Herstellung von Nanohybridlatizes durch Miniemulsionspolymerisation

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

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

vorgelegt von

Swetlana Hildt

Hamburg 2019

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde in der Zeit von Mai 2010 bis Juni 2015 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz
 Gutachter: Priv. Doz. Dr. C. Wutz
 Datum der Disputation: 20.09.2019

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas, die stets freundliche Unterstützung und die Motivation sowie für die mir gegebene Freiheit bei der Bearbeitung der Doktorarbeit danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Frau Dr. K. Greiner und Herrn Dr. P. Müller aus der Firma Synthomer GmbH für die gute Zusammenarbeit und die Realisierung des Forschungsprojektes. Ich danke Ihnen für die zahlreichen Diskussionen sowie für die Betreuung und die Unterstützung während meines Praktikums bei Ihnen.

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Wutz danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Dr. W. Pauer möchte ich mich für die zahlreichen Ideen, stetige Ermutigung und die immer vorhandene Diskussionsbereitschaft bedanken.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit und die schöne Arbeitsatmosphäre. Selbstverständlich danke ich auch für die unterhaltungsreichen gemeinsamen Abende.

Herrn M. Gröger und Frau S. Grieser danke ich für die Durchführung von chromatographischen Messungen. Bei Frau R. Walter vom Zoologischen Institut bedanke ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und die vielen REM-Aufnahmen. Besonderer Dank auch an Herrn A. Hensel und A. Petrov aus dem Institut für Physikalische Chemie für die wunderschönen TEM-Aufnahmen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei O. Hoffmann, A. Hardtstock, A. Gapchenko, O. Dulachyk, N. Wagner für die motivierenden Worte, die Unterstützung, für die schöne Zeit und unsere Freundschaft.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht an meine Familie und Freunde, die mich in jeder Hinsicht während meines gesamten Studiums unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	1
2	SUMMARY AND OUTLOOK	6
3	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	11
4	THEORIE UND GRUNDLAGEN	14
	4.1 Emulsionen	14
	4.1.1 Stabilität von Emulsionen	15
	4.1.2 Wirkungsweise grenzflächenaktiver Substanzen	
	4.1.3 Mechanische Emulgierverfahren	20
	4.1.4 Tropfenzerkleinerung in Emulsionen	22
	4.1.5 Herstellung und Stabilisierung von Miniemulsionen	27
	4.1.6 Nukleationsmechanismen bei Heterophasenpolymerisationen	29
	4.1.7 Mechanismus der Makroemulsionspolymerisation	
	4.1.8 Kinetik der Miniemulsionspolymerisation	
	4.2 Böhmit – Eigenschaften und Herstellung	20
	4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation	
	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 	
	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation	
	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation	
	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation	
	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen 4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen 4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen 4.5 Stand des Wissens 	
	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen 4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen 4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen 4.5 Stand des Wissens 4.6 Stand der Technik 	
5	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen 4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen 4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen 4.5 Stand des Wissens 4.6 Stand der Technik ERGEBNISSE UND DISKUSSION 	
5	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation	
5	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen 4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen 4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen 4.5 Stand des Wissens 4.6 Stand der Technik ERGEBNISSE UND DISKUSSION 5.1 Eigenschaften der eingesetzten Böhmit-Nanopartikel 5.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 	
5	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen 4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen 4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen 4.5 Stand des Wissens 4.6 Stand der Technik ERGEBNISSE UND DISKUSSION 5.1 Eigenschaften der eingesetzten Böhmit-Nanopartikel 5.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 5.1.2 Tests zur Dispergierbarkeit von Böhmitpartikeln 	
5	 4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation 4.4 Kunststoffprüfung 4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen 4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen 4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen 4.5 Stand des Wissens 4.6 Stand der Technik ERGEBNISSE UND DISKUSSION 5.1 Eigenschaften der eingesetzten Böhmit-Nanopartikel 5.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 5.1.2 Tests zur Dispergierbarkeit von Böhmitpartikeln 	

	5.4 Variation der Tensidkonzentration bei höherem Feststoffgehalt	
	5.4.1 Einfluss auf den Feststoffgehalt und die Partikelgröße	
	5.4.2 Morphologie der Hybridpartikeln	
	5.5 Variation von Typ und Konzentration des Tensids	
	5.5.1 Untersuchung der Monomerumsätze und des Feststoffgehaltes	
	5.5.2 Untersuchung der Partikelgröße	
	5.6 Variation der Monomeranteile bei Polymerisationen mit einem wass	erlöslichen
	Azo-Initiator	
	5.6.1 Untersuchung des Feststoffgehaltes und der Partikelgröße	
	5.6.2 Einfluss der Monomeranteile auf die Glasübergangstemperatur	
	5.6.3 Einfluss der Monomeranteile auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalt	en107
	5.7 Variation der Monomeranteile bei Polymerisationen mit einem öllös	lichen Azo-
	Initiator	
	5.7.1 Untersuchung des Feststoffgehaltes und der Partikelgröße	
	5.7.2 Einfluss der Monomeranteile auf die Glasübergangstemperatur	
	5.7.3 Einfluss auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten	
6	Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN 6.1 Materialien 6.2 Versuchsaufbau	
6	 EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN 6.1 Materialien 6.2 Versuchsaufbau 6.3 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation 	
6	 EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN 6.1 Materialien 6.2 Versuchsaufbau 6.3 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation	
6	 EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	 EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	 EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	 EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN. 6.1 Materialien. 6.2 Versuchsaufbau 6.3 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation 6.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer Mini-Präemulsion 6.3.2 Reaktionsführung im 1L- Glasdoppelmantelreaktor 6.3.3 Variation der Beschallungsdauer 6.3.4 Variation der SDS-Konzentration 6.3.5 Variation von Typ und Konzentration des Tensids 6.3.6 Variation der Monomeranteile 6.4 Charakterisierungsmethoden 6.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 6.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	125
6	EXPERIMENTELLER TEIL UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	125 .125 .125 .125 .126 .126 .127 .128 .128 .128 .128 .128 .128 .130 .131 .131 .131 .131 .132 .132

	6.4.6 Differentialkalorimetrie (DSC)	133
	6.4.7 Bestimmung des Zug-Dehnungsverhaltens von Polymerfilmen	133
7	Anhang	
	7.1 Rezepturen	134
	7.2 Zeit-Umsatz-Kurven	135
	7.3 Geräteverzeichnis	137
	7.4 Chemikalienverzeichnis	138
	7.5 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	139
8	LITERATURVERZEICHNIS	

1 Zusammenfassung und Ausblick

In der heutigen Gesellschaft nehmen Polymere als Materialien mit vielseitigen maßgeschneiderten Anwendungseigenschaften im Alltag einen zentralen Stellenwert ein. Das in der Natur vorkommende Polymer, der Kautschuk, welcher als eine milchige Polymerdispersion vorliegt, galt als Vorbild für die Entwicklung der synthetischen Polymere. Die Herstellung eines Styrol-Butadien-Copolymeres durch eine Emulsionspolymerisation im Jahr 1927 legte den ersten Meilenstein in der Geschichte des Synthesekautschuks [5] und zeugt noch heute vom großen Interesse auf dem Forschungsgebiet. In den letzten Jahren verschob sich der Schwerpunkt der Forschung im Bereich der Emulsionspolymerisation vermehrt in Richtung der Nanotechnologie und der Funktionalisierung von nanoskaligen Polymerpartikeln. Nanohybridpartikel, die aus einer anorganischen und einer organischen Polymer-Komponente bestehen, zeichnen sich im Allgemeinen durch besondere, verbesserte Materialeigenschaften aus. Die Materialien weisen die Charakteristika eines polymeren Materials auf, beispielsweise Zähigkeit oder Flexibilität, und verfügen zudem über die Eigenschaften eines anorganischen Feststoffs, wie Festigkeit [9, 10], thermische Stabilität [6] und Feuerbeständigkeit [11, 109]. Der Einsatz von nanoskaligen Partikeln ist in der Literatur als vorteilhaft umfassend beschrieben, da die Nanopartikel eine größere spezifische und somit wirksame Oberfläche im Vergleich zu klassischen Füllstoffen besitzen. Aufgrund dieser Eigenschaften finden die nanoskaligen Partikel verstärkt Anwendung in der industriellen Herstellung von zum Beispiel Lacken, Farben und Beschichtungsstoffen oder Oberflächenpolierungsmitteln [135].

Die in der vorliegenden Arbeit zu verkapselnden anorganischen Nanopartikel, die Aluminiumoxidhydroxide, oder Böhmite genannt, sind ungefähr 10 nm groß [137] und weisen eine quaderförmige Struktur mit einem Aspektverhältnis von < 5 auf. Die asymmetrische Form der Verkapselungskomponente wirkt sich vorteilhaft auf die Anwendungseigenschaften der Filme und Beschichtungen aus. Es werden beispielsweise nachweislich verbesserte mechanische Eigenschaften sowie höhere Kratz- und Reißfestigkeit der Beschichtungen erzielt [7, 8]. Der Einsatz von symmetrischen Nanopartikeln bei Miniemulsionspolymerisationen ist in zahlreichen Publikationen beschrieben [116, 118, 119]. Die Verkapselung der asymmetrischen Feststoffpartikel wird jedoch nicht so umfassend behandelt und ist mit erheblichen Herausforderungen verbunden [17, 25]. Als Beispiel ist die Dispergierbarkeit der Nanopartikel zu benennen, die sich insbesondere bei höheren Feststoffgehalten als erschwert erweist. Denn der steigende Anteil an Nanoteilchen führt zu einem erheblichen Viskositätsanstieg der Dispersion und, abhängig vom Dispergiermedium, zu einer Reduktion der Dispergierbarkeit.

Die Aufgabe dieser Dissertation besteht in der Herstellung von Polymerlatizes über eine Miniemulsionspolymerisation. Bei den Polymerlatizes handelt es sich um Hybridnanopartikel, die durch Verkapselung von nanoskaligen Böhmit-Teilchen in eine Polymermatrix aus Poly(Styrol-Butylacrylat-Acrylsäure) realisiert werden sollen. Es sollen zudem Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Prozesseinstellungen und Rezepturparameter, mit denen die Stabilität von Präemulsionen und Polymerdispersionen sichergestellt wird, durchgeführt werden. Des Weiteren soll die maximal zu verkapselnde Böhmit-Konzentration bei einer gleichzeitig möglichst effizienten und homogenen Verteilung des nanoskaligen Feststoffs evaluiert werden.

Die zu diesem Thema durchgeführte Literatur- und Patentrecherche hat ergeben, dass zurzeit keine Veröffentlichungen über die Herstellung der Hybridpartikel aus Böhmit mit den Monomeren (Styrol, Butylacrylat, Acrylsäure) mittels einer Miniemulsionspolymerisation aufzufinden sind. Der Prozess der Miniemulsionspolymerisation ist ausführlich beschrieben, allerdings befassen sich nur wenige Publikationen mit der Verkapselung von anorganischen Nanopartikeln. Häufig eingesetzte nanoskalige Feststoffe sind hierbei annähernd sphärische SiO₂-, TiO₂-, ZnO₂-Nanoteilchen [116, 118, 119] oder plättchenförmige Tonmaterialien [120]. Bei den Miniemulsionspolymerisationen wird hauptsächlich Styrol als Monomer verwendet. In wenigen Veröffentlichungen wird eine Copolymerisation, bestehend aus Styrol und einem weiteren Monomer (z.B. Butylacrylat) beschrieben. Es befasst sich jedoch keine Arbeitsgruppe mit der Verkapselung des Böhmits oder eines anderen asymmetrischen Nanofeststoffs in ein Terpolymer durch eine Miniemulsionspolymerisation.

