der Partikel im Reaktor, V_R das gesamte Volumen der Latexteilchen und N_A die Avogadro-Konstante^[27].

Die Bilanzgleichung der Radikale in der wässrigen Phase ist gegeben durch:

$$\frac{d[R_W]}{dt} = 2fk_r d_d [I] + k_r \bar{n} \left(\frac{N_t}{V_W} \right) / N_A - k_\alpha [R]_W \left(\frac{N_t}{V_W} \right) / N_A - k_{tw} [R]_W^2 \quad (24)$$

Hier ist $[R_W]$ die Radikalkonzentration in der wässrigen Phase, f die Effizienz des Initiators, k_r die Koeffizient der Radikaldesorptionsrate, d_d der mittlere Durchmesser der Partikel, $[I]$ die Initiatorkonzentration in wässrigen Phase, \bar{n} der mittlere Radikalanzahl pro Partikel, N_t die Gesamtanzahl der Partikel im Reaktor, V_W das Volumen der wässrigen Phase, N_A die Avogadro-Konstante, k_α der Geschwindigkeitskoeffizient für den Radikaleintritt in den Partikel, $[R]_W$ die Radikalkonzentration in der wässrigen Phase und k_{tw} der Koeffizient der Abbruchrate in der wässrigen Phase.^[27]

Weitere Untersuchungen der semibatch Emulsionspolymerisation wurden von *P. Fram*, *G. T. Stewart*, *A. J. Szlachtun*^[29], *S. Sajjadi* und *M. Yianneskes*^[30], *J. Šňupárek Jr.* und *F. Krška*^[31], *J. Šňupárek Jr.*^[32], *S. Sajjadi*^[33] sowie *R. A. Wessling*^[34] durchgeführt.

3.7 Kontinuierliche Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr

Ein Strömungsrohr als Reaktor in der Emulsionspolymerisation ist ein Reaktor bestehend aus einem Rohr, durch das kontinuierlich das Reaktionsmedium gefördert wird. Wird durch das Strömungsrohr gleichmäßig das Reaktionsmedium gefördert, so bewegt es sich im Idealfall pfropfenförmig voran. Wird das Reaktionsmedium gleichmäßig und pfropfenförmig durch das Strömungsrohr gefördert, so tritt hierbei nahezu keine Quervermischung auf. Die Emulsion wird durch das Strömungsrohr gefördert, wobei im Idealfall keine weitere radiale Vermischung der Emulsion vorhanden ist. Eine weitere Stabilisierung durch zusätzlichen Energieeintrag in die Emulsion während der Förderung durch das Strömungsrohr ist nahezu nicht vorhanden.

Die Emulsion besteht hauptsächlich aus einer kontinuierlichen Phase, welche meist Wasser ist und ein hierin geringfügig lösliches Monomer. Der Initiator ist in der kontinuierlichen Phase, der wässrigen Phase, gelöst. Die Monomere sind in der wässrigen Phase emulgiert. Da beide Phasen zur Phasentrennung neigen, sind die Monomere durch Emulgatoren stabilisiert.

Befindet sich das Strömungsrohr in einem ihm umgebenden Kühl- und Heizmedium, so lässt sich die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme auf Grund eines großen Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen gut abführen.

Befindet sich der Massenstrom im Strömungsrohr im laminaren Strömungsbereich, so ist die Emulsionspolymerisation nur vom Stofftransport zwischen den verschiedenen Phasen abhängig. *Paquet et al.*^{[35],[36]} entwarfen hierzu ein Modell zur Beschreibung der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation.

Die Partikelanzahl ist bei einer mizellaren Nukleierung ausgehend davon, dass die Radikale durch Kollision in die Mizellen hineindiffundieren, gegeben durch $(n = 2)^{[36]}$:

$$\frac{\partial N_P}{\partial t} + v_z \frac{\partial N_P}{\partial z} - D_e \frac{\partial^2 N_P}{\partial z^2} = 4\pi r_m^n k_{mm} N_A N_m R_W \quad (25)$$

Hierin ist N_P die gesamte Partikelanzahl, v_z die Axialgeschwindigkeit, D_e der effektive Dispersionskoeffizient, r_m der Radius der mit Monomer gequollenen Mizelle, k_{mm} die Radikaleintrittsrate in die Mizelle, N_A die Avogadro-Konstante, N_m die Mizellenanzahl und R_W die Radikalkonzentration in der wässrigen Phase^[36].

Die Bilanz der Radikalausbeute in der wässrigen Phase ist gegeben durch^[36]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_W V_W}{\partial t} + v_z \frac{\partial R_W V_W}{\partial z} + D_e \frac{\partial^2 R_W V_W}{\partial z^2} = & 2f_d k_d I V_W - k_j J_W R_W V_W - k_{t0} R_W^2 V_W \\ & - k_{mm} 4\pi r_m^n N_A N_m R_W V_W - k_{mp} 4\pi R_W N_A N_P r_s^n + D(r_s) N_P \bar{i} \end{aligned} \quad (26)$$

In dieser Gleichung ist R_W die Radikalkonzentration in der wässrigen Phase, V_W das Volumen der wässrigen Phase, v_z die Axialgeschwindigkeit, D_e der effektive Dispersionskoeffizient, f_d die Zerfallsfrequenz des Initiators, k_d die Zerfallsrate des Initiators, I die Initiatorkonzentration, k_j die konstante Abbruchrate mit dem Inhibitor, J_W die Inhibitorkonzentration in der wässrigen Phase, k_{t0} die konstante Abbruchrate bei keiner Polymerkonzentration, k_{mm} die Radikaleintrittsrate in die Mizellen, r_m der Radius der mit Monomer gequollenen Mizelle, N_A die Avogadro-Konstante, N_m die Mizellenanzahl, k_{mp} die Radikaleintrittsrate in die Partikel, N_p die gesamte Partikelanzahl, r_s der gequollene Partikelradius, $D(r_s)$ die Desorptionsrate vom gequollenen Partikelradius und i die Anzahl der Radikale pro Partikel.^[36]

Wird ein Zerfall erster Ordnung des Initiators angenommen und ist dieser nur in der kontinuierlichen Phase vorhanden, so ist deren Konzentration gegeben durch^[36]:

$$\frac{\partial IV_W}{\partial t} + v_z \frac{\partial IV_W}{\partial z} - D_e \frac{\partial^2 IV_W}{\partial z^2} = -k_d IV_W \quad (27)$$

Hierbei ist I die Initiatorkonzentration, V_W das Volumen der wässrigen Phase, v_z die Axialgeschwindigkeit, D_e der effektive Dispersionskoeffizient und k_d die Zerfallsrate des Initiators.^[36]

Die Zerfallsrate des Initiators lässt sich durch die Arrhenius-Gleichung berechnen^[36]:

$$k_d = e_{kd} f_d e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (28)$$

Hierbei ist e_{kd} der Verstärkungsfaktor des Initiatorzerfalls, f_d die Zerfallsfrequenz des Initiators, E_A die Aktivierungsenergie, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur.

3.8 Analytische Methoden

3.8.1 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung^{[37],[38],[39],[40],[41]} ist eine Methode zur Bestimmung der Partikelgröße von Polymerdispersionen. Polymerdispersionen bestehen aus Polymerpartikeln in einer Flüssigkeit. Polymernanopartikel sind Polymerpartikel in einer Flüssigkeit mit einem Durchmesser von 1 bis 100 nm.^[1]

Die Polymerpartikel bewegen sich in der Flüssigkeit in Abhängigkeit von ihrer Größe und damit ihrem Durchmesser unterschiedlich schnell. Dies wird als Brown'sche Molekularbewegung bezeichnet. Kleinere Partikel weisen eine höhere Geschwindigkeit auf

als größere Partikel. Diese unterschiedlichen Geschwindigkeiten ermöglichen Rückschlüsse auf die Partikelgröße der Polymerpartikel.

Das Produkt der Emulsionspolymerisation ist eine Polymerdispersion in der Polymerpartikel mittels eines Emulgators in einer meist wässrigen Phase dispergiert sind. Die Emulsionspolymerisation ist eine radikalische Polymerisation, woraus eine Polymerdispersion entsteht. Die einzelnen Polymerpartikel weisen eine unterschiedliche Partikelgröße auf. Je nachdem ob der Partikeldurchmesser als mittlere Anzahl, als mittleres Volumen oder als Z-Average ermittelt wurde ergeben sich unterschiedliche Partikeldurchmesser und unterschiedlich Partikelgrößenverteilungen.

Die Partikelgröße nach mittlerer Anzahl berechnet sich nach folgender Gleichung^[1]:

$$\overline{d}_N = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i} \quad (29)$$

Der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen ist nach Gleichung 30 gegeben durch^[1]:

$$\overline{d}_V = \left(\frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i} \right)^{1/3} \quad (30)$$

Der Partikeldurchmesser, angegeben als Z-Average, ermittelt sich nach Gleichung 31 zu^[1]:

$$\overline{d}_Z = \frac{\sum N_i d_i^5}{\sum N_i d_i^4} \quad (31)$$

Bei den angegebenen Gleichungen 29, 30 und 31 ist N_i die Anzahl der Partikel, die den Durchmesser d_i haben.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Polymerdispersion in einer Küvette untersucht, welche von einem Laserstrahl bestrahlt wird. Dieser ist auf einem Bereich fokussiert. Die hierin befindlichen Partikel streuen und reflektieren das einfallende Laserlicht. Dieses wird unter einem bestimmten Winkel in einen Detektor geleitet, wo es detektiert wird. Da diese Partikel einer ständigen Bewegung, der Brown'schen Molekularbewegung, unterliegen befinden sich diese nur ein gewissen Moment im Fokus und streuen das einfallende Licht. Je nach Größe der Partikel bewegen sich diese unterschiedlich schnell, so dass diese das einfallende Licht unterschiedlich lange streuen, was als Intensitätsfluktuation bezeichnet.

Die Intensitätsfluktuation ist in der Abbildung 4 schematisch dargestellt.

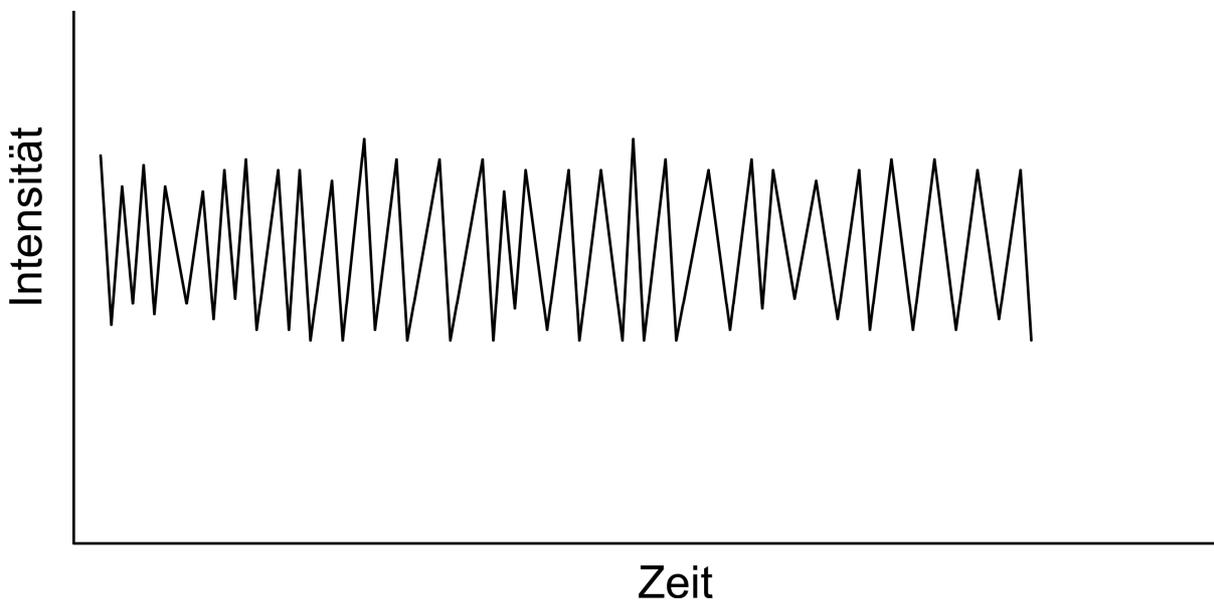


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Intensitätsfluktuation.

Aus dieser gemessenen Intensitätsfluktuation wird bei der dynamischen Lichtstreuung die Autokorrelationsfunktion der Intensitäten zweiter Ordnung ermittelt. Diese ist in Gleichung 32 dargestellt.^[41]

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (32)$$

Hierbei ist τ die Zeit des Korrelators und t die Zeit. Die Autokorrelationsfunktion der Intensitäten zweiter Ordnung steht über die Siegert-Relation im Bezug zur Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes erster Ordnung.^[41]

$$g_2(\tau) = 1 + b g_1(\tau)^2 \quad (33)$$

In der Siegert-Relation ist b der Kohärenzfaktor des Messinstrumentes.

Aus der ermittelten Autokorrelationsfunktion der Intensitäten zweiter Ordnung lässt sich über die Siegert-Relation die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes erster Ordnung ermitteln. Diese ist für monodisperse Partikel gegeben durch^[41]:

$$g_1(\tau) = \exp(-D_1 s^2 \tau) \quad (34)$$

Für polydisperse Partikelsysteme ist die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes gegeben durch^[41]:

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} q_{\text{int}}(D_1) \exp(-D_1 s^2 \tau) dD_1 \quad (35)$$

In den Korrelationsfunktionen des elektrischen Feldes erster Ordnung für monodisperse Partikel und für polydisperse Partikelsysteme ist $q_{\text{int}}(D_1)$ die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, D_1 der Diffusionskoeffizient, s die Größe des Streuvektors und τ die Zeit des Korrelators^[41].

Der Diffusionskoeffizient steht gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung im Bezug zum hydrodynamischen Radius der Partikel.^[42]

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_1} \quad (36)$$

Über die Stokes-Einstein-Gleichung lässt sich der hydrodynamische Radius r_h aus der Boltzman-Konstante k_B , der Temperatur T , der Viskosität η und dem Diffusionskoeffizienten D_1 berechnen.

Der Polydispersitätsindex lässt sich aus den ersten beiden Kumulanten ermitteln. Dieser ist gegeben durch^[41]:

$$PDI = \frac{K_2}{(K_1)^2} \quad (37)$$

Die Kumulanten lassen sich aus dem natürlichen Logarithmus der Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes erster Ordnung ermitteln^[41]:

$$K(-\tau, s) = \ln|g_1(\tau, s)| \quad (38)$$

Die Kumulanten K_i lassen sich in einer McLaurin-Serie errechnen:

$$K(-\tau, s) = \sum_{i=0}^{\infty} K_i(s) \frac{-\tau^i}{i} \quad (39)$$

In dieser Gleichung^[41] ist K_i die i -te Kumulante und τ die Zeit des Korrelators. Die ersten beiden Kumulanten K_1 und K_2 lassen sich nach Gleichung 40 und 41 berechnen^[43].

$$K_1 = D_{eff} = \int_0^{\infty} D_1 q(D_1) dD_1 \quad (40)$$

$$K_2 = \int_0^{\infty} (D_1 - D_{eff})^2 q(D_1) dD_1 \quad (41)$$

So lässt sich die erste Kumulante aus dem Diffusionskoeffizienten D_1 und der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $q(D_1)$ berechnen. Die zweite Kumulante lässt sich aus den Diffusionskoeffizienten D_1 und D_{eff} sowie der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $q(D_1)$ berechnen.

3.8.2 Scheibenzentrifuge

Eine weitere Methode zur Messung der Partikelgröße ist die Messung der Partikelgröße mit der Scheibenzentrifuge^{[44],[45],[46]}. Die Partikelgrößenmessung in der Scheibenzentrifuge zählt zu den Sedimentationsanalysen. Diese beruht auf die Sedimentation in einem Zentrifugalfeld.

Der prinzipielle Aufbau einer Scheibenzentrifuge besteht aus einer an einer Welle befestigten Scheibe. Diese wird durch einem elektrischen Motor zur Rotation gebracht.^[44] In dieser rotierenden Scheiben wird eine Sedimentationsflüssigkeit eingebracht, wodurch ein Dichtegradient erhalten wird. Durch diesen Dichtegradienten sedimentieren die zu untersuchenden Partikeln. Je nach Durchmesser der Partikel sedimentieren diese unterschiedlich schnell. Diese werden am äußeren Rand der Scheibe durch einen Detektor zu unterschiedlichen Zeiten t_D ^{[44],[46]} detektiert.

$$t_D = \frac{18\eta \ln\left(\frac{r_D}{r_0}\right)}{d^2 \omega^2 (\rho_P - \rho_F)} \quad (42)$$

So ist der Zeitpunkt der Detektion der Partikel abhängig von der Viskosität η der Trägerflüssigkeit, dem Anfangsradius r_0 , dem Radius am Detektor r_D , dem Durchmesser d , der Winkelgeschwindigkeit ω sowie der Dichte der Flüssigkeit ρ_F und der Partikel ρ_D .

In der Scheibenzentrifuge lässt sich die Partikelgröße der Polymerpartikel nach mittlerer Fläche und nach mittlerer Masse bestimmen. Die Partikelgröße nach mittlerer Fläche lässt sich nach nachfolgender Gleichung berechnen^[1].

$$\overline{d_s} = \frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2} \quad (43)$$

Die Partikelgröße nach mittlerer Masse lässt sich nach der nachfolgenden Gleichung berechnen^[1].

$$\overline{d_m} = \frac{\sum N_i d_i^4}{\sum N_i d_i^3} \quad (44)$$

In den Gleichungen 43 und 44 ist N_i die Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i .

3.8.3 Gaschromatographie

In der Gaschromatographie werden unzersetzbar verdampfbare Substanzen analysiert. Mittels eines inerten Trägergases werden die Substanzen über eine Säule geleitet. Diese Säulen sind meist mehrere Meter lang und sehr dünn. Durch diese stationäre Phase werden die zu analysierenden Substanzen zunächst in die Gasphase gebracht und mittels eines Trägergases durch die Säule geleitet. Diese wird durch den Ofen temperiert. Als Trägergas eignen sich Gase wie beispielsweise Wasserstoff, Stickstoff oder Helium.

Der generelle Aufbau eines Gaschromatographen ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

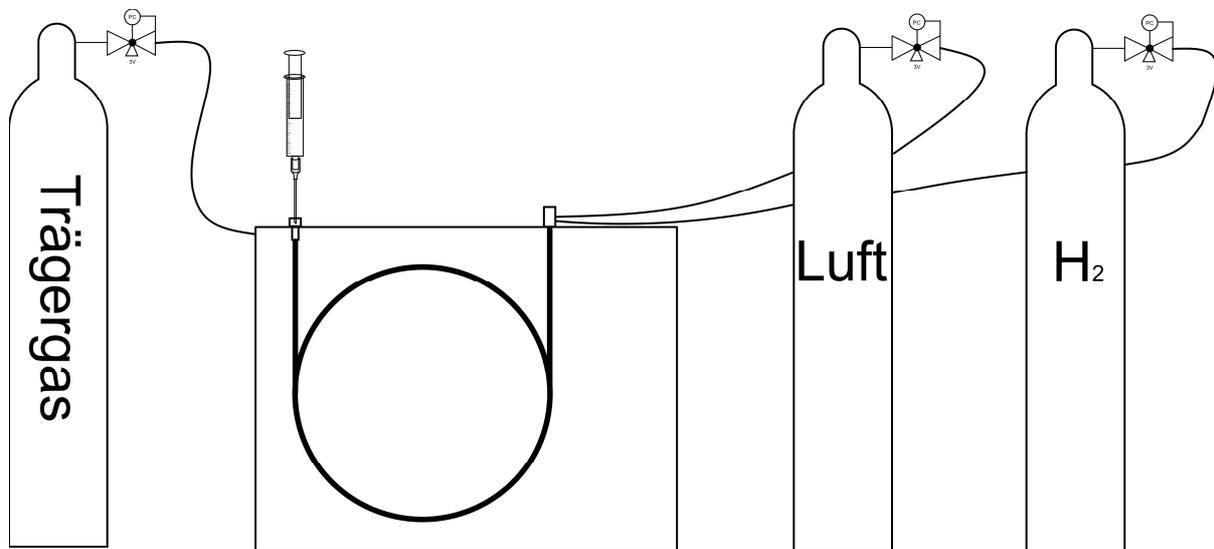


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen.

Die Trennung der Moleküle erfolgt in der Säule des Gaschromatographen auf Grund unterschiedlich starker Absorption der einzelnen Moleküle, so dass diese zu unterschiedlichen Retentionszeiten am Detektor detektiert werden. Über das Integral der Peakflächen lässt sich ein Rückschluss auf die Konzentration der Substanz schließen.

3.8.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie zählt zu den Flüssigkeitschromatographien und beruht auf die Trennung der Polymere nach ihrer Größe.

Die in Lösung befindlichen Polymere werden in einen kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom eingebracht. Mit diesem Flüssigkeitsstrom werden diese durch mit porösem Gel gefüllten Säulen geleitet. Hierin werden die Polymere nach der Größe der Polymerknäule getrennt. Je nach Größe der einzelnen Polymerknäule diffundieren diese unterschiedlich weit in die Poren des Gels hinein. Hierdurch verbleiben die Polymerknäule unterschiedlich lange in der Säule. Es erfolgt eine Trennung der Polymerknäule nach ihrer Größe, was am Ende durch einen Detektor detektiert wird. Hieraus lassen sich die Molmassen bestimmen.

Nach Einbringung der Polymere in die Säulen der Gelpermeationschromatographie diffundieren diese in die Poren des Gels der Säule hinein. Je nach Größe der Polymerknäule diffundieren diese unterschiedlich weit in die Poren des Gels hinein. Hierdurch erfolgt eine Trennung der Polymerknäule nach ihrer Größe. So diffundieren größere Polymerpartikel schneller durch die Säulen als kleinere Polymerknäule, so dass am Detektor diese zu unterschiedlichen Zeiten detektiert werden.

Die Trennung der Polymerknäule nach ihrer Größe ist schematisch in der Abbildung 6 dargestellt.

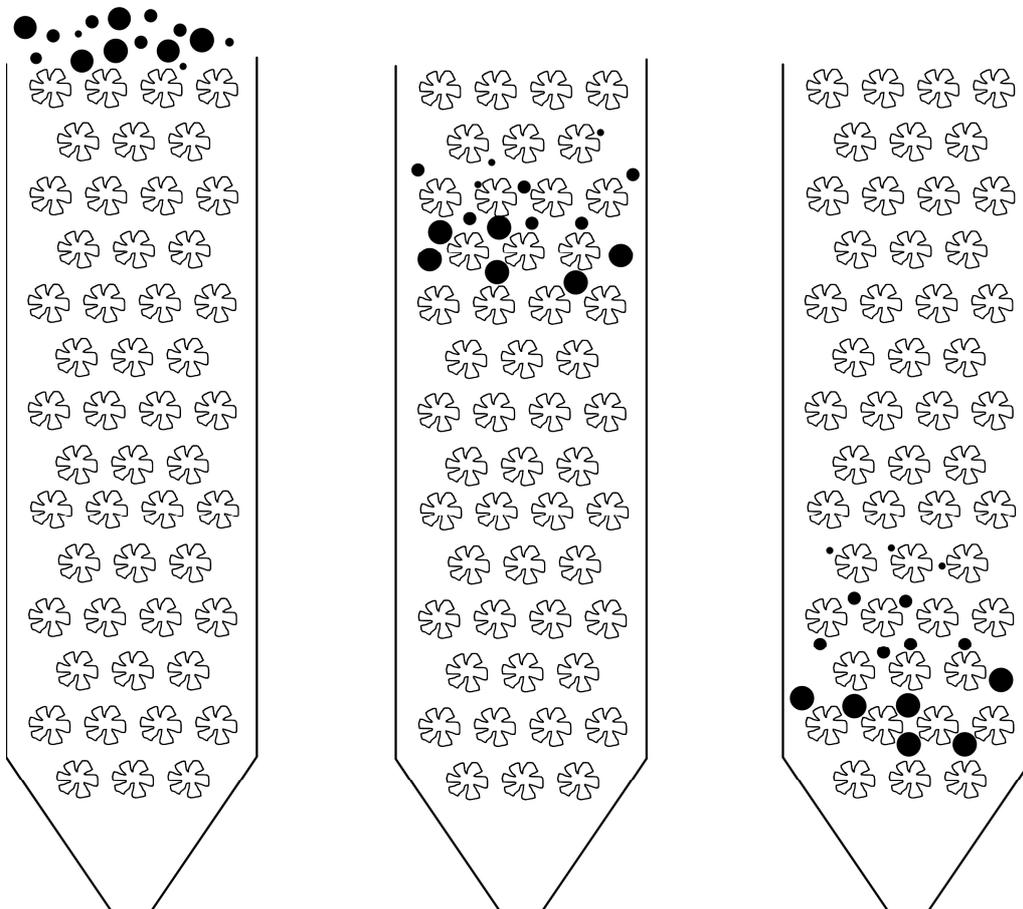


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Trennung der Polymere nach der Knäuelgröße.

Aus den zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen lässt sich die Dispersität der Molmassen bestimmen.^[47]

$$D_M = \frac{\overline{M_W}}{\overline{M_N}} \quad (45)$$

Die Dispersität der Molmassen D_M berechnet sich aus dem Quotienten der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmasse.

3.8.5 Mikrowellengravimetrie

Die Mikrowellengravimetrie ist eine Methode zur Bestimmung von Feststoffanteil oder Flüssigkeitsanteil eines Gutes. So kann der Feststoffanteil einer Polymerdispersion durch die Mikrowellengravimetrie bestimmt werden.

Durch Mikrowellen werden die Moleküle des Gutes in Schwingung versetzt. Dieses führt zu einer Erhitzung des Gutes und eine damit einhergehende Verdampfung der flüssigen Bestandteile. Durch Verdampfung der flüssigen Bestandteile verliert das Gut an Gewicht. Aus der Berechnung der Differenz der Startmasse und der gemessenen Masse werden der Feststoffanteil und der Flüssigkeitsanteil errechnet.

4. Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Polymerpartikeln durch Emulsionspolymerisation. Hierdurch sollen Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser von 20 nm bis 30 nm erhalten werden. Polymerpartikel lassen sich durch Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren und Semibatch-Verfahren oder durch kontinuierliche Emulsionspolymerisation herstellen.

Hauptziel ist die kontinuierliche Emulsionspolymerisation zur Herstellung kleindimensionierter Polymerpartikel. Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation soll in einem PTFE-Rohr durchgeführt werden, welches als Reaktor dient. Neben der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Förderung der gesamten Komponenten zu Beginn in das PTFE-Rohr, sollen auch kontinuierliche Emulsionspolymerisationen durchgeführt werden, bei denen einige Bestandteile der einzelnen Komponenten erst im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres diesem hinzugefördert werden.

5. Ergebnisse

Eine Emulsionspolymerisation lässt sich im Batch-Verfahren, im Semibatch-Verfahren oder kontinuierlich durchführen. Bei Durchführung der Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren werden alle Komponenten vorgelegt. Bei der Durchführung der Emulsionspolymerisation im Semibatch-Verfahren wird eine der Komponenten hinzudosiert. Die Monomere werden als Monomerdosierstrom oder als Preemulsion den weiteren Komponenten, bestehend aus der wässrigen Phase, dem Emulgator und dem Initiator hinzudosiert. Werden die Monomere als Monomerdosierstrom den weiteren Komponenten hinzudosiert, so ist die gesamte Menge des Emulgators in der wässrigen Phasen im Reaktor vorgelegt. Werden die Monomere als Preemulsion hinzudosiert, so ist nur ein Teil der gesamten Menge des Emulgators im Reaktor vorgelegt. Die Monomere werden mit dem restlichen Teil des Emulgators in einem Teil der wässrigen Phase preemulgiert. In der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation werden alle Komponenten als Emulsion kontinuierlich durch ein Strömungsrohr, hier ein PTFE-Rohr, gefördert. Im Verlauf der Förderung der Emulsion durch das PTFE-Rohr polymerisiert diese. Durch die Emulsionspolymerisation lassen sich Polymerpartikel von einigen Nanometern Durchmesser erhalten. Diese Polymernanopartikel lassen sich auf verschiedenster Weise verwenden, unter anderem als Saatlatexpartikel.

Zunächst wird auf die Emulsionspolymerisation, hergestellt im Batch-Verfahren, eingegangen.

5.1 Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren zur Herstellung von Polymernanopartikeln

Die Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren wurde für die Monomere Styrol und Acrylsäure in einem Verhältnis von 93/7 m% durchgeführt. So wurde diese Emulsionspolymerisation mit einem Styrolanteil von 93 m% am Gesamtmonomeranteil und mit einem geringen Anteil an Acrylsäure von 7 m% an Gesamtmonomeranteil durchgeführt. Zunächst wird auf den Einfluss der Temperatur auf die Emulsionspolymerisation eingegangen.

