

Belagsbildung in chemischen Reaktoren unter Berücksichtigung von Oberflächenaspekten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von:
Diplomchemikerin Mania Madani
aus Babol (Iran)

Universität Hamburg
2017

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-U. Moritz am Institut für technische und makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Zeitraum von 01.10.2012 bis 22.06.2017 durchgeführt.

Datum der Disputation und Druckfreigabe der Dissertation: 14.07.2017

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

Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. C. Wutz

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Für Sam

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante Aufgabenstellung herzlich bedanken. Herrn Dr. Werner Pauer danke ich für die Betreuung dieser Arbeit sowie die fachliche und moralische Unterstützung. Ebenfalls danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dem gesamten Arbeitskreis Moritz danke ich für die tolle Unterstützung und das ausgezeichnete Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt den Leuten, die meine Arbeit korrekturgelesen haben: Christian Bernstein, Franziska Huss, Julian Koch, Dimitrie Bloch, Eugen Fomenko, Aleksandra Baljak, Nicole Monien, Adrian Ketelsen und Baldur Schroeter sowie den Leuten, die mich bei der Analytik unterstützt haben: Michael Gröger, Susanne Grieser und Renate Walter.

Weiterhin bedanke ich mich bei der Firma KRÜSS GmbH als Kooperationspartner dieser Arbeit. Florian Weser danke ich für die Genehmigung meiner Promotion. Herrn Dr. Martin Kirchner und ganz besonders Frau Dr. Christine Bilke-Krause danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und die zahlreichen informativen Diskussionen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich durch diese Arbeit mit Geduld und Verständnis begleitet und unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	5
2	Astract/Summery.....	13
3	Stand des Wissens	19
3.1	Emulsionspolymerisation	19
3.2	Industrielle Bedeutung der Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat.....	29
3.3	Definition und Vorkommen der Belagsbildung	30
3.4	Vergleich der möglichen Ursache und Mechanismen der Belagsbildung.....	33
3.5	Adhäsionstheorien	37
3.6	Abhängigkeit der Belagsbildung von Oberflächeneigenschaften	41
3.7	Oberflächen zur Herabsetzung der Adhäsion	42
3.8	Bis jetzt verwendete Strategien zur Vermeidung von Belag.....	50
3.9	Bis jetzt verwendete Strategien zur Entfernung des Belags	52
4	Methoden zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften	54
4.1	Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Prüfoberflächen	54
4.2	Bestimmung der Oberflächenhysterese der Prüfoberflächen	57
4.3	Bestimmung der Oberflächenspannung einer Emulsion	61
4.4	Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenspannung und Definition der Polarität.....	66
4.5	Bestimmung der Benetzbarkeit	66
5	Problemstellung.....	69
6	Experimenteller Teil.....	71
6.1	Verwendete Materialien	71
6.2	Versuchsaufbau	71
6.3	Rezeptur.....	72
6.4	Versuchsdurchführung.....	74
6.5	Prüfoberflächen	75
7	Ergebnisse und Diskussion.....	78
7.1	Charakterisierung von Prüfoberflächen.....	78
7.1.1	Thermodynamische Eigenschaften der Prüfoberflächen.....	79
7.1.2	Rauheit der Prüfoberflächen durch mikroskopische Methoden.....	88
7.2	Modellsysteme.....	90
7.3	Belagsbildung auf Prüfoberflächen	93

7.4	Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen	97
7.5	Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächeneigenschaften des Polymerbelags	99
7.6	Untersuchung der Belagsbildung auf den mit Belag bedeckten Prüfoberflächen ...	103
7.7	Bestimmung der Oberflächenspannung und Polarität der Latexdispersionen.....	106
7.8	Abhängigkeit der Belagsbildung von der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit Latexdispersionen.....	109
7.9	Belagsbildung an den Metalloberflächen	112
7.10	Belagsbildung an silanisierten Gläsern.....	118
7.11	Änderung der Oberflächeneigenschaften durch die Reinigung.....	121
7.12	Zwischenfazit von 7.1 bis 7.11	123
7.13	Einfluss der Monomerkonzentration auf das Foulingverhalten	126
7.14	Einfluss der Emulgatorkonzentration auf das Foulingverhalten	135
7.15	Einfluss des Initiators auf das Foulingverhalten.....	142
7.16	Zwischenfazit von 7.13 bis 7.15	150
7.17	Einfluss der Temperatur auf das Foulingverhalten.....	153
7.18	Änderung der thermodynamischen Oberflächeneigenschaften mit der Temperatur	159
7.18.1	Änderung der Oberflächenspannung der Latexdispersion mit der Temperatur	160
7.18.2	Änderung der freien Oberflächenenergie und Polarität der Prüfoberflächen mit der Temperatur	162
7.18.3	Änderung der Benetzbarkeit mit der Temperatur.....	164
7.19	Zwischenfazit von 7.17 und 7.18.....	165
7.20	Zeitabhängige Bildung des Belags	167
7.21	Spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs	169
7.22	Vergleich der Struktur vom Belag und Produkt	171
7.22.1	Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels IR-Spektroskopie.....	172
7.22.2	Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels NMR-Spektroskopie.....	173
7.22.3	Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels IR-Spektroskopie	173
7.22.4	Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels NMR-Spektren	174
7.23	Zwischenfazit von 7.20 bis 7.22	175
8	Ausblick	177
9	Anhang	179

9.1	Rezepturen	179
9.2	Oberflächeneigenschaften der Prüfoberflächen.....	179
9.3	REM-Aufnahmen der Prüfoberflächen	180
9.4	Belagsbildung an Prüfoberflächen.....	182
9.5	Oberflächenspannung der Latexdispersionen.....	185
9.6	Geräte und Software	192
9.7	Chemikalienverzeichnis.....	193
9.8	Symbolverzeichnis.....	195
10	Literaturverzeichnis.....	198

1 Zusammenfassung

Belagsbildung oder Fouling stellt in vielen Branchen wie beispielsweise der Lebensmittel-, der Papierindustrie sowie der chemischen Industrie und dabei insbesondere der kunststoffzeugenden Industrie ein gravierendes Problem dar, das es zu verringern oder zu vermeiden gilt. Insbesondere in chemischen Reaktoren kann die Belagsbildung zur Qualitätsminderung des Produkts führen [1]. Sie beeinträchtigt aber auch die Reaktionsführung durch das Verringern der produktseitigen Wärmeübergangszahlen und des effektiven Reaktorvolumens, was sich negativ auf die Raum-Zeit-Ausbeute auswirkt und im Einzelfall zur Beeinträchtigung der Reaktorsicherheit führt. Auch ohne Gegenwart einer chemischen Reaktion ist Fouling ein bekanntes Problem. So verschlechtert die Belagsbildung an Wärmeübertragungsflächen den Wärmedurchgang [2]. Beim Filtrieren und Strömen durch dünne Röhren kann die Belagsbildung zu Verstopfung führen [3]. Zusätzlich kostet die Entfernung des Belags Zeit und Geld. Eine übliche Vorgehensweise zur Belagsverringern ist die Veränderung der Oberflächeneigenschaften z.B. durch Beschichtungen der Materialien [4, 5, 6]. Trotz der Vielzahl der verwendeten Strategien konnte die Problematik der Belagsbildung bis jetzt nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Belagsbildung aus der Sicht der Wechselwirkung zwischen der Reaktionsmischung und dem Oberflächenmaterial in Form von Prüfblechen oder -platten diverser Materialien untersucht werden. Dabei sollen Oberflächenaspekte, die die Belagsbildung beeinflussen könnten, betrachtet werden. Die Erfahrung zeigt, dass reagierende Stoffsysteme häufiger zur Belagsbildung führen. Von diesen sind wiederum heterogene Stoffsysteme eher ursächlich für Beläge als homogene. Wegen ihrer großen wirtschaftlichen Bedeutung soll deshalb die Emulsionspolymerisation als Modellreaktion gewählt werden.

Modellsysteme für die Untersuchung der Belagsbildung in chemischen Reaktoren sind die Emulsionshomopolymerisation von n-Butylacrylat und die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat im Molverhältnis 20:80. Beide Polymerisationen werden im Batchreaktor für 120 Minuten bei 60 °C durchgeführt. Neben beiden Ausgangsrezepturen wurden bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat die Konzentrationen der einzelnen Reaktionskomponenten und die Reaktionstemperatur variiert, um deren Einfluss auf die Belagsbildung zu untersuchen.

Dazu wurden mehrere Prüfoberflächen aus diversen Materialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften verwendet. Bei jedem Versuch wurden vier Prüfoberflächen gleichzeitig

in den Reaktor eingesetzt und auf Belagsbildung untersucht und Hinblickend auf die Oberflächeneigenschaften miteinander verglichen. Die verwendeten Prüfmaterialien sind PTFE, unbehandeltes Glas und zwei hydrophobierte Gläser mit zwei verschiedenen Silan-Beschichtungen. Außerdem wurden drei Metalloberflächen, Aluminium sowie blank geglähter Edelstahl und gewalztem Edelstahl, hinsichtlich der Belagsbildung miteinander verglichen.

Um den Einfluss der Oberflächenaspekte auf die Belagsbildung zu überprüfen, wurden bei den Prüfoberflächen thermodynamische Eigenschaften wie die freie Oberflächenenergie und die polaren und dispersen Anteile der freien Oberflächenenergie (Polarität) bestimmt. Es wurde zwischen Prüfoberflächen mit einem vernachlässigbar kleinen polaren Anteil (hydrophobe Prüfoberflächen) und Prüfoberflächen mit einem größeren polaren Anteil (hydrophile Prüfoberflächen) unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Glasoberfläche mit einer Polarität von 0,62 die hydrophilste und PTFE mit einer Polarität von 0,011 die hydrophobste Prüfoberfläche. Die Rauheit und Topographie der Prüfoberflächen wurde durch die Oberflächenhysterese und REM-Aufnahmen untersucht. Bei den Metalloberflächen wurde zusätzlich noch ein Tastschnittverfahren für die Bestimmung der Oberflächenrauheit durchgeführt. Einen direkten Vergleich der Rauheit aller Prüfoberflächen ermöglichen die ausgewerteten Daten der Oberflächenhysterese bei allen Prüfoberflächen und Tastschnittverfahren bei Metalloberflächen. Unter den ausgesuchten Prüfoberflächen besitzen PTFE, unbehandelte und beschichtete Glasoberflächen eine ähnliche Rauheit (Oberflächenhysterese durch Fortschritt-/Rückzugswinkel: 25). Die Metalloberflächen haben eine zwei- bis dreifache Rauheit zu PTFE und Glasoberflächen (Oberflächenhysterese durch Fortschritt-/Rückzugswinkel: 65).

Eine direkte Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie und dem polaren Anteil der Prüfoberfläche konnte in der vorliegenden Arbeit bei fast allen Prüfoberflächen nachgewiesen werden, sofern die Prüfoberflächen eine ähnliche Rauheit besaßen. Bezüglich der freien Oberflächenenergie und Polarität der eingesetzten Prüfoberflächen wurde ein entgegengesetztes Foulingverhalten unter den Prüfoberflächen bei beiden Rezepturen festgestellt: Bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat bildet sich die größte Belagsmenge auf den hydrophilen Prüfoberflächen, die eine größere freie Oberflächenenergie und Polarität besitzen, und bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat im Massenverhältnis 20:80 wurde die größte Belagsbildung an hydrophoben Prüfoberflächen mit kleiner Polarität beobachtet. Dieses entgegengesetzte Foulingverhalten durch beide Rezepturen konnte durch die Überprüfung der Belagsbildung an drei Glasoberflächen in einer separaten Versuchsreihe erneut bestätigt werden. Alle Glasoberflächen besitzen eine sehr ähnliche

Oberflächenhysterese bzw. Rauheit, unterscheiden sich voneinander aber durch unterschiedliche Beschichtung in der freien Oberflächenenergie und Polarität. Die nachgewiesene Tendenz der Belagsbildung bezogen auf die Oberflächeneigenschaften der Glasoberflächen wird bei beiden Modellsystemen beobachtet: PBA belegt bevorzugt hydrophile Oberflächen, während Poly(S-co-BA) vermehrt auf hydrophoben Oberflächen festgestellt wird.

Bei gewalztem Edelstahl wird eine Änderung der Oberflächeneigenschaften nach 15-facher Reinigung mit Isopropanol und Spülmittel beobachtet. Die freie Oberflächenenergie und die Polarität vom gewalzten Edelstahl vergrößern sich, während die Rauheit unverändert bleibt (Tastschnittverfahren). Entsprechend der nachgewiesenen Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität wird auf der gereinigten Edelstahloberfläche eine verminderte Belagsbildung durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat beobachtet.

Bei der Untersuchung der Belagsbildung auf Metalloberflächen ist ebenfalls eine Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie und der Polarität der Metalloberflächen feststellbar. Ein Vergleich der Belagsbildung auf den Metalloberflächen untereinander zeigt, dass sie unabhängig von der Rauheit der Metalloberflächen ist.

Die Untersuchung der Belagsbildung an unterschiedlich rauen Prüfoberflächen in einem Versuch zeigt, dass der Einfluss der Rauheit, den der freien Oberflächenenergie und der Polarität der Prüfoberflächen überwiegt. Die vier eingesetzten Prüfoberflächen, die bezüglich der Belagsbildung bei derselben Reaktion im Reaktor eingesetzt werden, sind gewalzter Edelstahl, PTFE, unbehandeltes Glas und silanisiertes Glas. Als einzige Metalloberfläche besitzt gewalzter Edelstahl im Vergleich zu den weiteren Prüfoberflächen eine fast dreifach größere Rauheit (Oberflächenhysterese durch Fortschritt-/Rückzugswinkel). Für ihn wurde für beide Modellsysteme der Emulsionspolymerisation die größte Belagsmenge beobachtet.

Die Oberflächenspannungen und die Polaritäten der reinen Monomere, die als dispergierte Tröpfchen in der Emulsion vorliegen, unterscheiden sich praktisch nicht voneinander und weisen hydrophobe Eigenschaften auf. Die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit den Latexdispersionen der beiden Rezepturen zeigt die gleiche Tendenz. Die Monomer-Emulsionen beider Rezepturen werden insgesamt von der wässrigen Phase als kontinuierlicher Phase stark beeinflusst und können insofern die entgegengesetzte Belagsbildung an den Prüfoberflächen nicht erklären.

Die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften des auf den Prüfoberflächen gebildeten Polymerbelags macht dagegen das gegensätzliche Foulingverhalten durch beide Modellsysteme

erklärbar. Es wurde festgestellt, dass die Polarität des Polymerbelags und der Prüfoberfläche, an der der Belag bevorzugt gebildet wird, übereinstimmen. Der Belag, der bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat gebildet wird, besitzt eine größere Polarität, während der durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat gebildete Belag einen vernachlässigbar kleinen polaren Anteil hat. Dementsprechend wird bei der Styrol/n-Butylacrylat-Copolymerisation die größte Belagsbildung an den hydrophoben Prüfoberflächen beobachtet, die ebenfalls einen kleinen polaren Anteil besitzen. Die bevorzugte Belagsbildung durch die Emulsionspolymerisation wird durch die Wechselwirkung zwischen den Eigenschaften des Polymerbelags und der Reaktorwand bestimmt. Um die Belagsbildung zu minimieren müssen die Oberflächeneigenschaften der Reaktorwand auf die jeweiligen Belageigenschaften abgestimmt sein. Es wurde insgesamt festgestellt, dass bei vergleichbarer Oberflächenrauheit die Polarität das entscheidende Kriterium dafür ist, auf welchen Prüfoberflächen der Belag bevorzugt gebildet wird.

Durch Bestimmung der zweifachen Belagsbildung an den Prüfoberflächen wurden Rückschlüsse über die Adhäsion zwischen Polymerbelag und Prüfoberfläche gezogen. Dazu wurden die Prüfoberflächen nach der Überprüfung auf Belagsbildung und nach dem Trocknen in Luft ohne Entfernung des Belags und Reinigung in einer zweiten Emulsionspolymerisation gleicher Rezeptur eingesetzt und auf eine erneute Belagsbildung untersucht. Eine gleichgroße oder kleinere Belagsbildung nach der zweiten Reaktion an glatten Prüfoberflächen und etwa die doppelte Belagsmenge an Metalloberflächen zeigt, dass der Polymerbelag bei den glatten Prüfoberflächen während der Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit entfernt und wieder neu gebildet wird, wogegen bei rauen Prüfoberflächen durch die große Adhäsion zwischen Belag und Oberfläche der Polymerbelag nicht abgelöst, sondern verstärkt wird. Bei beiden Rezepturen wird nahezu der gleiche Zuwachs der Belagsmenge auf den Prüfoberflächen durch die zweite Polymerisation festgestellt wie bei der ersten Reaktion. Daher wird behauptet, dass die Adhäsionsstärke zwischen Belag und der Prüfoberfläche eine entscheidende Rolle bei der Belagsbildung spielt. Das würde auch die größere Belagsbildung an den Metalloberflächen, die aufgrund ihrer Rauheit eine mechanische Adhäsion erfahren, im Vergleich zu den glatten Prüfoberflächen begründen.

Nachdem die Abhängigkeit der Polarität vom Polymerbelag und der Prüfoberfläche auf die Belagsbildung nachgewiesen wurde, wurde untersucht, inwiefern bei der Polymerisation von Styrol/n-Butylacrylat die Änderung von Rezeptur und Reaktionstemperatur die Oberflächeneigenschaften beeinflussen. Dabei wurde die Belagsbildung auf vier Prüfoberflächen (PTFE,

Glas, silanisiertes Glas und gewalzter Edelstahl) bei jeder Änderung der Rezeptur überprüft. Die Monomer-, Emulgator- und Initiatorkonzentrationen wurden variiert. Die Monomer- und Initiatorkonzentrationen wurden jeweils verdoppelt bzw. verdreifacht. Die Emulgatorkonzentrationen wurden gegenüber der Ausgangsrezeptur halbiert bzw. verdoppelt. Bei der Änderung der Konzentration einer Komponente blieben die der anderen Komponenten unverändert. Zur Überprüfung der Abhängigkeit der Belagsbildung von der Reaktionstemperatur wurde die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei einer um 15 °C höheren Reaktionstemperatur (bei 75 °C) durchgeführt. Die Prüfoberflächen wurden bei allen Rezepturen bezüglich der Belagsbildung untersucht. Erhöhte Reaktionstemperatur verursacht bei allen anderen Prüfoberflächen, außer bei PTFE, eine vergrößerte Belagsmenge. Ebenso verursachen zunehmende Monomerkonzentrationen und reduzierte Emulgator- und Initiatorkonzentrationen auf allen Prüfoberflächen eine zunehmende Belagsmenge.

Es wurde versucht zusätzlich zu chemischen Aspekten, die für die steigende Belagsmenge verantwortlich sind, wie größere Anteile der dispersen Phase bei der Variation der Monomerkonzentration oder das Auftreten der Koagulation bei der Variation der Emulgatorkonzentration, weitere Oberflächenaspekte zu untersuchen, die gleichermaßen eine größere Belagsbildung zur Folge haben könnten. Dazu wurden die Oberflächenspannung, die Polarität der Latexdispersionen und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion bei allen Rezepturvarianten untersucht und mit Änderungen der Belagsbildung verglichen. Es konnte dabei keine Korrelation der Oberflächeneigenschaften der Latexdispersion mit der Belagsbildung gefunden werden. Zunehmende Monomer- und Emulgatorkonzentrationen führten zur Abnahme der Oberflächenspannung und Polarität. Die Belagsbildung steigt jedoch mit der Monomerkonzentration an aber nimmt mit der Emulgatorkonzentration ab. Steigende Initiatorkonzentration führt zu einer größeren Oberflächenspannung und Polarität. In der Folge nimmt die Belagsbildung ab.

Um die Änderung der Oberflächeneigenschaften mit der Temperatur festzustellen, wurden die Oberflächenspannungen der Latexdispersion nach der Polymerisation bei Raumtemperatur, bei 60 °C und bei 75 °C bestimmt. Dabei wurde eine Verringerung der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur beobachtet, die eine verbesserte Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Dispersion zur Folge hatte. Eine Ausnahme von diesem Zusammenhang wurde bei PTFE beobachtet, wo die Benetzbarkeit mit der Latexdispersion bei 75 °C um 18 % gegenüber der bei 60 °C abnimmt. Die Änderung der Benetzbarkeit entspricht allerdings der der Belagsbildung am PTFE bei erhöhter Reaktionstemperatur, die ebenfalls abnimmt (15 %).

Auch die freie Oberflächenenergie der Prüfoberflächen wurde bei 60 °C bestimmt und mit der freien Oberflächenenergie bei Raumtemperatur verglichen. Während die Änderungen der freien Oberflächenenergie und Polarität bei Glas vernachlässigbar klein sind, vergrößert sich die Polarität bei gewalztem Edelstahl und bei PTFE deutlich (12-fach bei Edelstahl, 38-fach bei PTFE) und nimmt bei silanisiertem Glas um 31,4 % ab. Die abnehmende Belagsbildung bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei 75 °C am PTFE kann eine Folge seiner wachsenden Polarität sein. Auch bei silanisiertem Glas ist die mit der Temperatur steigende Belagsbildung durch abnehmende Polarität zu erklären. Entsprechend der kleinen Änderung der Polarität bei der Glasoberfläche, ist auch die Änderung der Belagsmenge minimal. Bei gewalztem Edelstahl wird nach wie vor wegen der Anhaftung und mechanischer Adhäsion vom Belag am gewalzten Edelstahl eine Belagsbildung durch die bestehende Adhäsion zwischen Belag und Emulsion begünstigt.

Für beide Modellsysteme wurde die Belagsbildung während der Polymerisation beobachtet und zeitabhängig 15, 30, 60 und 90 Minuten nach der Initiierung gemessen. Hierzu wurden ähnlich raue Prüfoberflächen ausgewählt, auf denen die größte Belagsmenge festgestellt wurde (Glasoberfläche bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat und PTFE bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat). Bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat steigt die Belagsmenge auf PTFE mit der Zeit monoton bis zu 60 Minuten an und bleibt anschließend konstant. Bei der Emulsionspolymerisation von n-BA zeigt sich bereits frühzeitig ein Belag auf der Glasoberfläche, dessen Menge im weiteren Verlauf der Polymerisation fast gleichbleibt. Eine ATR-IR-Spektroskopie von der Reaktionsmischung in verschiedenen Zeitphasen und die Verfolgung des Produktbildungsverlaufs durch NMR- und ATR-IR-Spektroskopie vom Produkt jeder Phase zeigen, dass die Polymerisation von n-BA entsprechend der schnellen Belagsbildung nach 5 Minuten und von Styrol/n-Butylacrylat nach 15 Minuten abgeschlossen ist.

Ein Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren vom Belag und Produkt macht deutlich, dass bei beiden Modellsystemen das Produkt und der Belag die gleiche chemische Struktur besitzen und sich voneinander nicht unterscheiden. Deshalb wird die Charakterisierung des Produkts der Emulsionspolymerisation bei der Auswahl eines geeigneten Oberflächenmaterials hilfreich sein.

Es wurde gezeigt, dass keines der untersuchten Oberflächenmaterialien als alleinige Lösung für die Belagsverminderung empfohlen werden kann, die für beide Modellstoffsysteme gleichermaßen zur Belagsreduzierung führt. Es wurde jedoch eine direkte Abhängigkeit der

Belagsmenge mit der freien Oberflächenenergie und Polarität der Oberflächen festgestellt. Es wurde weiterhin gezeigt, dass die thermodynamischen Oberflächeneigenschaften des Belags die wichtigsten Einflussfaktoren für die Belagsbildung sind, sodass gleiche Polarität von Belag und Oberfläche die Belagsbildung auf der jeweiligen Oberfläche verstärkt. Bei gleicher chemischer Struktur von Produkt und Belag kann durch die Bestimmung der Polarität des Produkts und der Auswahl eines Wandmaterials mit entgegengesetzter Polarität die Belagsbildung vermindert werden. Ferner wurde jedoch gezeigt, dass die Rauheit der Oberflächen bei beiden Modellsystemen einen großen Einfluss auf die Belagsmenge hat. Um die Belagsbildung zu vermindern sollte die Rauheit der Wandmaterialien möglichst geringgehalten werden.

Es wurde nachgewiesen, dass sich die freie Oberflächenenergie und die Polarität der Prüfoberflächen durch eine steigende Temperatur ändern, deshalb wäre bei der Auswahl der Wandmaterialien die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften bei der Reaktionstemperatur sinnvoll.

Die Einflussfaktoren für die Belagsbildung bei den Emulsionscopolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat Styrol/n-Butylacrylat und n-BA werden in der Abb. 1 schematisch dargestellt.

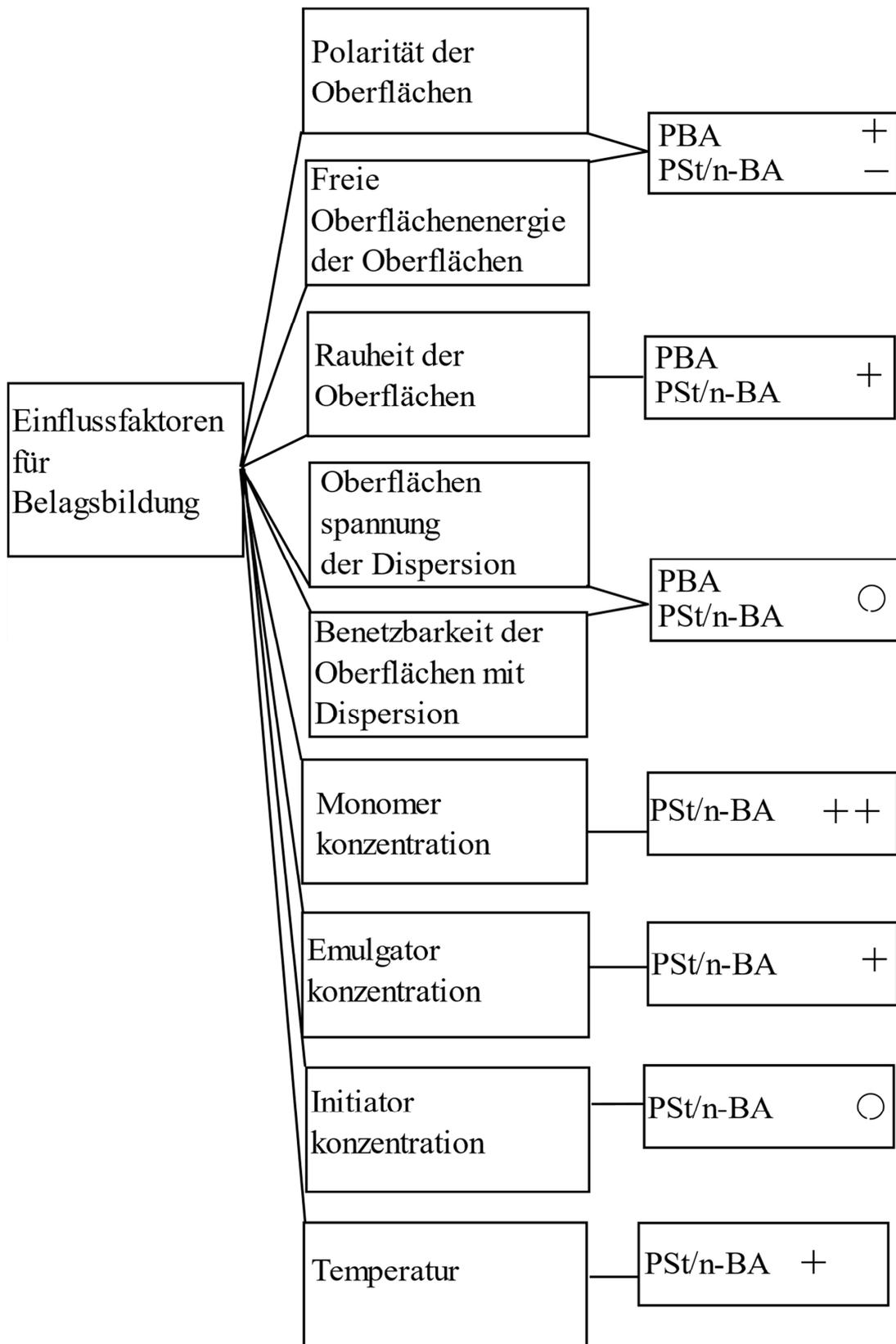


Abbildung 1: Einflussfaktoren für die Belagsbildung: „+“ steht für steigende Belagsbildung, „-“ für verringerte Belagsbildung und „o“ für unveränderte Belagsbildung.

2 Abstract/Summery

Fouling is a serious problem in many industries, such as the food, paper and chemical industries, and in particular the plastic industry it must be reduced or avoided. In chemical reactors, particular fouling formation can lead to degradation of the product. However, it also adversely affects the reaction performance by reducing the product-side heat transfer numbers and the effective reactor volume, which has a negative effect on the space-time yield and, in single cases, leads to an impairment of the reactor safety. Even without a chemical reaction, fouling is a known problem. Thus, the formation of fouling on heat transfer surfaces degrades the heat transfer. In the case of filtration and disturbance through thin tubes, the formation of fouling can lead to clogging. In addition, the removal of the fouling costs time and money. One common approach to fouling reduction is the change in surface properties, e.g. by coating the materials. Despite the large number of strategies used, the problem of fouling formation has not been satisfactorily solved yet.

The focus of this thesis to is the investigation of the fouling formation of the interaction between the surface material and the reaction mixture. Additionally, all surface aspects, which could influence the fouling formation should be considered.

For the investigation of the fouling formation in chemical reactors the emulsion polymerization of the homopolymerization of n-butyl acrylate and the copolymerization of styrene / n-butylacrylate in the ratio (20:80) is used as a model system. Both polymerizations are carried out in the batch reactor for 120 minutes at 60 °C. In addition to both model systems, the concentrations of the individual reaction components and the reaction temperature were varied during the emulsion polymerization of styrene / n-butylacrylate so fouling formation could be investigated. For this purpose, several test surfaces made of different materials with different surface properties were used. In each experiment, four test surfaces were simultaneously placed in the reactor and tested for fouling formation and afterwards compared to their surface properties. The test surfaces examined for fouling formation are PTFE, untreated glass and two hydrophobicized glasses with two different silane coatings. Four further different metal surfaces (aluminum, copper as well as and bright annealed steel and rolled steel) were also used as surface materials for this the same purpose.

In order to scan the influence of the surface aspects on the formation of the films/coatings, thermodynamic properties such as free surface energy and the polar and dispersed parts of the free surface energy (polarity) were determined for the test surfaces. A distinction was made

between test surfaces with a negligibly small polar part (hydrophobic test surfaces) and test surfaces with a larger polar part (hydrophilic test surfaces). In this work, the glass surface with a polarity of 0.62 is more hydrophilic than other test surfaces and PTFE with a polarity of 0.011 is the most hydrophobic test surface. The roughness and topography of the test surfaces was investigated by the surface hysteresis and SEM images. On the metal surfaces, a touch-cut method for the determination of the surface roughness was additionally conducted. A direct comparison of the roughness of all test surfaces allows received data from the surface hysteresis for all test surfaces as well as touch-cut method values for the metal surfaces. Among the selected test surfaces PTFE, untreated and coated glass surfaces have a similar roughness. The roughness of the metal surfaces are two to three times larger than the roughness of PTFE and glass surfaces (surface hysteresis due to advancing and receding angles).

The dependence of the fouling formation on the free surface energy and the polar part of the test surface could be demonstrated in almost all test surfaces in the present work, provided the test surfaces had a similar roughness to each another. An opposite fouling behavior to the free surface energy and polarity of the test surfaces could be seen for both reactions: during the emulsion polymerization of n-butyl acrylate, the largest amount of fouling formed on the test surfaces for the biggest free surface energy and polarity in comparison to the other test surfaces, and in the emulsion polymerization of Poly(S-co-BA) (20:80) the largest fouling formation was observed on hydrophobic test surfaces with a small polarity. This opposing fouling behavior by both model systems could be confirmed again by checking the fouling formation on three glass surfaces. All glass surfaces have a very similar surface hysteresis or roughness, they differ in the free surface energy and polarity from each other through different coatings.

In the case of rolled steel, a change in the surface properties is observed after 15-times cleaning with isopropanol and dishwashing agent. The free surface energy and the polarity of the rolled steel are increased, while the roughness remains unchanged (touch-cut method). Corresponding to the detected dependence of the fouling formation on the polarity, the fouling formation by the emulsion polymerization of styrene / n-butylacrylate on the cleaned steel surface decreases.

Considering the fouling formation on metal surfaces, a dependence of the fouling formation to the free surface energy and the polarity of the metal surfaces can also be determined. A comparison shows that the fouling formation on the metal surfaces is independent of the roughness of surfaces.

The investigation of the fouling formation on differently rough test surfaces during a reaction shows that the influence of the roughness, the free surface energy and the polarity of the test surfaces predominates. The four test surfaces that were used during the same reaction in the reactor are rolled steel, PTFE, glass and silanized glass. Rolled steel as a single metal surface has a roughness almost three-times higher (surface hysteresis due to advancing and receding angles) compared to the other test surfaces. For both model systems, the largest amount of fouling was observed on rolled steel compared to the other test surfaces, the reason is the smaller surface hysteresis which belongs to the smooth test surfaces.

The surface tension and polarity of the monomers, as dispersed particles in the emulsion, do not differ from each other and show hydrophobe properties. The investigation of the wettability shows the same tendency with the emulsion in both model systems for the test surfaces. Both emulsion polymerizations are effected by water as the continuous phase. The opposite fouling on the surface of the test objects cannot be explained.

The investigation of the opposite fouling behavior on the test surfaces makes it explainable when you look at the different surface properties. After determining the free surface energy and polarity of the formed fouling, it was distinguished that the polarity of the polymer film and the test surface on which the fouling is preferably formed, coincide. The fouling, which is formed during the emulsion polymerization of n-butylacrylate, has a big polarity. The fouling formed by the emulsion polymerization of St /n-BA has a negligibly small polarity. The largest deposit formation is observed on the hydrophobic test surfaces, which have a small polar portion, when the above mentioned method is used. The preferred fouling formation by the emulsion polymerization is determined by the interaction between properties of the polymer fouling and the reactor wall. In order to minimize the formation of coatings, the surface properties of the reactor wall have to be aligned to the respective fouling properties. It could be established that with a comparable surface roughness, the polarity is the decisive criterion on which surfaces the fouling is preferred to be formed.

By determining the double fouling formation on the test surfaces the adhesion between the polymer fouling and the test surface was concluded. After the reaction the test surfaces were used for a second reaction after drying them in air without cleaning or the removal from the film and were afterwards examined for a new layer of formation. Equal or smaller fouling formation after the second reaction on smooth test surfaces as well as double the amount of fouling on metal surfaces shows that the polymer fouling is probably removed and reformed

during the second reaction and in the case of metal surfaces the fouling is not removed from the test surface, but are reinforced. In both model systems, the same difference in the quantity of fouling on the test substrate surfaces is determined by the second polymerization as is in the case of the first reaction. Therefore, it is claimed that the adhesion between the fouling and the test surface plays an important role in the fouling formation. This would also result in larger fouling formation on the metal surfaces compared to the smooth test surfaces, which are mechanically adhered due to their roughness.

After the dependence of the polarity on the polymer fouling and the test surface on formation of fouling, it was investigated how the change in the formulation and the reaction temperature influenced the surface properties during the polymerization of St / n-BA. The formation of fouling on four test surfaces (PTFE, glass, silanized glass and rolled steel) was checked every time the formulation of the model system was changed. The monomer, emulsifier and initiator concentration was varied. The monomer and initiator concentration was in each case doubled and tripled. At the emulsifier concentration, was doubled or cut in half to the amount of the starting emulsifier concentration. When the concentration of a component changes, the concentration of another component remains unchanged. The emulsion polymerization of St / n-BA was operated at a reaction temperature higher by 15 °C (at 75 °C.). The dependence of the fouling formation on the reaction temperature was investigated. The test surfaces were tested for the formation of fouling in all formulations. An increased reaction temperature causes an increased quantity of fouling on all other test surfaces except PTFE. A rising monomer concentration and reduced emulsifier and initiator concentration leads to an increase in the amount of deposits on all test surfaces. In addition to chemical aspects which are responsible for the increasing amount of film building, such as the larger proportion of the dispersed phase in the variation of the monomer concentration and appearance of the coagulation in the variation of the emulsifier concentration, attempts were also made to investigate further surface aspects, which also cause a larger amount of fouling. The surface tension and the polarity of the emulsions and the wettability of the test surfaces with the emulsion were investigated for all varied formulations and compared with changes in the formation of fouling. There is no correlation of the surface properties of the emulsion with the fouling formation. The fouling increases with a monomer concentration but decreases with a higher emulsifier concentration. If the initiator concentration or the temperature increases an increase in the surface tension and polarity happens. The fouling decreases with a higher initiator concentration but increases with a higher temperature.

To determine the influence of the temperature on the surface properties, the surface tension of the emulsion is determined at room temperature, at 60 °C and at 75 °C and compared with each other. A reduction in the surface tension was observed with a higher temperature, which caused an improved wettability of the test surfaces with the emulsion. An exception to these results has been observed with PTFE where the wettability with the emulsion is 18 % less at 75 °C than at 60 °C. The change in wettability corresponds to the change in the fouling formation on the PTFE at an elevated reaction temperature, which decreases by 15 %. The free surface energy of the test surfaces was determined at 60 °C and compared with the free surface energy at room temperature. While the changes in the free surface energy and polarity of glass are negligibly small, the polarity increases significantly for rolled steel and PTFE (12-fold for steel, 38-fold for PTFE) and drops to 31.4 % for silanized glass. The decreasing film formation during the emulsion polymerization of styrene / n-butylacrylate at 75 °C for PTFE can be a result of the increasing polarity. Further the increasing formation of deposits for silanized glass is explainable with the temperature by the decreasing polarity. Corresponding to the small change in polarity at the glass surface, the change in the amount of fouling is minimal. In the case of rolled steel the formation of fouling by the existing adhesion between fouling and emulsion is still favorable as a result of the mechanical adhesion.

In both model systems, the formation of fouling on test surfaces as investigated after 15, 30, 60 and 90 minutes after initiation, to see which surface had the largest amount of fouling under the same rough test surfaces within the same reaction (glass surface at PBA and PTFE at PS / n-BA). In the emulsion polymerization of S / n-BA, the amount of fouling on PTFE increases monotonously up until 60 minutes than a constant quantity of fouling material is reached for the following time period. In the emulsion polymerization of n-BA, the amount of fouling on glass in each time phase is almost the same as well as to the amount of the fouling at the end of the polymerization. On the one hand, this results in an early formation of deposits by high monomer concentration and on the other hand the fouling is removed from the test surface during the reaction by heat and shear rate and forms anew. An ATR-IR spectroscopy of the reaction mixture in different time phases as well as the monitoring of the conversion of the products in each phase by NMR and ATR-IR spectroscopy show the finishing if the polymerization of n-Butylacrylat to the rapid fouling formation after 5 minutes and for styrene / n-butylacrylate after 15 minutes.

A comparison of the IR and NMR spectra of the fouling and the product show that both have the same chemical structure in both model systems and do not differ from each other. There-

fore, a characterization of the product properties for the selection of a suitable reactor material can be very helpful. An opposite polarity of the reactor wall to the lining reduces the formation of fouling. It has been shown that there is no a general solution for a surface material for the reduction of fouling which will be suitable for both materials systems.

3 Stand des Wissens

3.1 Emulsionspolymerisation

Die radikalische Polymerisation in wässriger Phase hat in den letzten Jahrzehnten als eine technisch- und umweltfreundliche Polymerisationsmethode sehr viel Aufmerksamkeit gewonnen [7]. Die Emulsionspolymerisation gehört zu den heterogenen Polymerisationsverfahren und wird in der Praxis überwiegend durch freie radikalische Polymerisationen durchgeführt. Die ersten Theorien der Emulsionspolymerisation gehen auf Fikentscher (1938) [8] und Fryling (1944) [9] zurück. Es wurde festgestellt, dass die klassische Emulsionspolymerisation nicht in den Monomertröpfchen, sondern in den Micellen startet. Die Modelle zur Emulsionspolymerisation wurde in den Jahren 1945-1947 von Harkins erweitert [10, 11, 12]. Nach Harkins sind die essentiellen Bestandteile einer Emulsionspolymerisation Wasser, Monomer, Emulgator, und der radikalbildende Initiator. Eine quantitative Beschreibung der Kinetik der Emulsionspolymerisation wurde von Smith und Ewart im Jahr 1948 geliefert [13, 14].

Die Emulsionspolymerisation gehört zu den variantenreichsten und vielseitigsten Polymerisationsverfahren in der Industrie; sie führt zu einer großen Vielfalt von Polymerprodukten. Zu den Vorteilen der Emulsionspolymerisation gehören niedrige Reaktionstemperatur, Wasser als umweltfreundliches Lösungsmittel, geringe Viskosität der Reaktionslösung, schnelle Polymerisationsrate, hoher Monomerumsatz und eine einfache sowie effiziente Wärmeübertragung [15].

Dabei wird die Reaktion in der Regel durch ein in der Wasserphase gebildetes Initiator-Radikal gestartet. Dieses Primärradikal reagiert zuerst mit einem in der wässrigen Phase gelösten Monomermolekül zu einem Monomerradikal. Das Monomerradikal reagiert mit weiteren Monomeren bis eine kurze Polymerkette (Oligomer) gebildet wird. Das Oligomerradikal hat hydrophobe Eigenschaften und dadurch mit wachsender Kettenlänge die Tendenz in das hydrophobe Innere einer durch Aggregation von Emulgatormolekülen gebildeten Micelle, in der Monomeres in höherer Konzentration solubilisiert ist, einzutreten und dort die Polymerisation mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit fortzusetzen. Das in der Wasserphase in geringer Konzentration gelöste Monomere ersetzt nach und nach die verbrauchten Monomere im Inneren der Micellen und wird seinerseits durch den Stofftransport aus den Monomertröpfchen auf einem seiner Wasserlöslichkeit entsprechenden Konzentrationsniveau gehalten. Die Monomertropfen dienen soweit als Reservoir für den Monomertransport in die wachsenden

Latexteilchen. Das Produkt einer solchen Polymerisation liegt als wässrige kolloidale Dispersion vor, die als Latex bezeichnet wird. Bei der freien radikalischen Polymerisation wird die Reaktion durch Zusammenstoßen zweier Radikale, der sogenannte Kettenabbruch, beendet.

Die Micellen werden durch vorhandene Emulgatoren, vorzugsweise anionische Tenside, in der kontinuierlichen Phase gebildet, wenn die Emulgatorkonzentration über der kritischen Micellenkonzentration (CMC) vorliegt. In dem Fall hat die Emulgatorkonzentration die kritische Micellenbildungskonzentration überschritten. Bei den stabilisierten Micellen ist der hydrophile Teil des Emulgators nach außen zum Wasser und der hydrophobe Teil zum Inneren der Micelle gerichtet. Als kontinuierliche Phase wird im Regelfall Wasser eingesetzt. Dabei sind die Initiatoren die sogenannten Radikalbildner, die durch thermische oder photochemische Einwirkung oder durch Redoxreaktion in der Wasserphase zu Radikalen zerfallen. Der Initiator ist bei der Emulsionspolymerisation in der Regel wasserlöslich.

Mögliche Polymerisationsorte sind anfänglich die Micellen, im Wasser gelöste Monomere, die Monomertropfen und die gebildeten Latexteilchen, wobei die Möglichkeit der Polymerisation in den Monomertropfen vernachlässigbar klein ist, da die Monomertropfen in einer geringeren Anzahl und mit einer signifikant kleineren spezifischen Oberfläche vorliegen (10^{18} Micellen pro 1 cm^3 mit einem Durchmesser von 3-5 nm, 10^{10} Monomertropfen mit einem Durchmesser von 5-10 μm pro 1 cm^3). Die spezifische Phasengrenzfläche von Micellen beträgt $80 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ und von dem Monomertropfen $3 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$.

Monomer

Monomere sind die Hauptkomponente der Emulsionspolymerisation. Bei einer Emulsionspolymerisation sind die Monomere in der Regel nicht oder wenig wasserlöslich. Sie liegen in der kontinuierlichen Phase durch Rühren in Form fein dispergierter Tropfen vor.

Monomere können am Anfang der Reaktion in der kontinuierlichen Phase in den stabilisierten Micellen solubilisieren, in der Wasserphase in geringer Konzentration gelöst sein oder in der dispersen Phase als Monomertropfen vorliegen. Nach dem Eintritt eines Oligomerradikals wandelt sich die Micelle in ein thermodynamisch stabiles Latexteilchen. Die Polymerisation wird mit den solubilisierten Monomeren im Latexteilchen fortgesetzt. Das durch Polymerisation verbrauchte Monomere wird simultan durch den Stofftransport aus den Monomertropfen über die Wasserphase zu den Latexteilchen ersetzt, sodass die Monomerkonzentration immer bei der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration verbleibt. Insofern dienen die ver-

teilten Monomertropfen in der kontinuierlichen Phase als Reservoir und halten die Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht. Dabei ist die Diffusionsgeschwindigkeit aufgrund der großen spezifischen Grenzfläche viel schneller als der Verbrauch des Monomers.

Emulgator

Bei der Emulsionspolymerisation werden Emulgatoren oder grenzflächenaktive Substanzen zur Stabilisierung der dispergierten Teilchen eingesetzt. Emulgatoren sind amphiphile Substanzen, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen. In einer wässrigen Lösung ist der hydrophobe Teil zum lipophilen Bereich bzw. dem Inneren der Micellen und der hydrophile Teil zum Wasser gerichtet. Die Hauptaufgabe des Emulgators besteht aus der Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen dispergiertem Monomer und der kontinuierlichen Phase sowie der Stabilisierung der Monomertropfen bzw. Latexteilchen. CMC (kritische Micellenkonzentration) ist die Konzentration, bei der eine vollständige Grenzflächenbesetzung durch Emulgatoren stattfindet. Ab dieser Konzentration wird durch eine Erhöhung der Emulgatorkonzentration die Grenzflächenspannung nicht mehr wesentlich beeinflusst; der über die CMC hinausgehende Anteil des Emulgators aggregiert im dynamischen Gleichgewicht überwiegend in Micellen.

Es gibt drei Arten der Emulgatoren: ionische, nicht ionische und zwitterionische Emulgatoren. Ionische Emulgatoren werden in kationische und anionische Emulgatoren unterteilt und besitzen eine positiv bzw. negativ geladene hydrophile Endgruppe. Ionische Emulgatoren gehören wegen elektrostatischer Stabilisierung zu den starken Emulgatoren. Beispiele hierfür sind Sulfat- oder Phosphatgruppen. Die nicht-ionischen Emulgatoren besitzen keine ionische, sondern eine hydrophile Endgruppe. Die hydrophile Endgruppe beinhaltet in der Regel eine wasserlösliche Endgruppe wie Hydroxy-, Ether- oder Carbonsäureestergruppen. Zwitterionische Emulgatoren können abhängig vom pH-Wert der umgebenden Phase sowohl anionische als auch kationische Eigenschaften aufweisen. Bei höherem pH-Wert besitzen die zwitterionischen Emulgatoren anionische und bei niedrigem pH-Wert kationische Eigenschaften.

Initiator

Radikale, die durch den Initiatorzerfall gebildet werden, sind die Starter der Polymerisation und im Falle eines Primärradikalabbruchs gleichzeitig für die Beendigung der Polymerisation verantwortlich. In einer Emulsionspolymerisation sind die Initiatoren die wasserlöslichen Radikalbildner. Beim Eintreffen der Radikale auf die Monomere in der wässrigen Phase oder nach der Diffusion in das Innere einer Micelle und Eintreffen auf drin gelöste Monomere fängt die Polymerisation an. Initiatorradikale (Primärradikale) starten mit Monomeren. Die

Polymerisation kommt anschließend durch die Rekombination der Radikale zum Ende. Die Initiatoren sind je nach Bildung der Radikale in drei unterschiedlichen Arten zu unterteilen: thermische, Redox- und Photoinitiatoren. Thermische Initiatoren sind beispielsweise die Salze der Peroxodisulfate, die ab einer Temperatur von 50 °C zur Radikale zerfallen [16]. In Abb. 2 ist der Zerfallsprozess eines Peroxodisulfates am Beispiel von Kaliumperoxodisulfat gezeigt.

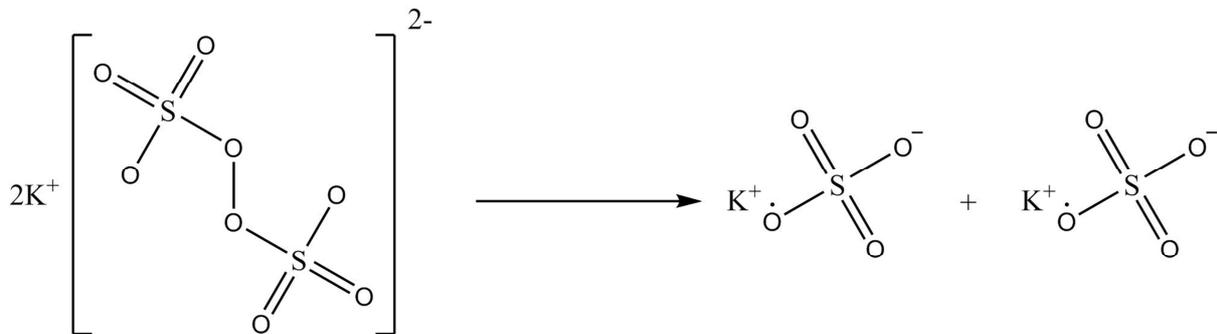
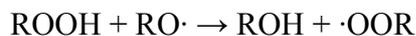
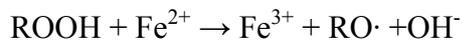


Abbildung 2: Thermische Zerfallmechanismus von KPS

Beispiele für die Redoxinitiatoren sind Peroxide mit Fe(II)-Salzen [17]. Die Redoxinitiatoren brauchen eine kleinere Aktivierungsenergie. Daher sind sie für eine Reaktion bei kleineren Temperaturen einsetzbar.



Die Photoinitiierung erfolgt durch die Einwirkung von kurzwelligem oder sichtbarem Licht. Ein Beispiel für einen Photoinitiator ist Benzoin. Der Zerfallmechanismus von Benzoin ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

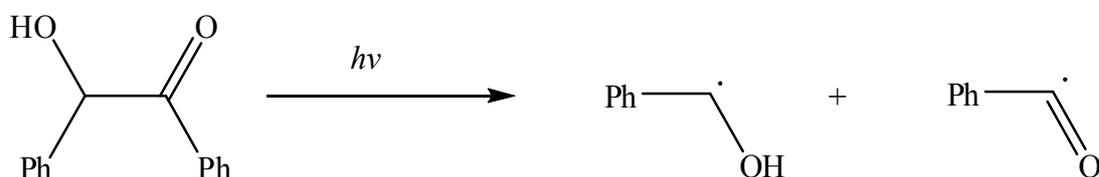


Abbildung 3: Zerfallmechanismus von Benzoin als ein Photoinitiator.

Harkins-Theorie

Die heute noch verwendete qualitative Theorie der Emulsionspolymerisation wurde von Harkins aufgestellt. Die Polymerisation findet in den Latexteilchen statt. Latexteilchen beinhalten

gelöste Monomere und liegen durch amphiphilen Emulgatoren stabilisiert vor. Die Polymerisation startet nach dem Eindringen der wasserlöslichen Radikale in das Innere der Micellen. Dadurch wandelt sich die Micelle irreversibel in ein Latexteilchen um. Die Radikale werden durch wasserlösliche Initiatoren gebildet, die bei der Emulsionspolymerisation in der Regel thermisch in Radikale zerfallen.

Nach Harkins wird die Emulsionspolymerisation in drei Perioden eingeteilt: Partikelbildungsperiode, Partikelwachstumsperiode und Monomerverarmungsperiode.

Die Partikelbildungsperiode beginnt mit der Nukleierung des ersten Latexteilchens und endet mit der Bildung des letzten Latexteilchens, das zur Unterschreitung der CMC führt, so dass keine Micellen mehr in der Wasserphase vorhanden sind. Zum Beginn dieser Periode liegt die Emulgatorkonzentration über der CMC. Es liegen also Micellen vor, die aus aggregierten Emulgatormolekülen bestehen und in ihrem Inneren Monomermoleküle solubilisiert haben. Die Radikale, die durch die thermische Zersetzung der Initiatoren entstehen, treffen auf in der Wasserphase gelöste Monomermoleküle, starten wachsende Ketten, die mit jeder Monomeraddition hydrophober werden, in die Micellen eintreten und dort die Polymerisation fortsetzen. Die in der Micelle solubilisierten Monomere werden polymerisiert, woraus Latexpartikel gebildet werden. Dieser Vorgang wird als micellare Nukleierung bezeichnet. Die verbrauchten Monomere werden durch Stofftransport aus den vorhandenen Monomertropfen nachgeliefert, so dass sich in den Latexteilchen eine Gleichgewichtskonzentration des Monomeren einstellt. Im Verlauf der Polymerisation vergrößern sich die Latexteilchen nach und nach. Dadurch vergrößert sich die Grenzfläche der Latexteilchen, die für ihre Stabilisierung die freien Emulgatoren aus der Wasserphase ergreifen, bis die Emulgatorkonzentration unter die CMC sinkt. Somit ist die dynamische Bildung von Micellen ausgeschlossen, es können keine neuen Latexteilchen entstehen, und die Partikelbildungsperiode ist damit abgeschlossen. Aufgrund der steigenden Anzahl der Latexteilchen steigt in dieser Phase die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional zur Anzahl der Latexteilchen an. Die Emulgatorkonzentration liegt in der Teilchenbildungsperiode über der CMC und die Oberflächenspannung (OFS) ist durch die Adsorption der Emulgatoren an der Oberfläche niedriger als die OFS des reinen Lösungsmittels und bleibt in der ersten Periode konstant. Neben der micellaren Nukleierung sind weitere Nukleierungsmechanismen möglich, wie die homogene Nukleierung und die Nukleierung in den Monomertröpfchen. Bei der homogenen Nukleierung werden die wasserlöslichen Monomere nach dem Zusammentreffen mit einem Radikal zu Monomeroligomeren polymerisiert, die ab einer bestimmten Kettenlänge nicht mehr wasserlöslich sind und als Po-

lymerketten ausfallen. Bei der Nukleierung in den Monomertropfen treten die Radikale in die Monomertropfen ein und polymerisieren in diesen weiter. Abb. 4 zeigt die schematische Darstellung der ersten Polymerisationsperiode nach Harkins.

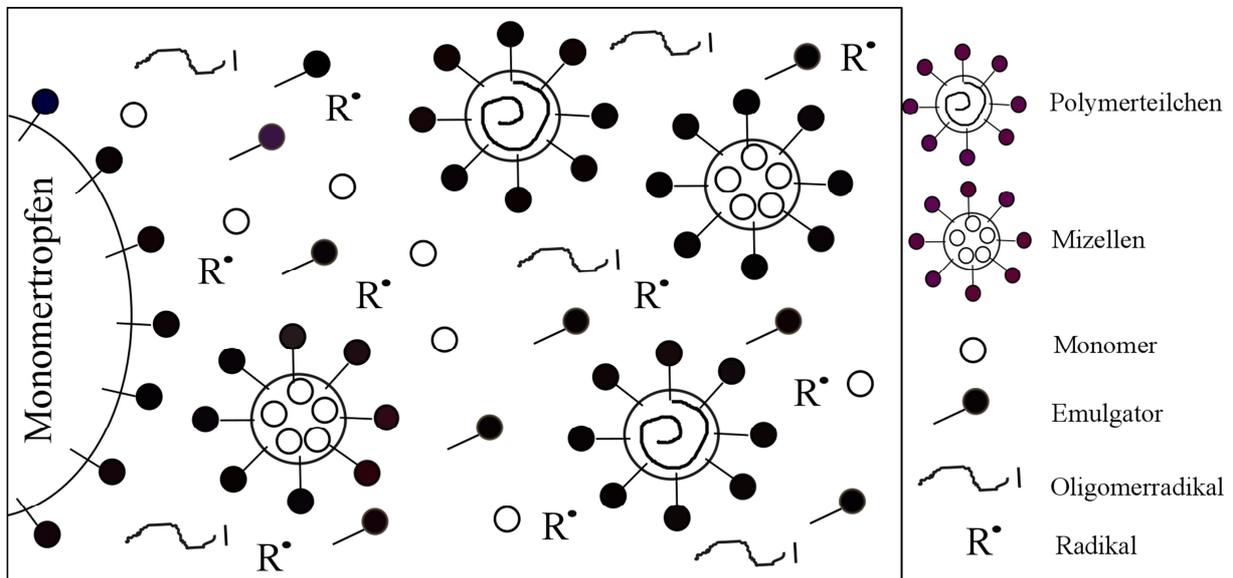


Abbildung 4: Erste Periode der Emulsionspolymerisation nach Harkins.

Nach der Zugabe des Initiators in die Reaktionslösung können die entstehenden Radikale durch eine Reaktion mit gelöstem Sauerstoff und weiteren Inhibitoren in der Reaktionsmischung inhibiert werden.

In der Partikelwachstumsperiode wachsen die Latexteilchen. Die Konzentration der Monomere in den Latexteilchen bleibt während dieser Periode nahezu konstant. Die verbrauchten Monomere in den Latexteilchen werden durch die nachgelieferten Monomere aus den Monomertropfen, die in der kontinuierlichen Phase dispergiert sind, ersetzt. Auch die Anzahl der Polymerpartikeln bleibt in dieser Phase konstant. Das führt zu einer nahezu konstanten Polymerisationsgeschwindigkeit in dieser Periode. Bei Vorliegen wenig wasserlöslicher Monomere und kleiner Latexteilchen ($< 50 \text{ nm}$) befindet sich ein einzelnes wachsendes Polymerradikal im Latexteilchen oder nach Eintritt eines zweiten Radikals erfolgt ein Kettenabbruch, so dass eine sogenannte 0/1-Kinetik vorliegt und im zeitlichen Mittel 0,5 Radikale pro Latex zur Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit beitragen. Eine leichte Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit kann aus zwei Gründen zustande kommen: zum einen wegen der Nukleierung in den Monomertropfen, die zum Anstieg der Partikelzahl führt und zum anderen durch einen einsetzenden Gel- oder Trommsdorff-Effekt, also die Stofftransportlimitierung der Abbruch-

reaktion, wodurch sich die mittlere Lebensdauer der Radikale erhöht und infolgedessen die Radikalkonzentration ansteigt. Durch die Vergrößerung der Latexteilchen werden immer mehr freie Emulgatoren aus der wässrigen Phase auf der Oberfläche der Polymerteilchen angelagert. Dadurch sinkt die „freie“ Emulgatorkonzentration, was eine steigende Oberflächenspannung zur Folge hat. In Abb. 5 sind die vorliegenden Komponenten der Emulsionspolymerisation nach Harkins in der zweiten Periode, der Teilchenwachstumsperiode, dargestellt.

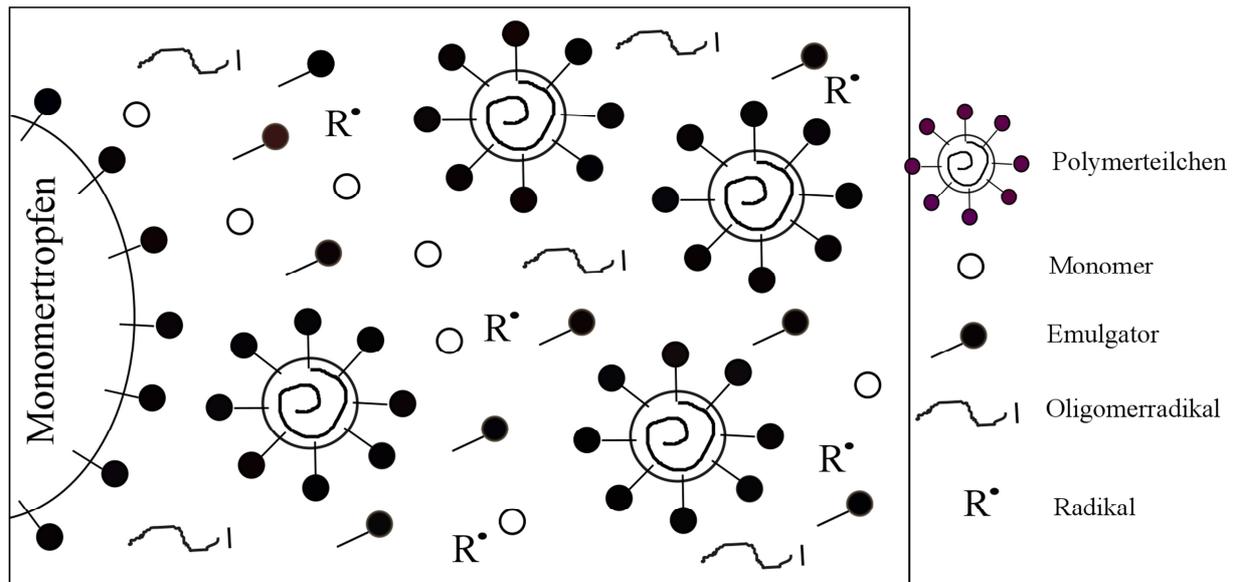


Abbildung 5: *Periode 2 der Emulsionspolymerisation nach Harkins.*

Nachdem alle vorhandenen Monomertropfen in der kontinuierlichen Phase in die Latexteilchen nachgeliefert wurden, beginnt die Monomerverarmungsperiode (Abb. 6). Es sind keine Monomertropfen mehr für die Nachlieferung vorhanden. Die Monomerkonzentration in den Latexteilchen nimmt ab. Das hat eine kleinere Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge. Die Monomere sind in dieser Periode idealerweise zum größten Teil polymerisiert.

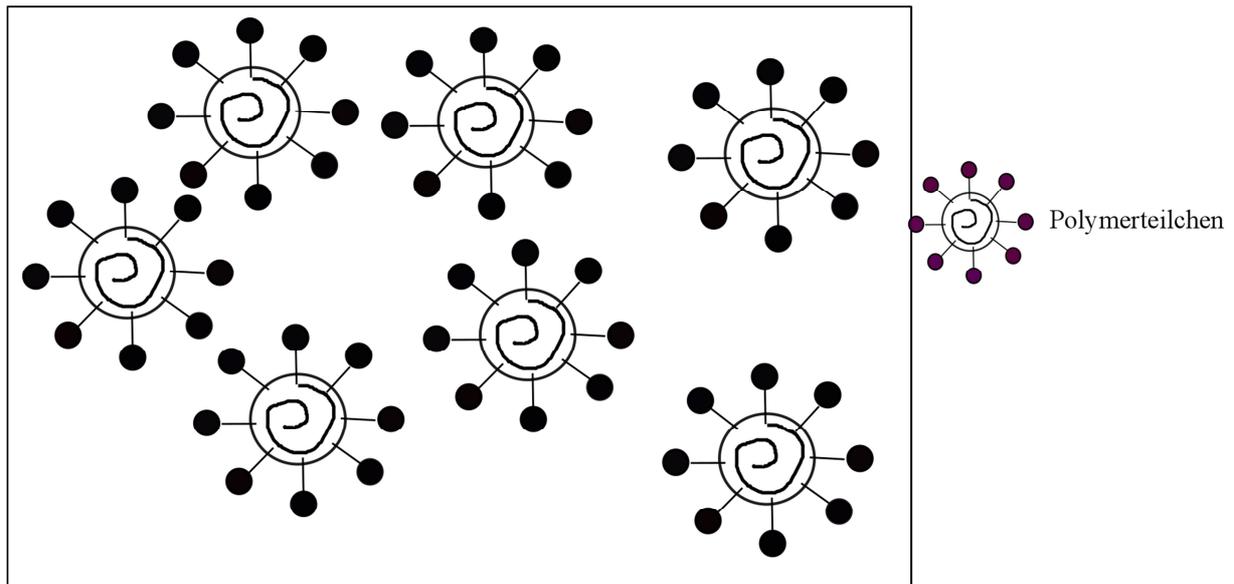


Abbildung 6: *Periode 3 der Emulsionspolymerisation nach Harkins.*

In der dritten Periode kann die Viskosität in den Latexteilchen so stark ansteigen, dass ein Zusammentreffen von zwei Radikalen innerhalb eines Teilchens, was zum bimolekularen Kettenabbruch führt, stark gehemmt wird. Es tritt der Gel- oder Trommsdorff-Effekt auf [18]. In diesem Zustand steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, da während der Stofftransportlimitierung des Kettenabbruchs weiterhin Radikale gebildet werden, die in die Teilchen hineindiffundieren. Gegen Ende der Reaktion kann bei unterschreiten der Glasübergangstemperatur der Monomer/Polymer-Mischung der Glaseffekt auftreten, durch den die Beweglichkeit sowohl der Polymerketten wie auch der Monomere eingeschränkt wird. Dadurch ist letztlich auch der Stofftransport der Monomere zu den wachsenden Polymerradikalen innerhalb der Latexteilchen so stark behindert, dass die Polymerisation weitgehend zum Erliegen kommt. In Abb. 7 wird die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und die Änderung der Oberflächenspannung in jeder Periode schematisch dargestellt.

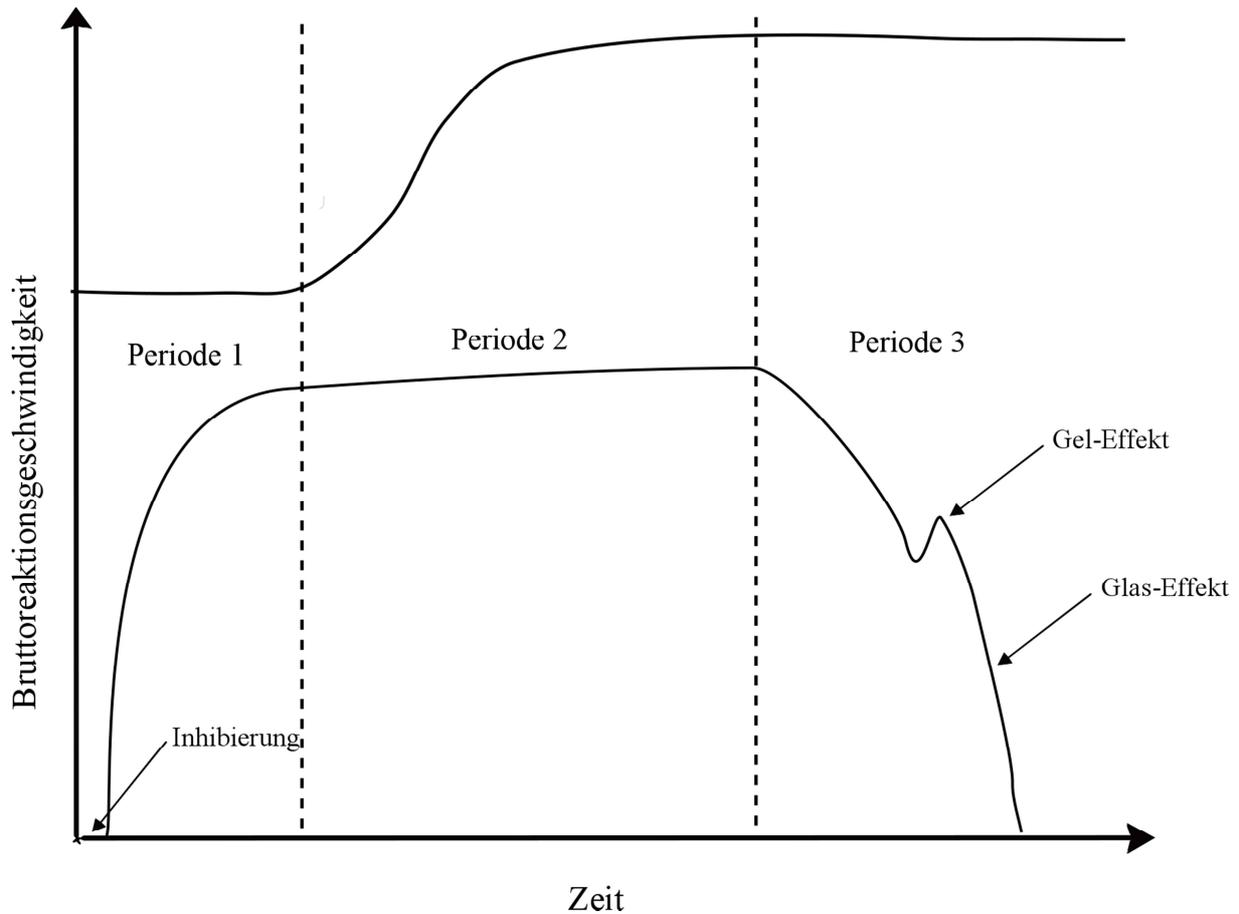


Abbildung 7: Verlauf der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und der Oberflächenspannung einer Emulsionspolymerisation über der Zeit.

Smith-Ewart-Theorie

Eine Beschreibung der quantitativen Kinetik der Emulsionspolymerisation liefert die Theorie von Smith und Ewart [13, 14]. Eine allgemeine Definition der Kettenwachstumsgeschwindigkeit einer freien radikalischen Polymerisation wird durch die Gl. 1 beschrieben.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R \cdot] \quad (\text{Gl. 1})$$

R_p : Kettenwachstumsgeschwindigkeit [mol/L s]

k_p : Wachstumsgeschwindigkeitskonstante [L/mol s]

[M]: Monomerkonzentration [mol/L]

[R·]: Konzentration der wachsenden freien Radikale [mol/L]

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Emulsionspolymerisation ergibt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Latexteilchen und ist definiert durch die Gl. 2.

$$R_P = k_p C_M \frac{N_C \bar{n}}{N_A} \quad (\text{Gl. 2})$$

R_P : Polymerisationsgeschwindigkeit [mol/L s]

\bar{n} : durchschnittliche Anzahl der Radikale pro Latexteilchen

C_M : die Monomerkonzentration im Latexteilchen [mol/L]

N_C : vorliegende Polymerpartikelkonzentration [L⁻¹]

k_p : Wachstumsgeschwindigkeitskonstante [L/mol s]

N_A : Avogadro-Zahl [mol⁻¹]

Nach Smith und Ewart gibt es für ein aktives Radikal in der Dispersion drei Fälle: den Eintritt des Radikals in ein Latexteilchen, den Austritt aus dem Latexteilchen und den bimolekularen Abbruch im Latexteilchen, der zum Ende einer wachsenden Kette führt. Die mittlere Anzahl der Radikale in einem Polymerteilchen \bar{n} ist entscheidend für die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ist die Diffusion der Radikale in die Teilchen schneller als das Hinausdiffundieren, entsteht ein Überschuss von Radikalen im Teilchen ($\bar{n} \gg 1$) und folglich kommt es – wie bei der Massepolymerisation – zu einem vermehrten Kettenabbruch. Ist dagegen die Radikalaustrittsgeschwindigkeit aus dem Teilchen größer als die Diffusion der Radikale in die Teilchen ($\bar{n} \ll 1$), nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Ist die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs innerhalb der Teilchen viel größer als die Diffusion der Radikale in die Teilchen, befindet sich entweder ein oder kein Radikal im Latexteilchen und die durchschnittliche Anzahl der Radikale beträgt im zeitlichen Mittel ($\bar{n} = 0,5$). Ist die Austrittsgeschwindigkeit der Radikale vernachlässigbar klein, gibt es im Latexteilchen ein aktives Radikal, das die Polymerisation aufrechterhält. Wird die Polymerisation durch den bimolekularen Kettenabbruch beendet, ist kein Radikal im Teilchen vorhanden.