Bei der Herstellung einer Miniemulsion wird die Ölphase unter erhöhtem Energieeintrag in Gegenwart geeigneter Emulgatoren in der kontinuierlichen wässrigen Phase dispergiert. Die Miniemulsionpolymerisation findet in den Monomertropfen unter Erhalt der beim Dispergieren generierten Zusammensetzung statt, wobei die OSTWALD-Reifung durch Zugabe eines sogenannten Hydrophobs zurückgedrängt wird. Es ist allgemein bekannt, dass pulverförmige Böhmit-Nanopartikel als Agglomerate vorliegen [136, 137]. Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie haben ergeben, dass das eingesetzte Böhmit-Pulver aus Agglomeraten in der Größe 10 bis 40 µm besteht. Um eine erfolgreiche Verkapselung zu erreichen, müssen die Agglomerate aufgebrochen und nahezu vollständig in der Ölphase dispergiert werden. Für eine effektive Dispergierung der anorganischen Nanofeststoffe in der Ölphase ist das Angleichen der Hydrophobizität der Nanopartikel an die des Dispergiermediums unbedingt erforderlich. Es wurden Dispergierbarkeitstests mit unmodifiziertem Böhmit sowie mit unterschiedlich modifiziertem Böhmit in den Monomeren und in der Ölphase durchgeführt. Diese demonstrierten, dass lediglich Disperal OS 2 (das mit C10-C13-Alkyl-Benzolsulfonsäure modifizierte Böhmit) eine hohe, nahezu vollständige Dispergierbarkeit von 98 % in der Ölphase aufweist. Mit Hilfe der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte belegt werden, dass Böhmit-Agglomerate in einer Styrol-Dispersion aufgebrochen werden. Die gemessenen einzelnen Kristallite weisen eine Größe von ca. 10 nm auf und entsprechen somit dem vom Hersteller angegebenen Wert [137].

Für eine erfolgreiche Dispergierbarkeit sind zudem die optimalen Parameterbedingungen bei der Ultraschallbehandlung einzustellen. Über den Feststoffgehalt der erhaltenen Polymerdispersionen konnten Schlussfolgerungen über die Effektivität der Ultraschallbehandlung und die Stabilität der Miniemulsion gezogen werden. Der höchste Feststoffgehalt von 21.9 % wurde bei einer vierminütigen Ultraschalleinwirkung erzielt. Bei der Miniemulsionspolymerisation verkleinert sich die Größe eines Emulsionstropfens mit höherem Energieeintrag und somit auch die resultierende Partikelgröße [40, 139]. Bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verkapselung konnte dieser Befund nicht bestätigt werden. Die Partikelgröße nahm mit der Erhöhung der Beschallungsdauer von einer Minute auf vier Minuten leicht zu und blieb bei einer weiteren Erhöhung unverändert. Das umgekehrte Verhalten ist mit der Komplexität in der Zusammensetzung der Hybridpartikel begründet. Es spielen zusätzlich andere Faktoren, wie der durch die Böhmit-Zugabe bedingte starke Viskositätsanstieg, eine entscheidende Rolle.

Ein weiterer Parameter zur Stabilisierung einer Emulsion ist die Tensid-Konzentration. Es ist allgemein bekannt, dass bei einer Miniemulsionspolymerisation im Vergleich zur klassischen Emulsionspolymerisation geringere Emulgatormengen eingesetzt werden, da diese ausschließlich zur Stabilisierung der Monomertropfen dienen und nicht zur Mizellenbildung führen sollen [126, 139]. Bei der Verkapselung von Böhmit im Poly(St-BA-AS) wurde ermittelt, dass der Massenanteil an SDS von 2.6 % zu stabilen Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 22.0 % führt. Die entsprechenden Polymerlatizes wiesen eine enge Partikelgrößenverteilung bei einem mittleren Partikeldurchmesser von 149 nm auf. Eine Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 33.5 % konnte beim gleichen SDS-Massenanteil erreicht werden und lieferte Latizes mit einer mittleren Partikelgröße von 143 nm. Die TEM-Aufnahmen belegen die erfolgreiche Verkapselung des Böhmits in der Polymermatrix. Es ist allerdings ersichtlich, dass die Böhmit-Teilchen nicht homogen verteilt sind: Die Dispersion besteht sowohl aus gefüllten als auch aus leeren Polymerpartikeln, wobei der mittlere Durchmesser der gefüllten Partikel ungefähr um den Faktor 1.5 größer ist als der der ungefüllten.

Die bei der Miniemulsionspolymerisation häufig verwendeten Tenside sind SDS und SDBS. In der Literatur wird auch über den Einsatz von nichtionischen Tensiden berichtet [144-148]. Die Standardrezeptur bei dieser Arbeit beinhaltet SDS als ionisches Tensid. Vergleichende Untersuchungen mit SDBS als ionische Tensid-Komponente sowie mit Tween 80[™] und Lutensol TO 8[™] als nichtionischen Emulgatoren belegen, dass ionische Tenside eine deutlich effektivere stabilisierende Wirkung vorweisen. Beim Einsatz von SDS oder SDBS als alleinige Stabilisator-Komponente ließen sich nahezu vollständige Monomerumsätze von über 97 % realisieren, während Polymerisationen, bei denen das Stabilisierungssystem zusätzlich einen nichtionischen Emulgator enthielt, mit einem deutlichen Umsatzverlust verliefen. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser der mit nichtionischen Tensiden stabilisierten Latizes ist um ca. 50 % größer als die Latizes, die mit ionischen Tensiden hergestellt wurden. Diese Zusammenhänge stimmen mit den Ergebnissen der Veröffentlichungen [121, 144] überein, bei denen nichtionische Emulgatoren zu deutlich größeren Durchmessern der Latizes führen als ionische Tenside.

Aufgrund einer nachgewiesenen höheren Dispergierbarkeit des modifizierten Böhmits in Styrol im Vergleich zu Butylacrylat und Acrylsäure wurde eine mögliche positive Auswirkung auf die Miniemulsionsstabilität und die Verkapselungseffektivität an einer Reihe von Polymerisationen mit ansteigenden Styrol-Gehalten analysiert. Dabei wurden allerdings keine wesentlichen Verbesserungen hinsichtlich des Feststoffgehaltes festgestellt.

Im Zusammenhang mit der Miniemulsionspolymerisation wird in der Literatur stets die Möglichkeit des Polymerisationsstartes mit einem wasserlöslichen Initiator und mit einem öllöslichen Initiator betont [54-56, 144]. Die These konnte in dieser Arbeit bekräftigt werden und es wurde bewiesen, dass die Durchführbarkeit der Miniemulsionspolymerisation auch auf das komplexere System, beziehungsweise auf die Verkapselung von Nanofeststoffen in einer Terpolymermatrix, übertragbar ist. Es konnten sowohl mit einem wasserlöslichen als auch einem öllöslichen Initiator Polymerisationen realisiert werden.

Es wurden zudem Polymerisationen unter Variation des Gehaltes an Disperal OS 2 durchgeführt. Zum Erhalt der stabilen Miniemulsionen bei einem Böhmit-Anteil von 15 % war der Einsatz der doppelten SDS-Menge notwendig, wodurch kleinere Latexdurchmesser von ca. 95 nm generiert wurden. Die durchschnittliche Partikelgröße der Latizes mit 7.5 % Böhmit betrug 145 nm. Die Feststoffgehalte von diesen Polymerdispersionen erreichten höhere Werte als von den Latizes, die mit der doppelten Böhmit-Menge polymerisiert wurden und waren unabhängig von der Initiatorart.

Der Einfluss der Monomerzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften der Polymerfilme wurde ebenfalls untersucht. Eine Erhöhung des Styrol-Gehaltes von 39.5 auf 89.5 Gew% führte zu einem nahezu linearen Anstieg der Glasübergangstemperatur um 53 °C. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen bei Polymerisaten mit Massenanteilen an Styrol von 59.5 % und 69.5 % stimmen sehr gut mit den nach der FOX-Gleichung [150, 151] berechneten T_G-Werten überein. Bei den geringeren und höheren Styrol-Anteilen weichen die experimentellen und die theoretischen T_G-Werte um bis zu 20 °C voneinander ab.

Hinsichtlich des Spannungs-Dehnungsverhaltens konnten nur Filme, die einen Massenanteil an Styrol zwischen 39.5 % und 59.5 % enthielten, der Analyse unterzogen werden. Polymerisate mit höheren Styrol-Gehalten besitzen einen über der Messtemparatur liegenden Glasübergang und weisen somit kein Filmbildungsverhalten auf. Die Verläufe der Zug-Dehnungs-Kurven entsprechen je nach Styrol-Gehalt entweder dem Verlauf eines weichen, viskoelastischen Materials ohne Streckspannung oder dem Verlauf eines zähen, harten Kunststoffes mit Streckspannung. Der Vergleich der charakteristischen Daten zeigt unterschiedliche maximal erreichbare Werte bei verschiedenen verkapselten Böhmit-Gehalten und bei variierender Monomerzusammensetzung auf. Erwartungsgemäß nimmt die Bruchspannung (σ_B) mit steigenden Massenanteilen an Styrol zu, während die Bruchdehnung (ϵ_B) deutlich niedrigere Werte erreicht [153, 154]. Beim Einsatz des öllöslichen Initiators beispielsweise liegt σ_B bei 2.4 MPa und ϵ_B bei 1025 %, wenn der Massenanteil an Styrol 39.5 % beträgt. Eine Erhöhung des Styrol-Gehaltes auf 59.5 % führt zu einer Steigerung in der Bruchspannung um das 4.6-fache und zu einer Reduzierung der Bruchdehnung um den Faktor 5. Es wurden zudem unterschiedlich hohe Zugfestigkeits- und Dehnungswerte bei den Filmen, die verschiedene Konzentrationen an Disparal OS 2 enthielten, festgestellt. Im Falle der Dispersion, die mit einem Massenanteil an 39.5 % Styrol und mit dem wasserlöslichen Initiator polymerisiert wurde, erreicht der mit 7.5 % Böhmit versetzte Dispersionsfilm eine Bruchspannung von 2.9 MPa und eine Bruchdehnung von 875 %. Ein unter den gleichen Bedingungen synthetisierter, jedoch mit 15.0 % Böhmit verkapselter Film weist eine höhere σ_B von 3.3 MPa und eine niedrigere ϵ_B von 760 % auf.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verkapselung von 7.5 % Böhmit in dem gewünschten Terpolymersystem unter dem Erhalt von stabilen Polymerdispersionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 33.5 % erfolgreich durchgeführt werden kann, wenn der wasserlösliche Initiator zum Polymerisationsstart verwendet wird. Versuche 15.0 % Böhmit zu verkapseln gehen im Zuge eines Stabilitätsverlusts mit einer Abnahme im Feststoffgehalt der Polymerdispersionen einher. Die höchsten Feststoffgehalte von ca. 21 % werden beim Verwenden des öllöslichen Initiators und mit Styrol-Massenanteilen von 39.5 % und 49.5 % erreicht.