5.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Copolymerisation

Für die Emulsionspolymerisation der Monomere Styrol und Acrylsäure wurde der Einfluss der Temperatur auf die Polymerpartikel, insbesondere auf den Partikeldurchmesser untersucht. Für diese Untersuchung wurde der Emulgator anionischer Emulgator 1 und Ammoniumperoxodisulfat als Initiator verwendet. Die verwendete Rezeptur ist Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Einwaagen zur Untersuchung der Temperatur bei der Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure.

Substanzen	Einwaagen [g]	Einwaagen [mol]
Wasser	500.00	27.762
Styrol	116.25	1.1162
Acrylsäure	8.75	0.121
Anionischer Emulgator 1	3.75	*
Ammoniumperoxodisulfat	2.05	0.00898

In der Tabelle 1 wurde auf die Angabe der Stoffmenge des Emulgators anionischer Emulgator 2 verzichtet. Bei der Emulsionspolymerisation wurde die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 70 °C, 80 °C und 90 °C verändert. Die Rührerdrehzahl betrug 300 U/min.

Die Partikelgrößen der erhaltenen Polymerpartikel wurden mit der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Mit der dynamischen Lichtstreuung lässt sich der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen und als Z-Average erhalten.

Die gemessenen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl d_N , nach mittlerem Volumen d_V und als Z-Average d_Z sowie der Polydispersitätsindex sind für die bei einer

Reaktionstemperatur von 70 °C, 80 °C und 90 °C erhaltenen Polymerpartikel in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Partikeldurchmesser	70 °C	80 °C	90 °C
\overline{d}_N	38 nm	40 nm	32 nm
\overline{d}_V	90 nm	46 nm	38 nm
\overline{d}_Z	65 nm	51 nm	44 nm
<i>PDI</i>	0.19	0.037	0.083

Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 70 °C auf 80 °C wurde eine Verringerung des Polydispersitätsindex von 0.190 auf 0.037 erreicht. Der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen wurde von 90 nm auf 46 nm reduziert. Der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl ist mit 38 nm und 40 nm nahezu unverändert geblieben. Der Z-Average wurde von 65 nm auf 51 nm reduziert. So wurden durch Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 °C Polymernanopartikel mit einem einheitlicheren Partikeldurchmesser erhalten, welche nach dem mittleren Volumen einen geringeren Partikeldurchmesser aufweisen. Wird die Reaktionstemperatur um weitere 10 °C erhöht, so verringert sich der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl auf 32 nm und der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen auf 38 nm. Der Z-Average wurde auf 44 nm reduziert.

Die Bestimmung der Molmassen der Polymerdispersion wurde mit der Gelpermeationschromatographie durchgeführt. Die hieraus erhaltenen zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen sowie die Dispersität der Molmassen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Auflistung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen sowie der Dispersität der Molmassen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Molmassen	70 °C	80 °C	90 °C
\overline{M}_N	$4.46 \cdot 10^4$ g/mol	$5.95 \cdot 10^4$ g/mol	$2.00 \cdot 10^4$ g/mol
\overline{M}_W	$2.08 \cdot 10^5$ g/mol	$2.37 \cdot 10^5$ g/mol	$5.99 \cdot 10^4$ g/mol
D_M	4.67	3.98	2.99

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 70 °C um jeweils 10 °C wurde die Dispersität der Molmassen von 4.67 auf 3.98 und 2.99 verkleinert, so dass die zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molmasse eine geringere Differenz zueinander haben.

5.1.2 Einfluss der Emulgatorstruktur auf die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure

Der Einfluss der Emulgatorstruktur auf die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure wurde anhand einer Auswahl von Emulgatoren untersucht. Ein Hauptaugenmerk ist hierbei auf die Partikelgröße der erhaltenen Polymerpartikel gerichtet. Die Auswahl der Emulgatoren beschränkt sich hierbei auf 5 verschiedene Emulgatoren, darunter der bereits verwendete Emulgator anionischer Emulgator 1 sowie Natriumdodecylsulfat, Cetylalkohol, Natriumstearat und Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz.

Ein Emulgator besteht aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Anteil. So ist ein Teil des amphiphilen Moleküls sowohl in der wässrigen Phase löslich und der andere Teil hierin unlöslich.

Natriumdodecylsulfat ist ein Alkylsulfat mit 12 Kohlenstoffatomen. Die Struktur des Emulgators Natriumdodecylsulfat ist in Abbildung 7 dargestellt.

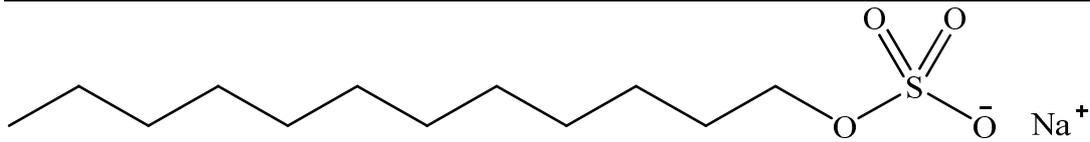


Abbildung 7: Struktur des Emulgators Natriumdodecylsulfat.

Cetylalkohol ist ein Alkohol mit 16 Kohlenstoffatomen, welcher hier als Emulgator Anwendung findet. Die Struktur von Cetylalkohol ist in Abbildung 8 dargestellt.

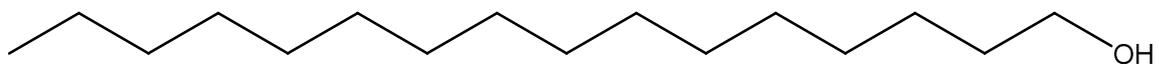


Abbildung 8: Struktur von Cetylalkohol.

Der Emulgator Natriumstearat ist das Natriumsalz einer Fettsäure mit einem Alkylrest von 17 Kohlenstoffatomen. Die Struktur ist in Abbildung 9 dargestellt.

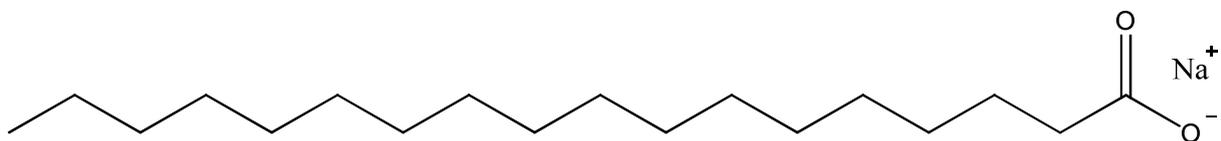


Abbildung 9: Struktur des Emulgators Natriumstearat.

Die Struktur von Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz ist in Abbildung 10 dargestellt.

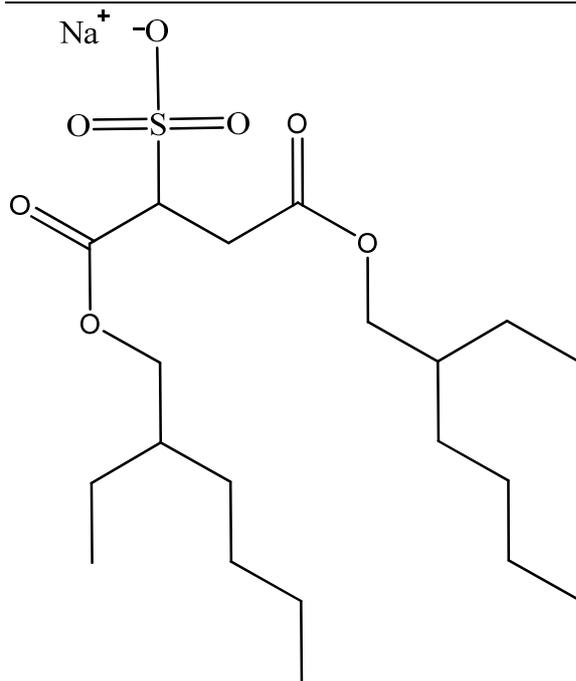


Abbildung 10: Struktur von Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz.

Für die Untersuchung des Einflusses der Struktur des Emulgators auf die Emulsionspolymerisation wurde diese mit einem Verhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure von 93/7 m% bezüglich der gesamten Menge der Monomer und dem Initiator Ammoniumperoxodisulfat bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C und einer Rührerdrehzahl von 300 U/min durchgeführt. Der verwendete Emulgator wurde für diese Untersuchung variiert, jedoch immer die gleiche Stoffmenge des jeweiligen Emulgators eingesetzt. Die Einwaagen sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Einwaagen der Untersuchung der Emulgatorstruktur auf die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure.

Substanzen	Einwaagen [g]	Stoffmenge [mol]	Einwaagen [m%]
Wasser	500.00	27.762	79.134 bis 79.408
Styrol	116.25	1.1162	18.399 bis 18.462
Acrylsäure	8.75	0.121	1.39 bis 1.40
Emulgator	2.61 - 4.78	0.108	0.757 bis 0.414
Ammoniumperoxodisulfat	2.05	0.00898	0.322 bis 0.326

Die Angaben der Einwaagen in Massenprozent in der Tabelle 4 beziehen sich auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten. Die eingesetzten Emulgatoren anionischer Emulgator 1, Natriumdodecylsulfat, Cetylalkohol, Natriumstearat und Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz wurden in gleicher Stoffmenge eingesetzt, wobei die Einwaagen aller weiteren Komponenten unverändert blieben. Die Angaben der Einwaagen in Massenprozent variieren geringfügig, da die eingesetzten Emulgatoren unterschiedliche Molmassen haben.

Die Charakterisierung der erhaltenen Polymerdispersion erfolgte durch die dynamische Lichtstreuung und der Gelpermeationschromatographie. Durch die dynamische Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex erhalten. In der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen bestimmt.

Der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel wurde mit der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Die gemessene Partikelgröße nach mittlerer Anzahl und nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex.

Partikeldurchmesser	\overline{d}_N	\overline{d}_V	\overline{d}_Z	<i>PDI</i>
Cetylalkohol	133 nm	154 nm	152 nm	0.028
Anionischer Emulgator 1	32 nm	38 nm	44 nm	0.083
Natriumdodecylsulfat	28 nm	34 nm	39 nm	0.072
Natriumstearat	188 nm	214 nm	205 nm	0.018
Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz	85 nm	99 nm	105 nm	0.032

In dieser Tabelle sind die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, die Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex in Abhängigkeit von den eingesetzten Emulgatoren dargestellt.

Bei der Verwendung von Cetylalkohol in der Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 133 nm erhalten. Durch Wechsel des Emulgators zu anionischer Emulgator 1 wird bei gleicher Stoffmenge ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm erhalten. Mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 28 nm erhalten, bei Natriumstearat von 188 nm und bei Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz von 85 nm.

Der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen bei Verwendung von Cetylalkohol als Emulgator ist 154 nm, bei Verwendung von anionischer Emulgator 1 38 nm und bei Natriumdodecylsulfat 34 nm. Bei Verwendung von Natriumstearat wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 205 nm erhalten, bei Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz von 99 nm.

Der Z-Average ist bei Verwendung von Cetylalkohol als Emulgator 152 nm und bei Verwendung von anionischer Emulgator 1 44 nm. Bei Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Emulgator wurden Polymerpartikel mit ein Z-Average von 39 nm erhalten, bei Natriumstearat von 205 nm und bei Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz von 105 nm.

Durch Verwendung der Emulgatoren anionischer Emulgator 1 und Natriumdodecylsulfat konnten Polymerpartikel mit dem kleinsten Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und dem kleinsten Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen erhalten werden. Die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 11 und Abbildung 12 dargestellt.

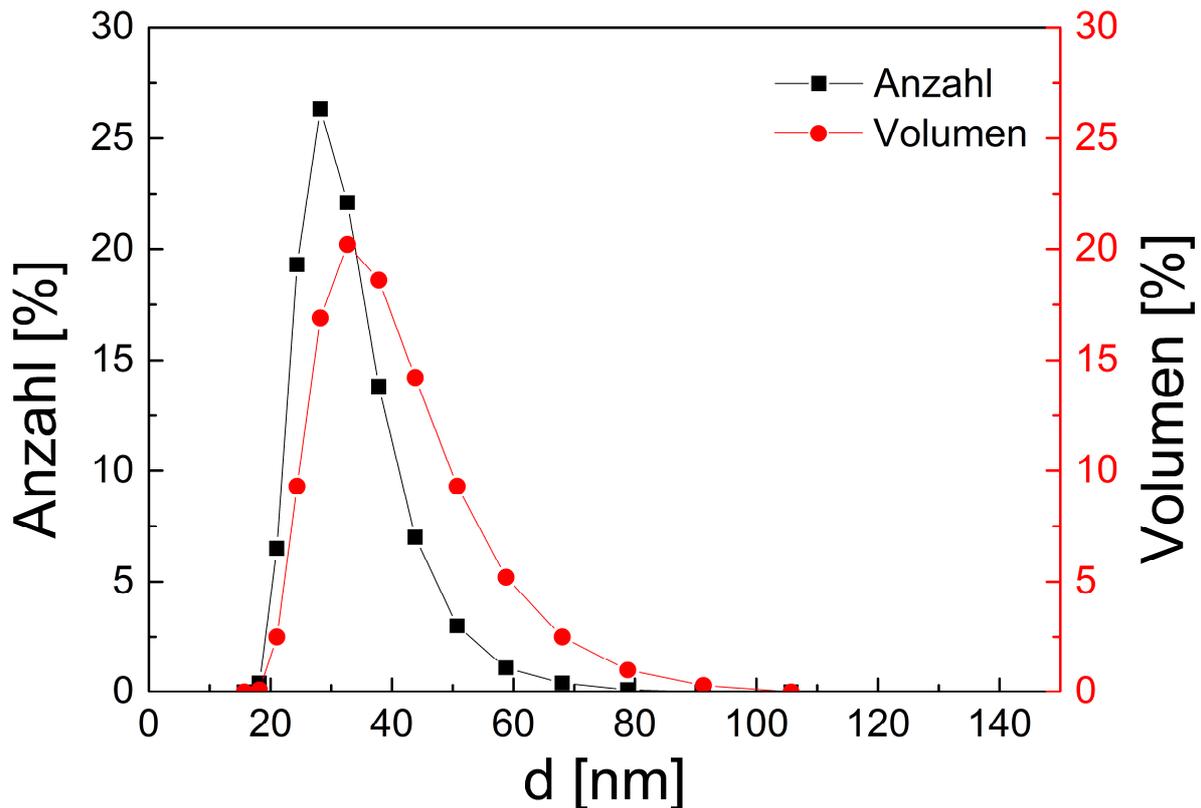


Abbildung 11: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion mit anionischer Emulgator 1 als Emulgator.

Mit der Verwendung des Emulgators anionischer Emulgator 1 konnte eine Polymerdispersion mit Polymerpartikeln der in Abbildung 11 erhaltenen Partikelgrößenverteilungen erhalten werden.

In der Partikelgrößenverteilung nach Anzahl der Polymerpartikel ist ein geringer prozentualer Anteil mit größerem Partikeldurchmesser erkennbar, was auf ein geringeren prozentualen Anteil an Polymerpartikel hindeutet, die einen signifikant größeren Partikeldurchmesser aufweisen als der überwiegende prozentuale Anteil.

Unter Verwendung des Emulgators Natriumdodecylsulfat konnte eine Polymerdispersion mit einer Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen erhalten werden, welche in der Abbildung 12 dargestellt sind.

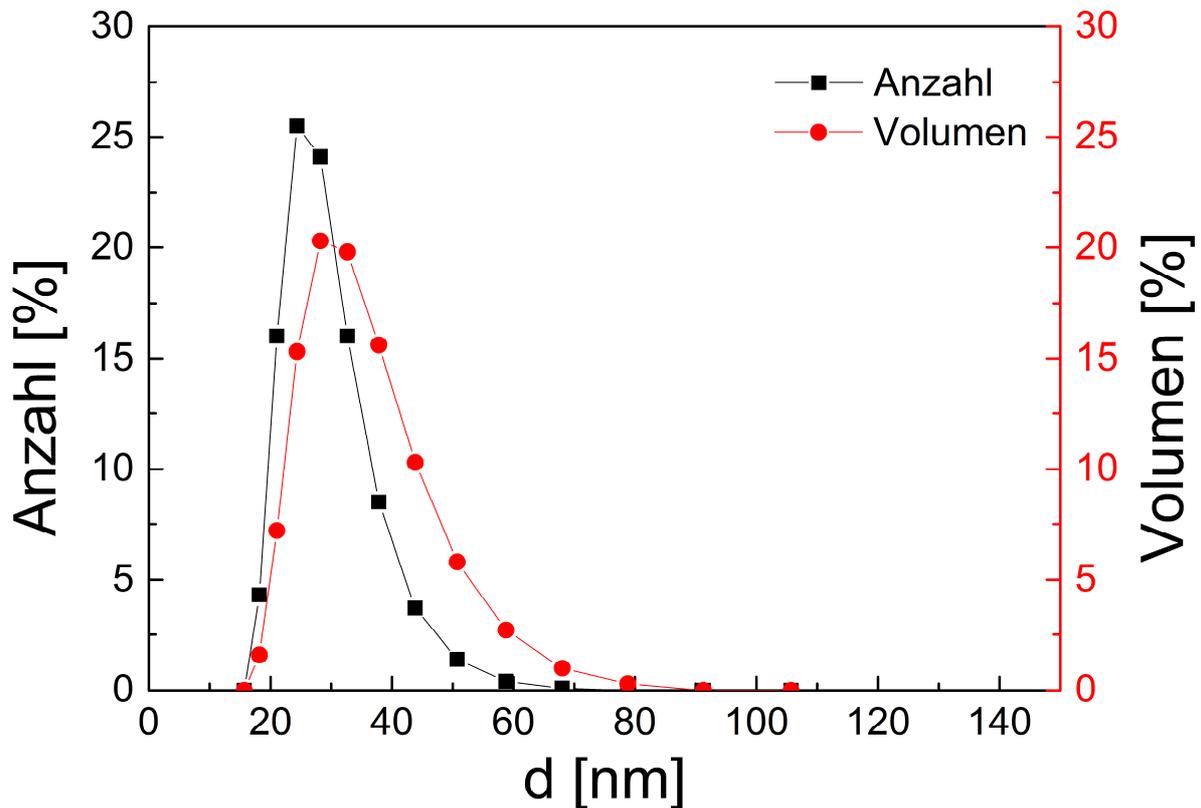


Abbildung 12: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator.

Die Partikelgrößenverteilung nach Anzahl der Polymerdispersion hat einen geringen prozentualen Anteil in der Partikelgrößenverteilung mit größeren Durchmessern. Dieses deutet auf einen geringen Anteil an Polymerpartikel hin, die einen größeren Durchmesser haben als der überwiegende Anteil der Polymerpartikel.

Die Bestimmung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und der Dispersität der Molmassen erfolgte in der Gelpermeationschromatographie. Die zahlenmittlere Molmassen, gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen der Polymerpartikel sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Auflistung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und der Dispersität der Molmassen in Abhängigkeit vom verwendeten Emulgator.

Emulgator	\overline{M}_N	\overline{M}_W	D_M
Cetylalkohol	$2.38 \cdot 10^4$ g/mol	$7.42 \cdot 10^4$ g/mol	3.12
Anionischer Emulgator 1	$2.00 \cdot 10^4$ g/mol	$5.99 \cdot 10^4$ g/mol	2.99
Natriumdodecylsulfat	$3.38 \cdot 10^4$ g/mol	$9.41 \cdot 10^4$ g/mol	2.78
Natriumstearat	$2.16 \cdot 10^4$ g/mol	$5.43 \cdot 10^4$ g/mol	2.51
Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz	$4.35 \cdot 10^4$ g/mol	$1.35 \cdot 10^5$ g/mol	3.11

In Abhängigkeit vom verwendeten Emulgator konnten Polymerpartikel erhalten werden, die eine Dispersität der Molmassen von 2.51 bis 3.12 haben.

Bei der Verwendung von Cetylalkohol konnten Polymerpartikel erhalten werden, die eine zahlenmittlere Molmasse von $2.38 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $7.42 \cdot 10^4$ g/mol haben. Bei der Verwendung von anionischer Emulgator 1 als Emulgator wurden Polymerpartikel erhalten, die eine zahlenmittlere Molmasse von $2.00 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $5.99 \cdot 10^4$ g/mol haben. Bei der Verwendung von Natriumdodecylsulfat als Emulgator haben die Polymerpartikel eine zahlenmittlere Molmasse von $3.38 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $9.41 \cdot 10^4$ g/mol. Mit der Verwendung von Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz konnten Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $4.35 \cdot 10^4$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $1.35 \cdot 10^5$ g/mol erhalten werden.

5.2 Emulsionspolymerisation im Semibatch-Verfahren zur Herstellung von Polymernanopartikeln

Die Emulsionspolymerisation im Semibatch-Verfahren wurde mit dem Monomeren Methylmethacrylat und Butylacrylat durchgeführt. Hierzu wurden die Monomere den weiteren Komponenten, der wässrigen Phase und dem darin befindlichen Emulgator hinzudosiert. Vor Beginn der Dosierung wurde der Initiator Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 3 mL destilliertem Wasser den weiteren Komponenten hinzugefügt. Als Emulgator wurde Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz verwendet. Dieser wurde zu Beginn zu der wässrigen Phase gegeben.

Die eingesetzten Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat wurde im Bereich von 10 mol% bis 90 mol% in Bezug auf die gesamte Stoffmenge der eingesetzten Monomere verändert. Die gesamte Stoffmenge beider Monomere blieb jedoch unverändert. In Bezug auf die wässrige Phase wurden 3 mol% der Monomere eingesetzt. Die Menge des eingesetzten Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz wurde im Bereich von 0.2 mol% bis 3 mol% in Bezug auf die wässrige Phase verändert. Die Menge des eingesetzten Initiators wurde im Bereich von 0.2 mol% bis 0.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase verändert. Der eingesetzte Emulgator wurde in ein Inkrement von 0.2 mol% variiert, für den Initiator wurde ein Inkrement von 0.1 mol% gewählt. Die Dosierzeit der Monomere wurde in einem Bereich von 30 min bis 150 min bei einem Inkrement von 30 min variiert.

Diese Emulsionspolymerisation wurde bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Rührerdrehzahl von 250 U/min durchgeführt.

Für die Durchführung wurde zunächst ein zusammengesetzter Plan, bestehend aus einem vollen 2-Niveau-faktoriellen Plan, 2 hoch 4, 2 Blöcken und einem trivialen Plan gewählt. Die Zielgröße ist der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel.

Die Einwaagen der eingesetzten Komponenten sind in Tabelle 7 dargestellt. Diese geben die Menge der eingesetzten Komponenten an, wobei die Menge der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat, des Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und des Initiators Ammoniumperoxodisulfat je nach Versuchsansatz variiert.

Tabelle 7: Einwaagen für die Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat und Butylacrylat.

Substanz	Einwaagen [g]	Einwaagen [mol]
Wasser	500.00	27.762
Methylmethacrylat	8.34 – 75.03	$8.33 \cdot 10^{-2} - 7.494 \cdot 10^{-1}$
Butylacrylat	10.67 – 96.05	$8.326 \cdot 10^{-2} - 7.494 \cdot 10^{-1}$
Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz	0.7403 – 11.10	$1.665 \cdot 10^{-3} - 2.498 \cdot 10^{-2}$
Ammoniumperoxodisulfat	0.3800 – 1.520	$1.665 \cdot 10^{-3} - 6.661 \cdot 10^{-3}$

Die Komponenten Methylmethacrylat, Butylacrylat, Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und Ammoniumperoxodisulfat wurde in den in der Tabelle 8 angegebenen Bereich variiert. Diese wurde in der prozentualen Stoffmenge in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase variiert. In dieser Tabelle sind die Einwaagen dieser Komponenten als Masse und Stoffmenge angegeben. Die angegebenen Einwaagen sind die oberen und unteren Grenzen der einzuwiegenden Komponenten. Je nach Rezeptur und Versuchsnummer verändert sich die Zusammensetzung der Rezeptur entsprechend.

In der Tabelle 8 ist der zusammengesetzte Plan aus einem vollen 2-Niveau-faktorieller Plan, 2 hoch 4, 2 Blöcke und trivialen Plan dargestellt.

Tabelle 8: Voller 2-Niveau-faktorieller Plan, 2 hoch 4, 2 Blöcke und trivialer Plan.

	Dosierzeit	Methylmethacrylat	Butylacrylat	Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz	Ammoniumperoxodisulfat
1	30 min	10 mol%	90 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
2	150 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
3	150 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.2 mol%
4	30 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.2 mol%
5	150 min	10 mol%	90 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
6	30 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
7	30 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.8 mol%
8	150 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.8 mol%
9	150 min	10 mol%	90 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
10	30 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
11	30 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.2 mol%
12	150 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.2 mol%
13	30 min	10 mol%	90 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
14	150 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
15	150 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.8 mol%
16	30 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.8 mol%

Die in der Tabelle 8 angegebenen Angaben der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat sind der prozentuale Anteile des jeweiligen Monomers auf die gesamte Stoffmenge der Monomere. Die Angaben des Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und des Initiators Ammoniumperoxodisulfat sind die prozentualen Anteile der

jeweiligen Komponente in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase. Die Dosierzeit gibt die Zeit der Dosierung der Monomere an.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Die Partikeldurchmesser der Versuchsnummern 1 bis 8 sind in der Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex.

	$\overline{d_N}$	$\overline{d_V}$	$\overline{d_Z}$	<i>PDI</i>
1	58 nm	66 nm	72 nm	0.025
2	50 nm	58 nm	64 nm	0.041
3	11 nm	18 nm	38 nm	0.254
4	25 nm	30 nm	37 nm	0.093
5	45 nm	53 nm	59 nm	0.054
6	45 nm	51 nm	57 nm	0.037
7	20 nm	39 nm	44 nm	0.293
8	24 nm	28 nm	32 nm	0.052

Die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, die Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex sind für die Versuchsnummern 9 bis 16 in der Tabelle 10 dargestellt, welche aus Übersichtsgründen separat dargestellt werden.

Tabelle 10: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex.

	\overline{d}_N	\overline{d}_V	\overline{d}_Z	<i>PDI</i>
9	49 nm	57 nm	64 nm	0.053
10	54 nm	63 nm	69 nm	0.039
11	21 nm	28 nm	36 nm	0.130
12	18 nm	23 nm	29 nm	0.104
13	44 nm	55 nm	64 nm	0.085
14	48 nm	56 nm	62 nm	0.047
15	16 nm	21 nm	28 nm	0.156
16	24 nm	28 nm	33 nm	0.072

In Abhängigkeit von der Menge der eingesetzten Komponenten konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 11 nm bis 58 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 18 bis 66 nm und ein Z-Average von 28 nm bis 72 nm erhalten werden. Die Polymerpartikel mit dem kleinsten Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und kleinstem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen konnten bei einer Dosierzeit von 30 min, einem Anteil an Methylmethacrylat von 90 mol% an der gesamten Stoffmenge der Monomer, 3 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.2 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Ammoniumperoxodisulfat erhalten werden. Die Polymerpartikel haben hier ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 11 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 18 nm und ein Z-Average von 38 nm bei einem Polydispersitätsindex von 0.254. Mit einer Dosierzeit von 150 min, einem Anteil an Methylmethacrylat von 90 mol% an der gesamten Stoffmenge der Monomere, 3 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.2 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Ammoniumperoxodisulfat konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 18 nm,

einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 23 nm, ein Z-Average von 29 nm und einem Polydispersitätsindex von 0.104 erhalten werden.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der nachfolgendem Abbildung 13 dargestellt.