Stabilität der Emulsion durch Emulgatoren

Die Stabilität einer Emulsion wird durch die Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen der kontinuierlichen Phase und den Monomertropfen durch den Einsatz von Emulgatoren erreicht. Die Verringerung der Stabilität der Emulsion kann auf zwei Mechanismen zu-

rückgeführt werden: Aggregation und Koaleszenz. Bei der Aggregation bleiben die Teilchen durch einen dünnen Film der kontinuierlichen Phase voneinander getrennt, während sie als getrennte Teilchen aneinanderkleben. Das ist ein reversibler Vorgang und durch äußere Kräfte wie Rühren wird der ursprüngliche Zustand wieder erreicht. Bei einer größeren Scherkraft tritt Koaleszenz ein. Bei der Koaleszenz werden die Teilchen zusammengeführt, sodass aus mehreren Teilchen ein größeres Teilchen gebildet wird. Im Extremfall führt dieser Vorgang zur Brechung der Emulsion. In dem Fall vereinigen sich alle dispergierten Teilchen zu einer einheitlichen Phase. Durch ständiges Rühren stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht von Zerteilung und Koaleszenz der Tropfen ein. Dieser Vorgang ist hinsichtlich der Thermodynamik irreversibel.

Die Konzentration der Emulgatoren ist für die Stabilität der Emulsion entscheidend. Auch die Partikelgröße wird durch die Emulgatorkonzentration bestimmt. Eine unter der CMC vorliegende Konzentration führt zur Vergrößerung der Partikeln. Größere Partikeln bedeuten für das gesamte System eine kleinere Grenzfläche, die die Emulgatoren für die Stabilisierung bzw. zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung belegen müssen. Wenn eine größere Anzahl von Emulgatoren vorliegt, werden kleinere Partikel gebildet, die insgesamt eine größere Grenzfläche erzeugen.

3.2 Industrielle Bedeutung der Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat

Copolymere werden wegen ihren ausgeprägten und vielfältigen Eigenschaften in vielen Bereichen zum Einsatz gebracht. Die Endigenschaften der Copolymere werden durch die chemische Zusammensetzung der Copolymere, die Sequenzverteilung, die Molekulargewichtsverteilung (MWD), den Verzweigungs- und Vernetzungsgrad der Polymere, und im Falle der Emulsionspolymerisation auch durch die Partikelmorphologie bestimmt. Um diese Eigenschaften zu beeinflussen, werden die Reaktionsparameter wie die Reaktionstemperatur und die Reaktionskomponenten variiert. Auch die Auswahl der Reaktortypen (Rührkessel, Rohrreaktor, Kaskade usw.) und der Reaktorbetriebsweise (Batch, Semibatch, kontinuierlich) hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des Endprodukts.

Die Copolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat hat seit 1930 immer mehr an Bedeutung gewonnen. Styrol/n-Butylacrylat-Copolymere kommen vor allem in der Farben- und Lackindustrie und in der Autoindustrie zum Einsatz. Sie sind ein beliebtes Adhäsiv und eine Beschichtung der Oberflächen. Latexfarben der Copolymeren werden vor allem wegen ihren

langanhaltenden Eigenschaften, Widerstandsfähigkeit gegen UV-Licht, Wärme- und Verwitterungsbeständigkeit von der Industrie gebraucht [19, 20, 21, 22].

Um die Eigenschaften und Einsatzgebiete der Copolymere Styrol/n-Butylacrylat zu erweitern, wurde durch die Variation der Versuchsparameter oder Reaktionsbedingungen versucht das Produkt zu optimieren. Durch einen geeigneten Reaktionsweg und Reaktor, die Auswahl von Comonomeren, Initiator typ, Reaktionstemperatur und Emulgatorkonzentration oder durch eine geeignete Kinetik der Polymerisation wurde versucht einige Charakteristika der Polymere wie Copolymerzusammensetzung, Molekulargewichtsverteilung, Partikelmorphologie, Partikelgröße und Kolloideigenschaften zu beeinflussen [23, 24, 25, 26].

3.3 Definition und Vorkommen der Belagsbildung

In der chemischen Industrie ist Fouling der technische Oberbegriff für Verschmutzungen und Belagsbildung auf den produktseitigen Wandflächen, die während einer Reaktion zustande kommen [27]. Belagsbildung führt zur partiellen oder kompletten Bedeckung der produktseitigen Wandflächen und verursacht in der Regel eine Leistungsverminderung der Oberfläche. In der kunststofferzeugenden Industrie tritt häufig die Bildung von Belagsschichten auf Reaktorinnenwänden, Rührern, Temperaturfühlern, Heizpatronen, usw. auf, deren Beseitigung zeitaufwendig und kostenintensiv ist. Deshalb ist die Belagsbildung unerwünscht. Neben der chemischen Industrie ist die Lebensmittelindustrie von diesem Problem stark betroffen. Die Probleme, die durch Belagsbildung verursacht werden, sind unter anderem die Erhöhung des Wärmedurchgangswiderstands und folglich verminderte Kühlleistung [1], Verhinderung der gleichmäßigen Wärmezufuhr sowie Verringerung des Strömungsquerschnitts und damit den Anstieg des Druckverlustes. Die nicht vollständig oder schlecht beseitigte Belagsschicht verschlechtert die Qualität von weiteren Produkten, da sich der Belag während einer zweiten Reaktion von den Wandflächen lösen und mit der Reaktionslösung mischen kann [1, 28]. Außerdem sind die Reinigungsprozesse vom Belag zeitaufwendig, gesundheits- und umweltschädlich und mit hohen Kosten verbunden [29, 30, 27]. Belagsbildung tritt in der Industrie und der Natur in verschiedenen Bereichen auf. Zum größten Teil sind die Milch- [31, 32] und die Membranindustrie [33, 34, 35, 36] von dem Belagsproblem getroffen. In der chemischen Industrie taucht das Foulingproblem vor allem bei der Polymersynthese auf [37, 38].

Eine Verhinderung oder schnelle und günstige Beseitigung des Belags ist in vielen weiteren Industriebranchen wie der Ölindustrie [39, 40, 41, 42] sowie der Schiffs- und Bootsindustrie [43, 44, 45, 46] erforderlich. Es gibt verschiedene Formen von Belag mit unterschiedlichen

chemischen und mechanischen Eigenschaften, die dementsprechend durch unterschiedliche Verfahren entfernt werden sollen. Je nach Ursachen, Zusammensetzung und Bildungsmechanismen kann der Belag in Partikelfouling, Korrosionsbelag, Biofouling, Kristallisationsfouling, chemischer Belag und Frostbelag eingeteilt werden [47]. Die unterschiedliche Zusammensetzung und Adhäsion des Belags machen eine allgemeine Strategie für die Belagsverhinderung oder eine allgemein geeignete Reinigungsmethode unmöglich.

Im Folgenden wird auf das Vorkommen der Belagsbildung in verschiedenen Branchen oder Industriebereichen ausführlicher eingegangen.

Belagsbildung in der Membranindustrie

Membranen werden in vielen Bereichen wie bei der Medizin, Chemieindustrie und Umweltapplikationen zur Filtration verwendet. Überall, wo eine Trennung zwischen Flüssigkeit und darin dispergiertem Feststoff erforderlich ist, werden Membranen als wirtschaftlich günstige und einfache Methode eingesetzt. Weitere Beispiele für den Membraneinsatz sind die pharmazeutische und biotechnologische Industrie sowie die Abwasseraufbereitung. In der Biotechnologie kommen für die Reinigung der proteinbasierten Produkte Membranen zum Einsatz [48] und bei der Trinkwasser- und Abwasseraufbereitung werden solche Filter eingesetzt, um die Bakterien, Keime und Partikeln von der flüssigen Phase zu trennen. Die Trennungen durch Membranen sind vielfach zweckmäßiger und kostengünstiger als die Methoden, bei denen viel Energie verwendet wird, wie z.B. thermische Trennmethode [35]. Weitere Vorteile, die eine Membranfiltration anbietet, sind neben schnellen Trennungen von fließenden Medien, auswählbar große Filtrationsflächen und einfache Handhabung.

Nachteil des Membraneinsatzes ist die nachlassende Leistungsfähigkeit der Membran im Laufe der Zeit durch den sich ansammelnden Belag an den Poren [33]. Die Einlagerung des Belags in den Poren setzt den Fluss durch die Membran herab [34] und begünstigt Reaktionen zwischen dispergiertem Stoff und Belag. Durch mehrfache Reinigung werden die Membranen schnell beschädigt und ihre effektive Trennfähigkeit geht dadurch verloren.

Belagsbildung an den Schiffs- und Bootsrümpfen

Durch den Kontakt mit Meereswasser bildet sich an den Schiffen und Booten das sogenannte Biofouling, welches durch die Einwirkung von Bioorganismen auf den Schiffsrumpf zustande kommt. Die Belagsbildung findet zumeist an im Wasser liegenden Oberflächen statt. Das Biofouling an den Schiffsrümpfen verschlechtert die hydrodynamischen Effekte der Rumpfober-

fläche. Das führt zur Reduzierung der maximalen Fahrtgeschwindigkeit und einem erhöhten Kraftstoffbedarf [49].

Neben Schiffen und Booten sind die Fischnetze vom Biofouling betroffen. Die Ursache des Biofoulings an den Fischernetzen sind dieselben wie bei den Schiffsrümpfen. Die Hauptprobleme, die bei der Belagsbildung am Fischernetz auftreten, sind Einschränkung im Rein- und Rausfließen des Wassers durch das Netz, die zur Sammlung der Bakterien und Steigerung der Krankheitsrisiken führen können. Durch zusätzlich steigendes Gewicht des Fischernetzes, welches durch die Anlagerung von Bioorganismen hervorgerufen wird, wird eine einfache Handhabung verhindert [50].

Belagsbildung in der Pipeline

Auch bei der Öl- und Gasindustrie stellt die Belagsbildung ein großes Problem dar. Der Belag in der Pipeline tritt in Form von Korrosion auf. Die Stahl-Pipelines sind der gängigste Weg, der zum Transport vom Erdöl und Rohgas in der ganzen Welt eingesetzt wird [40]. Die Korrosion verursacht Umweltverschmutzung, eine Verschwendung der Ressource und ökologischen Schaden.

Die Korrosionsbildung an der Stahlwand der Pipeline ist elektrochemischer Natur. Die in der Pipeline vorhandenen Gase wie Kohlenstoffdioxide (CO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S) sind verantwortlich für die Korrosionsbildung. Wasser dient dabei als ein Katalysator. Lösen sich die vorhandenen CO_2 oder H_2S im Wasser, so verursachen sie eine saure Umgebung. CO_2 reagiert mit Wasser zu Kohlensäure. Es findet anschließend eine elektrochemische Reaktion zwischen Stahl und der wässrigen Phase statt, die zur Bildung von Eisencarbonat führt. H_2S bildet in Anwesenheit von Wasser eine schwache Säure. Die gebildeten Hydrogen-Ionen sind korrosiv und reagieren an der Wand zu Eisensulfid [39, 40, 41].

Ein weiterer Mechanismus für Belagsbildung in der Pipeline ist das Vorhandensein von unlöslichem Wachs im Erdöl. Das Wachs ist ein Hauptbestandteil vom Öl. Bei einer bestimmten Temperatur und unter einem bestimmten Druck ist das Wachs unlöslich im Rohöl. Das unlösliche Wachs bildet beim Transport an der Rohrwand Belag [51].

Belagsbildung an den Wärmeaustauschflächen

Die Belagsbildung an der Innenwand eines Reaktors stellt ein großes Problem für die chemische Industrie dar. Die Belagsbildung wird am meisten an Reaktorwand, Temperaturfühler, Kühler, Rührer und Rohren beobachtet, die bei der Polymerisation eingesetzt werden [52]. Probleme der Belagsbildung an den Reaktoren sind unter anderem die Herabsetzung der

Wärmeübertragungseffizienz, die einen Druckabfall verursachen kann. Die Verschlechterung der Wärmezu- und -abfuhr während der Reaktion beeinflusst die Sicherheit und Ökonomie der Betriebsprozesse und führt zu unkontrolliertem Reaktionsverlauf [53, 54, 55]. Belagsbildung auf der Wärmeaustauschfläche kann den Produktpreis erhöhen und die Produktionsrate verschlechtern [47]. Eine Verschlechterung der Qualität des Produktes ist möglich, wenn die genaue Wärmezufuhr durch die Belagsbildung nicht kontrolliert werden kann. Das Ablösen des Belags während der Reaktion und das eventuelle Auflösen in der Reaktionslösung führt ebenfalls zur Qualitätsverschlechterung des Produktes und einer kleineren Ausbeute. Bei manchen Industrien wie der Milchindustrie ist die Qualität des Produktes sehr wichtig. Dabei sollte die Reinigung der erforderlichen Materialien täglich stattfinden, was zu hohen Kosten führt. Somit sind 80 % der Produktionskosten in der Milchindustrie durch die Reinigung des Belags verursacht [53].

Der Typ und die Menge des gebildeten Belags in einem Reaktor hängen mit der im Reaktor fließenden Reaktionslösung, den Oberflächeneigenschaften der Reaktorwand und den Reaktionsbedingungen zusammen [53]. Die Belagsmenge wächst bei einer laufenden Reaktion mit der Zeit. Es kann sich während der Reaktion an der Reaktorwand eine dicke Belagsschicht bilden. Leicht anhaftender Belag kann durch das Ausspritzen mit Hochdruckwasser entfernt werden. Die Reinigung von hartnäckigem Belag, der teilweise per Hand mit einem Spachtel entfernt werden muss, ist wegen des Zeitaufwands wirtschaftlich ungünstig. Außerdem ist dieser Vorgang für das Personal durch Einatmen der Dämpfe gesundheitsschädlich und führt zur Beschädigung der Reaktorwand, welches im Endeffekt eine belagsfördernde Wirkung haben kann.

3.4 Vergleich der möglichen Ursache und Mechanismen der Belagsbildung

Verantwortlich für die Belagsbildung ist in der Regel eine bestehende Adhäsion an der Grenzfläche der zwei im Kontakt stehenden Substanzen. Die Adsorption an der Grenzfläche hat unterschiedliche Formen und Ursachen wie die Coulombsche Kraft, Wasserstoffbrückenbindung, Van-der-Waals-Kräfte oder hydrophobe Wechselwirkung [56].

Die Belagsbildung in den Reaktoren wird durch Faktoren wie die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, Eigenschaften des Reaktormaterials und Reaktionsbedingungen beeinflusst. Reaktionsbedingungen, die die Belagsbildung beeinflussen sind u.a.: das Vorhandensein von Luftbläschen in der Reaktionsmischung, die Reaktionstemperatur und das Fließverhalten der Reaktionsmischung [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Die Oberflächeneigenschaften beeinflussen direkt die Adhäsion zwischen dem Feststoff und der Reaktionslösung. In einem dispergierten System wie Emulsion spielt eine mögliche Kompatibilität zwischen dem Feststoff und den dispergierten Teilchen eine entscheidende Rolle für die Belagsbildung. Bei der Milchindustrie wird die Belagsbildung zusätzlich noch durch das Vorhandensein von Mikroorganismen beeinflusst [53]. Die Eigenschaften der Mikroorganismen können eine Veränderung der Adhäsion an den Feststoffoberflächen hervorrufen. Außerdem können die Mikroorganismen in der Reaktionsmischung die Produkteigenschaften und die Reaktionsbedingungen beeinflussen [53].

Wie in 3.3 erläutert gibt es unterschiedliche Arten vom Belag: Partikelfouling, Korrosionsbelag, Biofouling, Kristallisationsfouling, chemischer Belag, Frostbelag [47]. Bei der Belagsbildung in chemischen Reaktoren kann es sich um Partikelfouling oder um chemisches Fouling handeln (Abb. 8). Chemisches Fouling kommt durch die Adhäsion der dispergierten Teilchen mit dem Reaktormaterial zustande. Aktive Radikale polymerisieren beim Kontakt mit der Reaktorwand weiter [67]. Zusätzlich kann durch Anlagerung der Partikeln an der Oberfläche nach und nach eine Polymerisation gestartet werden. Oberflächenbeschädigungen wie z.B. Vertiefung an der Oberfläche könnten einen günstigen Ort für die bevorzugte Anlagerung des Belags darstellen. Das Oberflächenmaterial könnte sogar dabei als Katalysator dienen und einen Polymerisationsstart begünstigen oder die Belagsbildung beschleunigen [68].

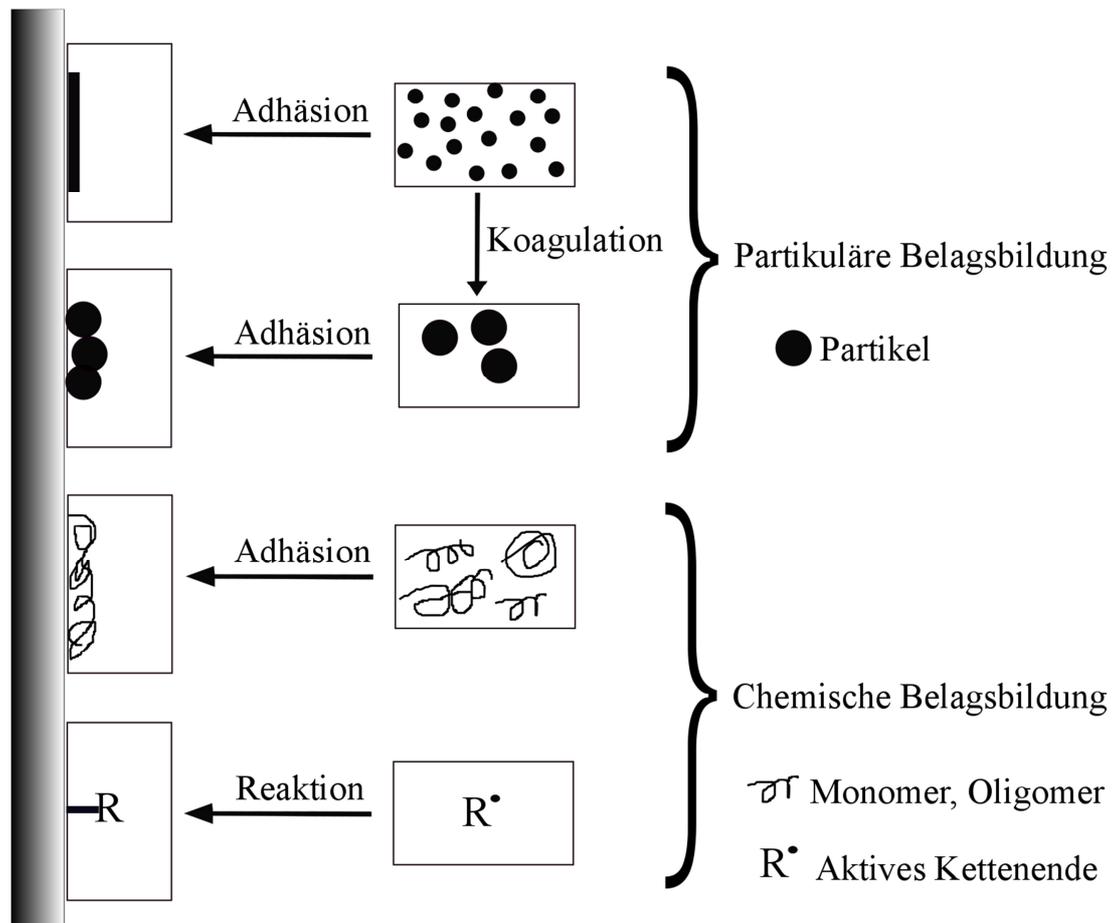


Abbildung 8: Partikuläre und chemische Belagsbildung an der Reaktorwand und die Bedingungen, die eine Adhäsion mit der Reaktorwand beeinflussen [68]

Partikelfouling kommt durch die Ansammlung der Partikeln an der Oberfläche zustande. Bei dem Partikelfouling bleiben die Partikeln in Folge niedriger Scherkräfte an der Reaktorwand haften. Eine Koagulation kann die Anlagerung an der Oberfläche begünstigen. Studien lassen erkennen, dass bei der Milchdenaturierung aggregierte Proteine eine größere Tendenz zur Belagsbildung zeigen [53, 69]. Die Stabilität einer Emulsion wird durch die Emulgatorkonzentration beeinflusst. Bei niedriger Emulgatorkonzentration vereinigen sich mehrere Teilchen zu einem größeren koagulierten Teilchen (Kap 3.1).

Oliveira [70] macht für die Adhäsion der kolloidalen Teilchen mit der Reaktorwand die Van-der-Waals-Kräfte verantwortlich. In einer flüssigen Umgebung ist zusätzlich die DLVO-Wechselwirkung (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) für die Adhäsion verantwortlich. Das Modell ist eine Kombination aus Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften. Bei den Van-der-Waals-Kräften ist der Abstand r der Partikel mit der Oberfläche entscheidend für die Adhäsion. Die einwirkende Kraft ist proportional zu r^6 . Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Teilchen und Oberflächen basieren auf den aufgeladenen Ionen in der wässrigen

Lösung. Sind geladene Teilchen in der Lösung vorhanden, werden an der Oberfläche entgegengesetzte Ionen von Partikeln angezogen. Es bildet sich eine elektrochemische Doppelschichtkraft an der Oberfläche aus. Eine elektrostatische Wechselwirkung kommt durch die Überlappung von Elektronendoppelschichten von Teilchen mit der Oberfläche zustande. Bei einer kleinen Entfernung zwischen Teilchen und Oberfläche findet eine repulsive Wechselwirkung an den gebildeten Doppelschichten statt, die sich überlappen. Bei der Annäherung einer Partikel an die Oberfläche gibt es eine Energiebarriere, die durch die brownische Bewegung überwunden werden muss. Bei den stark geladenen Ionen ist die Energiebarriere sehr niedrig und leicht zu überwinden (Abb. 9) [70, 56]. Daher ist die Adhäsion bei stark geladenen Ionen kleiner.

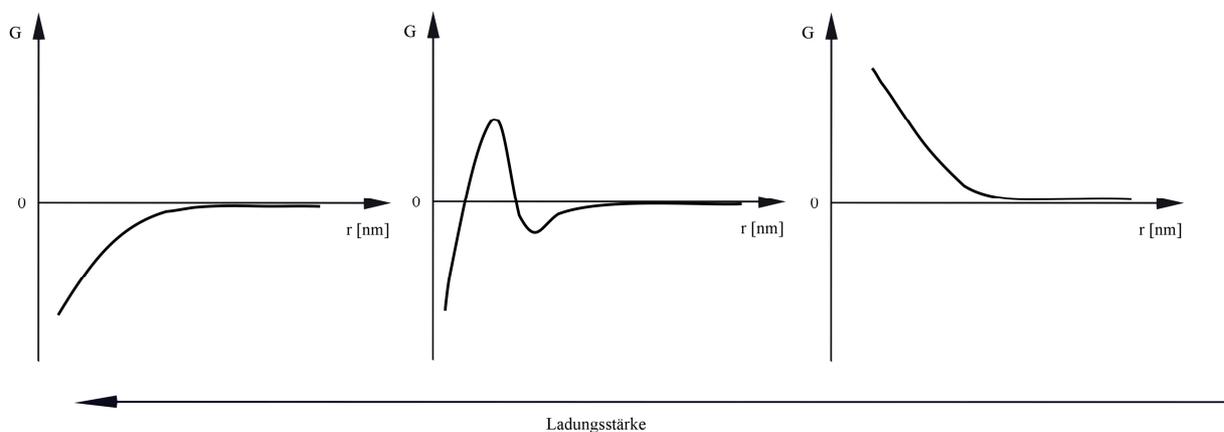


Abbildung 9: *In den Diagrammen wird die Gibbs-Energie (G) gegen Teilchenradius (r) aufgetragen. Die Energiebarriere an dem Feststoff kommt durch die Annäherung eines Teilchens in der Lösung zustande und wird durch brownische Bewegung der Teilchen überwunden. Eine steigende Ionenstärke führt zu einer niedrigeren Energiebarriere. Bei einer großen Ladungsstärke ist die zu überwindende Energiebarriere fast null (rechts).*

Ein weiteres Adhäsionsmodell, das auf die Belagsbildung in chemischen Reaktoren angewendet werden kann, ist die hydrophobe Wechselwirkung zwischen dispergierten Teilchen und dem Feststoff bzw. der Reaktorwandung. Wobei hydrophobe Partikeln eine größere Adhäsion zu hydrophoben Oberflächen aufweisen und Partikeln, die mehr hydrophile Eigenschaften besitzen, eine bessere Adhäsion zu hydrophilen Oberflächen zeigen. Deswegen spielt die Hydrophobie bzw. Hydrophobizität bei dieser Adhäsionsform eine wichtige Rolle. Sie gehört zu der thermodynamischen Wechselwirkung, die ihren Ursprung in der Grenzflächenspannung und Adhäsionsarbeit hat. Eine ausführliche Definition und Messung der Oberflächenspannung wird im Kap. 4.1 beschrieben.

Nach Van Oss wird die Oberflächenspannung als Summe von unpolarer Lifshitz-Van-der-Waals- γ^{EW} und polarer Lewis Säure-Base-Wechselwirkung γ^{AB} gerechnet [71, 72, 73, 74]. Bei Lifshitz-Van-der-Waals-Kräfte handelt es sich um die London Kräfte, Keesom Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Debye Kräfte, die insgesamt in makroskopischer Ebene als eine einheitliche unpolare Kraft gelten. Die gesamte Oberflächenspannung ist definiert durch Gl. 3.

$$\sigma = \sigma^{EW} + \sigma^{AB} \quad (\text{Gl. 3})$$

σ : gesamte Oberflächenspannung [mN/m]

σ^{EW} : disperser Anteil (Lifshitz-Van-der-Waals-Wechselwirkung) der Oberflächenspannung nach dem Modell von Van Oss [mN/m]

σ^{AB} : polarer Anteil (Lewis Säure-Base-Wechselwirkung) der Oberflächenspannung nach dem Modell von Van Oss [mN/m]

Die Van Oss-Theorie kann als eine erweiterte Form von DLVO-Theorie angesehen werden, sofern die Elektronendoppelschicht-Wechselwirkung bei der Berechnung der gesamten Oberflächenspannung berücksichtigt wird [72, 71]. Die gesamte Oberflächenspannung wird durch Gl. 4 beschrieben:

$$\sigma = \sigma^{EW} + \sigma^{DS} + \sigma^{AB} \quad (\text{Gl. 4})$$

σ^{DS} : Elektronendoppelschicht-Wechselwirkung [mN/m]

Bei der Berechnung der gesamten Oberflächenspannung spielt die Elektronen Donor/Akzeptor nach Lewis eine überwiegende Rolle im Vergleich zu beiden anderen beteiligten Komponenten [56, 72].

3.5 Adhäsionstheorien

Adhäsion ist die Anziehungskraft an der Grenzfläche von zwei benachbarten Substanzen. Der Mechanismus und die Natur der Adhäsion bzw. der Kräfte, die zwei Substanzen aneinander ausüben, sind noch nicht vollständig aufgeklärt worden [75]. Daher gibt es keine allgemeine Erklärung für alle Adhäsionen. Es gibt unterschiedliche Modelle, durch die die Adhäsionsarbeit beschrieben wird [76] Bei den angenommenen Modellen wird zwischen mechanischen Modellen und spezifischen Modellen unterschieden, die eine Adhäsion an der Grenzfläche zweier Substanzen beschreiben. [77, 78] Mechanische Adhäsion tritt bei den rauen Oberflä-

chen auf, die eine gute Möglichkeit für die Anhaftung der fließenden Substanz mit Aushärtbarkeit anbieten. Spezifische Adhäsion basiert auf der molekularen Wechselwirkung an der Grenzfläche beider benachbarten Substanzen. Diese kann physikalischer oder chemischer Natur sein und kann durch thermodynamische Aspekte erklärt werden [77]. Die spezifische Adhäsion wird eingeteilt in Polarisierungstheorie, Diffusionstheorie und elektrostatische Theorie, thermodynamische Adhäsion und chemische Bindung. Die Adhäsionsmodelle in einem System können in Kombination miteinander oder einzeln auftauchen.

Mechanische Adhäsion

Bei der mechanischen Adhäsion handelt es sich um die Verankerung und Festsetzung einer Substanz an eine andere. Dabei fließt die Flüssigkeit (Adhäsiv) in die Poren und Vertiefungen des Festkörpers (Adhärent) ein und härtet sich dort aus. Da es bei dieser Art der Adhäsion um eine unebene Substanz handelt, die einen guten Anlagerungsort für die zweite Substanz ermöglicht, ist diese Adhäsionsart bei glatten Oberflächen bedeutungslos. Eine vergrößerte Rauheit, die eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen beiden Substanzen verursacht, vergrößert die gesamte Adhäsion im System [77]. Bei der mechanischen Adhäsion soll der mögliche Anteil weiterer Adhäsionsformen nicht vernachlässigt werden [79]. Es ist möglich, dass weitere Adhäsionsmodelle neben mechanischer Adhäsion gleichzeitig auftreten.

Polarisationstheorie nach De Bruyne

Durch die Polarisierungstheorie kann die Adhäsion zwischen Substanzen erklärt werden, die ein Dipolmoment besitzen. Die Polarisierungstheorie nach De Bruyne [80] beschreibt die molekulare Wechselwirkung der Polaranteile der beteiligten Substanzen. Voraussetzung für dieses Modell ist, dass eine Polarität mit gleich großen Dipolmomenten vorhanden ist. Bei der Adhäsion durch die Polarisierung nähern sich die Dipolmomente der Substanzen an und treten in Wechselwirkung miteinander. Verbindungen wie Hydroxyl-, Carbonyl- oder Aminogruppen haben aufgrund vorhandener Elektronegativität ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Mögliche Bindungen, die dabei zustande kommen sind Wasserstoffbrückenbindung, chemische Bindung und Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Diffusionstheorie nach Vojuzkij

Die Adhäsion nach Vojuzkij [81] wird durch die Brownsche Molekularbewegung erklärt. Infolge der Brownschen Bewegung besitzen die Molekülsegmente der beteiligten Phasen genügend Energie, um ineinander zu diffundieren [82]. Bei der Diffusion spielt die Größe und die Struktur der beteiligten Phase eine große Rolle. Moleküle mit Verzweigung oder Vernet-

zungen haben ein größeres Molekulargewicht und sind weniger beweglich. Neben der Struktur spielt Temperatur bei der Brownschen Bewegung eine entscheidende Rolle. Die Brownsche Bewegung wird durch höhere Temperatur begünstigt. Zusätzlich dazu wird die Adhäsion durch Vergrößerung der Fläche an der Grenzschicht und die Affinität der Partner zueinander begünstigt. Durch die Diffusionstheorie kann die Adhäsion auch bei nicht polaren Substanzen erklärt werden.

Elektrostatische Theorie nach Derjagin

Nach der elektrostatischen Adhäsionstheorie nach Derjagin [83] entsteht an der Grenzfläche der zwei im Kontakt stehenden Substanzen ein thermodynamisches Gleichgewicht. Es entsteht durch die Ladungsträgerdiffusion an der Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht. Diese Doppelschicht entsteht aus Donor- und Akzeptorphase, die ineinander diffundieren und eine Anziehungskraft ausüben, die für die Adhäsion verantwortlich ist [77]. Dieses Adhäsionsmodell ist vor allem bei der Wechselwirkung zwischen Metall und Polymer einsetzbar. Diese Form der Adhäsion entspricht grundlegend die Adhäsionstheorie nach De Bruyne.

Chemische Adhäsion

Bei der chemischen Adhäsion findet eine chemische Reaktion zwischen den im Kontakt stehenden Komponenten statt. Dabei entstehen meistens feste kovalente Bindungen zwischen den Komponenten. Eine kovalente Bindung wurde zum ersten Mal in 1969 von Bockmann bei Metallklebung nachgewiesen. Auch die ionischen Verbindungen, die bei aufgeladenen Metallen auftreten, zählen zur chemischen Adhäsion [84]. Eine kovalente Bindung und ionische Wechselwirkung wurden jedoch bei Polymeren noch nicht beobachtet. Deshalb sind Polymere von der chemischen Adhäsion ausgeschlossen.

Thermodynamische Adhäsion

Die Basis der thermodynamischen Adhäsion ist die Ober- und Grenzflächenspannung. Moleküle, die sich auf der Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines Feststoffs aufhalten, erfahren eine zusätzliche Spannung. Diese Spannung kommt durch die intermolekulare Wechselwirkung zustande. Verteilte Moleküle im Raum üben eine Anziehungskraft aufeinander aus. Das ist die Adhäsion, die unter Teilchen herrscht und in allen Richtungen wirksam ist. Neben Wasserstoffbrückenbindung, elektrostatische, ionische und metallische Verbindungen, können auch Van der Waals, London oder Dipolkräfte für die gegenseitige Wechselwirkung zwischen Teilchen verantwortlich sein.

Die ausgeübten Kräfte auf ein Molekül heben sich gegenseitig auf, so dass es auf die Moleküle im Raum im Endeffekt keine zusätzliche Kraft mehr einwirkt. Bei den Molekülen an der Grenzfläche von Luft und Flüssigkeit werden Kräfte von der Seite der Flüssigkeit ausgeübt, die von einer gegenseitigen Kraft von oben nicht aufgehoben werden. Dadurch erfahren sie eine Zusatzspannung, die als die Grenzflächenspannung zwischen dem Teilchen und der benachbarten Substanz genannt wird. Wenn es sich bei der benachbarten Substanz um Luft handelt, wird es als Oberflächenspannung bezeichnet (Abb. 10).

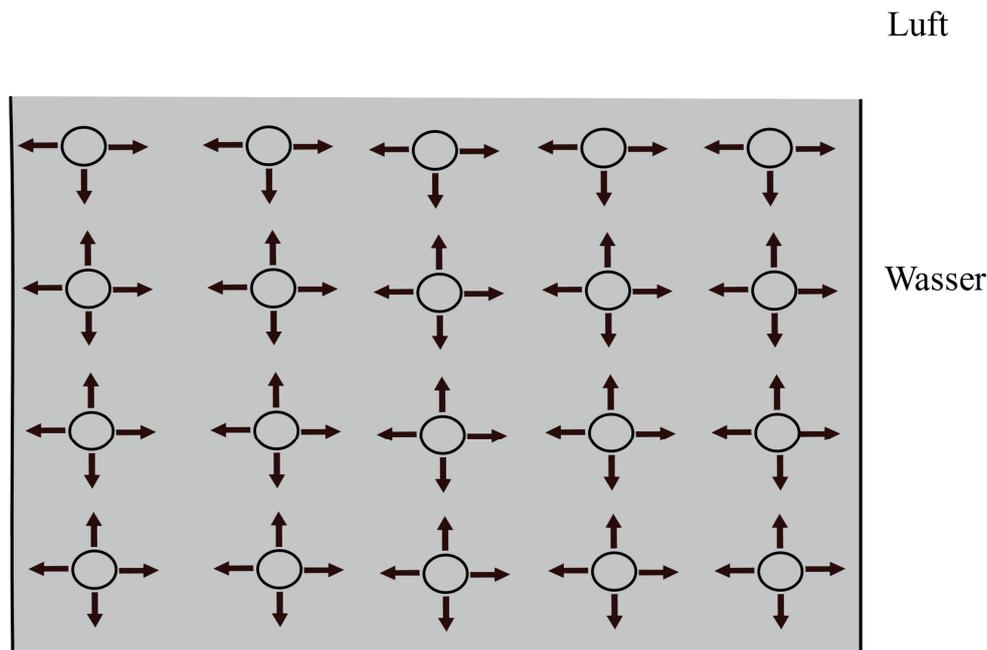


Abbildung 10: *Schematische Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Teilchen in einer Flüssigkeit. Die Teilchen in der Flüssigkeit erfahren von jeder Seite eine Kraft. Auf den Teilchen an der Oberfläche wirken Kräfte von unten und Seiten. Es fehlt allerdings die Kraft von oben und das ist die Ursache für die Oberflächenspannung bei der Flüssigkeit*

Definitionsgemäß wird die Oberflächenspannung als die Energiemenge oder die Arbeit angesehen, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche um eine Flächeneinheit zu vergrößern.

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad (\text{Gl. 5})$$

σ : Oberflächenspannung [mN/m]

W : Arbeit, die zur Vergrößerung der Oberfläche benötigt wird [mJ bzw. mNm]

A : Vergrößerte Oberfläche [m²]

Eine thermodynamische Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Feststoff wird in erster Linie durch die Benetzbarkeit bestimmt [85]. Eine gute Benetzbarkeit ist erreicht, wenn die Adhäsion zwischen Komponenten energetisch günstiger bzw. kleiner ist als die Kohäsion der Flüssigkeit. Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie eines Feststoffs mittels Kontaktwinkelmessung durch die Young-Gleichung wird in Kap. 4.1 ausführlich beschrieben.

3.6 Abhängigkeit der Belagsbildung von Oberflächeneigenschaften

Eine Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächeneigenschaften geht an die Arbeiten von Burton (1968) zurück, die sich mit der Adsorption von dispergierten Proteinen auf dem Feststoff in einer flüssigen Umgebung beschäftigen [57]. Eine direkte Abhängigkeit der freien Oberflächenenergie der betroffenen Oberflächen von der Belagsbildung wurde in mehreren Studien überprüft und nachgewiesen. Dexter et al. (1975) [86], Dexter (1979) [87] und Britten et al. (1988) [88] bewiesen eine kleinere Adhäsion der Bioorganismen zu Oberflächen mit einer niedrigen freien Oberflächenenergie. Dasselbe Ergebnis zeigte ein direkter Vergleich zwischen der Adhäsion auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen, der von Milne and Callow durchgeführt wurde (1985) [89]. Im Jahr 1997 stellte Hamza et al. fest [90], dass eine Belagsbildung bei Membranen, die für die Filtration der Öl/Wasser-Mischung eingesetzt wurden, durch eine hydrophobe Beschichtung vermindert wird. Baier et al. (1984) [91] und Meyer et al. (1988) [92] machten die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Feststoffs verantwortlich für die Belagsbildung und versuchten durch eine Silikonbeschichtung die freie Oberflächenenergie der Oberflächen herabzusetzen und dadurch die Belagabildung zu vermindern. Eine geeignete freie Oberflächenenergie wurde zwischen 20-30 mN/m geschätzt [93]. Im Jahr 2005 zeigten Zhao et al. [94], dass die mit Ni-Cu-P-PTFE beschichtete Oberflächen, die eine kleine freie Oberflächenenergie von 25-30 hatten, eine minimale Adhäsion zeigten.

Fletcher & Marshall (1982) weisen wiederum eine bessere Adhäsion zwischen Bakterien im Süßwasser und hydrophilen Oberflächen nach. 1994 [95] wurde herausgefunden, dass an der PTFE beschichteten Reaktorwand eine größere Belagsmenge beobachtet wird als auf dem Stahlreaktor mit einer höheren freien Oberflächenenergie. Im Jahr 2001 wurde in der Lebensmittelindustrie beobachtet, dass mit wachsender freien Oberflächenenergie die adsorbierende Menge an Protein an der Oberfläche weniger wird [96].

Die Abhängigkeit der Rauheit der Oberflächen mit der Belagsbildung wurde in mehreren Arbeiten nachgewiesen [97, 98]. Eine größere Rauheit des Feststoffs hat eine vergrößerte Ober-

fläche zur Folge und führt zur Steigerung der freien Oberflächenenergie [95]. In der Regel steigt die Belagsbildung mit steigender Rauheit der Oberfläche durch die mechanische Adhäsion, die bei rauen Oberflächen auftritt. Im Jahr 1990 wurde die größere Belagsbildung an der Polysulfon-Oberfläche im Vergleich zu Methylated silica auf die größere Rauheit von Polysulfon-Oberfläche zurückgeführt [99]. Auch bei den Trennungsvorgängen durch Membrane wurde eine größere Rauheit und Porosität der Membrane für eine größere Belagsbildung verantwortlich gemacht [100].

Beim Vergleich vom Einfluss der mechanischen (Einfluss der Rauheit) und energetischen (freie Oberflächenenergie) Eigenschaften wurde nachgewiesen, dass die Rauheit eine größere Rolle bei der Belagsbildung spielt als die freie Oberflächenenergie. Erst ab einer kleinen Rauheit von (100–400 nm) werden die freie Oberflächenenergie sowie die Polarität der Oberfläche eine dominierende Rolle spielen [101].

Die Wahl einer Oberfläche mit geeigneten energetischen und mechanischen Eigenschaften kann einen großen Einfluss auf die Belagsbildung haben.

3.7 Oberflächen zur Herabsetzung der Adhäsion

Die Adhäsion zwischen einer Oberfläche und einer Flüssigkeit kann durch die Oberflächeneigenschaften einer oder beide Komponenten beeinflusst werden. Je größer die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit im Verhältnis zu einem unveränderten Feststoff ist, desto besser ist die Adhäsion zur Oberfläche (kleiner Kontaktwinkel). Bei einer gegebenen Flüssigkeit verursacht eine Änderung der freien Oberflächenenergie und der Rauheit des Feststoffs auch eine Änderung der Adhäsion. Die freie Oberflächenenergie spielt eine wichtige Rolle bei der Adhäsion. Liegt die freie Oberflächenenergie zwischen 20-70 mN/m und steigt an, steigt auch die Adhäsion an [102]. Nimmt dagegen die freie Oberflächenenergie und der damit verbundene polare Anteil ab, so sinkt auch die Adhäsion [103, 104, 105, 106]. Eine steigende Rauheit der Oberfläche bedeutet in der Regel immer eine größere Adhäsion [107]. Die ursprüngliche Hydrophobizität oder Hydrophilizität einer glatten Oberfläche wird durch die Rauheit der Oberfläche vergrößert. Dadurch vergrößert sich die Gesamtoberfläche und die energetischen Eigenschaften werden wirksamer als bei einer glatten Oberfläche [95]. In [108] unterscheidet Marmur die Rauheit der Oberflächen in Abhängigkeit der Benetzbarkeit in drei unterschiedliche Gruppen: Glatte Oberflächen werden als hydrophobe oder hydrophile Oberflächen bezeichnet. Oberflächen mit mäßiger Rauheit werden als parahydrophob oder parahydrophil klassifiziert. Die Vorsilbe „super“ wird für sehr raue Oberflächen verwendet. Bei den Ober-

flächen, die keine oder eine vernachlässigbar kleine Rauheit nachweisen, hängt die Benetzbarkeit nur von der chemischen Natur der drei Phasen und der Größe der dosierten Tropfen ab.

Eine allgemeine Lösung für die Herabsetzung der Adhäsion zwischen einer Flüssigkeit und einer Oberfläche, ist der Einsatz hydrophober Oberflächen, die aufgrund niedriger freien Oberflächenenergie und niedriger Polarität eine kleinere Adhäsion hervorrufen [109].

Beschreibung der superhydrophoben Oberflächen

Die Kontaktwinkelmessung von Wasser auf einem Feststoff ist eine gute Methode, um eine Aussage über den Benetzungsgrad eines Feststoffs mit der Flüssigkeit bzw. über die Adhäsion zu machen.

Eine gute Benetzbarkeit ist eine hinreichende Bedingung für eine mögliche Adhäsion. Sie zeigt die Affinität zwischen Flüssigkeit und Feststoff entlang einer Linie auf der Oberfläche [85]. Ein kleiner Kontaktwinkel zwischen Adhäsiv und Adhärenent verdeutlicht eine gute Benetzbarkeit und eine große Adhäsion. Ein großer Kontaktwinkel zeigt hingegen eine schlechte Benetzbarkeit des Feststoffs mit der Flüssigkeit. In Abb. 11 sind zwei verschiedene Kontaktwinkel dargestellt.

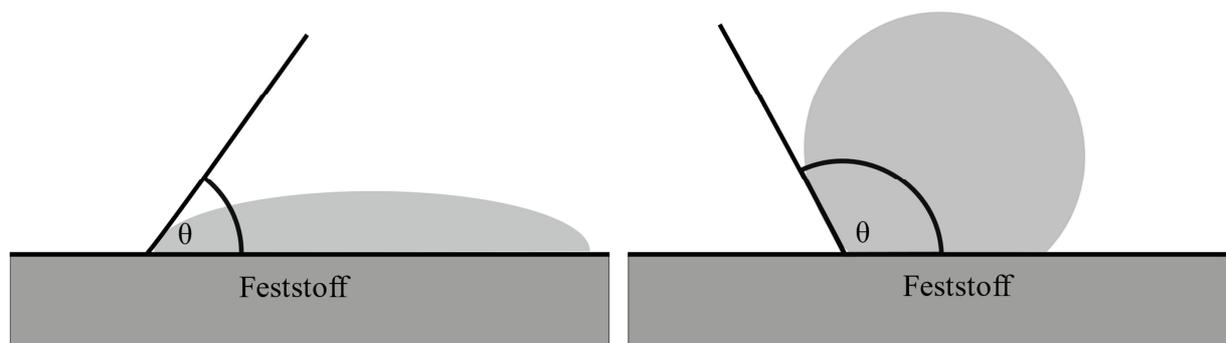


Abbildung 11: *Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem Feststoff. links: ein kleiner Kontaktwinkel zeigt eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche mit der Flüssigkeit. rechts: ein großer Kontaktwinkel verdeutlicht eine schlechte Benetzbarkeit der Oberfläche mit der Flüssigkeit.*

Ein dreiphasiges Benetzungssystem besteht aus drei Grenzflächen: Flüssig-Fest, Flüssig-Gas, Fest-Gas [110]. Der verwendete Winkel in der Young-Gleichung steht für eine ideale Oberfläche, die chemisch homogen und glatt ist und in der realen Applikation selten existiert. Solche idealen Oberflächen haben im Diagramm der Gibbs-Energie gegen den Kontaktwinkel

nur ein einziges Minimum. Das verdeutlicht, dass das System nur durch einen Betrag des Kontaktwinkels beschrieben wird. Bei einem solchen Kontaktwinkel spielt die Schwerkraft keine Rolle. Sie beschreibt eher die chemisch-physikalische Eigenschaft der Oberfläche. Während es bei einer idealen Oberfläche nur ein einziges Minimum gibt, existieren bei einer realen Oberfläche viele metastabile Minima. Abb. 12 zeigt die Kurve der Gibbs-Energie für einen Tropfen auf einer realen Oberfläche. Jedes einzelne Minimum verdeutlicht einen Gleichgewichtszustand. Das Minimum mit der kleinsten Gibbs-Energie ist der stabilste Gleichgewichtszustand. Der Kontaktwinkel in diesem Bereich ist der stabilste Kontaktwinkel. Bei der Bewegung von einem Minimum zum nächsten wird eine Energiebarriere überwunden.

Die unterschiedlichen Energiezustände können auch durch die Fortschritt- und Rückzugswinkel beschrieben werden, die bei der Bestimmung der Oberflächenhysterese als dynamische Kontaktwinkel gemessen werden. Die Hysterese einer Oberfläche ist die Differenz von Fortschritt- und Rückzugswinkel (Kap 4.2). Je größer die Oberflächenhysterese, desto größer ist die Adhäsion. Der größte Kontaktwinkel der Gibbs-Energie ist der theoretische Fortschrittswinkel und der kleinste ist der theoretische Rückzugswinkel. Das sind die Bereiche der Kurve, in der die Energiebarriere am niedrigsten ist. Physikalisch gesehen ist der Fortschrittswinkel der größte Winkel, für den ein Energieminimum vorhanden ist, während der Rückzugswinkel der kleinste Winkel ist für den ein lokales Minimum existiert [110]. Bei der Annäherung zu dem stabilsten Gleichgewichtszustand (Minimum) wird die Energiebarriere immer größer.

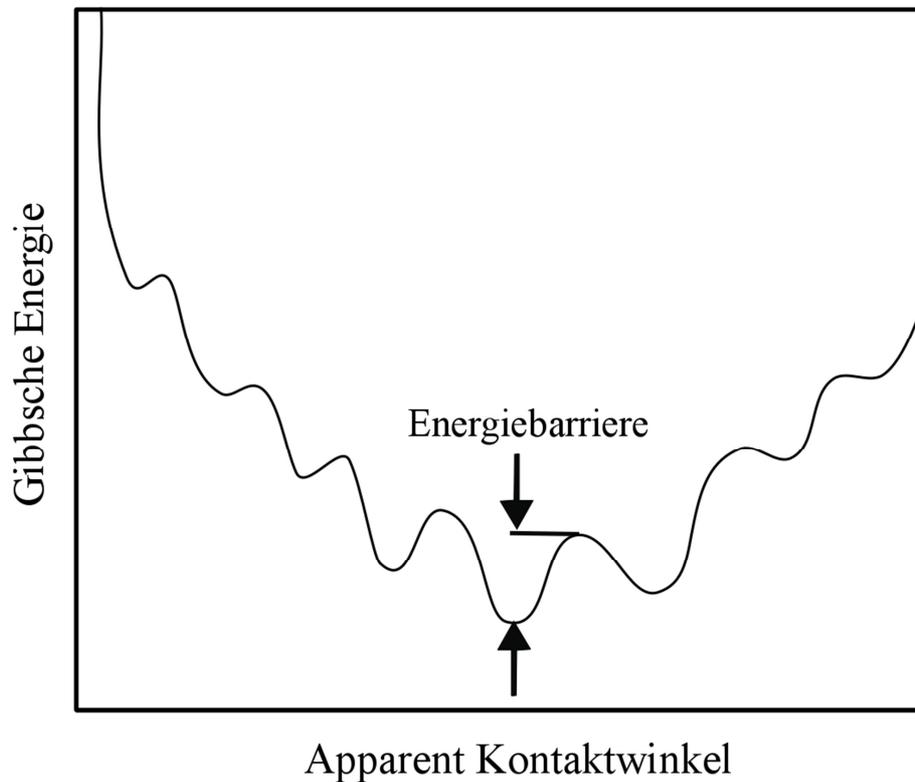


Abbildung 12: *Kurve der Gibbs-Energie von einem scheinbaren Kontaktwinkel auf einer realen Oberfläche*

In der Realität sind die Oberflächen rau und chemisch heterogen, wobei es immer einen unterschiedlichen Grad der Rauheit und Heterogenität gibt. Um einen Zusammenhang zwischen idealen und realen Oberflächen herzustellen, wird zwischen dem eigentlichen und dem scheinbaren Kontaktwinkel unterschieden.

Der scheinbare Kontaktwinkel ist der Kontaktwinkel zwischen der Grenzfläche von Gas und Flüssigkeit und der Linie entlang der Grenzfläche von Feststoff und Flüssigkeit. Der eigentliche Kontaktwinkel ist der Kontaktwinkel zwischen der Tangente von Gas und Flüssigkeit und der nominalen Linie auf der Oberfläche des Feststoffs (Abb. 13). Er berücksichtigt die Rauheit der Oberfläche, während der scheinbare Kontaktwinkel von einer glatten Oberfläche ausgeht. Bei der Berechnung der freien Oberflächenenergie wird der scheinbare Kontaktwinkel berücksichtigt, während in der Realität nur der eigentliche Kontaktwinkel existiert. An einer realen Oberfläche gibt es viele stabile scheinbare Kontaktwinkel. Bei der in Abb. 12 dargestellten Kurve handelt es sich um die Gibbs-Energie eines Tropfens auf einer realen Oberfläche.

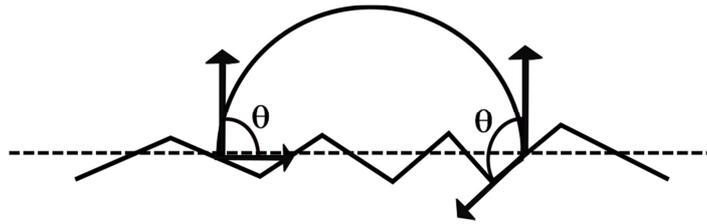


Abbildung 13: *Schematische Darstellung eines scheinbaren Kontaktwinkels (linker Eckpunkt) und eines eigentlichen Kontaktwinkels (rechter Eckpunkt). Bei dem scheinbaren Kontaktwinkel, wird bei der Berechnung des Kontaktwinkels die Linie der Grenzfläche von Flüssigkeit und Feststoff als eine Linie angenommen. Bei dem eigentlichen Kontaktwinkel, werden die Unebenheiten der Grenzfläche berücksichtigt. Am Drei-Phasen-Punkt wird die Rauheit die Grenzflächenlinie bestimmen.*

Durch die Rauheit eines Feststoffs, wird der Kontaktwinkel der dosierten Flüssigkeit und folglich die freie Oberflächenenergie des Feststoffs beeinflusst. Ein dosierter Wassertropfen auf einer rauhen Oberfläche kann zwei unterschiedliche Fälle erfahren. Bei dem sogenannten Wenzel-Zustand [111, 112] wird die Flüssigkeit in die Vertiefungen der Oberfläche eindringen. Es findet eine homogene Benetzung statt. Oder es tritt der Cassie-Baxter-Zustand [113] auf, wenn ein Luftfilm in den Vertiefungen eingeschlossen ist, wodurch die Kontaktfläche von Wasser und Feststoff verkleinert wird (heterogene Benetzung). In Abb. 14 werden eine homogene (links) und eine heterogene Benetzung einer rauhen Oberfläche (rechts) dargestellt.

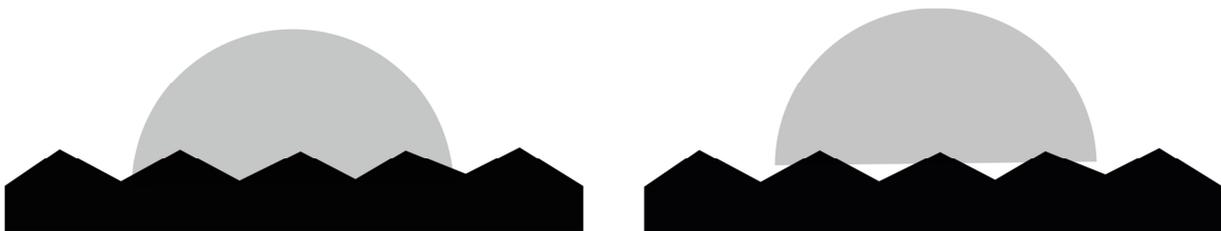


Abbildung 14: *(links): Wenzel-Zustand: Der dosierte Tropfen dringt in die Rauheit der Oberfläche ein. Es liegt eine homogene Benetzung vor. (rechts): Cassie-Baxter-Zustand: der Tropfen ist auf den Spitzen der Rauheit positioniert. Es sind Kontaktflächen mit der Oberfläche und mit der Luft vorhanden. Es liegt eine heterogene Benetzung vor [114].*

Bei der heterogenen Benetzung sind die Erhöhungen auf dem Feststoff so groß, dass kaum ein Kontakt zwischen dem Feststoff und dem dosierten Tropfen stattfindet. Der Tropfen wird eher auf dem hydrophoben Luftfilm liegen. In diesem Fall handelt es sich um eine superhydrophobe Oberfläche, die mit Wasser einen Kontaktwinkel von über 150° hat. Superhydrophobe Oberflächen werden aus diesem Grund als nicht benetzende Oberflächen bezeichnet [108].

Ein liegender Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche lässt sich durch eine kleine Neigung der Oberfläche leicht entfernen. Der sogenannte Lotuseffekt wird als ein natürliches Phänomen bezeichnet, welcher chemisch-physikalische Hintergründe hat. In der Natur rollt ein Wassertropfen von der Oberfläche eines Blattes durch eine kleine Neigung (5°) hinunter und nimmt dabei den Staub und die Verschmutzungen der Oberfläche des Blattes mit. Die Voraussetzung des Lotuseffekts ist ein Kontaktwinkel, der größer als 150° ist [115]. Der Lotuseffekt tritt in der Regel bei rauen strukturierten Oberflächen auf. Der Tropfen bildet sich auf den Spitzen der Rauheit der superhydrophoben Oberfläche und rollt aus diesem Grund unter einem kleinen Neigungswinkel runter. Es gibt zwei Voraussetzungen für nicht benetzende Oberflächen. Sie sollen eine kleine Hysterese haben und/oder einen möglichst kleinen Benetzungsbereich mit Wasser (großer Kontaktwinkel). Beide Voraussetzungen werden begünstigt, wenn die Vertiefungen der rauen Oberfläche mit Luft gefüllt sind, sodass der dosierte Tropfen mit der Oberfläche weniger Berührungspunkte hat. Gas hat eine Oberflächenspannung von null. Ein Tropfen, der mehr mit Luft im Kontakt ist als mit der Oberfläche, bildet dementsprechend einen großen Kontaktwinkel. Je tiefer ein dosierter Tropfen in die Rauheit der Oberfläche eindringt, desto größer sind die Hysterese und der Neigungswinkel der Oberfläche.

Wie oben erwähnt ist die homogene Benetzung der rauen Oberflächen nach Wenzel und die heterogene nach Cassie-Baxter benannt, die jeweils eine Gleichung für beide Zustände entwickelt haben. Es handelt sich bei beiden um eine qualitative Beschreibung der Zustände [116]. Der Kontaktwinkel auf einer rauen Oberfläche wird von Wenzel (1936) mit einem Rauheitsfaktor beschrieben (Gl. 6). Im Gleichgewichtszustand besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem scheinbaren Kontaktwinkel einer Oberfläche und ihrem Rauheitsfaktor.

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta_Y \quad (\text{Gl. 6})$$

r: Rauheitsfaktor

θ_w : statischer Kontaktwinkel auf einer rauen Oberfläche (Wenzel-Kontaktwinkel) [$^\circ$]

θ_Y : statischer Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche [$^\circ$]

Für $r=1$ ist die Oberfläche glatt und bei >1 ist eine raue Oberfläche vorhanden. Der Rauheitsfaktor bei Wenzel-Gleichung beschreibt den Unterschied des eigentlichen oder scheinbaren Kontaktwinkels.

Eine homogene Benetzung ist jedoch selten der Fall. Wenn die Rauheit der Oberfläche groß ist, handelt es sich um eine heterogene Benetzung. Eine sinkende Hysterese einer Oberfläche ist der Übergang vom Wenzel zum Cassie-Baxter-Zustand. Cassie entwickelt die Gl. 7 für eine heterogene Oberfläche, die keine einheitliche Oberflächenenergie besitzt. Für eine heterogene Oberfläche, die nur zwei heterogene Bereiche hat gilt [110]:

$$\cos\theta_C = x_1\cos\theta_{Y1} + x_2\cos\theta_{Y2} \quad (\text{Gl. 7})$$

x : der Bereich der Oberfläche mit bestimmter freien Oberflächenenergie

1 und 2: die Anzahl der unterschiedlichen chemischen Bereiche

θ_C : Cassie-Kontaktwinkel [°]

θ_Y : der statische Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche [°]

Die Cassie-Baxter Gleichung (Gl. 8) ist für den Fall entwickelt worden, bei dem die Luft bei einer heterogenen Oberfläche als die zweite Phase gilt. Dabei bilden sich Luftbläschen zwischen der Oberfläche und der dosierten Flüssigkeit. Für einen Kontaktwinkel von 180° für die Luft gilt:

$$\cos\theta_C = fr_f\cos\theta_{Y1} - (1 - f) \quad (\text{Gl. 8})$$

f : der Oberflächenbereich mit definierter freier Oberflächenenergie

r_f = Rauheitsfaktor des Oberflächenbereichs f

θ_C : Cassie-Kontaktwinkel [°]

θ_{Y1} : der statische Kontaktwinkel auf dem Oberflächenbereich 1 [°]

Für $f=1$ und $r_f = r$ wandelt sich die Cassie-Baxter-Gleichung in die Wenzel-Gleichung [110].

Die Voraussetzung für eine nicht benetzende oder superhydrophobe Oberfläche ist ein stabiler Cassie-Baxter-Kontaktwinkel. Er tritt dann auf, wenn seine Gibbs-Energie niedriger ist als die des Wenzel-Zustands [116].

Bei der Belagsverhinderung wird angestrebt, Oberflächen zu modifizieren, die eine kleine freie Oberflächenenergie und Polarität haben. Superhydrophobe Oberflächen werden als eine Lösung für Belagsverminderung angesehen [117]. Bei superhydrophoben Oberflächen, werden die energetischen Eigenschaften der Oberfläche bis zu einem gewissen Grad durch das

Vorhandensein von Rauheit verstärkt. Marmur untersucht das Foulingverhalten einer rauen Oberfläche, die in einem kolloidalen Liquid eingetaucht ist. Zur Minimierung des Belags durch einen suspendierten Stoff, muss der Kontakt der Oberfläche mit Wasser energetisch günstiger sein, als mit dem suspendierten Stoff. Dann ist eine komplette Benetzung vorhanden, sodass das Wasser in die Vertiefungen der Oberfläche eindringen kann. In diesem Fall sind die Vertiefungen der Oberflächen jedoch viel kleiner als die suspendierten Stoffe, sodass sie aufgrund des größeren Durchmessers nicht in die Vertiefungen eindringen und haften bleiben können. Andererseits soll der Kontakt zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit, die dispergierte Teilchen beinhaltet, möglichst klein gehalten werden. Um das zu erreichen, muss ein Luftfilm in den Vertiefungen der Oberfläche zwischen beiden Medien vorhanden sein, der einen direkten Kontakt der Flüssigkeit mit der Oberfläche verhindert. Auf dieser Weise kommt eine Adhäsion zwischen dem dispergierten Teilchen und der Oberfläche nicht zustande. Diese sogenannte „underwater superhydrophobicity“ verkleinert oder verhindert den Kontakt und die Adhäsion zwischen den Medien. Dies ist mechanisch und energetisch vergleichbar mit den Oberflächen, die einen Lotuseffekt verursachen. Daher muss eine gewisse Rauheit vorhanden sein und ein hydrophobes Material verwendet werden [118].

In Abb. 15 wird eine raue Oberfläche dargestellt, die in eine Flüssigkeit eingetaucht ist. Die Vertiefungen der Oberfläche sind mit Luft befüllt, sodass die Flüssigkeit kaum mit der rauen Seite der Oberfläche in Kontakt kommt.

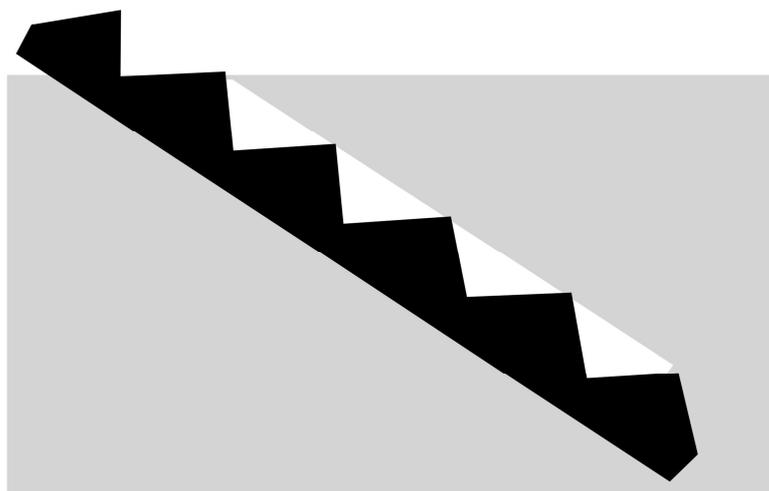


Abbildung 15: *Eine raue Oberfläche, die in eine Flüssigkeit eingetaucht ist. In der Rauheit der Oberfläche ist Luft eingedrungen, sodass das Wasser kaum in die Vertiefungen der Oberfläche eindringen kann.*

3.8 Bis jetzt verwendete Strategien zur Vermeidung von Belag

Die Vermeidung von Belag, erfolgt einerseits durch die Optimierung der Oberflächeneigenschaften der betroffenen Oberfläche und andererseits durch die Variation der (Reaktions-)Bedingungen, die eine Belagsbildung verursachen oder beschleunigen.

Die Belagsbildung wird als Folge einer Wechselwirkung zwischen der belagsbildenden Substanz und der festen Oberfläche beobachtet. Eine Änderung der Oberflächeneigenschaften des Feststoffes ist die gängigste Methode zur Belagsvermeidung. Diese Änderung kann mechanisch, energetisch oder beides gleichzeitig sein. Bei der mechanischen Änderung wird die Rauheit der Oberfläche optimiert, während die energetischen Eigenschaften die freie Oberflächenenergie bzw. die Hydrophobizität der Oberflächen beeinflussen. Es wurde gezeigt, dass die Belagsbildung auf den Oberflächen mit kleinerer freier Oberflächenenergie bzw. mit hoher Hydrophobizität geringer ist [2]. Die Optimierung der energetischen Oberflächeneigenschaften bzw. die Herabsetzung der freien Oberflächenenergie erfolgt durch die unterschiedliche Beschichtung der Oberflächen [119, 120], z.B. mit Spray [121], Hydrophobisierung der Oberflächen und Änderung der Adhäsion durch Silberbeschichtung [104] und Diamond like Carbon (DLC) [105].

Für ein optimales Ergebnis wird zusätzlich zu der freien Oberflächenenergie die Rauheit der Oberflächen minimiert. Dabei werden energetische und mechanische Eigenschaften der Oberfläche zu Gunsten der Belagsverminderung gleichzeitig geändert. Es werden auch häufig PTFE aufgrund der kleinen freien Oberflächenenergie, geringem polaren Anteil und kleiner Rauheit als Obermaterial verwendet. Der Einsatz von PTFE ist allerdings wegen des isolierenden Verhaltens von PTFE bei wärmetragenden Oberflächen nicht möglich.

Bei dem Biofouling in Pipelines und im maritimen Bereich ist es aufgrund der Vielfältigkeit des Belags schwierig, eine allgemeine Strategie zur Verhinderung der Belagsbildung zu finden. Biofouling beinhaltet in der Regel verwurzelte anorganische Partikel, Salze, Kesselstein- und Korrosionsablagerungen. Außerdem ist Biofouling sehr änderungsfähig in Dicke, Oberflächeneigenschaft, mikrobielle Verteilung und chemischen Zusammensetzung [122].

Beim Schiffbau sind für die Verhinderung der Belagsbildung unterschiedliche Methoden entwickelt worden: Ultraschallwellen gegen Ansiedlung der Bioorganismen, Ionisierung des Seewassers mittels elektrischer Systeme und Anti-Fouling durch Beschichtung der Oberfläche. Hier wird Biozidfarbe angewendet mit dem Ziel eine für die Anlagerung der Bioorganismen ungünstige Oberfläche zu erzeugen. Durch das Bestreichen erhält die Oberfläche eine

neue Beschichtung mit neuen Eigenschaften. Es wurde nachgewiesen, dass eine silikonhaltige Farbe zum Bestreichen der Oberfläche die Adhäsion mit Bioorganismen verkleinert [123]. Anti-Fouling-Farben können die Belagsbildung an den Rümpfen effektiv verhindern. Sie beinhalten jedoch Verbindungen aus Schwermetallen wie Kupfer oder Zinn, die nach EU Richtlinien als toxisch und umweltschädigend eingestuft sind. Kupfer und Zinn werden als Kupferoxid und Zinnpyrithion in Anti-Fouling-Farben eingesetzt [43]. Das Vorhandensein solcher Metallverbindungen in den Abwässern kann langfristig für wasserlebende Organismen schädlich sein [124]. Fischernetze, die mit Kupferverbindungen beschichtet werden, lösen eine tödliche Wirkung auf die Zuchtfische aus [125].

Zur Verhinderung der Korrosion in Pipelines kommen unterschiedliche Beschichtungen zum Einsatz. Um eine chemische Reaktion zwischen der Beschichtung und dem im Meer vorhandenen Salzen und Aziden zu verhindern, werden vorzugsweise chemische inerte Beschichtungen benutzt [40]. Die gängigste Beschichtung ist das Dreischicht-Polyolefin. Vor allem sind die Polyethylene und Polypropylene aufgrund ihrer hohen Flexibilität, mechanischen Festigkeit, Antikorrosionseigenschaften und Wärmebeständigkeit von hoher Bedeutung [40].

Eine weitere Methode ist das Einsetzen von Inhibitoren, die durch die Anlagerung auf der Pipeline-Oberfläche oder durch Reaktion mit den dispergierten Teilchen eine Korrosion verhindern. Dabei haben sich organische Beschichtungen für Stahl in saurer Umgebung als geeignet gegen Fouling bewiesen. Beispiele für organische Beschichtungen sind Beschichtungen aus Propargylalkohol, quartäre Ammoniumsalze, Aldehyde und Amine [126].

Es gibt chemische Strategien, die die Belagsbildung in Reaktoren verhindern können. Die chemischen Strategien sind nur dann einsetzbar, wenn sie Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften des Produktes dadurch nicht beeinflussen. In der Milchindustrie kann die Belagsbildung durch Einstellung des pH-Werts beeinflusst werden. Ein kleinerer pH-Wert vergrößert die Konzentration des im Protein vorhandenen Calcium-Ions, denn die Calcium-Ionenkonzentration begünstigt die Belagsbildung [53, 64, 127]. Weitere Faktoren in der Chemie- und Milchindustrie, die die Belagsbildung beeinflussen, sind das Vorhandensein von Luft in den Flüssigkeiten, die Foulingfördernd wirken [57, 58]. Der Einsatz von Additiven, wie manche Enzyme, Vitamine und Mineralien kann in der Milchindustrie die Prozesszeit erhöhen und dadurch die Belagsbildung minimieren. Der Einsatz solcher Additive ist allerdings nicht in jedem Land akzeptiert und erlaubt [128, 129, 130].

Eine steigende Turbulenz der Flüssigkeit führt in der Regel zur einer Verzögerung der Belagsbildung und setzt die Schichtdicke des Belags in chemischen Reaktoren herab [60, 63, 64].

Die Reaktionstemperatur ist ein weiteres Kriterium, welches die Belagsbildung beeinflussen kann. Eine steigende Temperatur führt bei Wärmetauschern zu einer größeren Belagsbildung [57, 59, 60, 62, 63]

3.9 Bis jetzt verwendete Strategien zur Entfernung des Belags

Um den Belag günstig, umweltfreundlich und schnell entfernen zu können, wurden bis jetzt eine große Anzahl von Reinigungsmethoden entwickelt. Die Charakterisierung und Kenntnis über die chemische Zusammensetzung und die Adhäsionsstärke des Belags [131] ist die erste Voraussetzung zur Entfernung des Belags. Je nach chemischer Zusammensetzung und mechanischer Festigkeit des Belags, werden unterschiedliche Reinigungsmethoden zur Beseitigung angewendet.

Bei der Membranreinigung werden mechanische und chemische Methoden eingesetzt. Zu den mechanischen Methoden gehören die Reinigung mit dem Schwamm, Vor- und Rückwärtsspülungen mit Wasser und die Spülung der Hohlräume der Membran mit Luft und CO₂. Bei den chemischen Methoden müssen die Chemikalien zur Entfernung individuell und abhängig von der Zusammensetzung des Belags und des Membranmaterials ausgewählt werden. Die Chemikalien müssen einerseits ein gutes Lösungsmittel für den Belag und andererseits gegenüber der Membran inert sein. Die Anwendung von Chemikalien verkürzt jedoch die Lebensdauer der Membrane. Bei den physio-chemischen Methoden werden die Membrane durch Waschen gereinigt, wobei Lösungsmittel mit Druck durch die Membran gespült werden. Handelt es sich um Biofouling an der Membran, werden biologische Methoden eingesetzt. Dabei wird statt eines chemischen Lösungsmittels Mikroorganismen und Enzyme benutzt, in denen der Belag löslich ist oder sich von der Membran lösen kann. Diese Methode ist membranfreundlicher als die chemische Methode [132].