Es ist sicherlich interessant zu ergründen, ob andere Initiatoren, sowohl wasserlöslicher als auch öllöslicher Natur, eine Steigerung der Verkapselungseffektivität bei 15.0 % böhmithaltigen Polymerlatizes bewirken. Eine Kombination von zwei Initiatoren unterschiedlicher Löslichkeit könnte ebenfalls zu höheren Verkapselungsgraden und vollständigen Umsätzen beitragen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Acrylsäure auf das Polymerisationsverhalten und die Verkapselungseffektivität aufgrund der geringen Einsatzmenge nicht näher betrachtet. Es wäre sinnvoll, sich der Thematik in zukünftigen Untersuchungen zu widmen. Als weiteres Forschungsthema ist die Übertragung der Fahrweise aus dem Batch-Betrieb in den kontinuierlichen Betrieb anzubringen. Dabei gilt es mindestens zwei Prozesse zu entwickeln: zum einen die Herstellung der Miniemulsion, beispielsweise mittels einer kontinuierlich betriebenen Ultraschall-Durchflusszelle, und zum anderen die anschließende Polymerisation, beispielsweise in einem Rohrreaktor. Beim Umstellen auf die kontinuierliche Fahrweise kann von den allgemein bekannten Vorteilen profitiert werden. Das sind zum Beispiel die Erhöhung der Produktivität durch die Minimierung der beim Batch-Verfahren auftretenden Totzeiten (Befüllen, Temperieren, Entleeren) und die damit verbundenen Kosteneinsparungen sowie erhöhte Sicherheit und konstante Produktqualität.

2 Summary and outlook

In today's society, polymers as materials with versatile, tailor-made application properties assume a central role in everydays life. The naturally occurring polymer, the rubber, which is present as a milky polymer dispersion, was regarded as a prototype for the development of synthetic polymers. The production of styrene-butadiene copolymer by emulsion polymerization in 1927 set the first milestone in the history of synthetic rubber [5] and still bears witness today to the great interest in this field of research. In recent years, the focus of research in the area of emulsion polymerization has increasingly shifted toward nanotechnology and the functionalization of nanoscale polymer particles. Nanohybrid particles, which consist of an inorganic as well as an organic polymer component, are generally characterized by special, improved material properties. The materials exhibit the characteristics of a polymeric material, such as toughness or flexibility, and also have the properties of an inorganic solid, such as strength [9, 10], thermal stability [6] and fire resistance [11, 109]. The use of nanoscale particles has been extensively described in the literature as advantageous, since the nanoparticles have a larger specific and thus effective surface compared to classical fillers. Due to these properties, nanoscale particles are increasingly finding application in the industrial production of, for example, paints, varnishes and coating materials or surface polishing agents [135].

The inorganic nanoparticles to be encapsulated in the present work, called aluminium oxide hydroxides or boehmites, are about 10 nm in size [137] and exhibit a cuboid structure with an aspect ratio of < 5. The asymmetrical shape of the encapsulation component has a beneficial effect on the application properties of the films and coatings. For example, proven improved mechanical properties as well as higher scratch and tear resistance of the coatings are achieved [7, 8]. The use of symmetrical nanoparticles in miniemulsion polymerizations is described in numerous publications [116, 118, 119]. However, the encapsulation of asymmetric solid particles is not treated so comprehensively and is associated with significant challenges [17, 25]. One example is the dispersibility of nanoparticles, which is proved to be more difficult, especially at higher solid contents. This is because the growing content of nanoparticles leads to a considerable increase in the viscosity of the dispersion and, depending on the dispersibility.

The aim of this dissertation is the preparation of polymer latices by miniemulsion polymerization. The polymer latices are hybrid nanoparticles to be realized by encapsulating nanoscale boehmite particles in a polymer matrix of poly(styrene-butyl acrylate-acrylic acid). Investigations are also to be carried out to determine the optimal process settings and formulation parameters which ensure the stability of pre-emulsions and polymer dispersions. In addition, the maximum boehmite concentration to be encapsulated while simultaneously providing the most efficient and homogeneous distribution of the nanoscale solid is to be evaluated.

The literature and patent research carried out on this topic has yielded that there are currently no publications on the preparation of hybrid particles from boehmite with the monomers (styrene, butyl acrylate, acrylic acid) by means of miniemulsion polymerization. The process of miniemulsion polymerization is described in detail, but only a few publications focus on the encapsulation of inorganic nanoparticles. Frequently used nanoscale solids are almost spherical SiO₂, TiO₂, ZnO₂ nanoparticles [116, 118, 119] or platelet-shaped clay materials [120]. In miniemulsion polymerizations, styrene is mainly used as the monomer. A few publications describe a copolymerization consisting of styrene and another monomer (e.g. butyl acrylate). However, no working group is concerned with the encapsulation of boehmite or other asymmetric nano solids in a terpolymer by miniemulsion polymerization.

In the preparation of a miniemulsion, the oil phase is dispersed in the continuous aqueous phase under increased energy input in the presence of suitable emulsifiers. The miniemulsion polymerization takes place in the monomer droplets retaining the composition generated during dispersion, whereby Ostwald ripening is inhibited by the addition of a socalled hydrophobic agent. It is generally known that powdery boehmite nanoparticles are present as agglomerates [136, 137]. Investigations by scanning electron microscopy have shown that the boehmite powder used consists of agglomerates of the size 10 to 40 µm. In order to achieve successful encapsulation, the agglomerates have to be broken up and almost completely dispersed in the oil phase. For an effective dispersion of the inorganic nano solids in the oil phase, the hydrophobicity of the nanoparticles should be approximated to the same level as that of the dispersion medium. Dispersibility tests were carried out with unmodified boehmite as well as with differently modified boehmite in the monomers and in the oil phase. The tests demonstrated that only Disperal OS 2 (the boehmite modified with C₁₀-C₁₃-alkylbenzene sulfonic acid) has a high, almost complete dispersibility of 98 % in the oil phase. With the aid of transmission electron microscopic pictures it could be proven that boehmite agglomerates are broken up in a styrene dispersion. The single crystallites measured have a size of approximately 10 nm and thus correspond to the value specified by the manufacturer [137].

For successful dispersibility, the optimum parameter conditions for ultrasonic treatment also need to be set. Conclusions about the effectiveness of the ultrasonic treatment and the stability of the miniemulsion could be drawn from the solid content of the polymer dispersions obtained. The highest solid content of 21.9 % was achieved with a four-minute ultrasonic influence. In miniemulsion polymerization, the size of an emulsion droplet with a higher

energy input reduces, resulting in a smaller particle size [40, 139]. This result could not be confirmed in the encapsulation investigated in the present study. The particle size rose slightly from one minute to four minutes with the increase of the ultrasonic duration and remained unchanged with a further rise. The reverse behaviour is due to the complexity of the composition of the hybrid particles. Other factors, such as the strong increase in viscosity caused by the addition of boehmite, also play a crucial role.

Another parameter for stabilizing an emulsion is the surfactant concentration. It is generally known that in miniemulsion polymerization lower amounts of emulsifiers are utilized than in classical emulsion polymerization, since these are exclusively used to stabilize the monomer droplets and should not lead to the formation of micelles [126, 139]. During the encapsulation of boehmite in poly(St-BA-AS) it was determined that the mass portion of SDS (sodium dodecyl sulfate) of 2.6 % (relative to the monomer) leads to stable dispersions with a solids content of 22.0 %. The corresponding polymer latices exhibited a narrow particle size distribution with an average particle diameter of 149 nm. An increase of the solid content to 33.5 % could be achieved with the same mass portion of SDS and resulted in latices with an average particle size of 143 nm. The TEM images confirm the successful encapsulation of boehmite in the polymer matrix. However, it is visible that the boehmite particles are not homogeneously distributed: The dispersion consists of both filled and empty polymer particles, whereby the mean diameter of the filled particles is approximately 1.5 times larger than that of the unfilled particles.

The surfactants frequently utilized in miniemulsion polymerization are SDS and SDBS. In the literature, the use of non-ionic surfactants is also reported [144-148]. The standard formulation for this work includes SDS as an ionic surfactant. Comparative studies with SDBS as ionic surfactant component and with Tween 80[™] and Lutensol TO 8[™] as non-ionic emulsifiers indicate that ionic surfactants have a significantly more effective stabilizing effect. When using SDS or SDBS as the sole stabilizer component, almost complete monomer conversions of more than 97 % could be achieved, while polymerizations in which the stabilization system additionally contained a non-ionic emulsifier suffered a significant loss in conversion. The average particle diameter of the latices stabilized with non-ionic surfactants is about 50 % larger than the latices produced with ionic surfactants. These correlations correspond to the results of the publications [121, 144], in which non-ionic emulsifiers lead to significantly larger diameters of the latices than ionic surfactants.

Due to a proven higher dispersibility of the modified boehmite in styrene compared to butyl acrylate and acrylic acid, a possible positive effect on the miniemulsion stability and the encapsulation effectiveness was analyzed in a series of polymerizations with increasing styrene contents. However, no significant improvements regarding the solid content were found.

In the context of miniemulsion polymerization, the literature often emphasizes the possibility of starting the polymerization with a water-soluble initiator and with an oil-soluble initiator [54-56, 144]. The thesis was confirmed in this dissertation and, additionally, it was proven that the feasibility of the miniemulsion polymerization can also be transferred to the more complex system respectively to the encapsulation of nano solids in a terpolymer matrix. Polymerizations could be realized not only with a water-soluble but also with an oil-soluble initiator.

Furthermore, polymerizations were carried out with variation of the Disperal OS 2 content. In order to obtain stable miniemulsions with a boehmite content of 15 %, it was necessary to use the double amount of SDS, whereby smaller latex diameters of approximately 95 nm were generated. The average particle size of the latices with 7.5 % boehmite amounted to 145 nm. The solid contents of these polymer dispersions reached higher values than those of the latices polymerized with the double amount of boehmite and were independent of the initiator type.

The influence of the monomer composition on the mechanical properties of the polymer films was also investigated. An increase of the styrene content from 39.5 to 89.5 wt% led to an almost linear increase of the glass transition temperature by 53 °C. The glass transition temperatures determined for polymers with a styrene content of 59.5 wt% and 69.5 wt% correspond very well with the T_G values calculated according to the FOX equation [150, 151]. At lower and higher styrene contents, the experimental and theoretical T_G values differ by up to 20 °C.

Regarding the stress-strain behaviour, only films containing between 39.5 wt% and 59.5 wt% of styrene could be analyzed. Polymers with a higher styrene content exhibit a glass transition above the measuring temperature and therefore do not have any film formation behaviour. Depending on the styrene content, the stress-strain curves correspond either to the curve of a soft, viscoelastic material without yield stress or to the curve of a tough, hard plastic with yield stress. The comparison of the characteristic data from the tensile test reveals different maximum achievable values for various contents of encapsulated boehmite and with varying monomer composition. As expected, the tensile stress at break (σ_B) increases with rising mass portion of styrene, whereas the elongation at break ($\varepsilon_{\rm B}$) reaches significantly lower values [153, 154]. For example, using an oil-soluble initiator, o_B results in 2.4 MPa and ϵ_B in 1025 % if the mass portion of styrene is 39.5 %. An increase in the styrene content to 59.5 % leads to a 4.6-fold rise in the tensile stress at break and a reduction in elongation at break by a factor of 5. Additionally, while comparing films containing various concentrations of Disparal OS 2 different values of tensile strength and elongation were determined. In the case of the dispersion polymerised with 39.5 wt% styrene and the water-soluble initiator, the dispersion film modified with 7.5 % boehmite achieved a tensile stress at break of 2.9 MPa and an elongation at break of 875 %. A film synthesized under the same conditions but encapsulated with 15.0 % boehmite has a higher σ_B of 3.3 MPa and a lower ϵ_B of 760 %.

In summary it can be stated that the encapsulation of 7.5 % boehmite in the desired terpolymer system can be successfully carried out by obtaining stable polymer dispersions with a solid content of up to 33.5 % if a water-soluble initiator is used for the polymerization start. Trials to encapsulate 15.0 % boehmite are accompanied by a decrease in the solid content of the polymer dispersions due to the loss of stability. The highest solid contents of approximately 21 % are achieved by using an oil-soluble initiator and with styrene mass portions of 39.5 % and 49.5 %.