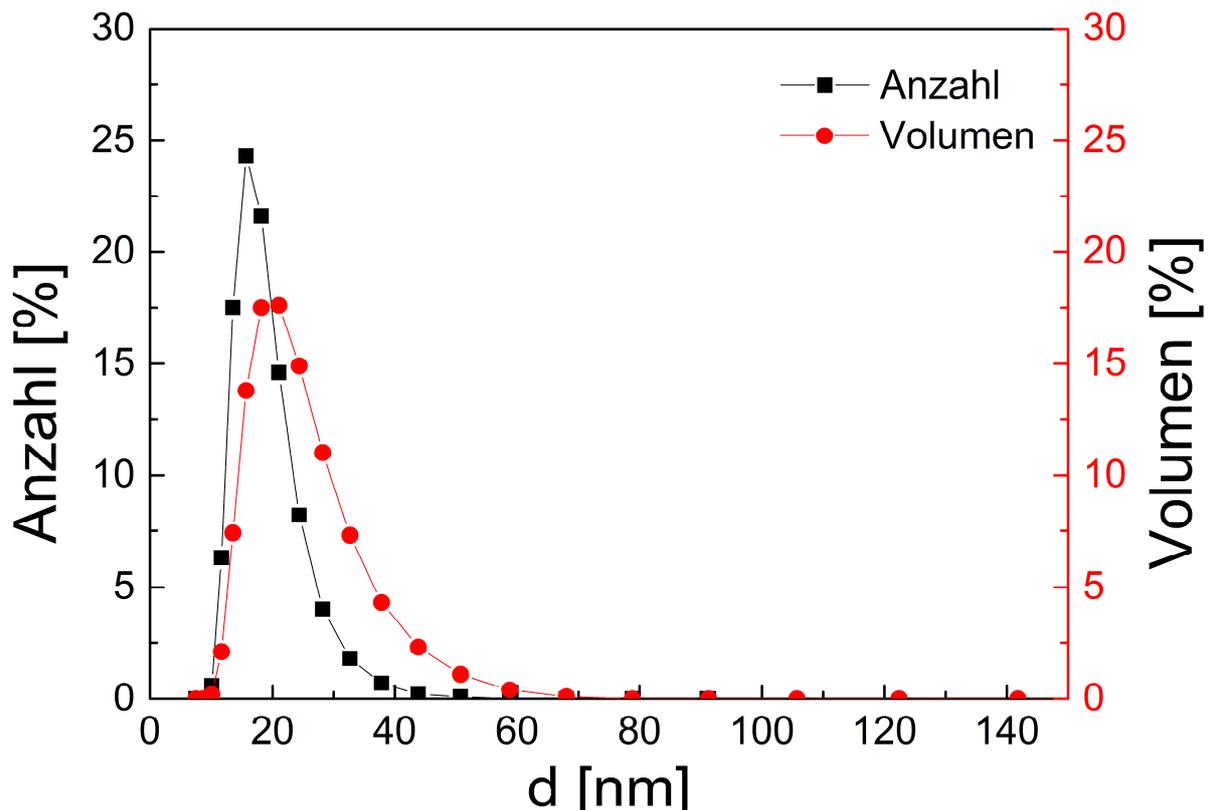


Abbildung 13: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, welche bei einer Dosierzeit von 150 min, einem Anteil an Methylmethacrylat von 90 mol% an der gesamten Stoffmenge der Monomere, 3 mol% Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.2 mol% Ammoniumperoxodisulfat erhalten wurde.

Mit einer Dosierzeit von 150 min, einem Anteil von 90 mol% Methylmethacrylat an der gesamten Stoffmenge der Monomere, 3 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.8 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Ammoniumperoxodisulfat konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 24 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 28 nm und ein Z-Average von 32 nm bei einem Polydispersitätsindex von 0.052 erhalten werden.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 14 dargestellt.

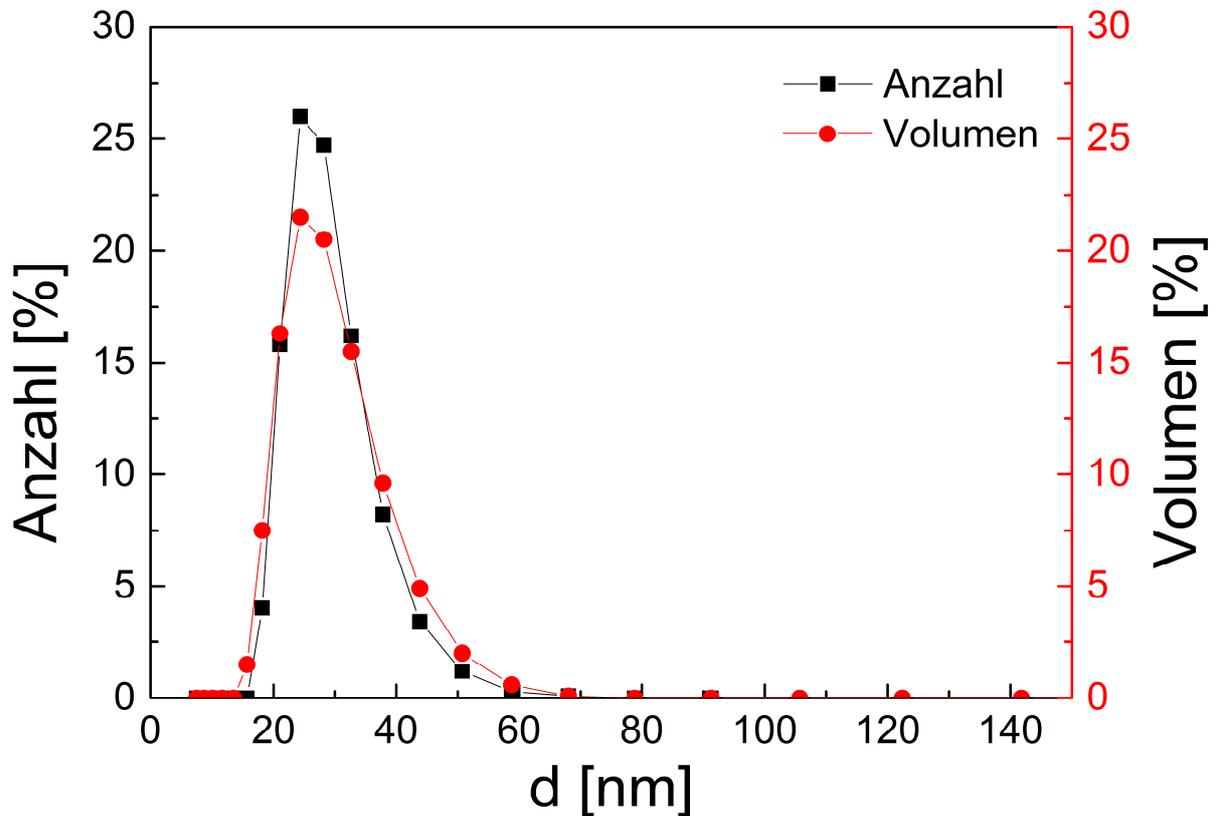


Abbildung 14: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, welche bei einer Dosierzeit von 150 min, einem Anteil an Methylmethacrylat von 90 mol% an der gesamten Stoffmenge der Monomere, 3 mol% Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.8 mol% Ammoniumperoxodisulfat erhalten wurde.

Bei einem Anteil von 90 mol% Methylmethacrylat an der gesamten Stoffmenge der Monomere, 3 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz, 0.8 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Ammoniumperoxodisulfat und einer Dosierzeit von 30 min wurden Polymerpartikel erhalten, die einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 24 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 28 nm und ein Z-Average von 33 nm haben. Der Polydispersitätsindex der Polymerpartikel ist 0.072.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 15 dargestellt.

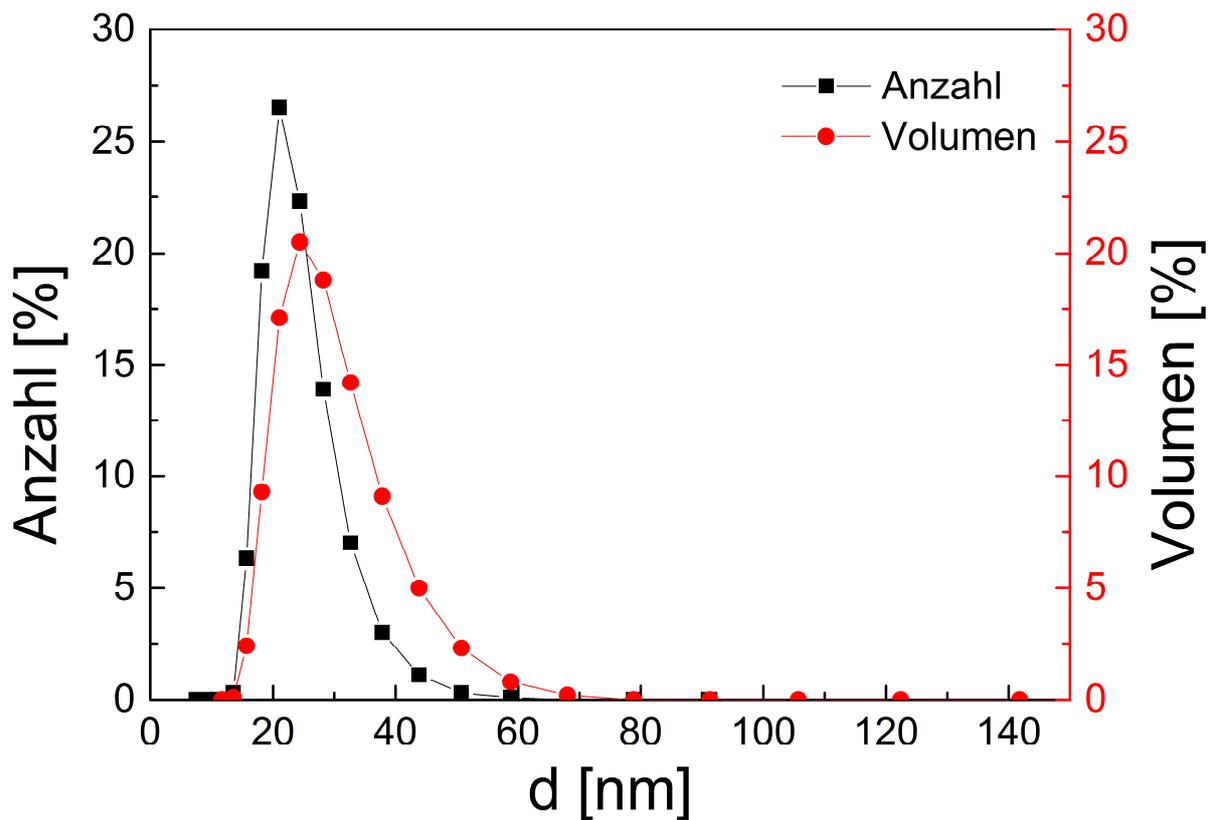


Abbildung 15: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, welche bei einer Dosierzeit von 30 min, einem Anteil an Methylmethacrylat von 90 mol% an der gesamten Stoffmenge der Monomer, 3 mol% Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.8 mol% Ammoniumperoxodisulfat erhalten wurden.

Im weiteren Verlauf wurde der zusammengesetzte Plan, bestehend aus 2-Niveau-faktorieller Plan, 2 hoch 4, 2 Blöcke und trivialer Plan, durch einen Ecken-Zentroid-Plan linear mit Interaktionen, D-optimiert ersetzt. Hierdurch sollte vor allem der Anteil des Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz reduziert werden.

Der Ecken-Zentroid-Plan linear mit Interaktionen, D-optimiert ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Ecken-Zentroid-Plan linear mit Interaktionen, D-optimiert.

	Dosier-zeit	Methylmeth-acrylat	Butylacrylat	Bis(2-ethylhexyl)sulfo-succinat Natriumsalz	Ammonium-peroxodisulfat
1	30 min	10 mol%	90 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
2	150 min	10 mol%	90 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
3	30 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.2 mol%
4	30 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.8 mol%
5	150 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.2 mol%
6	150 min	10 mol%	90 mol%	3 mol%	0.8 mol%
7	150 min	50 mol%	50 mol%	3 mol%	0.8 mol%
8	30 min	50 mol%	50 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
9	150 min	50 mol%	50 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
10	30 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
11	150 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.2 mol%
12	150 min	90 mol%	10 mol%	0.2 mol%	0.8 mol%
13	30 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.2 mol%
14	30 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.8 mol%
15	150 min	90 mol%	10 mol%	3 mol%	0.2 mol%

Die Versuchsnummern 1 bis 6 und 10 bis 15 wurden bereits in den vollen 2-Niveau-faktoriellen Plan, 2 hoch 4, 2 Blöcke und trivialer Plan der Tabelle 8 dargestellt. Der Ecken-Zentroid-Plan linear mit Interaktionen, D-optimiert wurde nach diesem durchgeführt und bereits durchgeführte Versuche und deren Ergebnisse in diesen überführt. So konnte die Anzahl der durchzuführenden Versuche auf 3 Versuche reduziert werden. Diese Versuche 7, 8 und 9 ergänzen die bereits vorhandenen Ergebnisse.

In der folgenden Tabelle 12 sind die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, die Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex der Polymerpartikel der Versuchsnummern 7, 8 und 9 dargestellt.

Tabelle 12: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex der Versuchsnummern 7, 8 und 9.

	$\overline{d_N}$	$\overline{d_V}$	$\overline{d_Z}$	<i>PDI</i>
7	19 nm	23 nm	29 nm	0.107
8	49 nm	57 nm	63 nm	0.039
9	45 nm	59 nm	70 nm	0.114

Bei einem Anteil an Methylmethacrylat an der gesamten Stoffmenge der Monomer von 50 mol%, 3 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz, 0.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat und einer Dosierzeit von 150 min wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 19 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 23 nm und ein Z-Average von 29 nm erhalten.

In den hieraus entwickelten Rezepturen konnte der Anteil des Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz auf 2.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase reduziert werden. Der beste Anteil an Methylmethacrylat ist bei 90 mol% in Bezug auf die gesamte Stoffmenge der Monomere. Die beste Dosierzeit ist bei 150 min.

In einem weiteren Durchlauf wurde der Anteil des Initiators in einem vollen 3-Niveau-faktoriellen Plan reduziert. Hierzu wurde mit der angegebenen Rezeptur der Anteil des Initiators Ammoniumperoxodisulfat im Bereich von 0.2 mol% bis 0.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase verändert. Das Inkrement ist 0.1 mol%. Die Rezepturen sind in der Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Auflistung der Rezepturen zur Reduzierung der Menge des Initiators.

	Dosierzeit	Methylmethacrylat	Butylacrylat	Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz	Ammoniumperoxodisulfat
1	150 min	90 mol%	10 mol%	2.8 mol%	0.2 mol%
2	150 min	90 mol%	10 mol%	2.8 mol%	0.5 mol%
3	150 min	90 mol%	10 mol%	2.8 mol%	0.8 mol%

In der Tabelle 13 sind Angaben der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat die prozentualen Anteile des jeweiligen Monomers an der gesamten Stoffmenge von 3 mol% in Bezug auf die wässrige Phase, die Angaben des Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und die Angaben des Initiators Ammoniumperoxodisulfat sind die prozentualen Anteile des Emulgators und Initiators in Bezug auf die wässrige Phase. Die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, die Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex.

	\overline{d}_N	\overline{d}_V	\overline{d}_Z	<i>PDI</i>
1	19 nm	24 nm	31 nm	0.123
2	21 nm	26 nm	30 nm	0.073
3	23 nm	28 nm	32 nm	0.067

In Abhängigkeit von der Menge des Initiator Ammoniumperoxodisulfat konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 19 bis 23 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 24 bis 28 nm und ein Z-Average von 30 bis 32 nm erhalten werden. Bei einem Anteil von 0.2 mol% Ammoniumperoxodisulfat wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 19 nm,

einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 24 nm und ein Z-Average von 31 nm erhalten werden. Der Polydispersitätsindex ist 0.123. Mit 0.5 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 21 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 26 nm, ein Z-Average von 30 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.073 erhalten werden. Mit einem Anteil des Initiators Ammoniumperoxodisulfat von 0.8 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 23 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 28 nm, ein Z-Average von 32 nm und einem Polydispersitätsindex von 0.067 erhalten. Werden die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen als Zielgröße angenommen, so lassen sich bei 0.2 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat Polymerpartikel mit den kleinsten Durchmesser erhalten.

Wird der Z-Average als Zielgröße angenommen, so wurden die Polymerpartikel mit dem kleinsten Partikeldurchmesser mit 0.5 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat erhalten. Durch den 3-Niveau-faktoriellen Plan konnte der Anteil des Initiators Ammoniumperoxodisulfat reduziert werden. Hierdurch konnte der Anteil des Initiators auf ein Optimum von 0.4 mol% in Bezug auf die wässrige Phase bei Einhaltung des gewählten Inkrements von 0.1 mol% reduziert werden. Das globale Optimum ist hier bei 0.426 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat, wobei hier das gewählte Inkrement von 0.1 mol% nicht berücksichtigt wird.

In der in Tabelle 15 dargestellten Rezeptur wurde ein Anteil von Ammoniumperoxodisulfat von 0.4 mol% in Bezug auf die wässrige Phase verwendet.

Tabelle 15: Einwaagen der Komponenten der verwendeten Rezeptur.

	Einwaagen [g]	Einwaagen [mol]	Einwaagen [m%]
Wasser	500.00	27.762	83.778
Methylmethacrylat	75.03	0.7494	12.57
Butylacrylat	10.67	$8.325 \cdot 10^{-2}$	1.788
Bis(2-ethylhexyl)sulfo- succinat Natriumsalz	10.36	$2.331 \cdot 10^{-2}$	1.737
Ammoniumperoxo- disulfat	0.7600	$3.330 \cdot 10^{-3}$	0.1273

Die Angaben der Einwaagen in Massenprozent in der Tabelle 15 beziehen sich auf die Gesamtmasse der eingesetzten Komponenten. In dieser Tabelle ist die Zusammensetzung der optimierten Rezeptur dargestellt. Die Monomere wurden den weiteren Komponenten über eine Dosierzeit von 150 min hinzudosiert.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average, der Polydispersitätsindex und die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen bestimmt.

Die Partikelgrößenverteilungen der Polymerdispersion nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 16 dargestellt.

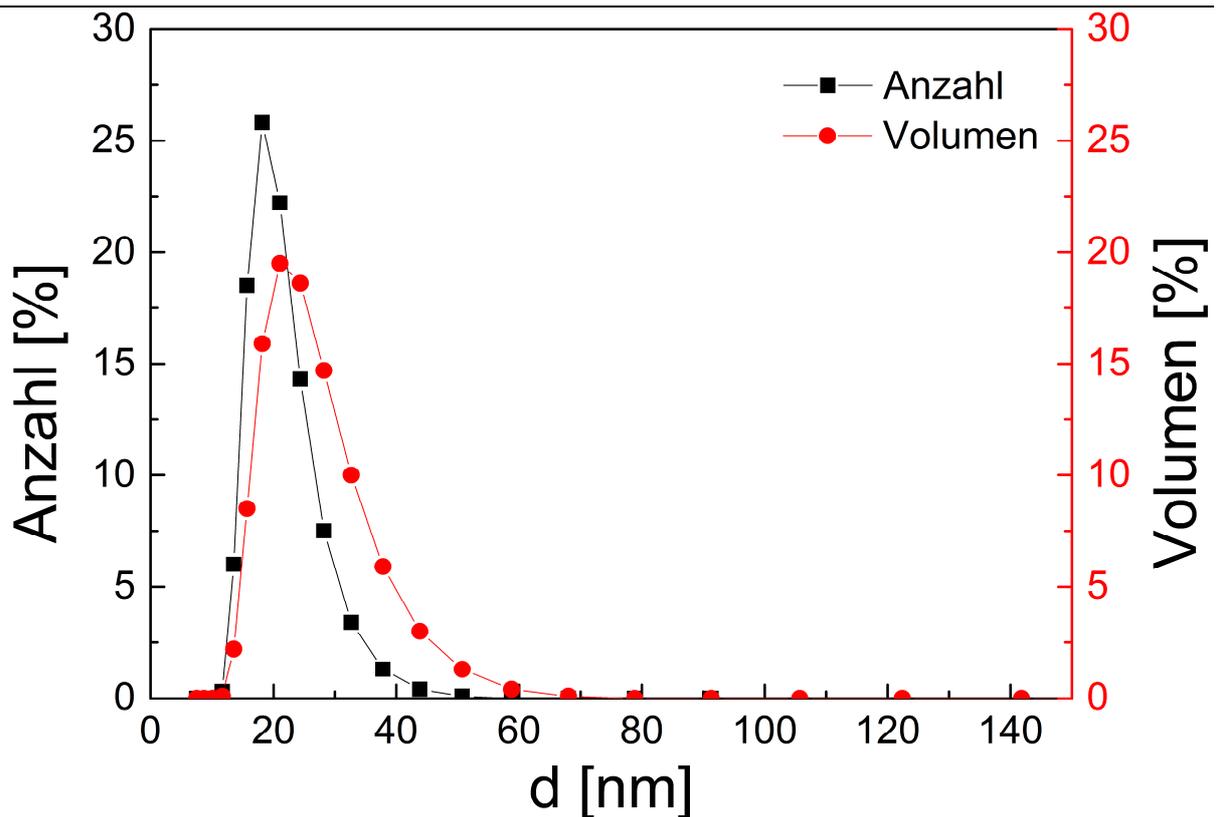


Abbildung 16: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit 90 mol% Methylmethacrylat, 10 mol% Butylacrylat, 2.8 mol% Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.4 mol% Ammoniumperoxodisulfat bei einer Dosierzeit von 150 min erhaltenen Polymerdispersion.

Bei Verwendung von 0.4 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 21 nm, nach mittlerem Volumen von 25 nm und ein Z-Average von 30 nm erhalten. Der Polydispersitätsindex ist bei 0.082.

5.3 Kontinuierliche Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde in einem PTFE-Rohr durchgeführt. Die Emulsionspolymerisation wurde mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure mit einem Anteil von 93 m% Styrol und 7 m% Acrylsäure an der gesamten Menge der Monomer, dem Emulgator Natriumdodecylsulfat und den Puffer Natriumhydrogencarbonat durchgeführt. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde zunächst mit 3 Massenströmen durchgeführt.

Der Massenstrom 1 besteht aus dem in Wasser gelösten Emulgator und den Puffer. Der Massenstrom 2 besteht aus dem im Wasser gelösten Initiator. Die Monomere wurden als Massenstrom 3 gefördert.

Die Monomere des Massenstroms 3 wurden kontinuierlich mit dem Emulgator, den Puffer und das Wasser des Massenstroms 1 emulgiert. Dieser Emulsion wurde die Initiatorlösung hinzugefördert und zusammen mit dieser in das PTFE-Rohr gefördert.

5.3.1 Einfluss der Menge des Initiators auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation

Die Menge des eingesetzten Initiators wurde im Bereich von 0.3 bis 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verändert. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure, den Emulgator Natriumdodecylsulfat, den Puffer Natriumhydrogencarbonat und den Initiator Natriumperoxodisulfat durchgeführt. Diese wurden als Emulsion in das PTFE-Rohr gefördert. Hierzu wurden die Monomere kontinuierlich mit dem in einem Teil der wässrigen Phase gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und Puffer Natriumhydrogencarbonat emulgiert. Die Emulsion wurde zunächst kontinuierlich vortemperiert und mit einer Temperatur, die annähernd der des Temperiermediums entspricht in das PTFE-Rohr gefördert. Der in dem restlichen Anteil der wässrigen Phase gelöste Initiator Natriumperoxodisulfat wurde der vortemperierten Emulsion kontinuierlich hinzugefördert und anschließend mit dieser vermischt. Die gesamten Reaktionskomponenten wurden anschließend in das PTFE-Rohr weitergefördert.

Bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation, durchgeführt mit 0.3 m% und 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Initiator, wurde die Emulsion auf eine Temperatur von 69 °C vortemperiert. Die Emulsion der mit einer Menge des Initiators von 0.8 m% in Bezug auf die Menge der Monomere durchgeführten kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde auf eine Temperatur von 62 °C vortemperiert. Die Emulsion der mit einer Menge des Initiators von 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführten kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde auf eine Temperatur von 71 °C vortemperiert.

Jeweils am Beginn des PTFE-Rohres und an dessen Ende wurde die Temperatur gemessen. Bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation, durchgeführt mit einer Menge des Initiators von 0.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere, wurde eine Temperatur am Eingang des PTFE-Rohres von 68.3 °C gemessen. Am Ende des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 74.6 °C gemessen. Die Temperatur der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 0.8 m% in Bezug auf die Monomere an Initiator Natriumperoxodisulfat wurde am Eingang des PTFE-Rohres zu 68.1 °C und am Ende des PTFE-Rohres zu 74.1 °C gemessen. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit einer Menge des Initiators von 1.3 m% in Bezug auf die Menge der Monomere wurde bei einer Temperatur am Eingang des PTFE-Rohres von 67.8 °C und einer Temperatur am Ende des PTFE-Rohres von 75.5 °C durchgeführt. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit einer Menge des Initiators von 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurde bei einer Temperatur am Eingang des PTFE-Rohres von 70.0 °C und einer Temperatur am Ende des PTFE-Rohres von 76.0 °C durchgeführt.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 70 °C durchgeführt. Diese Temperatur entspricht der Temperatur des Temperiermediums, welches das PTFE-Rohr umgibt. Die Verweilzeit in dem PTFE-Rohr beträgt 20 min.

Die verwendete Rezeptur mit den entsprechenden Massenströmen 1 bis 3 und den Einwaagen der Substanzen ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Darstellung der Massenströme 1 bis 3 und der Einwaagen der Substanzen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaagen [m%/Monomer]
1	Wasser	53.7	73.9 bis 73.8	450
1	Natriumdodecylsulfat		1.31	8.00
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.131	0.800
2	Wasser	5.96	8.21 bis 8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.0493 bis 0.295	0.300 bis 1.80
3	Styrol	11.6	15.3	93.0
3	Acrylsäure		1.15	7.00

Die Einwaagen der Substanzen sind in der Tabelle 16 in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben. Die Angaben der Einwaagen der Substanzen in Bezug auf die Gesamtmasse sind etwas unterschiedlich, da die eingesetzte Menge des Initiators verändert wurde.

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gaschromatographie, der Gelpermeationschromatographie und der Mikrowellengravimetrie charakterisiert. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen und der Z-Average bestimmt. Der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex sind in Tabelle 17 in Abhängigkeit von der Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat dargestellt.

Tabelle 17: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex der bei Veränderung der Menge des Initiators erhaltenen Polymerpartikel.

	$\overline{d_N}$	$\overline{d_V}$	$\overline{d_Z}$	<i>PDI</i>
0.3 m%	34 nm	41 nm	47 nm	0.075
0.8 m%	32 nm	38 nm	44 nm	0.078
1.3 m%	29 nm	36 nm	43 nm	0.092
1.8 m%	31 nm	38 nm	44 nm	0.077

Mit einer Menge des Initiator von 0.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 34 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 41 nm und ein Z-Average von 47 nm erhalten. Durch Erhöhung der Menge des Initiators auf 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 44 nm erhalten. Mit weiterer Erhöhung der Menge des Initiators auf 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere konnte der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel weiter reduziert werden. Es konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 29 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 36 nm und ein Z-Average von 43 nm erhalten werden. Bei weiterer Erhöhung der Menge des Initiators auf 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einem größeren Partikeldurchmesser erhalten. Die erhaltenen Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 44 nm. Die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen und der Z-Average konnte mit Erhöhung Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 0.3 m% auf 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verkleinert werden. Bei weiterer Erhöhung der Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat auf 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einem größeren Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, einem

größeren Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen und einem größeren Z-Average erhalten.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 0.8 m% und 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere erhaltenen Polymerdispersion sind in der Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt. In der Abbildung 17 sind die Partikelgrößenverteilungen der mit einer Menge des Initiators von 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere erhaltenen Polymerdispersion dargestellt.

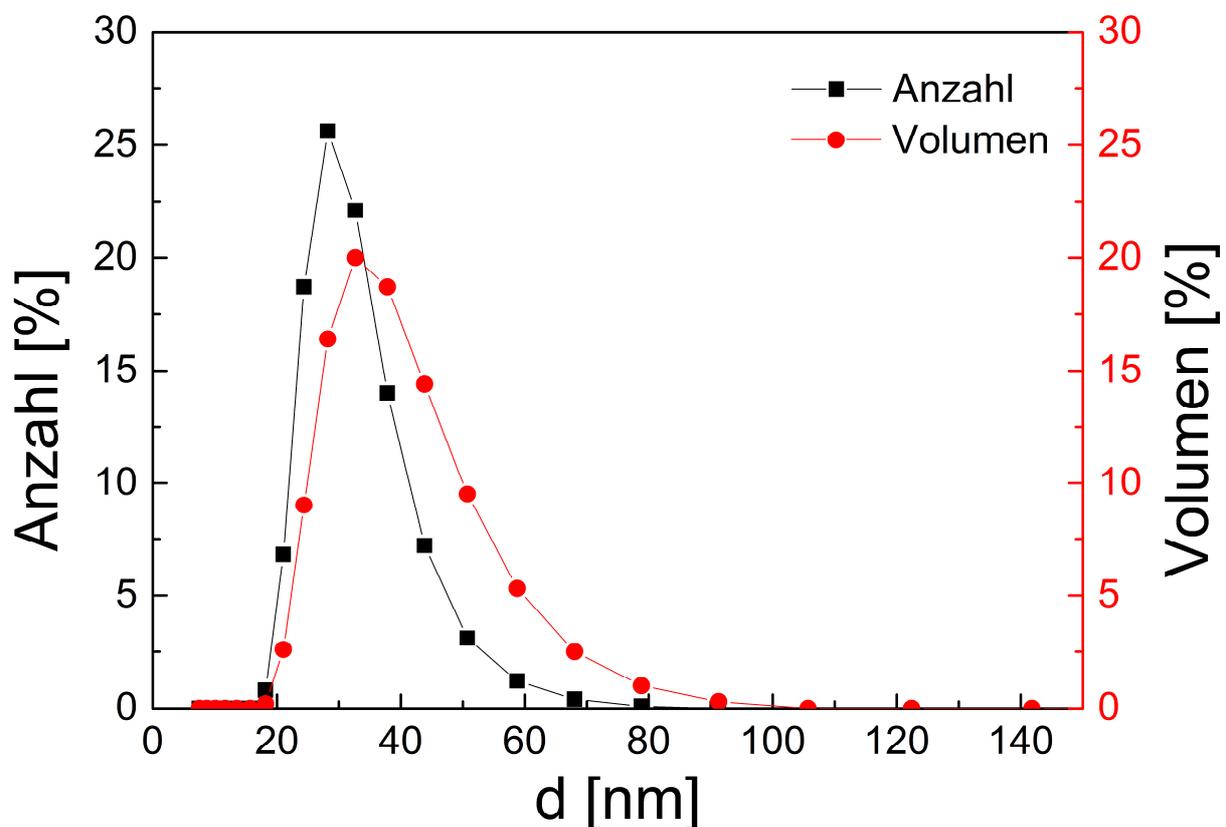


Abbildung 17: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit einer Menge des Initiators von 0.8 m% Natriumperoxodisulfat erhaltenen Polymerdispersion.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumperoxodisulfat erhaltenen Polymerdispersion sind in Abbildung 18 dargestellt.

