

**Etablierung der Inline-Trübungsmessung
zur Prozessüberwachung
von Emulsionspolymerisationen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von
Dimitrie Bloch

Hamburg

2017

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum vom Oktober 2013 bis September 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Datum der Disputation und Druckfreigabe der Dissertation: 01.12.17

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz
2. Gutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra

Danke

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich für die Möglichkeit zu promovieren, die Bereitstellung des spannenden Themas, für die Freiheiten bei der Bearbeitung, sowie für die Unterstützung bei der Anfertigung der Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. G. A. Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Dr. W. Pauer bedanke ich mich herzlich für die zahlreichen hilfreichen Anregungen und anregende Diskussionen.

Meinen ehemaligen Praktikanten A. Reese, M. Wachtel und N. Dade möchte ich für tatkräftige Unterstützung sowie interessante Ideen danken.

Für die spannende und sehr gute Zusammenarbeit an einer gemeinsamen Publikation möchte ich an dieser Stelle S. Bettermann danken.

Dem gesamten Arbeitskreis Moritz möchte für die freundliche Aufnahme, schöne Atmosphäre, gute Zusammenarbeit und die unzähligen Gespräche fachlicher und persönlicher Natur danken. S. Grieser und M. Gröger möchte ich an dieser Stelle für die vielen analytischen Messungen danken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich stets bedingungslos in allen Lebenslagen unterstützt hat.

Für meine liebe Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary.....	5
3	Einleitung und Aufgabenstellung.....	9
4	Stand des Wissens.....	11
4.1	Verschiedene Arten der Prozess-Analytik	11
4.2	Emulsionspolymerisation	12
4.2.1	Vor- und Nachteile der Emulsionspolymerisation	13
4.2.2	Intervalle der Emulsionspolymerisation und Mechanismus der heterogene Nukleierung	14
4.2.3	Gel- und Glas-Effekt.....	18
4.2.4	Nukleierungsarten	18
4.2.5	Einfluss der Gasphase auf die Emulsionspolymerisation	22
4.2.6	Hydrophob initiierte Emulsionspolymerisation (HIEP)	22
4.3	Dimensionslose Kennzahlen	23
4.4	Rühraufgaben und Emulgiermethoden.....	24
4.5	Miniemulsionpolymerisation.....	28
4.6	Trübungsmessung und Literaturübersicht.....	32
4.6.1	Messprinzip	32
4.6.2	Mie-Theorie.....	35
4.6.3	Literaturübersicht.....	36
4.7	Echtzeitkalorimetrie.....	37
4.8	Rührgeschwindigkeit und Ionenkonzentration	40
4.9	Kinetik von Emulsionspolymerisationen	41
4.9.1	Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeit	41
4.9.2	Berechnung der Partikelanzahl sowie der Mizellenanzahl	43
4.10	Statistische Versuchsplanung	44
5	Ergebnisse und Diskussion.....	55
5.1	Erklärung zur Wiederverwendung von Teilen einer Publikation	55
5.2	Einheiten der Trübung und Vergleich mit Trübungsstandards	55
5.3	Charakterisierung des Trübungsverlaufs von Emulsionspolymerisationen	56
5.4	Detektion der Inhibierungszeit sowie des Reaktionsstarts.....	58
5.5	Einfluss der Emulgierart und Emulgierdauer.....	59
5.6	Reproduzierbarkeit des Trübungsverlaufs bei Emulsionspolymerisationen.....	62
5.7	Einfluss von Monomergehalt sowie Initiator- und Emulgatorkonzentration.....	66
5.7.1	Einfluss auf die Partikelgröße und -anzahl	67
5.7.2	Einfluss auf die Nukleierungszeit.....	69
5.7.3	Einfluss auf Zeitpunkt und Wert des Wärmestrommaximums	72
5.7.4	Einfluss auf das Trübungsminimum bzw. auf die Anfangssteigung der Trübung	76

5.7.5 Vergleich der Zeitpunkte der Trübungsminima mit den Wärmestrommaxima.....	77
5.8 Verfolgung und Analyse des Emulgiervorgangs mittels Trübungsmessungen	79
5.8.1 Einflüsse von Monomer-, Initiator- und Emulgatorgehalt.....	79
5.8.2 Einfluss des Rührertyps sowie Drehzahl auf die Trübungsmessungen	86
5.9 Einflüsse von Emulgatorkonzentration, Rührerdrehzahl sowie der Emulgiezeit	90
5.9.1 Einfluss auf die Partikelgröße.....	91
5.9.2 Einfluss auf den Feststoffgehalt nach annähernd vollständigem Umsatz.....	92
5.9.3 Einfluss auf die Belagbildung.....	93
5.9.4 Einfluss auf die Entmischung.....	95
5.9.5 Einfluss auf die Inhibitionszeit	99
5.9.6 Einfluss auf die Nukleierungszeit.....	102
5.9.7 Einfluss auf den Zeitpunkt des Wärmemaximums und Trübungsminimum	104
5.9.8 Einfluss auf den Trübungswert nach dem Emulgieren.....	107
5.9.9 Einfluss auf die Steigung der linearisierten Trübungsvorgänge beim Emulgiervorgang.....	109
5.10 Fazit: Relevanz der Emulgierprozesse bei Emulsionspolymerisationen	110
5.11 Abhängigkeit des Trübungssignals von Temperatur und Salzkonzentration.....	112
5.12 Einfluss von Stearylmetacrylat als Hydrophob auf die Trübungsmessung	113
5.13 Untersuchung der Miniemulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgator, Initiator sowie Energieeintrag.....	117
5.13.1 Abschätzen des Vorhandenseins von Mizellen mittels Belegungsgrads und Betrachtung der Tropfengrößenbestimmung mittels DLS	119
5.13.2 Reproduzierbarkeit der Trübung, des Wärmestroms und des Umsatzes.....	120
5.13.3 Verfolgung und Reproduzierbarkeit des Emulgiervorgangs einer Miniemulsion.....	123
5.13.4 Einfluss auf die Partikelgröße.....	129
5.13.5 Einfluss auf das Verhältnis zwischen Tropfen- und Latexpartikel.....	133
5.13.6 Einfluss auf den Zeitpunkt des Wärmemaximums	135
5.13.7 Trübungsmessungen der Miniemulsionspolymerisation und JUMBO-Effekt.....	137
5.13.8 Vergleich von Emulsionscopolymerisationen ausgehend einer Makro- und Miniemulsion mit mizellarer Nukleierung.....	141
5.13.9 Vergleich der Glas- und Stahl-Reaktionskalorimeter RC1e anhand von der Miniemulsionspolymerisation über der CMC	144
5.13.10 Einfluss unterschiedlicher Emulgierweisen zweier Monomere bei einer Emulsionscopolymerisation	148
5.13.11 Identifikation der Nukleierungsart während der Miniemulsions-polymerisation.....	150
5.14 Untersuchung von einer Emulsionscopolymerisation und <i>Semi-Batch-Fahrweise</i> mittels Inline- Trübungsmessungen.....	151
6 Modellierung von Emulsionspolymerisationen mittels PREDICI	154
6.1 Monomerverteilung durch Phasenaustausch	154
6.2 Reaktionsschritte	154
6.3 Model für den Radikaleintritt	155
6.4 Verwendete Parameter	155

6.5 Smith-Ewart-Gleichung.....	156
6.6 Quasi-Saat-Polymerisation.....	158
6.7 Beschreibung der Reproduktionsversuche mittels des erstellten Modells	158
7 Experimenteller Teil	164
7.1 Verwendete Chemikalien	164
7.2 Verwendete Reaktoren sowie Rührer.....	164
7.3 Emulsionspolymerisation von Styrol zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgator-, Initiator- sowie Styrolanteil	166
7.4 Emulsionspolymerisation von Styrol zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgatorkonzentration, Rührerdrehzahl sowie der Emulgierzeit.....	167
7.5 Miniemulsionspolymerisation von Styrol und Butylacrylat zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgator-, Initiator- sowie Energieeintrag.....	167
7.6 Apparaturen zum Emulgieren	168
7.7 Partikelgrößenbestimmung.....	171
7.8 Inline-Trübungsmessung	171
7.9 UV/VIS-Spektrometer zur Aufnahme von Inline-Trübungsspektren	172
8 Sicherheit und Entsorgung	173
9 Literatur	176
10 Publikationen.....	182
11 Anhang.....	183

1 Zusammenfassung

Emulsionspolymerisate sind mit einer globalen Nachfrage von 31.5 Milliarden US-Dollar in 2014 eine bedeutende Produktgruppe der chemischen Industrie. Um eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten, werden verschiedene Prozessüberwachungssysteme zur Reaktionsverfolgung eingesetzt. Diese ermöglichen das Erkennen von Abweichungen vom Gut-Betrieb und leisten somit einen entscheidenden Beitrag zur Vermeidung von Störungen. Zusätzlich geben analytische Methoden Einblicke in die Prozessabläufe.

Ziel dieser Arbeit war die Etablierung einer neuen, kostengünstigen und robusten Prozessanalysemethode sowie der Vergleich und die Verifizierung durch etablierte Analytik. Die Methode sollte dabei sowohl für den Emulgierprozess als auch für die Emulsionspolymerisation geeignet sein. Die bereits vorhandenen und hierfür geeigneten Inline-Methoden weisen Defizite auf. Die Inline-Leitfähigkeitsmessung erfordert den Einsatz von ionischen Emulgatoren. Bei etablierten Inline-Spektroskopie-Messungen, wie Infrarot oder Raman, beruht die Detektion des Emulgierens auf signalschwachen Streueffekten der sich ändernden Tropfen. Daher sind diese Methoden nur bedingt geeignet, um Emulgiervorgänge zu verfolgen.

Nach einer umfangreichen Recherche der vorhandenen Prozessanalytik wurde die Methode der Trübungsmessung ausgewählt, da beispielsweise im Vergleich zur Infrarot-Technik nur wenige Publikationen vorliegen, die Methode aber insbesondere im Hinblick auf die Emulsionspolymerisation und Miniemulsionspolymerisation interessante Forschungsergebnisse erwarten ließ. Trübungsmessungen sind bereits seit den 1960er Jahren in der Analytik bekannt und wurden zur Partikelgrößenbestimmung verwendet, bis sie von präziseren Methoden ersetzt wurden. Als Inline-Methode ist der Einsatz der Trübungsmessung bisher nur für geringe Trübungen und damit für geringe Monomer- und Partikelkonzentrationen dokumentiert.

Erstmals wurde in dieser Arbeit die Inline-Trübungsmessung für den Einsatz in Emulsionspolymerisationen bis zu sehr hohen Trübungen von über 4000 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) etabliert. Die Verifizierung erfolgte mittels unabhängiger analytischer Methoden, u. a. Wärmeflusskalorimetrie zur Bestimmung des Reaktionswärmestroms und Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung. Zusätzlich wurde gängige Polymeranalytik wie Gaschromatographie und Gravimetrie zur Evaluierung herangezogen. Für die Inline-Trübungsmessungen wurde die Tauchsonde InPro 8200, die nach dem Rückstreuprinzip arbeitet, welches für mittlere und hohe Trübungen geeignet ist, mit dem Transmitter Trb 8300 von Mettler-Toledo kombiniert.

Bei dem ausgewählten Modellsystem handelte es sich um die Emulsionspolymerisation von Styrol mit einem Feststoffanteil von 10-20 % im Temperaturbereich von 65-75 °C in einem 0.5 L-Batch-Reaktor. Als Emulgator wurde Natriumlaurylsulfat und als Initiator Ammoniumperoxodisulfat mit Massenanteilen von 4-12 % bzw. 1-2 % bezogen auf das Monomer verwendet. Die Emulgierdauer der Monomeremulsion wurde zwischen 28-210 min bei Rührerdrehzahlen von 350-500 min⁻¹ variiert. Die anschließende Reaktionsdauer bis zu Umsätzen über 98 % betrug zwischen 30-120 min.

Für die Planung der Versuche und deren Auswertung wurde die statistische Versuchsplanung verwendet, um auch Wechselwirkungen bestimmen zu können. Dabei wurden faktorielle Versuchspläne aufgestellt, um signifikante Einflüsse und Wechselwirkungen von Monomergehalt, Emulgator- und Initiatorkonzentration, sowie von Emulgierprozessen auf Zielgrößen, u. a. Trübungsänderungen, Partikeldurchmesser, Nukleierungsdauer und Reaktionsgeschwindigkeit, zu identifizieren.

Der zeitliche Verlauf der Emulsionspolymerisation konnte mit der Inline-Trübungsmessung gut reproduzierbar wiedergegeben werden. Der relativen Messfehler beträgt hierbei maximal 0.3 % während des Emulgiervorgangs und 1.4 % im Verlauf der Polymerisation.

Die Bestimmung der Inhibitionsdauer ist mittels Trübungsmessungen zugänglich und in guter Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Daten. Zustandsänderungen im Ablauf von Emulsionspolymerisationen üben einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Emulsion bzw. Suspension aus, die mittels Trübungsmessungen detektierbar sind. Plötzliche Signaländerung der Trübungsmessung nach der Initiierung lassen sich auf die einsetzende Partikelbildung zurückführen. Auf diese Weise kann die Inhibitionsdauer, bei der die Polymerisation nach der Initiierung noch nicht startet, ermittelt werden.

Die Inline-Trübungsmessung wurde erfolgreich zur Bestimmung der Rezeptur- und Parametereinflüsse auf die Intervallübergänge der Emulsionspolymerisation angewandt. Nach dem Reaktionsbeginn von Emulsionspolymerisationen werden zunächst Monomertropfen verbraucht. Gleichzeitig kommt es zur Bildung von Partikeln bzw. zum Wachstum bereits vorhandener Partikel. Durch diese gegenläufigen Ereignisse nimmt das Trübungssignal im zeitlichen Verlauf zunächst ab und durchläuft ein charakteristisches Minimum mit einem anschließenden Signalanstieg. Das Minimum tritt zeitlich kurz vor dem Maximum des Wärmestroms auf, das den Übergang von dem Wachstums- in das Monomerverarmungsintervall darstellt. Beide Extrema werden durch Rezeptur- und Prozessparameter laut der statistischen Auswertung auf die gleiche Weise und gleiche Stärke beeinflusst. Die Erhöhung der Initiator- und Emulgatorkonzentration sowie des Feststoffgehalts und der Temperatur führt zu einem

früheren Auftreten der Extrema, was auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückgeführt wurde. Somit lässt die Änderung des Zeitpunkts des Trübungsminimums auf relative Geschwindigkeitsänderungen der Polymerisation schließen. Neben der Reaktionskalorimetrie ist die Trübungsmessung ebenfalls zur Detektion der Nukleierungsdauer geeignet. Erwartungsgemäß führen dabei Versuchsparameter, die die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, zu einer kürzeren Nukleierungsdauer.

Zur Validierung der Ergebnisse der Trübungsverläufe wurde ein mathematisches Modell der Kinetik der Emulsionspolymerisation mittels Predici[®] erstellt. Die simulierten zeitlichen Verläufe der Volumina der Tropfen- und Polymerphase, die Änderungen der Mizellenanzahl sowie der Umsatzverläufe sind im Einklang mit den experimentellen Daten der Trübung und Wärmeströme. Die aus der Trübung und mittels kalorimetrischer Daten ermittelte Nukleierungsdauer ist in guter Übereinstimmung mit der simulierten Zeitspanne des vollständigen Verbrauchs von Mizellen.

Während der Polymerisation auftretende Koagulation konnte durch die Inline-Trübungsmessungen identifiziert und auf ein zu schnelles Rühren zurückgeführt werden. Bei einer konstanten Rührerdrehzahl von 350 min^{-1} für das Emulgieren und die Polymerisation war die Reproduzierbarkeit des zeitlichen Trübungsverlaufs nicht gegeben, da bei Umsätzen ab 80 % unerwartete Signalabweichungen auftraten. Als Grund wurde ein hoher örtlicher Energieeintrag des Rührers bestimmt, der die Energiebarriere zwischen den Partikeln aufbricht und zur Koagulation führt. Als Folge entsteht Belag, der aber nicht die Trübungssonde direkt beeinflusste, da dieser nicht auf dem Fenster der Sonde gebildet wurde. Die Belagbildung entspricht einem irreversiblen Entfernen von Polymer aus dem Reaktionsgemisch, das zusätzlich gequollen mit Monomer vorliegen kann, was eine Intensitätsabnahme der Trübung zur Folge hat. Die Reduktion der Rührerdrehzahl auf 250 min^{-1} während der Reaktion führte zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit, die in Übereinstimmung mit dem erwarteten Trübungsverlauf ist. Mithilfe der Reaktionskalorimetrie konnte dieses Problem nicht identifiziert werden, da die Reproduzierbarkeit der Wärmeströme auch bei konstant hoher Rührgeschwindigkeit gegeben war. Daher erlaubt die Inline-Trübungsmessung, im Gegensatz zur Wärmeflusskalorimetrie, einen mobilen Einsatz der Messinstrumente in verschiedenen Reaktoren zur Identifizierung von Koagulation.

Neben der Prozessverfolgung konventioneller Emulsionspolymerisationen konnte die Inline-Trübungsmessung erfolgreich bei der Miniemulsioncopolymerisation von Styrol und *n*-Butylacrylat angewendet werden. Die vorliegende Arbeit demonstriert die Eignung der Trübungsmessung zur Verfolgung des Emulgiervorgangs zur Erstellung von Miniemulsionen mittels Ultraschall und UltraTurrax. Die Trübungsverläufe der Miniemulsioncopolymerisati-

onen unterhalb und oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC) geben Hinweise auf den Nukleierungsmechanismus. Bei Miniemulsionspolymerisationen ist die Tropfennukleierung häufig erwünscht, um Polymerpartikel zu erhalten, die ein Abbild der Tropfen darstellen. In Kombination mit anderen analytischen Methoden wie dynamischer Lichtstreuung und Reaktionskalorimetrie lässt sich die Art der Partikelnukleierung abschätzen, die bei der Verwendung bisher etablierter Methoden nicht immer eindeutig ist. Zeitliche Trübungsverläufe bei Miniemulsionspolymerisationen weit oberhalb der CMC entsprechen den charakteristischen Trübungsverläufen mit einem mizellaren Nukleierungsmechanismus. Im Gegensatz hierzu treten bei Polymerisationen unterhalb der CMC während der Reaktion kaum Änderungen im Trübungsverlauf auf und weisen damit auf eine Tropfennukleierung hin.

Emulgierprozesse konnten durch Inline-Trübungsmessungen verfolgt und in Bezug auf Rührertyp und Drehzahl optimiert werden. Mit Kenntnis des charakteristischen logarithmischen Verlaufs des Systems lassen sich Abweichungen vom Gut-Betrieb sehr schnell erkennen, die für sicherheitstechnische Betrachtung verwendet werden können. Exemplarisch wurden unterschiedliche Rührertypen eingesetzt. Es ist bekannt, dass Scheibenrührer durch einen höheren Energieeintrag im Vergleich zu Schrägblattrührern und einem Propellerrührer kleinere Tropfen erzeugen. Die unterschiedliche Emulgiereffizienz der Rührertypen wurde durch Trübungsmessungen bestätigt. Bereits nach wenigen Minuten ist erkennbar, dass ein Scheibenrührer anstelle eines Schrägblattrührers verwendet wird. Analog lassen sich Änderungen der Rührerdrehzahl (von 350 min^{-1} auf 500 min^{-1}) und der Rührdauer (von 28 min auf 210 min) mittels Trübung verlässlich identifizieren. Aus der statistischen Auswertung der Trübungsdaten geht hervor, dass ein höherer Monomeranteil und höhere Emulgatorkonzentration zur Bildung kleinerer Tropfen führt. Die benötigte Emulgierdauer lässt sich bereits nach kurzer Zeit mit einer logarithmischen Sättigungsfunktion ermitteln, sodass nun wirtschaftliche Prozessoptimierung zugänglich ist.

2 Summary

Polymer lattices synthesized by emulsion polymerization are a worldwide important product with a global demand of 31.5 billion US dollars in 2014. In order to ensure constant product quality, several types of analytics were used to monitor the process. They enable to detect deviations from expected reaction process and help avoiding technical problems. In addition, analytic methods provide new insights into process operations and reaction kinetics.

The aim of this work was to establish a new, cost-efficient and robust analytical method and to compare with current established techniques. The method was to be suitable for monitoring both processes emulsification and polymerization. Inline conductivity requires the use of an ionic surfactant. In spectroscopic methods, e.g. IR or Raman, the detection of emulsification is based on low-intensity scattering effects of the changing droplets. Therefore, existing techniques for monitoring emulsion polymerization are of limited value regarding for the monitoring the emulsification process.

After intensive research, the inline turbidity method was chosen due to a lack of publications on this field, compared for instance to IR-technique, however with promising results for the application on emulsion polymerization and miniemulsion polymerization. Turbidity measurements and its application for particle size based on Mie theory have been known since the 1960s. Still, only few papers describe the usage of this inline method for emulsions and their polymerization and only at low turbidity and thus at low monomer and particle concentration.

In this work, inline measurements at very high turbidity (> 4000 NTU) have been used to monitor the process of emulsion polymerization in real time. The technique was verified by other analytical methods as heat flow calorimetry and dynamic light scattering for the determination of reaction heat and particle size. In addition, further standard analytical techniques for polymers as GC and gravimetric analysis were used. For the turbidity measurements, an InPro 8200 turbidity probe was combined with the transmitter Trb 8300 from Mettler Toledo, which uses the backscattering technique at 880 nm for mid and high turbidity. The experiments were carried out in a 0.5 L glass reactor using heat flow reaction calorimeter.

Styrene was used as monomer with a solid content of 10-20 % for the emulsion polymerizations at a temperature range between 65 and 75 °C. Sodium dodecyl sulfate was used as emulsifier and ammonium persulfate acted as initiator. The mass fraction of the initiator was 4-12 %, respectively 1-2 % related to the monomer. The duration of emulsification was varied between 28 and 210 min at a stirring speed of 350-500 min⁻¹. It took 30-120 min to achieve an overall conversion of > 98 % for the polymerization.

DoE (Design of Experiments) was chosen to study the effect of every factor as well as the effect of interactions between the factors. Full and fractional factorial designs were used to analyze significant influences of the emulsifier and initiator concentration, the solid content and the emulsification process parameter on the responses, such as changes in the turbidity, particle size, nucleation time and reaction time.

The reproducibility of inline turbidity measurements is given with an error of 0.3 % and 1.4 % during the emulsification and polymerization, respectively. Therefore, this technique is suitable for monitoring emulsion polymerizations and determining problems during the emulsification process and during the polymerization.

The determination of inhibition time is enabled by inline turbidity. The turbidity signal depends on optical properties of the reaction mixture. A strong change of the signal after the initiation indicates the beginning of the particle formation. Thus, turbidity enables the detection of the reaction start. The determined inhibition periods are in accordance with the heat flow.

Inline turbidity was successfully applied to determine the influences of the recipe and the process on the stage transitions of emulsion polymerizations. After the reaction start, the temporal turbidity signal decreases due to consumption of monomer droplets. An increase of the turbidity is caused by particle formation and particle growth. These two overlapping processes lead to a minimum of the turbidity signal. This resulting minimum occurs slightly earlier than the heat flow maximum, which appears during the transition from particle growth to monomer depletion. According to the statistical evaluation of Design of Experiments both extremes are affected by recipe and process in the same way. The increase of surfactant, initiator, and solid content lead to sooner occurrence of the extrema due to higher polymerization rates. Therefore, temporal changes in the occurrence of the minimum indicate changes of the reaction speed. Beside reaction calorimetry turbidity measurements are also suitable for detecting nucleation time. Expectedly, parameters which increase the reaction speed, for instance surfactant concentration or temperature, shorten the duration time of the nucleation.

A mathematical model developed in the software package Predici[®] supports the interpretation of the turbidity progress during the reaction. The simulated temporal evolutions of the droplet, the latex volumes, the number of micelles and the conversion are in accordance with experimental turbidity and heat flow data. The simulated duration for the complete consumption of micelle concentration marks the end of nucleation and is in line with the duration determined via heat flow and turbidity data.

Coagulation was identified by inline turbidity measurements and was traced back to too fast stirring speed during the polymerization. The reproducibility of the turbidity signal at a constant stirring speed of 350 min^{-1} was not given at conversion higher than 80 % due to unexpected discontinuity of the signal. The energy barrier between the particles could be overcome as a result of high local energy input. The formed coagulation led to a turbidity decrease, because polymer was irreversibly removed from the reaction mass which is relevant for the turbidity probe. The course was smoothed, and the signal drop could be avoided by reducing the stirring speed during the reaction at 250 min^{-1} . Changing the stirring process has only a small impact on the heat flow and the reproducibility was given for all stirring setting. Hence, the stirring problem could not be detected by calorimetric measurements. The optimized stirring resulted in good reproducibility and an expected course of the turbidity signal.

Inline turbidity is not only a suitable tool for monitoring conventional emulsion polymerization and macroemulsions, but can also be applied to investigate miniemulsions and their copolymerization of styrene and butyl acrylate. The application of turbidity on the ultrasonic and UltraTurrax emulsification process to research the droplet formation of miniemulsions was demonstrated. The temporal course of the turbidity signal during the miniemulsion polymerization above and below the critical micelle concentration (CMC) indicates the nucleation mechanism. Droplet nucleation is often requested to obtain a one-to-one copy of droplets to particles. The detection of the nucleation is often not clear when using only the established techniques like dynamic light scattering and reaction calorimetry. A combination of these methods and turbidity enables an estimation of the nucleation process. Miniemulsion polymerization above CMC leads to a characteristic turbidity course of emulsion polymerization with micelle nucleation. In contrast, polymerization below CMC shows no significant changes during the reaction pointing out to droplet nucleation.

The turbidity method allows the investigation of the emulsification process for optimizing the stirrer type and stirring speed as well as stirrer duration. The characteristic logarithmic course enables a fast detection of deviation of the expected process. It is well known, that in comparison to a propeller stirrer or a pitch blade stirrer, a rushton turbine generates smaller droplets due to higher energy input. The efficiency was confirmed by turbidity measurements. After a few minutes, inline turbidity measurements show that a rushton turbine was used instead of a pitch blade stirrer. By analogy, changes of the stirring speed ($350 - 500 \text{ min}^{-1}$) and of stirring duration (28 - 210 min) can also be recognized by this technique. The statistical evaluation of Design of Experiments indicates, that higher monomer content and higher surfactant concentration cause the formation of smaller droplets. The logarithmic saturation function makes it

possible to estimate the time which is needed for the emulsification and allows an economic optimization of the process.

3 Einleitung und Aufgabenstellung

Eine verlässliche Prozessanalytik ist unentbehrlich für die Produktion in gleichbleibender Qualität sowie für die Prozessentwicklung und -optimierung. Die Prozessanalytik wurde aus den Konzepten der Qualitätskontrolle, Statistischen Prozesskontrolle und Prozessregelung durch statistische Versuchsplanung entwickelt. Die Etablierung der Prozessanalytik als eigenständiges Konzept wurde von der US-amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) im Rahmen der PAT (Process Analytical Technology) vorangetrieben.^[1]

Inline-Analysemethoden weisen eine schnelle Datenerfassung und hohes Auflösungsvermögen auf. Dabei wird der aktuelle Zustand der Reaktionsmasse unter den Prozessbedingungen aufgenommen, was für die Untersuchung der Reaktion und des Prozesses von Vorteil ist. Im Gegensatz dazu erfolgt bei Online-, Offline- und Atline-Messungen nach der Probenentnahme häufig eine Probenvorbereitung, wie beispielsweise Temperaturänderung oder Verdünnung.^[1]

Emulsionspolymerisationen bieten im Vergleich zu anderen Reaktionsarten Vorteile, bringen aber auch Herausforderungen im Bezug auf die kontinuierliche Prozessüberwachung mit sich. Besonders bei der sautfreien Emulsionspolymerisation spielt der Emulgiervorgang eine wichtige Rolle, da dieser Eigenschaften wie Stabilität und Tropfengröße der erhaltenen Emulsion beeinflussen. Der vollständige Prozess einer Emulsionspolymerisation umfasst das Emulgieren und die anschließende Polymerisation.^[2]

Es existieren bereits Inline-Methoden, die für die vollständige Prozessüberwachung geeignet sind, allerdings unterliegen diese Beschränkungen. Die Inline-Leitfähigkeit zeigt die Änderung der Ionenstärke innerhalb der wässrigen Phase und ist somit auf ionische Emulgatoren beschränkt. Zudem ist diese Methode sehr empfindlich gegenüber Belagbildung. Die Inline-Raman und IR-Spektroskopie zeigt Änderungen der funktionalen Gruppen und somit die Änderung des Monomerumsatzes. Der Emulgiervorgang lässt sich hier nur begrenzt verfolgen, da dieser durch Tropfengrößenänderung, und damit auf signalschwache Streueffekten beruht.^[3]

Somit besteht ein Mangel an einer verlässlichen und robusten Inline-Analysemethode zur Betrachtung des gesamten Prozesses der Emulsionspolymerisation, der aus dem Emulgieren und der Polymerisation besteht.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Implementierung einer Inline-Analysemethode für die Prozessüberwachung von Emulsionspolymerisationen. Die Methode soll nach Möglichkeit kostengünstig, robust und einfach in der Anwendung und für die Analytik der Emulgierung sowie der Reaktion der Emulsionspolymerisation geeignet sein.

Hierfür soll zunächst durch eine umfangreiche Literaturrecherche eine neue Methode gefunden werden, die potentiell für Emulsionspolymerisationen geeignet ist. Anschließend erfolgt die Implementierung dieser Methode zur Prozessüberwachung von Emulgierprozessen sowie Emulsionspolymerisationen. Nach dem experimentellen Aufbau sollen Versuche ausgewählt werden, um die Möglichkeiten der Methode zu prüfen.

Für ein strukturiertes Vorgehen soll die statistische Versuchsplanung verwendet, um die Anzahl der Versuche zu minimieren und den Entwicklungsprozess zu beschleunigen. Zusätzlich ermöglicht diese Art der Versuchsplanung eine statistische Auswertung, die signifikanten Einflüsse sowie deren Wechselwirkungen identifiziert. Die ausgewählten Einflussgrößen sind dabei Emulgator- und Initiatorkonzentration, Monomergehalt sowie der Emulgierprozess, deren Einfluss auf Zielgrößen, u. a. Trübungsänderungen, Partikeldurchmesser, Nukleierungszeit und Reaktionsgeschwindigkeit, betrachtet wird.

Der neue Anwendungsbereich der Inline-Analysemethode soll durch etablierte Methoden wie Kalorimetrie und UV/VIS-Spektroskopie verifiziert werden. Durch gängige Polymeranalytik (GC, GPC, DLS, Gravimetrie) wird die Validierung der neuen Methode ergänzt. Des Weiteren soll exemplarisch überprüft werden, in welchem Rahmen die Methode eingesetzt werden kann. Hierbei werden konventionelle Emulsionspolymerisationen von Styrol und Miniemulsionspolymerisation von Styrol und Butylacrylat in der Batch-Fahrweise betrachtet.

4 Stand des Wissens

4.1 Verschiedene Arten der Prozess-Analytik

Um gleichbleibende Produktqualität und Sicherheit bei der Produktion von chemischen Erzeugnissen gewährleisten zu können, wird das *Closed-Loop-Control-System* eingesetzt. Der Schlüsselfaktor ist dabei die Prozessanalytik, die sich durch die Probenentnahme und Sample-rate unterscheiden. Der Begriff Online-Analytik ist häufig irreführend, da dieser sowohl für Online- als auch für Inline-Analytik verwendet wird, die sich aber stark voneinander unterscheiden. Der Übersichtsartikel von Fonseca und Dubé^[3] aus dem Jahr 2007 gibt einen weiten Überblick über Online- und Inline-Sensoren, bei dem 600 Quellen berücksichtigt wurden. Im Folgenden ist die begriffliche Klassifizierung der Prozessanalytik beschrieben.^[1]

Offline

Bei der Offline-Analytik wird die entnommene Probe in einem zentralen Labor mit qualifiziertem Personal untersucht. Die erhaltenen Daten sind daher von hoher Qualität, allerdings ist die Probenanzahl relativ gering und die Zeit von Probenentnahme bis zum Ergebnis sehr hoch.

Atline

Bei automatisierter oder manueller Probenentnahme und Messung in der Nähe der Produktion wird von Atline-Messungen gesprochen. Da hier meist kein hoch qualifiziertes Personal zum Einsatz kommt, wird ein spezifischer Analysator benutzt, der weniger flexibel, aber auch weniger anspruchsvoll in der Bedienung ist.

Inline

Bei der Inline-Analytik ist die Messstelle direkt im Prozess integriert, sodass eine Probenentnahme vollständig entfällt. Dies wird in den häufigsten Fällen durch den Einsatz einer Tauchsonde realisiert, die direkt in die Reaktionslösung oder ein beliebiges anderes Medium, wie Luft für die Umgebungstemperatur oder Temperaturmedium für die Manteltemperatur des Reaktors, getaucht wird. Auch indirekt eingesetzte Sonden sind in bestimmten Fällen möglich. Die Reaktionsmasse wird direkt ohne weitere Verarbeitung, wie etwa Verdünnen oder Kühlen, analysiert.

Online

Der Begriff Online-Analytik wird in der Literatur häufig mit Inline gleichgesetzt, beschreibt aber oft unterschiedliche Analysemethoden. Die Frequenz der Probenahme ist hierbei hoch und die Auswertung in räumlicher Nähe, sodass schnell, viele Ergebnisse erhalten werden. Ein eindeutiges Beispiel ist die Probenentnahme mittels Bypass, bei dem ein kleiner Teil der

Reaktionsmasse automatisiert entnommen und analysiert wird. Nach der Analyse wird dieser Teil entweder entsorgt oder in den Reaktor zurückgeführt. Durch das räumliche Trennen der Probe von der gesamten Reaktionsmasse sind Vorbereitungen der Probe, wie z.B. Kühlen oder Verdünnen im Gegensatz zu Inline-Analysen möglich.

4.2 Emulsionspolymerisation

Die Kunststoffindustrie ist ein wichtiger Wirtschaftszweig mit über 1.5 Mio. Arbeitsplätzen in 60000 Unternehmen in Europa (2015). Die Produktionsmengen betragen dabei 58 Mio. Tonnen in Europa und 322 Mio. Tonnen weltweit.^[4] Emulsionspolymerisation ist eine der wichtigsten Arten der Polymerisationen in der chemischen Industrie. Die aktuelle Studie „Comprehensive Analysis and Forecast, 2014 - 2020“^[5] von Zion Research aus dem Jahr 2014, schätzt die globale Nachfrage auf dem Emulsionspolymerisationsmarkt aktuell auf 31.5 Milliarden US-Dollar und erwartet einen Anstieg auf 43.0 Milliarden US-Dollar bis Ende 2020.

Bei der kommerziellen Anwendung der Polymerisation von Vinylacetat, Chloroprene sowie der Copolymerisation von Acrylaten, ist die Emulsionspolymerisation das am häufigsten eingesetzte Verfahren.^[6] Die Polymere SBR (Styrol-Butadien), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer) E-PVC (Emulsions-PVC), SAN (Styrol-Acrylnitril) und PVA (Polyvinylacetat) sind typische Produkte dieses Verfahrens.^[7]

Die erste breite Verwendung der Emulsionspolymerisation ist die Herstellung von Synthekautschuk, der auch heute noch z.B. für die Produktion von Reifen, Dichtungen sowie Transportbändern verwendet wird. Ein besonderer Vorteil der Emulsionspolymerisation ist der direkte Einsatz der erhaltenen Dispersion z.B. für Farben, Verdicker, Kleber, Papier- und Teppichrückseitenbeschichtungen. Die Herstellung besonderer Beschichtungen wie Anti-Reflex-Beschichtungen wird ebenfalls über diese Verfahren realisiert. Eine weitere Anwendung findet in der Medizin statt. Dabei wird ein Wirkstoff mittels Miniemulsionspolymerisation in Latexpartikel verkapselt und bei Bedarf im Körper gezielt freigesetzt.^[2]

Bei der klassischen Emulsionspolymerisation wird zunächst eine Emulsion aus einem schlecht wasserlöslichen Monomer und Wasser hergestellt. Zum Stabilisieren der Emulsion werden ein oder mehrere Emulgatoren eingesetzt, deren Konzentration so gewählt ist, dass die kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC) überschritten ist und so Mizellen in der wässrigen Phase vorliegen, die als Reaktionsorte fungieren. Als Radikalbilder kommt ein wasserlöslicher Initiator zum Einsatz, der thermisch aktiviert wird.^[6]

Neben den klassischen Rezepturen werden auch veränderte Emulsionspolymerisationen durchgeführt. Hierzu zählt die Inverse Emulsionspolymerisation, bei der statt einer Öl-Wasser-Emulsion eine Wasser-Öl-Emulsion verwendet wird, was die Emulsionspolymerisation von stark wasserlöslichen Monomeren ermöglicht. Als kontinuierliches Medium kommt dabei unreaktives Öl zum Einsatz. Als Emulgator kommt eine Vielzahl an Produkten in Frage, die sich in ionisch und nicht-ionisch sowie wasserlöslich und öllöslich einteilen lassen. Bei der Durchführung mit geringen Konzentrationen unterhalb der CMC oder dem vollständigen Verzicht des Emulgators wird von emulgatorarmer bzw. emulgatorfreier Emulsionspolymerisation gesprochen. Diese sind aufgrund fehlender Stabilisierung durch den Emulgator zwar schwieriger in der Durchführung, haben aber den Vorteil, dass weniger oder gar kein Emulgator im Produkt verbleibt.^[8]

4.2.1 Vor- und Nachteile der Emulsionspolymerisation

Im Vergleich zu anderen Verfahren wie z.B. der Massen- oder Lösungspolymerisation weist die Emulsionspolymerisation einige Vorteile auf. Da Wasser als kontinuierliche Phase eingesetzt wird, bleibt der hohe Anstieg der Viskosität der gesamten Reaktionsmasse meist aus. Dies erleichtert das Rühren der Reaktionsmasse sowie die Wärmeabfuhr, die durch die hohe Wärmekapazität von Wasser zusätzlich positiv beeinflusst wird. Der wichtigste Unterschied zu anderen Polymerisationsverfahren ist die Kinetik der Emulsionspolymerisation. Reaktionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht sind nicht, wie bei anderen Verfahren, gegenläufig.^[9] Somit können hohe Molmassen ohne Reduktion der Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht werden. Daher weisen die meisten durchgeführten Emulsionspolymerisationen höhere Polymerisationsraten auf. Der große Vorteil liegt demnach in der Kontrollmöglichkeit unter anderem der Geschwindigkeit und der Molmassen.

Nachteile der Emulsionspolymerisation sind die Kontamination des Polymers mit Emulgator und weiteren Additiven, die im Polymer bzw. in der Latexdispersion verbleiben. Diese Stoffe verändern teilweise negativ die Eigenschaften der Dispersion. So sind Frost-Tau-Stabilität (*freeze-thaw stability*), rheologische Eigenschaften (wie Fließeigenschaften und Filmbildung) sowie Wasserempfindlichkeit und Quellbarkeit abhängig vom Typ und Konzentration des Emulgators. Diese Eigenschaften können sowohl positiv, als auch negativ von Emulgatoren beeinflusst werden.^[10] Zusätzlich sind viele Emulgatoren schädlich für die Umwelt^[11], was in Kombination mit dem Auswaschen aus Beschichtungen^[12] problematisch sein kann.

4.2.2 Intervalle der Emulsionspolymerisation und Mechanismus der heterogenen Nukleierung

Einteilung in drei Intervalle

Emulsionspolymerisationen werden nach den klassischen Modellen in drei Intervalle (oder Perioden, Phasen) eingeteilt. Im Folgenden wird die Emulsionspolymerisation mit heterogener Nukleierung beschrieben, die in Abb. 4.1 schematisch abgebildet ist.^{[13][14][15]}

Intervall I: Partikelbildung

Die Reaktionsmasse einer Emulsionspolymerisation besteht aus einer Emulsion eines Monomers, welches schlecht wasserlöslich ist und in der kontinuierlichen Wasserphase emulgiert vorliegt. Zur Erhöhung der Stabilität der Emulsion wird ein Emulgator eingesetzt, der an der Oberfläche der Monomertropfen absorbiert wird. Die nicht absorbierten Emulgatormoleküle liegen frei in der Wasserphase vor und können, beim Überschreiten der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC), Mizellen bilden.

Nach Zugabe eines Initiators I und dessen Zerfall liegen kleine Radikalmoleküle I^* vor, die mit den wenigen in Wasser gelösten Monomermolekülen reagieren. Die daraus entstehenden Monomerradikale $R_{w,1}^*$ können weitere Monomereinheiten durch Polymerisation anlagern und zu Oligomerradikalen $R_{w,n}^*$ werden. Diese Radikalketten wachsen, bis eine bestimmte Hydrophobie bei der Kettenlänge z erreicht wird, woraufhin die Oligomere in Mizellen eintreten können. Radikaleintritte in die Monomertropfen werden dabei vernachlässigt, da diese größer sind und eine geringere spezifische Oberfläche aufweisen als die der Mizellen. Nach dem Eintritt in die Mizelle polymerisiert die Radikalkette mit dem Monomer in der Mizelle. Nach Überschreiten einer Stabilität entsteht auf diese Weise aus einer Mizelle ein Latexpartikel. Die Partikelbildung findet statt, solange Mizellen vorhanden sind, und endet mit deren Verbrauch, woraufhin das Wachstumsintervall beginnt.

Intervall II: Partikelwachstum

Beim Beginn dieses Intervalls liegen monomergequollene Latexpartikel, freie Emulgatormoleküle sowie Initiator und verschiedene Radikale vor. Während dieses Intervalls werden keine neuen Partikel gebildet und die vorhanden wachsen aufgrund voranschreitender Polymerisation innerhalb der Partikel. Das dabei verbrauchte Monomer wird durch den Stofftransport aus den Monomertropfen durch die Wasserphase in die Partikel ersetzt. Die Tropfen fungieren hierbei als eine Art Reservoir für Monomermoleküle. Sobald alle Monomertropfen verbraucht sind, endet das Intervall.

Intervall III: Monomerverarmung

Bei dem dritten und letzten Intervall liegen zu Beginn weder Mizellen noch Monomertropfen vor. Es liegen lediglich mit Monomer gequollene Partikel vor. Das restliche Monomer in den Partikeln wird verbraucht, woraufhin die Partikelgröße etwas abnimmt, da das quellende Monomer fehlt. Die Dichte des Polymers ist dabei höher als die des Monomers.

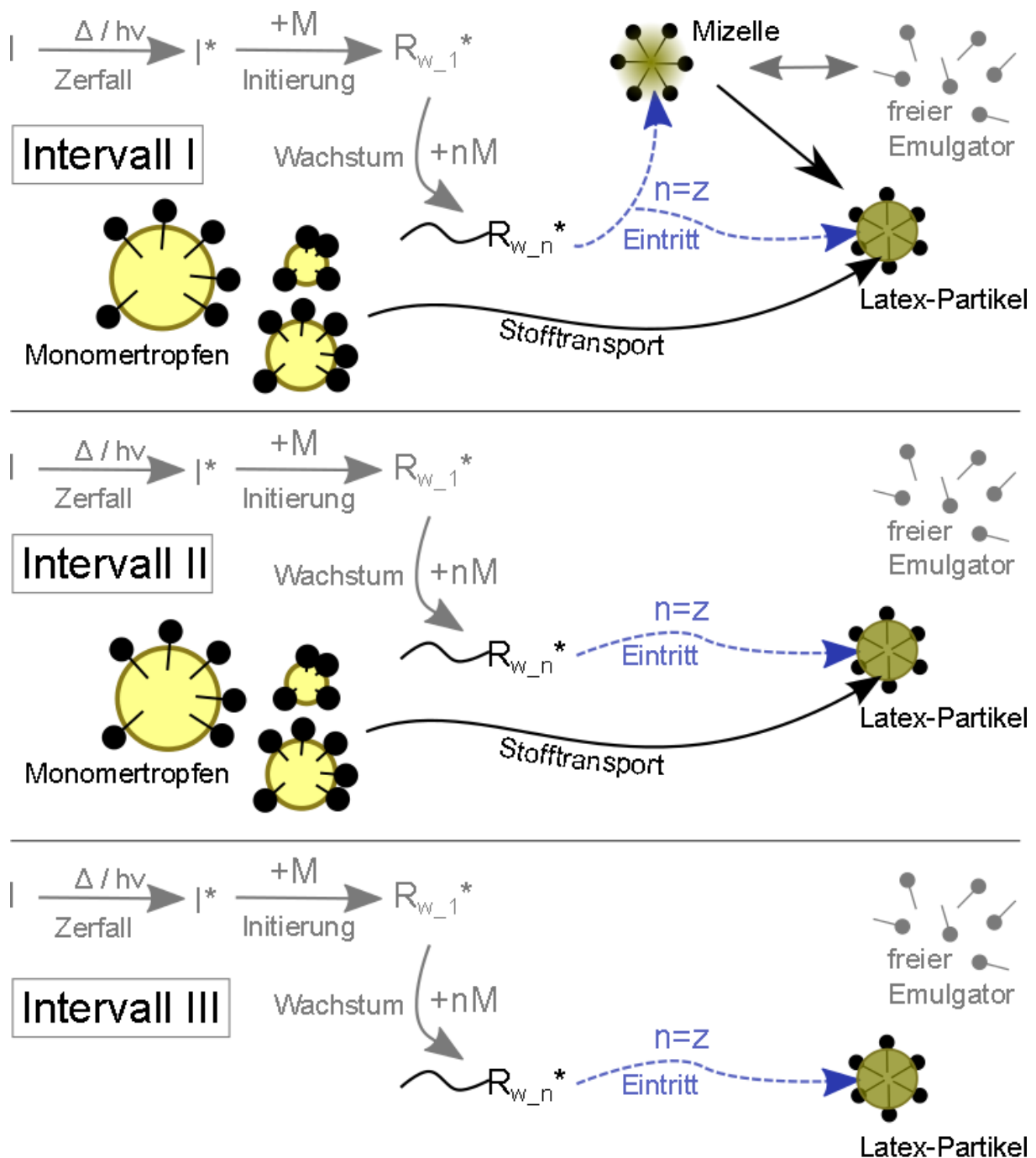


Abb. 4.1: Drei Intervalle einer mizellaren Emulsionspolymerisation.

Reaktionsgeschwindigkeit der drei Intervalle

Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit einer Emulsionspolymerisation mit mizellarer Nukleierung wird ebenfalls in drei Intervalle eingeteilt. Die jeweiligen Übergänge entstehen durch Veränderungen der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Einteilung in die Intervalle ist in Abb. 4.2 dargestellt.

In Intervall I steigt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit stark an, da Partikel gebildet werden und somit neue Reaktionsorte entstehen. Dieses Intervall endet, sobald keine Mizellen mehr vorliegen und keine weiteren Partikel gebildet werden können.

Das anschließende Intervall des Partikelwachstums (Intervall II) zeigt eine typische konstant bleibende Polymerisationsgeschwindigkeit. Hierbei finden Reaktionen hauptsächlich in den gebildeten Partikeln statt. Der Monomerverbrauch in den Partikeln wird durch den Stofftransport des Monomers aus den Tropfen in die Partikel ausgeglichen, was zur gleichbleibenden Geschwindigkeit führt. Häufig ist zwar die Steigung der konstant, nicht aber die Geschwindigkeit selbst.^[16] Sobald alle Monomertropfen verbraucht sind, endet dieses Intervall.

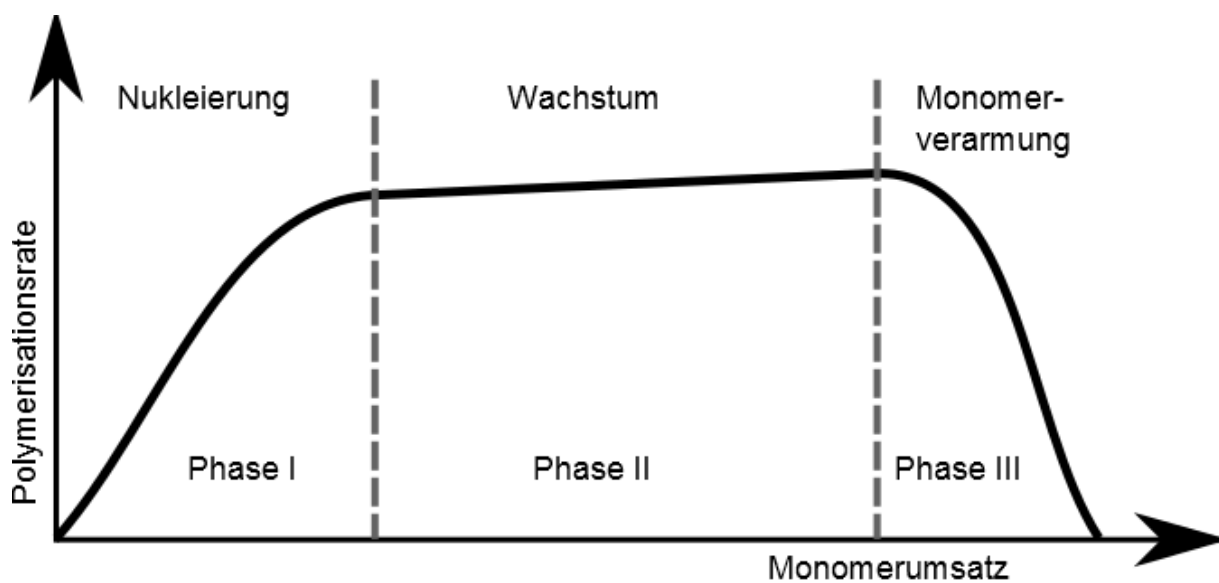


Abb. 4.2: Drei Intervalle einer mizellaren Emulsionspolymerisation (modifiziert nach Chern^[17]).

Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit im Intervall II

Für die Erklärung der wachsenden Reaktionsgeschwindigkeit in dem Wachstumsintervall gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. Aufgrund der Komplexität von Emulsionspolymerisationen lässt sich keine allgemeingültige Erklärung abgeben. Vielmehr sind unterschiedliche Mechanismen je nach System wahrscheinlich. Außerdem können mehrere Mechanismen gleichzeitig auftreten.

Der Anstieg in Intervall II wurde für die Emulsionspolymerisation von Styrol bereits vielfach untersucht. Eine Partikelbildung, die über das Intervall I bis zum Ende des Intervalls II hinausgeht, wurde von Varela De La Rosa et al.^{[18][19]} als Erklärung herangezogen. Dabei wurde der Anstieg der Partikelanzahl mittels hydrodynamischer Fraktionierung gemessen. Im Gegensatz dazu stellten Herrera-Ordóñez et al.^[20] keine Erhöhung der Partikelanzahl fest und begründeten den Anstieg des zweiten Intervalls durch Koagulation. Hierdurch werden größere Partikel gebildet, deren mittlere Radikalanzahl höher ist als die von kleineren. Eine ähnliche

Erklärung liefern Jung und Gomes^[21], die den Anstieg auf den Übergang von der 1-0-Kinetik zur *Pseudo-Bulk-Kinetik* zurückführen (siehe Kap.6.5). Rasenack^[22] untersuchte den Anstieg bei der Emulsionspolymerisation von Styrol und Butylacrylat bei verschiedenen Anteilen an Styrol und konnte die experimentellen Daten und deren Trends mittels Simulationen gut abbilden. Hierbei wurde der Anstieg durch die Desorption monomerer Radikale aus den Partikeln erklärt und nachgebildet.

4.2.3 Gel- und Glas-Effekt

Die Beschleunigung von Polymerisationsreaktionen bei höheren Umsätzen aufgrund gesteigerter Viskosität oder Gelbildung wird Gel-Effekt genannt und kann auch bei Emulsionspolymerisationen auftreten. Dieses Phänomen der (Selbst-)Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert aus einer Temperaturerhöhung aufgrund unzureichender Wärmeabfuhr.^[23] Schulz und Blaschke^[24] nahmen als Grund für diese Beschleunigung eine Erhöhung der Verzweigung der Reaktionskette und damit eine Steigerung der Zahl der aktiven Radikalzentren an. Norrish und Smith^[25] formulierten die Abnahme der Radikalkettenabbrüche als Ursache für die Selbstbeschleunigung. Tromsdorff et al.^[26] bestätigten experimentell diese angenommene Ursache und erweiterten die Beschreibung des Phänomens. Demnach entsteht der Effekt aufgrund von gehemmter Diffusion der wachsenden Radikalketten, wodurch Abbrüche erschwert und damit unwahrscheinlicher werden. Die Diffusion von kleineren Molekülen wie die der Monomere, Oligomere sowie deren Radikale ist davon nicht betroffen. Damit werden insgesamt nur die Kettenabbrüche gehemmt, was zur Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und dem Polymerisationsgrad führt. Typischerweise tritt dieser Effekt bei Umsätzen zwischen 20-60 % auf.

Bei Umsätzen > 80 % kann ein noch stärker starrer Zustand des Polymers erreicht werden, als es beim Gel-Effekt der Fall ist. Dieser Zustand wird als Glas-Effekt bezeichnet. Bei diesem Effekt wird die Glasübergangstemperatur überschritten und es findet ein Übergang vom gelartigen zum glasartigen Zustand statt. Dabei sind nicht nur die Polymerradikale in ihrer Bewegung stark gehemmt, sondern auch die kleineren Moleküle zu denen die Monomerradikale sowie Initiatorradikale gehören. Die Diffusion der Monomere kommt fast vollständig zum Erliegen, sodass die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in diesem Fall stark abnimmt und ein vollständiger Umsatz in der Regel nicht mehr erreicht wird.^{[27][28][29]}

4.2.4 Nukleierungsarten

Für die Partikelbildung existieren verschiedene allgemein akzeptierte Mechanismen, die im Folgenden vorgestellt werden. Dabei werden zwischen drei bzw. vier verschiedenen Mechanismen unterschieden (Abb. 4.3).^{[30][31]}

Heterogene Nukleierung

Die mizellare Nukleierung, auch heterogene Nukleierung genannt, ist das älteste Modell zur Beschreibung der Nukleierung von Emulsionspolymerisationen und wurde von Smith und Ewart^[32] formuliert. Dabei liegen Mizellen in wässriger Phase vor, da die Emulgatorkonzentration über der CMC liegt. In der Wasserphase gebildete Radikale wachsen durch Monomeraddition bis zur Oligomerkettenlänge z , bei der sie hydrophob genug für einen Eintritt in eine Mizelle sind. Dort können sie mit dem darin befindlichen Monomer polymerisieren. Sobald solch eine Mizelle stabil genug ist, wird sie Latexpartikel genannt. Diese Nukleierungsart endet, sobald keine Mizellen mehr vorhanden sind.

Homogene Nukleierung

Aus Emulsionen können Partikel auch bei Emulgatorkonzentrationen unter der CMC entstehen. Der Ablauf der emulgatorfreien bzw. emulgatorarmen Emulsionspolymerisationen wird mittels der HUFT-Theorie (benannt nach Hansen, Ugelstad, Fitch und Tsai)^[33] beschrieben. Dabei wächst eine Oligomerradikalkette in wässriger Phase über die Kettenlänge z hinaus bis zu einer Länge j . Ab dieser Länge entsteht aus dem Oligomer ein Primärpartikel, das eine kugelförmige Anordnung aufweist. Dieses kann durch Addition von weiteren Monomereinheiten oder durch Koagulation^[13] mit anderen Primärpartikeln zu einem Latexpartikel werden.

Tauer und Nazaran^[34] beschreiben einen neuen Ansatz, bei dem verschiedene Mechanismen der homogenen Nukleierung auftreten, die abhängig von der Initiatorkonzentration sind. Bei hohem Initiatorgehalt entstehen Oligomerradikale hoher Hydrophilie in wässriger Phase, die sich hauptsächlich an der Oberfläche von Partikeln, Primärpartikeln oder Tropfen anlagern. Das führt zur Bildung einer Hülle, wobei der Kern erst später im Verlauf der Reaktion auspolymerisiert wird. Bei niedrigen Initiatorkonzentrationen entstehen kürzere, hydrophobere Radikale in der Wasserphase, die in die Partikel bzw. Tropfen eindringen können und so zu festen sphärischen Partikeln führen.

Koagulative Nukleierung

Koagulation kann nicht nur zwischen Primärpartikeln, sondern auch jederzeit zwischen Partikeln sowie zwischen Partikeln und Primärpartikeln stattfinden. Hierdurch ändert sich die Partikelanzahl, weshalb der Mechanismus manchmal zu den Nukleierungsarten gezählt wird. Dagegen spricht, dass Koagulation zu jedem beliebigen Zeitpunkt während der Reaktion auftreten kann und nicht nur während des Partikelbildungsintervalls. Außerdem wird die Partikelanzahl hierdurch verringert und nicht wie bei den anderen Mechanismen erhöht.^[35]

Die Modellierung der Koagulation ist schwierig, da die Koagulationsraten von verschieden großen Partikeln benötigt werden, die experimentell aber nicht zugänglich sind. Oft muss dieser Mechanismus nicht berücksichtigt werden, um ausreichende Modelle zu erhalten.^[35]

Tropfennukleierung

Eine weitere Art der Partikelbildung ist die Tropfennukleierung, bei der die Radikale in die Monomertropfen eintreten. Auch hier werden zunächst Oligomerradikale in wässriger Phase gebildet. Sobald diese eine bestimmte Hydrophobie aufweisen und eintrittsfähig sind, können diese in die Monomertropfen eintreten und dort mit dem Monomer Polymerisation durch Kettenwachstum eingehen. Voraussetzung für diese Nukleierung ist eine geringe Tropfengröße (<500 nm), damit diese Art der Partikelbildung zu einem signifikanten Anteil auftritt. Wenn der Stoffaustausch zwischen den Tropfen und der wässrigen Phase sowie zwischen den Tropfen vernachlässigt werden kann, lässt sich die Reaktion innerhalb des Tropfens als Massenpolymerisation beschreiben. Durch die Anwesenheit eines Hydrophobes in den Monomertropfen lässt sich der Stoffaustausch verlangsamen.

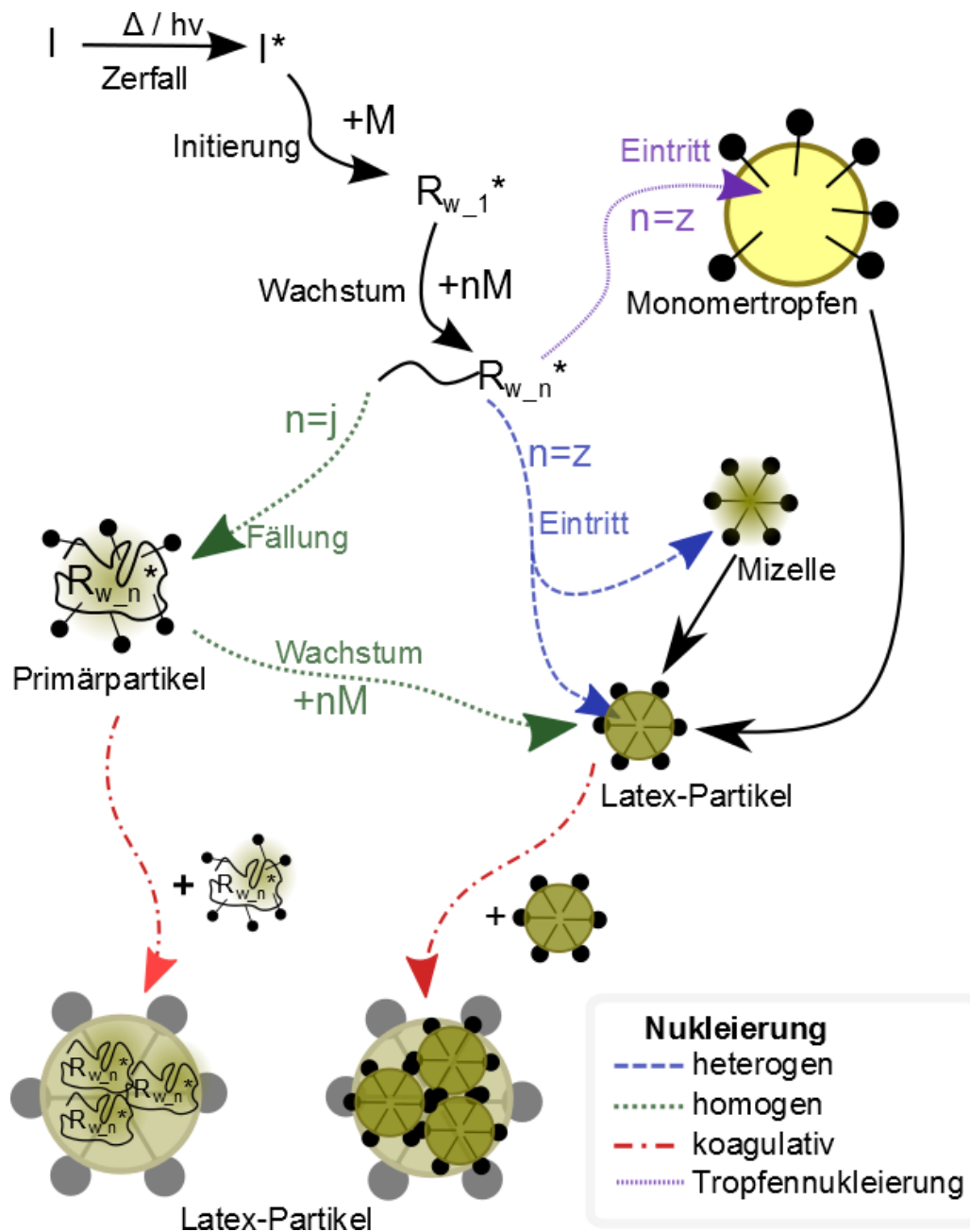


Abb. 4.3: Nukleierungsarten bei Emulsionspolymerisationen.

Eine schematische Übersicht über die Nukleierungsmechanismen ist in Abb. 4.3 dargestellt. Theoretisch können alle Mechanismen gleichzeitig auftreten, wobei je nach Rezeptur, Tropfengröße und weiteren Parametern sich die einzelnen Wahrscheinlichkeiten stark unterscheiden können. So ist die Tropfennukleierung beim Einsatz von größeren Monomertropfen im Mikrometerbereich, wie es bei Makroemulsionen üblich ist, sehr unwahrscheinlich und wird in den klassischen Modellen gänzlich ausgeschlossen. Beim Einsatz von einer sehr hohen Emulgatorkonzentration dominiert die heterogene Partikelbildung stark. Diese lässt sich allerdings bei Emulgatorkonzentrationen unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) ausschließen^[35], da keine Mizellen vorhanden sind. Somit ist es möglich, bestimmte Partikel-

bildungsmechanismen zu bevorzugen und andere auszuschließen. Allerdings werden auch Rezepturen verwendet, deren Mechanismen sich nicht eindeutig über die gewählten Parameter abschätzen lassen. Hier sollten mehrere Mechanismen berücksichtigt und zur Überprüfung analytische Methoden eingesetzt werden.

4.2.5 Einfluss der Gasphase auf die Emulsionspolymerisation

Höhn et al.^[36] stellten eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Gasphase fest, bei der sowohl die Konzentration als auch die Art des Gases eine Rolle spielt. Zusätzlich sind die Homogenität und die Art des Initiators entscheidend, da z.B. Sauerstoff auf einige Initiatoren eine inhibierende und auf andere eine beschleunigende Wirkung hat. Die optimalen Polymerisationsbedingungen werden allerdings bei Abwesenheit von fremden Gasen festgestellt.

4.2.6 Hydrophob initiierte Emulsionspolymerisation (HIEP)

Beim Einsatz eines öllöslichen Initiators und kleinen Monomertropfen kann je nach Größe der Tropfen der Segregationseffekt auftreten. Zetterlund^[37] beschreibt das Auftreten dieses Effekts bei Monomertropfen der Größe 20-200 nm. Dieser Effekt wird verwendet, um Systeme als *Pseudo-Bulk-System* zu beschreiben, bei denen die 1-0-Kinetik nicht zutrifft, da die Tropfen (oder Partikel) viel größer sind. Bei sehr kleinen Partikeln muss demnach berücksichtigt werden, dass die mittlere Radikalanzahl pro Partikel sehr niedrig ist und somit die Abbruchrate gering ist.

Bei hydrophob initiierten Emulsionspolymerisationen (HIEP), die sich nur im öllöslichen Initiator von klassischen Emulsionspolymerisationen unterscheiden, wird ein sehr schlecht wasserlöslicher Initiator wie Irgacure 819 mit einer Wasserlöslichkeit von $<10^{-7}$ g/L eingesetzt.^[38]

Der Segregationseffekt ist in der Literatur^[37] gut beschrieben und kann durch Modellierung gut wiedergegeben und zur Optimierung verwendet werden. Bei HIEP führen die bekannten Modelle jedoch zu Abweichungen. Krüger et al.^[39] beobachteten bei ihren Experimenten Abweichungen und entwickelten ein Modell. Sie stellten fest, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Verändern der Tropfengröße nicht stetig zu- oder abnimmt, sondern die Reaktionsrate ein Minimum durchläuft. Dieses Minimum stellt optimale Bedingungen dar, da dabei ein Zustand perfekter Durchmischung und Verteilung des Initiators im Monomer erreicht wird.

4.3 Dimensionslose Kennzahlen

Die dimensionslosen Kennzahlen beschreiben mathematische Modelle von Zuständen oder Prozessen, die aufgrund ihrer Dimensionslosigkeit (ohne Einheit) allgemein geltende Beschreibungen sind. Sie erlauben das Übertragen auf andere Fälle als die der Modellversuche, sofern die Kenngröße ausreichend beschrieben ist. So lassen sich beispielsweise Strömungszustände auf größere Systeme übertragen.^[40]

Reynoldszahl

Die Reynoldszahl beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften und dient der Beurteilung des Turbulenzverhaltens in der Strömungslehre (Gl.(4.1)). Bei gleicher Reynoldszahl und ähnlicher Geometrie ist das Turbulenzverhalten gleich. Hierbei sind ρ die Dichte des Mediums, L die charakteristische Länge, v die Strömungsgeschwindigkeit und η die dynamische Viskosität. Der Übergang vom laminaren zum turbulenten Bereich wird mit $Re > 10^3$ angegeben, wobei es keinen plötzlichen Übergang gibt, sondern vielmehr einen Übergangsbereich.^[41]

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{\rho \cdot L \cdot v}{\eta} \quad (4.1)$$

Für Strömungen, die mittels eines Rührers erzeugt werden, wird eine besondere Reynoldszahl $Re_{\text{Rührer}}$ in Gl.(4.2) verwendet, die den Durchmesser des Rührers D sowie dessen Drehfrequenz $R_{\text{Rührer}}$ berücksichtigt. Für die Strömungsgeschwindigkeit wird die äußere Umfangsgeschwindigkeit des Rührers durch π geteilt und als Produkt von Durchmesser und Drehfrequenz ausgedrückt. Die Strömung gilt als turbulent bei $Re_{\text{Rührer}} > 10^5$ im gesamten Reaktor und bei $Re_{\text{Rührer}} > 10$ im Bereich des Rührers. Reynoldszahlen kleiner 10 deuten auf laminare und tangentialer Strömung hin.^[42]

$$Re_{\text{Rührer}} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{\rho \cdot R_{\text{Rührer}} \cdot D^2}{\eta}$$

$$R_{\text{Rührer}} = \frac{v}{\pi} \quad (4.2)$$

$$v = R_{\text{Rührer}} \cdot D$$

$$L = D$$

Nusseltzahl

Das Verhältnis zwischen Wärmestrom und Wärmeleitung wird durch die Nusseltzahl Nu ausgedrückt, die mittels des Wärmeübergangskoeffizienten α , charakteristischer Länge L und Wärmeleitkoeffizienten λ beschrieben wird. Sie gibt an, um wie viel die Wärmeübertragung durch Konvektion größer ist als die der Konduktion.^[40]

$$Nu = \frac{\text{konvektiver Wärmetransport}}{\text{konduktiver Wärmetransport}} = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} \quad (4.3)$$

Weberzahl

Die Weberzahl beschreibt das Verhältnis zwischen Trägheitskraft und Oberflächenspannung und charakterisiert die entstehende Tropfengröße beim Emulgieren oder die Qualität der Zerstäubung eines Sprays. Die dimensionslose Kennzahl dient als Maß der Verformung eines Tropfens beim Emulgieren und ist bei höherer Deformationswirkung entsprechend größer. Eine höhere Weberzahl bedeutet daher größere Deformation und somit höhere Tropfenbildung. In Gl.(4.4) ist die Weberzahl We durch die Dichte ρ , charakteristische Länge L , Strömungsgeschwindigkeit v und Oberflächenspannung σ beschrieben.^[41]

$$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenspannungskraft}} = \frac{\rho \cdot L \cdot v^2}{\sigma} \quad (4.4)$$

4.4 Rühraufgaben und Emulgiermethoden

Für Emulsions- und Suspensionspolymerisationen werden Emulsionen benötigt, die auf verschiedene Arten hergestellt werden. Deren Eigenschaften wie Tropfengröße und Tropfenverteilung wirken sich auf die Eigenschaften des Produkts sowie auf die Polymerisationsreaktion aus. Damit lassen sich Merkmale des Produkts sowie die Prozessführung steuern. Je nach Anwendung der Emulsion gelten für das Emulgieren verschiedene Anforderungen. So werden beispielsweise sehr kleine Monomertropfen im Bereich 50-500 nm für Miniemulsionspolymerisationen benötigt.

Strömungsrichtungen

In der Rührtechnik wird generell zwischen Axial-, Radial- und Tangentialströmung und den entsprechenden Rührern unterschieden. Die Radialströmung verläuft entlang des Rührerradius vom Rührer zur Reaktorwand. Die Strömung parallel zur Rührerachse wird Axialströmung genannt. Strömung entlang der Drehbewegung des Rührers wird als Tangentialströmung bezeichnet und ist häufig unerwünscht. Entsprechend der verschiedenen Strömungen gibt es Rührer, die hauptsächlich eine bestimmte Strömung aufweisen.^{[43][40]}

Axialrührer

Ein typischer Vertreter der Axialrührer ist der Propellerrührer, der sich besonders für Homogenisierungs- und Suspendierungsaufgaben eignet. Der Schrägblattrührer (Abb. 4.4) weist einen Blattanstellwinkel von 45° auf und ähnelt dem Propellerrührer, bildet aber eine stärkere radiale Komponente aus. Dieser Rührer kann für laminare und turbulente Strömungen verwendet werden, weist jedoch einen geringen Wirkungsgrad auf. Beide Rührer eignen sich für niederviskose Medien. Für Medien höherer Viskosität kann der Wendelrührer verwendet werden, der mit einem Durchmesser Verhältnis zum Reaktordurchmesser von 0.9-0.99 zu den wandgängigen Rührern zählt. Die Homogenisierung findet nicht wie bei den beiden anderen Rührern durch Druckdifferenz, sondern durch Verdrängung des Mediums im laminaren Bereich statt. Aufgrund der Geometrie ist kein Einbau von Einbauten wie Strömungsbrechern oder Tauschsonden möglich.^{[43][40]}

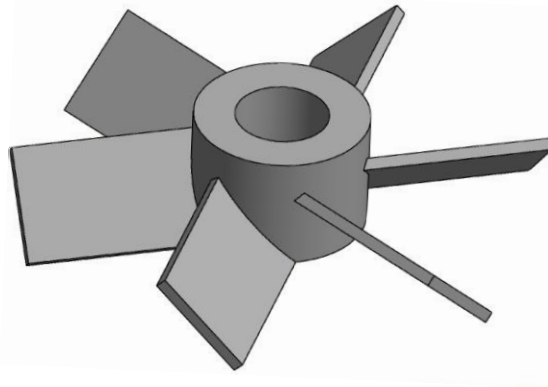


Abb. 4.4: 6-blättriger Schrägblattrührer als typischer Vertreter der Axialrührer.

Radialrührer

Der Scheibenrührer in Abb. 4.5 (auch 6-Blatt-Segment-Rührer oder Rushton-Turbinen genannt) gehört zu den typischen Vertretern der Radialrührer und wird unter anderem zum Begasen eingesetzt. Die Mischwirkung beruht auf der Scherwirkung des radial austretenden Strahls. Allerdings weist der Rührer eine niedrige Flutgrenze und beim Begasen einen hohen Leistungsabfall auf. Zum Emulgieren und Zerkleinern von Feststoff eignet sich die Zahnscheibe bzw. Dissolverscheibe. Durch den Einsatz eines zusätzlichen axialfördernden Rührers lässt sich dieser Rührertyp auch bei höheren Viskositäten betreiben. Der schnell laufende Impellerrührer wird zum Homogenisieren von niederviskosen Flüssigkeiten verwendet. Dabei hängt der axiale Anteil von der Rührergeometrie, dem d/D -Verhältnisse (Verhältnis der Radien des Rührers d und des Reaktors D) sowie dem Bodenabstand, ab.^{[43][40]}

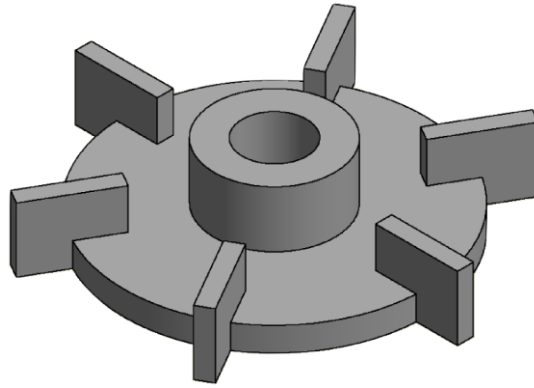


Abb. 4.5: Typischer Radialrührer: 6-Blatt-Scheiben-Rührer (*Rushton-Turbine-Rührer*).

Tangentialrührer

Die häufig unerwünschte Tangentialströmung wird für einige Rühraufgaben bevorzugt. Bei hochviskosem Rührgut, bei dem sich eine hochviskose Grenzschicht auf der Reaktorwand ausbildet, wird der Ankerrührer (Abb. 4.6) oder vergleichbarer Rührer wie Gitterrührer verwendet. Die Grenzschicht wird mit dem wandgängigem Rührer entfernt und somit der Wärmeübergang verbessert. Aufgrund der Geometrien ist der axiale Anteil an der Strömung sehr gering. Diese Rührergeometrie ist damit nicht für niederviskose Flüssigkeiten geeignet.^[44]

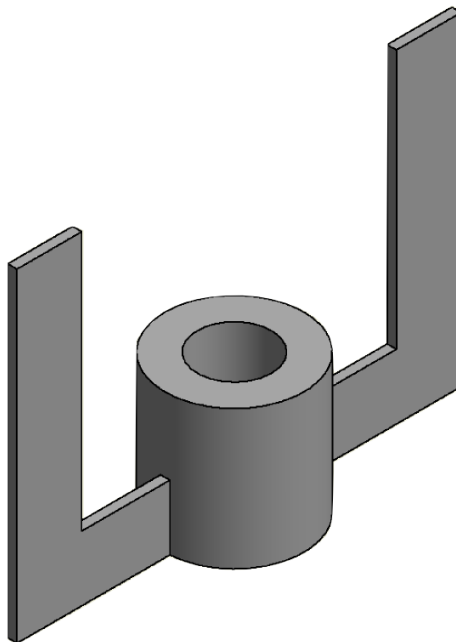


Abb. 4.6: Ankerrührer als typischer Tangentialrührer für hochviskose Medien.

Isojet B

Für das Vermischen von empfindlichen Emulsionen bzw. Partikel wird ein axiales Strömungsprofil benötigt mit möglichst geringen Scherkräften und wenig Turbulenzen. Bei Latexpartikel können zu hohe Dissipationsenergien Koagulation hervorrufen und die

Eigenschaften des Produkts negativ beeinflussen. Beim Isojet B von IKA wird aufgrund der großen Fläche der vier Blätter die eingetragene Energie gut verteilt und es entsteht nur wenig Scherung. Dieser scherarme Rührer ist damit gut geeignet für Emulsionspolymerisationen. Eine weitere Anwendung ist die Begasung, für die es auch ein Modell mit integriertem Gasverteiler gibt.^[43]

Rühraufgaben beim Emulgieren

Zum Emulgieren ist ein hohes Schergefälle und damit hohe Dissipationsenergie erforderlich, die mithilfe eines schnell drehenden Rührers mit kleinem d/D -Verhältnis und niedriger Nu -Zahl erreicht wird.^[45] Als typische Rührer kommen damit alle Radialrührer in Frage, die einen hohen Energieeintrag aufweisen. Aufgrund des radialen Anteils vom Strömungsprofil kann der Schrägblattrührer ebenfalls zum Erstellen von Emulsionen benutzt werden.^[44]

Rühraufgaben bei der Reaktion

Für Emulsionspolymerisationen ist eine gute Durchmischung der Reaktionsmasse bei minimaler Scherung erforderlich, um möglichst geringen Energieeintrag zu erhalten und Koagulation der Partikel zu verhindern.^[43] Die Durchmischung ist sehr wichtig, um Temperaturgradienten schnell ausgleichen zu können und lokale Hotspots zu vermeiden, bei denen die Temperatur nicht kontrolliert werden kann und andere, meist unerwünschte, Eigenschaften der Partikel erhalten werden. Eine Durchmischung ist ebenso für den Stofftransport entscheidend, insbesondere bei sehr schnellen Emulsionspolymerisationen, die aufgrund der kurzen Reaktionszeiten und geringeren Partikeldurchmessern beliebt sind. Durch zu hohe Scherkräfte und damit hohe Energiedissipationen kann es zu Koagulation der Partikel oder Monomertropfen kommen, wenn die eingetragene Energie ausreicht die Emulgatorhülle zwischen den Partikel- bzw. Tropfenoberflächen zu überwinden. Das teilweise Brechen durch zu hohe Scherung der Suspension führt häufig zu Belagbildung und damit zu den typischen Nachteilen^[46] wie schlechtere Wärmeabfuhr, geringerem Umsatz zum erwünschten Produkt und aufwändigerer Reinigung. Polymerpartikel gehören damit zu den scherempfindlichen Rührgütern, zu denen auch lebende Zellen und Kristalle gehören. Ein geringer Energieeintrag lässt sich durch große d/D -Verhältnisse^[45] erreichen. Für Suspendieraufgaben wird der Propellerrührer aufgrund seiner guten Hubwirkung häufig eingesetzt.^[44] Bis auf den Wendelrührer können alle anderen Rührer mit einem axialen Strömungsprofil ebenfalls verwendet werden.^[43]

Unterschiedliche Rühraufgaben bei der Emulsionspolymerisation

Die zuvor beschriebenen Anforderungen gehen von einer vordispersierten Emulsion (Präemulsion) aus und gelten daher nur für die eigentliche Polymerisation und nicht für das Emulgieren. Die Herstellung der Präemulsion stellt davon abweichende Anforderungen an die

Rührtechnik dar, da hierbei hohe Scherkräfte erwünscht sind, um feine Emulsionen herstellen zu können. Die Durchmischung der gesamten Masse ist auch hier erforderlich, spielt aber eine untergeordnete Rolle. Insbesondere da beim Emulgieren die Reaktionsmasse noch nicht auf Reaktionstemperatur gebracht wird und keine großen, problematischen Temperaturgradienten zu erwarten sind. Beim Emulgieren unter sehr hohen Scherkräften oder Kavitation sollte überprüft werden, ob eine Kühlung erforderlich ist.

Die Anforderungen für das Emulgieren und für die Polymerisation der Emulsion bzw. Suspension sind sehr unterschiedlich und gegenläufig, wenn beides in einem Reaktor mit einem Rührwerk realisiert werden soll. Für das Emulgieren wird ein kleines d/D -Verhältnis und für das Vermischen während der Reaktion ein großes benötigt.

Der Schrägblattrührer kann als ein Kompromiss zwischen hohen Scherkräften und guter Vermischung verwendet werden. Für die unterschiedlichen Rühraufgaben wird die Umdrehungsgeschwindigkeit angepasst. Um beim Emulgieren möglichst viel Scherung zu erzeugen, wird eine hohe Drehzahl verwendet. Für die Polymerisation wird diese gesenkt, um die Dissipationsenergie zu verringern.

Im Idealfall wird zum Emulgieren nicht das gleiche Rührwerk verwendet wie für die Polymerisation. Eine Möglichkeit ist der Einsatz eines zusätzlichen Behälters in dem zunächst emulgiert wird und die Emulsion anschließend in einen anderen Reaktor überführt wird. So ist der Einsatz von zwei unterschiedlichen Rührern, die auf die jeweilige Rühraufgabe optimiert sind, möglich. Diese Methode erfordert aber einen zusätzlichen Behälter zum Emulgieren, was den Raumbedarf und die Investitionskosten erhöht und daher eher selten in der Industrie eingesetzt wird.

In der Industrie wird meist ein statischer Mischer zum Emulgieren anstelle eines zusätzlichen Behälters eingesetzt. Dabei werden der Monomerstrom und der Strom der wässrigen Phase direkt in den statischen Mischer geleitet und die erhaltene Emulsion in den Reaktor eingeleitet.^{[47]–[49]}

4.5 Miniemulsionpolymerisation

Durch Miniemulsionen lassen sich unter anderen organische-anorganische Nanokompositmaterialien herstellen, die in vielen Bereichen wie der Verwendung als photonische Kristalle^[50], Beschichtungen^[51], Klebstoffe, pharmazeutische Mittel, neue Materialien für Lithium-Batterien^[52] sowie in der biochemischen und kosmetischen Anwendungen zum Einsatz kommen.^[53] Für die Verkapselung der organischen oder anorganischen Materialien in die Polymerpartikel werden diese zunächst in den Monomertropfen der Miniemulsion verteilt.