It is certainly interesting to find out whether other initiators, both water-soluble and oilsoluble, enhance the encapsulation effectivity at 15% boehmite-containing polymer latices. A combination of two initiators of different solubility could also contribute to higher levels of encapsulation and complete conversions. In the present thesis, the influence of acrylic acid on the polymerization behaviour and the encapsulation effectiveness was not examined in detail due to the low quantity used. It would be worthwhile to deal with this topic in future investigations. As a further research topic, the transfer of the operating mode from batch to continuous mode is to be considered. At least two processes can be developed: firstly, the production of the miniemulsion, for example by means of a continuously operated ultrasonic flow cell, and secondly the subsequent polymerization, for example in a tube reactor. By successfully transferring to continuous mode, the generally known advantages can be benefited. These are, for example, the increase in productivity by minimizing the dead times (filling, tempering and emptying) occurring in the batch process and the associated cost savings as well as enhanced safety and constant product quality.

3 Einleitung und Problemstellung

Polymere finden in der heutigen Gesellschaft zahlreiche Anwendungen und sind Hauptbestandteil unseres Alltages. Als Vorbild in der Herstellung und Anwendung der synthetischen Polymere gilt der Naturkautschuk. Nach der zufälligen Entdeckung der Vulkanisation in 1839 und der Herstellung des ersten synthetischen Kunststoffes durch *C. Goodyear* [1] wuchs die Bedeutung des Kautschuks als Rohmaterial stetig an.

Im Jahr 1912 wurde das erste Patent über eine Heterophasenpolymerisation von *F. Hoffmann* und *K. Gottlob* publiziert [2]. Die Aufklärung der Struktur von den Polymeren ist *H. Staudinger* zu verdanken. 1922 stellte er die Theorie auf, dass Polymere Makromoleküle sind [2, 3, 4] und widerlegte die bisher geltende These, dass Polymere in Form von mizellen-ähnlichen Aggregaten vorliegen. Durch diese grundlegenden Arbeiten wurde die Forschung auf dem Gebiet der Kautschukherstellungsverfahren deutlich intensiviert. Basierend auf den Ergebnissen von *K. Gottlob* und seinen Mitarbeitern [2] gelang es den Chemikern *W. Bock* und *E. Tschunkur* ein Styrol-Butadien-Copolymer über die Emulsionspolymerisation [5] bereitzustellen, welches sich durch deutlich bessere Produkteigenschaften als das Polybutadien auszeichnete.

Diese Entwicklung legte den Meilenstein in der Geschichte des Synthesekautschuks, da das Emulsionspolymerisationsverfahren mit dem einfachen Beherrschen des Prozesses gegenüber der bislang verwendeten Lösungsmittelpolymerisation entscheidend überzeugte. Die großtechnische Produktion von Styrol-Butadien-Kautschuk wurde im Werk der I. G. Farbenindustrie unter dem Markennamen Buna S seit 1936 vertrieben.

In den letzten Jahrzehnten hat das Interesse im Bereich der Nanotechnologie bei der chemischen Industrie stetig zugenommen. Somit verschob sich der Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation in Richtung der funktionellen polymeren Nanopartikel. Bei solchen Polymer-Nanopartikeln handelt es sich um Hybridpartikel, die aus zwei oder mehreren Komponenten bestehen und deren Teilchengröße im nanoskaligen Bereich liegt. Die Hauptkomponente der Hybridpartikel ist ein Polymer, als weitere Bestandteile können organische, anorganische oder polymere Materialien eingesetzt werden. Der Zusatz einer zweiten Substanz bewirkt erhebliche Verbesserungen in zahlreichen Materialeigenschaften der Hybridpartikel im Vergleich zum reinen Polymer. Als Beispiele sind die thermische Stabilität [6], die Kratz- und Abriebfestigkeit [7, 8], die mechanischen Eigenschaften [9, 10] sowie die flammhemmende [11, 109] und die antibakterielle Wirkung [12] zu nennen. Wird die anorganische oder organische Substanz von dem Polymer umschlossen, so wird diese Komponente als verkapselt und die Hybridherstellung als Verkapselung bezeichnet. Die erste Erfindung auf dem Gebiet der Verkapselung war die Herstellung von farbstoffhaltigen Kapseln, die in Durchschreibpapier eingesetzt wurden [13]. Kommerzielle Polymerdispersionen werden größtenteils als Basismaterial für Farben, Bindemittel und Klebstoffe eingesetzt. Des Weiteren werden die Dispersionen als Lack- und Beschichtungssysteme oder zur Papier- und Textilveredelung verwendet [135].

Zur Herstellung von hybriden Partikeln existieren verschiedene Verfahren. Neben der Suspensionspolymerisation [14] und der Dispersionspolymerisation [15, 16] ist die Emulsionspolymerisation [17, 18, 19, 20, 21] die am weitesten verbreitete. Im Vergleich zu diesen Techniken zeigt die Miniemulsionspolymerisation [22, 23, 24], als eine *in-situ* Polymerisationsmethode zur Verkapselung von vielfältigen Materialien in einer Polymermatrix, eine deutliche Überlegenheit. Als ein Vorteil der Miniemulsion ist die Verwendung von Wasser als umweltfreundliches Lösungsmittel und die Vermeidung eines organischen Lösungsmittels zu nennen. Weitere Vorteile entstehen aus dem Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation und werden im Folgenden vorgestellt.

Bei der Miniemulsionspolymerisation wird die Monomerphase durch die Anwendung von sehr hohen Scherkräften in der wässrigen Phase emulgiert. Daher sind zur Stabilisierung von Miniemulsionen gegenüber den herkömmlichen Emulsionsverfahren deutlich geringere Mengen an Tensid ausreichend. Die höhere Stabilität der Miniemulsion wird zudem durch die Zugabe eines Hydrophobs zu der Monomerphase erreicht, womit die Diffusion der Monomermoleküle unterbunden wird. Auf diese Weise startet die Polymerisation direkt in den Monomertropfen, wodurch Polymerisationen von stark hydrophoben Monomeren realisierbar werden. Solche Monomere können beispielsweise bei einer klassischen Emulsionspolymerisation aufgrund der verhinderten Monomerdiffusion über die Wasserphase nicht zu einer effektiven Polymerisation gebracht werden.

Ist die Verkapselung einer nicht polymerisierbaren Substanz in einer Polymermatrix erforderlich, dann stellt die Miniemulsionspolymerisation das am besten geeignete Verfahren dar. Aufgrund des oben beschriebenen theoretischen Mechanismus wird bei einer effizienten Dispergierung des zu verkapselnden Materials in der Monomerphase dafür gesorgt, dass beispielsweise Nanofeststoffe während des Polymerisationsprozesses in der Polymermatrix eingeschlossen werden.

Genau diese Stärke soll bei der vorliegenden Arbeit zu Nutze gemacht werden. Das Ziel der Arbeit besteht darin, einen anorganischen Nanofeststoff Aluminiumoxid-Hydroxid, auch Böhmit genannt, in einem Styrol-Butylacrylat-Acrylsäure-Terpolymer zu verkapseln. Es existieren zahlreiche Publikationen, die sich mit der Verkapselung von diversen nanoskaligen Materialien beschäftigen, allerdings wurde bisher von keiner Arbeitsgruppe das Böhmit als Verkapselungssubstanz bei einer *in-situ* Polymerisation untersucht. Die Mehrzahl der Veröffentlichungen beschreibt Miniemulsionspolymerisationen, bei denen runde, symmetrische Nanofeststoffe als Füllmaterialien dienen. Im Rahmen dieser Arbeit werden asymmetrische, nadelförmige Nanopartikel verwendet. Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich die Verkapselungen von asymmetrischen Nanopartikeln in einer *in-situ* Polymerisation als deutlich schwieriger erweisen als die von sphärischen anorganischen Nanoteilchen [17, 25].

Im Allgemeinen ist für eine erfolgreiche Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation eine vollständige Dispergierbarkeit der Nanoteilchen in der Ölphase von entscheidender Bedeutung. Um eine homogene Dispersion zu erhalten, müssen zwei wichtige Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen muss das Böhmit eine ähnliche Hydrophobizität wie das Dispergiermedium aufweisen. Daher war das in dieser Arbeit eingesetzte Böhmit mit einem unpolaren Reagenz, der C₁₀-C₁₃-Alkyl-Benzolsulfonsäure, modifiziert. Zum anderen ist es notwendig, dass die Böhmit-Agglomerate idealerweise auf die Größe der Primärteilchen aufgebrochen werden. Denn die Neigung zur Aggregatbildung ist bei den eingesetzten Böhmit-Teilchen, aufgrund der asymmetrischen Form und der Partikelgröße, die im Nanometer-Bereich liegt, extrem hoch.

Daher soll im Rahmen dieser Dissertationsarbeit die Machbarkeit der Verkapselung von modifiziertem Böhmit über die Miniemulsionspolymerisation geprüft, sowie die optimalen Prozess- und Rezepturparameter herausgearbeitet werden. Dabei ist der Fokus auf die Untersuchungen zur Sicherstellung der Stabilisierung der Präemulsion und der Polymerdispersion zu legen. Des Weiteren besteht das Ziel, Polymerlatizes mit einem möglichst hohen Füllstoffgrad herzustellen. Es ist jedoch allgemein bekannt, dass mit steigender Konzentration des Verkapselungsreagenzes in dem Dispergiermedium starke Viskositätserhöhungen hervorgerufen werden, wie beispielsweise von Z. Tong beschrieben [117]. Bedingt durch die hohe Viskosität ist der Aufbruch der Böhmit-Aggregate erschwert. Somit sind keine homogene Verteilung des Feststoffes sowie keine Stabilität der Miniemulsion sichergestellt. Aus diesem Grund soll eine maximal erreichbare Füllstoff-Konzentration, bei der die Stabilität der Polymerdispersion gewährleistet ist, ermittelt und die entsprechenden Reaktionsparameter evaluiert werden. Von den hergestellten Polymerdispersionen sind die Feststoffgehalte und die Partikeldurchmesser zu bestimmen. Es sollen zudem die Glasübergangstemperaturen und die mechanischen Eigenschaften der, aus den synthetisierten Polymerdispersionen hergestellten, Filme untersucht und verglichen werden.

4 Theorie und Grundlagen

4.1 Emulsionen

Emulsionen sind kolloidale Heterophasensysteme aus zwei oder mehreren nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten. Eine Flüssigkeit, die als disperse oder innere Phase bezeichnet wird, liegt in der anderen Flüssigkeit, also in der kontinuierlichen oder äußeren Phase, dispergiert vor. Die Entmischung der beiden Phasen wird durch die Zugabe von oberflächenaktiven Verbindungen, den Tensiden, kinetisch gehemmt.

Im Allgemeinen werden Emulsionen in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße, thermodynamischer Stabilität sowie der Herstellungs- und der Homogenisierungsart in drei Typen unterteilt: Makroemulsionen, Miniemulsionen und Mikroemulsionen (Abbildung 1).



Abbildung 1: Einteilung der Emulsionen nach Tropfengröße und thermodynamischer Stabilität

Bei den **Makroemulsionen**, die im allgemeinen Sprachgebrauch als konventionelle Emulsionen oder nur als "Emulsionen" bezeichnet werden, liegen die Monomertropfendurchmesser in einem Größenbereich zwischen 0.1 und 100 μ m. Das Produktpolymer weist typischerweise eine breite Partikelgrößenverteilung auf. Durch die Zugabe eines Tensids sind die Makroemulsionen kinetisch stabilisiert, allerdings nicht thermodynamisch, deshalb brechen sie nach relativ kurzer Zeit. Das Tensid wird bei konventionellen Emulsionen in hoher Konzentration eingesetzt und liegt somit oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration. Die **Miniemulsionen**, die im Kapitel 4.1.5 genauer beschrieben werden, gehören zu den thermodynamisch metastabilen Systemen, die durch den Eintrag hoher Energiemengen, z.B. mittels Ultraschall oder Hochdruckhomogenisatoren, erzeugt werden. Auf diese Art werden stabile Monomertropfen im Größenbereich von 50 – 500 nm hergestellt. Die kinetische Stabilisierung wird bei Miniemulsionen durch die Zugabe von Emulgatoren erreicht. Hierbei ist die Tensidkonzentration relativ gering und liegt in den meisten Fällen unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration des entsprechenden emulgierten Systems.