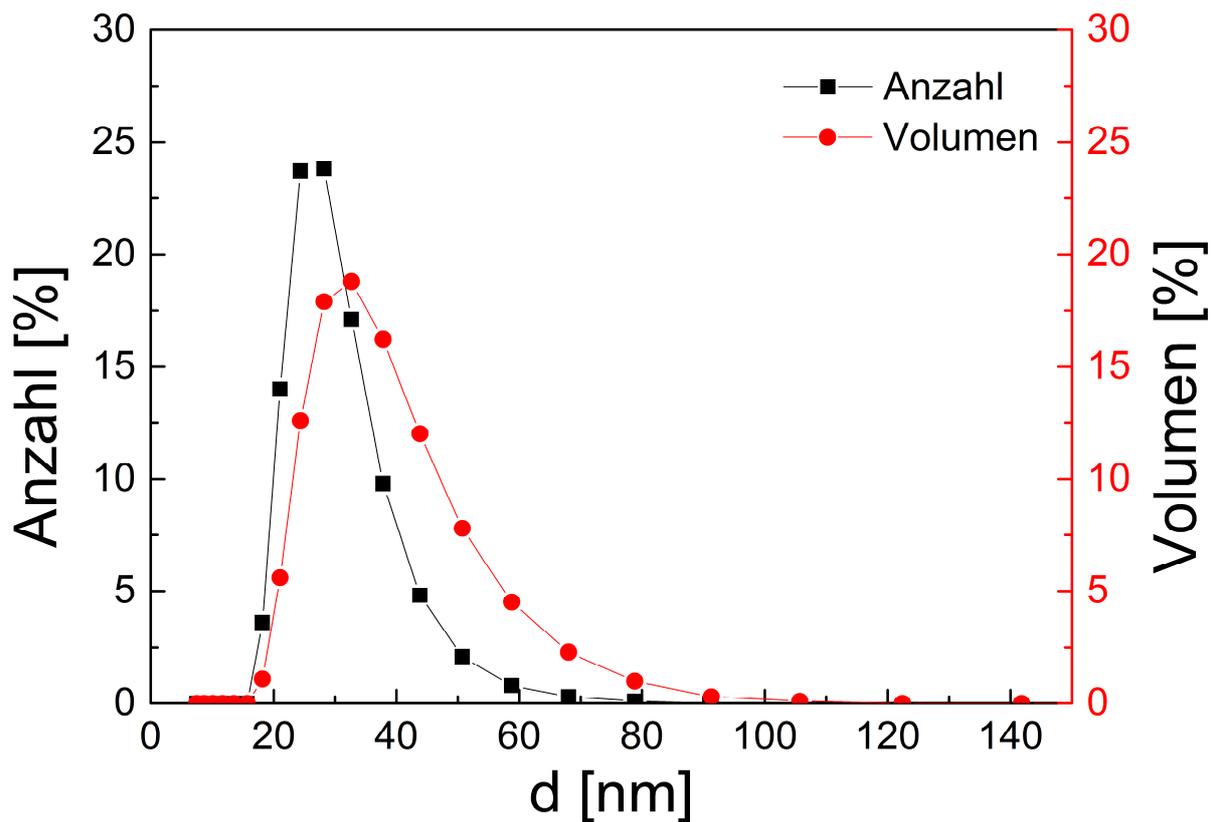


Abbildung 18: Auftragung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit einer Menge des Initiators von 1.3 m% erhaltenen Polymerdispersion.

Die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen wurden mit der Gelpermeationschromatographie bestimmt. Eine Bestimmung des Umsatzes des Monomers Styrol erfolgte aus den Messungen in dem Gaschromatographen. Der Feststoffanteil der Polydispersionen wurde in der Mikrowellengravimetrie bestimmt.

Die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen sind mit der Dispersität der Molmassen in der Tabelle 18 in Abhängigkeit von der Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat aufgelistet.

Tabelle 18: Auflistung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und der Dispersität der Molmassen in Abhängigkeit von der Menge an Natriumperoxodisulfat.

	\overline{M}_N	\overline{M}_W	D_M
0.3 m%	$4.13 \cdot 10^5$ g/mol	$7.81 \cdot 10^5$ g/mol	1.89
0.8 m%	$2.25 \cdot 10^5$ g/mol	$4.67 \cdot 10^5$ g/mol	2.07
1.3 m%	$3.79 \cdot 10^5$ g/mol	$8.92 \cdot 10^5$ g/mol	2.36
1.8 m%	$3.43 \cdot 10^5$ g/mol	$7.99 \cdot 10^5$ g/mol	2.33

Mit 0.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumperoxodisulfat konnten Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $4.13 \cdot 10^5$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $7.81 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 1.89 erhalten werden. Mit einer Menge von 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumperoxodisulfat konnten Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $2.25 \cdot 10^5$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $4.67 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.07 erhalten werden. Mit einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $3.79 \cdot 10^5$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $8.92 \cdot 10^5$ g/mol bei einer Dispersität der Molmassen von 2.36 erhalten. Mit 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumperoxodisulfat wurden Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $3.43 \cdot 10^5$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $7.99 \cdot 10^5$ g/mol bei einer Dispersität der Molmassen von 2.33 erhalten.

In der Tabelle 19 sind die Umsätze des Monomers Styrol und der Feststoffanteil der Polymerdispersion aufgelistet. Der Umsatz wurde aus den Messungen mit dem Gaschromatograph bestimmt. Der Feststoffanteil wurde mit der Mikrowellengravimetrie bestimmt.

Tabelle 19: Auflistung der Umsätze des Monomers Styrol und des Feststoffanteils der Polymerdispersion in Abhängigkeit von der Menge an Natriumperoxodisulfat.

	Umsatz Styrol	Feststoffanteil
0.3 m%	65%	12.99%
0.8 m%	84%	15.24%
1.3 m%	88%	15.58%
1.8 m%	90%	16.46%

Mit Erhöhung der Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 0.3 m% auf 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurde der Umsatz von Styrol von 65% auf 90% und der Feststoffanteil der Polymerdispersion von 12.99% auf 16.46% erhöht.

5.3.2 Einfluss der Menge des Emulgators auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation

Der Einfluss der Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat wurde insbesondere auf den Partikeldurchmesser untersucht. Hierzu wurde die Menge an Natriumdodecylsulfat in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere von 6 m% bis 12 m% verändert. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure, dem Initiator Natriumperoxodisulfat und dem Emulgator Natriumdodecylsulfat durchgeführt. Als Puffer wurde Natriumhydrogencarbonat verwendet. Die Menge des Puffers wurde bei Veränderung der Menge des Emulgators unverändert auf 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere gelassen.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur von 70 °C und einer Verweilzeit von 20 min durchgeführt. Die Temperatur entspricht der Temperatur des dem PTFE-Rohr umgebenden Temperiermediums. Die Monomere wurden zusammen mit im Wasser gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und Puffer Natriumhydrogencarbonat des Massenstroms 1 kontinuierlich emulgiert. Diese Emulsion wurde kontinuierlich

vortemperiert, mit der Initiatorlösung des Massenstroms 2 vermischt und in das PTFE-Rohr gefördert. Die Emulsion der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 6 m% Emulgator wurde auf eine Temperatur von 68 °C vortemperiert. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 67.5 °C und am Ende des PTFE-Rohres eine Temperatur von 72.2 °C gemessen. Die Emulsion der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 8 m% Emulgator wurde auf eine Temperatur von 69 °C vortemperiert. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 68.1 °C und an dessen Ende von 74.2 °C gemessen. Die Emulsion der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 12 m% Emulgator wurde auf eine Temperatur von 67 °C vortemperiert. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 67.5 °C und am Ende des PTFE-Rohres von 74.0 °C gemessen. Die Angaben der Mengen des Emulgators sind in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Die verwendete Rezeptur ist in der Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Darstellung der Massenströme 1 bis 3 und der Einwaagen der Substanzen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaagen [m%/Monomer]
1	Wasser	53.7	73.4 bis 74.2	450
1	Natriumdodecylsulfat		0.989 bis 1.96	6, 8 und 12
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.131 bis 0.132	0.800
2	Wasser	5.96	8.16 bis 8.24	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.131 bis 0.132	0.800
3	Styrol	11.6	15.2 bis 15.3	93.0
3	Acrylsäure		1.14 bis 1.15	7.00

Die Angaben der Einwaagen in der Tabelle 20 sind in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben. Die Angaben der Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse sind leicht unterschiedlich, da die Menge des eingesetzten Emulgators verändert wurde. Die Ergebnisse der bei einer Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators von 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere erhaltenen Polymerpartikel wurden bereits im vorherigen Unterkapitel dargestellt. Diese werden hier zu Vergleichszwecken aber erneut dargestellt.

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie charakterisiert. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Die Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex sind der Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Auflistung der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex.

	\overline{d}_N	\overline{d}_V	\overline{d}_Z	<i>PDI</i>
6 m%	39 nm	46 nm	52 nm	0.052
8 m%	32 nm	38 nm	44 nm	0.078
12 m%	31 nm	37 nm	42 nm	0.064

Mit einer Menge des Emulgators von 6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 39 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 46 nm und ein Z-Average von 52 nm erhalten. Wird die Menge von Natriumdodecylsulfat auf 8 m% erhöht, so werden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 44 nm

erhalten. Mit weiterer Erhöhung der Menge an Natriumdodecylsulfat auf 12 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 37 nm und ein Z-Average von 42 nm erhalten. Durch Erhöhung der Menge des Emulgators von 6 m% auf 12 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurde der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 39 nm auf 31 nm verkleinert, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 46 nm auf 37 nm verkleinert und der Z-Average von 52 nm auf 42 nm verkleinert.

Die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen wurden mit der Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte aus den Messungen mit den Gaschromatographen. Der Feststoffanteil der Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie bestimmt.

Die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmasse sowie die Dispersität der Molmassen sind in der Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22: Auflistung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und der Dispersität der Molmassen in Abhängigkeit von Menge an Natriumdodecylsulfat.

	\overline{M}_N	\overline{M}_W	D_M
6 m%	$5.07 \cdot 10^5$ g/mol	$1.24 \cdot 10^6$ g/mol	2.45
8 m%	$2.25 \cdot 10^5$ g/mol	$4.67 \cdot 10^5$ g/mol	2.07
12 m%	$6.18 \cdot 10^5$ g/mol	$1.35 \cdot 10^6$ g/mol	2.18

Mit 6 m% Natriumdodecylsulfat in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $5.07 \cdot 10^5$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $1.24 \cdot 10^6$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.45 erhalten. Bei einer Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel mit einer zahlenmittleren Molmasse von $2.25 \cdot 10^5$ g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von $4.67 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.07 erhalten. Mit einer Menge des Emulgators von

12 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden Polymerpartikel erhalten, die eine zahlenmittlere Molmasse von $6.18 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $1.35 \cdot 10^6$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.18 haben.

In der Tabelle 23 ist der Umsatz des Monomers Styrol und der Feststoffanteil der Polymerdispersion dargestellt. Der Umsatz wurde aus den Messungen mit dem Gaschromatographen bestimmt. Der Feststoffanteil der Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie bestimmt.

Tabelle 23: Auflistung des Umsatzes des Monomers Styrol und des Feststoffanteil der Polymerdispersion.

	Umsatz Styrol	Feststoffanteil
6 m%	82%	15.35%
8 m%	84%	15.24%
12 m%	90%	13.51%

Bei einer Menge von 6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumdodecylsulfat wurde bei einer Verweilzeit von 20 min ein Umsatz von 82% des Monomers Styrol erreicht. Der Feststoffanteil der Polymerdispersion ist 15.35%. Mit 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumdodecylsulfat konnte ein Umsatz des Monomers Styrol von 84% erreicht werden. Die Polymerdispersion hat ein Feststoffanteil von 15.24%. Mit der Verwendung von 12 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumdodecylsulfat wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 90% erreicht. Der bestimmte Feststoffanteil der Polymerdispersion ist mit 13.51% etwas niedriger.

5.3.3 *Resultierende Rezepturen der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr*

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse dargestellt, dessen Rezepturen auf den bereits dargestellten Ergebnissen beruhen. In den bereits dargestellten Ergebnissen wurde bei einer Verweilzeit von 20 min kein vollständiger Umsatz erhalten. So wurde zunächst die Verweilzeit im PTFE-Rohr von 20 min auf 30 min erhöht. Des Weiteren wurden mit 8 m% Natriumdodecylsulfat und 1.3 m% Natriumperoxodisulfat bei einer Verweilzeit von 20 min Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 29 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 36 nm und ein Z-Average von 43 nm erhalten. Die Mengenangaben von Natriumdodecylsulfat und Natriumperoxodisulfat sind in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben. Hier wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 84% erzielt.

Die hier dargestellten Rezepturen basieren auf diesen Ergebnissen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden die Rezepturen mit einer Verweilzeit von 30 min, 1.3 m% Natriumperoxodisulfat und 6 m% sowie 8 m% Natriumdodecylsulfat durchgeführt. Die Angaben der Menge des Emulgators und des Initiator beziehen sich auf die gesamte Menge der Monomere. Zudem wurde bei der mit 8 m% Natriumdodecylsulfat, 1.3 m% Natriumperoxodisulfat und einer Verweilzeit von 30 min durchgeführten Emulsionspolymerisation die Temperatur des Temperiermediums erhöht. Diese wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 80 °C durchgeführt. Die Angaben der Menge des Emulgators und Initiators sind in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Die Rezeptur der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumdodecylsulfat ist in der Tabelle 24 dargestellt. Diese wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 70 °C durchgeführt. Die Monomere wurden kontinuierlich mit dem in Wasser gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und Puffer Natriumhydrogencarbonat emulgiert und auf eine Temperatur von 69 °C temperiert. Zu dieser temperierten Emulsion wurde der Initiator, gelöst in einem Teil der wässrigen Phase, hinzugefördert und mit dieser vermischt. Die Emulsion wurde in Anschluss zusammen mit dem Initiator kontinuierlich in das PTFE-Rohr gefördert.

Zu Beginn und am Ende des PTFE-Rohres wurde die Temperatur gemessen. Bei dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde zu Beginn des PTFE-Rohres eine Temperatur von 68.8 °C gemessen. Am Ende des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 74.3 °C gemessen.

Tabelle 24: Darstellung der Massenströme 1 bis 3 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaagen [m%/Monomer]
1	Wasser	35.7	74.1	450
1	Natriumdodecylsulfat		0.988	6.00
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.132	0.800
2	Wasser	4.00	8.23	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.214	1.30
3	Styrol	7.69	15.3	93.0
3	Acrylsäure		1.15	7.00

Die Angaben der Einwaagen in der Tabelle 24 sind in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die Menge der Monomere aufgelistet.

Die Charakterisierung der Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie durchgeführt. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen und der Z-Average bestimmt. Die Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 34 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 40 nm und ein Z-Average von 45 nm bei einem Polydispersitätsindex von 0.057.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 19 dargestellt.

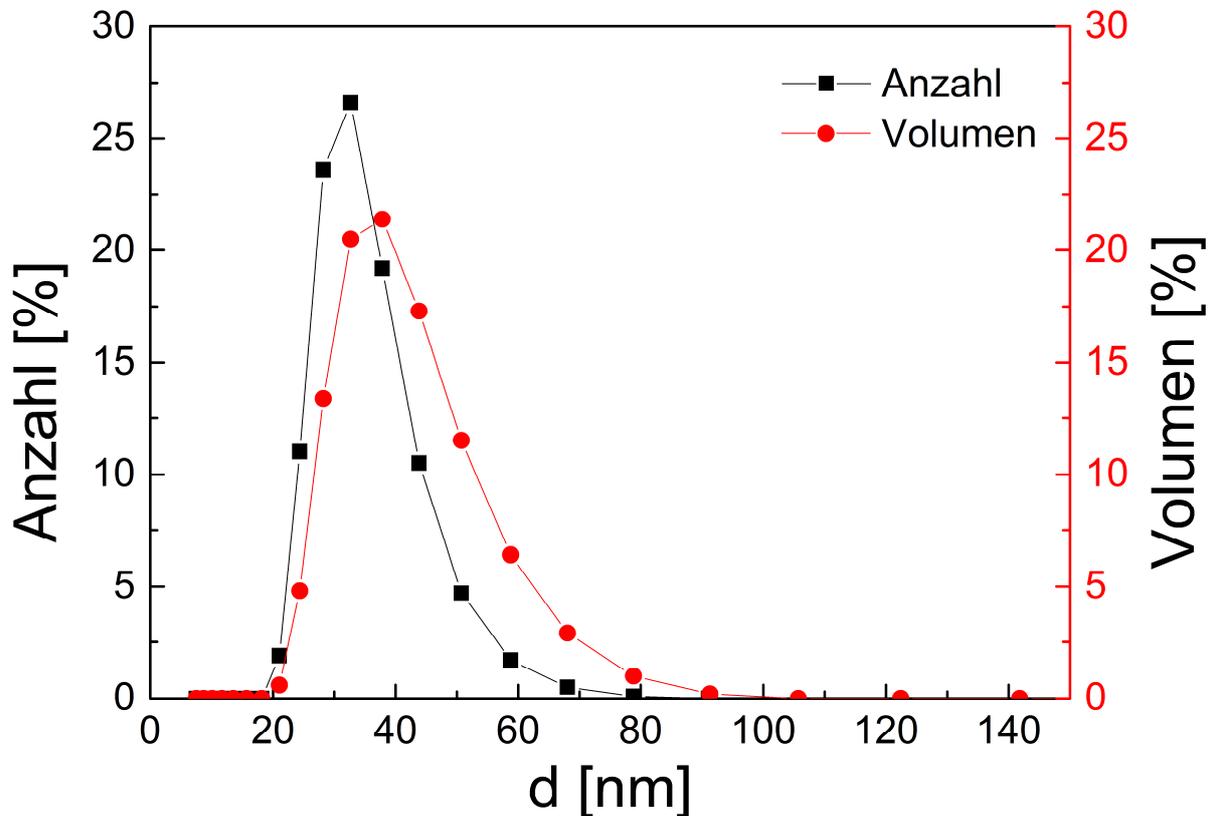


Abbildung 19: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit 6 m% Natriumdodecylsulfat und 1.3 m% Natriumperoxodisulfat erhaltenen Polymerdispersion.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmassen bestimmt. Die Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $3.46 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $7.38 \cdot 10^5$ g/mol und eine Dispersität der Molmassen von 2.13. Der Umsatz des Monomers Styrol wurde aus den Messungen mit den Gaschromatographen zu 93% bestimmt. Der Feststoffanteil wurde mit der Mikrowellengravimetrie zu 12.57% bestimmt.

Die Rezeptur der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumdodecylsulfat ist in der Tabelle 25 dargestellt. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Temperatur des Temperiermediums von 80 °C durchgeführt. Die Emulsion aus den Monomeren und dem in Wasser des

Massenstroms 1 gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und Puffer Natriumhydrogencarbonat wurde kontinuierlich auf eine Temperatur von 81 °C vortemperiert. Die Initiatorlösung des Initiators Natriumperoxodisulfat wurde der temperierten Emulsion kontinuierlich hinzugefördert. Dieses wurde im Anschluss weiter kontinuierlich in das PTFE-Rohr gefördert. Zu Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 78.0 °C gemessen. Am Ende des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 83.0 °C gemessen.

Tabelle 25: Darstellung der Massenströme 1 bis 3 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	35.7	73.9	450
1	Natriumdodecylsulfat		1.31	8.00
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.131	0.800
2	Wasser	4.00	8.21	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	7.69	15.3	93.0
3	Acrylsäure		1.15	7.00

Die Angaben der Einwaagen in der Tabelle 25 sind in Bezug auf die Gesamtmassen und in Bezug auf die Menge der Monomere angegeben.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Die Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 29 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 35 nm und ein Z-Average von 41 nm mit einem Polydispersitätsindex von 0.088.

Die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmassen wurden mit der Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $2.71 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $6.11 \cdot 10^5$ g/mol und eine Dispersität der Molmassen von 2.25.

Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 20 dargestellt.

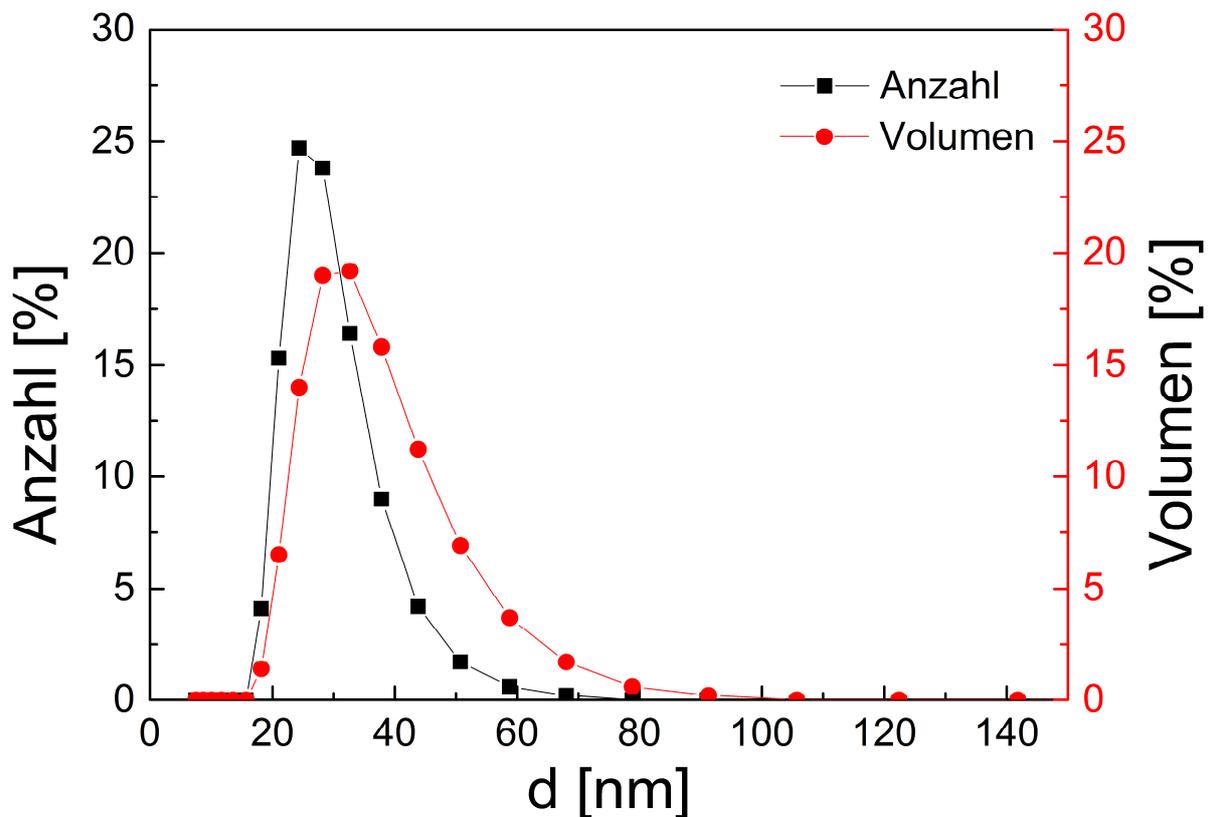


Abbildung 20: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der mit 8 m% Natriumdodecylsulfat und 1.3 m% Natriumperoxodisulfat erhaltenen Polymerdispersion.

Der Umsatz des Monomers Styrol wurde aus den Messungen mit dem Gaschromatographen bestimmt. Hier wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von über 99% erreicht.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil von 20.77% bestimmt.

5.4 Kontinuierliche Emulsionspolymerisation im Strömungsrohr mit Aufteilung der Massenströme

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde in einem PTFE-Rohr als Copolymerisation der Monomere Styrol und Acrylsäure und der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat durchgeführt. Ein Teil der Komponenten wurde hier zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert. Der weitere Teil der Reaktionskomponenten wurde an einer Stelle des PTFE-Rohr den weiteren Komponenten hinzugefügt. So wird die kontinuierliche Emulsionspolymerisation zu Beginn nur mit einem Teil der Monomere, ein Teil des Emulgators und ein Teil des Puffers durchgeführt. Diesen wird dann im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres der restliche Teil der Monomere mit den restlichen Teil des Emulgators und des Puffers, gelöst in einem Teil der wässrigen Phase, als Emulsion hinzugefügt. Diese befindet sich nach 20% der gesamten Länge des PTFE-Rohres, so dass diese Komponenten erst nach 3.68 m in dem PTFE-Rohr gefördert werden.

5.4.1 Veränderung der eingesetzten Monomere am Eingang des Strömungsrohres

In der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde ein Teil der Komponenten zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert. Ein Teil der wässrigen Phase mit einem Teil des Emulgators und ein Teil des Puffers wurden mit einem Anteil der Monomere als Emulsion in das PTFE-Rohr gefördert. Der weitere Anteil der wässrigen Phase mit dem restlichen Teil des Emulgators und des restlichen Puffer wurde mit den restlichen Monomeren als Emulsion an einer Stelle des PTFE-Rohres diesem hinzugefördert. Zunächst wurde die Zusammensetzung der eingesetzten Monomere zu Beginn des PTFE-Rohres verändert, so dass nur ein Teil des Styrols oder ein Teil des Styrols mit Acrylsäure verwendet wurde.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation der Monomere Styrol und Acrylsäure wurde mit einer Gesamtmenge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere, einer Menge des Initiators von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Temperatur des Temperiermediums von 72 °C bei einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt. Zu Beginn des PTFE-Rohres wurden ein Teil des Styrols und der gesamte Anteil der Acrylsäure eingesetzt. Die gesamte Menge des Emulgators wurde so

aufgeteilt, dass 0.70 Anteile zu Beginn eingesetzt wurden und 0.30 Anteile des Emulgators für die an einer Stelle des PTFE-Rohres hinzugefügten Komponenten verwendet wurde. Die Menge des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurde so aufgeteilt, dass 0.70 Anteile zu Beginn eingesetzt wurden und 0.30 Anteile für die an einer Stelle des PTFE-Rohres hinzugefügten Komponenten verwendet wurden. Die angegebenen Anteile sind hier in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators und Puffers angegeben und addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Zu Beginn des PTFE-Rohres wurden kontinuierlich die hier eingesetzte Menge der Monomere Styrol und Acrylsäure zusammen mit der hier eingesetzten Mengen des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in einem Teil der wässrigen Phase, emulgiert. Im Anschluss wurde diese Emulsion auf eine Temperatur von 73 °C vortemperiert. Die Initiatorlösung wurde der temperierten Emulsion kontinuierlich hinzugefördert. Diese wurde im Anschluss kontinuierlich in das PTFE-Rohr gefördert. Die restliche Menge des Monomers Styrol wurden kontinuierlich mit der hier eingesetzten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat emulgiert und im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert.

Zu Beginn und am Ende des PTFE-Rohres wurde die Temperatur gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 71.7 °C gemessen. Am Ende des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 77.8 °C gemessen.

Die Substanzen der Massenströme 1 bis 5 der verwendeten Rezeptur und deren Einwaagen sind in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmenge]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.918	5.60
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0918	0.560
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	1.27	1.52	9.30
3	Acrylsäure		1.15	7.00
4	Styrol	6.55	13.7	83.7
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.393	2.40
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0393	0.240

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gaschromatographie und der Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Die erhaltenen Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 39 nm und ein Z-Average von 46 nm mit einem Polydispersitätsindex von 0.080.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen bestimmt. Die

Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $6.78 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $4.86 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 7.18.

Der Umsatz des Monomers Styrol wurde aus den Messungen mit dem Gaschromatographen bestimmt. Aus den Messungen mit dem Gaschromatographen wurde ein Umsatz von 95% ermittelt.

Der Feststoffanteil der Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie zu 18.46% bestimmt.