Anschließend werden die Monomertropfen polymerisiert. Hierfür wird eine 1:1-Kopie der Größe der Monomertropfen bezogen auf die Partikel angestrebt. Im Gegensatz zur konventionellen Emulsionspolymerisation ist hier die Tropfennukleierung erwünscht, die durch den Einsatz von kleineren Monomertropfen und einer Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC begünstigt wird.^[54]

Ostwald-Reifung

Zwar sind die Monomertropfen einer Miniemulsion, im Vergleich zur Makroemulsion, relativ eng verteilt, dennoch tritt die Ostwald-Reifung auf. Dieser Effekt beschreibt das Wachstum der kleineren Tropfen auf Kosten der größeren und wird durch unterschiedliche Laplace-Drücke in den verschiedenen großen Tropfen verursacht. Zur Verringerung dieses Phänomens wird ein Hydrophob vor dem Emulgieren dem Monomer zugesetzt, welches innerhalb der Tropfen einen osmotischen Druck aufbaut.^[55] Der osmotische Druck wirkt dem Laplace-Druck entgegen und verlangsamt das Wachstum der Ostwaldreifung. Außerdem ist die Ostwald Reifung abhängig von Größe, Polydispersität und Löslichkeit der dispergierten Phase in der kontinuierlichen.^[56]

Intervalle der Polymerisation

Die Partikelgröße wird durch die Größe der Monomertropfen bestimmt. Daher ist kein Stofftransport zwischen den Tropfen durch die kontinuierliche Wasserphase erwünscht. Wenn diese Bedingung als erfüllt angesehen werden kann, lassen sich die Monomertropfen einer Miniemulsion während der Polymerisation als abgeschlossene Systeme betrachten. Die Einteilung in Intervalle der Polymerisation unterscheidet sich dabei von der der klassischen Emulsionspolymerisationen. Die Initiierung findet in den Monomertropfen und nicht in den Mizellen statt (Intervall I). Dieses Nukleierungsintervall schließt direkt an das Monomerverarmungsintervall (Intervall III) an, da keine Monomertropfen als Reservoir fungieren und damit keine zusätzlichen Monomermoleküle von außen in die Partikel gelangen können.^[57]

Radikalbilanzierung

Bei Miniemulsionen ist der Segregations-Effekt (*compartmentalization*) vernachlässigbar, wenn sehr viele oder sehr wenige Radikale pro Partikel vorhanden sind ($n \ll 0.5 \vee n \gg 0.5$). In diesem Fall entsprechen die Molmassen die der klassischen Emulsionspolymerisation.^[58] Tritt ein Einfluss des Effekts auf, so werden unterschiedliche Molmassen erhalten. Alducin und Asua^[59] erhielten kleinere Molmassen und größere Partikel bei der Miniemulsion von Styrol und einem öllöslichen Initiator verglichen mit konventioneller Emulsionspolymerisation. Zusätzlich dazu konnten diese Reaktion mit Modellen der Massenpolymerisation aufgrund des fehlenden Segregations-Effekts beschrieben werden.

Öllöslicher Initiator

Die Verwendung eines öllöslichen Initiators anstelle eines wasserlöslichen wird häufig bevorzugt, da dadurch enger verteilte Partikelgrößen erhalten werden können.^[60] Durch die Verwendung eines wasserlöslichen Radikalfängers kann durch Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt werden, dass zwischen den Tropfen bzw. Partikel ein Austausch von Radikalen stattfindet. Desorption und Wiedereintritt sind Schlüsselmechanismen für die Kontrolle über die Kinetik.^[61] Weiterhin wurde eine Hüllbildung, um die Polymerpartikel^[62] bei Verwendung von öllöslichen Initiatoren beobachtet.

Herstellung der Miniemulsion

Für die Erzeugung von Miniemulsionen wird zunächst mittels Rühren oder Schütteln eine Makroemulsion hergestellt. Durch das Einwirken starker Scherkräfte werden die Tropfen weiter zerkleinert, woraufhin Tropfengrößen im Bereich von 30-500 nm erhalten werden. Es existieren viele Methoden zur Herstellung von Miniemulsionen, von denen Rotor-Stator-Systeme, Ultraschall sowie Hochdruck-Homogenisatoren zu den wichtigsten gehören.^[63]

Ultraschall-Homogenisator

Das Prinzip der Funktionsweise eines Ultraschall-Homogenisators ist in Abb. 4.7 schematisch dargestellt. Zunächst wird die Netzspannung, die eine niedrige Frequenz von 50/60 Hz aufweist in eine hochfrequente Spannung von 20 kHz mittels eines Hochfrequenzgenerators umgewandelt. Im Ultraschallwandler wird aus der elektrischen Spannung mechanische Schwingung erzeugt, die im Stufen- und Boosterhorn durch ihre spezielle Bauform verstärkt werden. Eine weitere Verstärkung findet anschließend in der Ultraschallsonotrode statt, die in das Medium taucht und die Schwingungen überträgt.^[64]

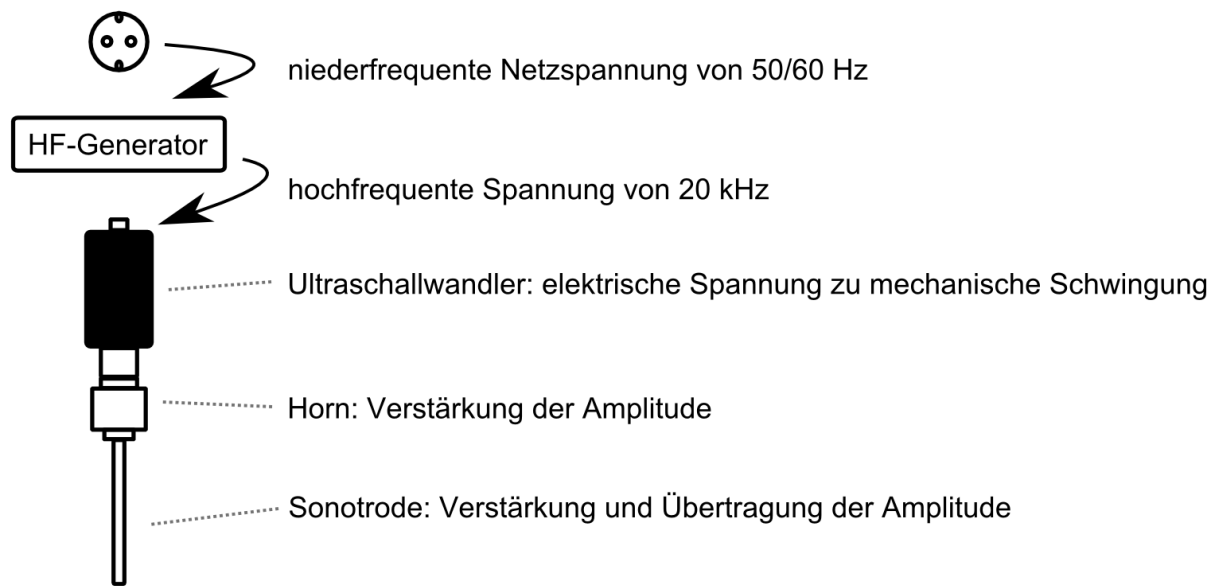


Abb. 4.7: Funktionsweise eines Ultraschall-Homogenisators.

Bei der Wahl eines Ultraschall-Homogenisators ist die elektrische Leistungsangabe nicht entscheidend, da dieser Wert nur die Leistung des Hochfrequenz-Generators angibt, der nicht der in die Probe eingebrachten Energie entspricht. Beim Energieeintrag müssen die schallabstrahlende Fläche und die Probemenge berücksichtigt werden.^[64]

Die übertragenden Schwingungen erzeugen Kavitation, wodurch die Monomertropfen zerkleinert werden. Durch den hohen Energieeintrag ist die Bildung von Radikalen, die chemische Polymerisationsreaktionen auslösen können, bereits beim Emulgiervorgang denkbar, was unter Sonochemie verstanden wird. Da diese schwer kontrollierbare Radikalbildung meist unerwünscht ist, wird das Medium gekühlt, um die Radikalbildung zu unterdrücken bzw. um diese zu verringern.^[57]

Die Emulgierdauer übt einen Einfluss auf die Größe der Monomertropfen aus, wobei sich das kolloidale Gleichgewicht teilweise sehr langsam einstellt ($t > 30$ h). Der PDI verringert sich über die Zeit und wird immer geringer. Auch nach dem Emulgieren mittels Ultraschall und vor der Polymerisation bildet sich langsam ein Gleichgewicht aus. Das Einstellen dieses Gleichgewichtes lässt sich verkürzen durch die Zugabe an zusätzlichem Emulgator nach dem Emulgieren mittels Ultraschall. Dabei wird der bis dahin erreichte Zustand „eingefroren“.^[65]

Aufgrund erhöhter Nachfrage an Nanomaterialien auf dem Markt kommt auch diese Emulgiermethode immer häufiger in der Industrie zum Einsatz. Ein *Scale-up* erfordert viel Know-how, da ein simples Erhöhen des Energieeintrags nicht wirtschaftlich ist aufgrund des hohen Energiebedarfs. Die benötigte Energie pro Masse korreliert dabei mit der Größe des Ultraschallequipments und muss berücksichtigt werden, um energieeffizient arbeiten zu können.^[66]

Im kontinuierlichen Betrieb werden Ultraschall-Homogenisatoren vor dem Reaktor positioniert werden, um eine Präemulsion für die Reaktion zu erzeugen.^[67] Um sehr hohe Feststoffgehalte bei Emulsionspolymerisationen zu erhalten und Copolymerisationen zu beeinflussen, wurde diese Emulgiermethode im *Semi-Batch-Betrieb* erfolgreich eingesetzt.^[57] Tang et al.^[68] untersuchten Saat-Emulsionspolymerisation im *Batch-* und *Semi-Batch-Betrieb* von *n*-Butylacrylat unter der Verwendung von Miniemulsionen. Dabei wurde die Menge an Saatepartikel variiert und damit die Änderung der Partikelanzahl durch die Tropfennukleierung ausgehend von der Miniemulsion bewiesen.

Hochdruck-Homogenisator

In der Industrie werden Hochdruck-Homogenisatoren bereits im Tonnenmaßstab erfolgreich eingesetzt.^[69] Eine Präemulsion wird hierbei unter hohem Druck in einem schmalen Spalt geleitet und stark beschleunigt. Durch das anschließende starke Verlangsamen werden starke Turbulenzen ausgebildet. Das Emulgieren findet hauptsächlich durch die hohen Scherkräfte und weniger durch Kavitation statt.^[70]

Rotor-Stator-Dispergierwerkzeug

Rotor-Stator-Dispergierwerkzeugen werden zur Erzeugung von Suspensionen und Emulsionen eingesetzt. Das Dispergierwerkzeug besteht dabei aus einem bewegenden Rotor innen und einem unbeweglichen Stator außen. Durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit wird die Flüssigkeit axial in den Dispergierkopf gesaugt aufgrund des entstehenden Unterdrucks. Das Medium wird anschließend radial durch die Schlitze des Stators gepresst, wodurch hohe Scher- und Schubkräfte entstehen, die zur Zerkleinerung der Tropfen oder des Feststoffs führen. Eine zusätzliche Durchmischung durch Turbulenzen findet zwischen dem Rotor und dem Stator statt. Bei dieser Methode werden kurze Dispergierzeiten empfohlen, da sich die Feinheit der Dispersionen mit der Dauer nur unwesentlich ändert, jedoch die Temperatur des Medium durch die eingebrachte Energie erhöht wird. Die Umfangsgeschwindigkeit des Rotors liegt bei 10-24 m/s.^{[71][72]} El-Jaby et al.^[73] haben gezeigt, dass sich Rotor-Stator-Dispergierer ebenfalls für die Herstellung von Miniemulsionen eignen.

4.6 Trübungsmessung und Literaturübersicht

4.6.1 Messprinzip

Für Trübungsmessungen gibt es verschiedene Methoden, bei denen unterschiedliche Messwinkel und Messprinzipien zum Einsatz kommen. Das hat zur Folge, dass Messungen verschiedener Apparaturen oft nicht miteinander vergleichbar sind. Bei der Erfassung der Rückstreuung durch eine Tauchsonde wird Licht mittels Lichtwellenleiter in die Probe

eingeleitet und das zurückgestreute Licht an den Detektor gesendet. Hierbei existieren zwei Varianten, die sich in der Anzahl der verwendeten Lichtleiter unterscheiden (Abb. 4.8). Beim Einfaser-System wird mittels eines Leiters das Licht in die Probe geleitet und mit demselben Leiter das gestreute Lichtwellenleiter zum Detektor weitergegeben. Die Zweifaser-Variante verwendet dafür zwei verschiedene Lichtwellenleiter. Die Inline-Rückstreusonden weisen einen Winkel von $15\text{--}63^\circ$ zwischen den Lichtleitern auf.^[74]

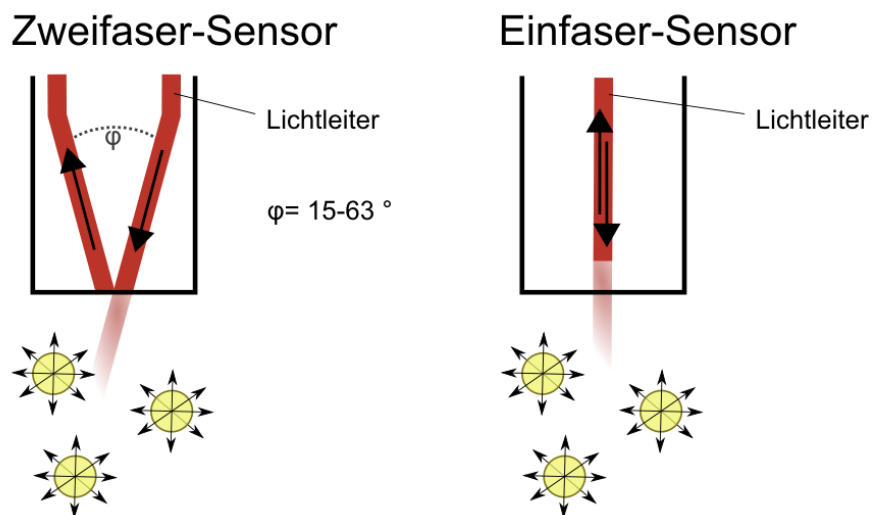


Abb. 4.8: Funktionsweise von Trübungstauchsonden nach dem Rückstreuprinzip.^{[74](modifiziert)}

Für Vorwärtsstreuung, die für geringere Trübung erforderlich ist, werden Winkel von 25° verwendet, die eine andere Bauweise der Sonde erfordern. Ebenso kommen auch Winkel von 45° zum Einsatz. Das Prinzip der Vorwärtsstreuung einer Trübungssonde bei den beiden verschiedenen Winkeln sowie der schematische Aufbau einer Inlinesonde sind in Abb. 4.9 gezeigt.^[74]

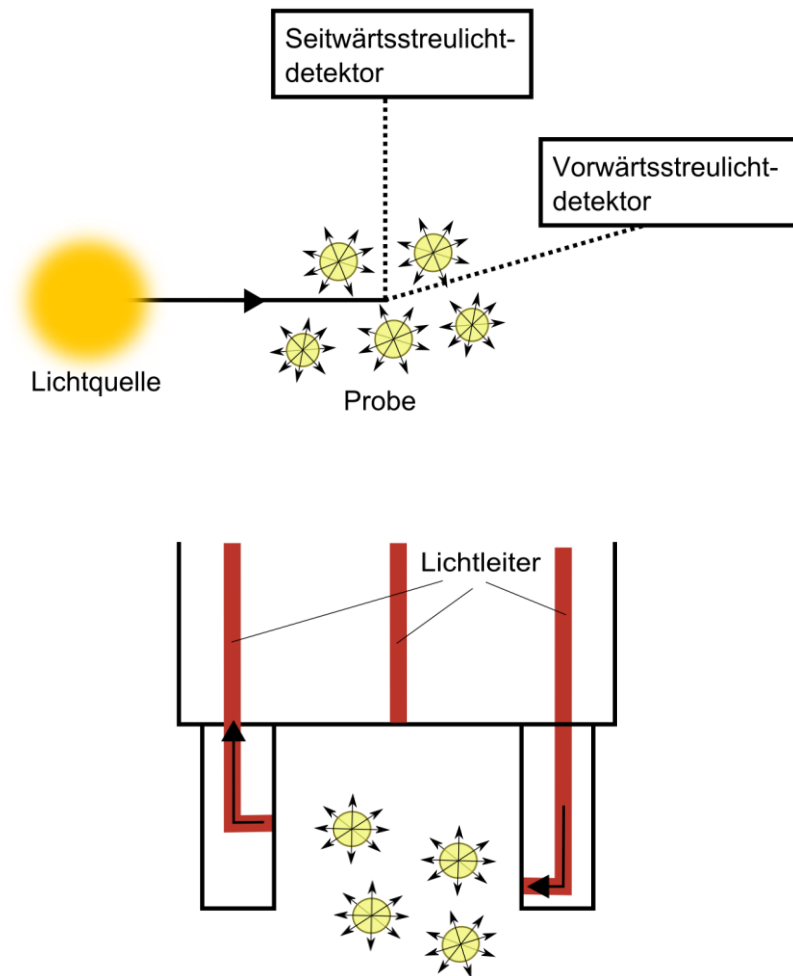


Abb. 4.9: Funktionsweise (oben) und schematischer Aufbau (unten) von Trübungstauchsonden nach dem Vorwärtsstreuprinzip.^{[74](modifiziert)}

Um Einflüsse von farbigen Materialien zu minimieren, wird häufig Licht im Nahinfrarotbereich verwendet, da dieses kaum absorbiert wird. Die Wellenlänge der Mess-Strahlung liegt nach ISO 7027^[75] im typischen Infrarotbereich bei 880 nm +/- 30 nm. Das Messprinzip ist bei dieser Norm als das Verhältnis von Streulicht zu Transmission formuliert. Dabei werden Dioden, Laser oder Wolframlampen als Lichtquelle verwendet, wobei Dioden (LED) dabei sehr robust, konstant arbeitend und vergleichsweise günstig sind^[76]

Das Prinzip der Rückstreuung wird für Messungen über 4000 NTU dringend empfohlen. Die Methode kommt meist auch für Messungen bereits über 1000 NTU zum Einsatz. Ab diesen Trübungswerten wird mittels Rückstreuung im Vergleich zu den anderen Methoden mehr gestreutes Licht erfasst. Die Forwardstreuung und Transmission nehmen im Vergleich zu der Rückstreuung immer mehr an Signalintensität ab (Abb. 4.10).^{[77][78]}

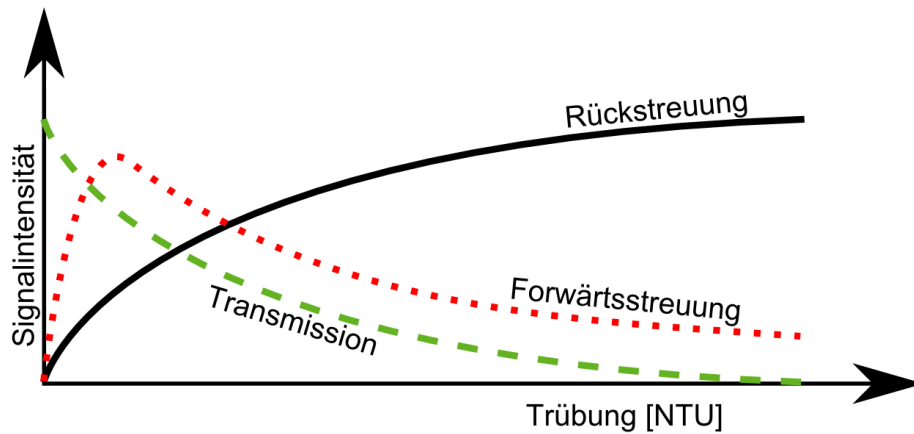


Abb. 4.10: Vergleich der Trübungsintensität der unterschiedlichen Messmethoden. ^{[78](modifiziert)}

4.6.2 Mie-Theorie

Das Prinzip der Trübungsmessung beruht auf der Mie-Theorie^[79] und ist in Gl. (4.5) dargestellt. Hierbei ist die Trübung bei einer bestimmten Wellenlänge $\tau(\lambda_0)$ durch die Schichtdicke der Messzelle l , Anzahl der Partikel bzw. Tropfen NoP und die Integration über alle Partikelgrößen der Durchmesser D beschrieben. Für jeden Partikel- oder Tropfendurchmesser muss der entsprechende Mie-Extinktionskoeffizient $Q_{ext}(m(\lambda_0), D)$ und Partikelgrößenverteilung $f(D)$ berücksichtigt werden.

$$\tau(\lambda_0) = l \cdot NoP \cdot \left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot \int_0^{\infty} Q_{ext}(m(\lambda_0), D) \cdot D^2 \cdot f(D) dD \quad (4.5)$$

Eine alternative Beschreibung der Mie-Theorie^[3] ist in Gl. (4.6) dargestellt. Hierbei wird die Schichtdicke und der Brechungsindex des Mediums n anstelle der Anzahl der Teilchen berücksichtigt.

$$\tau(\lambda_0) = n \cdot \left(\frac{\pi}{4}\right) \cdot \int_0^{\infty} Q_{ext}(m(\lambda_0), D) \cdot D^2 \cdot f(D) dD \quad (4.6)$$

Beide Gleichungen beschreiben eine direkte Proportionalität der Trübung vom Teilchendurchmesser. Je mehr Teilchen sich pro Volumen befinden, desto trüber ist die Dispersion.

4.6.3 Literaturübersicht

Trübungsmessungen können in verschiedene Kategorien eingeordnet werden, die anhand einer Literaturübersicht im Folgenden beschriebene sind. Es wird dabei unterschieden, ob die Probe vor dem Vermessen verdünnt oder ohne weitere Verdünnung vermessen wurde. Das Verdünnen ist für Messungen nach dem Prinzip der Vorwärtsstreuung in der Regel erforderlich. Alternativ lässt sich im Bereich niedriger Konzentration arbeiten, um geringere Trübungen zu erhalten.

Verdünnte Probe

Trübungsmessungen wurden bereits in den späten 1960er Jahren entwickelt, um Partikelgrößen mittels der Lorenz-Mie-Theorie zu bestimmen. Hierfür muss eine ausreichend verdünnte Probe vorliegen, um mögliche Mehrfachstreuungen zu vermeiden.^{[80][81]} Durch ein Probenahme- und Verdünnungssystem, bei dem eine Durchflusszelle verwendet wurde, konnte die Methode automatisiert werden.^[79]

Die Kombination von Trübungsmessung (mittels Transmission ermittelt) und Leitfähigkeit wurden erfolgreich eingesetzt, um die Partikelanzahl und den Umsatz zu berechnen. Hierbei wird die Partikelgröße und Polymerkonzentration bestimmt. Diese Methode kann nur verwendet werden, wenn Leitfähigkeitsmessungen möglich sind. Daher sind bisher Messungen bei emulgatorfreien Emulsionspolymerisationen und beim Einsatz von nichtionischen Emulgatoren erfolgreich gewesen.^[82]

Seitdem wurden nur wenige wissenschaftliche Artikel zur Trübungsmessung veröffentlicht. In der aktuellen Literatur haben Goldfein et al.^[83] mittels Kombination von Trübungsmessung und Dilatometrie die Kinetik von Emulsionspolymerisationen untersucht. Hierbei wurden Trübungsspektren zur Partikelgrößenbestimmung, die auf der Bestimmung des Wellenlängenexponenten laut der Ångström-Gleichung beruhen, verwendet. Es wurden Widersprüche bezüglich der erhaltenen Daten und der klassischen Theorien der Emulsionspolymerisation gefunden.

Unverdünnte Probe

Neben Trübungsmessungen, die in den Kategorien der Offline- und Onlinemethoden eingestuft sind, werden in der Literatur auch über einige Inline-Trübungsmessungen berichtet.

Landfester et al. verwendeten Trübungsmessungen für die Verfolgung des Emulgiervorgangs bei der Erstellung von Miniemulsionen und untersuchten den Einfluss der Amplitude und der Monomerart auf die benötigte Emulgierdauer zum Erreichen eines Gleichgewichts. Hierbei wurde die Rückstreuungsmethode verwendet.^{[84][65]}

Die Verfolgung des Emulgierens und der Reaktion einer emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol wurde mittels Trübung untersucht. Dabei wurde die Transmission online gemessen und daraus berechnete Trübung zum Beobachten des Emulgierens von Styrol in Wasser sowie der Polymerisationsreaktion verwendet.^{[85][86]}

Die Anwendung von Trübungsmessungen bei Emulsionen, um die Tropfengrößenverteilung inline bestimmen zu können, wurde von Celis und Garcia-Rubio erfolgreich durchgeführt.^[87]

Die sterische Stabilisierung von Polystyrol- und Poly-MMA-Partikel in überkritischen Fluiden wie CO₂ konnte durch Trübungsmessungen untersucht werden.^[88] Die Turbidimetrie findet auch zahlreiche Anwendungen^{[89]–[94]} auf dem Gebiet der Dispersionspolymerisation im überkritischen CO₂.

JUMBO-Effekt

Kozempel^[85] beschreibt mit dem JUMBO-Effekt eine reproduzierbare Steigung der Transmission während des Nukleierungsintervalls bei emulgatorfreier Emulsionspolymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Vinylacetat. Die Abnahme der optischen Dichte nach Zugabe von Kaliumperoxodisulfat zu der Emulsion wird durch die Bildung von Aggregaten der Monomertropfen in nanoskaligem Bereich erklärt. Da der Effekt vor der eigentlichen Nukleierung bei Trübungsmessungen auftreten soll, wird dieser auch prä-nukleative Trübung genannt. Als weitere Erklärungsansätze, die experimentell nicht zugänglich waren, werden Adsorptionseffekte und dadurch Änderungen des Brechungsindex und positive Interferenz der Detektionswellenlänge mit bei der Nukleierung auftretenden Dichtewellen als Ursachen vorgeschlagen.

4.7 Echtzeitkalorimetrie

Die Kalorimetrie dient der Bestimmung der gesamten freiwerdenden oder benötigten Wärmemenge während einer Reaktion und physikalischen Vorgängen, wie Lösungsprozesse und Phasenumwandlung. Die erhaltenen Daten sind wichtig für eine sichere Betriebsweise von Polyreaktionen, da Temperaturerhöhungen zur Selbstbeschleunigung und Zersetzung des Polymers und im schlimmsten Fall zum thermischen Durchgehen der Reaktion führen können. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist exponentiell abhängig von der Temperatur, was durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben ist. Kalorimetrische Messungen werden unter anderem dazu verwendet, den adiabatischen Temperaturanstieg zu ermitteln. Dieser beschreibt die maximale Temperaturerhöhung durch eine Reaktion, die stattfindet, wenn alle Reaktanten umgesetzt werden und keine Wärme abgeführt werden kann z. B. aufgrund eines Kühlausfalls.

Mittels des Kalorimeters RC1e von Mettler Toledo ist eine Messung des Wärmeflusses in Echtzeit möglich. Die Kalibrierung vor und nach der Reaktion wie bei konventionellen Kalorimetern kann hierbei entfallen, was zu einer Zeitersparnis und zu besserer Kontrollmöglichkeit führt. Außerdem wird bei Emulsionspolymerisationen die Emulsion vor der Reaktion nicht zusätzlich beansprucht, da beim Kalibrieren zusätzliche Wärme eingebracht wird. Bei der Kalibrierung entstehen durch die zusätzliche Wärme und das längere Rühren Änderungen der Emulsionen, die nur schwer kontrollierbar sind und sich negativ auswirken können.

Konventionelle Wärmeflusskalorimetrie

Bei der Wärmeflusskalorimetrie werden die Temperaturen des Reaktors T_R sowie des Mantels T_M gemessen. Um daraus die ausgetauschte Wärmemenge Q zwischen dem Reaktorinhalt und dem Mantel zu ermitteln, müssen die Austauschfläche F und der Wärmeübergangskoeffizient α berücksichtigt werden, die experimentell nur schwer zugänglich sind und sich von Reaktion zu Reaktion ändern. Durch Multiplikation der Temperaturdifferenzen, Austauschfläche und Wärmeübergangskoeffizient kann die Wärmemenge berechnet werden (Gl.(4.7)).

$$Q = F \cdot \alpha \cdot (T_R - T_M) \quad \left[W = m^2 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot K \right] \quad (4.7)$$

Die unbekannten Terme F und α werden durch Kalibrierung bestimmt, bei der eine bekannte Wärme in den Reaktor mittels einer Kalibrierheizung eingetragen wird. Die Berechnung erfolgt durch das Umstellen der Gl.(4.7) zu Gl.(4.8).

$$A \cdot \alpha = \frac{Q}{(T_R - T_M)} \quad \left[\frac{W}{K} = m^2 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \right] \quad (4.8)$$

Durch den erhaltenen Term $F \cdot \alpha$ kann mittels Gl.(4.7) und der gemessenen Temperaturdifferenz die ausgetauschte Wärmemenge ermittelt werden. Das Produkt $F \cdot \alpha$ lässt sich hierbei nur als Einheit ermitteln, sodass die beiden einzelnen Terme weiterhin nicht zugänglich sind. Für den zeitlichen Wärmeaustausch $\dot{Q}$ wird die ausgetauschte Wärmemenge mit der Zeitdifferenz multipliziert.^[95]

Echtzeitkalorimetrie

Das RC1e verfügt über einen speziellen Aufbau (Abb. 4.11), der ein vertikales und horizontales Sensorband beinhaltet. Diese bestehen aus einer Vielzahl an Temperatursensoren und werden *Heat-Flux-Sensoren* genannt. Mittels des vertikalen Sensorbands werden die Füllhöhe und damit das Bezugsvolumen bestimmt. Der spezifische Wärmefluss wird mithilfe des horizontalen Bandes gemessen.

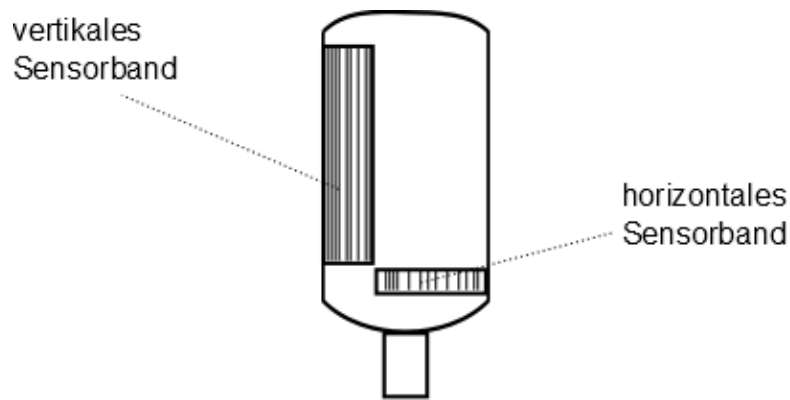


Abb. 4.11: Anordnung der Sensorbänder des RC1e-Glaskalorimeters. ^{[96](modifiziert)}

Die Berechnung des Wärmeflusses Q_{RTC} durch die von der Reaktionsmasse benetzte Fläche F des Reaktionsgefäßes erfolgt durch Gl. (4.9). Dabei wird die effektive Austauschfläche der Wärme F , die mittels der vertikal angeordneten Sensoren in dem Band bestimmt wird, mit dem spezifischen Wärmefluss q_{S0} multipliziert.^[96]

$$Q_{RTC} = F \cdot q_{S0} \left[W = m^2 \cdot \frac{W}{m^2} \right] \quad (4.9)$$

Der rechnerische Unterschied beim Betrachten der Gl.(4.7) und Gl.(4.9) zur konventionellen Reaktionskalorimetrie besteht in der kontinuierlichen Bestimmung der Austauschfläche F (siehe Gl.(4.10)). Dadurch muss nur eine Kalibrierung für die Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten erfolgen, der konstant sein sollte. Der spezifische Wärmefluss q_{S0} ist das Produkt aus dem Wärmeübergangskoeffizient α und der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Mantel.

$$Q_{RTC} = F \cdot q_{S0} \left[W = m^2 \cdot \frac{W}{m^2} \right]$$

$$Q = F \cdot \alpha \cdot (T_R - T_M) \left[W = m^2 \cdot \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot K \right] \quad (4.10)$$

$$q_{S0} = \alpha \cdot (T_R - T_M)$$

Damit wird beim Kalibrieren gemäß Gl.(4.11) nur der Wärmeübergangskoeffizient α bestimmt.

$$\alpha = \frac{Q}{F \cdot (T_R - T_M)} \left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right] \quad (4.11)$$

Eine Kalibrierung ist bei der Echtzeitkalorimetrie zwar erforderlich, jedoch nicht vor jedem Versuch, sondern muss theoretisch nur einmal durchgeführt werden. Da sich mit der Zeit ver-

schiedene Parameter, die den Aufbau betreffen, ändern könnten, wird empfohlen, diese alle drei Monate zu wiederholen.^[96]

Die erhaltenen Daten der beiden Methoden unterscheiden sich laut Fomenko^[97] nur minimal, sodass die Echtzeitkalorimetrie uneingeschränkt eingesetzt werden kann.

4.8 Rührgeschwindigkeit und Ionenkonzentration

Die Geschwindigkeit des Rührers sollte so gewählt werden, dass eine ausreichende Vermischung ohne unkontrollierte Koagulation der Partikel stattfindet. Ist die Geschwindigkeit zu gering, wird die Reaktionsmasse nicht ausreichend durchmischt und es kommt zu Bereichen höherer Konzentration eines Stoffs und zu Transportlimitierung. Zusätzlich kann ein zu geringer Energieeintrag zum Aufrahmen der Emulsion führen. Außerdem wird der Wärmeaustausch stark eingeschränkt, was im schlimmsten Fall zum Durchgehen der Reaktion führen kann. Bei zu schnellem Rühren kommt es zur Koagulation der Partikel und/oder der Monomertropfen aufgrund zu hohen Eintrags an Dissipationsenergie.

Die Ionenkonzentration spielt ebenso eine wichtige Rolle und sollte beachtet werden, um kolloidale Stabilität zu gewährleisten. Eine zu geringe Ionenanzahl führt zur unzureichenden Stabilisierung der Emulsion bzw. Suspension, da sich nur wenige Ionen auf der Partikel- bzw. Tropfenoberfläche befinden. Bei zu hohen Ionenkonzentrationen wird die stabilisierende Ionenschicht auf der Oberfläche gestört und es kommt zu Koagulation. Die Konzentration wird z. B. durch Zugabe von Puffer erhöht.^[98]

Die optimale Geschwindigkeit sowie Ionenkonzentration liegt zwischen den extremen Einstellungen wie in Abb. 4.12 dargestellt ist.

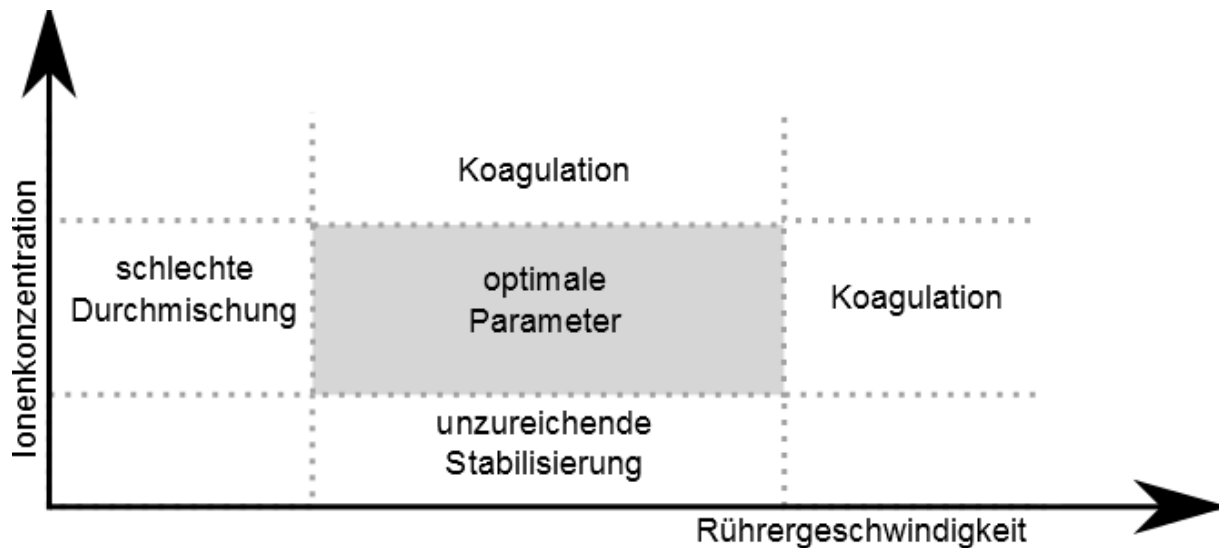
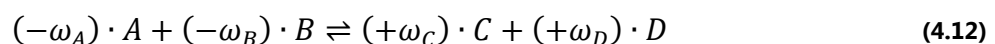


Abb. 4.12: Optimale Parameter für Rührergeschwindigkeit sowie Ionenkonzentration für das Arbeitsfenster bei Emulsionspolymerisationen nach Kemmere.^[98]

4.9 Kinetik von Emulsionspolymerisationen

4.9.1 Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeit

Für die allgemeine Beschreibung der Geschwindigkeit einer Reaktion wird folgende Reaktion mit den Reaktanten, von denen A und B die Edukte und C und D die Produkte mit den dazugehörigen stöchiometrischen Faktoren ω sind, betrachtet.



Die zeitliche differentielle Änderung der Stoffmenge eines Reaktanten dn_i/dt wird auf das Reaktionsvolumen V_R bezogen und spezifische Reaktionsgeschwindigkeit v_i genannt.

$$v_i = \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (4.13)$$

Durch die Division der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit durch den stöchiometrischen Faktor wird die Äquivalent-Reaktionsgeschwindigkeit v erhalten, die unabhängig von den Reaktanten ist und somit einen allgemeineren Ausdruck der Reaktion darstellt.

$$v = \frac{1}{\omega_i} \cdot v_i \quad (4.14)$$

Bei homogenen, volumenbeständigen, nicht katalysierten und isothermen Reaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Produkte der Konzentrationen C_i durch das Zeitge-

setz in Gl. (4.15) beschrieben werden. Hierbei sind k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und n_i die Reaktionsordnung der Spezies i .

$$v = k \cdot \prod_i C_i^{n_i} \quad (4.15)$$

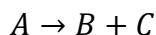
Hieraus ergeben sich für Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedene Ordnungen, die im Folgenden beschrieben sind.

Reaktionen nullter Ordnung, wie in Gl. (4.16) gezeigt, sind unabhängig von der jeweiligen Konzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist über den gesamten Reaktionsverlauf konstant.



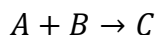
$$v = \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k \quad (4.16)$$

Bei einer Reaktion erster Ordnung in Gl. (4.17) handelt es sich häufig, um Zerfallsreaktionen, deren Geschwindigkeit nur von der Konzentration des Edukts abhängt.



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (4.17)$$

Im Falle von Reaktionen zweiter Ordnung in Gl. (4.18) reagieren zwei Edukte A und B zu dem Produkt C. Die Reaktionsgeschwindigkeit v hängt dabei von den Konzentrationen der Edukte ab.



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (4.18)$$

Arrhenius-Gleichung

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wird durch die Arrhenius-Gleichung^[99] beschrieben. In Gl. (4.19) sind T die Temperatur, R die universale Gaskonstante und E_A die Aktivierungsenergie.^[100] Der präexponentielle Faktor A entspricht formell der Geschwindigkeitskonstanten bei unendlicher Temperatur ($T \rightarrow \infty$).^[7]

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (4.19)$$

4.9.2 Berechnung der Partikelanzahl sowie der Mizellenanzahl

Partikelanzahl

Die Partikelanzahl am Ende der Reaktion NoP lässt sich mithilfe der Partikelgröße nach Gl. (4.20) berechnen. Hierbei werden das Volumen des eingesetzten Monomers $V_{Monomer}$ durch das Volumen der Partikel am Ende der Reaktion $V_{Partikel}$ geteilt, was sich auch durch die Masse des verwendeten Monomers $m_{Monomer}$, Dichte des Polymers $\rho_{Polymer}$ und Partikelgröße d ausdrücken lässt.

Bei der Berechnung der Partikelanzahl während der Polymerisation muss der Umsatz berücksichtigt werden und als Faktor einfließen. Idealerweise erfolgt eine weitere Erweiterung um den Monomeranteil in der Latexphase als Dividend.

$$NoP = \frac{V_{Monomer}}{V_{Partikel}} = \frac{\frac{m_{Monomer}}{\rho_{Polymer}} \cdot 10^{-6}}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{\frac{g}{mL}}{nm^3} = \frac{6 \cdot m_{Monomer} \cdot 10^{21}}{\pi \cdot \rho_{Polymer} \cdot d^3} \quad (4.20)$$

Tropfenanzahl

Analog hierzu lässt sich die Anzahl an Monomertropfen NoD beschreiben, was in Gl. (4.21) dargestellt ist. Dabei wurde die Partikelgröße d durch die Monomertropfengröße d_d und die Dichte des Polymers $\rho_{Polymer}$ durch die Dichte des Monomers $\rho_{Monomer}$ besetzt.

Für die Berechnungen wird von einer monomodalen und gleichmäßigen Verteilung ohne Ausbildung einer Schulter ausgegangen.

$$NoD = \frac{V_{Monomer}}{V_{Tropfen}} = \frac{\frac{m_{Monomer}}{\rho_{Monomer}} \cdot 10^{-6}}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_d^3 \cdot 10^{-27}} \cdot \frac{\frac{g}{mL}}{nm^3} = \frac{6 \cdot m_{Monomer} \cdot 10^{21}}{\pi \cdot \rho_{Monomer} \cdot d_d^3} \cdot 1 \quad (4.21)$$

Dichteberechnung des Monomergemischs

Die Berechnung der Tropfenanzahl von Monomergemischen erfolgt anhand der Dichte der Monomermischung. Für die Dichteberechnung des Monomergemischs aus Styrol und Butylacrylat ρ_{Styrol_BA} wurde die lineare Mischungsregel herangezogen (Gl. (4.22)). Hierbei wurden die Masse des Styrol m_{Styrol} und die Masse des Butylacrylats m_{BA} sowie deren Dichten ρ_{Styrol} und ρ_{BA} verwendet.

$$\rho_{Styrol_BA} = \frac{\sum m}{\sum V} = \frac{m_{Styrol} + m_{BA}}{\frac{m_{Styrol}}{\rho_{Styrol}} + \frac{m_{BA}}{\rho_{BA}}} \quad (4.22)$$

Anzahl an Mizellen

Die Mizellenanzahl lässt sich bei Kenntnis des Partikel- bzw. Tropfendurchmessers (d bzw. d_d) sowie deren Anzahl (NoP bzw. NoD) mit Gl. (4.23) ermitteln. Im Zähler wird die Anzahl an Emulgatormolekülen berechnet, die in wässriger Phase vorliegt. Dazu wird von der gesamten eingesetzten Emulgatormenge SDS_0 die absorbierten Emulgatormoleküle SDS_{Abs} sowie die für die Mizellen verwendeten Moleküle ($V_{Aq} \cdot CMC$) subtrahiert. Der Nenner beschreibt die Anzahl an Emulgatormolekülen $n_{Mizelle}$, die für die Bildung einer Mizelle benötigt wird.

$$N_{Mizelle} = \frac{SDS_0 - SDS_{Ads} - V_{Aq} \cdot CMC}{n_{Mizelle}} \left[\text{mol} = \frac{\text{mol} - \text{mol} - \text{L} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1} \right] \quad (4.23)$$

Die Berechnung der absorbierten Moleküle erfolgt über den Durchmesser, der Anzahl an Partikel bzw. Tropfen sowie der Fläche n_{agg} , die ein Emulgatormolekül einnimmt. Die Adsorption an den Latexpartikel wird mittels Gl. (4.24) berechnet.

$$SDS_{Ads_Partikel} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot NoP}{n_{agg}} \quad (4.24)$$

Analog hierzu erfolgt die Berechnung der Adsorption an den Monomertropfen mittels Gl. (4.25).

$$SDS_{Ads_Tropfen} = \frac{\pi \cdot d_d^2 \cdot NoD}{n_{agg}} \quad (4.25)$$

Liegen sowohl Monomertropfen als auch Latexpartikel vor, müssen dementsprechend beide Adsorptionen berücksichtigt werden.

4.10 Statistische Versuchsplanung

Vorteile der statistischen Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung, die auch *Design of Experiments* (DoE) genannt wird, hilft beim Planen und Durchführen von Versuchen, um Produkte und Prozesse besser zu verstehen und optimieren zu können. Dabei kann die Anzahl der Versuche reduziert werden und die Planung an die Fragestellung angepasst werden. Die Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung liefern eine mathematische Beschreibung von Einflüssen auf die betrachteten Faktoren. Ein großer Vorteil ist die Planbarkeit, da vor Versuchsbeginn bekannt ist, wie viele Versuche durchgeführt werden müssen und damit der Zeitbedarf und die Kosten für z.B. Personal und Chemikalien berechnet werden können.

Konventionelle Versuchsplanung

Die konventionelle Versuchsplanung lässt sich in drei unterschiedliche Methoden einteilen. Die Methode des Zufallsexperiments basiert auf der zufälligen Variation der Einflussgrößen. Die Versuchsparameter werden dabei nach Erfahrung bzw. nach Gefühl verändert. Wann oder ob das Optimum dabei erreicht wird, ist zufällig und erfordert in der Regel sehr viele Versuche.

Bei der Methode der Gitterlinienexperimente werden die Faktoren systematisch in einem Gitternetzraster variiert, wobei alle Kombinationen berücksichtigt werden. Bei Verwendung eines feinen Gitters können gute Ergebnisse erzielt werden, die aber viele Versuche erfordern.

Ein weiteres sehr verbreitetes und intuitives Verfahren ist die Methode nach dem Einfaktoren-Experiment. Hierbei wird jeweils ein optimaler Wert für einen Faktor zur Zeit gesucht. Es wird ein Einflussfaktor bei konstanten restlichen Faktoren variiert und nach einem Optimum gesucht. Ist dieses gefunden, wird es als optimaler Wert konstant gehalten und ein anderer Faktor verändert bis das Optimum des zweiten Faktors gefunden ist usw. Die Anzahl der Versuche und Qualität des Optimums ist stark vom Startpunkt abhängig, da es oft mehrere Optima gibt. Da keine Wechselwirkungen zwischen den Faktoren detektierbar sind, wird nur ein mögliches Optimum gefunden, welches nicht das beste sein muss. Dieses Verfahren wird auch als "one factor at a time" bezeichnet.

DoE-Auswertung in dieser Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise wird im Folgenden anhand der verwendeten Software Design Expert von Stat-Ease anhand der Auswertung der Partikelgröße von Emulsionspolymerisationen gezeigt. Die folgende Beschreibung der Methodik basiert auf den Methoden, die in den Werken von Siebertz^[101] und Kleppmann^[102] detailliert dargestellt sind.

Screening

Die statistische Versuchsplanung lässt sich für verschiedene Aufgaben benutzen. Beim Screening, das der erste Schritt sein sollte, wird untersucht, welche Einflussfaktoren signifikante Einflüsse auf die untersuchten Zielgrößen ausüben. Hierfür werden oft zweistufige voll- oder teilfaktorielle Pläne verwendet, die von linearen Einflüssen ausgehen. Es werden möglichst weite Versuchsgrenzen (Levels) verwendet, um den größten möglichen experimentellen Bereich beschreiben zu können, da spätere Extrapolationen aufgrund von unbekannten Verhalten des Systems falsche Voraussagen liefern können.

Optimierung

Für das Optimieren werden engere Grenzen des Versuchsplans gewählt und das erhaltene Wissen aus dem Screening verwendet, um die Versuchsanzahl zu reduzieren. Da häufig Modelle höherer Ordnung (z.B. quadratisches oder kubisches Modell) benötigt werden, sind mehr Versuche erforderlich. Nicht signifikante Faktoren sollten daher unbedingt vermieden werden und durch das vorherige Screening ausgeschlossen werden. Das Optimieren ohne vorheriges Screening ist nicht sinnvoll.

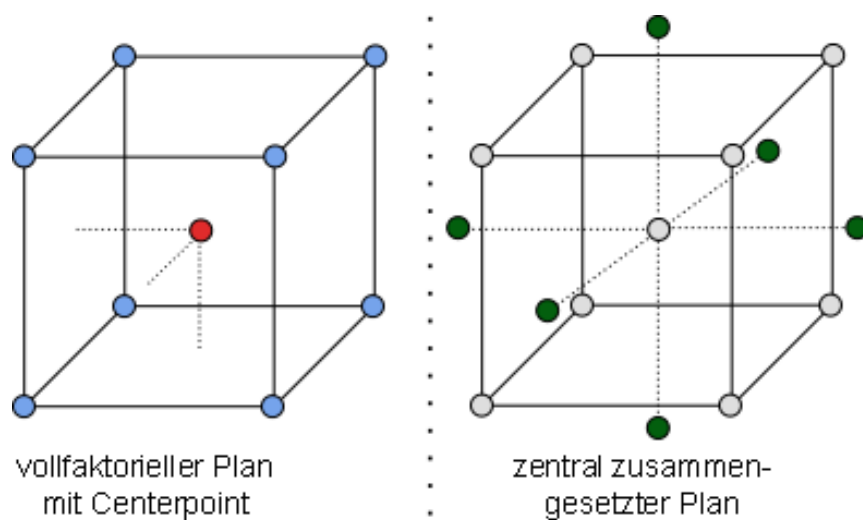
Einflussfaktor, Levels und Center Points

Die Werte der Einflussfaktoren werden Levels oder Stufen genannt, wobei mindestens zwei Einstellungen benötigt werden. In dem verwendeten Beispiel wird der Zeitpunkt des Trübungsminimums untersucht. Die Einflussfaktoren sind die einstellbaren Parameter der Versuche. Als Einflussgrößen wurden im Beispiel die Emulgator- und Initiatorkonzentration sowie der Monomergehalt gewählt. Die gewählten Levels dieser Einflussgrößen sind in Tab. 4.1 in der kodierten Darstellung gelistet, wobei + die hohe, - die niedrige und o die mittlere Einstellung des jeweiligen Faktors sind. Die kodierte Darstellung ermöglicht die kompakte und übersichtliche Kennzeichnung der Faktorlevels und ist für die Untersuchung der Partikelgröße in Tab. 4.2 gezeigt.

Die grafische Darstellung dieses Versuchsplans zeigt die Lage der Versuche in den Ecken eines Würfels (Abb. 4.13 links). Der markierte Versuch in der Mitte des Würfels symbolisiert einen *Center Point*, dessen Versuche bei mittleren Einstellungen durchgeführt und zur Fehlerberechnung verwendet werden. Außerdem wird mittels dieser Punkte überprüft, ob ein lineares Modell für die Beschreibung des gesamten inneren Versuchsraums ausreicht oder nur für die Eckpunkte geeignet ist. Wenn das lineare Modell nicht ausreichend ist, so kann das faktorielle Modell leicht durch zusätzliche Versuche zu einem quadratischen Modell erweitert werden, was in Abb. 4.13 rechts abgebildet ist. Durch die Erweiterung wird ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan erhalten.

Tab. 4.1: Einflussfaktoren und Levels des vollfaktoriellen Versuchsplans für Emulsionspolymerisation von Styrol.^[103]

Faktor	Einheit	Level		
		+1	-1	0
A: SDS	Massen Anteil bezogen auf Monomer	12	3.61	7.8
B: APS	Massen Anteil bezogen auf Monomer	2	0.3	1.15
C: Styrol	Massen Anteil bezogen auf Wasser	25	10	17.5

**Abb. 4.13:** Schematische Darstellung von Versuchsplänen. Links: Vollfaktorieller Versuchsplan für drei Faktoren mit zwei Stufen und *Center Point* (●). Rechts: Erweiterung des vollfaktoriellen Plans zu einem zentral zusammengesetzten Plan durch zusätzliche Versuche (●).

Zielgrößen

Die zu untersuchenden Größen werden Zielgrößen oder *Responses* genannt und stellen das Ergebnis eines Experiments dar. Diese dürfen nicht kategorisch sein, sondern müssen sich in kontinuierlich messbare Größen einteilen lassen. Ist dies nicht möglich, kann in vielen Fällen auf ein Benotungssystem, wie z.B. das Schulnotensystem 1-6 bzw. 1-5 zurückgegriffen werden, da hierbei Zwischennoten (wie 2.5) möglich sind. Die statistische Auswertung der Entmischung sowie der Belagbildung wurden in dieser Arbeit nach solch einem Notensystem untersucht. Die mittels des Versuchsplans ermittelten Zeitpunkte des Trübungsminimums sind als *Responses* in Tab. 4.2 dargestellt.

Tab. 4.2: Vollfaktorieller Versuchsplan mit kodierten Einflussfaktoren: Untersuchung der Einflüsse der Emulgator- und Initiatorkonzentration auf den Zeitpunkt des Trübungsminimums (in min).

Std	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Response 1
	A:SDS	B:Initiator	C:Styrol	Zeitpunkt des Trübungsminimums in min
1	-1	-1	-1	28.38
2	+1	-1	-1	19.51
3	-1	+1	-1	7.50
4	+1	+1	-1	3.31
5	-1	-1	+1	19.66
6	+1	-1	+1	7.27
7	-1	+1	+1	7.94
8	+1	+1	+1	3.44
9	0	0	0	6.57
10	0	0	0	7.90
11	0	0	0	7.14

Arten der Auswertung eines statistischen Versuchsplans

Die statistische Auswertungen kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Eine Möglichkeit ist es alle Einflussfaktoren für das Modell zu verwenden, wodurch schnell ersichtlich ist, welche Faktoren und Wechselwirkungen signifikant sind. Die Fehlerberechnung leidet bei dieser Methode aufgrund geringer Anzahl an Freiheitsgraden. Außerdem ändert sich das Modell und die Signifikanzen beim Entfernen von Faktoren zur Modellbildung. Vorteil dieser Methode ist allerdings deren einfache Auswertung.

Aufgrund der Nachteile wird jedoch die Methode der Faktorelimination nach Fischer im Rahmen dieser Arbeit verwendet, die im Folgenden anhand von Beispielen aus der Auswertung erläutert wird. Diese Methode ist kein mathematisches Theorem, hat sich aber als praktisch erwiesen.

Grundprinzip der Faktorelimination

Für die Auswertung wird empfohlen zunächst alle Einflussgrößen einschließlich der Wechselwirkungen in das Modell aufzunehmen und diese schrittweise auszuschließen.

- 1) Bei der Analyse wird zunächst die höchste Stufe der Wechselwirkungen betrachtet (bei drei Faktoren A, B, C demnach die Dreifachwechselwirkungen ABC) und entfernt, wenn diese nicht signifikant ist, was häufig der Fall ist.
- 2) Anschließend erfolgt die Analyse und das Entfernen nicht signifikanter Wechselwirkungen der nächsten niedrigen Stufe (bei A, B und C die Wechselwirkungen AB, AC, BC).
- 3) Zuletzt werden nicht signifikante Haupteffekte (A, B und C) entfernt.

Beim Entfernen muss die so genannte hierarchische Integrität bewahrt werden. Das bedeutet, dass nicht signifikante Parameter erhalten bleiben müssen, wenn diese Bestandteil von Wechselwirkungen höherer Ordnung sind. So darf z.B. die nicht signifikante Haupteinflussgröße A nicht entfernt werden, wenn die Wechselwirkungen AB signifikant ist.

Anwendung der Faktorelimination

Die Elimination anhand des Beispiels der Ermittlung des Trübungsminnum-Zeitpunktes ist in Tab. 4.3 dargestellt. Hierbei ist die Reduktion der Faktoren von links nach rechts gezeigt, wobei jeweils ein Faktor zur Zeit und das sich daraus geänderte Modell abgebildet sind. Der nicht signifikante Faktor, der im nächsten Schritt jeweils entfernt wurde ist in der Tabelle grau unterlegt und wurde nach den Kriterien der Grundprinzip der Faktorelimination nach Fischer ausgewählt. Faktoren mit einem p-Wert kleiner 5 % werden als signifikant bewertet, was eine typische Schranke für das Ablehnen der Nullhypothese ist. Bei Faktoren deren p-Wert größer als 5 % sind, ist die Wahrscheinlich, dass diese Faktoren nicht signifikant sind mindestens 95 %. Der p-Wert und dessen Schranke von 5 % entsprechen typischer Fehlerbetrachtung von 2σ für statistische Ereignisse. Ein signifikantes Modell ist erwünscht, was nach dem ersten Entfernen der Dreifachwechselwirkung der Fall ist.

Die *Curvature* (oder Krümmung) beschreibt, ob das Modell nur die Versuche der Grenzen oder auch Werte dazwischen beschreiben kann. Eine nicht signifikante *Curvature* bedeutet, dass das lineare Modell für alle Werte innerhalb des gesamten Versuchsraums zur Beschreibung ausreicht. Für die Entscheidung, ob Faktoren entfernt werden, wurde bei signifikanter *Curvature* das „Unadjusted Model“ in DesignExpert betrachtet. Bei diesem Modell werden die *Center Points* für die Regressionsberechnungen berücksichtigt und somit sind diese Versuche in der Fehlerberechnung enthalten. Das „Adjusted Model“ enthält nicht die *Center Points*, da diese zur getrennten Betrachtung und zur Einschätzung der *Curvature* verwendet

werden. Modelle mit positiver *Curvature* beschreiben nur die Grenzversuche des Versuchsplans („Eckpunkte“ des Versuchsraums in Abb. 4.13). Durch Erweiterung des Modells mittels zusätzlicher Versuche lässt sich ein quadratisches Modell erhalten, welches möglicherweise ausreicht, um den gesamten Versuchsraum zu beschreiben.

Ein signifikanter *Lack of Fit* bedeutet, dass das Modell nur die Versuchspunkte des Modells beschreiben kann. Ergebnisse, die im Versuchsplan enthalten, aber nicht im Modell enthalten sind, können nicht beschrieben werden. Bei Modellen, die für Voraussagen genutzt werden sollen, wird ein nicht signifikanter *Lack of Fit* zwingend benötigt.

Tab. 4.3: Faktorelimination am Beispiel der Auswertung des Trübungsminimumzeitpunktes ohne vorherige Transformation.

	p-Wert					
Model	0.115	0.039	0.011	0.006	0.005	0.005
Curvature	0.008	0.003	0.002	0.021	0.096	0.140
Lack of Fit	0.008	0.016	0.023	0.023	0.022	0.017
A-SDS	0.088	0.046	0.026	0.025	0.028	0.046
B-Initiator	0.022	0.007	0.003	0.002	0.002	0.004
C-Styrol	0.187	0.124	0.086	0.090	0.099	
AB	0.371	0.297	0.245			
AC	0.770	0.734				
BC	0.170	0.109	0.074	0.077		
ABC	0.806					
Model	<i>Unadjusted</i>	<i>Unadjusted</i>	<i>Unadjusted</i>	<i>Unadjusted</i>	<i>Adjusted</i>	<i>Adjusted</i>

Die grau unterlegten Faktoren wurden von links nach rechts in Tab. 4.3 entfernt, sodass ein signifikantes Modell erhalten wurde. Da der *Lack of Fit* signifikant ist, ist das erhaltene Modell nicht für Voraussagen geeignet.

Predicted R-Quadrat und Adjusted R-Quadrat

Als Maß für die Beschreibung der Güte des linearen Modells wird das *Predicted R-Quadrat* verwendet, welches die Abweichung des Modells von den experimentellen Daten beschreibt. Dieser Wert bringt einige Probleme mit sich. Das *Predicted R-Quadrat* wird höher und somit besser mit steigender Anzahl an Variablen, was dazu führt, dass Modelle mit mehr Variablen immer besser erscheinen. Es besteht die Gefahr des *Overfittings* (Überfitten) bei Einsatz von zu vielen Variablen und zu hohen Polynomen für das Modell. Dabei wird das Rauschen der Daten zunehmend mit dem Modell beschrieben, was unerwünscht ist. Das *Adjusted R-Quadrat* ist eine angepasste Form des *Predicted R-Quadrat*, die an die Anzahl an Variablen

angepasst ist. Um mögliche Probleme erkennen zu können, sollte das R-Quadrat und das *Adjusted R-Quadrat* maximal 0.2 voneinander abweichen. Das erhaltene Modell zeigt größere Abweichungen der R-Quadrate als 0.2 (*Predicted* R-Quadrat: 0.4007 und *Adjusted* R-Quadrat 0.6384), was auf die genannten Probleme des Modells hindeutet.

Predicted vs. Actual

Eine weitere Überprüfung des Modell erfolgt durch den optischen Vergleich der mittels des Modells berechneten Werten mit den experimentellen Daten. Idealerweise liegen die gemessenen Daten auf der Geraden des Modells. Größere Abweichungen wie in Abb. 4.14 zu sehen ist, deuten eine weniger gute Voraussagekraft des Modells hin.

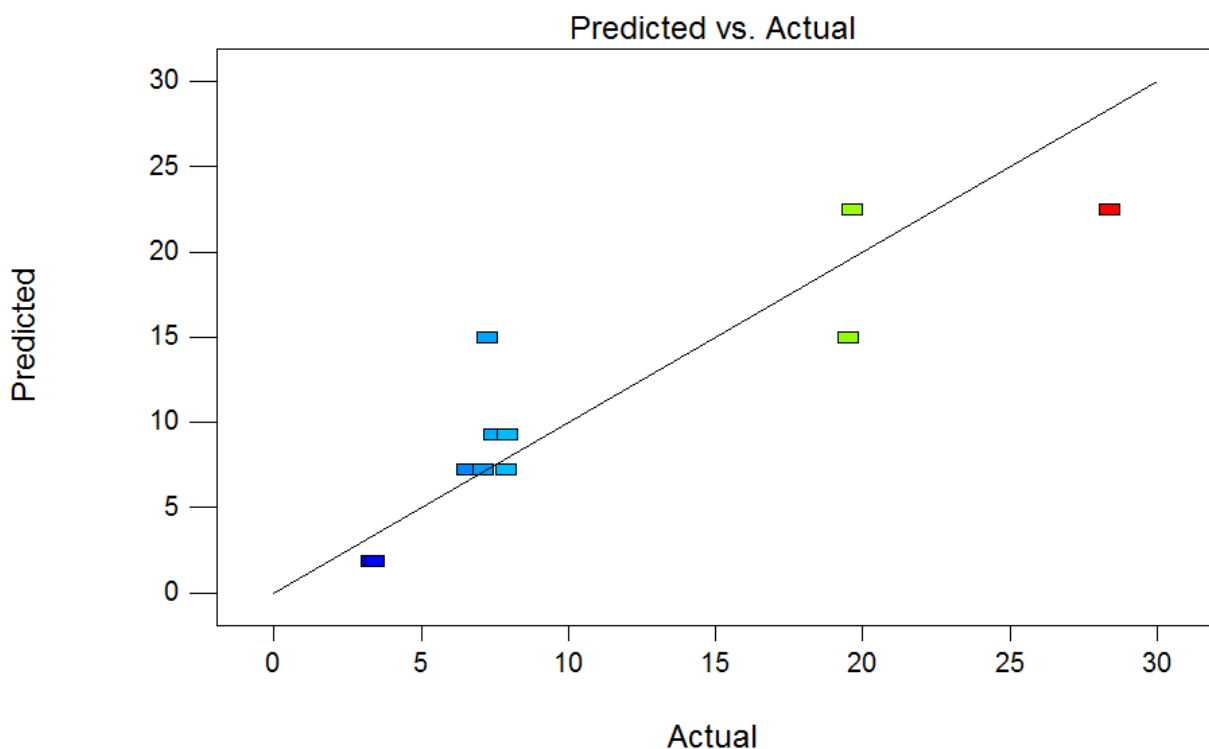


Abb. 4.14: Vergleich der experimentell bestimmten Trübungsminum-Zeitpunkte mit denen der aus dem Modell erhaltenen vor der Transformation.

Box-Cox-Plot

Eine bessere Beschreibung der Daten und somit bessere Modelle lassen sich durch Transformationen der Zielgrößen erhalten. Ob eine Transformation sinnvoll ist, lässt sich anhand des *Box-Cox-Plots* ermitteln. DesignExpert empfiehlt in der Bespielauswertung eine logarithmische Transformation in Abb. 4.15, da das Alpha in diesem Fall zu weit entfernt ist vom Minimum, was das Optimum darstellt.

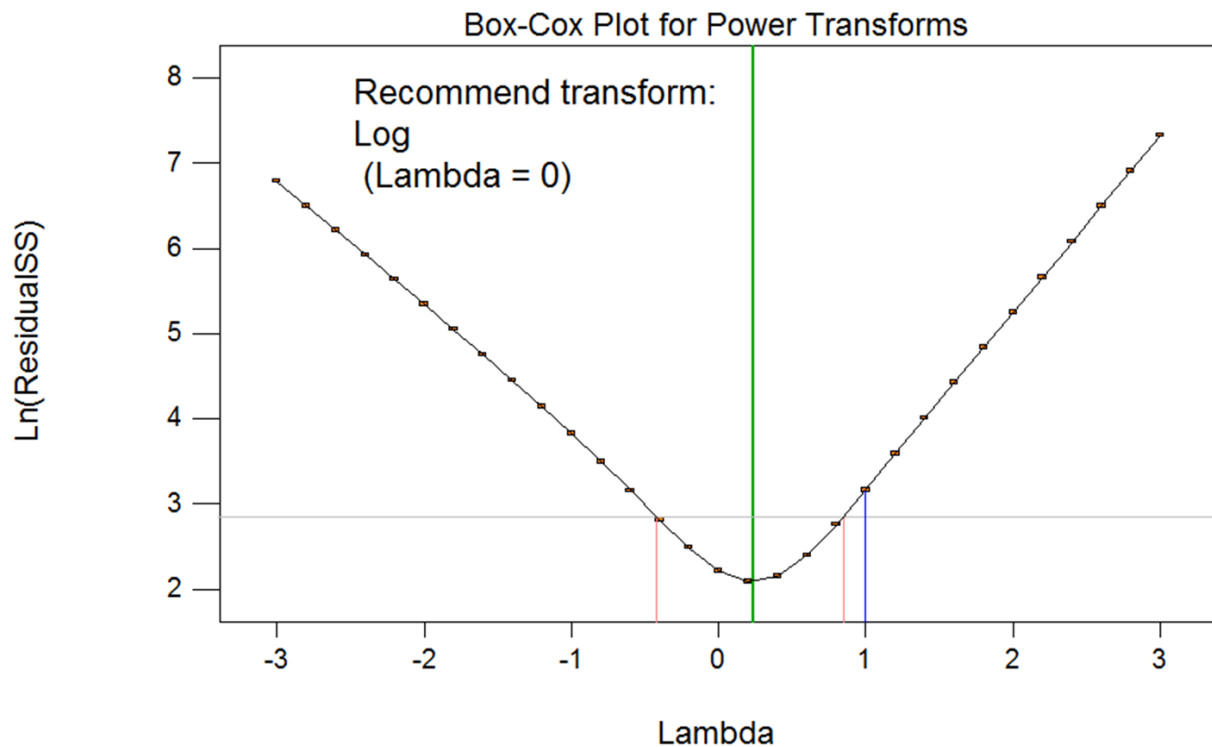


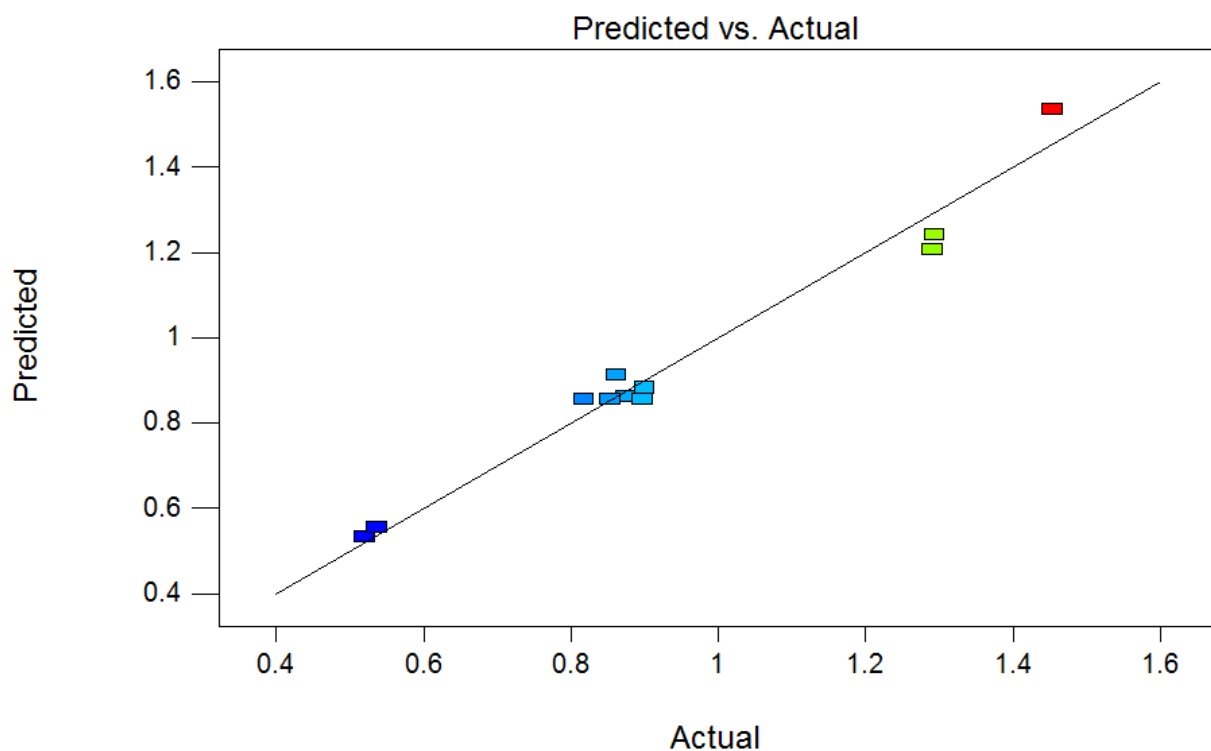
Abb. 4.15: Box-Cox-Plot zur Erkennung, ob eine Transformation erforderlich ist.

Optimierung des Modells durch Transformation

Die empfohlene logarithmische Transformation wurde durchgeführt. Die Schritte der Faktorelimination müssen dabei wiederholt werden, da ein neues Modell erstellt wird, welches vom vorherigen abweicht. Die erneute Faktorelimination ist in Tab. 4.4 gezeigt und führt zu einem signifikanten Modell mit nicht signifikanter *Curvature* und nicht signifikantem *Lack of Fit*. Das R-Quadrat von 0.9440 und das Adjusted R-Quadrat von 0.9067 zeigen eine kleinere Abweichung als 0.2 voneinander. Somit sind Probleme des *Overfittings* nicht zu erwarten. Der Vergleich der Daten, die aus dem Modell erhalten werden mit den experimentellen Daten in der *Predicted vs. Actual* Darstellung in Abb. 4.16 deuten ebenfalls auf ein verbessertes Modell hin, da die Abweichungen der Messpunkte vom Modell nun geringer sind. Durch Transformation wurde ein besseres Modell erhalten, welches sich in den Einflussgrößen im Vergleich zum vorherigen Modell deutlich unterscheidet wie anhand der Formeln der beiden Modelle in Gl.(4.26) zu sehen ist. Das transformierte Modell eignet sich zur Beschreibung des gesamten Versuchsraums im Gegensatz zum untransformierten Modell.

Tab. 4.4: Faktorelimination am Beispiel der Auswertung des Trübungszeitpunktes ohne vorherige Transformation.

	p-Wert			
Model	0.013	0.007	0.001	0.000
Curvature	0.056	0.081	0.050	0.063
Lack of Fit	-	0.148	0.235	0.200
A-SDS	0.007	0.005	0.001	0.001
B-Initiator	0.003	0.001	0.000	0.000
C-Styrol	0.040	0.054	0.030	0.037
AB	0.389	0.535		
AC	0.134	0.215	0.169	
BC	0.031	0.038	0.019	0.022
ABC	0.148			
Model	<i>Adjusted</i>	<i>Adjusted</i>	<i>Adjusted</i>	<i>Adjusted</i>

**Abb. 4.16:** Vergleich der experimentell bestimmten Trübungsminimum-Zeitpunkte mit denen der aus dem Modell erhaltenen nach der logarithmischen Transformation.

$$\text{Trübung}_{\text{Minimum}} = +10.78 - 3.74 \cdot A - 6.58 \cdot B$$

(4.26)

$$\text{Log}(\text{Trübung}_{\text{Minimum}}) = +0.94 - 0.16 \cdot A - 0.26 \cdot B + 0.068 \cdot C + 0.079 \cdot BC$$

Die hier vorgestellte statistische Auswertung der Zielgröße „Zeitpunkt des Trübungsminimums“ wurde auf alle Zielgrößen in dieser Weise angewandt. Bei Abweichungen dieses Vorgehens wurde auf diese entsprechend hingewiesen.

Kodierte und nicht kodierte (tatsächliche) Faktoren

Für die Darstellung des Modells gibt es zwei unterschiedliche Darstellungen der Formel, wie in Gl.(4.27) gezeigt. Die kodierte Form (oben) eignet sich, um den relativen Einfluss eines Faktors im Vergleich zu den anderen zu ermitteln. Dabei werden jeweils die Vorfaktoren der Einflussgrößen miteinander verglichen. Der hohe Level ist dabei mit +1 kodiert, und der niedrige analog dazu mit -1. Bei der nicht kodierten Darstellung (unten) werden die tatsächlichen Werte verwendet anstelle der kodierten. Dabei müssen die für den Versuchsplan ursprünglich verwendeten Einheiten berücksichtigt werden. Diese Darstellung ist nicht geeignet, um die Einflüsse der Faktoren zu vergleichen, da diese hierbei nicht kodiert und somit auch nicht passend skaliert sind.

$$\text{Ln}(\text{Trübung}_{\min}) = +2.16 - 0.38 \cdot A - 0.59 \cdot B - 0.16 \cdot C + 0.18 \cdot BC$$

$$\begin{aligned} \text{Ln}(\text{Trübung}_{\min}) &= +4.60322 - 0.090107 \cdot \text{SDS} - 1.19744 \cdot \text{APS} \\ &\quad - 0.053671 \cdot \text{Styrol} + 0.028428 \cdot \text{APS} \cdot \text{Styrol} \end{aligned} \quad (4.27)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Erklärung zur Wiederverwendung von Teilen einer Publikation

Teile der Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in einer Publikation veröffentlicht und werden in den Kapiteln 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 und 5.8 wiederverwendet. Die Verwendung erfolgt mit freundlicher Genehmigung vom Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA vom 08.03.2017. Die Publikation ist unter dem folgenden Quellzitat zu finden:

D. Bloch, P. Bröge, and W. Pauer, "Inline Turbidity Measurements of Batch Emulsion Polymerization", *Macromol. React. Eng.*, 1600063, **2017**. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

Wiederverwendete Abbildungen sind mit dem Kurzzitat „^[103]“ gekennzeichnet.

5.2 Einheiten der Trübung und Vergleich mit Trübungsstandards

Die Trübungsmessung wurde mit Kieselgur kalibriert, wobei ein lineares Verhalten beobachtet wurde. Dafür wurden verschiedene Mengen in Wasser suspendiert und die Trübung der Suspension gemessen. Die automatische zeitliche Datenerfassung erfolgte über den Ausgang am Transmitter, der eine elektrische Spannung ausgibt. Als maximaler Wert von 24 auf der Skala wurden 130 g/L Kieselgur (Celite 503) gewählt. Der Wert 4 auf der Skala markiert den untersten Wert bei 0 g/L.

Die aus den Inline-Trübungsmessungen erhaltenen Werte werden ohne Einheiten aufgeführt, da keine quantitativen Aussagen möglich sind. Daher wurden die Trübungsmessungen nur relativ zueinander verglichen, zudem meist im nicht linearen Bereich gearbeitet wurde.

Für die Einschätzung, in welchem Trübungsbereich im Vergleich zu anderen Arbeiten gearbeitet wurde, wurden zwei weitere Kalibrierungsstandards Formazin mit der Einheit NTU (Nephelometric Turbidity Unit) vermessen. Demnach liegen 1000 NTU bei 5.84 und 4000 NTU bei 7.47 auf der gewählten Skala. Laut Hersteller^[74] ist der lineare Bereich der Sonde im Bereich 5-4000 NTU. Während der Polymerisation und des Emulgierens wurden teilweise höhere Werte gemessen. Hierbei muss beachtet werden, dass es sich nicht, um den linearen Bereich handelt und die Trübungssonde mit höherer Trübung nach 4000 NTU an Empfindlichkeit abnimmt (siehe auch Abb. 4.10).

5.3 Charakterisierung des Trübungsverlaufs von Emulsionspolymerisationen

Der typische Verlauf einer Inline-Trübungsmessung von Emulsionspolymerisationen ist in Abb. 5.1 abgebildet. Die Darstellung zeigt die zeitliche Trübungsänderung während des Emulgiervorgangs bei 500 min^{-1} (links) sowie der Polymerisation bei 250 min^{-1} (rechts).

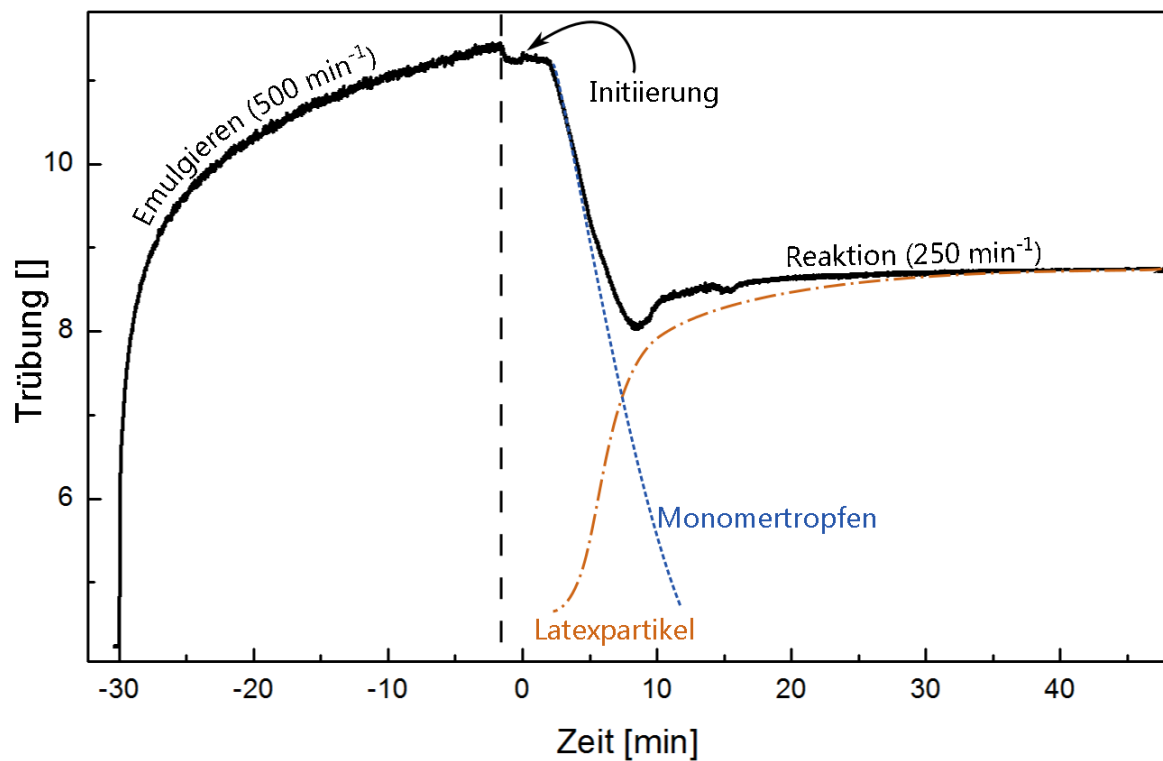


Abb. 5.1: Typischer Trübungsverlauf einer Emulsionspolymerisation. Emulgieren bei 500 min^{-1} (-30 bis -2 min) und Reaktion bei 250 min^{-1} (ab -2 min). Die Initiierung erfolgte bei $t = 0 \text{ min}$. Die gestrichelten Linien sind hypothetisch und repräsentieren die Trübung der reinen Spezies Monomertropfen und Latexpartikel.^[103]

Während des 28-minütigen Emulgierens bei 500 min^{-1} steigt der Trübungswert bis zum maximalen Wert an. Durch das Rühren werden zwar kleinere Tropfen mit dem Durchmesser D gebildet, die laut der Mie-Theorie^[87] in Gl.(5.1) zur Verringerung der Trübung führen, jedoch entstehen gleichzeitig mehr Tropfen, die wiederum einen Trübungsanstieg bewirken.

$$\tau(\lambda_0) = \ell N p \left(\frac{\pi}{4} \right) \int_0^\infty Q_{\text{ext}}(m(\lambda_0), D) D^2 f(D) dD \quad (5.1)$$

Trübung bei einer bestimmten Wellenlänge

Anzahl der Partikel bzw. Tropfen pro Volumen

Partikelgrößenverteilung

Schichtdicke der Messzelle

entsprechende Mie-Extinktionskoeffizient

Partikeldurchmesser

Die Anzahl der Tropfen NoP lässt sich durch den Tropfenradius D ausdrücken, was einen direkten Vergleich der Einflüsse ermöglicht. Daraus folgt eine umgekehrt kubische Proportionalität der Trübung zu der Anzahl der Tropfen NoP (siehe Gl. (5.2)).

$$\tau \propto NoP$$

$$NoP \propto \frac{1}{D^3} \quad (5.2)$$

$$\tau \propto \frac{1}{D^3}$$

Allerdings muss auch die direkte quadratische Abhängigkeit der Trübung von der Partikelgröße berücksichtigt werden. (Gl.(5.3))

$$\tau \propto D^2 \quad (5.3)$$

Werden Gl. (5.2) und Gl.(5.3) zusammengefasst, wird Gl. (5.4) erhalten. Diese beschreibt die gesamte Abhängigkeit der Trübung von der Partikelgröße und Partikelanzahl (bzw. die der Tropfen) als eine einfache direkte Proportionalität. Somit resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen Trübung und Tropfengröße bei gleichbleibenden restlichen Variablen in Gl.(5.1). Dieser lässt sich im zeitlichen Verlauf nicht beobachten, da die Tropfengröße nicht linear, aber logarithmisch, proportional zurzeit ist. Eine Proportionalität gilt nur für die Annahme eines konstanten Volumens des Monomers (bzw. Polymers). Diese Voraussetzung ist beim Emulgieren gegeben, da hierbei nur die Tropfengröße, nicht aber das Volumen geändert wird.

$$\tau \propto D \quad (5.4)$$

Nach dem Emulgieren wurde die Rührgeschwindigkeit von 500 min^{-1} auf 250 min^{-1} gesenkt und somit zwei Minuten vor der Initiierung. In Abb. 5.2 ist ein Abfall des Trübungssignals erkennbar, da sich durch das Senken der Rührgeschwindigkeit die Tropfenbildung durch den geringeren Energieeintrag verändert und ein neues Gleichgewicht angestrebt wird. Nach zwei Minuten bei $t = 0 \text{ min}$ wurde der in Wasser gelöste Initiator hinzugegeben. Die Änderung der Salzkonzentration führt zu einer Änderung des Signals. Nach einer zweiminütigen Inhibitionszeit startet die Reaktion, was durch ein starkes Senken im Verlauf sichtbar wird.