Bei den Wärmeaustauscheroberflächen ist die Charakterisierung des Belags und Kenntnis über die Haftfestigkeit an der Wand hilfreich für die Wahl einer geeigneten Reinigungsmethode. Die Reinigung erfolgt meistens mit Off-Line Methoden, wobei die mechanische Reinigung eine große Rolle spielt. Bei den mechanischen Reinigungsprozessen wird der weniger hartnäckige Belag, der durch eine kleine Adhäsion anhaftet, mithilfe einer äußeren Kraft wie einer Bürste oder durch einen Wasserstrahl entfernt. Bei den härteren Belägen werden spezielle

Metallreiniger mit einer Klinge oder ein Spachtel benutzt [47] Bei der Reinigung mit Wasserstrahl wird das Wasser von einer Pumpe mit einem Druck von z.B. 20 bar auf die Fläche gestrahlt und entfernt den Belag von der betreffenden Stelle. Dieser Vorgang benötigt allerdings viel Zeit, da die Bewegung des Wasserstrahls entlang der Oberfläche sehr langsam ist. Für eine optimale Reinigung muss die ganze Oberfläche abgestrahlt werden. Dieselbe Methode kann auch mit Luft oder eine Mischung aus Luft und Wasser verwendet werden [47].

Bei den Schiffen erfolgt die Reinigung des Rumpfs beispielsweise mithilfe der oben genannten mechanischen Methoden. Die sogenannte Unterwasserreinigung wird durch den Einsatz einer Bürste durchgeführt, die mithilfe von Unterdruck am Rumpf sitzt und durch rotierende Bewegungen der Bürste den Rumpf reinigt. Bei der Reinigung der Oberfläche kann allerdings eine Beschädigung der Oberflächenbeschichtung eintreten, die noch mehr Belagsbildung an den beschädigten Stellen hervorrufen kann [123].

4 Methoden zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften

4.1 Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Prüfoberflächen

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie erfolgt durch Kontaktwinkelmessung (Spreitfähigkeit der Flüssigkeit auf einem Feststoff) mittels der Methode der liegenden Tropfen (engl: Sessile Drop). Bei dieser Methode werden mindestens zwei Flüssigkeiten mit bekannten Oberflächenspannungen, polaren und dispersen Anteilen zum Dosieren auf dem Feststoff benötigt. Es muss mindestens eine polare und eine unpolare Flüssigkeit für die Messung eingesetzt werden. Wenn sich die dosierte Flüssigkeit in thermodynamischem Gleichgewicht befindet, bildet sich an den Eckpunkten des Tropfens eine Dreiphasenlinie zwischen Flüssigkeit, Feststoff und Gasphase aus. In Abb. 16 ist eine Dreiphasenlinie zu sehen.

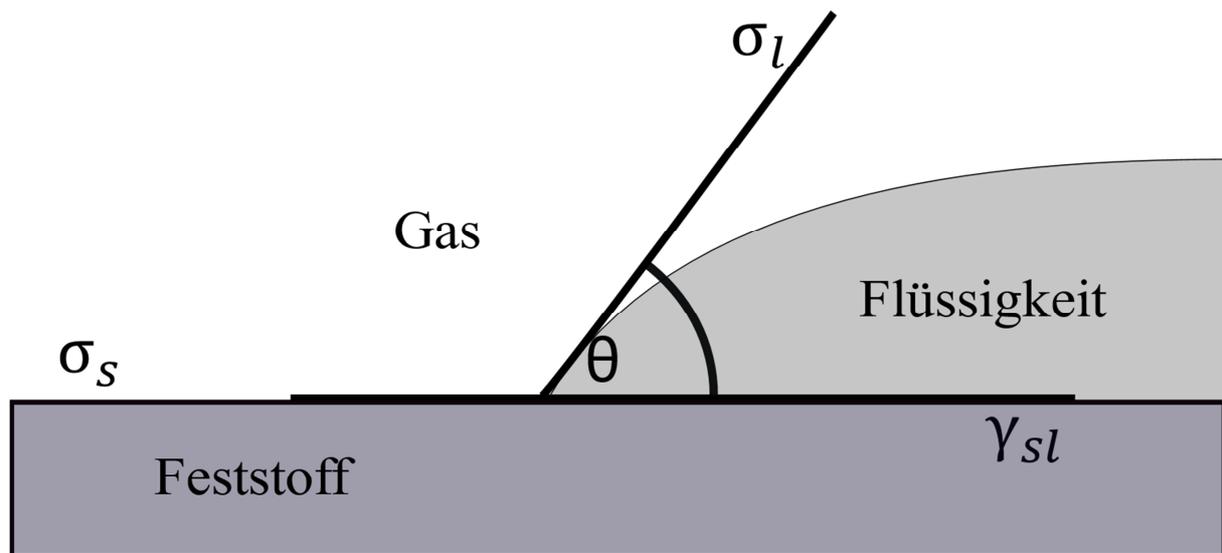


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines liegenden Tropfens auf einem Feststoff im Gleichgewichtszustand [133]

An der Dreiphasenlinie bildet sich ein Gleichgewichtskontaktwinkel θ zwischen dem Feststoff, der Flüssigkeit und der Gasphase aus, mit welchem über die Young-Gleichung [134] die freie Oberflächenenergie des Feststoffs berechnet werden kann:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (\text{Gl. 9})$$

σ_s : Freie Oberflächenenergie des Feststoffs [mN/m]

γ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit [mN/m]

σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit [mN/m]

θ : Kontaktwinkel [°]

Bei der Young-Gleichung sind der Kontaktwinkel θ und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l die experimentell direkt messbaren Größen. Die Grenzflächenspannung γ_{sl} repräsentiert die Wechselwirkung zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit und ist nicht auf einem direkten Weg zu messen. Die Grenzflächenspannung γ_{sl} ist die Arbeit, die beim Entfernen eines Tropfens aus dem Feststoff gewonnen wird.

Bei der sogenannten Adhäsionsarbeit (Gl. 10) nach Dupré [135], wird jeweils bei beiden Komponenten eine Oberflächenspannung (σ_s, σ_l) gebildet. Gleichzeitig wird die bestehende Grenzflächenspannung zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit (γ_{sl}) beseitigt. Die Adhäsionsarbeit wird wie folgt berechnet:

$$W_A = \sigma_s + \sigma_l - \gamma_{sl} \quad (\text{Gl. 10})$$

W_A : Adhäsionsarbeit [J/m²]

σ_s : Freie Oberflächenenergie des Feststoffs [mN/m]

γ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit [mN/m]

σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit [mN/m]

Die freie Oberflächenenergie des Feststoffs ist indirekt bestimmbar über die Kontaktwinkelmessung mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität unter Annahme bestimmter Modellvorstellungen, die im Folgenden beschrieben werden. Die Modelle besitzen eine allgemeine Zusammensetzung und dienen zur Berechnungen des Wechselwirkungsparameters γ_{sl} .

Modellvorstellung zur Grenzflächenspannung

Antonow

Nach Antonow [136] wird die Grenzflächenspannung als Differenz der Oberflächenspannung beider beteiligten Komponenten definiert (Gl. 11):

$$\gamma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (\text{Gl. 11})$$

γ_{12} : Grenzflächenspannung zwischen Komponente 1 und 2 [mN/m]

σ_1 und σ_2 : Oberflächenspannung der Komponente 1 und 2 [mN/m]

Die Modellvorstellung nach Antonow ist eine ungenaue Methode zur Berechnung der Grenzflächenspannung.

Good und Girifalco

Die Adhäsionsarbeit nach Good und Girifalco [137] berücksichtigt neben dem Wechselwirkungsparameter Φ , das geometrische Mittel der Wechselwirkungsenergie, welches an der Grenzfläche der beiden Phasen herrscht:

$$W_{12} = 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2} \quad (\text{Gl. 12})$$

Φ : Wechselwirkungsparameter

W_{12} : Adhäsionsarbeit zwischen Komponenten 1 und 2 [J/m²]

Wird die Gl. 12 in die Dupré-Gleichung eingesetzt und nach γ_{12} aufgelöst, ergibt sich folgende Zusammensetzung der Wechselwirkungsparameter der beteiligten Komponenten:

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2} \quad (\text{Gl. 13})$$

Fowkes

Nach Fowkes [138] findet eine Wechselwirkung nur zwischen gleichartigen Anteilen statt. Es müssen die polaren und dispersen Anteile der beiden Komponenten miteinander wechselwirken, wobei die polaren Anteile nur in den Molekülen vorkommen, die eine Elektronegativität aufweisen.

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^D\sigma_2^D} \quad (\text{Gl. 14})$$

σ_1^D und σ_2^D : disperse Anteile der Oberflächenspannungen der Komponente 1 und 2 [mN/m]

Owens, Wendt, Rabel, Kaelble

Nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [139, 140, 141] ist die Gesamtoberflächenspannung eine Summe der polaren und dispersen Anteile (Gl. 15).

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^P \quad (\text{Gl. 15})$$

σ^D : disperser Anteil [mN/m]

σ^P : polarer Anteil [mN/m]

Somit stellt die Grenzflächenspannung nach OWRK eine erweiterte Form der Fowkes-Wechselwirkung dar:

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2(\sqrt{\sigma_1^D \sigma_2^D} + \sqrt{\sigma_1^P \sigma_2^P}) \quad (\text{Gl. 16})$$

σ_1^D und σ_2^D : disperse Anteile der Oberflächenspannungen der Komponente 1 und 2 [mN/m]

σ_1^P und σ_2^P : polare Anteile der Oberflächenspannungen der Komponente 1 und 2 [mN/m]

Wu

Bei einer freien Oberflächenenergie ≤ 35 mN/m, kann für die Berechnung der Grenzflächenenergie die Methode von Wu [142, 143] verwendet werden. Nach Wu wird bei der bekannten Oberflächenspannung sowie den polaren und dispersen Anteil der Testflüssigkeiten statt des geometrischen Mittel das harmonische Mittel berücksichtigt.

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 4\left(\frac{\sigma_1^D \sigma_2^D}{\sigma_1^D + \sigma_2^D} + \frac{\sigma_1^P \sigma_2^P}{\sigma_1^P + \sigma_2^P}\right) \quad (\text{Gl. 17})$$

4.2 Bestimmung der Oberflächenhysterese der Prüfoberflächen

Durch die Bestimmung der Oberflächenhysterese kann eine Aussage über den Grad der Rauheit und der Inhomogenität der Prüfoberflächen gemacht werden. Die Bestimmung der Oberflächenhysterese erfolgt durch die dynamische Kontaktwinkelmessung.

Bei der Messung der dynamischen Kontaktwinkel wird der größtmögliche bzw. kleinstmögliche Kontaktwinkel auf dem Feststoff bestimmt, ohne dass dabei die Kontaktstelle von Feststoff und Flüssigkeit geändert wird. Die Position der beiden Eckpunkte des Tropfens bleibt während der Messung unverändert. Die Oberflächenhysterese auf den Prüfoberflächen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch den Fortschritt-/Rückzugswinkel sowie den Neigewinkel bestimmt. Bei den Fortschritt-/Rückzugswinkeln, wird die Oberflächenhysterese durch die Differenz des maximal größten und kleinsten Kontaktwinkels berechnet (Gl. 18).

$$\Delta\theta = \theta_{max} - \theta_{min} \quad (\text{Gl. 18})$$

θ_{max} : maximal größter Kontaktwinkel [°]

θ_{min} : kleinstmöglicher Kontaktwinkel [°]

Bei dem Neigetisch wird die Oberflächenhysterese durch die Differenz des unteren und des oberen Winkels eines durch Neigung deformierten Tropfens (Gl. 19) definiert.

$$\Delta\theta = \theta_{unten} - \theta_{oben} \quad (\text{Gl. 19})$$

θ_{unten} : der untere Winkel bei einem durch Neigung deformierten Tropfen auf dem Neigetisch (Fortschreitwinkel) [°]

θ_{oben} : der obere Winkel bei einem durch Neigung deformierten Tropfen auf dem Neigetisch (Rückzugswinkel) [°]

Im Folgenden werden beide Methoden näher erläutert.

Fortschreit-/Rückzugswinkel

Bei der Methode des Fortschreit-/Rückzugswinkels wird der größte bzw. der kleinste statische Kontaktwinkel durch die Volumenänderung des dosierten Tropfens auf dem Feststoff gemessen, ohne dass sich dabei die Größe der Kontaktfläche vom Feststoff und der Flüssigkeit geändert wird. Dabei wird das Volumen eines Tropfens auf dem Feststoff mit Hilfe einer Spritzennadel vergrößert, während sich die Nadel im Tropfen befindet. Die Verkleinerung des Tropfens erfolgt durch das Entfernen des Volumens mittels derselben Spritzennadel (Abb. 17). Der größte Kontaktwinkel heißt Fortschreit- und der kleinste Rückzugswinkel. Bei der Vergrößerung des Tropfenvolumens zeigen die beiden Endpunkte des Tropfens erst eine Vergrößerung des Kontaktwinkels. Am Ende erreicht der Tropfen die maximale Größe und der Kontaktpunkt springt auf eine neue Position. Der Winkel unmittelbar vor dem Sprung wird als Fortschreitwinkel bezeichnet. Das umgekehrte Phänomen wird auch bei der Verkleinerung des Volumens beobachtet. Dabei wird der kleinste Kontaktwinkel vor dem Sprung des Kontaktpunktes auf eine neue Position als Rückzugswinkel bezeichnet.

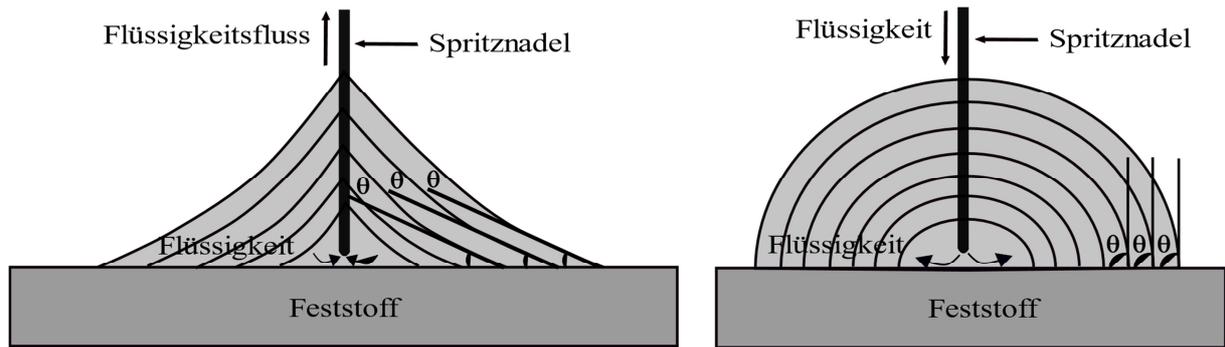


Abbildung 17: (Rechts): Fortschreitwinkel: Flüssigkeit wird durch eine Spritzennadel zudosiert. (Links): Rückzugswinkel: Wasser wird mittels einer Nadel abgesaugt [144]

Der Unterschied des größten und des kleinsten Kontaktwinkels ist die Hysterese des Feststoffs und ist bei einer rauen Oberfläche größer als bei einer glatten Oberfläche.

Neigetisch

Eine weitere Methode für die Berechnung des dynamischen Kontaktwinkels ist der Neigetisch. Bei dieser Methode wird der Probestisch, auf dem sich ein Tropfen befindet, zu einer horizontalen Neigung gebracht, sodass es zu einer Deformierung des ruhenden Tropfens kommt. Der obere Winkel wird durch die Deformierung kleiner und der untere Winkel größer. Der Deformierungsgrad ist, neben der Größe des Tropfens und der Neigegeschwindigkeit, abhängig von der Rauheit, der Physisorption und der chemischen Inhomogenität des Feststoffs. Auf einem Feststoff ohne Physisorption rollt der Tropfen bei sehr kleinen Winkeln ab. Je größer die Oberflächenhysterese des Feststoffs, desto größer ist der Abrollwinkel des Tropfens. In Abb. 18 wird ein liegender Tropfen in Startposition dargestellt, der durch die Neigung des Feststoffs deformiert wird.

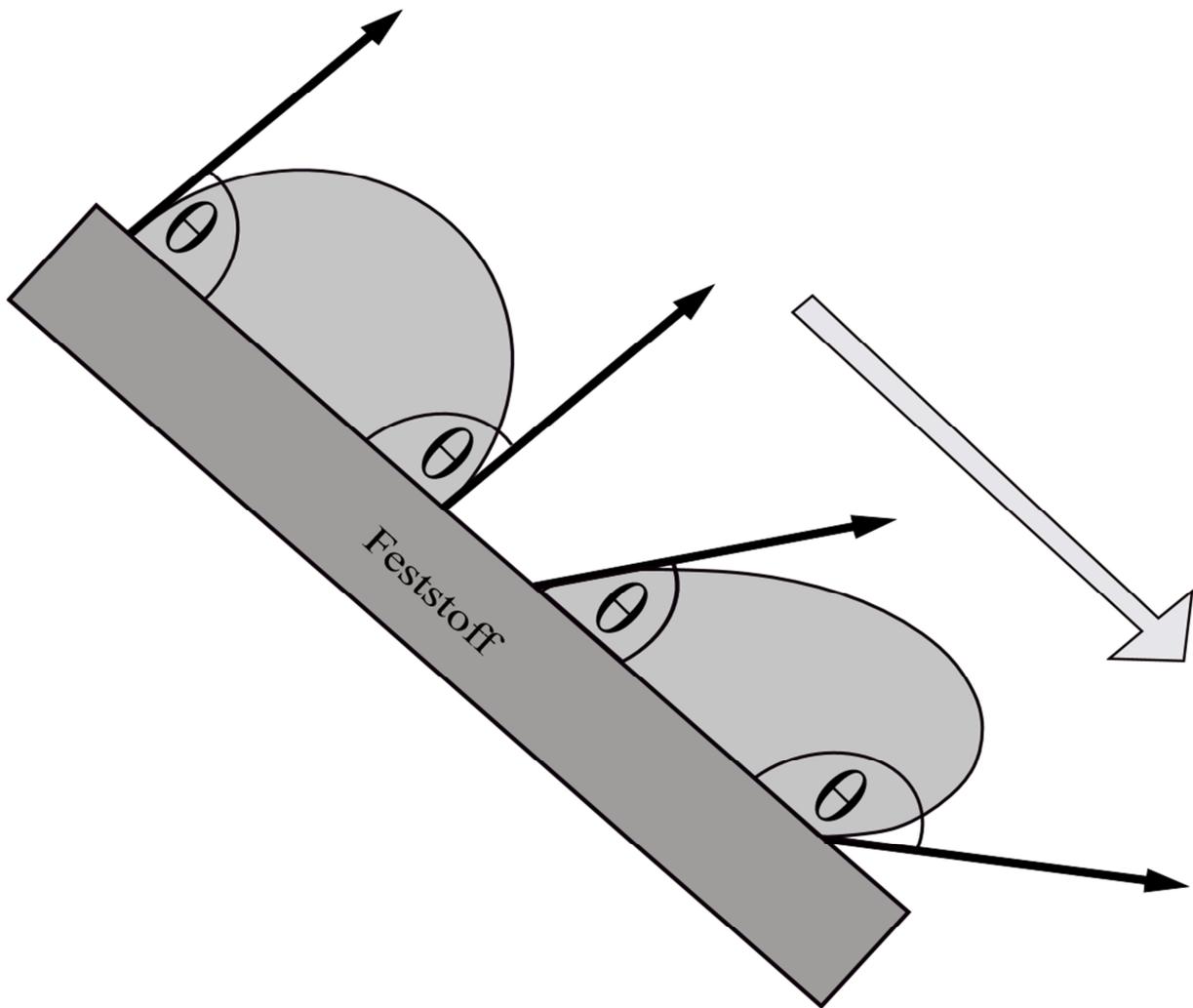


Abbildung 18: *Ein dosierter Tropfen auf einem Feststoff, der durch die Neigung des Probetischs deformiert ist.*

Die Bestimmung der Oberflächenhysterese bei rauen und beim chemisch inhomogenen Feststoffe läuft nach unterschiedlichen Prinzipien ab. Zur Berechnung von θ beim Abrollen des Tropfens auf dem Neigetisch wird aus Vereinfachungsgründen die Young-Gleichung (Gl. 9) verwendet, da sich der Tropfen bei der Neigung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Bei den rauen Oberflächen wird die Wenzel- oder Cassie-Baxter-Gleichung (Gl. 8) verwendet (Kap 3.7).

Sobald der Tropfen eine Neigung erfährt, stellt sich eine größere Grenzflächenspannung ein, um der Schwerkraft entgegen zu wirken. Durch die Neigung des Probetischs wird der obere Winkel kleiner und der untere, aufgrund der sich sammelnden Flüssigkeitsmenge, größer. Der

Tropfen verliert das Gleichgewicht und es kommt zum Abrollen oder er platziert sich in die nächste Vertiefung des Feststoffs.

4.3 Bestimmung der Oberflächenspannung einer Emulsion

Wilhelmy Platte

Die Bestimmung der Oberflächenspannung (OFS) nach der Methode der Wilhelmy Platte erfolgt durch das Eintauchen einer Platte bekannter Dimension in die zu testende Flüssigkeit. Die Platte muss eine hohe freie Oberflächenenergie haben, leicht zu benetzen sein und ist meistens aus Platin. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist definiert durch die äußeren Kräfte, die auf die hängende Platte wirken und durch die zu benetzte Länge der Platte.

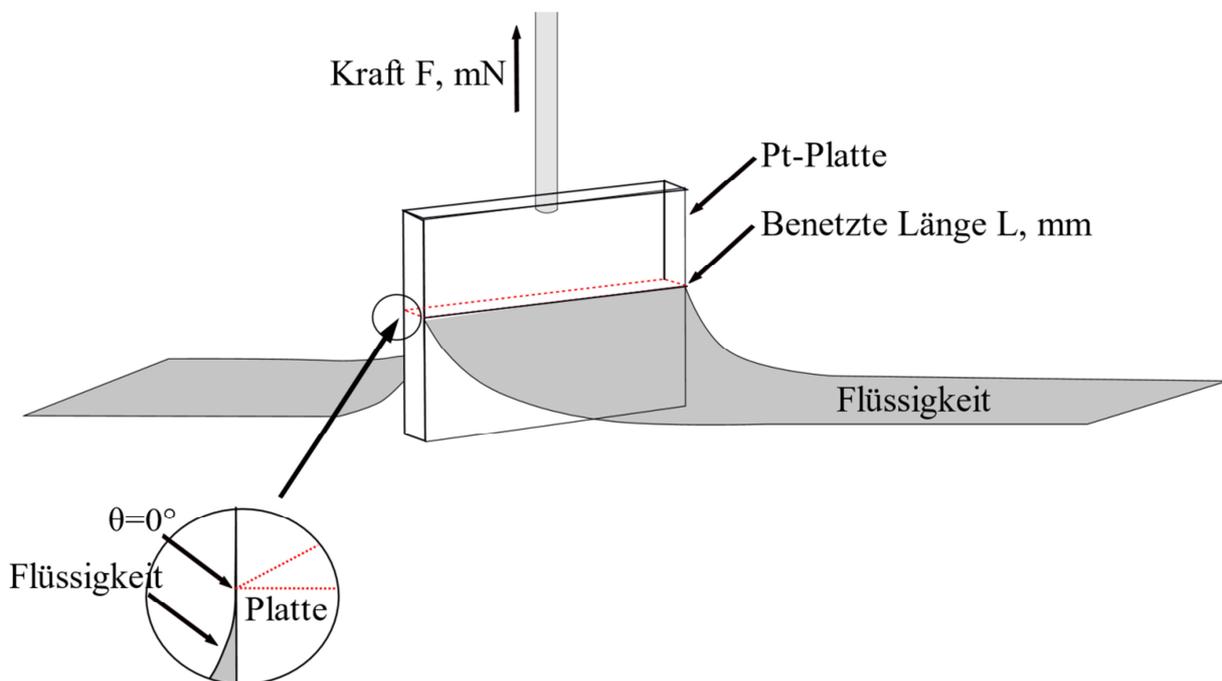


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Wilhelmy Platte, die in die Testflüssigkeit eingetaucht ist. Durch den Einsatz einer Pt-Platte wird eine komplette Benetzung der Oberfläche mit der Flüssigkeit erreicht [145]

Da vor dem Beginn der Messung die integrierte Waage des Tensiometers, an der die Platte hängt, tariert wird, ist die auf die Platte einwirkende Gewichtskraft zu vernachlässigen. Die Kräfte, die auf die Platte einwirken, sind die Oberflächenspannung entlang der Benetzungslinie und die entgegengesetzte Auftriebskraft auf die in die Flüssigkeit eingetauchten Länge der

Platte. In Abb. 19 sind eine in Flüssigkeit eingetauchte Platte und alle Kräfte, die auf die Platte wirken, schematisch dargestellt. Die Gesamtkraft, die auf die Platte wirkt, ist definiert als:

$$F_{ges.} = \sigma \cdot (2b + 2t) - \rho g h t b \quad (\text{Gl. 20})$$

$F_{ges.}$: Auf die Platte wirkende Kräfte [N]

σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit [mN/m]

b : Breite der Platte [m]

t : Dicke der Platte [m]

ρ : Dichte der Flüssigkeit [N/m^2]

g : Erdbeschleunigungskonstante [m/s^2]

h : Eintauchshöhe [m]

Die Dicke der Wilhelmy Platte ist für die Messung vernachlässigbar klein. Da die Messung bei $h=0$ erfolgt, ist die auf die Platte wirkende Gesamtkraft nur durch Oberflächenspannung auf die benetzte Länge definiert. Die Oberflächenspannung ist demzufolge:

$$\sigma_l = \frac{F_{ges.}}{2(b+t)} \quad (\text{Gl. 21})$$

Blasendruck Methode

Die Blasendruck-Methode wird bei der Bestimmung der zeitabhängigen Oberflächenspannung verwendet und gehört somit zu den dynamischen Methoden. Flüssigkeiten, die oberflächenaktive Substanzen beinhalten, können durch diese Methode untersucht werden. Oberflächenaktive Substanzen wie Tenside setzen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit herab, sobald sie an der Ober- oder Grenzfläche angekommen sind. Die chemische Struktur der Tenside besteht aus einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz. Dadurch werden Tenside als amphiphile Substanzen eingestuft. Anionische Tenside besitzen eine polare positive Ladung am Kopf und eine negative Ladung an Schwanz. In einer Flüssigkeit lagern sich die Tenside an der Ober- bzw. der Grenzfläche ab. Bei der Lagerung an der Wasseroberfläche richtet sich der hydrophile Kopf des Tensids zum Wasser und der hydrophobe Schwanz zur Luft, sodass die Oberflächenspannung herabgesetzt wird. An der Grenzfläche von Wasser und einer hydrophoben Flüssigkeit wie Öl, richtet sich der hydrophile Teil zum Wasser und der

hydrophobe Teil zum Öl, sodass durch eine reduzierte Grenzflächenspannung eine bessere Mischbarkeit der beiden Flüssigkeiten erzielt wird.

Eine wässrige Tensidhaltige Lösung besitzt unmittelbar nach dem Rühren eine Oberflächenspannung, die beinahe der Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels entspricht. Nach und nach wandern die Tenside aufgrund ihres chemischen Aufbaus an die Oberfläche. Während dieser Zeit wird die Oberflächenspannung immer kleiner bis die Tenside die Oberfläche komplett besetzt haben. Dann ist der Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung erreicht. Die benötigte Zeit zum Erreichen dieses Wertes hängt von der Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeit der Tenside ab.

Bei der Messung werden durch eine Glaskapillare, die in die Flüssigkeit eingetaucht ist, Luftbläschen in die Flüssigkeit hineingedrückt (Abb. 20).



Abbildung 20: *Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung der Latexdispersion mittels Blasendruck-Tensiometer*

Die Messung der dynamischen Oberflächenspannung bei dieser Methode, basiert auf der Messung des Innendruckes der durch die Kapillare erzeugten Luftbläschen. Die Krümmung der erzeugten Blase nimmt zunächst zu, erreicht den Kapillardurchmesser und nimmt anschließend wieder ab. Auch der Innendruck der Blase nimmt in diesem Zusammenhang zunächst zu, erfährt ein Maximum und nimmt wieder ab. Der Maximaldruck ist dann erreicht, wenn die Krümmung der Blase denselben Durchmesser wie die Kapillare hat. Mit wachsender Blase nimmt der Druck wieder ab (fallende Kurve) und erreicht ein Minimum, wenn sich die Blase von der Kapillare abgelöst hat. Der Druck steigt erneut mit einer neu erzeugten Blase. In Abb. 21 wird der Verlauf einer Luftblase in der Flüssigkeit schematisch dargestellt. Bei einem bekannten Kapillardurchmesser kann der Maximaldruck der Blase von der Software berechnet werden. Da die Luftblasen in der Flüssigkeit erzeugt werden, wird der hydrostatische Druck vom Maximaldruck abgezogen.

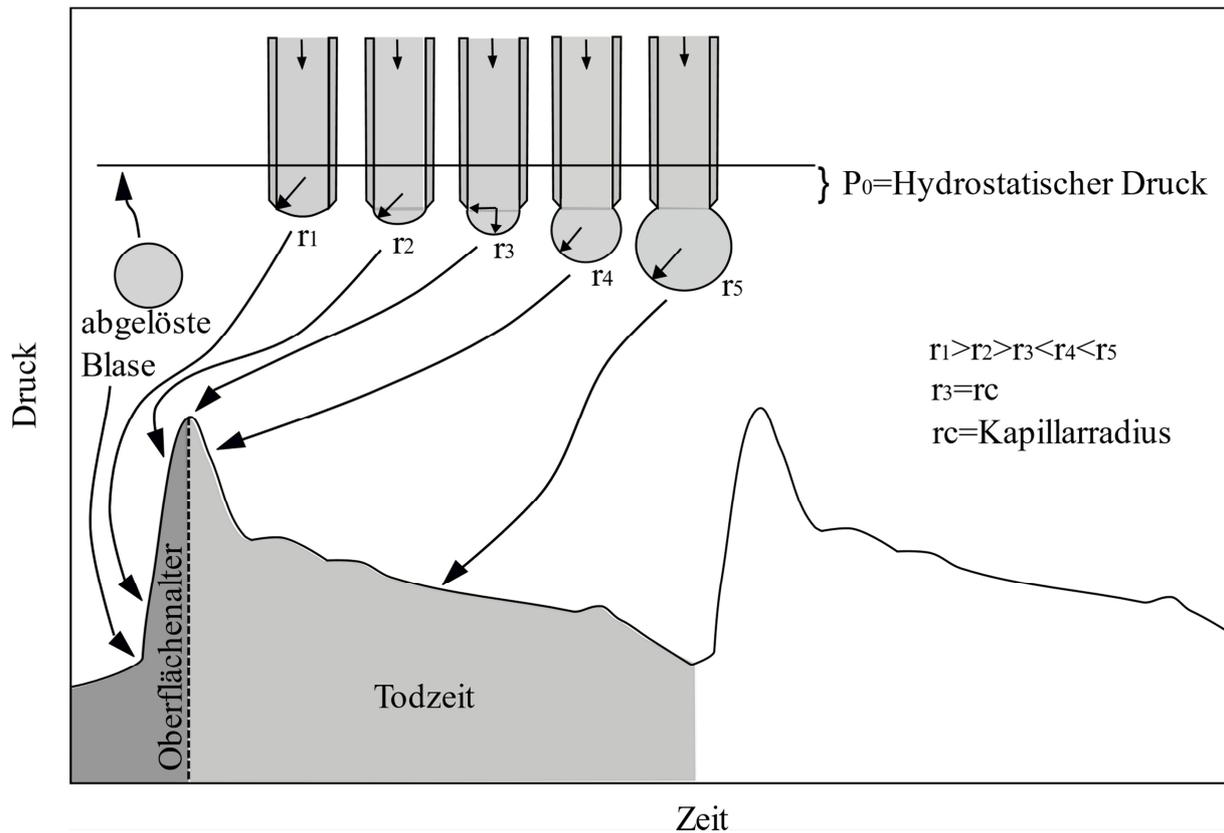


Abbildung 21: *Der schematische Verlauf einer in die Testflüssigkeit gepumpten Luftblase für die Messung der dynamischen Oberflächenspannung [146]*

Die Oberflächenspannung wird berechnet durch:

$$\sigma_l = \frac{P_{max} \cdot r}{2} \quad (\text{Gl. 22})$$

P : Druck [N/m^2]

r : Kapillardurchmesser [m]

Der berechnete Wert steht in Abhängigkeit zu einem bestimmten Oberflächenalter. Dieser entspricht der benötigten Zeit vom Entstehen einer Blase, bis zum Erreichen des Maximaldrucks.

Methode des hängenden Tropfens

Bei der Methode des hängenden Tropfens (engl: Pendant Drop), wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mittels eines hängenden Tropfens und der Tropfenkonturanalyse bestimmt. Der Tropfen wird durch eine senkrecht hängende Kanüle erzeugt (Abb. 22). Bei dieser Methode wirken zwei Kräfte gegeneinander. Einerseits wird der Tropfen durch die Schwerkraft nach unten gezogen, sodass die Kontur des Tropfens länger wird und andererseits

wird der Tropfen durch die Oberflächenspannung sphärisch und so klein wie möglich gehalten. Zwischen den beiden Kräften herrscht ein Gleichgewicht. Am Ende des Tropfens bilden sich axialsymmetrische Krümmungen. Die Oberflächenspannung wird mithilfe der Young-Laplace-Gleichung bestimmt.

$$\Delta P = \sigma_l \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (\text{Gl. 23})$$

ΔP : Druckdifferenz der Innen- und Außenseite des Krümmungsbereichs [N/m²]

r_1 und r_2 : Krümmungsradien [m]

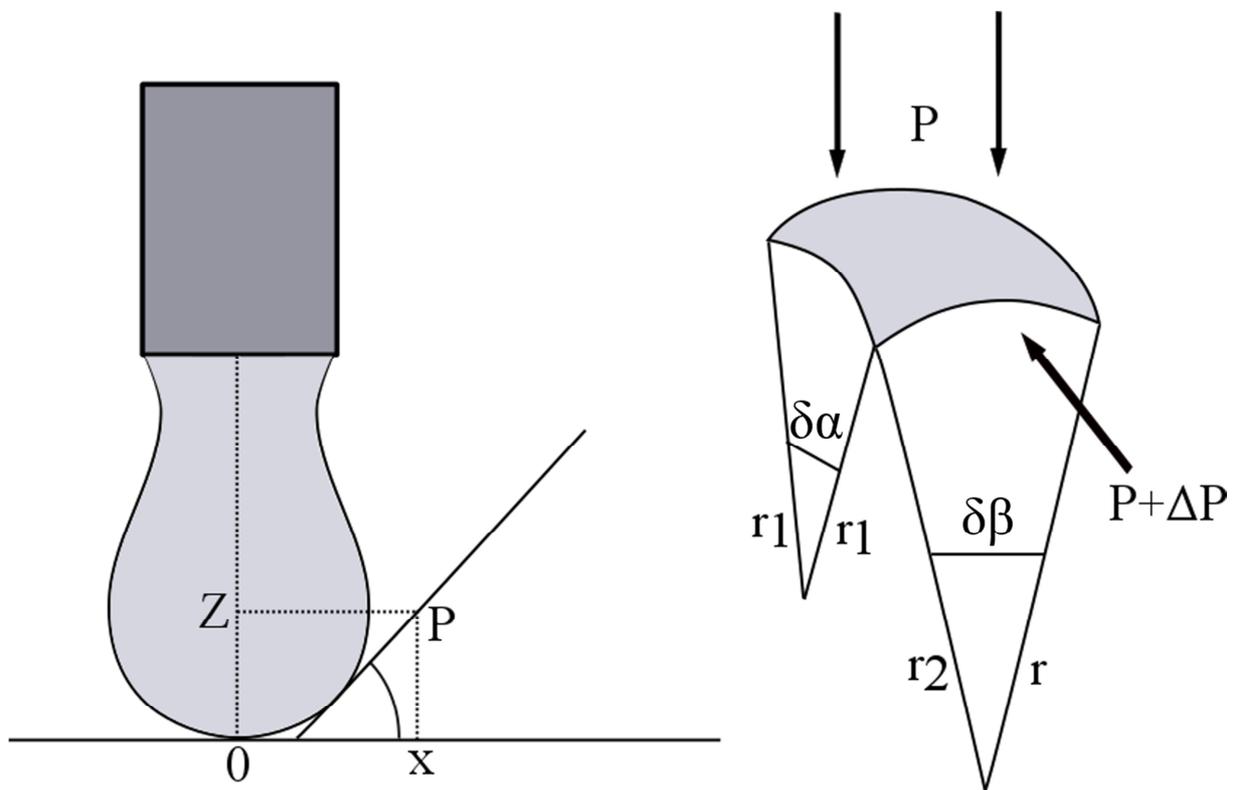


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens für die Bestimmung der Oberflächenspannung [147]

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung werden die Krümmungsradien sowie die Druckdifferenz der Innen- und Außenseite der Krümmung in Betracht gezogen.

4.4 Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenspannung und Definition der Polarität

Nach OWRK und Wu wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten in polare und disperse Anteile geteilt (Gl. 16 und 17). Diese Modellvorstellungen gehen bereits auf die Wechselwirkungsparameter von Good und Girifaleo und ganz besonders auf Fowkes zurück. Der disperse Anteil kommt durch die unpolaren Kräfte, wie die London-Kräfte, zustande. Die Ursache des polaren Anteils, ist das Vorhandensein der Elektronegativität im Molekül, welches zu polaren Wechselwirkungen wie Debye, Keesom- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen führt.

Zur Ermittlung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, wird der Kontaktwinkel der Testflüssigkeit bekannter Oberflächenspannung auf einem hydrophoben Feststoff mit einem dispersen Anteil von 0 mN/m bestimmt. Die Grenzflächenspannung zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit wird durch den Einsatz des ermittelten Kontaktwinkels und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in Gl. 24 bestimmt.

$$\gamma_{sl} = \sigma_l(\cos\theta + 1) \quad (\text{Gl. 24})$$

Gl. 24 wird aus der Young-Gleichung (Gl. 9) (Bestimmung der freien Oberflächenenergie) und der Gl. 10 (Bestimmung der Adhäsionsarbeit) ermittelt.

Die Grenzflächenspannung von Feststoff und Flüssigkeit wird anschließend in die Gleichgewichtsgleichung von OWRK eingesetzt (Gl. 16). Es wird der disperse Anteil der Flüssigkeit berechnet und anschließend von der Gesamtoberflächenspannung abgezogen, um den polaren Anteil zu ermitteln.

Die Polarität wird als ein Maß für die Größe des polaren Anteils eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit angegeben. Sie wird bei bekannter freier Oberflächenenergie und polarem Anteil durch die Division des polaren Anteils mit der gesamten freien Oberflächenenergie bestimmt.

4.5 Bestimmung der Benetzbarkeit

Zwischen zwei direkt im Kontakt stehenden Substanzen besteht eine Adhäsionskraft, während im Inneren jeder Substanz eine Kohäsionskraft herrscht. Die unterschiedliche Benetzbarkeit von zwei Stoffen kann mit der Natur der Bindungskräfte wie Adhäsion oder Kohäsion erklärt werden. Die Adhäsion beschreibt die Kraft, die zwischen zwei unterschiedlichen Substanzen an der Kontaktfläche besteht. Die Kohäsion ist die intermolekulare Kraft, die im Inneren einer

Substanz herrscht. Eine gute Benetzbarkeit bzw. ein kleiner Kontaktwinkel entsteht dann, wenn die Adhäsionskraft größer als die Kohäsionskraft ist.

Bei der Bestimmung der Benetzbarkeit können vier Fälle auftreten: 1. Bei $\theta=0$ ist eine komplette Benetzung zu beobachten. 2. Bei $0^\circ < \theta < 90^\circ$ handelt es sich um eine partielle Benetzung, 3. Bei $90^\circ < \theta < 180^\circ$ liegt ein nicht benetzender Fall vor. 4. Bei $\theta \rightarrow 180^\circ$ ist die Benetzung der Oberfläche mit der Flüssigkeit null. Ein kleiner Kontaktwinkel zeigt einen thermodynamisch günstigen Zustand, der durch große Kontaktstellen der Flüssigkeit mit dem Feststoff bzw. durch eine gute Benetzbarkeit zur Darstellung kommt. Ein großer Kontaktwinkel verdeutlicht dagegen einen energetisch ungünstigen Zustand. In dem Fall wird die Kontaktstelle der Komponente von dem System so klein wie möglich gehalten.

Optische Methode/ Tropfenkonturanalyse

Die üblichste Methode der Kontaktwinkelmessung ist die optische Methode. Diese ist auch als Methode der liegenden Tropfen bekannt. Hierbei wird die Flüssigkeit direkt auf den Feststoff dosiert. Der Probetisch am Gerät ist zwischen einer integrierten Kamera und einer Lichtquelle positioniert, sodass das Profil des Tropfens durch die CCD (charge-coupled device)-Kamera in die Software übertragen und dort vergrößert angezeigt und ausgewertet wird. In der Abb. 23 ist ein liegender Tropfen zu beobachten.

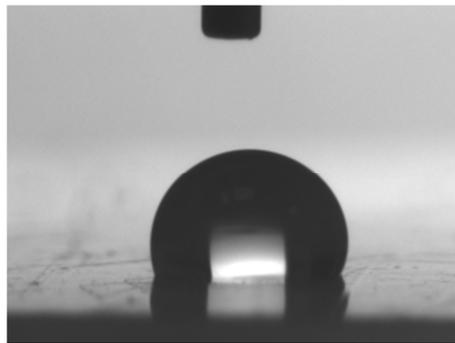


Abbildung 23: *Darstellung eines dosierten Wassertropfens auf PTFE*

Die Kontaktwinkelmessung durch die Methode der liegenden Tropfen wird durch die Umstellung der Young-Gleichung (Gl. 25) beschrieben:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \gamma_{sl}}{\sigma_l} \quad (\text{Gl. 25})$$

Kraftmethode

Die Messung der Wilhelmy-Kraft an einem Feststoff ist eine weitere Methode zur Bestimmung der Benetzbarkeit des Feststoffs mit einer Flüssigkeit. Die Wilhelmy-Methode ist vergleichbar mit der Wilhelmy-Platte zur Bestimmung der Oberflächenspannung. Bei dieser Methode wird die Prüfoberfläche an einem Tensiometer angehängt und in einen mit der Flüssigkeit gefüllten Behälter eingetaucht (Abb. 24).



Abbildung 24: *Tensiometrische Bestimmung der Benetzbarkeit einer Prüfoberfläche (PTFE) mit der Latexdispersion*

Durch die auf die Prüfoberfläche wirkende Wilhelmy-Kraft und die bekannte Oberflächenspannung der Testflüssigkeit, wird der Kontaktwinkel von der Software gemessen durch:

$$\cos\theta = \frac{F_{ges}}{(2b+2t)\sigma_l} \quad (\text{Gl. 26})$$

Die Dimension des eingetauchten Feststoffs muss bei dieser Methode bekannt sein.

5 Problemstellung

Die unerwünschte Ablagerung von Feststoffen wird als Fouling oder Belag bezeichnet. Sie wird in der Regel durch den Kontakt mit einem dispergierten System gebildet. Die Belagsbildung in chemischen Reaktoren ist die Ursache vieler Probleme. Zu diesen zählen eine verringerte Qualität des Produktes, die durch das Mischen des Belags mit der Reaktionsmischung zustande kommt [28, 1], unkontrollierte Reaktionsbedingungen und eine Verschlechterung der Heiz- und Kühlleistung der Wärmeaustauschflächen [1]. Die regelmäßige Entfernung von Belag verursacht zusätzlichen Abfall, Gesundheitsschädigung des Personals, Zeitaufwand und Verteuerung des Endproduktes [30, 29].

Trotz zahlreicher Untersuchungen und Strategien zur Verminderung von Belag, konnte das Foulingproblem in der chemischen Industrie noch nicht zufriedenstellend beseitigt werden. Einige verwendete Strategien wie der Einsatz von Teflonrührer, Einstellung des pH-Werts [127] und zahlreiche Oberflächenoptimierung wie antiadhäsive Methalbeschichtung, PTFE-Beschichtung, Silberbeschichtung usw. [103, 104, 105, 106, 120, 121] konnten die Belagsbildung herabsetzen jedoch nicht vollständig beseitigen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die Belagsbildung auf unterschiedlichen Prüfoberflächen bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-Butylacrylat überprüft werden. Der Fokus liegt dabei auf der Untersuchung der Kompatibilität bzw. der Adhäsion zwischen Dispersion und Prüfoberflächen und der möglichen Einflussfaktoren. Dazu sollen Prüfoberflächen unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften wie freie Oberflächenenergie und Rauheit ausgewählt werden. Die Wahl der Prüfoberflächen unterschiedlicher Eigenschaften ermöglicht die Feststellung der Abhängigkeit solcher Eigenschaften von der Belagsbildung.

Für die Untersuchung der Adhäsion zwischen der Latexdispersion und den Prüfoberflächen sollten die einzelnen Komponenten zunächst bezüglich ihrer Oberflächeneigenschaften gründlich charakterisiert werden. Dies beinhaltet die Analyse der freien Oberflächenenergie, der Polarität sowie der Rauheit. Bei den Dispersionen werden die Oberflächenspannung sowie deren polare und disperse Anteile ermittelt. Die Kompatibilität der beiden Komponenten wird mithilfe der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit den Latexdispersionen überprüft. Auch eine Oberflächenanalyse des Belags wird in diesem Zusammenhang wichtig, da während der Reaktion die erste gebildete Belagsschicht in direktem Kontakt mit dem Reaktionsmedium steht. Dabei werden die Eigenschaften der Prüfoberflächen nicht mehr ausschlaggebend sein,

sondern die des Belags. Die Oberflächeneigenschaften vom Belag werden bei steigendem Bedeckungsgrad der Prüfoberflächen zunehmend wichtiger. Es sollte überprüft werden, inwiefern die Änderung der Rezeptur durch die Variation der Monomer-, Emulgator- und Initiatorkonzentration die Oberflächeneigenschaften der Dispersion beeinflusst und wie dadurch die Belagsbildung beeinflusst wird.

Es folgt eine Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Belagsbildung, indem die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen bei höheren Reaktionstemperaturen geprüft wird. Zusätzlich wird überprüft, inwiefern die freie Oberflächenenergie der Prüfoberflächen, die Oberflächenspannung der Dispersion und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Dispersion von steigender Temperatur beeinflusst werden. Die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften bei der Reaktionstemperatur hilft die temperaturbedingte Änderung von Oberflächeneigenschaften im Reaktor während der Reaktion festzustellen. Es wird überprüft inwiefern diese Änderungen die Belagsbildung beeinflussen.

Im Rahmen der Untersuchung der Mechanismen, die zur Belagsbildung führen, wird die Belagsbildung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht, um festzustellen in welcher Reaktionsphase die Belagsbildung beginnt. Dabei wird der Reaktions- und den Produktbildungsverlauf mittels spektroskopischer Methoden wie IR und NMR verfolgt und überprüft, inwiefern das Produkt und der Belag sich voneinander unterscheiden. Der Vergleich erfolgt durch IR- und ^1H -NMR-Spektren.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Materialien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden als Monomere Styrol (St) und n-Butylacrylat (n-BA) von der Firma Sigma-Aldrich eingesetzt. Styrol wird vor der Reaktion durch Vakuumdestillation von Inhibitoren und eventuell vorhandenen Oligomeren gereinigt. Die verwendeten Emulgatoren Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) und Natriumdodecylsulfat (SDS) stammen von der Firma Acros. Der bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat verwendete Puffer Natriumhydrogencarbonat wird von der Firma Merck erhalten. Als Initiator wird Kaliumperoxodisulfat (KPS) von der Firma Sigma-Aldrich verwendet.

6.2 Versuchsaufbau

Bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat und Styrol/n-Butylacrylat handelt es sich um eine Batch-Reaktion, die in einem 1 Liter Doppelmantel-Glasreaktor mit unterem Ablaufventil durchgeführt wird (Abb. 25, links). Das Erwärmen der Emulsion im Inneren des Reaktors erfolgt über Thermostaten, die mit Labview gesteuert werden. Als Wärmeträger dient Silikonöl. Das gleichmäßige Erwärmen der Emulsion innerhalb des Reaktors erfolgt durch rühren mittels eines Schrägblattrührer mit sechs Flügeln und einem Winkel von 45° (Abb. 25, rechts).



Abbildung 25: *Die verwendeten chemischen Batch-Reaktoren zur Emulsionspolymerisation (links) und der eingesetzte Schrägblattrührer (rechts)*

Während der Reaktion wird die Temperatur der Emulsion mit einem Pt-100 kontrolliert. Ein Deckel mit Flanschdichtung und drei Zugänge ermöglicht das Eintauchen von Rührwerk, Heizpatrone und Pt-100 in die Reaktionslösung.

Am Zulauf und am Ablauf des Doppelmantels werden Pt-100-Sensoren zur Temperaturkontrolle eingesetzt. Die Erfassung der Temperaturverläufe erfolgte mittels Labview.

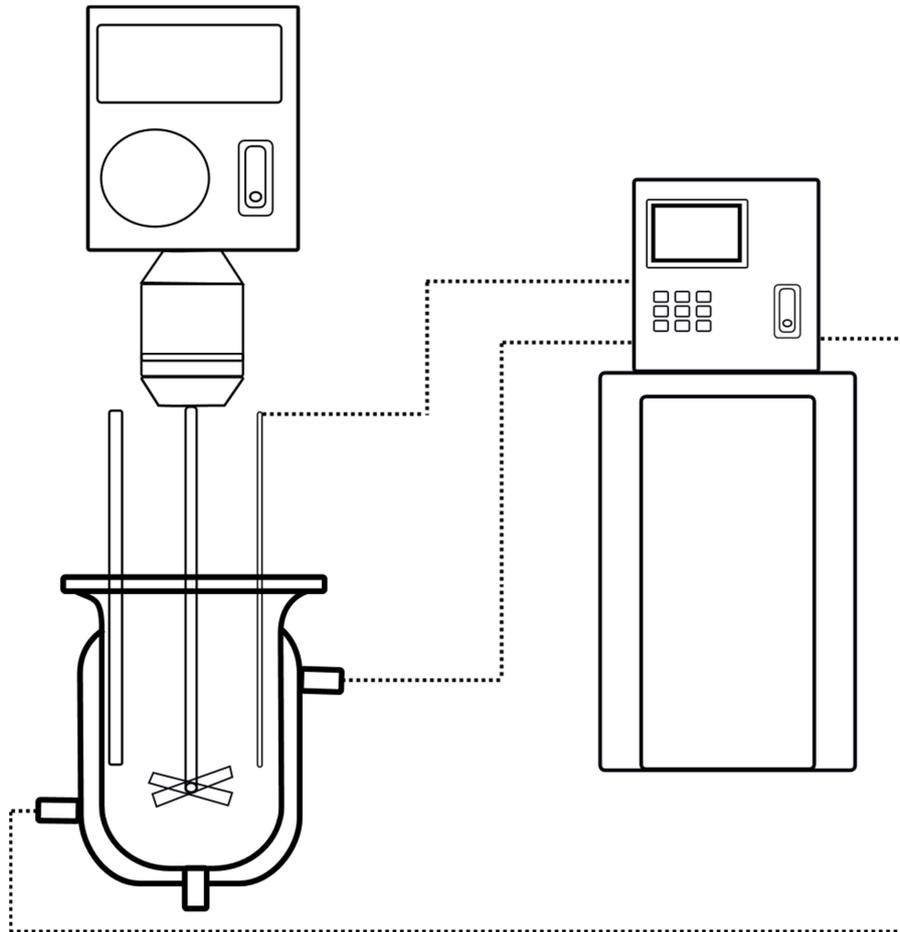


Abbildung 26: *Aufbau des Batch-Reaktors*

6.3 Rezeptur

Für die Untersuchung der Belagsbildung durch Emulsionspolymerisation in einem Batchreaktor werden zwei Grundrezepturen ausgewählt: Polybutylacrylat und Polystyrol/n-Butylacrylat im Molverhältnis 20:80.

Polybutylacrylat wird nach einer optimierten Saatrezeptur synthetisiert. Bei einem ursprünglichen Feststoffgehalt von 11 % wurde nur sehr wenig Belag erzeugt. Um mehr Belag zur besseren Untersuchung zu erzeugen wurde der Monomergehalt der Ausgangsrezeptur auf einen Massenanteil von 33 % erhöht und die Emulgatorkonzentration auf die Hälfte reduziert. Ne-

ben n-Butylacrylat (n-BA) als Monomer werden Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgator, Kaliumperoxodisulfat (KPS) als Initiator benutzt und Natriumcarbonat (NaCO_3) als Puffer verwendet. Die Reaktionstemperatur beträgt 60 °C. Tab. 1 zeigt die Rezeptur von Polybutylacrylat.

Tabelle 1: *Übersicht der Rezeptur der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat (32,6 % Massenanteil)*

Substanz	Menge
n-BA	32,6 % Massenanteil
SDS	6 % Massenanteil bezogen auf Monomer
KPS	0,2 % Massenanteil bezogen auf Monomer
NaCO_3	0,25 % Massenanteil bezogen auf Monomer

Die Grundrezeptur der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat ist in Tab. 2 gezeigt. Das Molverhältnis Styrol/ n-Butylacrylat (S:n-BA) beträgt 20:80. Der Gesamtfeststoffgehalt der Rezeptur beträgt 11 % Massenanteil. Die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat wird ebenfalls bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt. Als Emulgator wird Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) und als Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS) verwendet. Die Konzentration des Emulgators beträgt 3 % Massenanteil bezogen auf den Monomergehalt. Der Initiator wird mit einer Konzentration von 0,4 % Massenanteil bezogen auf den Monomergehalt eingesetzt (Tab. 2).

Tabelle 2: *Übersicht der Grundrezeptur der Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat*

Reaktionskomponente	Menge
Styrol/n-Butylacrylat	11 % Massenanteil
SDBS	3 % Massenanteil bezogen auf Monomer
KPS	0,4 % Massenanteil bezogen auf Monomer

Zur Aufklärung der Mechanismen der Belagsbildung werden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat variiert, während die weiteren Komponenten die ursprüngliche Konzentration der Grundrezeptur beibehalten.

Insgesamt werden drei unterschiedliche Konzentrationen von Monomer, Emulgator und Initiator auf Belagsbildung untersucht. Die Reaktionstemperatur wurde von 60 °C auf 75 °C erhöht, um den Temperatureinfluss auf die Belagsbildung zu untersuchen. Eine Übersicht der variierten Rezepturen wird in Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 3: *Übersicht der variierten Konzentrationen und Reaktionstemperatur der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat*

Reaktionskomponente	Variierter Massenanteile	Reaktionstemperatur [°C]
Styrol/n-Butylacrylat	11 %, 20 %, 30 %	60
SDBS	3 %, 1,5 %, 6 % bezogen auf Monomer	60
KPS	0,4 %, 0,8 %, 1,2 % bezogen auf Monomer	60
Styrol/n-Butylacrylat, SDBS und KPS	11 % Monomer, 3 % und 0,4 % bezogen auf Monomer	75

6.4 Versuchsdurchführung

Nach der Einwaage der Reaktionskomponente und Einfüllen in den Reaktor, wird die Reaktionslösung unter Rühren für 40 Minuten mit Stickstoff entgast und gleichzeitig auf 60 °C bzw. 75 °C erhitzt. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur und vor der Initiierung wird der Rührer auf 300 min⁻¹ gestellt. Der Initiator wird in einer kleinen Wassermenge gelöst und mittels einer Spritze in die Reaktionslösung gegeben. Der Reaktionsstart kann anhand der steigenden Temperaturkurve, welche die Temperatur der Emulsion im Reaktor darstellt, mittels Labview-Programm verfolgt werden. Die Temperatursteigerung tritt einige Minuten nach der Initiatorzugabe auf, wobei die zugehörigen Temperaturen an Mantelzulauf und Mantelablauf konstant bleiben. Die Temperatur sinkt langsam wieder und nach Erreichen der anfänglichen Manteltemperatur läuft die Reaktion noch 60 Minuten. Die gesamte Reaktion dauert 120 Minuten.

Während der Reaktion werden in bestimmten Zeitabständen (3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 und 120 Minuten nach der Initiatorzugabe) jeweils 5 ml Probe mittels einer Kanüle aus der Reaktionslösung entnommen und in ein Probegläschen überführt. Die Polymerisation im Pro-

begläschen wird mittels 50 mg Stopperlösung (4-Methoxyphenol) inhibiert. Die entnommenen Proben sind für analytische Methoden wie GC, GPC, DLS und spektroskopische Untersuchungen wie IR und NMR vorgesehen.

6.5 Prüfoberflächen

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächenaspekten erfolgt an Prüfoberflächen, deren Oberflächeneigenschaften vollständig analysiert sind. Die Oberflächenanalysen basieren auf thermodynamischen und mechanischen Untersuchungen (Kap. 7.1). Die Prüfoberflächen sind 25 mm x 55 mm groß. Sie werden vor jedem Versuch mit Spülmittel und destilliertem Wasser gründlich gereinigt und an der Luft getrocknet. Die Prüfoberflächen werden vor dem Versuch an einem Haltering befestigt in den Reaktor eingespannt (Abb. 27).



Abbildung 27: *Haltering zum Einspannen der Prüfoberflächen in den Reaktor und Prüfoberflächen, die mittels Krokodilklammern am Haltering fixiert werden*

Die Prüfoberflächen tauchen vollständig in die Reaktionslösung ein. Die gebildete Belagsmenge wird gravimetrisch bestimmt. Hierfür werden die Prüfoberflächen vor dem Einsatz im Reaktor und nach dem Trocknen an der Luft nach 48 Stunden gewogen.

Prüfoberflächen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung der Belagsbildung in den Reaktor eingesetzt werden, sind Polytetrafluorethylen (PTFE) sowie drei verschiedene Metalle. Es wird gewalzter Edelstahl, blank geglühter Edelstahl und Aluminium (Al) verwendet. Außerdem werden ein unbehandeltes Glas und zwei mit unterschiedlichen Silan-Lösungen beschichtete Glasoberflächen auf Belagsbildung untersucht. Tab. 4 zeigt die chemische Zusammensetzung und die Bezeichnungen der Glas- und Metalloberflächen.

Tabelle 4: *Verwendete Glas- und Metalloberflächen, die im Rahmen dieser Arbeit als Prüfkörper zur Untersuchung der Belagsbildung in den Reaktor eingesetzt wurden.*

Prüfkörper	Material	Oberfläche
Edelstahl	1.4301 (V2A) wärmebehandelt	mechanisch geätzt IIIc* / 2B**
Edelstahl blank	1.4301 (V2A) kaltgewalzt,	blankgeglüht, spiegelblank IIIId* / 2R**
Aluminium	AlMg3 (EN AW 575) G22*** Kaltverfestigt und rückgeglüht - 1/4 hart	Gebürstet
Glas (unbehandelt)*****	Extra weißes Kalk-Natron Silikatglas mit sehr geringem Eisengehalt	Keine Beschichtung

* Nach DIN 17440/41; ** EN 10088; *** DIN 17611; ***** "Objektträger für die Mikroskopie" [148]

Silanisierung der Glasoberfläche durch Beschichtung mit Dodecyltrichlorosilan und (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

Glasoberfläche wird zur Silanisierung über Nacht in eine 5 %-ige Dodecyltrichlorosilan-Lösung gelagert. Durch Silanisierung des Glases erhöht sich der Kontaktwinkel von Wasser auf der Glasoberfläche von 26,9 ° auf 88,7 ° bzw. 101,9 ° (Anhang, S. 180), wobei laut Hysteresis und REM die ursprüngliche Rauheit erhalten bleibt. Neben unbehandelten Glasoberflächen werden so zwei weitere Glasoberflächen mit unterschiedlichen Beschichtungen und derselben Rauheit gewonnen, die sich nur durch freie Oberflächenenergie und Polarität voneinander unterscheiden. Vorhandene Fette und Verschmutzungen auf der Glasoberfläche können eine einheitliche Beschichtung verhindern. Deshalb wird die Glasoberfläche vor der Silanisierung mit Spülmittel gewaschen, mit Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend

mit destilliertem Wasser gespült. Die gereinigte Glasoberfläche wird vor dem Eintauchen in die Silan-Lösung für mindestens 12 Stunden im Trockenschrank bei 100 °C gelagert.

Bei der Beschichtung von Glas wird durch eine Kondensationsreaktion eine kovalente Bindung zwischen einer polaren OH-Gruppe auf der Oberfläche des Glases und eines Silans gebildet. In wässriger Lösung reagiert zunächst die Trichlorosilan-Verbindung zu Silanol. Dabei werden die Chlorid-Gruppen des Silans durch die OH-Gruppen unter Freisetzung von HCl ersetzt. Das Silanol reagiert weiter mit einer OH-Gruppe der Glasoberfläche. Bei dieser Kondensationsreaktion wird Wasser (H₂O) freigesetzt. Die hydrophoben organischen funktionellen Gruppen der Beschichtung sind nach der Reaktion nach außen gerichtet. Auf dieser Weise wird die davor hydrophile Oberfläche hydrophob. In Abb. 28 wird die Kondensationsreaktion schematisch dargestellt.

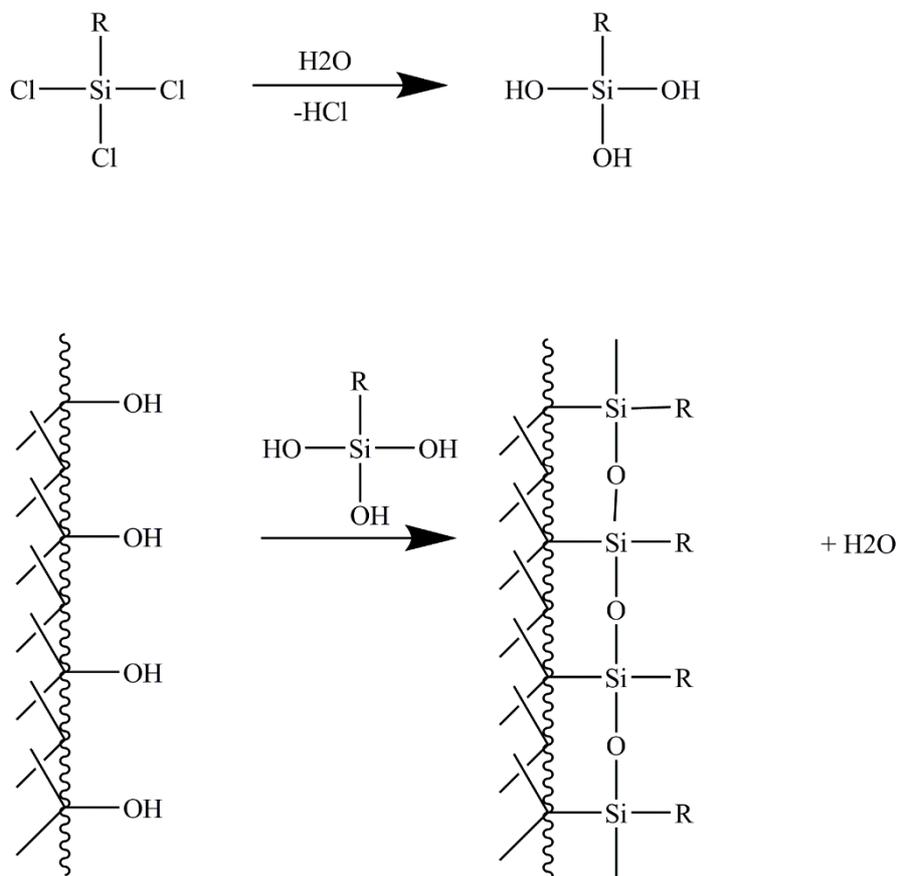


Abbildung 28: *Silanisierung der Glasoberfläche mit Trichlorosilan-Lösung durch eine Kondensationsreaktion*

7 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der Belagsbildung während der Emulsionspolymerisation unter Berücksichtigung von Oberflächenaspekten erfolgt durch den Einsatz von unterschiedlichen Prüfoberflächen mit bekannten Oberflächeneigenschaften. Ziel der Arbeit ist zum einen die Untersuchung der Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächeneigenschaften und zum anderen die Aufklärung der Mechanismen, die während einer Reaktion für Belagsbildung verantwortlich sind.

Die Grundrezepturen der untersuchten Emulsionspolymerisationen sind die Copolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat im Molverhältnis 20:80 und die Homopolymerisation von n-BA. Für die Aufklärung der Mechanismen, die zur Belagsbildung führen, werden bei der Grundrezeptur für die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat die Konzentrationen von Monomer, Emulgator und Initiator sowie die Reaktionstemperatur variiert. Dabei wird untersucht welche Versuchsparameter und Bedingungen für die Bildung oder Förderung des Belags verantwortlich sind.

Zudem wird die Belagsbildung durch Poly(S-co-BA) in Abhängigkeit von der Zeit untersucht, um festzustellen, in welcher Phase die Belagsbildung beginnt und wann der meiste Belag gebildet wird. Dabei wird die Reaktion nach 15, 30, 60, 90 und 120 Minuten vorzeitig beendet und die gebildete Belagsmenge auf den Prüfoberflächen gravimetrisch bestimmt. Anhand IR- und NMR-Spektren kann festgestellt werden, wann die Reaktion beginnt und in welcher Zeitphase der meiste Umsatz stattfindet. Außerdem wird untersucht, inwiefern sich die Strukturen von Belag und Produkt voneinander unterscheiden.

7.1 Charakterisierung von Prüfoberflächen

Für die Untersuchungen der Belagsbildung in chemischen Reaktoren wurden bei jedem Versuch vier unterschiedliche Prüfoberflächen einer einheitlichen Größe von 25 mm x 55 mm auf Belagsbildung untersucht. Die Prüfoberflächen werden vor jedem Versuch mithilfe von Krokodilklammern an einem Haltering fixiert und an der Innenseite des Reaktors eingespannt, so dass sie vollständig in die Reaktionsmasse eintauchen. Die Prüfoberflächen haben unterschiedliche freie Oberflächenenergien und Rauheiten. Glas, gewalzter Edelstahl, PTFE und

mit Dodecyltrichlorosilan silanisiertes Glas wurden als Prüfoberflächen ausgewählt und auf Belagsbildung miteinander verglichen.

Da in der Industrie die meisten Reaktoren aus Metall oder Glas sind, wurden zwei weitere Metalloberflächen ausgewählt und auf Belagsbildung untersucht. Neben gewalztem Edelstahl werden Aluminium und blank geglähter Edelstahl auf Oberflächeneigenschaften untersucht und für die Untersuchung der Belagsbildung eingesetzt. Die Charakterisierung der Metalloberflächen erfolgt analog zu den anderen Prüfoberflächen.

Eine weitere Prüfoberfläche ist eine mit (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetrahydrodecyl)Trichlorosilan beschichtete Glasoberfläche. Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der beiden Glasbeschichtungen sorgen für unterschiedliche Oberflächeneigenschaften (Kap. 7.1.1), während die Rauheit der Oberflächen unverändert bleibt.

7.1.1 Thermodynamische Eigenschaften der Prüfoberflächen

Bei der Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften der Prüfoberflächen wurden die freie Oberflächenenergie und die Oberflächenhysterese gemessen. Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie erfolgt durch die Kontaktwinkelmessung. Die Oberflächenhysterese wird durch zwei Methoden bestimmt. Bei den Methoden handelt es sich um die Fortschritt-/Rückzugswinkel-Messung und den Neigetisch. Vor jeder Messung werden die Prüfoberflächen nach der Reinigung mit Isopropanol und Spülmittel gewaschen, mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Eine unreine Oberfläche, Fingerabdrücke oder Staubpartikeln auf der Oberfläche führen zu Messfehlern. Das Volumen der dosierten Tropfen wird mittels eines automatischen Dosiersystems gesteuert. Daher wird von gleich großen Tropfen ausgegangen, welches ein wichtiges Kriterium für die thermodynamischen Messungen ist. Bei sehr großen Tropfen verursacht die Wirkung der Schwerkraft einen Messfehler. Das Volumen der dosierten Tropfen ist bei der Bestimmung der freien Oberflächenenergie 2 μl , bei Fortschritt-/Rückzugswinkel und beim Neigetisch jeweils 15 μl .

Bestimmung der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen erfolgt durch die Tropfenkonturanalyse und die Methode des liegenden Tropfens. Dabei werden Tropfen von mindestens zwei Flüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung auf die Prüfoberfläche dosiert. Es muss mindestens eine polare und eine unpolare Flüssigkeit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird Wasser als polare und Diiodmethan als unpolare Flüssigkeit für die Bestimmung der freien Oberflächenenergie

verwendet. Die freie Oberflächenenergie wird durch die Young-Gleichung berechnet (Gl. 9). Dabei wird die Grenzflächenspannung zwischen der Prüfoberfläche und der Flüssigkeit durch die Modelle von OWRK (Gl. 16) bestimmt (Abb. 29).



Abbildung 29: *Dosierte Tropfen von Wasser (rechts) und Diiodmethan (links) auf PTFE für die Bestimmung der freien Oberflächenenergie durch die Methode des liegenden Tropfens.*

In Tab. 5 sind die gemessenen Werte dargestellt. Wie gezeigt, hat Glas mit 65,3 mN/m im Vergleich zu den anderen Prüfoberflächen die größte freie Oberflächenenergie. Der polare Anteil der freien Oberflächenenergie ist bei der Glasoberfläche am größten. Deshalb wird Glas als eine hydrophile Prüfoberfläche eingestuft. Die restlichen Prüfoberflächen besitzen im Vergleich zur Glasoberfläche eine deutlich kleinere freie Oberflächenenergie und einen kleineren polaren Anteil. Mit 38,4 mN/m besitzt gewalzter Edelstahl die nächst größere freie Oberflächenenergie unter den Prüfoberflächen und silanisiertes Glas mit 28,4 mN/m eine relativ ähnliche freie Oberflächenenergie zu Edelstahl. PTFE besitzt mit 17,4 mN/m die kleinste freie Oberflächenenergie.

Unter den Metalloberflächen wird die größte freie Oberflächenenergie bei Aluminium und blank geglühtem Edelstahl (zwischen 49,2 und 47,6 mN/m) beobachtet. Die freie Oberflächenenergie bei gewalztem Edelstahl ist um ca. 20 % kleiner als Aluminium und blanker Edelstahl (38 mN/m). Aluminium hat einen deutlich großen polaren Anteil im Vergleich zu den anderen Metalloberflächen und gewalzter Edelstahl hat im Vergleich zu den anderen Metalloberflächen den kleinsten polaren Anteil.

Tabelle 5: *Durch die Methode der liegenden Tropfen berechnete freie Oberflächenenergie, polarer, disperser Anteil und Polarität der Prüfoberflächen bei der Raumtemperatur.*

Prüfoberflächen	Freie Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität
Glas	65,3 ± 1,79	40,6 ± 1,01	24,7 ± 0,77	0,62
Silanisiertes Glas*	28,1 ± 1,60	4,4 ± 0,75	23,7 ± 0,85	0,16
PTFE	17,4 ± 0,99	0,2 ± 0,10	17,2 ± 0,64	0,01
Edelstahl (gewalzt)	38,4 ± 1,94	0,7 ± 0,55	37,7 ± 1,39	0,02
Edelstahl (blank geglüht)	47,6 ± 1,04	8,4 ± 0,41	39,2 ± 0,63	0,18
Aluminium	49,2 ± 2,32	20,1 ± 1,49	29,1 ± 0,83	0,41
Silanisiertes Glas**	18,4 ± 1,54	2,2 ± 0,39	16,2 ± 1,15	0,12

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

Die freie Oberflächenenergie und Polarität der Prüfoberflächen hilft bei einer Interpretation der Kompatibilität mit den in Kontakt kommenden Substanzen. Bei zwei kompatiblen Substanzen ist ein Kontakt aus thermodynamischer Sicht begünstigt. Beim dosierten Tropfen beispielsweise ist die Kontaktfläche groß (kleiner Kontaktwinkel). In der Folge herrscht eine große Adhäsion zwischen den Substanzen. Bei zwei Substanzen, die nicht kompatibel sind, ist der Kontakt aus thermodynamischer Sicht ungünstig und die Kontaktfläche wird so klein wie möglich gehalten (großer Kontaktwinkel).