In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde ein Teil des Styrols mit dem gesamten Anteil der Acrylsäure zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert. Dieses wurde in der folgenden Rezeptur durch Styrol ersetzt, so dass zu Beginn ein Anteil des Styrols mit in das PTFE-Rohr gefördert wurde. Der restliche Anteil des Styrols wurde zusammen mit dem gesamten Anteil der Acrylsäure erst im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefügt. Die gesamte Menge des Emulgators wurde hier so aufgeteilt, dass 0.70 Anteile zu Beginn in dem PTFE-Rohr gefördert wurden und 0.30 Anteile erst im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefügt wurden. Der Puffer Natriumhydrogencarbonat wurde so aufgeteilt, dass 0.70 Anteile zu Beginn und 0.30 Anteile an einer Stelle des PTFE-Rohres diesem hinzugefördert wurden. Die angegebenen Anteile des Emulgators und Puffers sind hier in Bezug auf die gesamte Menge angegeben und addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Das zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzte Monomer Styrol wurden kontinuierlich mit dem hier eingesetzten Mengen des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in einem Teil der wässrigen Phase, emulgiert. Dies wurde im Anschluss kontinuierlich auf eine Temperatur von 71 °C vortemperiert. Hierzu wurde kontinuierlich die Initiatorlösung hinzugefördert. In Anschluss wurde dieses weiter kontinuierlich in das PTFE-Rohr gefördert. An dessen Beginn und an dessen Ende wurden jeweils die Temperaturen gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 69.7 °C und am Ende des PTFE-Rohres von 75.8 °C gemessen. Die restliche Menge des Styrols und die Acrylsäure wurde kontinuierlich mit der hier eingesetzten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in Teilen der wässrigen Phase, emulgiert und im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres diesem hinzugefördert.

Die verwendete Rezeptur ist in der Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.918	5.60
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0918	0.560
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	1.45	3.05	18.6
4	Styrol	5.64	12.2	74.4
4	Acrylsäure		1.15	7.00
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.393	2.40
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0393	0.240

Die Angaben der Einwaagen in der Tabelle 27 sind in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die Monomere angegeben.

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie charakterisiert.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde bei den erhaltenen Polymerpartikel ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 36 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 43 nm, ein Z-Average von 49 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.066 bestimmt.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen bestimmt. Die Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $1.43 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $6.28 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 4.38.

Der Umsatz des Monomers Styrol wurde aus der Messung mit dem Gaschromatographen bestimmt. Aus den Messungen mit dem Gaschromatographen wurde ein Umsatz von 95% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion zu 15.35% bestimmt.

5.4.2 Verhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure am Eingang des Strömungsrohres von 4 zu 1

In den weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurde zu Beginn des PTFE-Rohres ein Anteil des Monomers Styrol und ein Anteil des Monomers Acrylsäure in ein Massenverhältnis von 4 zu 1 eingesetzt. Diese wurden zusammen 0.72 Anteilen des Emulgators Natriumdodecylsulfat und 0.72 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat und einen Teil der wässrigen Phase zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert. Der restliche Anteil des Monomers Styrol und der restliche Anteil der Acrylsäure wurde zusammen mit 0.28 Anteile des Emulgators und 0.28 Anteile des Puffers und ein Teil der wässrigen Phase erst im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr gefördert. Die angegebenen Anteile sind hier in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators und Puffers angegeben und addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Gesamtmenge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere bei einer Temperatur des Temperiermediums von 76 °C bei einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt.

Die zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere Styrol und Acrylsäure wurden kontinuierlich mit dem zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Mengen des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in Teilen der wässrigen Phase, emulgiert. Diese wurde kontinuierlich auf eine Temperatur von 75.8 °C vortemperiert. Die Initiatorlösung wurde dieser kontinuierlich hinzugefördert. Die Temperatur wurde jeweils zu Beginn und am Ende des PTFE-Rohres gemessen. Zu Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 76.5 °C gemessen. Am Ende des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 78.0 °C gemessen. Die restlichen Monomere wurden zusammen mit der hier eingesetzten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in Teilen der wässrigen Phase, emulgiert und im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres diesem hinzugefördert.

Die Massenströme und die Einwaagen der verwendeten Rezeptur sind in der Tabelle 28 dargestellt. Die Einwaagen in der Tabelle 28 sind in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die Menge der Monomere angegeben.

Tabelle 28: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.944	5.76
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0944	0.576
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	0.354	0.610	3.72
3	Acrylsäure		0.152	0.930
4	Styrol	7.46	14.6	89.3
4	Acrylsäure		0.995	6.07
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.367	2.24
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0367	0.224

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie durchgeführt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Die Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 33 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 39 nm,

ein Z-Average von 44 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.058. Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in Abbildung 21 dargestellt.

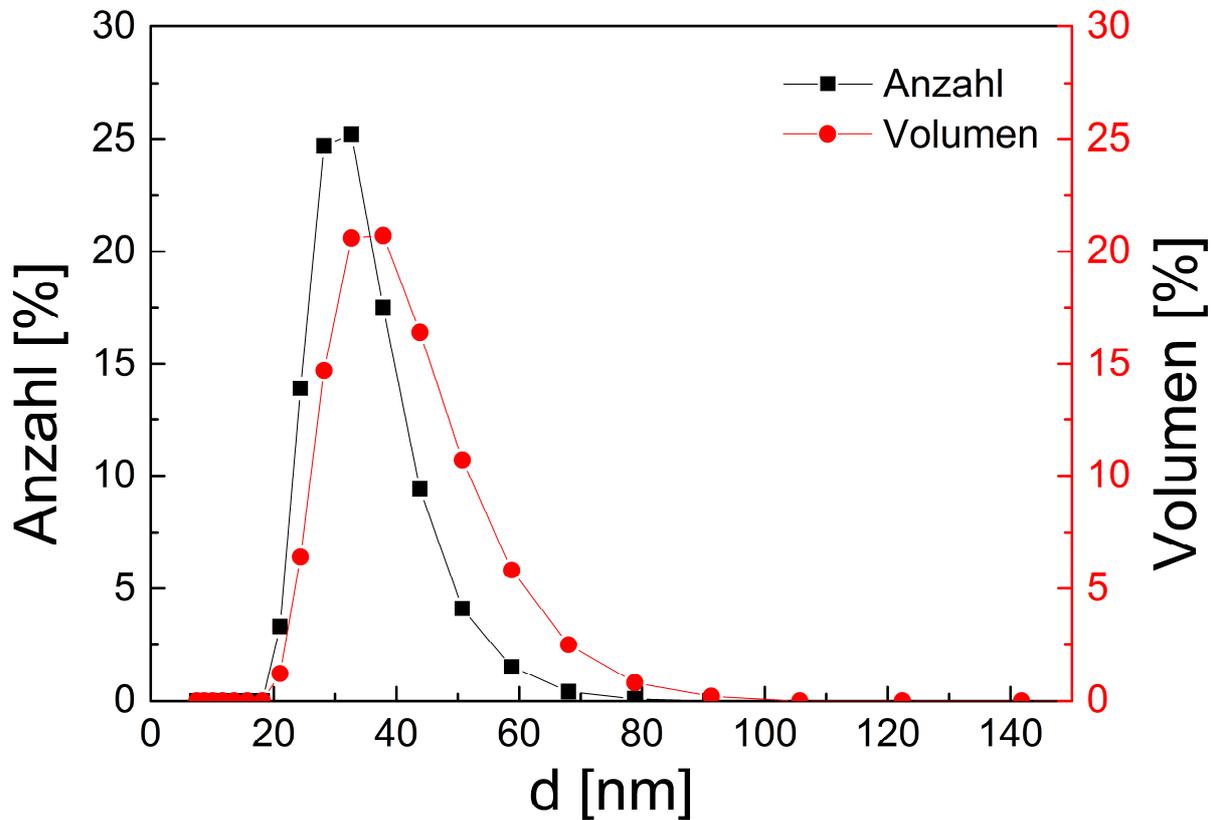


Abbildung 21: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, bei der zu Beginn 3.72 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.930 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt wurden.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen bestimmt. Die Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $1.93 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $6.53 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 3.39.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurde der Umsatz des Monomers Styrol bestimmt. Es wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 93% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion bestimmt. Die Polymerdispersion hat ein Feststoffanteil von 16.03%.

Zur weiteren Verkleinerung der Polymerpartikel wurde die Temperatur des Temperiermediums auf 80 °C erhöht. Zudem wurde die eingesetzte Menge der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere Styrol und Acrylsäure auf 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Styrol und 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Acrylsäure verringert. Die Monomere wurden zu Beginn des PTFE-Rohres in ein Massenverhältnis von 4 zu 1 eingesetzt. Weiter wurde der Anteil des Emulgators Natriumdodecylsulfat zu Beginn des PTFE-Rohres auf 0.73 Anteile erhöht. Der Anteil des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurde zu Beginn des PTFE-Rohres auf 0.73 Anteile in Bezug auf die gesamte Menge des Puffers erhöht. Die restlichen Monomere wurden zusammen mit 0.27 Anteilen des Emulgators Natriumdodecylsulfat und 0.27 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat als Emulsion im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle den weiteren Komponenten hinzugefördert. Die angegebenen Anteile des Emulgators und des Puffers beziehen sich auf die gesamte Menge des eingesetzten Emulgators und Puffers und addieren sich jeweils zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer gesamten Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt.

Eine geringe Menge der Monomere wurde mit 0.73 Anteilen der gesamten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat und 0.73 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in Teilen der wässrigen Phase, emulgiert und kontinuierlich auf eine Temperatur von 81 °C vortemperiert. Die Initiatorlösung wurde kontinuierlich hinzugefördert. Dieses wurde anschließend in das PTFE-Rohr gefördert. Jeweils zu Beginn des PTFE-Rohres und am Ende des PTFE-Rohres wurde die Temperatur gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 84.0 °C und am Ende des PTFE-Rohres von 84.1 °C gemessen. Der überwiegende Anteil der Monomere wurde mit 0.27 Anteilen des Emulgators Natriumdodecylsulfat und 0.27 Anteilen des Puffers Natriumhydrogencarbonat, gelöst in Teilen der wässrigen Phasen, emulgiert und im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert. Die angegebenen Anteile beziehen sich auf die gesamte Menge des Emulgators oder Puffers und addieren sich zu 1.

Die Massenströme und die Einwaagen in Bezug der verwendeten Rezeptur sind in der Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.957	5.84
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0957	0.584
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	0.296	0.473	2.88
3	Acrylsäure		0.118	0.721
4	Styrol	7.54	14.8	90.1
4	Acrylsäure		1.03	6.28
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.354	2.16
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0354	0.216

In der Tabelle 29 sind die Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Die Charakterisierung der Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie durchgeführt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der

Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde bei den Polymerpartikeln ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 25 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 32 nm und ein Z-Average von 40 nm bei einem Polydispersitätsindex von 0.134 bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in Abbildung 22 dargestellt.

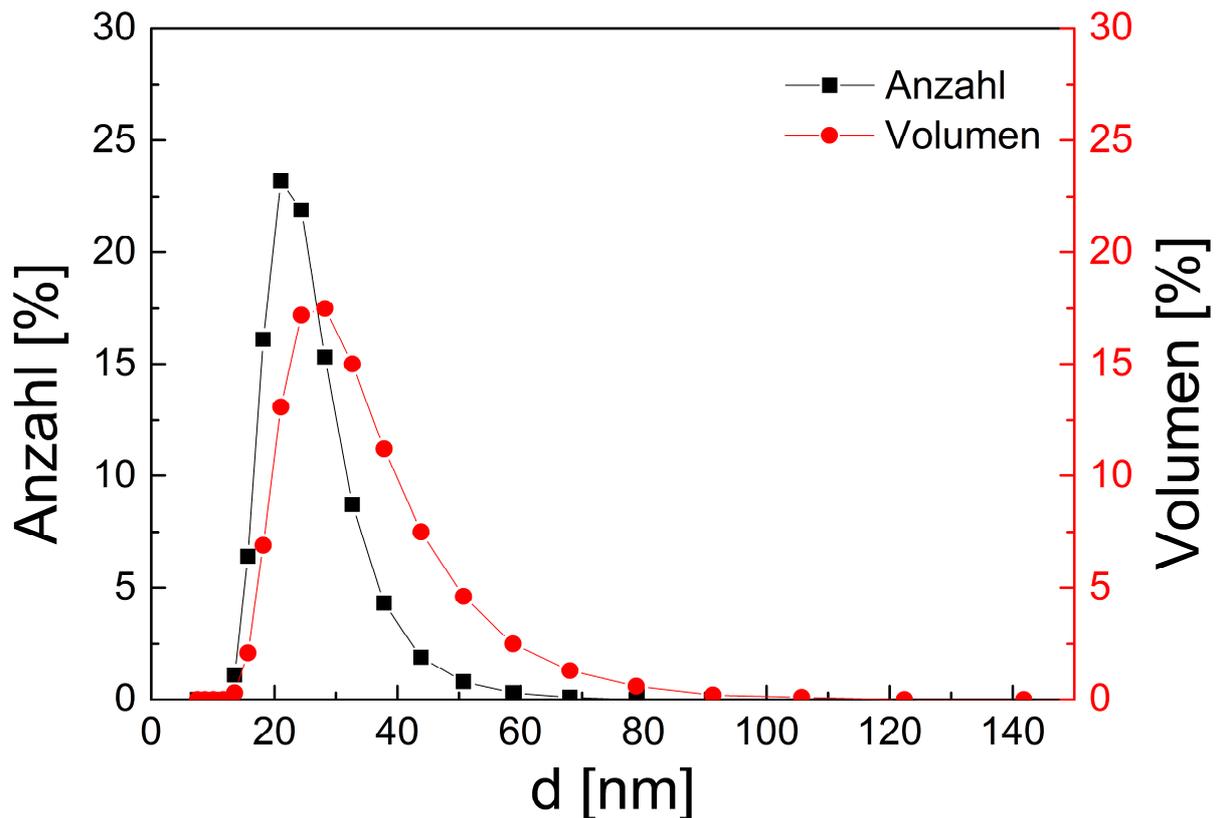


Abbildung 22: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, bei der zu Beginn 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt wurden.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen bestimmt. Die Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $8.57 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $4.17 \cdot 10^5$ g/mol bei einer Dispersität der Molmassen von 4.87.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurden die Umsätze des Monomers Styrol bestimmt. Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 98% bestimmt.

Der Feststoffanteil der Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie zu 13.43% bestimmt.

Zur weiteren Verkleinerung der Polymerpartikel wurden die gesamte Menge des Puffers und die Temperatur des Temperiermediums auf 83 °C erhöht. Die Menge der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere wurde unverändert gelassen. Diese wurden in einem Massenverhältnis von 4 zu 1 eingesetzt. Zu Beginn des PTFE-Rohres wurden 0.73 Anteile des Emulgators Natriumdodecylsulfat und 0.73 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat verwendet. Diese wurden zusammen mit einem Teil der wässrigen Phase und einem geringen Anteil der Monomere zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert. Diese wurden zunächst emulgiert und anschließend kontinuierlich auf eine Temperatur von 82 °C vortemperiert. Im weiteren Verlauf des PTFE-Rohres wurden 0.27 Anteile des Emulgators und 0.27 Anteile des Puffers mit einem Teil der wässrigen Phase hinzugefördert. Diese wurden mit den restlichen Monomeren kontinuierlich zu einer Emulsion emulgiert und an einer Stelle des PTFE-Rohres hinzugefördert. Die Anteile des Emulgators und des Puffers sind in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators und des Puffers angegeben und sind die jeweiligen Mengen an der gesamten Menge des Emulgators und des Puffers. Diese addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht. Diese Aufteilung entspricht der der vorherigen Rezeptur.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt.

In der Tabelle 30 ist die Rezeptur mit Erhöhung der Menge des Puffers dargestellt. Diese entspricht in weitesten Teilen der in der Tabelle 29 dargestellten Rezeptur. Nur der Anteil des Puffers und die Temperatur des Temperiermediums wurden erhöht.

Tabelle 30: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.1	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.955	5.84
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.251	1.54
2	Wasser	4.00	8.18	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	0.296	0.472	2.88
3	Acrylsäure		0.118	0.721
4	Styrol	7.54	14.7	90.1
4	Acrylsäure		1.03	6.28
5	Wasser	11.9	24.5	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.353	2.16
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0930	0.568

In der Tabelle 30 sind die Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Zu Beginn des PTFE-Rohres und an dessen Ende wurde die Temperatur gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 83.2 °C und an dessen Ende von 84.6 °C gemessen.

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie

charakterisiert. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen bestimmt. Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurden der Umsatz des Monomers Styrol bestimmt. Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion bestimmt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 45 nm bei einem Polydispersitätsindex von 0.101 bestimmt.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $1.07 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $4.03 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 3.75 bestimmt.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurde der Umsatz des Monomers Styrol von 97% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil von 13.41% bestimmt.

Zur weiteren Verringerung des Partikeldurchmessers der Polymerpartikel wurde die Menge der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere Styrol und Acrylsäure weiter verringert, so dass zu Beginn des PTFE-Rohres 1.86 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.465 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt wurden. Diese wurde zusammen mit 0.73 Anteilen des Emulgators Natriumdodecylsulfat, 0.73 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat und einem Teil der wässrigen Phase als Emulsion in das PTFE-Rohr gefördert. Diese wurde zunächst kontinuierlich auf eine Temperatur von 77 °C vortemperiert. Im Anschluss wurde zu dieser die Initiatorlösung hinzugefördert. Dieses wurde anschließend in das PTFE-Rohr gefördert. Im Verlauf des PTFE-Rohres wurden die restlichen Monomere zusammen mit 0.27 Anteile des Emulgators und 0.27 Anteile des Puffers zusammen mit einem Teil der wässrigen Phase als Emulsion den weiteren Komponenten hinzugefördert. Die Monomere wurden kontinuierlich in der wässrigen Phase emulgiert und zu Beginn oder in Verlauf des PTFE-Rohres diesem hinzugefördert. Die angegebenen Anteile des Emulgators und des Puffers

beziehen sich auf die gesamte eingesetzte Menge des Emulgators und des Puffers und addieren sich zu 1. Dies entspricht der gesamten Menge des Emulgators oder Puffers.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und 1.3 m% in Bezug auf gesamte Menge der Monomere des Initiators Natriumperoxodisulfat durchgeführt.

Zu Beginn des PTFE-Rohres und an dessen Ende wurde die Temperatur gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 79.1 °C und an dessen Ende von 82.2 °C gemessen.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 80 °C durchgeführt. Die verwendete Rezeptur ist in der Tabelle 31 dargestellt. In der Tabelle 31 sind die Massenströme 1 bis 5 und die Einwaagen der einzelnen Substanzen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die Monomere angegeben.

Tabelle 31: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.957	5.84
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0957	0.584
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	0.184	0.305	1.86
3	Acrylsäure		0.0762	0.465
4	Styrol	7.63	14.9	91.1
4	Acrylsäure		1.07	6.54
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.354	2.16
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0354	0.216

Die Charakterisierung der Polymerdispersion erfolgte mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl und nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 30 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 36 nm, ein Z-Average von 42 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.074 bestimmt.

Aus den Messungen mit der Gaschromatographie wurde der Umsatz des Monomers Styrol bestimmt. Aus diesen Messungen mit dem Gaschromatographen wurde ein Umsatz von 97% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil von 7.70% bestimmt.

Durch Verringerung der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere Styrol und Acrylsäure konnte der Partikeldurchmesser verkleinert werden. So wurden durch Verringerung der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere von 3.72 m% in Bezug auf die gesamte Menge der eingesetzten Monomere an Styrol und 0.930 m% in Bezug auf die gesamte Menge der eingesetzten Monomere an Acrylsäure auf 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel verkleinert. Hierbei wurde gleichzeitig der Anteil des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten weiter erhöht. Entsprechend wurde der Anteil des Emulgators und des Puffers, welche im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres mit hinzugefördert wurden, erniedrigt. Der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl wurde von 33 nm auf 25 nm verringert, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 39 nm auf 32 nm verringert und der Z-Average von 44 nm auf 40 nm verkleinert. Durch weitere Verringerung der Menge der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere Styrol und Acrylsäure konnten die Polymerpartikel nicht weiter verkleinert werden.

5.4.3 Verhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure am Eingang des Strömungsrohres von 5 zu 1

In der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Massenströme wurden die Monomere Styrol und Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten in einem Massenverhältnis von 4 zu 1 und einem Massenverhältnis von 5 zu 1 eingesetzt. In diesem Unterkapitel wird auf die Ergebnisse der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Massenströme mit einem Massenverhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure von 5 zu 1 in den zu Beginn des PTFE-Rohres hinzugeförderten Komponenten eingegangen. Als Emulgator wurden Natriumdodecylsulfat

und anionischer Emulgator 2 verwendet, wobei der Emulgator Natriumdodecylsulfat mit dem Puffer Natriumhydrogencarbonat eingesetzt wurde.

Diese kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden mit einer gesamten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. In Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden 0.8 m% des Puffers Natriumhydrogencarbonat verwendet.

In der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden zunächst 7.44 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 1.49 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten eingesetzt. Diese wurden mit 0.70 Anteilen des Emulgators Natriumdodecylsulfat, 0.70 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat und Teilen der wässrigen Phase emulgiert. Dies wurde anschließend kontinuierlich auf eine Temperatur von 73 °C vortemperiert. Die Initiatorlösung wurde in Anschluss über eine Mischdüse hinzugefördert. Der restliche Anteil des Styrols und der Acrylsäure wurde mit 0.30 Anteilen des Emulgators Natriumdodecylsulfat, 0.30 Anteile des Puffers Natriumhydrogencarbonat und Teilen der wässrigen Phase emulgiert und in Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert. Die Angaben der Anteile des Emulgators und des Puffers beziehen sich auf die gesamte Menge des Emulgators oder Puffers und addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 66 °C durchgeführt. Am Beginn des PTFE-Rohres und an dessen Ende wurde die Temperatur während des Reaktionsablaufes kontinuierlich verfolgt. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine gemittelte Temperatur von 67.0 °C und an dessen Ende von 67.5 °C gemessen. Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt.

Die verwendete Rezeptur ist in der Tabelle 32 mit den Massenströmen 1 bis 5 und den Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere dargestellt.

Tabelle 32: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.918	5.60
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0918	0.560
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	0.689	1.22	7.44
3	Acrylsäure		0.244	1.49
4	Styrol	7.12	14.0	85.6
4	Acrylsäure		0.903	5.51
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.393	2.40
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0393	0.240

Die erhaltene Polymerdispersion wurde mittels der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie bestimmt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 38 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 45 nm, ein Z-Average von 52 nm und einen Polydispersitätsindex

von 0.075 bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in Abbildung 23 dargestellt.

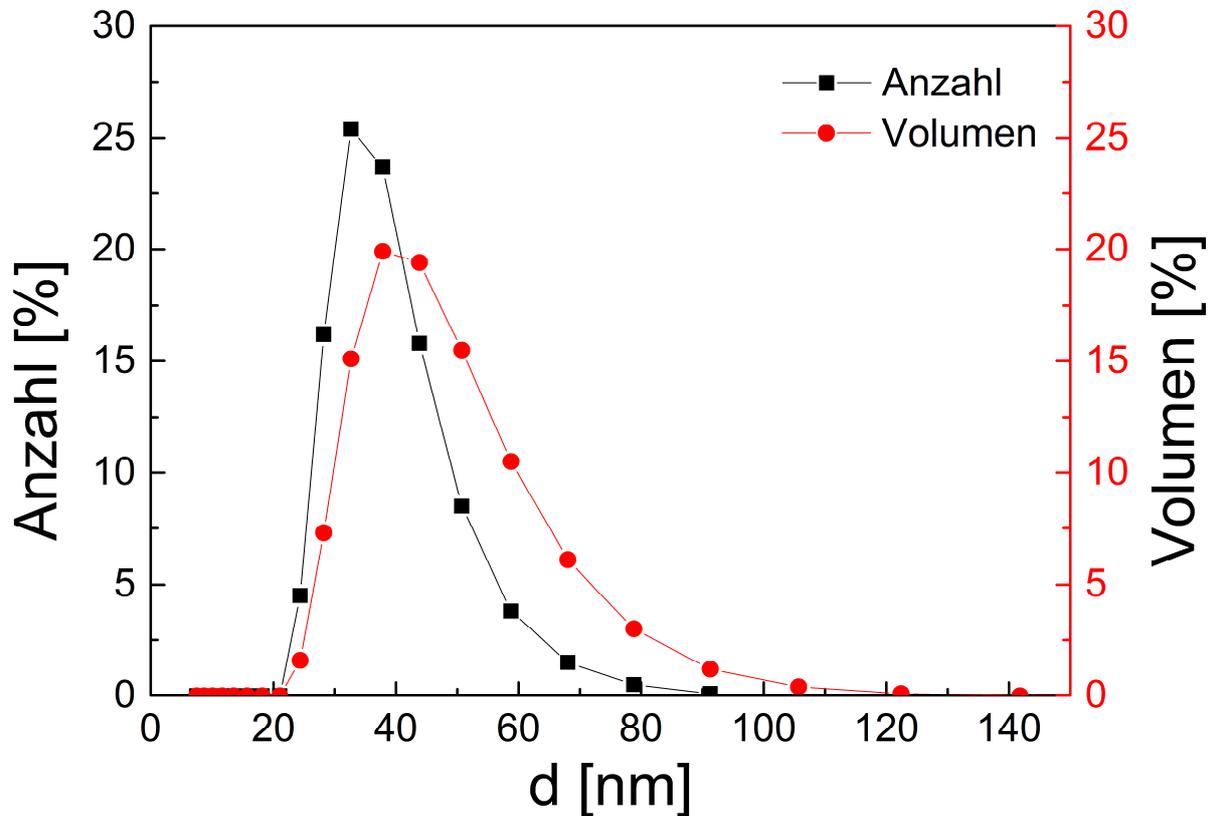


Abbildung 23: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, bei der zu Beginn des PTFE-Rohres 7.44 m% in Bezug auf die gesamte Menge an Styrol und 1.49 m% in Bezug auf die gesamte Menge an Acrylsäure eingesetzt wurden.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmassen sowie die Dispersität der Molmassen bestimmt. Bei den Polymerpartikeln wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $2.29 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $8.44 \cdot 10^5$ g/mol bei einer Dispersität der Molmassen von 3.68 bestimmt.

Aus den Messungen mit dem Gaschromatographen wurde der Umsatz des Monomers Styrol bestimmt. Die Auswertung der Messungen mit dem Gaschromatographen ergab einen Umsatz von 88%.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion ermittelt. Es wurde bei der Polymerdispersion ein Feststoffanteil von 16.22% bestimmt.

In einer weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde die Temperatur des Temperiermediums auf 79 °C erhöht und die Menge der zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Monomere verringert. Hier wurde 2.51 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.502 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt. Diese wurden mit einem Teil der wässrigen Phase und dem hierin gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und dem Puffer Natriumhydrogencarbonat emulgiert. Hier wurden 0.73 Anteile des Emulgators und 0.73 Anteile des Puffers verwendet. Diese Emulsion wurde kontinuierlich weitergefördert und hierbei kontinuierlich auf eine Temperatur von 78 °C vortemperiert. Die Initiatorlösung wurde dieser kontinuierlich hinzugefördert und zusammen mit dieser in das PTFE-Rohr gefördert. Im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle wurden kontinuierlich die restliche Menge der Monomere emulgiert mit Teilen der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und den Puffer Natriumhydrogencarbonat hinzugefördert. Der Emulgator wurde hier mit 0.27 Anteilen und der Puffer mit 0.27 Anteilen eingesetzt. Die Angaben der Anteile sind hier in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators oder Puffers angegeben und addieren sich jeweils zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer gesamten Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 79 °C durchgeführt. An Beginn des PTFE-Rohres und an dessen Ende wurde die Temperatur gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 78.6 °C und an dessen Ende von 81.2 °C gemessen. Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt.

Die verwendete Rezeptur ist mit den Massenströmen 1 bis 5 und den Einwaagen der Substanzen in der Tabelle 33 dargestellt.

Tabelle 33: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.957	5.84
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0957	0.584
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Styrol	0.240	0.412	2.51
3	Acrylsäure		0.0823	0.502
4	Styrol	7.63	14.8	90.5
4	Acrylsäure		1.07	6.50
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.354	2.16
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0354	0.216

In der Tabelle 33 sind die Einwaagen der Substanzen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Die Charakterisierung der Polymerdispersion erfolgte mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmassen sowie die Dispersität der Molmassen bestimmt. Aus den Messungen mit dem

Gaschromatographen wurde der Umsatz des Monomers Styrol bestimmt. Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion bestimmt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 37 nm, ein Z-Average von 43 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.071 bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 24 dargestellt.