Dieser Reaktionsverlauf ist typisch für Emulsionspolymerisationen mit mizellarer Nukleierung. Es sind zwei gegenläufige Trends beobachtbar, deren hypothetische Verläufe in Abb. 5.1 angedeutet sind. Nach dem Reaktionsstart werden die Monomertropfen verbraucht, wodurch deren Größe und Anzahl sinken, was geringere Trübung verursacht. Gleichzeitig

kommt es zur Bildung und zum Wachstum der Latexpartikel, das einen Anstieg der Trübung zur Folge hat. Durch diese beiden Entwicklungen entsteht ein Minimum im Trübungsverlauf.

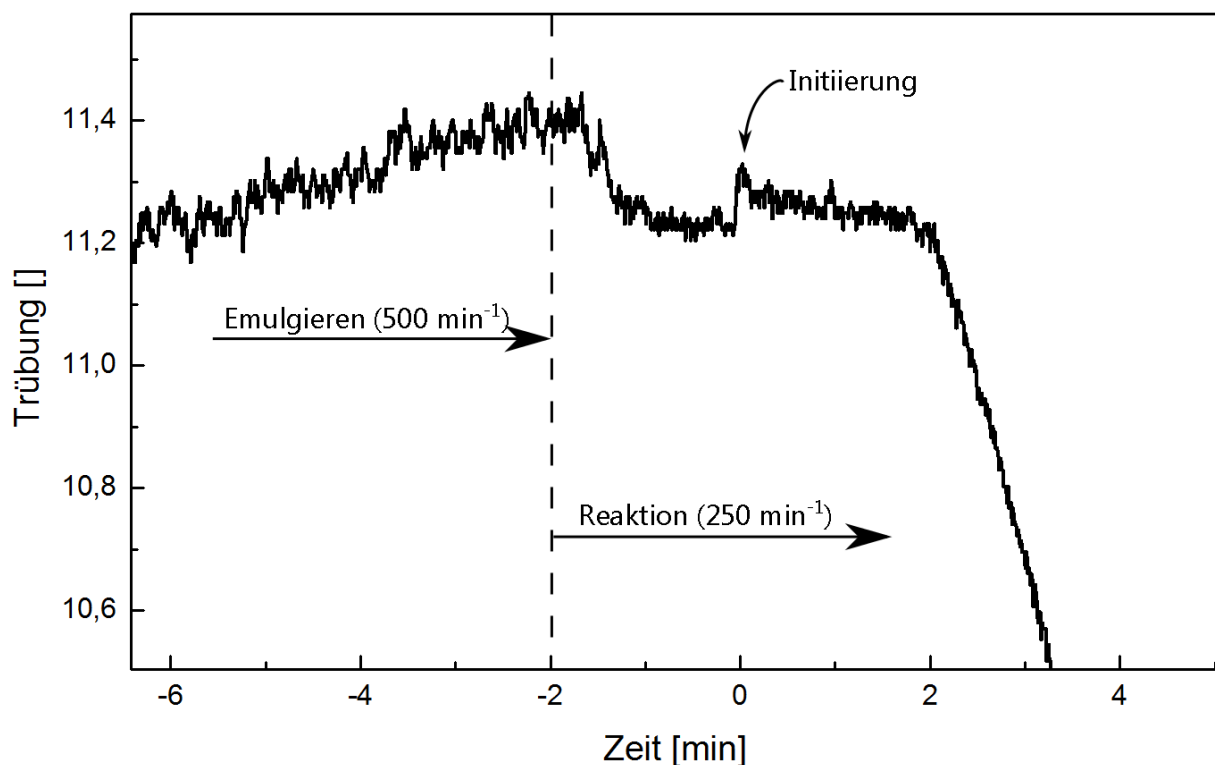


Abb. 5.2: Einfluss der Reduktion der Rührgeschwindigkeit vor dem Initiieren.

5.4 Detektion der Inhibierungszeit sowie des Reaktionsstarts

Monomere sind üblicherweise mittels Inhibitoren stabilisiert, um eine Polymerisation während der Lagerung zu verhindern. Der Reaktionsstart wird durch die Inhibitoren verzögert, indem entstehende Radikale deaktiviert werden. Erst nach dem Verbrauch des Inhibitors startet die Reaktion, da es sich um eine Inhibition und nicht Retardierung handelt. Der Reaktionsstart kann durch den Temperaturanstieg, einer Änderung im Wärmestrom und auch durch einen Trübungsabfall bestimmt werden. Hierbei sinkt die Trübung sprunghaft ab, was eine schnelle und verlässliche Detektion ermöglicht. Die Bestimmung mittels Trübungsmessungen sind in einigen Fällen sogar etwas schneller als die kalorimetrische Ermittlung wie in Abb. 5.3 zu sehen ist, da Temperaturänderungen durch die Initiatorzugabe zunächst ausgeglichen werden müssen. Bei kurzen Inhibitionszeiten kann der Reaktionsstart daher mittels Trübung früher identifiziert werden

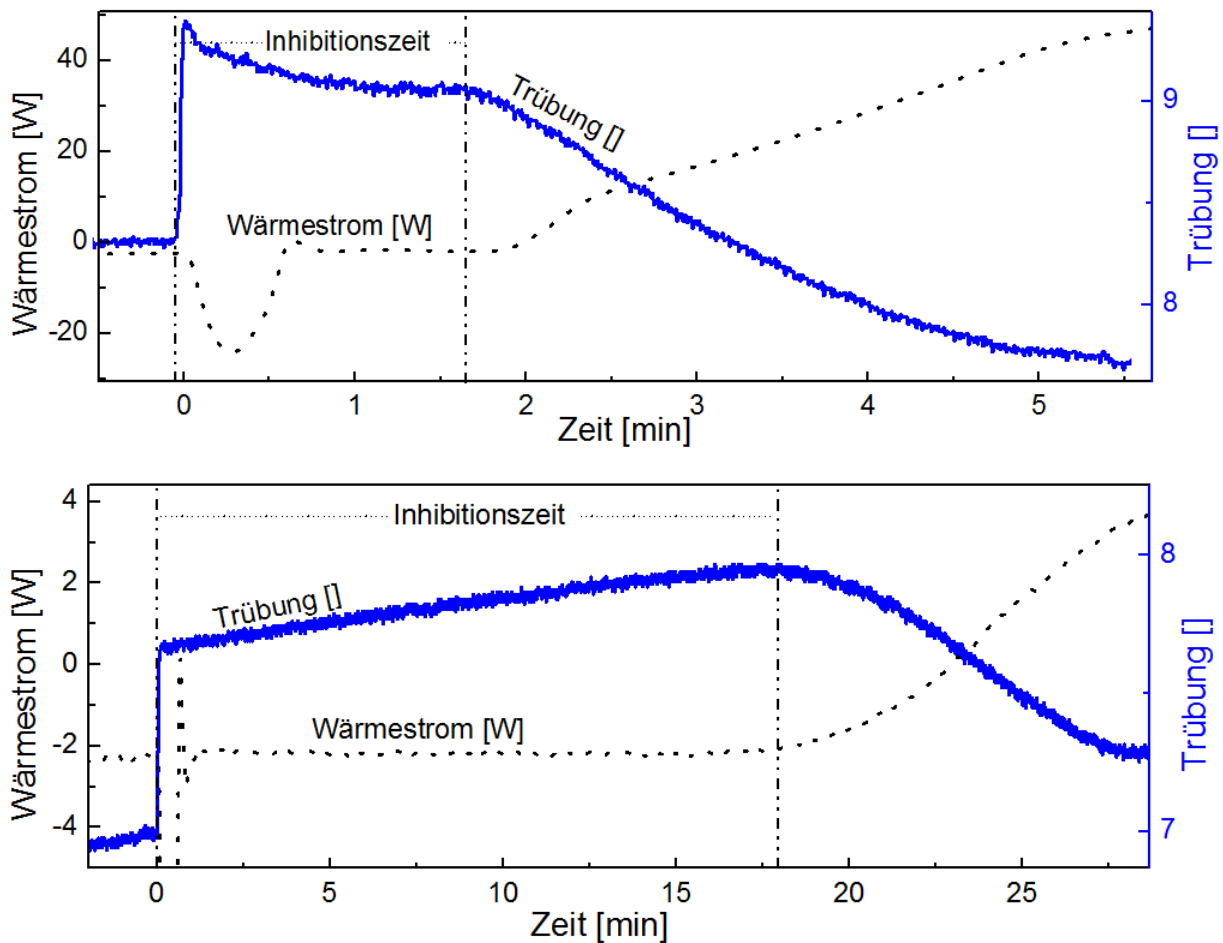


Abb. 5.3: Bestimmung der Inhibitionszeit mittels Kalorimetrie und Trübung einer schnellen (oben) und einer langsamen (unten) Emulsionspolymerisation.

5.5 Einfluss der Emulgierart und Emulgierdauer

Das Emulgieren spielt bei Emulsionspolymerisationen eine große Rolle.^{[104][105]} In Abb. 5.4 ist der Einfluss der Emulgierdauer und der Emulgierart dargestellt. Trotz des Verdoppelns der Emulgierdauer von 30 min auf 60 min werden ähnliche Trübungsverläufe erhalten, wobei die Anfangstrübung der Emulsion vor der Reaktion erhöht ist. Dabei sind mehr kleinere Tropfen entstanden, die eine stärkere Trübung hervorrufen. Der Einsatz des UltraTurrax führt zu einem starken Anstieg der Trübung der Emulsion, da die Entstehung der kleineren Tropfen hierbei noch stärker ausfällt.

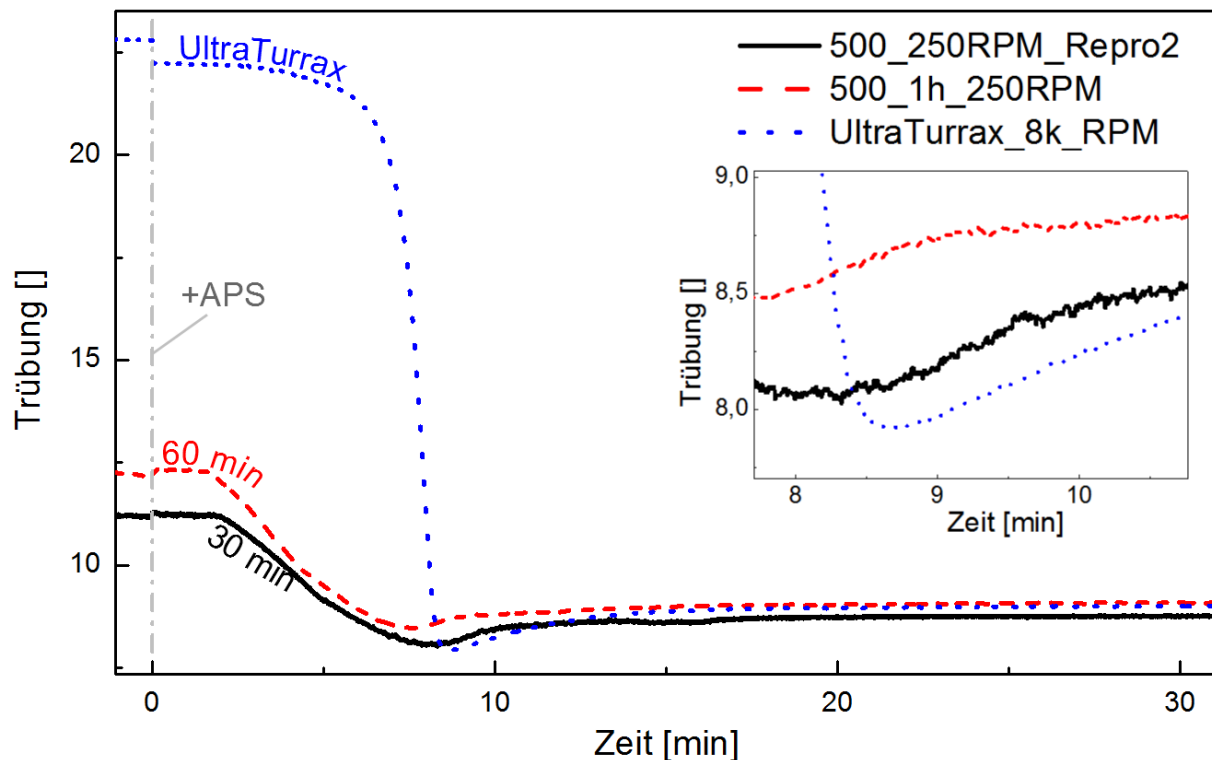


Abb. 5.4: Zeitliche Trübungsverläufe von Reaktionen gleicher Rezeptur mit unterschiedlichen Emulgierv Verfahren bzw. Emulgiezeiten. Die Emulgiezeiten betrugen 30 min (—) bzw. 60 min (---), wobei ein Schrägblattrührer bei 250 min^{-1} verwendet wurde. Als weitere Emulgiermethode wurde ein UltraTurrax mit 8000 min^{-1} (· · ·) eingesetzt.^[103]

Der schnellere Abfall des Trübungssignals nach Reaktionsstart deutet auf eine schnellere Reaktion hin, was in den Wärmeverläufen in Abb. 6.4 durch das größere Wärmemaximum bestätigt wird. Die Unterschiede in den Wärmeströmen sind zwar gering, können aber sicher detektiert werden, was anhand der Reproduzierbarkeit der Wärmeströme in Abb. 5.9 gezeigt ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist beim Einsatz des UltraTurrax zwar schneller, jedoch nicht so schnell, wie der Trübungsverlauf es vermuten lässt.

Dieser Effekt wird nur beim Emulgieren mittels UltraTurrax und nicht durch ein längeres Rühren beobachtet. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ist auf kürzere Diffusionswege bzw. einem schnelleren Stoffübergang aus den kleineren Monomertropfen in die wässrige Phase zurückzuführen.

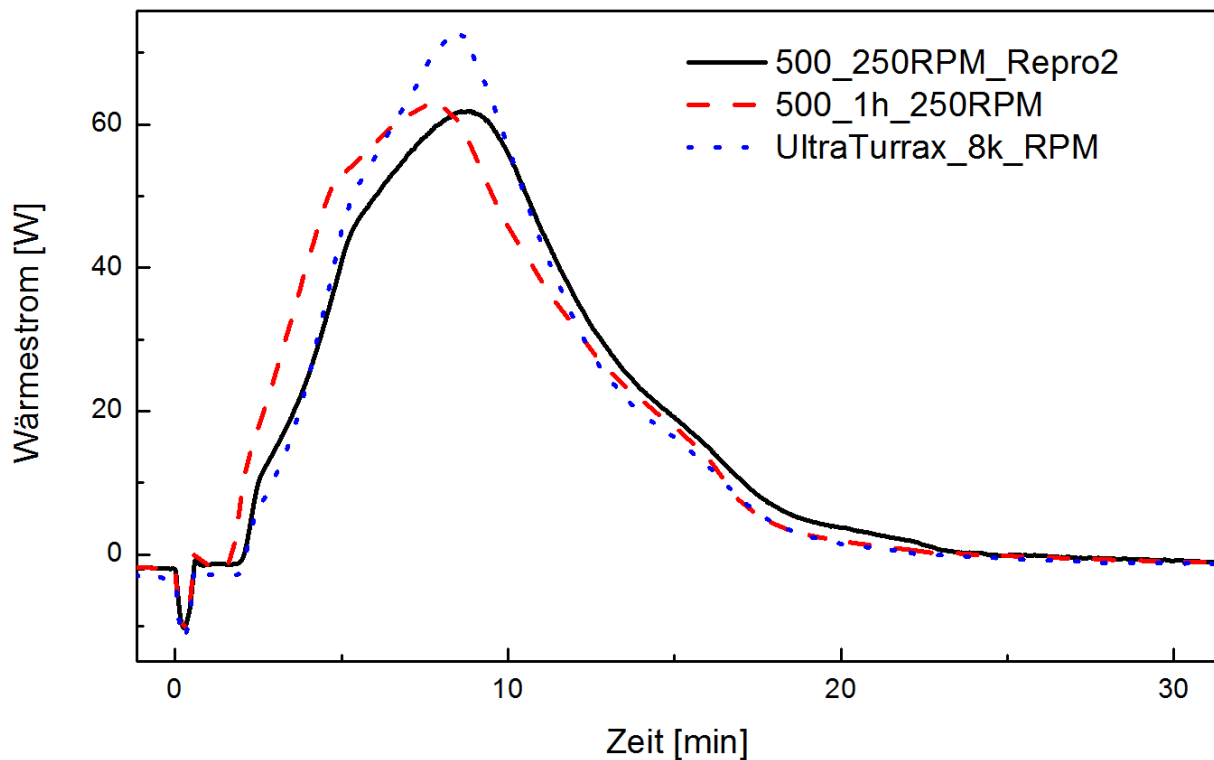


Abb. 5.5: Zeitliche Wärmeströme von Reaktionen gleicher Rezeptur mit unterschiedlichen Emulgierverfahren bzw. Emulgierzeiten. Die Emulgierzeiten betrugen 30 min (—) bzw. 60 min (---), wobei ein Schrägblattrührer verwendet wurde. Als weitere Emulgiermethode kam ein UltraTurrax mit 8000 min^{-1} (· · ·) zum Einsatz.^[103]

Die Rührerdrehzahl beeinflusst ebenfalls die Anfangstrübung und die Verläufe der Reaktionen, wie in Abb. 5.6 zu sehen sind. Eine höhere Rührerdrehzahl führt zu einer trüberen Emulsion, da die Monomertropfen kleinere Durchmesser aufweisen. Der Abfall des Signals bei 17 min der Reaktion mit konstanten 350 min^{-1} deutet auf eine Instabilität der Suspension hin. Ein möglicher Grund ist ein zu schnelles Rühren während der Reaktion, sodass zu hohe Scherkräfte auf die Partikel wirken. Um dem entgegenzuwirken, wurde die Rührergeschwindigkeit während der Reaktion auf 250 min^{-1} gesenkt, wobei die Emulgierrührergeschwindigkeit unverändert bei 350 min^{-1} belassen wurde. Durch ein Rührprogramm konnte ein plötzlicher Abfall des Signals verhindert werden, wobei dennoch ein Rauschen bei hohem Umsatz erkennbar ist. Das Signal-Rausch-Verhältnis in diesem Bereich konnte durch die geringere Rührergeschwindigkeit während der Reaktion (250 min^{-1}) und einer hohen Emulgiergeschwindigkeit verbessert werden.

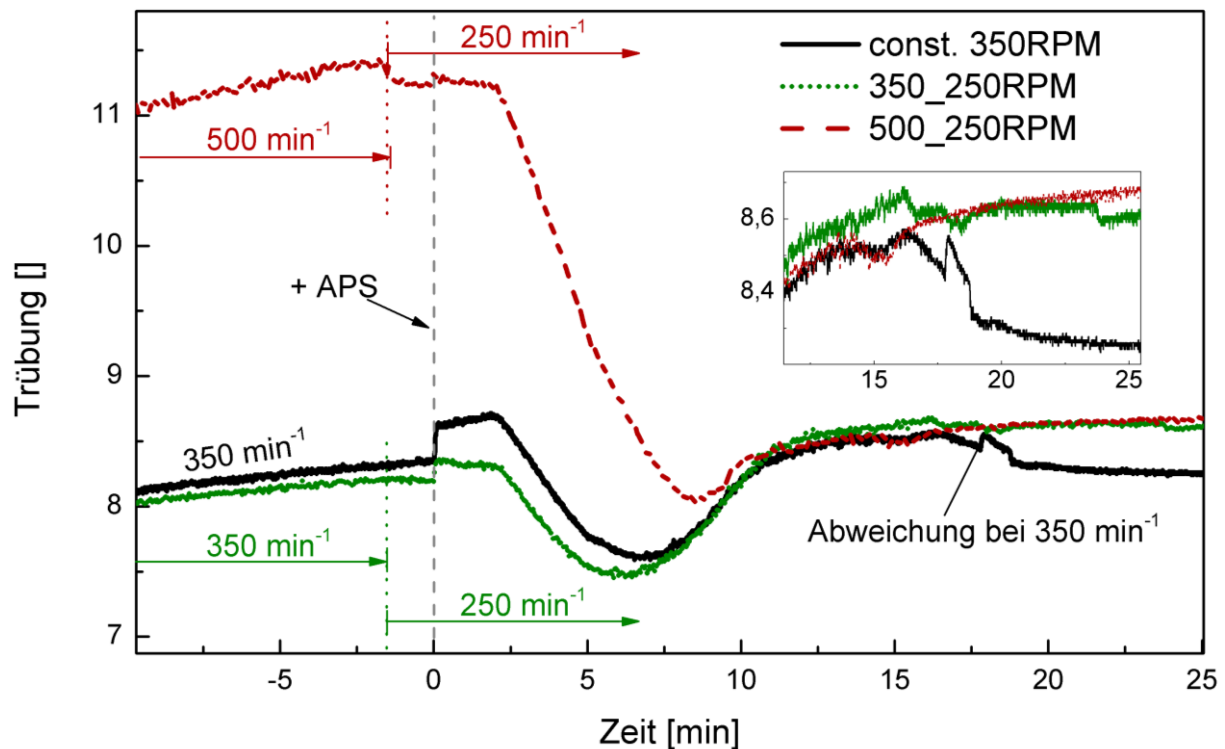


Abb. 5.6: Zeitliche Trübungsverläufe gleicher Rezeptur mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen beim Emulgieren und Reaktion: (—) konstante Rührerdrehzahl bei 350 min^{-1} für das Emulgieren und Reaktion, (•••••) Emulgieren bei 350 min^{-1} und reduzierte Geschwindigkeit während der Polymerisation, (— — —) erhöhte Rührerdrehzahl bei 500 min^{-1} und reduzierte Rührerdrehzahl während der Reaktion bei 250 min^{-1} . Bei der Rührerdrehzahl 350 min^{-1} während der Reaktion tritt eine Abweichung vom typischen Verlauf auf.^[103]

5.6 Reproduzierbarkeit des Trübungsverlaufs bei Emulsionspolymerisationen

Unerwartet Signalveränderungen in Inline-Trübungsmessungen weisen auf Stabilitätsprobleme von Emulsionen/Suspensionen hin, die auftreten, wenn ein möglicher Gel-Effekt erwartet wird. In Abb. 5.7 ist ein solcher Trübungsverlauf sowie der Wärmestrom und der thermische Umsatz abgebildet. Die plötzlichen Änderungen der Trübung ereignen sich bei 14 und 16 Minuten, wobei die Zweite deutlich stärker ausfällt. Beide finden in dem dritten Intervall der Emulsionspolymerisation statt, was anhand der Wärmestromkurve erkennbar ist, da deren Maximum überschritten ist. Somit finden die Signalveränderungen beim Vorliegen einer Suspension ohne Monomertropfen bei hohen Umsätzen (70-80 %) statt.

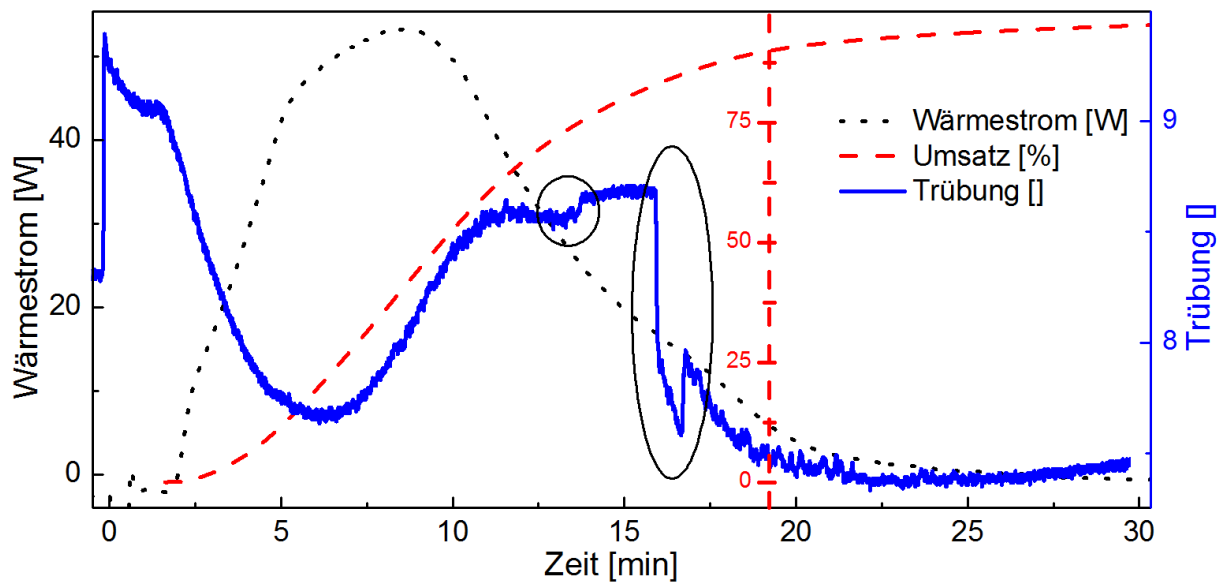


Abb. 5.7: Zeitliche Verläufe der Trübung(—), des thermischen Umsatzes (---) und des Wärmestroms (- · -). Bei 14 und 16 min tritt eine plötzliche Trübungsänderung auf.^[103]

Der unerwartete Signalabfall der Trübung ist hier nicht auf Phasentrennung der Emulsion zurückzuführen, da hierbei der Signalabfall auch bei geringerer Rührerdrehzahl auftreten würde. Außerdem beträgt die gesamte freigewordene Wärmemenge 37 kJ, was einen fast vollständigen Umsatz beweist. Da es für starke Signalveränderung auch andere Gründe wie Druckschwankungen und Belagbildung auf der Sonde gibt, wurde die Reproduzierbarkeit überprüft.

Die Reproduzierbarkeit der zeitlichen Trübungsverläufe für Reaktionen gleicher Rezeptur mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen ist in Abb. 5.8 dargestellt. Bei konstanter Rührergeschwindigkeit von 350 min^{-1} für das Emulgieren und die Reaktion variieren die Zeitpunkte der plötzlichen Trübungsabfälle während der Reaktion und die Trübungswerte am Ende der Reaktion.

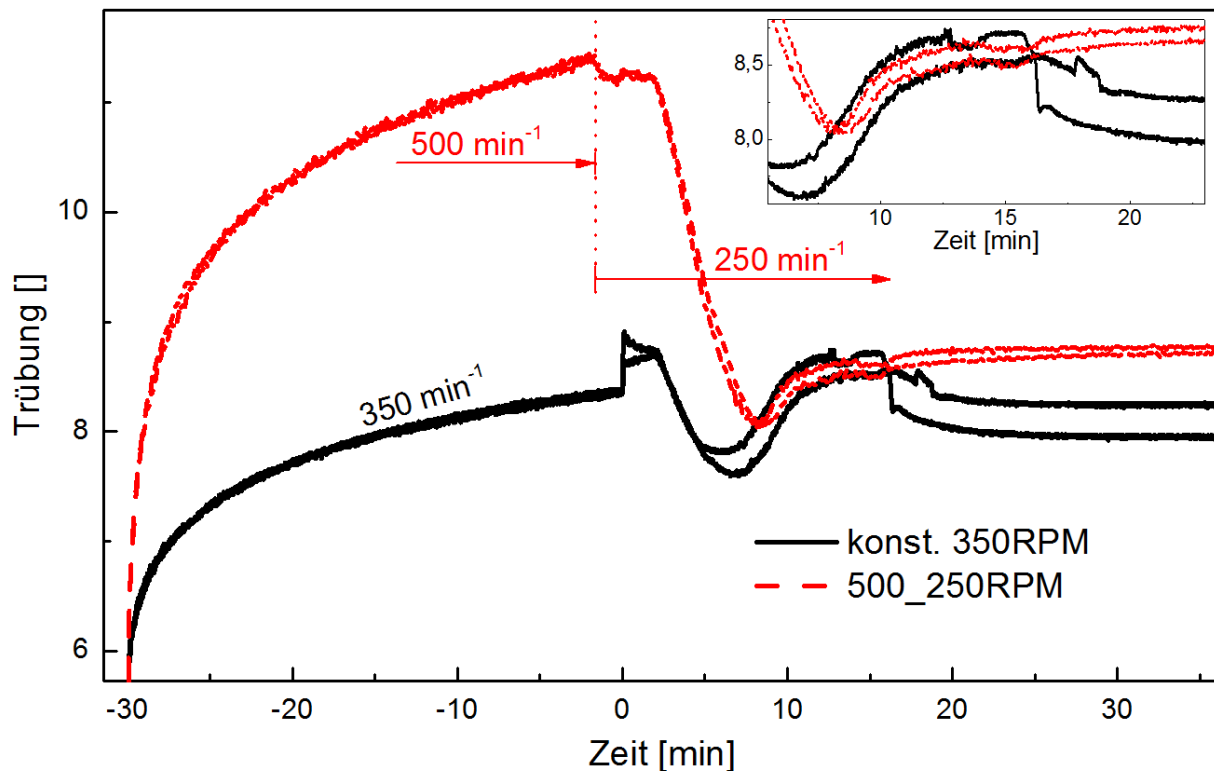


Abb. 5.8: Zeitliche Trübungsverläufe gleicher Rezeptur mit (— —) unterschiedlichen und (—) konstanten Rührerdrehzahlen beim Emulgieren und Reaktion zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit. Durch ein Emulgierprogramm wurde die Reproduzierbarkeit der Trübung verbessert.^[103]

Das Emulgieren weist unabhängig von der Rührgeschwindigkeit gute Reproduzierbarkeit sowohl bei 350 min^{-1} als bei 500 min^{-1} auf. Die Reaktion ist bei 350 min^{-1} schlecht reproduzierbar und weist Abweichungen bei höheren Umsätzen auf. Bei Reaktionen mit einer Rührerdrehzahl von 250 min^{-1} ist der Verlauf gut reproduzierbar.

Durch ein Emulgierprogramm konnte die Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufs stark verbessert werden. Beim Emulgieren bei 500 min^{-1} und Reaktion bei 250 min^{-1} treten kaum Abweichungen auf und die Verläufe sind fast deckungsgleich. Somit konnte die Reproduzierbarkeit der Trübungsverläufe der Polymerisation durch Optimierung der Prozessführung stark verbessert werden.

Die Reproduzierbarkeit der Wärmeströme (Abb. 5.9) wurde durch das Rührprogramm nicht beeinflusst, da die Reaktion auch bei konstanter Rührgeschwindigkeit (350 min^{-1}) reproduzierbar war. Der Wärmestromverlauf weist mit dem Rührprogramm ein höheres Maximum auf, da eine Emulsion mit kleineren Monomertropfen vorlag, was den Stofftransport beschleunigt bzw. die Diffusionswege verkürzt.

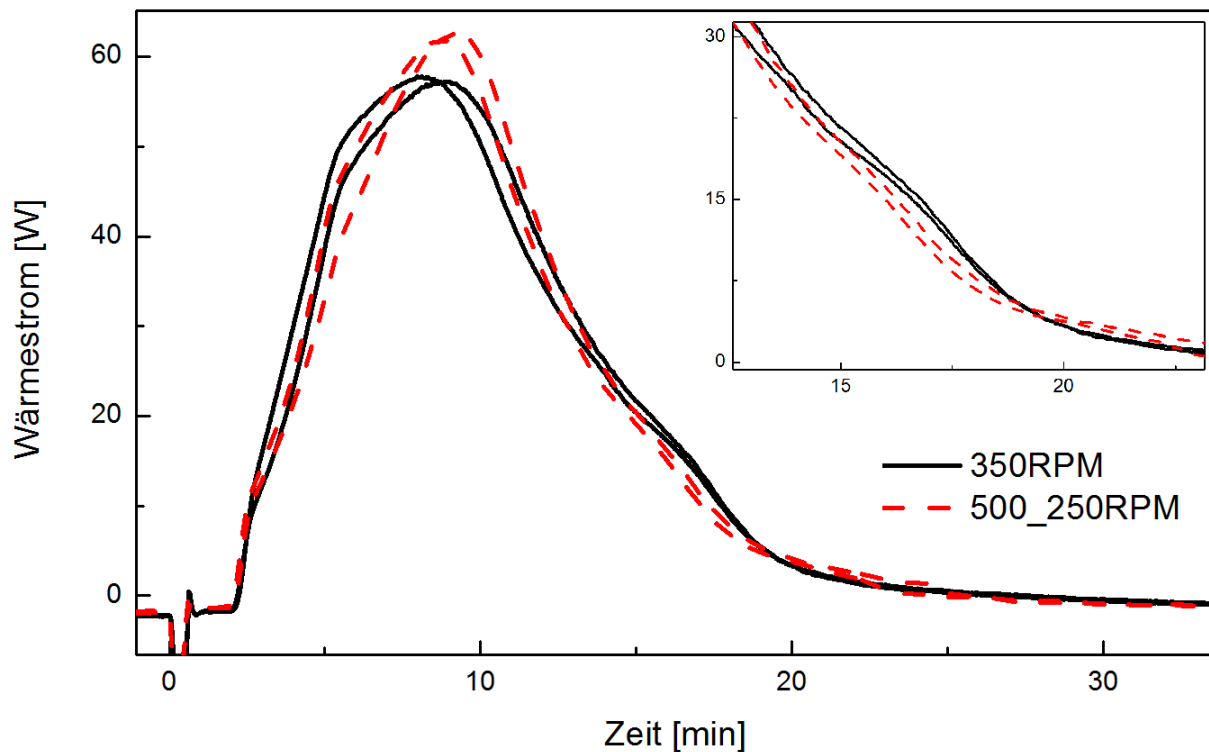


Abb. 5.9: Zeitliche Wärmestromverläufe gleicher Rezeptur mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen beim Emulgieren und Reaktion zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit. Durch das schnellere Rühren beim Emulgieren wird ein leichter Rückgang der Schulter erreicht.^[103]

In den Wärmestromverläufen treten nach dem Maximum, bei höheren Umsätzen, Schultern auf, die auf den Geleffekt oder Koagulation zurückzuführen sind. Die Zeitpunkte des Auftauchens der Schultern in den Wärmeströmen stimmen mit denen der Signalabfälle der Trübungen überein. Somit zeigt die Trübung Stabilitätsprobleme der Partikelsuspension aufgrund von Scherung durch zu hohen Dissipationsenergieeintrag an. Die Ausprägung der Schulter im Wärmestrom wurde durch die Reduzierung der Rührergeschwindigkeit während der Reaktion stark reduziert. Bei der Trübung tauchte der Signalabfall nach dieser Reduktion nicht mehr auf.

Das Auftreten des Geleffekts ändert die optischen Eigenschaften des Polymers, die mittel Trübung beobachtet werden können. Koagulation infolge zu starker Scherbeanspruchung der Partikel tritt typischerweise ebenfalls bei den gleichen Umsätzen wie der Gel-Effekt auf, was deren Unterscheidung erschwert.

In Abb. 5.10 sind das Auftreten der Stabilitätsprobleme durch Partikelscherung im Wärmestrom und in der Trübung für Versuche mit unterschiedlichen Rührprogrammen zusammenfasst. Die Versuche mit einer langsameren Rührgeschwindigkeit während der Reaktion zeigen in der Trübung keinen plötzlichen Signalabfall und kaum eine Schulterbildung im Wärmestrom. Bei höherer Drehzahl tritt der Trübungssignalabfall zwar jeweils zur gleichen

Zeit auf, aber der Trübungswert und die Steigung des Abfalls sind nicht reproduzierbar. Abweichungen sind somit in den Trübungsverläufen deutlicher zu erkennen als in den Wärmestromverläufen.

Die Trübungsverläufe des Emulgierens vor dem Reaktionsstart (bis 0 min) sind in beiden Fällen sehr gut reproduzierbar (siehe Kap 5.8).

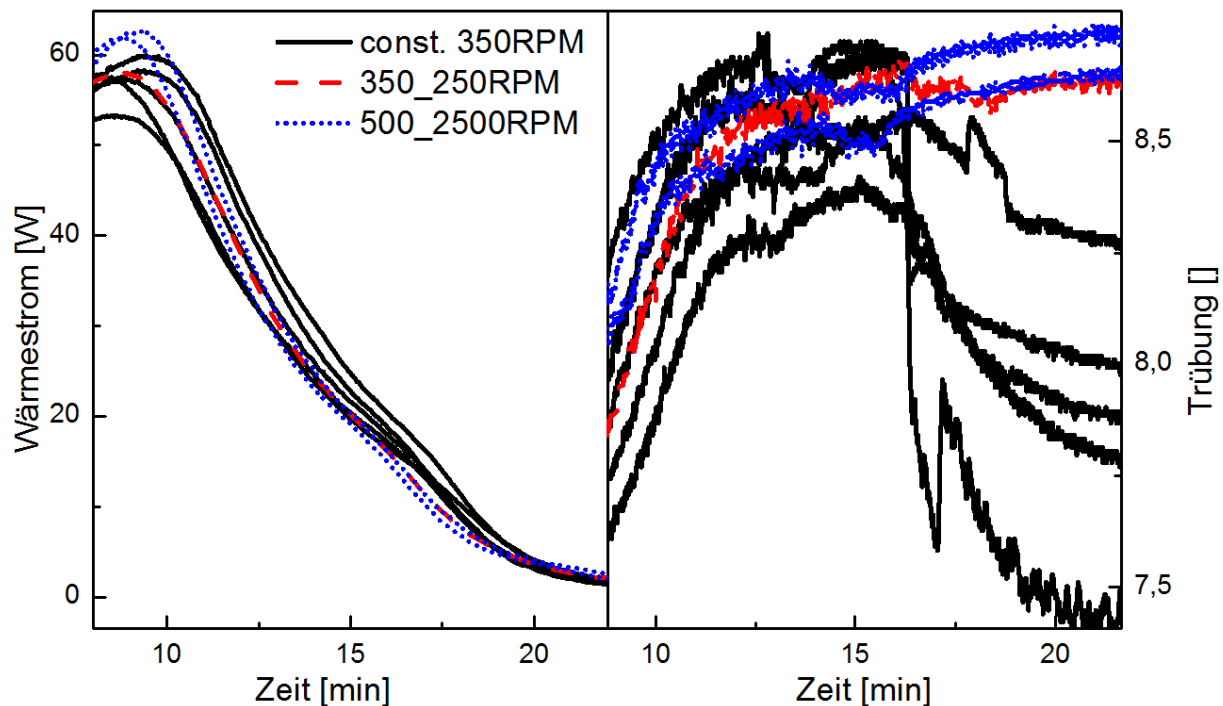


Abb. 5.10: Wärmestrom- und Trübungsverläufe gleicher Rezeptur mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen beim Emulgieren und Reaktion zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit. Durch das schnellere Rühren beim Emulgieren wird ein leichter Rückgang der Schulter erreicht.

5.7 Einfluss von Monomergehalt sowie Initiator- und Emulgatorkonzentration

Zur Untersuchung der Einflüsse vom Monomeranteil, Emulgator- und Initiatorkonzentration auf verschiedene Zielgrößen wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt. Hierbei wurden die Einflüsse auf Partikelgröße, Nukleierungszeit, Anfangssteigung der Trübung und Zeitpunkt des maximalen Wärmestroms untersucht. Der vollfaktorielle Versuchsplan wurde für die Emulsionspolymerisation von Styrol mit Natriumlaurylsulfat (SDS) und Ammoniumperoxodisulfat (APS) bei 70 °C und konstanter Rührerdrehzahl von 350 min⁻¹ während des Emulgierens und der Reaktion angewendet. Die Einflussfaktoren und Levels des vollfaktoriellen Versuchsplans sind in Abb. 5.1 gelistet, wobei die Design-Matrix und die einzelnen Versuche mit deren Faktoren und Zielgrößen in Tab. 5.1 darstellt sind. Die Versuche Std9-11 stellen

dabei die *Center Points* da, die zur Überprüfung der *Curvature* und der Reproduzierbarkeit dienen.

Die Überprüfung der Eignung der Trübung als analytische Online-Methode für Emulsionspolymerisationen stand bei diesen Untersuchungen im Vordergrund.

Tab. 5.1: Einflussfaktoren und Levels des vollfaktoriellen Versuchsplans für die Emulsionspolymerisation von Styrol.

Faktor	Einheit	Level		
		+	-	0
A: SDS	Massenanteil bezogen auf Monomer	12	3.61	7.8
B: APS	Massenanteil bezogen auf Monomer	2	0.3	1.15
C: Styrol	Massenanteil bezogen auf Wasser	25	10	17.5

5.7.1 Einfluss auf die Partikelgröße und -anzahl

Die Partikelgröße der erhaltenen Suspensionen nach einer Emulsionspolymerisation hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab. Im Rahmen dieses Versuchsplans wurden der Einfluss von Initiator- und Emulgatorkonzentration sowie der Feststoffgehalt untersucht. Hierbei wurde die Partikelgröße nach dem Beenden der Reaktion mittels DLS bestimmt.

Die Gleichung des erhaltenen Modells ist in Gl. (5.7) und die daraus resultierende grafische Darstellung in Abb. 5.11 gezeigt. Für die Partikelgröße spielen nur die beiden Haupteinflussgrößen Emulgator- und Initiatorgehalt eine signifikante Rolle.

Der Styrolgehalt übt keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße aus. Somit ist die Polymerisation bezogen auf die Partikelgröße in dem untersuchten Bereich linear skalierbar. Bei gleichbleibender Partikelgröße und größerem Monomergehalt wird eine größere Anzahl an Partikel erhalten, wenn von einer monomodalen Verteilung ausgegangen wird. Diese Überlegung sollte beim Untersuchen der Partikelanzahl ebenfalls zu beobachten sein.

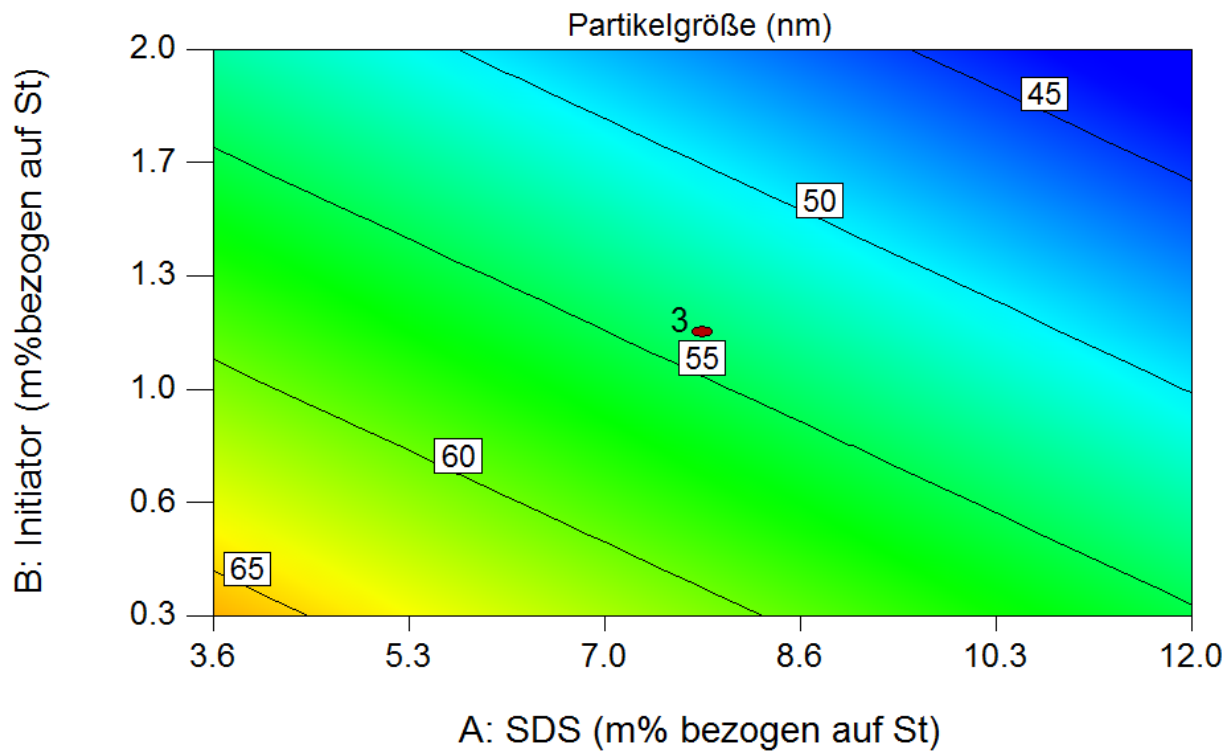


Abb. 5.11: Konturplot der Einflüsse von Initiator und Emulgator auf die Partikelgröße.

$$\text{Partikelgröße} = +53.97 - 5.39 \cdot A - 6.68 \cdot B$$

(5.5)

$$\text{Partikelgröße} = +73.04 - 1.29 \cdot \text{SDS} - 7.86 \cdot \text{APS}$$

Die grafische Darstellung des erhaltenen Modells, welches die Einflüsse auf die Anzahl der Partikel beschreibt, ist in Abb. 5.12 abgebildet. Hierbei sind die Einflüsse von Monomergehalt, Initiator und deren Wechselwirkung erkennbar. Sowohl eine Erhöhung der Initiatorkonzentration als auch ein höherer Feststoffgehalt führen zu einer höheren Anzahl an Partikel. Durch die Wechselwirkung zwischen Styrol- und Initiatorgehalt entstehen gekrümmte Isolien, da die Effekte sich gegenseitig verstärken.

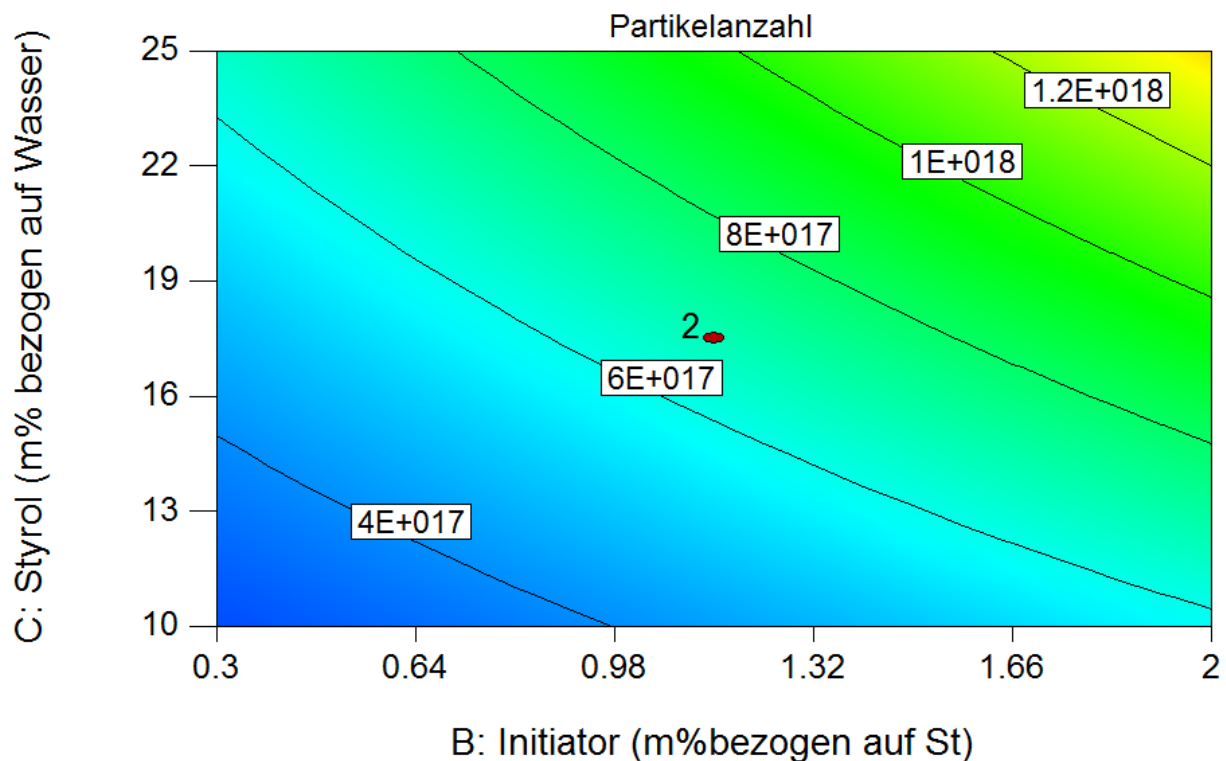


Abb. 5.12: Konturplot der Einflüsse von Initiator und Styrolgehalt auf die Partikelanzahl bei einem konstanten Emulgatorgehalt von 7.8 m% bezogen auf das Monomer.

Die Formel zur Beschreibung der Einflüsse und somit das vollständige Modell auf die Partikelanzahl ist in Gl. (5.6) dargestellt. Da sich die Partikelgröße bei steigendem Monomergehalt nicht ändert, werden mehr gleich große Partikel erhalten. Dieser Einfluss wird beim Betrachten der Partikelgröße deutlich, da hierbei der Monomergehalt einen großen Effekt auf die Partikelanzahl ausübt. Der Styrolgehalt übt hier den größten Effekt aus, gefolgt vom Initiatorgehalt und der Emulgatorkonzentration.

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\text{Partikelanzahl} (/10^8)} &= +8.23 + 1.12 \cdot A + 1.47 \cdot B + 1.68 \cdot C + 0.40 \cdot BC \\
 \sqrt{\text{Partikelanzahl} (/10^7)} &= +14.8 + 2.66 \cdot \text{SDS} + 6.43 \cdot \text{APS} + 1.53 \cdot \text{St} + 0.62 \cdot \text{APS} \cdot \text{St}
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

5.7.2 Einfluss auf die Nukleierungszeit

Die Nukleierung einer Emulsionspolymerisation ist nach wie vor relativ schlecht verstanden, da diese viele verschiedene Prozesse beinhaltet. Mittels Kenntnis der Nukleierungszeit lassen sich mathematische Modelle verbessern, da die Simulation der Nukleierung entfallen kann bei zusätzlichem Wissen über die Anzahl der Partikel. Dies vereinfacht die Simulation für den komplexen Bereich der Partikelbildung und der Fokus kann dadurch auf andere Bereiche gelegt werden.

Die Bestimmung der Nukleierungszeit schneller Emulsionspolymerisationen, wie in Abb. 5.13 gezeigt, ist eindeutig. In der Wärmestromkurve lässt sich eine plötzliche Steigungsänderung feststellen, die auf das Ende des ersten Intervalls der Emulsionspolymerisation (Nukleierungsintervall) hindeutet. In den zeitlichen Trübungsverläufen lassen sich ebenfalls Änderungen in den Verläufen erkennen, die dabei häufig nicht so stark ausfallen wie in den Wärmestromkurven. Zur Bestimmung wurde eine Gerade an die Trübungskurve nach dem Reaktionsbeginn gelegt und die erste Abweichung als Ende der Nukleierung abgelesen.

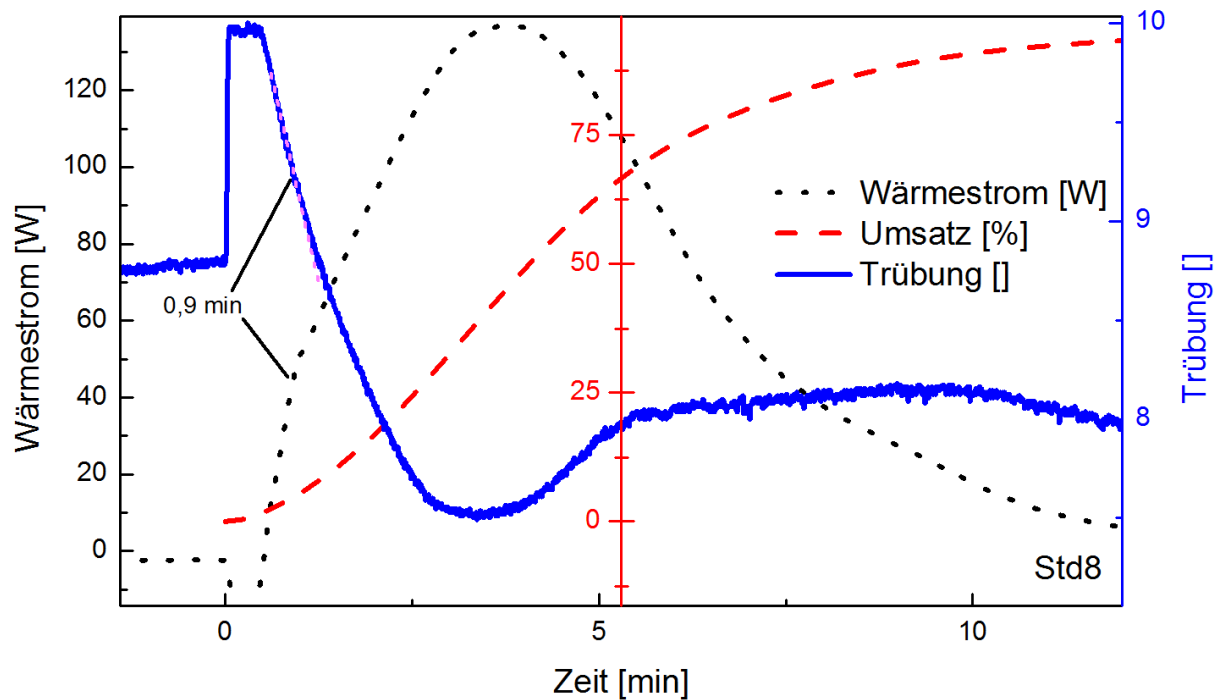


Abb. 5.13: Nukleierungszeitbestimmung einer schnellen Emulsionspolymerisation.^[103]

Die Bestimmung des Endes der Nukleierung gestaltet sich bei langsamen Emulsionspolymerisationen (Abb. 5.14) schwieriger als bei schnellen (Abb. 5.13), da die Änderungen der Steigungen des Wärmestroms und Trübung weniger deutlich ausfallen. Besonders bei langsameren Reaktionen ist der Einsatz einer zweiten Methode zur Bestimmung sinnvoll, damit das Ergebnis verifiziert werden kann. Ebenso gelingt bei manchen Reaktionen die Bestimmung nur mit einer der beiden Methoden.

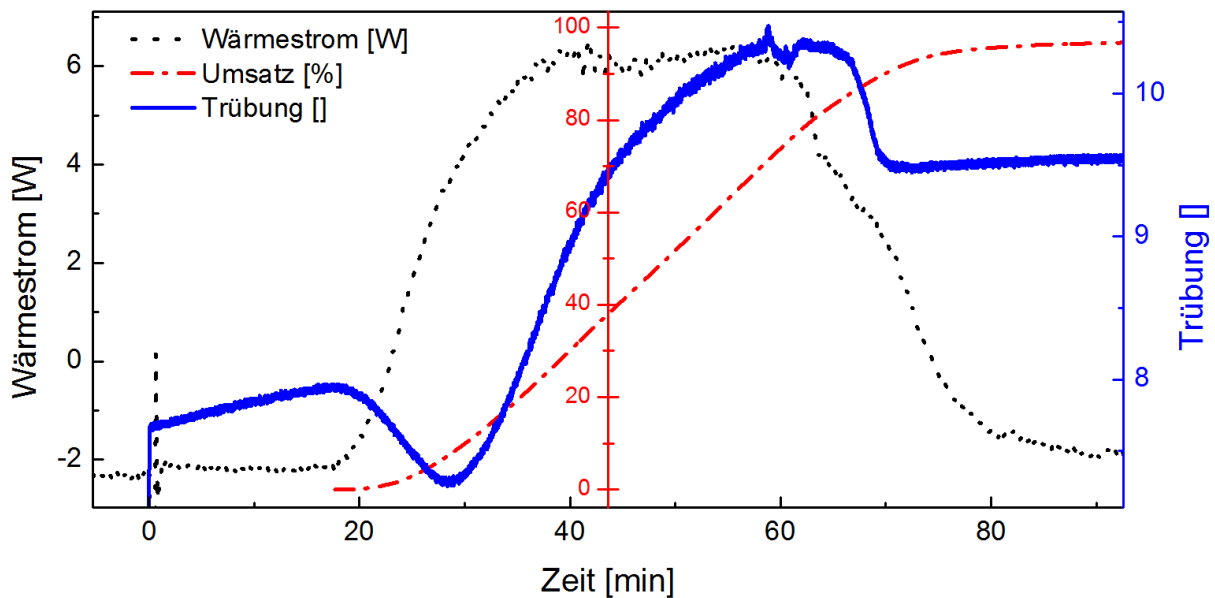


Abb. 5.14: Nukleierungszeitbestimmung einer langsameren Emulsionspolymerisation mittels Trübung und Kalorimetrie.

Mithilfe der Ergebnisse der Bestimmungen wurde ein Modell mittels der Software DesignExpert aufgestellt. Das Modell ist signifikant, was auf ein Gelingen der Methode hindeutet. Hierbei sind alle drei Haupteffekte Emulgator- und Initiatoranteile sowie Monomeranteil signifikant und es treten keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Effekten auf.

Anhand der grafischen Auftragung in Abb. 5.15 und der Formel Gl.(5.7) lässt sich erkennen, dass die Haupteffekte einen negativen Einfluss auf die Nukleierungszeit der Reaktionen ausüben. Bei Erhöhungen der jeweiligen Anteile wird die Nukleierungszeit verringert und das Partikelbildungsintervall ist zu einem früheren Zeitpunkt beendet. Ein Vergleich der Einflüsse der Nukleierungszeit mit den Maxima der Wärmeströme in Gl.(5.9) bzw. deren Zeitpunkten in Gl.(5.8) zeigt ähnliche Trends. Das lässt darauf schließen, dass bei schnellen Reaktionen die Nukleierung früher beendet ist.

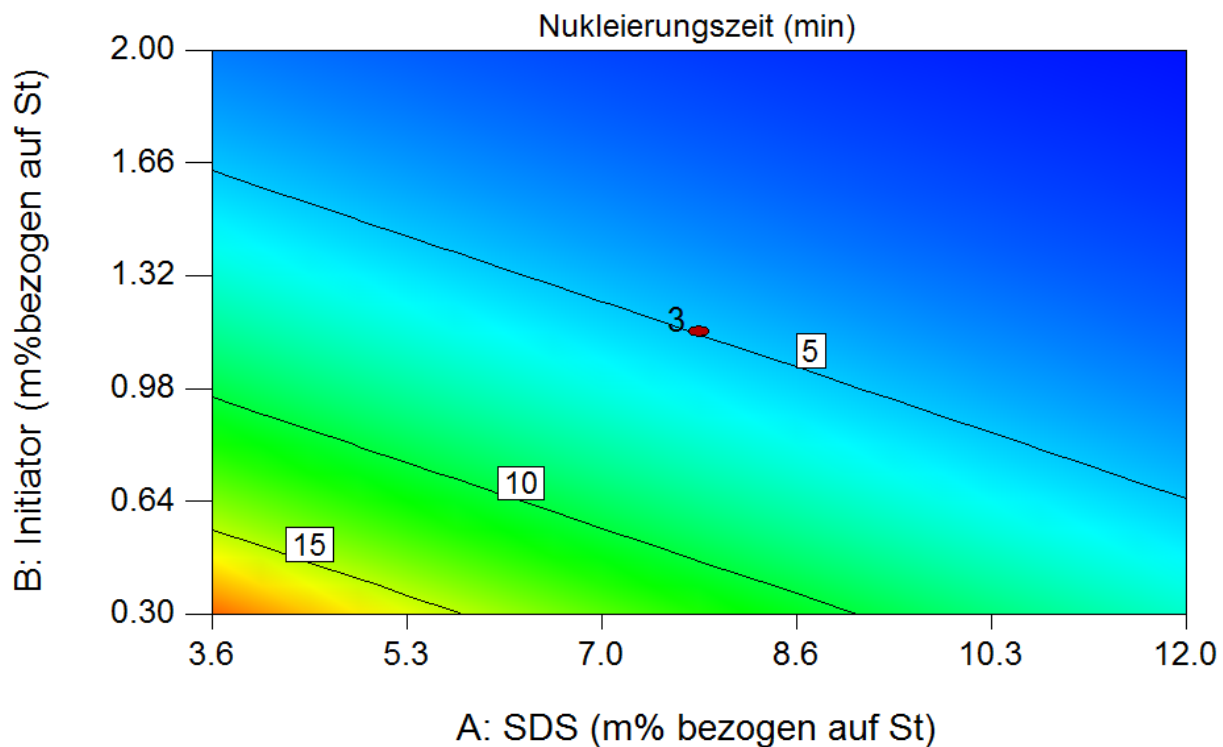


Abb. 5.15: Einfluss der Haupteffekte Emulgator- und Initiatoranteile auf die Nukleierungszeit. Der Monomeranteil ist konstant bei 17.5 m% Styrol.

$$\ln(\text{Nukleierungszeit}) = +1.55 - 0.50 \cdot A - 0.86 \cdot B - 0.31 \cdot C$$

$$\ln(\text{Nukleierungszeit}) \quad (5.7)$$

$$= +4.37524 - 0.11951 \cdot \text{SDS} - 1.01467 \cdot \text{APS} - 0.04123 \cdot \text{Styrol}$$

Inline Trübungsmessungen sind somit geeignet, um die Nukleierungszeit bei Emulsionspolymerisationen zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, dass mittels Trübungsdaten die gleichen Zeiten ermittelt werden konnten wie die der Kalorimetrie. Die Auswertung der Trübungssignale hinsichtlich der Nukleierungszeit gestaltet sich im Vergleich zu Kalorimetriemessungen oft schwieriger, da die kalorimetrischen Daten größere Änderungen der Signale aufweisen. Jedoch ist es ebenso möglich, diese Daten aus den Trübungsmessungen zu erhalten. Der Vorteil der Trübungsmessungen liegt in dem geringeren apparativen Auswand und ebenso damit verbundenen Kosten sowie der sehr schnellen Datenerfassung. Im Gegensatz dazu wird für Inline-Kalorimetrie ein spezieller Aufbau benötigt, der damit unflexibler ist als die Inline-Trübungsmessung.

5.7.3 Einfluss auf Zeitpunkt und Wert des Wärmestrommaximums

Das Maximum der Wärmestromkurve markiert den Übergang von dem Partikelwachstumsintervall zum Monomerverarmungsintervall^[22]. Die Änderung des Zeitpunkts des Maximums

und der Wärmemenge ist direkt proportional zur Änderung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit.

Es wurde erwartet, dass die gewählten Einflussfaktoren (Initiator-, Emulgator- und Monomeranteil) einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Zur Überprüfung wurde die Wärmestromkurve herangezogen, die näherungsweise direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist. Zur Untersuchung der Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden der Zeitpunkt des Maximums und deren Wert untersucht. Die Auswertung der Einflüsse der Zeitpunkte der Maxima sind in Abb. 5.16 grafisch dargestellt. Die Erhöhung des Emulgatoranteils führt zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, da mehr Mizellen und damit mehr Reaktionsorte vorhanden sind.

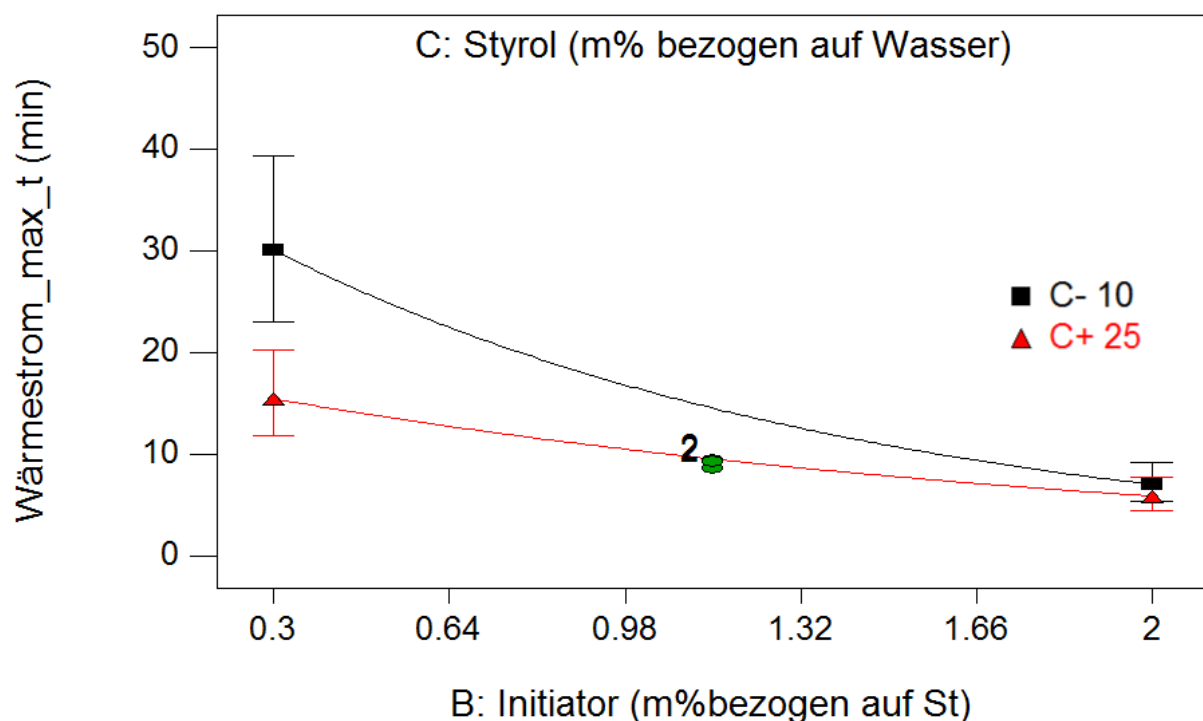


Abb. 5.16: Zeitpunkt des Maximums der Wärmestromkurve bei hohem (▲) und niedrigem (■) Styrolgehalt.

Der Einfluss des Styrolgehalts ist in der Formel des Modells in Gl. (5.8) enthalten und zeigt einen ähnlichen Effekt wie die übrigen Einflussfaktoren. Somit wird durch einen höheren Monomeranteil die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Grund hierfür ist die erhöhte Wärmemenge, die durch größere Monomermasse entsteht. Diese zusätzliche Menge sollte keine Rolle spielen bei isothermen Reaktionen. Da die ideale Bedingung nicht erreicht wurde, kam es dennoch zur Beschleunigung der Reaktion durch zusätzliche Wärmeentwicklung, die nicht ausreichend abgeführt wird wie in Abb. 5.17 zu sehen ist. Die Reaktortemperatur weicht bei

schnelleren Reaktionen um bis zu 6 °C von der angestrebten Temperatur ab (Abb. 5.17), was zur Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit laut der Arrhenius-Gleichung führt.

$$\ln(t_{\text{Wärme}_{\max}}) = +2.44 - 0.44 \cdot A - 0.61 \cdot B - 0.21 \cdot C + 0.12 \cdot BC$$

$$\begin{aligned} \ln(t_{\text{Wärme}_{\max}}) &= +4.96342 - 0.10599 \cdot \text{SDS} - 1.04853 \cdot \text{APS} - 0.050147 \\ &\quad \cdot \text{Styrol} + 0.019128 \cdot \text{APS} \cdot \text{Styrol} \end{aligned} \quad (5.8)$$

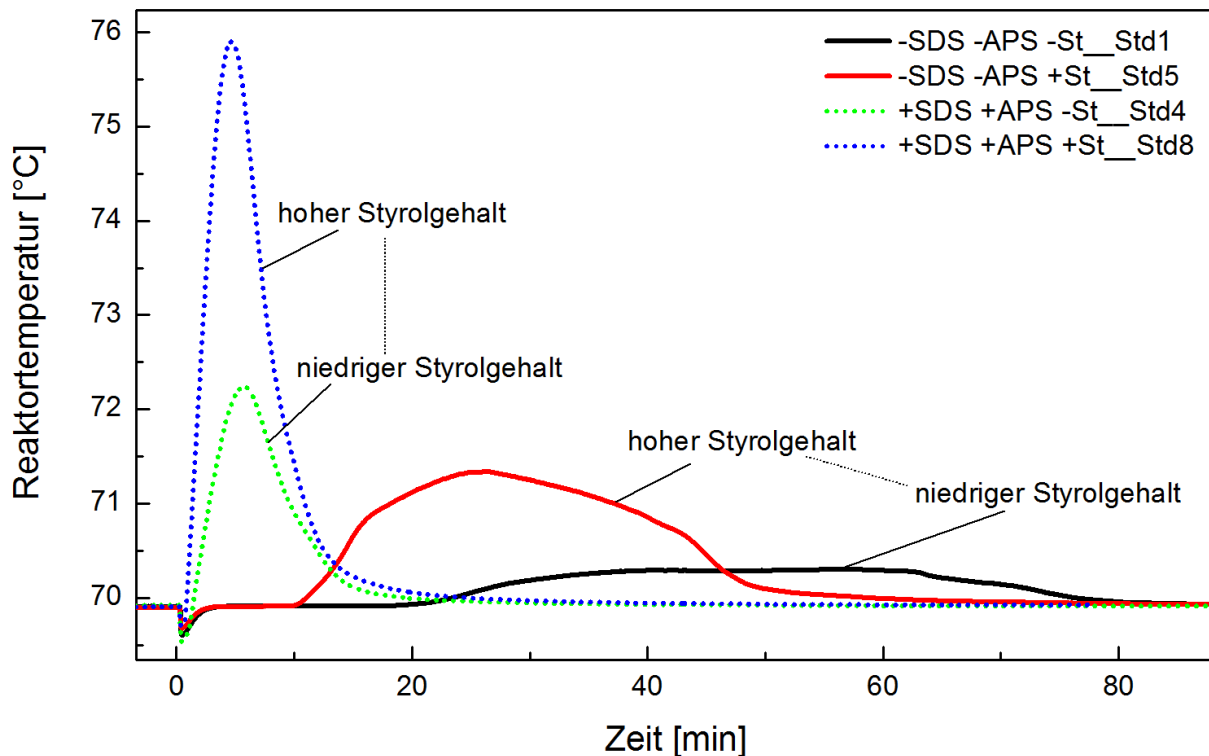


Abb. 5.17: Reaktortemperatur von Polymerisationen unterschiedlicher Styrolanteile und Initiatormengen während der Reaktion.

Für die Auswertung der maximalen Wärmemenge wurde die Wärmemenge zum Zeitpunkt des Maximums der Wärmestromkurve betrachtet. Das erhaltene Modell ist in Abb. 5.18 dargestellt und durch die entsprechende Gl. (5.9) beschrieben. Die aus der Reaktion entstehende Wärmemenge steigt, wie erwartet, beim Erhöhen der Haupteffekte Emulgator- und Initiatorkonzentration sowie Styrolgehalt. Durch größeren Emulgatoranteil entstehen mehr Mizellen und damit mehr Reaktionsorte. Außerdem wird dadurch die Anzahl an kleineren Monomertropfen erhöht. Eine erhöhte Initiatormenge erhöht die Radikalbildung, die in die Mizellen bzw. in die Latexpartikel eintreten können und dort Reaktionen starten können. Beim Erhöhen des Monomeranteils wird die Anzahl an reaktiven Molekülen im System erhöht. Somit üben alle Haupteffekte einen positiven Effekt auf die entstehende Wärmemenge aus.

Zusätzlich lässt sich eine signifikante Wechselwirkung zwischen Initiator und Styrolanteil beobachten, die jedoch einen relativ geringen Effekt ausübt, im Gegensatz zum Haupteffekt Styrolanteil. Möglicherweise beeinflusst die Styrolmenge den Emulgiervorgang, da mehr größere Tropfen gebildet werden. Ein weiterer denkbarer Grund ist die Verringerung der Diffusionswege bzw. Erhöhung des Stofftransports. Durch den höheren Monomeranteil werden die Abstände in der Reaktionsmasse insgesamt verringert. Das betrifft nicht nur die Abstände der Tropfen untereinander, sondern auch die der Tropfen und Partikel bzw. Mizellen. Schnellerer Stofftransport bzw. kürzere Diffusionswege führen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, was dem Modell entspricht. Laut Tauer^[47] benötigt der größte Teil des Stofftransport einen direkten Kontakt zwischen den Tropfen und Latexpartikel, der bei kleineren Abständen zwischen den Tropfen und Partikel wahrscheinlicher ist.

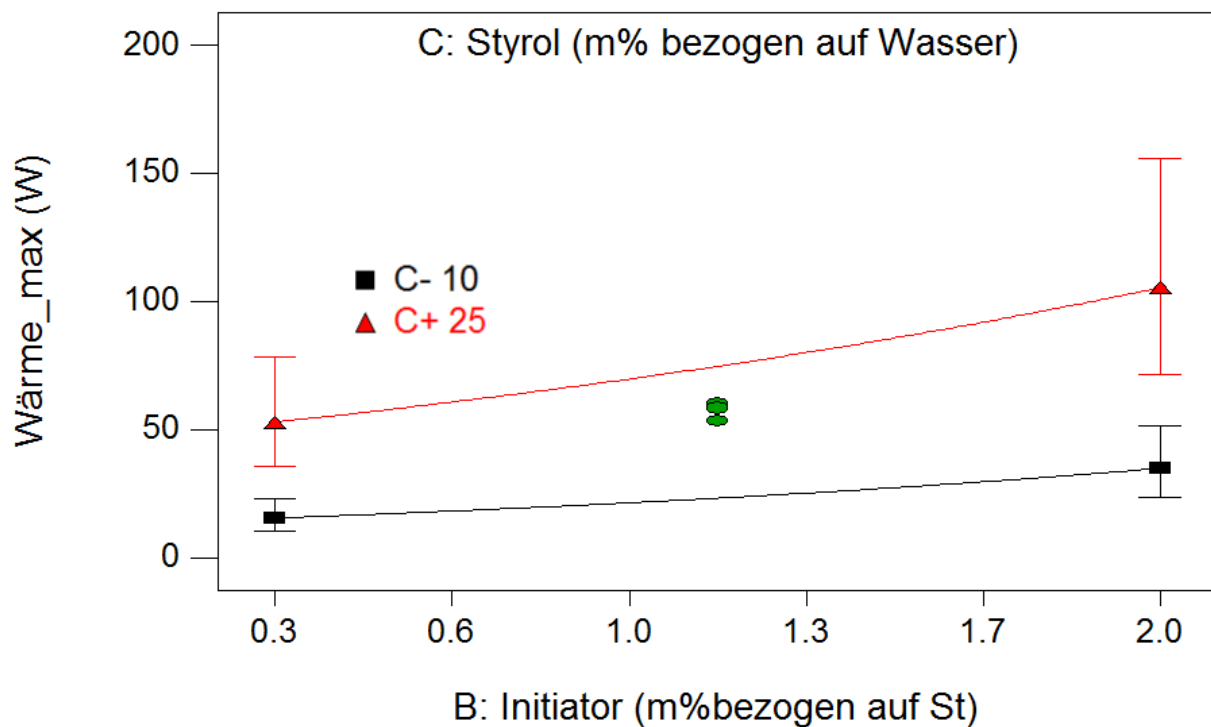


Abb. 5.18: Einfluss der Initiatorkonzentration auf die maximale Wärmemenge bei hohem (▲) und niedrigem (■) Styrolgehalt.

$$\ln(Wärme_{\max}) = +3.68 - 0.52 \cdot A - 0.38 \cdot B - 0.58 \cdot C - 0.031 \cdot BC$$

$$\begin{aligned} \ln(Wärme_{\max}) &= +0.42738 - 0.17614 \cdot \text{SDS} - 0.44279 \cdot \text{APS} - 0.10099 \cdot \text{Styrol} \\ &\quad + 0.004908 \cdot \text{APS} \cdot \text{Styrol} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die Variation der Rezeptur zeigt die erwarteten Änderungen im Zeitpunkt des Wärmestrommaximums und deren Wert und damit in der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse wer-

den in den folgenden Kapiteln zur Verifizierung der Trübungsmessungen für die Bestimmung der Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen.

5.7.4 Einfluss auf das Trübungsminimum bzw. auf die Anfangssteigung der Trübung

Um zu Überprüfen, ob sich aus Trübungsmessungen auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit schließen lässt, wurde die Anfangssteigung der Trübung nach Reaktionsbeginn ermittelt. Aus den erhaltenen Daten lässt sich kein signifikantes Modell erzeugen. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Trübungswerte am Anfang der Reaktionen, wodurch die einzelnen Reaktionen mit unterschiedlichen Anfangsemulsionen und Anfangstrübungen nicht vergleichbar sind. Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit können die Trübungsverläufe auf den Anfangstrübungswert normiert werden. Die Bestimmung der Steigung führt in diesem Fall zum Kehrwert der Zeitpunkte der Trübungsminima. Daher wurden aus den nicht normierten Steigungen die Trübungsminima bestimmt, die zu einem signifikanten Modell führten.

Ab dem Zeitpunkt des Trübungsminimums trüben die entstehenden und wachsenden Latexpartikel die Reaktionsmischung stärker als die Monomertropfen, die verbraucht werden. Die Monomertropfen können zu diesem Zeitpunkt noch vorhanden sein. Die signifikanten Effekte sind die drei untersuchten Haupteffekte sowie die Wechselwirkung zwischen Initiator und Styrolanteil. In Abb. 5.19 ist die Abhängigkeit der Einflussfaktoren auf das Trübungsminimum grafisch dargestellt.

Es ist erkennbar, dass bei höheren Initiatorkonzentrationen das Minimum früher erreicht wird als bei niedrigen. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei hohem Initiatorgehalt spiegelt sich auch hier wieder, da die Monomertropfen schneller verbraucht werden und die Anfangstrübung schneller absinkt und dadurch das Minimum schneller erreicht wird.

Der Styrolanteil hat bei geringer Initiatorkonzentration einen großen Einfluss und die Bestimmung des Trübungsminimums weist hier einen relativ hohen Fehler auf. Bei hohem Monomergehalt tritt das Trübungsminimum später auf als bei niedrigen, da mehr Monomertropfen vorhanden sind, die verbraucht werden müssen. Bei hohem Initiatoranteil spielt der Monomeranteil keine Rolle. Das Auftreten der Wechselwirkung zwischen Monomeranteil und Initiatorgehalt ist im Modell erfasst und übt einen positiven Effekt auf den Zeitpunkt des Minimums aus, was möglicherweise auf destabilisierende Wirkung des Initiators als Salz auf die Emulsion zurückzuführen ist.

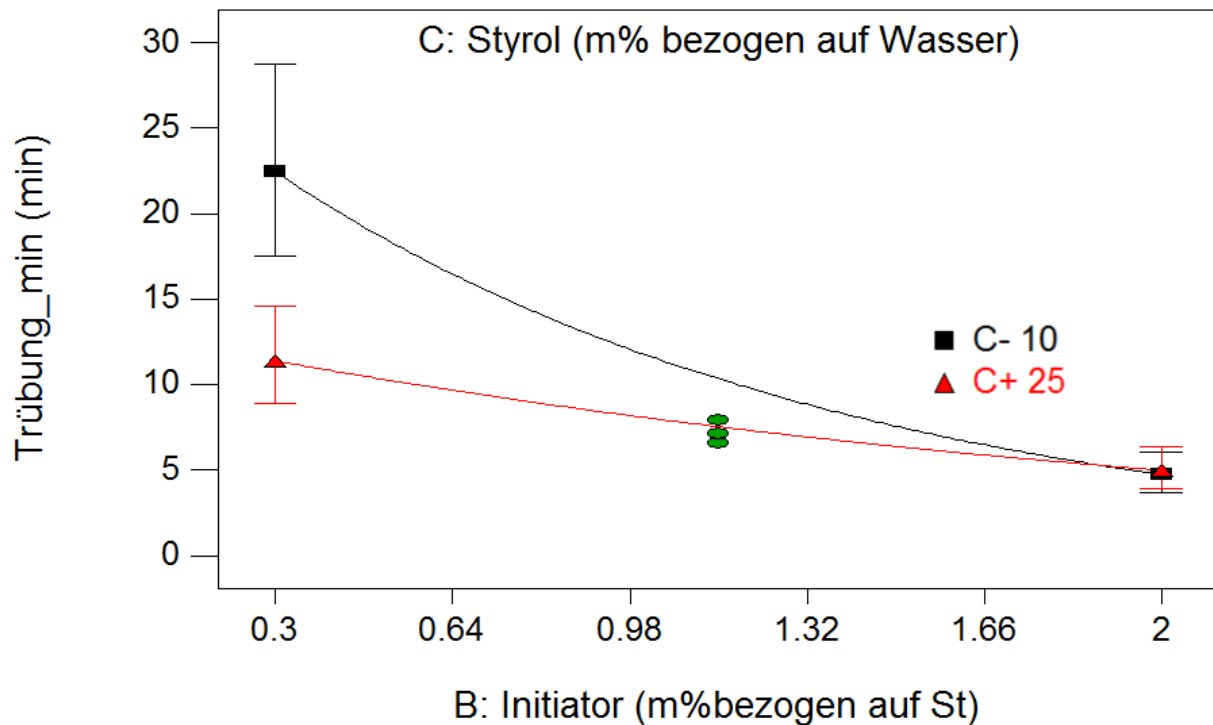


Abb. 5.19: Zeitpunkt des Minimums der Trübung bei hohem (▲) und niedrigem (■) Styrolgehalt.