Die Prüfoberflächen mit einer höheren freien Oberflächenenergie und großer Polarität sollten eine bessere Kompatibilität und folglich auch eine bessere Benetzbarkeit mit Substanzen mit größerem polaren Anteil aufweisen. Die hydrophoben Prüfoberflächen sollten eine bessere Kompatibilität mit Substanzen haben, die einen geringeren polaren Anteil besitzen. Eine bessere Kompatibilität zwischen der Prüfoberfläche und der Reaktionslösung oder dem Belagsmaterial kann eine größere Belagsbildung zur Folge haben.

Unter der Annahme, dass die hydrophoben Oberflächen die Belagsbildung vermindern und Hydrophobierung der Oberflächen eine Strategie zur Belagsverhinderung ist [90], wird bei den hydrophoben Prüfoberflächen wie PTFE und silanisierte Glasoberflächen eine minimale

Belagsmenge erwartet. Die unbehandelte Glasoberfläche sollte dagegen die größte Belagsbildung aufweisen. Auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgesuchten Metalloberflächen haben unterschiedliche freie Oberflächenenergien und polare Anteile. Neben den thermodynamischen Eigenschaften ist bei Metalloberflächen auch die Rauheit ein wichtiger Faktor, der einen starken Einfluss auf die Belagsbildung haben kann. Die Rauheit begünstigt die mechanische Adhäsion und hat möglicherweise einen größeren Einfluss auf die Belagsbildung als die energetischen Eigenschaften der Prüfoberflächen [101]. Die erwartete Belagsbildung sollte daher bei Metalloberflächen viel größer als bei glatten Prüfoberflächen sein.

Bestimmung der Oberflächenhysterese der Prüfoberflächen mittels Fortschritt-/Rückzugswinkel

Die Hysterese der Prüfoberflächen wird durch die dynamische Kontaktwinkelmessung bestimmt, indem ein Wassertropfen bestimmten Volumens mittels einer Kanüle auf die Prüfoberflächen langsam dosiert wird, bis das höchste Dosiervolumen bei unveränderter Kontaktfläche erreicht ist. Dann wird das dosierte Volumen mit derselben Spritze, die während der ganzen Messung im Tropfen bleibt, von der Oberfläche langsam wieder abgezogen (Abb. 30).

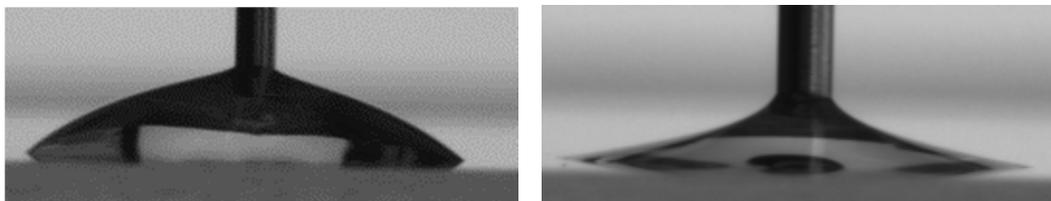


Abbildung 30: *Bestimmung der Oberflächenhysterese von der Glasoberfläche durch Bestimmung von Fortschritt- (links) und Rückzugswinkel (rechts) der Glasoberfläche*

In Abb. 31 ist die Oberflächenhysterese von Glas- und Edelstahloberfläche gezeigt. Die Oberflächenhysterese wird durch die dynamische Kontaktwinkelmessung mit 15 μl Wassertropfen ermittelt. Die Dosierzeit bei beiden Prüfoberflächen ist gleich und beträgt 25 s. Der Verlauf der Kurven zeigt zunächst der Fortschrittswinkel. Beim Zudosieren des Wassers bleibt der Kontaktwinkel fast konstant. Den konstanten Verlauf der Kurve veranschaulicht den großen Kontaktwinkel des Wassers auf der Prüfoberfläche, der sich mit Änderung des Volumens nicht deutlich ändert. Nach 10-12 Sekunden wird das Volumen reduziert und der Kontaktwinkel gemessen. Der Kontaktwinkel sinkt zunächst, bis am Ende des Kurvenverlaufs der möglichst kleinste Kontaktwinkel von Wasser auf der Prüfoberfläche, der sogenannte Rückzugs-

winkel, erreicht ist. Auch in diesem Bereich hat die Kurve einen konstanten Verlauf. Die Oberflächenhysterese bei beiden Prüfoberflächen ist der Unterschied zwischen den Bereichen mit konstanten Kontaktwinkeln.

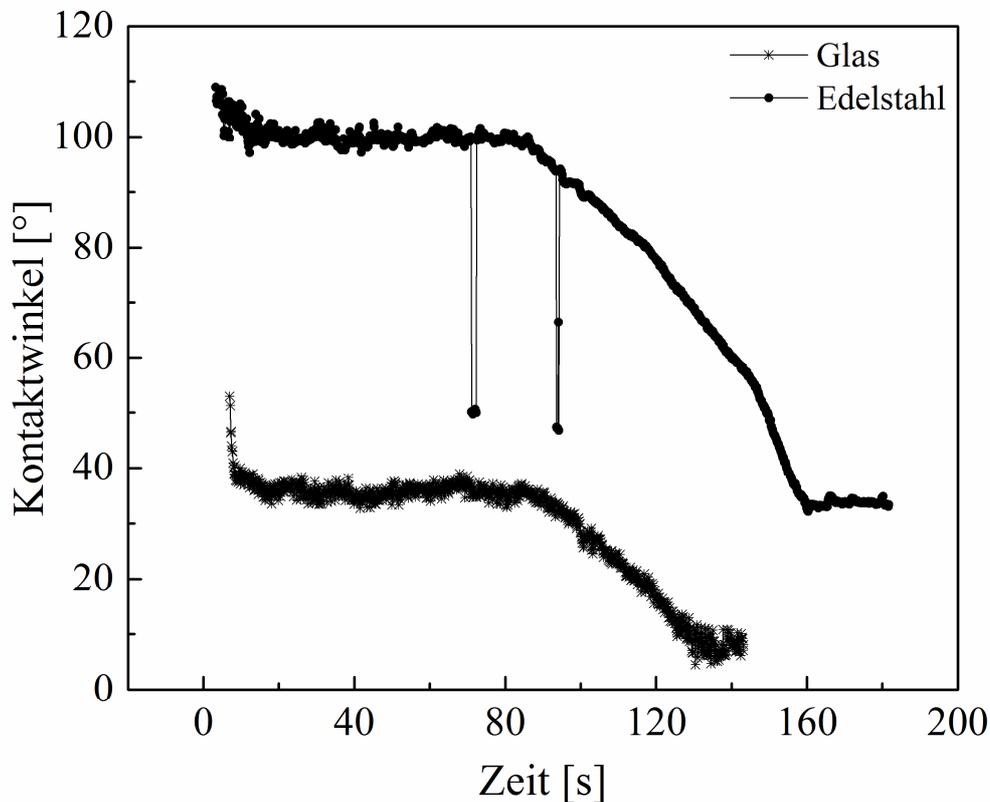


Abbildung 31: *Verlauf der Fortschritt- und Rückzugswinkel auf den Beispieloberflächen gewalzter Edelstahl und Glas zur Bestimmung der Oberflächenhysterese*

Der obere konstante Bereich bei der Kurve für den Fortschrittswinkel von Edelstahl liegt bei 100° und von Glas bei 35° . Der Rückzugswinkel liegt vom Edelstahl bei 35° und beim Glas bei 10° . Die Oberflächenhysterese beim gewalzten Edelstahl ist doppelt bis dreifach größer als von der Glasoberfläche. Grund dieses Unterschieds ist die größere Rauheit der Edelstahloberfläche im Vergleich zu Glas.

In Tab. 6 sind mittels Fortschritt-/Rückzugswinkel bestimmte Werte der Oberflächenhysterese für alle Prüfoberflächen zusammengefasst. Glas- und silanisierte Glasoberflächen besitzen gemäß der relativ glatten Oberfläche die kleinste Oberflächenhysterese. Gewalzter Edelstahl und Aluminium haben die größte Oberflächenhysterese. PTFE besitzt einen relativ ähnlichen Wert wie die Glasoberfläche.

Unter den Metalloberflächen wird bei Aluminium und gewalztem Edelstahl eine ähnliche Oberflächenhysterese beobachtet. Blank geglähter Edelstahl hat wegen der polierten Oberfläche die kleinste Oberflächenhysterese unter den Metalloberflächen. Die Oberflächenhysterese der Metalloberflächen ist im Vergleich zu den Glasoberflächen und PTFE größer, was auf die größere Rauheit der Metalloberflächen zurückzuführen ist.

Tabelle 6: *Gemessene Oberflächenhysterese der Prüfoberflächen mittels Fortschritt-/Rückzugswinkel*

Prüfoberfläche	Fortschreitwinkel [°]	Rückzugswinkel [°]	ΔKontaktwinkel [°]
PTFE	100	75	25
Silanisiertes Glas*	90	75	25
Glas	35	10	25
Edelstahl (gewalzt)	100	35	65
Edelstahl (blank gegläht)	100	55	45
Aluminium	95	25	70
Silanisiertes Glas**	110	85	25

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

Bestimmung der Hysterese mit Hilfe des Neigetisches

Neben der Bestimmung der Oberflächenhysterese mit der Methode des Fortschritt-/Rückzugswinkels wurde zusätzlich die Methode des Neigetisches zur Bestimmung der Oberflächenhysterese eingesetzt (Abb. 32). Bei dieser Methode wird der Probetisch, auf dem sich die Prüfoberfläche befindet, bis zu einem bestimmten Winkel (Abrollwinkel) geneigt. Der Abrollwinkel ist bei jeder Prüfoberfläche unterschiedlich und ist durch die Rauheit der Oberfläche geprägt. Deshalb wird vor der Messung der Oberflächenhysterese der Abrollwinkel jeder Prüfoberfläche bestimmt. Der Abrollwinkel ist der Winkel, bei dem der dosierte Wassertropfen durch die Neigung abrollt. Der bereits dosierte Tropfen definierten Volumens (15 μ l) auf der Prüfoberfläche wird durch die Neigung und Wirkung der Schwerkraft deformiert und rollt anschließend ab. Während der gesamten Messung werden der obere und der

untere Kontaktwinkel kontinuierlich gemessen. Der Fortschrittwinkel ist der maximal größte untere Winkel und der Rückzugswinkel ist der obere Winkel unmittelbar vor dem Abrollen.

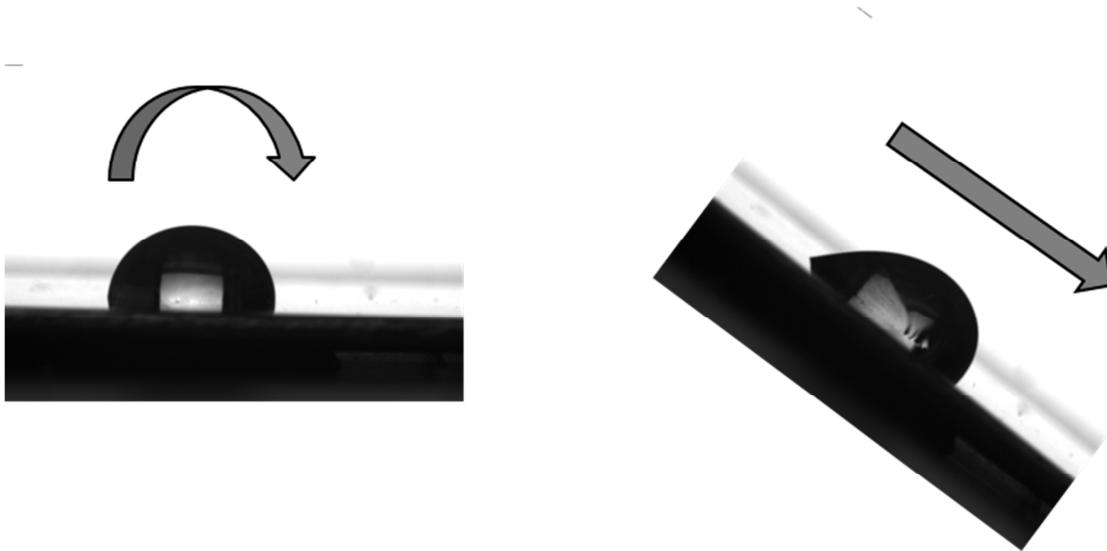


Abbildung 32: *Bestimmung der Oberflächenhysterese von PTFE durch den Neigetisch. (links): Statischer Kontaktwinkel von Wasser auf der Prüfoberfläche, die auf einem Neigetisch liegt. (rechts): Durch die Neigung des Probetisches wird der dosierte Tropfen unter Einwirkung der Schwerkraft deformiert.*

In Abb. 33 sind die Kurven der gemessenen Fortschritt- und Rückzugswinkel für Glas- und Edelstahloberfläche mittels Neigetisch dargestellt. Im Gegensatz zur Methode der Fortschritt-/Rückzugswinkel wird die Oberflächenhysterese bei der Neigetisch-Methode nicht durch eine, sondern durch zwei Kurven veranschaulicht. Der Anfangspunkt der beiden Kurven, die zur selben Prüfoberfläche gehören, stellen den statischen Kontaktwinkel an beiden Seiten des Tropfens vor der Neigung des Probetisches dar und starten idealerweise am selben Punkt. Die obere Kurve entspricht dem unteren Winkel des Tropfens (Fortschreitwinkel) und die untere Kurve gehört zum oberen Winkel (Rückzugswinkel). Beide Kurven steigen bzw. fallen stetig bis fast gleichzeitig ein konstanter Verlauf der beiden Kurven auftritt. Die konstanten Bereiche der Kurven sind die jeweils größt- bzw. kleinstmöglichen Kontaktwinkel. Die Differenz ist die Oberflächenhysterese der Prüfoberfläche.

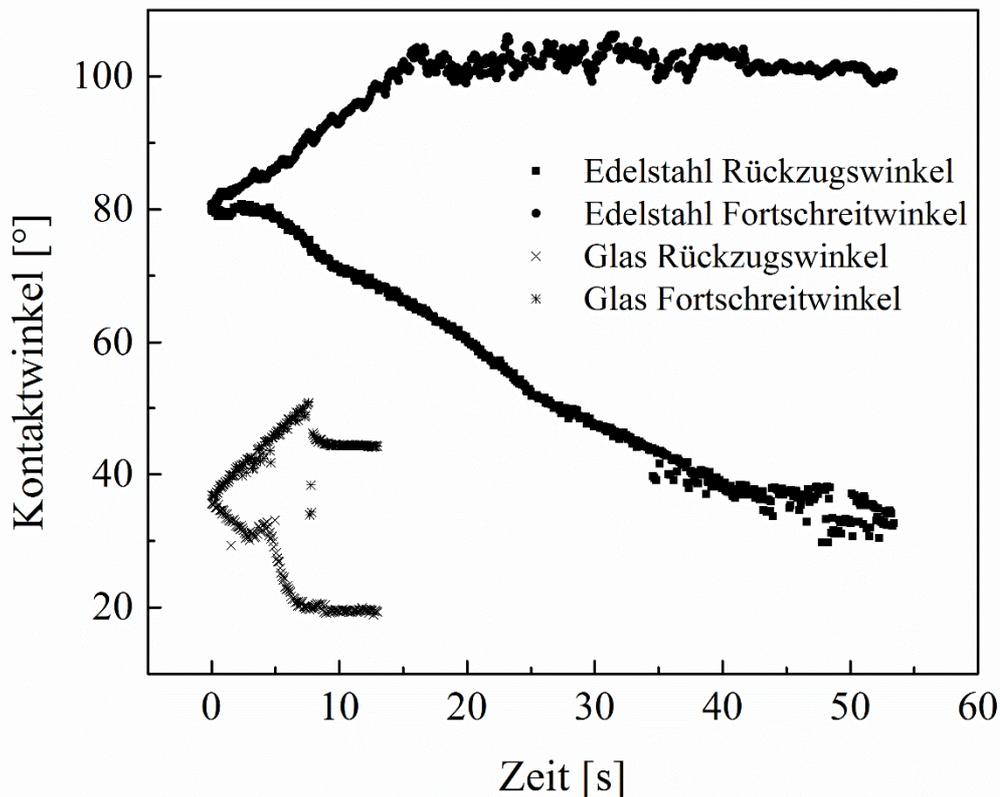


Abbildung 33: *Verlauf der Fortschritt- und Rückzugswinkel mittels Neigetisch-Methode auf den Beispieloberflächen gewalzter Edelstahl und Glas*

Bei den Kurven wird beobachtet, dass die Startwinkeln bei der Glasoberfläche kleiner sind als bei gewalztem Edelstahl. Während der Startwinkel bei gewalztem Edelstahl bei ca. 80° liegt, ist der Anfangswinkel bei der Glasoberfläche bei 35° . Dieser Unterschied ist auf die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der beiden Prüfoberflächen bzw. den statischen Kontaktwinkel zurückzuführen. Im weiteren Verlauf steigen die oberen Kurven und sinken die unteren Kurven der beiden Prüfoberflächen. Die Steigung bzw. die Absenkung der beiden Kurven sind im Vergleich bei der Glasoberfläche kleiner als bei gewalztem Edelstahl. Die Änderungen erfolgen bei gewalztem Edelstahl langsamer. Das zeigt, dass der liegende Wassertropfen auf Edelstahl einen größeren Neigewinkel zum Abrollen braucht als der Tropfen auf der Glasoberfläche. Dies ist auf die größere Oberflächenhysterese des gewalzten Edelstahls, die auf der großen Rauheit der Edelstahloberfläche beruht, zurückzuführen.

In Tab. 7 sind die Kontaktwinkel unmittelbar vor dem Abrollen des Tropfens und die Oberflächenhysterese als Differenz von Fortschritt- und Rückzugswinkel der Prüfoberflächen dargestellt. Die gemessenen Daten zeigen eine deutlich größere Oberflächenhysterese des gewalzten Edelstahls im Vergleich zur Glasoberfläche und PTFE. Die Glasoberfläche weist wie bei der Methode der Fortschritt-/Rückzugswinkel eine kleine Oberflächenhysterese auf.

Tabelle 7: *Fortschreit- und Rückzugswinkel mittels Neigetisch und die daraus berechnete Oberflächenhysterese*

Prüfoberfläche	Fortschreitwinkel [°]	Rückzugswinkel [°]	ΔKontaktwinkel [°]
Edelstahl (gewalzt)	100	35	65
PTFE	105	75	30
Silanisiertes Glas*	90	65	25
Glas	45	20	25
Edelstahl (blank geglüht)	90	55	35
Aluminium	75	15	60
Silanisiertes Glas**	110	80	30

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

Beim Vergleich der ermittelten Oberflächenhysterese durch Fortschreit-/Rückzugswinkel und Neigetisch sind Unterschiede feststellbar. Der Unterschied der ermittelten Werte der beiden Methoden ist auf die Messbedingungen zurückzuführen. Die Ergebnisse bei Fortschreit-/Rückzugswinkel sind von der Dosiergeschwindigkeit abhängig. Bei der Neigetisch-Methode sind die Ergebnisse von der Neigegeschwindigkeit abhängig. Beim Neigetisch erfolgt die Messung außerdem durch die Deformierung des Tropfens durch die Schwerkraft, wobei das Gewicht des Tropfens eine entscheidende Rolle spielt. Der Neigewinkel wird mit der Tropfengröße kleiner [149]. Deshalb ist das Volumen des dosierten Tropfens sehr wichtig bei der Methode des Neigetisches.

Die Oberflächenhysterese ist ein Maß für die Rauheit der Prüfoberflächen. Größere Oberflächenhysterese der Prüfoberflächen kann eine größere mechanische Adhäsion zur Folge haben und durch Anhaftung der Partikeln an den Vertiefungen der Prüfoberfläche die Belagsbildung begünstigen. Glasoberflächen und PTFE haben bei beiden Methoden eine ähnliche und im Vergleich zu den Metalloberflächen die kleinste Oberflächenhysterese. Demzufolge wird eine größere mechanische Adhäsion bei den Metalloberflächen erwartet. Unter den Metalloberflächen hat blank geglühter Edelstahl die kleinste Oberflächenhysterese. Wenn die Belagsbildung nur durch die mechanische Adhäsion zustande kommen sollte, wird bei gewalztem Edelstahl und Aluminium die größte Belagsbildung erwartet.

7.1.2 Rauheit der Prüfoberflächen durch mikroskopische Methoden

REM-Aufnahmen von Prüfoberflächen

Für die Bestimmung der Topographie werden REM-Aufnahmen von den Prüfoberflächen gemacht, die ein Bild mit größerer Auflösung der Oberflächen zeigen. Die dargestellten und ausgewerteten Bilder haben einen Maßstab von 1 μm .

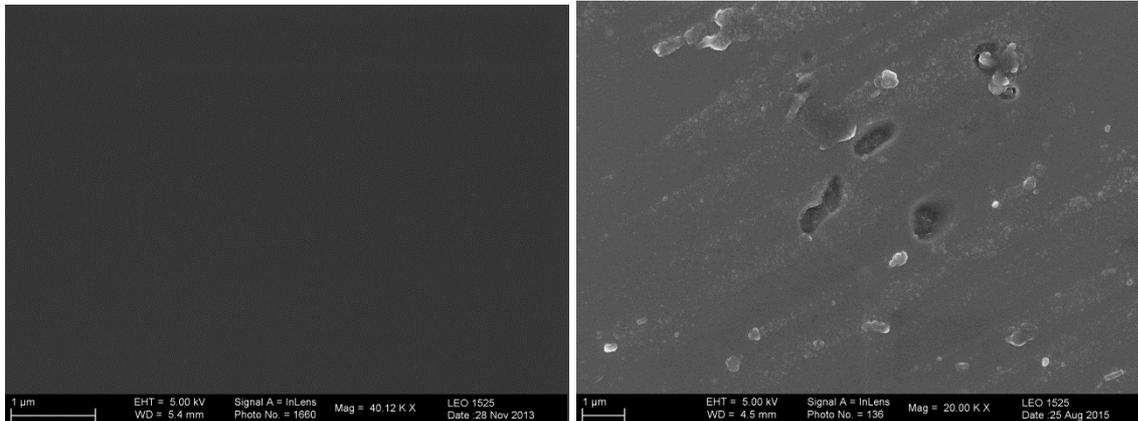


Abbildung 34: *Glasoberfläche (links): ganz homogene glatte Oberfläche. Mit Dodecyltrichlorosilan silanisiertem Glas (rechts): homogene Oberfläche, ganz kleine Unebenheiten und Löcher auf der Oberfläche.*

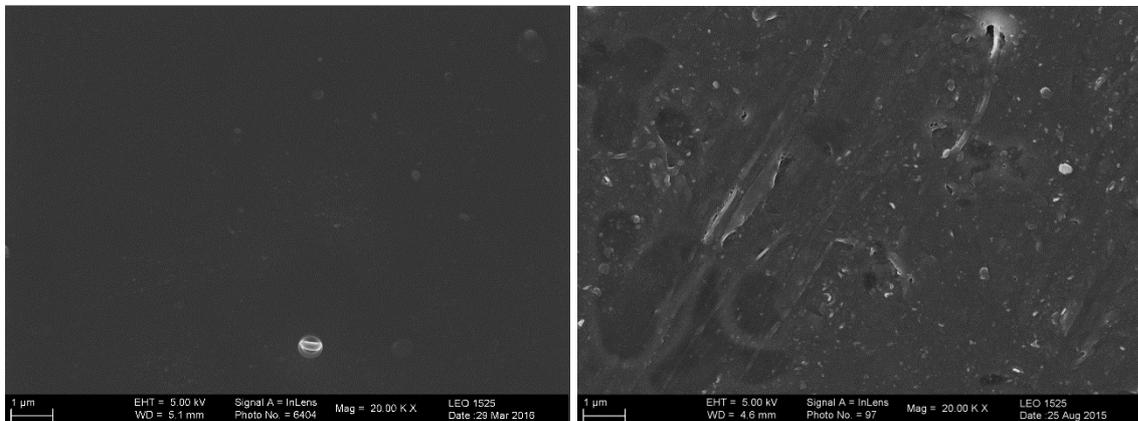


Abbildung 35: *Mit (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan silanisiertem Glas (links): eine glatte Oberfläche. PTFE (rechts): kleine Unebenheiten, punktierte Struktur*

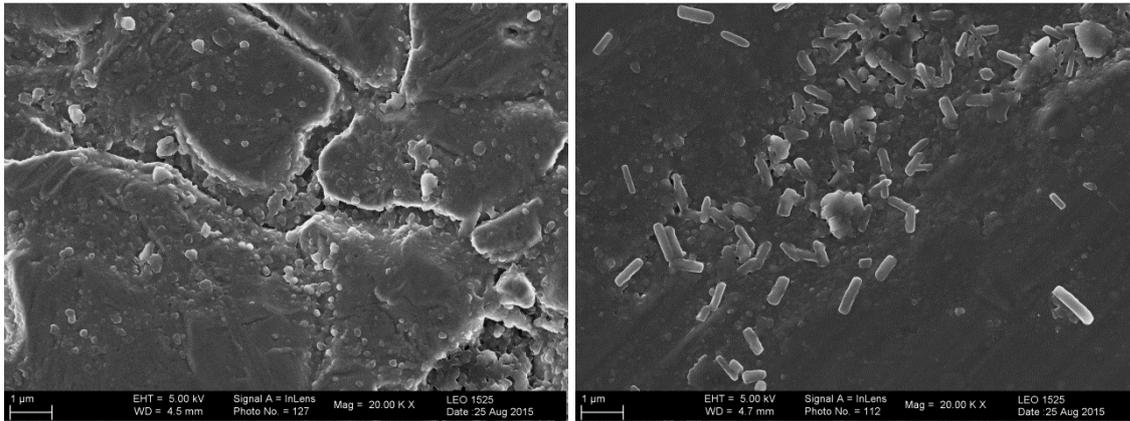


Abbildung 36: *Gewalzter Edelstahl (links): zerklüftete Oberfläche. Aluminium (rechts): inhomogene Oberfläche*

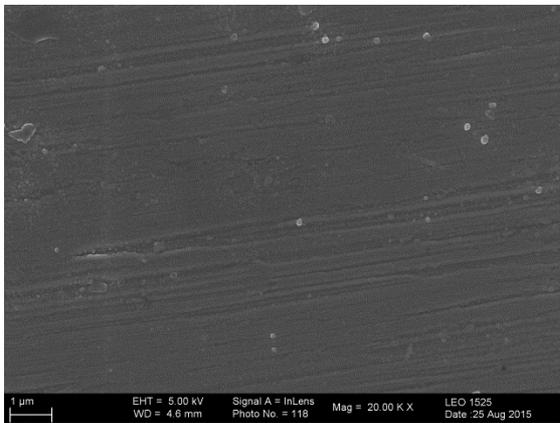


Abbildung 37: *Blank geglühter Edelstahl: eine homogene gestreifte Oberfläche*

Bei den aufgenommenen REM-Bildern zeigen die unbehandelte Glasoberfläche und die beschichteten Glasoberflächen die kleinsten Inhomogenitäten und Unebenheiten auf der Oberfläche. Sie gehören zu den Prüfoberflächen, die eine mikroskopisch glatte Oberfläche besitzen, wobei bei den beschichteten Gläsern kleine Unebenheiten auf der Oberfläche zu beobachten sind. Diese gehören zu der oberen Beschichtung der Oberflächen. Auf der Oberfläche von PTFE ist mehr Struktur und Rauheit vorhanden als bei den Glasoberflächen. Die größten Unebenheiten unter den ausgesuchten Prüfoberflächen werden bei den Metalloberflächen beobachtet. Gewalzter Edelstahl und Aluminium zeigen die größte Inhomogenität und die stärksten Unebenheiten. Sie gehören somit zu den rausten Prüfoberflächen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Belagsbildung untersucht werden. Bei blank geglühtem Edelstahl ist dagegen eine gestreifte Struktur zu beobachten. Die beobachtete Topographie der Oberflächen stimmen bei den meisten Prüfoberflächen mit der festgestellten Rauheit durch Oberflächenhysterese überein.

Bestimmung der Rauheit von Metalloberflächen mittels Tastschnittverfahren

Die Rauheit der Metalloberflächen wird zusätzlich zu REM-Aufnahmen und Oberflächenhysterese mittels Tastschnittverfahren ermittelt. Beim Tastschnittverfahren werden die Unebenheiten der Testoberfläche mittels einer Tastspitze bestimmt. Die Tastspitze ist aus Diamant und an einem Träger befestigt. Bei der Messung entlang der Testoberfläche wird die Tastspitze mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt. Die Spitze kommt in direktem Kontakt mit der Testoberfläche und dringt in die Vertiefungen der Testoberfläche ein. Die ermittelten Rauheiten sind in Tab. 8 zusammengefasst. Die Messungen erfolgen jeweils innerhalb einer Messstrecke von 4,0 mm an den Metalloberflächen.

Tabelle 8: *Durch Tastschnittverfahren bestimmte Rauheit der Metalloberflächen*

Metalloberflächen	Rauheit [μm]
Gewalzter Edelstahl	0,22
Blank geglühter Edelstahl	0,08
Aluminium	0,29

Die größte Rauheit unter den Metalloberflächen wird bei Aluminium beobachtet, gefolgt vom gewalzten Edelstahl. Die geringste Rauheit unter den Metalloberflächen weist blank geglühter Edelstahl auf. Das entspricht dem Grad der Rauheit, die bei der Ermittlung der Oberflächenhysterese bestimmt wird. Dort wird die größte Rauheit bei gewalztem Edelstahl und Aluminium gefolgt von glatt geglühtem Edelstahl beobachtet (Tab. 6). Auch bei den REM-Aufnahmen wird die größte Unebenheit unter den Metalloberflächen bei gewalztem Edelstahl und Aluminium beobachtet. Blank geglühter Edelstahl ist im Vergleich weniger rau und homogener.

7.2 Modellsysteme

Als Modellsysteme zur Untersuchung der Belagsbildung wurden die Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat im Molverhältnis 20:80 (11 % Massenanteil des Monomers) und n-Butylacrylat (32,6 % Massenanteil des Monomers) eingesetzt. Beispielrezepturen sind im Kap. 6.3 gezeigt.

Poly(S-co-BA)-System

Eine Zeit-Umsatz-Kurve der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat ist in Abb. 38 dargestellt. Die Emulsionspolymerisation findet in einem 1 Liter Batchreaktor statt und dauert 120 Minuten. Die Rührerdrehzahl beträgt 300 min^{-1} , die Messtemperatur ist $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

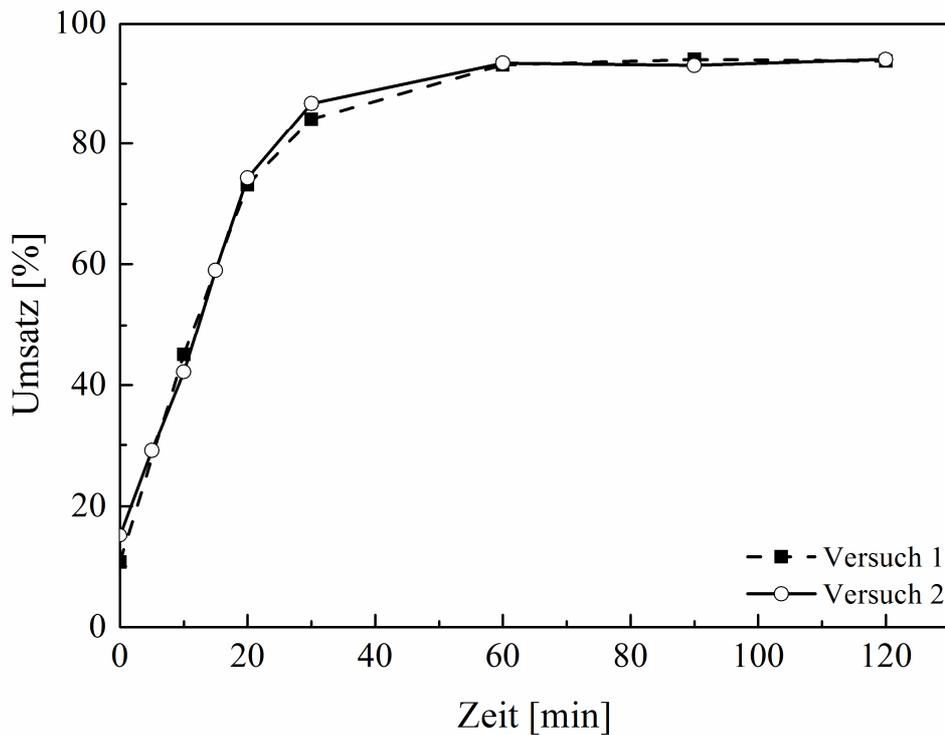


Abbildung 38: *Zeit-Umsatz-Kurve der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei einer Reaktionstemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Rührerdrehzahl von 300 min^{-1}*

Die Reproduzierbarkeit der Zeit-Umsatz-Kurve der beiden Reaktionen ist deutlich zu erkennen. Die beiden Kurven verlaufen nahezu deckungsgleich.

In Tab. 9 sind die Partikeldurchmesser (Z-Average) und die Molmasse der Produkte beider Reaktionen zusammengefasst. Eine Reproduzierbarkeit der Partikelgröße und der Molmasse beider Reaktionen ist vorhanden.

Tabelle 9: *Partikelgröße und Molmasse der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat nach Ende der Reaktion und Überprüfung der Reproduzierbarkeit*

Poly(S-co-BA)	Partikelgröße [nm]	Molmasse [g/mol]
Versuch 1	64	$1,59 \cdot 10^6$
Versuch 2	64	$1,60 \cdot 10^6$

PBA-System

Bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat entsprechen die Reaktionsbedingungen denen bei der Polymerisation von Poly(S-co-BA) (60 °C , 300 min^{-1}). Wie die Umsatz-Zeit-Kurve verdeutlicht, läuft die Reaktion innerhalb von fast 5 Minuten ab ($96,4\%$ Umsatz). Eine vollständige Umsetzung wird nach ca. 10 Minuten erreicht (Abb. 39). Die Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat läuft in der Regel schnell ab. Der schnelle Umsatz erfolgt neben der größeren Geschwindigkeitskonstante von n-Butylacrylat im Vergleich zu Styrol [150] auch wegen des hohen Monomergehaltes ($32,6\%$ Massenanteil).

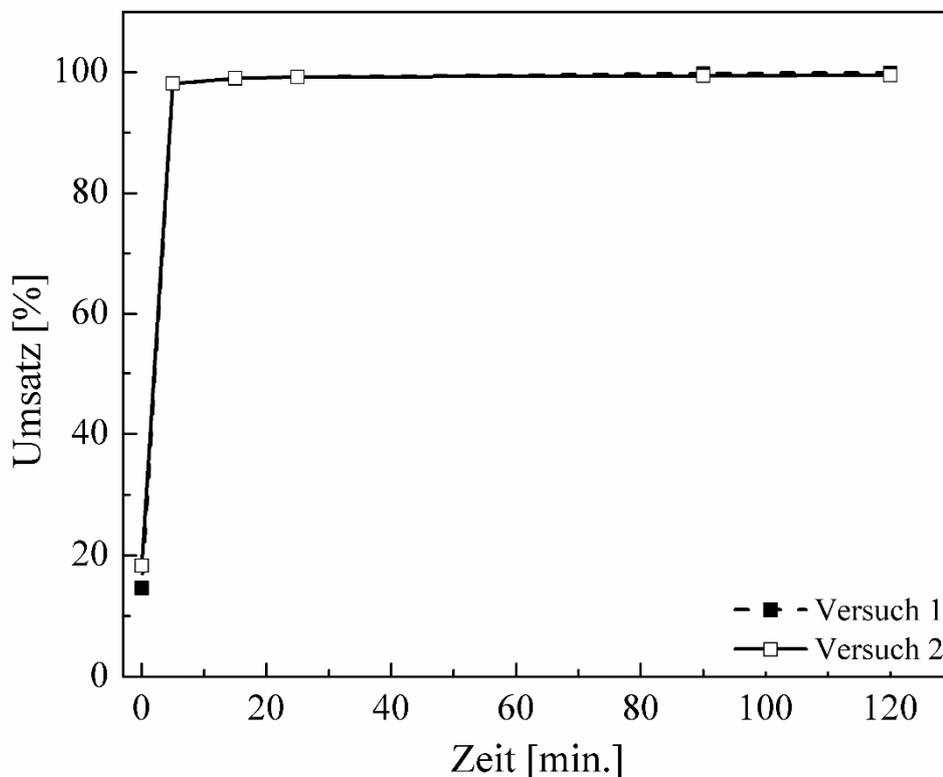


Abbildung 39: *Zeit-Umsatz-Kurven der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat mit $32,6\%$ Massenanteil des Monomers bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und einer Rührdrehzahl von 300 min^{-1} . Die Reproduzierbarkeit der Reaktion ist durch zwei verlaufsgleiche Kurven dargestellt*

Tab. 10 zeigt die mittlere Partikelgröße (Z-Average) von PBA am Ende der Reaktion. Eine Bestimmung der Molmasse ist bei dieser Rezeptur nicht möglich, da PBA wegen der Bildung von Mikrogelen nicht säulengängig ist. Auch bei diesem Modellsystem ist die Partikelgröße reproduzierbar.

Tabelle 10: *Bestimmung der mittleren Partikelgröße am Ende der Reaktion. Die Molmasse des Polymers ist nicht messbar.*

PBA	Partikelgröße [nm]	Molmasse [g/mol]
Versuch 1	62	Nicht säulengängig
Versuch 2	62	Nicht säulengängig

7.3 Belagsbildung auf Prüfoberflächen

Poly(S-co-BA)

Die Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächeneigenschaften wird anhand von Foulingverhalten auf Prüfoberflächen, die unterschiedliche Oberflächeneigenschaften und eine unterschiedliche chemische Natur besitzen, untersucht. Bei den Emulsionscopolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA wird die Bildung von Belag auf ausgewählten Prüfoberflächen überprüft. Bei den vier Prüfoberflächen handelt sich um Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Stahl. PTFE ist eine hydrophobe und Glas eine hydrophile Oberfläche. Silanisiertes Glas ist eine hydrophobe Oberfläche, die eine gegensätzliche Polarität aber dieselbe Rauheit wie die Glasoberfläche besitzt und daher ein gutes Vergleichsmaterial ist. Als Metalloberfläche wird gewalzter Edelstahl auf Belagsbildung untersucht.

Die entstehende Belagsmenge wird gravimetrisch durch Wiegen der Prüfoberflächen vor und nach der Reaktion bestimmt. Da alle Prüfoberflächen dieselben Maße haben und vollständig in die Reaktionsmischung eintauchen, kann die auf den Prüfoberflächen gebildete Belagsmenge direkt miteinander verglichen werden.

In Abb. 40 wird die gebildete Belagsmenge auf den Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat zum direkten Vergleich gezeigt. Die Werte werden aus dem Mittelwert von mindestens drei Reaktionen ermittelt. Styrol und n-Butylacrylat gehören beide zu den hydrophoben Monomeren [151].

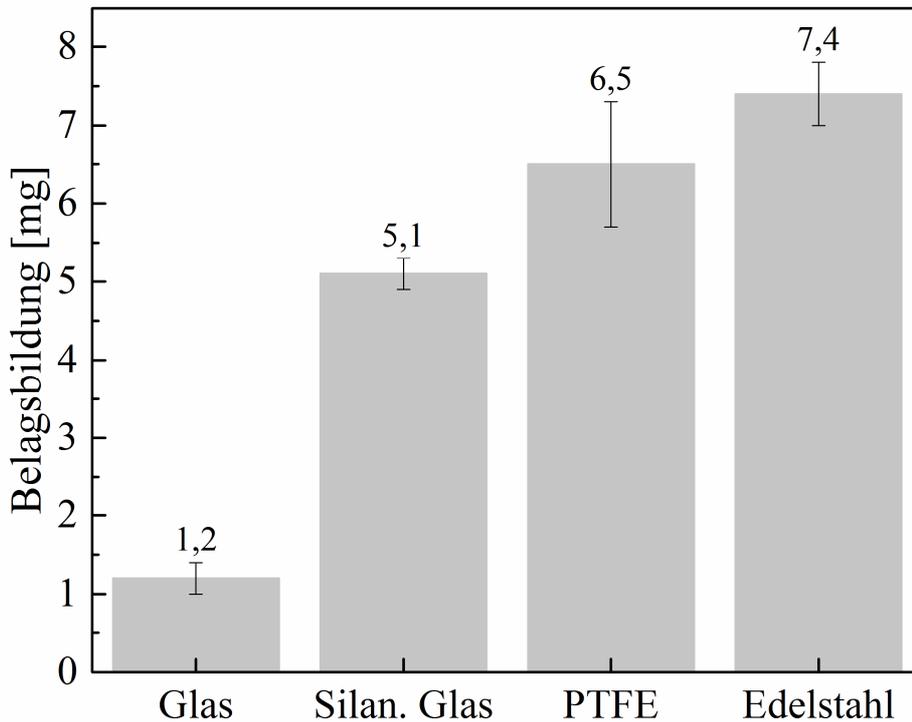


Abbildung 40: *Vergleich der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen Glas, silanisieretes Glas, PTFE und gewalzter Stahl bei der Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat*

Die geringste Belagsbildung wird auf der hydrophilen Glasoberfläche beobachtet. Die Belagsbildung auf den anderen Prüfoberflächen, die im Vergleich zur Glasoberfläche eine kleinere freie Oberflächenenergie besitzen und deutlich unpolarer sind, ist deutlich größer als die der Glasoberfläche. Die größte Belagsbildung wird auf der gewalzten Edelstahloberfläche beobachtet, gefolgt von PTFE und silanisiertem Glas. Die unterschiedlichen Belagsmengen passen zu den Unterschieden in der Hydrophobizität der Prüfoberflächen und wird daher vorerst darauf zurückgeführt. Eine kleinere Hydrophobizität der Prüfoberflächen hat eine größere Belagsbildung zur Folge als bei den Oberflächen, die eine größere freie Oberflächenenergie besitzen.

Im Folgenden wird untersucht, ob die Belagsbildung durch die Emulsionspolymerisation von n-BA dieselbe Abhängigkeit von der Hydrophobizität der Prüfoberflächen aufweist.

PBA

In Abb. 41 ist die Belagsbildung an den Prüfoberflächen bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat (mindestens Dreifachbestimmung) dargestellt.

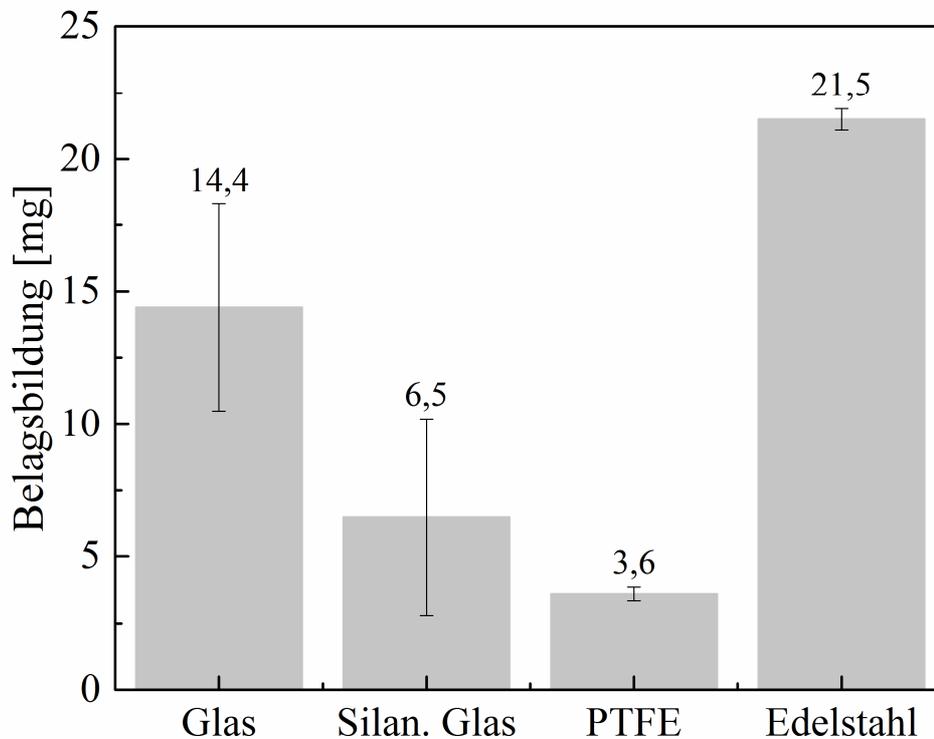


Abbildung 41: *Vergleich der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen Glas, silanisieretes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat*

Beim gewalzten Edelstahl wird die größte Belagsbildung beobachtet. Nach gewalztem Edelstahl zeigt Glas als hydrophile Prüfoberfläche mit einem großen polaren Anteil den zweitmeisten Belag. Silanisieretes Glas und PTFE zeigen im Vergleich deutlich weniger Belag. Bei der Emulsionspolymerisation von n-BA wird auf den hydrophoben Prüfoberflächen eine geringere Belagsbildung festgestellt als bei den hydrophilen Prüfoberflächen. Gewalzter Edelstahl gehört ebenfalls zu den hydrophoben Prüfoberflächen und sollte daher eine kleine Belagsmenge aufweisen. Die größte Belagsbildung auf dem Edelstahl wird auf die Rauheit der Edelstahloberfläche und daraus folgende mechanische Adhäsion zurückgeführt.

Ein direkter Vergleich der Belagsbildung bei den Emulsionscopolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA ist in Abb. 42 dargestellt.

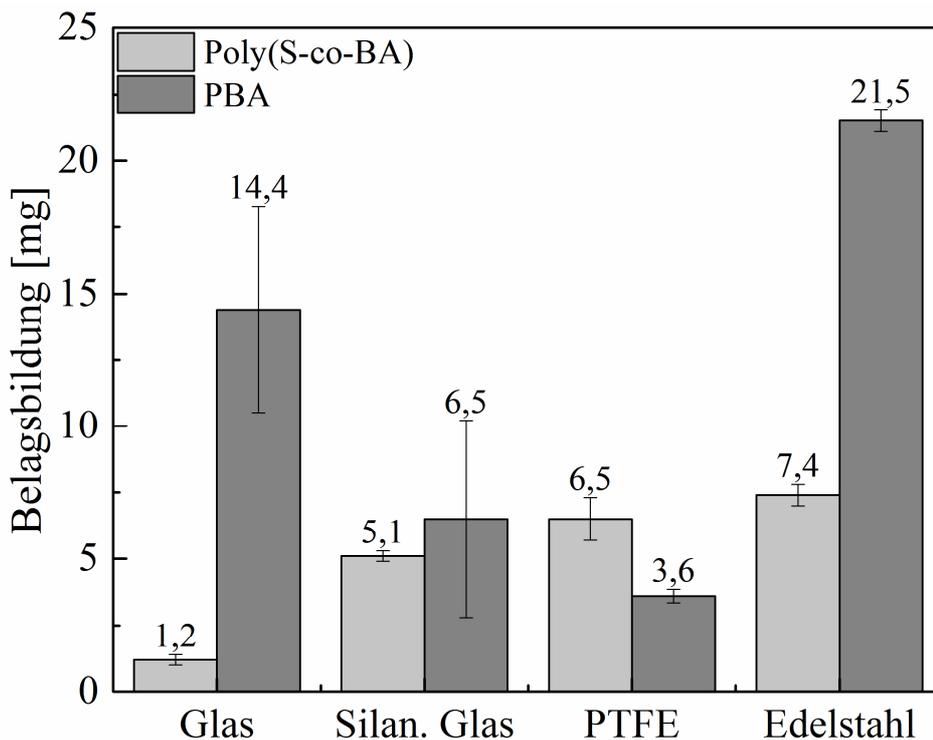


Abbildung 42: *Vergleich der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA.*

Bei der Emulsionspolymerisation von n-BA wird auf den Prüfoberflächen deutlich mehr Belag gebildet als bei Poly(S-co-BA). Das wird durch den direkten Vergleich der gebildeten Belagsmenge am gewalzten Edelstahl, der bei beiden Rezepturen die meiste Belagsmenge hat, deutlich. Die größere Belagsmenge bei PBA ist auf die größere Monomerkonzentration zurückzuführen (32,6 % Massenanteil bei PBA: 11 % Massenanteil bei Styrol/n-Butylacrylat).

Auffallend ist die unterschiedliche Tendenz der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen. Während bei der Emulsionspolymerisation von PBA die größte Belagsmenge auf der Glasoberfläche gebildet wird, zeigt sie die kleinste Belagsbildung bei Poly(S-co-BA). Dagegen wird auf PTFE bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat die meiste Belagsmenge beobachtet und bei der Emulsionspolymerisation von n-BA die kleinste verglichen mit den anderen Prüfoberflächen. Die Wechselwirkung oder Adhäsion, die zwischen der Emulsion und den Prüfoberflächen vorliegt, führt bei Zusatz von 20 % Molanteil Styrol bei allen Prüfoberflächen zu einer umgekehrten Tendenz der Belagsbildung. Eine Ausnahme ist beim gewalzten Edelstahl zu beobachten, der im Vergleich zu den anderen Prüfoberflächen eine dreifach größere Rauheit besitzt. Die gegensätzliche Tendenz der Belagsbildung kann verschiedene Ursachen haben. Aus Sicht von Oberflächenaspekten sind die Emulsion und die Prüfober-

flächen beide Adhäsionspartner, die miteinander in Wechselwirkung stehen und so Belagsbildung verursachen. Im Folgenden werden die Oberflächenaspekte und ihr Einfluss auf die Belagsbildung näher untersucht.

7.4 Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen

Die gemessenen Werte der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen wurden gegen die Belagsbildung aufgetragen (Abb. 43).

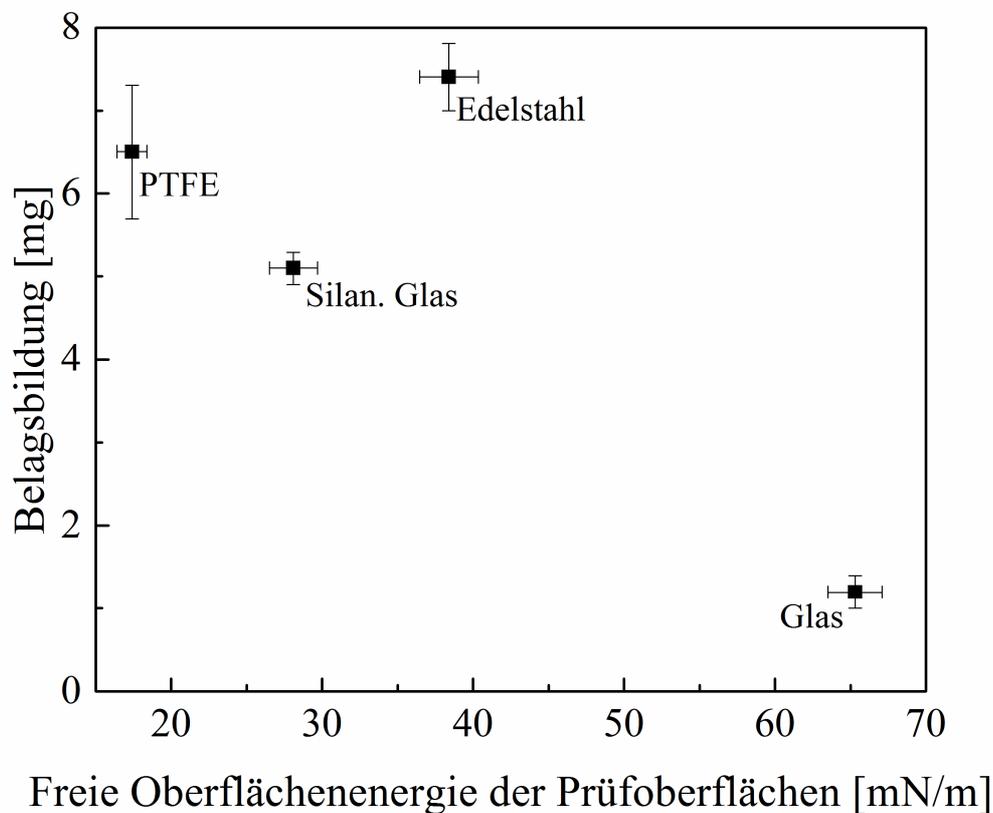


Abbildung 43: *Belagsbildung an den Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl in Abhängigkeit von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat*

Wie in Tab. 5 gezeigt, ist die Glasoberfläche eine hydrophile Prüfoberfläche und besitzt den größten polaren Anteil der Prüfoberflächen. Auf der Glasoberfläche bildet sich bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat am wenigsten Belag. Wenn eine geringe Belagsbildung auf die kleinere freie Oberflächenenergie der Glasoberfläche zurückgeführt

wird, ist bei den restlichen Prüfoberflächen aufgrund ihrer Hydrophobizität mehr Belag zu erwarten. Die erwartete Tendenz wird bei den glatten Prüfoberflächen beobachtet. Beim gewalzten Edelstahl wird eine größere Belagsbildung als erwartet beobachtet, die auf die große Rauheit der Oberfläche und dadurch bevorzugte mechanische Adhäsion zurückzuführen ist.

PBA

In Abb. 44 wird die Belagsbildung bei der Emulsionspolymerisation von n-BA in Abhängigkeit von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen dargestellt. Die größte Belagsbildung wird wie beim System Poly(S-co-BA) am gewalzten Edelstahl beobachtet, die mit Rauheit der Oberfläche und mechanischer Adhäsion begründet wird. Bei den anderen Prüfoberflächen ist eine direkte Abhängigkeit der Belagsbildung mit der freien Oberflächenenergie erkennbar. Glas als hydrophilste Prüfoberfläche bildet am meisten Belag. PTFE und silanisiertes Glas haben bei dieser Rezeptur die kleinste Belagsbildung.

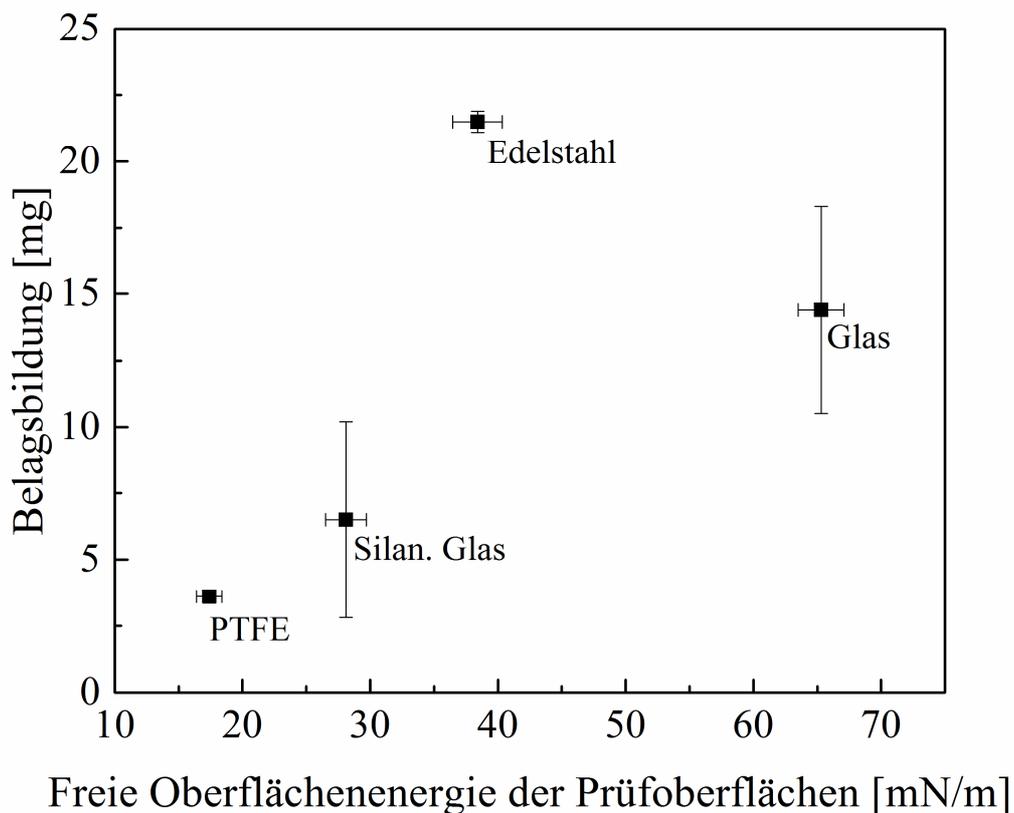


Abbildung 44: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen bei der Emulsionspolymerisation von n-BA*

Im Vergleich zu Poly(S-co-BA) wird bei den ähnlich rauen Prüfoberflächen eine umgekehrte Tendenz der Belagsbildung bezüglich der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen beobachtet. Bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat haben die Prüfoberflächen mit der kleineren freien Oberflächenenergie und bei PBA die Prüfoberflächen mit der größeren freien Oberflächenenergie die größere Tendenz zur Belagsbildung. Diese umgekehrte Tendenz der Belagsbildung durch beide Modellsysteme wird im Weiteren näher untersucht. Es soll vor allem festgestellt werden, welche weiteren Oberflächenaspekten der Dispersion oder der Prüfoberflächen für die Belagsbildung verantwortlich sind.

7.5 Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächeneigenschaften des Polymerbelags

In den vorherigen Kapiteln wurde eine direkte Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen nachgewiesen. Dabei wurde eine gegensätzliche Tendenz der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen durch beide Modellsysteme festgestellt. Um dies näher zu untersuchen, werden nun weitere Oberflächeneigenschaften bestimmt, die für die Belagsbildung verantwortlich sein könnten.

Bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat wurde eine größere Belagsbildung auf Prüfoberflächen mit einer niedrigeren freien Oberflächenenergie und durch die Emulsionspolymerisation von n-BA eine größere Belagsbildung auf den Prüfoberflächen mit höheren freien Oberflächenenergie beobachtet. Im Folgenden wird überprüft, ob gemeinsame Oberflächeneigenschaften zwischen dem Belag und der Prüfoberfläche bestehen. Dazu wurden die freien Oberflächenenergien des Belags beider Modellsysteme und ihre polaren und dispersen Anteile bestimmt und mit den Oberflächeneigenschaften der Prüfoberflächen verglichen.

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie vom Belag erfolgt mittels der Methode des liegenden Tropfens auf die mit Polymerbelag beschichteten Prüfoberflächen. Der während der Emulsionspolymerisation gebildete Polymerbelag auf der Prüfoberfläche wurde nach der Reaktion zwei Tage an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 dargestellt.

Tabelle 11: *Oberflächenspannung, polarer, disperser Anteil und Polarität der bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA gebildeten Beläge*

Belag	Freie Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität
Poly(S-co-BA)	22,3 ± 1,44	1,4 ± 0,63	20,9 ± 0,81	0,06
Polybutylacrylat	35,6 ± 3,55	23,1 ± 3,02	12,5 ± 0,53	0,65

Der bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat gebildete Belag hat eine kleine freie Oberflächenenergie von 22,3 mN/m mit einem vernachlässigbar kleinen polaren Anteil. Das sind die gleichen Eigenschaften, die die hydrophoben Prüfoberflächen besitzen, an denen die größte Belagsbildung durch Poly(S-co-BA) beobachtet wird. Die ähnliche Polarität erklärt die größere Kompatibilität und folglich auch die größere Belagsbildung auf den Prüfoberflächen, die einen kleinen polaren Anteil haben.

Der gebildete Belag während der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat hat eine freie Oberflächenenergie von 35,6 mN/m und besitzt einen deutlich größeren polaren als dispersen Anteil. Die Polarität des Belags ist ähnlich der Polarität der Glasoberfläche, an der die Belagsbildung bevorzugt beobachtet wird (Abb. 45).

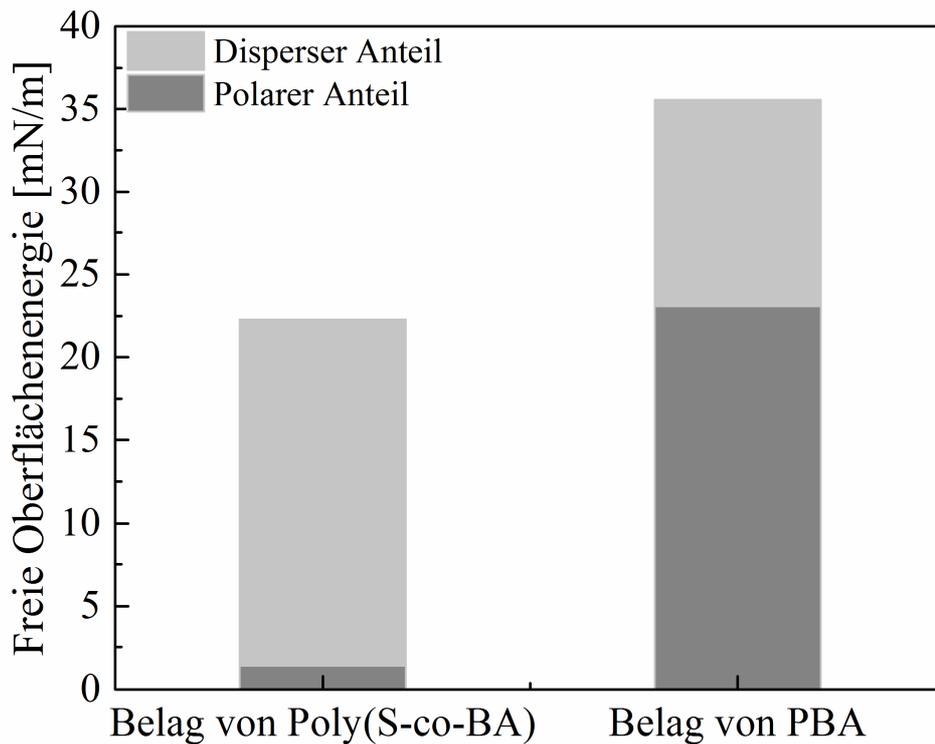


Abbildung 45: *Vergleich der freien Oberflächenenergie, polaren und dispersen Anteile der gebildeten Beläge bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA*

Gemeinsame Oberflächeneigenschaften des Belags und der Prüfoberflächen sind verantwortlich für die Menge des gebildeten Belags. Die Beläge beider Modellsysteme zeigen unterschiedliche Oberflächeneigenschaften und eine entgegengesetzte Polarität. Das erklärt die entgegengesetzte Tendenz der Belagsbildung beider Modellsysteme. Es besteht eine ähnliche Polarität zwischen dem Belag und den Prüfoberflächen, auf denen die größte Belagsmenge gebildet wird.

Abhängigkeit der Belagsbildung vom polaren Anteil der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen

Es wurde bereits nachgewiesen, dass die Polarität des gebildeten Belags einen großen Einfluss auf die gebildete Belagsmenge hat. Im Folgenden werden die polaren Anteile der Prüfoberflächen in Abhängigkeit der Belagsbildung genauer untersucht (Abb. 46 und 47). Abhängig von dem Stoffsystem und damit der Polarität des daraus entstehenden Polymerbelags verursacht die Polarität der Prüfoberfläche eine größere bzw. kleinere Belagsmenge.

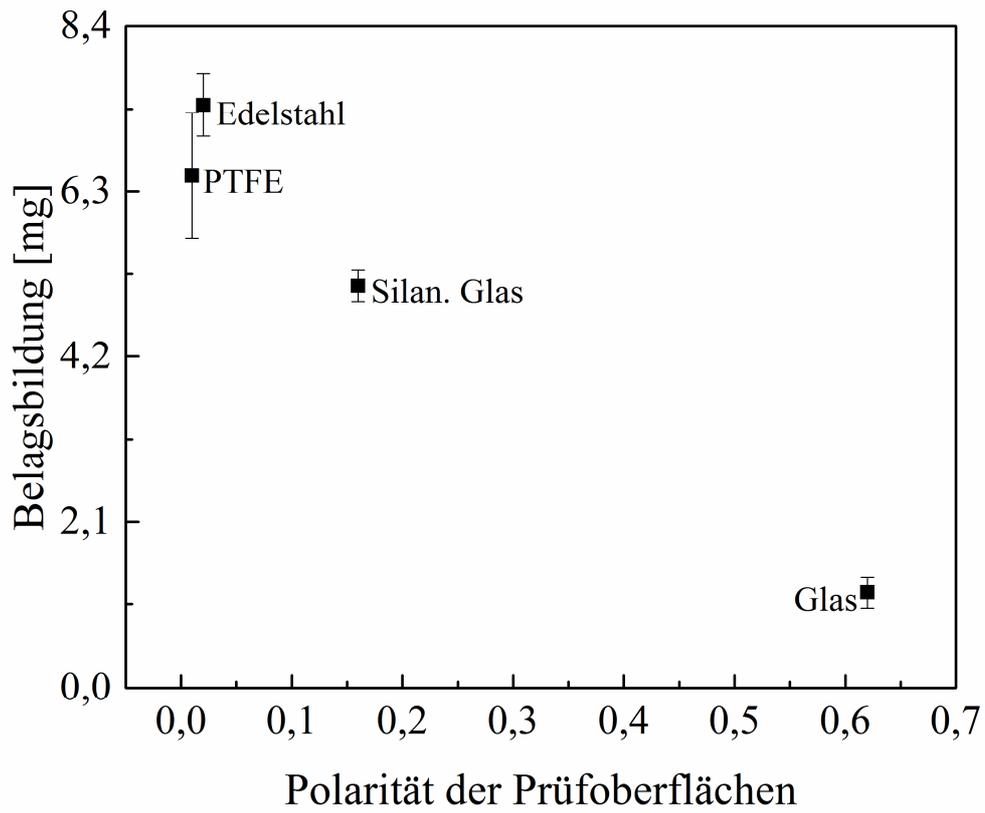


Abbildung 46: *Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität der Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat*

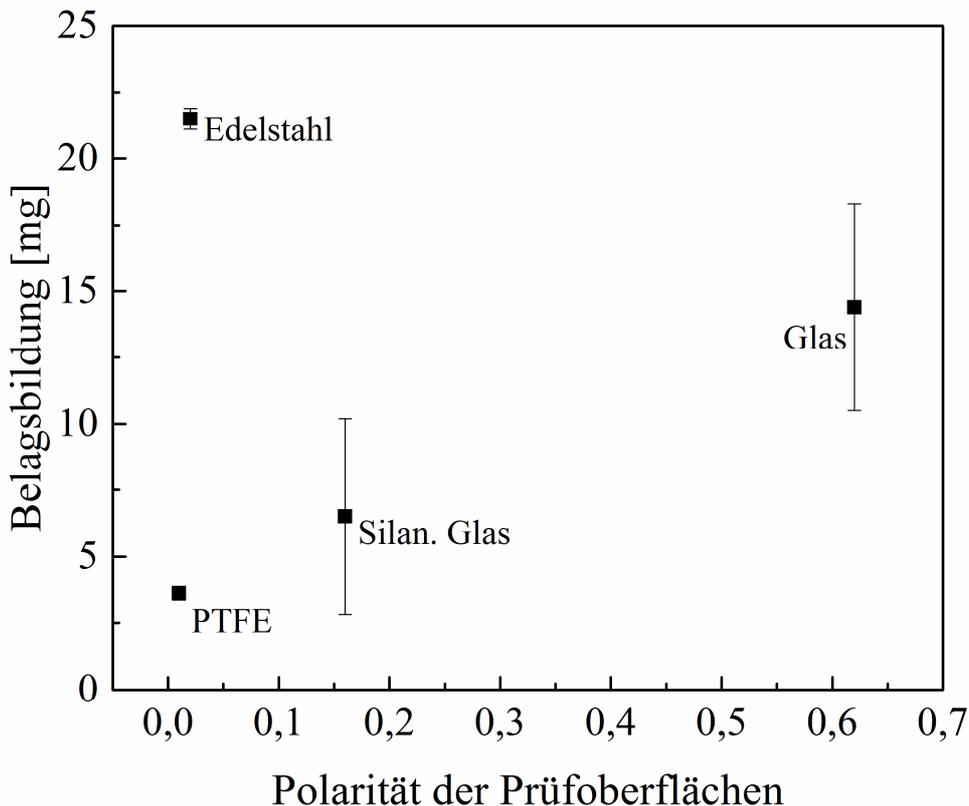


Abbildung 47: *Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität der Prüfoberflächen bei der Emulsionspolymerisation von n-BA*

Die Abhängigkeit der Belagsbildung vom polaren Anteil entspricht der Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen. Es wird eine direkte Abhängigkeit der Belagsbildung vom polaren Anteil der Prüfoberflächen festgestellt. Bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat führt der große polare Anteil zu einer kleinen Belagsmenge und bei der Emulsionspolymerisation von n-BA wird eine größere Belagsbildung mit steigendem polaren Anteil beobachtet. Somit besteht ebenfalls ein entgegengesetztes Foulingverhalten auf den Prüfoberflächen bei beiden Modellsystemen bezüglich des polaren Anteiles der Prüfoberflächen.

7.6 Untersuchung der Belagsbildung auf den mit Belag bedeckten Prüfoberflächen

Während der Reaktion steht die erste Belagsschicht mit der Reaktionsmischung in direktem Kontakt. Eine Wechselwirkung zwischen Belag und Reaktionslösung wird daher näher untersucht. Es werden die Prüfoberflächen, die schon auf Foulingverhalten untersucht wurden, ungereinigt nach der Trocknung an der Luft noch einmal in den Reaktor eingesetzt und die erneute Belagsbildung untersucht.

Bei der Überprüfung der Belagsbildung auf den mit Belag bedeckten Prüfoberflächen spielen die ursprünglichen Oberflächeneigenschaften der Prüfoberflächen keine große Rolle, sondern die Oberflächeneigenschaften des Belags. Eine größere Wechselwirkung mit der Reaktionsmischung wird bei den Prüfoberflächen, die zum großen Teil vom Belag bedeckt sind wie gewalzter Edelstahl, am meisten erwartet. Durch eine komplette Bedeckung der Prüfoberfläche mit Belag wirkt die Wechselwirkung auf einer größeren Oberfläche.