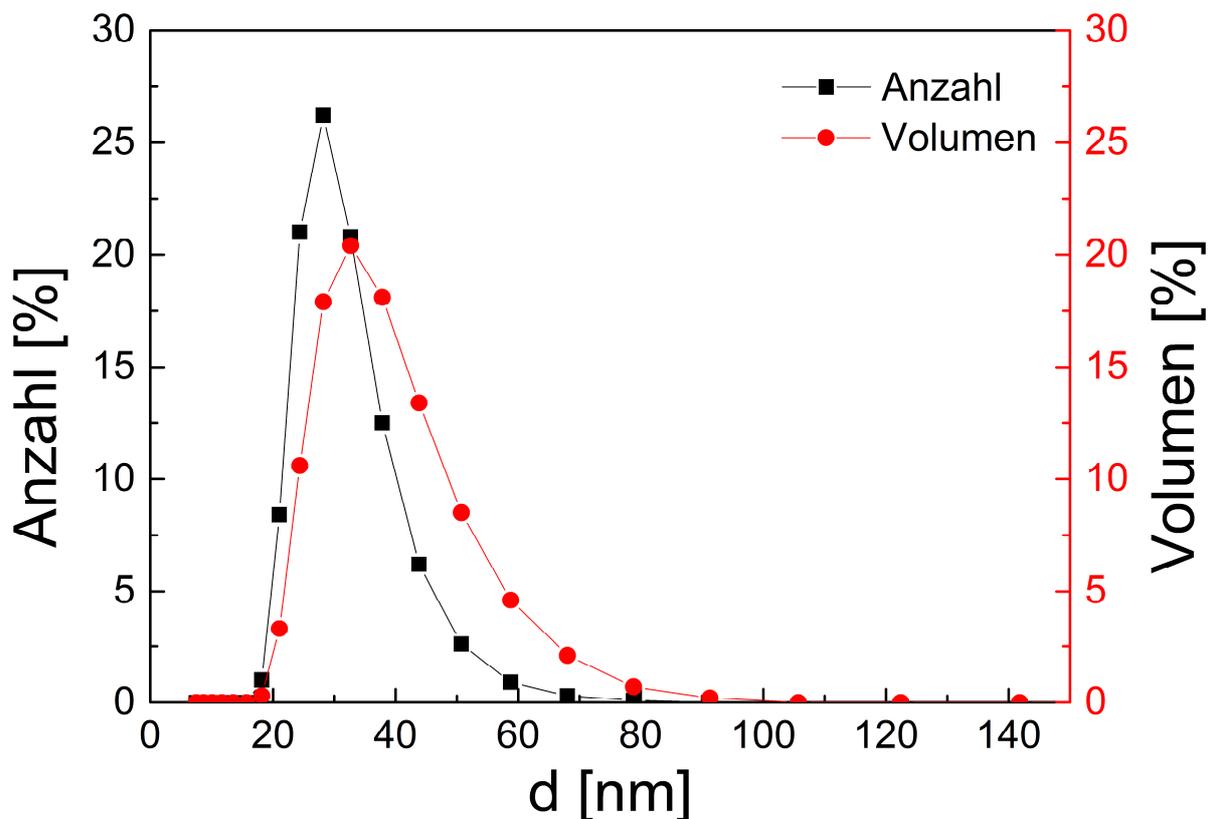


Abbildung 24: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion, bei der zu Beginn des PFTE-Rohres 2.51 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Styrol und 0.502 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomere an Acrylsäure eingesetzt wurden.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $1.92 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $5.70 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.97 bestimmt.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 97% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil der Polymerdispersion von 9.68% bestimmt.

Im weiteren Verlauf wurde der Emulgator Natriumdodecylsulfat durch den Emulgator anionischer Emulgator 2 ersetzt. Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde ohne Puffer durchgeführt.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer gesamten Menge des Emulgators von 15 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. Als Initiator wurden 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere Natriumperoxodisulfat verwendet.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 76 °C und einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt. Es wurden 2.98 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.595 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure mit Teilen der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator anionischer Emulgator 2 kontinuierlich emulgiert und anschließend kontinuierlich auf eine Temperatur von 76 °C vortemperiert. Der Emulgator wurde hier mit einer Menge von 0.55 Anteilen in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators verwendet. Die Initiatorlösung wurde dieser kontinuierlich hinzugefördert und mit dieser zusammen in das PTFE-Rohr gefördert. Der restliche Anteil der Monomere wurde zusammen mit Teilen der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator, welcher hier zu 0.45 Anteilen in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators eingesetzt wurde, kontinuierlich emulgiert und im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert. Die Angaben der Anteile des Emulgators addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine Temperatur von 77.6 °C und an dessen Ende von 79.8 °C gemessen.

Die verwendete Rezeptur ist mit den Massenströmen und den Einwaagen der Substanzen in der Tabelle 34 dargestellt.

Tabelle 34: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der Substanzen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaage [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	48.7	300
1	Anionischer Emulgator 2		1.34	8.25
2	Wasser	4.00	8.11	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.211	1.30
3	Styrol	0.296	0.483	2.98
3	Acrylsäure		0.0966	0.595
4	Styrol	7.54	14.6	90.0
4	Acrylsäure		1.04	6.40
5	Wasser	11.9	24.3	150
5	Anionischer Emulgator 2		1.10	6.75

In der Tabelle 34 sind die Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die Monomere angegeben.

Die Charakterisierung der Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie durchgeführt. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Aus den Messungen mit dem Gaschromatographen wurden die Umsätze des Monomers Styrol bestimmt. Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion bestimmt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 35 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 63 nm und ein Z-Average 60 nm mit einem Polydispersitätsindex von 0.176 bestimmt.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurde der Umsatz des Monomers Styrol von 95% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil von 12.47% bestimmt.

5.4.4 Kontinuierliche Emulsionspolymerisation der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure und mit den Monomeren Methylmethacrylat und Butylacrylat durchgeführt. In diesem Unterkapitel wird auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation der Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat eingegangen. Für diese kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurde der Emulgator Natriumdodecylsulfat und der Puffer Natriumhydrogencarbonat verwendet. In den zu Beginn des PTFE-Rohres geförderten Komponenten wurden die Monomere Methylmethacrylat und Butylacrylat in einem Massenverhältnis von 4 zu 1 und 5 zu 1 eingesetzt.

Zunächst werden die Ergebnisse der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit einem Massenverhältnis der in den zu Beginn des PTFE-Rohres geförderten Komponenten der Monomeren Butylacrylat und Methylmethacrylat von 4 zu 1 eingegangen.

Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer gesamten Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt.

Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur des Temperiermediums von 75 °C und einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt. Es wurden 3.00 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Butylacrylat und 0.750 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Methylmethacrylat mit Teilen der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und den Puffer Natriumhydrogencarbonat emulgiert. Im Anschluss wurde dieses kontinuierlich auf eine

Temperatur von 75 °C vortemperiert. Der Emulgator wurde hier mit einer Menge von 0.72 Anteilen in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators verwendet. Der Puffer wurde hier mit einer Menge in Bezug auf die gesamte Menge des Puffers von 0.72 Anteilen eingesetzt. Hierzu wurde die Initiatorlösung kontinuierlich hinzugefördert und zusammen mit dieser in das PTFE-Rohr gefördert. Der restliche Anteil der Monomere wurde mit Teilen der wässrigen Phase und den hierin gelösten Anteilen des Emulgators und des Puffers emulgiert. Der Emulgator wurde zu 0.28 Anteilen in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators eingesetzt. Der Puffer wurde hier zu 0.28 Anteilen in Bezug auf die gesamte Menge des Puffers eingesetzt. Diese wurden im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert. Die Angaben der Anteile des Emulgators und des Puffers sind jeweils in Bezug auf die gesamte eingesetzte Menge des Emulgators oder Puffers angegeben und addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Am Beginn des PTFE-Rohres und an dessen Ende wurde die Temperatur der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation kontinuierlich gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine mittlere Temperatur von 75.4 °C gemessen. An dessen Ende wurde eine mittlere Temperatur von 77.0 °C gemessen.

Die verwendete Rezeptur ist in der Tabelle 35 mit den Massenströmen und den Einwaagen der Substanzen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die Menge der Monomere dargestellt.

Tabelle 35: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/min]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.944	5.76
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0944	0.576
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Butylacrylat	0.296	0.492	3.00
3	Methylmethacrylat		0.123	0.750
4	Butylacrylat	7.54	7.70	47.0
4	Methylmethacrylat		8.07	49.3
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.367	2.24
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0367	0.224

In der Tabelle 35 sind die Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie charakterisiert. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Dispersität der Molmassen

bestimmt. Aus den Messungen mit dem Gaschromatographen wurde der Umsatz des Monomers Butylacrylat und des Monomers Methylmethacrylat bestimmt. Mit der Mikrowellengravimetrie wurde der Feststoffanteil der Polymerdispersion bestimmt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 48 nm, ein Z-Average von 58 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.160 bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen sind in der Abbildung 25 dargestellt.

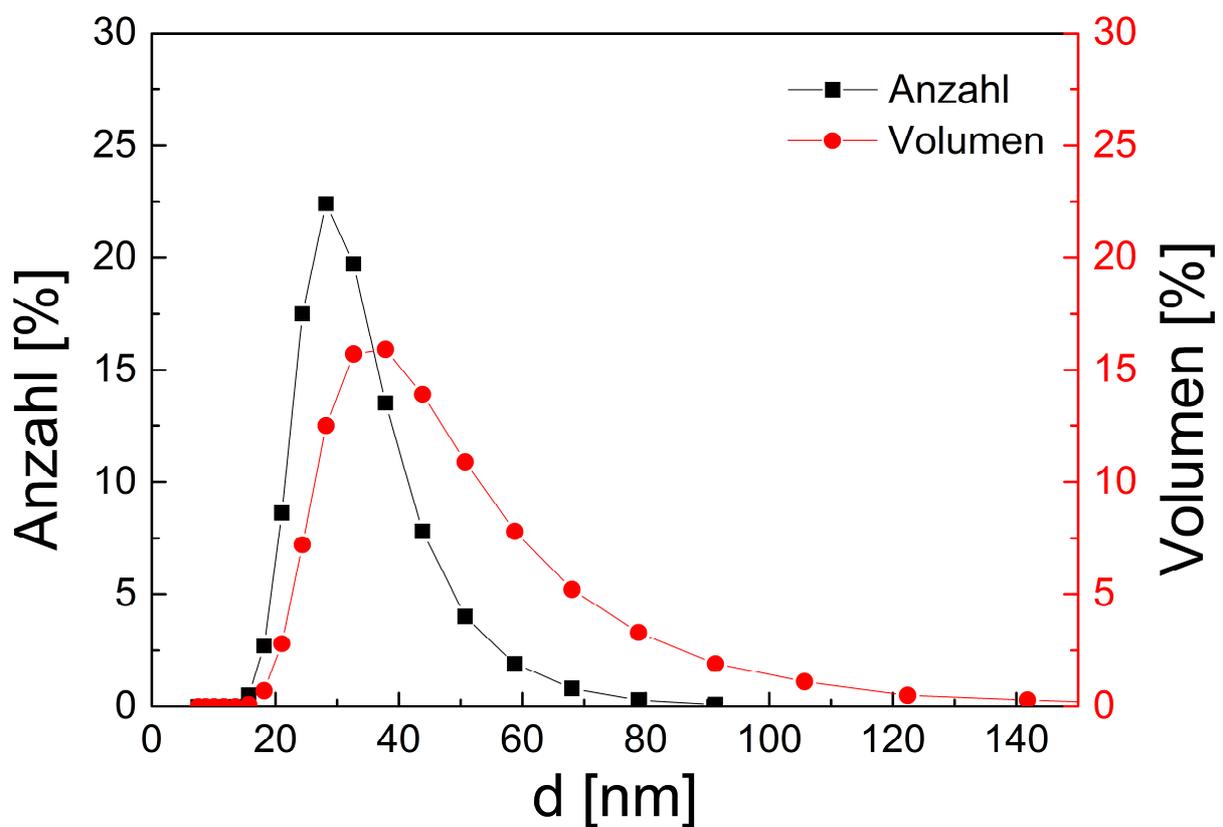


Abbildung 25: Darstellung der Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen der Polymerdispersion mit 3.00 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Butylacrylat und 0.750 m% in Bezug auf die gesamte Menge Monomer an Methylmethacrylat in den zu Beginn des PTFE-Rohres hinzugeförderten Komponenten.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $2.54 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $1.15 \cdot 10^6$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 4.52 bestimmt.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurden ein Umsatz des Monomers Butylacrylat von über 99% und ein Umsatz des Monomers Methylmethacrylat von nahezu 100% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil der Polymerdispersion von 17.79% bestimmt.

In einer weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden die Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat in einem Massenverhältnis von 5 zu 1 in den zu Beginn des PTFE-Rohres hinzugeförderten Komponenten eingesetzt. Diese wurde mit einer gesamten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Temperatur des Temperiermediums von 74 °C und einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt.

In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden 12.5 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Butylacrylat und 2.50 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Methylmethacrylat mit Teilen der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator Natriumdodecylsulfat und Puffer Natriumhydrogencarbonat kontinuierlich emulgiert. Der Emulgator und der Puffer wurden hier jeweils in einem Anteil von 0.72 in Bezug auf die gesamte Menge des Emulgators eingesetzt. Dies wurde im Anschluss auf eine Temperatur von 76 °C kontinuierlich vortemperiert. Die Initiatorlösung wurde dieser kontinuierlich hinzugefördert und zusammen mit dieser in das PTFE-Rohr gefördert. Der restliche Anteil der Monomere wurde zusammen mit jeweils 0.28 Anteilen des Emulgators und Puffers und Teilen der wässrigen Phase kontinuierlich emulgiert und im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert. Die Angaben der Anteile des Emulgators und Puffers addieren sich zu 1, was der gesamten Menge entspricht.

Am Beginn und am Ende des PTFE-Rohres wurden die Temperaturen gemessen. Am Beginn des PTFE-Rohres wurde eine mittlere Temperatur von 74.5 °C und an dessen Ende von 76.1 °C gemessen.

Die verwendete Rezeptur ist mit den Massenströmen und den Einwaagen der Substanzen in der Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36: Darstellung der Massenströme 1 bis 5 und der Einwaagen der verwendeten Rezeptur.

	Substanz	Massenstrom [g/mim]	Einwaagen [m%/Gesamtmasse]	Einwaage [m%/Monomer]
1	Wasser	23.8	49.2	300
1	Natriumdodecylsulfat		0.944	5.76
1	Natriumhydrogen- carbonat		0.0944	0.576
2	Wasser	4.00	8.20	50.0
2	Natriumperoxodisulfat		0.213	1.30
3	Butylacrylat	1.19	2.05	12.5
3	Methylmethacrylat		0.410	2.50
4	Butylacrylat	6.63	6.15	37.5
4	Methylmethacrylat		7.79	47.5
5	Wasser	11.9	24.6	150
5	Natriumdodecylsulfat		0.367	2.24
5	Natriumhydrogen- carbonat		0.0367	0.224

In der Tabelle 36 sind die Einwaagen in Bezug auf die Gesamtmasse und in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere angegeben.

Die Polymerdispersion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung, der Gelpermeationschromatographie, der Gaschromatographie und der Mikrowellengravimetrie charakterisiert. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average und der Polydispersitätsindex bestimmt. Mit der Gelpermeationschromatographie wurden die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen sowie die Dispersität der Molmassen

bestimmt. Aus den Messungen mit dem Gaschromatographen wurde der Umsatz der Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat bestimmt.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde ein Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 39 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 51 nm, ein Z-Average von 63 nm und ein Polydispersitätsindex von 0.129 bestimmt.

Mit der Gelpermeationschromatographie wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $2.27 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $9.61 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 4.24 bestimmt.

Aus den Messungen mit den Gaschromatographen wurden ein Umsatz des Monomers Butylacrylat von 99% und ein Umsatz des Monomers Methylmethacrylat von fast 100% bestimmt.

Mit der Mikrowellengravimetrie wurde ein Feststoffanteil von 17.81% bestimmt.

6. Diskussion

Die Polymerpartikel wurden mit unterschiedlichen Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt. Zur Herstellung von Polymernanopartikel durch Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren wurden die Temperatur und der verwendete Emulgator verändert.

Für die Emulsionspolymerisation wurde der Emulgator anionischer Emulgator 1 in einer Menge von 3 m% in Bezug auf die Menge der Monomere und der Initiator Ammoniumperoxodisulfat in einer Menge von 1.64 m% in Bezug auf die Menge der Monomere verwendet. Die Temperatur wurde hierbei von 70 °C auf 80 °C und 90 °C erhöht, wobei hierdurch der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel verkleinert werden sollte. Mit Erhöhung der Temperatur auf 90 °C konnten die Partikelgröße nach mittlerer Anzahl auf 32 nm, die Partikelgrößen nach mittlerem Volumen auf 38 nm und der Z-Average auf 44 nm reduziert werden. Bei diesen Polymerpartikeln wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $2.00 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $5.99 \cdot 10^4$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.99 bestimmt. Die hier verwendete Rezeptur wurde im weiteren Verlauf als Basis für die Untersuchung der Emulgatorstruktur auf die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure verwendet. Diese Emulsionspolymerisation wurde bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt.

Bei der hierfür verwendeten Rezeptur wurde der Emulgator anionischer Emulgator 1 jeweils gegen Natriumdodecylsulfat, Cetylalkohol, Natriumstearat und Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz ersetzt. Ein Hauptaugenmerk wurde hierbei auf den Einfluss auf die Partikelgröße der Polymerpartikel gerichtet. Hierbei wurden jedoch auch die entsprechenden zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen und die Feststoffanteile untereinander verglichen. Die Stoffmenge des verwendeten Emulgators wurde bei allen Untersuchungen konstant belassen. Die bestimmten Partikeldurchmesser dieser Emulsionspolymerisation wurden bereits in den hierüberstehenden Absatz diskutiert. In dieser Emulsionspolymerisation wurde zunächst der Emulgator anionischer Emulgator 1 durch ein Alkohol, Cetylalkohol ersetzt. Hierdurch wurde der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel deutlich vergrößert. Hier konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 133 nm, ein Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 154 nm und ein Z-Average von 152 nm erhalten werden. Des Weiteren wurde diese Emulsionspolymerisation mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator durchgeführt. Hierdurch konnte der Partikeldurchmesser

erheblich reduziert werden. In der Emulsionspolymerisation mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 28 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 39 nm erhalten. Mit dem Wechsel des Emulgators zu Natriumstearat wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 188 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 214 nm und ein Z-Average von 205 nm erhalten. Wird Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz als Emulgator verwendet, so wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 85 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 99 nm und ein Z-Average von 105 nm erhalten. So konnte durch Ersetzung des Emulgators anionischer Emulgator 1 gegen Natriumdodecylsulfat der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel weiter reduziert werden. Bei diesen Polymerpartikeln wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $3.38 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $9.41 \cdot 10^4$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 2.78 erhalten.

Weitere Polymerpartikel wurden in einer Emulsionspolymerisation nach dem Semibatch-Verfahren hergestellt. Hierfür wurden die Monomere den weiteren Komponenten hinzudosiert. Durchgeführt wurde diese Emulsionspolymerisation als Copolymerisation mit der Monomeren Butylacrylat und Methylmethacrylat. Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchung war in der Herstellung von Polymernanopartikeln und der Reduzierung des Partikeldurchmessers der Polymerpartikel. Die Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat wurden in einem Bereich von 10 mol% bis 90 mol% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verändert, wobei die Gesamtstoffmenge 3 mol% in Bezug auf die Menge der wässrigen Phase betrug. Der Emulgator Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz wurde in einem Bereich von 0.2 mol% bis 3 mol% mit einem Inkrement von 0.2 mol% in Bezug auf die wässrige Phase variiert. Der Anteil des Initiators Ammoniumperoxodisulfat wurde in einem Bereich von 0.2 mol% bis 0.8 mol% mit einem Inkrement von 0.1 mol% in Bezug auf die wässrige Phase verändert. Die Monomere wurden über einen Zeitraum von 30 min bis 150 min dosiert. Hier wurde ein Inkrement für die Dosierzeit von 30 min gewählt. Alle Emulsionspolymerisationen nach dem Semibatch-Verfahren wurden bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Für die Durchführung wurde zunächst ein zusammengesetzter Plan, bestehend aus einem vollen 2-Niveau-faktoriellen Plan, 2 hoch 4, 2 Blöcken und einem trivialen Plan verwendet.

Mit diesem Versuchsplan konnten Polymerpartikel mit sehr kleinen Partikeldurchmessern erhalten werden. Die Polymerpartikel mit den kleinsten Partikeldurchmesser konnten mit einer Dosierzeit von 30 min, einem Anteil des Monomers Methylmethacrylat an der gesamten Stoffmenge der Monomere von 90 mol%, 3 mol% in Bezug auf die wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.2 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat erhalten werden. Diese Polymernanopartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 11 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 18 nm und ein Z-Average von 38 nm. Durch Erhöhung der Dosierzeit auf 150 min konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 18 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 23 nm und ein Z-Average von 29 nm erhalten werden. Mit einer Dosierzeit von 150 min, einem Anteil des Monomers Methylmethacrylat von 90 mol% an der gesamten Stoffmenge der Monomere, 3 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase an Ammoniumperoxodisulfat wurden Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 24 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 28 nm und ein Z-Average von 32 nm erhalten. Mit Verkürzung der Dosierzeit auf 30 min wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 24 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 28 nm und ein Z-Average von 34 nm erhalten. Durch die mit diesem Versuchsplan entwickelten Rezepturen konnten einige Polymernanopartikel mit kleinem Partikeldurchmesser hergestellt werden. Jedoch weisen diese teilweise eine noch breitere Partikelgrößenverteilung auf. Zudem wurde nur bei der maximalen Stoffmenge des Emulgators Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz von 3 mol% in Bezug auf die wässrige Phase Polymernanopartikel mit kleinem Partikeldurchmesser erhalten. Wird die Stoffmenge auf das Minimum von 0.2 mol% in Bezug auf die wässrige Phase reduziert, so werden Polymernanopartikel mit einem deutlich größeren Partikeldurchmesser erhalten. In einem weiteren Versuchsplan, einem Ecken-Zentroid-Plan linear mit Interaktionen, D-optimiert, wurde der Anteil des Emulgators reduziert werden. Es sollten jedoch nicht die Polymernanopartikel im erheblichen Maße vergrößert werden. Mit der minimalen Stoffmenge des Initiators Ammoniumperoxodisulfat von 0.2 mol% in Bezug auf die wässrige Phase und mit der maximalen Stoffmenge von 0.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase wurden Polymernanopartikel mit einem kleinen Partikeldurchmesser erhalten. Neben der Reduzierung der Stoffmenge des Emulgators wurde auch die Stoffmenge des Initiators angepasst.

In diesem Versuchsplan wurden die Ergebnisse der bereits in den vorherigen Versuchsplan durchgeführten Emulsionspolymerisationen übernommen und nur durch drei weitere ergänzt. Diese wurden mit einem Anteil des Monomers Methylmethacrylat und einem Anteil des Monomers Butylacrylat an der gesamten Stoffmenge der Monomere von jeweils 50 mol% durchgeführt. Mit einem Anteil von 3 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz und 0.8 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase an Ammoniumperoxodisulfat wurden mit einer Dosierzeit von 150 min Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 19 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 23 nm und ein Z-Average von 29 nm erhalten. Auf Grundlage der Ergebnisse dieses Versuchsplanes konnte die Stoffmenge des Emulgators auf 2.8 mol% in Bezug auf die wässrige Phase reduziert werden. In der entwickelten Rezeptur wurden 90 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der Monomere an Methylmethacrylat und 10 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der Monomere an Butylacrylat eingesetzt. Diese werden über einen Dosierzeitraum von 150 min den weiteren Komponenten hinzugefördert. Die Stoffmenge des Initiators wurde in diesem Abschnitt noch nicht optimiert. Die Stoffmenge des Initiators wurde in einem weiteren Versuchsplan, einen vollen 3-Niveau-faktoriellen Plan, reduziert. Hierzu wurden 3 Rezepturen mit 0.2 mol%, 0.5 mol% und 0.8 mol% in Bezug auf die Stoffmenge der wässrigen Phase des Initiators durchgeführt. Hiermit konnte der Anteil des Initiators auf ein Optimum von 0.4 mol% in Bezug auf die wässrige Phase bei Einhaltung des Inkrements von 0.1 mol% und auf ein globales Optimum von 0.426 mol% in Bezug auf die wässrige Phase bei nicht Berücksichtigung des Inkrements reduziert werden. In der hieraus entwickelten Rezeptur wurde der Anteil des Initiators auf 0.4 mol% in Bezug auf die wässrige Phase festgelegt. Hiermit wurden Polymernanopartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 21 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 25 nm und ein Z-Average von 30 nm erhalten.

Weitere Polymerpartikel wurden in einer kontinuierlichen Emulsionspolymerisation hergestellt. Diese Emulsionspolymerisation wurde mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure sowie Butylacrylat und Methylmethacrylat durchgeführt. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde zunächst mit nur 3 Massenströmen durchgeführt. Hier wurden die Monomere als ein Massenstrom gefördert und mit einem Großteil der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator, welche als separater Massenstrom gefördert wurde, kontinuierlich emulgiert. In diesem Massenstrom sind der Emulgator und der Puffer gelöst. Diese Emulsion wurde im Anschluss kontinuierlich vortemperiert, so dass eine Aufheizzeit in

dem PTFE-Rohr entfällt. Der Initiator wurde als Lösung in einem geringen Anteil der wässrigen Phase als separater Massenstrom gefördert. Die Initiatorlösung wurde der Emulsion hinzugefördert und zusammen mit dieser in das PTFE-Rohr gefördert.

Im ersten Abschnitt wurde der Einfluss der Menge des Initiators auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation untersucht. Hierzu wurde die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit 0.3 m%, 0.8 m%, 1.3 m% und 1.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumperoxodisulfat durchgeführt. Diese kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden mit den Monomeren Styrol und Acrylsäure, den Emulgator Natriumdodecylsulfat und den Puffer Natriumhydrogencarbonat durchgeführt. Das Monomer Styrol wurde in einem Anteil von 93 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verwendet. Die Acrylsäure wurde in einem Anteil von 7 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verwendet. Diese kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden mit einer Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die Menge der Monomere und einer Menge des Puffers von 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. Durch Erhöhung der Menge des Initiators konnte der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel reduziert werden. Zudem wurde mit Erhöhung der Menge des Initiators bei der gewählten Verweilzeit von 20 min eine Erhöhung des Umsatzes beobachtet. Mit einer Menge des Initiators von 0.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 34 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 41 nm und ein Z-Average von 47 nm erhalten werden. Die Polymerpartikel konnten mit Erhöhung der Menge des Initiators auf 0.8 m% deutlich reduziert werden, so dass hier Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 44 nm erhalten wurden. Mit weiterer Erhöhung der Menge des Initiators auf 1.3 m% konnte der Partikeldurchmesser weiter reduziert werden. Diese Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 29 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 36 nm und ein Z-Average von 43 nm. Eine weitere Erhöhung der Menge des Initiators führte zu keiner weiteren Reduzierung der Partikelgröße der Polymerpartikel.

Im Weiteren wurde der Einfluss der Menge des Emulgators auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation untersucht. Hierzu wurde die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit einer Menge des Emulgators von 6 m%, 8 m% und 12 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. Diese kontinuierlichen

Emulsionspolymerisationen wurden mit einer Menge des Puffers Natriumhydrogencarbonat von 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Natriumperoxodisulfat durchgeführt. Ausgehend von einer Rezeptur mit 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere des Emulgators Natriumdodecylsulfat wurde zunächst die Menge des Emulgators auf 6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere reduziert. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere des Emulgators und 0.8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere des Initiators Natriumperoxodisulfat wurde bereits durchgeführt und deren Ergebnisse übernommen. Wurde die Menge des Emulgators auf 6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere gesenkt, so wurden hiermit Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 39 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 46 nm und ein Z-Average von 52 nm erhalten. Durch Erhöhung der Menge des Emulgators auf 12 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurde der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel verkleinert. Hierdurch konnten die Polymerpartikel auf einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 37 nm und ein Z-Average von 42 nm verkleinert werden. Im Gegensatz hierzu wurden mit einer Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 44 nm erhalten, so dass eine Erhöhung der Menge des Emulgators auf 12 m% keine signifikante Verkleinerung der Polymerpartikel zur Folge hat. Bei diesen Polymerpartikeln wurde eine zahlenmittlere Molmasse von $2.25 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $4.67 \cdot 10^5$ g/mol bestimmt. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde 2 weitere Rezepturen entwickelt. Zum Einem wurde bei einer Menge des Emulgators von 6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere die Menge des Initiators auf 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere erhöht. Zudem wurde die Verweilzeit auf 30 min verlängert. Mit diesen Maßnahmen sollte der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel verkleinert werden und der Umsatz weiter erhöht werden, so dass ein fast vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Hiermit wurde der Umsatz des Monomers Styrol auf 93% erhöht. Die erhaltenen Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 34 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 40 nm und ein Z-Average von 45 nm. In einer weiteren Rezeptur wurde die Temperatur des Temperiermediums in Verhältnis zu dem vorherigen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen auf 80 °C erhöht. Diese

kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde mit einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt, was der der vorherigen entspricht. Diese wurde mit einer Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. Hierdurch konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 29 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 35 nm und ein Z-Average von 41 nm erhalten werden. Diese entsprechen in den Weitestgehenden den mit einer Verweilzeit von 20 min und bei einer Temperatur des Temperiermediums von 70 °C erhaltenen Polymerpartikeln. Es konnte jedoch der Umsatz des Monomers Styrol auf über 99% erhöht werden.