Im Gegensatz dazu haben die anderen Haupteffekte einen negativen Effekt und bewirken demnach ein früheres Auftreten des Trübungsminimums bei Erhöhung der jeweiligen Anteile. Das wird beim Betrachten der Formel für das Trübungsminimum in Gl. (5.10) deutlich.

$$\ln(\text{Trübung}_{\min}) = +2.16 - 0.38 \cdot A - 0.59 \cdot B - 0.16 \cdot C + 0.18 \cdot BC$$

$$\begin{aligned} \ln(\text{Trübung}_{\min}) &= +4.60322 - 0.090107 \cdot \text{SDS} - 1.19744 \cdot \text{APS} - 0.053671 \\ &\quad \cdot \text{Styrol} + 0.028428 \cdot \text{APS} \cdot \text{Styrol} \end{aligned} \quad (5.10)$$

5.7.5 Vergleich der Zeitpunkte der Trübungsminima mit den Wärmestrommaxima

Der Vergleich des Zeitpunkts des Wärmestrommaximums soll zeigen, dass sich die Veränderung der Einflussgrößen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen sich in den Trübungsverläufen ebenfalls beobachten lassen. Ein direkter grafischer Vergleich der Einflüsse des Styrolanteils und der Initiatorkonzentration auf Trübungsminima und Wärmemaxima ist in Abb. 5.20 dargestellt, wobei die Emulgatorkonzentration hierbei konstant ist. Dabei ist eine starke Ähnlichkeit der Einflüsse zu erkennen, wobei die Maxima zu verschiedenen Zeitpunkten auftreten. Das Trübungsminimum tritt, wie erwartet, stets früher auf als das Maximum des Wärmestroms, da zum Zeitpunkt des Minimums noch Monomertropfen vorhanden sind.

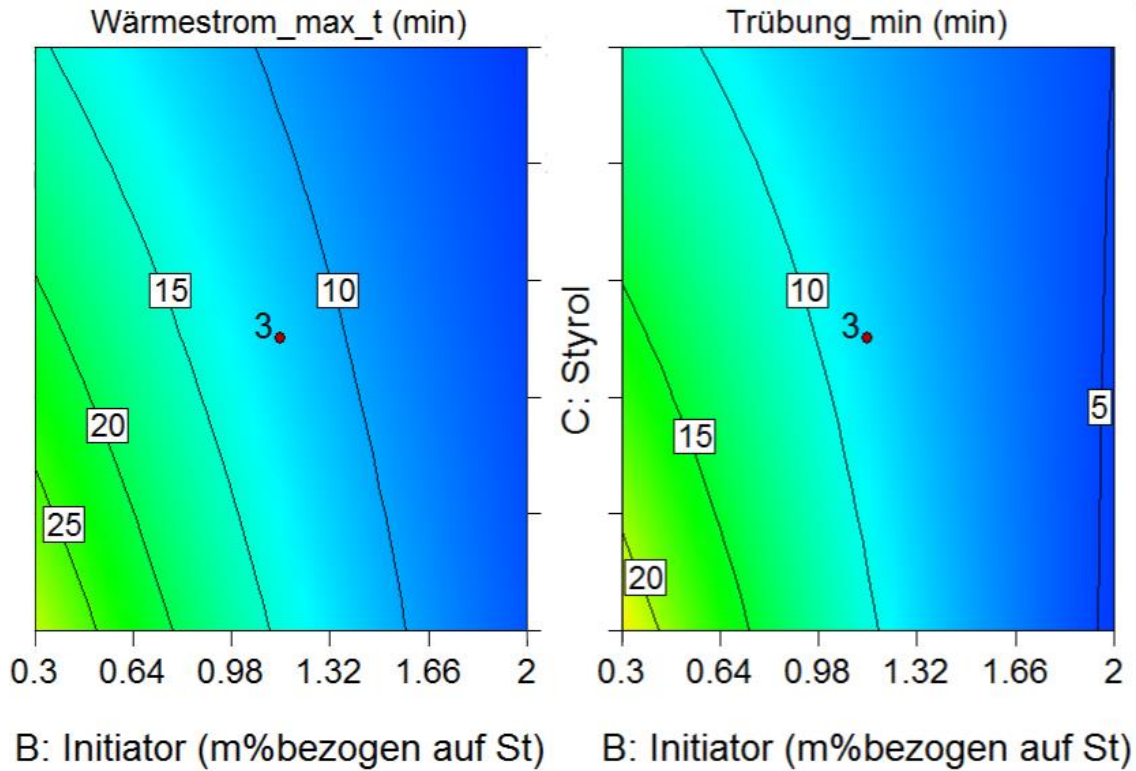


Abb. 5.20: Das Minimum der Trübungsverläufe und die Maxima der Wärmeströme werden durch Monomeranteil, Initiator- und Emulgatorkonzentration auf die gleiche Weise beeinflusst.^[103]

Einen genaueren Vergleich bietet die Betrachtung der Formeln zur Berechnung der Maxima, die in Gl. (5.11) dargestellt sind. Beide Extrema werden durch dieselben Wechselwirkungen, die drei Hauptfaktoren und die Wechselwirkung zwischen Monomergehalt und Initiatorkonzentration, beschrieben. Die Initiatorkonzentration übt in beiden Fällen den größten Einfluss aus, gefolgt von Emulgator- und Monomerkonzentration und der Wechselwirkung zwischen Monomergehalt und Initiatorkonzentration. Eine starke Ähnlichkeit der Modelle für die Beschreibung der Extrema ist deutlich erkennbar. Der stärkste Unterschied ist der erste Term der Gleichungen, der den Offset darstellt. Da die beiden Extrema verschiedene Phänomene einer Emulsionspolymerisation beschreiben, weist das Offset der Trübungsminima kleinere Werte auf, weil dieser erwartungsgemäß früher auftritt. Das Wärmemaximum beschreibt das Verschwinden der Monomertropfen, während beim Trübungsminimum noch Monomertropfen vorhanden sind, die jedoch weniger trüben als die Partikel.

$$\ln(Wärme_{\max}) = +2.44 - 0.44 \cdot A - 0.61 \cdot B - 0.21 \cdot C + 0.12 \cdot BC \quad (5.11)$$

$$\ln(Trübung_{\min}) = +2.16 - 0.38 \cdot A - 0.59 \cdot B - 0.16 \cdot C + 0.18 \cdot BC$$

Somit konnte gezeigt werden, dass der Zeitpunkt der Trübungsminima in der gleichen Art beeinflusst wird wie die Wärmestromminima. Damit ist die Inline-Trübungsanalytik eine ge-

eignete Methode zur Untersuchung von Einflüssen auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit von Emulsionspolymerisationen.

5.8 Verfolgung und Analyse des Emulgiervorgangs mittels Trübungsmessungen

Das Emulgieren kann mittels Inline-Trübungsmessungen verfolgt und untersucht werden. Dieses Kapitel zeigt die möglichen Einsatzgebiete der Trübung während des Emulgierens von Monomer in Wasser unter Einsatz eines Emulgators. Zusätzlich wird eine Reaktion mit zwei unterschiedlichen Rührern verglichen.

5.8.1 Einflüsse von Monomer-, Initiator- und Emulgatorgehalt

Die Reproduzierbarkeit des Trübungssignals und der Reaktortemperatur während der Emulgierung sind in Abb. 5.21 abgebildet. Die Reproduzierbarkeit des Trübungsverlaufs und der Reaktortemperatur während des Emulgierens ist für die drei Wiederholungsversuche sehr gut. Die mittlere Abweichung der Trübungssignale des Versuchsplans betragen auf der Skala 0.022. Es handelt sich hierbei um den Mittelwert der Abweichungen der Trübungssignale nach 15 min Emulgieren.

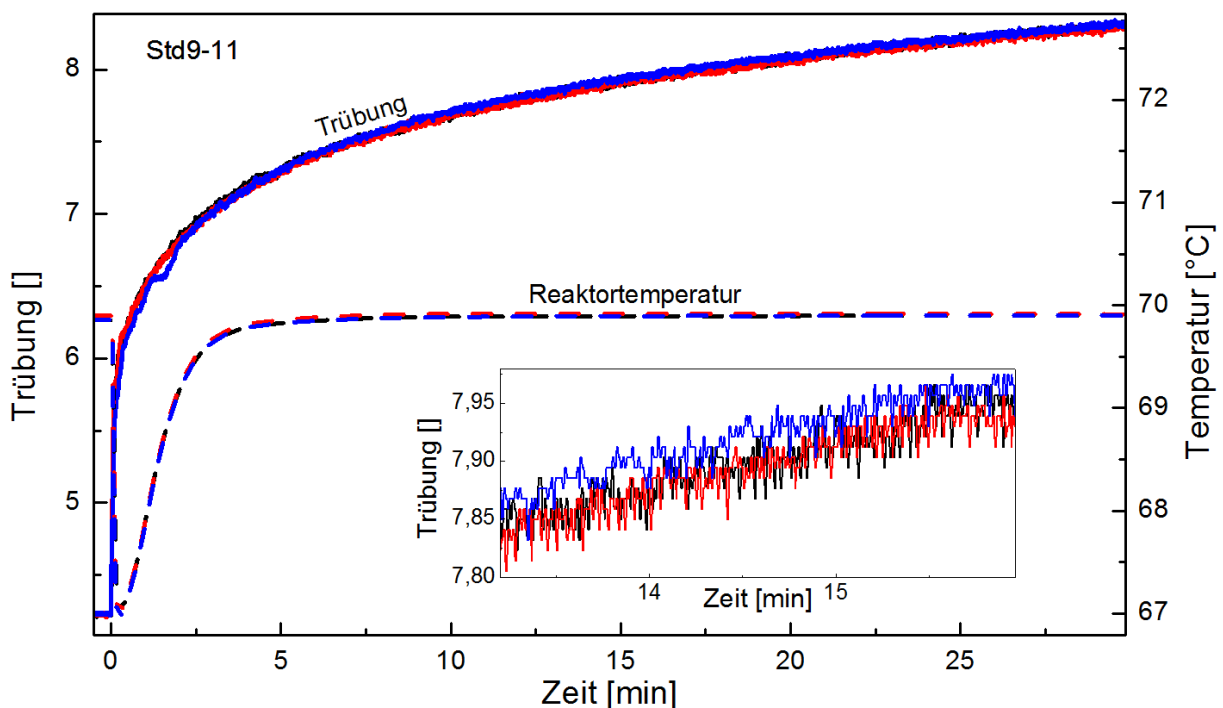


Abb. 5.21: Reproduzierbarkeit des Trübungssignals und der Reaktortemperatur während der Emulgierung.^[103]

Da die Trübungsverläufe dabei einer logarithmischen Funktion folgen, wurde für weitere Auswertung eine logarithmische x-Achse gewählt (Abb. 5.22). In dieser Darstellung wird deutlich, dass die Trübung temperaturabhängig ist, da die Linearität der Trübung erst nach

Erreichen der Reaktionstemperatur von 70 °C gegeben ist. Dies ist nach ca. 5 min der Fall. Die sehr gute Reproduzierbarkeit lässt sich nach fünf Minuten in der linearisierten Darstellung deutlich erkennen. Davor folgen die Trübungsverläufe nicht der linearen Funktion, sind aber dennoch für den gleichen Emulgiervorgang gut reproduzierbar. Das ermöglicht im Prozess bereits zu sehr frühen Zeiten Abweichungen zu erkennen, wenn z.B. Probleme auftreten oder eine andere Rührerdrehzahl eingestellt wurde.

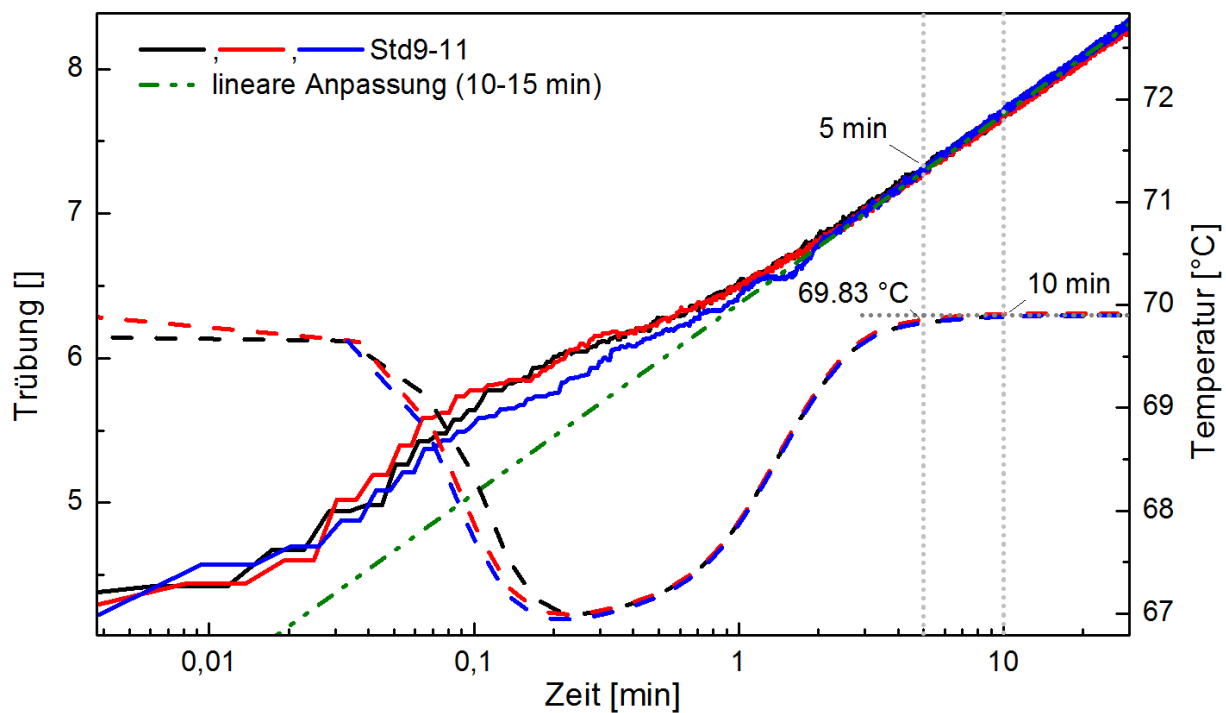


Abb. 5.22: Logarithmische Auftragung der Reproduzierbarkeit des Trübungssignals und der Reaktortemperatur während der Emulgierung. Nach der Monomerzugabe ist die Reaktionstemperatur nach 10 min wieder erreicht. Der Trübungsverlauf des Emulgiervorgangs verläuft 5 min nach der Zugabe des Monomers linear.^[103]

Die Linearisierung kann verwendet werden, um zeitliche Entwicklung einer Emulgierung zu beschreiben bzw. um diese vorherzusagen. Hierfür kann eine lineare Regression herangezogen werden. Abb. 5.23 zeigt lineare Anpassungen eines Emulgiervorgangs für verschiedene Bereiche für die Anpassungen sowie deren Extrapolationen. Die Fitfunktionen für die Bereiche 5-10 min und 5-15 min sagen zu geringe Werte voraus. Die Anpassung, die für den Bereich 10-20 min erstellt wurde, zeigt eine Tendenz zu hohe Trübungswerte vorherzusagen. Die Extrapolationen von linearen Regressionen für die Zeitbereiche 5-20 min und 10-15 min zeigen eine parallel verlaufende Abweichung von 0.02 vom mittleren Trübungssignal. Daher eignen sich diese Bereiche für die Beschreibung des Weiteren Emulgiervorgangs mittels Extrapolation.

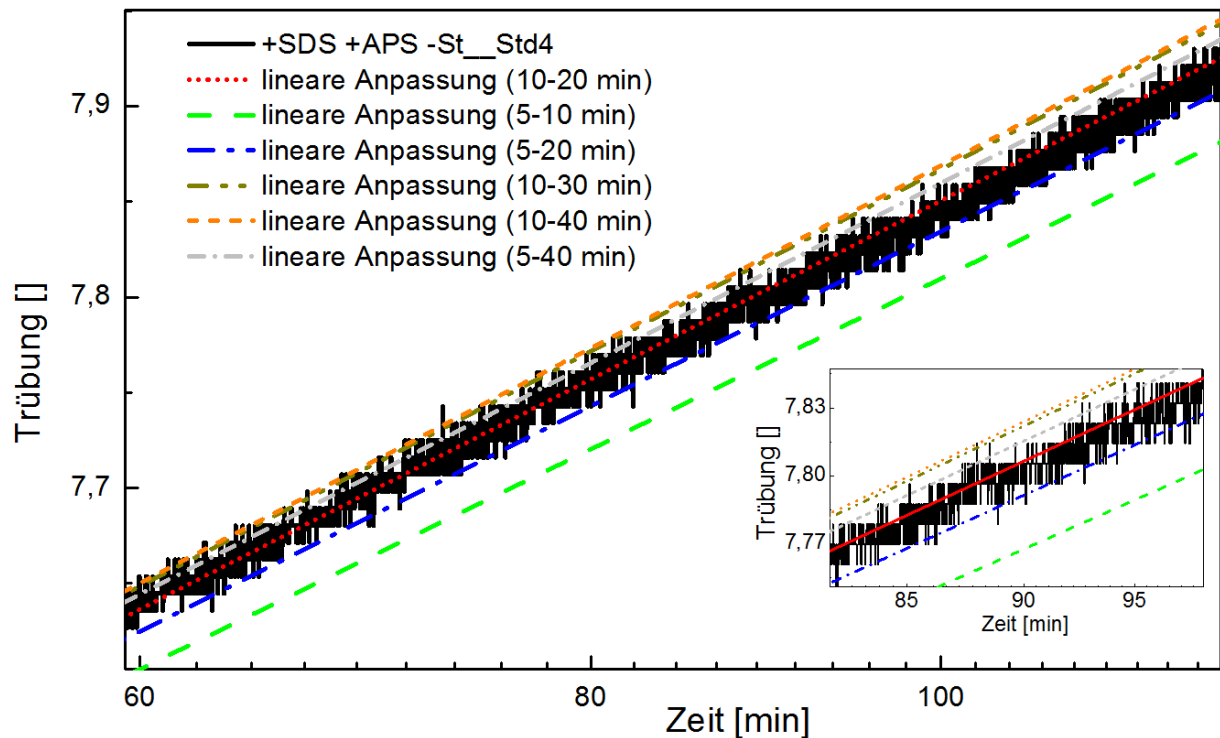


Abb. 5.23: Extrapolation linearer Regressionen eines Trübungsverlaufs des Emulgiervorgangs für verschiedene Zeitbereiche. Die Zeitbereiche 10-15 min sowie 5-20 min liegen im Fehlerbereich von 0.02 des Trübungssignals und sind daher für Extrapolationen geeignet.

Die Trübungsverläufe von Emulgiervorgängen bei verschiedenem Monomergehalt und Emulgatorkonzentration sind in Abb. 5.24 dargestellt. Ein höherer Styrolgehalt führt deutlich zu einer höheren Trübung, was auf eine höhere Anzahl an Monomertropfen zurückzuführen ist, da das Licht dadurch stärker gestreut wird. Die größere Anzahl an Monomertropfen ist auf die größere Menge an Styrol zurückzuführen, wenn davon ausgegangen wird, dass die gleiche eingetragene Energie zum Emulgieren gleich große Tropfen erzeugt. Außerdem ist die Steigung der Trübungssignale bei höherem Styrolgehalt größer als bei niedrigen. Da der Einfluss vom Emulgatoranteil bei dieser Skalierung nicht sichtbar ist, zeigt Abb. 5.25 eine Vergrößerung im Bereich von 15 min für zwei Monomergehalte.

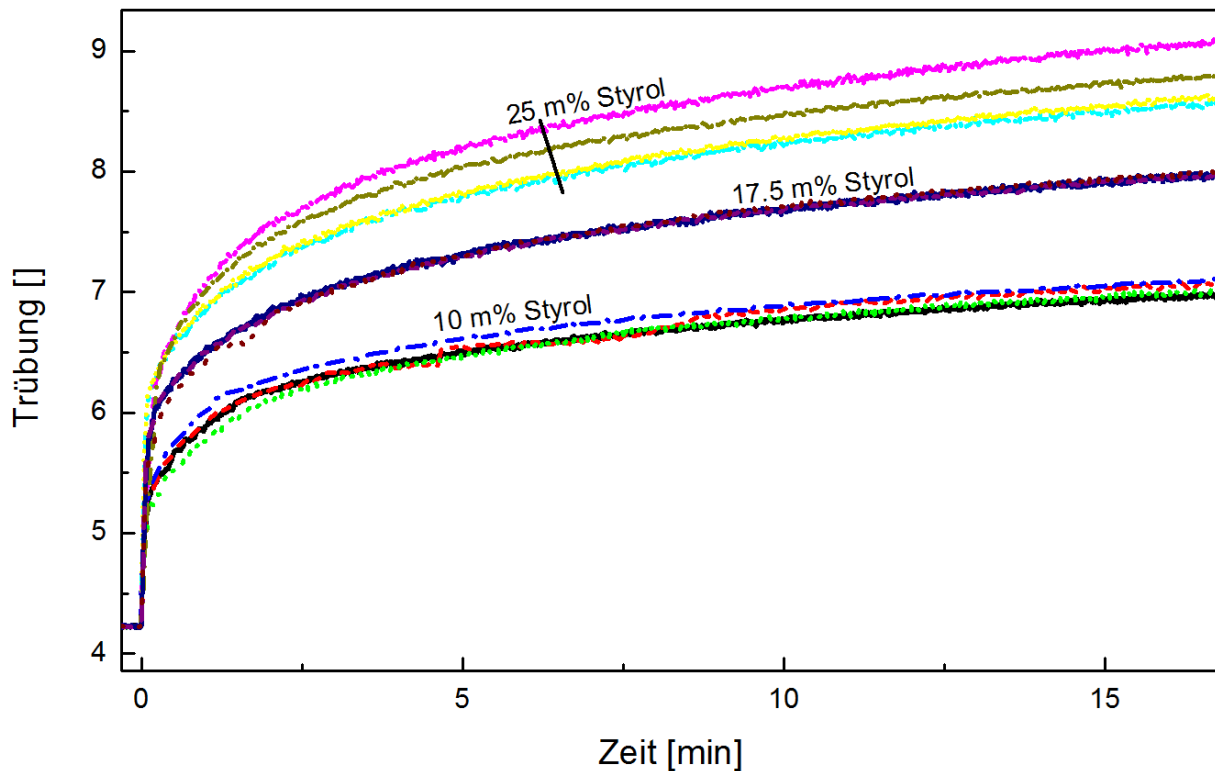


Abb. 5.24: Trübungsverläufe des Emulgiervorgangs bei verschiedenem Monomer- und Emulgatorgehalt (bezogen auf Wasser).^[103]

In der Vergrößerung ist der Einfluss des Emulgatorgehalts erkennbar, der jedoch eindeutig kleiner ausfällt als der Einfluss des Feststoffgehalts. Eine höhere Emulgatorkonzentration bewirkt eine höhere Trübung. Dieser Effekt fällt bei höherem Styrolgehalt stärker aus als bei niedrigem. Durch den Einsatz einer höheren Emulgatormenge stehen dem System mehr Emulgatormoleküle zur Verfügung, die zur Stabilisierung der entstehenden Monomertropfen beitragen können. Somit kann eine größere Monomeroberfläche stabilisiert werden und damit auch eine größere Anzahl an kleineren Tropfen, die eine stärkere Lichtstreuung verursachen.

Jeweils zwei der acht Verläufe sollten idealerweise deckungsgleich sein, da sie bei gleicher Rezeptur erstellt wurden. Sie unterscheiden sich nur in der Initiatorkonzentration, die keinen Einfluss haben sollte, da die Initiierung erst nach dem Emulgieren stattfand. Eine geringe Abweichung weisen die Verläufe bei geringem Feststoffgehalt und bei hohem Styrolgehalt mit geringer Emulgatorkonzentration auf. Da beide Verläufe bei einem hohen Feststoffgehalt und hohem Emulgatorgehalt stark voneinander abweichen, kann einer der Verläufe als Ausreißer angesehen werden.

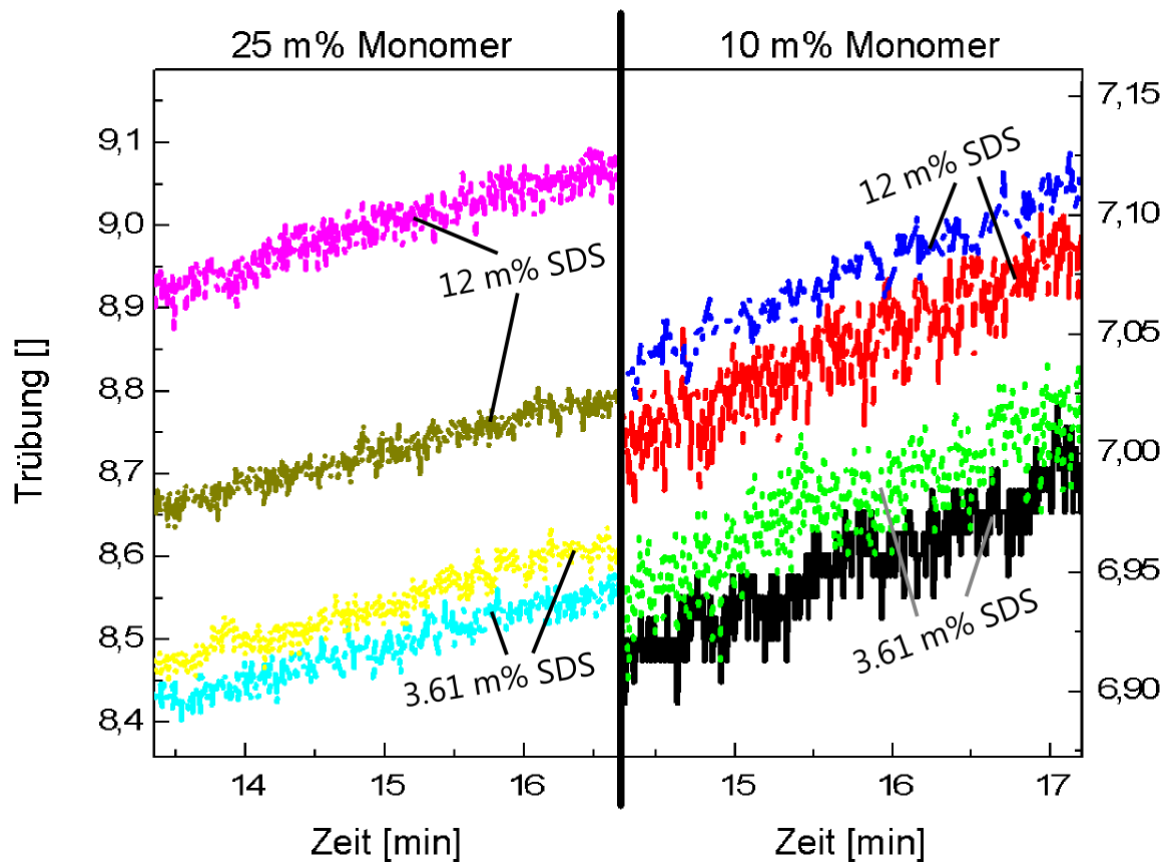


Abb. 5.25: Trübung nach 15 min Emulgieren für verschiedene Emulgator- und Monomergehälter.

Zur eindeutigen Identifizierung des Ausreißers wurde ein Modell herangezogen, das Einflüsse auf die linearisierte Steigung der Trübungssignale beschreibt. Hierfür wurden lineare Regressionen der Trübungssignale im Bereich 10-15 min erstellt und Einflüsse auf die Steigung der linearen Funktion untersucht. Die vorhergesagten Werte des Modells im Vergleich zu den experimentellen Daten sind in Abb. 5.26 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der Versuch „Std6“ (25 m% Styrol, 12 m% SDS) der gesuchte Ausreißer ist, da dieser eine auffällig hohe Abweichung vom erwarteten Wert zeigt. Somit konnte der Ausreißer eindeutig identifiziert und entfernt werden.

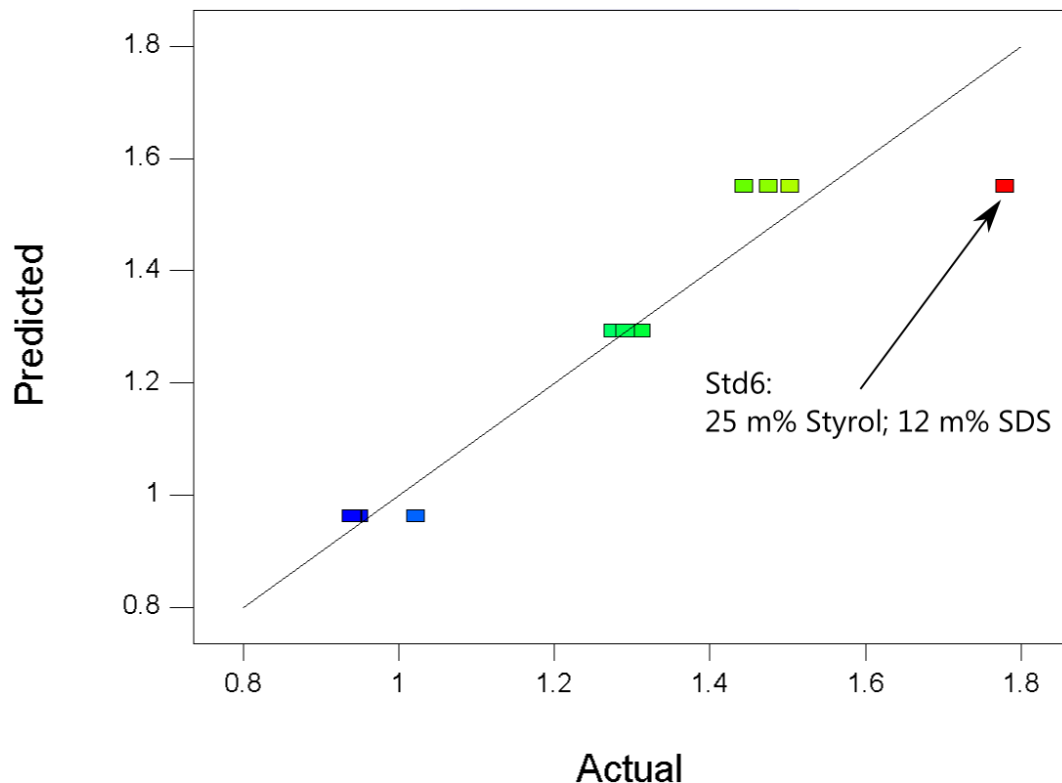


Abb. 5.26: Vorhersage der Trübungssteigung beim Emulgieren im Vergleich zu ermittelten Wert zur Identifizierung des Ausreißers. Das verwendete Modell beschreibt die Steigung des linearisierten Trübungsverlaufs.

Das Modell zur Beschreibung der Steigung im linearisierten Trübungsverlauf bei verschiedenem Monomer- und Emulgatorgehalt, das mittels statistischer Versuchsplanung erstellt wurde, ist in Abb. 5.28 grafisch und in Gl. (5.13) in Form einer Formel dargestellt. Beide Darstellungen zeigen, dass der Monomergehalt, Feststoffgehalt sowie deren Wechselwirkung einen signifikanten Einfluss auf die Steigung ausüben. Der Styrolgehalt hat einen positiven und den größten Einfluss, da mehr Tropfen bei höherer Monomermenge gebildet werden.

Der Einfluss des Monomergehalts und der Emulgatorkonzentration auf den Trübungswert nach 15-minütigem Emulgieren ist in Abb. 5.27 abgebildet. Das erhaltene lineare Modell zeigt den großen positiven Einfluss des Styrolgehalts auf die Trübung nach einer Emulgierzeit von 15 min, während die Emulgatorkonzentration einen relativ kleinen negativen Effekt ausübt. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung stimmen mit denen der bereits beschriebenen nicht statistischen überein.

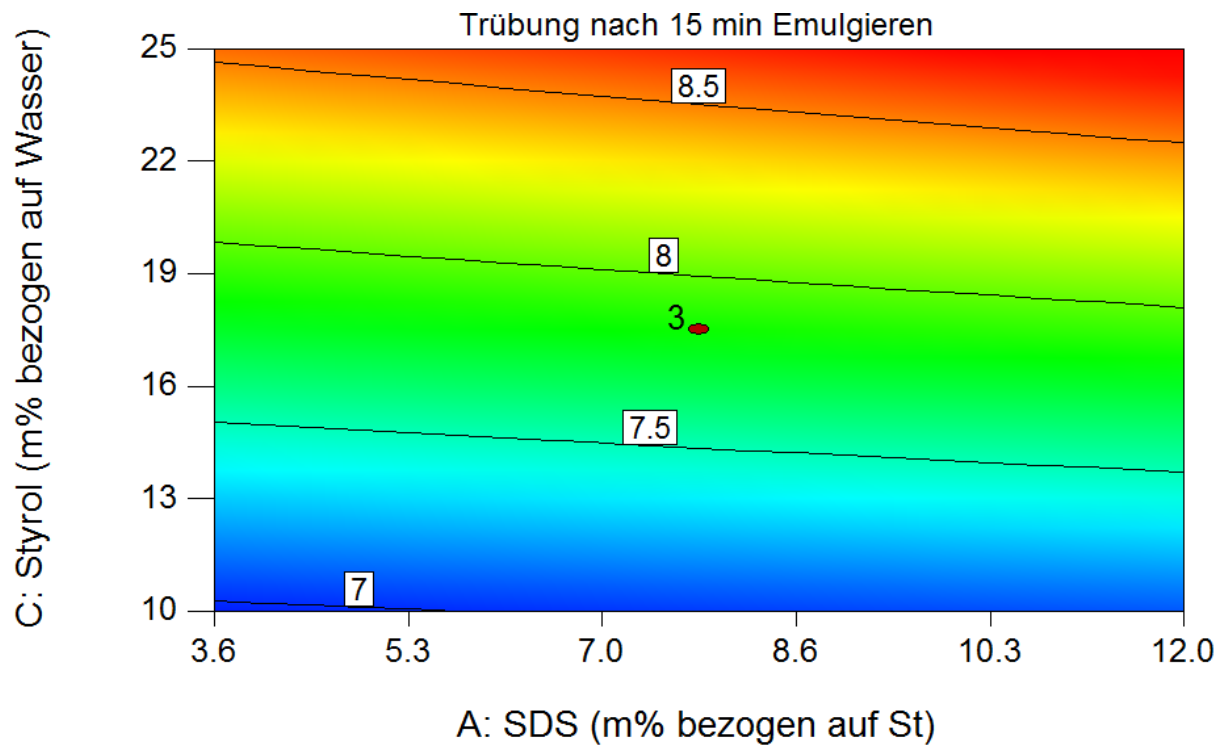


Abb. 5.27: Einfluss des Emulgator- und Monomergehalts auf den Trübungswert nach 15 min Emulgierzeit. Die prozentualen Mengen sind jeweils auf Wasser bzw. Styrol bezogen.

Die bereits vermutete Synergie zwischen Styrol- und Emulgatorgehalt lässt sich anhand des Modells in Gl. (5.12) statistisch verifizieren. Der Effekt dieser Wechselwirkung ist im Vergleich zu den Hauptfaktoren eher klein. Auch die Formelbetrachtung zeigt, dass der Styrolgehalt den größten Effekt auf die Trübung ausübt.

$$\text{Trübung}(15 \text{ min_emulgieren}) = +7.84 + 0.088 \cdot A + 0.82 \cdot C + 0.036 \cdot AC$$

$$\begin{aligned} \text{Trübung}(15 \text{ min_emulgieren}) & \\ &= +5.925 + 0.0012 \cdot \text{SDS} + 0.100 \cdot \text{Styrol} + 0.001 \cdot \text{SDS} \cdot \text{Styrol} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Neben dem erhaltenen Trübungswert nach 15 min wurde die Steigung der Trübungsverläufe bestimmt. Hierfür wurde die Steigung mit einer linearen Regression für Fitfunktionen ermittelt, die im Bereich von 5-15 min erstellt wurde. Abb. 5.28 zeigt die grafische Darstellung des Modells zur Beschreibung der Steigung in Abhängigkeit der Monomer- und SDS-Konzentration. Mit zunehmender Styrolkonzentration nimmt die Trübungssteigung ebenfalls zu, da eine größere Anzahl an Tropfen in der gleichen Zeitspanne gebildet wird. Eine erhöhte Emulgatormenge verringert die Steigung, wobei dieser Effekt geringer ausfällt.

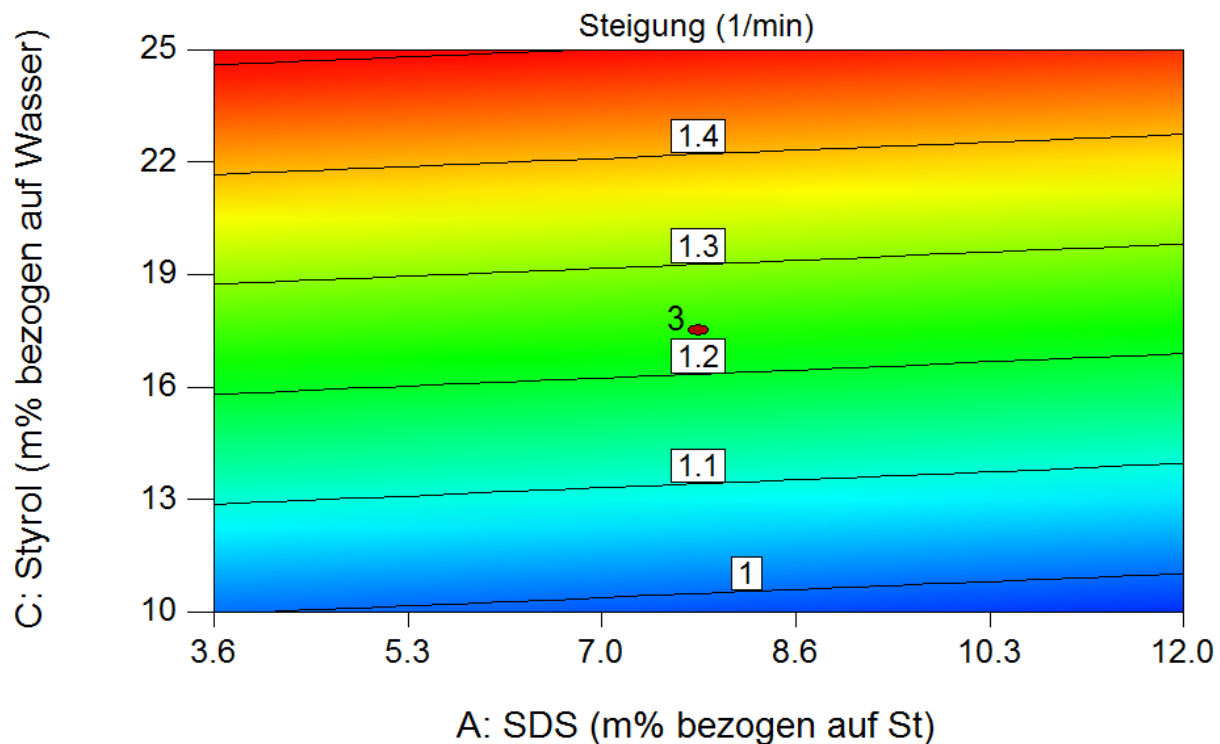


Abb. 5.28: Einfluss des Emulgator- und Monomergehalts auf die Steigung.

In der Formeldarstellung des Modells lässt sich der deutliche Unterschied der beiden signifikanten Effekte erkennen. Im Vergleich zu dem Feststoffgehalt übt der Emulgatorgehalt einen sehr geringen, negativen Einfluss aus.

$$\text{Steigung}(\text{Trübung}_{10-15\text{min}}) = +1.24 - 0.018 \cdot A + 0.26 \cdot C \quad (5.13)$$

$$\text{Steigung}(\text{Trübung}_{10-15\text{min}}) = +0.676 - 0.00437 \cdot \text{SDS} + 0.0341 \cdot \text{Styrol}$$

Insgesamt führt eine höhere Styrolmenge zu einem höheren Trübungssignal und schnelleren Anstieg dieses Signals, welcher auf die höhere Anzahl an Tropfen zurückzuführen ist. Der Emulgatorgehalt führt zu einem höheren Trübungssignal nach 15 min, sorgt aber für einen insgesamt langsameren Anstieg des Trübungssignals.

Die Inline-Trübungsmessungen eignen sich daher zur Untersuchung und Überwachung von Emulgiervorgängen, da diese sehr empfindlich auf optische Veränderungen der Emulsion reagieren. Auf diese Weise lässt sich die Emulgierung und damit Bildung von Monomertropfen für verschiedene Rührertypen bei verschiedenen Drehzahlen miteinander vergleichen.

5.8.2 Einfluss des Rührertyps sowie Drehzahl auf die Trübungsmessungen

Mittels Inline-Trübungsmessungen lassen sich Änderungen in der Rührerdrehzahl und des Rührertyps untersuchen und in Prozessen frühzeitig erkennen. Die Bildung der Monomertropfen während des Emulgierens hängt stark vom Rührertyp ab, wie in Abb. 5.29 dargestellt ist.

Im Vergleich zum Schrägblattrührer werden mittels *Rushton-Scheibenrührer* eine stärkere Trübung und somit kleinere Tropfen erhalten. Das entspricht den Erwartungen, da der Rushtonrührer sehr effektiv für Emulgieraufgaben ist^[40]. Der weniger gut geeignete Propeller-
rührer führt zu einem niedrigeren Trübungssignal und damit auch zu größeren Monomertropfen. Die Reduktion der Rührergeschwindigkeit von 500 min^{-1} auf 350 min^{-1} führt ebenfalls zu größeren Tropfendurchmessern und geringerer Trübung. In der linearisierten, logarithmischen Darstellung lässt sich auch hier ein linearer Zusammenhang nach ca. fünf Minuten erkennen. Aber auch zu früheren Zeiten sind deutliche Unterschiede erkennbar, sodass das frühe Erkennen von Änderungen möglich ist. Die Steigungen der linearen Verläufe, die durch die Logarithmisierung entstehen, spiegeln in deren Werten ebenfalls die Geschwindigkeit der Tropfenverkleinerung wieder.

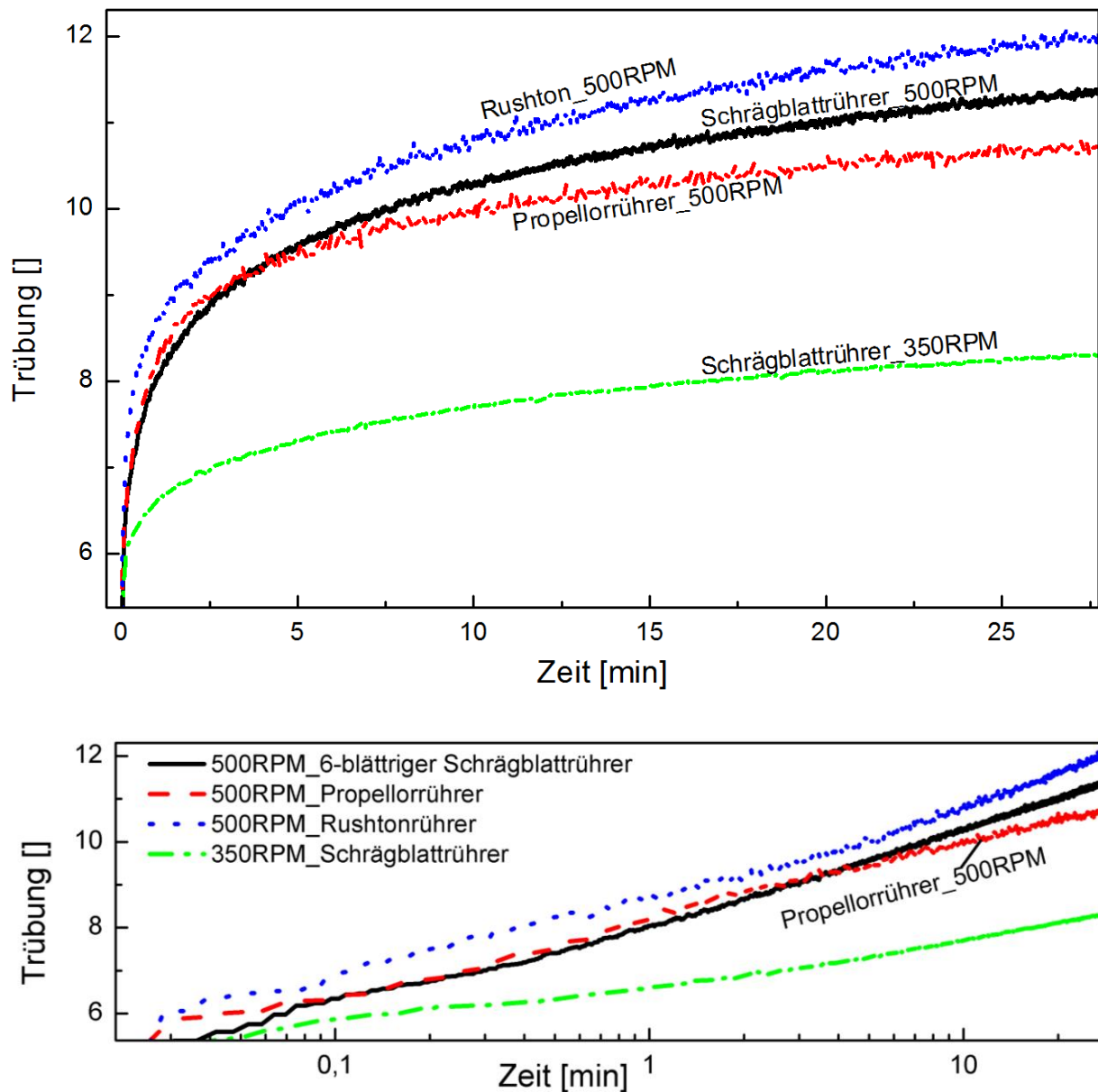


Abb. 5.29: Einfluss des Rührertyps sowie deren Drehzahl auf die Trübung in der linearen (oben) und logarithmischen (unten) Darstellung.^[103]

Anhand der Inline-Trübungsmessungen lassen sich Änderungen im Emulgiervorlauf, die durch das Verwenden anderer Rührerdrehzahl und Rührertyp verursacht werden, sehr schnell nach einigen Minuten bereits erkennen. Sehr deutliche Unterschiede können nach fünf Minuten nach dem Übergang in den linearen Bereich festgestellt werden.

Trübungsmessungen eignen sich ebenfalls zum qualitativen Abschätzen der eingetragenen Scherkräfte. In Abb. 5.30 ist der Vergleich zweier Rührertypen beim Emulgieren und während der Reaktion dargestellt. Hierbei kamen ein 6-flügliger Schräglattrührer und ein schräger Impellerrührer zum Einsatz. Der schräge Impellerrührer erzeugt mehr Dissipationsenergie, was anhand der Steigung während der Emulgierphase (-60 min bis -30 min) und am Wert bei

-30 min erkennbar ist. Das Senken der Rührerdrehzahl von 500 min^{-1} auf 250 min^{-1} führt beim Schrägblattrührer zum langsameren Absenken des Signals und damit zum langsameren Aufbrechen der Emulsion als beim Impellerrührer, der die Reaktionsmasse schlechter umwälzt. Nach dem Initiieren bei 0 min verläuft die Reaktion zunächst sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch nach dem Minimum voneinander. Durch den Einsatz vom Impellerrührern wird mehr Belag erzeugt, da hier höhere Scherraten auftreten, die die Partikelkoagulation begünstigen. In der Trübung wird das anhand des Verlaufs ersichtlich, da der Verlauf nicht dem typischen Verlauf einer Polymerisation ohne Belagbildung entspricht. Somit eignen sich Inline-Trübungsmessungen auch zum Vergleichen von Rührertypen sowohl beim Emulgieren, als auch während der Reaktion.

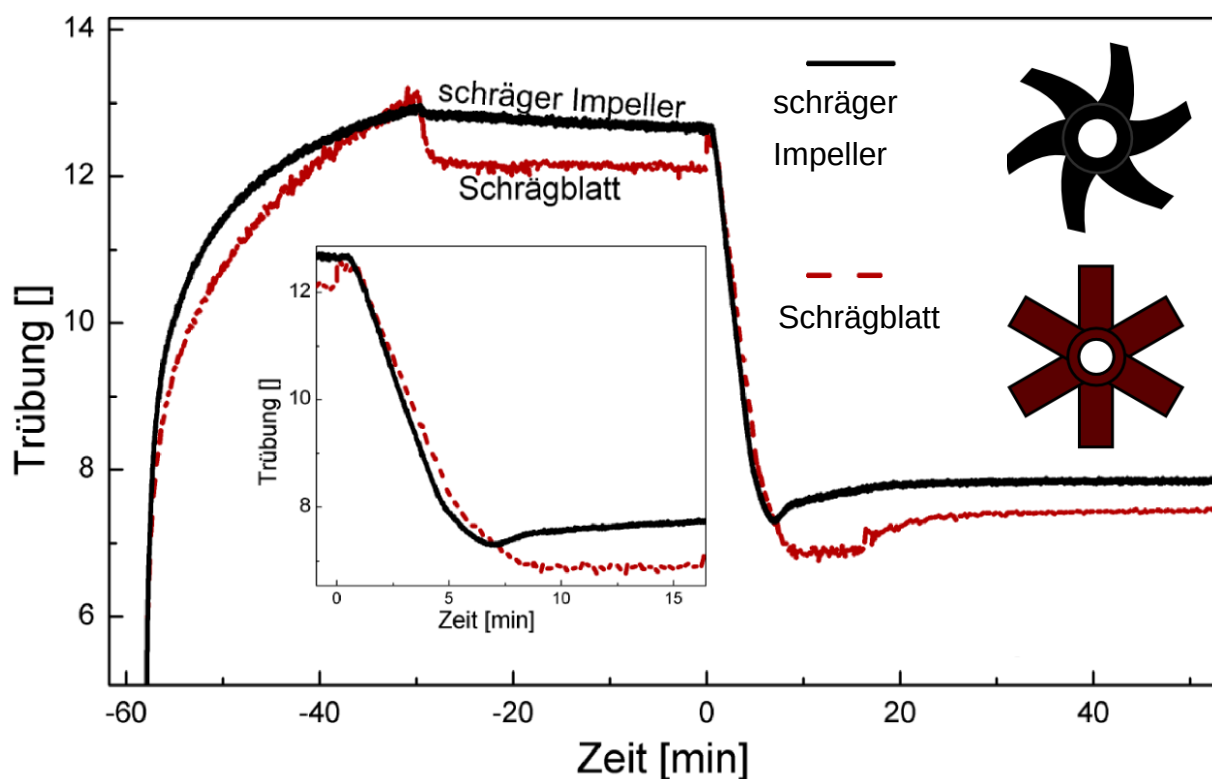


Abb. 5.30: Vergleich der Inline-Trübungsmessungen bei Verwendung eines Schrägblattrührers und schrägem Impellerrührer.

Inline-Trübungsmessungen sind für die Prozessverfolgung von Emulgiervorgängen geeignet, um die Effizienz eines Rührers oder Rührergeschwindigkeit hinsichtlich eines bestimmten Zustands wie des Tropfendurchmessers zu beurteilen. Auf diese Weise können der optimale Rührertyp sowie Rührerdrehzahl bestimmt werden, die am schnellsten zu einem bestimmten Trübungswert führen, der direkt von der mittleren Tropfengröße abhängt. Mittels Inline-Trübung kann der effektivste Rührer für eine Rühraufgabe ausgewählt werden.

Ebenso kann die Effektivität der Umwälzung von verschiedenen Rührern untersucht werden. So konnte gezeigt werden, dass der Impellerrührer zwar kleinere Tropfen erzeugt, diese aber beim Herabsetzen der Rührerdrehzahl nicht so effektiv stabilisiert wie der Schrägblattrührer.

5.9 Einflüsse von Emulgatorkonzentration, Rührerdrehzahl sowie der Emulgierzeit

Für die Untersuchung der Einflüsse der Emulsion auf die Emulsionspolymerisation durch Variation der Rührerdrehzahl und Emulgierzeit wurde ein teilfaktorieller 2^{5-1} -Versuchsplan zur Planung und Auswertung verwendet. Als Modellsystem wurde die Emulsionspolymerisation von Styrol als Monomer, SDS als Emulgator und APS als Initiator gewählt und die Reaktionstemperatur von 65 °C bis 75 °C variiert. In Tab. 5.2 sind die untersuchten Einflussfaktoren, deren Einheiten und die Modellgrenzen (Levels) gelistet.

Tab. 5.2: Einflussfaktoren und Level des teilfaktoriellen Versuchsplans für Emulsionspolymerisation von Styrol zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgatorkonzentration, Rührerdrehzahl, Reaktionstemperatur sowie der Emulgierzeit.

Faktor	Einheit	Level		
		+	-	0
A: SDS	Massenanteil bezogen auf Monomer	10	4	7
B: Emulgierzeit	min	210	28	119
C: Zeit bei 250 min ⁻¹	min	30	2	16
D: Rührerdrehzahl	1/min	500	300	400
E: Temperatur	°C	75	65	70

Die Inline-Trübungsmessung ermöglicht die Beurteilung des Zustands der Emulsion zu jedem beliebigen Zeitpunkt. Mithilfe dieses Versuchsplans soll untersucht werden, welche Einflüsse die erstellte Emulsion auf Zielgrößen wie Partikeldurchmesser, Polymerisationsgeschwindigkeit und Belagbildung ausübt. Emulgierzeit ist die Zeit des Emulgierens bei hoher Rührerdrehfrequenz (300 min⁻¹ bis 500 min⁻¹) und „Zeit bei 250 min⁻¹“ bezeichnet die Zeit zwischen dem Emulgieren und der Initiierung. Alle Graphen der statistischen Auswertung beinhalten die Reproduktionsversuche bei mittlerem Level.

5.9.1 Einfluss auf die Partikelgröße

Die Ergebnisse der Einflüsse auf die Partikelgröße sind in Abb. 5.31 grafisch und in Gl.(5.14) als Formel dargestellt. Der stärkste Einflussfaktor ist hierbei die Emulgatorkonzentration, da dadurch mehr Mizellen gebildet werden und somit mehr Reaktionsorte zur Verfügung stehen. Eine höhere Temperatur führt ebenfalls zu kleineren Partikeln, da hierdurch die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt und mehr Mizellen nukleiert werden.

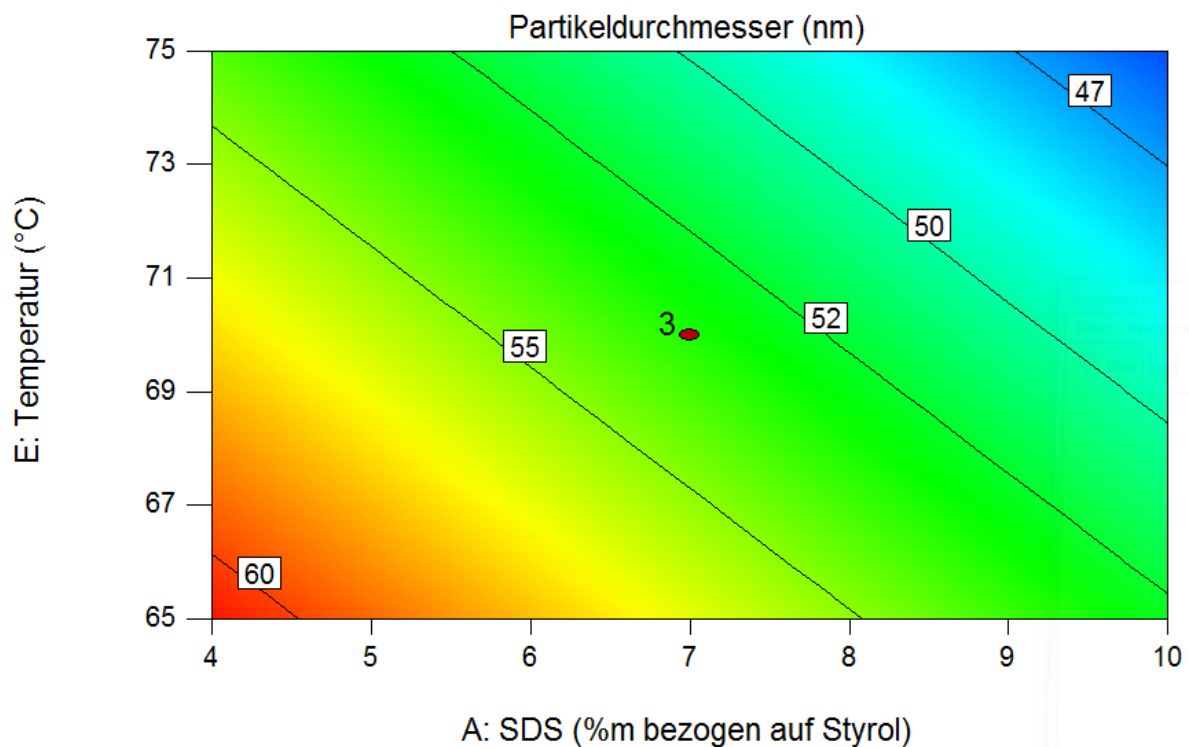


Abb. 5.31: Einfluss der Emulgatorkonzentration und Temperatur auf die mittels DLS bestimmte Partikelgröße (Z-average) am Ende der Polymerisation.

$$\text{Partikelgröße} = +53.20 - 4.24 \cdot A - 3.32 \cdot E$$

(5.14)

$$\text{Partikelgröße} = +109.57 - 1.41 \cdot \text{SDS} - 0.66 \cdot \text{Temperatur}$$

Die weiteren Faktoren Emulgierzeit und Rührerdrehzahl beeinflussen die Bildung der Emulsion bzw. deren Stabilität, aber üben keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße aus. Ausgehend von der Partikelgröße am Ende der Reaktion spielt das Emulgieren in dem untersuchten Versuchsraum demnach keine signifikante Rolle und muss für reproduzierbare Versuche nicht sorgsam beachtet werden. Allerdings gilt dieses Prozessfenster nur für den betrachteten Partikeldurchmesser und verwendeten Versuchsaufbau.

5.9.2 Einfluss auf den Feststoffgehalt nach annähernd vollständigem Umsatz

Der Feststoffgehalt gibt den Anteil des Feststoffs einer Probe an und führt somit zum gravimetrischen Umsatz. Zusätzlich deutet der Feststoffgehalt, besonders am Ende der Reaktion, darauf hin, ob viel Belag entstanden ist oder es zur Entmischung der Emulsion kam.

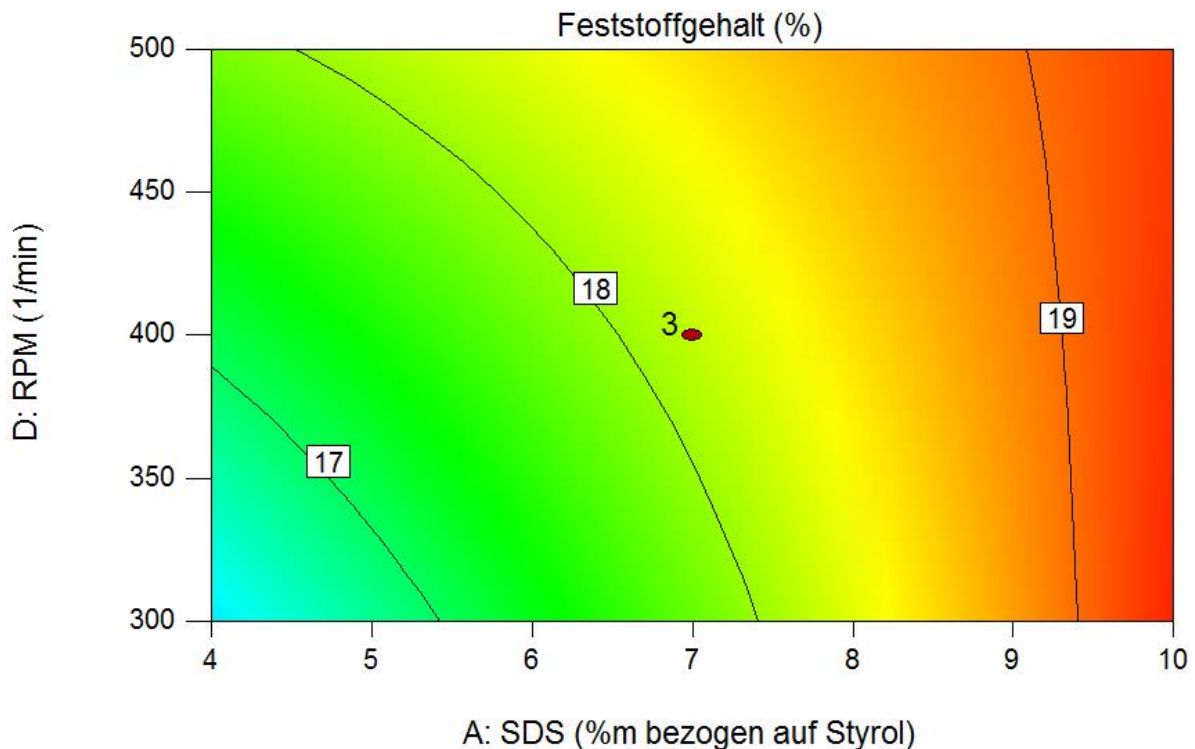


Abb. 5.32: Einfluss der Wechselwirkung zwischen Emulgatoranteil und Drehzahl.

$$\text{Feststoffgehalt} = +18.17 + 1.08 \cdot A + 0.37 \cdot D - 0.42 \cdot AD \quad (5.15)$$

$$\text{Feststoffgehalt} = +10.17 + 0.93 \cdot \text{SDS} + 0.014 \cdot \text{RPM} - 0.0014 \cdot \text{SDS} \cdot \text{RPM}$$

Die Drehzahl des Rührers als Haupteinflussfaktor allein ist weniger signifikant (ca. 1/3 der Emulgatorkonzentration), übt aber durch die Wechselwirkung beider Faktoren starken Einfluss aus (Gl. (5.15)). Die Wechselwirkung zwischen Emulgatorkonzentration und Rührerdrehzahl ist in Abb. 5.1 dargestellt. Bei hohen Emulgatorkonzentrationen spielt die Drehzahl kaum eine Rolle. Bei geringeren Konzentrationen jedoch variiert der Feststoffgehalt bei Änderung der Rührerdrehzahl. Der Feststoffgehalt in einer Probe hängt von der Belagbildung ab, da hierdurch geringere Monomermengen der Reaktion zur Verfügung stehen. Weiteren Einfluss kann eine Entmischung der Emulsion ausüben, da hierdurch der Stofftransport verlangsamt wird aufgrund kleinerer Phasengrenze zwischen Monomer und Wasser. Höhere Emulgatormengen können Emulsionen besser stabilisieren und so dem Entmischen und Belagbildung entgegenwirken. Daher ist der Einfluss der Emulgatorkonzentration am größten auf den Feststoffgehalt nach der Reaktion.

5.9.3 Einfluss auf die Belagbildung

Die Beurteilung der Belagbildung erfolgte nach der Polymerisation mittels optischer Prüfung durch Einteilung in Schulnoten 1-6. Hierbei wurde die erhaltene Partikelsuspension aus dem Reaktor abgelassen und verbleibender Belag auf den Tauchsonden, Rührer und Reaktorwand betrachtet. Die Note 1 entspricht dabei der Reaktion bei der am wenigsten Belag entstanden ist, während die Note 6 die mit dem meisten beschreibt. Die Reproduzierbarkeit der Belagbildung zeigt eine Abweichung, um eine Note, was auf die subjektive Beurteilung zurückzuführen ist. Außerdem unterliegt die Belagbildung im Allgemeinen, besonders bei Emulsionspolymerisationen, einer zufälligen Schwankung.

Den größten Einfluss übt die Emulgatormenge aus, wie aus Gl.(5.16) und Abb. 5.33 erkennbar ist, da bei höheren Konzentrationen mehr Emulgatormoleküle zum Stabilisieren der Emulsion bzw. Partikelsuspension zur Verfügung stehen und so der Belagbildung entgegenwirken.

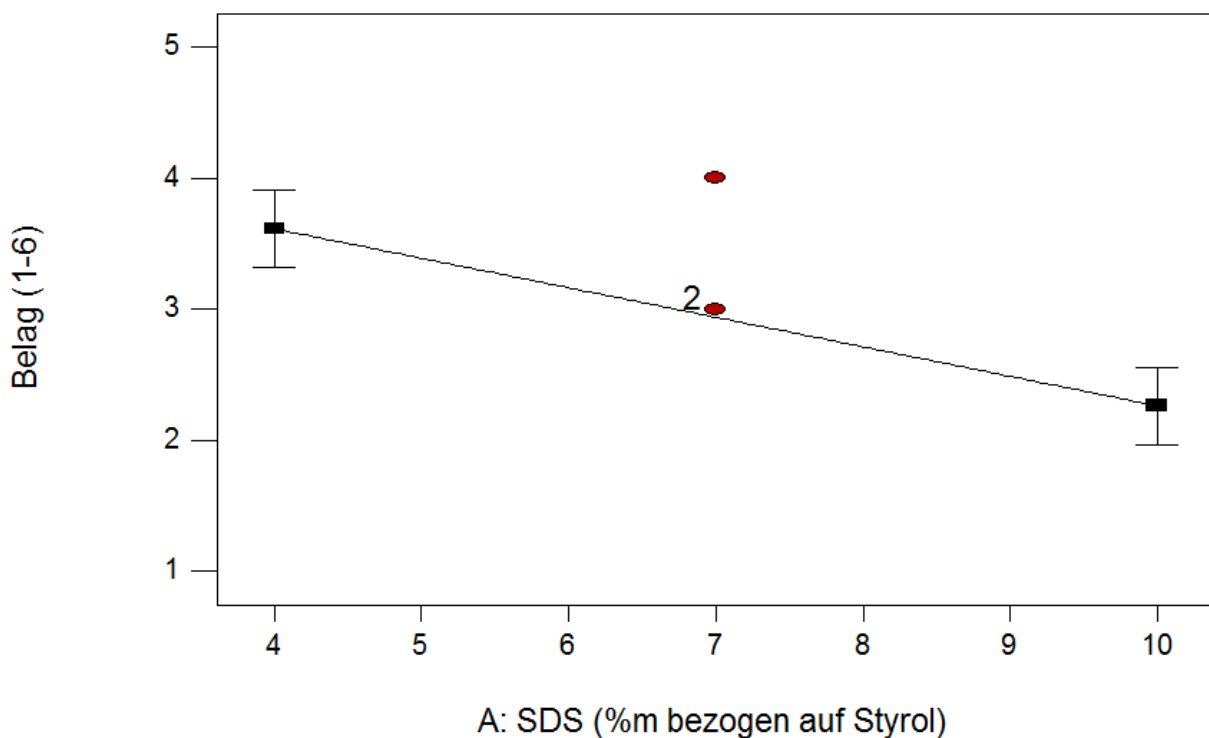


Abb. 5.33: Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Belagbildung in Schulnoten 1-6, wobei 1 am wenigsten Belag bedeutet.

Entgegen der Erwartung führt eine längere Emulgierzeit zu höherer Belagbildung und deren synergetische Wechselwirkung mit der Temperatur verstärkt den Effekt zusätzlich (Abb. 5.34). Bei längerem Rühren und höherer Temperatur wurde eine höhere Belagmenge erhalten. Im Gegensatz dazu spielt die Emulgierdauer bei geringerer Temperatur keine Rolle. Der Temperatureinfluss ist auf geringere Emulsions- und Suspensionsstabilität bei höheren Tem-

peraturen zurückzuführen. Bei geringerer Temperatur ist die Emulsion so stabil, dass die Emulgierdauer in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss ausübt. Da die Belagbildung während der Polymerisation entsteht, reicht eine Betrachtung des Emulgiervorgangs nicht aus. Bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C (von 65 °C auf 75 °C) ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol um ca. 40 % schneller. Die Wärmemenge durch die Polymerisation wird über einen kürzeren Zeitraum erzeugt, die schneller abgeführt werden muss. Bei einer Reaktion bei 75 °C beträgt der Temperaturhub 6 °C während dieser bei 65 °C bei 2 °C liegt. Bei höherer Reaktionstemperatur entfernt sich die Prozessführung aufgrund der Kühlleistung und Durchmischung der Reaktionsmasse immer weiter von einer isothermen Fahrweise. Der hohe Temperaturunterschied wirkt sich daher stark auf die Bildung von Belag aus.

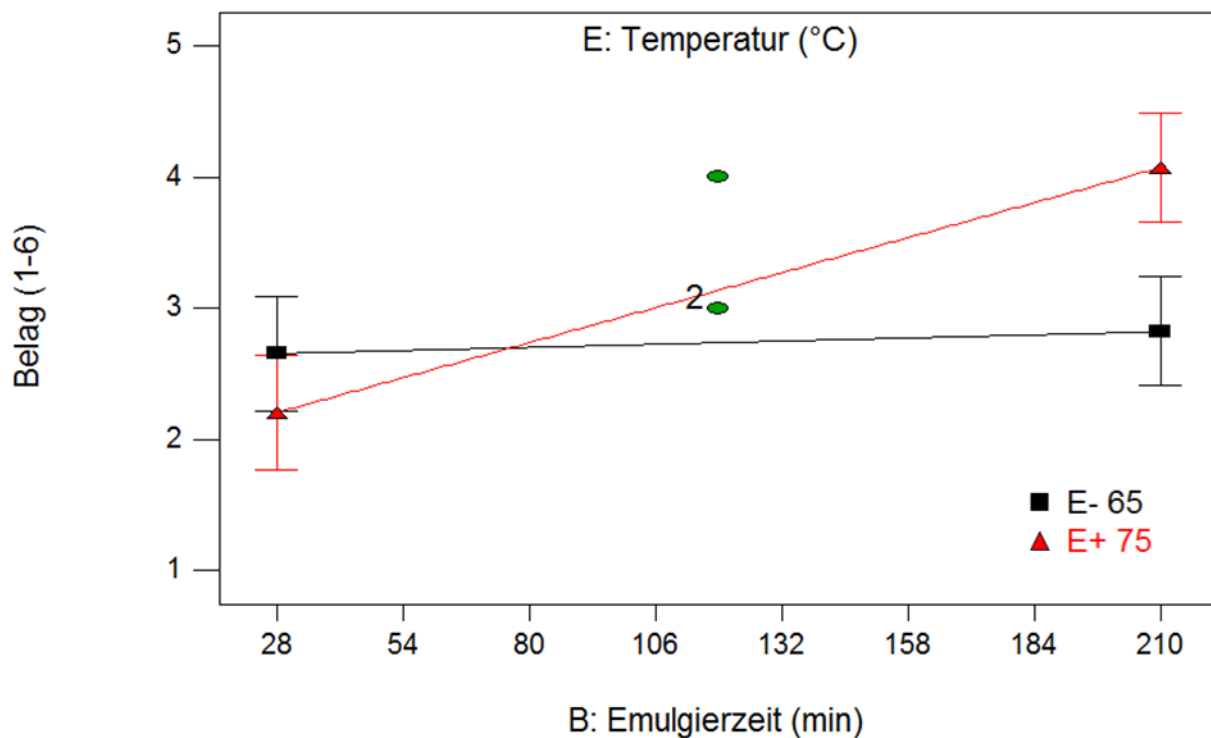


Abb. 5.34: Einfluss der Emulgierzeit bei 65 °C (■) und 75 °C (▲) auf die Belagbildung (in Schulnoten 1-6).

$$\text{Belagbildung} = +2.94 - 0.67 \cdot A + 0.51 \cdot B + 0.20 \cdot E + 0.43 \cdot BE$$

$$\begin{aligned} \text{Belagbildung} = & +8.831 - 0.225 \cdot \text{SDS} - 0.060 \cdot \text{Emulgierzeit} \\ & - 0.071 \cdot \text{Temperatur} + 0.0009 \cdot \text{Emulgierzeit} \cdot \text{Temperatur} \end{aligned} \quad (5.16)$$

5.9.4 Einfluss auf die Entmischung

Eine Makroemulsion ist thermodynamisch nicht stabil und neigt zum Entmischen, wenn diese nicht ausreichend stabilisiert wird. Entmischungsvorgänge einer Emulsion werden leicht übersehen, wenn diese nicht sehr offensichtlich sind und keine Auffälligkeiten zeigen. In einem Reaktor, bei dem nicht das Innere eingesehen werden kann, wird die Bildung einer zweiten Phase auf der Oberfläche nicht bemerkt, solange diese nicht groß ist und zu ungewöhnlichen Messdaten wie Temperaturverläufen führt. Aber auch in einem Glasreaktor wird eine Entmischung bei schnellen Emulsionspolymerisationen oft nicht bemerkt, da eine dünne Schicht (bis z.B. 5 mm) schwer erkennbar ist und oft nur kurz vorhanden ist. Beim Einsatz von 80 g Styrol im verwendeten Reaktor entsprechen 1 mm bereits 4.2 Massenprozent (und 1 cm 42 Massenprozent). Beim Auftreten der Entmischung in dem letzten Intervall der Emulsionspolymerisation, dem Monomerverarmungsintervall, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit ohnehin langsamer und wird durch die Entmischung häufig kaum beeinflusst.

Zur Beurteilung des Entmischungsgrads wurde eine optische Überprüfung nach dem Erstellen der Emulsion und während der Reaktion vorgenommen. Dabei wurde die Entmischung nach dem Schulnotensystem bewertet, wobei die Note 6 die stärkste und die Note 1 die schwächste bzw. keine Entmischung bedeuten. Der ermittelte Wert bezieht sich auf die stärkste Entmischung während der Reaktion.

Die Temperatur und Emulgatorgehalt üben unabhängig als Haupteinflussgrößen einen negativen Einfluss auf die Entmischung aus, d. h. deren Erhöhung verringert die Entmischung wie in Abb. 5.35 gezeigt. Höhere Emulgatormengen können Emulsionen leichter stabilisieren, was den beobachteten Einfluss erklärt. Bei höheren Temperaturen wurde eine stärkere Entmischung erwartet, da Emulsionen instabiler sind bei Temperaturerhöhung. Es wurde nicht die Entmischung nach einer bestimmten Zeit ermittelt, sondern die stärkste aufgetretene Entmischung während der gesamten Polymerisation. Demnach tritt bei höheren Temperaturen insgesamt eine weniger stark ausgeprägte Entmischung auf. Da die Reaktion bei den erhöhten Temperaturen viel schneller ist als bei geringeren, werden verschieden lange Zeiten verglichen. Bei höheren Temperaturen ist die Zeit zum Entmischen geringer, was zu weniger Entmischung führt.

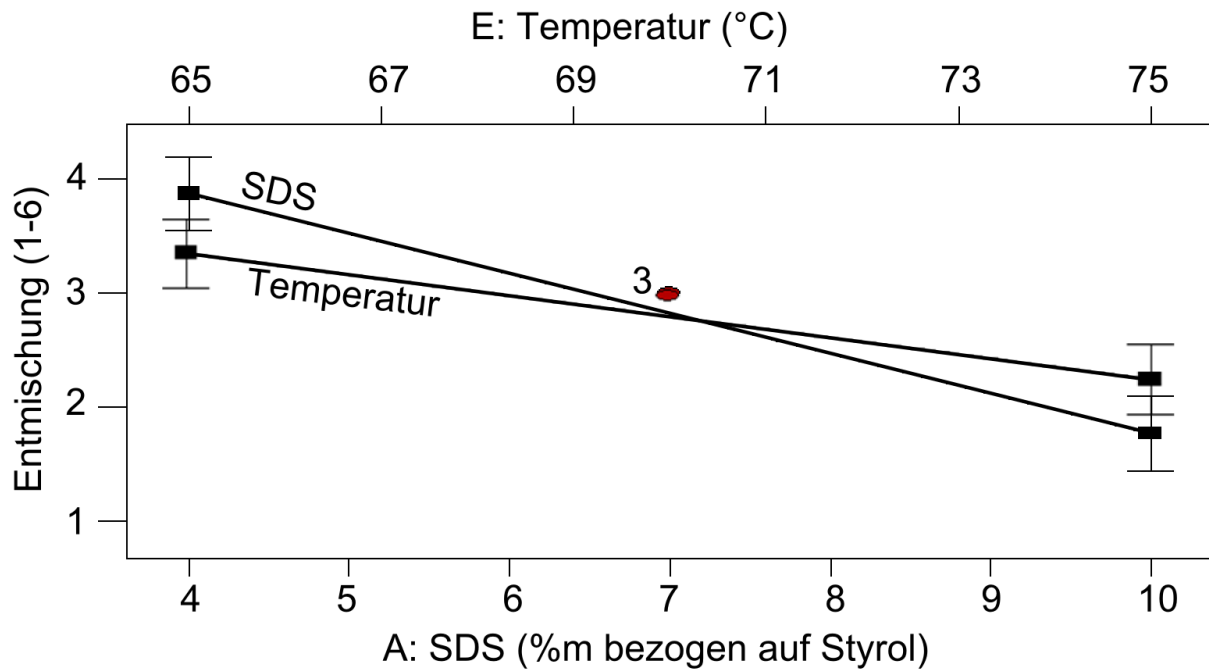


Abb. 5.35: Einfluss der Temperatur und Emulgatormenge auf die Entmischung, die nach Schulnoten 1-6 bewertet wurde.

Eine höhere Drehzahl wirkt der Entmischung bei kurzer Emulgierdauer entgegen. Bei langen Emulgierzeiten übt die Rührerdrehzahl keinen Einfluss auf die Entmischung aus (Abb. 5.36), da bei langer Emulgierzeit ausreichend Zeit vergangen ist, um stabile Emulsionen zu bilden. Bei kurzen Emulgierzeiten übt die Rührerdrehfrequenz starken Einfluss auf den Entmischungsgrad aus. Der Emulgierprozess ist bei den kurzen Mischzeiten zeitlich weit entfernt vom angestrebten Gleichgewicht und damit einer vollständigen Emulgierung. Da bei höheren Rührerdrehzahlen der Emulgierprozess schneller ist als bei langsameren Frequenzen, ist die Entmischung bei hohen Drehzahlen entsprechend geringer.