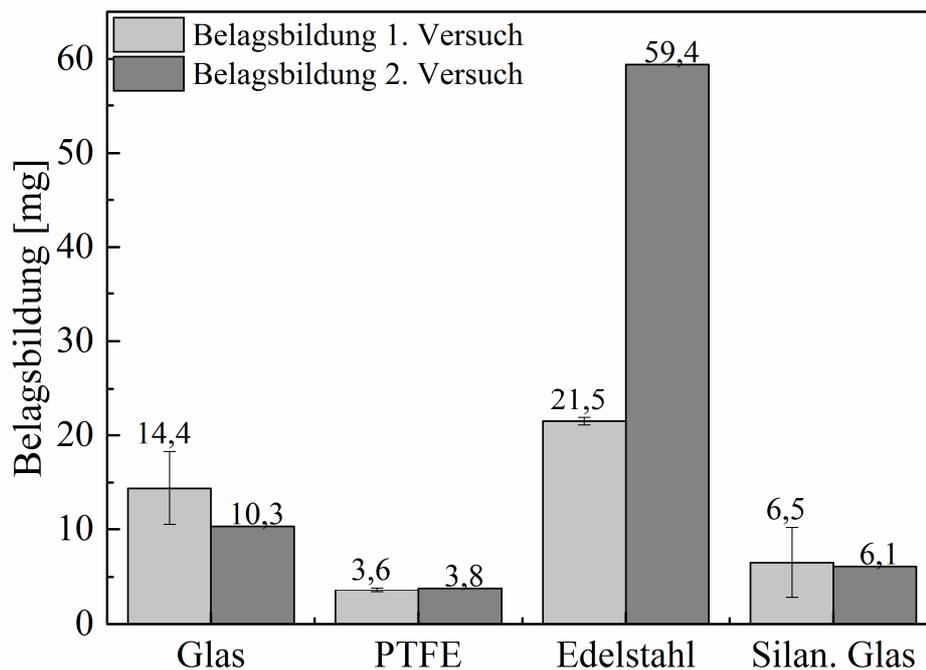


Abbildung 48: *Belagsbildung an Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl durch die Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat und Überprüfung der zweifachen Belagsbildung an denselben Prüfoberflächen ohne Beseitigung des Belags nach der ersten Reaktion*

Wie aus Abb. 48 zu entnehmen ist, bildet gewalzter Edelstahl durch die Emulsionspolymerisation von n-BA beim zweiten Versuch die größte Belagsmenge im Vergleich zu den weiteren Prüfoberflächen. Es wird mehr als die doppelte Menge an Belag gebildet. PTFE und silanisiertes Glas bilden fast so viel Belag wie beim ersten Versuch. Die Glasoberfläche bildet etwas weniger Belag als beim ersten Versuch. Die große Belagsbildung auf dem gewalzten Edelstahl ist darauf zurückzuführen, dass der Belag auf dem gewalzten Edelstahl durch die Strömung in der gerührten Emulsion und die Reaktionswärme des zweiten Versuchs nicht beseitigt, sondern durch die Wechselwirkung zwischen Belag und Emulsion während der zweiten Reaktion verstärkt wird. Es wird behauptet, dass es beim gewalzten Edelstahl eine

größere Adhäsion zwischen Belag und Prüfoberfläche im Vergleich zu den weiteren Prüfoberflächen besteht, die durch die mechanische Adhäsion verursacht wird. Der Belag auf PTFE wird durch die zweite Reaktion wahrscheinlich zum großen Teil aus der Oberfläche entfernt und neu gebildet. Auch beim Glas und sil. Glas wird das gleiche Verhalten vermutet. Das erklärt die kleinere Belagsmenge auf den glatten Oberflächen durch die zweite Reaktion im Vergleich zum gewalzten Stahl.

Wie bei der zweifachen Bestimmung der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen durch PBA, wird auch durch die zweite Emulsionspolymerisation von Poly(S-co-BA) die größte Belagsmenge unter den Prüfoberflächen bei gewalztem Edelstahl beobachtet, die auf die große mechanische Adhäsion zwischen der zerklüfteten Edelstahloberfläche und dem Polymerbelag zurückgeführt wird. Wie bei der Emulsionspolymerisation von PBA entspricht der Unterschied der Belagsmenge auf den mit Belag bedeckten Prüfoberflächen untereinander derselben Tendenz bezüglich der Belagsmenge wie bei den sauberen Prüfoberflächen (Abb. 49).

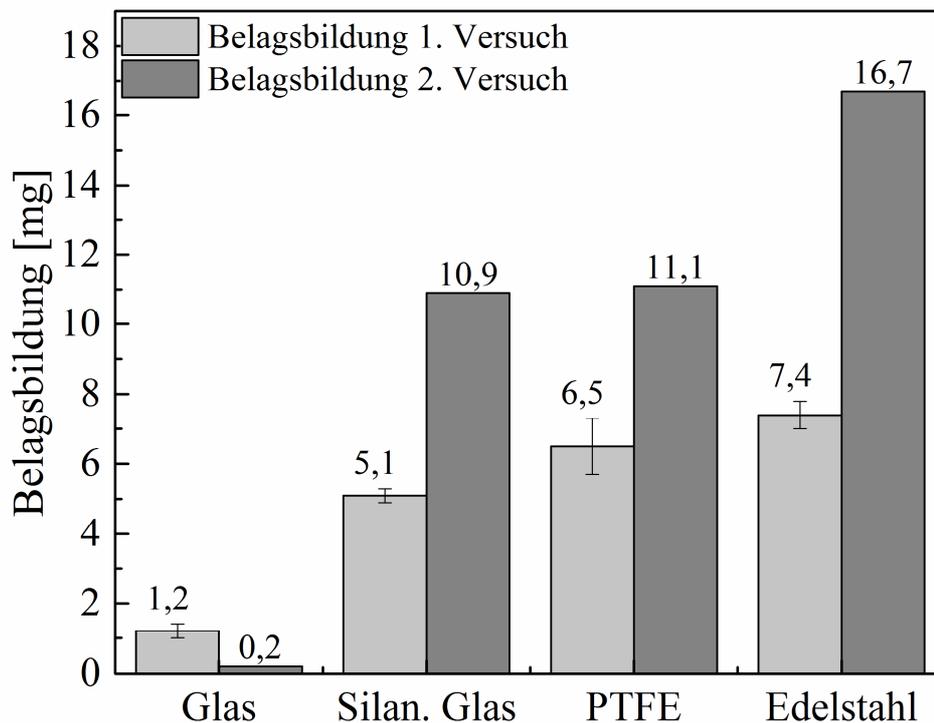


Abbildung 49: *Belagsbildung an den sauberen Prüfoberflächen Glas, silanisieretes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat und Untersuchung der zweifachen Belagsbildung an denselben Prüfoberflächen ohne sie nach der ersten Reaktion zu reinigen und vom Belag zu befreien.*

Eine Wechselwirkung zwischen dem Belag und der Reaktionsmischung bei beiden Modellsystemen fördert die Belagsbildung. Das kann bei gewalztem Edelstahl festgestellt werden, bei dem der Belag die ganze Oberfläche bedeckt und während der zweiten Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit von der Oberfläche nicht gelöst wird. Die größte Belagsbildung auf Edelstahl bei der zweiten Reaktion im Vergleich zu den weiteren Prüfoberflächen wird auf die große mechanische Adhäsion zwischen Belag und Oberfläche zurückgeführt. Bei den weiteren Prüfoberflächen wird die gleiche Tendenz bezüglich der Belagsmenge wie bei der ersten Reaktion beobachtet. Das kommt durch den direkten Kontakt der Prüfoberfläche mit der Reaktionsmischung zustande wie es bei der Untersuchung der Belagsbildung auf den sauberen Prüfoberflächen der Fall ist. Auch wenn keine genaue Aussage über die Adhäsion vom Belag an den Prüfoberflächen gemacht wird, wird behauptet, dass die Haftfestigkeit vom Belag an der Prüfoberfläche einen direkten Einfluss auf die gebildete Belagsmenge an der jeweiligen Prüfoberfläche hat.

7.7 Bestimmung der Oberflächenspannung und Polarität der Latexdispersionen

Oberflächenspannung und Polarität des reinen Monomers:

In Tab. 12 werden die Oberflächenspannungen der Monomermischungen von Styrol/n-Butylacrylat (20 mol% S, 80 mol% n-BA) und n-Butylacrylat, die Anteile der Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel mit PTFE zusammengefasst. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgt durch die Methode der Wilhelmy-Platte (Kap. 4.3).

Tabelle 12: *Bestimmung der Oberflächenspannung, polare, disperse Anteile des Monomers bzw. der Monomermischung und der Kontaktwinkel mit PTFE*

Monomer	Oberflächenspannung [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Kontaktwinkel-PTFE [°]
Styrol/n-Butylacrylat (Molverhältnis 20:80)	27,15	0	27,15	24,6
n-Butylacrylat	26,36	0	26,36	20

Die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung werden wie bereits beschrieben mit der OWRK-Gleichung (Gl. 16) und durch die Methode des hängenden Tropfens be-

stimmt. PTFE wird als die hydrophobe Prüfoberfläche mit einem polaren Anteil von fast Null ($0,2 \text{ mN/m}$) in der Gleichung eingesetzt. Die Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Monomere hilft bei der Einschätzung der Kompatibilität der Prüfoberflächen mit den dispergierten Teilchen in Emulsionen. In der Regel zeigen Flüssigkeiten mit überwiegend polarem Anteil (große Polarität) eine größere Adhäsion mit hydrophilen Prüfoberflächen und Flüssigkeiten mit geringem polarem Anteil haben eine bessere Kompatibilität mit hydrophoben Prüfoberflächen.

Die Oberflächenspannung beider Monomere bzw. der Monomermischungen unterscheiden sich kaum voneinander und die Benetzbarkeit von PTFE mit beiden Monomeren ist sehr ähnlich. Beide Monomere haben einen polaren Anteil von 0. Dispergierte Teilchen dieser Monomere in der wässrigen Phase sollen gemäß der oben genannten Eigenschaften hydrophob sein und eine bessere Kompatibilität mit hydrophoben Prüfoberflächen aufweisen. Daher wurde bei beiden Modellsystemen eine größere Belagsbildung bei den hydrophoben Prüfoberflächen erwartet.

In vorherigen Kapiteln wurde jedoch beobachtet, dass die Belagsbildung bei beiden Modellsystemen bezüglich der thermodynamischen Eigenschaften der Prüfoberflächen (wie freie Oberflächenenergie und Polarität) einer umgekehrten Tendenz folgt. Es wurde weiterhin nachgewiesen, dass der gebildete Belag durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat einen kleinen polaren Anteil (Polarität: 0,06) und durch die Emulsionspolymerisation von n-BA einen 10-fach größeren polaren Anteil hat. Eine erste Belagsschicht auf den Prüfoberflächen verhindert einen direkten Kontakt der dispergierten Teilchen mit den Prüfoberflächen. Daher kann die Wechselwirkung der dispergierten Teilchen mit der ersten Belagsschicht für das gegensätzliche Foulingverhalten durch beide Modellsysteme verantwortlich sein.

Oberflächenspannung der Latexdispersionen

Da beide Monomere sehr hydrophob sind, sollte eine steigende Monomerkonzentration in der Dispersion eine kleinere Oberflächenspannung der Dispersion, eine bessere Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Dispersion und eine größere Belagsmenge zur Folge haben. Die Oberflächenspannung und Polarität der Dispersion könnte neben der freien Oberflächenenergie und der Rauheit der Prüfoberflächen ein wichtiger Faktor für die Belagsbildung an den Prüfoberflächen sein. Da Emulsionen Tenside enthalten, sind statische Methoden wie die Wilhelmy-Platte für die Bestimmung der Oberflächenspannung nicht geeignet. Die Bestimmung der Oberflächenspannungen der Dispersionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit er-

folgt mittels der Blasendruck-Methode und der Methode des hängenden Tropfens, wobei idealerweise beide Methoden den gleichen Wert liefern sollten.

In Abb. 50 wird die dynamische Oberflächenspannung der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA dargestellt. Der erste Punkt der zugehörigen Kurve der Oberflächenspannung von Copolymer-Dispersion liegt bei ca. 67 mN/m, sinkt während der Messung mit wachsendem Oberflächenalter und endet bei einem Oberflächenalter von 100000 ms bei 53,5 mN/m (Gleichgewichtswert). Bei der Latexdispersion von n-BA beginnt die Kurve bei 51,8 mN/m und endet bei einem Oberflächenalter von 100000 ms bei 42 mN/m.

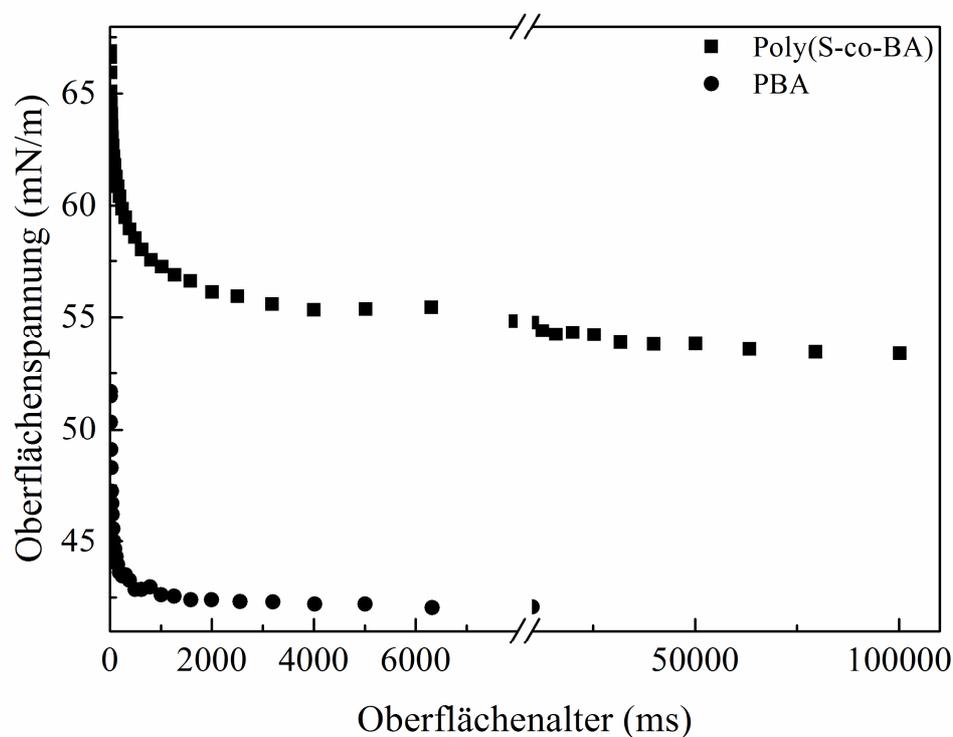


Abbildung 50: *Vergleich der dynamischen Oberflächenspannung der Dispersionen von Poly(S-co-BA) (11 % Massenanteil des Monomers) und PBA (32,6 % Massenanteil des Monomers)*

In Abb. 51 sind die Oberflächenspannungen von Copolymer-Dispersion und PBA-Latex dargestellt, welche durch die hängender Tropfen- und Blasendruck-Methoden ermittelt wurden. Die berechneten Werte durch beide Methoden sind sehr ähnlich. Bei Poly(S-co-BA) liegen sie gemittelt bei ca. 53,7 mN/m. Bei PBA wird durch beide Methoden eine Oberflächenspannung von 42 mN/m gemessen. Die Ursache der kleineren Oberflächenspannung von PBA ist die größere Monomerkonzentration.

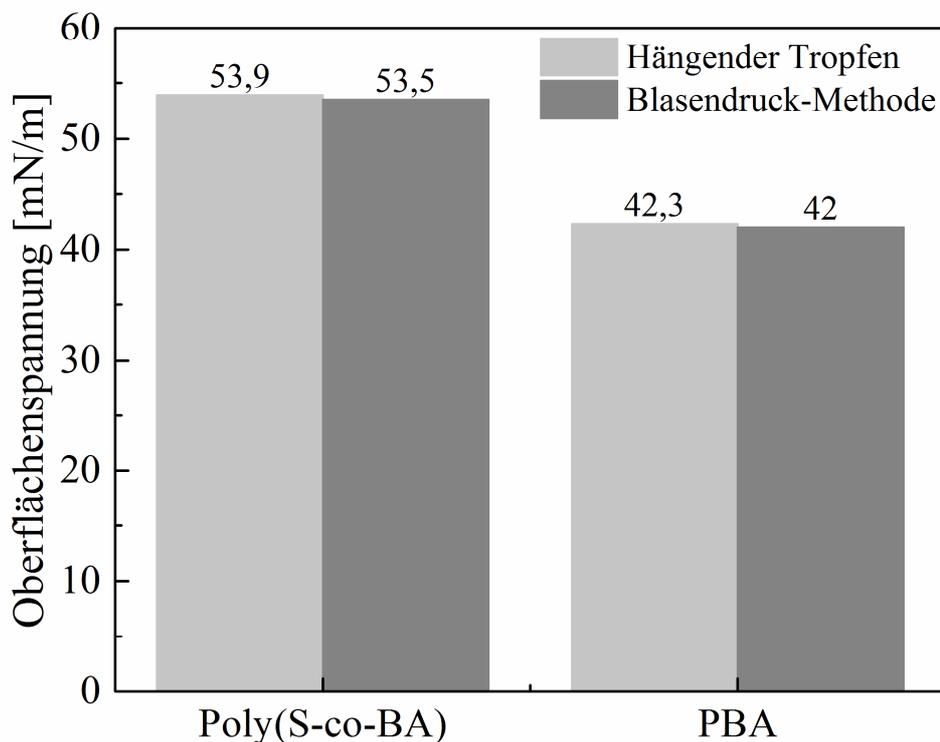


Abbildung 51: *Vergleich der Oberflächenspannungen der Latexdispersionen von Poly(S-co-BA) (11 % Massenanteil des Monomers) und PBA (32,6% Massenanteil des Monomers) durch zwei Methoden: hängender Tropfen und Blasendruck*

7.8 Abhängigkeit der Belagsbildung von der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit Latexdispersionen

Die Benetzbarkeiten der Prüfoberflächen mit den Latexdispersionen wird durch die optische Methode (Kontaktwinkelmessung) und durch die Kraft-Methode bestimmt. Im Folgenden werden die ermittelten Werte der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion dargestellt.

Bestimmung der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen durch die optische und die Kraft-Methode

Bei der Kontaktwinkelmessung werden die Tropfen mit einer Spritze manuell auf die Prüfoberfläche dosiert. Durch die manuelle Dosierung kann eine abweichende Tropfengröße nicht ausgeschlossen werden. Unterschiedliche Größen der dosierten Tropfen können unterschiedliche Einwirkungen der Schwerkraft bei der Messung verursachen, die zu einem Messfehler führen können, der in Angaben der folgenden Tabelle allerdings bereits eingeschlossen ist. In

Tab. 13 sind die Kontaktwinkel der Prüfoberflächen mit den Dispersionen beider Modellsysteme dargestellt.

Tabelle 13: *Benetzbarkeit der Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl mit dem Copolymer-Latex und PBA-Latex durch die Methode des liegenden Tropfens und die Kraftmethode*

Kontaktwinkel mit Dispersionen [°]				
Stoffsystem	Glas	Silanisiertes Glas	PTFE	Gewalzter Edelstahl
Poly(S-co-BA)	26,22 ± 1,17	73,87 ± 1,09	90,21 ± 1,75	87,49 ± 1,58
PBA	23,52 ± 1,34	63,00 ± 2,01	78,02 ± 1,09	72,30 ± 3,28

Neben der Messung durch die Methode des liegenden Tropfens wird die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit Poly(S-co-BA) auch mit einem Tensiometer durch die Kraftmethode überprüft. In Tab. 14 sind die resultierenden Kontaktwinkel durch beide Methoden zusammengefasst.

Ein Vergleich des Benetzungsverhaltens der Prüfoberflächen durch beide Methoden zeigt, dass die mittels Tensiometer und der optischen Methode gemessene Benetzbarkeit mit der Latexdispersion dieselbe Tendenz aufweist. Der Unterschied der Absolutwerte liegt vor allem an den Kriterien, die für die Methoden wichtig sind. Während beim liegenden Tropfen die Kontur des Tropfens für die Kontaktwinkelmessung ausschlaggebend ist, sind bei der Wilhelmy-Kraft-Methode die auf die hängende Prüfoberfläche wirkenden Kräfte wichtig. Die wirkenden Kräfte bei dieser Methode sind vergleichbar mit der auf die Wilhelmy-Platte wirkenden Kräfte für die Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (Kap. 4.3).

Tabelle 14: *Ermittelte Benetzbarkeit der Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl mit der Dispersion des Copolymers durch die Methode des liegenden Tropfens und die Kraftmethode*

Kontaktwinkel mit Dispersion von Styrol/n-Butylacrylat [°]				
Methode	Glas	Silanisiertes Glas	PTFE	Gewalzter Edelstahl
Kraftmethode	22,75 ± 3,4	68,47 ± 1,98	79,23 ± 1,59	74,59 ± 0,08
Optische Methode	26,22 ± 1,17	73,87 ± 1,09	90,21 ± 1,75	87,49 ± 1,58

Bei der Dispersion des Copolymers wird die größte Benetzbarkeit bei der Glasoberfläche beobachtet. Bei den hydrophoben Prüfoberflächen ist der Kontaktwinkel größer als bei Glas.

Unter den hydrophoben Prüfoberflächen hat PTFE den größten Kontaktwinkel. Gewalzter Edelstahl hat ein ähnliches Benetzungsverhalten wie PTFE, welches auf ähnliche freie Oberflächenenergie und Polarität beider Prüfoberflächen zurückzuführen ist.

Die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit PBA-Latex entspricht der gleichen Tendenz wie die Benetzbarkeit mit Copolymer-Latex. Genauso wie bei Poly(S-co-BA) wird die größte Benetzbarkeit bei der Glasoberfläche als hydrophile Prüfoberfläche und die kleinste bei PTFE als eine hydrophobe Prüfoberfläche beobachtet. Der Kontaktwinkel ist bei allen Prüfoberflächen etwas niedriger als bei Poly(S-co-BA), welches durch die niedrigere Oberflächenspannung von PBA-Latex (um ca. 10 mN/m kleiner als Copolymer-Latex) zurückzuführen ist und gleichzeitig eine größere Belagsbildung im Vergleich zu Poly(S-co-BA) erklären kann.

Der große Unterschied des Kontaktwinkels der Copolymer-Dispersion (90,2 °) von dem Kontaktwinkel Co-Monomer-Mischung (24,6 °) auf dem PTFE (Tab. 14) zeigt, dass das Benetzungsverhalten von Prüfoberflächen mit der Latexdispersion im Gegensatz zu dem mit dem reinen Monomer steht. Das Benetzungsverhalten der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion macht deutlich, dass die thermodynamischen Eigenschaften der Latexdispersion durch die wässrige Phase geprägt sind. Die dominierende Rolle der Eigenschaften der wässrigen Phase der Dispersion ist übereinstimmend zu seiner größeren Menge als kontinuierliche Phase im Vergleich zu den dispergierten Monomerteilchen.

Das gute Benetzungsverhalten der Glasoberfläche mit der Dispersion ist auf die günstige Wechselwirkung von Glas und Dispersion wegen der ähnlichen Polarität des Glases mit der Dispersion, die zum großen Teil aus Wasser besteht, zurückgeführt. Die Benetzbarkeit von Glas, silanisiertem Glas und PTFE mit der PBA-Dispersion stimmt mit dem Trend der Belagsbildung von PBA überein, steht dabei aber im Gegensatz zur Poly(S-co-BA)-Dispersion. Die ähnlichen Oberflächenspannungen von reinen Monomeren bei beiden Modellsystemen verursacht die gleiche Tendenz der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit den Dispersionen. Demzufolge kann die Ursache des entgegengesetzten Trends der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen bei beiden Modellsystemen durch das Benetzungsverhalten der Prüfoberflächen mit den Dispersionen nicht erklärt werden. Es wurde keine direkte Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften der Dispersionen von der Belagsbildung festgestellt.

7.9 Belagsbildung an den Metalloberflächen

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Belagsbildung von den Oberflächenaspekten in einer separaten Versuchsreihe bei drei Metalloberflächen untersucht. Bei den Metalloberflächen handelt es sich um Aluminium, gewalzter und blank geglühter Edelstahl, wobei der gewalzte Edelstahl bereits mit den weiteren Prüfoberflächen auf Belagsbildung untersucht wurde. Es wurde festgestellt, dass die Rauheit von Edelstahl eine dominierende Rolle bei der Belagsbildung spielt. Die ausgewählten Metalloberflächen haben eine vergleichbare Rauheit zueinander, die mindestens dreifach größer ist als bei Glasoberflächen und PTFE. Die ähnliche Rauheit der Metalloberflächen ermöglicht die Überprüfung der Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie und der Polarität der Metalloberflächen als mögliche Einflussfaktoren.

Auch die Metalloberflächen wurden vor dem Versuch gereinigt und nach dem Trocknen mithilfe eines Halteringes im Reaktor befestigt. Nach der Reaktion und nach dem Trocknen bei Raumtemperatur wird die Belagsbildung gravimetrisch bestimmt. In Tab. 15 werden die freie Oberflächenenergie und die mechanischen Oberflächeneigenschaften der Metalloberflächen zusammengefasst. Beim gewalzten Edelstahl ist der polare Anteil sehr klein (0,7 mN/m). Bei blank geglühtem Edelstahl liegt er bei 8 mN/m. Da es der gleiche Edelstahl ist, wird dieser Unterschied auf die unterschiedliche Rauheit der beiden Stahloberflächen zurückgeführt. Der große polare Anteil von Aluminium zeigt, dass es bereits an der Luft oxidiert wurde und als Aluminiumoxid vorliegt. Die gewöhnliche freie Oberflächenenergie von Aluminium liegt bei 35 mN/m [152]. Wenn die Rauheit der Metalloberflächen keinen Einfluss auf die Belagsbildung hat, wird gemäß der nachgewiesenen Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität der Oberfläche, bei gewalztem Edelstahl und Aluminium aufgrund der gegensätzlichen Polarität ein entgegengesetztes Foulingverhalten erwartet.

Tabelle 15: *Übersicht der Oberflächeneigenschaften der Metalloberflächen*

Metalloberflächen	Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Oberflächenhysterese (Fortschrets-, Rückzugswinkel)	Rauheit (Tastschnittverfahren)
Gewalzter Stahl	38,4 ± 1,94	0,7 ± 0,55	37,7 ± 1,3	65	0,22
Blanker Stahl	47,6 ± 1,04	8,4 ± 0,41	39,2 ± 0,63	45	0,08
Aluminium	49,2 ± 2,32	20,1 ± 1,49	29,1 ± 0,83	70	0,29

Poly(S-co-BA)

In Tab. 16 ist die gravimetrische Belagsbildung durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat an Metalloberflächen dargestellt. Dabei wird die größte Belagsbildung unter den vier Metalloberflächen bei blank geglühtem Edelstahl beobachtet. Die Belagsbildung darauf ist nicht gleichmäßig verteilt. Es tauchen gesammelte Belagsmengen auf einzelne Punkte konzentriert auf, die vermutlich durch eine Keimbildung zustande kommen (Abb. 52).

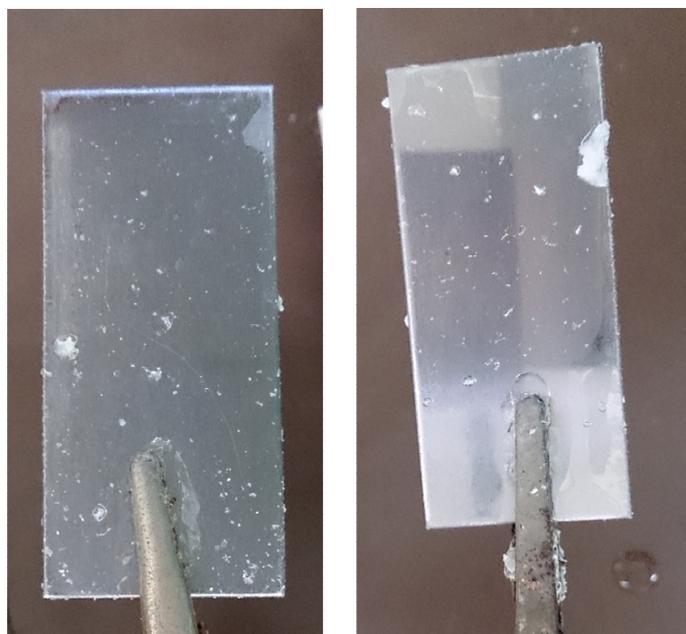


Abbildung 52: *Belagsbildung an blank geglühtem Edelstahl durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat*

Die zweitgrößte Belagsmenge wird bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei gewalztem Edelstahl beobachtet. Auf Aluminium bildet sich im Vergleich zu den Edelstahloberflächen weniger Belag.

Tabelle 16: *Belagsbildung an Metalloberflächen durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei 60 °C*

Prüfoberflächen	Belagsbildung [mg]
Edelstahl (gewalzt)	$7,4 \pm 0,4$
Edelstahl (blank gegläht)	$11,3 \pm 1,6$
Aluminium	$1,6 \pm 0,4$

In Abb. 53 wird die Abhängigkeit der Belagsbildung mit der freien Oberflächenenergie der Metalloberflächen schematisch dargestellt.

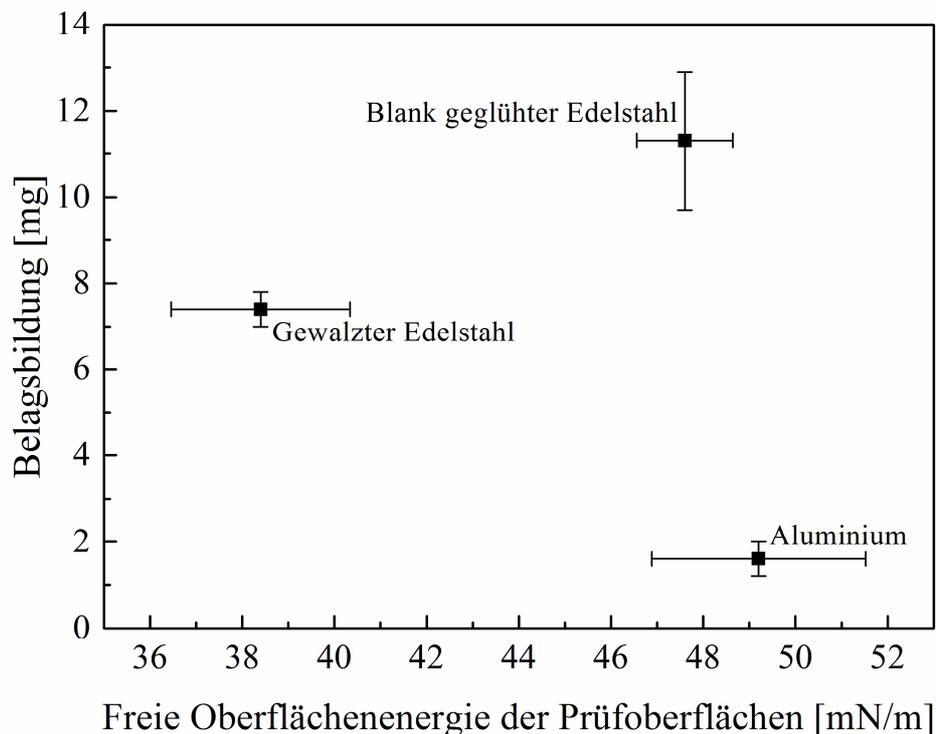


Abbildung 53: *Abhängigkeit der Belagsbildung durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat von der freien Oberflächenenergie der Metalloberflächen*

Die Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität der Metalloberflächen wird in Abb. 54 dargestellt. Dabei wird eine ähnliche Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität wie bei der Abhängigkeit von der freien Oberflächenenergie erwartet.

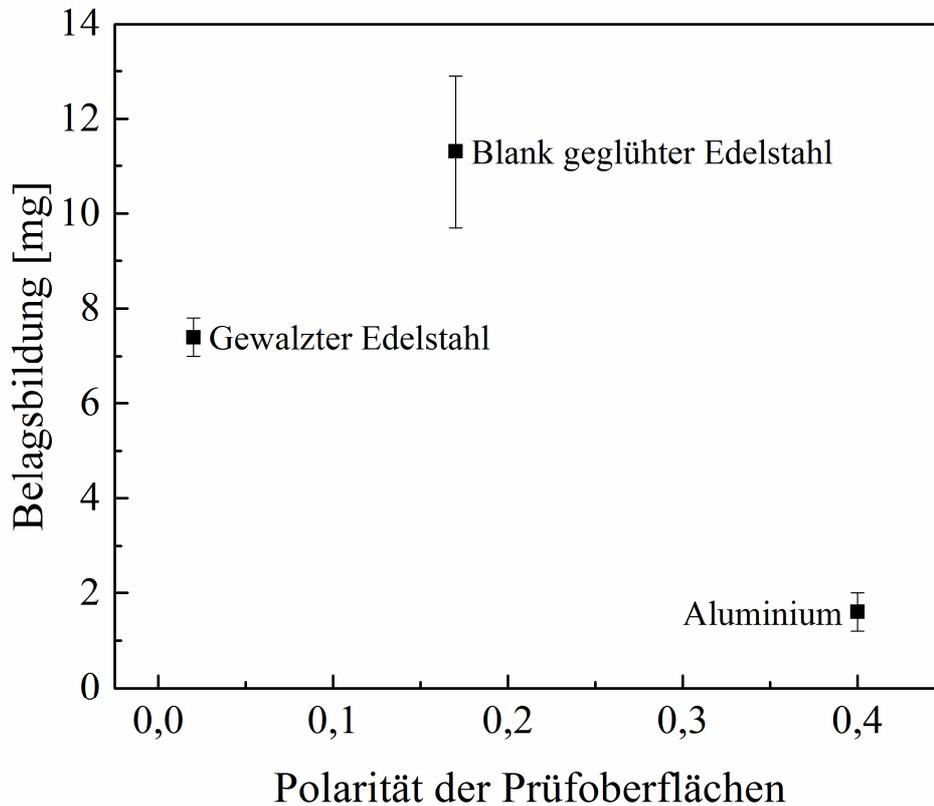


Abbildung 54: *Abhängigkeit der Belagsbildung bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat von der Polarität der Metalloberflächen*

Abgesehen von blank geglähtem Edelstahl, bei dem die große Belagsbildung auf die Keimbildung auf der Oberfläche zurückzuführen sein könnte, wird bei den weiteren zwei Metalloberflächen eine Abhängigkeit von der freien Oberflächenenergie und Polarität der Prüfoberflächen beobachtet. Gemäß den berechneten Oberflächeneigenschaften des Belags durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat, sollen die Metalloberflächen, die eine kleine Polarität haben, eine große Belagsbildung aufweisen. Diese Erwartung entspricht der Belagsbildung am gewalzten Edelstahl und Aluminium.

Wird die Rauheit der Metalloberflächen betrachtet, sollte die größte Belagsbildung bei Aluminium und gewalztem Edelstahl beobachtet werden und die kleinste bei blank geglähtem Edelstahl. Die Belagsbildung auf den Metalloberflächen zeigt jedoch, dass die Rauheit der

Metalloberflächen keine wichtige Rolle bei der Belagsbildung spielt und die freie Oberflächenenergie sowie Polarität der Metalloberflächen die dominierenden Faktoren dafür sind.

PBA

Ähnlich wie bei Poly(S-co-BA) wird die Belagsbildung auf den Metalloberflächen durch die Emulsionspolymerisation von PBA überprüft. Die bestimmte Belagsbildung auf den Metalloberflächen ist in Tab. 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: *Belagsbildung an den Metalloberflächen durch die Emulsionspolymerisation von n-BA*

Prüfoberflächen	Belagsbildung [mg]
Edelstahl (gewalzt)	21,5 ± 0,4
Edelstahl (blank gegläht)	34,2 ± 4,4
Aluminium	61,8 ± 0,1

Der durch die Emulsionspolymerisation von PBA gebildete Belag hat einen großen polaren Anteil und wird bevorzugt an den Prüfoberflächen gebildet, die einen größeren polaren Anteil haben (Kap. 7.3). Wird eine direkte Abhängigkeit der Polarität von der Belagsbildung angenommen, sollte am Aluminium die größte Belagsbildung beobachtet werden gefolgt von blank geglähtem Edelstahl und gewalztem Edelstahl. Die Belagsbildung an den Metalloberflächen durch die Emulsionspolymerisation von n-BA entspricht der erwarteten Tendenz.

In Abb. 55 ist die Abhängigkeit der Belagsbildung auf den Metalloberflächen von der freien Oberflächenenergie dargestellt.

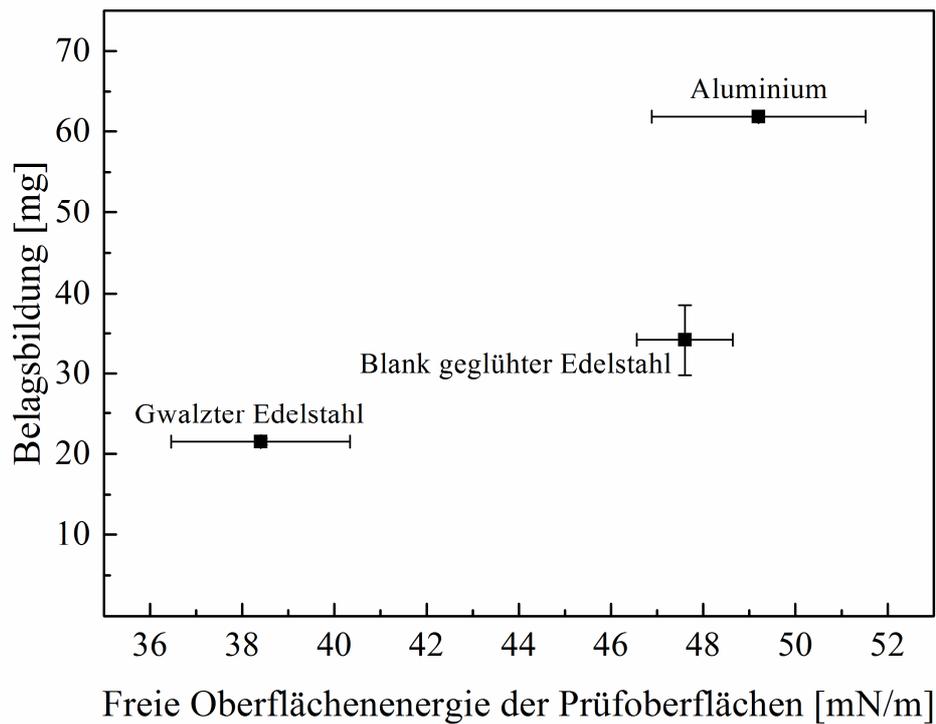


Abbildung 55: *Abhängigkeit der Belagsbildung durch die Emulsionspolymerisation von n-BA von der freien Oberflächenenergie der Metalloberflächen*

Während durch Poly(S-co-BA) die kleinste Belagsmenge auf Aluminium gebildet wird, wird durch PBA mit Abstand die größte Belagsbildung darauf beobachtet. Die weiteren Metalloberflächen, die einen kleineren polaren Anteil besitzen, zeigen ein relativ ähnliches Foulingverhalten zueinander. Gewalzter Edelstahl zeigt eine kleine Abweichung zu der erwarteten Tendenz.

Die Abhängigkeit der Belagsbildung von dem polaren Anteil der Metalloberflächen wird in Abb. 56 dargestellt.

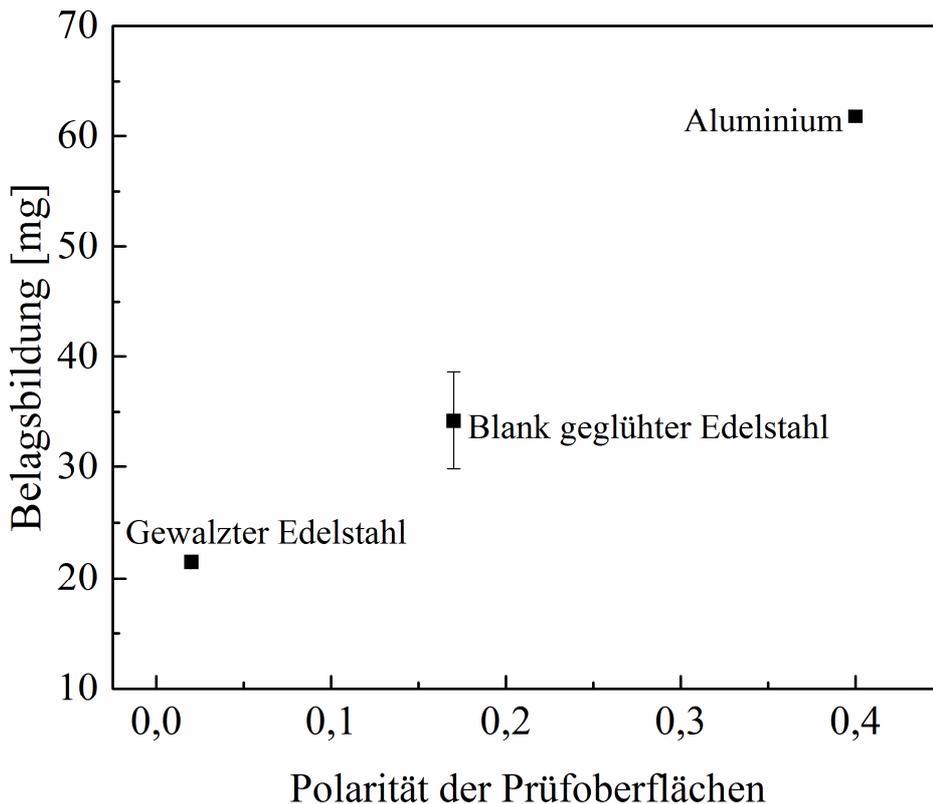


Abbildung 56: *Abhängigkeit der Belagsbildung durch die Emulsionspolymerisation von n-BA von der Polarität der Metalloberflächen.*

Wird die Abhängigkeit der Belagsbildung von freier Oberflächenenergie und Polarität verglichen, scheint bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat der Einfluss der Polarität größer zu sein als der Einfluss der freien Oberflächenenergie. Wie bei Poly(S-co-BA) scheinen bei PBA die Oberflächenhysterese und die Rauheit der Metalloberflächen keine große Rolle bei der Belagsbildung zu spielen. Die Belagsbildung wird viel mehr durch die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloberflächen beeinflusst.

7.10 Belagsbildung an silanisierten Gläsern

Um den Einfluss der freien Oberflächenenergie und der Polarität auf die Belagsbildung genauer zu überprüfen, wird in einer separaten Versuchsreihe die Belagsbildung auf drei Glasoberflächen untersucht, die sich in der Rauheit und der Topographie kaum voneinander unterscheiden (Kap. 7.1.2) aber unterschiedliche freie Oberflächenenergien aufweisen. Eine der Glasoberflächen blieb unbehandelt, während zwei weitere mit unterschiedlichen Silan-Lösungen beschichtet wurden. Dabei wurden zwei hydrophobisierte Glasoberflächen erhalten, die sich in der Hydrophobizität bzw. freien Oberflächenenergie und Polarität voneinander

unterschieden. Tab. 18 gibt einen Überblick über die Oberflächeneigenschaften der drei Glasoberflächen. Die Beschichtung der Glasoberflächen ist bereits in Kap 6.5 beschrieben.

Tabelle 18: *Thermodynamische Oberflächeneigenschaften der unbehandelten und silanisierten Glasoberflächen*

Glasoberflächen	Freie Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität	Hysterese (fortschritt-/Rückzugswinkel)
Glas	65,3 ± 1,79	40,6 ± 1,01	24,7 ± 0,77	0,62	25
Silan. Glas*	28,1 ± 1,6	4,4 ± 0,75	23,7 ± 0,85	0,16	25
Silan. Glas**	18,4 ± 1,54	2,2 ± 0,39	16,2 ± 1,15	0,12	25

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

In Kap 7.3 wurde festgestellt, dass die größte Belagsmenge durch Poly(S-co-BA) bei den hydrophoben Prüfoberflächen beobachtet wird. Die erwartete Tendenz der Belagsbildung zeigt sich ebenfalls bei den Glasoberflächen. Auf der unbehandelten Glasoberfläche bildet sich nur eine kleine Menge Belag, während bei silanisierten Glasoberflächen eine größere Belagsbildung beobachtet wird. Auf der mit (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan beschichteten Glasoberfläche, die die kleinste freie Oberflächenenergie unter den Glasoberflächen hat, bildet sich dementsprechend mehr Belagsbildung als auf den anderen beiden Glasoberflächen. In Tab. 19 ist die Belagsbildung der drei Glasoberflächen bei der Emulsionscopolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA zusammengefasst.

Tabelle 19: *Belagsbildung an drei Glasoberflächen mit unterschiedlichen freien Oberflächenenergie durch die Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA*

Glasoberflächen	Belagsbildung bei PBA [mg]	Belagsbildung bei Poly(S-co-BA) [mg]
Glas	14,4 ± 3,9	1,2 ± 0,2
Silan. Glas*	6,5 ± 3,7	5,1 ± 0,2
Silan. Glas**	2,9 ± 0,6	6,9 ± 0,9

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

Bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat ist, gemäß den vorherigen Versuchen, eine umgekehrte Tendenz bezüglich der Belagsmenge zu erwarten. Bei der unbehandelten Glasoberfläche wird gemäß der höheren freien Oberflächenenergie die erwartete größte Belagsbildung beobachtet. Bei den zwei hydrophobierten Glasoberflächen nimmt die Belagsbildung mit steigender freier Oberflächenenergie zu.

In Abb. 57 wird die Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie der Glasoberflächen bei beiden Modellsystemen dargestellt, wobei die entgegengesetzte Tendenz der Belagsbildung deutlich erkennbar ist.

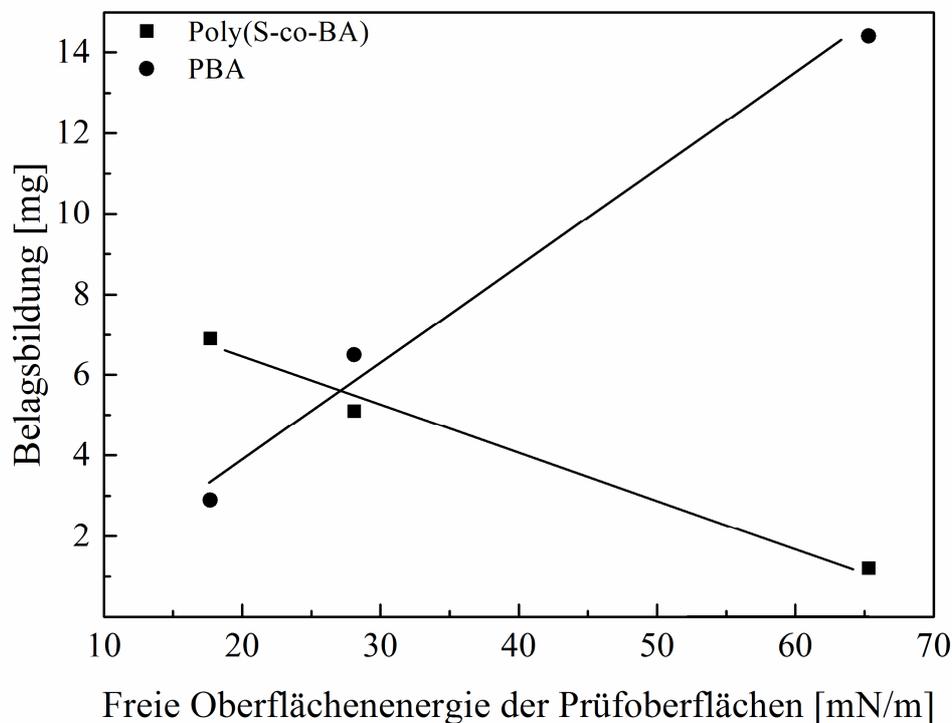


Abbildung 57: *Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie der Glasoberflächen*

Die Belagsbildung in Abhängigkeit von der Polarität der Glasoberflächen durch beide Modellsysteme wird in Abb. 58 dargestellt. Wie auch bei den anderen Prüfoberflächen nachgewiesen, nimmt mit steigender Polarität der Glasoberflächen die Belagsbildung bei der Emulsionspolymerisation von n-BA zu und bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat ab.

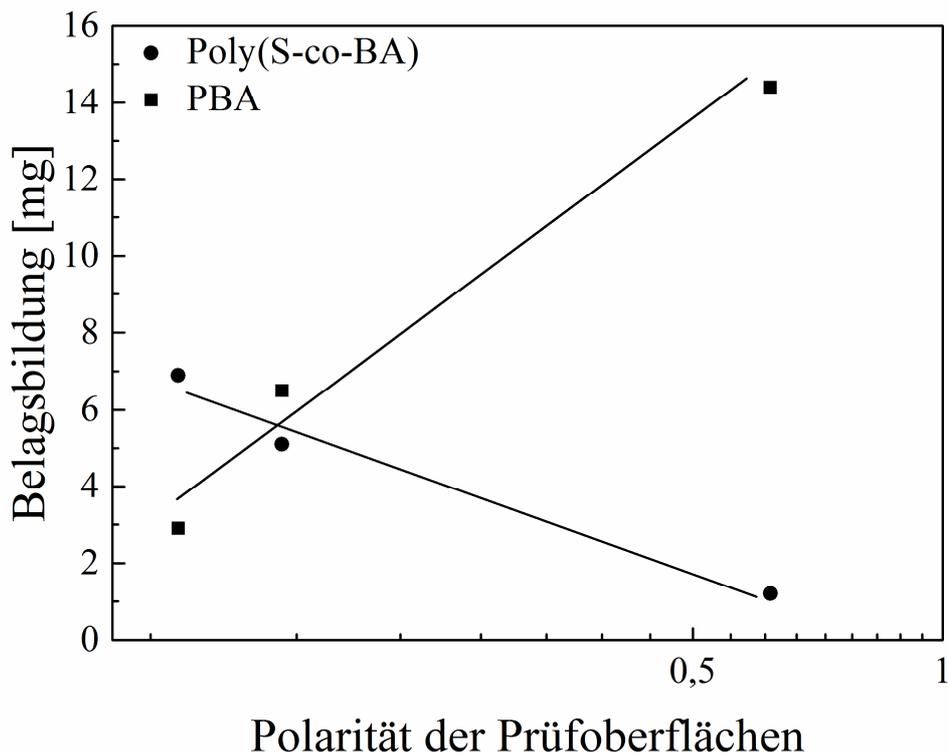


Abbildung 58: *Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität der Glasoberflächen bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA.*

Eine Abhängigkeit der Belagsbildung auf Glasoberflächen von der freien Oberflächenenergie und der Polarität der Oberflächen ist deutlich erkennbar. Aufgrund ähnlicher Rauheit aller drei Glasoberflächen, spielt sie bei dieser Versuchsreihe keine Rolle. Die Unterschiede in der Belagsbildung werden nur von thermodynamischen Eigenschaften der Glasoberflächen beeinflusst.

7.11 Änderung der Oberflächeneigenschaften durch die Reinigung

Während bei der Glasoberfläche und PTFE kaum eine Änderung durch die mehrfache Reinigung nach der Reaktion beobachtet wurde, konnte bei gewalztem Edelstahl eine Änderung der Belagsbildung festgestellt werden. Bei der Reinigung der Prüfoberflächen nach der Reaktion wurde der Belag mit Isopropanol entfernt. Die Edelstahloberfläche wurde anschließend mit Spülmittel gewaschen, mit destilliertem Wasser gespült und vor dem Einsatz bei der nächsten Reaktion an der Luft getrocknet.

Tab. 20 zeigt die Belagsbildung durch Poly(S-co-BA) auf einer neuen, unbenutzten Edelstahloberfläche verglichen mit der Belagsbildung auf einer Edelstahloberfläche nach einer mindestens fünfzehnfachen Reinigung. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Belagsbil-

dung auf einer neuen Edelstahloberfläche im Vergleich zu einer Edelstahloberfläche, die mehrfach auf Belagsbildung untersucht und gereinigt wurde, größer ist.

Tabelle 20: *Freie Oberflächenenergie, polarer und disperser Anteil einer noch nicht benutzten und einer mindestens fünfzehn Mal gereinigten Edelstahloberfläche und daraus resultierende Änderung der Belagsbildung bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat.*

Oberfläche	Belagsbildung [mg]	Freie Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]
Gewalzter Edelstahl (neu)	7,4 ± 0,4	38,4 ± 1,94	0,7 ± 0,55	37,7 ± 1,39
Gewalzter Edelstahl (nach 15 Reinigungen)	2,8 ± 0,2	43,2 ± 2,88	13 ± 1,84	30,2 ± 1,04

Auch eine Veränderung der freien Oberflächenenergie und der Polarität vom gewalzten Edelstahl nach der Reinigung wurde beobachtet. Die freie Oberflächenenergie des gereinigten Edelstahls wird um 12,5 % vergrößert. Der polare Anteil nach der mehrfachen Reinigung ist deutlich größer (ca. 13-fach) als bei einem unbenutzten Edelstahl. Die höhere Belagsbildung auf mehrfach verwendeten Edelstahloberflächen durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat wird, wie in vorherigen Versuche auch, auf den geringeren polaren Anteil der freien Oberflächenenergie des Edelstahls nach der mehrfachen Reinigung zurückgeführt.

Um den Einfluss der Rauheit auf das veränderte Foulingverhalten zu überprüfen, wurden die Rauheit und die Topographie der neuen und mehrfach benutzten Edelstahloberflächen miteinander verglichen. Die Rauheitsmessung mittels Tastschnittverfahren zeigte, dass die Rauheit von gewalztem Edelstahl durch die mehrfache Reinigung unverändert bleibt (Tab. 21).

Tabelle 21: *Vergleich der Rauheit einer unbenutzten mit einer 15-fach gereinigten Edelstahloberfläche mittels Tastschnittverfahren.*

Metalloberflächen	Rauheit [µm]
Gewalzter Edelstahl (Nach 15 Reinigungen)	0,23
Gewalzter Edelstahl (neu)	0,22

Ein Vergleich der Topographie durch REM-Aufnahmen von dem unbenutzten Edelstahl und Edelstahl nach Reinigung ist in der Abb. 59 zu sehen. Die Topographie von Edelstahl bleibt durch die Reinigung fast unverändert. Beide Oberflächen sind zerklüftet und es sind Unebenheiten und Risse zu beobachten. Die REM-Aufnahmen sind in guter Übereinstimmung zu den gemessenen Daten durch Tastschnittverfahren. Die Änderung der Belagsbildung auf neuem und benutztem Edelstahl kann nur auf die Änderung der freien Oberflächenenergie und Polarität zurückgeführt werden.

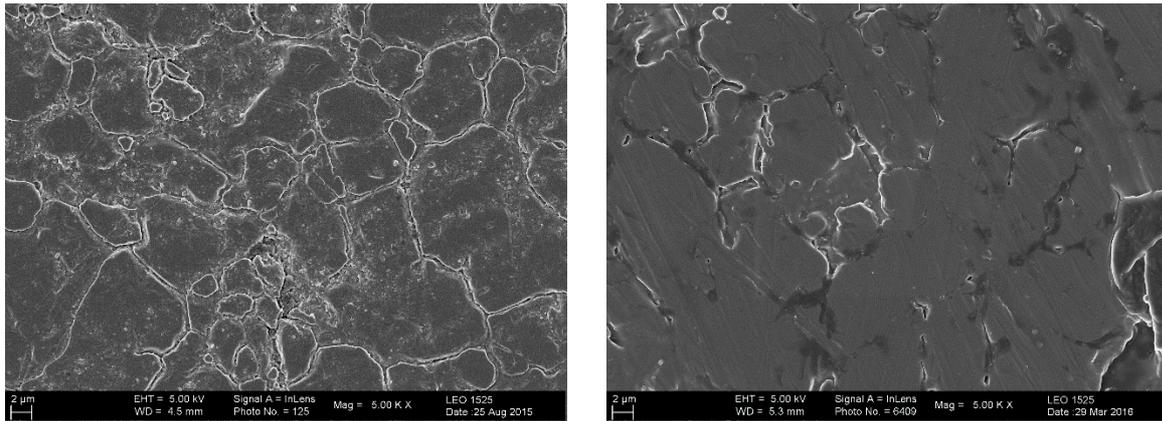


Abbildung 59: *REM-Aufnahme einer neuen Edelstahloberfläche (links) und einer Edelstahloberfläche nach 15 mal Reinigung (rechts). Auf beiden Oberflächen sind Risse und Unebenheiten zu beobachten.*

7.12 Zwischenfazit von 7.1 bis 7.11

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden mehrere Prüfoberflächen auf Belagsbildung während den Emulsionscopolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA untersucht. Die Prüfoberflächen unterscheiden sich in thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften voneinander. In einer Versuchsreihe werden Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl auf die Belagsbildung untersucht und miteinander verglichen. Glas hat im Vergleich zu den weiteren Prüfoberflächen eine größere Oberflächenenergie und eine größere Polarität. PTFE, silanisiertes Glas und gewalzter Edelstahl sind im Vergleich hydrophobe Prüfoberflächen, die eine kleinere Polarität besitzen. Die Rauheit von Glas, silanisiertes Glas und PTFE unterscheidet sich kaum voneinander und gehören im Vergleich zu der Edelstahloberfläche zu den glatten Prüfoberflächen.

Eine direkte Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie und Polarität wurde bei den Prüfoberflächen festgestellt. Eine Ausnahme wurde jedoch bei gewalztem Edelstahl beobachtet. Bei beiden Rezepturen wurde beim gewalzten Edelstahl die größte Be-

lagsbildung beobachtet, die auf große Rauheit der Edelstahloberfläche zurückgeführt wird. Bei den weiteren Prüfoberflächen, die ähnlich rau sind, wurde ein gegensätzliches Foulingverhalten bezüglich der Oberflächenenergie und Polarität bei beiden Modellsystemen festgestellt. Während es durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei den hydrophoben Prüfoberflächen die größte Belagsbildung festgestellt wird, wird bei der Emulsionspolymerisation von n-BA bei den hydrophilen Prüfoberflächen eine größere Belagsbildung beobachtet.

Diese gegensätzliche Foulingverhalten kann durch die Oberflächenspannung der Latexdispersion, die Polarität der reinen Monomere sowie die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion nicht erklärt werden. Dabei wurde festgestellt, dass beide Monomere sehr hydrophob sind und die Oberflächeneigenschaften der Emulsionen von Wasser als kontinuierliche Phase sehr stark beeinflusst werden.

Die Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften des gebildeten Belags auf den Prüfoberflächen bei beiden Modellsystemen erklärte das gegensätzliche Foulingverhalten. Die Beläge beider Emulsionspolymerisationen haben eine ähnliche Polarität mit den Oberflächen, auf den eine größere Belagsmenge gebildet wird. Der Belag durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat hat eine kleine Polarität und wird bevorzugt an den hydrophoben Prüfoberflächen gebildet. Der Belag durch die Emulsionspolymerisation von n-BA besitzt eine größere Polarität und wird bei den hydrophilen Prüfoberflächen bevorzugt gebildet. Abb. 60 zeigt schematische Darstellung der Einflussfaktoren für die Belagsbildung bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA.

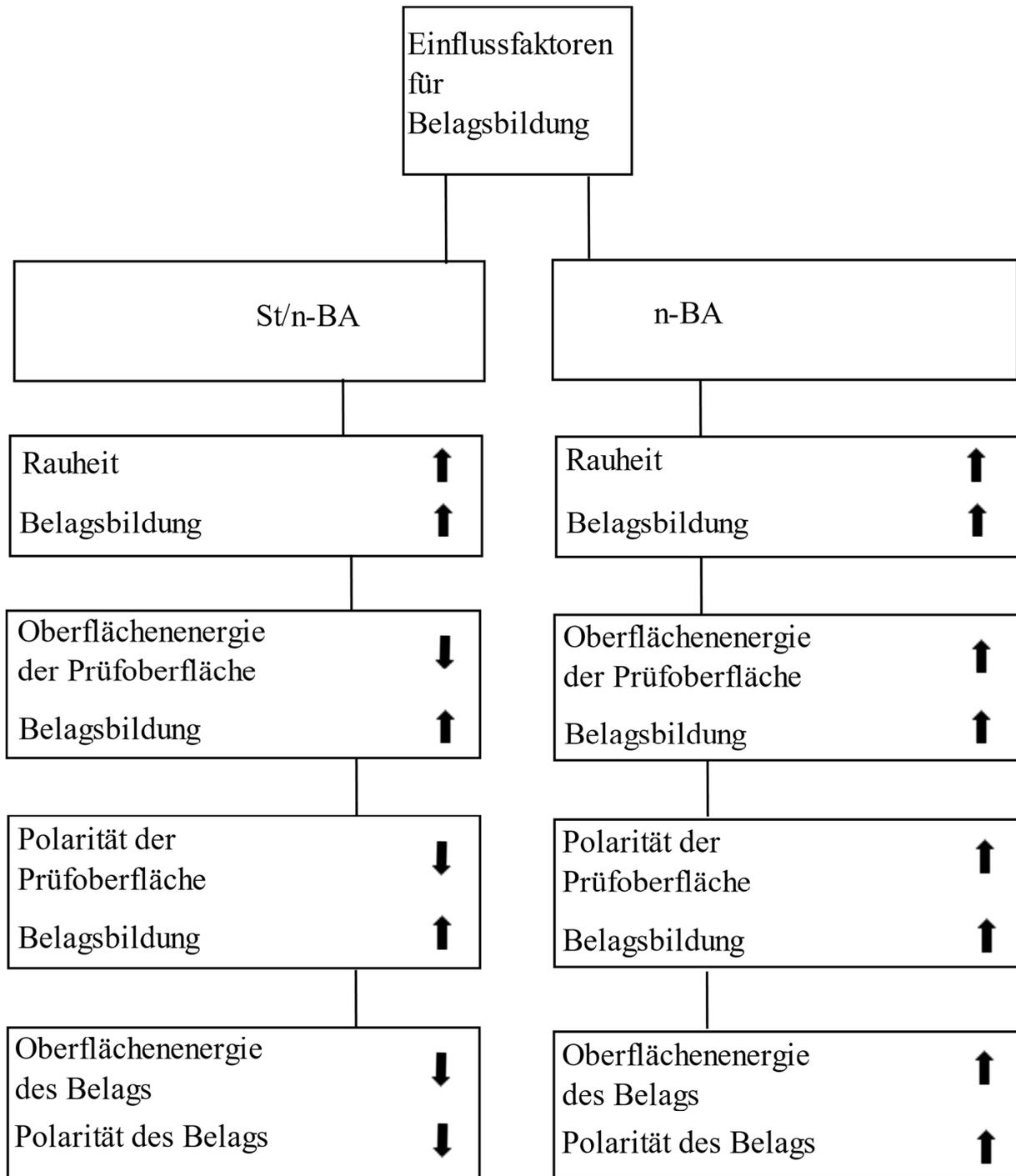


Abbildung 60: Einflussfaktoren für die Belagsbildung bei den Emulsionspolymerisationen von Styrol/n-Butylacrylat und n-BA

Die Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie und Polarität der Prüfoberflächen und den festgestellten Tendenzunterschied bei beiden Modellsystemen wurde in einer separaten Versuchsreihe mit drei Glasoberflächen erneut untersucht und nachgewiesen. Die Glasoberflächen haben dieselbe Rauheit, unterscheiden sich jedoch durch unterschiedliche Beschichtungen in ihren thermodynamischen Eigenschaften voneinander.

In einer weiteren separaten Versuchsreihe wurden vier Metalloberflächen bezüglich der Belagsbildung bei beiden Modellsystemen miteinander verglichen. Es wurde gezeigt, dass der Einfluss von thermodynamischen Eigenschaften deutlich größer ist als der Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Metalloberflächen. Es wurde weiterhin gezeigt, dass der Einfluss der Polarität größer ist als der Einfluss der freien Oberflächenenergie.

Nach der Reinigung ändern sich die Oberflächeneigenschaften des gewalzten Edelstahls. Die freie Oberflächenenergie und die Polarität steigen nach 15-facher Reinigung. Diese Änderung macht sich bei der Belagsbildung bemerkbar. Entsprechend der festgestellten Abhängigkeit der Belagsbildung von der freien Oberflächenenergie und der Polarität der Prüfoberflächen bildet sich bei der Emulsionspolymerisation von Poly(S-co-BA) an der unbenutzten Edelstahloberfläche, die hydrophober ist als die mehrfach gereinigte Edelstahloberfläche, mehr Belag.

Eine Überprüfung der Adhäsion vom Belag auf den Prüfoberflächen erfolgte durch zweifache Bestimmung der Belagsbildung an den Prüfoberflächen. Dabei werden die Prüfoberflächen nach der Untersuchung auf Belagsbildung an der Luft getrocknet und für eine erneute Untersuchung auf Belagsbildung in den Reaktor eingesetzt. Bei der Edelstahloberfläche vergrößert sich der Belag um mindestens das Zweifache, während bei den glatten Prüfoberflächen ein kleinerer Zuwachs beobachtet wird oder sogar eine reduzierte Belagsmenge festgestellt wird. Es wird vermutet, dass der Belag während der Reaktion in Folge der kleinen Adhäsion, von der Oberfläche entfernt und im Laufe der Reaktion erneut gebildet wird. Somit hat die mechanische Adhäsionsstärke vom Belag zur Prüfoberfläche einen direkten Einfluss auf die Belagsmenge.

7.13 Einfluss der Monomerkonzentration auf das Foulingverhalten

Im Rahmen der Untersuchung der Mechanismen von Belagsbildung wurden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Grundrezeptur der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat variiert. Dabei wurden die Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl auf die Belagsbildung bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat untersucht. Dazu wurde das Foulingverhalten bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen untersucht: 11 %, 22 % und 33 %.

In Abb. 61 sind die Zeit-Umsatz-Kurven der drei Rezepturen dargestellt. Bei einem Monomeranteil von 33 % ist eine schnellere Polymerisation gegenüber 11 % und 22 % zu beobachten. Der Endumsatz (> 99%) ist nach etwa 30 Minuten erreicht. Die Reaktionen mit 11 % und 22 % Massenanteil des Monomers laufen langsamer ab (84 % Umsatz nach 30 Minuten bei 11 % Massenanteil des Monomers und 94 % Umsatz nach 30 Minuten bei 22 % Monomeranteil). Die Geschwindigkeitssteigerung bei der Erhöhung der Monomerkonzentration kann nach Smith-Ewart anhand der Gl. 2 erklärt werden. Nach dieser Gleichung ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Monomerkonzentration in den Partikelteilchen.

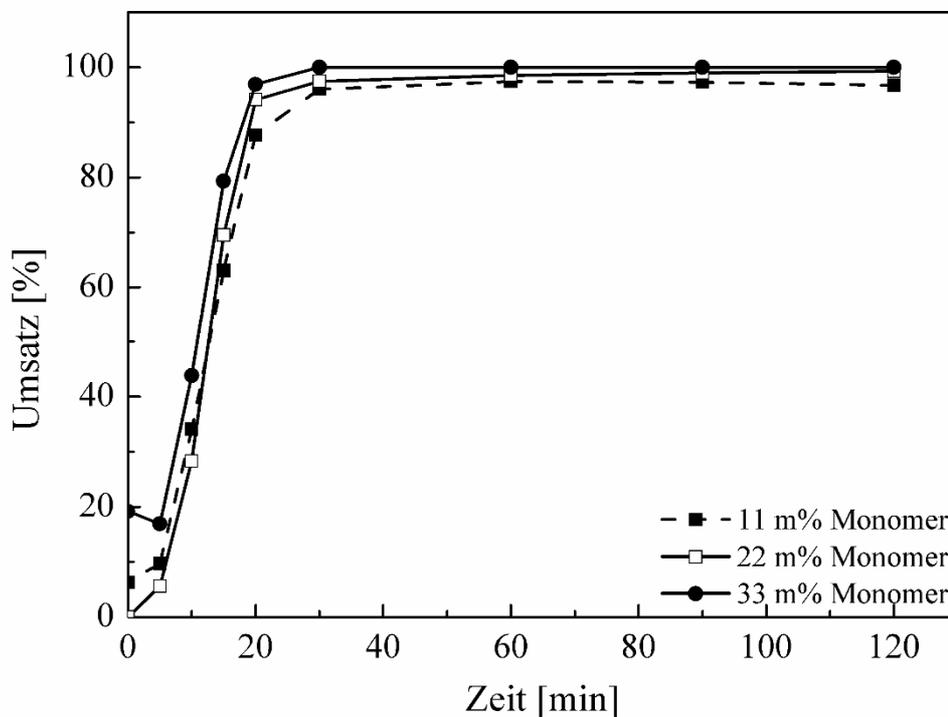


Abbildung 61: *Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen*

In Tab. 22 sind die Partikelgrößen (Z-Average) und die Molmassen der drei Reaktionen mit drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen zusammengefasst. Gemäß der steigenden Anzahl der Teilchen, die durch die steigende Monomerkonzentration gebildet werden, nehmen die Partikelgröße und die Molmasse ab.

Tabelle 22: Die mittleren Partikelgrößen und die Molmassen der Copolymer-Latex bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen

Stoffsystem	Partikelgröße [nm]	Molmasse [g/mol]
11 m%	64	1,77.10 ⁶
22 m%	63	1,49.10 ⁶
33 m%	61	1,47.10 ⁶

Belagsbildung auf den Prüfoberflächen

Durch die Erhöhung der Monomerkonzentration vergrößert sich die Belagsbildung bei allen Prüfoberflächen [27]. In Abb. 62 ist die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen dargestellt.

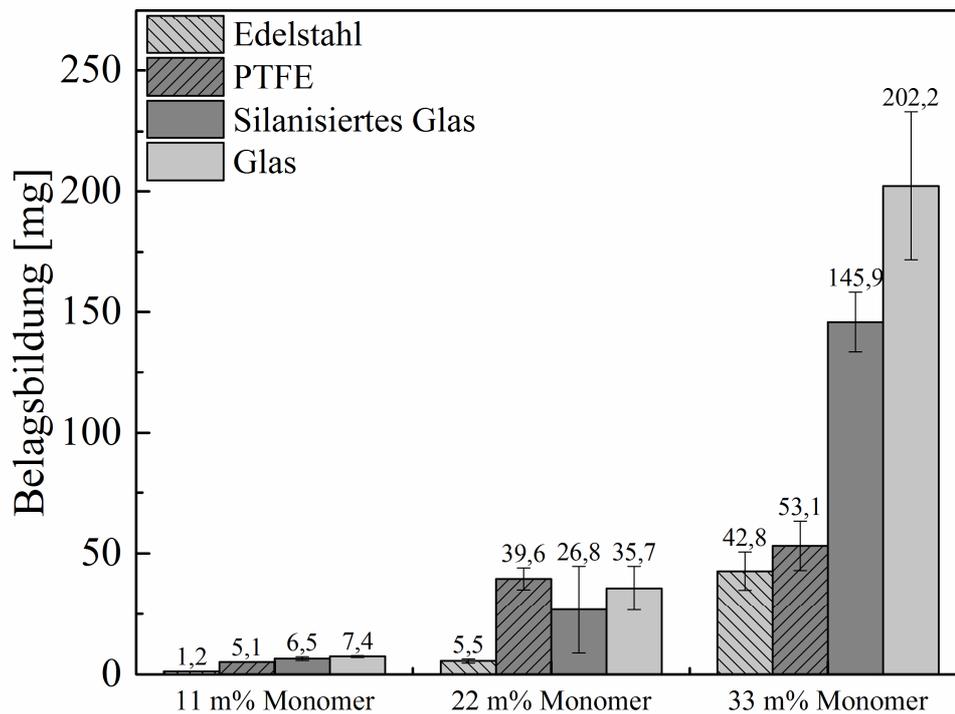


Abbildung 62: Die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-butylacrylat bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen

Bei allen Prüfoberflächen wird eine kleinere Foulingvergrößerung von 11 % auf 22 % und eine größere Änderung von 22 % auf 33 % beobachtet.