In einer weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden die Komponenten in 5 einzelnen Massenströmen gefördert. In den vorherigen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden die einzelnen Komponenten in 3 Massenströmen, dem Monomermassenstrom, der wässrigen Phase mit dem hierin gelösten Emulgator und Puffer und der Initiatorlösung, gefördert. In diesen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurde nur ein geringer Anteil der Monomere als ein Massenstrom zusammen mit einem Anteil der wässrigen Phase und den hierin gelösten Emulgator und Puffer emulgiert und anschließend kontinuierlich vortempiert. Hierzu wurde im Anschluss die Initiatorlösung als einzelner Massenstrom hinzugefördert und mit dieser zusammen in das PTFE-Rohr gefördert. Der überwiegende Anteil der Monomere wurde als separater Massenstrom gefördert. Ein Anteil der wässrigen Phase mit den hierin gelösten Emulgator und Puffer wurde als einzelner Massenstrom gefördert. Diese beiden Massenströme wurden kontinuierlich zusammen emulgiert und im Verlauf des PTFE-Rohres an einer Stelle diesem hinzugefördert. Zu Erst wurden hier die mit zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Monomere verändert. Hier wurden zunächst Styrol und Acrylsäure und in einer weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisation nur Styrol eingesetzt. Diese wurden mit einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt. Zunächst wurden 9.30 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 7.00 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt. Die gesamte Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat und die gesamte Menge des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurden so aufgeteilt, dass jeweils 0.70 Anteile in der zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten und jeweils 0.30 Anteile in die im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten mit gefördert wurden. Hiermit konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach

mittlerer Anzahl von 32 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 39 nm und ein Z-Average von 46 nm erhalten wurden. Diese hier erhaltenen Polymerpartikel haben allerdings eine zahlenmittlere Molmasse von $6.78 \cdot 10^4$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $4.86 \cdot 10^5$ g/mol, was einer Dispersität der Molmassen von 7.18 entspricht.

Hiernach wurde eine kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit 18.6 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten durchgeführt, so dass die gesamte Menge der Acrylsäure mit den restlichen Anteil des Styrols erst im Verlauf des PTFE-Rohres diesem mit hinzugefördert wurde. Hiermit wurden jedoch Polymerpartikel mit einem größeren Partikeldurchmesser erhalten. Diese Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 39 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 43 nm und ein Z-Average von 49 nm. Diese Polymerpartikel haben eine zahlenmittlere Molmasse von $1.43 \cdot 10^5$ g/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse von $6.28 \cdot 10^5$ g/mol mit einer Dispersität der Molmassen von 4.38. In beiden kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen konnte ein Umsatz des Monomers Styrol von 95% erreicht werden.

In den folgenden kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurde nur Styrol mit Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten eingesetzt. Diese wurden in einem Massenverhältnis von 4 zu 1 und 5 zu 1 variiert, so dass entweder 4 Massenanteile Styrol und 1 Massenanteil Acrylsäure oder 5 Massenanteile Styrol und 1 Massenanteil Acrylsäure eingesetzt wurden. Der Anteil der in den zu Beginn des PTFE-Rohres geförderten Komponenten wurde schrittweise erniedrigt. Es sollte vor allem der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel verkleinert werden. Zunächst wird auf die kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen mit einem Massenverhältnis von 4 zu 1 eingegangen. Diese kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden mit einer Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. In der ersten Rezeptur wurden in den zu Beginn des PTFE-Rohres eingesetzten Komponenten 3.72 m% in Bezug auf die gesamte Menge an Styrol und 0.930 m% in Bezug auf die gesamte Menge an Acrylsäure eingesetzt. Der Anteil des Emulgators Natriumdodecylsulfat und der Anteil des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurden im Gegensatz zu den vorherigen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen von jeweils 0.70 Anteilen auf jeweils 0.72 Anteile in den zu Beginn des PTFE-Rohres geförderten Komponenten erhöht. Dem entsprechend wurde der Anteil des Emulgators und Puffers von jeweils 0.30 Anteilen auf jeweils 0.28 Anteile in den

im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten gesenkt. Des Weiteren wurde diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation bei einer Temperatur des Temperiermediums von 76 °C durchgeführt. Hierdurch konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 33 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 39 nm und ein Z-Average von 44 nm erhalten werden. Hier konnte ein Umsatz des Monomers Styrol von 93% erreicht werden.

Der Anteil der Monomere Styrol und Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten wurde in weiteren Verlauf weiter reduziert. Hiermit sollte der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel weiter reduziert werden. Der Anteil des Monomers Styrol wurde auf 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und der Anteil der Acrylsäure auf 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere reduziert. Des Weiteren wurde die Temperatur des Temperiermediums auf 80 °C erhöht. Der Anteil des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurde in den zu Beginn mit in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten weiter auf jeweils 0.73 Anteile erhöht. Dem entsprechend wurde der Anteil des Emulgators und Puffers der im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten auf jeweils 0.27 Anteile gesenkt. Hierdurch konnte der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl auf 25 nm, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen auf 32 nm und der Z-Average auf 40 nm reduziert werden. Zudem konnte der Umsatz des Monomers Styrol weiter auf 98% erhöht werden. Zur weiteren Verkleinerung der Polymerpartikel wurde die Temperatur des Temperiermediums weiter auf 83 °C erhöht. Die gesamte Menge des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurde in Gegensatz zur vorherigen Rezeptur weiter erhöht. Dieses führte jedoch zu keiner weiteren Verkleinerung der Polymerpartikel. Hiermit wurden Polymerpartikel mit einem deutlich größeren Partikeldurchmesser erhalten. Diese Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 38 nm und ein Z-Average von 45 nm.

Um den Partikeldurchmesser der Polymerpartikel weiter zu verkleinern wurde der Anteil der Monomere in den zu Beginn mit in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten weiter verringert. Hier wurde in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten der Anteil des Monomers Styrol auf 1.86 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verringert. Der Anteil der Acrylsäure wurde auf 0.465 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verringert. Der Anteil des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat in den zu Beginn des PTFE-Rohres geförderten Komponenten

wurde unverändert auf jeweils 0.73 Anteile belassen. In den im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres in diesen geförderten Komponenten beträgt der Anteil des Emulgators und des Puffers jeweils 0.27 Anteile. Diese kontinuierliche Emulsionspolymerisation wurde analog dem vorherigen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen mit einer gesamten Menge des Emulgators von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere durchgeführt. Durch Reduzierung der eingesetzten Menge der Monomere in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten konnte der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel nicht weiter verringert werden. Die erhaltenen Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 30 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 36 nm und ein Z-Average von 42 nm. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 97% erreicht.

Durch Verringerung des Anteil der Monomere in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten konnte der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl auf 25 nm, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen auf 32 nm und der Z-Average auf 40 nm verkleinert werden. Zur Herstellung dieser Polymerpartikel wurde in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.721 m% in Bezug auf gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt. Eine weitere Verringerung des Anteils des Styrols und der Acrylsäure führte zu keiner weiteren Verkleinerung der Polymerpartikel. Eine Erhöhung der Temperatur des Temperiermediums und eine Erhöhung der Menge des Puffers Natriumhydrogencarbonat führten zu keiner weiteren Verkleinerung der Polymerpartikel, so dass bei einem Massenverhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure von 4 zu 1 mit einem Anteil des Styrols in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten von 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einem Anteil der Acrylsäure von 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere die Polymerpartikel mit den kleinsten Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, den Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen und dem kleinsten Z-Average erhalten wurden. Mit einem Umsatz des Monomers Styrol von 98% konnte hier auch ein fast vollständiger Umsatz erreicht werden. Bei dieser Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie ein Feststoffanteil von 13.43% gemessen. Dieser Feststoffanteil entspricht nicht der Erwartung. Wird vorausgesetzt, dass der Feststoffanteil sich aus der Summe der Menge des Emulgators von 1.311% an der Gesamtmasse und der Menge der Monomere Styrol und Acrylsäure von 16.42% an der

Gesamtmasse zusammensetzt, so ist ein Feststoffanteil von 17.73% zu erwarten. So ist der bestimmte Feststoffanteil von 13.43% um 4.30% niedriger als der unter dieser Voraussetzung zu erwartende Feststoffanteil.

In dem PTFE-Rohr wurde nach mehr als 3 Verweilzeiten ein Polymerbelag an der Innenseite des PTFE-Rohres festgestellt, was zu Erniedrigung des Feststoffanteiles führt.

Im weiteren Verlauf wird auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit einem Massenverhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure von 5 zu 1 in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten eingegangen. In diesen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurde ein etwas höherer Anteil des Monomers Styrol in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten eingesetzt als in den kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen mit einem Massenverhältnis von Styrol und Acrylsäure von 4 zu 1.

Als Emulgatoren wurden hier Natriumdodecylsulfat und anionischer Emulgator 2 verwendet, wobei der Emulgator Natriumdodecylsulfat in Kombination mit dem Puffer Natriumhydrogencarbonat verwendet wurde. In den kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen mit Verwendung des Emulgators Natriumdodecylsulfat und des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurde zunächst mit einer Menge der Monomers Styrol in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten von 7.44 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge der Acrylsäure von 1.49 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten begonnen. Hiermit konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 38 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 45 nm und ein Z-Average von 52 nm erhalten werden. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde ein Umsatz des Monomers Styrol von 88% erreicht, wobei hier die Temperatur des Temperiermediums nur bei 66 °C liegt. Um den Partikeldurchmesser der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit einem Massenverhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten von 5 zu 1 weiter zu reduzieren und den Umsatz zu vervollständigen wurde die Temperatur des Temperiermediums auf 79 °C erhöht. Des Weiteren wurde die Menge der Monomere der zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Monomere Styrol und Acrylsäure verringert und der Anteil des Emulgators Natriumdodecylsulfat und Puffers Natriumhydrogencarbonat in den zu Beginn mit in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten von jeweils 0.70 Anteile auf jeweils

0.73 Anteile erhöht. Dem entsprechend wurde der Anteil des Emulgators und Puffers auf jeweils 0.27 Anteile reduziert. Die Menge des Monomers Styrol in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten wurde auf eine Menge von 2.51 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verringert. Die Menge der Acrylsäure wurde entsprechend auf einer Menge von 0.502 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verringert, so dass die Monomere Styrol und Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten in einem Massenverhältnis von 5 zu 1 vorliegen. Hierdurch konnten die Polymerpartikel verkleinert werden, so dass hier Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 31 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 37 nm und ein Z-Average von 43 nm erhalten wurden. Der Umsatz des Monomers Styrol konnte hier auf 97% erhöht werden. Bei dieser Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie ein Feststoffanteil von 9.68% bestimmt. Wird angenommen, dass sich der zu erwartende Feststoffanteil aus der Gesamtmasse der Monomere Styrol und Acrylsäure von 16.36% und der gesamten Menge des Emulgators von 1.311% in Bezug auf die Gesamtmasse zusammensetzt, ergibt sich ein zu erwartender Feststoffanteil von 17.67%. Der bestimmte Feststoffanteil von 9.68% weicht damit erheblich von dem zu erwartenden Wert ab.

In einer weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde der Emulgator Natriumdodecylsulfat gegen den Emulgator anionischer Emulgator 2 ersetzt. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden 15 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere des Emulgators anionischer Emulgator 2 und 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere des Initiators Natriumperoxodisulfat verwendet. Die Lösung des Emulgators wurde so aufgeteilt, dass 0.55 Anteile in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten eingesetzt wurden und 0.45 Anteile in den im Verlauf an einer Stelle des PTFE-Rohres geförderten Komponenten eingesetzt wurden. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten 2.98 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.595 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure eingesetzt. Mit dieser bei einer Temperatur des Temperiermediums von 76 °C durchgeführten kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 35 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 63 nm und ein Z-Average von 60 nm erhalten. Es wurde ein Umsatz

des Monomers Styrol von 95% erhalten. Die erhaltene Polymerdispersion hat einen Feststoffanteil von 12.47%.

In den weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden die Monomere Styrol und Acrylsäure gegen die Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat ersetzt. Diese Monomere wurden in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten in einem Massenverhältnis von 4 zu 1 und 5 zu 1 eingesetzt. Verwendet wurde in diesen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen der Emulgator Natriumdodecylsulfat und der Puffer Natriumhydrogencarbonat. In Bezug auf die gesamte Menge der Monomere wurden 8 m% des Emulgators eingesetzt. Als Initiator wurden 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere verwendet.

Durchgeführt wurde zunächst die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit einem Massenverhältnis der Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat von 4 zu 1 bei einer Verweilzeit von 30 min und einer Temperatur des Temperiermediums von 75 °C. In den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten wurden 3.00 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Butylacrylat und 0.750 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Methylmethacrylat eingesetzt. Die gesamte Menge des Emulgators und des Puffers wurden so aufgeteilt, dass jeweils 0.72 Anteile in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten und jeweils 0.28 Anteile in den im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten eingesetzt wurden. Mit dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 48 nm und ein Z-Average von 58 nm erhalten werden. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde ein Umsatz des Monomers Butylacrylat von 99% und ein Umsatz des Monomers Methylmethacrylat von fast 100% erreicht. Bei dieser Polymerdispersion wurde mit der Mikrowellengravimetrie ein Feststoffanteil von 17.79% bestimmt.

In einer weiteren kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden die Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten in einem Massenverhältnis von 5 zu 1 eingesetzt. In den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten wurden 12.5 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Butylacrylat und 2.50 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Methylmethacrylat eingesetzt. Die gesamte Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat und

des Puffers Natriumhydrogencarbonat wurde so aufgeteilt, dass in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten jeweils 0.72 Anteile und in den im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten jeweils 0.28 Anteile eingesetzt wurden. Mit dieser bei einer Temperatur des Temperiermediums von 76 °C durchgeführten kontinuierlichen Emulsionspolymerisation konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 39 nm, einem Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 51 nm und ein Z-Average von 63 nm erhalten werden. In dieser kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurde ein Umsatz des Monomers Butylacrylat von 99% und ein Umsatz des Monomers Methylmethacrylat von fast 100% erreicht.

In der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Förderung der Komponenten in 5 einzelnen Massenströme konnten die Polymerpartikel mit den kleinsten Partikeldurchmesser bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Styrol und 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Acrylsäure in den zu Beginn mit in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten mit einer gesamten Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat von 8 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere und einer Menge des Initiators Natriumperoxodisulfat von 1.3 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere erhalten werden. Die hiermit erhaltenen Polymerpartikel haben einen Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 25 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 32 nm und ein Z-Average von 40 nm. Durch Veränderung des Massenverhältnisses der Monomere Styrol und Acrylsäure in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten von 4 zu 1 hin zu einem Massenverhältnis der Monomere Styrol und Acrylsäure von 5 zu 1 konnte keine weitere Reduzierung des Partikeldurchmessers erreicht werden. In der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit den Monomeren Butylacrylat und Methylmethacrylat wurden die kleinsten Polymerpartikel bei einem Massenverhältnis der Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat von 4 zu 1 und 2.88 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Butylacrylat und 0.721 m% in Bezug auf die gesamte Menge der Monomere an Methylmethacrylat in den zu Beginn in das PTFE-Rohr geförderten Komponenten erhalten. Hiermit konnten Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl von 32 nm, einen Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen von 48 nm und ein Z-Average von 51 nm erhalten werden. Durch Veränderung des Massenverhältnisses der Monomere Butylacrylat und Methylmethacrylat von 4 zu 1 hin zu 5 zu 1 konnte keine weitere Reduzierung des Partikeldurchmessers erreicht werden.

7. Ausblick

In dieser Arbeit wurde auf die Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren, Semibatch-Verfahren und auf die kontinuierliche Emulsionspolymerisation eingegangen. In diesen Emulsionspolymerisationen wurde auf den Einsatz von Kettenreglern zur Molmassenregulierung verzichtet, dessen Einsatz in diesen Rezepturen möglich ist.

Des Weiteren wurde in den Emulsionspolymerisationen keine Redoxinitiatorsysteme angewendet. Ein Einsatz von Redoxinitiatoren vor allem in der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation würde es ermöglichen die Reaktionstemperatur deutlich herabzusetzen. Zur Herstellung kleiner Polymerpartikel und unter anderem zum Erreichen von einem nahezu vollständigen Umsatz ist in den in dieser Arbeit dargestellten kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen eine hohe Reaktionstemperatur und eine lange Verweilzeit im PTFE-Rohr notwendig. Durch den Einsatz von Redoxinitiatoren kann hier nicht nur die Temperatur herabgesetzt werden, sondern auch bei Redoxinitiatorsystemen mit entsprechend kurzer Inhibierungszeit die Verweilzeit im PTFE-Rohr verkürzt werden.

In der zurzeit verwendeten Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wird die kontinuierlich hergestellte Emulsion vor Beginn des PTFE-Rohres kontinuierlich auf die Temperatur des dem PTFE-Rohr umgebenden Temperiermediums vortemperiert. Hier wäre eine Anhebung dieser Temperatur auf eine gegenüber dem Temperiermedium deutlich höhere Temperatur möglich.

8. Experimenteller Teil

8.1 Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation

Die kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurden in einem PTFE-Rohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einem Außendurchmesser von 12 mm durchgeführt. Dieses PTFE-Rohr hat eine Länge von 18.40 m und befindet sich zusammen mit einem weiteren PTFE-Rohr mit einer Länge von 7.20 m in einem Ballastgefäß. In dieser Arbeit wurde nur das PTFE-Rohr mit einer Länge von 18.40 m für die kontinuierliche Emulsionspolymerisation verwendet. Jeweils am Eingang des PTFE-Rohres und am dessen Ende befindet sich ein Thermoelement zur Temperaturverfolgung. Im Ballastgefäß befindet sich ein *Pt-100* Widerstandsthermometer zur Verfolgung der Temperatur des Temperiermediums. Temperiert wurde das Ballastgefäß über einen Thermostaten. Hiermit wurde zunächst das Vorheizgefäß temperiert und im Anschluss das Ballastgefäß. Die Komponenten der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation wurden so aufgeteilt, dass der Emulgator und der Puffer gelöst in Teilen der wässrigen Phase als kontinuierlicher Massenstrom gefördert wurden. Dieser kontinuierliche Massenstrom wurde mit einer *Gamma 4-1* Membranpumpe der Marke *ProMinent* gefördert. Die Monomere wurden als separater Massenstrom mit einer *Gamma 4B* Membranpumpe der Marke *ProMinent* gefördert. Der Initiator wurde in den restlichen Teil der wässrigen Phase gelöst und mit einer *Gamma 4B 1001* Membranpumpe der Marke *ProMinent* gefördert. Der Massenstrom der geförderten Monomerphase und der geförderten Initiatorlösung wurde über zwei *GB3002* Waagen der Marke *Mettler Toledo* nachverfolgt. Der kontinuierliche Massenstrom wurde über eine Kompaktwaage *GAB6K0.05N* der Marke *Kern & Sohn* nachverfolgt. In jedem Vorratsgefäß wurde die Temperatur mit Thermoelementen nachverfolgt. Der Monomermassenstrom und der kontinuierliche Massenstrom wurden in einem Vormischer mit einem Volumen von 24 mL gefördert. Hierin wurden diese mit einem 2-blättrigen Propellerrührer kontinuierlich emulgiert. Dieser wird über einen Laborrührer *Euro-STD* der Marke *IKA Labortechnik* betrieben. Zur Emulgierung der Monomere in der kontinuierlichen Phase wurde der 2-blättrige Propellerrührer mit einer Drehzahl von 200 rpm betrieben. Diese Emulsion wurde kontinuierlich in einen Vorheizer weitergefördert. Hierin wurde die Emulsion kontinuierlich vortemperiert. Jeweils am Eingang des Vorheizers und an dessen

Ende wurde die Temperatur der Emulsion über zwei *PT-100* Widerstandsthermometer nachverfolgt. Zwischen Vormischer und Vorheizer befindet sich ein T-Stück mit einem Septum zur Probenentnahme. Eine weitere Stelle zur Probenentnahme befindet sich am Ausgang des Vorheizers. Nach dem Vorheizer wurde der Emulsion über eine Mischdüse der Initiatormassenstrom kontinuierlich hinzugeföhrt, mit dieser über 8 statische Mischelemente vermischt und in das PTFE-Rohr geföhrt. Die Anlage mit Förderung der Komponenten in 3 Massenströmen ist in der Abbildung 26 dargestellt.

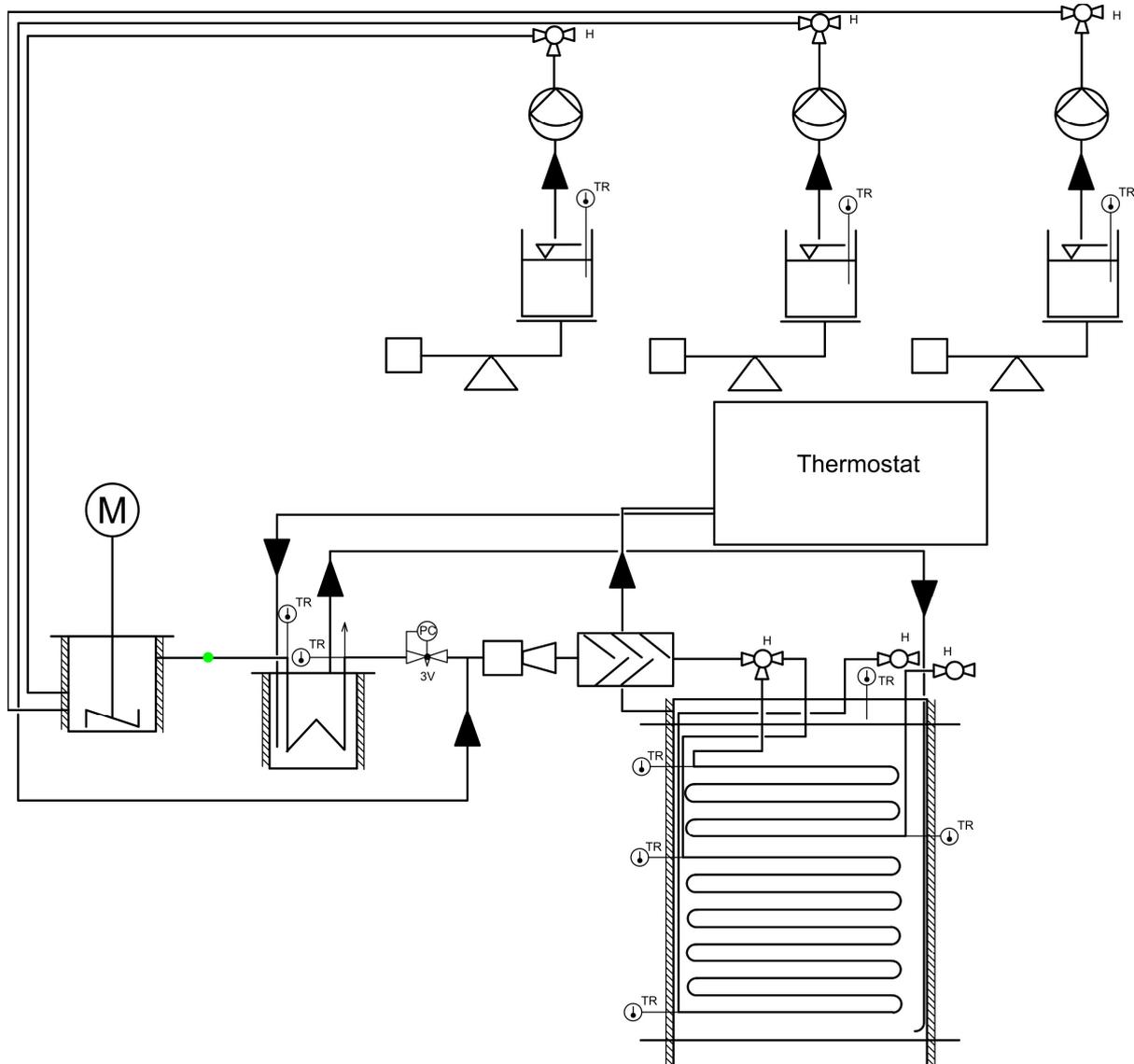


Abbildung 26: Darstellung der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströme.

Die Auslesung der Temperaturen erfolgte über eine NuDAM-Box *ND-6530*, wobei die Thermoelemente an eine NuDAM-Box *ND-6018* und die *Pt-100* Widerstandsthermometer an eine NuDAM-Box *ND-6013* angeschlossen sind, welche wiederum mit der NuDAM-Box *ND-6530* verbunden sind. Die Auslesung und Speicherung der Temperaturen erfolgt über ein erstelltes Messprogramm mit der Software *LabView 2012*. Die Steuerung der Membranpumpen erfolgt manuell. Die Steuerung der Membranpumpen *Gamma 4B* der Marke *ProMinent* des Monomermassenstroms und der Initiatorlösung kann optional über ein erstelltes Steuerungsprogramm mit der Software *LabView 2012* erfolgen. Eine Ansteuerung des Laborrührers *Euro-STD* der Marke *IKA Labortechnik* des Vormischers und des Thermostaten erfolgte nicht, so dass diese manuell gesteuert wurden. Zum Temperieren des Temperiermediums wurde ein Thermostat *F30-C* der Marke *Julabo Labortechnik* mit einer Heizleistung von 2000 W verwendet. Für einen konstanten Rückdruck befindet sich nach dem Vorheizer ein Rückdruckregler mit Monometer zum Messung des Eingangsdruckes der Marke *Swagelok*. Hiermit wurde ein Vordruck von 2 bar eingestellt.

Die Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströme wurde im weiteren Verlauf erweitert, so dass die einzelnen Komponenten in 5 Massenströme gefördert wurden. In dem PTFE-Rohr mit einer Rohrlänge von 18.40 m wurde nach 20% der Rohrlänge, was einer Länge von 3.68 m entspricht, eine Dosierstelle eingebaut. Diese Anlage entspricht der Anlage der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströme, welche jedoch erweitert wurde. Die Membranpumpe des Monomermassenstroms wurde gegen eine Membranpumpe *Gamma 4B 1001* der Marke *ProMinent* mit einer niedrigeren maximalen Förderrate und die Membranpumpe des kontinuierlichen Massenstroms gegen eine Membranpumpe *Gamma 4B* der Marke *ProMinent*, welche in der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströmen zur Förderung des Monomermassenstroms eingesetzt wurde, ausgetauscht. Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 5 Massenströmen wurde so durchgeführt, dass ein geringer Anteil der Monomere zusammen mit einem Teil der wässrigen Phase in den Vormischer kontinuierlich gefördert und dort kontinuierlich emulgiert wurden. In diesem kontinuierlichen Massenstrom sind ein Anteil des Emulgators und ein Anteil des Puffers in einem Teil der wässrigen Phase gelöst. Nach dem Vormischer wird dies kontinuierlich weitergefördert, in den Vorheizer kontinuierlich vortemperiert und im Anschluss zusammen mit dem Initiatormassenstrom zu Beginn in das PTFE-Rohr gefördert.