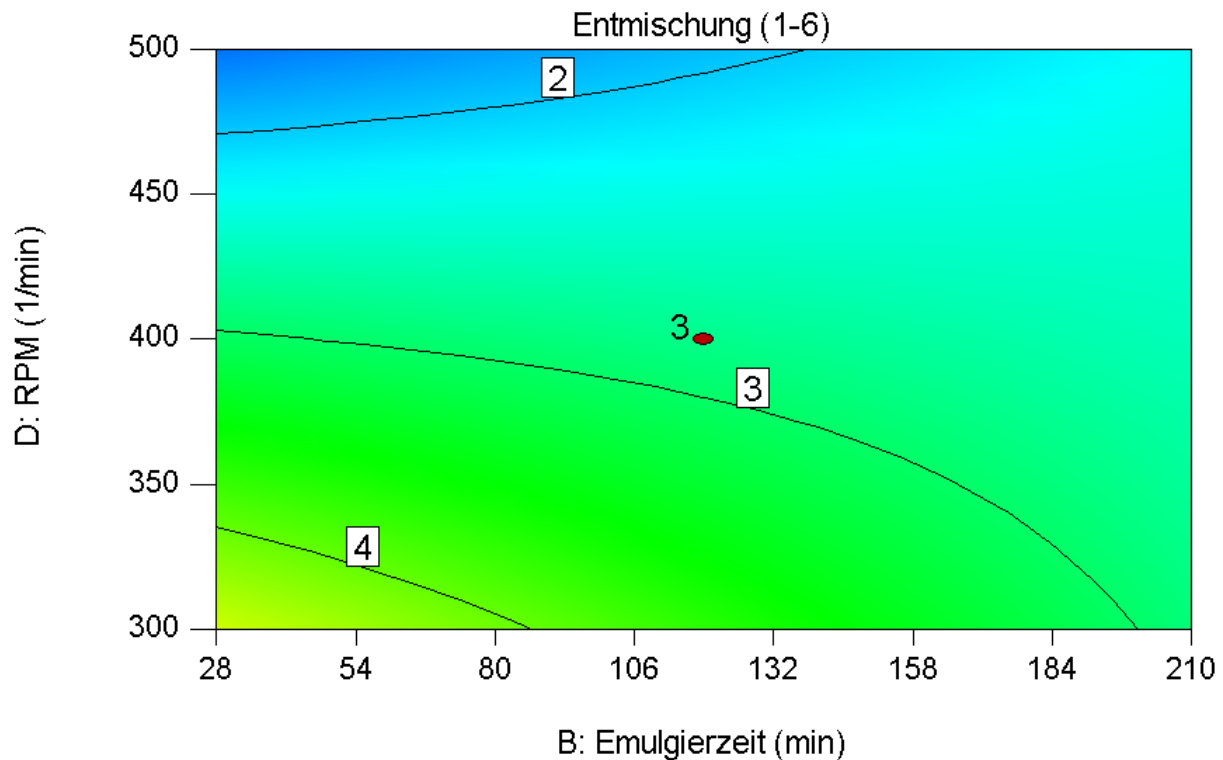


Abb. 5.36: Einfluss der Wechselwirkung zwischen Emulgierzeit und Rührerdrehzahl auf die Entmischung in Schulnoten 1-6, wobei 1 wenig Entmischung bedeutet.

$$\text{Entmischung} = +2.82 - 1.05 \cdot A - 0.22 \cdot B - 0.89 \cdot D - 0.55 \cdot E + 0.58 \cdot BD \quad (5.17)$$

$A = \text{SDS}; B = \text{Emulgierzeit}; D = \text{RPM}; E = \text{Temperatur}$

Die Entmischung wurde optisch begutachtet, lässt sich aber auch in der Trübungsmessung erkennen. Eine sehr starke und deutliche Entmischung, wie bei Versuch 9 in Abb. 5.37 spiegelt sich in den Wärmestrom- und Trübungsverläufen wieder. Die Wärmestromkurve zeigt eine relativ schnelle Reaktion, die nach ca. 20 min unerwartet langsam verläuft, da sich die Steigung sprunghaft ändert und der Ausgangswert nur sehr langsam angestrebt wird. Der Umsatz steigt zunächst wie erwartet an, stagniert bei ca. 75 %, da der Stofftransport des Monomers stark verlangsamt wurde. Auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches konnte eine Monomerschicht optisch festgestellt werden, was auf sehr starke Entmischung der Monomertropfen zu einer Phase zurückzuführen ist. Die Trübung zeigt bei ca. 20 min einen plötzlichen Abfall mit anschließender Steigung des Signals, das sich mehrfach im weiteren Reaktionsverlauf wiederholt. Vermutlich bricht die Reaktion ab und startet erneut, was sich anhand der Wärmeströme zwischen 20 min und 30 min ebenfalls erkennen lässt. Sowohl in der Trübung als auch im Wärmestrom ist eine Schwankung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen. Bei einer guten Durchmischung und stabilen Emulsion taucht dieses Phänomen nicht auf. Entmischungsvorgänge lassen sich mittels Inline-Trübung feststellen, besonders wenn diese

stark ausgeprägt sind. Allerdings können Abweichungen vom erwarteten Signal auch auf andere Ereignisse wie Belagbildung zurückzuführen sein. Für zuverlässige Ermittlung von Entmischungen empfiehlt es sich daher, Kombinationen von analytischen Methoden einzusetzen.

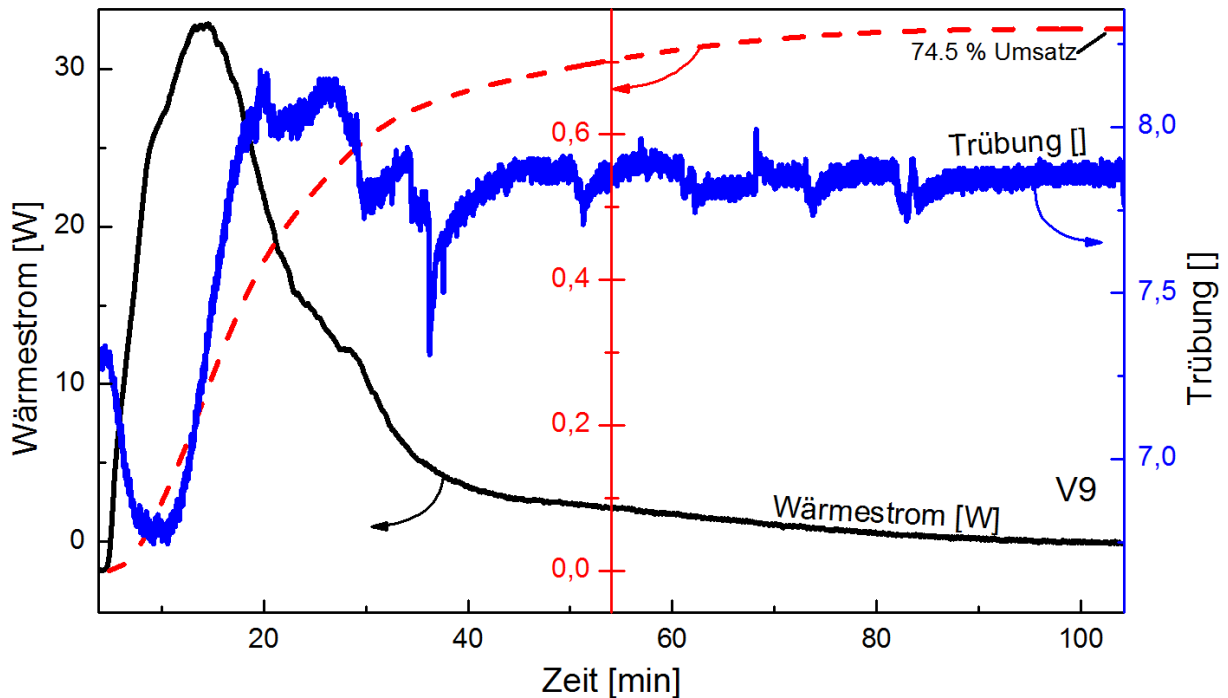


Abb. 5.37: Wärmestrom- und Trübungsverläufe sowie thermischer Umsatz einer Polymerisation mit starker Entmischung.

Ein erwarteter Trübungsverlauf ohne Entmischungsereignisse ist in Abb. 5.38 dargestellt. Bei diesen Versuchen konnte keine Entmischung oder Belagbildung festgestellt werden. Die Polymerisationen verlaufen den Erwartungen entsprechend ohne Unterbrechungen und Neustart der Reaktion.

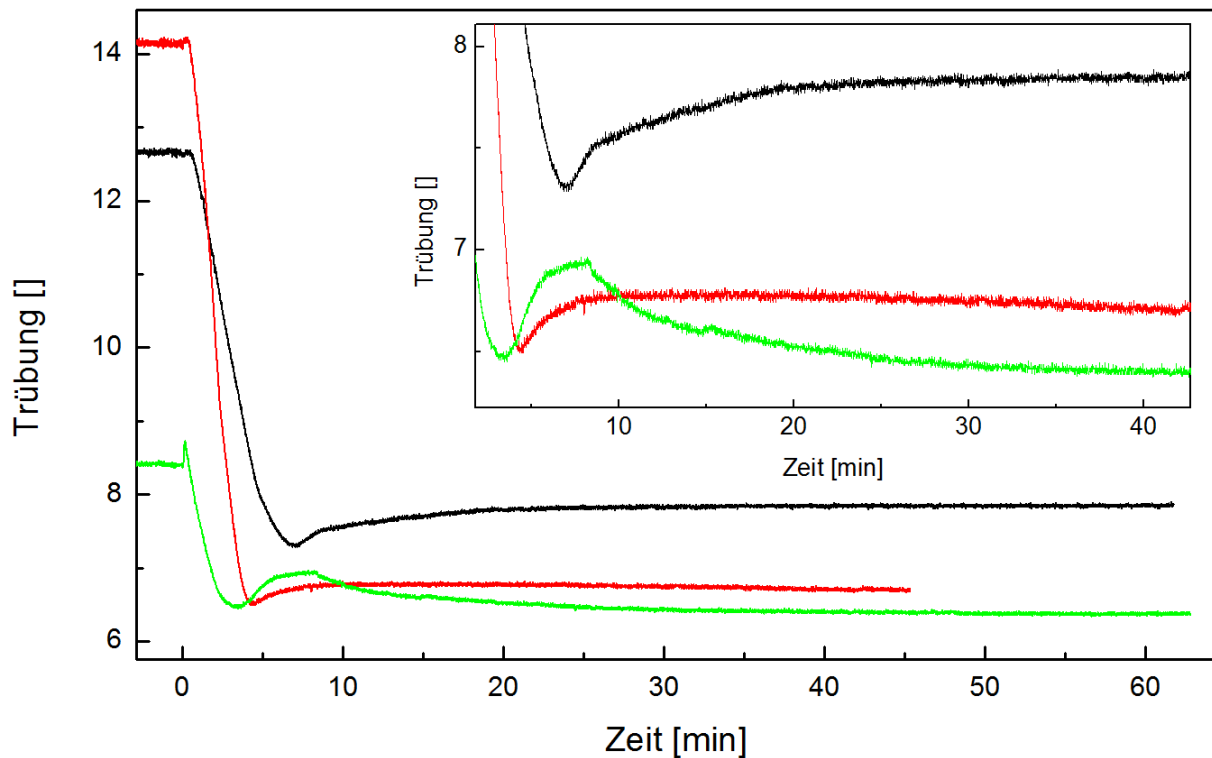


Abb. 5.38: Trübungsverläufe der Emulsionspolymerisation von Versuchen ohne Entmischung.

5.9.5 Einfluss auf die Inhibitionszeit

Bei der Durchführung der Versuche dieses Versuchsplans wurde der Sauerstoff der Reaktionsmasse durch Einleiten eines Argonstroms ausgetrieben, um die Inhibition zu verringern. Dem Monomer wird durch den Hersteller der Inhibitor MEHQ zur Stabilisierung hinzugefügt. Dieser wurde nicht entfernt, wodurch eine Inhibierung beobachtet wurde. Diese äußert sich in einer Verzögerung des Reaktionsstarts nach Zugabe des Initiators. Die hierfür benötigte Zeit wurde ermittelt und als Inhibitionszeit bezeichnet.

Wie anhand der aus der statistischen Auswertung erhaltenen Gl.(4.18) hervorgeht, sind alle Haupteinflussgrößen signifikant. Eine isolierte Betrachtung ist nicht sinnvoll, da alle Haupteinflüsse in Wechselwirkungen enthalten sind.

Die Wechselwirkung von der Emulgatorkonzentration und der Zeit zwischen dem Emulgieren und der Initiierung sowie deren Beeinflussung der Inhibitionszeit ist in Abb. 5.39 gezeigt. Bei hohen Emulgatormengen ist die Inhibierungsphase am kürzesten und nahezu unabhängig von der Rührdauer vor dem Initiieren. Bei geringeren Emulgatorkonzentrationen verlängert sich die Inhibierung mit längerer Rührdauer. Nach dem Durchleiten des Argonstroms durch die Reaktionsmasse und dem Verdrängen des Luftsauerstoffs kann Sauerstoff nach dem Abstellen des Stroms erneut in die Reaktionsmasse eindringen. Bei längerer Rührdauer ist für diesen

Vorgang entsprechend eine längere Zeit vorhanden, sodass die widereingetretene Sauerstoffmenge höher ist und somit die Inhibitionsdauer verlängert wird. Bei hoher Emulgatorkonzentration ist die Emulsion stabiler, sodass dieser Mechanismus keine signifikante Rolle mehr spielt.

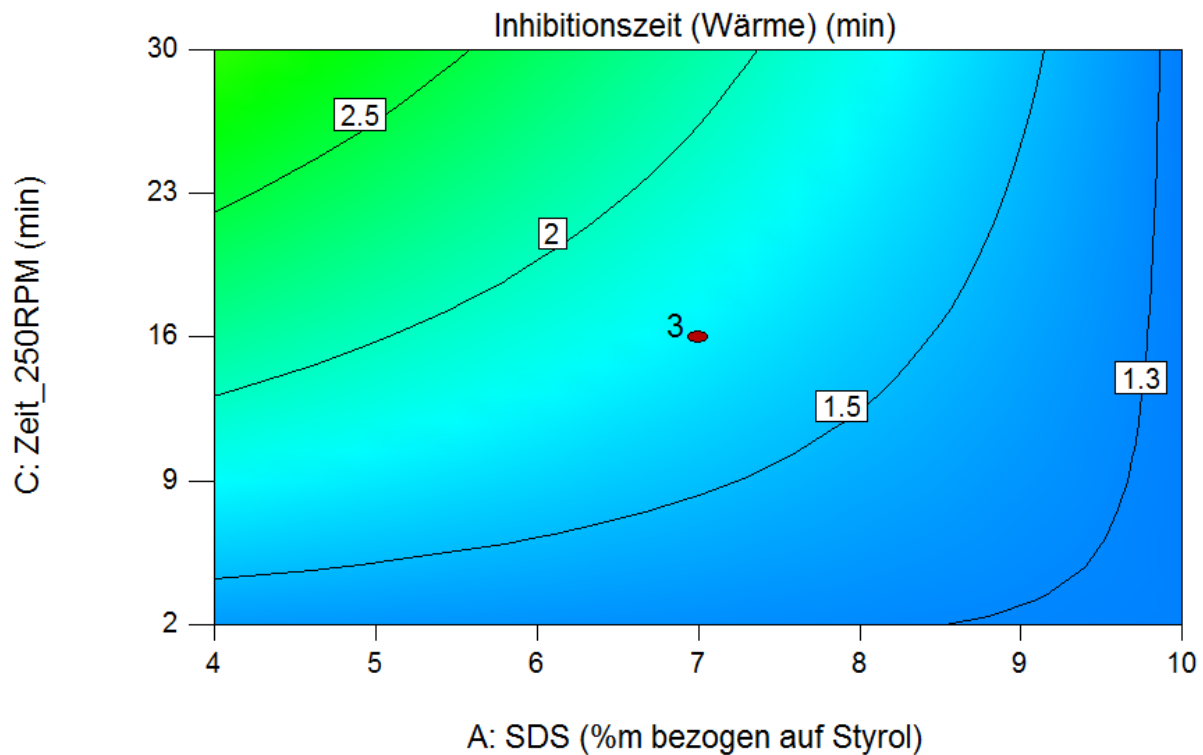


Abb. 5.39: Einfluss der Zeit zwischen dem Emulgieren und Initiierung sowie der Emulgatorkonzentration.

Der Einfluss der Temperatur ist als Wechselwirkung mit der Zeit zwischen dem Emulgieren und Initiierung sowie mit der Rührerdrehzahl in Abb. 5.40 dargestellt. Der Einfluss der Temperatur ist dabei bei kurzer Zeit zwischen Emulgieren und Initiierung gering, bei langer Zeit jedoch hoch. Bei hohen Temperaturen ist die Inhibitionszeit aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit am kürzesten und liegt bei ca. einer Minute, unabhängig von der Rührerdrehzahl und der Zeit nach dem Emulgiervorgang. Bei geringerer Temperatur üben die beiden Einflussgrößen einen Einfluss aus. Dabei verlängert sich die Inhibierungsphase bei längerem Rühren, da dadurch länger der Luftsauerstoff in die Reaktionsmasse eingetragen wird. Bei geringerer Rührerdrehzahl wird die Inhibierungszeit ebenfalls länger. Hierbei wird aufgrund schlechterer Durchmischung der Luftsauerstoff weniger effektiv durch das Einleiten des Argonstroms entfernt.

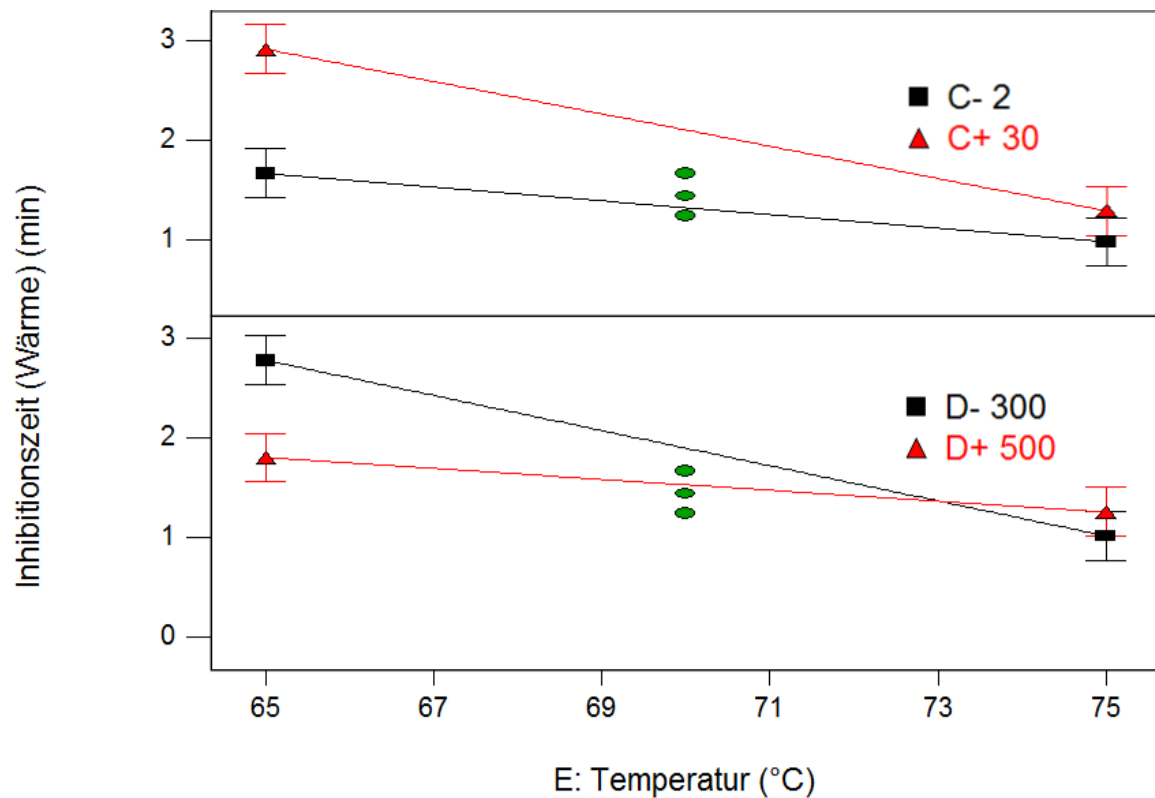


Abb. 5.40: Wechselwirkung zwischen der Temperatur und der Zeit zwischen dem Emulgieren und Initiierung (oben) sowie der Rührerdrehzahl (unten) bei jeweils unterschiedlichen Einstellungen.

Die Wechselwirkung der Rührerdrehzahl mit der Emulgatorkonzentration sowie mit der Emulgierdauer ist in Abb. 5.41 dargestellt. Bei hoher Rührerdrehfrequenz spielt die Emulgierdauer nur eine geringe Rolle, da hierbei der Luftsauerstoff sehr effektiv aus der Emulsion entfernt wird. Bei geringer Rührergeschwindigkeit führt eine längere Emulgierzeit zur Verlängerung der Inhibitionszeit. Für hohe Rührerdrehzahlen lässt sich kein Einfluss der Rührdauer beobachten. Möglicherweise wird der Luftsauerstoff weniger effektiv entfernt bei kürzerer Emulgierzeit und geringerer Rührerdrehzahl, da das Argon eine längere Zeit benötigt, um den Sauerstoff auszutreiben. Ein effektiveres Begasen der Emulsion bei höherer Drehgeschwindigkeit ist optisch zu erkennen, da Gasblasen in der Emulsion deutlich erkennbar sind.

Bei geringer Emulgatorkonzentration hat die Rührerdrehzahl keinen Einfluss, bei höheren Konzentrationen verkürzt eine höhere Rührergeschwindigkeit die Inhibitionszeit um ca. eine Minute. Grund für die Verkürzung ist auch hier eine bessere Durchmischung und somit schnelleres Austreiben des Luftsauerstoffs aus der Emulsion.

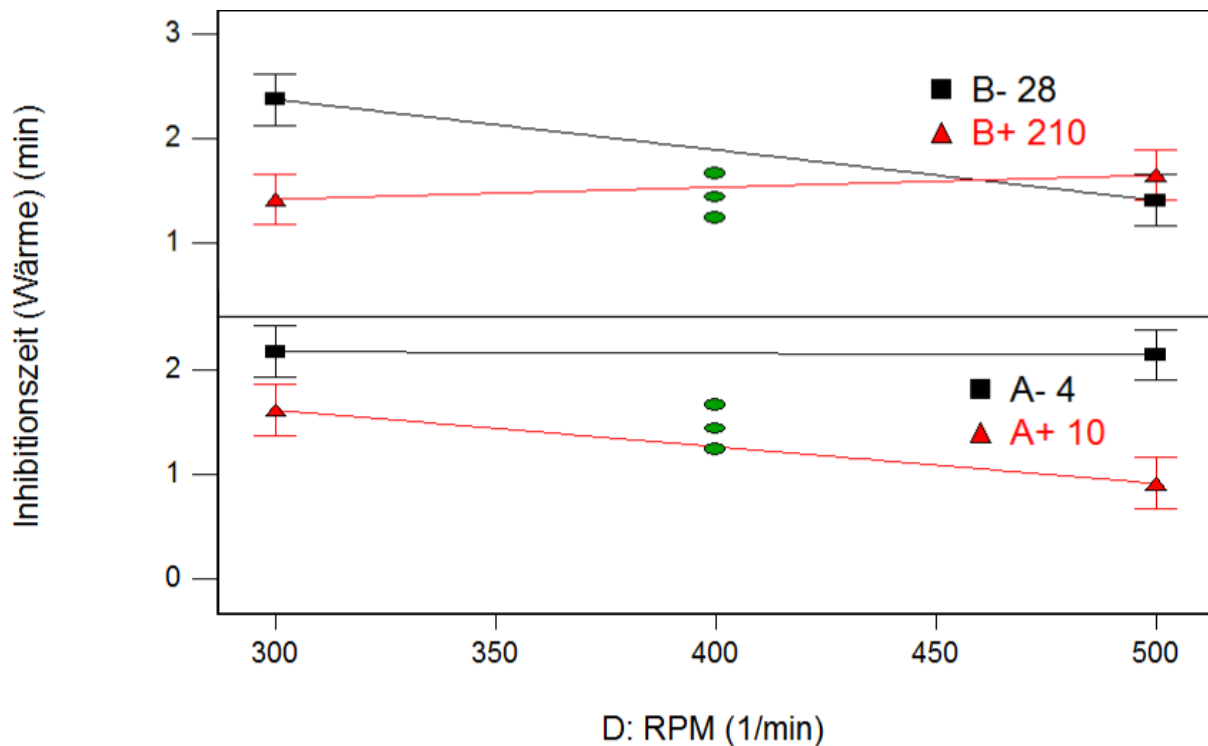


Abb. 5.41: Einfluss der Rührerdrehzahl in Wechselwirkung mit der Emulgierdauer (unten) sowie mit der Emulgatorkonzentration (oben) jeweils bei hohen (▲) und niedrigen (■) Einstellungen auf die Inhibitionszeit.

Inhibition(Wärme)

$$\begin{aligned}
 &= +1.71 - 0.45 \cdot A - 0.18 \cdot B + 0.39 \cdot C - 0.18 \cdot D - 0.58 \cdot E \\
 &- 0.40 \cdot AC - 0.17 \cdot AD + 0.30 \cdot BD - 0.23 \cdot CE + 0.30 \cdot DE
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

A = SDS; B = Emulgierzeit; C = Zeit_{250RPM}; D = RPM; E = Temperatur

Es konnte gezeigt werden, dass der gesamte Emulgiervorgang bei bestimmten Parametern eine wichtige Rolle spielt in Bezug auf die Inhibitionsphase, da die Begasung und somit das Austreiben des Luftsauerstoffs hierdurch beeinflusst wird. Steigender Emulgatorgehalt verkürzt die Inhibitionszeit bei hoher Rührerdrehzahl. Ebenso wird diese bei niedriger Rührerdrehzahl durch längere Emulgierdauer verkürzt. Die Zeit zwischen dem Emulgieren und Initiierung bei 250 min⁻¹ übt nur bei geringer Emulgatorkonzentration einen signifikanten Einfluss.

5.9.6 Einfluss auf die Nukleierungszeit

Bei der Bestimmung der Nukleierungszeit wurden in den zeitlichen Trübungs- und Wärmestromverläufen starke Änderung der Steigungen zu Beginn der Reaktion betrachtet (s. Abb. 5.42).

Die Einflüsse auf die Nukleierungszeit des Modells für die Auswertung der Wärmeströme und der Trübungsverläufe sind in Gl.(5.19) gezeigt. Beide Modelle enthalten dieselben signifikanten Hauptfaktor Emulgatorkonzentration, Emulgierzeit, Rührerdrehzahl und Temperatur, aber unterschiedliche Wechselwirkungen. Außerdem sollte beachtet werden, dass die Rührerdrehzahl bei den Wärmeströmen, Emulgatorkonzentration und Emulgierzeit bei den Trübungsverläufen als Haupteinflussgrößen selbst nicht signifikant sind, jedoch einen Teil einer Wechselwirkung darstellen.

Nukleierungszeit(Wärme)

$$= 4.41 - 1.31 \cdot A - 0.63 \cdot B + 0.14 \cdot D - 1.23 \cdot E - 0.59 \cdot AD + 0.69 \cdot AE$$

(5.19)

Nukleierungszeit(Trübung)

$$= 4.88 - 0.14 \cdot A - 0.093 \cdot B + 2.12 \cdot D - 1.64 \cdot E + 0.87 \cdot AB + 0.83 \cdot BE$$

A = SDS; B = Emulgierzeit; D = RPM; E = Temperatur

Die Modelle eignen sich nur bedingt zur Beschreibung der experimentellen Daten, was anhand der Güte der Modelle erkennbar ist in Tab. 5.3. Dennoch lässt sich anhand der Modelle erkennen, dass die Einflussfaktoren Emulgatorkonzentration, Emulgierdauer, Rührerdrehzahl sowie Temperatur einen Einfluss auf die Nukleierungszeit ausüben. Grund für die Qualität der erhaltenen Modelle liegt in deren Bestimmung aus den experimentellen Daten.

Tab. 5.3: Güte der Modelle zur Beschreibung der Einflüsse auf die Nukleierungszeit mittels Wärmeströmen und Trübung.

		R²	Adjusted R²
Nukleierungszeit	Wärmestrom	0.852	0.777
	Trübung	0.865	0.797

Das Ermitteln des Nukleierungsende ist bei den Inline-Trübungsverläufen je nach Versuch unterschiedlich deutlich. In Abb. 5.42 sind die Anfangsverläufe von Trübungssignalen für zwei Versuche gezeigt, bei denen das Ermitteln der Zeitpunkte unterschiedlich deutlich ist. Während bei Versuch 19 eine deutliche Änderung in der Steigung zu sehen ist, ist diese Änderung bei Versuch 6 nur schwer erkennbar und es lässt sich nur ein Bereich angeben. Versuch 19 weist eine größere Differenz des Signals auf der Skala zwischen der Initiierung und des Minimums auf, wodurch das Signalrauschen einen geringeren Einfluss auf das Auslesen ausübt. Bei Versuch 19 beträgt die Änderung ca. drei Trübungseinheiten und bei Versuch 6 nur 1.4. Das Auslesen wird durch einen größeren Unterschied der Steigungen vor und nach

dem Nukleierungsende erleichtert. Somit ist das Ablesen unterschiedlich schwierig und nicht immer eindeutig.

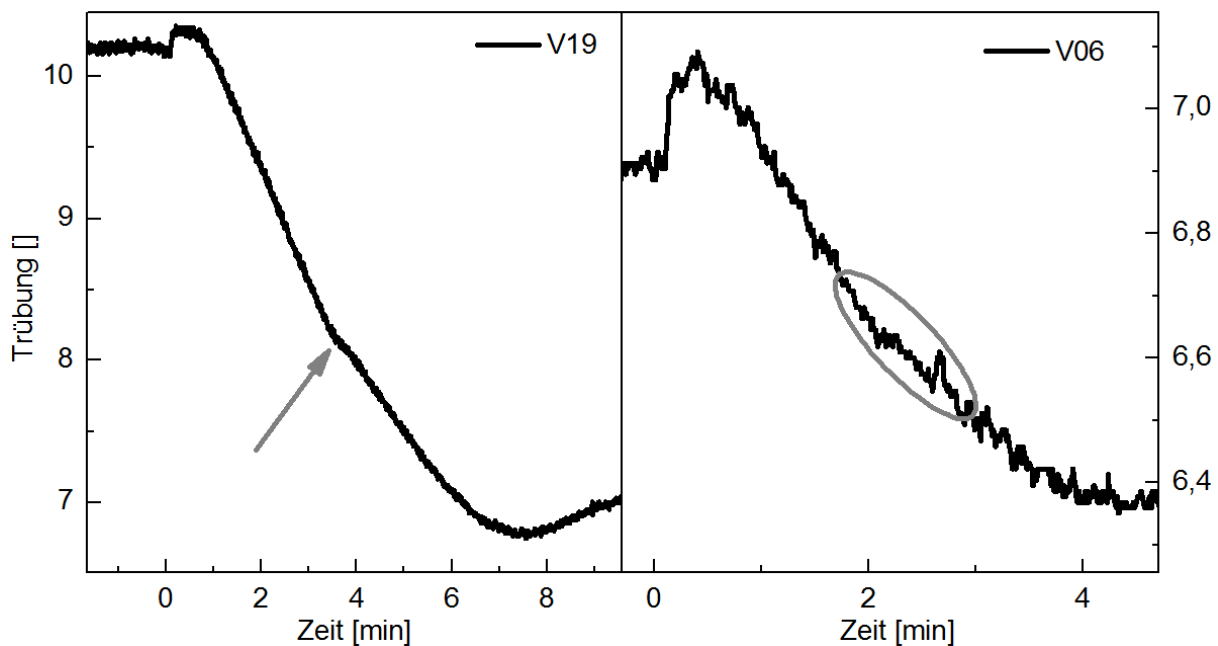


Abb. 5.42: Bestimmung der Nukleierungszeit mittels Inline-Trübungsmessung bei Reaktionen mit verschieden starken Änderungen des Signals.

Die Bestimmung der Nukleierungszeit ist sowohl aus den Wärmestromkurven als auch aus den Trübungsverläufen nicht immer eindeutig. Das Auslesen aus den Wärmestromkurven ist bei schnellen Polymerisationen einfacher, da dort eine sprunghafte Änderung der Steigung auftritt. Bei langsamen Reaktionen gibt es einen fließenden Übergang zwischen dem Nukleierungsintervall und dem Wachstumsintervall. Bei der Inline-Trübungsmessung spielt die Signaldifferenz zwischen Reaktionsbeginn und Minimum für das Auslesen dieses Zeitpunkts die entscheidende Rolle. Bei großen Differenzen ist die Bestimmung deutlich und bei kleinen schwieriger. Im Zweifelsfall lässt sich nur ein Bereich angeben.

5.9.7 Einfluss auf den Zeitpunkt des Wärmemaximums und Trübungsminimum

Wie bereits in Kapitel 5.9.7 gezeigt, ist der Einfluss von Änderungen in der Rezeptur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit mittels Trübung erkennbar, was mittels Kalorimetrie verifiziert wurde. In diesem Kapitel werden sowohl Änderungen in der Rezeptur (Emulgatorkonzentration) als auch Änderungen der Prozessparameter und deren Auswirkungen auf den Zeitpunkt der Wärmestrommaxima und Trübungsminima betrachtet.

Es erfolgt zunächst die Betrachtung zweier gemeinsamer Wechselwirkungen der Modelle für die beiden Extrema. Abb. 5.43 zeigt die Wechselwirkung zwischen der Temperatur und der Emulgatorkonzentration auf den Zeitpunkt des Auftretens der Extrema. Das Minimum und

das Maximum treten mit steigender Temperatur und höherer Emulgatorkonzentration jeweils früher auf, da dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Beide Modelle zeigen hierbei das gleiche Verhalten, jedoch mit abweichenden Werten. Grund hierfür ist die Betrachtung unterschiedlicher Phänomene. Das Wärmestrommaximum entsteht durch den vollständigen Verbrauch der Monomertropfen und markiert somit den Übergang von dem Wachstumsintervall zu dem Monomerverarmungsintervall der Emulsionspolymerisation. Das Minimum der Trübung entsteht durch gegenläufige Trends der Trübung während der Reaktion. Die Trübung nimmt einerseits nach Reaktionsstart zunächst aufgrund des Monomerverbrauchs ab. Andererseits wird das Reaktionsgemisch trüber durch die entstehenden und wachsenden Partikel. Das Trübungssignal ist die Summe beider Mechanismen und es entsteht ein Minimum. Im Gegensatz zu dem Wärmestromverlauf liegen zum Zeitpunkt des Minimums noch Monomertropfen vor. Daher tritt das Minimum zeitlich immer vor dem Maximum auf, was geringeren Offset des Modells für das Trübungsminimum im Vergleich zu dem Wärmestrommaximum in Gl.(5.20) zur Folge hat.

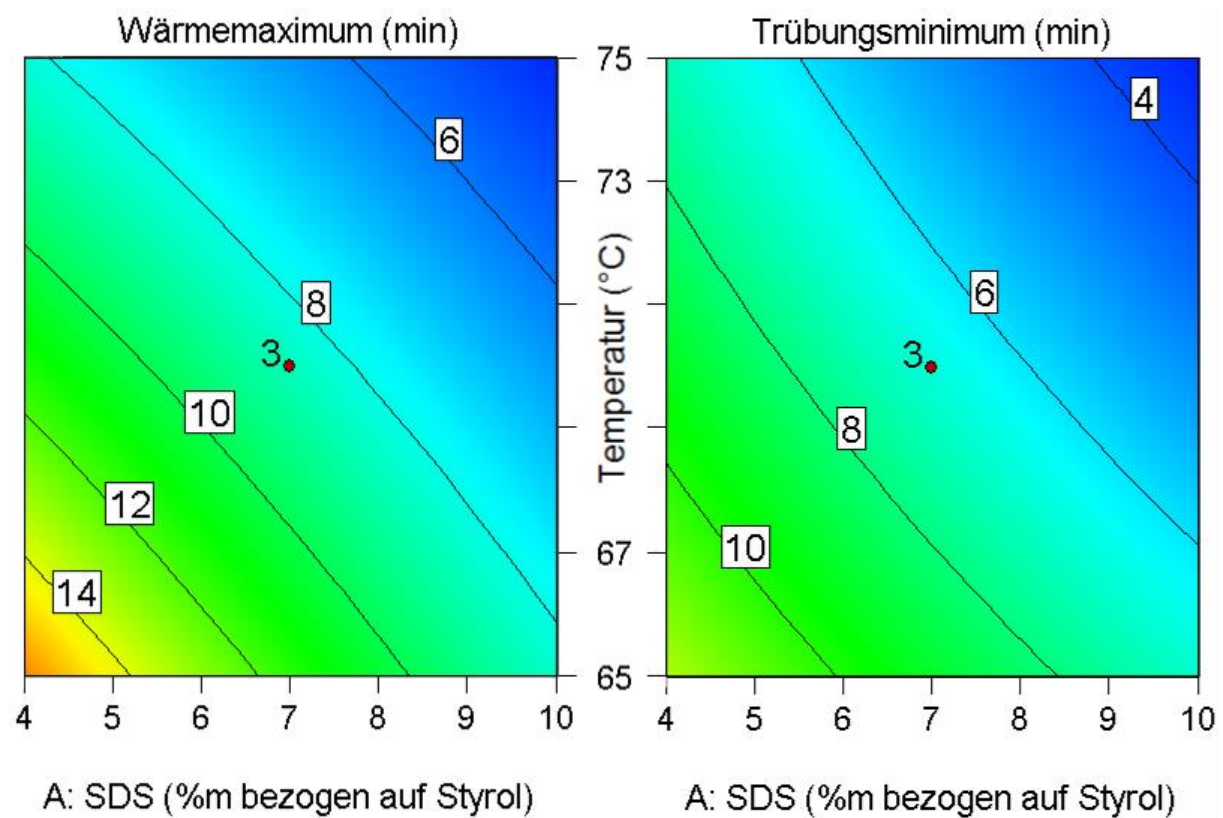


Abb. 5.43: Vergleich der Wechselwirkung zwischen Emulgatorkonzentration und Temperatur auf den Zeitpunkt des Trübungsminimums und Wärmestrommaximums.

Eine weitere gemeinsame Wechselwirkung der Modelle ist die zwischen der Emulgatorkonzentration und Rührerdrehzahl, deren Vergleich in Abb. 5.44 dargestellt ist. Eine höhere Emulgatorkonzentration hat für beide Modelle eine kürzere Zeit bis zum Extremum zu Folge.

Allgemein führt eine höhere Rührerdrehzahl beim Emulgiervorgang bei geringeren Emulgatormengen zum späteren Auftreten der Minima und Maxima, was den Erwartungen widerspricht. Eine schnellere Polymerisation wurde durch stärkere Rühreinwirkung auf die Emulsion aufgrund kleinerer Monomertropfen erwartet. Eine mögliche Erklärung liegt in der Emulsionsstabilität, die bei geringen Emulgatorkonzentrationen nicht ausreichend gegeben ist und es zu Einmischungen kommen kann, was zur Verlangsamung der Reaktion durch Stofftransportlimitierung führt. Bei hohen Emulgatormengen ist keiner bzw. nur ein geringer Einfluss der Rührergeschwindigkeit erkennbar.

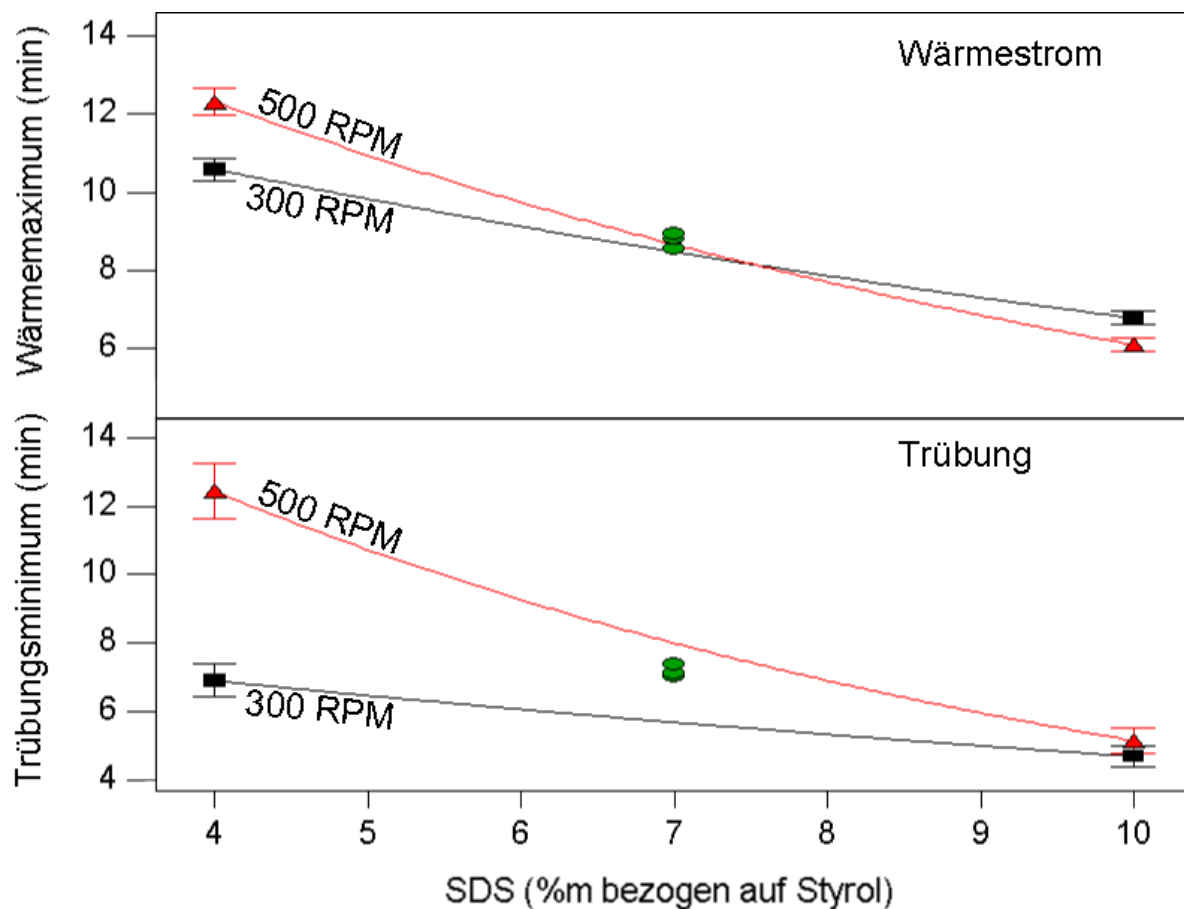


Abb. 5.44: Vergleich der Wechselwirkung zwischen Emulgatorkonzentration und Rührerdrehzahl auf den Zeitpunkt des Trübungsminimums (unten) bzw. Wärmestrommaximums (oben).

Anhand der Formeln in Gl.(5.20), die aus der statistischen Auswertung erhalten wurden, lassen sich viele Ähnlichkeiten in den Modellen für die Extrema erkennen. So sind gleiche Haupteinflussgrößen und zwei gleiche Wechselwirkungen in beiden Modellen enthalten. Das Trübungsminimum tritt zeitlich früher auf, was sich im geringeren Offset der Formel widerspiegelt. Die Werte und die Vorzeichen der einzelnen Einflüsse sind bei der Emulgatorkonzentration, Rührdauer und Temperatur ebenfalls nahezu gleich.

$$\text{Ln}(\text{Wärmestrom}_{\text{Maximum}})$$

$$= 2.15 - 0.29 \cdot A - 0.039 \cdot B + 0.004 \cdot C + 0.011 \cdot D - 0.30 \cdot E \\ - 0.64 \cdot AD + 0.035 \cdot AE + 0.043 \cdot BC + 0.022 \cdot BD + 0.032 \cdot DE$$

$$\text{Ln}(\text{Trübung}_{\text{Minimum}})$$

$$= +1.91 - 0.32 \cdot A - 0.040 \cdot B + 0.040 \cdot C + 0.17 \cdot D - 0.30 \cdot E \\ + 0.10 \cdot AC - 0.12 \cdot AD - 0.049 \cdot AE - 0.075 \cdot BD \quad (5.20)$$

A = SDS; B = Emulgierzeit; C = Zeit_{250RPM}; D = RPM; E = Temperatur

Die Modelle der Extrema sind sehr ähnlich, weisen jedoch Unterschiede auf, die auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Ein Grund ist die Ungenauigkeit beim Ablesen der Punkte aus den experimentellen Daten. Das Maximum des Wärmestroms und Minimum der Trübung beschreiben verschiedene Ereignisse einer Emulsionspolymerisation. Das Wärmestrommaximum geht auf Änderung der Wärmeenergie während der Reaktion zurück. Mittels der Inline-Trübung wird ein optischer Effekt gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass Inline-Trübungsmessungen eine geeignete Methode für die Erfassung der Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Rezeptur- und Prozessparameter darstellen.

5.9.8 Einfluss auf den Trübungswert nach dem Emulgieren

Der Trübungswert nach dem Emulgieren gibt Hinweise auf die Monomertropfengröße bzw. die Anzahl der Monomertropfen in der Emulsion, wobei ein höherer Wert eine höhere Anzahl und kleinere Größe der Tropfen bedeutet. Hierbei wurde der Wert der Trübung vor dem Reduzieren der Rührerdrehzahl auf 250 min⁻¹ betrachtet und somit direkt nach dem Emulgiervorgang.

Die Formel des erhaltenen Modells aus der statistischen Auswertung ist in Gl. (5.21) dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Haupteinflussgrößen Emulgatorkonzentration, Rührdauer und Rührerdrehzahl einen Einfluss auf den Trübungswert ausüben und somit auch auf die Monomertropfengröße bzw. -anzahl nach dem Emulgiervorgang. Die Faktoren lassen sich unabhängig voneinander betrachten, da keine Wechselwirkungen festgestellt wurden.

Anhand der Formel und der grafischen Auftragung in Abb. 5.45 ist zu erkennen, dass die Emulgatorkonzentration und die Rührdauer einen Einfluss auf den Trübungswert ausüben. Diese weisen beide einen ähnlich schwachen Einfluss auf. Der geringe Einfluss der Emulgatorkonzentration deutet darauf hin, dass durch den Einsatz von größeren Emulgatormengen nicht mehr, kleinere Monomertropfen gebildet werden, sondern nur die Stabilität der Emulsion erhöht wird. Hierbei gilt es zu beachten, dass diese Aussage nur für das untersuchte Sys-

tem innerhalb der verwendeten Grenzen gültig ist. Die lediglich schwache Änderung durch längere Emulgierzeit weist darauf hin, dass die minimale Rührzeit von 28 min für das untersuchte System ausreicht und kaum Veränderungen der Monomertropfen beim längeren Emulgieren auftreten.

Den größten Einfluss auf den Trübungswert übt die Rührerdrehzahl aus, da hierdurch viel mehr kleinere Tropfen gebildet werden. Durch die höhere Geschwindigkeit wird mehr Dissipationsenergie in die Emulsion eingebracht, die für die Bildung und Zerteilung von Tropfen verantwortlich ist. Die dimensionslose Kennzahl Weberzahl charakterisiert die Tropfenbildung und ist direkt quadratisch proportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Dies erklärt den hohen Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf die Tropfengröße.

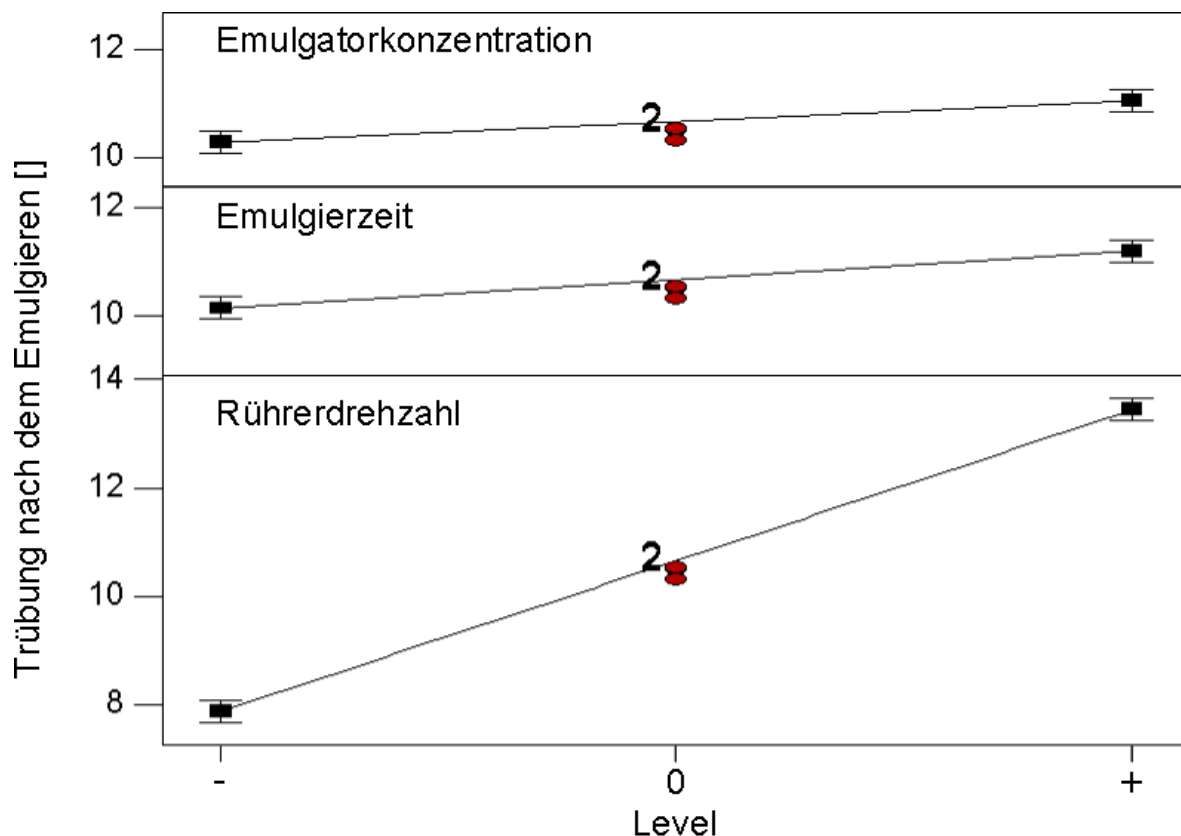


Abb. 5.45: Einfluss der Haupteinflussgrößen Emulgatorkonzentration, Emulgierzeit und Rührerdrehzahl auf den Trübungswert nach dem Emulgiervorgang bei verschiedenen Levels.

Die Einflüsse der Temperatur und der Zeit zwischen dem Emulgieren und Initiierung sind nicht im Modell enthalten, da deren Einfluss nicht signifikant ist, was bedeutet, dass diese Faktoren den Emulgiervorgang nicht beeinflussen.

$$\text{Trübung nach dem Emulgieren} = +10.67 + 0.38 \cdot A + 0.53 \cdot B + 2.78 \cdot D \quad (5.21)$$

$A = \text{SDS}; B = \text{Emulgierzeit}; D = \text{RPM}$

Die Feinheit der Emulsion und somit deren Tropfengröße lässt sich mittels Trübungsmessungen relativ ermitteln. Somit lassen sich Auswirkungen von Emulgierprozessen auf die erhaltene Emulsion untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Rührerdrehgeschwindigkeit den größten Einfluss auf die Tropfengröße ausübt. Falls eine feinere Emulsion mit kleineren Tropfen erwünscht ist, sollte nach Möglichkeit die Rührergeschwindigkeit erhöht werden. Eine Alternative wäre der Einsatz eines anderen Rührers mit anderer Rührergeometrie.

5.9.9 Einfluss auf die Steigung der linearisierten Trübungsvorgänge beim Emulgiervorgang

Um die Geschwindigkeit von Emulgiervorgängen zu charakterisieren, wurden linearisierte Trübungsverläufe herangezogen und die Steigung der Ausgleichsgerade betrachtet. Die Linearisierung wurde wie in Kap. 5.8 beschrieben vorgenommen und eine logarithmische Funktion verwendet. Hierbei wurde die Fitfunktion für den gesamten Bereich des Emulgiervorgangs angewendet.

Die signifikanten Einflüsse der Faktoren und deren Wechselwirkungen sind in Gl.(5.22) als Formel dargestellt. Die Haupteinflussfaktoren Emulgatorkonzentration, Emulgierzeit und Rührerdrehzahl sind signifikant, wobei die Rührerdrehzahl den größten Einfluss ausübt. Da der Hauptfaktor Emulgierzeit mit den anderen wechselwirkt, ist die Betrachtung der entsprechenden Wechselwirkung sinnvoll und in Abb. 5.46 dargestellt.

Die Rührerdrehzahl übt auch in der Wechselwirkung den größten Einfluss auf die Steigung aus. Der Unterschied ist dabei bei längeren Emulgierzeiten höher. Die Bildung kleinerer Monomertropfen und deren Zerkleinerung sind demnach schneller bei höheren Rührergeschwindigkeiten, da hierdurch höhere Dissipationsenergie in die Emulsion eingebracht wird.

Eine höhere Anzahl an Emulgatormolekülen kann feinere Emulsionen mit mehr kleineren Tropfen stabilisieren, was bei einer größeren Emulgatormenge zu einer schnelleren Tropfenbildung führt. Allerdings ist dieser Einfluss viel geringer als der der Rührerdrehzahl. Einen weiteren aber geringen Einfluss, übt die Emulgierzeit aus, der durch die Betrachtung des gesamten Trübungsverlaufs der Emulgierphase auftritt.

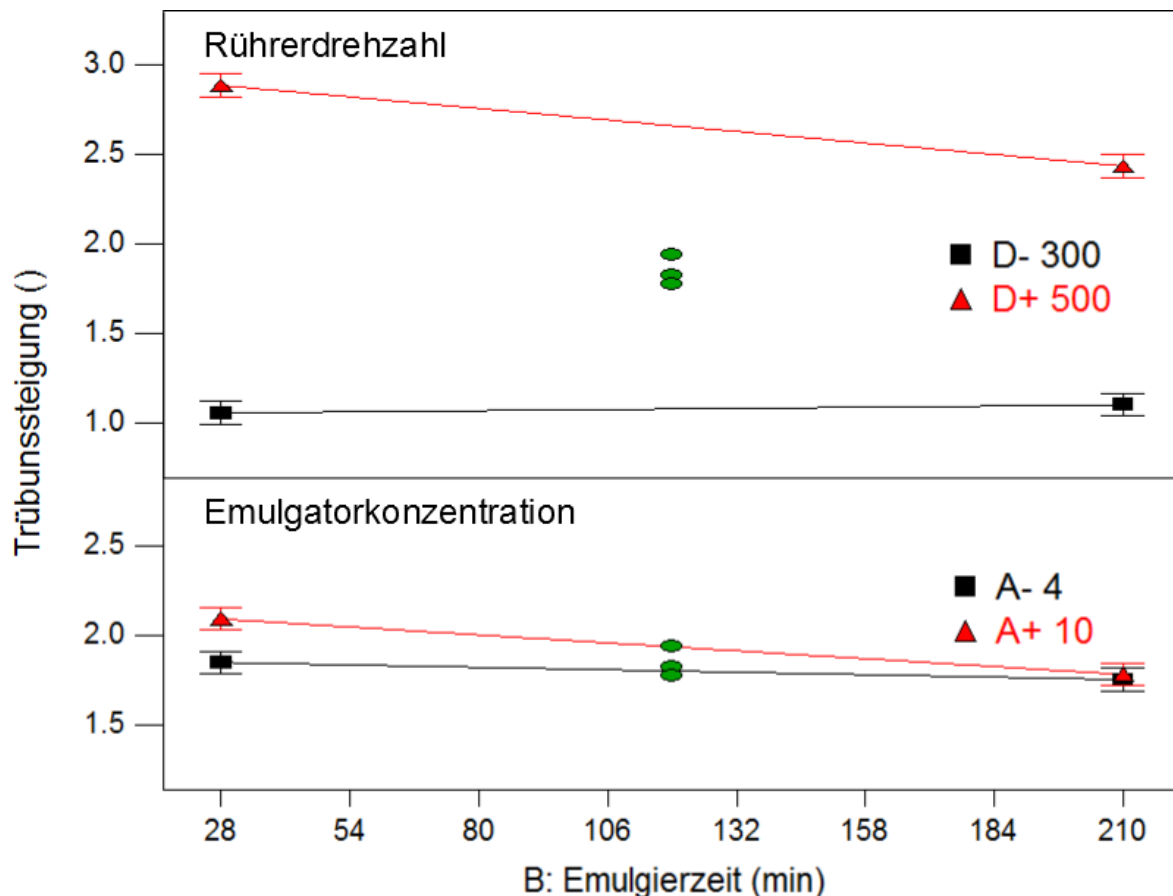


Abb. 5.46: Einfluss der Wechselwirkung von Emulgatorzeit und Rührerdrehzahl sowie Emulgatorkonzentration auf die Steigung der Trübung.

Trübungssteigung beim Emulgieren

$$= 1.87 + 0.068 \cdot A - 0.10 \cdot B + 0.79 \cdot D - 0.054 \cdot AB - 0.12 \cdot BD \quad (5.22)$$

A = SDS; B = Emulgierzeit; D = RPM

Die Geschwindigkeit der Tropfenbildung wird also hauptsächlich durch die Geschwindigkeit des Rührers beeinflusst. Höhere Rührerdrehzahlen führen dabei zur schnelleren Bildung von kleineren Tropfen.

5.10 Fazit: Relevanz der Emulgierprozesse bei Emulsionspolymerisationen

In Tab. 5.4 sind die Ergebnisse der untersuchten Einflüsse auf die Zielgrößen zusammengefasst. Dabei ist dargestellt, welche Faktoren signifikante Einflüsse auf die Zielgrößen aufweisen. Um die hierarchische Integrität des Modells zu bewahren, wurden nicht signifikante Haupteinflussgrößen, die einen Teil einer Wechselwirkung darstellen (✓) ebenfalls im Modell beibehalten.

Tab. 5.4: Signifikanz der Einflussgrößen auf die Zielgrößen: signifikante (✓) und nicht signifikante Haupteinflussfaktoren (✓), die mit signifikanten wechselwirken.

A=SDS; B=Emulgierzeit; C=Zeit_250RPM; D=RPM; E=Temperatur

Zielgröße	Haupteinflussfaktoren					Wechselwirkungen									
	A	B	C	D	E	AB	AC	AD	AE	BC	BD	BE	CD	CE	DE
Partikeldurchmesser	✓				✓										
Feststoffgehalt	✓			✓				✓							
Belag	✓	✓			✓							✓			
Entmischung	✓	✓		✓	✓						✓				
Inhibitionszeit	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓			✓			✓	✓
Nukleierungszeit	Wärme							✓	✓						
	Trübung					✓						✓			
Wärmemaximum	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓				✓
Trübungsminimum	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓				
Trübung_Emulgieren	✓	✓		✓											
Trübungssteigung	✓	✓		✓		✓					✓				

Für reproduzierbare Partikelgrößen übt das Emulgieren und damit verbundene Einflussfaktoren keinen signifikanten Einfluss aus und muss nicht betrachtet werden. Alle weiteren untersuchten Zielgrößen (Tab. 5.4) werden durch eine oder mehrere Faktoren, die das Emulgieren betreffen, beeinflusst. Demnach sollten diese Einflussfaktoren nicht außer Acht gelassen werden, da gezeigt werden konnte, dass die Kinetik der Reaktion durch die Emulgierung verändert wird. Der Zustand der Emulsion ist demnach, je nach betrachteter Zielgröße, entscheidend für den Polymerisationsverlauf. Die Tropfengröße bzw. deren Verteilung ist einer der Schlüsselfaktoren einer Emulsionspolymerisation. Das äußert sich z.B. beim Erhöhen der Rührergeschwindigkeit bis zu einer kritischen Rührerdrehzahl, ab der eine Änderung keinen Einfluss mehr ausübt. Unterhalb dieser Geschwindigkeit ist die Reaktion diffusionskontrolliert. Oberhalb unterliegt diese der kinetischen Kontrolle, bei der eine weitere Steigerung die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht weiter erhöht.

Der Rührprozess während des Emulgierens und der Polymerisation hat außerdem einen großen Einfluss auf die Belagbildung und die Stabilität der Emulsion, die die Kinetik der Reaktion beeinflussen kann. Mittels Inline-Trübungsmessungen lassen sich Änderungen der Emulsion erfassen und beurteilen, weshalb diese Methode für bestimmte Anforderungen an

die Emulsionspolymerisation sehr hilfreich ist. Es ist somit möglich, die Einflüsse des Emulgiervorgangs auf den Polymerisationsverlauf und auf Eigenschaften der erhaltenen Partikel zu untersuchen. Die Bestimmung der Rührdauer- und Geschwindigkeit sowie Optimierung des Rührerdesigns an die Anforderungen der Reaktion und die gewünschten Produkteigenschaften wird mit dieser Methode ermöglicht.

In bestimmten Fällen sind Schwankungen dieser Parameter im gewissen Rahmen zulässig. Zum Beispiel wurde die Partikelgröße durch die Emulsion in dem Rahmen des Versuchsplans nicht beeinflusst, da sich die Grenzen offensichtlich in dem Prozessfenster für reproduzierbare Partikelgrößen befinden.

5.11 Abhängigkeit des Trübungssignals von Temperatur und Salzkonzentration

Jede Zugabe ändert die optischen Eigenschaften der Emulsion und kann daher mittels Trübungsverfolgung detektiert werden, unabhängig davon, ob es sich um die Monomerzugabe vor dem Emulgierprozess oder die Initiatorzugabe für die Initiierung handelt. Im Folgenden wurde untersucht, ob Temperaturänderungen und Änderung der Ionenkonzentration die Trübung beeinflussen.

Abb. 5.47 zeigt ein Experiment, welches nach der üblichen Vorgehensweise durchgeführt wurde mit dem Unterschied, dass der Initiator APS durch Ammoniumsulfat ersetzt wurde. Hierbei soll die Ionenänderung durch Zugabe eines ähnlichen, aber inaktiven, Salzes wie APS untersucht werden. Das inaktive Salz wurde anstelle des Initiators der Reaktionsmasse hinzugegeben, woraufhin es zum Anstieg der Trübung kam. Diese Veränderung ist auf die Änderung der Ionenkonzentration zurückzuführen, da die Ionenstärke Emulsionen beeinflusst, was mittels Trübung detektiert werden kann. Es erfolgte eine weitere Zugabe von 3 mL Wasser, was ebenfalls zur Trübungserhöhung führte, da erneut eine Veränderung der Ionenstärke auftrat. Der plötzliche Anstieg direkt nach der Zugabe des Initiators ist demnach auf Änderungen der Ionenstärke zurückzuführen und nicht auf andere Effekte wie z.B. dem JUMBO-Effekt.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde die Temperatur der Emulsion gesenkt, was zum Anstieg der Trübung führte. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dennoch auf eine Temperaturkompensation verzichtet, da der Thermostat der verwendeten Reaktoren sehr leistungsfähig ist und sowohl hohe Heizleistung als auch hohe Kühlleistung hat und dem isothermen Betrieb dadurch nahekommt.

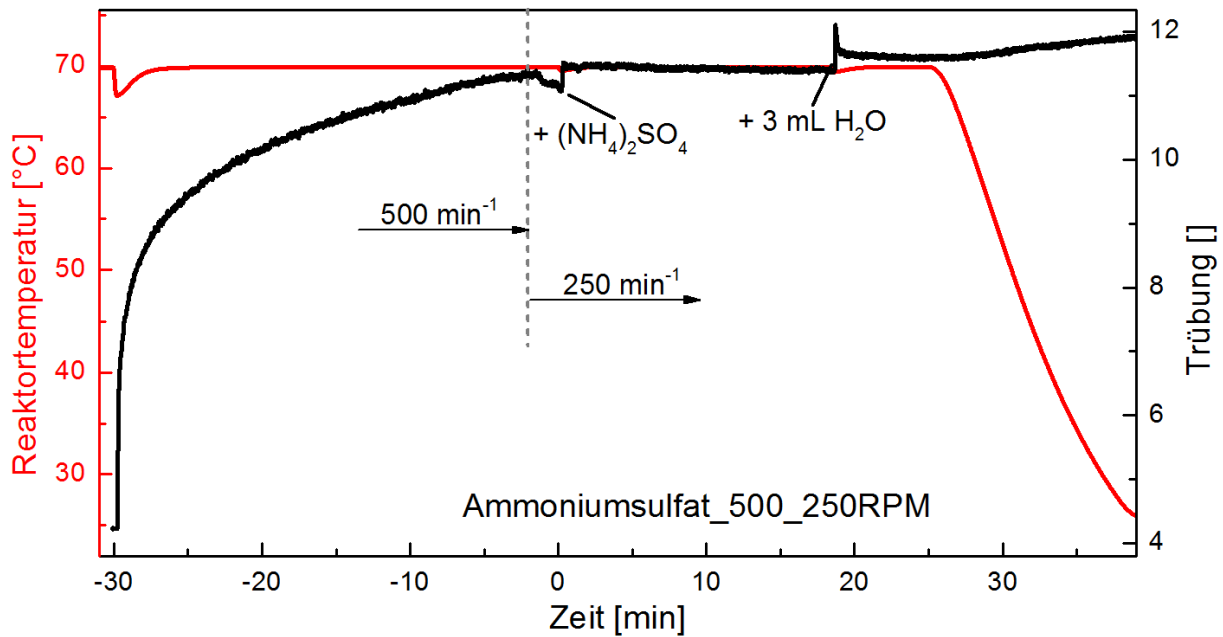


Abb. 5.47: Einfluss der Temperatur und Zugabe von Natriumsulfat und Wasser auf das Trübungssignal. Die Rührergeschwindigkeit wurde bei -2 min von 500 min^{-1} auf 250 min^{-1} gesenkt. Bei 0 min erfolgte eine Zugabe von Ammoniumsulfat als nichtreaktives entsprechendes Gegenstück zu APS und bei 18 min eine Wasserzugabe, was jeweils einen Trübungsanstieg bewirkte.

5.12 Einfluss von Stearylmetacrylat als Hydrophob auf die Trübungsmessung

Bei Emulsionspolymerisationen werden bei Reaktionen mit Miniemulsionen Hydrophobe verwendet, um der Ostwaldreifung entgegenzuwirken. Der Einfluss des Einsatzes des Hydrophobes SMA (Stearylmetacrylat) auf die Wärmestrom- und Trübungsverläufe wurde untersucht. Hierfür wurden Präemulsionen gleicher Rezepturen mit und ohne SMA hergestellt und für Emulsionspolymerisationen bei gleichen Prozessbedingungen verwendet. Die Tropfengröße der Präemulsionen liegen laut Hersteller des UltraTurrax im Bereich von $1\text{-}10 \mu\text{m}$, was laut gängiger Definition zu groß ist, um als Miniemulsion bezeichnet zu werden. Dennoch steigt die Wahrscheinlichkeit von Tropfennukleierung aufgrund der deutlich geringeren Tropfengröße im Vergleich zu Makroemulsionen.

Die erhaltenen Wärmeströme und der thermische Umsatz für die Emulsionspolymerisation mit und ohne den Zusatz von SMA sind in Abb. 5.48 dargestellt. Die Steigung des Wärmestroms der Reaktion mit SMA ist geringer und das Maximum des Verlaufs weist einen kleineren Wert auf. Zusätzlich tritt das Maximum zu einem späteren Zeitpunkt auf und der thermische Umsatz verläuft hier mit einer kleineren Steigung. Somit wird deutlich, dass die Reaktion mit SMA langsamer verläuft als die Polymerisation ohne das Hydrophob. Grund für die langsamere Reaktion ist die diffusionshemmende Wirkung des Hydrophobes, welches die

Monomertropfen stabilisiert. Es bleiben mehr Tropfen länger erhalten, was der Monomerdiffusion aus den Tropfen durch die Wasserphase in die Latexpartikel entgegenwirkt. Die geringere Tropfengröße und deren längere Lebenszeit erhöhen die Wahrscheinlichkeit von Tropfennukleierung. Diese findet möglicherweise unter diesen Bedingungen statt, deren Anteil aber nicht sehr groß ist, da sich die Partikelgröße nicht ändert (54 und 52 nm ohne und mit SMA).

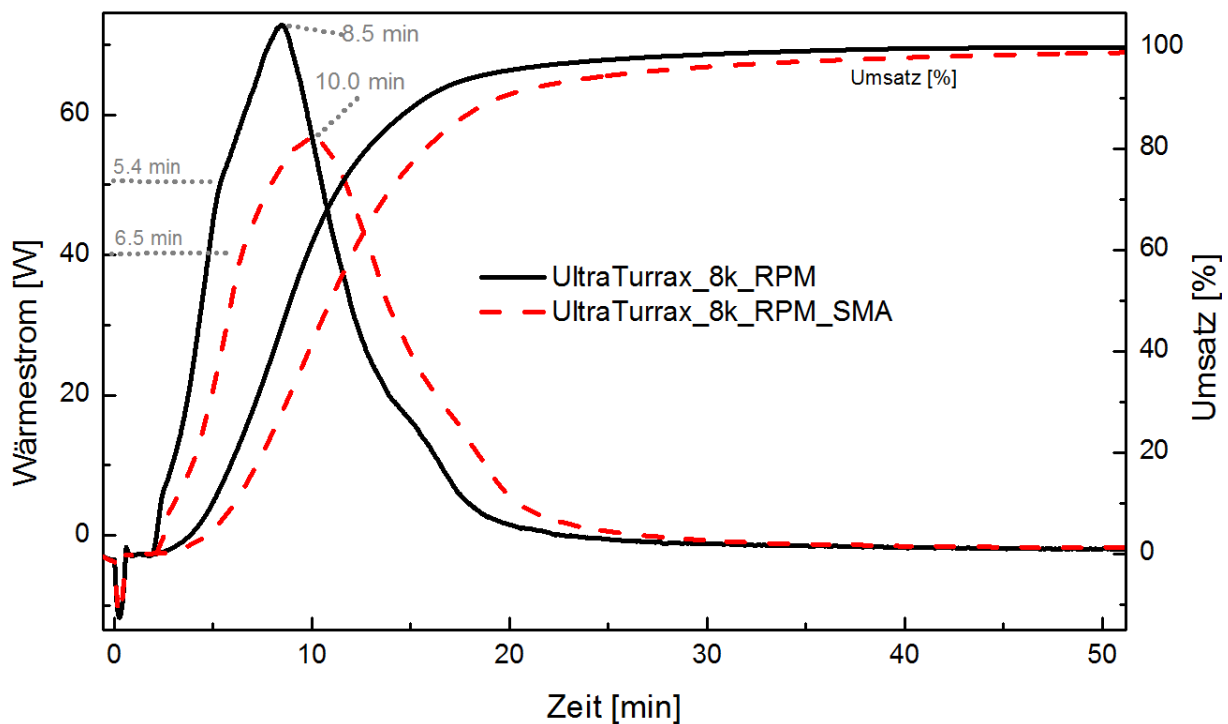


Abb. 5.48: Zeitliche Entwicklung der Wärmeströme sowie thermischer Umsätze zweier Reaktionen gleicher Rezeptur mit (---) und ohne Zusatz (—) von SMA (Stearylmetacrylat).

Die in Abb. 5.49 dargestellten zeitlichen Trübungsverläufe der Polymerisationen weichen von den typischen Trübungsverläufen von Emulsionspolymerisation mit Makroemulsionen ab, da die Verläufe ähnlich denen einer S-Kurve sind. Nach der Initiierung folgt die Inhibitionsphase, deren Ende sich für die beiden Polymerisationen beim genauen Betrachten (siehe Abb. 5.50) bestimmen lässt. Das Ende des Nukleierungsintervalls lässt sich auch bei diesen Polymerisationen sowohl anhand der Wärmeströme als auch mittels der Trübungsverläufe bestimmen. Die Bestimmung bei der Reaktion ohne SMA gestaltet sich hierbei schwieriger als die mit SMA, weswegen hierbei nur ein enger Bereich aus der Trübung bestimmt werden kann. Im weiteren Verlauf tritt ein Minimum auf, das mit dem Wärmestrommaximum übereinstimmt. Es ist also möglich, das Ende des Wachstumsintervalls der Reaktion hier gut zu bestimmen. Im Gegensatz dazu kann für das Ende des Intervalls II bei der Polymerisation mit SMA nur ein relativ breiter Bereich angegeben werden.

Der Trübungsverlauf der Reaktion mit SMA ähnelt dem typischen Verlauf einer Emulsionspolymerisation. Nach der Inhibitionsphase sinkt das Signal am stärksten ab während des Nukleierungsintervalls, was der Erwartung entspricht, da hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist. Bei der Reaktion ohne das Hydrophob ist die Steigung in dem Intervall I relativ gering. Der größte Abfall des Signals tritt in dem Intervall II auf und widerspricht der Erwartung. Mögliche Ursache ist hierbei das Auftreten des JUMBO-Effekts, der als optischer Effekt eine zu hohe Trübung vortäuscht.

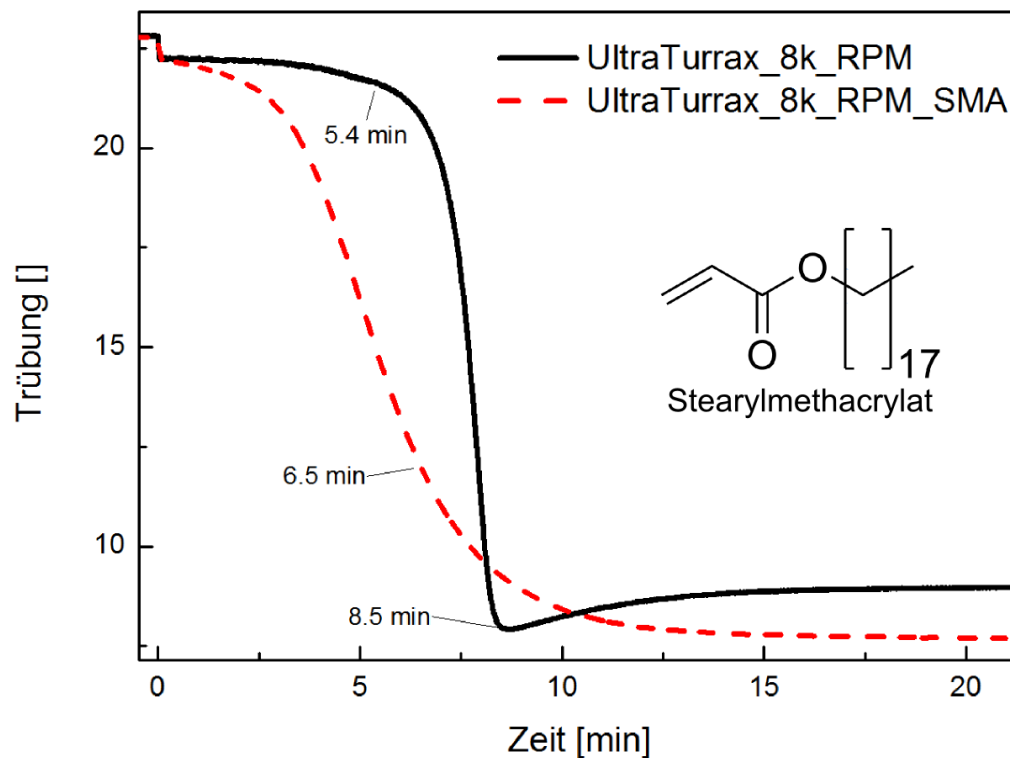


Abb. 5.49: Zeitliche Trübungsverläufe zweier Reaktionen gleicher Rezeptur mit (— —) und ohne (—) SMA (Stearyl methacrylat) .

Bedingt durch die kleineren Tropfen im Vergleich zur Makroemulsion erzeugt die Emulsion vor der Initiierung eine höhere Trübung als bei typischen Makroemulsionspolymerisationen. Da die Trübung bei beiden Versuchen den gleichen Wert aufweist, kann von einer ähnlichen Tropfengröße ausgegangen werden.

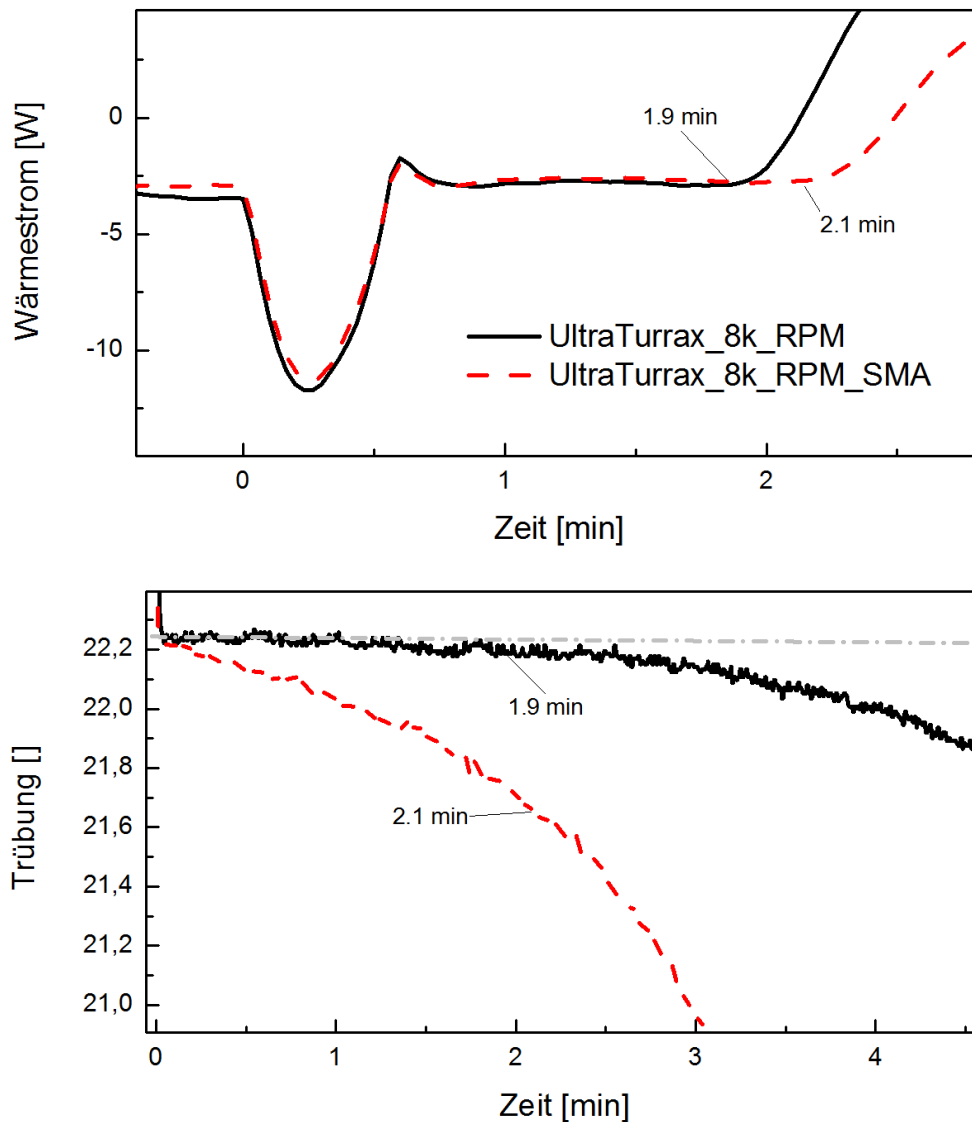


Abb. 5.50: Zeitliche Trübungs- und Wärmestromverläufe zweier Reaktionen gleicher Rezeptur mit (— —) und ohne (—) SMA (Stearylmetacrylat) in der Inhibitionsphase.

Inline-Trübungsmessungen eignen sich auch zur Untersuchung von Miniemulsionen sowie Änderungen der Kinetik, wie hier dem Einsatz von einem Hydrophobes, der Tropfennukleierung begünstigt. Die Trübungsmessung ist eine empfindliche Analysemethode, die auf alle optischen Änderungen reagiert. Die Interpretation der erhaltenen Daten ist nicht immer eindeutig. Teilweise konnten nur Bereiche der Intervallübergänge bestimmt werden und nicht deren genaue Zeitpunkte.

5.13 Untersuchung der Miniemulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgator, Initiator sowie Energieeintrag

Die Art der Nukleierung einer Emulsionspolymerisation lässt sich unter anderem durch die Rezeptur und durch die Prozessführung beeinflussen. Nach der klassischen Beschreibung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation werden monomergequollene Mizellen durch Radikaleintritt und darauffolgender Polymerisation in den Mizellen zu Latexpartikel. Daneben existieren weitere Modelle zur Beschreibung der Nukleierung, die sich stark von dem klassischen unterscheidet. Bei der homogenen Nukleierung wächst die Oligomerkette in wässriger Phase bis ihre Löslichkeit überschritten ist und diese daraufhin ausfällt. Der Eintritt der Radikale aus der Wasserphase in die Monomertropfen wird häufig vernachlässigt, da diese im Vergleich zu den Mizellen und/oder Partikel sehr groß sind und eine kleinere Gesamtoberfläche ausbilden.

Wird bei Emulsionspolymerisationen von einer Miniemulsion ausgegangen, bei der die Monomertropfen sehr viel kleiner sind, als die einer Makroemulsion, so wird die Tropfennukleierung wahrscheinlicher und sollte nicht vernachlässigt werden. Zusätzlich wird dem Monomer ein Hydrophob zugegeben, um der Ostwaldreifung entgegenzuwirken. Bei der Miniemulsionspolymerisation sind somit drei verschiedene Nukleierungsarten möglich. Es stellt sich die Frage, wie signifikant die drei Nukleierungsarten sind und wie sich die Signifikanz untersuchen lässt. In Tab. 5.5 sind die Einflussfaktoren auf die Art der Nukleierung sowie die Wahrscheinlichkeit des Auftretens gelistet. Es wird deutlich, dass es nur wenige Fälle gibt, bei denen angenommen werden kann, dass nur eine Nukleierungsart auftritt. Bei einer Makroemulsion sind die Tropfen zu groß für signifikante Tropfennukleierung. Die heterogene (mizellare) Nukleierung kann durch Emulgatorkonzentrationen unter der CMC ausgeschlossen werden, da keine Mizellen vorhanden sind. Bei hohen Emulgatorkonzentrationen, die der mehrfachen CMC entsprechen, und sehr schnellen Polymerisationen kann davon ausgegangen werden, dass nur mizellare Nukleierung auftritt. Es ergeben sich drei eindeutige Fälle, die in den folgenden Versuchen benutzt wurden, um bestimmte Arten der Nukleierung auszuschließen bzw. stark zu bevorzugen.

Die Tropfennukleierung ist bei Miniemulsionspolymerisation in der Regel der gewünschte Mechanismus. Der Einsatz einer Miniemulsion forciert dabei jedoch nicht die Tropfennukleierung, obwohl die Wahrscheinlichkeit proportional zur Tropfengröße steigt. Die heterogene und homogene Nukleierung kann je nach Rezeptur dennoch auftreten und sogar dominieren. Bei Reaktionen mit Miniemulsionen weit oberhalb der CMC muss mit heterogener Nukleierung gerechnet werden, wenn Mizellen zur Verfügung stehen. Grund hierfür ist die geringe Größe

(und hohe Anzahl) der Mizellen im Vergleich zu den Monomertropfen. Die Tropfen müssten fünf Nanometer große Durchmesser aufweisen, damit die Eintrittswahrscheinlichkeit der Radikale gleich hoch ist wie die der Mizellen, die aus SDS-Molekülen aufgebaut sind. Typische Durchmesser von Miniemulsionen liegen im Bereich von 50-500 nm^[106], die somit das ein- bis zweifache Zehnerpotenz größer sind. Bei Polymerisation mit Mikroemulsionen können die Monomertropfen, die im Bereich von 1-100 nm liegen, mit den Mizellen um die Radikale konkurrieren.^[106]

Tab. 5.5: Einflussfaktoren auf die Art der Nukleierung einer Emulsionspolymerisation. Durch Änderungen wird eine Art bevorzugt (++), generell möglich und damit nicht auszuschließen (+) oder unwahrscheinlich (--).