Bei größeren Monomerkonzentrationen ist eine größere Anzahl von dispergierten Teilchen in der Emulsion vorhanden, die mit größerer Wahrscheinlichkeit mit der Prüfoberfläche und der Reaktorwand in Kontakt treten und daran haften bleiben können. Deshalb ist eine partikuläre Belagsbildung bei steigender Monomerkonzentration begünstigt. Ein weiterer Grund für die große Belagsbildung bei 33 %-iger Massenanteil des Monomers ist eine frühzeitige Belagsbildungsphase durch den großen Monomeranteil. Die erste Belagsschicht auf den Prüfoberflächen kann aufgrund bestehender Adhäsion mit den dispergierten Teilchen in der Emulsion die Bildung weiterer Belagsschichten begünstigen.

Im Weiteren wird überprüft, ob es neben der steigenden Partikelanzahl weitere Oberflächenfaktoren gibt, die eine Vergrößerung der Belagsmenge begünstigen. Es wird die Änderung der Oberflächenspannung und der Polarität der Dispersionen sowie des Benetzungsverhaltens der Prüfoberflächen mit den Dispersionen bestimmt und in Abhängigkeit von der Belagsbildung untersucht.

Bestimmung der Oberflächenspannung der Latexdispersion

Die dynamische Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion bei Monomerkonzentrationen von 11 %, 22 % und 33 % Monomeranteil wird durch die Blasendruck-Methode und die Methode des hängenden Tropfens bestimmt. Bei der Blasendruck-Methode haben alle drei Kurven bei einem Oberflächenalter von 100000 ms einen konstanten Verlauf. Die Endwerte bei 11 % Monomeranteil sind am höchsten und liegen bei 53,5 mN/m. bei 33 % Monomeranteil ist die Oberflächenspannung am niedrigsten und liegt im konstanten Bereich der Kurve bei 48 mN/m. Bei 22 % Monomeranteil wird eine Oberflächenspannung von 50 mN/m festgestellt. Die Oberflächenspannung der Latexdispersion sinkt mit steigender Monomerkonzentration.

In Abb. 63 sind die gemessenen Oberflächenspannungen der Latexdispersionen durch die Blasendruck-Methode und die Methode des hängenden Tropfens dargestellt. Die angegebenen Werte der Blasendruck-Methode beziehen sich auf die Endwerte im konstanten Bereich der Kurven (Anhang, S. 187). Beide Methoden liefern sehr ähnliche Werte.

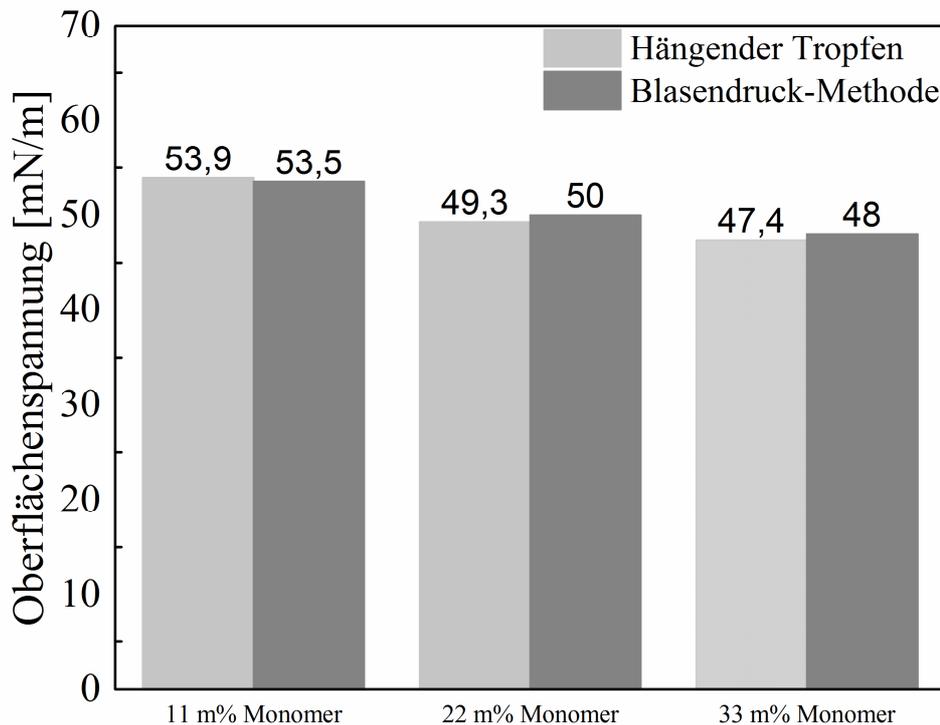


Abbildung 63: *Die gemessene Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersionen bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen.*

Bei beiden Methoden nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Monomerkonzentration ab. Das wird auf die hydrophoben Eigenschaften der Monomere zurückgeführt, die bei steigender Konzentration eine größere Wirkung auf die gesamte Oberflächenspannung haben.

In Abb. 64 ist die Oberflächenspannung der Latexdispersionen gegen die Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche aufgetragen. Die aufgetragenen Oberflächenspannungen wurden aus der Methode des hängenden Tropfens ermittelt, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Blasendruck-Methode sind. Grund der Auswahl von PTFE als Beispieloberfläche ist die größte Belagsbildung durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat, die auf große Hydrophobizität und kleine Polarität von PTFE zurückgeführt werden kann. Die größte Belagsbildung auf gewalztem Edelstahl bei derselben Emulsionspolymerisation wird durch die Rauheit von Edelstahl verursacht. In diesem Zusammenhang ist Edelstahl für die Untersuchung der Abhängigkeit der Belagsbildung von den thermodynamischen Effekten ungeeignet.

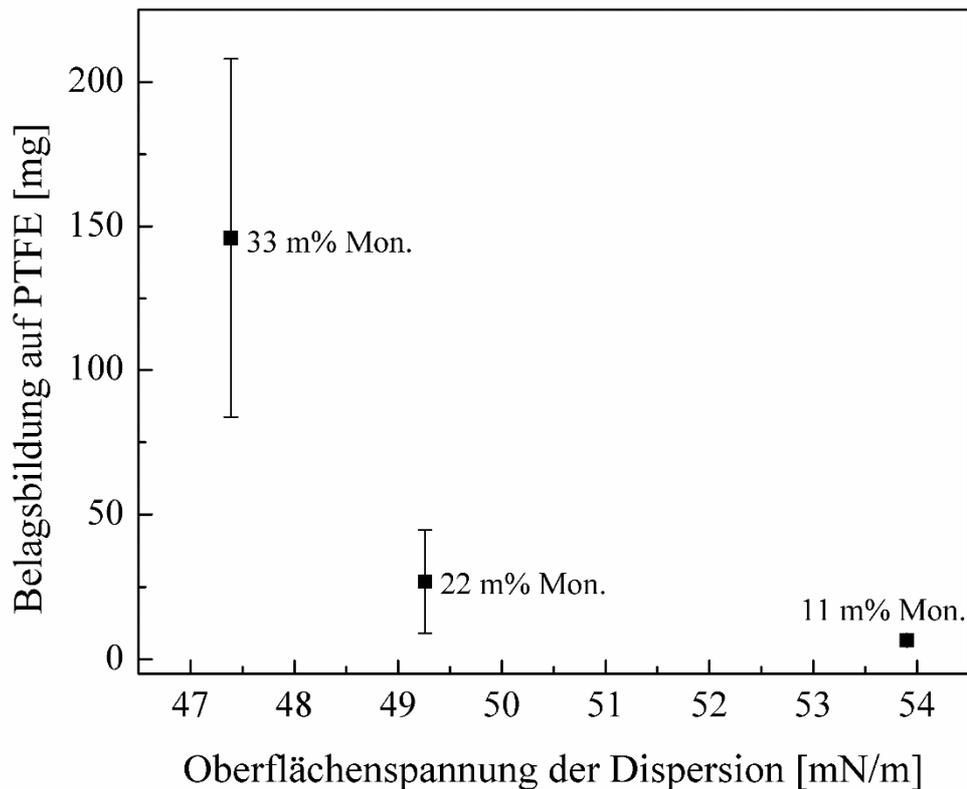


Abbildung 64: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von der Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersionen bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen*

Die Oberflächenspannung der Latexdispersion nimmt mit steigender Monomerkonzentration ab. Mit abnehmender Oberflächenspannung der Latexdispersionen steigt die Belagsbildung an den Prüfoberflächen. Die abnehmende Oberflächenspannung mit der Monomerkonzentration ist auf die niedrige Oberflächenspannung des reinen Monomers zurückzuführen (Kap. 7.7).

Eine abnehmende Oberflächenspannung hat eine vergrößerte Benetzbarkeit mit den Prüfoberflächen zur Folge. Die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit Latexdispersionen unterschiedlicher Monomerkonzentrationen hilft dabei, eine Aussage über die Veränderung der Adhäsion zwischen Prüfoberflächen und Dispersion zu machen. Als Folge der abnehmenden Oberflächenspannung der Latexdispersionen mit wachsender Monomerkonzentration nimmt der Kontaktwinkel der Latexdispersionen an den Prüfoberflächen ab (Abb. 65).

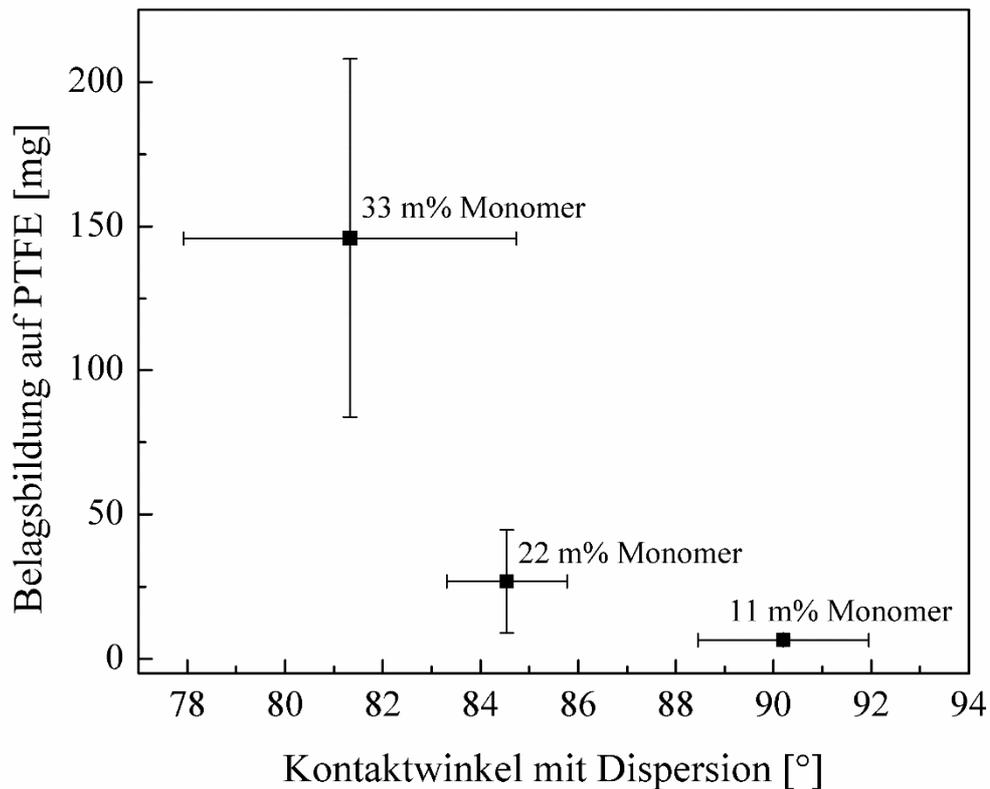


Abbildung 65: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von der Benetzbarkeit mit den Copolymer-Dispersionen bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen*

Die höhere Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit den Latexdispersionen durch steigende Monomerkonzentration, die eine größere Adhäsion zwischen Latexdispersion und Oberfläche bedeutet, sollte eine größere Belagsbildung zur Folge haben. Das entspricht der Änderung der gebildeten Belagsmenge auf den Prüfoberflächen durch die Variation der Monomerkonzentration.

Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Latexdispersion

Da bereits bekannt ist (Kap. 7.6), dass die Polarität der Prüfoberflächen entscheidend dafür ist, auf welcher Prüfoberfläche der Belag bevorzugt gebildet wird, könnte auch die Polarität der Latexdispersion (als direkt im Kontakt stehende Komponente mit Oberflächen) bei der Belagsbildung eine wichtige Rolle spielen. Bei der Bestimmung der Polarität von Latexdispersionen wird überprüft, ob es eine Übereinstimmung zwischen der Polarität von Prüfoberflächen und der der Dispersion besteht.

In Tab. 23 ist die Oberflächenspannung der Latexdispersionen mit drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen, polaren, dispersen Anteil der Oberflächenspannung, Polarität und der Kontaktwinkel mit PTFE zu beobachten.

Tabelle 23: *Oberflächenspannung, polarer, disperser Anteil und die Polarität der Copolymer-Dispersionen bei drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen und der Kontaktwinkel mit PTFE.*

Stoffsystem	Oberflächenspannung [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität	Kontaktwinkel-PTFE [°]
11 m%	53,9	12,45	41,45	0,23	90,2
22 m%	49,26	7,45	41,81	0,151	84,54
33 m%	47,39	4,66	42,73	0,098	81,33

Durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat findet die größte Belagsbildung auf den Prüfoberflächen mit kleiner Polarität statt. Dabei nimmt die Polarität der Latexdispersion mit der Monomerkonzentration ab. In Abb. 66 ist die Abhängigkeit der Polarität der Latexdispersionen von der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche dargestellt.

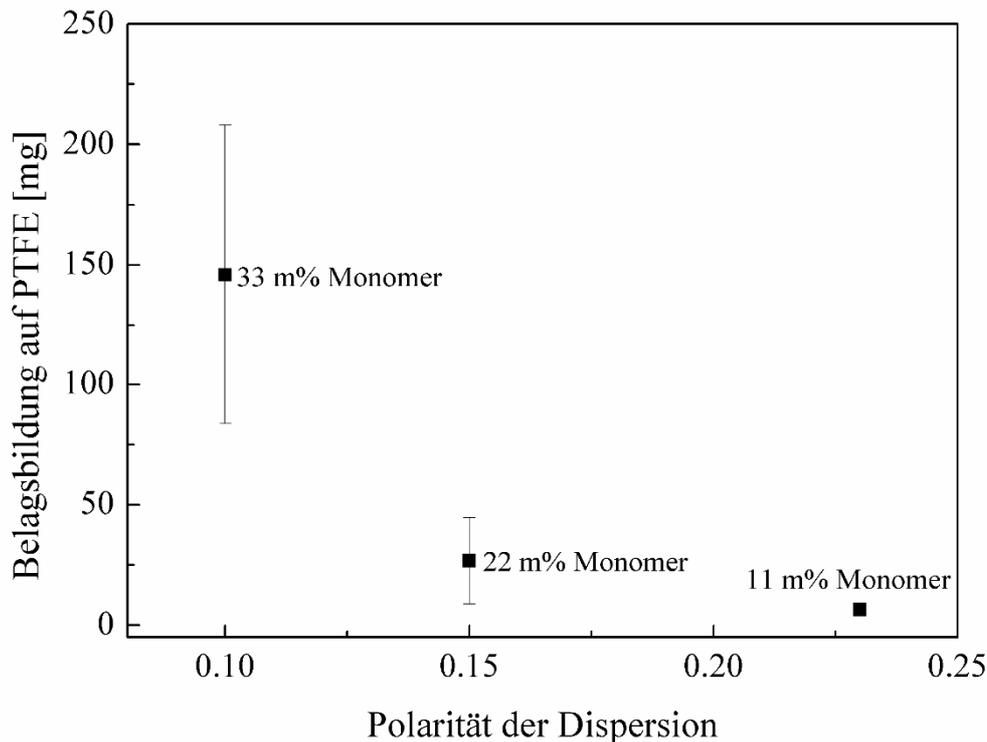


Abbildung 66: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von der Polarität der Copolymer-Dispersion mit drei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen*

Die abnehmende Polarität der Latexdispersion mit steigender Monomerkonzentration begünstigt die Kompatibilität und folglich die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen, die einen kleinen polaren Anteil haben. Das erklärt die vermehrte Belagsbildung auf Edelstahl, PTFE und silanisiertem Glas mit steigender Monomerkonzentration. Bei der Glasoberfläche ist der Unterschied der Belagsmenge von 11 % Monomeranteil auf 22 % Monomeranteil im Vergleich zu den weiteren Prüfoberflächen kleiner. Das kann einerseits auf die abweichende Polarität von Glasoberfläche und Emulsion zurückgeführt werden. Andererseits kann bei den hydrophoben Oberflächen, die während der Reaktion im Vergleich zur Glasoberfläche schneller mit Belag bedeckt werden, aufgrund der bestehenden Adhäsion zwischen Belag und Dispersion eine größere Belagsbildung zustande kommen. Die abnehmende Polarität von Copolymer-Dispersionen mit steigender Monomerkonzentration ist somit übereinstimmend mit der Änderung der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen.

Es ist eine deutliche Zunahme der Belagsmenge bei der Variation der Monomerkonzentration zu beobachten. Wird diese Änderung mit den Änderungen der Oberflächeneigenschaften der Dispersion verglichen, ist ein übereinstimmendes Verhältnis festzustellen. Eine abnehmende Oberflächenspannung und Polarität der Dispersion mit steigender Monomerkonzentration

verursachen eine höhere Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Dispersion, welche auf eine größere Adhäsion zurückzuführen ist. Neben steigender Partikelanzahl, die eine größere Belagsbildung hervorruft, sind die Änderungen der Oberflächeneigenschaften zu Gunsten der Belagsbildung und können als einen zusätzlichen Faktor betrachtet werden, die die Belagsbildung fördern.

7.14 Einfluss der Emulgatorkonzentration auf das Foulingverhalten

Im Folgenden wird der Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Belagsbildung an den Prüfoberflächen untersucht. Der Emulgator wird für die Stabilisierung von Micellen in der ersten Periode der Polymerisation eingesetzt. Da die Anzahl der Partikeln, die von Emulgator stabilisiert werden, ein wichtiger Faktor für die Reaktionsgeschwindigkeit ist, ist die Emulgatorkonzentration bei der Emulsionspolymerisation sehr wichtig. Die Emulgatorkonzentration beeinflusst ebenfalls die Koagulation und spielt insofern eine wichtige Rolle bei der Stabilität der Emulsion und Entstehung von Partikelfouling.

Die Untersuchung der Emulgatorkonzentration erfolgt durch Variation der Emulgatorkonzentration bei der Grundrezeptur auf die Hälfte (1,5 % Massenanteil SDBS bezogen auf Monomer) und auf die doppelte Menge (6 % Massenanteil SDBS bezogen auf Monomer), wobei bis auf die Emulgatormenge die Menge aller anderen Komponenten gleichbleibt.

Auch wenn die Reaktionen bei unterschiedlicher Emulgatorkonzentration unterschiedlich schnell ablaufen, werden bei allen Reaktionen nach 60 Minuten einen fast vollständigen Umsatz beobachtet (Abb. 67). Gemäß der größeren Anzahl der Partikel, die bei 6 % bzw. 3 % Massenanteil Emulgator in der Partikelbildungsperiode gebildet werden, laufen die Reaktionen schneller ab. Nach der Smith-Ewart-Theorie ist die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Anzahl der Partikeln zurückzuführen, die vom Emulgator stabilisiert werden. Die Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation ist direkt proportional zur Anzahl der aktiven Partikeln (Gl. 2).

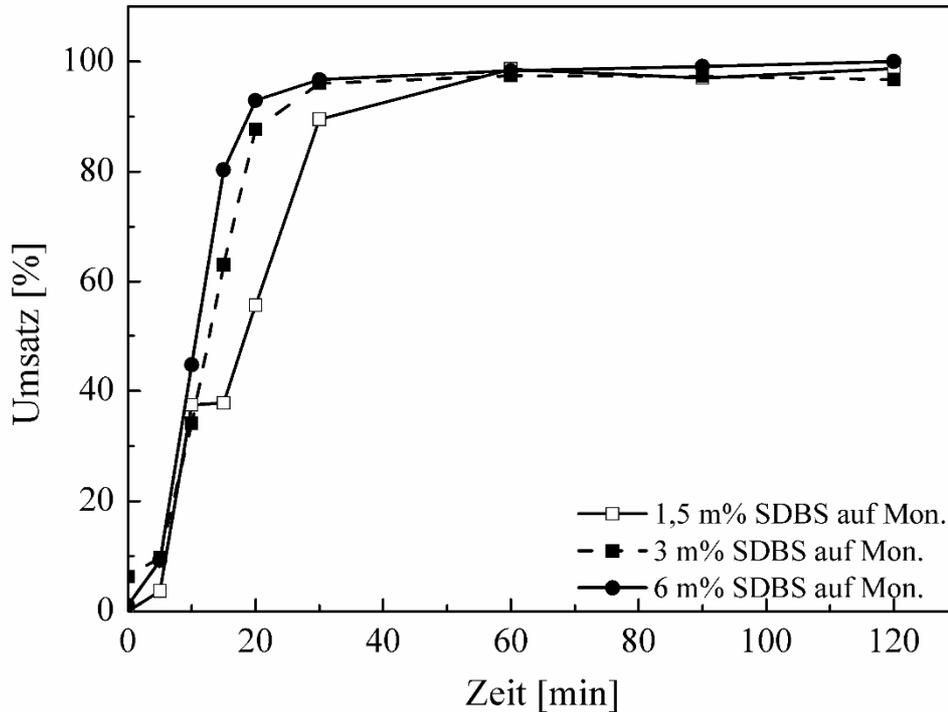


Abbildung 67: *Zeit-Umsatz-Kurven der Emulsionscopolymerisation Styrol/n-Butylacrylat bei 60 °C bei drei verschiedenen Emulgatorkonzentration*

In Tab. 24 sind die Partikelgrößen (Z-Average) und die Molmassen der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Die Partikelgröße nimmt mit steigender Emulgatorkonzentration ab. Analog dazu nimmt auch die Molmasse mit der Emulgatorkonzentration ab. Durch Überschuss an Emulgator wird eine große Anzahl an Partikeln stabilisiert, die einen kleineren Durchmesser besitzen.

Tabelle 24: *Die Partikelgrößen und die Molmassen der Copolymer-Dispersion bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf Monomer*

Stoffsystem	Partikelgröße [nm]	Molmasse [g/mol]
1,5 m% SDBS bezogen auf Monomer	70	$2,1 \cdot 10^6$
3 m% SDBS bezogen auf Monomer	64	$1,8 \cdot 10^6$
6 m% SDBS bezogen auf Monomer	61	$1,3 \cdot 10^6$

Belagsbildung an den Prüfoberflächen

Durch die Variation der Emulgatorkonzentration, ändert sich die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen. In Abb. 68 ist ein Vergleich der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen bei drei unterschiedlichen Emulgatorkonzentrationen dargestellt.

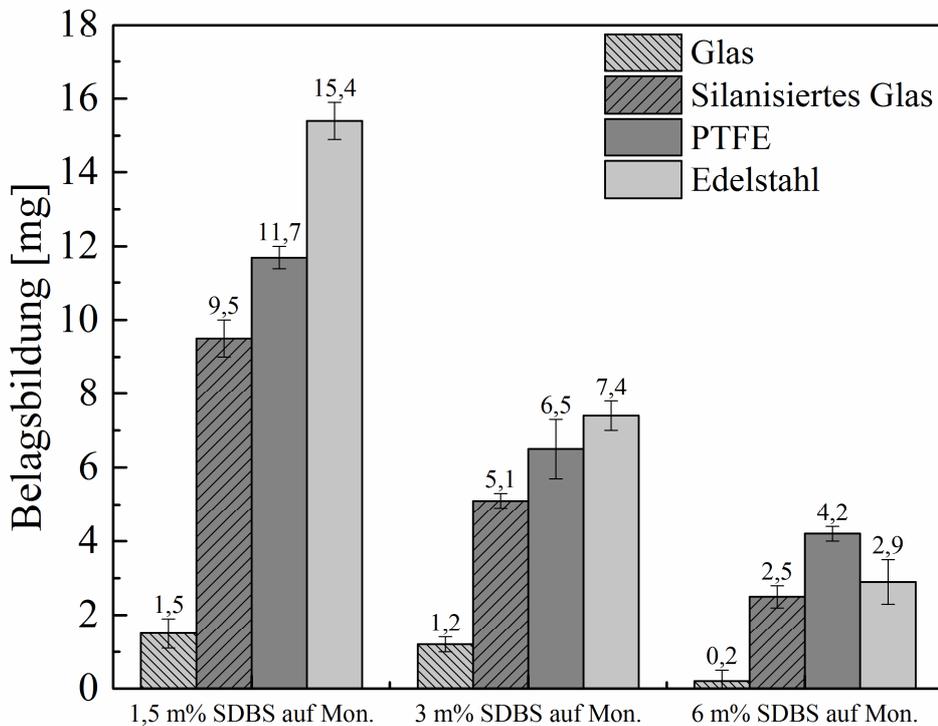


Abbildung 68: *Belagsbildung an Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf Monomer*

Die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen steigt mit sinkender Emulgatorkonzentration. Die Belagsbildung wird in diesem Fall durch kleine Emulgatorkonzentration und daraus folgende Koagulation begünstigt. Es handelt sich dabei um das Partikelfouling, welches bei den koagulierten Teilchen leichter an Oberflächen gebildet wird (Kap. 3.4).

Bestimmung der Oberflächenspannung der Latexdispersion

Im Folgenden wird es überprüft wie sich die Oberflächenspannung der Latexdispersion mit der Emulgatorkonzentration ändert und inwiefern die Belagsbildung dadurch beeinflusst wird. Die Oberflächenspannungen der Latexdispersionen wurden durch die Methode des hängenden Tropfens und der Blasendruck-Methode bestimmt. Aus der Abb. 69 ist zu entnehmen, dass

die steigende Emulgatorkonzentration eine kleinere Oberflächenspannung zur Folge hat. Die erhaltenen Werte für Oberflächenspannung durch beide Methoden sind ähnlich und in guter Übereinstimmung zueinander.

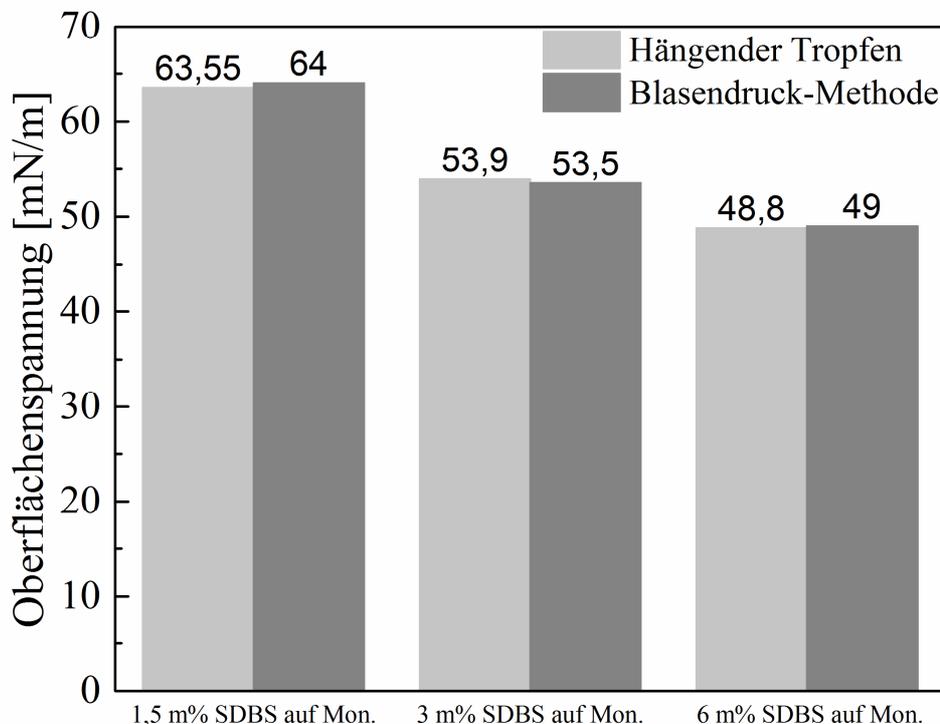


Abbildung 69: *Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersionen bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf das Monomer, bestimmt durch zwei Methoden: hängender Tropfen und Blasendruck-Methode*

Während die Kurve der dynamischen Oberflächenspannung (Anhang, S. 188) bei der Grundrezeptur bei 53,5 mN/m endet, endet sie bei 6 % Massenanteil SDBS bei 49 mN/m. Bei 1,5 % Massenanteil SDBS wird dagegen eine höhere Oberflächenspannung beobachtet. Die dynamische Oberflächenspannung endet im Verlauf der Kurve bei 64 mN/m. Bei 1,5 % Massenanteil SDBS hat die zugehörige Kurve einen kleineren Abfall im Vergleich zu den weiteren zwei Konzentrationen. Bei dieser Konzentration sind nach der Stabilisierung der Partikeln weniger freie Tenside vorhanden, die sich an der Oberfläche anlagern und die Oberflächenspannung herabsetzen könnten. Bei doppelter Emulgatorkonzentration wird erwartungsgemäß auch eine deutlich größere Oberflächenspannung beobachtet. Bei größerer Emulgatorkonzentration und nach dem die Partikeln maximal stabilisiert sind, sind noch genug freie nicht gebundene Tenside vorhanden, die aufgrund ihrer chemischen Natur zur Luft hinwandern und die Oberflächenspannung herabsetzen.

Die Abb. 70 zeigt, dass die Belagsbildung an PTFE als Beispieloberfläche mit steigender Oberflächenspannung der Latexdispersionen zunimmt. Die Zunahme der Oberflächenspannung ist die Folge der abnehmenden Emulgatorkonzentration. Die übertragenen Werte im Diagramm sind aus der Methode des hängenden Tropfens entnommen.

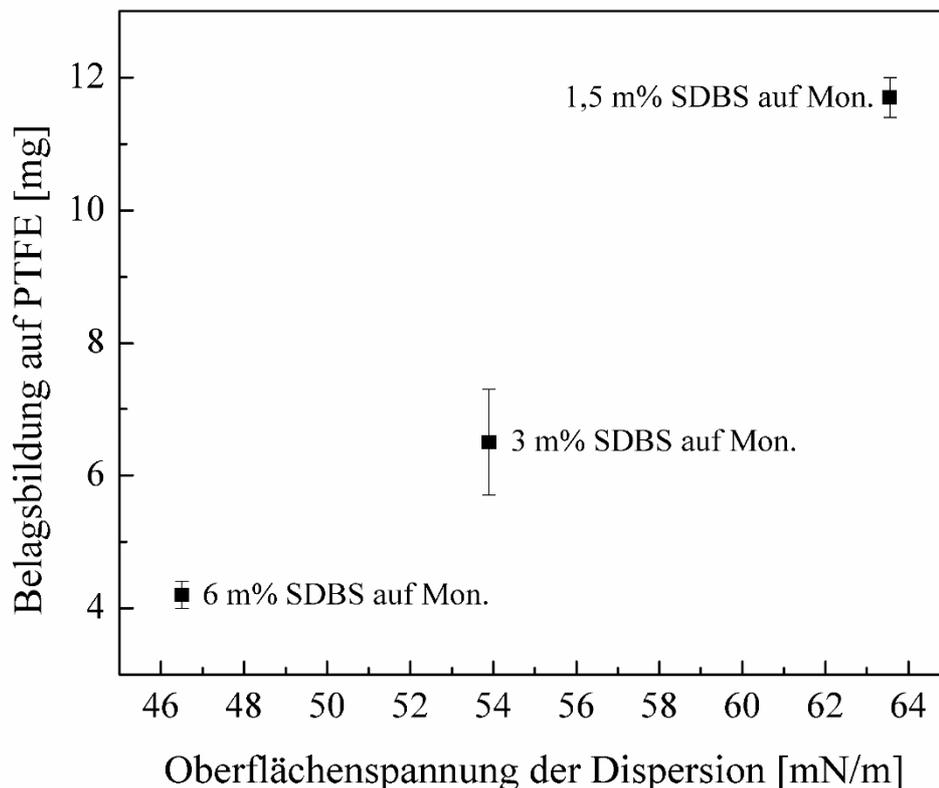


Abbildung 70: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von der Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersionen bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf Monomer*

Während bei verschiedenen Monomerkonzentrationen eine kleinere Oberflächenspannung der Latexdispersion mehr Belag zur Folge hat, wird bei der Variation der Emulgatorkonzentration eine größere Belagsbildung bei Latexdispersionen mit größerer Oberflächenspannung beobachtet, wobei die Änderung der Belagsmenge durch die Monomervariation deutlich größer ist als durch die Emulgatorvariation.

Mit Abnahme der Oberflächenspannung durch die verdoppelte Emulgatorkonzentration wird eine verkleinerte Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion beobachtet. Abb. 71 zeigt die Abhängigkeit der Belagsbildung von der Benetzbarkeit von PTFE mit der Latexdispersion bei drei unterschiedlichen Emulgatorkonzentrationen. Die Änderungen der

Benetzbarkeit sind in Übereinstimmung mit der Veränderung der Oberflächenspannung der Latexdispersionen.

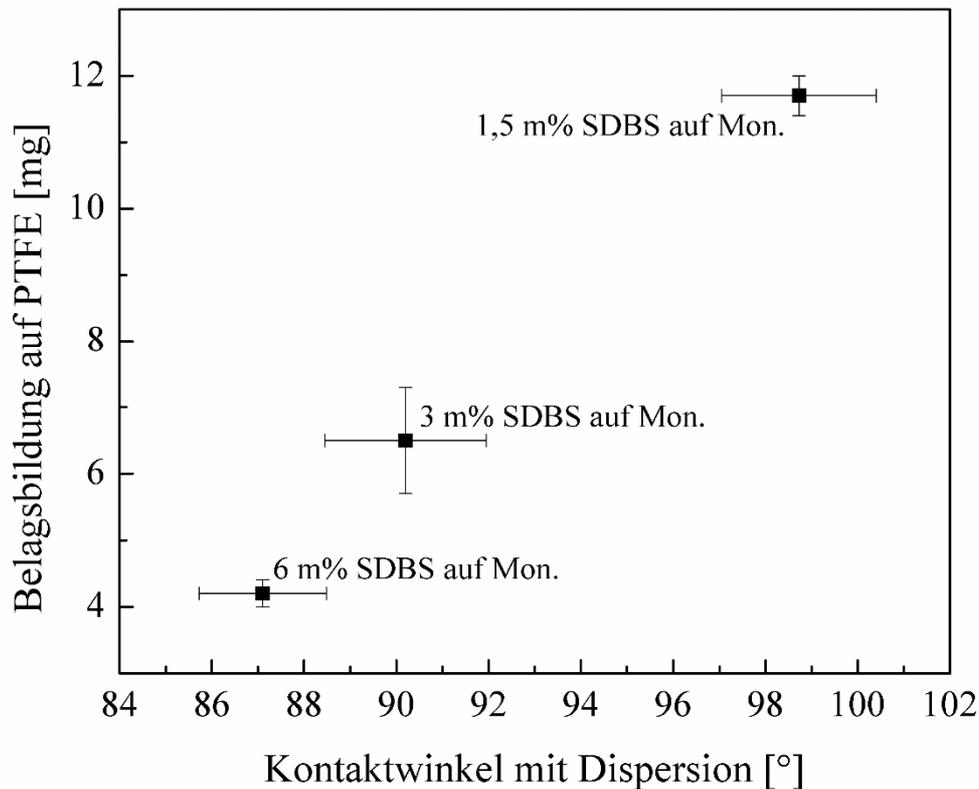


Abbildung 71: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von dem Kontaktwinkel mit Latexdispersionen bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf Monomer*

Die Benetzbarkeit von PTFE wird mit steigender Emulgatorkonzentration größer, welche eine größere Belagsbildung zur Folge haben sollte. Die wachsende Belagsbildung kann allerdings nicht mit der Benetzbarkeit der Oberflächen mit der Latexdispersion erklärt werden. Während die Benetzbarkeit mit der Latexdispersion durch Reduzierung der Emulgatorkonzentration schlechter wird, wird die Belagsmenge auf den Oberflächen größer. Auch bei der Bestimmung der Benetzbarkeit wird bei der Variation der Emulgatorkonzentration ein gegensätzlicher Trend zur Variation der Monomerkonzentration bezüglich der Oberflächenaspekte festgestellt.

Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Latexdispersion

In Tab. 25 sind die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung der Latexdispersionen mit drei Emulgatorkonzentrationen gezeigt.

Tabelle 25: *Oberflächenspannung, polarer, disperser Anteil der Latexdispersionen und der Kontaktwinkel mit PTFE bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf Monomer*

Stoffsystem	Oberflächen- spannung [mN/m]	Polarer An- teil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität	KW_PTFE [°]
1,5 m% SDBS auf Monomer	63,55	21,80	41,75	0,343	98,73
3 m% SDBS auf Mono- mer	53,9	12,45	41,45	0,230	90,2
6 m% SDBS auf Mono- mer	48,8	11,03	37,77	0,226	87,1

Die Polarität der Latexdispersionen nimmt mit wachsender Emulgatorkonzentration ab. Aufgrund der nachgewiesenen Polaritätsabhängigkeit der Belagsbildung sollte die abnehmende Polarität der Latexdispersion eine größere Belagsbildung auf den hydrophoben Oberflächen zur Folge haben. Anders als bei der Monomervariation, ruft bei der Emulgatorvariation eine kleinere Polarität der Latexdispersion weniger Belag auf den Prüfoberflächen hervor (Abb. 72).

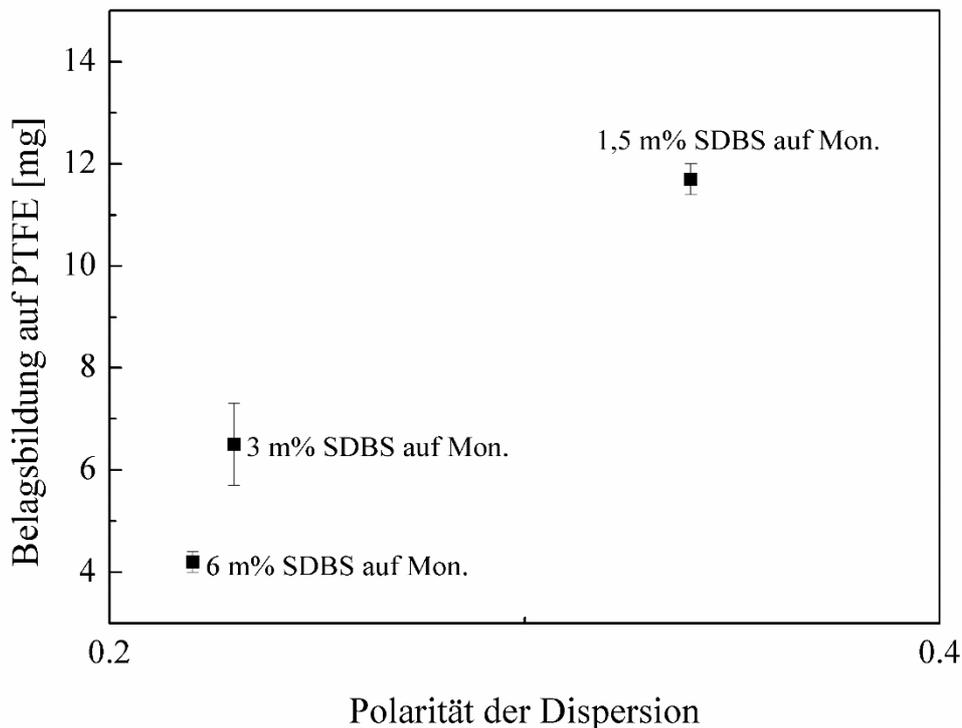


Abbildung 72: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von der Polarität der Copolymer-Dispersion bei drei verschiedenen Massenanteilen SDBS bezogen auf Monomer*

Die Änderung der Polarität von Latexdispersion und die Änderung der Belagsbildung auf Prüfoberflächen stimmen mit der nachgewiesenen Abhängigkeit der Belagsbildung mit der Polarität nicht überein. Daher können die Oberflächenspannung und die Polarität der Latexdispersionen nicht der Grund für die Änderung der Belagsbildung bei der Variation der Emulgatorkonzentration sein. Die Belagsbildung wird von der Koagulation und der daraus folgender Änderung der Teilchengröße mehr beeinflusst als die thermodynamischen Eigenschaften der Emulsion.

7.15 Einfluss des Initiators auf das Foulingverhalten

Für die Untersuchung des Initiatoreinflusses auf die Belagsbildung wird die Initiatorkonzentration aus der Grundrezeptur von 0,4 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer verdoppelt (0,8 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer) bzw. verdreifacht (1,2 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer) und auf das Foulingverhalten untersucht. Bis auf die Initiatorkonzentration sind die Konzentrationen aller anderen Komponenten der Ausgangsrezeptur gleichgeblieben.

Aus den Zeit-Umsatz-Kurven (Abb. 73) ist zu entnehmen, dass eine größere Konzentration an Initiator eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die wachsende Reaktionsgeschwindigkeit ist auf höhere Radikalausbeute und anschließend größere Partikelanzahl zurückzuführen.

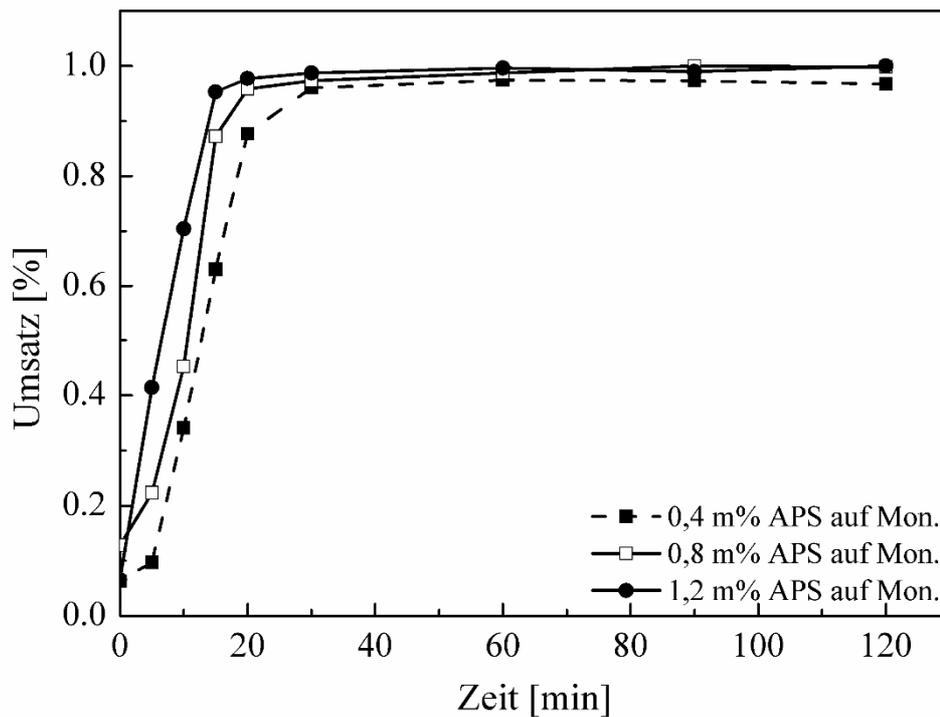


Abbildung 73: *Vergleich der Umsätze der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer*

In Tab. 26 ist zu sehen, dass die mittleren Partikelgrößen (Z-Average) und die Molmassen der Reaktionen mit steigender Initiatorkonzentration abnehmen. Das ist eine Folge der erhöhten Partikelanzahl, die durch eine größere Radikalausbeute gebildet wird. Eine bimolekulare Abbruchsreaktion wird bei größerer Radikalausbeute schneller und verursacht eine kleinere Partikelgröße.

Tabelle 26: *Mittlere Partikelgröße und Molmasse der Copolymer-Dispersion bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer*

Stoffsystem	Partikelgröße [nm]	Molmasse [g/mol]
0,4 m% KPS bezogen auf Monomer	64	1,70.10 ⁶
0,8 m% KPS bezogen auf Monomer	59	1,70.10 ⁶
1,2 m% KPS bezogen auf Monomer	55	1,69.10 ⁶

Belagsbildung an Prüfoberflächen

In Abb. 74 ist die Belagsbildung an den Prüfoberflächen zusammengefasst. Es wird beobachtet, dass die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen mit steigender Initiatorkonzentration nachlässt. Die Änderung der Belagsmenge in dieser Versuchsreihe ist im Vergleich zu der Änderung der Belagsbildung bei der Variation von Monomer- und Emulgatorkonzentration klein und liegt meistens innerhalb der Fehlerbalken. Die größere Belagsbildung bei kleinerer Initiatorkonzentration wird auf die Partikelgröße zurückgeführt. Mit steigender Partikelgröße wird eine Anlagerung an der Oberfläche, die zum Partikelfouling führt, begünstigt.

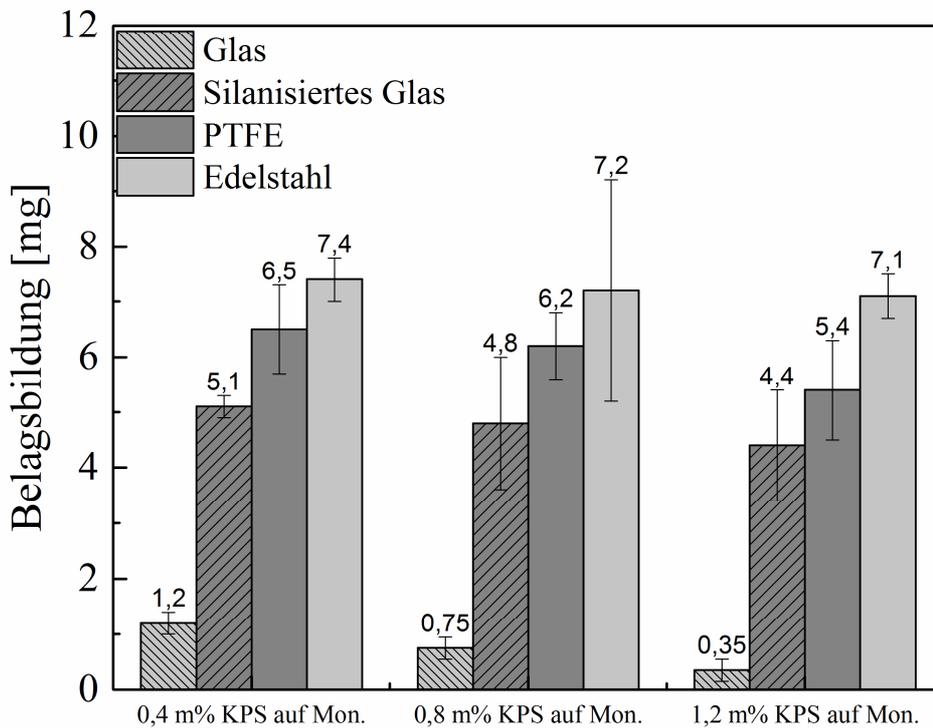


Abbildung 74: *Belagsbildung an den Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer*

Bestimmung der Oberflächenspannung der Latexdispersion

Im Folgenden wird die Änderung der Oberflächenaspekte mit der Initiatorkonzentration und ihrem möglichen Einfluss auf die Belagsbildung untersucht. Es wurde bereits festgestellt (Kap. 7.7), dass die dynamische Oberflächenspannung der Grundrezeptur (0,4 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer) durch die Blasendruck-Methode bei 53,5 mN/m liegt. Die doppelte bzw. dreifache Menge an Initiator vergrößert die Oberflächenspannung der Latexdispersion. Die dynamischen Oberflächenspannungen bei der 0,8 %- und 1,2 %-iger Initiatorkonzentration sind sehr ähnlich zueinander, wobei die Oberflächenspannung der Latexdispersion mit doppelter Menge KPS nur 1 mN/m kleiner ist als die Oberflächenspannung der Latexdispersion mit 1,2 % Massenanteil KPS. Der stabile Bereich der zugehörigen Kurven liegt bei dem Oberflächenalter von 100000 ms bei 58,7 bzw. 59 mN/m (Anhang, S. 189). Die steigende Oberflächenspannung wird durch die größere Anzahl an Partikeln verursacht, die bei größerer Initiatorkonzentration in der Partikelbildungsperiode aktiviert werden. Eine größere Anzahl an Partikeln wird durch die Emulgatoren stabilisiert. Demzufolge ist in der Reak-

tionslösung weniger freier Emulgator zur Herabsetzung der Oberflächenspannung der Latexdispersion vorhanden.

In Abb. 75 sind die ermittelten Oberflächenspannungen der Latexdispersionen aller drei Initiatorkonzentrationen dargestellt. Bei beiden Methoden (hängender Tropfen und Blasendruck-Methode) nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Initiatorkonzentration zu. Ähnlich wie bei der Blasendruck-Methode sind die ermittelten Oberflächenspannungen durch die Methode des hängenden Tropfens bei der doppelten und dreifachen Konzentrationserhöhung des Initiators fast identisch. Der kleine Unterschied von 1 mN/m wird reproduzierbar nachgewiesen.

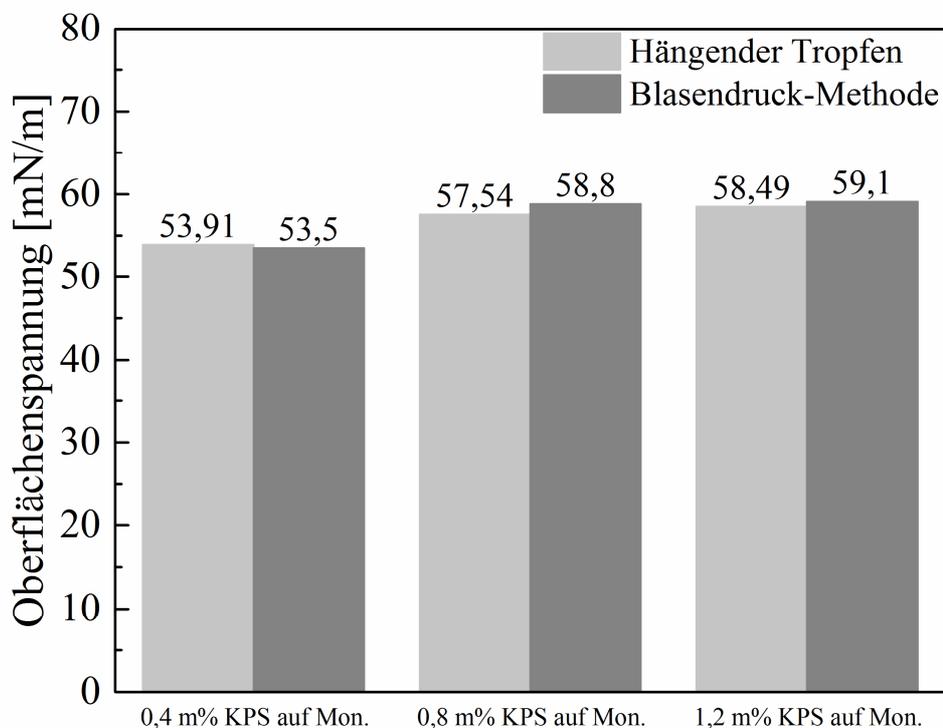


Abbildung 75: Die ermittelte Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer

In Abb. 76 ist die Oberflächenspannung der Latexdispersionen gegen die Belagsbildung an PTFE als Beispieloberflächen aufgetragen. Die dargestellten Oberflächenspannungen werden mit der Methode des hängenden Tropfens ermittelt. Beim Vergleich der Belagsbildung mit der Oberflächenspannung der Latexdispersionen wird deutlich, dass die Latexdispersionen mit größerer Oberflächenspannung weniger Belag erzeugen.

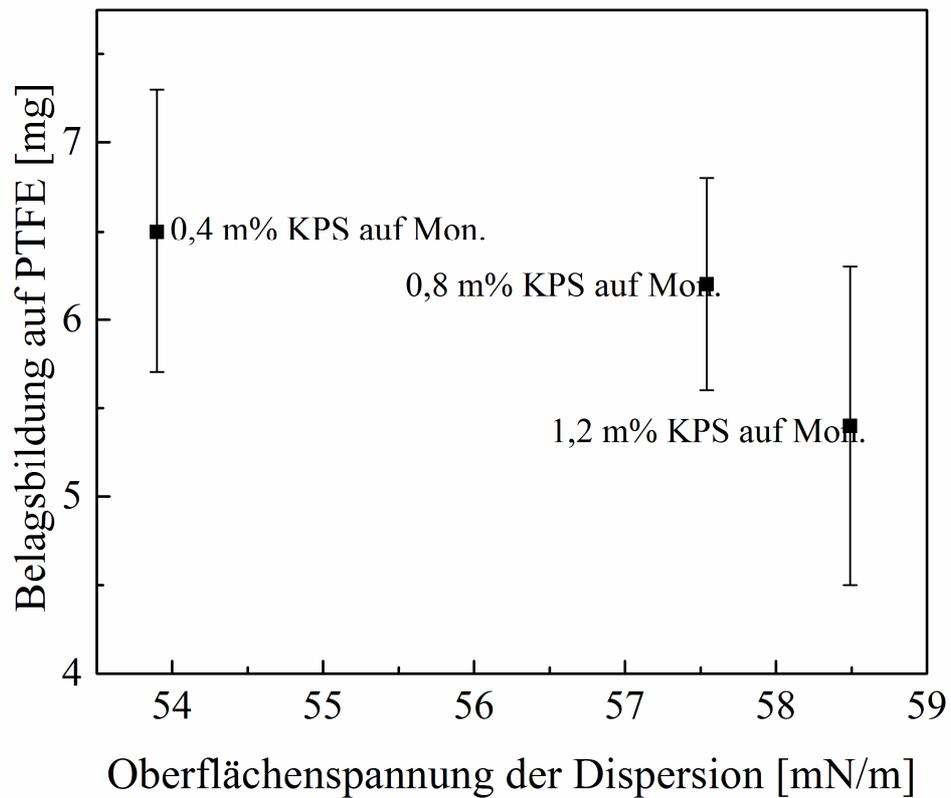


Abbildung 76: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PFTE als Beispieloberfläche von der Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersionen bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer*

Übereinstimmend mit der Änderung der Oberflächenspannung der Latexdispersionen wird die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit steigender Initiatorkonzentration schlechter bzw. der Kontaktwinkel wird größer (Abb. 77).

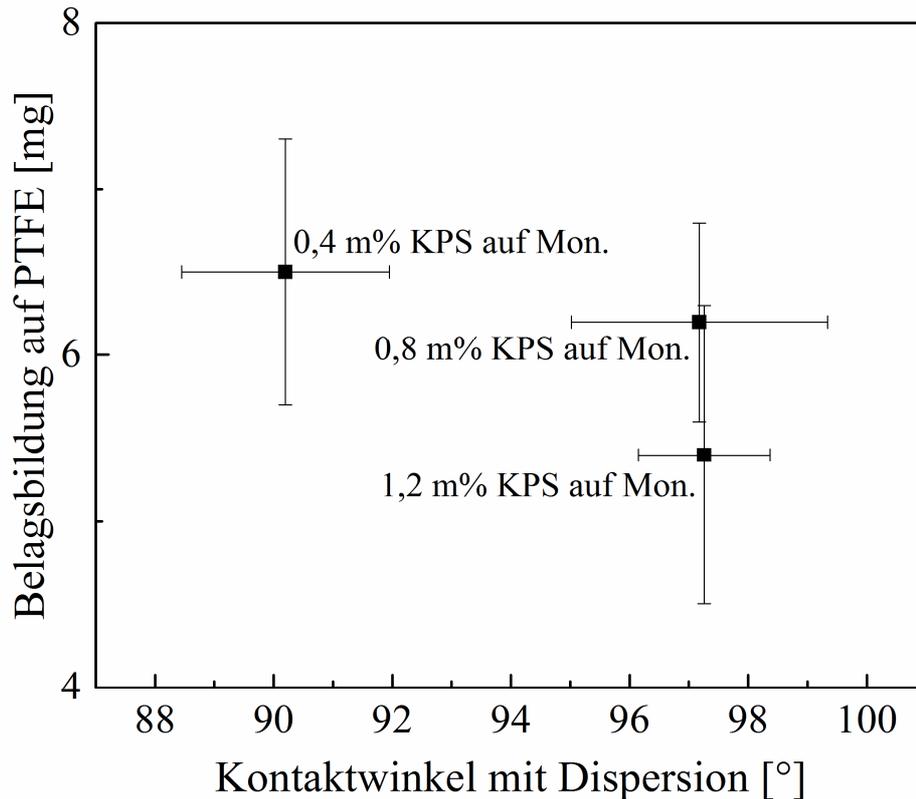


Abbildung 77: *Abhängigkeit der Belagsbildung von dem Kontaktwinkel von PTFE als Beispieloberfläche mit Copolymer-Dispersion bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer*

Die verringerte Belagsbildung mit steigender Initiatorkonzentration ist übereinstimmend mit der verschlechterten Benetzbarkeit (größere Kontaktwinkeln) der Oberflächen mit der Dispersion. Die verkleinerte Benetzbarkeit verdeutlicht eine Abnahme der Adhäsion zwischen den Oberflächen und der Latexdispersion.

Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Latexdispersion

In Tab. 27 sind die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenspannung der Latexdispersionen der drei Initiatorkonzentrationen zusammengefasst.

Tabelle 27: *Oberflächenspannung, polarer Anteil, disperser Anteil und Polarität der Latexdispersionen sowie Kontaktwinkel mit PTFE bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS*

Stoffsystem	Oberflächen- spannung [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität	KW-PTFE [°]
0,4 m% KPS bezogen auf Monomer	53,9	12,45	41,45	0,23	90,21
0,8 m% KPS bezogen auf Monomer	57,54	19,17	38,37	0,33	95,85
1,2 m% KPS bezogen auf Monomer	58,49	19	39,49	0,33	95,95

Die Polarität der Latexdispersion steigt mit steigender Initiatorkonzentration, wobei beide Konzentrationen 0,8 % und 1,2 % Massenanteil KPS eine fast gleiche Polarität besitzen. Wie bei der Variation der Monomerkonzentration nimmt die Belagsbildung bei der Variation der Initiatorkonzentration mit der Zunahme der Polarität auf den Prüfoberflächen ab (Abb. 78).

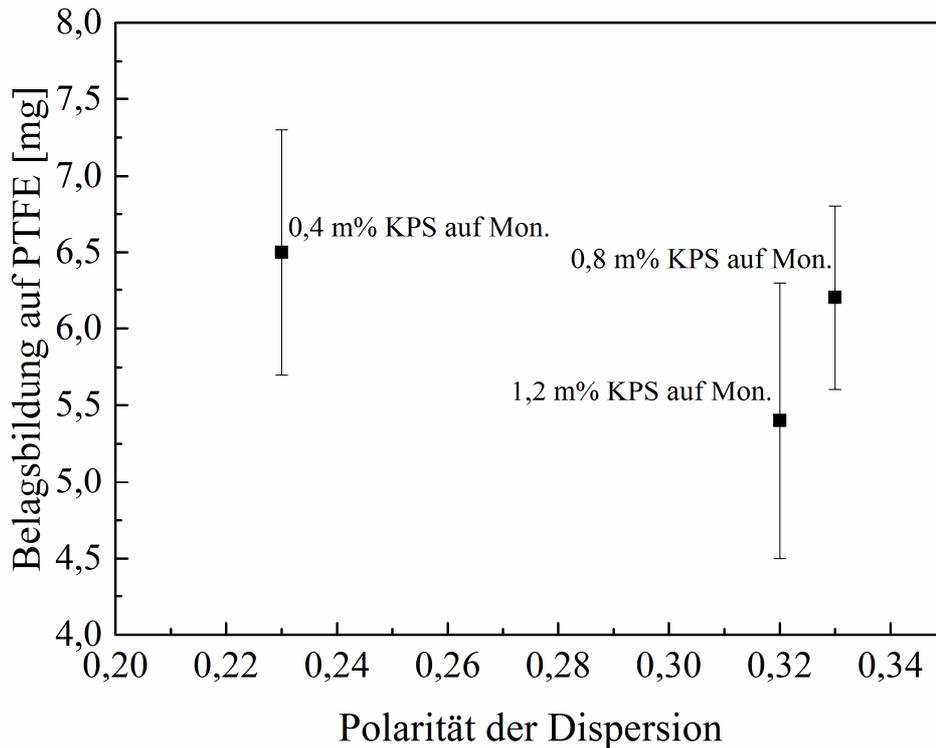


Abbildung 78: *Abhängigkeit der Belagsbildung auf PTFE als Beispieloberfläche von der Polarität der Copolymer-Dispersion bei drei verschiedenen Massenanteilen KPS bezogen auf Monomer*

Eine größere Polarität bedeutet höhere polare Anteile der Oberflächenspannung, was die Wechselwirkung mit hydrophoben Oberflächen verschlechtert. Die reduzierte Belagsbildung mit steigender Initiatorkonzentration auf den hydrophoben Oberflächen wird in Folge dieser herabgesetzten Wechselwirkung verstärkt.

Mit steigender Initiatorkonzentration wird eine geringe Zunahme der Belagsbildung auf den Prüfoberflächen beobachtet. Die Änderungen der Oberflächeneigenschaften der Latexdispersion und die Benetzbarkeit der Oberflächen mit der Latexdispersion sind klein. Sie sind bei Konzentrationen von 0,8 % auf 1,2 % Massenanteil bezogen auf Monomer vernachlässigbar klein. Insofern wird die geringe Vergrößerung der Belagsmenge mit steigender Initiatorkonzentration auf die steigende Partikelgröße zurückgeführt.

7.16 Zwischenfazit von 7.13 bis 7.15

Die Belagsbildung an den Prüfoberflächen wurde bei drei unterschiedlichen Konzentrationen der Hauptkomponenten (Monomer, Emulgator und Initiator) der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat überprüft. Es wurde festgestellt, dass steigende Monomer-, sinken-

der Emulgator- und Initiatorkonzentrationen eine steigende Belagsbildung zur Folge haben. Die Änderung der Belagsmenge mit der Variation der Initiatorkonzentration ist im Vergleich zu der Variation der Konzentration weiterer Komponenten sehr klein. Werden die Fehlerbalken bei der Berechnung der Belagsmenge berücksichtigt, wird die Änderung der Belagsbildung vernachlässigbar.

Es lässt sich keine eindeutige Allgemeinaussage über die Abhängigkeit der Belagsbildung von der Oberflächenspannung der Latexdispersion unterschiedlicher Konzentrationen und deren Polarität machen.

Kleinere Oberflächenspannungen mit kleinerem polaren Anteil verursachen mehr Belag bei der Monomer- und Initiatorvariation, während bei der Emulgatorvariation eine größere Oberflächenspannung mit größerem polaren Anteil mehr Belag erzeugt.

Die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit Latexdispersion bei drei unterschiedlichen Konzentrationen wird direkt von der Änderung der Oberflächenspannung der Latexdispersion beeinflusst und weist daher keine direkte Abhängigkeit von der Belagsbildung an den Prüfoberflächen auf. In Abb. 79 werden die Einflussfaktoren der Belagsbildung bei der Variation der Monomer-, Emulgator-, und Initiatorkonzentrationen dargestellt.

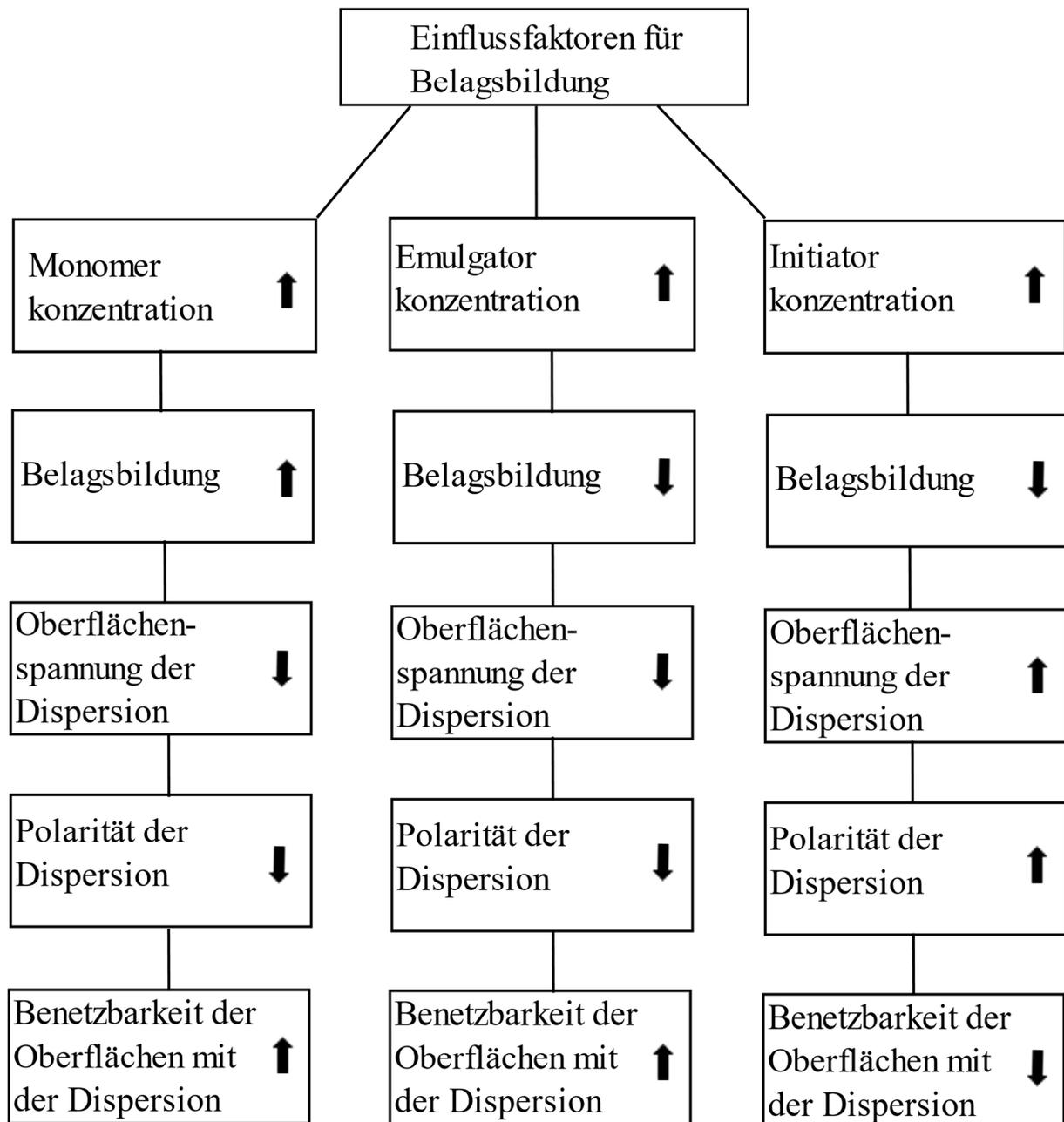


Abbildung 79: *Übersicht der Änderung der Belagsbildung mit den Änderungen der Oberflächenaspekte der Latexdispersionen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei unterschiedlichen Monomer-, Emulgator und Initiatorkonzentrationen*

Da bei der Konzentrationsänderung der Komponenten derselben Reaktion bei den hydrophoben sowie bei den hydrophilen Prüfoberflächen unabhängig von deren freier Oberflächenenergie und Polarität dieselbe Änderung bezüglich der Belagsbildung beobachtet wird, wird die Abhängigkeit der Belagsbildung von der Polarität der Prüfoberflächen ausgeschlossen. Der Einfluss von thermodynamischen Effekten bei der Belagsbildung könnte höchstens ein Nebenfaktor sein, der eine zusätzliche Wirkung auf die Belagsbildung hat. Die vergrößerte

Belagsbildung bei steigenden Monomerkonzentrationen kann durch die steigende dispergierte Partikelanzahl begründet werden, die vermehrt an den Oberflächen ankommt und dort angelagert wird. Bei kleinerer Emulgatorkonzentration kann die Koagulation verantwortlich für die vergrößerte Belagsbildung sein. Bei steigender Initiatorkonzentration wird eine kleine Vergrößerung der Belagsmenge beobachtet, die durch zunehmende Partikelgröße zustande kommt.

7.17 Einfluss der Temperatur auf das Foulingverhalten

Um die Abhängigkeit der Belagsbildung von der Reaktionstemperatur zu untersuchen, wird die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei 75 °C durchgeführt, wobei die Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl auf Belagsbildung untersucht werden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Oberflächeneigenschaften der Latexdispersion (Oberflächenspannung, deren Polarität und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion) als mögliche Einflussfaktoren für die Belagsbildung bestimmt. Außerdem wird untersucht, inwiefern sich die Oberflächeneigenschaften der Prüfoberflächen, der Latexdispersion und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion mit steigender Temperatur ändern. Hierfür werden die Oberflächenspannung der Latexdispersion, die freie Oberflächenenergie der Prüfoberflächen und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion bei der Reaktionstemperatur bestimmt. Um zu überprüfen wie die Temperatur als eine wichtige Reaktionsbedingung die Oberflächeneigenschaften beeinflusst, werden die ermittelten Oberflächeneigenschaften bei Raumtemperatur und bei Reaktionstemperatur miteinander verglichen.

In Abb. 80 sind die Zeit-Umsatz-Kurven der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C und 75 °C dargestellt.

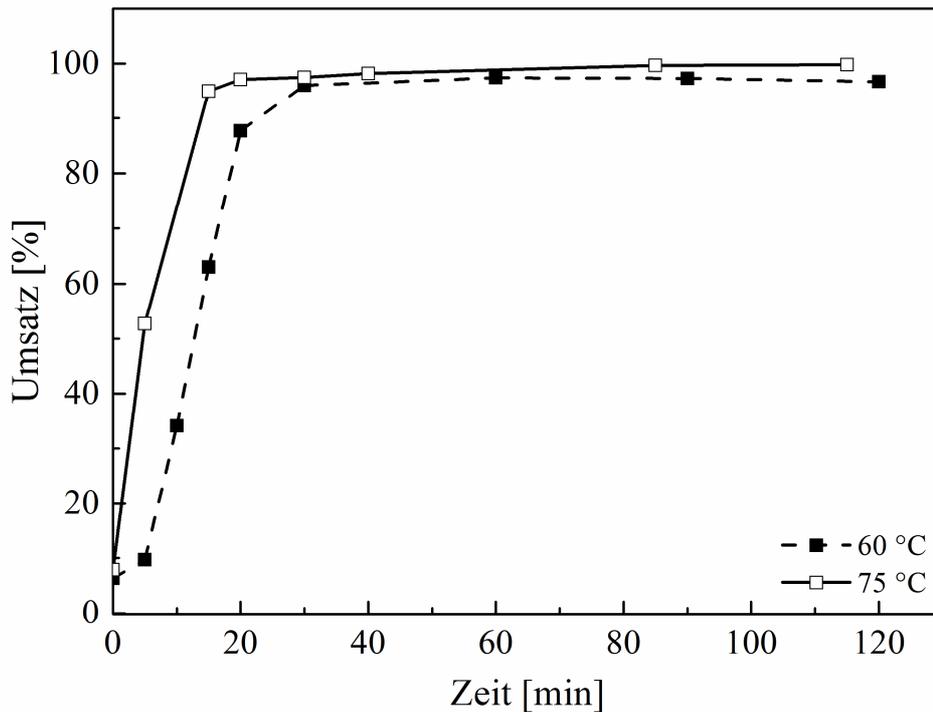


Abbildung 80: Die Zeit-Umsatz-Kurven der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil) bei 60 °C und bei 75 °C

Ein fast vollständiger Umsatz (95 %) ist bei der Reaktion bei 75 °C nach 15 min. erreicht. Die schnell ablaufende Reaktion ist auf die höhere Reaktionstemperatur zurückzuführen. Durch die erhöhte Temperatur nimmt die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Initiators zu und es wird eine größere Anzahl Radikale gebildet, die eine größere Anzahl an Micellen aktivieren.