Der Initiator ist in einem geringen Anteil der gesamten wässrigen Phase gelöst und wird als Initiatormassenstrom gefördert. Der Initiatormassenstrom wurde nach dem Vorheizer den vortemperierten Komponenten über eine Mischdüse hinzugeführt und mit 8 statischen Mischelementen mit diesem vermischt. Der restliche Anteil des Emulgators und der restliche Anteil des Puffers, gelöst in den restlichen Anteil der wässrigen Phase wurden als zweiter kontinuierlicher Massenstrom gefördert. Dieser kontinuierliche Massenstrom wurde mit einer Membranpumpe *Gamma L 1601* der Marke *ProMinent* gefördert. Der restliche Anteil der Monomere wurde als zweiter Monomermassenstrom gefördert. Der Monomermassenstrom wurde mit einer Membranpumpe *Gamma L 1601* der Marke *ProMinent* gefördert. Der zweite kontinuierliche Massenstrom wurde über eine Waage *OL 3100-P* der Marke *Omnilab* nachverfolgt. Der zweite Monomermassenstrom wurde über eine Waage *GB3002* der Marke *Mettler Toledo* nachverfolgt. Die Temperatur der Vorratsgefäße wurde mit Thermoelementen nachverfolgt. Die Steuerung der Membranpumpen erfolgte manuell. Der zweite Monomermassenstrom wurde kontinuierlich mit dem zweiten kontinuierlichen Massenstrom in einem geschlossenen Gefäß mit einem Volumen von 24 mL mittels eines kreuzförmigen Magnetrührstabs emulgiert. Dieser wurde mit einem Magnetrührer *MR 2000* der Marke *Heidolph* mit einer Drehzahl von 1000 rpm gedreht. Diese noch grobe Emulsion wurde kontinuierlich weiter in ein Durchfluss-Beschallungsgefäß *DG 4 G* der Marke *Bandelin electronic* gefördert, wo diese homogenisiert wird. Die hier hineingeförderte Emulsion wurde mittels eines Ultraschall-Homogenisators *Sonopuls HD3200* der Marke *Bandelin electronic* homogenisiert. Der in den Durchfluss-Beschallungsgefäß eingeschraubte Ultraschallwandler *UW 3200* der Marke *Bandelin electronic* ausgestattet mit einem Titanteller *TT 13* wurde mit einer Amplitude von 14% betrieben. Während des Betriebs des Ultraschallwandlers wurde das Durchfluss-Beschallungsgefäß kontinuierlich mit Kühlwasser gekühlt. Hiernach wurde die Emulsion kontinuierlich weitergefördert und im Verlauf an einer Stelle in das PTFE-Rohr gefördert. Nach dem Durchfluss-Beschallungsgefäß befindet sich ein Rückschlagventil mit einem Öffnungsdruck von 25 psi. Hiervor ist ein Manometer zur Messung des Rückdruckes angebracht. Die Auslesung der Temperaturen erfolgte hier auch mit einer NuDAM-Box *ND-6530*, wobei die Thermoelemente an eine NuDAM-Box *ND-6018* und an eine NuDAM-Box *ND-6017* angeschlossen waren. Die *Pt-100* Widerstandsthermometer wurden an eine NuDAM-Box *ND-6013* angeschlossen. Die Auslesung und Speicherung der Temperaturen erfolgte über ein erstelltes Messprogramm mit der Software *LabView 2012*.

Die Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 5 Massenströmen ist in der Abbildung 27 dargestellt.

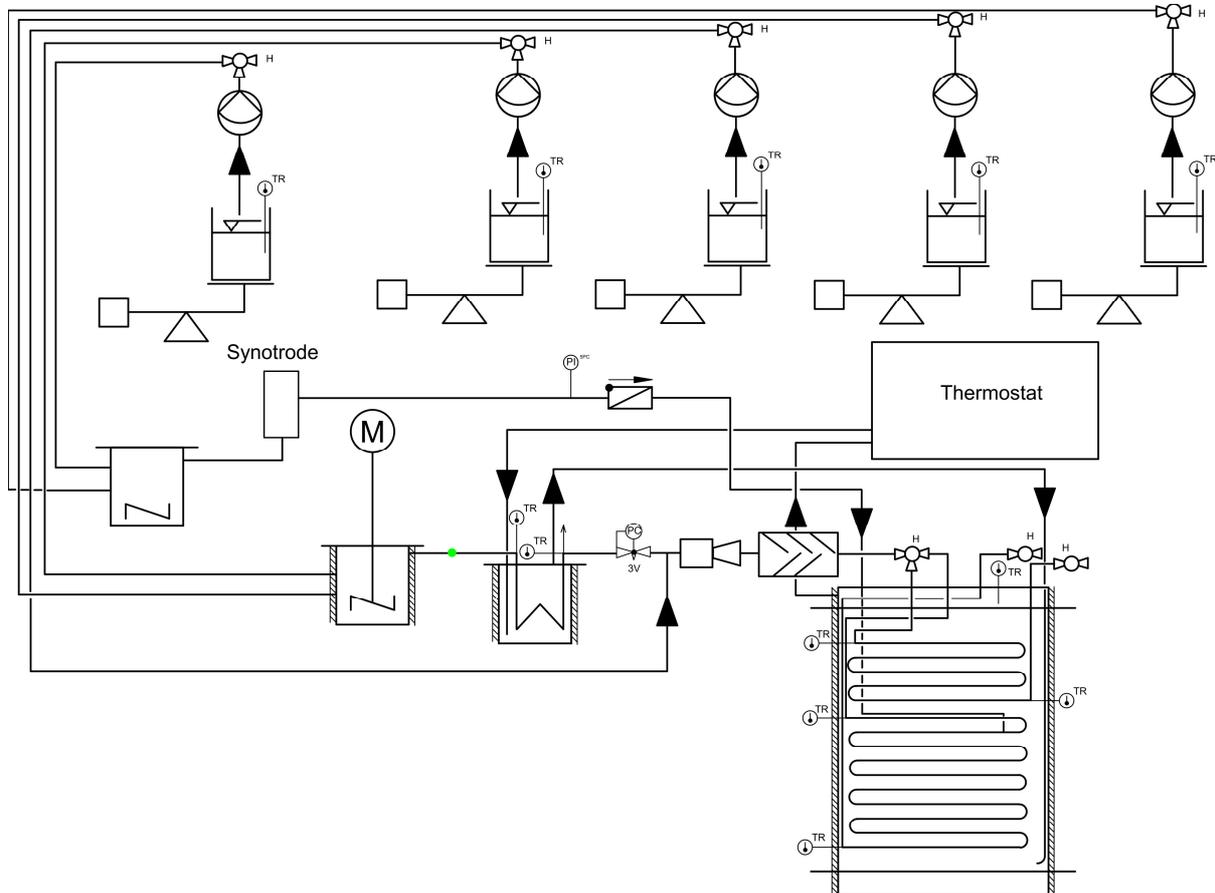


Abbildung 27: Darstellung der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Komponenten in 5 Massenströmen.

Die Probenentnahme erfolgte hier wie in der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströmen zwischen Vormischer und Vorheizer und an dessen Ausgang. In der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströmen und in der erweiterten Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 5 Massenströmen, welche durch Erweiterung der Anlage zur kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit Aufteilung der Komponenten in 3 Massenströme erstellt wurde, wird gegen ein offenes Ende gefördert. Am Ende ist jeweils nur ein 2-Wege-Hahn zur Absperrung angebracht.

8.2 Bestimmung der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel

Der Partikeldurchmesser der Polymerpartikel wurde mit der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Die Bestimmung einiger Partikelgrößen erfolgte mit einer Scheibenzentrifuge. Die dynamische Lichtstreuung wurde mit einem *Zetasizer Nano ZS* der Marke *Malvern Instruments* durchgeführt. Die Messungen mit der Scheibenzentrifuge wurden mit dem *DC24000* der Marke *CPS Instruments* durchgeführt.

Die Partikelpartikel wurden mit der dynamischen Lichtstreuung mit der Non-Invasive Back Scatter-Technologie (NIBS), einer nichtinvasiven Rückstreuung, vermessen. Zum Vermessen der Polymerdispersion wurden von dieser 2 bis 3 Tropfen mit demineralisiertem Wasser verdünnt und in eine Küvette überführt. Jede Probe wurde in 5 einzelnen Messungen zu je 10 Durchläufen vermessen. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde der Partikeldurchmesser nach mittlerer Anzahl, der Partikeldurchmesser nach mittlerem Volumen, der Z-Average, der Polydispersitätsindex und die Partikelgrößenverteilungen nach Anzahl und Volumen bestimmt. Es wurde zudem der Partikeldurchmesser nach mittlerer Intensität gemessen, welcher aber in dieser Arbeit nicht mit aufgeführt wurde. Für die Vermessung der Polymerpartikel aus Styrol und Acrylsäure wurde eine Polystyrol-Latex als Probenmaterial angenommen, für die Polymerpartikel aus Butylacrylat und Methylmethacrylat eine Polybutylacrylat-Latex angenommen. Das Dispersionsmedium ist Wasser. Vermessen wurden die Proben bei einer Temperatur von 25 °C.

Zur Vermessung der Polymerdispersion mit der Scheibenzentrifuge wurde von dieser 2 bis 3 Tropfen mit demineralisiertem Wasser verdünnt, wovon 0.10 mL vermessen wurden. Die Vermessung der Probe erfolgte in einem linearen Dichtegradienten. Der Dichtegradient wurde durch Sucrose-Lösungen unterschiedlicher Konzentration erstellt. Dieser wurde mit 0.40 mL n-Dodecan bedeckt. Die Messung erfolgte bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 20000 rpm. Vor der Messung erfolgte eine Kalibrierung mit Polyvinylchlorid-Dispersion mit Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser von 0.476 µm.

8.3 Bestimmung vom Umsatz der Monomere

Die Umsätze der Monomere wurden aus den Messungen mit dem Gaschromatographen ermittelt. Hierzu wurden von der Polymerdispersion 500 mg genau eingewogen, in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 70 mg Toluol versetzt. Nach der Separation der Schwebstoffe wurde von dieser Lösung ein Anteil in ein 2 mL Vial gefüllt, so dass dieses vollständig bis zur Bördellkante aufgefüllt ist und verschlossen. Dieses wurde in den Gaschromatographen analysiert. Als Detektor wurde ein Flammenionisationsdetektor verwendet.

Am Ende des Gaschromatographen werden in einem Detektor das hinzugegebene Toluol und das noch vorhandene restliche Monomer der Probe detektiert. Aus der eingewogenen Menge des Toluols und den Peakflächen des Toluol und des restlichen Monomers lässt sich die Menge des restlichen Monomers in der eingewogenen Probe ermitteln. Hieraus lässt sich der Umsatz des jeweiligen Monomers berechnen. Als Probe sind hier die im Verlauf der Emulsionspolymerisation gezogenen Proben und die als Endprodukt entstehende Polymerdispersion definiert.

8.4 Bestimmung der Molmassen

Die Bestimmung der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmasse sowie der Dispersität der Molmassen wurde mit der Gelpermeationschromatographie vorgenommen. Für die Vorbereitung der Proben zur Messung wurde eine bestimmte Menge der Polymerdispersion in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit Toluol versetzt. Nach vollständiger Separation aller Schwebstoffe wurde ein Teil der klaren Lösung in ein 2 mL Vial abgefüllt und dieses verschlossen. Die zu untersuchende Probe wurde mit der Gelpermeationschromatographie vermessen. Als Detektor wurden ein RI-Detektor und ein UV-Detektor verwendet. Durch vorherige Kalibrierung wurde unter anderem die Molmassenverteilung mit der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmasse bestimmt.

8.5 Bestimmung des Feststoffanteiles der Polymerdispersionen

Der Feststoffanteil der Polymerdispersion wurde mit einem Mikrowellen-Feuchte-/Feststoffanalysator *Smart System 5* der Marke *CEM* bestimmt. Hierzu wurde eine bestimmte Menge der Polymerdispersion in dem Mikrowellen-Feuchte-/Feststoffanalysator auf dessen Feststoffgehalt hin analysiert.

Zur Bestimmung des Feststoffanteiles wurde eine Methode erstellt, in der die maximale Temperatur auf 110 °C festgelegt wurde. Als Gewichts Differenz wurde ein Wert von 0.1 mg festgelegt, als Zeitdifferenz ein Wert von 10 Sekunden. Der ermittelte Wert entspricht ist der angegebene Feststoffanteil.

9. Literaturliste

- [1] S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems* (IUPAC Recommendations 2011), Pure Appl. Chem., Vol.83, No. 12, 2229-2259, **2011**.
- [2] S. R. Palit, R. S. Konar, *Permanganate-Oxalic Acid as a Redox Initiator in Aqueous Media. Part I. The Initiating Radical and General Features*, J. Polym. Sci., Vol. 57, 609-615, **1962**.
- [3] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J. R. Leiza, *Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates*, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., Vol. 47, 2917-2927, **2009**.
- [4] W. D. Harkins, *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 69, 1428-1444, **1947**.
- [5] W. D. Harkins, *General Theory of Mechanism of Emulsion Polymerization. II*, J. Polym. Sci., Vol. 5, 217-251, **1950**.
- [6] W. D. Harkins, *A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization*, J. Phys. Chem., Vol. 13, No. 9, 381-382, **1945**.
- [7] J. H. Baxendale, M. G. Evans, J. K. Kilham, *Polymerization of Methyl Methacrylate in Aqueous Emulsion*, J. Polym. Sci, Vol. 1, 466-474, **1946**.
- [8] M. L. Corrin, *Kinetic Treatment of Emulsion Polymerization*, J. Polym. Sci., Vol. 2, 257-262, **1947**.
- [9] J. Ugelstad, P. C. Mørk, J. O. Aasen, *Kinetic of Emulsion Polymerization*, J. Polym. Sci.: Part A-1, Vol. 5, 2281-2288, **1967**.
- [10] J. Ugelstad, P. C. Mork, P. Dahl, P. Rangnes, *A Kinetic Investigation of the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride*, J. Polym. Sci. Part C, No.27, 49-68, **1969**.
- [11] N. Friis, L. Nyhagen, *A Kinetic Study of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 17, 2311-2327, **1973**.

-
- [12] W. V. Smith, R. H. Ewart, *Kinetic of Emulsion Polymerization*, J. Chem. Phys., Vol. 16, No.6, 592-599, **1948**.
- [13] N. Sütterlin, H.-J. Kurth, G. Markert, *Ein Beitrag zur Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation von Acrylsäure und Methacrylsäureestern*, Makromol. Chem., 177, 1549-1565, **1976**.
- [14] R. M. Fitch, M. B. Prenosil, *The Mechanism of Particle Formation in Polymer Hydrosols. I. Kinetics of Aqueous Polymerization of Methyl Methacrylate*, J. Polym. Sci. Part C, No.27, 95-118, **1969**.
- [15] R. M. Fitch, C.-h. Tsai, *POLYMER COLLOIDS: PARTICLE FORMATION IN NONMICELLAR SYSTEMS*, Vol.8, 703-710, **1970**.
- [16] C. P. Roe, *Surface Chemistry Aspects of Emulsion Polymerization*, Ind. Eng. Chem., Vol. 60(9), 20-23, **1968**.
- [17] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 66, 1594-1601, **1944**.
- [18] T. Alfrey Jr., G. Goldfinger, *The Mechanism of Copolymerization*, J. Chem. Phys., Vol.12, No.6, 205-209, **1944**.
- [19] T. Alfrey, G. Goldfinger, *Copolymerization of Systems of Three and More Components*, J. Chem. Phys., Vol. 12, 322, **1944**.
- [20] T. Alfrey, G. Goldfinger, *Copolymerization Containing Three Components*, J. Chem. Phys., Vol.14, 115-116, **1946**.
- [21] C. Walling, E. R. Briggs, *Copolymerization. III. Systems Containing More than Two Monomers*, J. Am. Chem. Soc., Vol.67, 1774-1778, **1945**.
- [22] R. D. Fordyce, E. C. Chapin, *Copolymerization. I. The Mechanism of Emulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile*, J. Am. Chem. Soc., Vol.69, 581-583, **1947**.
- [23] R. D. Fordyce, *Copolymerization. III. The Mechanism of Emulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile*, J. Am Chem. Soc., Vol. 69, 1903-1904, **1947**.

-
- [24] R. D. Fordyce, G. E. Ham, *Copolymerization. II. The Mechanism of Emulsion Copolymerization of Styrene and Itaconic Acid*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 69, 695-696, **1947**.
- [25] F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, *Copolymerization. IV. Effects of Temperature and Solvents on Monomer Reactivity Ratios*, J. Am. Chem. Soc., 70(4), 1519-1523, **1948**.
- [26] B. Li, B. W. Brooks, *Semi-batch Processes for Emulsion Polymerisation*, Polymer International, Vol. 29, No. 1, 41-46, **1992**.
- [27] B. Li, B. W. Brooks, *Modeling and Simulation of Semibatch Emulsion Polymerization*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 48, Ausgabe 10, 1811-1823, **1993**.
- [28] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Zur Polymerisation des Methacrylsäureesters*, Makromolekulare Chemie, Vol. 1, 169-198, **1948**.
- [29] P. Fram, G. T. Steward, A. J. Szlachtun, *Emulsion Polymerization by Continuous Feed of Reactants*, Ind. Eng. Chem., Vol. 47, No.10, 1000-1005, **1955**.
- [30] S. Sajjadi, M. Yianneskis, *Semibatch Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with a Neat Monomer Feed*, Polymer Reaction Engineering, Vol. 11, No. 4, 715-736, **2003**.
- [31] J. Šňupárek Jr., F. Krška, *Semicontinuous Emulsion Polymerization of Acrylonitrile, Butyl Acrylate and Styrene*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 21, 2253-2260, **1977**.
- [32] J. Šňupárek Jr., *A Contribution to the Semicontinuous Emulsion Polymerization*, Angew. Makromol. Chem., Vol. 25, 105-112, **1972**.
- [33] S. Sajjadi, *Study of Different Types of Monomer Emulsion Feedings to Semibatch Emulsion Polymerization*, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 82, 2472-2477, **2001**.
- [34] R. A. Wessling, *Kinetics of Continuous Addition Emulsion Polymerization*, Appl. Polym. Sci., Vol. 12, 309-319, **1968**.
- [35] D. A. Paquet Jr., W. H. Ray, *Tubular Reactors for Emulsion Polymerization: I. Experimental Investigation*, AIChE Journal, Vol. 40, No. 1, 73-87, **1994**.
-

-
- [36] D. A. Paquet Jr., W. H. Ray, *Tubular Reactors for Emulsion Polymerization: II. Model Comparisons with Experiments*, *AIChE Journal*, Vol. 40, No.1, 88-96, **1994**.
- [37] W. van Meegen, S. M. Underwood, R. H. Ottewill, N. St. J. Williams, P. N. Pusey, *Particle Diffusion in Concentrated Dispersions*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, Vol. 83, 47-57, **1987**.
- [38] S. R. Aragon, R. Pecora, *Theory of dynamic light scattering from polydisperse systems*, *J. Chem. Phys.*, Vol. 64, No. 6, 2395-2404, **1976**.
- [39] Esin Gulari, Erdogan Gulari, Y. Tsunashima, B. Chu, *Photon correlation spectroscopy of particle distributions*, *J. Chem. Phys.*, 70(8), 3965-3972, **1979**.
- [40] H. M. Fijnaut, C. Pathmamanoharan, E. A. Nieuwenhuis, A. Vrij, *DYNAMIC LIGHT SCATTERING FROM CONCENTRATED COLLOIDAL SYSTEMS*, *Chemical Physics Letters*, Vol. 59, No. 2, 351-355, **1978**.
- [41] U. Kätzel, M. Vorbau, M. Stintz, T. Gottschalk-Gaudig, H. Barthel, *Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems: II Relation between Structure and DLS Results*, *Part. Part. Syst. Charact.*, Vol. 25, 19-30, **2008**.
- [42] H. Holthoff, S. U. Egelhaaf, M. Borkovec, P. Schurtenberger, H. Sticher, *Coagulation Rate Measurements of Colloidal Particles by Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering*, *Langmuir*, Vol. 12, No. 23, 5541-5549, **1996**.
- [43] D. E. Koppel, *Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Methods of Cumulants*, *J. Chem. Phys.*, Vol. 57, No. 11, 4814-4820, **1972**.
- [44] G. Langer, *Zur Sedimentationsanalyse wäßriger Kunststoffdispersionen mit der Scheibenzentrifuge*, *Colloid and Polymer Sci.*, Vol. 257, No. 5, 522-532, **1979**.
- [45] E. M. Verdurmen, J. G. Albers, A. L. German, *Polybutadiene latex particle size analysis utilizing a disk centrifuge*, *Colloid and Polymer Sci.*, Vol. 272, 57-63, **1994**.
- [46] A. Neumann, W. Hoyer, M. W. Wolff, U. Reichl, A. Pfitzner, B. Roth, *New method for density determination of nanoparticles using a CPS disk centrifugeTM*, *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, Vol. 104, 27-31, **2013**.

-
- [47] R. G. Gilbert, M. Hess, A. D. Jenkins, R. G. Jones, P. Kratochvil, R. F. T. Stepto, M. Baron, T. Kitayama, G. Allegra, T. Chang, C. dos Santos, A. Fradet, K. Hatada, J. He, K.-H. Hellwich, R. C. Hiorns, P. Hogde, K. Hiorie, J.-I. Jin, J. Kahovec, P. Kubisa, I. Meisel, W. V. Metanowski, V. Meilie, I. Mita, G. Moad, W. Mormann, C. Ober, S. Penczek, R. P. Rebelo, M. Rinaude, I. Schopov, M. Schubert, F. Schue, V. P. Shibaev, S. Slomkowski, D. Tabak, J.-P. Vairon, M. Vert, J. Vohlidal, E. S. Wilks, W. J. Work, *DISPERSITY IN POLYMER SCIENCE* (IUPAC Recommendations 2009), Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 2, 351-353, **2009**.
- [48] Sigma Aldrich, zu finden unter www.sigma-aldrich.com/germany.html, Stand: **04.03.2016**.
- [49] Merck Millipore, zu finden unter: www.merckmillipore.com, Stand: **08.01.2016**.
- [50] Acros Organics, zu finden unter: www.acros.com, Stand: **13.10.2015**.
- [51] GHS Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), Fisher Scientific UK.
- [52] Applichem, zu finden unter: www.applichem.com/home, Stand: **13.10.2015**.
- [53] Von Arpadis Deutschland GmbH, Sicherheitsdaten von Sigma Aldrich, zu finden unter: www.sigma-aldrich.com/germany.html, Stand: **16.12.2015**.
- [54] GHS Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), VWR.
- [55] Carl Roth, zu finden unter: www.carlroth.com, Stand: **13.10.2015**.
- [56] Fa. Grüssing, zu finden unter: www.gruessing-shop.de, Stand: **14.10.2015**.
- [57] Von Acros Organics, Sicherheitsdaten von Carl Roth, zu finden unter: www.carlroth.com, Stand: **13.10.2015**.
- [58] GHS Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), Fa. Grüssing.
- [59] Alfa Aesar, zu finden unter: www.alfa.com, Stand: **13.10.2015**.
- [60] GHS Sicherheitsdatenblatt (GHS Material Safety Data Sheet), Westfalen AG.
- [61] Sicherheitsdaten von Sigma Aldrich, zu finden unter: www.sigma-aldrich.com/germany.html, Stand: **16.12.2015**.

10. Anhang

a. Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
2,2-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochlorid ^[48]	GHS 02 GHS 07	H242 H302 H317	P280
Aceton ^[49]	GHS 02 GHS 07	EUH066 H225 H319 H336	P201 P240 P305+P351+P338 P403+P233
Acrylsäure ^[50]	GHS 02 GHS 05 GHS 07 GHS 09	H226 H302 H312 H332 H314 H335 H400	P280 P301+P330+P331 P302+P350 P305+P351+P338 P310 P304+P340 P210

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
Ammoniumperoxo- disulfat ^[51]	GHS 03 GHS 07 GHS 08	H272	P221 P280
		H302	P312
		H315	P302+P352
		H317	P304+P340
		H319	P332+P313
		H334	P333+P313
		H335	P337+P313 P342+P311
Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinat Natriumsalz ^[48]	GHS 05	H315	P280
		H318	P305+P351+P338
Butylacetat ^[49]	GHS 02 GHS 07	EUH066	P210
		H226	
		H336	

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
Butylacrylat ^[48]	GHS 02 GHS 07	H226 H302+H312+H332 H315 H317 H319 H335 H412	P261 P273 P280 P305+P351+P338
Cetylalkohol ^[52]	/	/	/
n-Dodecan ^[49]	GHS 08	H304	P301+P310 P331
Hexadecyltrimethyl- ammoniumbromid ^[48]	GHS 05 GHS 07 GHS 08 GHS 09	H302 H315 H318 H335 H373 H400	P273 P280 P301+P312+P330 P305+P351+P338 +P310 P391

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
Kaliumperoxo- disulfat ^[48]	GHS 03 GHS 07 GHS 08	H272	
		H302	P220
		H315	P261
		H317	P280
		H319	P305+P351+P338
		H334 H335	P342+P311
Methacrylsäure ^[48]	GHS 05 GHS 06	H302+H332	P261 P280
		H311	P301+P312+P330
		H314	P303+P361+P353
		H335	P304+P340+P310
			P305+P351+P338
Methylmethacrylat ^[53]	GHS 02 GHS 07	H225	P210
		H315	P280
		H317	P370+P378
		H335	P403+P235

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
4-Methoxyphenol ^[48]	GHS 07 GHS 08	H302 H317 H319 H361d H412	P201 P273 P280 P308+P313 P333+P313 P337+P313
Natriumchlorid ^[54]	/	/	/
Natriumdodecylsulfat ^[55]	GHS 02 GHS 05 GHS 07	H228 H302+H332 H315 H318 H335 H412	P210 P261 P280 P302+P352 P305+P351+P338 P312
Natriumhydrogen- carbonat ^[56]	/	/	/

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
Natriumperoxo- disulfat ^[48]	GHS 03 GHS 07 GHS 08	H272	
		H302	P220
		H315	P261
		H317	P280
		H319	P305+P351+P338
		H334 H335	P342+P311
Natriumstearat ^[57]	/	/	/
1-Octanol ^[58]	GHS 07	H319	P305+P351+P338
1-Pentanol ^[59]	GHS 02 GHS 07		P210
		H226	P261
		H332	P280
		H315	P303+P361+P353
		H335	P405 P501A
Sorbitanoleat ^[48]	/	/	/
Stickstoff ^[60]	GHS 04	H280	P403

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
Styrol ^[61]	GHS 02 GHS 07 GHS 08	H226	P201
		H315	P210
		H319	P261
		H332	P280
		H361d	P304+P340+P312
		H372	P308+P313
Sucrose ^[50]	/	/	/
Sulfobutandisäure-1,4-dihexylester Natriumsalz ^[48]	GHS 07	H302	P261 P305+P351+P338
		H315	
		H319	
		H335	
Tetrahydrofuran ^[49]	GHS 02 GHS 07 GHS 08	EUH019	P210
		H225	P240
		H319	P305+P351+P338
		H335	P308+P313
		H351	P403+P233

Gefahrstoff	Gefahrensymbole	H-Sätze	P-Sätze
Toluol ^[49]	GHS 02 GHS 07 GHS 08	H225	P210
		H304	P240
		H315	P301+P330+P331
		H336	P302+P352
		H361d	P314
		H373	P403+P233

b. Geräteliste

Verwendete Messgeräte

- *Zetasizer Nano ZS der Marke Malvern Instruments*
- *Smart System 5 der Marke CEM*
- *Scheibenzentrifuge DC24000 der Marke CPS Instruments*

Verwendete Pumpen

- *Membranpumpe Gamma 4B der Marke ProMinent*
- *Membranpumpe Gamma 4-1 der Marke ProMinent*
- *Membranpumpe Gamma L der Marke ProMinent*
- *Spritzenpumpe LSP02-1B der Marke Longer Precision Pump*
- *Spritzenpumpe LEGATO 210 der Marke KD Scientific*

Sonstige Geräte

- *Ultraschall-Homogenisator Sonopuls HD3200 der Marke Bandelin electronic*
- *Thermostat F30-C der Marke Julabo Labortechnik*
- *Thermostat Julabo MH 5/2 der Marke Julabo Labortechnik*
- *Laborrührer Euro-ST D der Marke IKA Labortechnik*
- *Laborrührer Euro-ST P DV der Marke IKA Labortechnik*
- *Waage GB3002 der Marke Mettler Toledo*
- *Waage OL 3100-P der Marke Omitlab*
- *Waage GAB6K0.05N der Marke Kern & Sohn*

-
- *Waage AEJ 220-4M der Marke Kern & Sohn*
 - *Waage 770-15 der Marke Kern & Sohn*
 - *Waage LabStyle 204 der Marke Mettler Toledo*
 - *Waage LP12000S der Marke Sartorius*
 - *Magnetriührer MR 2000 der Marke Heidolph*
 - *Magnetriührer mit Heizplatte MR II der Marke Heidolph*

c. Softwareliste

Verwendete Software

- *Microsoft Office 2010*
- *LabView 2012*
- *Origin Pro 9.0G*
- *Zetasizer Messsoftware Version 7.02*
- *QCAD*
- *ChemDraw Pro 11.0*
- *Inkscape*
- *GIMP 2*

Verwendete Softwaretools

- *STAVEX 5.2*
- *Chromatographica*

11. Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich für die Betreuung in der gesamten Zeit der Anfertigung meiner Arbeit.

Herrn Dr. W. Pauer danke ich für die Übernahme der Zweitbetreuung.

Frau Susanne Grieser danke ich für die Vermessung der Proben in dem Gaschromatographen.

Herrn Michael Gröger danke ich für die Vermessung der Proben mit der Gelpermeationschromatographie.

Den gesamten Arbeitskreismitgliedern des Arbeitskreis Moritz danke ich für die Zeit im Arbeitskreis, den gemeinsamen Seminarfahrten und Exkursionen.

Meinen Familienangehörigen danke ich für die mir entgegen gebrachte Unterstützung.

12. Eidesstattliche Versicherung

„Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.“

Hamburg, den 24.06.2016

Dennis Meister