Mikroemulsionen sind Systeme, für deren Entstehung der Einsatz von schwachen Scherkräften, beispielsweise durch Rühren oder Schütteln, ausreichend ist. Aufgrund der extrem geringen Grenzflächenenergie zwischen den beiden dispergierten Phasen und der Verwendung von sehr hohen Emulgatorgehalten, die weit oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration liegen, sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil. Mit einer Größe von 1 – 100 nm sind die Tröpfchen kleiner als die Wellenlänge des Lichtes im sichtbaren Bereich, wodurch die Mikroemulsionen optisch transparent erscheinen.

Die Stabilität von Mikroemulsionen wird zusätzlich durch die Zugabe eines Cotensids erreicht. Als Cotenside werden Alkohole mittlerer Kettenlänge, z.B. n-Pentanol, verwendet, welche als oberflächenaktive Reagenzien fungieren. Das Cotensid selbst bildet keine Mizellen aus, führt aber gemeinsam mit dem Emulgator zu einer erheblichen Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen und ruft somit die spontane Bildung der Mikroemulsion hervor. Wegen der hohen Mengen an für viele Produkte üblicherweise nicht zugelassenen Emulgatoren und Cotensiden, ist die Polymerisation in Mikroemulsion im technischen Maßstab eher eine Seltenheit.

4.1.1 Stabilität von Emulsionen

Bei den Emulsionen handelt es sich im Allgemeinen um thermodynamisch instabile Systeme. Denn die Überführung mehrerer ineinander nicht mischbaren Phasen in den dispersen Zustand führt zu einer Erhöhung der GIBBS-Energie *G* (= freie Enthalpie). Die Zunahme der GIBBS-Energie (ΔG) ist mit einer Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den Phasen verbunden, da beim Dispergieren der inneren Phase in der äußeren Phase kleine Tröpfchen entstehen und die Grenzfläche zwischen den Phasen zunimmt. Für die Bildung einer Emulsion wird also Arbeit (*W*) aufgewendet, die der neu entstandenen Grenzfläche (ΔA) und der Grenzflächenspannung (γ) proportional ist.

$$\Delta G = W = \int_{0}^{A} \gamma \cdot \Delta A \tag{1}$$

Wie der Gleichung 1 zu entnehmen ist, muss die Grenzflächenspannung zwischen den zu dispergierten Phasen verringert werden, um die zur Grenzflächenbildung benötigte Arbeit und die GIBBS-Energie zu reduzieren. Deshalb werden den Emulsionen beim Dispergierungsprozess Tenside zugefügt, die die Grenzflächenspannung effektiv herabsetzen.

Es gibt grundsätzlich zwei wesentliche Mechanismen, die für das Wachstum von Emulsionstropfen und die Destabilisierung einer Emulsion verantwortlich sind: die Koaleszenz und die OSTWALD-Reifung. In Abbildung 2 sind die beiden Alterungsprozesse schematisch dargestellt. Als Koaleszenz wird das Zusammenfließen der Tropfen infolge einer Kollision bezeichnet. Diese tritt auf, wenn sich die Emulsionstropfen einander nähern. Die durch die VAN-DER-WAALS-Anziehungskräfte hervorgerufene Annäherung bewirkt, dass der Abstand zwischen den beiden Tropfen abnimmt, bis sich schließlich nur eine dünne Schicht des Dispergiermediums zwischen den Tröpfchen ausbildet. Wenn diese Schicht zerreißt, fließen die beiden kleinen Emulsionstropfen unter Bildung eines großen Tropfens zusammen. Bei ungeschützten Tropfen setzt sich dieser Prozess bis zu einer vollständigen Phasentrennung (Aufrahmung oder Sedimentation) fort. Die Koaleszenzvorgänge können weitestgehend durch die Verwendung von Emulgatoren verhindert werden.



Abbildung 2: Schematische Darstellung von Koaleszenz und Diffusion als mögliche Prozesse der Destabilisierung von Emulsionen

Bei dem zweiten Alterungsmechanismus, der OSTWALD-Reifung, handelt es sich um einen diffusionskontrollierten Prozess, welcher das Wachsen von kleinen Emulsionströpfchen zugunsten größerer Tropfen beschreibt. Die treibende Kraft der OSTWALD-Reifung ist der im Tropfen wirkende unterschiedliche Dampfdruck, welcher als LAPLACE-Druck ($p_{Laplace}$) bezeichnet wird.

$$p_{Laplace} = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \tag{2}$$

Entsprechend Gleichung 2 besitzen Tropfen mit einer größeren Grenzflächenspannung (γ) und einem kleineren Radius (r) einen höheren LAPLACE-Druck. Hohe LAPLACE-Drücke destabilisieren kleinere Tröpfchen, mit der Folge, dass aus diesen Tropfen das Monomer in größere Tropfen diffundiert.

Nach der LIFSHITZ-SLEZOV-WAGNER-Theorie [26, 27] kann die Rate der OSTWALD-Reifung (R_0) über die Gleichung 3 berechnet werden [28, 29]. Diese Beziehung ist eine Herleitung aus dem FICK´SCHEN Gesetz und der KELVIN-Gleichung, die die Löslichkeit des Monomers in der kontinuierlichen wässrigen Phase beschreibt, wobei ein diffusionskontrollierter Stofftransport angenommen wird.

$$R_0 = \frac{d(r_{krit}^3)}{dt} = \frac{8 \cdot \gamma \cdot D_m \cdot V_m \cdot S(\infty)}{9 \cdot R \cdot T}$$
(3)

γ	Grenzflächenspannung zwischen	S (∞)	Löslichkeit der Monomere in
	den beiden Flüssigkeiten		kontinuierlicher Phase
V_m	Molares Volumen der Monomere in	D_m	Diffusionskoeffizient der Monomere in
	den Tropfen		kontinuierlicher Phase
R	Gaskonstante	Т	Absolute Temperatur

Die Rate der OSTWALD-Reifung wird als die Änderung der dritten Potenz des kritischen Tropfenradius (r_{krit}) mit der Zeit angegeben. Ist der Tropfenradius größer als der kritische Radius, wachsen die Tropfen. Bei r kleiner als r_{krit} verschwinden die kleinen Tropfen im Laufe der Zeit. Nach Gleichung 3 steigt die Rate der OSTWALD-Reifung linear mit einer höheren Löslichkeit des Monomers in der kontinuierlichen Phase sowie mit einer größeren Grenzflächenspannung (γ) an. Weiterer Einflussparameter auf R_0 ist der Diffusionskoeffizient der dispersen Phase (D_m).

Die OSTWALD-Reifung wird bei Emulsionen mit einer breiten Verteilung der Tropfengrößen begünstigt. Die kleinen Tropfen lösen sich zugunsten größerer auf und die mittlere Tröpfchengröße nimmt mit der Zeit zu. Die Breite der Tropfengrößenverteilung wird somit immer kleiner. Des Weiteren wird die OSTWALD-Reifung durch die Temperatur beeinflusst. Bei höheren Temperaturen ist die Molekularbewegung und die Löslichkeit des Monomeren erhöht [30] und ruft eine Beschleunigung im Alterungsprozess hervor.

4.1.2 Wirkungsweise grenzflächenaktiver Substanzen

Unter oberflächenaktiven bzw. grenzflächenaktiven Substanzen werden Stoffe verstanden, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bzw. die Grenzflächenspannung zwischen zwei ineinander unlöslichen Phasen herabsetzten. Auch als Tenside oder Emulgatoren bezeichnet, werden sie zur Stabilisierung von kolloidalen Teilchen gegen die Kollision eingesetzt. Eine Emulsion ist nur dann stabil, wenn die dispergierten Teilchen durch abstoßende Kräfte in der kontinuierlichen Phase auseinandergehalten werden. Die Stabilisierung mit Tensiden kann über drei Mechanismen erfolgen: **elektrostatisch** durch ionische Emulgatoren, **sterisch** durch kovalent gebundene oder adsorbierte langkettige Emulgatoren und über die **Verarmungstabilisierung** (depletion stabilization), bei der nicht adsorbierende Polymere stabilisierend auf das System wirken (Abbildung 4).

Aufgrund des amphiphilen Charakters reichern sich ionische Tenside am Emulsionstropfen derart an, dass die hydrophoben Ketten zur Ölphase orientiert sind, während der hydrophile, geladene Molekülrest zur Wasserphase gerichtet ist. Die somit an der Tropfenoberfläche verursachten Ladungen werden durch die Gegenladungen der Wasser-Ionen kompensiert, welche eine diffuse elektrochemische Doppelschicht um die Teilchen ausbilden. Die elektrostatische Abstoßung zweier gleichnamiger Ladungen verhindert die Koagulation. Da zwischen den Teilchen auch die anziehenden VAN-DER-WAALS-Kräfte wirken, werden die Emulsionen unter bestimmten Bedingungen instabil.



Abbildung 3: Energetischen Wechselwirkungen zwischen zwei Kolloiden in Abhängigkeit vom Abstand nach der DLVO-Theorie [31]

Die bei der **elektrostatischen Stabilisierung** wirkenden Kräfte wurden von *Derjaguin* und *Landau* [32] sowie *Verwey* und *Overbeek* [33] beschrieben. Die DLVO-Theorie basiert auf der additiven Überlagerung von anziehenden VAN-DER-WAALS-Kräften sowie abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen und der BORN-Abstoßung. Das daraus ableitende Gesamtpotential als Funktion des Abstandes zwischen zwei Teilchen ist in Abbildung 3 dargestellt.

Für sehr kleine Abstände überlappen sich die Elektronenwolken der Atome, und es kommt zu der BORN-Abstoßung. Die Potentialkurve durchläuft das primäre Minimum. Partikeln, die sich soweit annähern, aggregieren irreversibel. Dabei ist eine Trennung nur mit großem Energieeintrag möglich und führt zu einer Zerstörung der Partikeln. Dem primären Minimum folgt das Energie-Maximum, in dem die beiden abstoßenden Wechselwirkungen die anziehenden VAN-DER-WAALS-Kräfte überwiegen. Die Stärke des Maximums wird durch die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht bestimmt und ist von der Oberflächenladung sowie der Elektrolytkonzentration abhängig. Nähern sich die Partikeln auf den Abstand des sekundären Minimums, so können diese ebenfalls koagulieren. Aufgrund der großen Reichweite wirken auf die Kolloide relativ schwache Anziehungskräfte, sodass die Partikeln durch schwache Scherkräfte, z.B. durch Rühren oder Schütteln wieder getrennt werden können.

Für eine effektive Stabilisierung müssen also die abstoßenden Wechselwirkungen so stark sein, dass die Partikel das Maximum der Potentialkurve nicht überwinden können. Dies wird mit hoher Oberflächenladung und geringer Ionenstärke erreicht. Niedrige Oberflächenladung und eine hohe Ionenstärke bewirken dagegen eine Reduzierung der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen und somit eine niedrigere Energiebarriere.