Faktor		favorisierter Mechanismus		
		heterogen	homogen	Tropfen
Tropfengröße	Makroemulsion	+	+	--
	Miniemulsion	+	+	+
Emulgatorkonzentration bei Miniemulsionen	>> CMC	++	-	-
	<< CMC	--	+	+

Entsprechend dieser Überlegungen wurden die Versuche zu den Miniemulsionen gewählt. Ziel der Versuche zu Miniemulsionen war es eine Methode zu finden, um feststellen zu können, ob Tropfennukleierung oder mizellare Nukleierung der dominierende Mechanismus ist. Hierfür wurden Versuche durchgeführt, bei denen ein Mechanismus der Rezeptur bzw. der Prozessführung nach dominiert. Dazu gehören Versuche weit oberhalb und weit unterhalb der CMC sowie Makro- und Miniemulsionspolymerisation im Vergleich.

Zusätzlich wurde untersucht, ob es möglich ist, das Monomertropfen-Partikeldurchmesser-Verhältnis mittels Tropfengröße zu beeinflussen.

Versuchsplan

Für die Planung der Experimente wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan mit drei Einflussgrößen und drei *Center Points* verwendet. Die dabei verwendeten Levels sind in Tab. 5.6 gelistet, wobei „Level o“ die mittlere Einstellung der Faktoren, die für die *Center Points* verwendet wurde, darstellt. Neben der Konzentration des Emulgators und Initiators wurde der Einfluss des Energieeintrags, der beim Emulgiervorgang mittels Ultraschall verwendet wurde, untersucht.

Tab. 5.6: Einflussfaktoren und Level des vollfaktoriellen Versuchsplans für Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat.

Faktor	Einheit	Level		
		+	-	0
A: SDS	Massenanteil bezogen auf Monomer	6.4	1.2	3.8
B: APS	Massenanteil bezogen auf Monomer	2	1	1.5
C: Energie	kJ	55	24	39.5

5.13.1 Abschätzen des Vorhandenseins von Mizellen mittels Belegungsgrads und Betrachtung der Tropfengrößenbestimmung mittels DLS

Die gewählten Levels bzw. Konzentrationen des Versuchsplans sollen zu Emulsionspolymerisationen mit stark dominierenden Mechanismen führen. Mittels des Belegungsgrads des Emulgators an den Monomertropfen lässt sich die Emulgatorkonzentration in der Wasserphase berechnen und somit auch die Anzahl der Mizellen vor Reaktionsbeginn (siehe Kapitel 4.9). Die Versuche mit einer geraden Versuchsnummer liegen oberhalb der CMC, da hierbei Mizellen vorhanden sind, nachdem die Adsorption an den Monomertropfen berücksichtigt wurde (Tab. 5.7). Im Gegensatz dazu weisen die Versuche ungerader Nummerierung negative Anfangsanzahl an Mizellen und somit keine Mizellen auf. Somit sind bei diesen Versuchen keine Mizellen vor Reaktionsbeginn vorhanden und mizellare Nukleierung kann ausgeschlossen werden. Die *Center-Point-Versuche* weisen der Berechnung nach ebenfalls keine Mizellen auf. Somit wurde auch bei diesen Versuchen Tropfennukleierung erwartet.

Die Anzahl an Mizellen ist stark von der Tropfengröße anhängig und somit hängt die Verlässlichkeit der Berechnungen stark von der Verlässlichkeit der Bestimmung der Tropfengröße ab. Diese wurde bei diesen Versuchen mittels DLS durchgeführt, welche üblicherweise nur eingeschränkt geeignet ist bei Makroemulsionen. Da hier Miniemulsionen verwendet wurden, konnten Durchmesser bestimmt werden. Dies wurde durch die geringen Durchmesser (Miniemulsionen), der viel höheren Stabilität sowie der geringeren Breite der Verteilung ermöglicht. Hinzu kommt die Reproduzierbarkeit der Emulsionsherstellung mittels Ultraschall, die anhand der geringen Standardabweichung von 3 nm der *Center-Point-Versuche* ermittelt wurde (Tab. 5.7).

Tab. 5.7: Mittels DLS ermittelte Tropfengröße, deren Standardabweichung von jeweils Rezepturen gleicher Zusammensetzung bis auf den Initiatorgehalt sowie die Mizellenanzahl vor der Initiierung.

Std	Tropfendurchmesser [nm]	Standardabweichung [nm]	Mizellenanzahl (t=0min) []
1	197.00	12.20	-1.69E-04
2	131.20	1.80	9.16E-05
3	221.40	12.20	-1.56E-04
4	127.60	1.80	9.03E-05
5	155.50	2.85	-2.15E-04
6	186.30	22.95	1.76E-04
7	161.20	2.85	-2.04E-04
8	140.40	22.95	1.15E-04
9	107.00	3.45	-1.42E-04
10	100.90	3.45	-1.53E-04
11	109.00	3.45	-1.32E-04

5.13.2 Reproduzierbarkeit der Trübung, des Wärmestroms und des Umsatzes

Die Versuche der *Center Points* dienen unter anderem der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung. Dabei wurden die drei Versuche der gleichen Rezeptur bei mittleren Einstellungen des Versuchsplans (Tab. 5.6) durchgeführt. Der thermische Umsatz, Wärmestrom sowie die Trübung der Reproduzierbarkeitsversuche sind in Abb. 5.51 dargestellt.

Die thermischen Umsätze sind gut reproduzierbar und zeigen nur geringe Abweichungen. Im Wärmestrom sind zwischen Std9 und 10 geringe Abweichungen von 1.3 W erkennbar, was einen geringen Fehler bedeutet. Die Abweichungen von Std11 von den beiden anderen Versuchen beträgt im Mittel 5.0 W, was deutlich höher ist und auf einen anderen Verlauf der Reaktion hindeutet. Die Maxima der Wärmeströme entstehen bei nahezu gleicher Zeit und sind somit gut reproduzierbar. Diese Abweichungen der Versuche untereinander sind auch in der Trübung wiederzufinden. Die Trübungsverläufe von Std9 und 10 weisen nur geringe Abweichungen, während es zu größeren Abweichungen von Std11 im Vergleich zu den beiden anderen Versuchen kommt. Die leicht stärkere Wärmeerzeugung und schnellerer Abfall des

Trübungssignals vom Versuch Std11 zeigen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit dieses Versuchs verglichen mit den beiden anderen.

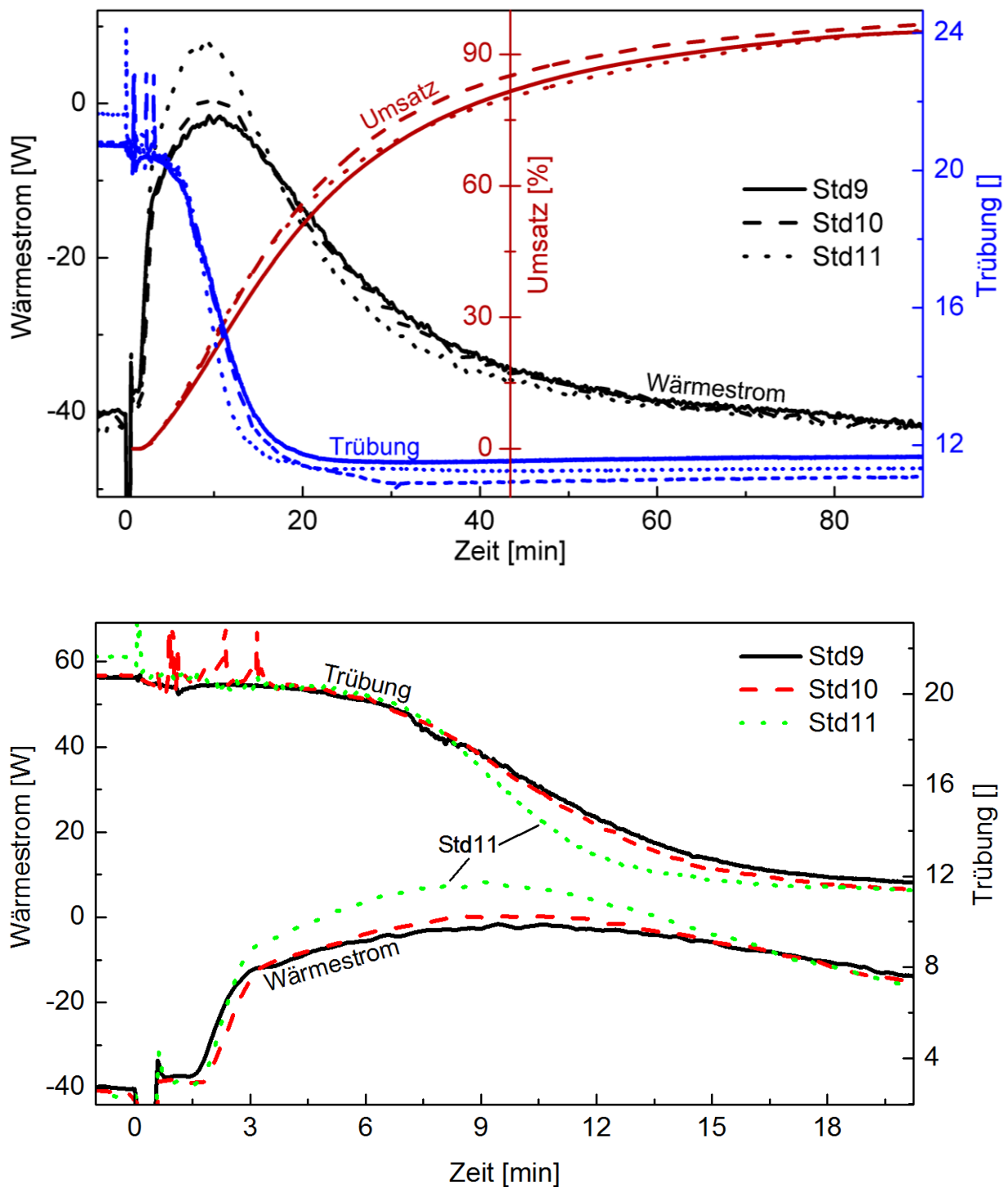


Abb. 5.51: Reproduzierbarkeit der Trübung, des Wärmestroms und des Umsatzes der mittleren Einstellungen des Versuchsplans.

Die Trübung vor Beginn der Reaktion und somit der Ausgangsemulsion beträgt bei Std9 und 10 den gleichen Wert und weicht etwas ab bei Std11. Diese Abweichung ist eine

mögliche Ursache der schlechteren Reproduzierbarkeit des Versuchs Std11, da eine höhere Trübung durch kleinere Tropfen verursacht wird und kleinere Tropfengröße zu schnellerer Polymerisation führt, insbesondere bei der erwarteten Tropfennukleierung.

Beim Erzeugen der Miniemulsion wird der Emulsion viel Energie auf ein geringes Volumen eingetragen. Um die Entstehung von Monomerradikalen bereits beim Emulgieren mittels Ultraschall zu verringern, wurde die Reaktionsmasse gekühlt. Die Temperaturveränderungen der Emulsion während der Behandlung mit Ultraschall wurden überwacht und ist in Abb. 5.52 zu sehen. Die Temperatur steigt hierbei beim Ultraschallieren aufgrund der Energiezufuhr an, da die eingetragene Energie nicht schnell genug abgeführt werden kann. Beim Pausieren kann die Emulsion wieder abkühlen, wodurch die Extrema entstehen. Beim Versuch Std11 wurde eine geringere gesamte Emulgierdauer gewählt, wodurch der Temperaturanstieg höher ausfiel.

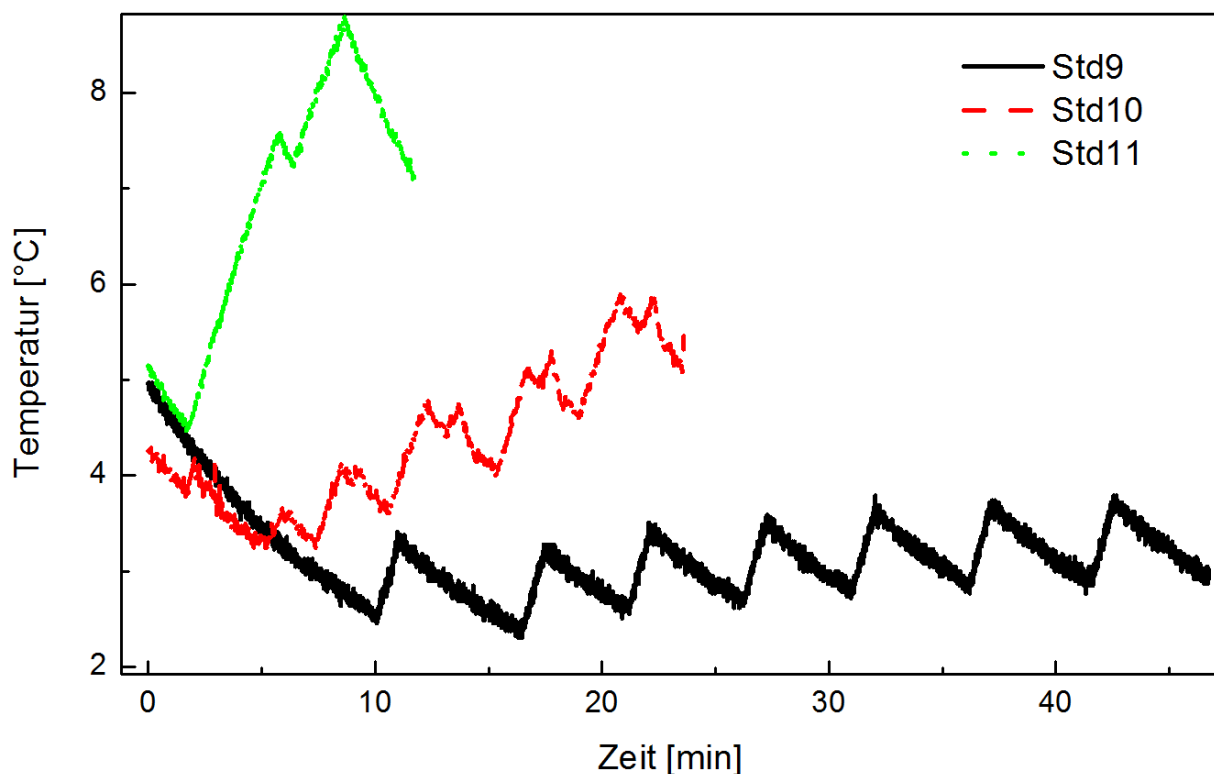


Abb. 5.52: Zeitliche Temperaturentwicklung bei der Miniemulgierung der Reproduktionsversuche im Eisbad. Die entstehenden Extrema sind auf Unterbrechungen beim Emulgieren mittels Ultraschall zurückzuführen.

Die Tropfengröße vor der Initiierung zeigt bei den drei Versuchen kaum Abweichungen auf (Abb. 5.55). Das ist ein Hinweis, der dagegenspricht, dass die abweichende Tropfengröße die Ursachen der Abweichungen von Std11 ist. Die Emulsion wurde in diesem Zeitbereich jedoch nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit vermessen. Somit sind Änderungen durch Koagulation denkbar. Möglicherweise gibt es Änderungen der Verteilung der Tropfengröße, die mittels DLS nicht erfasst werden können. Die Entwicklung der Partikelgröße ab ca. zehn Mi-

nuten zeigt eine kleinere Partikelgröße bei Std11, was wiederum ein Hinweis auf eine schnellere Polymerisation bei diesem Versuch ist.

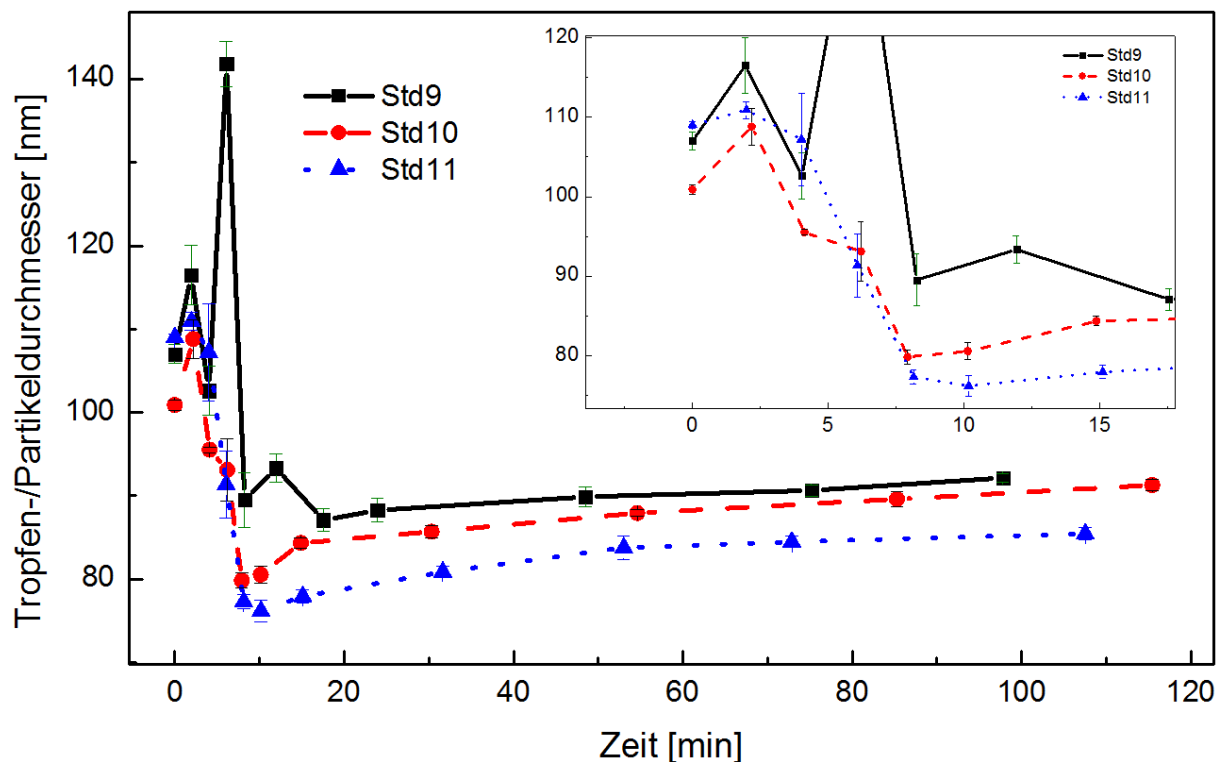


Abb. 5.53: Zeitliche Entwicklung der Tropfen bzw. Partikelgröße der Reproduktionsversuche. Bei der Größe handelt es sich um den Z-average.

Die Miniemulsionspolymerisation ist gut reproduzierbar, wobei der Emulgiervorgang eine Schlüsselrolle spielt. Zwei der Reproduzierbarkeitsversuche lieferten fast deckungsgleiche Trübungs- und Wärmestromverläufe, wobei im Gegensatz dazu eine Reaktion schneller verlief und zu einer etwas kleineren Partikelgröße führte. Dieser Versuch unterscheidet sich nur in kleinerer Tropfengröße von den anderen Versuchen, die durch längere Intervalle während des Emulgierens mittels Ultraschall verursacht wurde. Somit konnte gezeigt werden, dass die Tropfengröße einen direkten Einfluss auf die Partikelgröße, den Trübungsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Für die Auswertung des Versuchsplans wurden alle drei Reproduzierbarkeitsversuche verwendet und damit der maximale Fehler angenommen.

5.13.3 Verfolgung und Reproduzierbarkeit des Emulgiervorgangs einer Miniemulsion

Der Emulgiervorgang ist bei Miniemulsionspolymerisationen entscheidend für wichtige Eigenschaften wie z. B. die Partikelgröße. Daher wurden das Emulgieren sowie dessen Repro-

duzierbarkeit näher untersucht. In Abb. 5.54 ist die Abhängigkeit der eingetragenen Energie mittels Ultraschall über die Emulgierdauer dargestellt. Für einen besseren Vergleich dreier Emulgiervorgänge wurden lineare Regressionen erstellt und deren Steigungen verglichen. Zwar beträgt die relative Abweichung der Steigung 2 %, jedoch entspricht dies lediglich einem 0.1 %igen Fehler des tatsächlichen Energiewerts. Die Reproduzierbarkeit des Energieeintrags ist damit gegeben.

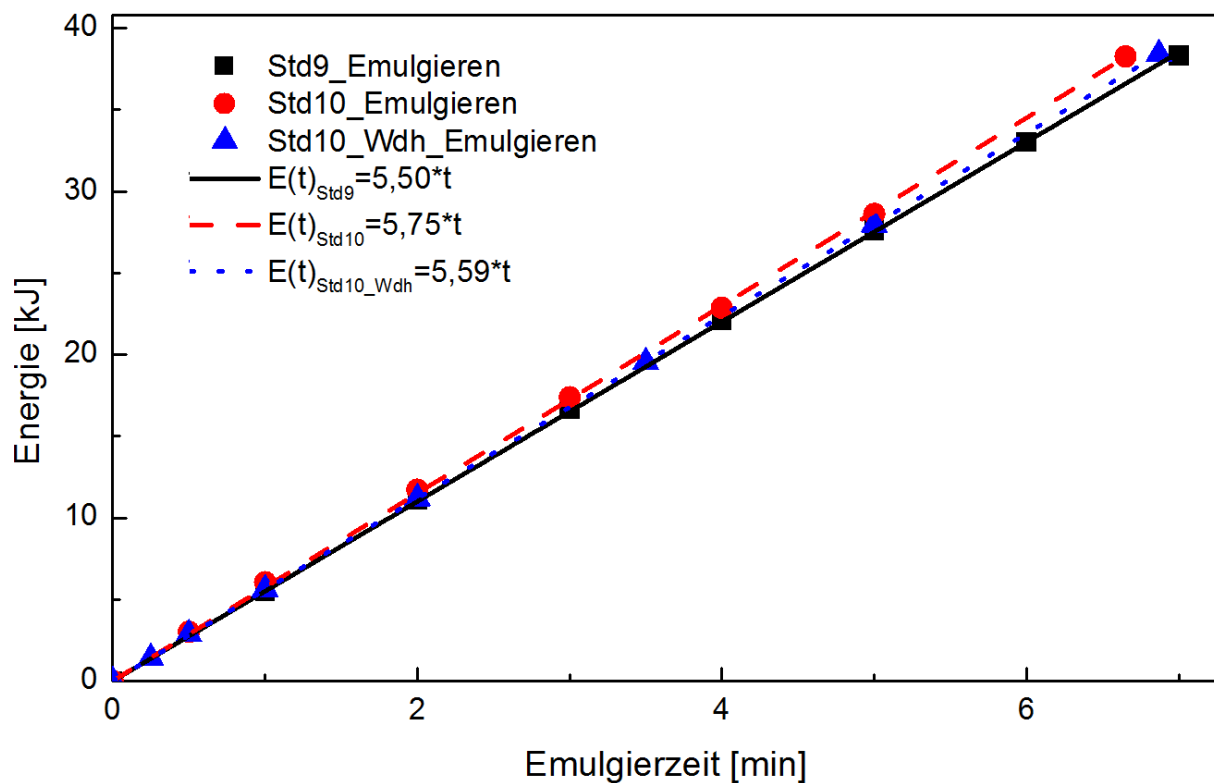


Abb. 5.54: Reproduzierbarkeit des Energieeintrags beim Erstellen einer Miniemulsion mittels Ultraschall (20 kHz, 65 % Amplitude) in Abhängigkeit der Emulgierzeit.

Die zeitlichen Verläufe der Trübung und der Tropfengröße des Emulgiens mittels Ultraschall von drei Wiederholungsversuchen (*Center Points*) sind in Abb. 5.55 dargestellt. Hierbei ist die Reproduzierbarkeit von der Trübung und der Tropfengröße gegeben. Bei geringem Energieeintrag ist die Abweichung der Trübung höher als bei höherem, was auf stabilere Emulsionen bei höheren Energieeinträgen hinweist. Die Trübung steigt zunächst mit zunehmender Energie stark an und nimmt nach 5 kJ Energieeintrag wieder leicht ab. Diese Verläufe sind charakteristisch für den Verlauf der Ultraschallmulgierung^[84], da sich das Gleichgewicht zwischen Tropfenbildung und Koagulation bei Miniemulsionen nur langsam einstellt^[84]. Der Tropfendurchmesser wird mit zunehmendem Energieeintrag geringer. Dieser Einfluss ist bei geringen Energien bis 5 kJ sehr groß und wird mit weiter zunehmender Energiemenge geringer und übt bei steigender Energie einen linearen Einfluss auf die Partikelgröße aus. Diese Beobachtung widerspricht der Hypothese über das sich langsam einstellende

Gleichgewicht, da der Trübungsverlauf vielmehr auf optische Effekte zurückzuführen ist. Die gemessenen Tropfendurchmesser sind Mittelwerte von Verteilungen, die zwar enger verteilt sind als die von Makroemulsionen, aber dennoch eine gewisse Breite aufweisen. Möglicherweise nimmt die Trübung ab, weil immer mehr kleinere Tropfen entstehen, die von der Sonde nicht mehr erfasst werden, da sich nur der Mittelwert der Tropfendurchmesserverteilung zu kleineren Größen verschiebt.^[107] Die DLS nimmt diese Veränderung fälschlicherweise als Änderung des Durchmessers an.

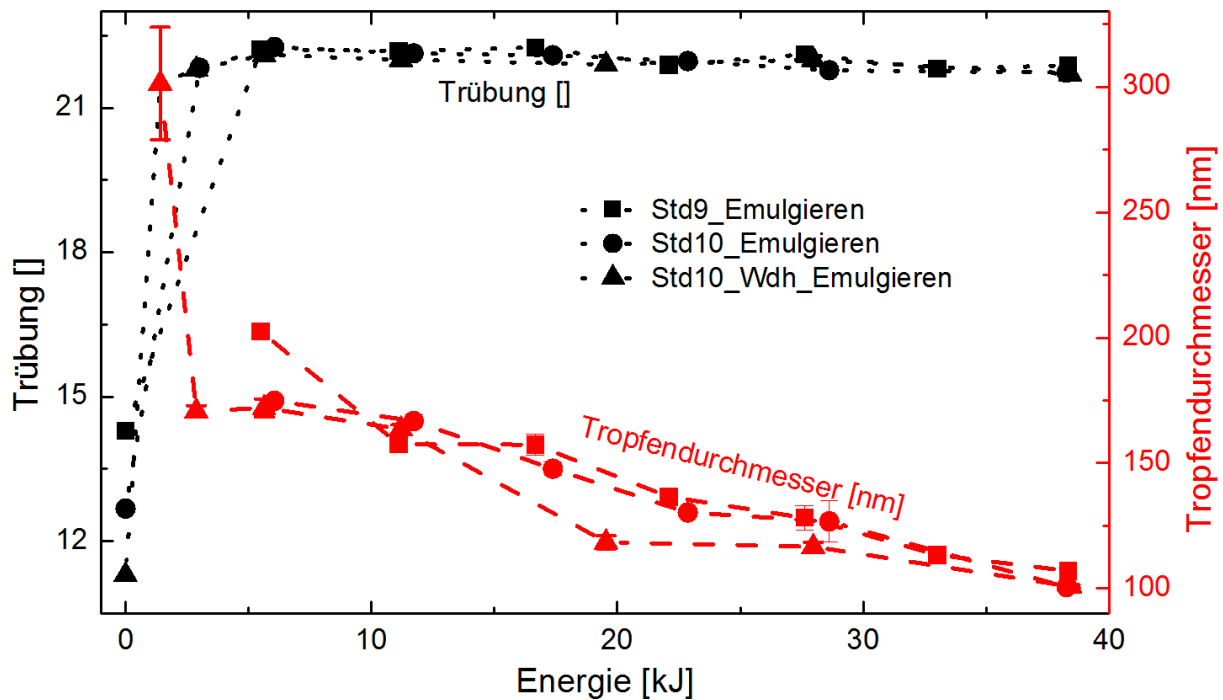


Abb. 5.55: Reproduzierbarkeit der Trübung und der Tropfengröße beim Emulgieren zur Erstellung einer Miniemulsion mittels Ultraschall.

Für weitere Untersuchungen wurden zusätzlich UV/VIS-Spektren während des Emulgierens aufgenommen, die in Abb. 5.56 abgebildet sind. Anhand der Trübungsspektren lässt sich erkennen, dass die Emulsion nach dem Behandeln mit Ultraschall deutlich stärker das Licht reflektiert und somit die Trübung insgesamt steigt.

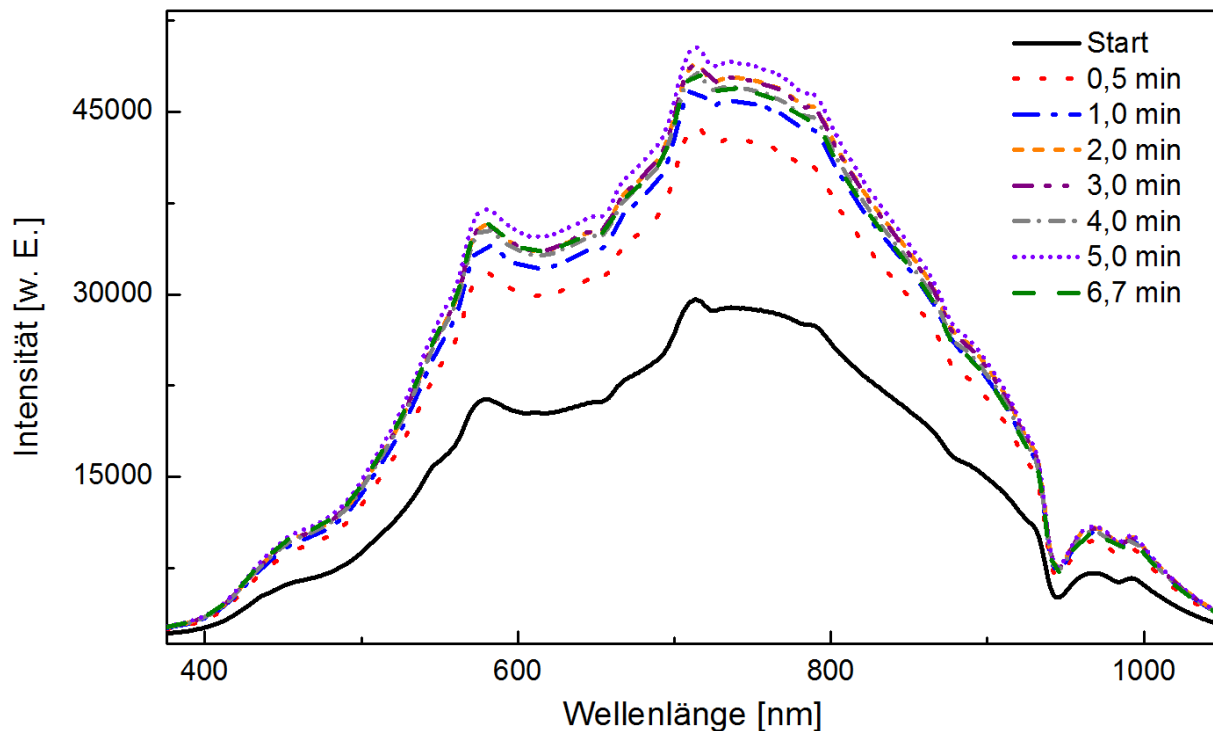


Abb. 5.56: UV/VIS-Spektren eines Emulgiervorgangs mittels Ultraschall zur Erstellung einer Miniemulsion.

Für eine genauere Untersuchung wurden die zeitlichen Verläufe für Wellenlängen in 100er-Schritten erstellt (Abb. 5.57). Die Intensitäten der einzelnen Wellenlängen unterscheiden sich stark voneinander beim Betrachten der absoluten Werte, zeigen aber sehr ähnliche zeitliche, normierte Verläufe. Die Empfindlichkeit der Intensität ist stark wellenlängenabhängig und zwischen 700 nm und 800 nm am höchsten (Abb. 5.56 und Abb. 5.57). Dabei steigt das Signal mit zunehmender Emulgierdauer zunächst an und strebt gegen einen konstanten Wert.

Im Gegensatz dazu zeigt der Trübungsverlauf einen zwar ähnlichen, jedoch etwas anderen Verlauf. Die Trübung steigt zunächst ebenfalls an, wobei die Steigung hier deutlich größer ist und das Maximum schneller erreicht wird. Nach dem Durchlaufen des Maximums sinkt das Signal stetig langsam ab. Ein ähnliches Verhalten wurde von Landfester^[84] bei Emulgiervorgängen mittels Ultraschall zur Erstellung von Miniemulsionen beobachtet. Daher wurde der Verlauf auch bei den UV/VIS-Messungen erwartet, der jedoch nicht deutlich erkennbar ist. Da die Messung empfindlich gegenüber Veränderungen der Position der Sonde und des Lichtwellenleiters reagiert, entstehen Abweichungen, die nach zwei Minuten erkennbar sind. Zusätzlich ist ein Trend durch die Signalschwankung aufgrund der Empfindlichkeit der UV-/VIS-Sonde nicht ersichtlich. Die Trübungssonde ist weniger empfindlich gegenüber Änderungen der Position oder des Lichtwellenleiters, was zu stabileren Signalen führt. Die Änderungen der Sondenposition entstehen durch das Herausnehmen der Sonden beim Emulgieren,

das erforderlich ist, um Schäden an den Sonden durch den hohen Energieeintrag durch Ultraschall zu vermeiden.

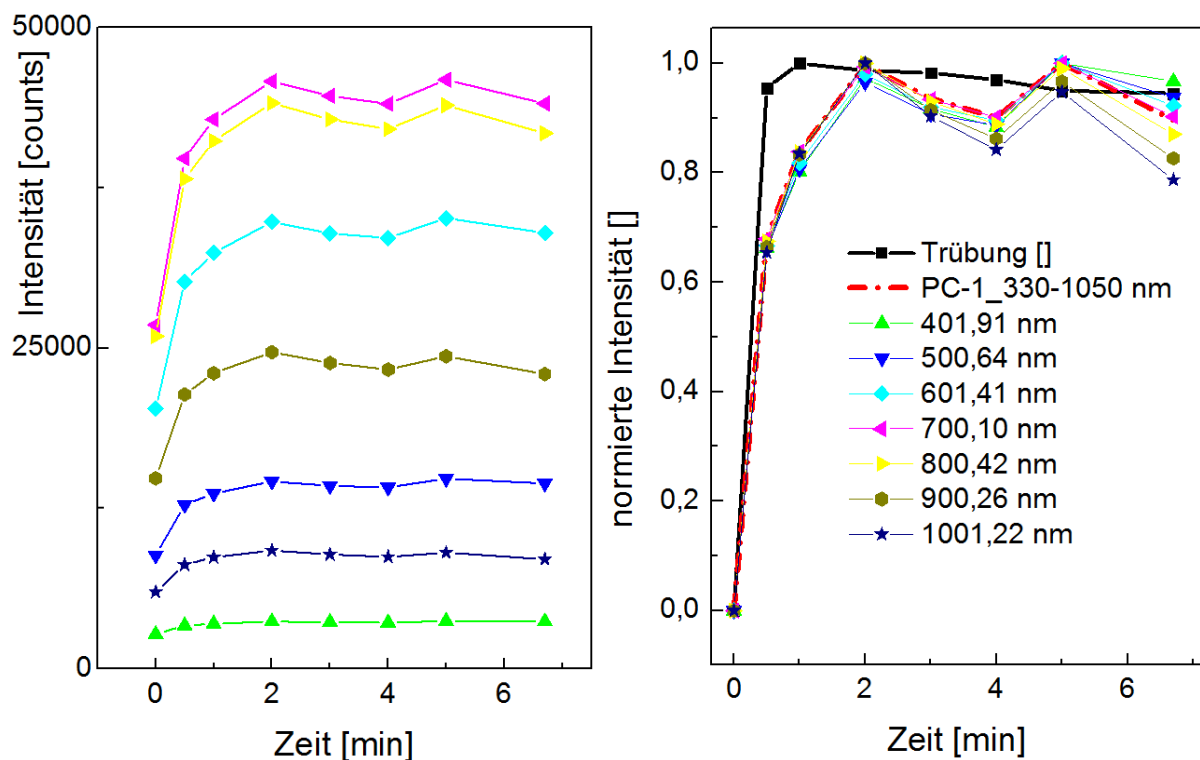


Abb. 5.57: Links: zeitliche Verläufe bei verschiedenen Wellenlänge in 100 nm Schritten in absoluten Intensitäten. Rechts: normierte zeitliche Verläufe bei verschiedenen Wellenlängen in 100 nm Schritten sowie normierter Trübungsverlauf und normierte Hauptkomponente PC 1. Die 0,1-Normierung bezieht sich jeweils auf das Minimum und Maximum.

Die Ergebnisse der multivariaten Auswertung der UV/VIS-Messungen beim Emulgieren ist in Abb. 5.58 gezeigt. Die Hauptkomponente PC1 beschreibt zu 99 %, und damit fast vollständig, die Spektren über den gesamten gemessenen Bereich und entspricht dem zeitlichen Verlauf der einzelnen Wellenlänge in Abb. 5.57. Die *scores* entsprechen hierbei den Spektren, die in den Hauptkomponenten zusammengefasst wurden. Das Spektrum der ersten Hauptkomponente entspricht fast dem ursprünglichen Spektrum (Abb. 5.56), was zu erwarten war, da diese Hauptkomponente die Daten zu 99 % erklärt.

Der nicht erklärte, restliche Teil des Spektrums enthält weitere Informationen und wird mit der Hauptkomponente PC2 erklärt. Das zugehörige Spektrum hat nicht das Aussehen eines Rauschens und kann daher noch weitere nützliche Informationen enthalten. Hier ist eine deutliche Steigung des Signals über die Zeit nach zwei Minuten und des Maximums von PC1 erkennbar. In diesem Bereich ändert sich laut DLS die Tropfengröße, was die Hauptkomponente PC2 möglicherweise hier beschreibt.

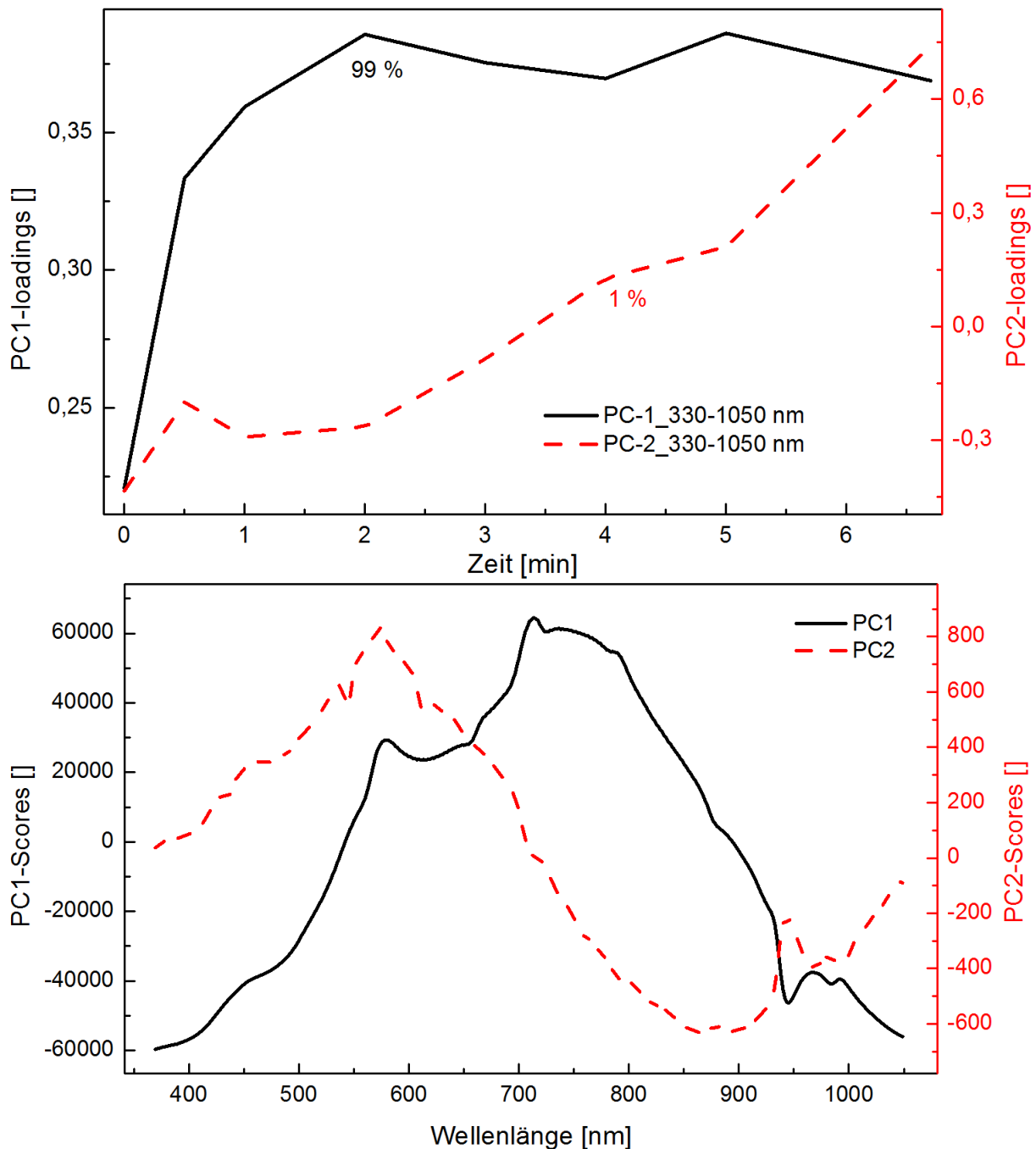


Abb. 5.58: Hauptkomponentenanalyse von UV/VIS-Spektren eines Emulgiervorgangs mittels Ultraschall zur Erstellung einer Miniemulsion.

Die Eintragung der Energie ist gut reproduzierbar, was Voraussetzung für reproduzierbare Miniemulsionspolymerisationen ist, besonders wenn Tropfennukleierung erwünscht ist. Die Tropfengröße vor dem Reaktionsstart zeigt nur geringe Abweichungen und damit gute Reproduzierbarkeit. Das Emulgieren mittels Ultraschall lässt sich mittels Trübungsmessungen untersuchen und zeigt auch hier gute Reproduzierbarkeit. Bei der Verwendung von UV/VIS-Spektren lässt sich in guter Näherung die univariate Auswertung anwenden, um ähnliche Ergebnisse zur Trübung zu erhalten. Die multivariate Auswertung liefert Ergebnisse, die weitere

Änderungen während des Emulgierens aufzeigen, die möglicherweise auf Tropfengrößenänderungen zurückzuführen sind.

5.13.4 Einfluss auf die Partikelgröße

Der Einfluss der Emulgator- und Initiatorkonzentration sowie des Energieeintrags beim Emulgieren auf die am Ende der Polymerisation erhaltene Partikelgröße wurde untersucht. Das Ergebnis der statistischen Auswertung ist in Abb. 5.59 grafisch und in Gl. (5.23) als Formel dargestellt. Der Anteil an Emulgator übt einen großen Einfluss auf den Durchmesser aus, während der Energieeintrag beim Emulgieren mittels Ultraschall nur geringe Auswirkungen hat. Der Einfluss des Emulgators ist hierbei ca. fünf Mal größer. Bei höherem SDS-Gehalt entstehen kleinere Partikel, da mehr Mizellen zur Verfügung stehen, die tendenziell zu Partikel werden können. Zusätzlich dazu wird die Wahrscheinlichkeit für Koagulation durch mehr Emulgatormoleküle verringert, da diese zur Stabilisierung von Partikel beitragen. Durch höhere Energieeinträge werden kleinere Monomertropfen erhalten, wobei der Einfluss mit steigender Energie abnimmt.

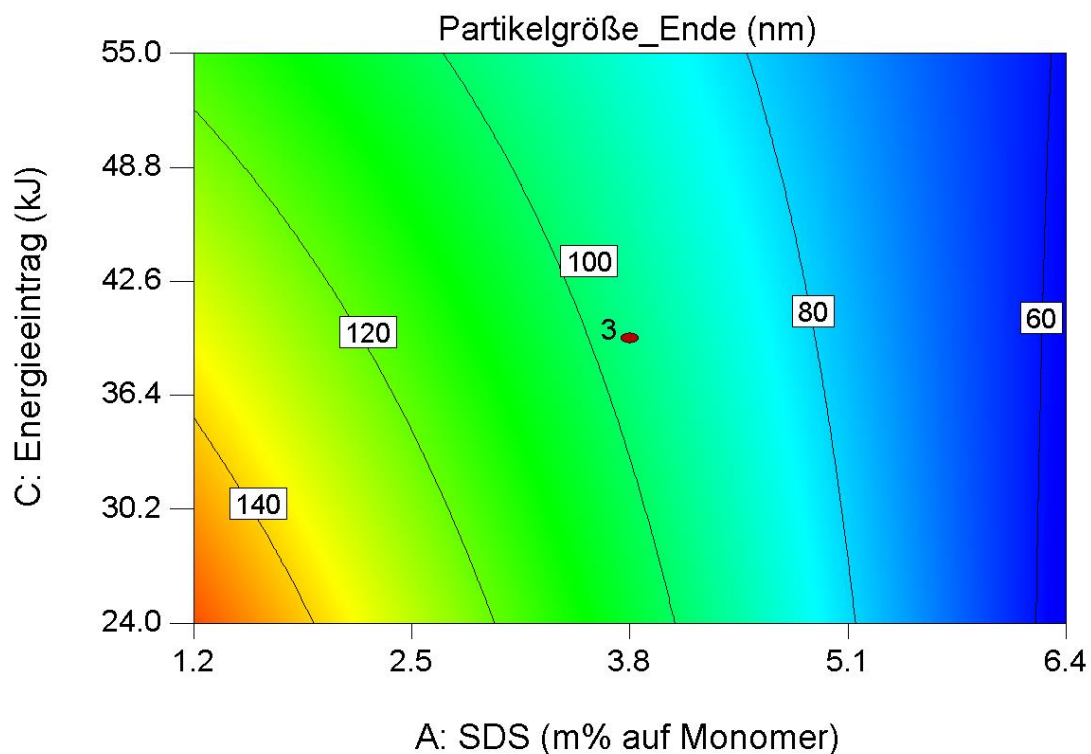


Abb. 5.59: Einfluss der Emulgatorkonzentration und der eingetragenen Energie beim Emulgieren mittels Ultraschall auf die erhaltene Partikelgröße. Die Initiatorkonzentration ist nicht signifikant.

$$\text{Partikelgröße} = +96.36 - 38.47 \cdot A - 8.64 \cdot C + 9.81 \cdot AC \quad (5.23)$$

$$\text{Partikelgröße} = +211.14 - 24.41 \cdot \text{SDS} - 1.48 \cdot \text{Energie} + 0.24 \cdot \text{SDS} \cdot \text{Energie}$$

Bei geringem Emulgatoranteil ist der Energieeinfluss relativ groß und nimmt mit steigender SDS-Konzentration ab, bis der Energieeintrag bei hoher Emulgatorkonzentration keinen Einfluss mehr ausübt. Dieses Phänomen ist mittels der Wechselwirkung zwischen Energieeintrag und Emulgator zu erklären, deren Einfluss etwas größer ist als der der Energie selbst, wie in Gl. (5.23) erkennbar ist. Diese Wechselwirkung ist auch der Grund für die Krümmung im Konturplot und ist in Abb. 5.60 deutlich dargestellt.

Bei der niedrigen SDS-Konzentration dieses Versuchsplans liegen keine Mizellen vor, da hierbei eine Konzentration deutlich unter der CMC gewählt wurde. Außerdem beanspruchen Miniemulsionen mehr Emulgatormoleküle für die Stabilisierung aufgrund der höheren Oberfläche der kleineren Monomertropfen. Daher ist nicht mit mizellaren Nukleierung zu rechnen. Bei den Versuchen mit niedriger SDS-Konzentration kann daher nur Tropfennukleierung oder homogene Nukleierung stattfinden.

Die Tropfennukleierung ist hier die wahrscheinlichere Nukleierungsart, da hierfür optimale Bedingungen geschaffen wurden. Das Arbeiten unter CMC schließt die heterogene Partikelbildung aus. Durch die kleineren Tropfen, die zusätzlich durch das Hydrophob stabilisiert werden, wird die Tropfennukleierung am wahrscheinlichsten. Kleinere Monomertropfen führen bei Tropfennukleierung zu kleineren Partikeln, was die Annahme der Nukleierung der Tropfen bestätigt.

Hohe Emulgatorkonzentrationen deutlich über der CMC führen auch beim Einsatz einer Miniemulsion zur mizellarer Nukleierung, sofern genügend freie Emulgatormoleküle in der wässrigen Phase vorliegen. Dies wurde mittels Berechnung in Kapitel 5.13.1 bestätigt. Bei hohen SDS-Konzentrationen übt der Energieeintrag und damit auch kleinere Tropfen keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße aus. Durch kleinere Tropfen wird der Stofftransport aus den Monomertropfen durch die Wasserphase in die Mizellen bzw. Partikel beschleunigt, da die Tropfenoberfläche vergrößert wird. Dieser Effekt übt ab einer bestimmten Tropfengröße einen Einfluss mehr aus.

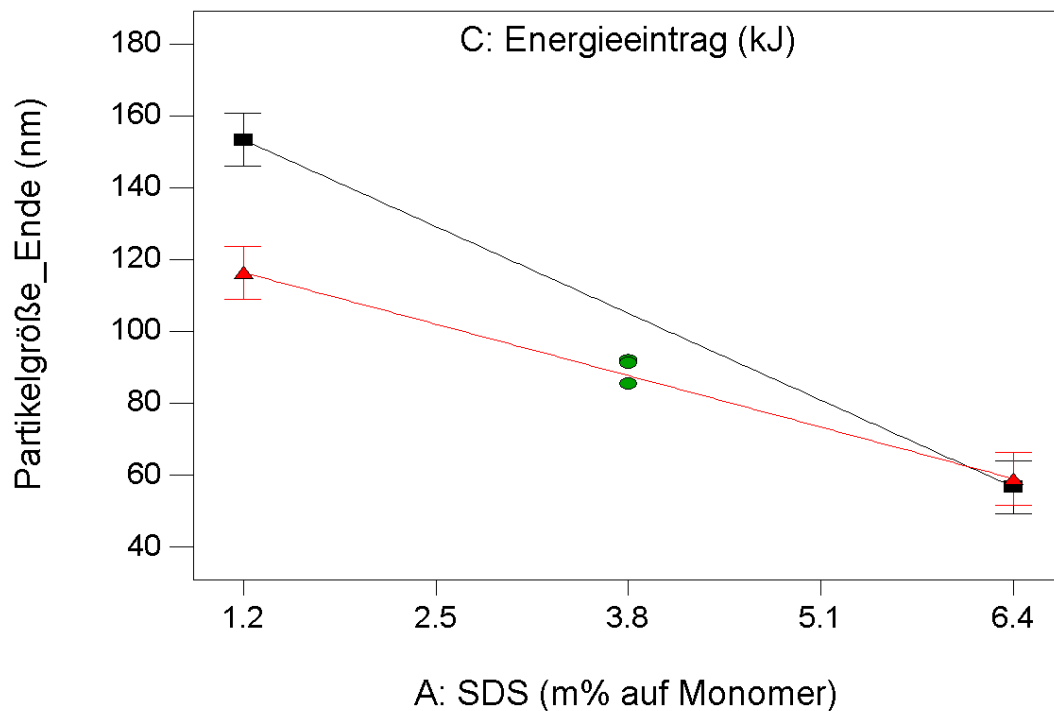


Abb. 5.60: Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die erhaltene Partikelgröße bei niedrigen (■ 24 kJ) und hohen (▲ 55 kJ) Energieeinträgen. Höherer Emulgatorgehalt führt zu kleineren Partikeln aufgrund der höheren Anzahl an Mizellen.

Der Initiatorgehalt übt keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße aus und ist daher nicht im Modell als Einflussgröße enthalten. Es ist bekannt^{[108][57]}, dass der Initiatorgehalt bei Miniemulsionspolymerisationen keinen Einfluss auf die Partikelgröße am Ende der Polymerisation ausübt. Die Partikelgröße sollte bei Tropfennukleierung nur von der Tropfengröße der Emulsion abhängen, wenn von einer 1:1-Kopie ausgegangen wird. In Tab. 5.8 sind die Standardabweichungen der Partikelgröße für jeweils zwei verschiedene Initiatorlevels dargestellt. Der Einfluss des Initiatorgehalts ist hierbei nicht signifikant, da die Abweichungen mit maximal 5.3 nm klein sind. Im Vergleich dazu beträgt die Standardabweichung der Reproduktionsversuche 3.0 nm.

Tab. 5.8: Vergleich der Partikeldurchmesser mittels DLS sowie deren Standardabweichung (1σ) für jeweils zwei unterschiedliche Initiatorlevels bei gleicher Rezeptur. Die Initiatorkonzentration übt keinen signifikanten Einfluss aus.

Std	Initiator-level	d_Partikel [nm]	Standardabweichung
1	-	150.50	5.30
2	-	60.15	0.91
3	+	161.10	5.30
4	+	58.33	0.91
5	-	121.90	3.00
6	-	62.91	1.33
7	+	115.90	3.00
8	+	60.25	1.33
9	o	92.15	2.98
10	o	91.29	2.98
11	o	85.44	2.98

Entgegen der Erkenntnisse aus Kapitel 5.7.1 hängt die Partikelgröße bei Reaktionen weit über der CMC nicht von der Initiatormenge ab. Mögliche Ursache ist ein signifikanter Anteil an Tropfennukleierung, die unabhängig von der APS-Konzentration ist.

Zeitliche Änderungen der Partikel- bzw. Monomertropfengröße

Die zeitliche Entwicklung der Partikel- bzw. Monomertropfengröße für verschiedene Emulgatorkonzentrationen ist in Abb. 5.61 dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass es zwischen der Emulgatorkonzentration und der eingetragenen Energie eine Wechselwirkung gibt, da der Energieeintrag nur bei Reaktionen unter der CMC sichtbar ist. Die zeitlichen Verläufe ähneln denen der Trübungsmessungen, da die Trübung maßgeblich durch die Monomertropfen bzw. Partikel bestimmt wird. Zum Zeitpunkt Null werden nur die Monomertropfen betrachtet, da noch keine Polymerisation stattfand. Die Durchmesser sind zu diesem Zeitpunkt jeweils am größten und werden während der Reaktion zunächst geringer und nehmen ab ca. 15 min wieder leicht zu. Der Einfluss der Emulgatorkonzentration spiegelt sich auch in der zeitlichen Entwicklung der Partikelgröße wieder. Ein höherer Emulgatorgehalt führt auch hier zu kleineren Partikeln, da mehr Mizellen vorliegen.

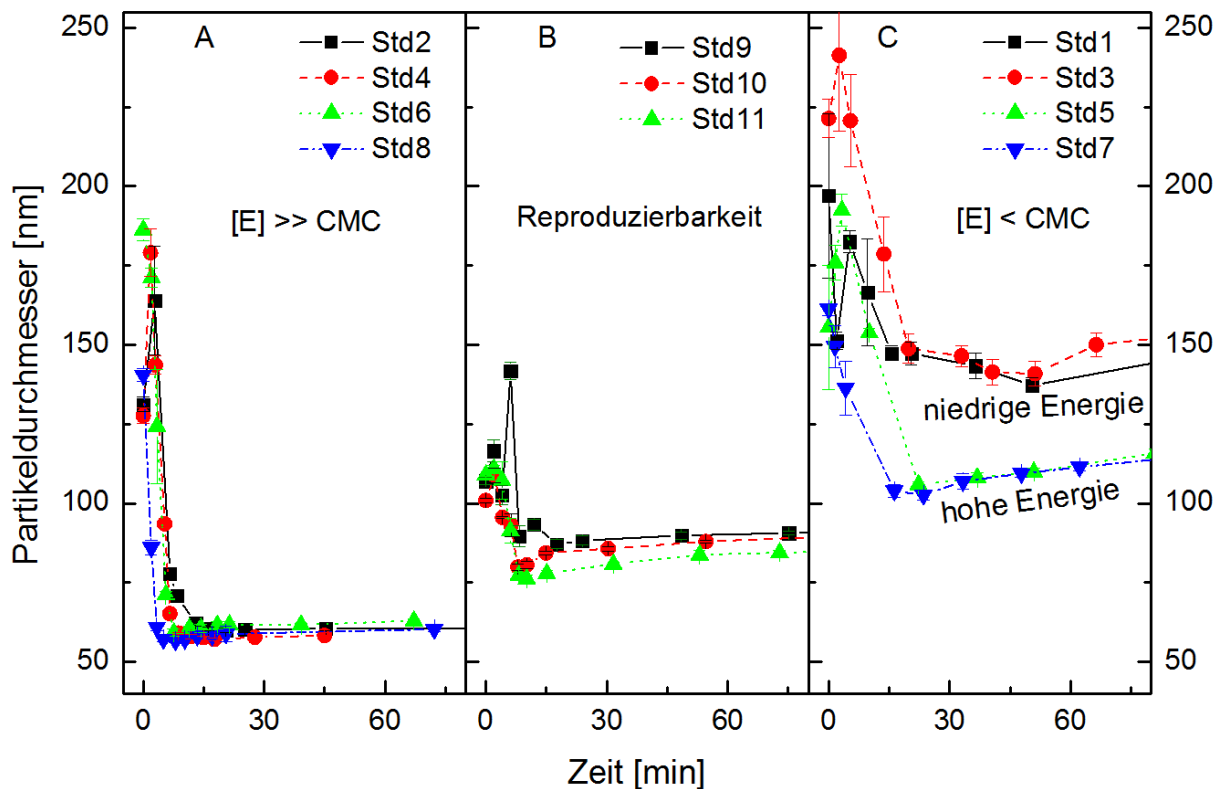


Abb. 5.61: Einfluss der Emulgator- und Initiatorkonzentration und der eingetragenen Energie auf den Partikel- bzw. Tropfendurchmesser während der Reaktion. A) hohe Emulgatorkonzentration (4.7-fache CMC), B) mittlere Emulgatorkonzentration (2.7-fache CMC), C) niedrige Emulgatorkonzentration (0.8-fache CMC).

Für die Beschreibung der Einflüsse auf die Partikelgröße am Ende der Polymerisation konnte ein signifikantes Modell erstellt werden. Die Aussagen des Modells konnten durch die zeitlichen Verläufe der Tropfen- bzw. Latexpartikel, die mittels DLS bestimmt wurden, sowie deren Standardabweichungen bestätigt werden. Das erhaltene Modell beschreibt sowohl Reaktionen mit mizellaren, als auch Polymerisationen mit Tropfennukleierung und ist somit unabhängig von der Art der Nukleierung.

5.13.5 Einfluss auf das Verhältnis zwischen Tropfen- und Latexpartikel

Eine weitere Beurteilungsmethode für die Art der Nukleierung ist die Betrachtung des Verhältnisses zwischen dem Tropfen- und dem Partikeldurchmesser. Bei der Tropfennukleierung werden die Tropfen während der Polymerisation in Latexpartikel umgewandelt. Je höher der Anteil an Tropfennukleierung, desto stärker sollte sich das Verhältnis von Tropfen- und Partikelgröße dem Wert Eins nähern.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung des Versuchsplans für die Betrachtung der Verhältnisse sind in Abb. 5.62 grafisch sowie durch die Formel in Gl. (5.24) dargestellt. Das Verhältnis der Partikel- zu Tropfendurchmesser wird nur durch die Emulgatorkonzentration

beeinflusst, was zu erwarten war, da die Art der Nukleierung nur durch den Emulgatorgehalt bestimmt wird, weil hierdurch festgelegt wird, ob Mizellen vorhanden sind.

Bei hohem SDS-Gehalt sinkt das Verhältnis auf 0.5, was eine große Abweichung für signifikante Tropfennukleierung darstellt. Es liegen sehr wahrscheinlich Mizellen vor, da die Emulgatorkonzentration sehr weit oberhalb der CMC liegt. Radikale in der wässrigen Phase treten dann bevorzugt in die Mizellen ein aufgrund ihres kleineren Durchmessers von 5 nm im Vergleich zu dem der Monomertropfen (100-200 nm). Die mizellare Nukleierung ist unter diesen Bedingungen sehr viel wahrscheinlicher als Tropfennukleierung, was das Verhältnis von 0.5 erklärt.

Geringere Emulgatorkonzentrationen führen zu den Verhältnissen, die sich dem Wert Eins nähern, was ein Hinweis für die Tropfennukleierung als dominierende Nukleierungsart ist. Die geringste Emulgatorkonzentration liegt deutlich unter der CMC. Demnach sind keine Mizellen mehr vorhanden und durch die kleine Monomertropfengröße ist der Eintritt der Radikale in die Tropfen wahrscheinlich. Die mittlere Emulgatorkonzentration liegt zwar über der CMC, wobei hier jedoch die Adsorption der Emulgatormoleküle an den Monomertropfen nicht berücksichtigt wurde. Unter Berücksichtigung dieser Adsorption verringert sich die effektive Konzentration von SDS-Molekülen in der Wasserphase, die mittels Berechnungen abgeschätzt werden kann. Demnach liegen zu Beginn der Reaktion keine Mizellen vor (siehe. Tab. 5.7) und Tropfennukleierung wurde hier erwartet, was durch das Verhältnis nahe Eins wahrscheinlich wird. Dennoch ist es möglich, dass sich das Verhältnis hier nur zufällig dem Wert Eins nähert, da die Partikelgröße durch die Reduktion der SDS-Konzentration ebenfalls beeinflusst wird.

Das erhaltene Modell ist zwar signifikant, enthält aber eine *Curvature*, was bedeutet, dass Voraussagen zwischen den beiden Levels nicht verlässlich sind. Die *Center Points* werden durch das Modell nicht gut erfasst und liegen außerhalb der erhaltenen Geraden. Aufgrund der Signifikanz des Modells sind dennoch Aussagen über die Einflüsse möglich.

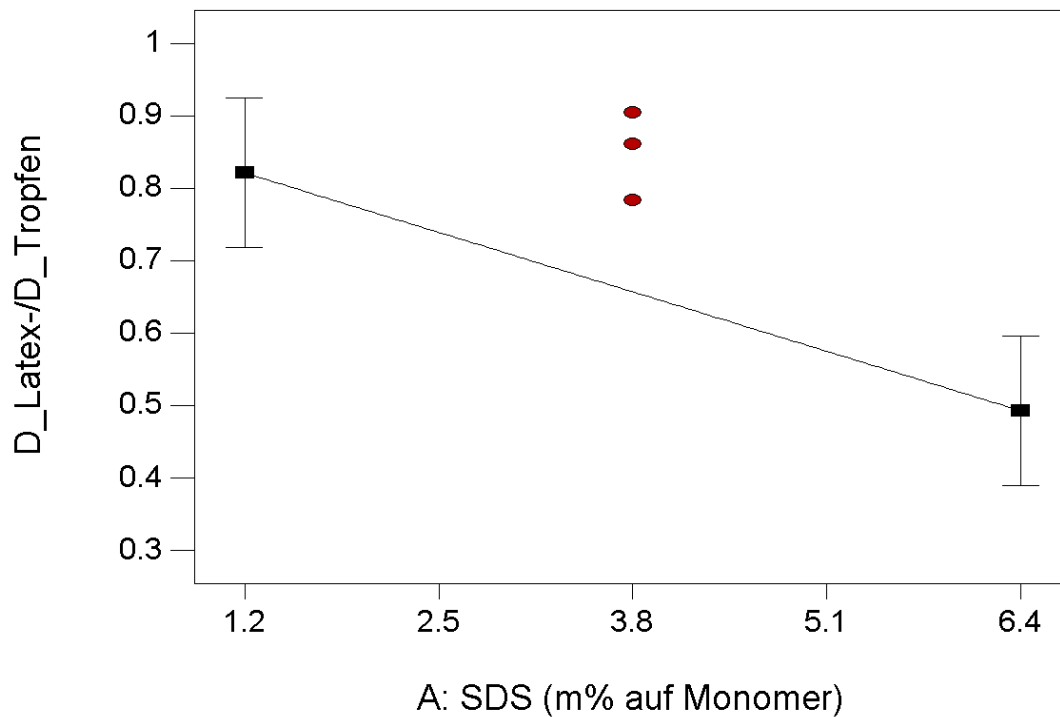


Abb. 5.62: Einfluss der Emulgatorkonzentration auf das Verhältnis der Monomertropfengröße vor der Reaktion und Partikeldurchmesser am Ende der Polymerisation.

$$\frac{D_{\text{Latex}}}{D_{\text{Tropfen}}} = +0.66 - 0.16 \cdot A$$

(5.24)

$$\frac{D_{\text{Latex}}}{D_{\text{Tropfen}}} = +0.900 - 0.063 \cdot \text{SDS}$$

Das Verhältnis zwischen Partikel- und Tropfendurchmesser deutet auf das Gelingen der Bevorzugung der Nukleierungsart durch Einstellen der Rezeptur und Parameter hin. Da das Verhältnis nur von dem Emulgatorgehalt abhängt, kann die Art der Nukleierung durch diesen gesteuert werden.

5.13.6 Einfluss auf den Zeitpunkt des Wärmemaximums

Die Einflüsse der gewählten Faktoren auf den Zeitpunkt des Wärmemaximums wurden untersucht, da dieser proportional zur Polymerisationsgeschwindigkeit ist. Früheres Auftreten des Maximums bedeutet eine schnellere Reaktion.

Für die statistische Auswertung konnte ein signifikantes Modell erstellt werden, welches in Abb. 5.63 grafisch und in Gl. (5.25) als Formel gezeigt ist. Die drei Haupteinflussfaktoren SDS- und APS-Konzentration sowie der Energieeintrag üben einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, wobei die Einflüsse dabei unabhängig voneinander sind,

d. h. es gibt keine Wechselwirkungen der Faktoren. Den größten Einfluss übt die Emulgatorkonzentration aus, gefolgt von dem Initiatorgehalt und dem Energieeintrag.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt bei höheren Emulgatorgehalt sowohl bei Reaktionen über und unter der CMC. Bei Reaktionen mit mizellarer Nukleierung kommt es zur höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei einem höheren Anteil an Emulgator, da mehr Partikel gebildet werden und somit mehr Reaktionsorte vorliegen. Reaktionen mit erwarteter Tropfen-nukleierung werden ebenfalls beschleunigt, da durch den höheren Emulgatorgehalt kleinere Tropfen gebildet werden. Eine Erhöhung des Anteils an Initiator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass diese proportional zur Radikalbildung ist und mehr Radikale gebildet werden. Der Energieeintrag übt einen negativen Einfluss auf den Zeitpunkt des Maximums aus, sodass eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherem Energieeintrag auftritt. Die eingetragene Energie beeinflusst die Monomertropfenbildung, da durch einen höheren Energieeintrag kleinere Tropfen gebildet werden. Kleinere Tropfen führen zu einer schnelleren Polymerisation, da die Diffusionswege kürzer werden und der Stofftransport beschleunigt wird. Der Radikaleinfang bei Reaktionen unter der effektiven CMC wird durch Verkleinerung der Tropfengröße beschleunigt, da die Tropfenoberfläche erhöht wird und Radikaleintritte wahrscheinlicher werden.

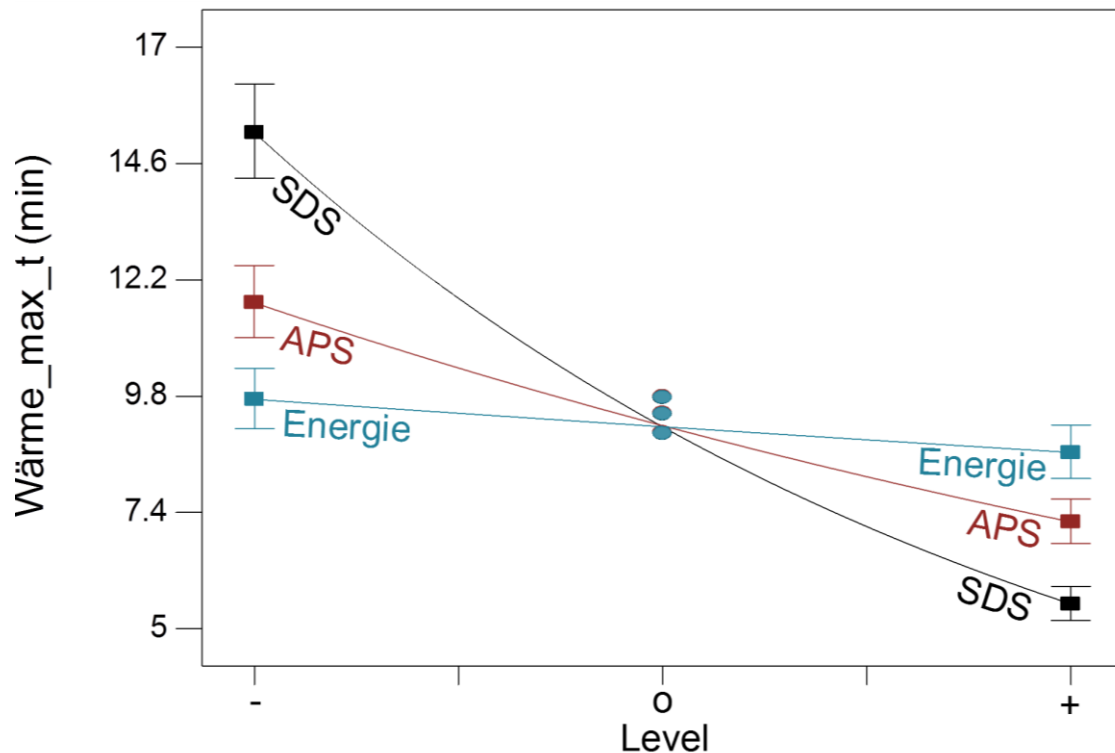


Abb. 5.63: Einfluss der Levels von SDS- und APS sowie Energieeintrag auf den Zeitpunkt des Wärmemaximums.

$$\ln(\text{Wärme_max_t}) = +2.21 - 0.51 \cdot A - 0.24 \cdot B - 0.060 \cdot C$$

(5.25)

$$\ln(\text{Wärme_max_t}) = +3.84 - 0.20 \cdot \text{SDS} - 0.49 \cdot \text{APS} - 0.004 \cdot \text{Energie}$$

5.13.7 Trübungsmessungen der Miniemulsionspolymerisation und JUMBO-Effekt

Trübungsverläufe von Miniemulsionspolymerisationen mit hohem Emulgatorgehalt zeigen Ähnlichkeiten zu Makro-Emulsionspolymerisationen wie in Abb. 5.65 gezeigt (siehe auch Kapitel 5.12). Der Abfall während des Nukleierungsintervalls ist langsamer als erwartet und auf den optischen Effekt JUMBO-Effekt zurückzuführen. Dieser Effekt überlagert den erwarteten Verlauf, was die Auswertung hinsichtlich der relativen Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Reaktion erschwert. Der JUMBO-Effekt verlangsamt zunächst den Trübungsabfall nach der Initiierung, da dieser eine Signalerhöhung ausübt. Nach Abklingen des Effekts sinkt die Trübung schnell auf den erwarteten Wert, sodass der Eindruck entsteht, dass die Reaktion schneller verläuft, obwohl genau das Gegenteil der Fall ist (Abb. 5.64).

Der Einsatz von mehr Initiator führt zu schnellerer Polymerisation, was in der Trübung gegenteilig erscheint, da der starke Signalabfall nach dem anfangs langsamen Abfall viel früher auftritt. Bei Einsatz von geringerem Initiatorgehalt tritt der JUMBO-Effekt nicht so stark auf

wie bei Reaktionen mit hohem. Grund hierfür ist die geringere Bildung von Präpartikel pro Zeit, da weniger Radikale vorliegen. Daher entstehen weniger zusätzliche Streuzentren, die für den JUMBO-Effekt verantwortlich sind.

Bei Miniemulsionen, die unter mehr Energieeintrag entstanden sind, sinkt die Trübung ebenfalls in dem zweiten Abfall früher ab, was auch hier auf stärkeren JUMBO-Effekt hinweist. Durch höheren Energieeintrag werden mehr und kleinere Tropfen gebildet, was zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Außerdem können die Tropfen als zusätzliche Streuzentren fungieren und so den Effekt weiter verstärken.

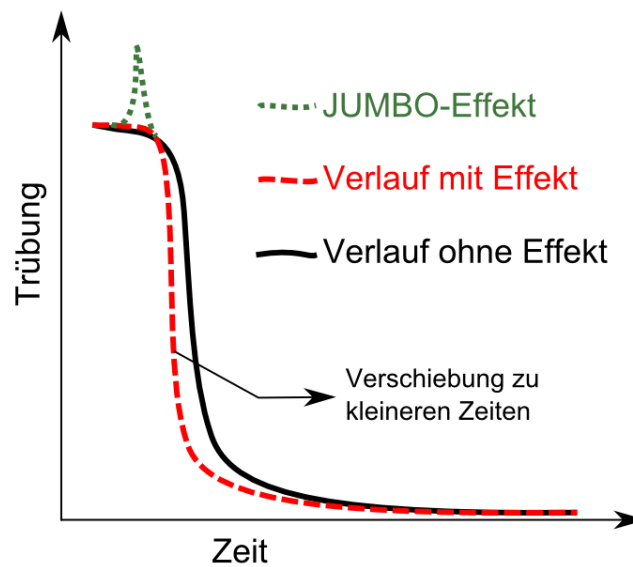


Abb. 5.64: Schematische Darstellung des Einflusses des JUMBO-Effekts auf den Trübungsverlauf. Der Effekt kann höhere Reaktionsgeschwindigkeit vortäuschen.

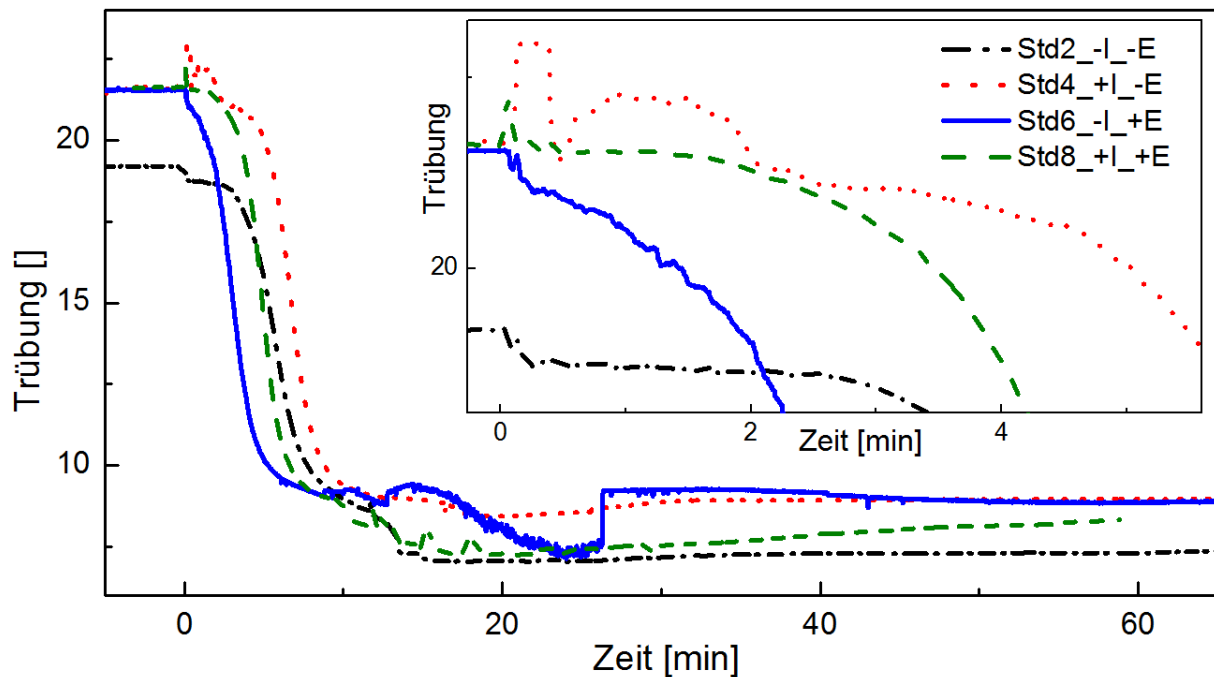


Abb. 5.65: Zeitliche Trübungsverläufe bei Miniemulsionspolymerisationen mit hohem Emulgatorgehalt. Hierbei stehen -I für niedrigen und +I für hohen Initiatorgehalt sowie analog dazu +E und -E für den Energieeintrag.

Die Polymerisationen mit geringem Emulgatorgehalt zeigen stärkeres Rauschen des Trübungssignals, was auf Belagbildung zurückzuführen ist (Abb. 5.66 und Abb. 5.67). Für Tropfennukleierung sind Emulgatorkonzentrationen unterhalb der CMC erforderlich, was jedoch zu weniger stabilen Partikelsuspensionen führt. Die Auswertung dieser Trübungsverläufe gestaltet sich daher schwierig. Die Trübungsverläufe der *Center Points* und damit mittlerer Emulgatorkonzentrationen zeigen insgesamt betrachtet gute Reproduzierbarkeit, wobei es Unterschiede in den ersten fünf Minuten gibt. Der JUMBO-Effekt tritt bei allen drei Reaktionen auf, äußert sich aber in unterschiedlichen Formen. Bei Std9 kommt es zum kurzen starken Abfall, gefolgt von einer kurzen Steigung, was auf Überlagerungen von Signalen hindeutet. Std10 zeigt drei kurze Anstiege in Form von drei Peaks. Bei der Polymerisation Std11 tritt ein Minimum auf, ähnlich wie bei Std9, jedoch zu einem späteren Zeitpunkt. Der JUMBO-Effekt ist gut detektierbar und unterscheidet sich durch verschiedene Formen des Auftretens. Möglicherweise ändert sich die Form des Auftretens des Effekts bereits bei geringsten Änderungen der Durchführung oder Rezeptur.

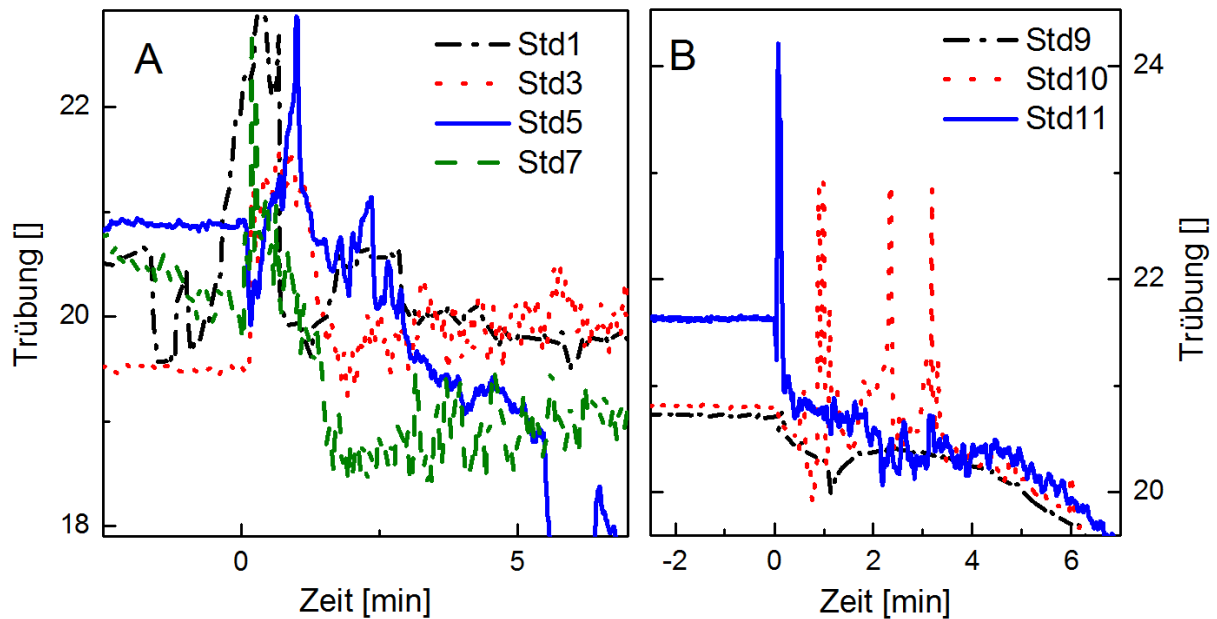


Abb. 5.66: Zeitliche Trübungsverläufe bei Miniemulsionspolymerisationen mit A) niedrigem Emulgatorgehalt sowie B) mit mittlerer Emulgatorkonzentration (*Center Points*).

Der Vergleich der Trübungsverläufe geordnet nach niedriger, hoher und mittlerer Emulgatorkonzentration zeigt, dass die Trübungswerte vor dem Initiieren, bis auf wenige Ausnahmen, gleich sind. Für höheren Emulgatorgehalt werden niedrigere Trübungswerte am Ende der Reaktion und somit kleinere Partikel erhalten.