Die Tab. 28 zeigt die mittleren Partikelgrößen (Z-Average) und die Molmassen der Polymere der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei 60 °C und bei 75 °C. Der Vergleich macht deutlich, dass die Partikelgröße und die Molmasse mit steigender Reaktionstemperatur abnehmen. Der Grund dafür ist die steigende Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Initiators, die zur Zunahme der Radikalausbeute führt. Folglich wird in der Partikelbildungsperiode eine größere Anzahl an Partikeln aktiviert. Eine größere Radikalausbeute begünstigt den Radikaleintritt und gleichzeitig auch die bimolekularen Kettenabbruchreaktionen, die zu kurzkettigen Polymeren mit kleiner Partikelgröße führen.

Tabelle 28: *Mittlere Partikelgröße und Molmasse der Copolymer-Latex (11 % Massenanteil) bei den Reaktionstemperaturen von 60 °C und 75 °C*

Reaktionstemperatur [°C]	Partikelgröße [nm]	Molmasse [g/mol]
60	64	1,77·10 ⁶
75	57	1,53·10 ⁶

Belagsbildung an den Prüfoberflächen

In Abb. 81 ist die Änderung der Belagsbildung mit steigender Temperatur dargestellt. Es wird die Belagsbildung auf den Prüfoberflächen durch dieselbe Rezeptur bei zwei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen miteinander verglichen.

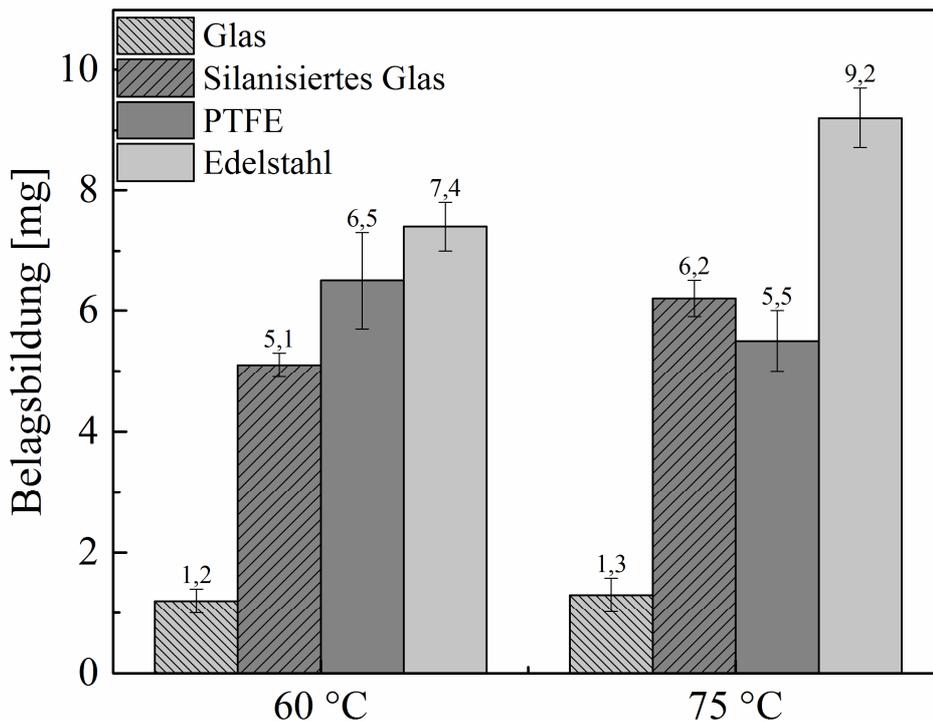


Abbildung 81: *Vergleich der Belagsbildung durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil) an den Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei zwei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (60 °C und 75 °C)*

Aus den Werten ist zu entnehmen, dass PTFE als einzige Prüfoberfläche ein reduziertes Foulingverhalten bei steigender Temperatur zeigt. Die Belagsbildung auf PTFE durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei 75 °C wird um nur 1 mg kleiner als bei

der gleichen Polymerisation bei 60 °C. Bei den anderen Prüfoberflächen steigt die Belagsbildung mit der Temperatur. Während die Belagsbildung auf dem Edelstahl von 60 °C auf 75 °C die größte Steigerung zeigt (ca. 2 mg), ist diese Steigerung bei silanisiertem Glas etwas kleiner (1 mg). Bei der Glasoberfläche ist die Änderung der Belagsmenge sehr klein (0,1 mg).

Bestimmung der Oberflächenspannung der Latexdispersion (bei Raumtemperatur)

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der hergestellten Latexdispersion bei 75 °C erfolgt nach dem Abkühlen der Latexdispersion bei Raumtemperatur durch die Blasendruck-Methode und die Methode des hängenden Tropfens.

In Abb. 82 sind die ermittelten Oberflächenspannungen zusammengefasst. Die ermittelten Werte durch die Methode des hängenden Tropfens sind in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Werte der Blasendruck-Methode. Auch durch die Methode des hängenden Tropfens wird bei der Latexdispersion, die bei 75 °C hergestellt wurde, eine größere Oberflächenspannung im Vergleich zur hergestellten Latexdispersion bei 60 °C gemessen.

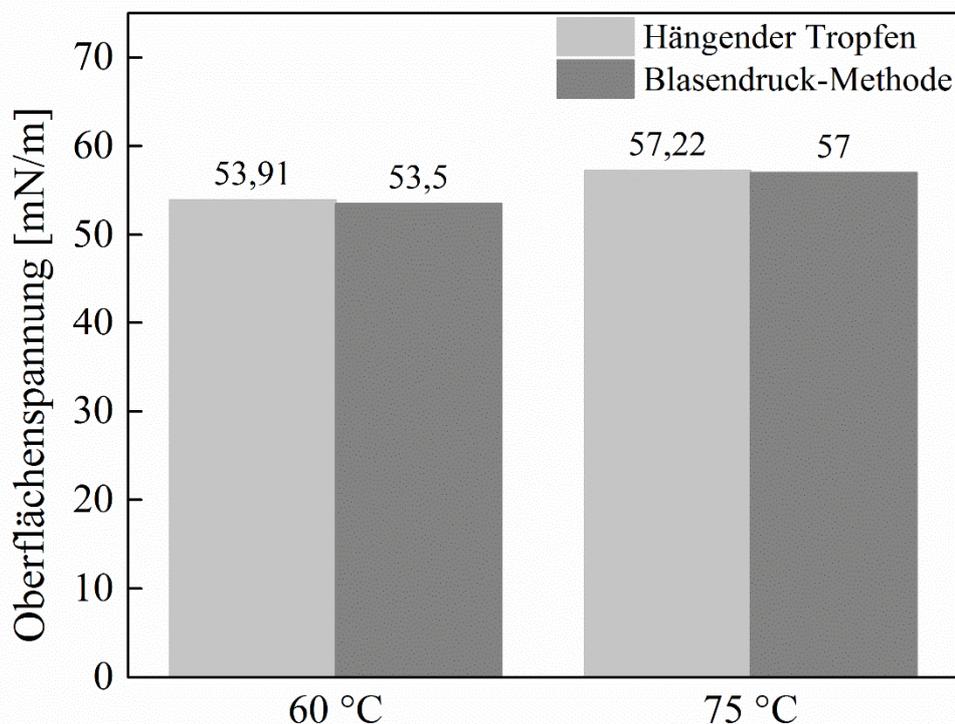


Abbildung 82: *Vergleich der Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion (11 % Massenanteil) hergestellt bei den Reaktionstemperaturen von 60 °C und 75 °C. Gemessen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur.*

Die Erhöhung der Oberflächenspannung mit der Temperatur kommt durch die unterschiedliche Partikelbildungsperiode der beiden Reaktionen zustande. Durch höhere Temperatur werden mehr Radikale gebildet, die entsprechend mehr Partikeln aktivieren. Das hat zur Folge, dass die vorhandene Emulgatorkonzentration in der wässrigen Phase zum großen Teil für die Stabilisierung der Latexteilchen verbraucht wird. Eine kleine Konzentration des Emulgators ist in der wässrigen Phase vorhanden, um die Oberflächenspannung der Latexdispersion herabzusetzen. In Abb. 83 ist die Änderung der Belagsbildung auf Prüfoberflächen in Abhängigkeit von steigender Oberflächenspannung der Latexdispersion hergestellt bei 75 °C gezeigt.

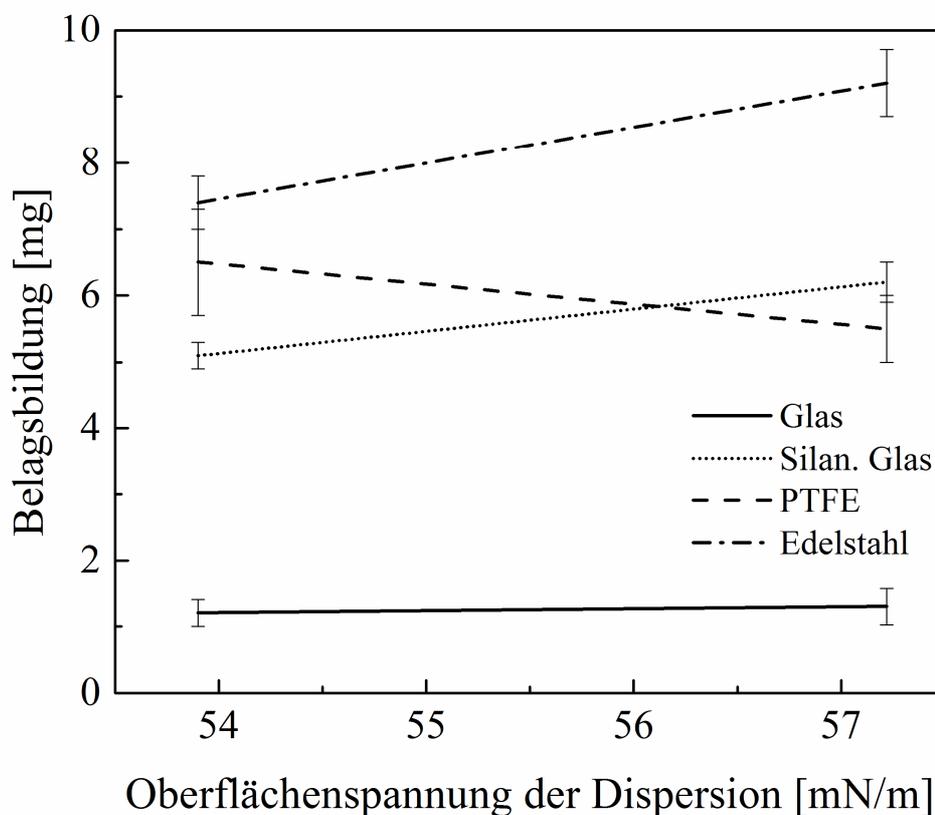


Abbildung 83: *Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion hergestellt bei 75 °C von der Belagsbildung auf Prüfoberflächen Glas, silanisier-tes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl. Gemessen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur.*

Bei größerer Oberflächenspannung der Latexdispersion wird eine kleinere Belagsbildung erwartet, welche nur bei PTFE beobachtet wird. Bei den weiteren Prüfoberflächen steigt die Belagsbildung mit der Temperatur.

Entsprechend der größeren Oberflächenspannung der bei 75 °C hergestellten Latexdispersion, ist die Benetzbarkeit mit den Prüfoberflächen kleiner (gemessen nach dem Abkühlen der Dispersion auf Raumtemperatur). Das wird durch den größeren Kontaktwinkel der Prüfoberflächen mit der hergestellten Latexdispersion bei 75 °C verdeutlicht (Abb. 84).

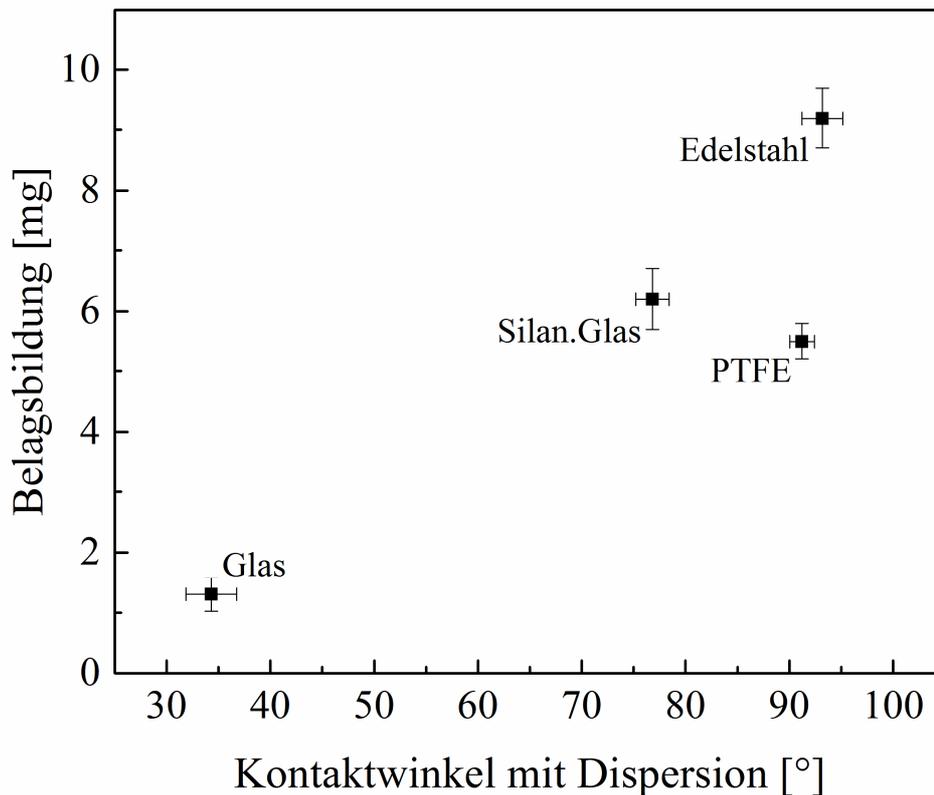


Abbildung 84: *Abhängigkeit der Belagsbildung von der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Copolymer-Dispersion hergestellt bei 75 °C. gemessen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur.*

Bei Variation der Reaktionstemperatur entspricht die Änderung der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion nicht der Änderung der Belagsbildung. Der wachsende Kontaktwinkel der Latexdispersion (hergestellt bei 75 °C) ist ein Hinweis auf verschlechterte Adhäsion zwischen Dispersion und Prüfoberflächen, welche eine kleinere Belagsbildung zur Folge haben sollte. Eine abnehmende Belagsbildung wird jedoch nur bei PTFE beobachtet. Bei den anderen Prüfoberflächen nimmt die Belagsbildung trotz verschlechterter Benetzbarkeit mit der Temperatur zu.

Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Latexdispersion (bei Raumtemperatur)

Die Oberflächenspannung, der polare und disperse Anteil der hergestellten Latexdispersion bei 75 °C wird mit der Oberflächenspannung und Polarität der Ausgangsrezeptur in Tab. 29 dargestellt. Im Vergleich zu einer Reaktionstemperatur von 60 °C wird eine vernachlässigbar kleine Abnahme der Polarität bei der Reaktionstemperatur von 75 °C beobachtet, die nicht für eine Änderung der Belagsbildung mit der Temperatur verantwortlich ist.

Tabelle 29: *Oberflächenspannung, polarer, disperser Anteil, Polarität der Copolymer-Dispersion (11 % Massenanteil) hergestellt bei 60 °C und 75 °C und Kontaktwinkel auf PTFE als hydrophobe Prüfoberfläche. Gemessen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur*

Reaktions- temperatur	Oberflächenspan- nung [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarität	KW-PTFE [°]
60 °C	53,9	12,45	41,45	0,23	90,21
75 °C	57,22	12,16	45,06	0,21	91,22

Mit steigender Reaktionstemperatur wird bis auf PTFE bei den Prüfoberflächen eine steigende Belagsbildung beobachtet. Es wird eine Zunahme der Oberflächenspannung der Latexdispersion mit der Temperatur festgestellt, wobei die Polarität fast unverändert bleibt. Entsprechend der größeren Oberflächenspannung nimmt die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion ab, was eine kleinere Adhäsion verdeutlicht. Die Änderungen der Oberflächeneigenschaften stimmen mit der vergrößerten Belagsmenge nicht überein. Die Änderung der Belagsbildung kann nur bei PTFE als Prüfoberfläche mit den Änderungen der Oberflächeneigenschaften begründet werden.

7.18 Änderung der thermodynamischen Oberflächeneigenschaften mit der Temperatur

Im Folgenden werden die Oberflächenspannung der Latexdispersion, freie Oberflächenenergie und Polarität der Prüfoberflächen und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion, die bereits bei Raumtemperatur bestimmt wurden, nun bei der Reaktionstemperatur (60 °C) untersucht. Die abweichenden Oberflächeneigenschaften der Prüfoberflächen bei 60 °C von den Eigenschaften der jeweiligen Prüfoberflächen bei Raumtemperatur können Hinweise auf die Änderung der Belagsbildung mit der Temperatur liefern.

7.18.1 Änderung der Oberflächenspannung der Latexdispersion mit der Temperatur

Die Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion wurde bereits bei Raumtemperatur durch zwei Methoden bestimmt (Kap. 7.7). Im Folgenden wird der Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung der Latexdispersion festgestellt. Die Oberflächenspannung der Latexdispersion wird bei den Reaktionstemperaturen (60 °C und 75 °C) bestimmt und mit der gemessenen Oberflächenspannung bei Raumtemperatur verglichen. Die Oberflächenspannung wird durch die Methode des hängenden Tropfens und Blasendruck-Methode bestimmt. Bei der Blasendruck-Methode erfolgt die Erwärmung der Dispersion durch einen externen Thermostat, der an dem Tensiometer angeschlossen ist. Während der Messung ist ein Temperatursensor in die Flüssigkeit eingetaucht. Die Temperatur der Dispersion wird während der Messung aufgezeichnet. Bei der Methode des hängenden Tropfens wird an einer Kanüle ein hängender Tropfen in einer auf die Messtemperatur vorgeheizten Kammer erzeugt. Die Kanüle ist mit einem Heizmantel umhüllt, sodass der hängende Tropfen auf die gewünschte Temperatur geheizt wird. In Abb. 85 ist die Änderung der dynamischen Oberflächenspannung der Latexdispersion mit der Temperatur gezeigt.

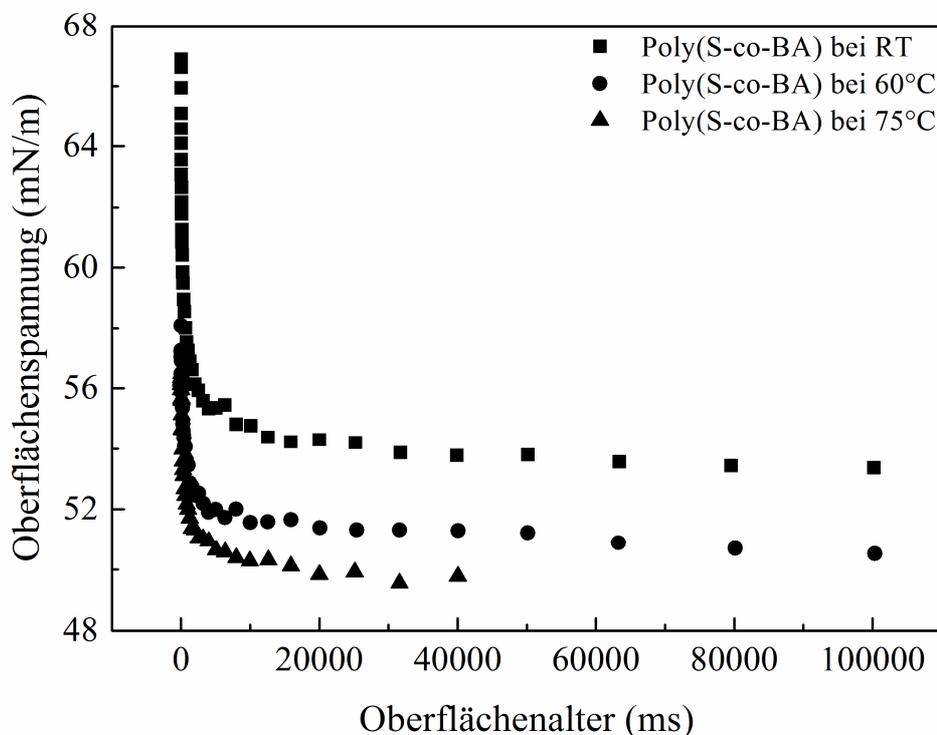


Abbildung 85: *Dynamische Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion (11 % Massenanteil) hergestellt bei 60 °C und 75 °C. Gemessen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur*

Eine leichte Reduktion der Oberflächenspannung ist bei der auf die Reaktionstemperatur erwärmten Latexdispersion zu beobachten. Gemäß dem kleineren Temperaturunterschied ist auch die Änderung der Oberflächenspannung von 60 °C auf 75 °C kleiner (2 %) als die Änderung der Oberflächenspannung bei Raumtemperatur auf 60 °C (6 %). In Abb. 86 ist die ermittelte Oberflächenspannung der Latexdispersion bei den Reaktionstemperaturen zusammengefasst.

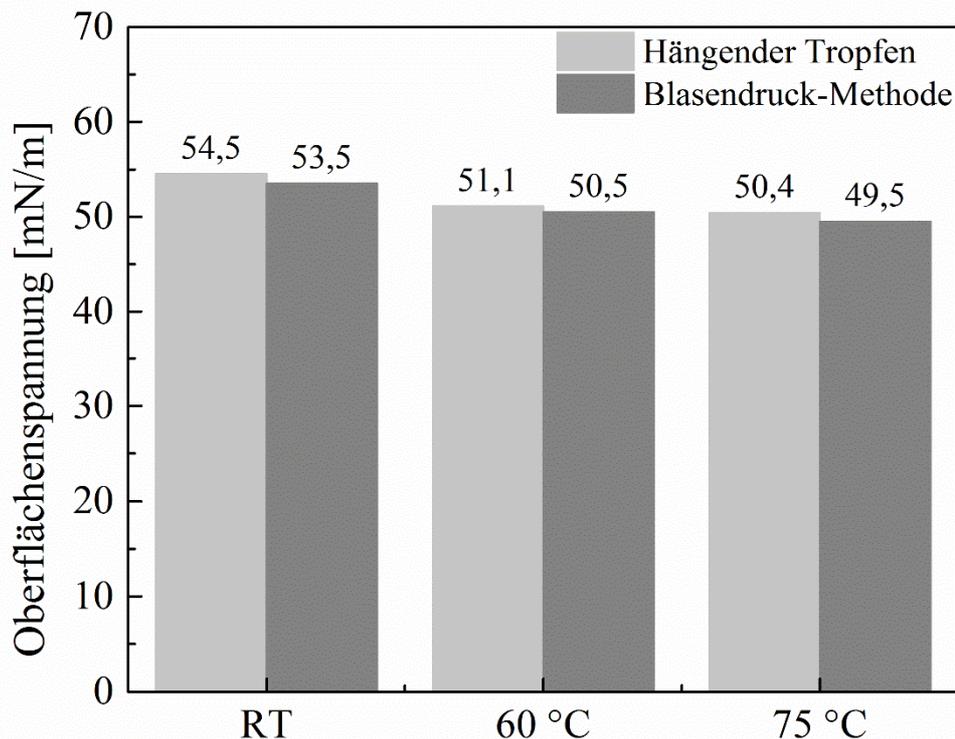


Abbildung 86: *Vergleich der Oberflächenspannung der Copolymer-Dispersion (11 % Massenanteil) bei drei verschiedenen Messtemperaturen: RT, 60 °C und 75 °C.*

Bei beiden Methoden nimmt die Oberflächenspannung der Latexdispersion mit steigender Temperatur ab. Die sinkende Oberflächenspannung der Latexdispersion soll eine bessere Benetzbarkeit bzw. eine bessere Adhäsion der Prüfoberflächen mit der Dispersion zur Folge haben und die Belagsbildung vergrößern. Eine vergrößerte Belagsbildung wird außer auf PTFE bei den anderen Prüfoberflächen beobachtet. Um die abweichende Belagsbildung auf PTFE genauer zu untersuchen, wird im Folgenden die Polarität und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur überprüft.

7.18.2 Änderung der freien Oberflächenenergie und Polarität der Prüfoberflächen mit der Temperatur

Um die thermodynamischen Eigenschaften der Prüfoberflächen während der Reaktion zu überprüfen, werden die freie Oberflächenenergie und die Polarität der Prüfoberflächen bei der Reaktionstemperatur (60 °C) bestimmt. Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie der Prüfoberflächen erfolgt durch die in 4.1 beschriebene Methode des liegenden Tropfens. Für die Bestimmung der freien Oberflächenenergie bei 60 °C werden die Prüfoberflächen in eine auf 60 °C vorgeheizte Kammer gelegt. Die Testflüssigkeiten (Wasser und Diiodmethan) werden ebenfalls durch eine Spritze, die mit einem Heizmantel umhüllt ist, vor dem Dosieren auf die Prüfoberfläche auf 60 °C geheizt. In Tab. 30 sind die freie Oberflächenenergie und die Polarität der Prüfoberflächen bei Raumtemperatur und bei 60 °C dargestellt.

Tabelle 30: *Vergleich der freien Oberflächenenergie und polaren Anteil der Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil) bei Raumtemperatur und bei 60 °C durch die Methode des liegenden Tropfens*

Prüfoberflächen	Freie Oberflächenenergie [mN/m]-RT	Polarer Anteil [mN/m]-RT	Freie Oberflächenenergie [mN/m]-60 °C	Polarer Anteil [mN/m]-60 °C
Glas	65,3 ± 1,79	40,6 ± 1,01	65,4 ± 2,64	40,7 ± 1,76
Silanisiertes Glas	28,1 ± 1,6	4,40 ± 0,75	30,6 ± 1,13	3,30 ± 0,30
PTFE	17,4 ± 0,99	0,20 ± 0,10	19,9 ± 2,73	8,50 ± 1,75
Gewalzter Edelstahl	38,4 ± 1,94	0,70 ± 0,55	45,9 ± 2,96	10,1 ± 1,65

Die freie Oberflächenenergie steigt bei allen Prüfoberflächen. Diese Vergrößerung ist bei den Glasoberflächen vernachlässigbar klein und beim Edelstahl am größten (7 mN/m). Bei PTFE und silanisiertem Glas wird jeweils eine Vergrößerung von 2 mN/m beobachtet. Eine Änderung des polaren Anteils ist ebenfalls bei allen Prüfoberflächen zu beobachten, Während diese Änderung bei der Glasoberfläche vernachlässigbar klein ist (0,1 mN/m), steigt der polare Anteil von PTFE um 8 mN/m und von gewalztem Edelstahl um 9 mN/m. Bei silanisiertem Glas wird dagegen bei 60 °C ein kleinerer polarer Anteil im Vergleich zur Raumtemperatur

(1,1 mN/m kleiner) festgestellt. In Abb. 87 ist die Änderung der Polarität von Prüfoberflächen mit der Temperatur dargestellt.

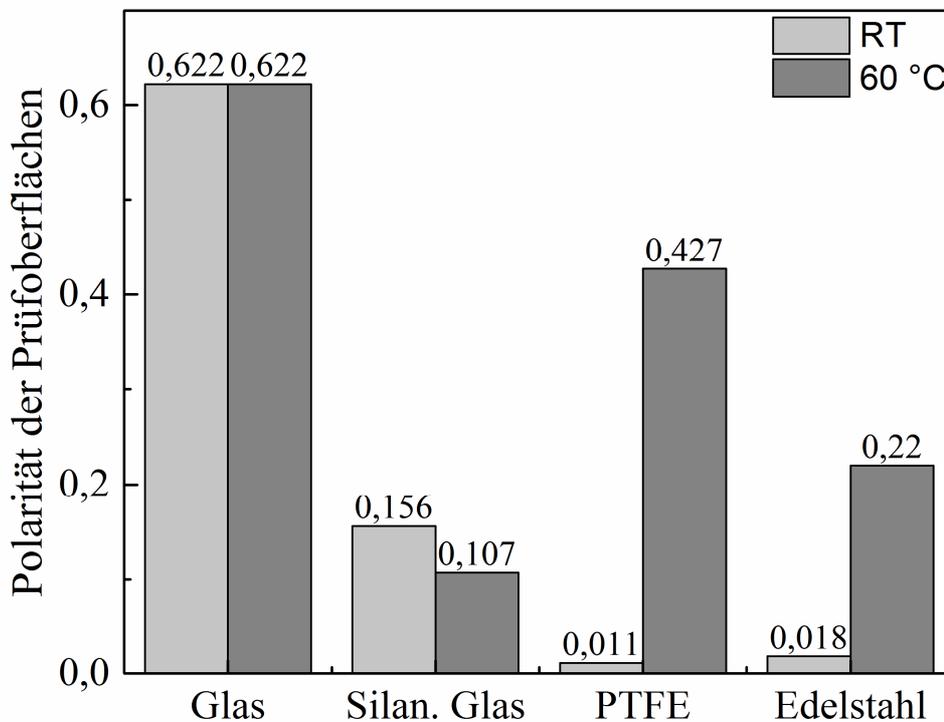


Abbildung 87: *Vergleich der Polarität der Prüfoberflächen Glas, silanisiertes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl. Gemessen bei RT und 60 °C.*

Es wurde nachgewiesen, dass bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat die Belagsbildung mit steigender Polarität der Oberflächen zunimmt (Kap. 7.6). Gemäß der kleinen Änderung der Polarität mit steigender Temperatur wird bei der Glasoberfläche eine kleine Änderung der Belagsbildung erwartet. Bei PTFE sollte durch die steigende Polarität eine geringere Belagsmenge beobachtet werden. Aus demselben Grund sollte auch bei gewalztem Edelstahl eine kleinere Belagsmenge festgestellt werden. Bei silanisiertem Glas sollte gemäß dem abnehmenden polaren Anteil noch mehr Belag gebildet werden. Bei Glas, silanisiertem Glas und PTFE wird die erwartete Änderung der Belagsbildung beobachtet. Daher wird die Änderung der Polarität mit steigender Temperatur für die Änderung der Belagsmenge verantwortlich gemacht. Eine vergrößerte Belagsmenge auf gewalztem Edelstahl hat nicht direkt mit der Polarität zutun und kommt aufgrund der mechanischen Adhäsion zustande. Die große Rauheit des gewalzten Edelstahls ist in diesem Zusammenhang der dominierende Faktor.

7.18.3 Änderung der Benetzbarkeit mit der Temperatur

Analog zu 7.8 wird die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit einem Tensiometer bestimmt, wobei die Prüfoberflächen nach der Messung mit der hergestellten Latexdispersion bei Raumtemperatur in eine auf 60 °C vorgeheizte Latexdispersion eingetaucht und erneut gemessen werden. Ein Vergleich der Messergebnisse ist in Abb. 88 dargestellt.

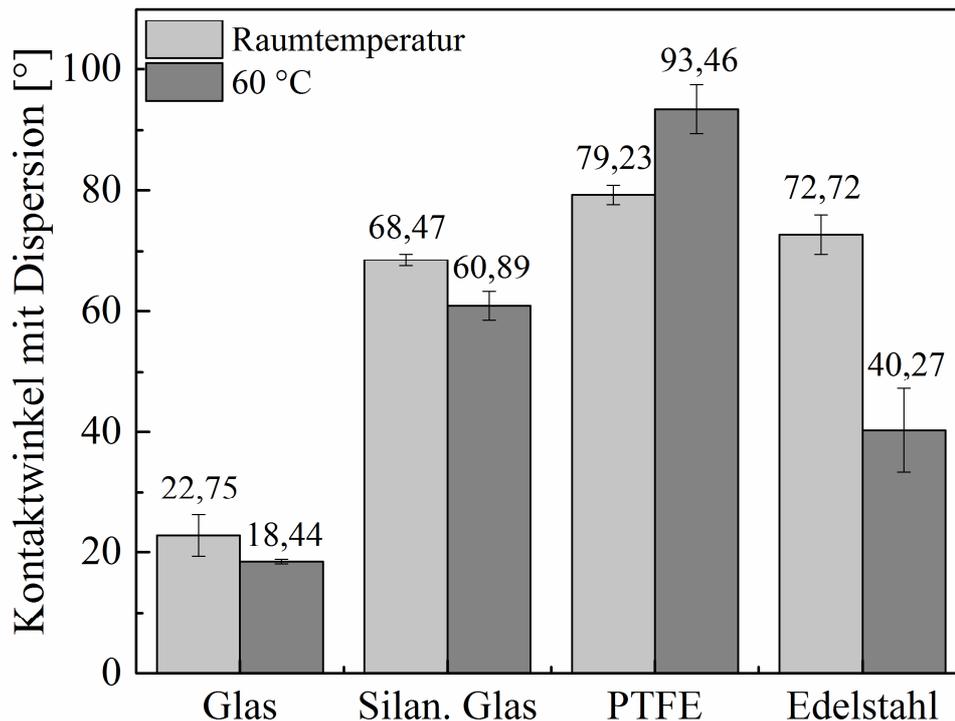


Abbildung 88: Vergleich der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen Glas, silanisieretes Glas, PTFE und gewalzter Edelstahl mit der Copolymer-Dispersion. Gemessen bei RT und 60 °C.

Außer PTFE zeigen die weiteren Prüfoberflächen eine bessere Benetzbarkeit mit der auf 60 °C vorgeheizte Latexdispersion. Gemäß der Änderung der Belagsbildung sollte bei gewalztem Edelstahl, silanisiertem Glas und Glas eine steigende Benetzbarkeit mit der Temperatur beobachtet werden (kleinerer Kontaktwinkel). Auf PTFE sollte sich als einzige Prüfoberfläche eine abnehmende Benetzbarkeit zeigen (größerer Kontaktwinkel).

Die Benetzbarkeit von gewalztem Edelstahl nimmt mit der Temperatur am stärksten zu (45 %) gefolgt von Glas und silanisiertem Glas (11 % bzw. 19 %). Die Benetzbarkeit bei PTFE nimmt dagegen um ca. 18 % ab. Die Änderungen der Benetzbarkeit bei allen Prüfober-

flächen mit der Temperatur ist in vollkommener Übereinstimmung mit der Änderung der Belagsmenge.

7.19 Zwischenfazit von 7.17 und 7.18

Die Emulsionspolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat wurde bei den Reaktionstemperaturen von 60 °C und bei 75 °C durchgeführt. Dabei vergrößerte sich die Belagsbildung bei fast allen Prüfoberflächen. Eine Ausnahme wurde bei PTFE beobachtet, bei dem eine kleinere Belagsbildung bei 75 °C beobachtet wurde. Die hergestellte Latexdispersion bei 75 °C hat im Vergleich zu der hergestellten Latexdispersion bei 60 °C eine kleinere Oberflächenspannung bei RT. Die Polarität beider Latexdispersionen unterscheidet sich kaum voneinander. Passend zu der ermittelten Oberflächenspannung ist die Benetzbarkeit der Oberflächen mit der Latexdispersion (Adhäsion) bei 60 °C besser als mit der Latexdispersion bei 75 °C. Die unterschiedliche Belagsbildung bei beiden Emulsionspolymerisationen kann nicht durch die Oberflächenspannung und Polarität der Latexdispersionen direkt begründet werden.

Die Oberflächenspannung der Latexdispersion, die freie Oberflächenenergie der Prüfoberflächen und die Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion, die bereits bei Raumtemperatur bestimmt wurden (Kap. 7.7), wurden bei Reaktionstemperatur (60 °C) gemessen, um den Zustand während der Reaktion im Reaktor näher zu untersuchen. Die Oberflächenspannung der Latexdispersion wurde bei 60 °C und 75 °C gemessen und mit der Oberflächenspannung bei Raumtemperatur verglichen. Die Oberflächenspannung der Latexdispersion wird mit steigender Temperatur kleiner, welches eine bessere Benetzbarkeit mit den Prüfoberflächen zur Folge hat und dadurch die Belagsbildung begünstigen kann. Die freie Oberflächenenergie der Prüfoberflächen wird bei allen Prüfoberflächen mit der Temperatur größer. Bei Glas ist diese Änderung vernachlässigbar klein. Die Polarität der freien Oberflächenenergie wird bei gewalztem Edelstahl und PTFE größer, bei silanisiertem Glas kleiner und bleibt bei unbehandeltem Glas unverändert. Ein steigender polarer Anteil der Prüfoberflächen verschlechtert die Belagsbildung bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat. Das kann die Änderung der Belagsbildung mit steigender Temperatur bei PTFE und sil. Glas begründen. Bei der Glasoberfläche wird entsprechend der kleinen Änderung der Polarität eine kleine Änderung der Belagsmenge beobachtet. Gewalzter Edelstahl hat eine größere Rauheit im Vergleich zu Glas und PTFE, die eine dominierende Rolle bei der Belagsbildung als thermodynamischer Effekte spielt. Daher wird die steigende Belagsbildung mit steigender Temperatur auf die Rauheit vom gewalzten Edelstahl zurückgeführt.

Die Bestimmung der Benetzbarkeit erfolgt mit einem Tensiometer durch die Kraftmethode. Die Benetzbarkeit vergrößert sich bis auf PTFE bei allen Prüfoberflächen mit der auf Reaktionstemperatur erwärmten Latexdispersion, während die Belagsbildung bei PTFE bei der Reaktionstemperatur von 75 °C sinkt und bei weiteren Prüfoberflächen steigt. Bei gewalztem Edelstahl ist der Unterschied der Benetzbarkeit und der Belagsmenge mit steigender Temperatur größer als bei weiteren Prüfoberflächen. Die Änderung der Belagsbildung mit steigender Reaktionstemperatur ist übereinstimmend mit der Änderung der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion bei den entsprechenden Temperaturen. In Abb. 89 sind die Änderung der Oberflächeneigenschaften mit steigender Temperatur und die Einflüsse auf die Belagsbildung dargestellt.

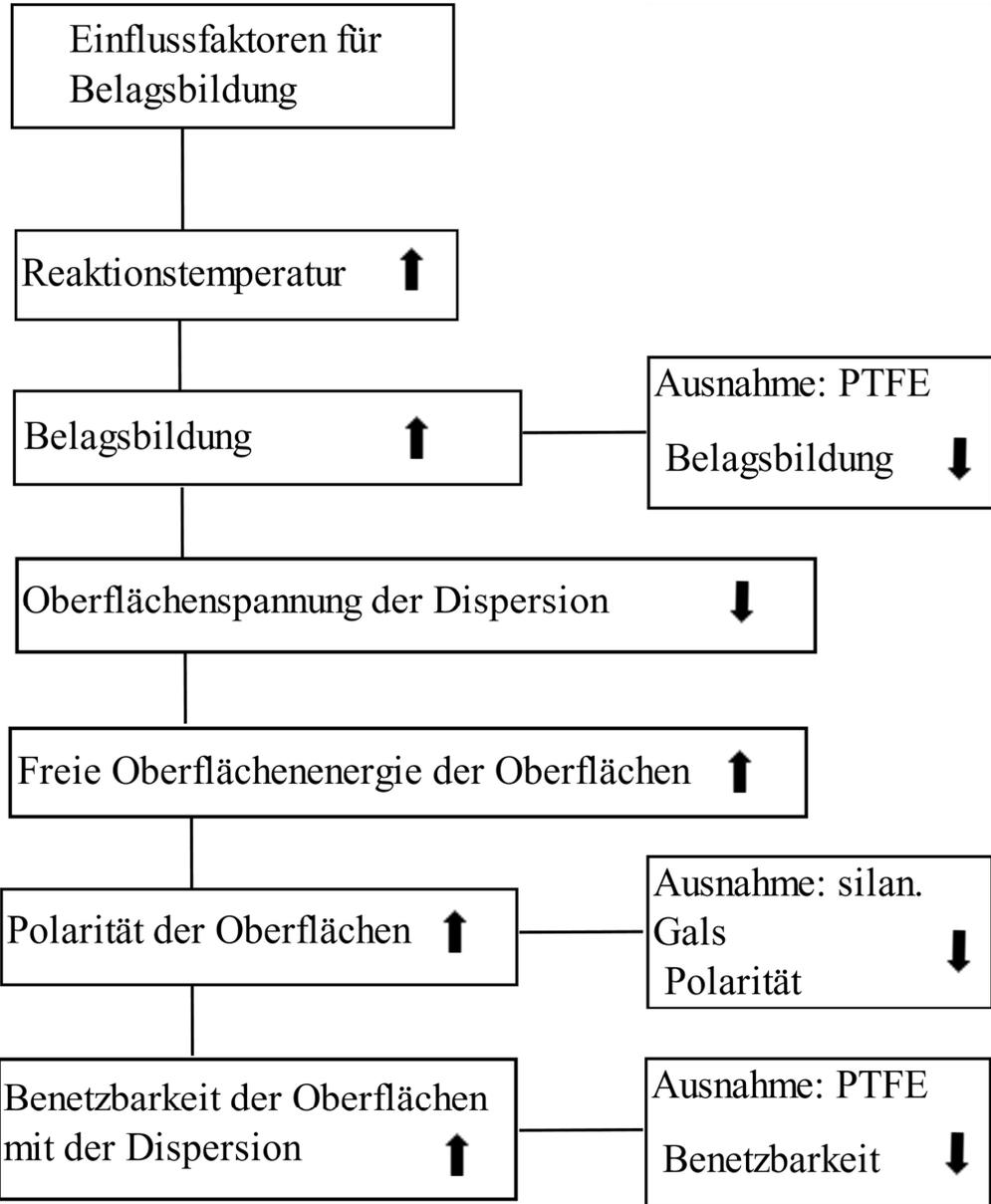


Abbildung 89: Einflussfaktoren für Belagsbildung in Abhängigkeit der Temperatur

Durch die Änderung der Oberflächenspannung, Polarität der Latexdispersion und der Prüfoberflächen und der Benetzbarkeit der Prüfoberflächen mit der Latexdispersion wird die Änderung der Belagsbildung mit steigender Temperatur bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat erklärbar.

7.20 Zeitabhängige Bildung des Belags

Zur Aufklärung der Mechanismen der Belagsbildung wird überprüft in welcher Zeitphase während der Reaktion die Belagsbildung startet bzw. die größte Belagsmenge gebildet wird. Da die größte Belagsbildung bei PBA auf Glas und bei Poly(S-co-BA) auf PTFE zustande kommt, werden im Folgenden die zeitabhängige Belagsbildung bei PBA auf Glas und bei Poly(S-co-BA) auf PTFE untersucht. Für die Bestimmung der Zeitphase, in der die Belagsbildung zustande kommt, wurden bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat vier PTFE und bei der Emulsionspolymerisation von n-BA vier Glasoberflächen mithilfe des Halteringes in den Reaktor eingeführt. Bei beiden Emulsionspolymerisationen handelt es sich um Batchreaktionen, die über einen Zeitraum von zwei Stunden durchgeführt wird. Die Reaktionen wurden nach 15, 30, 60 und 90 Minuten beendet und die gebildete Belagsmenge auf der jeweiligen Prüfoberfläche gravimetrisch bestimmt. In Tab. 31 wird die Belagsbildung nach bestimmten Zeitabständen und der Umsatz zu der jeweiligen Zeit dargestellt.

Tabelle 31: *Belagsbildung auf PTFE bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil) bzw. Glas bei der Emulsionspolymerisation von n-BA (32,6 % Massenanteil) nach 15, 30, 60, 90 und 120 Minuten und der jeweilige Umsatz nach den entsprechenden Zeiten*

Zeit [min]	Belagsbildung Poly(S-co-BA) [mg]	Umsatz Poly(S-co-BA) [%]	Belagsbildung n-BA [mg]	Umsatz n-BA [%]
15	0,3	63	11,3	99
30	3,5	96	12,2	99
60	6,1	97	15,2	99
90	6,5	97	11,6	99
120	6,5	97	14,4	99

Die Belagsbildung an PTFE nach 15 Minuten ist noch vernachlässigbar klein. Der Umsatz der Reaktion in dieser Zeit liegt bei 63 %. Nach 30 Minuten ist der Umsatz bei 96 %, wobei sich ungefähr die Hälfte des gesamten Belags auf PTFE in dieser Zeit bereits gebildet hat. Eine vollständige Belagsbildung (Sättigung) wird nach einer Stunde Reaktion erreicht.

Bei der Emulsionspolymerisation von n-BA wird ein fast vollständiger Umsatz nach 5 Minuten beobachtet. Die festgestellte Belagsbildung in jeder einzelnen Zeitphase entspricht annähernd der Belagsbildung nach einer vollständigen Reaktion. In Abb. 90 ist die Änderung der Belagsbildung an PTFE und Glas in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

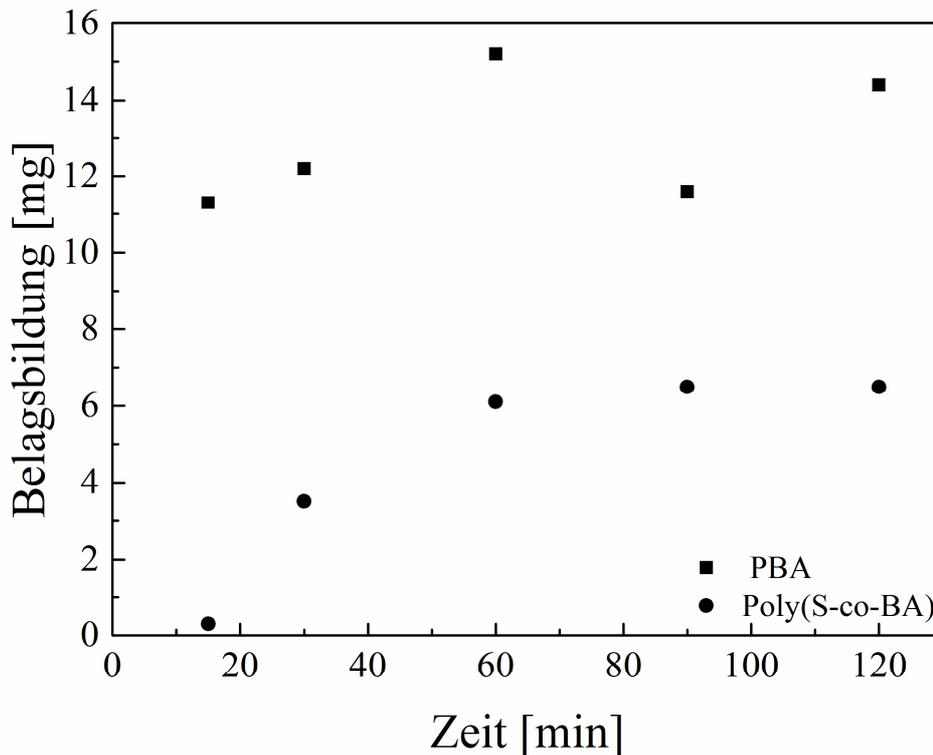


Abbildung 90: *Änderung der Belagsbildung mit der Reaktionszeit bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat auf PTFE und bei der Emulsionspolymerisation von n-BA auf Glas*

Bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat wird bis zu einem Zeitpunkt von 60 Minuten ein Ansteigen der Belagsmenge beobachtet. Bei der Emulsionshomopolymerisation von n-BA wird auf der Glasoberfläche eine maximale Belagsbildung in den ersten 15 Minuten beobachtet.

Die weitestgehend konstante Belagsmenge über den Reaktionsverlauf bestätigt erneut den Einfluss einer geringen Adhäsion zwischen Belag und Oberfläche auf die Gesamtbelagsbildung. Aufgrund einer kleinen Adhäsion mit der Glasoberfläche wird der Belag im Laufe der Reaktion gelöst und wieder neu gebildet, sodass die Belagsbildung in jeder Zeitphase konstant bleibt und in manchen Zeitphasen sogar sinkt. Die kleine Adhäsion zwischen Belag und Glas wird auf die mechanischen Eigenschaften der Glasoberfläche und die Reaktionsbedingungen

zurückgeführt. Der Belag wird während der Reaktion durch die Hitze der Reaktionslösung und die Strömung von der glatten Glasoberfläche entfernt und gemäß der schnell ablaufenden Reaktion und hoher Monomerkonzentration bei PBA schnell wieder gebildet.

Der zeitliche Verlauf der Belagsbildung auf PTFE (Abb. 90) bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat zeigt, dass die Belagsbildung 15 Minuten nach der Initiierung beginnt und bis 60 Minuten nach Initiierung weiterhin andauert. Aus dem zeitlichen Verlauf der Belagsbildung auf der Glasoberfläche bei der Emulsionspolymerisation von n-BA ist zu entnehmen, dass die Belagsmenge 15 Minuten nach dem Reaktionsstart mit der Belagsmenge am Ende der Reaktion vergleichbar ist. Entsprechend der schneller laufenden Emulsionspolymerisation von n-BA im Vergleich zu der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat, wird eine schnellere Belagsbildung bei PBA beobachtet.

7.21 Spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs

Im Folgenden wird bei beiden Modellsystemen der Reaktionsverlauf mittels ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. Dieser wird anhand der Proben bestimmt, die in bestimmten Zeitabständen aus der Reaktionsmischung entnommen werden.

Verlauf der Reaktion von Poly(S-co-BA) mittels ATR-IR

In Abb. 91 wird die Änderung der Reaktionslösung vor der Initiierung und nach bestimmten Zeitabständen nach der Initiierung (5, 15, 120 Minuten) dargestellt.

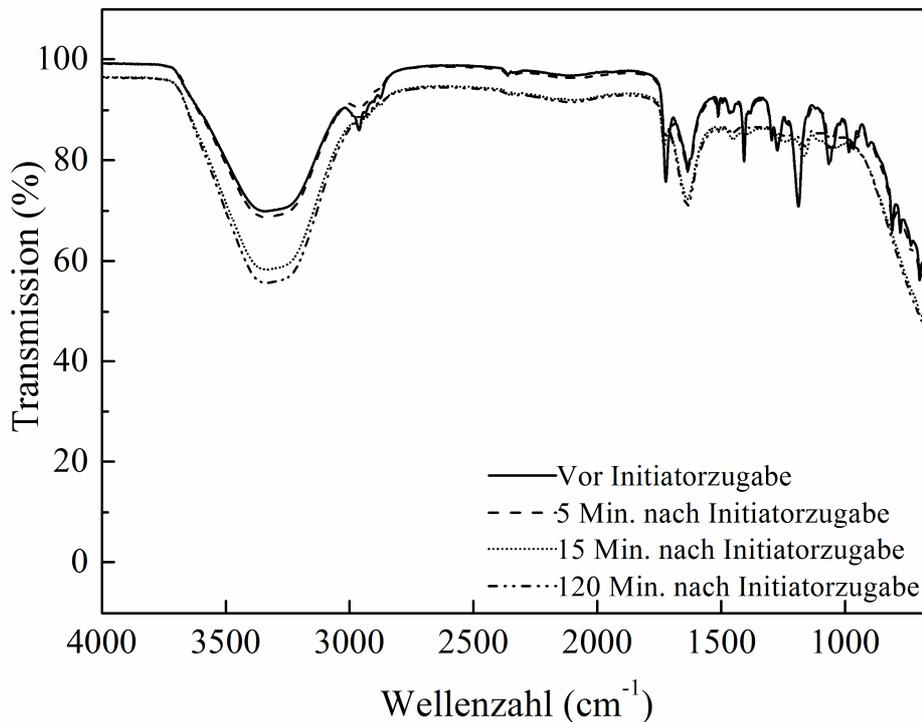


Abbildung 91: *Reaktionsverlauf bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil). Vergleich der IR-Spektren vor der Initiatorzugabe, 5, 20 und 120 Minuten nach der Initiatorzugabe.*

Das Spektrum der Reaktionslösung (vor der Initiierung) besteht aus Wasser, SDBS, Styrol und n-Butylacrylat. Fünf Minuten nach der Initiatorzugabe (29 % Umsatz) wird noch keine signifikante Änderung beobachtet. Eine Änderung passiert erst innerhalb der nächsten 10 Minuten. Das Spektrum der Reaktionslösung nach 15 Minuten (63 % Umsatz) zeigt Änderungen im Bereich $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. In diesem Bereich verschwinden einige Peaks und bei weiteren Peaks wurde eine Intensitätsänderung beobachtet. Am Ende der Reaktion (120 Minuten nach der Initiatorzugabe, 97 % Umsatz) bleibt die Reaktionslösung unverändert zu dem Spektrum nach 15 Minuten. Somit passiert die größte Änderung der Reaktionslösung zwischen 5 und 15 Minuten nach der Initiierung. Innerhalb dieser Zeit, beginnt auch die Belagsbildung auf PTFE bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat. Bei dem zeitlichen Verlauf der Belagsbildung (Kap. 7.20, Abb. 90) wurde gezeigt, dass die Belagsbildung 15 nach der Initiierung startet und bis 60 Minuten nach der Initiierung steigt.

Verlauf der Reaktion von PBA mittels ATR-IR

In der Abb. 92 sind die IR-Spektren vom Reaktionsverlauf der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat dargestellt. Das erste Spektrum stellt die Reaktionslösung vor der Initiierung

dar. Die weiteren zwei Spektren gehören zu den Proben, die nach 5 Minuten nach der Initiierung (96,4 % Umsatz) und nach Beenden der Reaktion (99 % Umsatz) entnommen wurden. Ein Vergleich der Spektren macht deutlich, dass die Reaktion bereits nach 5 Minuten vollständig abgelaufen ist. Die Spektren zeigen von diesem Zeitpunkt bis zum Ende der Reaktion keine Änderung. Entsprechend der schnell laufenden Polymerisation wird eine schnelle Belagsbildung bei der Glasoberfläche festgestellt (Kap. 7.20, Abb. 90).

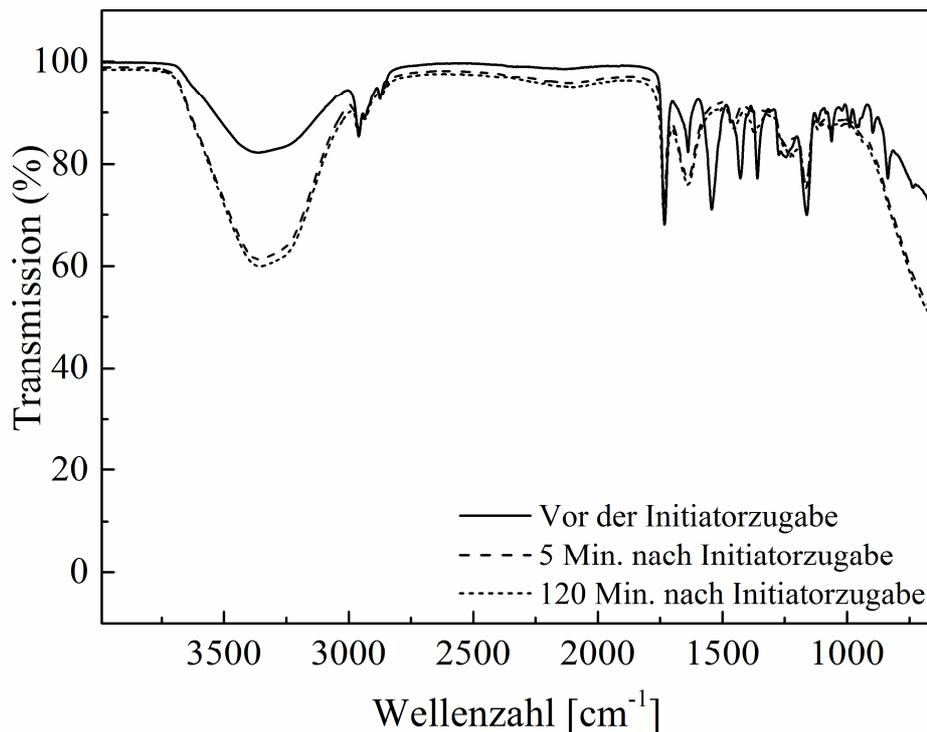


Abbildung 92: *Reaktionsverlauf bei der Emulsionscopolymerisation von n-BA (32,6 % Massenanteil). Vergleich der IR-Spektren vor der Initiatorzugabe, 5 Minuten nach Initiierung und am Ende der Reaktion*

Der zeitlichen Verläufe der Belagsbildung und der Umsatzverläufe beider Modellsysteme zeigen, dass die Belagsbildung nach dem Beginn der Polymerisation und nachdem die Reaktionsmischung zur Latexdispersion umgewandelt worden ist, zustande kommt.

7.22 Vergleich der Struktur vom Belag und Produkt

Im Folgenden wird mittels IR- und NMR-Spektroskopie festgestellt, inwiefern sich die chemische Struktur des gebildeten Belags von dem des Produkts der zugehörigen Emulsionspolymerisation unterscheidet.

7.22.1 Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels IR-Spektroskopie

In Abb. 93 werden die IR-Spektren von Belag und Produkt der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat beobachtet. Die Spektren zeigen nahezu den gleichen Verlauf und sind fast deckungsgleich. Es sind kleine Intensitätsunterschiede der Peaks zu beobachten. Diese sind im Bereich von 500, 1300 und 1700 cm^{-1} am intensivsten. Die IR-Spektren zeigen eindeutig den Copolymer-Latex. Der Peak bei 3000 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung der CH_2 -Bindung. Bei 1400- 1600 cm^{-1} sind die Peaks zu Ringschwingung der Aromaten zu sehen. Bei 1700 cm^{-1} wird ein intensiver Peak der Valenzschwingung der Carbonylgruppe beobachtet. Die restlichen Peaks bei 1000-1300 gehören zu C-H-Schwingungen.

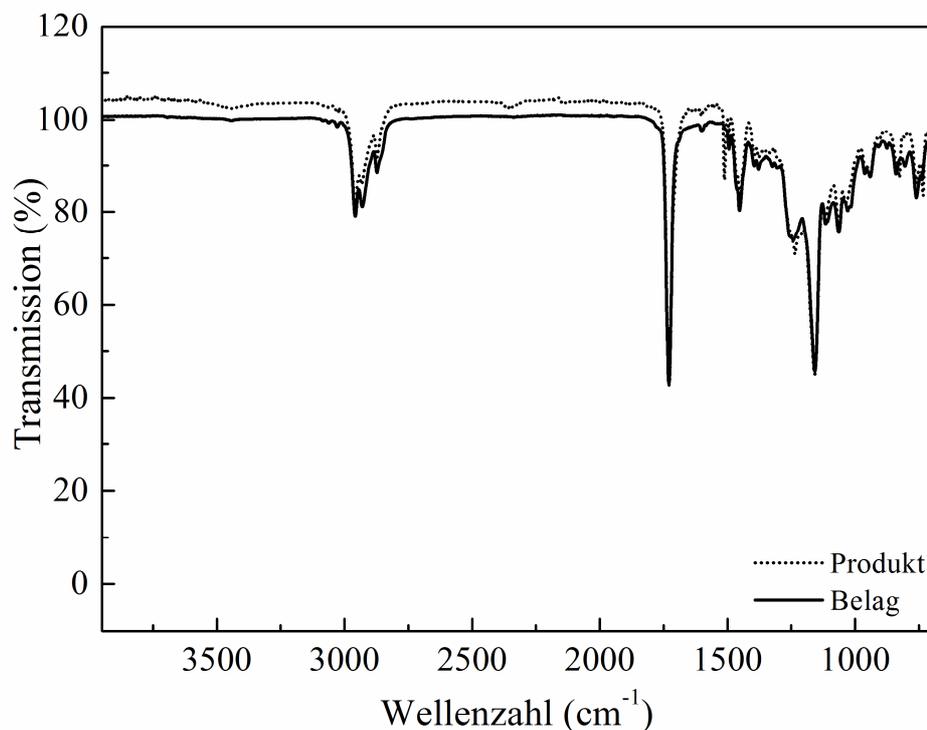


Abbildung 93: *Vergleich der IR-Spektren von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil)*

7.22.2 Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels NMR-Spektroskopie

In Abb. 94 sind die ^1H -NMR-Spektren von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat dargestellt. Auch die ^1H -NMR-Spektren von Produkt und Belag der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat sind nahezu deckungsgleich. Bei einer chemischen Verschiebung von 0.8 ppm ist der Peak der Methylgruppe (h) zu finden. Bei 1,15 ppm und 1,39 ppm werden jeweils die Methylenprotonen beobachtet (g, f). Das Proton von $-\text{OCH}_2$ (e) ist bei 3,69-3,78 ppm zu sehen. Bei 6,69-7,19 ppm werden die Peaks mit der größten chemischen Verschiebung beobachtet, die den aromatischen Protonen des Styrols zuzuordnen sind.

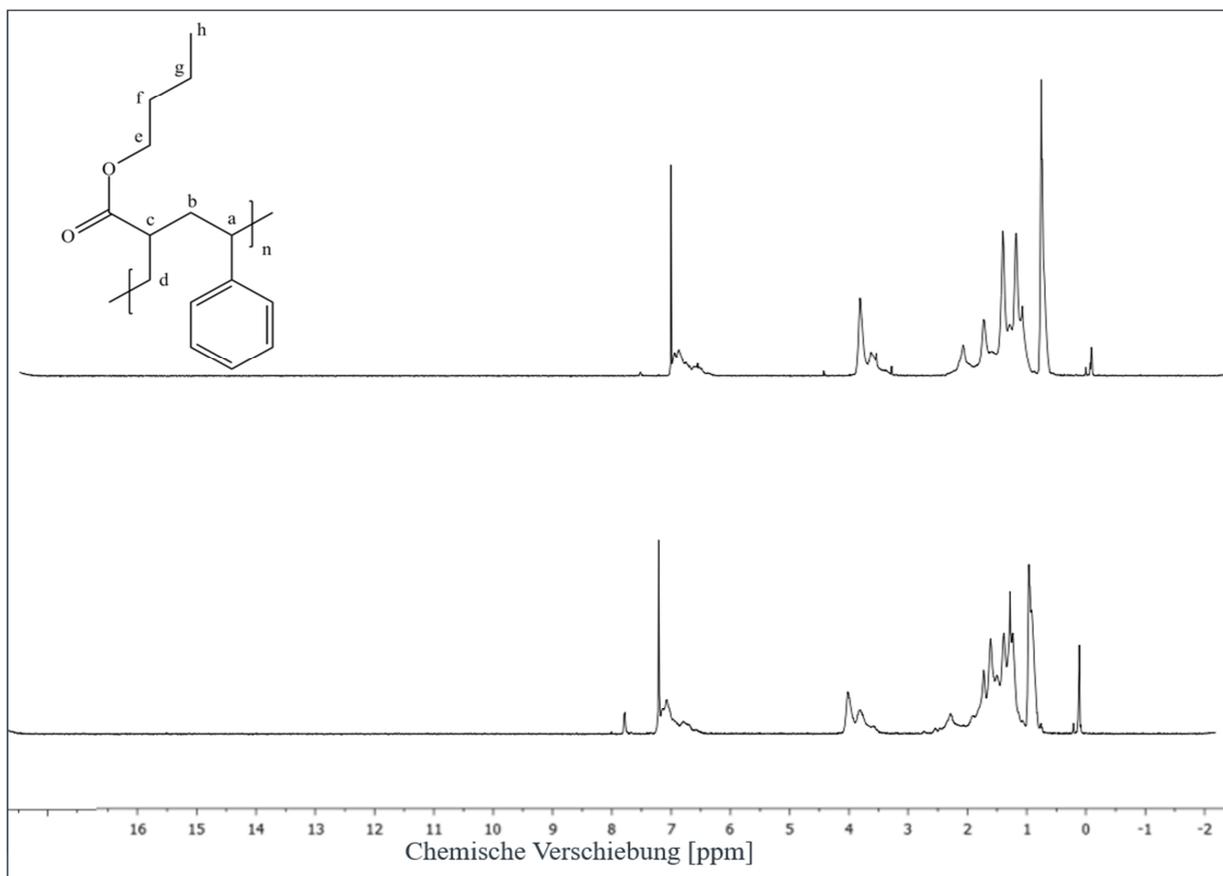


Abbildung 94: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Produkt (oben) und Belag (unten) bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat (11 % Massenanteil). Als Lösungsmittel wird Chloroform verwendet

7.22.3 Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels IR-Spektroskopie

In Abb. 95 werden die IR-Spektren von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von n-BA dargestellt. Ähnlich wie bei Poly(S-co-BA) sind auch bei PBA die IR-Spektren

deckungsgleich. Bei 1700 cm^{-1} befinden sich die Bande für die Valenzschwingung der Carbonylgruppe. Bei 3000 cm^{-1} wird die Valenzschwingung der CH-Bindung und bei $1380\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ die Deformationsschwingung der CH-Bindung beobachtet.

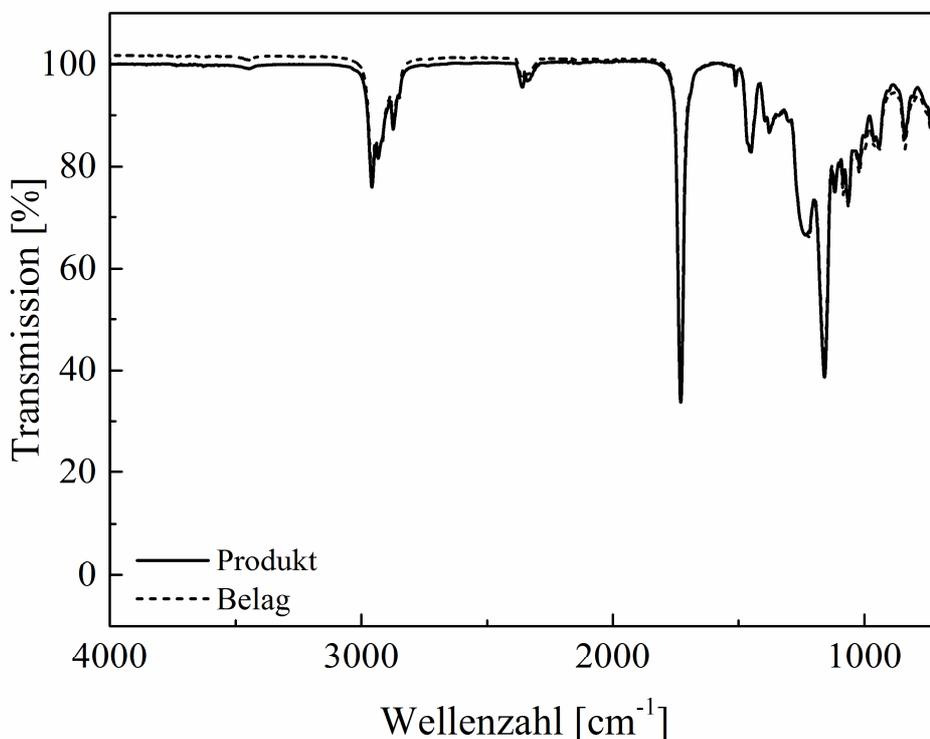


Abbildung 95: *Vergleich der IR-Spektren der Produkte und des Belags bei der Emulsionspolymerisation von n-BA (32,6 % Massenanteil)*

7.22.4 Vergleich von Produkt und Belag bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat mittels NMR-Spektren

In Abb. 96 werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Belag und Produkt verglichen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Belag und Produkt bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat sind deckungsgleich. Es sind kaum Unterschiede zwischen beiden Spektren feststellbar. Der Peak mit einer chemischen Verschiebung von $0,92\text{--}0,97\text{ ppm}$ ist den Protonen der Methylgruppe (f) zuzuordnen. Bei $1,36\text{--}1,41\text{ ppm}$ handelt es sich um die Methylen-Protonen (e), die in direkter Nachbarschaft der Methylgruppe liegen. Bei $1,57\text{--}1,62\text{ ppm}$ ist der Peak zu der Brücken-Methylen-Gruppe (d) zu erkennen. Der Peak bei $2,28\text{--}2,32\text{ ppm}$ gehört zur Methingruppe (a) vicinal zu der Carbonylgruppe. Die größte chemische Verschiebung weisen die Protonen der Alkoxy-Gruppe (c) mit $4,02\text{--}4,06\text{ ppm}$ auf.

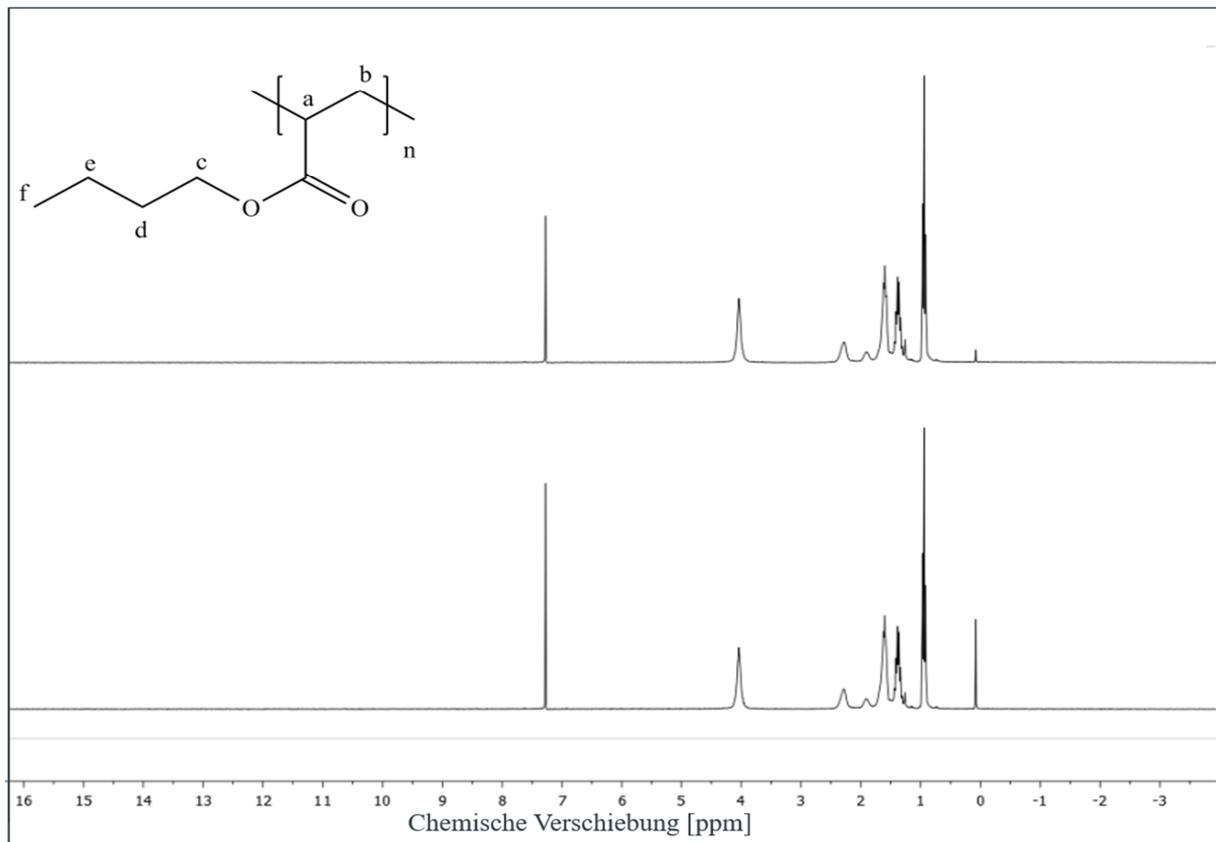


Abbildung 96: *Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Produkt (oben) und Belag (unten) bei der Emulsionspolymerisation von n-BA (32,6 % Massenanteil). Als Lösungsmittel wird Chloroform verwendet*

Beim Vergleich der Spektren von Produkt und Belag beider Emulsionspolymerisationen wurde eine gleiche chemische Struktur festgestellt. Da nachgewiesen wurde, dass die Eigenschaften der Oberfläche der wichtigste Einflussfaktor für die Belagsbildung sind, ist die Wahl einer geeigneten Oberfläche für die Belagsminderung sehr wichtig. Ferner wurde gezeigt, dass die Eigenschaften des Belags entscheidend für das geeignete Oberflächenmaterial sind. Ein geeignetes Oberflächenmaterial muss eine entgegengesetzte freie Oberflächenenergie und Polarität zum Belag haben. Somit ist die Kenntnis über die Oberflächeneigenschaften des Belags sehr wichtig bei der Wahl eines geeigneten Oberflächenmaterials als Reaktorwand. Beim gleichen Produkt und Belag ist eine thermodynamische Analyse des Produkts für die Wahl einer belagsmindernden Oberfläche sehr hilfreich.