Sterische Stabilisierung wird erreicht, wenn die Partikel von ungeladenen Makromolekülen umgeben sind. Für eine effektive Stabilisierung müssen die Emulgatoren einen hydrophoben Teil besitzen, damit eine hinreichende Adsorption der Makromoleküle auf der Partikelober-fläche möglich ist. Ein größerer Anteil der Polymerkette sollte eine gute Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase aufweisen, um mit möglichst großen und vielen in die äußere Phase ragenden Molekülfragmenten den Abstand zwischen zwei Teilchen zu vergrößern. Die stabilisierenden Eigenschaften beruhen auf zwei repulsiven Wechselwirkungen, die als Folge von einer Erhöhung des osmotischen Druckes und der freien Energie auftreten.

Durch die Annäherung zweier Emulsionstropfen wird die Beweglichkeit der adsorbierten Emulgatorsegmente eingeschränkt, was mit einer Erniedrigung der Entropie und somit mit einer Erhöhung der freien Energie herrührt. Die daraus resultierende rücktreibende Kraft sorgt für eine entropische Abstoßung. Des Weiteren erhöht sich die Konzentration der Tensidketten zwischen den sich annähernden Tropfen, was zu einer lokalen Erhöhung des osmotischen Druckes führt. Der Konzentrationsunterschied wird durch das Einströmen der äußeren Phase ausgeglichen, wodurch die beiden Partikeln wieder auseinandergebracht werden.



Abbildung 4: Schematische Darstellung der Stabilisierungsmechanismen: sterische, elektrostatische und Verarmungsstabilisierung

Bei der **Verarmungsstabilisierung** kommen ebenfalls polymere Moleküle zum Einsatz. Diese wirken bei kolloidalen Dispersionen stabilisierend, indem sie nicht, wie bei sterischer Stabilisierung, an die Partikeloberfläche adsorbieren, sondern in der kontinuierlichen Phase gelöst und frei beweglich vorliegen.

4.1.3 Mechanische Emulgierverfahren

Die zur Herstellung einer stabilen Miniemulsion benötigten hohen Scherkräfte können über verschiedene Emulgierverfahren erzeugt werden. Die am häufigsten verwendeten Verfahren sind die Ultraschall- und die Hochdruckhomogenisatoren, die Rotor-Stator-Systeme und die Membranverfahren. Allen Emulgierprozessen ist gemeinsam, dass die beiden Teilschritte, das Zerkleinern der inneren Phase und das Stabilisieren der erzeugten Tropfen mit Hilfe von Emulgatoren oder Stabilisatoren, nahezu simultan ablaufen. Die schematische Darstellung der vier gängigen Emulgierverfahren ist in Abbildung 5 gezeigt.



Abbildung 5: Schematische Darstellung einzelner Emulgierverfahren [34]

Bei den **Rotor-Stator-Systemen** werden die Tropfen einer grobdispersen Voremulsion durch eine Rotor-Stator-Mühle zerkleinert. Dabei wird die Energie durch rotierende Teile in Form von Scher- und Trägheitskräften in turbulenter Strömung eingetragen [34].

Im Gegensatz zu Rotor-Stator-Systemen, die sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich eingesetzt werden können, werden **Hochdruckhomogenisatoren** ausschließlich kontinuierlich betrieben. Diese sind im Allgemeinen aus einer Hochdruckpumpe und einer Homogenisiereinheit aufgebaut. Die Voremulsion wird zuerst in der Hochdruckpumpe verdichtet und anschließend in dem Homogenisierventil wieder entspannt. Somit wird die beim Komprimieren der Voremulsion aufgebaute Energie zum Zerkleinern der Tropfen in der Homogenisierdüse genutzt. Je nach Strömungsführung in der Homogenisierdüse werden in der Literatur zahlreiche Varianten der Hochdruckhomogenisation [35] beschrieben.

Ein alternatives kontinuierliches Verfahren zum Herstellen von Emulsionen ist das **Membran-Verfahren**. Bei dieser Methode wird die disperse Phase durch die Poren einer Membran gedrückt. Am Porenaustritt bilden sich Tropfen, die von der an der Membranoberfläche vorbeiströmenden kontinuierlichen Phase abgelöst werden. Da für die erzielte Tropfengröße in erster Linie der Durchmesser der Poren entscheidend ist, kann über die Wahl einer geeigneten Membran die gewünschte Tropfengröße mit einer engen Tropfengrößenverteilung erreicht werden [36]. Das in dieser Arbeit eingesetzte Emulgierverfahren ist das Homogenisieren mittels Ultraschall. Als Ultraschall werden Schallwellen mit einer Schwingungsfrequenz von mehr als 16 kHz, also oberhalb der menschlichen Hörschwelle, verstanden. In Flüssigkeiten und in Gasen breitet sich Ultraschall in Form longitudinaler, mechanischer Welle aus. In Feststoffen tretten noch zusätzlich die transversalen Wellen auf. Ultraschall-Homogenisatoren bestehen hauptsächlich aus drei Komponenten: einem Hochfrequenz-Generator, einem Ultraschallwandler und einer Sonotrode. Der Hochfrequenz-Generator wandelt elektrische Leistung in eine Hochfrequenzleistung um. Zur Schallerzeugung werden überwiegend piezoelektrische Schallgeber verwendet, bei denen der sogenannte inverse piezoelektrische Effekt ausgenutzt wird. Beim inversen piezoelektrischen Effekt handelt es sich um eine Verformung von bestimmten kristallinen Materialien, welche unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes auftritt. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung wird somit der piezoelektrische Ultraschallwandler zu mechanischen Schwingungen gleicher Frequenz angeregt. Diese Schwingungen werden über die Sonotrode verstärkt und in das zu beschallende Medium eingebracht. Die hohe Bewegungsamplitude an der Spitze der Sonotrode erzielt ein starkes Ultraschallfeld im beschallten Medium [37].

Als Ursachen für den Tropfenaufbruch im Ultraschall werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Neben solchen Effekten, wie lokale Druckgradienten, Kapillarwellen und turbulente Strömungen wird der Kavitation die größte Bedeutung zugeschrieben.

4.1.4 Tropfenzerkleinerung in Emulsionen

Zur Herstellung einer Emulsion wird zunächst eine grobdisperse Voremulsion aus der kontinuierlichen und der dispersen Phase gebildet. Der dabei eingetragene Energiebetrag ist vergleichsweise gering. Diese Voremulsion wird durch das Anwenden von hoher Energie feinemulgiert. Die während des Feinemulgierens auftretenden physikalischen Prozesse rufen starke Verformung der Emulsionstropfen und einen Tropfenaufbruch hervor. Die durch diesen Tropfenaufbruch gebildete neue Phasengrenze wird mit den in der kontinuierlichen Phase gelösten Emulgatormolekülen belegt. Bei schneller Belegung (effektiver Emulgator) werden die neu entstandenen Tropfen besser stabilisiert und sind aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung im weiteren mechanischen Prozess einfacher zu zerkleinern als bei einer langsamen Belegung. Daraus folgt, dass nur bei schnellen Emulgatoren die mechanische Tropfenbeanspruchung für das Emulgierprozess entscheidend ist. In dem Fall kommt es bei laminarer Strömung auf die Scherkraft und bei turbulenter Strömung auf die pro Volumen dissipierte mechanische Leistung an. Bei langsamer Belegung, das heißt beim Einsatz von weniger effektiven Emulgatoren übt die Grenzflächenkinetik auch eine große Rolle auf die in einem Emulgierprozeß erzielbare Tropfengröße [38]. Die grundlegenden Prozesse, die beim Tropfenaufbruch stattfinden, sind basierend auf den Arbeiten von *P. Walstra* [39] in den Dissertationen von *H. Karbstein* [40] und *M. Stang* [41] ausführlich beschrieben. Demnach resultieren die formerhaltenden Kräfte aus der Grenzflächenspannung γ , die sich über den Kapillardruck p_k (Gleichung 4) charakterisieren lässt.

$$p_k = \gamma \cdot \frac{4}{d} \tag{4}$$

Zur Beschreibung der Tropfenzerkleinerung wird die sogenannte WEBER-Zahl herangezogen. Die WEBER-Zahl gibt das Verhältnis zwischen den auf die Tropfenoberfläche wirkenden deformierenden äußeren Kräften (Schubspannung) und den gegen die Deformation wirkenden Grenzflächenkräften an (Gleichung 5). Je höher die WEBER-Zahl desto stärker ist die Tropfendeformation. Ein Tropfenaufbruch findet statt, wenn die WEBER-Zahl einen kritischen Wert *We*_{krit} übersteigt [42].

$$We = \frac{\tau}{p_k} = \frac{\tau \cdot d}{4 \cdot \gamma} \tag{5}$$

τ	Schubspannung (Deformierende Kraft)	d	Tropfendurchmesser
p_k	Kapillardruck	γ	Grenzflächenspannung zwischen
	(Aufrechterhaltende Kraft)		innerer und äußeren Phase

Tropfenaufbruch in laminarer Strömung

In laminaren Strömungen greift im Wesentlichen die Schubspannung als die deformierende Kraft an einem Tropfen an und wirkt dem formerhaltenden Kapillardruck entgegen. Wenn die an der Grenzfläche des Tropfens angreifende Kraft im Gleichgewicht mit den Kapillarkräften steht, kann der Tropfen nicht weiter deformiert und aufgebrochen werden. Da der Kapillardruck mit abnehmender Tropfengröße zunimmt, gibt es bei konstanten Strömungskräften ein maximaler Tropfendurchmesser d_{max} , welcher nicht mehr unterschritten werden kann. Die kritische laminare WEBER-Zahl [42] lässt sich nach Gleichung 6 berechnen.

$$We_{lam,krit} = \frac{\tau \cdot d_{\max}}{4 \cdot \gamma} \tag{6}$$

Tropfenaufbruch in turbulenter Strömung

Bei der turbulenten Strömung treten im Gegensatz zur laminaren Strömung mehrere Kräfte auf, die zum Tropfenaufbruch führen können. Die zerkleinerungswirksamen Kräfte können durch die dimensionslose REYNOLDS-Zahl (Gleichung 7) charakterisiert werden.

$$Re = \frac{\upsilon \cdot d}{\nu} = \frac{\upsilon \cdot d \cdot \rho_c}{\eta} \qquad \text{mit} \qquad \nu = \frac{\eta}{\rho_c}$$

$$v \qquad \text{Strömungsgeschwindigkeit} \qquad d \qquad \text{Tropfendurchmesser} \\ \nu \qquad \text{Kinematische Viskosität} \qquad \rho_c \qquad \text{Dichte der kontinuierlichen Phase}$$

$$\eta \qquad \text{Dynamische Viskosität} \qquad (7)$$

Nach der statischen Theorie der Turbulenz entstehen beim Rühren Makrowirbel, die zu immer kleineren Wirbeln zerfallen, bis sich die kleinste Wirbelgröße, der sogenannte KOLMOGOROVSCHE Mikromaßstab λ der Turbulenz, einstellt [38]. Diese Wirbelgröße ist von der kinematischen Viskosität ν der Flüssigkeit und von der volumenbezogenen Leistungsdichte P_{ν} abhängig (Gleichung 8). Die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit ν' lässt sich nach Gleichung 9 berechnen.

$$\lambda = \left(\frac{\nu^3}{P_V}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{8}$$

$$\nu'(\lambda) = C \cdot P_V^{1/3} \cdot \lambda^{1/3}$$
(9)