Bei Polymerisationen unter der CMC sind die Unterschiede zwischen Anfangs- und Endtrübung viel geringer, besonders bei hohem Initiatorgehalt (Std3 und Std7). Daher ist bei diesen Reaktionen die Tropfennukleierung am wahrscheinlichsten. Jedoch zeigt die statistische Auswertung der Verhältnisse zwischen Partikel- und Tropfendurchmesser (Kapitel 5.13.5) keinen Einfluss vom Initiator, wobei die Bestimmung der Tropfendurchmesser mittels DLS keine verlässlichen absoluten Werte liefert.

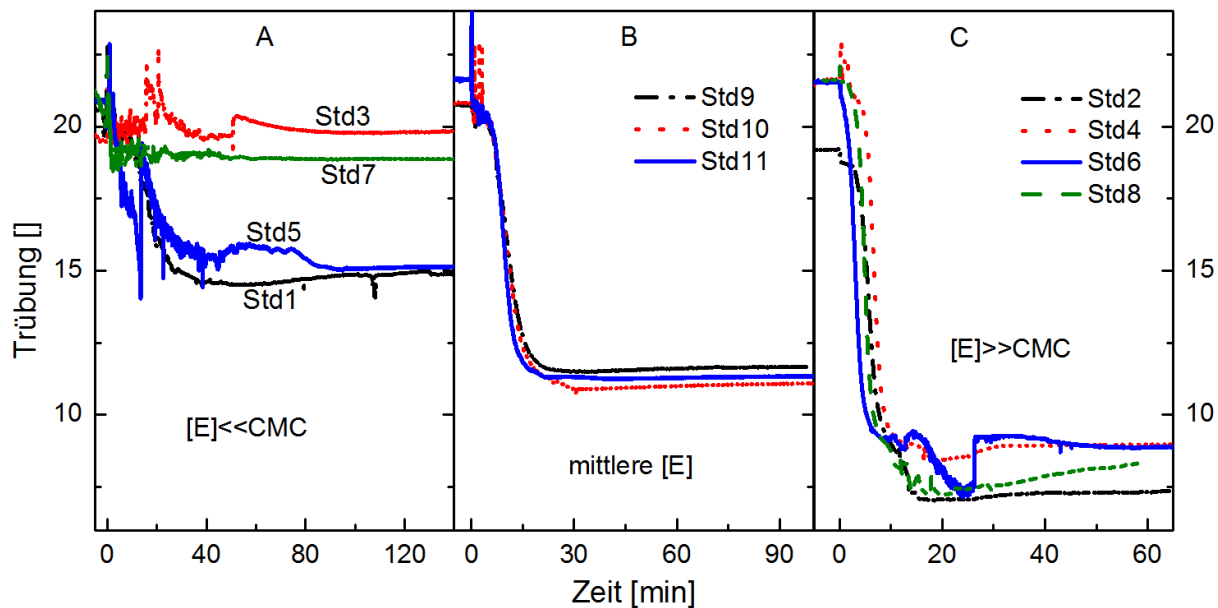


Abb. 5.67: Alle Trübungsverläufe des Versuchsplans geordnet nach A) niedriger Emulgatorkonzentration, B) mittlerer Emulgatorkonzentration und C) hoher Emulgatorkonzentration.

Der JUMBO-Effekt tritt verstärkt bei Reaktionen mit hohem Energieeintrag und viel Initiator auf und ist bei Reaktionen mit wenig Emulgator aufgrund des starken Rauschens nicht erkennbar. Der Effekt kann sich durch verschiedene Formen des Trübungssignals äußern.

Die Trübungsverläufe weisen darauf hin, dass Tropfennukleierung bei den Polymerisationen mit wenig Emulgator stattfand. Im optimalen Fall für die Tropfennukleierung wird so viel Emulgator eingesetzt, dass die effektive CMC in wässriger Phase unterschritten ist, wobei die Adsorption an den Monomertropfen berücksichtigt werden muss.

5.13.8 Vergleich von Emulsionscopolymerisationen ausgehend einer Makro- und Miniemulsion mit mizellarer Nukleierung

Für Emulsionspolymerisationen wird eine Emulsion benötigt, die auf unterschiedliche Weise erstellt werden kann und sich in Eigenschaften wie Stabilität, Tropfengröße sowie Verteilung unterscheidet. Der Vergleich von Emulsionspolymerisationen unter Verwendung von Makro- und Miniemulsionen gleicher Rezeptur ist im Folgenden beschrieben. Die Emulgatorkonzentration wurde hierbei so gewählt, dass die mizellare Nukleierung die vorherrschende Nukleierungsart ist. In Abb. 5.68 ist die zeitliche Entwicklung der Durchmesser der Monomertropfen bzw. Latexpartikel während der Reaktion dargestellt. Dabei werden bei Polymerisation mit Makroemulsionen nur die Partikel detektiert, da die Tropfen zu breit verteilt und zu instabil sind. Verlässliche Daten können hierbei erst nach einiger Reaktionszeit erhalten werden, sobald die Partikel groß genug bzw. stabil genug sind. Die Partikelgröße steigt zunächst wäh-

rend des Nukleierungs- und Wachstumsintervalls und nähert sich einem Wert an. Eine abschließende Abnahme ist auf die Volumenkontraktion zurückzuführen.

Bei Reaktionen ausgehend von Miniemulsionen sind sowohl Monomertropfen, als auch Partikel messbar. Daher wurden im Vergleich zur Makroemulsion von Beginn an Werte erhalten. Die Durchmesser der Tropfen sind hierbei doppelt so groß wie die am Ende der Polymerisation erhaltenen Latices.

Bei der Verwendung von Miniemulsionen werden größere Partikel erhalten. Da hierbei die Monomertropfen sehr viel kleiner sind, werden mehr Emulgatormoleküle auf der Tropfenoberfläche adsorbiert, die nicht mehr für Mizellenbildung zur Verfügung stehen. Die effektive Konzentration der Emulgatormoleküle in wässriger Phase ist somit bei Miniemulsionen geringer als bei Makroemulsionen trotz gleicher eingesetzter Menge an Emulgator.

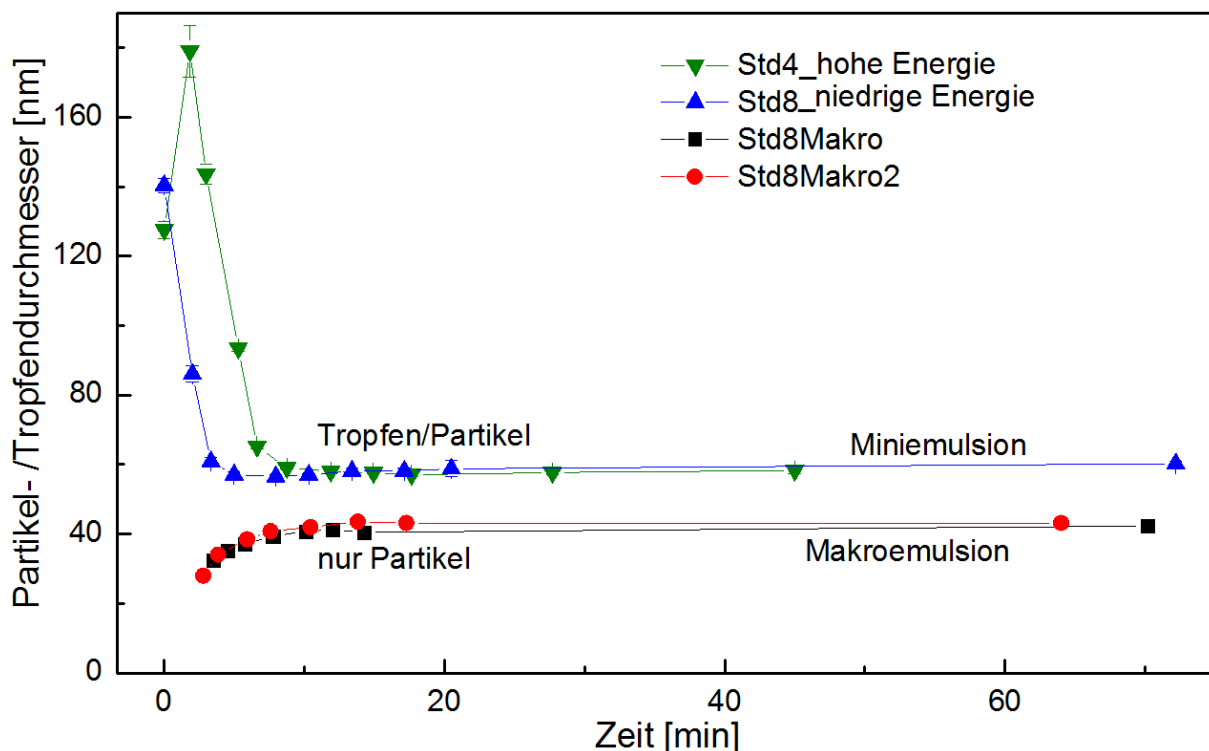


Abb. 5.68: Vergleich der mittels DLS ermittelter Partikeldurchmesser ausgehend von Mini- und Makroemulsionen mit mizellarer Nukleierung aufgrund der hohen Emulgatorkonzentration.

Die entsprechenden Trübungsverläufe für die Makro- und Miniemulsionen sind in Abb. 5.69 dargestellt. Die Werte der Trübungen von Miniemulsionen sind erwartungsgemäß viel höher als die der Makroemulsionen, da viel kleinere Tropfen erzeugt werden, die das Licht stärker streuen als größere der Makroemulsion. Die Polymerisationen mit Miniemulsionen zeigen ähnliche Verläufe, wie die Emulsionen, die mittels UltraTurrax erzeugt wurden (siehe Kapitel 5.5). Auch hierbei sind typische, scheinbare Verzögerungen der Reaktionsgeschwindigkeit

zu sehen, da zunächst ein kleinerer Signalabfall auftritt, gefolgt von einem größeren. Da zunächst die Nukleierung auftritt und die Geschwindigkeit hier schnell ansteigt, widerspricht der Trübungsverlauf der Erwartung. Grund hierfür ist möglicherweise auch hier das Auftreten des so genannten JUMBO-Effekts als optischen Effekt.

Die Reaktion mit Makroemulsion verläuft den Erwartungen entsprechend. Durch den Einsatz eines Hydrophobes tritt kein Minimum auf und der erhaltene Verlauf entspricht dem eines exponentiellen Zerfalls. Hierbei tritt nach dem Initiieren zunächst ein schneller Abfall des Signals auf und der JUMBO-Effekt ist hier nicht zu sehen.

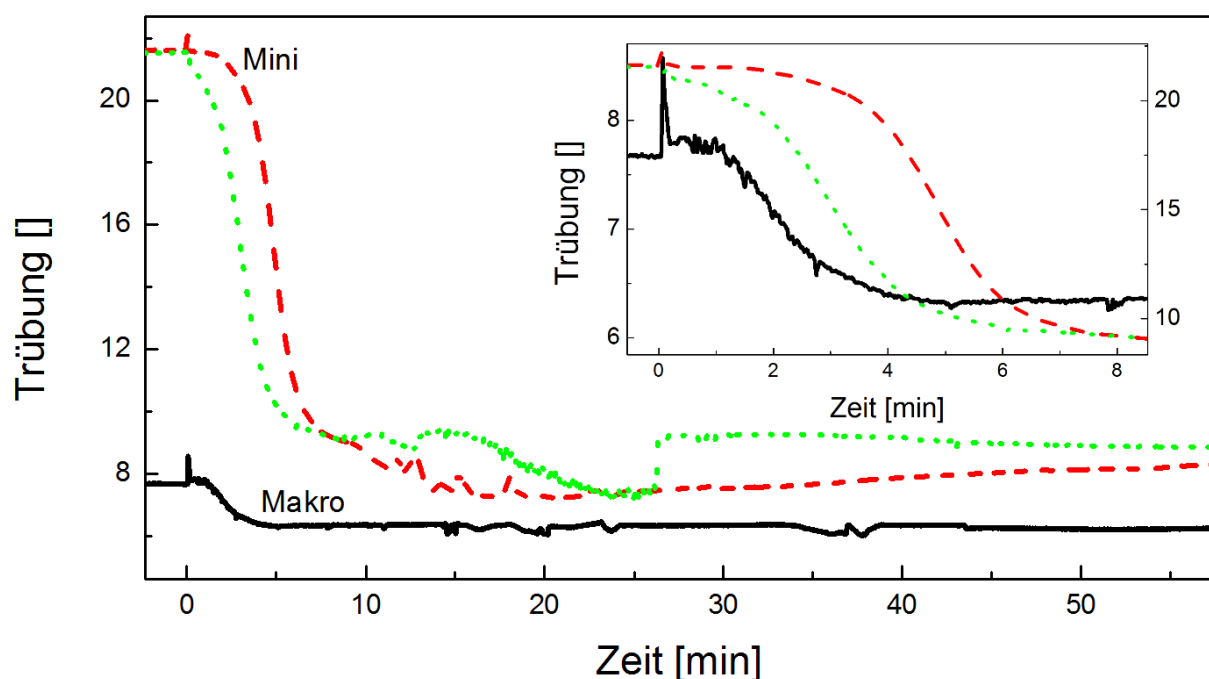


Abb. 5.69: Vergleich der zeitlichen Trübungsverläufe für Emulsionspolymerisationen mit Makroemulsion (—) und Miniemulsionen, die mit 24 kJ (· · ·) und 55 kJ (---) Energieeintrag erstellt wurden.

Mittels Inline-Trübungsmessungen lassen sich sowohl Emulsionspolymerisationen ausgehend von Makroemulsionen als auch Miniemulsionen verfolgen. Dabei zeigen Miniemulsionen typische Eigenschaften, die auf optische Effekte (JUMBO-Effekt) zurückzuführen sind. Die Verkleinerung der Tropfengröße führt zwar zu schnelleren Reaktionen, jedoch kommt es aufgrund der vermehrten Adsorption der Emulgatormoleküle an den Monomertropfen bei sehr kleinen Tropfen insgesamt zu einer Verlangsamung. Dies sollte bei starkem Verkleinern der Tropfengröße bei mizellaren Nukleierung beachtet werden.

5.13.9 Vergleich der Glas- und Stahl-Reaktionskalorimeter RC1e anhand von der Miniemulsionspolymerisation über der CMC

Inline Trübungsmessungen können in verschiedenen Reaktortypen und unter unterschiedlichen Bedingungen verwendet werden. Beim Einsatz in einem Stahlreaktor sollte berücksichtigt werden, dass das eingestrahlte Licht von den Reaktorwänden gestreut werden kann, was sich stark auf die Messungen auswirken kann.

Abb. 5.70 zeigt den Vergleich der Trübungsmessungen von Miniemulsionspolymerisation oberhalb der CMC im Stahl- und Glasreaktor. Die Reaktionen im Glasreaktor sind dabei nahezu deckungsgleich und somit sehr gut reproduzierbar. Die Polymerisation im Stahlreaktor zeigt Abweichungen von diesem Verlauf. Der Wert der Trübung vor der Initiierung ist höher als der im Glasreaktor. Ein möglicher Grund sind Reflexionen von der Reaktorwand im Stahlreaktor, die einen höheren Wert vortäuschen. Außerdem erfolgt beim Stahlkalorimeter eine anderthalb stündige Kalibrierung vor dem Reaktionsstart, bei dem die Emulsion sich über die Zeit ändern könnte. Die gemessenen Tropfengrößen unterscheiden sich hierbei um 50 nm (Abb. 5.72). Diese Kalibrierung entfällt beim Glaskalorimeter aufgrund der Echtzeitkalorimetrie. Zusätzlich treten beim Trübungsverlauf im Stahlreaktor Störungen bei ca. 12 min und 18 min auf. Diese sind auf Probenentnahme, Belagbildung oder störende Reflexionen zurückzuführen. Im Glasreaktor treten keine vergleichbaren Störungen im Trübungsverlauf auf.

Die am Ende der Polymerisation erhaltenen Partikelgrößen unterscheiden sich kaum und sind daher in diesem Fall unabhängig vom Reaktortyp.

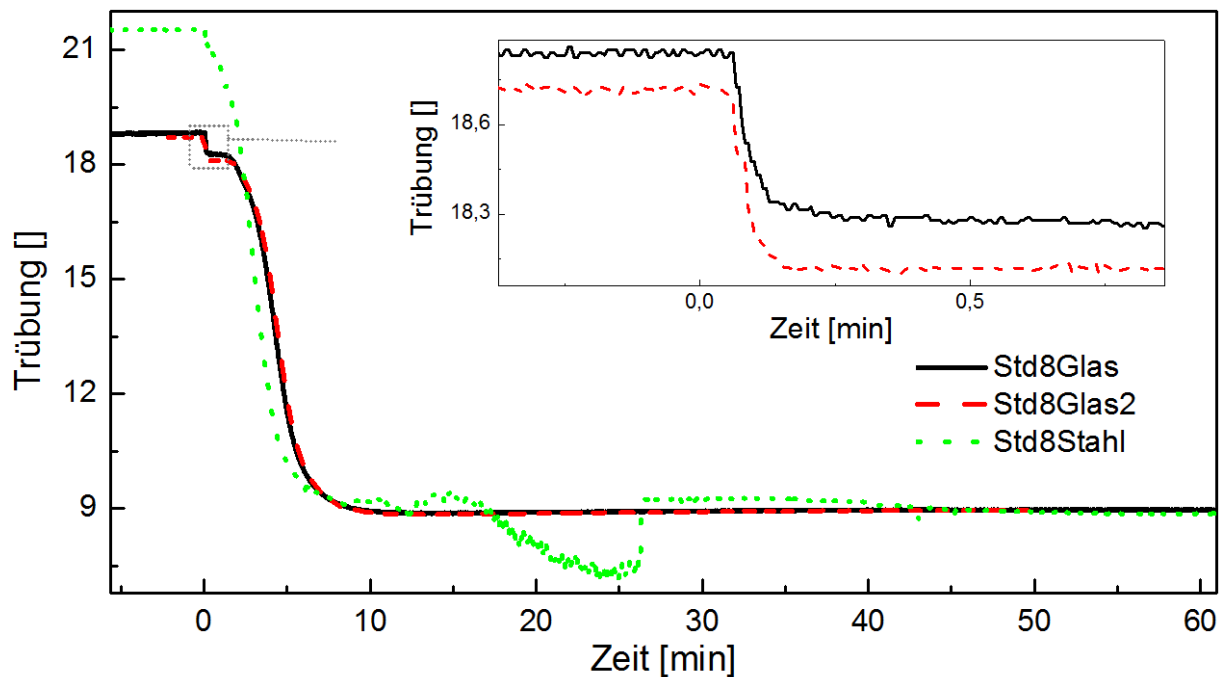


Abb. 5.70: Vergleich der Reaktionskalorimeter einer Reaktion gleicher Rezeptur im Glas- und Stahlreaktor RC1e.

Der Glasreaktor hat das halbe Fassungsvermögen, weshalb die eingesetzte Reaktionsmasse für die Verwendung des Glasreaktors für eine bessere Vergleichbarkeit halbiert wurde, da ein Scale-up des Emulgierens mittels Ultraschall nicht trivial ist^[66]. Es reicht dabei nicht aus den Energieeintrag linear anzupassen, da der Einfluss keiner einfachen Funktion folgt. Aufgrund der doppelten Reaktionsmasse wird bei der Polymerisation im Stahlreaktor mehr Wärme frei, was in Abb. 5.71 zu sehen ist. Der Reaktionsstart ist im Glasreaktor etwas verzögert, jedoch ist diese Inhibierungsphase reproduzierbar. Die Form der Wärmeströme ist bei beiden Reaktortypen gleich. Zunächst erfolgt ein schneller Anstieg des Wärmestroms in dem Nukleierungsintervall. Eine Änderung der Steigung markiert den Übergang zum Intervall II, dem Wachstumsintervall, bis diese am Maximum endet und das Monomerverarmungsintervall beginnt. Die beiden Reaktionen im Glaskalorimeter sind gut reproduzierbar. Diese zeigen den gleichen Verlauf wie die Reaktion im Stahlreaktor, unterscheiden sich aber in der Wärmemenge und im Zeitpunkt des Reaktionsstarts.

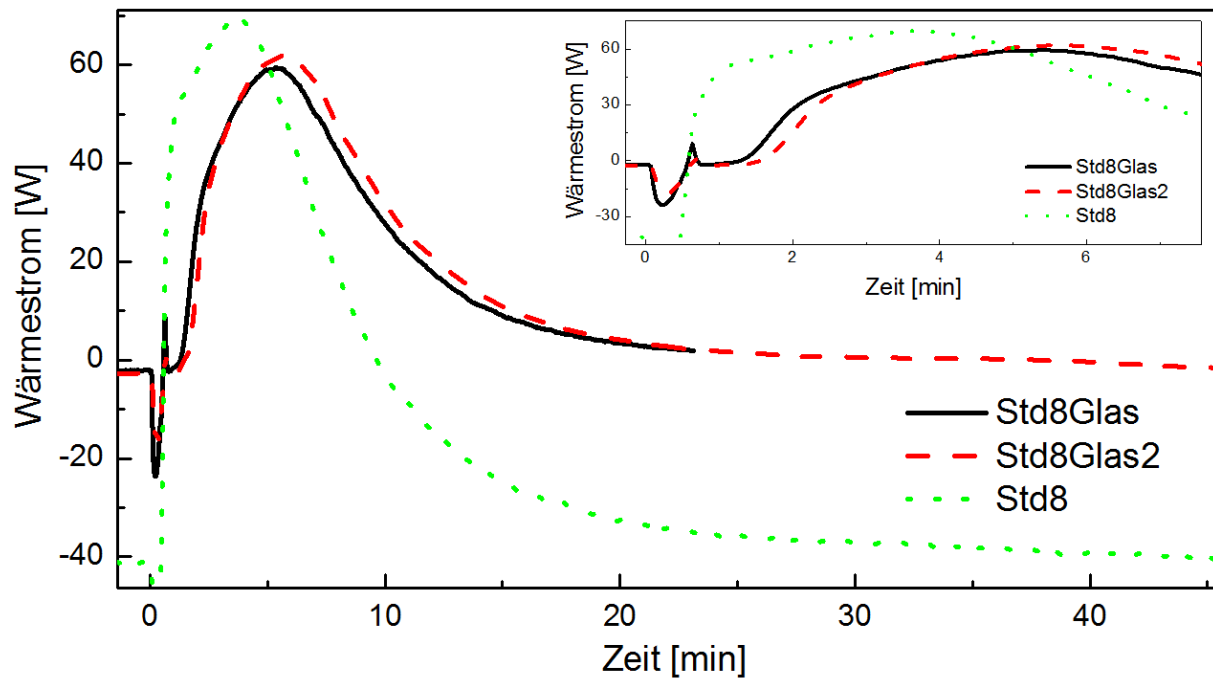


Abb. 5.71: Wärmeströme beim Vergleich der Reaktionskalorimeter einer Reaktion gleicher Rezeptur im Glas- und Stahlreaktor RC1e.

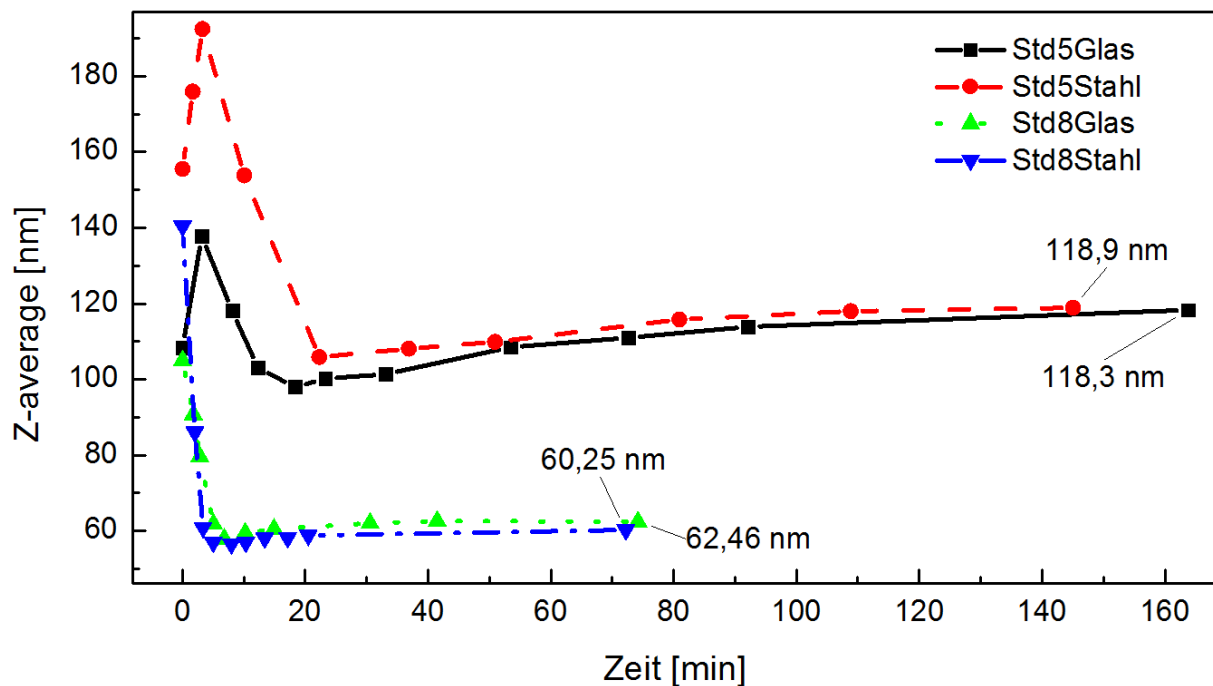


Abb. 5.72: Tropfen- bzw. Partikelgröße beim Vergleich der Reaktionskalorimeter zweier Reaktionen gleicher Rezeptur im Glas- und Stahlreaktor RC1e.

Für den Reaktorvergleich wurde eine weitere Polymerisation unterhalb der CMC (Std5) durchgeführt. Hierbei wurden gleiche Partikeldurchmesser erhalten, jedoch unterscheiden sich die Tropfendurchmesser aufgrund von Abweichungen beim Emulgiervorgang wie Temperaturänderung beim Emulgieren (Abb. 5.72). Die Wärmeströme weisen auch hier gleiche Form

und gleichen Zeitpunkt des Maximums auf (Abb. 5.73), unterschieden sich jedoch aufgrund der verschiedenen eingesetzten Monomermengen in der Wärmemenge. Die Trübungswerte sind sehr ähnlich und weichen nur gering ab, was auf ähnliche Emulsionen hindeutet. Ebenso tritt bei beiden Verläufen nach der Initiierung stärkeres Rauschen auf im Vergleich zum weiteren Verlauf, was durch das Auftreten des JUMBO-Effekts hervorgerufen wird.

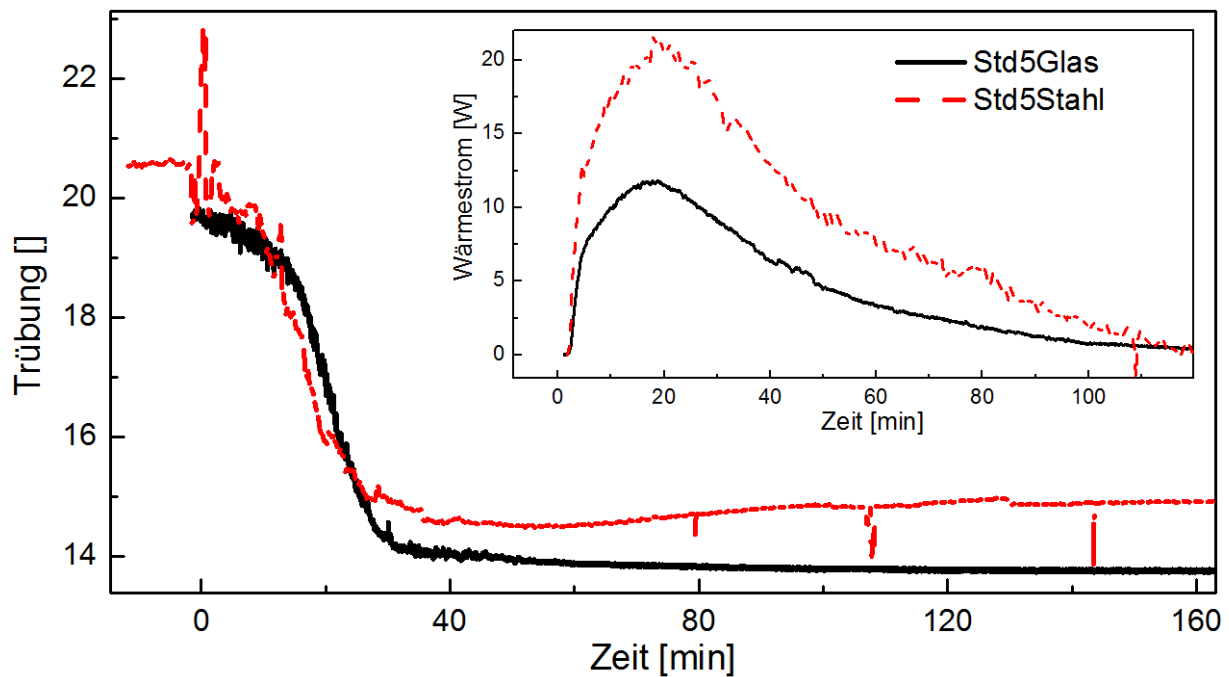


Abb. 5.73: Vergleich der Reaktionskalorimeter einer Reaktion gleicher Rezeptur im Glas- und Stahlreaktor RC1e: zeitliche Trübungs- und Wärmeströme.

Die Verfolgung von Miniemulsionspolymerisationen ist sowohl im Stahl- als auch im Glasreaktor bei hohen und bei niedrigen Emulgatormengen möglich. Im Stahlreaktor muss beachtet werden, dass die Stahlwände Licht reflektieren und somit die Trübungswerte verfälschen können. Im Glasreaktor kann Licht aus dem Reaktor austreten und stört die Messungen daher nicht. Jedoch sollten auch im Glasreaktor mögliche Reflexionen am Rührer, Sonden oder anderen Einbauten aus Metall beachtet werden.

Im Stahlkalorimeter ist vor der Reaktion eine Kalibrierung erforderlich, die einige Zeit in Anspruch nimmt. In dieser Zeit können Änderungen an Emulsionen auftreten, wie z.B. Änderungen an der Tropfengröße oder deren Verteilung, die die Reaktion beeinflussen. Im Glaskalorimeter entfällt die Kalibrierung, da hier Echtzeitkalorimetrie zum Einsatz kommt, die keine Kalibrierung erfordert.

Die Handhabung ist im Glaskalorimeter daher generell einfacher als im Stahlkalorimeter. Dennoch ist es möglich, Trübungsmessungen im Stahlreaktor durchzuführen, jedoch müssen zusätzlich einige Faktoren wie etwa Reflexionen an der Reaktorwand beachtet werden.

5.13.10 Einfluss unterschiedlicher Emulgierweisen zweier Monomere bei einer Emulsionscopolymerisation

Die Verkleinerung der Monomertropfen führt zu schnelleren Polymerisationen, was mehrfach gezeigt werden konnte. In diesem Abschnitt wurde untersucht, ob die Verwendung von Emulsionen verschiedener Tropfengröße für unterschiedliche Monomere Änderungen im Monomereinbauverhältnis bewirkt. Hierfür wurden Copolymerisationen durchgeführt, bei denen Styrol als Makroemulsion direkt im Reaktor erstellt und Butylacrylat als Miniemulsion hinzugefügt wurde (Shift1 im Folgendem genannt). Der umgekehrte Fall, also Styrol als Miniemulsion und Butylacrylat als Makroemulsion, wurde hiermit verglichen (Shift2).

In den Wärmeströmen in Abb. 5.74 treten nur geringe Abweichungen der Verläufe auf, was auf sehr ähnliche Reaktionen hinweist. Ebenso weisen die erhaltenen Partikelgrößen kaum Unterschiede auf. Jedoch weichen die Tropfendurchmesser am Anfang der Polymerisationen um das Doppelte ab. Grund hierfür können die verschiedenen optischen Eigenschaften der Monomere sein, da nur jeweils die Monomere der kleineren Miniemulsionen mittels dynamischer Lichtstreuung detektierbar sind.

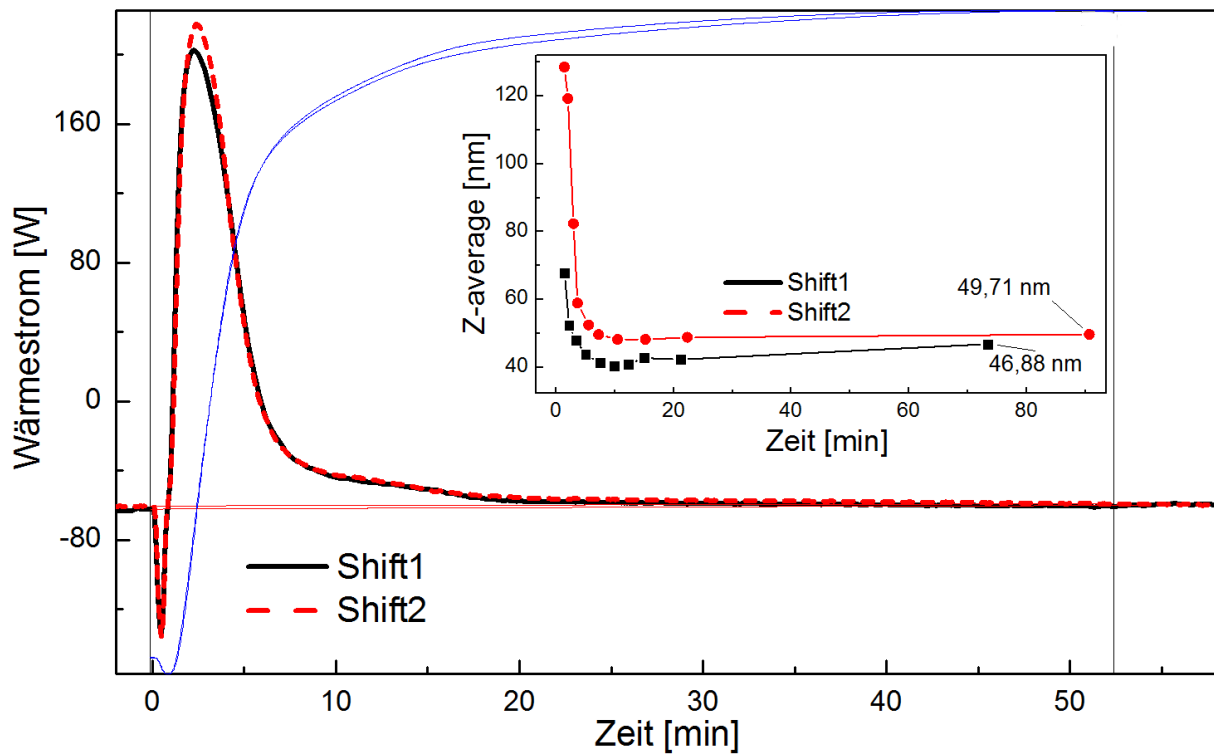


Abb. 5.74: Einfluss der Emulgierart der Monomere einer Emulsionscopolymerisation auf den Wärmestrom und Partikel- bzw. Tropfengröße.

Die Trübungsverläufe (Abb. 5.75) weisen stark abweichende Werte der Emulsionen auf. Grund hierfür sind die unterschiedlichen optischen Dichten der Monomere und die verschiedenen Tropfendurchmesser der jeweiligen Monomerart. Eine Einflussnahme durch unterschiedliche Emulgierweise konnte in diesem Fall nicht festgestellt werden, da ähnliche Partikelgrößen sowie Wärmestromverläufe erhalten wurden. Die Trübungsverläufe unterschieden sich zwar am Anfang der Reaktion, jedoch kaum am Ende, was auf ähnliche optische Eigenschaften der erhaltenen Suspension hinweist.

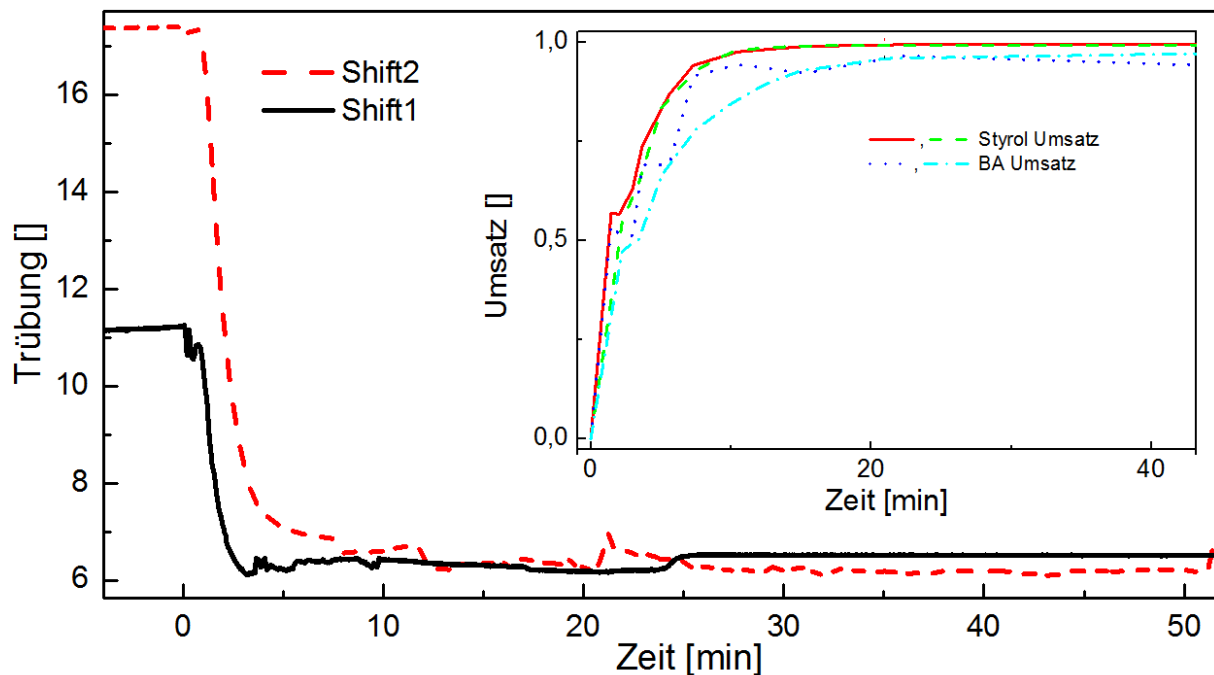


Abb. 5.75: Einfluss der Emulgierart der Monomere einer Emulsionscopolymerisation auf den Wärmestrom und Partikel- bzw. Tropfengröße.

5.13.11 Identifikation der Nukleierungsart während der Miniemulsionspolymerisation

Mittels Inline-Trübungsmessungen ist es möglich, Miniemulsionspolymerisationen bei verschiedenen Arten der Nukleierung zu verfolgen. Bei Reaktionen unterhalb der CMC wurde Tropfennukleierung und bei weit oberhalb der CMC mizellarer Mechanismus erwartet. Die Ergebnisse der analytischen Methoden weisen auf das Gelingen der Steuerung der Mechanismen hin. In den Trübungsverläufen wurden bei der Tropfennukleierung viel geringere Unterschiede in den Werten jeweils vor und nach der Polymerisation erhalten als bei heterogener Nukleierung. Dies wurde erwartet, da zwar Partikel die annähernd gleiche Größe wie Tropfen aufweisen, sich aber aufgrund der Massendichte und optischen Dichten unterscheiden. Das Verhältnis zwischen Tropfen- und Partikeldurchmesser nähert sich beim Einsatz von wenig Emulgator dem Wert Eins an und deutet somit auf Tropfennukleierung hin.

Die Reproduzierbarkeit der Erstellung von Miniemulsionen lässt sich mittels Trübungsmessungen überprüfen. Die Miniemulgierung ist gut reproduzierbar, wobei sich Temperaturschwankungen aufgrund erzeugter Wärme durch das Ultraschallieren während des Emulgierens stark auf die erhaltene Emulsion auswirken.

Kleine Monomertropfen sind nötig, um die Eintrittswahrscheinlichkeit der Radikale aus der wässrigen Phase in die Tropfen zu erhöhen und so Tropfennukleierung zu ermöglichen. Der

JUMBO-Effekt in der Trübung tritt stärker auf, je kleiner die Monomertropfen sind und ist erst bei kleineren Tropfendurchmessern als bei typischen Makroemulsionen erkennbar.

Die Kombination der verschiedenen analytischen Methoden weist auf ein Gelingen der Tropfennukleierung bei geringen Emulgatorkonzentrationen hin. Die Trübungsverläufe sowie das Verhältnis von Tropfen- zu Partikeldurchmesser weisen darauf hin, dass auch bei den *Center-Point-Versuchen* (mittlere Einstellungen) Tropfennukleierung stattfand. Die Berechnungen der effektiven Emulgatorkonzentration in wässriger Phase unter Berücksichtigung der Adsorption an den Monomertropfen weist auf Emulgatorkonzentrationen unterhalb der CMC hin, wodurch Mizellen als konkurrierende Eintrittsorte ausgeschlossen werden können. Mittels Kombination aus Inline-Trübungsmessungen und dynamischer Lichtstreuung ist es möglich abzuschätzen, ob Tropfennukleierung stattfand.

5.14 Untersuchung von einer Emulsionscopolymerisation und *Semi-Batch-Fahrweise* mittels Inline-Trübungsmessungen

Die Inline-Trübungsmessung als Prozessüberwachung ist eine vielfältige Methode, die auch bei Verwendung eines nicht-ionischen Emulgators sowie der *Semi-Batch-Fahrweise* verwendet werden kann.

In Abb. 5.76 ist der Trübungsverlauf einer Emulsionspolymerisation von Butylacrylat unter Verwendung des nicht-ionischen Tensids Tween80 dargestellt, der auf den ersten Blick gravierende Unterschiede von dem erwarteten typischen Verlauf aufweist. Bei diesem Versuch wurde die Rührgeschwindigkeit konstant bei 300 min^{-1} belassen. Nach einer 25-minütigen Emulgierphase wurde mittels des Initiators Natriumperoxodisulfat initiiert, worauf eine 6-minütige Inhibitionsphase folgte. Nach dem Reaktionsstart sinkt der Trübungsverlauf, wie bei typischen Trübungsverläufen einer Emulsionspolymerisation ab, jedoch mit einer sehr viel kleineren negativen Steigung. Diese kommt durch die geringere optische Dichte von Butylacrylat im Vergleich zu Styrol oder dem Monomergemisch aus beiden Monomeren zustande. Bei genauerem Betrachten entspricht der Trübungsverlauf demnach einem typischen Verlauf. Die Trübung erreicht überraschend hohe Werte am Ende der Reaktion, was auf die hohe optische Dichte der entstandenen Latices hindeutet.

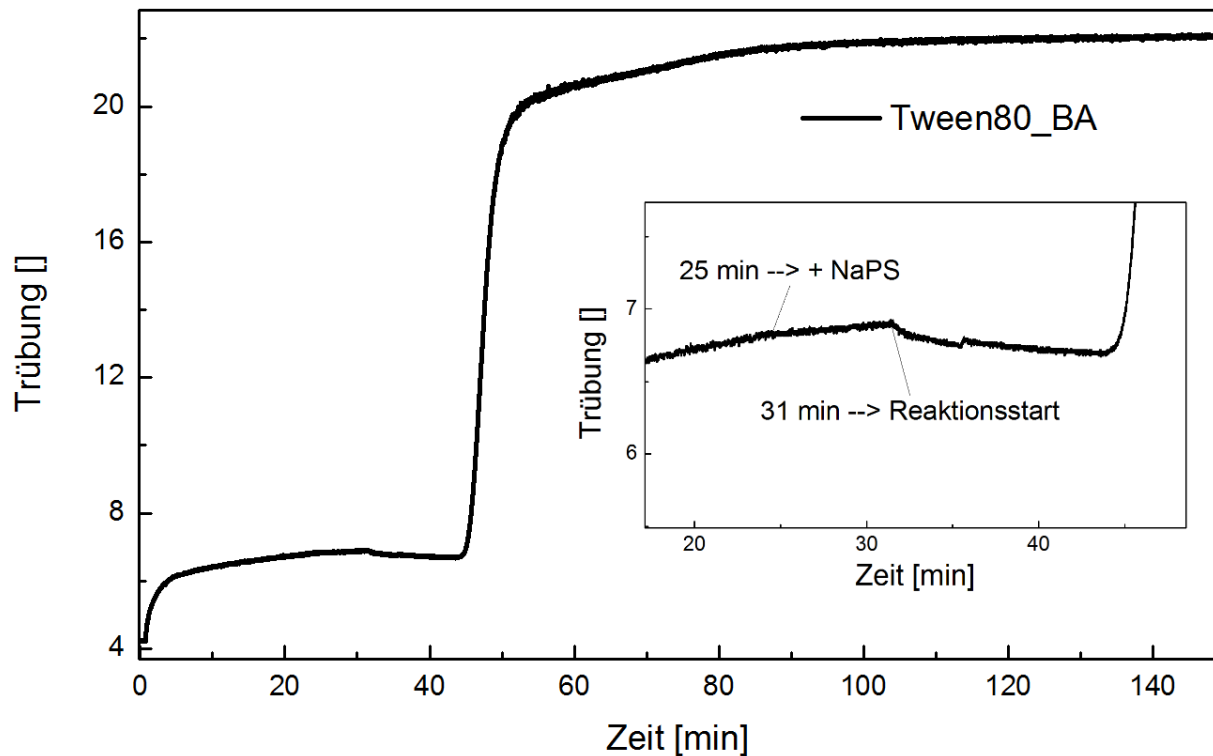


Abb. 5.76: Trübungsverlauf einer Emulsionspolymerisation von Butylacrylat unter Verwendung von Tween80 und Natriumperoxodisulfat (NaPS).

Eine Emulsionspolymerisation von Butylacrylat in der *Semi-Batch-Fahrweise* ist in Abb. 5.77 gezeigt. Hierbei wurde der gesamte Initiator vor der Monomerdosierung zu der wässrigen Emulgatorlösung hinzugegeben. Die Dosierung beginnt bei 0 min, gefolgt von einer Inhibitionsphase von 17 min. Ein plötzlich einsetzender Monomertropfenverbrauch, der sich durch die Trübungsabnahme äußert, zeigt den Beginn der Reaktion. Auch diese Polymerisation durchläuft ein Minimum, welches von einer starken Steigung abgelöst wird. Der steigende Abschnitt ist auf dem Wachstum der Latexpartikel zurückzuführen. Insgesamt ähnelt der Trübungsverlauf der *Semi-Batch-Fahrweise* der einer typischen *Batch-Fahrweise* und lässt sich daher relativ einfach interpretieren. Diese Fahrweise bietet sehr viele Möglichkeiten zur Steuerung von Emulsionspolymerisationen und somit nicht nur der Produkteigenschaften, sondern ermöglicht auch das schnelle Eingreifen bei sicherheitstechnischen Problemen.

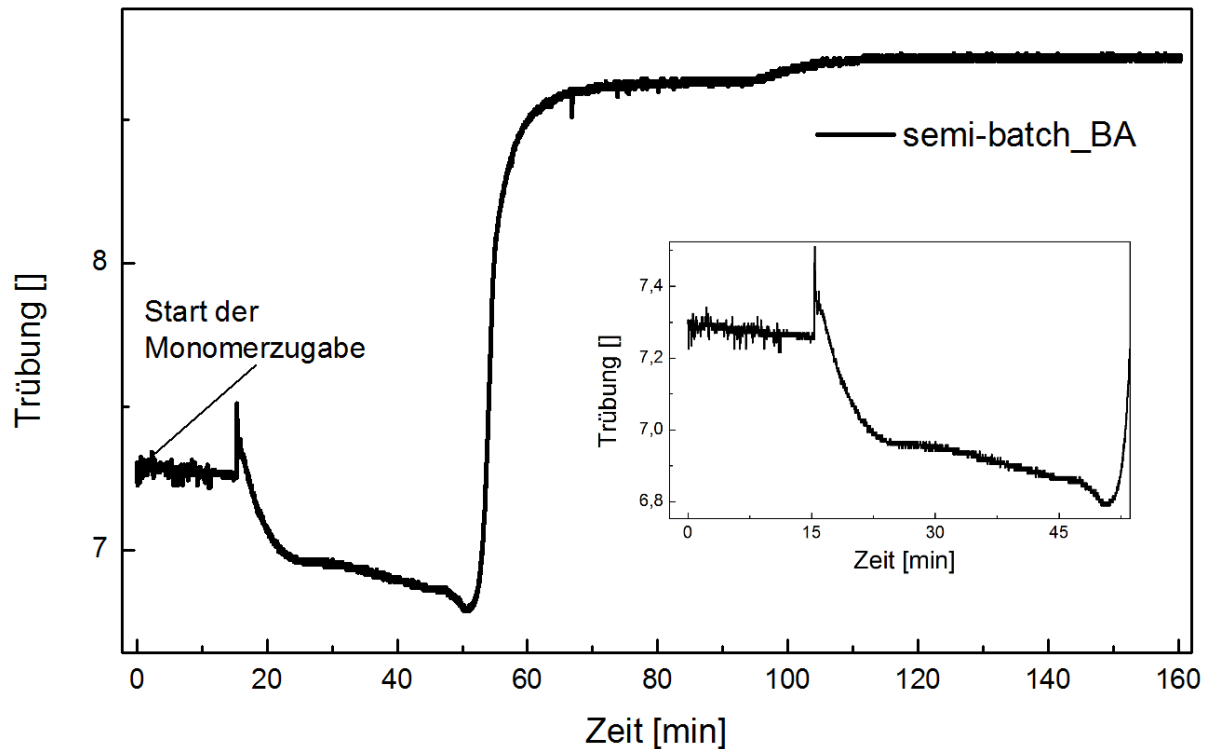


Abb. 5.77: Trübungsverlauf einer Emulsionspolymerisation von Butylacrylat in der *semi-batch*-Fahrweise. Die Monomerzugabe fand bei 2 min bei 500 min^{-1} , das Reduzieren der Rührergeschwindigkeit auf 300 min^{-1} bei 26 min sowie die Initiierung bei 45 min statt.

Die Möglichkeit die Inline-Trübungsmessungen für unterschiedliche Rezepturkomponente zu verwenden macht diese Methode zu einer vielseitigen Prozessanalytik für Emulsionspolymerisationen. Die Methode erlaubt den experimentell relativ einfachen Vergleich der Schnelligkeit von Emulgatoren und deren Mischungen. Schnelle Emulgatoren weisen eine hohe Kurzzeitstabilität auf und können entstehende Dispersionen schnell stabilisieren, wodurch feinere Systeme erhalten werden können.

Zusätzlich ist auch die Prozessüberwachung des *Semi-Batch-Betriebs* von Emulsionspolymerisationen möglich, was viele interessante Einsatzbereiche eröffnet, um Prozesse verfolgen und diese besser zu verstehen. Diese Fahrweise ermöglicht eine hohe Kontrolle der Reaktion bezüglich Eigenschaften wie Temperaturführung, Molmassen, Reaktionsgeschwindigkeit und Partikelgröße.

6 Modellierung von Emulsionspolymerisationen mittels PREDICI

Zur Beschreibung der Kinetik von Emulsionspolymerisationen wurde mittels des Softwarepakets Predici ein Modell erstellt. Dieses soll zeigen, ob die Schlussfolgerungen, die aus den experimentellen Daten gezogen wurden, plausibel sind und diese somit bestätigen.

6.1 Monomerverteilung durch Phasenaustausch

Die Verteilung des Monomers über die verschiedenen Phasen (wässrige Phase, Partikelphase und Monomertropfen) wurde gemäß dem von Gugliotta et al.^[109] formulierten Algorithmus beschrieben, wobei die Implementierung in das Modell nach Rasenack^[22] erfolgte. Die Triebkraft des Phasenaustauschs beruht auf der Differenz der aktuellen Monomerkonzentration des Monomers in jeder Phase und der Konzentration, die in dieser Phase maximal möglich ist nach den Verteilungssätzen. Der Phasenaustausch basiert auf der Löslichkeit, da die maximale Konzentration das Produkt aus Volumenanteil und Stoffmenge des Monomers ist.

6.2 Reaktionsschritte

Die implementierten Reaktionsschritte des Modells sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Hierbei handelt es sich um die Reaktion einer klassischen Emulsionspolymerisation. Zunächst zerfällt der Initiator in der wässrigen Phase thermisch zu Initiatorradikalen, die mit den in der kontinuierlichen Phase gelösten Monomermolekülen reagieren und somit eine Initiierung bewirken. Die dabei gebildeten Radikale weisen eine Kettenlänge von eins auf und können diese durch Reaktion mit weiteren Monomermolekülen erweitern. Beim Erreichen der Kettenlänge vier werden die Oligomerradikale eintrittsfähig und können in die Mizellen oder Latexpartikel eintreten.

In Partikel eingetretene Radikale gehen weitere typische Reaktionen einer Polymerisation ein. Unter Anlagerung weiterer Monomereinheiten wächst die aktive Kette. Diese kann Transferreaktionen eingehen, bei denen die Radikalfunktion von der wachsenden Polymerkette auf ein Monomermolekül übertragen wird. Das Kettenwachstum endet durch die Abbruchreaktion, bei der zwei wachsende Radikalketten miteinander kombinieren.

Tab. 6.1: Reaktionsschritte des Modells zur kinetischen Beschreibung von Emulsionspolymerisationen.

Bezeichnung	Reaktionsschritt	Geschwindigkeitskoeffizient
Initiatorzerfall	$I_{w2} \rightarrow 2f \cdot I_w^*$	k_d
Initiierung	$I_w^* + A_w \rightarrow A_{w1}^*$	k_p
Oligomerbildung	$A_{w1}^* + A_w \rightarrow A_{w2}^*$	k_p
	$A_{w2}^* + A_w \rightarrow A_{w3}^*$	
	$A_{w3}^* + A_w \rightarrow A_{w4}^*$	
Eintritt in die Latex-Phase	$A_{w4}^* \rightarrow RA_{p(s)}^*$	k_{entry}
Kettenwachstum	$RA_{p(s)}^* + A_p \rightarrow RA_{p(s+1)}^*$	k_p
Transfer	$RA_{p(s)}^* + A_p \rightarrow D_{p(s)} + RA_{p(1)}^*$	k_{trans}
Abbruch	$RA_{p(s)}^* + RA_{p(r)}^* \rightarrow D_{p(s+r)}$	k_t

6.3 Model für den Radikaleintritt

Als Eintrittsmechanismus wurde ein Modell nach Hernandez und Tauer^[110] verwendet, welches in Gl.(6.1) dargestellt ist. Hierbei hängt die Eintrittsgeschwindigkeitskonstante k_{entry} von dem Diffusionskoeffizient D_w der Spezies in Wasser, dem Partikelradius r_p , der Anzahl an Partikel N_p sowie dem Volumen der wässrigen Phase V_w ab. Die Smoluchowski-Zahl Sm ist ein Korrekturfaktor, der den Volumenanteil der Partikelphase ϕ_p berücksichtigt.

$$k_{entry} = 4\pi \cdot D_w \cdot r_p \cdot Sm \cdot \frac{N_p}{V_w} \quad (6.1)$$

$$Sm = 1 + 8.14 \cdot \phi_p + (4.26 \cdot \phi_p)^2$$

6.4 Verwendete Parameter

Die für die Simulationen verwendeten Koeffizienten bzw. deren Parameter der Arrhenius-Beziehung sind in Tab. 6.2 aufgelistet. Die Literaturkonstanten für Styrol sind zuverlässig, da deren Bestimmung ein intensiv untersuchtes Thema ist. Die Initiierung als Ganzes variiert je nach Reaktionsbedingungen, da die unterschiedliche Anzahl an Radikalfängern den Prozess

beeinflusst. Daher wurden die Geschwindigkeitskonstanten der betroffenen Reaktionsschritte angepasst.

Tab. 6.2: Aus der Literatur entnommene Koeffizienten und Arrheniusfaktoren für die Modellierung einer Emulsionspolymerisation von Styrol. Angepasste Parameter sind mit * markiert.

Geschwindigkeits-Koeffizienten	Reaktionsschritt	Koeffizient (L/mol/s)	Vorfaktor A (L/mol/s)	Aktivierungsenergie EA/R (1/K)
k_d	Initiatorzerfall		$7.86\text{E}+15^{[111]*}$	$1.61\text{E}+04^{[111]*}$
f		$0.5^{[111]*}$		
k_p	Kettenwachstum		$4.27\text{E}+07^{[112]}$	$3.91\text{E}+03^{[112]}$
k_{trans}	Kettentransfer		$2.31\text{E}+06^{[113]}$	$6.38\text{E}+03^{[113]}$
k_t	Abbruch		$3.18\text{E}+09^{[114]}$	$9.58\text{E}+02^{[114]}$

6.5 Smith-Ewart-Gleichung

Das erste allgemein anerkannte Modell zur qualitativen Beschreibung von Emulsionspolymerisationen wurde 1974 von Harkins^[115] aufgestellt und von Smith und Ewart^[32] um eine qualitative Beschreibung erweitert. Das Modell beschreibt die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der mittleren Radikalanzahl pro Partikel $\bar{n}$, der Partikelanzahl N_p und der Monomerkonzentration in den Partikeln. Die zeitliche Änderung der Anzahl der Partikel mit n freien Radikalen dN_n/dt wird durch die Ereignisse Eintritt, Desorption sowie Terminierung dargestellt. Die dies beschreibende Populationsbilanz in Gl. (6.2) ist die Smith-Ewart-Gleichung. Jeder der drei Summanden beschreibt ein Ereignis, das die Radikalanzahl ändert.

Hierzu gehören der Eintritt (*entry*), bei dem Radikale aus der wässrigen Phase in die Partikel eintreten, sowie deren Austritt aus den Partikeln (*desorption*). Als Terminierungsreaktion (*termination*) ist der bimolekulare Abbruch zwischen zwei Radikalketten beschrieben. Jedem der drei Fälle ist eine Rate ρ_e , ρ_d und ρ_t zugewiesen, die die Geschwindigkeit berücksichtigt. Weitere Reaktionen, wie etwa Transfer- oder Verzweigungsreaktionen werden vernachlässigt. Die in Gl. (6.2) beschriebene Smith-Ewart-Gleichung ist die ursprüngliche Form und lässt sich beliebig modifizieren und erweitern, um weitere Ereignisse zu beschreiben.

$$\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} = & \rho_e(N_{n-1} - N_n) + \rho_d((n+1)N_{n+1} - nN_n) \\ & + \rho_t((n+2)(n+1)N_{n+2} - n(n-1)N_n) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Für die Grenzfallbetrachtungen in Abb. 6.1 wird der pseudo-stationärer Fall ($dN_n/dt = 0$) angenommen. Hierbei ist die Verteilung der Radikale in verschieden große Partikeln dargestellt und in drei Grenzfälle eingeteilt.

Im Fall 1 ist die Desorption viel schneller bzw. häufiger als der Eintritt ($\rho_d \gg \rho_e$), was zur mittleren Radikalzahl pro Partikel von $\bar{n} \ll 0.5$ führt. Im Mittel befinden sich in nur wenigen Partikel Radikale.

Beim Fall 2 ist die Desorption sehr viel langsamer als der Eintritt und wird daher vernachlässigt. Die Abbruchreaktion ist dabei wiederum schneller als die Eintrittsrate ($\rho_t \gg \rho_e \gg \rho_d$), was zu sofortigem Abbruch der Radikale nach deren Eintritt führt. Als Folge davon entsteht eine mittlere Radikalzahl von 0.5 pro Partikel. Damit liegt genau in jedem zweiten Partikel ein Radikal vor. Ein (Wieder-) Eintritt eines Radikals in ein Partikel ohne Radikal führt zum Partikel mit einem Radikal, wodurch die Polymerisationsreaktion gestartet bzw. wieder fortgesetzt wird. Tritt ein weiteres Radikal in das Partikel ein, so erfolgt der schnelle Abbruch und das Partikel liegt ohne Radikalfunktion vor. Da alle Partikel entweder ein oder kein Radikal enthalten, wird dieser Fall 1-0-Kinetik genannt.

Fall 3 beschreibt Reaktionen mit sehr viel schnelleren Eintritt und sehr langsamen Abbruch ($\rho_e \gg \rho_t$), was zu einer mittleren Radikalanzahl von $\bar{n} \gg 0.5$ führt. Die Partikel enthalten dabei deutlich mehr Radikale als eines. Eine steigende Radikalanzahl pro Partikel führt zur Annäherung der Kinetik an die Massenpolymerisation^[33], bei der Abbruchreaktionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritte sind. Die Kinetik dieses Systems lässt sich somit in guter Näherung als Massenpolymerisation beschreiben, was unter dem Begriff *pseudo-bulk* bekannt ist.

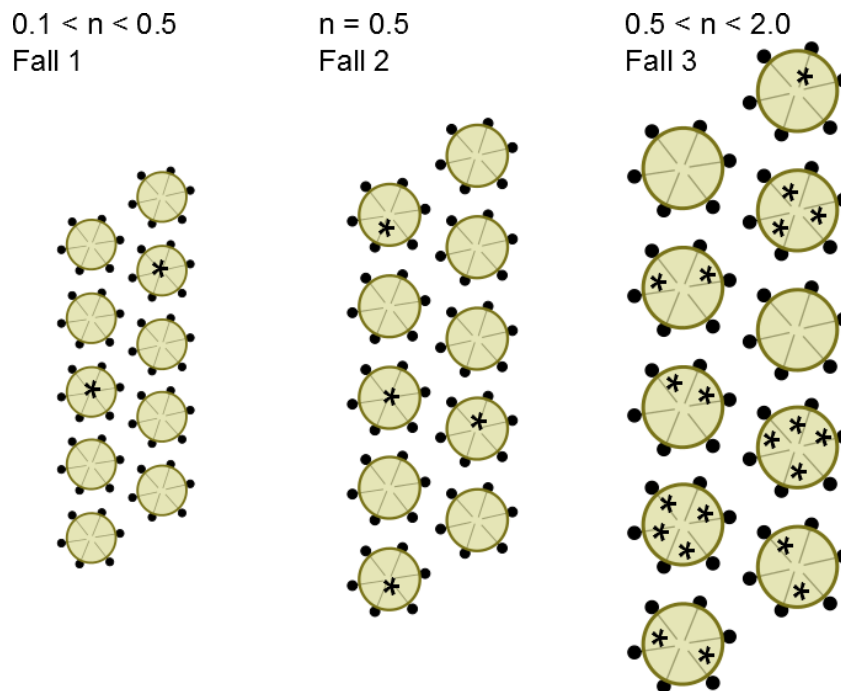


Abb. 6.1: Smith-Ewart-Theorie: drei schematische Grenzfälle der durchschnittlichen Anzahl an Radikalen pro Partikel nach Chern.^[116]

6.6 Quasi-Saat-Polymerisation

Für das Modell wurde zur Vereinfachung ein Saat-Polymerisationsmodell verwendet und die Anzahl an Partikel, die nach den Reaktionen aus dem Durchmesser berechnet wurde, vorgegeben. Somit wird angenommen, dass die Anzahl an Partikel sich über den gesamten Reaktionsverlauf nicht ändert. Durch dieses Vorgehen entfällt das Implementieren der Nukleierung, die bei Emulsionspolymerisationen komplex ist und bis heute schlecht verstanden ist.

6.7 Beschreibung der Reproduktionsversuche mittels des erstellten Modells

Das erstellte Modell ist in der Lage die experimentellen Umsatzverläufe der Wiederholungsversuche in guter Näherung zu beschreiben. Der Vergleich der simulierten mit den experimentell erhaltenen zeitlichen Umsätzen ist in Abb. 6.2 dargestellt.

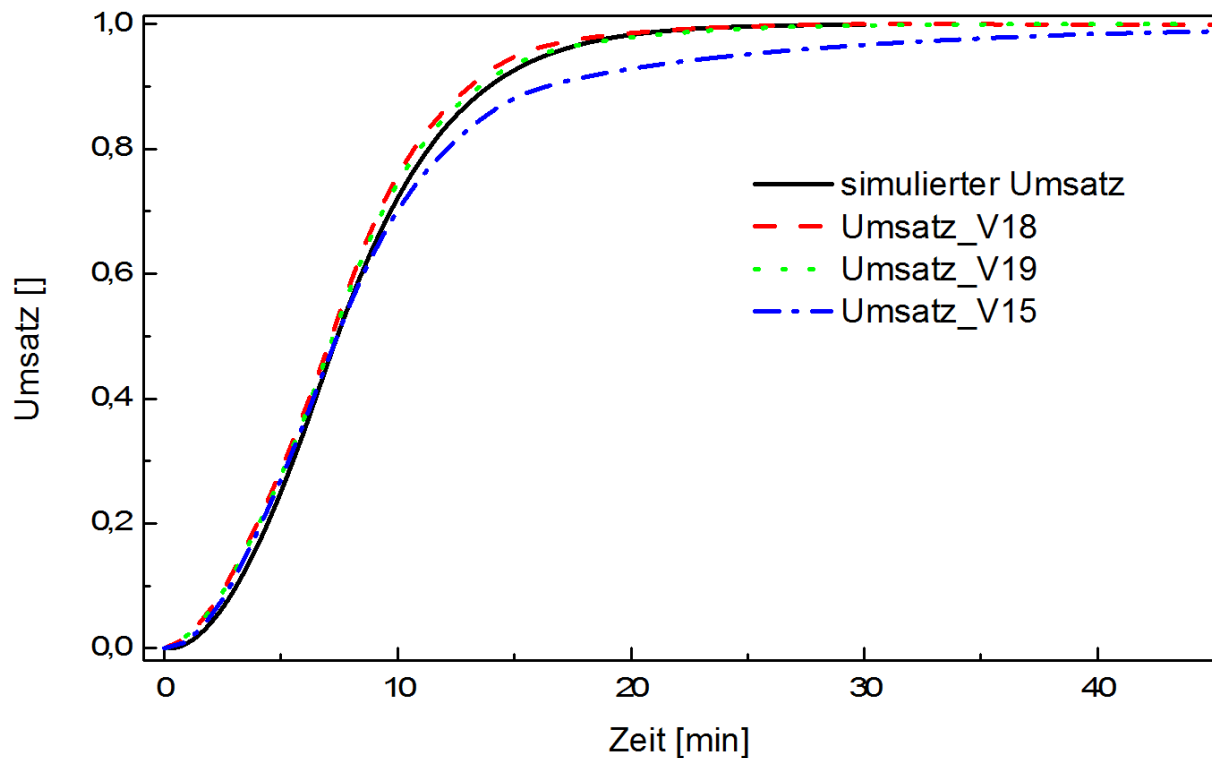


Abb. 6.2: Vergleich der experimentellen und simulierten Umsätze der Emulsionspolymerisation.

Um ausreichend gute Beschreibungen zu erhalten, waren Anpassungen der verwendeten Parameter nötig. Für die Modellierung von Emulsionspolymerisationen sind in der Literatur viele Parameter experimentell oder rechnerisch bestimmt worden. Daneben gibt es allerdings auch Parameter, die entweder experimentell nicht zugänglich sind oder stark vom Versuchsaufbau, den verwendeten Chemikalien sowie der Versuchsdurchführung abhängig sind.

Inhibition

Einer der anderen unsicheren Parameter der Emulsionspolymerisation ist der Initiatorzerfall, bei dem die Radikale gebildet werden. Dieser hängt bei APS nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom pH-Wert ab, der sich im Laufe der Reaktion ändert. Ein weiterer unsicherer Reaktionsschritt ist die Initiierung, die sich direkt an den Initiatorzerfall anschließt. Bei diesem Schritt reagieren die Initiatorradikale mit Monomermolekülen, woraufhin Monomer-radikale der Länge 1 gebildet werden. Neben diesem erwünschten Schritt gibt es noch weitere mögliche Reaktionen, die mit diesem in Konkurrenz stehen. Zu den signifikantesten gehören die Reaktionen der Initiatorradikale mit dem im Wasser befindlichen Restsauerstoff aus der Luft sowie mit dem Inhibitor des Monomers. Beide Reaktionsschritte werden bevorzugt im Hinblick auf die Initiierung, was bei Anwesenheit von Sauerstoff und Inhibitor zu einer Inhibition führt. Durch diese Verzögerung startet die Polymerisation nicht nur später, sondern auch mit einer geringeren Menge an Initiator, die unbekannt ist. Der Inhibitionsmechanismus ist komplex, da ein Inhibitormolekül mehrere Radikale abfangen kann, wobei die unterschied-

lichen Geschwindigkeitskonstanten unbekannt sind. Außerdem sind sowohl die Sauerstoffkonzentration als auch die Inhibitorkonzentration unbekannt

Anpassen der Zerfallsparameter

Aufgrund der vielen und komplexer Vorgänge, wurde der Initiatorzerfall an die experimentellen Daten angepasst. Hierfür wurden zwei Modellparameter angepasst, um eine ausreichende Übereinstimmung des Modells mit den Experimenten zu erhalten. Beide Parameter betreffen die Radikalbildung durch den Initiator und somit die Initiatorzerfallsrate k_d und dessen Effizienz f . Alle weiteren Parameter wurden nicht verändert, da diese für das System vielfach untersucht und bestimmt wurden.

Segregations-Effekt

Aufgrund des geringen Durchmessers der Partikel von ca. 50 nm tritt der Segregations-Effekt stark auf, da der berechnete Df-Faktor sehr klein ist und stark vom Wert 1 abweicht. Der Partikeldurchmesser, der Df-Faktor sowie die mittlere Radikalanzahl pro Partikel sind in Abb. 6.3 dargestellt. Die mittlere Radikalanzahl pro Partikel nähert sich dabei langsam logarithmisch über die Zeit dem Wert 0,5, was auf eine zunehmende 1-0-Kinetik hindeutet. Die Notwendigkeit des Df-Faktors und damit die Berücksichtigung des Segregations-Effekts sind hierbei erkennbar.

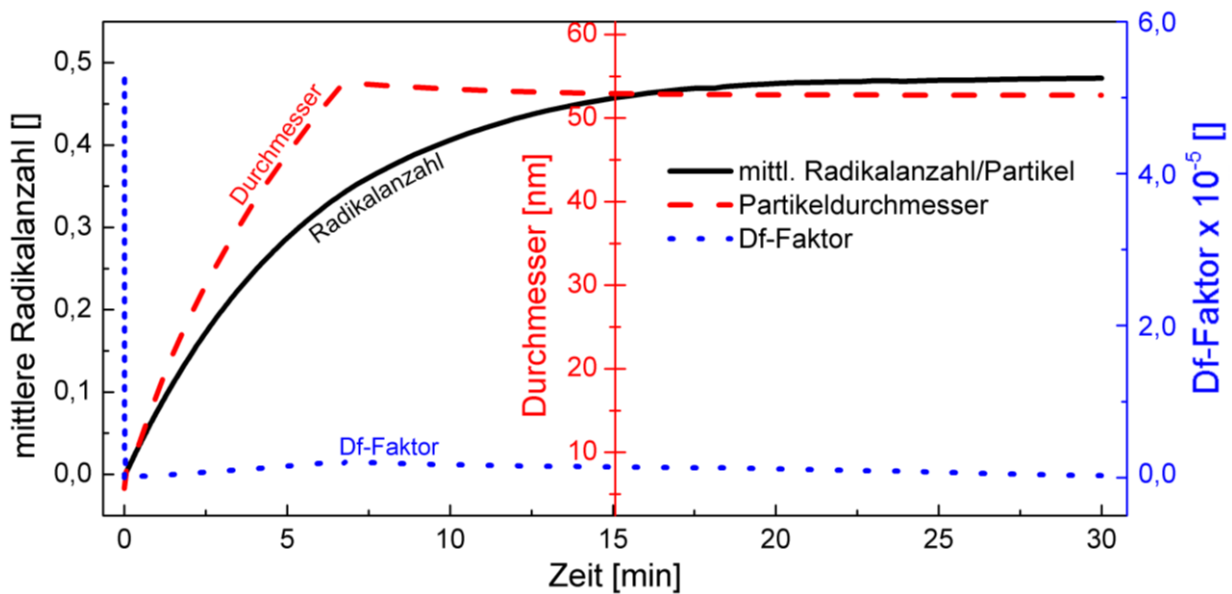


Abb. 6.3: Berechnete Durchmesser der Partikel, Radikalanzahl sowie Df-Faktor einer Emulsionspolymerisation.

Beschreibung der Intervallübergänge

Die Modellierung soll zeigen, dass die bestimmten Zeitpunkte der Intervallwechsel der Emulsionspolymerisation, die mittels der Inline-Methoden Trübung und Wärmeflusskalorimetrie erhalten wurden, plausibel sind. Der Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten Übergangszeitpunkte ist in Abb. 6.4 dargestellt.

Der erste Intervallübergang ist beim Wechsel von dem Partikelbildungs- zum Wachstumsintervall. Die Dauer bis zum Übergang ist somit die Nukleierungszeit. Aus den Trübungsverläufen und Wärmestromkurven wurde diese Nukleierungszeit ermittelt, die mit dem Zeitpunkt übereinstimmt, bei denen der simulierte zeitliche Verlauf der Mizellenanzahl den Wert Null erreicht.

Das Maximum des Wärmestromverlaufs markiert den Übergang von dem Wachstums- zum Monomerverarmungsintervall und wurde mit den simulierten Volumina der Tropfen- bzw. Polymerphase verglichen. Der Intervallwechsel tritt beim Verbrauch der Monomertropfen auf. Das Volumen der Latexphase zeigt zu diesem Zeitpunkt ein Maximum, da die Partikel nicht mehr wachsen, sondern das restliche Monomer in den Partikeln verbraucht wird. Eine Abnahme ist auf die geringere Dichte des Polymers im Vergleich zum Monomer zurückzuführen. Die experimentellen Maxima treten zur gleichen Zeit wie das Verschwinden der Tropfenphase sowie das Maximum der Polymerphase auf.

Die Interpretation der experimentellen Daten gemäß der Theorie der Emulsionspolymerisation wird durch die simulierten Verläufe bestätigt.

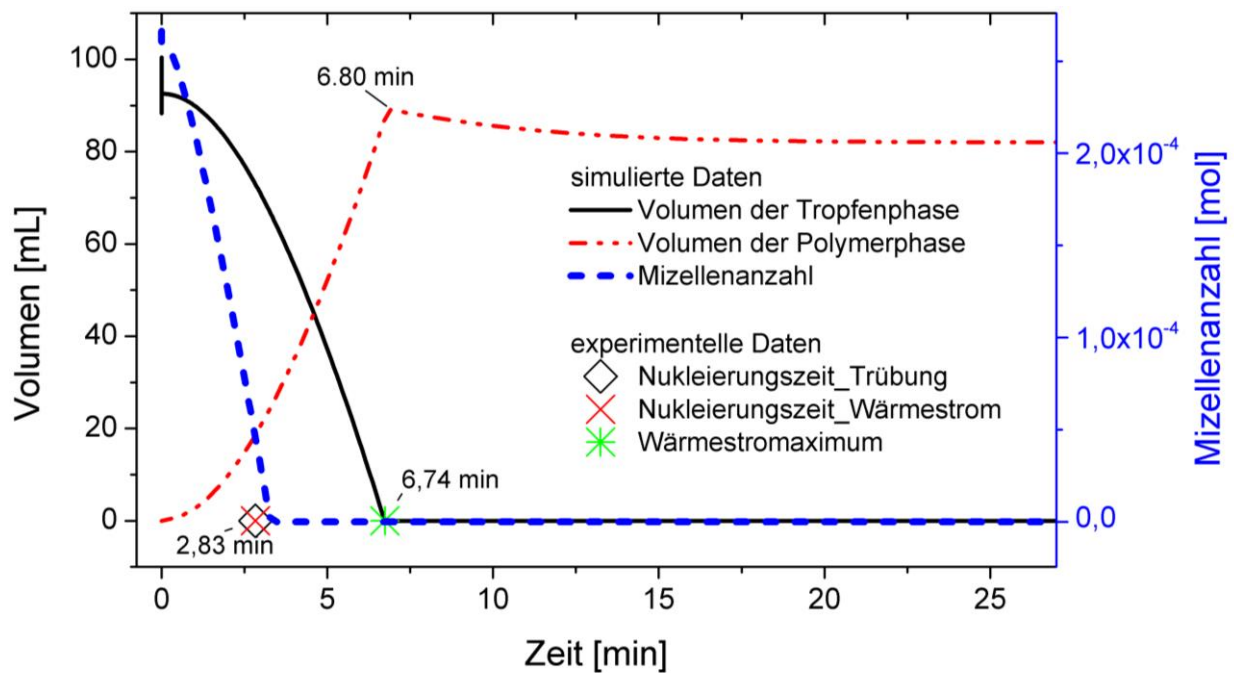


Abb. 6.4: Vergleich der experimentellen und der simulierten Daten der Zeitpunkte der Intervallübergänge der Emulsionspolymerisation.

Vergleich des zeitlichen Trübungsverlaufs

Trübung hängt als Resultat von Streuvorgängen neben dem vorliegenden Volumen auch von weiteren Faktoren, wie der optischen Dichte des streuenden Mediums sowie dem Durchmesser der Tropfen bzw. Partikel, ab. Daher ist der Vergleich zu den Volumina der Tropfen- und Partikelphase in Abb. 6.5 nicht ausreichend, um die zeitliche Trübungsänderung zu beschreiben. Somit lässt sich von den einzelnen Volumina nicht direkt auf die tatsächliche Trübung schließen. Dennoch lässt sich erkennen, dass die hypothetischen einzelnen Verläufe der Trübung der Tropfen und der Partikel annähernd denen der simulierten Volumina entsprechen.

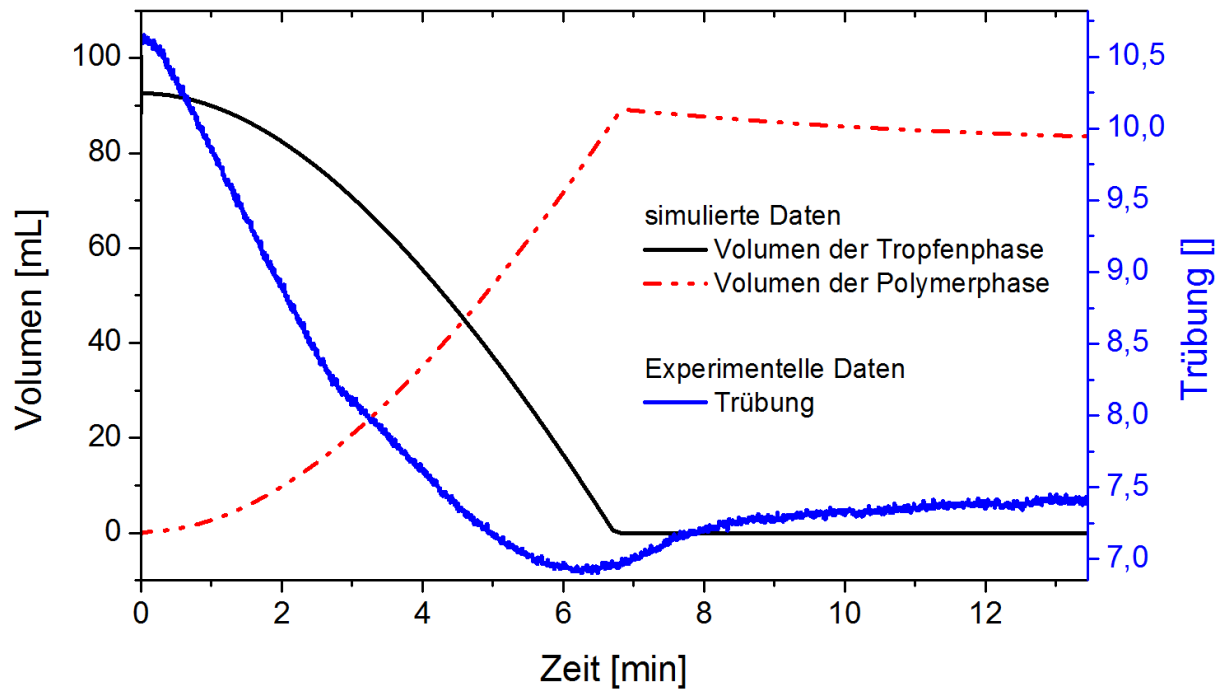


Abb. 6.5: Simulierte Daten der Volumina der Tropfen- und Polymerphase sowie des experimentellen Trübungsverlaufs.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien

Das Monomer Styrol ($\geq 99,0$ m%) von VWR und das Comonomer Butylacrylat ($\geq 99,0$ m%) von Sigma-Aldrich enthalten 4-*tert*-Butyl-brenzcatechin als Inhibitor. Natriumlaurylsulfat ($\geq 95,0$ m%) von Merck Millipore sowie Tween 80 ($\geq 99,0$ m%) von Sigma Aldrich wurden als Emulgator verwendet. Ammoniumperoxodisulfat ($\geq 98,0$ m%) von Sigma-Aldrich wurde als Initiator eingesetzt. Deionisiertes Wasser ($1.50 \mu\text{S/cm}$) wurde als kontinuierliche Phase eingesetzt. Alle Chemikalien wurden wie erhalten verwendet.

7.2 Verwendete Reaktoren sowie Rührer

Für die durchgeführten Versuche wurden zwei unterschiedliche Reaktionskalorimeter verwendet. Die bei den Versuchen unterschiedlichen Rührertypen sowie deren Geometrien sind im Folgenden dargestellt.