7.23 Zwischenfazit von 7.20 bis 7.22

Anhand eines Belagsbildung-Zeit-Diagramms wird festgestellt, dass die komplette Belagsbildung durch die Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat auf PTFE als Beispieloberfläche innerhalb von 60 Minuten abgeschlossen ist, wobei bis zu dieser Zeit eine Stei-

gung der Belagsmenge mit der Reaktionszeit beobachtet wird. Bei der Emulsionspolymerisation von n-BA wird die Glasoberfläche als Beispieloberfläche auf Belagsbildung untersucht. Die Belagsmenge an der Glasoberfläche bleibt während der ganzen Reaktion fast konstant. Es wird in jeder Zeitphase der Reaktion eine ähnliche Belagsmenge wie die Belagsmenge am Ende der Reaktion beobachtet. Die schnelle Belagsbildung an der Glasoberfläche kommt durch die große Monomerkonzentration zustande und bleibt wegen der kleinen Adhäsion vom Belag zu Glas während der ganzen Reaktion konstant, sodass der Belag während der Reaktion immer wieder durch die Reaktionshitze und Reaktionsströmung entfernt und erneut gebildet wird.

Die Überprüfung des Reaktionsverlaufs mittels IR-Spektren zeigt, dass bei Poly(S-co-BA) die Reaktion nach 15 und bei PBA nach 5 Minuten abgeschlossen ist. Das wird anhand der identisch bleibenden Kurven nach entsprechenden Reaktionszeiten festgestellt. Ein Vergleich des Reaktionsverlaufs mit Belagsbildung macht deutlich, dass bei schneller laufender Emulsionspolymerisation von n-BA eine schnellere Belagsbildung eintritt im Vergleich zur Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat.

Beim Vergleich von den ^1H -NMR- und IR-Spektren von Belag und Produkt beider Modellsysteme wird festgestellt, dass Produkt und Belag bei beiden Rezepturen jeweils die gleiche chemische Struktur aufweisen.

8 Ausblick

Da die Belagsbildung während der Reaktion in chemischen Reaktoren zur kostenintensiven und zeitaufwendigen Reinigungsprozesse führt, ist die Verhinderung der Belagsbildung von großem Interesse in der Industrie. Die Aufklärung der Mechanismen von Belagsbildung ist der erste Schritt zur Belagsverhinderung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit der Belagsbildung von Oberflächeneigenschaften anhand von Emulsionspolymerisationen an unterschiedlichen Prüfoberflächen gezeigt. Es wurde eine direkte Abhängigkeit der Belagsmenge von der Polarität der Prüfoberfläche gezeigt. Zur Verminderung von Belagsbildung sollte abhängig von der Reaktionsmischung eine geeignete Reaktoroberfläche ausgesucht werden. Eine übereinstimmende Polarität von Prüfoberflächen und Belag ist der wichtigste Faktor, der die Belagsbildung an der Reaktorwand begünstigt. Die Belageigenschaften entscheiden auf welcher Oberfläche bevorzugt Belag gebildet wird. Mittels ¹H-NMR- und IR-Spektren wurde gezeigt, dass Belag und Produkt dieselbe chemische Struktur aufweisen. Daher sollte die Bestimmung der Oberflächeneigenschaften und die Polarität vom Produkt bei der Auswahl des geeigneten Reaktormaterials ausreichend sein. Hierbei wäre eine genauere Bestimmung der Zusammensetzung vom Belag und Produkt interessant. Auch ein Vergleich der freien Oberflächenenergie und Polarität vom Produkt und Belag ist sinnvoll.

Es wurde weiterhin bei der Variation der Komponenten und der Temperatur die Oberflächenspannung und die Polarität der Latexdispersion bestimmt. Daraus wurden Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Partikel gezogen, die an der Reaktorwand für die Belagsbildung zuständig sind. In weiteren Versuchen sollte durch die Variation der Komponenten und Reaktionsbedingungen überprüft werden, inwiefern die Polarität von Belag durch die Variation der Komponenten geändert wird. Die Überprüfung der Änderung der freien Oberflächenenergie und Polarität vom Belag unterschiedlicher Konzentrationen kann weitere Erkenntnisse über dem Belagsbildungsmechanismus liefern. Es sollte geprüft werden, ob die Veränderung der Polarität vom Belag die Belagsbildung an den Prüfoberflächen, die einen passenden polaren Anteil haben, befördert.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden Poly(S-co-BA) (Molverhältnis 20:80) und PBA als Hauptrezepturen für die Überprüfung der Belagsbildung untersucht. Die Auswahl beider Rezepturen erfolgte aufgrund unterschiedlicher Tendenz der Belagsbildung an den Prüfoberflächen durch diese beiden Rezepturen. Es wäre sinnvoll zu überprüfen, ob die nachgewiesene

Abhängigkeit der Polarität von Belag und Oberfläche auch bei weiteren Stoffsystemen beobachtet wird. Da beide Monomere, die bei der Emulsionspolymerisation im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, hydrophob sind, wären vergleichenden Untersuchungen eines Monomers mit hydrophilen Eigenschaften ebenfalls von Interesse.

9 Anhang

9.1 Rezepturen

Die durchgeführten Rezepturen für die Überprüfung der Belagsbildung an den Prüfoberflächen werden in Folgenden dargestellt:

Nr.	Einwaage der Komponente [g]					Temperatur [°C]
	Wasser	Monomer	Emulgator	Initiator	Natriumhydrogen carbonat	
1	886,26	110	3,3	0,44	-	60
2	886,26	220	3,3	0,44	-	60
3	886,26	330	3,3	0,44	-	60
4	886,26	110	6,6	0,44	-	60
5	886,26	110	1,65	0,44	-	60
6	886,26	110	3,3	0,88	-	60
7	886,26	110	3,3	1,32	-	60
8	886,26	110	3,3	0,44	-	75
9	600	300	18,17	0,68	0,75	60

9.2 Oberflächeneigenschaften der Prüfoberflächen

Die Belagsbildung durch die Emulsionspolymerisation wurde an folgenden Prüfoberflächen untersucht:

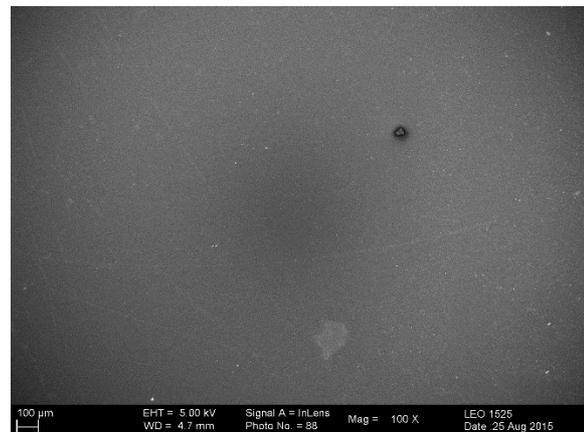
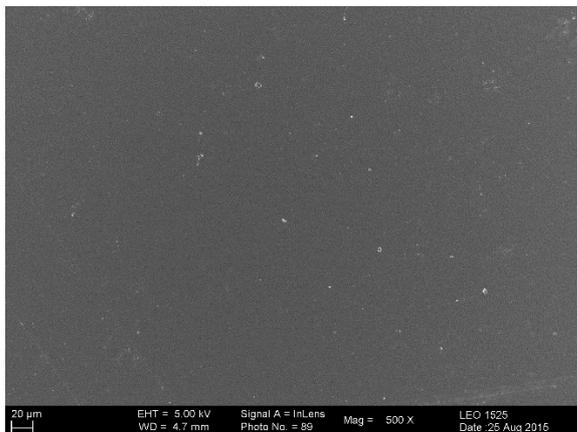
Oberflächen	Freie Oberflächenenergie [mN/m]	Polaren Anteil [mN/m]	Dispersen Anteil [mN/m]	KW Wasser [°]	Oberflächenhysterese
Glas	65,3 ± 1,79	40,6 ± 1,01	24,7 ± 0,77	26,9 ± 1,4	25
PTFE	17,4 ± 0,99	0,2 ± 0,1	17,2 ± 0,64	100,9 ± 1,1	25
Silanisiertes Glas*	28,1 ± 1,6	4,4 ± 0,75	23,7 ± 0,85	88,7 ± 1,7	25
Silanisiertes Glas**	18,4 ± 1,54	2,2 ± 0,39	16,2 ± 1,15	101,9 ± 1,2	25
Edelstahl (gewalzt)	38,4 ± 1,94	0,7 ± 0,55	37,7 ± 1,39	94,4 ± 3,3	65
Aluminium	49,2 ± 2,32	20,1 ± 1,49	29,1 ± 0,83	55,5 ± 1,9	70
Edelstahl (blank ge- glüht)	47,6 ± 1,04	8,4 ± 0,41	39,2 ± 0,63	68,1 ± 0,8	45

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

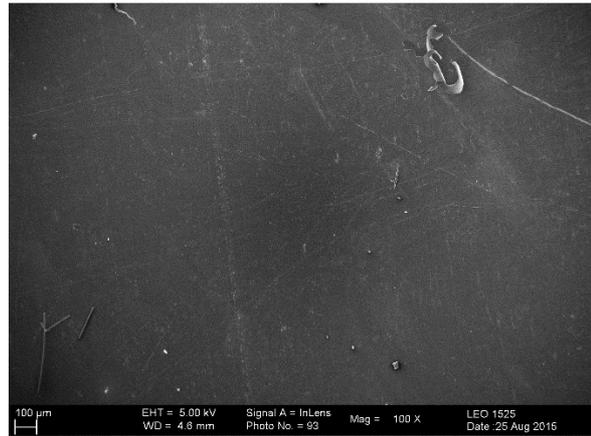
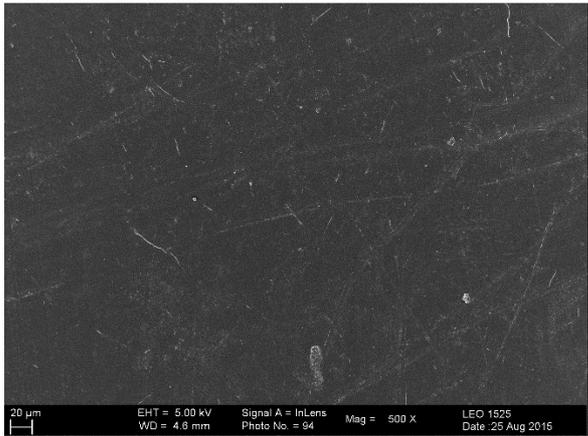
9.3 REM-Aufnahmen der Prüfoberflächen

Im Folgenden werden weitere REM-Bilder von Prüfoberflächen in verschiedenen Auflösungen dargestellt. Die dargestellten Auflösungen sind von links 20 µm und 100 µm.

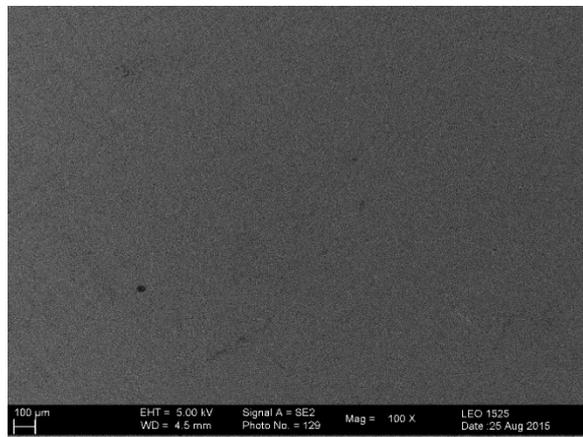
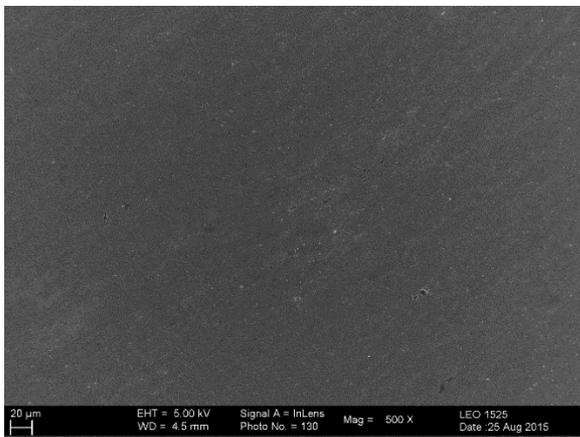
Glas:



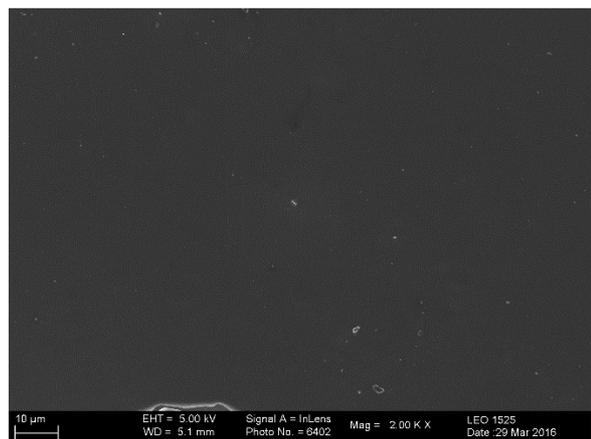
PTFE:



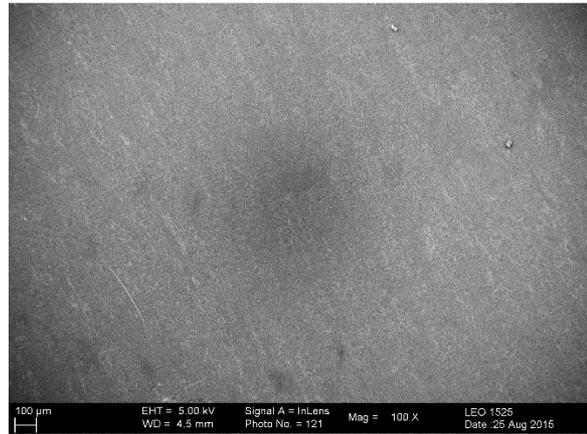
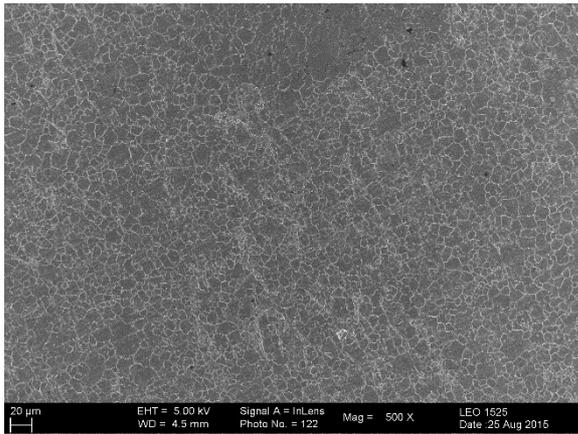
Silanisiertes Glas (Dodecyltrichlorosilan):



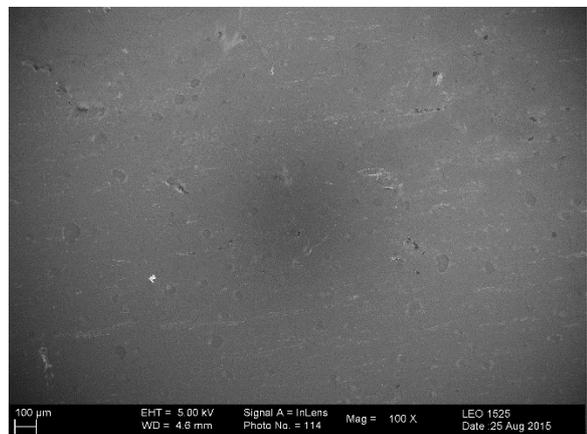
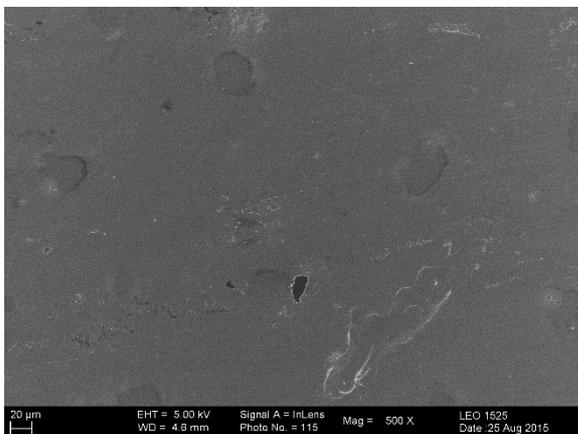
Silanisiertes Glas (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan:



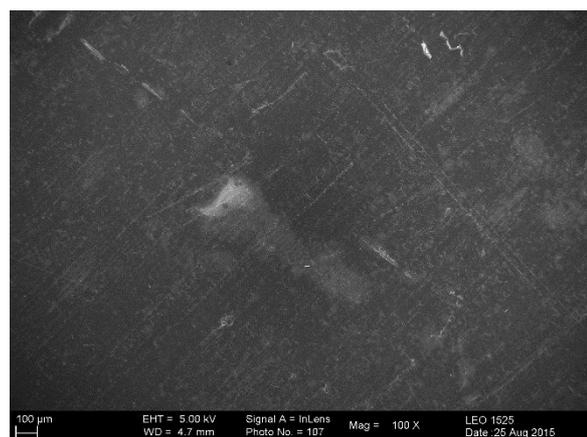
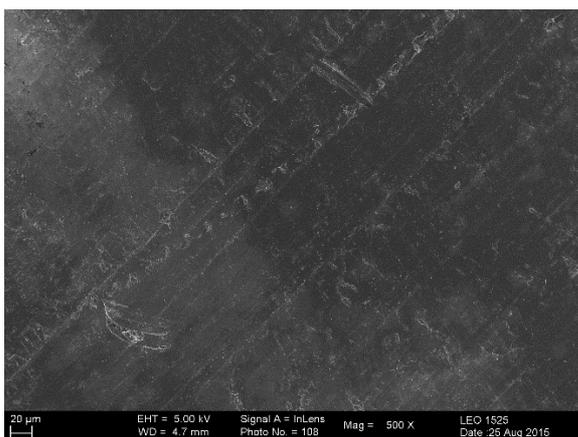
Gewalzter Edelstahl:



Blank geglühter Edelstahl:



Aluminium:



9.4 Belagsbildung an Prüfoberflächen

Die gravimetrische Belagsbildung an den Prüfoberflächen ist wie folgt:

Belagsbildung an Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat und Homopolymerisation von n-BA:

Prüfoberflächen	Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat, 11 % Massenanteil [mg]	Emulsionshomopolymerisation von PBA, 32,6 % Massenanteil [mg]
Glas	1,2 ± 0,2	14,4 ± 3,9
PTFE	6,5 ± 0,8	3,6 ± 0,25
Silanisiertes Glas*	5,1 ± 0,2	6,5 ± 3,7
Silanisiertes Glas**	6,9 ± 3,7	2,9 ± 0,6
Edelstahl (gewalzt)	7,4 ± 0,4	21,5 ± 0,4
Alu	1,6 ± 0,4	61,8 ± 0,1
Edelstahl (blank geglüht)	11,3 ± 1,6	34,2 ± 4,4

*Dodecyltrichlorosilan ** (Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetra-Hydrodecyl)Trichlorosilan

Belagsbildung an Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei Monomerkonzentrationen:

Prüfoberflächen	11 % Massenanteil [mg]	22 % Massenanteil [mg]	33 % Massenanteil [mg]
Glas	1,2 ± 0,2	5,5 ± 0,8	42,8 ± 7,9
PTFE	6,5 ± 0,8	26,75 ± 17,9	145,9 ± 12,2
Silanisiertes Glas*	5,1 ± 0,2	39,6 ± 4,5	53,1 ± 10,1
Gewalzter Edelstahl	7,4 ± 0,4	35,7 ± 9,0	202,2 ± 30,9

*Dodecyltrichlorosilan

Belagsbildung an Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei Emulgatorkonzentrationen:

Prüfoberflächen	3 % Massenanteil SDBS bezogen auf Monomer [mg]	6 % Massenanteil SDBS bezogen auf Monomer [mg]	1,5 % Massenanteil SDBS bezogen auf Monomer [mg]
Glas	1,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,4
PTFE	6,5 ± 0,8	4,2 ± 0,2	11,7 ± 0,3
Silanisiertes Glas*	5,1 ± 0,2	2,5 ± 0,3	9,5 ± 0,5
Gewalzter Edelstahl	7,4 ± 0,4	2,9 ± 0,6	15,4 ± 0,5

*Dodecyltrichlorosilan

Belagsbildung an Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei drei Initiatorkonzentrationen:

Prüfoberflächen	0,4 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer [mg]	0,8 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer [mg]	1,2 % Massenanteil KPS bezogen auf Monomer [mg]
Glas	1,2 ± 0,2	0,75 ± 0,2	0,35 ± 0,2
PTFE	6,5 ± 0,8	6,2 ± 0,6	5,4 ± 0,9
Silanisiertes Glas*	5,1 ± 0,2	4,8 ± 1,2	4,4 ± 1,0
Gewalzter Edelstahl	7,4 ± 0,4	7,2 ± 2,0	7,1 ± 0,4

*Dodecyltrichlorosilan

Belagsbildung an Prüfoberflächen bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat bei zwei Reaktionstemperaturen:

Prüfoberflächen	Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat, 11 % Massenanteil bei 60 °C [mg]	Emulsionscopolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat, 11 % Massenanteil bei 75 °C [mg]
Glas	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,28
PTFE	6,5 ± 0,8	5,5 ± 0,5
Silanisiertes Glas*	5,1 ± 0,2	6,2 ± 0,3
Gewalzter Edelstahl	7,4 ± 0,4	9,2 ± 0,5

*Dodecyltrichlorosilan

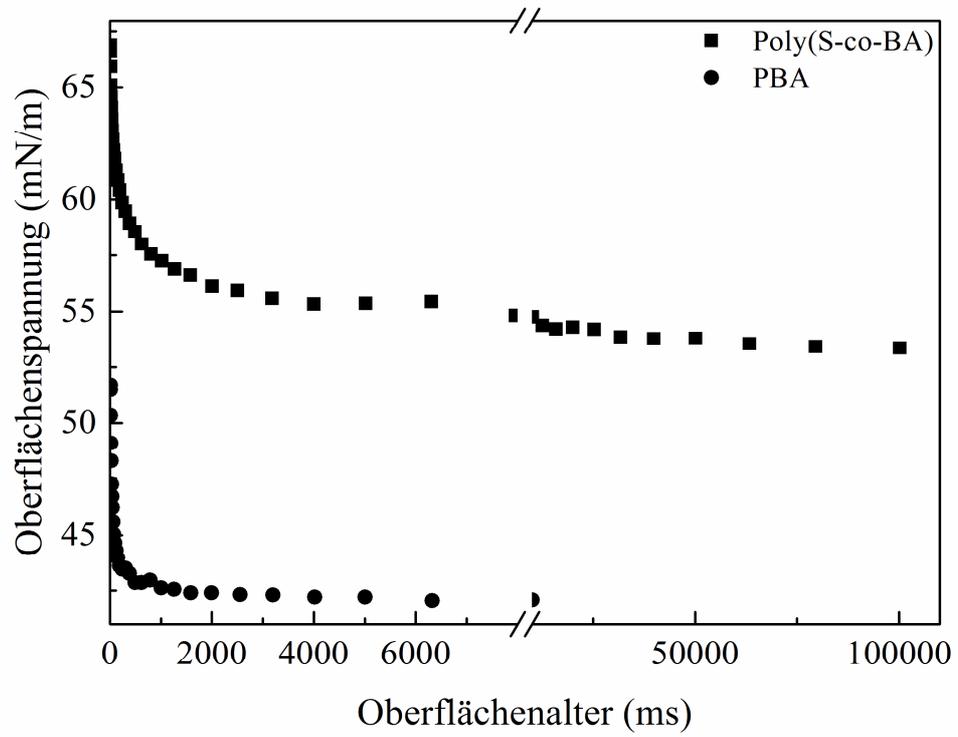
9.5 Oberflächenspannung der Latexdispersionen

Überblick der Oberflächenspannungen der Latexdispersionen:

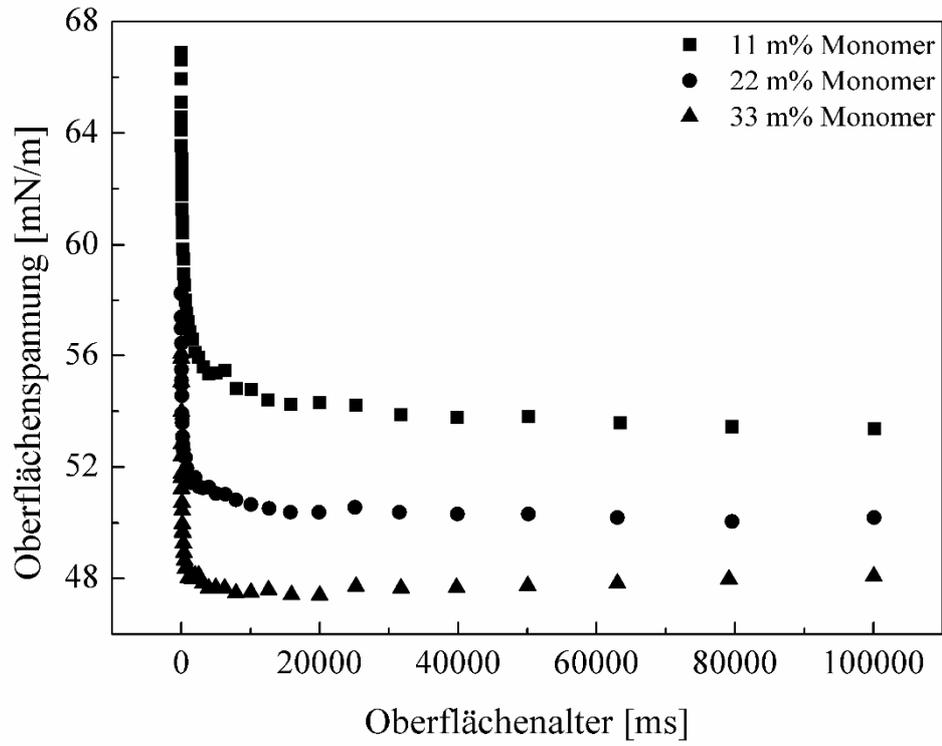
Oberflächenspannung der Latexdispersion [mN/m]		
Stoffsystem	Hängender Tropfen	Blasendruck
Poly(S-co-BA) (60 °C) (Ausgangsrezeptur)	53,9	53,5
PBA (60 °C)	42,3	42
Poly(S-co-BA) (60 °C)-11 m% Monomer (Ausgangsrezeptur)	53,9	53,5
Poly(S-co-BA) (60 °C)-22 m% Monomer	49,3	50,0
Poly(S-co-BA) (60 °C)-33 m% Monomer	47,4	48,0
Poly(S-co-BA) (60 °C)-1,5 m% SDBS auf Mon.	63,55	64
Poly(S-co-BA) (60 °C)-3 m% SDBS auf Mon. (Ausgangsrezeptur)	53,9	53,5
Poly(S-co-BA) (60 °C)-6 m% SDBS auf Mon.	48,8	49
Poly(S-co-BA) (60 °C)-0,4 m% KPS auf Mon. (Ausgangsrezeptur)	53,91	53,5
Poly(S-co-BA) (60 °C)-0,8 m%KPS auf Mon.	57,54	58,8
Poly(S-co-BA) (60 °C)-1,2 m% KPS auf Mon.	58,49	59,1
Poly(S-co-BA) (75 °C)	57,22	57

Darstellung der dynamischen Oberflächenspannung der Latexdispersionen mittels Blasendruck-Methode:

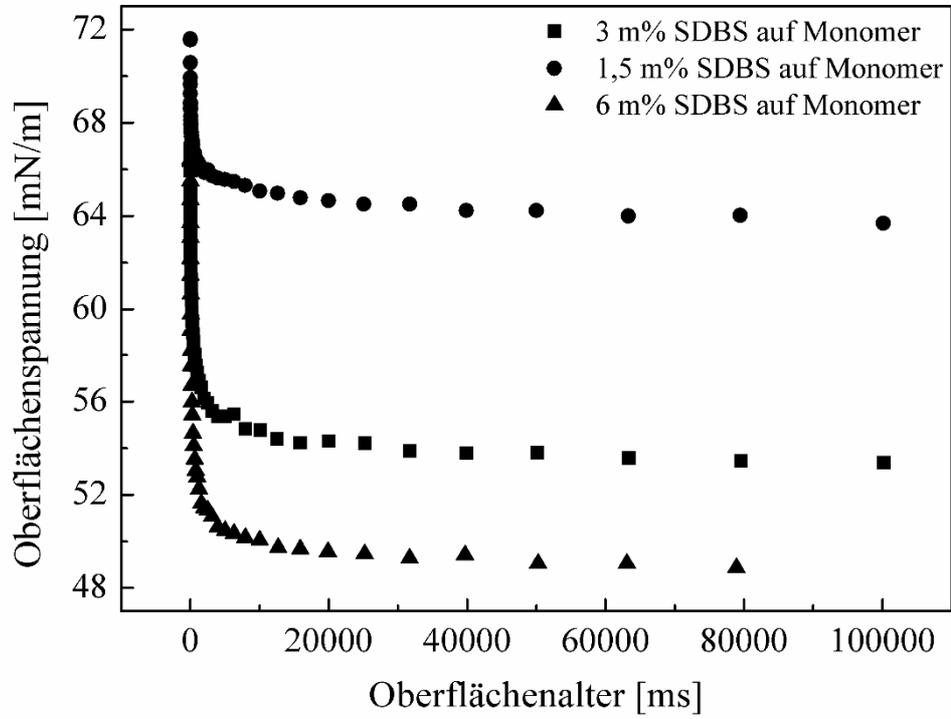
Dynamische Oberflächenspannung der Copolymer-Latex und PBA-Latex:



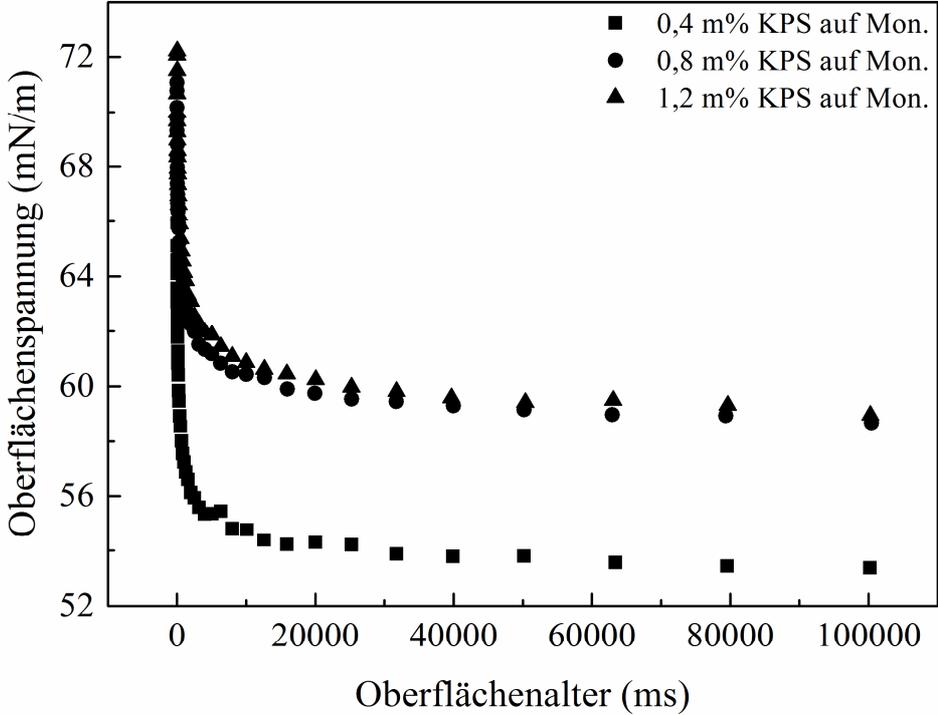
Dynamische Oberflächenspannungen der Copolymer-Dispersion mit drei Monomerkonzentrationen:



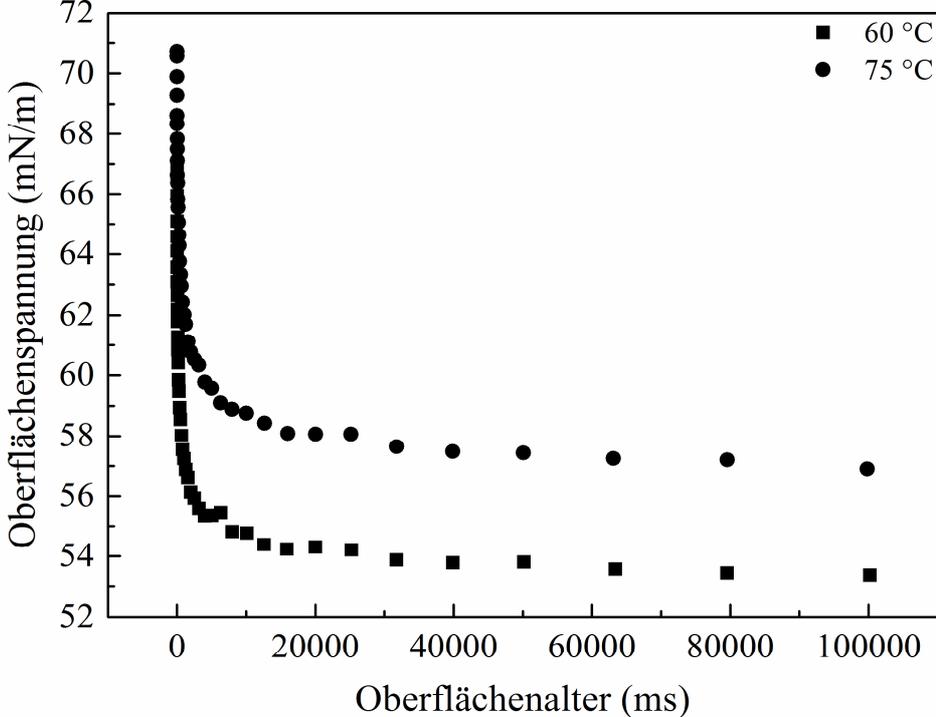
Dynamische Oberflächenspannungen der Copolymer-Dispersion mit drei Emulgatorkonzentrationen:



Dynamische Oberflächenspannungen der Copolymer-Dispersion mit drei Initiatorkonzentrationen:



Dynamische Oberflächenspannungen der Copolymer-Dispersion durchgeführt bei 60 °C und 75 °C:



Benetzbarkeit mit Prüfoberflächen mit den Latexdispersionen

Stoffsystem	Kontaktwinkel mit Latexdispersion [°]			
	Glas	Silanisiertes Glas	PTFE	Gewalzter Edelstahl
Poly(S-co-BA) (60 °C) (Ausgangsrezeptur)	26,22 ± 1,17	73,87 ± 1,09	90,21 ± 1,75	87,49 ± 1,58
PBA (60 °C)	23,52 ± 1,34	63,00 ± 2,01	78,02 ± 1,09	72,30 ± 3,28
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 11 m% Monomer (Ausgangsrezeptur)	26,22 ± 1,17	73,87 ± 1,09	90,21 ± 1,75	87,49 ± 1,58
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 22 m% Monomer	26,35 ± 0,68	71,22 ± 1,82	84,54 ± 1,23	84,85 ± 2,23
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 33 m% Monomer	22,27 ± 0,93	70,63 ± 1,43	81,33 ± 3,41	79,41 ± 1,24
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 1,5 m% SDBS auf Mon.	39,2 ± 1,63	80,91 ± 2,96	98,73 ± 1,68	102,35 ± 1,63
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 3 m% SDBS auf Mon. (Ausgangsrezeptur)	26,22 ± 1,17	73,87 ± 1,09	90,2 ± 1,75	95,30 ± 2,05
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 6 m% SDBS auf Mon.	33,5 ± 1,42	68,7 ± 2,25	87,1 ± 1,38	84,81 ± 1,58
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 0,4 m% KPS auf Mon. (Ausgangsrezeptur)	26,22 ± 1,17	73,87 ± 1,09	90,2 ± 1,75	87,49 ± 1,58
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 0,8 m% KPS auf Mon.	37,85 ± 3,16	79,82 ± 2,25	97,18 ± 2,16	95,85 ± 1,20
Poly(S-co-BA) (60 °C)- 1,2 m% KPS auf Mon.	35,36 ± 1,83	81,81 ± 2,88	97,26 ± 1,11	95,95 ± 0,988
Poly(S-co-BA) (75 °C)	34,29 ± 2,44	76,81 ± 1,60	91,22 ± 1,19	93,17 ± 1,97

9.6 Geräte und Software

Folgende Geräte wurden für die Oberflächenanalyse der Prüfoberflächen und Reaktionsmischungen verwendet:

DSA 100, Kontaktwinkelmessgerät, Firma: Krüss GmbH, Software: DSA 4

K 100, Tensiometer, Firma: Krüss GmbH, Software: LabDesk

BP 100, Blasendruck-Tensiometer, Firma: Krüss GmbH, Software: LabDesk

Folgende Geräte wurden für die Emulsionspolymerisation und die dazu gehörigen Analysen verwendet:

Doppelmantel Glasreaktor Volumen: 1 Liter; Firma: Rettberg

Temperaturfüller Pt-100 Firma: Electronic Sensor

Thermostat Firma: Julabo

KPG-Rührer Umdrehung 50-2000 U/min; Firma: IKA Labortechnik

Analysewaage

Mikrowellentrocknungswaage, Firma: CEM

Dynamische Lichtstreuung (DLS):

Zetapotenzialmessung: M3-PALS 5nm - 10 μ m,

Max. Partikelgrößenbereich (diameter): NIBS 0.6nm - 6 μ m,

Molekülmassebereich: 1000 - 2x10⁷Da;

Firma: Malvern Instruments GmbH; Software: Zetasizer

Gelpermeationschromatographie (GPC):

RI- und UV Detektor

Säulensätze:

1) 2x Mixed-B Säulen, Trennbereich bis 3 Mio. g/mol

2) 50Å, 1.000 Å, 10.000 Å, Trennbereich bis 500 Tsd. g/mol

Laufmittel: THF

Gaschromatographie (GC):

Agilent 7820A

Säulen: CP Wax 58 und CP Porabond U

Trägergas: Wasserstoff

Detektor: FID

Injektor: Split/Splitless

ATR-IR:

NICOLET™ iS™10 FT-IR Spektrometer (THERMO SCIENTIFIC)

Smart iTR diamond ATR

Software:cf

NMR:

BRUKER AVANCE, 400 MHz Spektrometer

Außerdem wurden folgende Software für die Text- und Bildbearbeitung verwendet:

Microsoft Office 2010

ChemDraw Pro 11

Inkscape

OriginLab OriginPro 9.1

9.7 Chemikalienverzeichnis

Styrol

Hersteller: Sigma-Aldrich

CAS-Nr.: 100-42-5

Molmasse: 104,15 g/mol

Siedepunkt: 145 °C

Summenformel: C₈H₈

Flammpunkt: 31 °C

Schmelzpunkt: -30,7 °C

Dichte (20 °C): 0,906 g/cm³



R-Sätze: 10-20-36/38

S-Sätze: (2-)23

n-Butylacrylat

Hersteller: Sigma-Aldrich

Summenformel: $C_7H_{12}O_2$

CAS-Nr.: 141-32-2

Flammpunkt: 37 °C

Molmasse: 128,17 g/mol

Schmelzpunkt: -64 °C

Siedepunkt: 147-148 °C

Dichte (20 °C): 0,90 g/cm³



R-Sätze: 10-36/37/38-43-20

S-Sätze: 2-9

Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS)

Hersteller: Acros

Summenformel: $C_{18}H_{29}NaO_3S$

CAS-Nr.: 25155-30-0

Flammpunkt: -

Molmasse: 348,48 g/mol

Schmelzpunkt: -

Siedepunkt: -

Dichte (20 °C): -



R-Sätze: 22-37/38-41

S-Sätze: 26-36/37/39

Natriumdodecylsulfat (SDS)

Hersteller: Acros

Summenformel: $C_{12}H_{25}NaO_4S$

CAS-Nr.: 151-21-3

Flammpunkt: >150 °C

Molmasse: 288,4 g/mol

Schmelzpunkt: 204-207 °C

Siedepunkt: -

Dichte (20 °C): 1,1 g/cm³



R-Sätze: 11-21/22-36/3738

S-Sätze: 26-36/37

Kaliumperoxodisulfat (KPS)

Hersteller: Sigma-Aldrich

Summenformel: $K_2O_8S_2$

CAS-Nr.: 7727-21-1

Flammpunkt: -

Molmasse: 270,32 g/mol

Schmelzpunkt: 100 °C

Siedepunkt: Zersetzung

Dichte (20 °C): 2,48 g/cm³



R-Sätze: 8-22-36/37/38-42/43

S-Sätze: 22-24-26-37

Natriumhydrogencarbonat (NaCO₃)

Hersteller: Merck

Summenformel: NaHCO₃

CAS-Nr.: 144-55-8

Flammpunkt: -

Molmasse: 84,01 g/mol

Schmelzpunkt: 270 °C

Siedepunkt: -

Dichte (20 °C): 2,22 g/cm³

9.8 Symbolverzeichnis

Symbole

A	Vergrößerte Oberfläche	[m ²]
b	Bereite	[m]
C_M	die Monomerkonzentration im Polymerteilchen	[mol/L]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
G	Gibbs-Energie	[J]
h	Höhe	[m]
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante	[L/mol s]
[M]	Monomerkonzentration	[mol/L]
\bar{n}	durchschnittliche Anzahl der Radikale pro Latexteilchen	
N_A	Avogadro-Zahl	[mol ⁻¹]

N_c	vorliegende Polymerpartikelkonzentration	$[L^{-1}]$
P	Druck	$[Pa]$
r	Radius	$[m]$
$[R\cdot]$	Die Konzentration der freien Radikale	$[mol/L]$
R_p	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit	$[mol/L\ s]$
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit	$[L/mol\ s]$
t	Zeit	$[s]$
t	Tiefe	$[m]$
T	Temperatur	$[^{\circ}C]$
W	Arbeit	$[mN\ m]$
γ_{sl}	Grenzflächenspannung (Feststoff, Flüssigkeit)	$[mN/m]$
θ	Kontaktwinkel	$[^{\circ}]$
ρ	Dichte	$[kg\ m^{-3}]$
σ	Oberflächenspannung	$[mN/m]$
Φ	Wechselwirkungsparameter	

Abkürzungen

Al	Aluminium
KPS	Kaliumperoxodisulfat
ATR	Attenuated Total Reflection
CCD	Charge-coupled device
CMC	Kritische Micellenkonzentration
DLS	dynamic light scattering (dynamische Lichtstreuung)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
GC	Gas-Chromatographie

GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IR	Infrarot
KW	Kontaktwinkel
KPS	Kaliumperoxodisulfat
Mon.	Monomer
MWD	molecular weight distribution (Molmassenverteilung)
m%	Massenanteil
mol%	Molanteil
n-BA	n-Butylacrylat
NMR	Kernresonance Spektroskopie (Nuclear magnetic resonance spectroscopy)
OFS	Oberflächenspannung
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PTFE	Polytetrafluorethylen
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SDS	Natriumdodecylsulfat
S	Styrol
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

10 Literaturverzeichnis

- [1] T. M. A. Rickard, „The use of polyacrylate (co)polymers in prevention of fouling of reactors for polymerization of polymerisable monomers“. EP Patent 2581421, 2013.
- [2] L. L. Wang und M. Y. Liu, „Pool Boiling Fouling and Corrosion Properties on Liquid-Phase-Deposition TiO₂ Coatings with Copper Substrate“, *American Institute of Chemical Engineers*, 57, p. 1710, 2011.
- [3] V. Hessel, C. Hofmann, P.-. Löb, J. Löhndorf, H. Löwe und A. Ziogas, „Aqueous KolbeSchmitt Synthesis Using Resorcinol in a Microreactor Laboratory Rig under High-p,T Conditions“, *Organic Process Research & Development*, 9, p. 479, 2005.
- [4] W. R. Graner und M. Stander, „Anti-Fouling coating“. USA Patent 3154460, 1964.
- [5] J. McLearn, A. A. Finnie, A. F. Andrews, I. S. Millichamp und A. Milne, „Anti-Fouling coating compositions“. USA Patent 5302192, 1994.
- [6] J. Porter und L. Suhl, „Anti-Fouling coating process“. USA Patent 5080926, 1992.
- [7] J. Nicolas, B. Charleux, O. Guerret und M. , „Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate with a Water-Soluble Alkoxyamine as Initiator“, *Angewandte Chemie*, 43, Bd. 43, p. 6186, 2004.
- [8] H. Fikentscher, „Emulsionspolymerisation und technische Auswertung“, *Angewandte Chemie*, 51, p. 433, 1938.
- [9] C. F. Fryling und E. W. Harrington, „Emulsion Polymerization: The pH of Mixtures of Aqueous Soap Solutions and Monomers“, *Industrial & Engineering Chemistry*, 36, p. 144, 1944.
- [10] W. D. Harkins, „A General Theory of the Reaktion Loci in Emulsion Polymerization“, *Journal of Chemical Physics*, 13, p. 381, 1945.
- [11] W. D. Harkins, „A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization II.“, *Journal of Chemical Physics*, 14, p. 47, 1946.
- [12] W. D. Harkins, „A General Theory of The Mechanism of Emulsion Polymerization II.“, *Journal of American Chemical Society*, 69, p. 1428, 1947.
- [13] W. V. Smith, „The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization“, *Journal of the American Chemical Society*, 70, p. 3695, 1948.
- [14] W. V. Smith und R. Ewart, „Kinetics of Emulsion Polymerization“, *The Journal of Chemical Physics*, 16, p. 592, 1948.
- [15] J. Qiu, S. G. Gaynor und K. Matyjaszewski, „Emulsion Polymerization of n-Butyl Methacrylate by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization“, *American Chemical*

- Society*, 32, p. 2872, 1999.
- [16] . I. M. Kolthoff und I. K. MILLER, „The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium,“ *Journal of the American Chemical Society*, 73, p. 3055, 1951.
- [17] J. W. L. Fordham und H. L. Williams, „The Cumene Hydroperoxide-Iron(II) Reaction in the Absence of Oxygen,“ *Journal of the American Chemical Society*, 73, p. 1634, 1951.
- [18] H. Gerrens, „Über den Geleffekt bei der Emulsionspolymerisation von Styrol,“ *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 60, p. 400, 1956.
- [19] M. F. Garcia, M. F. Sanz, E. L. Madruga und C. F. Monreal, „A kinetic study of free radical copolymerization of styrene/butyl acrylate,“ *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, p. 199, 1999.
- [20] O. Kammona, P. Pladis, C. E. Frantzakinakis und C. Kiparissides, „A Comprehensive Experimental and Theoretical Investigation of the Styrene/2-Ethylhexyl Acrylate Emulsion Copolymerization,“ *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, p. 983, 2003.
- [21] D. Urban und k. Takamura, *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [22] W. Wang und R. A. Hutchinson, „High Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate,“ *Macromolecular Symposia*, 289, p. 33, 2010.
- [23] V. Chrastova, J. Bartus und P. Zarras, „Influence of Initiator Type on the Latex Particles Size in Emulsion Copolymerization of Styrene With Butyl Acrylate,“ *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 33, p. 13, 1996.
- [24] V. Chrastova, P. Citovicky und J. Bartus, „The Influence of Initiator Type on Emulsion Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate,“ *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 31, p. 835, 1994.
- [25] M. A. Cruz, J. Palacios, A. Garcia, L. Ruiz und L. Rios, „Copolymérisation en émulsion styrène-acrylate de butyle en réacteur fermé,“ *Macromolecular Chemistry and Physics*, 10, p. 87, 1985.
- [26] H.-Y. Yang und C.-H. J. Yang. *Appl. Polym. Sci.*
- [27] N. Gottschalk, J. C. Kuschnerow, H. Föste, W. Augustin und S. Scholl, „Experimentelle Untersuchung zur Foulingneigung einer Polymerdispersion auf modifizierten Oberflächen,“ *Chemie Ingenieur Technik*, 87, p. 600, 2015.
- [28] R. Praefke, K. Hoffmann, H. Kahanek und G. Beckmann, „Verfahren zum Freihalten der Autoklaveninnenwände von Polymerisat in Großautoklaven zur Herstellung von Suspensions-Polycinylchlorid“. DE Patent 2033780, 1970.

- [29] E. Wallhäßer, M. A. Hussein und T. Becker, „Detection methods of fouling in heat exchangers in the food industry,“ *Food control*, 27, p. 1, 2012.
- [30] T. Kosugi und N. Nakayama, „Suspension polymerization of vinyl monomers with prevention of reactor fouling“. JP Patent 08337606, 1996.
- [31] H. Burton, Ultra-high temperature processing of milk and milk products, London, UK: Elsevier Applied Science, 1988.
- [32] T. J. M. Jeurink, P. Walstra und C. G. de Kruif, „Mechanisms of fouling in dairy processing,“ *Netherlands Milk & Dairy Journal*, 50, p. 407, 1996.
- [33] P. Le-Clech, V. Chen und T. A. Fane, „Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment,“ *Journal of Membrane Science*, 284, p. 17, 2006.
- [34] C. Visvanathan, R. B. Aim und K. Parameshwaran , „Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment,“ *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, p. 1, 2000.
- [35] F. Gao, G. Zhang, Q. Zhang, X. Zhan und F. Chen, „Improved Antifouling Properties of Poly(Ether Sulfone) Membrane by Incorporating the Amphiphilic Comb Copolymer with Mixed Poly(Ethylene Glycol) and Poly(Dimethylsiloxane) Brushes,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, p. 8789, 2015.
- [36] B. P. Tripathi, M. Kumar und V. K. Shahi, „Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview,“ *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, p. 1, 2009.
- [37] I. S. Koyanagi, N. Hasegawa, T. Shimizu, S. Katsushima, I. Kaneko und N. Joetsu, „Verfahren zum Polymerisieren von Vinylmonomeren“. DE Patent 2801219, 1977.
- [38] D. A. Paquett, Jr und W. H. Ray, „Tubular Reactors for Emulsion Polymerization: I. Experimental Investigation,“ *AIChE Journal*, 40, p. 73, 1994.
- [39] A. Samimi, „Causes of Increased Corrosion in Oil and Gas Pipelines in the Middle East,“ *International Journal of Basic and Applied Science*, 1, p. 572, 2013.
- [40] A. Samimi, „Use of Polyurethane Coating to Prevent Corrosion in Oil and Gas Pipelines Transfer,“ *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 1, p. 186, 2012.
- [41] L. T. Popoola, G. Alhaji Shehu, L. Ganiyu Kayode, G. Babagana und B. Adebori Saheed, „Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation,“ *International Journal of Industrial Chemistry*, 4, 2013.
- [42] S. Zarinabadi und A. Samimi, „Problems of Hydrate Formation in Oil and Gas Pipes Deals,“ *Journal of American Science*, 8, p. 107, 2012.
- [43] M. Nikolaou, N. Neofitou, K. Skordas, I. Castritsi-Catharios und L. Tziantziou, „Fish farming and anti-fouling paints: a potential source of Cu and Zn in farmed fish,“

Aquaculture Environment Interactions, 5, p. 163, 2014.

- [44] F. Marson, „Anti-fouling paints. I. Theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles,“ *Journal of Technology and Biotechnology*, 19, p. 93, 1969.
- [45] N. Singh und A. Turner, „Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles,“ *Environmental Pollution*, 157, p. 371, 2009.
- [46] A. Turner, N. Singh und J. P. Richards, „Bioaccessibility of metals in soils and dusts contaminated by marine antifouling paint particles,“ *Environmental Pollution*, 157, p. 1526, 2009.
- [47] G. E. Saxon, Jr. und R. E. Putmann, „The practical application and innovation of cleaning technology for heat exchangers,“ *Engineering Conferences International*, p. 1, 2003.
- [48] A. Saxena, B. P. Tripathi, M. Kumar und V. K. Shahi, „Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview,“ *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, p. 1, 2009.
- [49] C. M. Kirschner und A. B. Brennan, „Bio-Inspired Antifouling Strategies,“ *Annual Review of Materials Research*, 42, p. 211, 2012.
- [50] I. Fitridge, T. Dempster, J. Guenther und R. de Nys, „The impact and control of biofouling in marine aquaculture: a review,“ *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 28, p. 649, 2012.
- [51] H. Zhenyu, H. S. Lee, M. Senra und H. S. Folger, „A Fundamental Model of Wax Deposition in Subsea Oil Pipelines,“ *AIChE Journal*, 57, p. 2955, 2011.
- [52] F. Bronberger und W. Kleine, „Autoklavenbeschichtung“. DE Patent 3815397, 1988.
- [53] B. Bansal und X. D. Chen, „A Critical Review of Milk Fouling in Heat Exchangers,“ *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 5, p. 27, 2006.
- [54] I. Toyoda, P. J. R. Schreier und P. J. Fryer, „A computational model for reaction fouling from whey protein solutions,“ *Fouling and cleaning in food processing*, p. 222, 1994.
- [55] H. M. G. Müller-Steinhagen, „Fouling: The Ultimate Challenge for Heat Exchanger Design,“ *Transport Phenomena in Thermal Engineering*, 2, p. 811, 1993.
- [56] H. Katsutoshi und S. Matsumoto, „Bacterial adhesion: From mechanism to control,“ *Biochemical Engineering Journal*, 48, p. 424, 2010.
- [57] H. Burton, „Deposits from whole milk in heat treatment plant-a review and discussion,“ *Journal of Dairy Research*, 35, p. 317, 1968.
- [58] P. De Jong, „Impact and control of fouling in milk processing,“ *Trends in Food Science & Technology*, 8, p. 401, 1997.

- [59] H. G. Kessler und H. J. Beyer, „Thermal denaturation of whey proteins and its effect in dairy technology,“ *International Journal of Biological Macromolecules*, 13, p. 165, 1991.
- [60] M. T. Belmar-Beiny, S. M. Gotham, W. R. Peterson und P. J. Fryer, „The effect of Reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling,“ *Journal of Food Engineering*, 19, p. 119, 1993.
- [61] T. Arnebrant, K. Barton und T. Nylander, „Adsorption of α -lactalbumin and β -lactoglobulin on metal surfaces versus temperature,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 119, p. 383, 1987.
- [62] M. Corredig und D. G. Dalgleish, „Effect of temperature and pH on the interactions of whey proteins with casein micelles in skim milk,“ *Food Research International*, 29, p. 49, 1996.
- [63] O. Santos, T. Nylander, G. Rizzo, H. Müller-Steinhagen, C. Trägårdh und M. Paulsson, „Study of Whey Protein Adsorption under Turbulent Flow,“ *Engineering Conferences International*, p. 1, 2003.
- [64] S. D. Changani, M. T. Belmar-Beiny und P. J. Fryer, „Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing,“ *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14, p. 392.
- [65] U. M. Elofsson, M. Paulsson, P. Sellers und T. Arnebrant, „Adsorption during Heat Treatment Related to the Thermal Unfolding/Aggregation of β -Lactoglobulins A and B,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 183, p. 408, 1996.
- [66] P. J. R. Schreier und P. J. Fryer, „Heat exchanger fouling: a model study of the scaleup of laboratory data,“ *Chemical Engineering Science*, 50, p. 1311, 1995.
- [67] J. Urrutia und J. A. Asua, „Fouling in Emulsion Polymerization Reactors: Particulate Fouling: Latex Effect,“ *Polymer Reaction Engineering*, 2013.
- [68] A. P. Watkinson und D. I. Wilson, „Chemical reaction fouling,“ *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14, p. 361, 1997.
- [69] A.-S. Jönsson und B. Jönsson, „Colloidal Fouling during Ultrafiltration,“ *Separation Science and Technology*, 31, p. 2611, 1996.
- [70] R. Oliveira, E. Biologica und U. d. Minho, „Understanding Adhesion: A Means for Preventing Fouling,“ *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14, p. 316, 1997.
- [71] C. J. Van Oss, „Energetics of cell-cell and cell-biopolymer interactions,“ *Cell Biochemistry and Biophysics*, 14, p. 1, 1989.
- [72] C. J. Van Oss, „Acid-base interfacial interactions in aqueous media,“ *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 78, p. 1, 1993.
- [73] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury und R. Good, „Interfacial Lifshitz-van der Waals and

- Polar Interactions in Macroscopic Systems,“ *Chemical Reviews*, 88, p. 927, 1988.
- [74] C. J. Van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, New York: Marcel Dekker, 1994.
- [75] G. W. Ehrenstein, *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*, München: Hanser Verlag, 2004.
- [76] G. Habenicht, *Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Heidelberg: Springer Verlag, 1990.
- [77] C. Bischof und W. Possart, *Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen*, Berlin: Akademie Verlag, 1983.
- [78] C. Bischof, „ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden,“ *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 24, p. 33, 1993.
- [79] W. Brockmann, *Wechselwirkungen zwischen Klebstoff und Fügeoberfläche- eine Aufgabe der Analytik und des Nachdenkens*, Tagungsband: Konstruktives Kleben im Maschinen-, Anlagen- und Automobilbau, Paderborn: DVS-Verlag, 1990.
- [80] N. A. De Bruyne, *Klebtechnik - Die Adhäsion in Theorie und Praxis*, Stuttgart: Berliner Union, 1957.
- [81] S. S. Vojuckij, *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, New York, London, Sidney: Interscience Publishers, 1963.
- [82] P. O. Seidler, „Neuere Theorien der Adhäsion von Hochpolymeren,“ *ADHÄSION Nr. 11*, p. 503, 1963.
- [83] B. V. Derjaguin, N. A. Krotova und V. P. Smilga, *Adhesion of solids*, London: Consultants Bureau, 1978.
- [84] C. Bischof, A. Bauer, R. Kapelle und R.-D. Schulze, *Chemische und Physikalische Einflussfaktoren auf die Haftung bei Metall-Polymer-Verbunden*, Tagungsband „Haftung als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe, W. Brockmann, Hrsg., Oberursel: DMG-Verlag, 1987.
- [85] A. Marmur, „Adhesion and Wetting in an Aqueous Environment: Theoretical Assessment of Sensitivity to the Solid Surface Energy,“ *Langmuir*, 20, p. 1317, 2004.
- [86] S. C. Dexter, J. D. J. Sullivan, J. Williams und S. W. Watson, „Influence of substratum wettability on the attachment of marine bacteria to various surfaces.,“ *Applied and Environmental Microbiology*, 30, p. 298, 1975.
- [87] S. C. Dexter, „Influence of substratum critical surface tension on bacterial adhesion- in situ studies,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 70, p. 346, 1979.
- [88] M. Britten, M. L. Green, M. Boulet und P. Paquin, „Deposit formation on heated surfaces: effect of interface energetics,“ *Journal of Dairy Research*, 55, p. 551, 1988.

- [89] A. Milne und M. E. Callow, „Non-biocidal antifouling processes,“ in *Polymers in Marine Environment*, London, 1985.
- [90] A. Hamza, V. A. Pham, T. Matsuura und J. P. Santerre, „Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications,“ *Journal of Membrane Science*, 131, p. 217, 1997.
- [91] R. E. Baier, A. E. Meyer, J. R. Natiella, R. R. Natiella und J. M. Carter, „Surface properties determine bioadhesive outcomes: Methods and results,“ *Journal of Biomedical Materials Research*, 18, pp. 337-355, 1984.
- [92] A. E. Meyer, R. E. Baier und R. W. King, „Initial fouling of nontoxic coatings in fresh, brackish, and sea water,“ *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, p. 55, 1988.
- [93] R. E. Baier und A. E. Meyer, „Surface analysis of fouling-resistant marine coatings,“ *Biofouling*, pp. 165-180, 1992.
- [94] Q. Zhao, Y. Liu, S. Wang und H. Müller-Steinhagen, „Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling,“ *Chemical Engineering Science*, 60, p. 4858, 2005.
- [95] J. Yoon und D. B. Lund, „Magnetic Treatment of Milk and Surface Treatment of Plate Heat Exchangers: Effects on Milk Fouling,“ *Journal of Food Science*, 59, p. 964, 1994.
- [96] B. Janocha, D. Hegemann, C. Oehr, H. Brunner, F. Rupp und J. Geis-Gerstorfer, „Adsorption of protein on plasma-polysiloxane layers of different surface energies,“ *Surface and Coatings Technology*, 142-144, p. 1051, 2001.
- [97] Q. Li, Z. Xu und I. Pinnau, „Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux,“ *Journal of Membrane Science*, 290, p. 173, 2007.
- [98] T. Geddert, W. Augustin und S. Scholl, „Verlängerung der Induktionsphase im Fouling durch kohlenstoffbasierte Beschichtungen von Wärmeübertragern,“ *Chemie Ingenieur Technik*, 81, p. 1445, 2009.
- [99] M. Wahlgren und T. Arnebrant, „Adsorption of b-Lactoglobulin onto silica, methylated silica and polysulfone,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 136, p. 259, 1990.
- [100] H. H. P. Fang und X. Shi, „Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge,“ *Journal of Membrane Science*, 264, p. 161, 2005.
- [101] M. Jimenez, H. Hamze, A. Allion, G. Ronse, G. Delaplace und M. Traisnel, „Antifouling Stainless Steel Surface: Competition between Roughness and Surface Energy,“ *Materials Science Forum*, 706-709, p. 2523, 2012.
- [102] L. Akesso, P. Navabpour, D. Teer, M. E. Pettitt, M. E. Callow, C. Liu, X. Su, S. Wang, Q. Zhao, C. Donik, A. Kocijan, M. Jenko und J. A. Callow, „Deposition parametersto improve the fouling-release properties of thin siloxane coatings prepared by PACVD,“

Applied Surface Science, 255, p. 6508, 2009.

- [103] C. Liu, Q. Zhao, Y. Liu, S. Wang und E. W. Abel, „Reduction of bacterial adhesion on modified DLC coatings,“ *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 61, p. 182, 2008.
- [104] W. Shao und Q. Zhao, „Influence of reducers on nanostructure and surface energy of silver coatings and bacterial adhesion,“ *Surface & Coatings Technology*, 204, p. 1288, 2010.
- [105] T. Lai, P. Huang und Y. Cai, „Adhesion Reduction of Diamond-Like Carbon Films Based on Different Contact Geometries by Using an AFM,“ *The Journal of Adhesion*, 92, p. 18, 2016.
- [106] W. Shao und Q. Zhao, „Effect of corrosion rates and surface energy of silver coatings on bacterial adhesion,“ *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 76, p. 98, 2010.
- [107] L. Baikun und E. L. Bruce, „Bacterial adhesion to glass and metal-oxide surfaces,“ *Colloids and Surfaces*, 36, p. 81, 2004.
- [108] A. Marmur, „Hydro- hygro- oleo- omni-phobic? Terminology of wettability classification,“ *Soft Matter*, 8, p. 6867, 2012.
- [109] E. Lindner, „A low surface free energy approach in the control of marine biofouling,“ *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 6, p. 193, 1992.
- [110] A. Marmur, „Soft contact: measurement and interpretation of contact angles,“ *The Royal Society of Chemistry*, 2, p. 12, 2006.
- [111] R. N. Wenzel, „Resistance of solid Surfaces to wetting by water,“ *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, p. 988, 1936.
- [112] R. N. Wenzel, „Surface Roughness and Contact Angle,“ *Journal of Physical Chemistry*, 53, p. 1466, 1949.
- [113] A. B. D. Cassie und S. Baxter, „Wettability of porous surfaces,“ *Transactions of the Faraday Society*, 40, p. 546, 1944.
- [114] A. Marmur, „Underwater Superhydrophobicity: Theoretical Feasibility,“ *American Chemical Society*, 22, p. 1400, 2006.
- [115] T. L. Sun, L. Feng, X. F. Gao und L. Jiang, „Bioinspired surfaces with special wettability,“ *Accounts of Chemical Research*, 38, p. 644, 2005.
- [116] A. Marmur, „Superhydrophobic and superhydrophobic surfaces: from understanding non-wettability to design considerations,“ *Soft Matter*, 9, p. 7900, 2013.
- [117] H. Zhang, R. Lamb und J. Lewis, „Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface—preliminary assessment of fouling behaviour,“ *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, p. 236, 2005.

- [118] A. Marmur, „Suprhydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention,“ *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 22, p. 107, 2007.
- [119] Q. Zhao, Y. Liu, C. Wang und S. Wang, „Bacterial adhesion on the metal-polymer composite coatings,“ *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27, p. 85, 2007.
- [120] X. J. Su, Q. Zhao, S. Wang und A. Bendavid, „Modification of diamond-like carbon coatings with fluorine to reduce biofouling adhesion,“ *Surface & Coating Technology*, 204, p. 2454, 2010.
- [121] W. I. El Dessouky, A. Rafik , A. S. Wagih, E. D. Abdel Ghaffar M. und A. El Hefnawy, „Improved adhesion of superhydrophobic layer on metal surfaces via one step spraying method,“ *Arabian Journal of Chemistry*, p. 1, 2015.
- [122] M. Ludensky und P. G. Sweeny, „Method for removal of biofilm“. US Patent 7407590B2, 2008.
- [123] Jones, David F., „Controlling Marine Fouling with Antifouling Paints and Underwater Hull Cleaning,“ Eastleigh, UK, 1999.
- [124] C. Borufsen Solberg, L. Sathre und K. Julshamn, „The effect of copper-treated net pens on farmed salmon (*salmo salar*) and other marine organisms and sediments,“ *Marine Pollution Bulletin*, 45, p. 126, 2002.
- [125] L. M. Burrige und V. Zitko, „Lethality of Copper Sulfate and Copper-Treated Nets to Juvenile Haddock, *Melanogrammus aeglefinus* L.,“ *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, p. 378, 2002.
- [126] P. Rajeev, A. O. Surendranathan und C. S. N. Murthy, „Corrosion Mitigation of the oil well steels using organic inhibitors-a review,“ *Journal of Materials and Environmental Science*, 3, p. 856, 2012.
- [127] V. Höfling, W. Augustin und M. Bohnet, „Crystallization Fouling Of The Aqueous Two-Component System CaSO₄/CaCO₃,“ *Engineering Conferences International*, p. 1, 2003.
- [128] M. Burdett, „The effect of phosphates in lowering the amount of deposit formation during the heat treatment of milk,“ *Journal of Dairy Research*, 41, p. 123, 1974.
- [129] P. J. Skudder, E. L. Thomas, J. A. Pavey und A. G. Perkin, „Effects of adding potassium iodate to milk before UHT treatment. I. Reduction in the amount of deposit on the heated surfaces,“ *Journal of Dairy Research*, 48, p. 99, 1981.
- [130] R. L. J. Lyster, „The denaturation of a-lactalbumin and b-lactoglobulin in heated milk,“ *Journal of Dairy Research*, 37, p. 233, 1970.
- [131] M. E. Callow und R. E. Fletcher, „The Influence of Low Surface Energy Materials on Bioadhesion, a Review,“ *International Biodeterioration & Biodegradation*, 34, p. 333, 1994.

- [132] Y. Zhao, K. Wu, Z. Wang, L. Zhao und S. Li, „Fouling and cleaning of membrane-a literature review,“ *Journal of Environmental Sciences*, 12, p. 241, 2000.
- [133] KRÜSS GmbH, [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulungstheorie/glossar/freie-oberflaechenenergie/>. [Zugriff am 15 März 2017].
- [134] T. Young, „Cohesion of fluids transactions,“ *Royal Society of London*, 95, p. 65, 1805.
- [135] A. Dupre, *Theorie mechanique de la chaleur*, Paris: Gauthier-Villars, 1896.
- [136] G. N. Antonow, „Sur la tension superficielle a la limite de deux couches,“ *J. Chim. Phys.*, 5, p. 372, 1907.
- [137] L. A. Girifalco und R. J. Good, „A theorie for the estimation of surface and interfacial energies, Part I: Derivation and Apploication to interfacial tension,“ *The Journal od Physical Chemistry*, 61, p. 904, 1957.
- [138] F. M. Fowkes, „Attractive Forces at Interfaces,“ *Industrial and Engineering Chemistry*, 56, p. 40, 1964.
- [139] D. K. Owens und R. C. Wendt, „Estimation of the Surface Free Energy of Polymers,“ *Journal of Applied Polymer Science*, 13, p. 1741, 1969.
- [140] W. Rabel, „Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Ver`anderung der Oberfl`acheneigenschaften von Polymeren,“ *Farbe und Lacke*, 77, p. 997, 1971.
- [141] D. H. Kaelble, „Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids,“ *The Journal of Adhesion*, 2, p. 66, 1970.
- [142] S. Wu, „Calculation of Interfacial Tensions in Polymer Systems,“ *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 34, p. 19, 1971.
- [143] S. Wu, „Polar and Nonpolar Interaction in Adhesion,“ *The Journal of Adhesion*, 5, p. 39, 1973.
- [144] KRÜSS GmbH, [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulungstheorie/glossar/hysteresse/>. [Zugriff am 15 März 2017].
- [145] KRÜSS GmbH, [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulungstheorie/glossar/plattenmethode-nach-wilhelmy/>. [Zugriff am 15 März 2017].
- [146] KRÜSS GmbH, [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulungstheorie/glossar/blasendruck-tensiometer/>. [Zugriff am 15 März 2017].
- [147] KRÜSS GmbH, [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulungstheorie/glossar/pendant-drop/>. [Zugriff am 15 März 2017].
- [148] O. Kindler, [Online]. Available: <http://www.o-kindler.de/objekttraeger.php>. [Zugriff am 01 März 2017].

- [149] B. Krasovitski und A. Marmor, „Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate,“ *American Chemical Society*, 21, p. 3881, 2005.
- [150] S. Hamzehlou, Y. Reyes, R. Hutchinson und J. R. Leiza, „Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene: Terminal vs Penultimate Model,“ *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, p. 1668, 2014.
- [151] E. Ruckenstein und L. Hong, „Polymers with Hydrophilic and Hydrophobic Polymeric Side Chains,“ *Macromolecules*, 26, p. 1363, 1993.
- [152] KRÜSS GmbH, [Online]. Available: <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/substanzdaten/festkoerper/>. [Zugriff am 15 März 2017].
- [153] M. Lalande und J. Tissier, „Fouling of Heat Transfer Surfaces Related to β -Lactoglobulin Denaturation During Heat Processing of Milk,“ *Biotechnology Progress*, 1, p. 131, 1985.