Ein Tropfen kann nach *P. Walstra* durch die Wirbel in einer turbulent strömenden Flüssigkeit auf zwei Weisen beeinflusst werden [39, 43]. Ist der Tropfen wesentlich kleiner als der Wirbel, wird der Tropfen der Wirbelbewegung folgen. Auf ein Tropfen mit dem Durchmesser in der Größenordnung der Wirbel oder größer wirken dagegen lokale Druckschwankungen aufgrund der Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den gegenüberliegenden Oberflächenabschnitten. Diese Druckschwankungen ziehen Trägheitskräfte nach sich, die den Tropfen deformieren und aufbrechen. Die am Tropfen angreifenden Kräfte werden über die REYNOLDS-Spannung [39] beschrieben:

$$\tau = \rho_c \cdot (\nu')^2 \tag{10}$$

ν' Schwankungsgeschwindigkeitlokaler Fluidelemente

P Dichte der kontinuierlichen Phase

Das Verhältnis zwischen den zerkleinerungswirksamen Spannungskräften (Kombination der Gleichungen 9 sowie 10) und dem tropfenerhaltenden Kapillardruck (Gleichung 4) wird durch die turbulente WEBER-Zahl [42] beschrieben:

$$We_{turb} = \frac{\tau}{p_{k}} = \frac{\tau \cdot d}{4 \cdot \gamma} = \frac{\rho_{c} \cdot (\nu')^{2} \cdot d}{4 \cdot \gamma} = \frac{C^{2} \cdot \rho_{c} \cdot d^{5/3} \cdot P_{V}^{2/3}}{\gamma}$$
(11)

$$\tau \quad \text{Schubspannung (Deformierende Kraft)} \quad \nu' \quad \text{Schwankungsgeschwindigkeit} \\ \text{Grenzflächenspannung zwischen} \quad \text{lokaler Fluidelemente} \\ \text{innerer und äußeren Phase} \quad P_{V} \quad \text{Volumenbezogene Leistungsdichte} \\ \text{d} \quad \text{Tropfendurchmesser} \quad C \quad \text{Konstante (nach Batchelor = \sqrt{2}) [44]} \\ \rho_{c} \quad \text{Dichte der kontinuierlichen Phase}$$
(11)

Je höher die turbulente Weber-Zahl desto stärker wird der Tropfen deformiert. Ein Tropfenaufbruch findet statt, wenn die WEBER-Zahl den kritischen Wert We_{turb, cr} übersteigt. Aus Gleichung 11 lässt sich die maximale Tropfengröße berechnen:

$$d_{\rm max} \propto \rho_c^{-1/5} \cdot \gamma^{3/5} \cdot P_V^{-2/5}$$
 (12)

Hierbei wird als formerhaltende Kraft nur der Kapillardruck berücksichtigt. Nach *Arai et. al.* gelten diese Beziehungen für niedrige Viskositäten der dispersen Phase (< 10 mPas), wenn lediglich der Wert der turbulenten WEBER-Zahl den Tropfenaufbruch bestimmt [47]. Für höhere Viskositäten dominiert die Schubspannung durch die induzierte innere Strömung des Tropfens als formerhaltende Kraft. Daher wird die zweite Kennzahl, die OHNESORGE-Zahl (Gleichung 13), zur Beschreibung der Deformation durch Trägheitskräfte herangezogen.

$$Oh = \frac{\eta_d}{(\gamma \cdot \rho_d \cdot d_{\max})^{1/2}}$$
(13)

Mit steigender Viskosität der dispersen Phase nimmt die OHNESORGE-Zahl zu. Dann hängt der maximale Tropfendurchmesser nicht nur von der eingetragenen Leistungsdichte, sondern auch von der Viskosität der dispersen Phase η_d ab. Nach *H. Karbstein* lässt sich die maximale Tropfengröße bei sehr hohen Viskositäten wie folgt [40] berechnen:

$$d_{\max} \propto \rho_c^{-1/2} \cdot \eta_d^{3/4} \cdot P_V^{-1/4}$$
 (14)

Tropfenzerkleinerung durch Kavitation

Als Kavitation wird ein Vorgang beschrieben, bei dem Erzeugung, Wachstum und Implosion von Dampf- oder Gasblasen im flüssigen Medium erfolgen. Kavitation tritt auf, wenn Flüssigkeiten beispielsweise einer Schallwelle ausgesetzt werden [45]. Die Schallwellen verursachen in der Flüssigkeit abwechselnde Hochdruck- und Tiefdruckzonen, also eine Kompression und Expansion des Systems [46]. Die dampf- oder gasgefüllten Hohlräume entstehen, wenn der statische Druck des Fluids unterhalb eines systemabhängigen kritischen Drucks liegt. Die bei einer Kavitation ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 6 zusammengestellt.



Abbildung 6: Durch Kavitation im Ultraschallfeld verursachte Tropfenzerkleinerung, in Anlehnung an [47]

Der sich periodisch ändernde Druck am Ort der Kavitationsblase bewirkt eine stetige Änderung der Blasengröße. Diese wird mit einem ständigen Stofftransport zwischen der Blase und der Umgebung begründet: Während der Expansionsphase verdampft das die Blase umgebende fluide Medium und das gelöste Gas wandert in die Blase hinein. In der Kompressionsphase verkleinert sich die Blasengröße, weil das Gas aus dem Inneren der Blase diffundiert und in der Umgebung kondensiert. Im Laufe mehrerer Schwingungszyklen nimmt die Größe der Blase im Mittel zu. Wenn eine bestimmte kritische Größe erreicht ist, wird die Blase instabil und bricht zusammen [48]. Die Implosion kann unterschiedliche Auswirkungen auf die Umgebung haben (vgl. Abbildung 6). Bei einem symmetrischen Zusammenbruch werden kreisförmige Stoßwellen freigesetzt. Sind in der Nähe der Kavitationsblasen suspendierte Partikel oder Wände vorhanden, dann bilden sich beim Kollabieren Flüssigkeitsstrahlen ("liquid jets") [49]. Zusätzlich kommt es in Folge des Zusammenbruchs häufig zur Ausbildung von mikroskopischer turbulenter Strömung.
4.1.5 Herstellung und Stabilisierung von Miniemulsionen

Miniemulsionen stellen einen Spezialfall von Emulsionen dar. Sie werden durch die Zugabe eines Tensids gegen die Koaleszenz und mit einem Hydrophob gegen die OSTWALD-Reifung stabilisiert. Zur Herstellung von Miniemulsionen werden diese hoch-energetischen Homogenisierungsprozessen unterworfen. Dabei entstehen relativ stabile Tröpfchen mit einer engen Tropfengrößenverteilung. Die Monomertropfen werden in einer anschließenden Reaktion zu Polymerlatizes umgesetzt, wobei idealerweise die Tropfenidentität erhalten bleibt [50]. Des Weiteren besitzen die Polymerlatizes dieselbe Partikelgröße wie die Monomertropfen vor dem Polymerisationsprozess [51]. In vielen Veröffentlichungen wird daher der Tropfen als ein Nanoreaktor beschrieben [52, 53]. In jedem dieser Tropfen, welcher sich wie ein separates Reaktionsgefäß verhält, verläuft die Polymerisation unabhängig voneinander. Aufgrund der unterbundenen Monomerdiffusion wird im Idealfall die Aufrechterhaltung der Partikelgröße gewährleistet.

Die Herstellung einer Miniemulsion erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird die disperse Phase, bestehend aus einem oder mehreren Monomeren und dem Hydrophob, mit der kontinuierlichen Phase, also einer Lösung aus Tensid und Wasser, kräftig gerührt. Die entstandene Voremulsion wird beim nächsten Schritt unter Anwendung hoher Scherkräfte dispergiert, wobei eine homogene Miniemulsion gebildet wird. In dem darauffolgenden Schritt wird die Polymerisation durch einen Initiator gestartet. Der Vorteil einer Miniemulsionspolymerisation besteht darin, dass als Initiator sowohl öl- als auch wasserlösliche Reagenzien eingesetzt werden können [51, 54, 55, 56]. Der öllösliche Initiator wird in der dispersen Phase vor dem Emulgieren gelöst und startet die Polymerisation direkt in den Monomertropfen. Der wasserlösliche Initiator kann hingegen der Miniemulsion kurz vor dem Polymerisationsstart hinzugefügt werden.

Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben, werden Emulsionen durch die Koaleszenz (Zusammenfliessen zweier Tropfen) und die OSTWALD-Reifung (Wachstum größerer zugunsten kleinerer Tropfen) destabilisiert. Um der Koaleszenz der Tröpfchen entgegenzuwirken, werden Emulsionen Tenside zugefügt, welche für eine genügende kinetische Stabilisierung sorgen. Die OSTWALD-Reifung ist jedoch bei den Miniemulsionen besonders stark ausgeprägt. Da der Radius der Miniemulsionstropfen klein ist, herrschen im Inneren der Tropfen, entsprechend Gleichung 2, hohe LAPLACE-Drücke. Die hohen LAPLACE-Drücke beschleunigen die Monomerdiffusion aus den kleineren in die größeren Tropfen. Das Fortschreiten der OSTWALD-Reifung kann durch die Zugabe eines stark hydrophoben Reagenzes verhindert werden. Aufgrund der sehr schwachen Löslichkeit des Reagenzes in der kontinuierlichen wässrigen Phase, ist die Diffusion des Hydrophobs aus der dispersen Phase gehemmt [57]. Dadurch baut sich in den Monomertropfen ein osmotischer Druck Π_{osm} auf (Gleichung 15).

$$\Pi_{osm} = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

$$n \quad Stoffmenge$$

$$V \quad Volumen$$

$$R \quad Gaskonstante$$

$$T \quad Absolute Temperatur$$
(15)

Die Wirkung des hydrophoben Reagenzes gegen die die OSTWALD-Reifung durch den Aufbau des osmotischen Druckes ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Wenn das Monomer entsprechend dem Mechanismus der OSTWALD-Reifung aus den kleinen in die größeren Tröpfchen diffundieren würde, dann würde in den kleinen Tropfen die Hydrophobkonzentration stetig ansteigen. Der osmotische Druck verhindert diese Konzentrationsverschiebung und wirkt somit der OSTWALD-Reifung entgegen.



Abbildung 7: Schematische Darstellung der Tropfenstabilisierung gegen die OSWALD-Reifung durch Zugabe eines Hydrophobs

Der osmotische Druck als eine kolligative Eigenschaft zeigt eine direkte Abhängigkeit von der Konzentration und der Molmasse, beziehungsweise von der Stoffmengenkonzentration des Hydrophobs. Daher haben Moleküle mit einer niedrigen Molmasse eine höhere stabilisierende Wirkung als Oligomere oder Polymere. Als Hydrophobe werden organische unpolare Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit von höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ g/L, beispielsweise Hexadecan [58, 59, 60], Cetylalkohol [61, 62], Dodecylmercaptan [63] oder langkettige Alkylmethacrylate [64, 65] eingesetzt.

4.1.6 Nukleationsmechanismen bei Heterophasenpolymerisationen

Nukleationsmechanismen für die Heterophasenpolymerisation werden im Allgemeinen in drei Arten unterteilt: mizellare Nukleation, homogene Nukleation und Tropfennukleation. Statistisch gesehen können alle Mechanismen gleichzeitig in jeder Reaktion auftreten, meist überwiegt dennoch einer der Prozesse und die anderen laufen nur im geringeren Ausmaß ab.

Beim **mizellaren Mechanismus** [66] findet der Nukleationsschritt in den mit Monomer gequollenen Mizellen statt. Alle Radikale werden in der kontinuierlichen Phase generiert, reagieren dort mit dem gelösten Monomer und treten als Oligomerradikale in die Mizellen ein. Neben den Mizellen in der wässrigen Phase vorhandene Öltropfen dienen als Monomerreservoir. Das Monomer wandert aus den Tropfen in die Mizellen bis alle Öltröpfchen verbraucht sind. Der mizellare Mechanismus ist vor allem für die klassische Makroemulsionspolymerisation charakteristisch. Die Voraussetzung dafür ist die Bildung von Mizellen. Dieser Vorgang erfolgt, wenn die Tensidmenge die entsprechende kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC) übersteigt [67]. Eine ausführliche Beschreibung des Mechanismus einer klassischen Emulsionspolymerisation erfolgt im Kapitel 4.1.7.