RC1e-Reaktionskalorimeter (Glas)

Für die Versuche der Emulsionspolymerisation von Styrol ohne Comonomer wurde das Reaktionskalorimeter RC1e der Firma Mettler Toledo verwendet. Es besteht aus dem AP00-0.5-RTC-3w-Glasreaktor mit einem Volumen von 0.5 L. Für die meisten Versuche wurde dieser mit einem abwärts fördernden Schrägblattrührer (6-flügelig) mit einem Durchmesser von 45 mm ausgestattet. Der Neigungswinkel der Rührblätter beträgt 45° zu der Rührwelle. Für die Wärmestromerfassung wurde die Echtzeitkalorimetrie mittels der RTCal-Box und der entsprechenden Temperatursensoren verwendet. Der schematische Aufbau des Reaktors sowie dessen Geometrie, die des Rührers und der verwendeten Sonden sind in Abb. 7.1 dargestellt. Zu den aufgeführten Geometrien gehören der Durchmesser des Reaktors D und Rührers d , die Füllhöhe H sowie der Abstand zwischen Reaktorboden und Rührer h . Der Reaktor wurde im (quasi-)isothermen Modus betrieben.

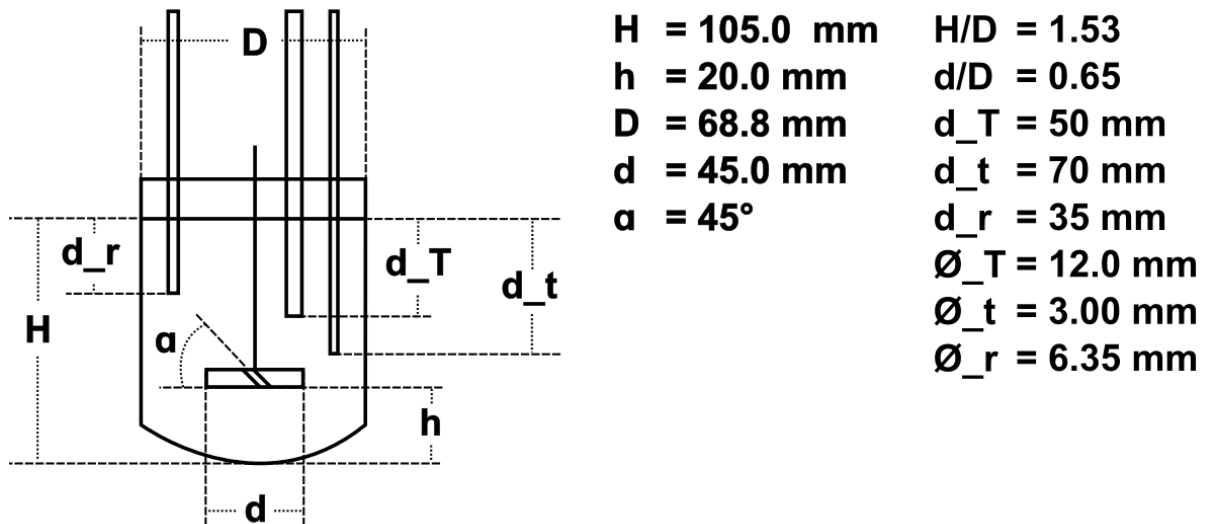


Abb. 7.1: Geometrien des RC1e-Glasreaktors, des Schrägblattrührers sowie deren Verhältnisse. Ebenso sind die Eintauchtiefen der Trübungs- (d_T), Temperatur- (d_t) und der Raman-sonde (d_r) angegeben sowie deren Durchmesser $\varnothing$.^[103]

RC1e-Reaktionskalorimeter (Metall)

Die Versuche zur Miniemulsionspolymerisation von Styrol und Butylacrylat wurden im Stahlreaktionskalorimeter (Abb. 7.2) durchgeführt. Es handelt sich dabei um den Hochdruck-Metallreaktor HP60 der Firma Mettler Toledo, der ein Gesamtvolumen von 1.8 L und ein Arbeitsvolumen von 0.5 L bis 1.5 L aufweist. Der Reaktor wurde (quasi-)isotherm betrieben. Vor der Reaktion wurde die automatisierte Kalibrierung durchgeführt, die nach der Reaktion wiederholt wurde.

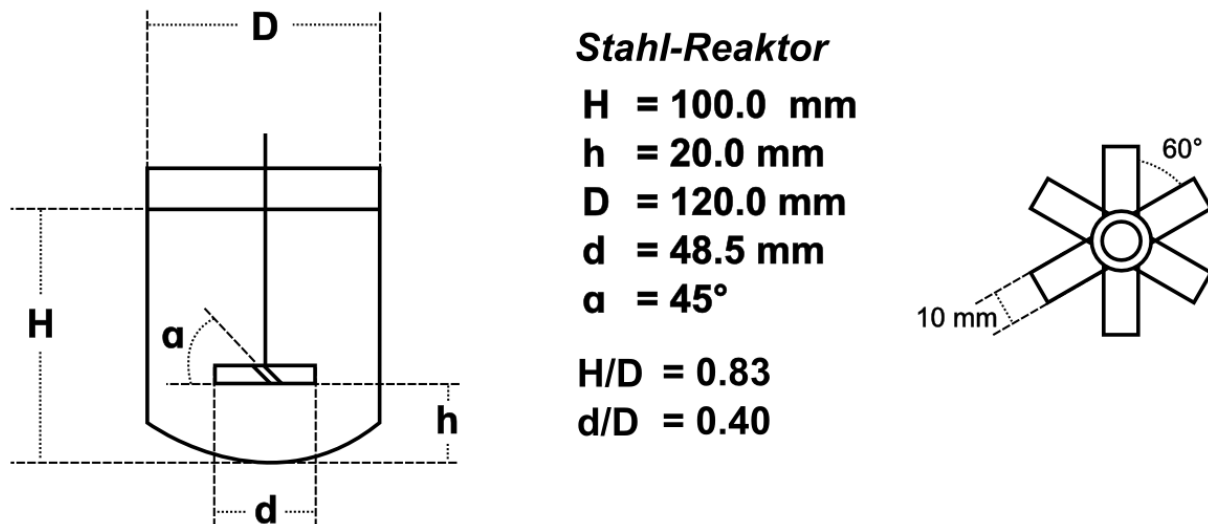


Abb. 7.2: Geometrien des RC1e-Stahlreaktors, des Schrägblattrührers sowie deren Verhältnisse.

7.3 Emulsionspolymerisation von Styrol zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgator-, Initiator- sowie Styrolanteil

Zunächst wurden der Emulgator sowie das Wasser in den Reaktor gegeben und unter Rühren bei 350 min^{-1} auf die Reaktionstemperatur von 70°C erhitzt. Nach dem Erreichen der Temperatur und Lösen des Emulgators wurde Styrol hinzugegeben und so das Emulgieren gestartet. Nach der Emulgierzeit, die zwischen 30 und 120 min variiert wurde, wurde der in 2 mL Wasser gelöste Initiator über eine Spritze in den Reaktor gegeben, um die Reaktion zu initiieren.

Zur Probenentnahme wurde eine Öffnung am Reaktordeckel geöffnet und mittels einer Spritze 3 mL Reaktionslösung entnommen, in ein Schnappdeckelgläschen mit einer wässrigen Inhibitorlösung (4-Methoxyphenol) überführt, geschüttelt und in Eis getaucht. Die Proben wurden mittels DLS zur Partikelgrößenbestimmung und der GC zur Überprüfung des Umsatzes untersucht.

Als Inline-Analytik kam die Trübungssonde zum Einsatz, deren Aufzeichnung vor der Zugabe des Styrols gestartet wurde.

Der Luftsauerstoff und der Inhibitor des Styrols wurden bei diesem Versuchsplan nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um eine Inhibierungsphase zu erzeugen. Für die Rezeptur bei mittleren Einstellungen (Level 0) wurden 57.75 g Styrol, 0.665 g APS (Ammoniumperoxodisulfat), 4.50 g SDS (Natriumlaurylsulfat) und 330.00 g deionisiertes Wasser verwendet. Bei den Reaktionen wurden die Konzentrationen vom Initiator- und Emulgator sowie der Feststoffgehalt variiert.

7.4 Emulsionspolymerisation von Styrol zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgatorkonzentration, Rührerdrehzahl sowie der Emulgierzeit

Zuerst wurde der Emulgator im Wasser im gerührten Reaktor gelöst bei gleichzeitigem Aufheizen auf die Reaktionstemperatur. Für das Emulgieren wurde das Monomer Styrol hinzugegeben. Während des Emulgierens wurde das Reaktionsgemisch durch einen Argonstrom 15 min entgast. Nach dem Emulgieren wurde die Geschwindigkeit des Rührers gesenkt um zu überprüfen, ob die Emulsion bei der geringeren Umdrehungsgeschwindigkeit stabil bleibt und diese Zeit sich auf die Reaktion auswirkt. Nach der anschließenden Zugabe des in Wasser gelösten Initiators mittels einer Spritze und Inhibitionsphase startete die Reaktion.

Für die Analysen mittels GC, DLS und Mikrowellentrocknung wurden Proben durch eine Spritze entnommen. Die Proben wurden zur Beendigung der Reaktion in Gläschen mit einer Inhibitorlösung (4-Methoxyphenol) überführt und durch Eis gekühlt.

Für die Echtzeitverfolgung der Reaktion wurde neben der Kalorimetrie die Trübung erfasst. Für diesen Versuchsplan wurden die Emulgatorkonzentration, Emulgierrührerdrehzahl, Rührdauer sowie die Zeit zwischen Emulgieren und Reaktion variiert. Für die Reproduktionsversuche (Level 0) wurden 80.0 g Styrol, 5.5 g SDS, 310.0 g deionisiertes Wasser und 0.81 g APS verwendet.

7.5 Miniemulsionspolymerisation von Styrol und Butylacrylat zur Ermittlung der Einflüsse von Emulgator-, Initiator- sowie Energieeintrag

Für die Erstellung der Miniemulsion wurde zunächst der Emulgator in Wasser im Dreihalskolben mithilfe eines Magnetrührers bei 300 min^{-1} gelöst. Durch Zugabe des Monomergemischs, bestehend aus Styrol, Butylacrylat und des Hydrophobs Stearylmetacrylat, wurde eine Präemulsion erstellt, die mittels eines Eisbads auf 5 °C gekühlt wurde. Das Hydrophob wurde dabei zunächst in der Monomerlösung gelöst. Nach dem Erreichen der Temperatur wurde mittels der in die Emulsion tauchende Ultraschall-Sonotrode die Tropfen weiter zerteilt, sodass eine Miniemulsion erhalten wurde. Um die durch das Behandeln mit Ultraschall entstehende Wärme besser kompensieren zu können, wurde ein Puls-Modus gewählt, welches nur kurz Energie einbringt und eine kurze Zeit pausiert (Pulsieren). Es erfolgte eine Temperaturüberwachung und darauf geachtet, dass die Emulsionstemperatur 10 °C nicht überschreitet. Gegebenenfalls wurde manuell pausiert.

Die Miniemulsion wurde in den Reaktor überführt und unter Rühren bei 300 min^{-1} mittels Argonstrom, der durch eine Lanze eingeleitet wurde, 15 min entgast während die Emulsion auf 25 °C erhitzt wurde. Anschließend wurde die automatische Kalibrierung gestartet. Dabei wurde bei 25 °C Energie über ein Heizelement in die Emulsion eingetragen und die Reaktor-

und Manteltemperatur erfasst. Nach der 70-minütigen Kalibrierung wurde das Reaktionsgemisch auf 70 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der in Wasser gelöste Initiator hinzugegeben und so die Reaktion gestartet. Nach Beenden der Reaktion wurde eine weitere 70-minütige Kalibrierung bei 70 °C durchgeführt.

Zur Probenentnahme wurde der Reaktor vorsichtig unten am Auslass geöffnet und eine Probe von ca. 3 g entnommen. Die Reaktion in der Probe wurde mittels einer wässrigen Inhibitorlösung und Abkühlen im Eisbad beendet.

Für die Untersuchungen wurden die Emulgator- und Initiatorkonzentration sowie die Energiemenge vom Emulgieren mittels Ultraschall variiert. Die Rezeptur der Center-Point-Versuche (Level 0, Reproduktionsversuche) besteht aus 51.00 g Styrol, 63 g Butylacrylat, 4.00 g Stearylmetacrylat, 1.76 g Ammoniumperoxodisulfat und 660.00 g Wasser. Der Energieeintrag durch Ultraschall betrug 38.3 kJ.

7.6 Apparaturen zum Emulgieren

Die verwendeten Emulsionen wurden auf verschiedene Arten erstellt. Die Makroemulsionen wurden direkt im Reaktor mittels der jeweiligen Rührer erstellt, während die Miniemulsion mittels Ultraschall erzeugt wurde. Als weitere Emulgiermethode wurde ein UltraTurrax gewählt. Dieser erzeugt laut Hersteller Emulsionen im Bereich von 1-10 µm, die im Bereich zwischen Makro- und Miniemulsion liegen.^[63]

Im Reaktor erstellte Makroemulsionen

Bei den meisten Reaktionen mit direkter Emulgierung im Reaktor kam ein sechsflügliger Schrägblattrührer zum Einsatz. Zur Untersuchung der Auswirkung eines anderen Rührertyps wurden andere Bauweisen eingesetzt. Die Rührergeschwindigkeit während des Emulgierens sowie die Emulgierdauer wurden variiert.

Für das Erstellen von Makroemulsionen wurde, soweit nichts anderes angegeben, ein abwärts fördernder Schrägblattrührer (6-flüglig) mit einem Durchmesser von ca. 4 cm verwendet. Die Rührblätter weisen eine Neigung von 45 ° zur Rührwelle auf. Eine schematische Darstellung des Rührers sowie der weiteren Rührer sind in Abb. 7.3 abgebildet. Alle Rührer sind aus Edelstahl gefertigt und weisen eine Blattdicke von 1 mm auf.

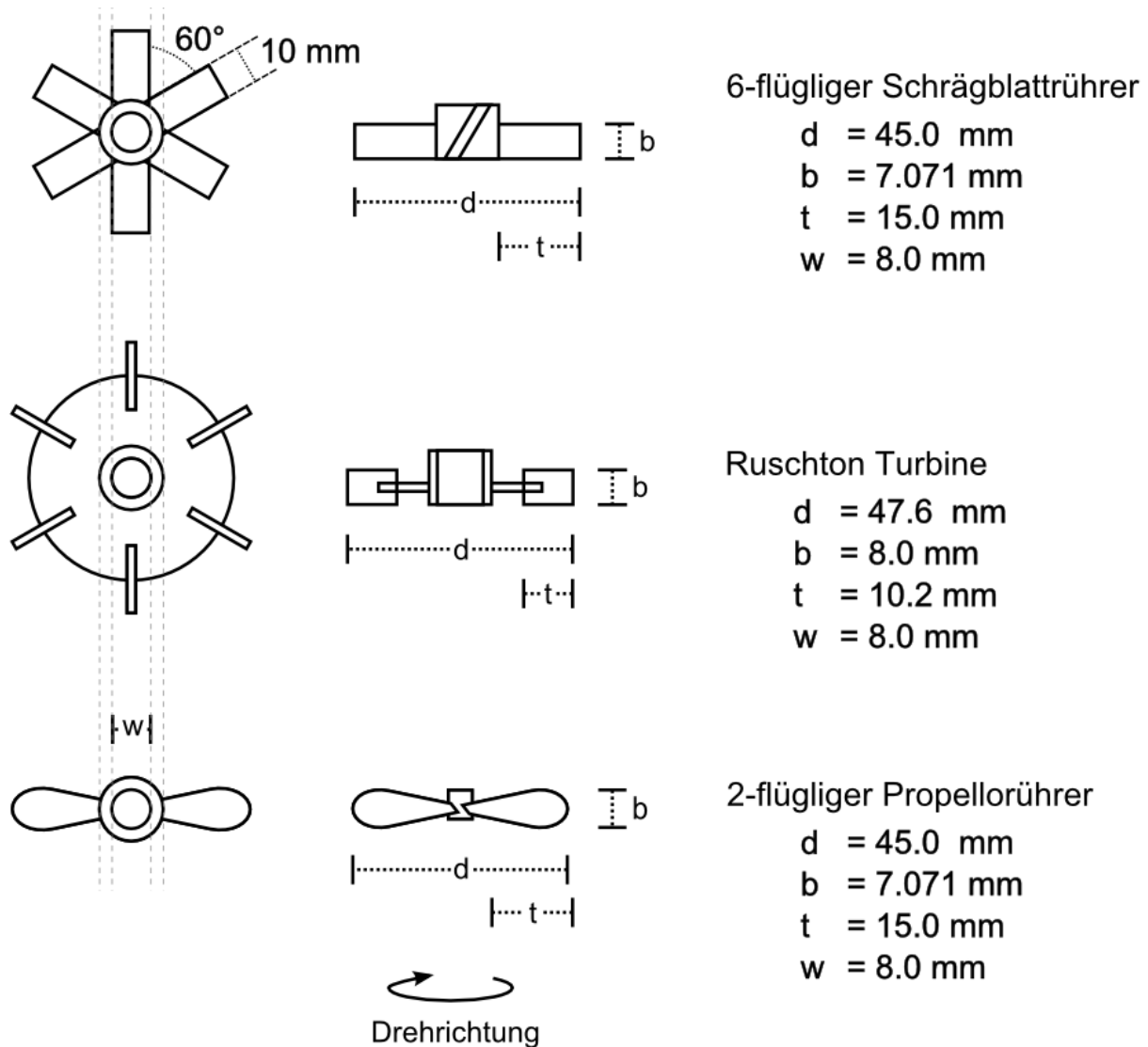


Abb. 7.3: Verwendete Rührer für den Typenvergleich: Sechsflügliger Schrägblattrührer, Rushton-Rührer und Propellerrührer.

Ultraschall-Homogenisator

Die Erzeugung von Miniemulsionen erfolgte mittels des Ultraschall-Homogenisators Sonoplus HD 3200 der Firma Bandelin. Zuvor wurde das Reaktionsgemisch voremulgiert und gekühlt. Dabei wird mittels des Hochfrequenzgenerator GM 3200 eine Amplitude einer Arbeitsfrequenz von 30 kHz erzeugt. Die elektrische Spannung wird im Ultraschallwandler UW 3200 in mechanische Schwingungen umgewandelt, die durch das Boosterhorn SH 213 G verstärkt werden. Dieses Signal wird durch die Sonotrode VS 70, die an die dem Titanteller TT 13 ($\varnothing 13 \text{ mm}$) befestigt ist, an die Emulsion weitergeleitet. Der schematische Aufbau ist in Abb. 7.4 dargestellt. Um die Wärmeentwicklung während des Emulgierens zu verringern wurde eine Amplitude von 65 % gewählt und die Emulsion in einem Eisbad gekühlt. Die Temperatur der Emulsion beim Emulgieren wurde aufgezeichnet.

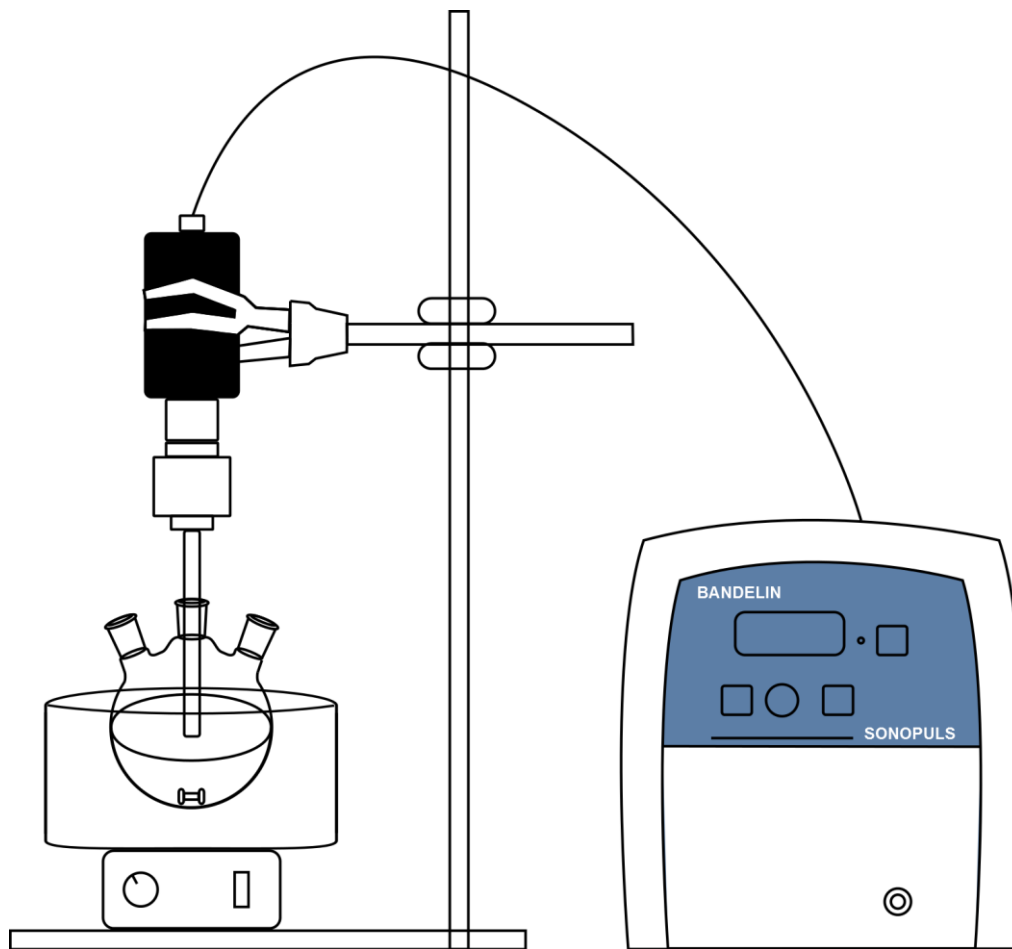


Abb. 7.4: Schematischer Aufbau des Emulgierprozesses zur Erstellung von Miniemulsionen.

UltraTurrax von IKA

Als weitere Emulgiermethode kam ein Einsatz des UltraTurrax T 25 basic mit dem Werkzeug S 25 N - 18G von IKA^[71] zum Einsatz. Der Durchmesser des Rotors und Stators betrugen 18 mm und 12,7 mm mit einem Abstand von 0,3 mm zwischen Rotor und Stator. Abb. 7.5 zeigt den verwendeten UltraTurrax sowie das Werkzeug. Das Gerät weist eine Ausgabeleistung von 300 W auf und wurde bei 8000 min^{-1} betrieben. Zum Emulgieren wurde das Emulgator-Wasser-Monomergemisch zunächst 15 min mittels eines Rührstäbchen und eines Magnetrührers gerührt. Die vordispergierte Emulsion wurde anschließend mit dem UltraTurrax 2 min lang bearbeitet, um eine feinere Emulsion zu erhalten.

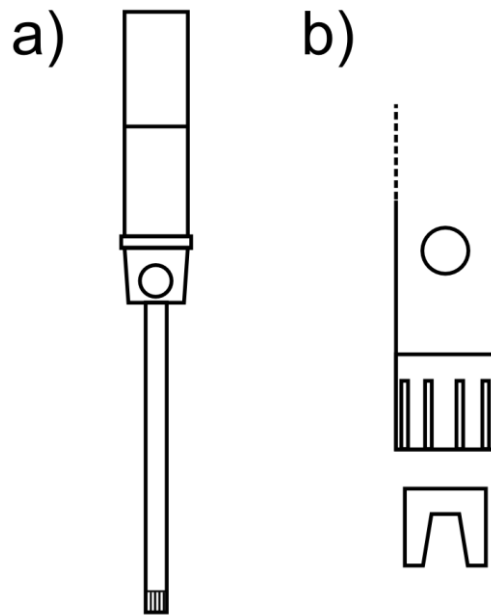


Abb. 7.5: a) UltraTurrax T 25 basic mit b) Werkzeug S 25 N - 18G (Durchmesser des Rotors: 18 mm und 12.7 mm des Stators; 0.3 mm Abstand zwischen Rotor und Stator; 300 W Ausgabeleistung).

7.7 Partikelgrößenbestimmung

Die Bestimmung der Partikelgröße und deren Verteilung erfolgten mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS). Hierbei wurde vor der Messung am Zetasizer Nano ZS von Malvern ein Tropfen einer Probe mit Wasser verdünnt und diese verdünnte Emulsion in einer Küvette bei 25 °C vermessen. Es wurde von jeder Probe 3 Messungen à 12 Durchläufe durchgeführt.

Zur Überprüfung, ob eine monomodale Verteilung vorliegt, wurden einige ausgewählte Proben zusätzlich mittels Scheibenzentrifuge (CPS-24000 von CPS Instruments Europe) vermessen.

7.8 Inline-Trübungsmessung

Für die Inline-Trübungsmessungen wurde die Trübungsonde InPro 8200 von Mettler-Toledo verwendet, die nach dem Rückstreuprinzip arbeitet und somit für mittlere und hohe Trübungen geeignet ist. Als Transmitter kam das Trb 8300 von Mettler-Toledo zum Einsatz, dass Licht der Wellenlänge 880 nm erzeugt und über einen Sensor zur Erfassung vom zurückkommenden Licht verfügt.

Der schematische Aufbau der verwendeten Geräte für die Inline-Trübungsmessungen sowie der Datenfluss zur Erfassung der Messwerte ist in Abb. 7.6 dargestellt. Das im Transmitter entstehende Licht wird über den Lichtwellenleiter durch die Tauchsonde in die Probe geleitet

und dort teilweise zurückgestreut. Das wieder einfallende Streulicht wird über einen zweiten Lichtwellenleiter zurück zum Sensor des Transmitters geleitet. Dieser erzeugt am Ausgang auf der Rückseite eine entsprechende elektrische Spannung, die über das analoge Input-Modul NuDam 6017 von Adlink in ein RS-485-Signal umgewandelt wird. Dieses wird anschließend über Modul NuDam 6530 ebenfalls von Adlink über ein USB-Kabel mit dem Rechner verbunden.

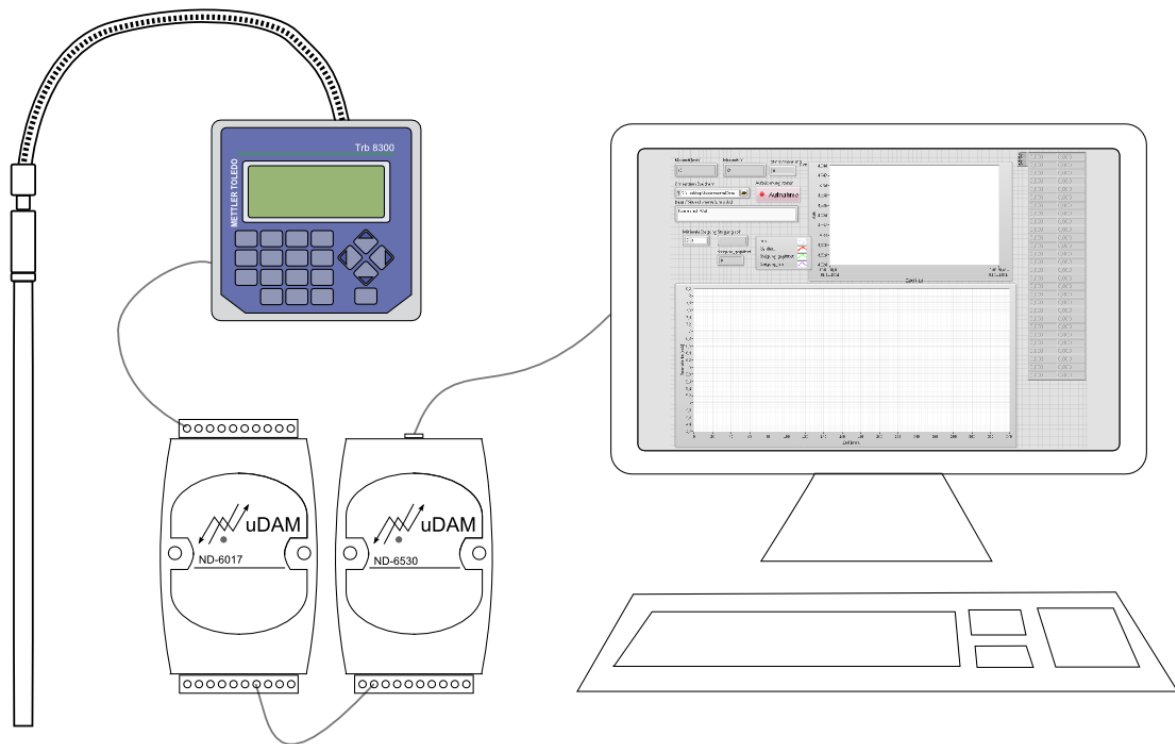


Abb. 7.6: Schematischer Aufbau der Inline-Trübungsmessung bestehend aus der Trübungssonde (links), dem Transmitter (links oben), der NuDam-Module (links unten) sowie einem Rechner.

Für die Datenerfassung im Rechner wurde ein dafür geschriebenes Programm, dass mittels des Softwarepakets LabView erstellt wurde, verwendet. Bei der Datenerfassung wurden drei Werte pro Sekunde aufgezeichnet. Die erhaltenen Daten wurden ohne weitere Verarbeitung des Signals verwendet.

7.9 UV/VIS-Spektrometer zur Aufnahme von Inline-Trübungsspektren

Für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurde eine Tauchsonde verwendet, die durch einen Lichtwellenleiter mit einem Spektrometer verbunden ist (Abb. 7.7). Bei der Tauchsonde handelt es sich um die Falcata 6 Standard Tauchsonde von Hellma mit einem Durchmesser von 6 mm. Der Sondenkopf lässt sich für den Transmissionsmodus mit verschiedenen Schichtdickeneinsätzen bestücken, sodass die Schichtdicke variiert werden kann. Um mittels des Rück-

streuungsprinzips zu arbeiten, das für hohe Trübungen benötigt wird, wurde auf einen Schichtdickeneinsatz verzichtet.

Als Spektrometer kam das i-Spec BWS005A-20 von B&Wtech zum Einsatz, welches für den angegebenen Wellenlängenbereich 400-220 nm geeignet ist und sich somit für den NIR und UV/VIS-Bereich eignet. Für die Aufnahmen der Trübungsspektren wurde der Wellenlängenbereich 380 -1050 nm, der in 2 nm Schritte aufgenommen wurde, verwendet.

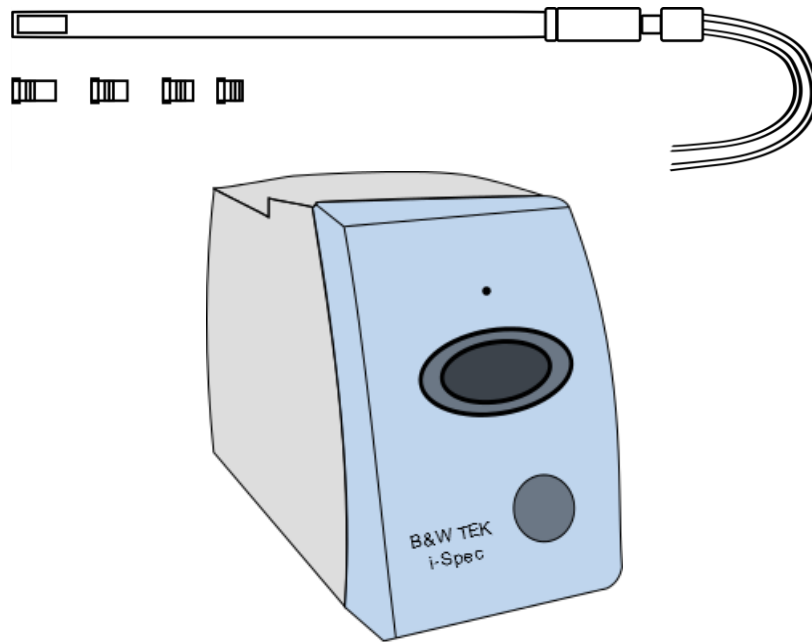


Abb. 7.7: Schematischer Aufbau der Falcata 6 Standard Tauchsonde mit den verschiedenen Schichtdickeneinsätzen (oben) und des Spektrometers i-Spec BWS005A-20 (unten).

8 Sicherheit und Entsorgung

Die verwendeten Chemikalien, deren Piktogramme, Signalwort sowie Gefahrenbezeichnungen und Vorsichtsmaßnahmen sind in Tab. 8.1 gelistet. Die hergestellten Emulsionen und Partikelsuspensionen wurden in den Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel entsorgt.

Tab. 8.1: Verwendete Chemikalien, deren Piktogramme, H- und P-Sätze sowie Entsorgung^[117]

Chemikalie	Piktogramm/ Signalwort	H- und P-Sätze (Gefahrenbezeichnungen und Vorsichtsmaßnahmen)
APS Ammoniumperoxodisulfat (CAS-Nr. 7727-54-0; ≥ 98,0 m%)	   Gefahr	H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H315 Verursacht Hautreizungen. H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen. H335 Kann die Atemwege reizen. P: 210, 220, 261, 280, 284, 370+378
BA n-Butylacrylat (CAS-No. 141-32-2; ≥ 99,0 m%)	  Achtung	H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar. H302 + H312 + H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen H315 Verursacht Hautreizungen. H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H335 Kann die Atemwege reizen. H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. P: 261, 273, 280, 305+351+338
Kieselgur Celite 503 (CAS-Nr. 68855-54-9; Carl Roth GmbH + Co. KG; Charge 468101483)	 Achtung	H373 Kann die Organe (Lungen) schädigen bei längerer oder wiederholten Exposition durch Einatmen. P: 314
SDS Natriumlaurylsulfat (CAS-Nr. 151-21-3; ≥ 95,0 m%)	   Gefahr	H228 Entzündbarer Feststoff. H302 + H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen H315 Verursacht Hautreizungen. H318 Verursacht schwere Augenschäden. H335 Kann die Atemwege reizen. H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. P: 210, 261, 273, 280, 305+351+338

Tab. 8.1: Verwendete Chemikalien, deren Piktogramme, H- und P-Sätze sowie Entsorgung^[117]

Chemikalie	Piktogramm/ Signalwort	H- und P-Sätze (Gefahrenbezeichnungen und Vorsichtsmaßnahmen)
MEHQ 4-Methoxyphenol (CAS-Nr. 150-76-5; ≥ 98,5 m%)	 Achtung	H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. P: 201, 273, 280, 308+313, 333+313, 337+313
Styrol (CAS-Nr. 100-42-5; ≥ 99,0 m%)	 Gefahr	H226 Flüssigkeit und Dampf entzündlich H315 Verursacht Hautreizungen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen. H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. H372 Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition. P: 201, 210, 261, 280, 304+340+312, 308+313
SMA Stearylmetacrylat (CAS-Nr. 32360-05-7)	 Achtung	H335 Kann die Atemwege reizen. P: keine Vorsichtsmaßnahmen
Toluol (CAS-Nr. 108-88-3)	 Gefahr	H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Sigma-Aldrich - 244511 Seite 2 von 17 H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. H315 Verursacht Hautreizungen. H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition. P: 210, 260, 280, 301+310, 370+378, 403+235
Tween 80 Polysorbat 80 (CAS-Nr. 9005-65-6)	-	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.

9 Literatur

- [1] R. W. Kessler, "Strategien für wissensbasierte Produkte und Verfahren", in *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, 3–23.
- [2] A. M. van Herk, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, **2005**.
- [3] G. E. Fonseca, M. A. Dubé, and A. Penlidis, "A critical overview of sensors for monitoring polymerizations", *Macromol. React. Eng.*, vol. 3, no. 7, 327–373, **2009**.
- [4] PlasticsEurope, "Plastics – the Facts 2016", *Plast. – Facts 2016*, zu finden unter www.plasticseurope.de/informations, **2016**.
- [5] Zion Research, "Emulsion Polymers (Acrylics, Styrene-butadiene Latex, Vinyl Acetate Polymers, Polyurethane, and Others) Market for Paints & Coatings, Paper & Paperboard, Adhesives, Textiles & Non-woven, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive A", **2015**.
- [6] G. Odian, "Emulsion Polymerization", in *Principles of Polymerization*, 4th ed., Hoboken, New Jersey: Jon Wiley & Sons Inc., **2004**, 350–371.
- [7] G. Emig and E. Klemm, *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5th ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**.
- [8] M. J. Barandiaran, J. C. De Cal, and J. M. Asua, "Emulsion Polymerization", in *Polymer Reaction Engineering*, J. M. Asua, Ed. Blackwell, **2007**, 1–61.
- [9] K. Matyjaszewski and T. P. Davis, "Heterogenous Systems", in *Handbook of Radical Polymerization*, vol. 125, no. 11, K. Matyjaszewski and T. P. Davis, Eds. Hoboken, New Jersey: Jon Wiley & Sons Ltd, **2002**, 301–331.
- [10] L. N. Butler, C. M. Fellows, and R. G. Gilbert, "Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints", *Prog. Org. Coat.*, vol. 53, no. 2, 112–118, **2005**.
- [11] C. L. Yuan, Z. Z. Xu, M. X. Fan, H. Y. Liu, Y. H. Xie, and T. Zhu, "Study on characteristics and harm of surfactants", *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 6, no. 7, 2233–2237, **2014**.
- [12] E. W. S. Hagan, M. N. Charalambides, C. R. T. Young, T. J. S. Learner, and S. Hackney, "Viscoelastic properties of latex paint films in tension: Influence of the inorganic phase and surfactants", *Prog. Org. Coatings*, vol. 69, no. 1, 73–81, **2010**.
- [13] W. J. Priest, "Partice Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate", *J. Phys. Chem.*, vol. 56, 1077–1082, **1952**.
- [14] R. G. Gilbert, "Modelling Rates, Particle Size Distribution and Molar Mass Distributions", in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P. A. Lovell and M. E. El-Aasser, Eds. Weinheim: Jon Wiley & Sons Inc., **1997**, 165–204.
- [15] J. Gao and A. Penlidis, "Mathematical modeling and computer simulator / database for emulsion polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, 403–535, **2002**.
- [16] L. Varela De La Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. II. Importance of maximum in rate of polymerization", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 37, no. 22, 4066–4072, **1999**.
- [17] C. S. Chern, "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics", *Prog. Polym. Sci.*,

- vol. 31, no. 5, 443–486, **2006**.
- [18] L. Varela De La Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and A. Klein, “Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter“, *J. of Polym. Sci.*, vol. 34, 461–473, **1996**.
- [19] L. Varela De La Rosa, E. D. Sudol, and A. Klein, “Emulsion Polymerization of Styrene Using Reaction Calorimeter . III . Effect of Initial Monomer / Water Ratio“, *J. of Polym. Sci.*, no. November 1998, 4073–4089, **1999**.
- [20] S. Carro, J. Herrera-Ordóñez, and J. Castillo-Tejas, “On the evolution of the rate of polymerization, number and size distribution of particles in styrene emulsion polymerization above CMC“, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 48, no. 14, 3152–3160, **2010**.
- [21] S. M. Jung and V. G. Gomes, “Transitional emulsion polymerisation: Zero-one to pseudo-bulk“, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 18, 4251–4260, **2011**.
- [22] C. Rasenack, “Detaillierte Untersuchungen zur Kinetik der Styrol/Butylacrylat-Copolymerisation in Emulsion“, Dissertation, Universität Hamburg, **2015**.
- [23] R. G. W. Norrish and E. F. Brookman, “The Mechanism of Polymerization Reactions. I. The Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate“, *Proc. Roy. Soc. London*, vol. 171, 147–171, **1939**.
- [24] G. V. Schulz and F. Blaschke, “Polymerisationsreaktionen mit explosivem Verlauf“, *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 47, 749–761, **1941**.
- [25] R. G. W. Norrish and R. R. Smith, “Catalysed Polymerization of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase“, *Nature*, vol. 150, 336–337, **1942**.
- [26] V. E. Trommsdorff, H. Köhle, and P. Lagally, “Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters“, *Die Makromol. Chemie*, vol. 1, no. 3, 169–198, **1948**.
- [27] K. Horie, I. Mita, and H. Kambe, “Calorimetric Investigation of Polymerization reactions. I. Diffusion-Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, vol. 6, no. 9, 2663–2676, **1968**.
- [28] S. K. Soh and D. C. Sundberg, “Diffusion-controlled vinyl polymerization. II. Limitations on the gel effect“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 20, no. 5, 1315–1329, **1982**.
- [29] I. Mita and K. Horie, “Diffusion-Controlled Reactions in Polymer Systems“, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 27, no. 1, 91–169, **1987**.
- [30] J. Herrera Ordóñez, R. Olayo, and S. Carro, “The Kinetics of Emulsion Polymerization: Some Controversial Aspects“, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 44, no. 3, 207–229, **2004**.
- [31] A. Sood and P. K. Lodhi, “Modeling Evidence in Support of Coagulative Nucleation Theory“, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, 517–531, **2011**.
- [32] W. V. Smith and R. H. Ewart, “Kinetics of Emulsion Polymerization“, *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 6, 592, **1948**.
- [33] C.-S. Chern, “Particle Nucleation Mechanism“, in *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*, C. S. Chern, Ed. Hoboken, New Jersey: Jon Wiley & Sons Ltd, **2008**, 53–94.
- [34] K. Tauer and P. Nazaran, “Mechanism and Modeling of Emulsion Polymerization: New Ideas and Concepts - 1. Particle Nucleation“, *Macromol. Symp.*, vol. 288, no. 1, 1–8, **2010**.

- [35] S. C. Thickett and R. G. Gilbert, "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms", *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 24, 6965–6991, **2007**.
- [36] P. Höhne, K. Krüger, and K. Tauer, "Vapor phase composition and radical polymerization—how the gas phase influences the kinetics of heterophase polymerization", *Colloid. Polym. Sci.*, vol. 291, no. 3, 483–500, **2013**.
- [37] P. B. Zetterlund, "Controlled/living radical polymerization in nanoreactors: compartmentalization effects", *Polym. Chem.*, vol. 2, no. 3, 534, **2011**.
- [38] K. Kr, K. Tauer, Y. Yagci, and N. Moszner, "Photoinitiated Bulk and Emulsion Polymerization of Styrene Å Evidence for Photo-Controlled Radical Polymerization", *Macromolecules*, vol. 44, 9539–9549, **2011**.
- [39] K. Krüger, H. Hernandez, and K. Tauer, "Particle Size-Dependent Effects in Hydrophobically Initiated Emulsion Polymerization", *Macromol. Theory Simulations*, vol. 23, no. 3, 125–135, **2014**.
- [40] M. Zlokarnik, *Stirring - Theory and Practice*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [41] P. Day, A. Manz, and Y. Z. Zhang, *Microdroplet Technology - Principles and Emerging Applications in Biology and Chemistry*, 1st ed. Heidelberg: Springer-Verlag, **2012**.
- [42] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik - Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [43] E. K. Todtenhaupt and C. Watzelt, *Ekato. The Book*, 3rd ed. Freiburg: Ekato Holding GmbH, **2012**.
- [44] M. Kraume, *Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [45] G. Zhou and S. M. Kresta, "Impact of tank geometry on the maximum turbulence energy dissipation rate for impellers", *AIChE J.*, vol. 42, no. 9, 2476–2490, **1996**.
- [46] M. F. Kemmere, J. Meuldijk, A. A. H. Drinkenburg, and A. L. German, "Colloidal Stability of High-Solids Polystyrene and Polyvinyl Acetate Latices", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, 1780–1791, **1999**.
- [47] J. M. A. Iker González, Maria Paulis, José C. de la Cal, "Kinetic and microstructural study of the continuous emulsion polymerization of an all-acrylics formulation in the loop reactor", *Chem. Eng. J.*, vol. 142, no. 2, 199–208, **2008**.
- [48] CA 2272863 C:2007-04, "Method for the production of a polymer dispersion by radical aqueous emulsion polymerization with a continuously produced aqueous monomer emulsion", CA 2272863 C:2007.
- [49] US 6946529 B2:2000-09, "Method for producing an aqueous polymer dispersion by radical aqueous emulsion polymerization with a continually produced aqueous monomer emulsion", US 6946529 B2:2005.
- [50] F. Fleischhaker and R. Zentel, "Photonic crystals from core-shell colloids with incorporated highly fluorescent quantum dots", *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, 1346–1351, **2005**.
- [51] H. F. Lu, B. Fei, J. H. Xin, R. Wang, and L. Li, "Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, no. 1, 111–116, **2006**.

- [52] Z. Wen, M. Wu, T. Itoh, M. Kubo, Z. Lin, and O. Yamamoto, "Effects of alumina whisker in (PEO)8-LiClO4-based composite polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 1–2, 185–191, **2002**.
- [53] J. Hu, M. Chen, and L. Wu, "Organic-inorganic nanocomposites synthesized via miniemulsion polymerization", *Polym. Chem.*, vol. 2, no. 4, 760–772, **2011**.
- [54] K. Landfester, "Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles", *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 25, 4488–4508, **2009**.
- [55] H.-D. Dörfler, "Makro- und Mikroemulsionen", in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Heidelberg: Springer-Verlag, **2002**, 507–556.
- [56] Ashwini Sood, "Coagulative Stability of Miniemulsion Droplets", *J. App. Pol. Sc.*, vol. 109, 1262–1270, **2008**.
- [57] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, and K. Fontenot, "Miniemulsion Polymerization", in *Polymer Particles*, M. Okubo, Ed. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2005**, 129–255.
- [58] I. Aizpurua and M. J. Barandiaran, "Comparison between conventional emulsion and miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor", *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 14, 4105–4115, **1999**.
- [59] J. A. Alduncin and J. Asua, "Molecular-weight distributions in the miniemulsion polymerization of styrene initiated by oil-soluble initiators", *Polymer (Guildf.)*, vol. 35, no. 17, 3758–3765, **1994**.
- [60] I. Capek and C.-S. Chern, "Radical Polymerization in Direct Mini-Emulsion Systems", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, 295–334, **2001**.
- [61] C. Autran, J. C. de la Cal, and M. A. José, "(Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators", *Macromolecules*, vol. 40, 6233–6238, **2007**.
- [62] L. Götz, "Darstellung von Polymer / Böhmit-Kompositen mittels Miniemulsionspolymerisation", Dissertation, Universität Hamburg, **2014**.
- [63] K. Landfester, "The generation of nanoparticles in miniemulsions", *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 10, 765–768, **2001**.
- [64] BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, "Hochleistungs-Ultraschall für Labor und Verfahrenstechnik", in *Prospekt*, .
- [65] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, and M. Antonietti, "Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions", *Macromolecules*, vol. 32, no. 16, 5222–5228, **1999**.
- [66] T. Hielscher, "Ultraschall-gestützte Produktion nanoskaliger Dispersionen und Emulsionen", *www.analytik-news.de*, 1–12, **2011**.
- [67] F. Joseph Schork and J. Guo, "Continuous miniemulsion polymerization", *Macromol. React. Eng.*, vol. 2, no. 4, 287–303, **2008**.
- [68] P. L. Tang, M. Asua, M. Adams, M. E. El-Asser, and J. M. Asua, "Seeded Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate Utilizing Miniemulsions", *J. App. Pol. Sc.*, vol. 42, 2019–2028, **1991**.
- [69] J. M. Asua, "Miniemulsion polymerization", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 7, 1283–1346, **2002**.
- [70] M. Manea, A. Chemtob, M. Paulis, J. C. de la Cal, M. J. Barandiaran, and J. M. Asua, "Miniemulsification in High-Pressure Homogenizers", *Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 54,

- no. 1, 289–297, **2008**.
- [71] Handbuch: IKA-Werke, “IKA-ULTRA-TURRAX® T 25 basic“, **2003**.
- [72] U. El-Jaby, M. Cunningham, and T. F. L. McKenna, “Comparison of emulsification devices for the production of miniemulsions“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 22, 10147–10151, **2009**.
- [73] U. El-Jaby, T. F. L. McKenna, and M. F. Cunningham, “Miniemulsification: An analysis of the use of rotor stators as emulsification devices“, *Macromol. Symp.*, vol. 259, 1–9, **2007**.
- [74] Mettler-Toledo AG, “In-line Trübungsmessungen: Für mehr Einblick in Ihren Prozess“, **2008**.
- [75] DIN EN ISO 7027:2000-04, “Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung“, ISO 7027:1999.
- [76] “Bestimmung der Trübung“, *WTW: Trübungsfibel*.
- [77] M. Sadar, “Turbidimeter Instrument Comparison: Low-level Sample Measurements - Technical Information Series“, *Hach Company. Loveland, CO.*, no. 7063, 1–56, **1999**.
- [78] Fondriest Environmental Inc., “Fundamentals of Environmental Measurements“, 2016. [Online]. Available: <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/>. [Accessed: 16-Nov-2016].
- [79] R. L. Zollars, “Turbidimetric Method for On-Line Determination of Latex Particle Number and Particle Size Distribution“, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 74, no. 1, 163–172, **1980**.
- [80] E. Frauendorfer, A. Wolf, and W.-D. Hergeth, “Polymerization Online Monitoring“, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 11, 1767–1778, **2010**.
- [81] H. Lange, “Bestimmung von Teilchengrößen aus Trübung und Brechungssinkrement“, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 223, no. 1, 24–30, **1968**.
- [82] K. Tauer, K. Padtberg, and C. Dessy, “On-Line Monitoring of Emulsion Polymerization“, *ACS Symp. Ser.*, 93–112, **2002**.
- [83] M. D. Goldfein, N. Kozhevnikov, V., N. I. Kozhevnikova, and G. E. Zaikov, “Kinetics and mechanism of polymer dispersion formation on based of (meth)acrylates. Part 1“, *Vestn. Kazan. Tekhnologicheskogo Univ.*, vol. 18, no. 7, 59–65, **2015**.
- [84] K. Landfester, J. Eisenblätter, and R. Rothe, “Preparation of Polymerizable Miniemulsions by Ultrasonication“, *JCT Res.*, vol. 1, no. 1, 65–68, **2004**.
- [85] S. Kozempel, “Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation – Monomerlösungszustand und Teilchenbildung“, Dissertation, Universität Potsdam, **2005**.
- [86] I. Kühn and K. Tauer, “Nucleation in Emulsion Polymerization: A New Experimental Study. 1. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene“, *Macromolecules*, vol. 28, 8122–8128, **1995**.
- [87] M.-T. Celis and L. H. Garcia-Rubio, “Continuous Spectroscopy Characterization of Emulsions“, *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1–3, 293–299, **2002**.
- [88] S. Mawson, M. Z. Yates, M. L. O’Neill, and K. P. Johnston, “Stabilized polymer microparticles by precipitation with a compressed fluid antisolvent. 2. Poly(propylene oxide)- and Poly(butylene oxide)-Based Copolymers“, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 13, no. 6, 1519–1528, **1997**.
- [89] U. Fehrenbacher, M. Ballauff, O. Muth, and T. Hirth, “Investigation of heterogeneous

- radical polymerization of methyl methacrylate with polydimethylsiloxane as stabilizing agent in supercritical CO₂ by turbidimetry“, *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, no. 7, 613–616, **2001**.
- [90] U. Fehrenbacher and M. Ballauff, “Kinetics of the early stage of dispersion polymerization in supercritical CO₂ as monitored by turbidimetry. 2. Particle formation and locus of polymerization“, *Macromolecules*, vol. 35, no. 9, 3653–3661, **2002**.
- [91] G. Li, M. Z. Yates, and K. P. Johnston, “In-Situ Investigation on the Mechanism of Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide“, *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, 4008–4014, **2000**.
- [92] M. L. O’Neill, M. Z. Yates, K. L. Harrison, and K. P. Johnston, “Emulsion Stabilization and Flocculation in CO₂.1. Turbidimetry and Tensiometry M.“, *Macromolecules*, vol. 30, no. 17, 5050–5059, **1997**.
- [93] M. L. O’Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, C. D. Smith, and S. P. Wilkinson, “Dispersion polymerization in supercritical CO₂ with siloxane-based macromonomer. 2. The particle formation regime“, *Macromolecules*, vol. 31, no. 9, 2848–2856, **1998**.
- [94] D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. Desimone, N. Carolina, N. Carolina, M. Z. Yates, and K. P. Johnston, “Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Latexes via Dispersion Polymerizations in Carbon Dioxide“, *Macromolecules*, vol. 31, 6794–6805, **1998**.
- [95] K. Schulz, “Reaktionskalorimetrie von Polymerisationen“, *Universität Hamburg*, 2002.
- [96] Mettler Toledo AG, “RC1e mit RTCal-Option (Dok. 51710482)“, *Bedienungsanleitung*, **2007**.
- [97] E. Fomenko, “Online-Monitoring der Emulsionspolymerisation mittels Reaktionskalorimetrie und Leitfähigkeitsmessungen“, *Masterarbeit*, **2014**.
- [98] M. F. Kemmere, *Batch emulsion polymerization - A chemical engineering approach*. Eindhoven: Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, **1999**.
- [99] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte“, *Z. Phys. Chem*, vol. 4, 226–248, **1889**.
- [100] E. Fitzer, W. Fritz, and G. Emig, *Technische Chemie-Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 4th ed. Heidelberg: Springer-Verlag, **1995**.
- [101] K. Siebertz, D. Van Bebber, and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung - Design of Experiments (DoE)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [102] W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 8th ed. München: Carl Hanser Verlag, **2013**.
- [103] D. Bloch, P. Bröge, and W. Pauer, “Inline Turbidity Measurements of Batch Emulsion Polymerization“, *Macromol. React. Eng.*, 1600063, **2017**.
- [104] M. F. Kemmere, J. Meuldijk, A. A. H. Drinkenburg, and A. L. German, “Emulsification in Batch Emulsion Polymerization“, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, 3225–3241, **1999**.
- [105] N. Matsusaka, T. Suzuki, and M. Okubo, “Effects of stirring prior to starting emulsion polymerization of styrene with nonionic emulsifier on particle formation and its incorporation“, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 290, no. 6, 561–567, **2012**.
- [106] E. D. Sudol and M. S. El-Aasser, “Miniemulsion Polymerization“, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Eds.

- Chichester: Jon Wiley & Sons Ltd, **1997**, 700–720.
- [107] M. Antonietti and K. Landfester, “Polyreactions in miniemulsions“, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 4, 689–757, **2002**.
- [108] L. I. Ronco, R. J. Minari, and L. M. Gugliotta, “Particle Nucleation Using Different initiators in the Miniemulsion Polymerization of Styrene“, *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 01, 191–199, **2015**.
- [109] L. M. Gucliotta, G. Arzamendi, and J. M. Asua, “Choice of Monomer Partition Model in Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Systems“, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, 1017–1039, **1995**.
- [110] H. F. Hernández and K. Tauer, “Brownian Dynamics Simulation of the Capture of Primary Radicals in Dispersions of Colloidal Polymer Particles“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 3, 4480–4485, **2007**.
- [111] I. a. Vorsina and Y. I. Mikhailov, “Kinetics of thermal decomposition of ammonium persulfate“, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 45, no. 3, 539–542, **1996**.
- [112] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F. -D Kuchta, B. G. Manders, K. F. O’Driscoll, G. T. Russell, and J. Schweer, “Critically evaluated rate coefficients for free radical polymerization, 1. Propagation rate coefficient for styrene“, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, no. 10, 3267–3280, **1995**.
- [113] E. Ginsburger, F. Pla, C. Fonteix, S. Hoppe, S. Massebeuf, P. Hobbes, and P. Swaels, “Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate“, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 19, 4493–4514, **2003**.
- [114] S. Beuermann and M. Buback, “Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments“, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, 191–254, **2002**.
- [115] W. D. Harkins, “A general theory of the mechanism of emulsion polymerization.“, *J. Am. Chem. Soci.*, vol. 69, no. 6, 1428–44, **1947**.
- [116] C. S. Chern, *Principles and Applications of Emulsion*. Hoboken, New Jersey: Jon Wiley & Sons Inc., **2008**.
- [117] Sigma-Aldrich Co. LLC, *Sicherheitsdatenblätter*. letzter Zugriff am 20.11.2016.
- [118] D. Yu, F. Huang, and H. Xu, “Electronic Supplementary Information (ESI): Determination of Critical Concentrations by Synchronous Fluorescence Spectrometry“, *R. Soc. Chem.*, **2011**.

10 Publikationen

Paper	D. Bloch, P. Bröge, W. Pauer, <i>Macromol. React. Eng. "Inline Turbidity Measurement of Batch Emulsion Polymerization"</i> , 2017, 1600063.
Poster	Konferenz <i>PRE (Polymer Reaction Engineering)</i> , Hamburg, Mai 2016
Poster & Vortrag	Workshop <i>WPPRE (Working Party on Polymer Reaction Engineering)</i> , Hamburg, Mai 2016

11 Anhang

Güte der Modelle der statistischen Versuchspläne

Tab. 11.1: Güte der Modelle zur Beschreibung der Einflüsse von SDS-Konzentration (A), APS-Konzentration (B) und Styrolanteil (C) (Kapitel 5.7).

	p-Wert		
	Partikeldurchmesser	D_latex/D_Tropfen	Wärmemaximum
	nm	-	min
A	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
B			< 0.0001
C	0.0011		0.0791
AB			
AC	0.0006		
BC			
Modell	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Curvature	0.2196	0.0001	0.5157
Lack of Fit	0.4911	0.7555	0.1374
R²	0.8796	0.5039	0.9742
R² korrigiert	0.8138	0.4014	0.9418
Transformation	keine	keine	ln

Tab. 11.2: Güte der Modelle zur Beschreibung der Einflüsse von SDS-Konzentration (A), Emulgierzeit (B), Zeit bei 250 min⁻¹ (C), Rührerdrehzahl (D) und Temperatur (E) (Kapitel 5.9).

		p-Wert			
		Partikel- durchmes- ser	Feststoff- gehalt	Belag	Inhibitions- zeit
		nm	%	1-6	min
A		< 0.0001	< 0.0001	0.0004	0.0004
B				0.0024	0.0474
C					0.0009
D			0.0230		0.0428
E		< 0.0001		0.1667	< 0.0001
AB					
AC					0.0008
AD			0.0118		0.0597
AE					
BC					
BD					0.0064
BE				0.0093	0.0044
CD					
CE					0.0155
DE					0.0040
Modell		< 0.0001	< 0.0001	0.0004	0.0001
Curvature		0.0258	0.2443	0.1556	0.4498
Lack of Fit		0.3093	0.2480	0.7247	-
R ²		0.7875	0.7807	0.7300	0.9193
R ² korrigiert		0.7402	0.6974	0.6033	0.8274
Transformation		keine	keine	keine	keine

Tab. 11.3: Güte der Modelle zur Beschreibung der Einflüsse von SDS-Konzentration (A), Emulgierzeit (B), Zeit bei 250 min⁻¹ (C), Rührerdrehzahl (D) und Temperatur (E) (Kapitel 5.9).

	p-Wert					
	Nukleierungszeit		Wärme- maximum	Trübungs- minimum	Trübung Emulgie- ren	Trübungs- steigung
	Wärme	Trübung				
	min	min	W	min	-	1/min
A	0.0002	0.6353	< 0.0001	< 0.0001	0.0017	0.0104
B	0.0288	0.7569	0.0023	0.0471	0.0001	0.0007
C			0.6376	0.0831		
D	0.5926	< 0.0001	0.2205	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
E	0.0004	0.0002	< 0.0001	< 0.0001		
AB		0.0126				0.0304
AC				0.0010		
AD	0.0401		0.0001	0.0003		
AE	0.0186		0.0041	0.0288		
BC			0.0013			
BD			0.0304	0.0047		0.0001
BE		0.0160				
CD						
CE						
DE			0.0059			
Modell	0.0005	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Curvature	0.7549	0.0520	0.1633	0.0753	0.3144	0.6187
Lack of Fit	0.0512	0.0068	0.4218	0.1212	0.0752	0.5927
R²	0.7773	0.7972	0.9947	0.9752	0.9785	0.9893
R² korrigiert	0.5524	0.6541	0.9686	0.9383	0.9698	0.9822
Transfor- mation	keine	keine	ln	ln	keine	keine

Tab. 11.4: Güte der Modelle zur Beschreibung der Einflüsse von SDS-Konzentration (A), Emulgierzeit (B), Zeit bei 250 min⁻¹ (C) und Energieeintrag (D) (Kapitel 5.13).

	Partikeldurch- messer nm	Partikelanzahl -	Nukleierungszeit min	Wärmemaximum min
A	0.0006	0.0002	0.0036	0.0002
B	0.0001	< 0.0001	0.0002	< 0.0001
C		< 0.0001	0.0294	0.0067
D				0.0503
AB				
AC				
AD				
BC		0.0106		
BD				
CD				
Modell	0.0001	< 0.0001	0.0005	< 0.0001
Curvature	0.2196	0.8021	0.3115	0.0170
Lack of Fit	0.4911	0.4124	0.2860	0.0649
R ²	0.8796	0.9912	0.8963	0.901640805
R ² korrigiert	0.8138	0.9726	0.7876	0.796542078
Transformation	keine	Wurzel	ln	ln

Tab. 11.5: Güte der Modelle zur Beschreibung der Einflüsse von SDS-Konzentration (A), Emulgierzeit (B), Zeit bei 250 min⁻¹ (C) und Energieeintrag (D) (Kapitel 5.13).

	Wärmemaxi- mum W	Trübungsmini- mum min	Trübung 15 min	Steigung_Trübung
A	0.0042	0.0010	0.0003	0.0582
B	0.0178	0.0001	< 0.0001	
C	0.0024	0.0366		< 0.0001
D				
AB				
AC			0.0262	
AD				
BC	0.7971	0.0224		
BD				
CD				
Modell	< 0.0001	0.0004	< 0.0001	< 0.0001
Curvature	0.0025	0.0632	0.0012	0.0039
Lack of Fit	0.1251	0.1999	0.2463	0.3286
R ²	0.8385	0.9067	0.9911	
R ² korrigiert	0.7163	0.7857	0.9484	
Transformation	ln	keine	keine	keine

Zeitliche Trübungs- und Wärmeflussverläufe der Statistischen Auswertung des Versuchsplans für die Emulsionspolymerisation — Einfluss von Monomergehalt sowie Initiator- und Emulgatorkonzentration

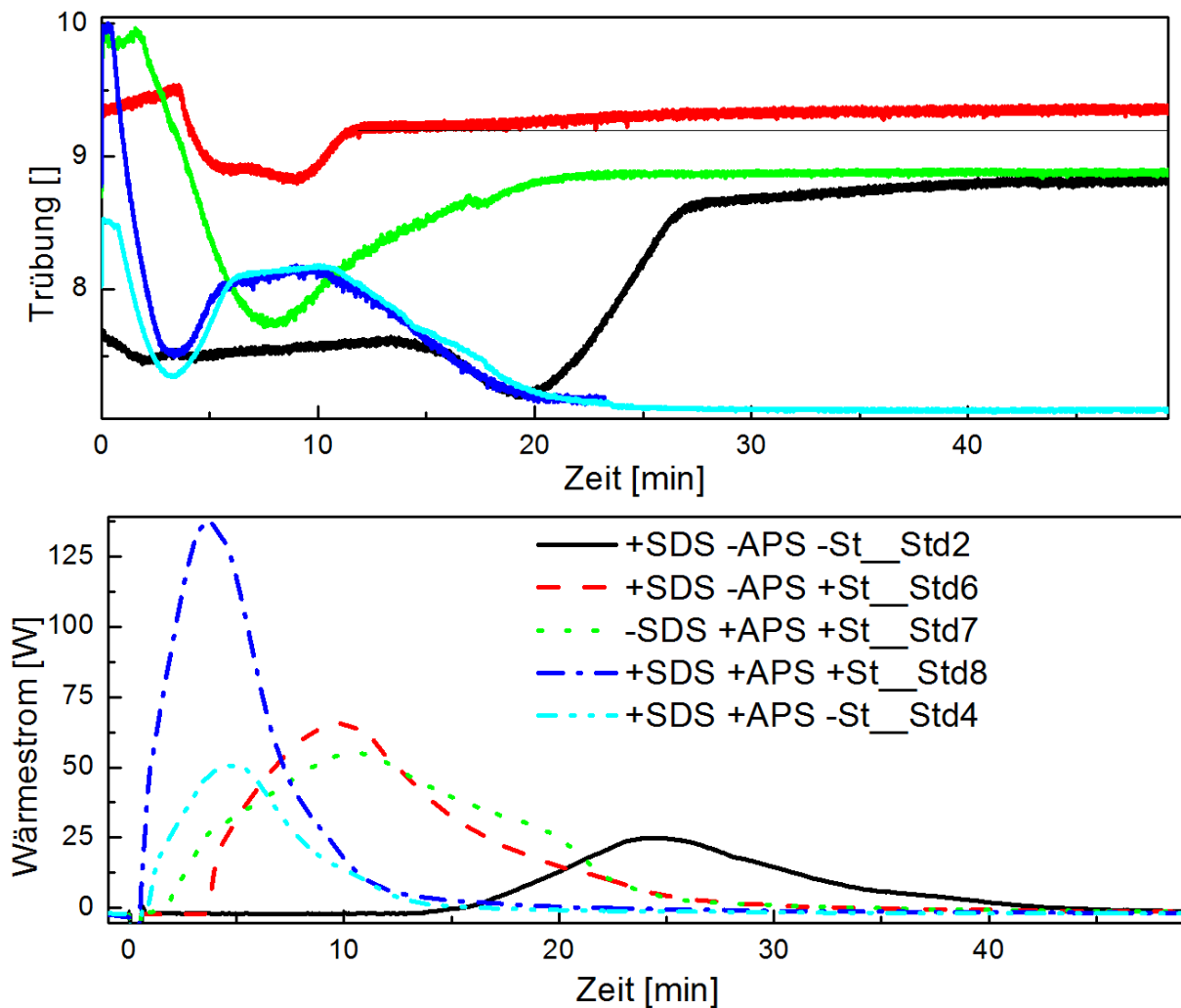


Abb. 11.1: Trübungsverläufe sowie deren Wärmeströme des Versuchsplans in Kap. 5.7.

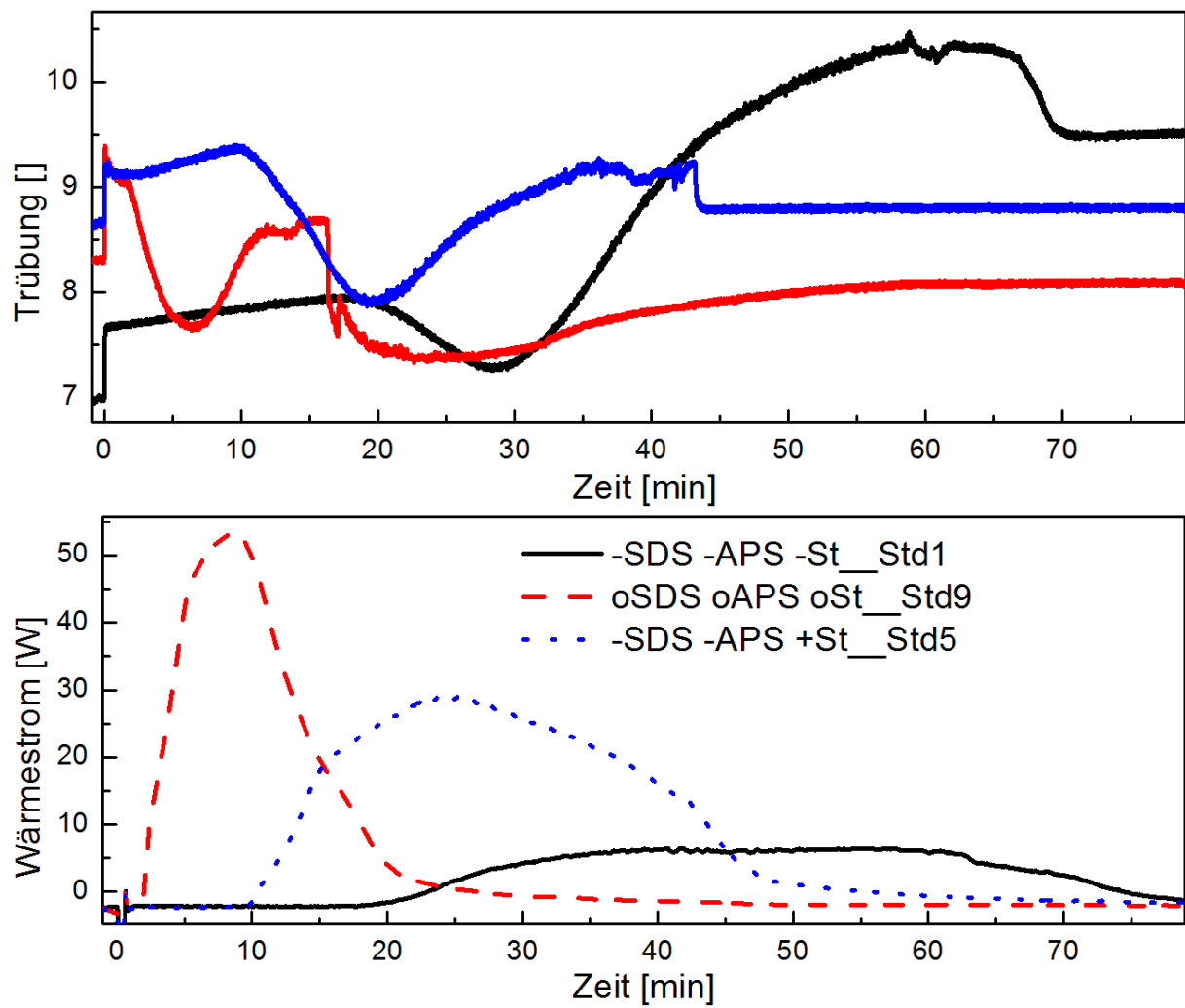


Abb. 11.2: Trübungsverläufe sowie deren Wärmeströme des Versuchsplans in Kap. 5.7.

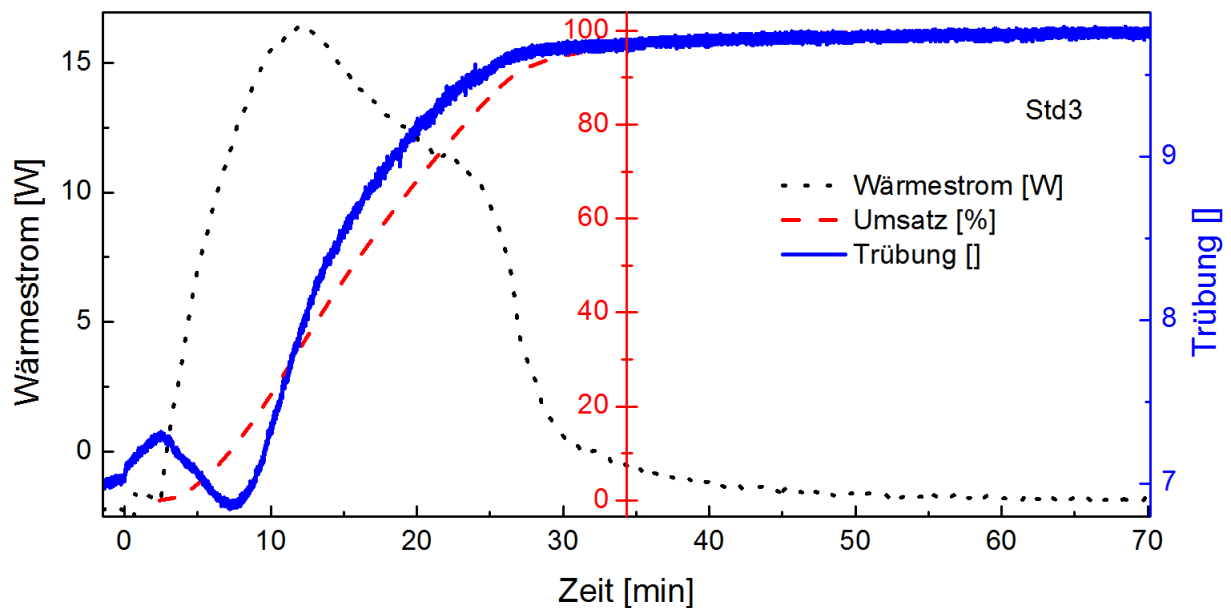


Abb. 11.3: Trübungsverläufe sowie deren Wärmeströme des Versuchsplans in Kap. 5.7.

Bestimmung der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC)

Für die Bestimmung der kritischen Mizellenbildungskonzentration wurde die Leitfähigkeit einer wässrigen SDS-Lösung bei Raumtemperatur gemessen. Durch die Zugabe vom Emulgator steigt die Leitfähigkeit zunächst linear an. Bei der CMC ändert sich die lineare Steigung sprunghaft, was zur Identifizierung dieser Konzentration verwendet wurde. Um Verdünnungseffekte auszuschließen, wurde nicht wässrige Emulgatoren zugegeben, sondern der Emulgator als Feststoff dosiert. Für die Auswertung wurde die zweite Ableitung und ein Gauß-Fit durchgeführt, um das Minimum verlässlich bestimmen zu können (Abb. 11.). Die CMC bei 25 °C wurde bei 2.35 g/L bzw. 8.14 mmol/L für SDS bestimmt. In der Literatur^[118] ist ein Wert von 7.95 mmol/L für die erste CMC angegeben.

Die zweite CMC liegt laut Literatur^[118] bei 43.7 mmol/L und wurde nicht bestimmt, da dieser für Emulsionspolymerisationen nicht wichtig ist. Dieser beschreibt den Bereich der Bildung von lyotropen Flüssigkristallen, einer besonderen Form von Flüssigkristallen.

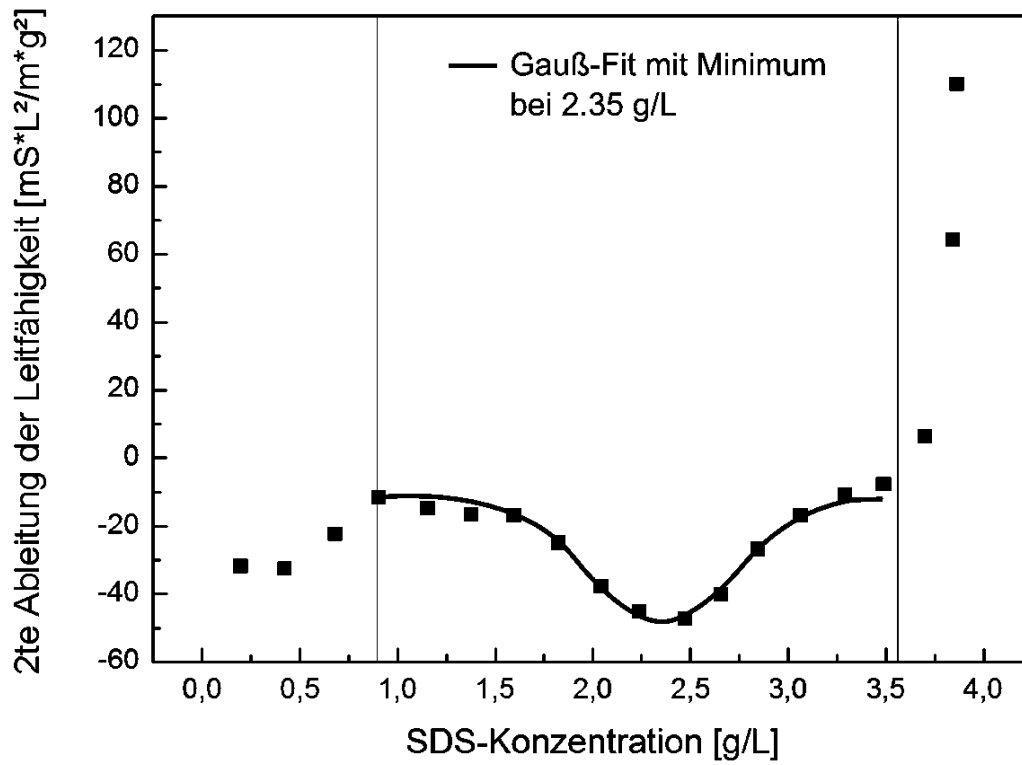


Abb. 11.4: Bestimmung der CMC mittels Leitfähigkeit durch Ermitteln des Minimums des Gauß-Fits der zweiten Ableitung. Das Extremum und damit die CMC wurden hierbei bei 2.35 g/L bestimmt.

Geräte- und Softwareverzeichnis

Tab. 11.6: Geräteverzeichnis

Hersteller	Modell	Beschreibung	Verwendung
Mettler-Toledo	RC1e	Reaktionskalorimeter	Wärmeflusskalorimetrie
Mettler-Toledo	AP00 0.5 RTC-3w	Glasreaktor	Reaktionsgefäß
Mettler-Toledo	HP60	Metallreaktor	Reaktionsgefäß
Mettler-Toledo	InPro 8200	Trübungs-sonde mit Lichtwellenleiter	Inline-Trübungsmessung
Mettler-Toledo	Trb 8300	Transmitter	
Malvern	Zetasizer Nano ZS	Partikelgrößenbestimmung	dynamischer Lichtstreuung (DLS)
CPS Instruments Europe	CPS-24000	Partikelgrößenbestimmung	Scheibenzentrifuge
Adlink	NuDam 6017	8-Kanal analog Input- Modul	Schnittstelle Transmitter-NuDam
Adlink	NuDam 6530	USB zu RS-422/RS-485 Konverter	Schnittstelle NuDam-Rechner
Adlink	NuDam 6013	8-Kanal analog Input- Modul	Temperaturerfassung
IKA	UltraTurrax T 25 basic	Homogenisator	(Mini-)Emulgieren
IKA	S 25 N - 18G	Werkzeug	
Bandelin	Sonoplus HD 3200	Ultraschall-Homogenisator	(Mini-)Emulgieren
Bandelin	SH 213 G	Boosterhorn	
Bandelin	VS 70	Sonotrode	
Bandelin	TT 13	Titanteller	
B&Wtech	i-Spec BWS005A-20	UV/VIS-Spektrometer	Trübungsmessungen
Hellma	Falcata 6 Standard	Tauchsonde	

Tab. 11.7: Softwareverzeichnis

Hersteller	Bezeichnung	Beschreibung
Microsoft	Word	Textverarbeitung
Microsoft	Excel	Tabellenkalkulation
OriginLab	OriginPro 8.6G	wissenschaftliche Datenanalyse und grafische Darstellung
CiT	Predici 11	Simulationspaket von Makromolekularen Prozessen
Camo	The Unscrambler X	Multivariate Datenanalyse
Stat-Ease	Design Expert 9	Statistische Versuchsplanung
National Instruments	LabView 2013	Systementwicklung zum Einsatz in Anwendungen, die Mess-, Prüf-, Steuer- und Regelungsschritte mit Hardwarezugriff
Mathsoft	Mathcad	Symbolisches numerisches Rechnen
Mendeley	Mendeley Desktop	Literaturverwaltung
Autodesk	Inventor 2016	mechanische 3D-Konstruktion und 3D-CAD

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Tab. 11.8: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BA	n-Butylacrylat
CMC	Kritischen Mizellenbildungskonzentration
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DoE	Design of Experiments
E-PVC	Emulsions-Polyvinylchlorid
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HIEP	Hydrophob initiierte Emulsionspolymerisation
HUFT	Hansen, Ugelstad, Fitch und Tsai
LED	Light-emitting diode
MEHQ	4-Methoxyphenol
NaPS	Natriumperoxodisulfat
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
PAT	PAT
PDI	Polydispersitätsindex
PVA	Polyvinylacetat
RPM	Drehzahl des Rührers
SAN	Styrol-Acrylnitril
SBR	Styrol-Butadien
SDS	Natriumlaurylsulfat
SMA	Stearylmetacrylat

Tab. 11.9: Verwendete Symbole

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
$[X]$	Konzentration des Stoffs X	g/L
F	Austauschfläche	m ²
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m ² /K
A	präexponentielle Faktor	1/s
D	Durchmesser des Rührers	m
d_d	Tropfendurchmesser	nm
D	Partikeldurchmesser	nm
$D_{\text{Latex}}/D_{\text{Tropfen}}$	Verhältnis zwischen Partikel- und Tropfendurchmesser	nm/nm
Δ	Dichte	kg/m ³
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
I^*	Initiatorradikal	1
I	Initiator	1
k_X	Geschwindigkeitskonstante des Reaktionsschritts X	(L/mol) ⁿⁱ /s
L	charakteristische Länge	m

Tab. 11.10: Verwendete Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Bedeutung	Einheit
M	Monomer	-
v	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
m_X	Masse des Stoffs X	kg
Nu	Nusseltzahl	-
n	Radikalanzahl pro Partikel	-
n_i	Reaktionsordnung	-
NoP	Anzahl der Partikel	-
NoD	Anzahl der Tropfen	-
v	Äquivalent-Reaktionsgeschwindigkeit	(mol/L) ⁿⁱ /s
$n_{Mizelle}$	Anzahl an Emulgatormolekülen	-
n_{agg}	Fläche, die ein Emulgatormolekül einnimmt	m ²
Ω	stöchiometrischen Faktor	-
Φ	Volumenanteil der Partikelphase	-
Q	Wärmemenge	W
q_{so}	spezifischen Wärmefluss	W/m ²
Re	Reynoldszahl	-
ρ	Dichte	kg/m ³
Rw_n^*	Monomerradikal der Länge n	-
$R_{Rührer}$	Drehfrequenz	1/min
R	universale Gaskonstante	(m ² kg)/(s ² mol K)
Sm	Smoluchowski-Zahl	-
σ	Oberflächenspannung	N/m
SDS_0	eingesetzte Emulgatormenge	g
SDS_{Abs}	absorbierte Emulgatormoleküle	g
T_r	Temperaturen des Reaktors	K
T_M	Temperaturen des Reaktormantels	K
T	Zeit	min
η	dynamische Viskosität	Ns/m ²
V_R	Reaktionsvolumen	m ³
V	Volumen	m ³
We	Weberzahl	-
z	kritische Kettenlänge	-

Erklärung

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 22.09.2017