Die Theorie der **Tröpfchennukleation** [51, 61, 67, 68, 69] beschreibt die Polymerisation in jedem separaten Tropfen und entspricht dem Mechanismus einer Substanzpolymerisation. Die Polymerisation wird in dem Monomertropfen durch das hinein diffundierte Radikal gestartet. Auch bei der Makroemulsionspolymerisation kann diese Art der Nukleation erfolgen, allerdings mit in einem wesentlich geringeren Ausmaß. Aufgrund großer Durchmesser von 10 µm und einer geringeren Anzahl der Monomertropfen (10¹³) verglichen mit der von Mizellen (10²⁰) ist die Wahrscheinlichkeit eines Radikaleintritts in die Mizelle deutlich höher [67, 69]. Im Falle der Miniemulsionspolymerisation überwiegt die Tröpfchennukleation, da hier ausschließlich kleine Monomertropfen generiert werden. Um die Tröpfchennukleation zu gewährleisten, wird bei einer Tensid-Konzentration unterhalb des CMC-Wertes gearbeitet, damit die Bildung von Mizellen ausgeschlossen werden kann.

Der dritte Mechanismus, die **homogene Nukleation** [70, 71, 72, 73] kann ebenfalls bei Konzentrationen unterhalb der CMC auftreten und sollte daher bei Miniemulsionspolymerisationen ebenfalls in Betracht gezogen werden. Dabei werden Monomermoleküle in der kontinuierlichen Phase initiiert und bilden wasserlösliche Oligomere [74]. Die Oligomere wachsen solange, bis sie eine bestimmte kritische Kettenlänge erreichen und unter Bildung eines Primärteilchens ausfallen. Des Weiteren können die Oligomerradikale während des Wachstumsprozesses mit anderen Radikalen terminieren oder von bereits vorhandenen Polymerpartikeln adsorbiert werden. Da die Nukleation in der wässrigen Phase stattfindet, tritt diese Art des Mechanismus hauptsächlich bei Systemen mit gut wasserlöslichen Monomeren auf.

4.1.7 Mechanismus der Makroemulsionspolymerisation

Emulsionspolymerisation gehört zu den radikalischen Polymerisationen. Der Mechanismus der klassischen Emulsionspolymerisation ist dennoch komplexer als der Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation in Lösung oder in Masse. Die Darstellung von Polymerlatizes durch die Emulsionspolymerisation ist seit dem Anfang des 20. Jahrhundert bekannt. Auf der Suche nach einer Alternative für den Naturkautschuk, wurde die Synthese von künstlichem Kautschuk aus Butadien oder Isopren entwickelt. Die in den Jahren 1909 bis 1912 veröffentlichten Patente [2, 75, 76] beschrieben die Herstellung des Kautschuks, bei der natürliche Stabilisatoren, solche wie Gelatine oder Stärke, verwendet wurden. Aufgrund der Unbekanntheit von Initiatoren erfolgte damals die Polymerisation unter Erwärmung mehrere Tage bis Monate.

Die Theorien der Emulsionspolymerisation wurden 1947 von *Harkins* [66, 77, 78] entwickelt und 1948 von *Smith* und *Eward* [79] erweitert. Diese Veröffentlichungen lieferten die grundlegenden Modelle zur qualitativen (HARKINS Modell) und zur quantitativen (SMITH-EWARD-Theorie) Beschreibung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation und legten somit die entscheidende Basis für die vielen später konzipierten Theorien fest. Diese Modelle basieren auf der Batch-Emulsionspolymerisation von Styrol und gelten nur für wasserunlösliche Monomere. Nach der HARKINS-Theorie wird der Verlauf der Emulsionspolymerisation in drei Phasen unterteilt: Teilchenbildung, Partikelwachstum und Monomerverarmung. Die einzelnen Phasen der Emulsionspolymerisation sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

Teilchenbildungsphase

In der ersten Phase beginnt die Initiierung der Polymerisation. Dabei besteht das Reaktionssystem aus hydrophobem Monomer, Wasser, Emulgator und Initiator. Da die Konzentration des Emulgators höher als die kritische Mizellenkonzentration ist, liegen in wässriger Phase neben den Monomertropfen auch die mit Monomer gequollene Mizellen vor. Der in Wasser gelöste Initiator zerfällt dort und die Radikale reagieren mit den Monomermolekülen unter Bildung von Oligomerradikalen. Aufgrund einer deutlich höheren Anzahl an Mizellen im Vergleich zu der Anzahl der Monomertropfen ist die Gesamtoberfläche der Mizellen viel größer. Daher erfolgt der Eintritt des Oligomerradikals bevorzugt in die Mizellen (vgl. Tabelle 1).

Die Polymerisation findet somit überwiegend in den Mizellen unter Bildung von Latex-Partikeln statt. Infolge der Polymerisation wachsen die Latex-Teilchen, wobei das Monomer über die Wasserphase aus den Monomertropfen nachgeliefert wird. Durch das Anwachsen der Latex-Teilchen vergrößert sich die Oberfläche und es werden mehr Tensidmoleküle zu deren Stabilisierung benötigt, welche aus der Wasserphase aufgenommen werden. Dies führt zu einem Absinken der Emulgator-Konzentration unterhalb der CMC und zum Auflösen der Mizellen. An dem Punkt, wo das Reaktionssystem nur aus Latexteilchen und Monomertropfen besteht, endet die Teilchenbildungsphase.





I) Teilchenbildungsphase, II) Teilchenwachstumsphase, III) Monomerverarmungsphase

	Teilchenanzahl	Teilchengröße	Eintrittsrate des Radikals (*)	
	[L-1]	[nm]	[S ⁻¹]	
Monomertropfen ^(I)	$10^{12} - 10^{14}$	$5 \cdot 10^3$ – $15 \cdot 10^3$	10-4 -10-2	
Mizellen ^(I)	10 ¹⁹ - 10 ²¹	5 - 10	$10^3 - 10^5$	
Latexpartikeln ^(II, III)	$10^{16} - 10^{18}$	50 - 1000	1 - 100	

Tabelle 1: Anzahl und Größe von Monomertropfen und Mizellenbei einer Emulsionspolymerisation [67, 69]

(*) Bei einer Radikalbildungsrate von 10¹⁶ L⁻¹ s⁻¹ [80]

(I) Die Angaben beziehen sich auf die Teilchenbildungsphase (I. Phase)

(II, III) Da in der Teilchenwachstums- und Monomerverarmungsphase die Konzentration der Mizellen sinkt, gewinnt der Radikaleintritt in die Latexteilchen an Bedeutung.

In Bezug auf die Anzahl der Latexpartikeln pro Volumeneinheit Wasser (N_P), die im I. Intervall gebildet werden, leitet das SMITH-EWART-Konzept eine direkte Abhängigkeit von der Konzentration des Emulgators [E] und des Initiators [I] her.

$$N_P \propto [I]^{0.4} \tag{16}$$

$$N_P \propto [E]^{0.6} \tag{17}$$

Die beiden Gleichungen 16 und 17 machen deutlich, dass insbesondere die Emulgator-Konzentration einen entscheidenden Einfluss auf den Prozess der Teilchennukleation hat. Diese bestimmt die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der Latizes: Je niedriger die Konzentration des Emulgators, desto kürzer ist die Phase der Teilchennukleation und desto enger ist die Partikelgrößenverteilung. Während der Teilchenbildungsphase steigt die Polymerisationsrate stark mit der Reaktionszeit an (vgl. Abbildung 9, links). Diese Phase endet mit dem Auflösen der Mizellen bei einem Umsatz zwischen 10 % und 20 %.

Partikelwachstumsphase

Während der zweiten Periode, der Wachstumsphase, werden aufgrund der fehlenden Tensidmoleküle keine neue Latexpartikel gebildet und deren Gesamtanzahl bleibt bis zum Abschluss der Polymerisation konstant. In Folge der in den Latexteilchen ablaufenden Polymerisationsprozesse wachsen diese stetig an. Das Monomer diffundiert aus den Monomertropfen über die Wasserphase und sorgt für eine gleichbleibende Monomerkonzentration in den Latexpartikeln. Da die Polymerisationsrate einer Emulsionspolymerisation nicht durch die Gesamtmonomerkonzentration, sondern durch deren Konzentration am Reaktionsort, also in den Latexteilchen, bestimmt wird, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in der Wachstumsphase ebenfalls konstant. Das Ende des II. Intervalls tritt bei einem Umsatz zwischen 50 % und 80 % ein, wenn die Monomertropfen vollständig verbraucht sind.

Unter der Voraussetzung, dass die Polymerisation nicht in der Wasserphase oder in den Monomertropfen, sondern nur in den Latexteilchen erfolgt, kann die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit *R*_P als die Summe der Polymerisationsgeschwindigkeiten in jedem Latexteilchen ausgedrückt werden (Gleichung 18).

$$R_{P} = \frac{d[M]}{dt} = \frac{k_{P} \cdot [M]_{P} \cdot \overline{n} \cdot N_{P}}{N_{A} \cdot V_{P}}$$
(18)

[M]	Gesamtmonomerkonzentration;	$[M]_P$	Monomerkonzentration im Latexteilchen;
k_P	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante;	\overline{n}	Mittlere Radikalanzahl pro Latexteilchen;
N_P	Gesamtzahl an Latexteilchen im System;	N_A	Avogadro-Konstante;
V_P	Gesamtvolumen der Latexteilchen	R_P	Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit

Monomerverarmungsphase

Mit dem vollständigen Auflösen der Monomertropfen wird die Wachstumsphase abgeschlossen und geht in die dritte Periode, die Monomerverarmung, über. Hierbei wird nur noch das restliche, in den Latexteilchen vorhandene, Monomer verbraucht. In Folge dessen sinkt die Monomerkonzentration in den Reaktionszentren und die Polymerisationsrate nimmt dementsprechend bis zu einem vollständigen Umsatz ab. Die graphische Darstellung der Polymerisationsrate in Abhängigkeit vom Umsatz ist in Abbildung 9 (links) für die drei vorgestellten Intervalle gezeigt.

4.1.8 Kinetik der Miniemulsionspolymerisation

Der Verlauf einer radikalischen Miniemulsionspolymerisation entspricht im Wesentlichen der Theorie der klassischen Emulsionspolymerisation, jedoch ist diese deutlich komplizierter, wie in der folgenden Ausführung gezeigt wird.

Da bei der Miniemulsionspolymerisation die Nukleation nicht in den Mizellen, sondern in den Monomertropfen stattfindet (vgl. Kapitel 4.1.7), unterscheidet sich der kinetische Verlauf einer Miniemulsionspolymerisation von dem einer klassischen Emulsionspolymerisation im Fehlen des Intervalls, welches durch eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit charakterisiert wird. Abbildung 9 (rechts) gibt den zeitlichen Verlauf einer Miniemulsionspolymerisation wieder. Demnach steigt die Polymerisationsrate zunächst steil an und sinkt mit fortschreitendem Monomerumsatz. Anschließend wird das zweite Maximum beobachtet, welches zum Ende der Polymerisation rasant abfällt. Diese Festlegung wurde von *Miller et. al.* durch kalorimetrische Untersuchungen an Miniemulsionspolymerisationen von Styrol und mit Cety-lalkohol als Hydrophob belegt [81].

Das erste Maximum der Polymerisationsrate rührt von der Initiierung der Polymerisation in den nanometergroßen Monomertropfen und der Bildung der Latexteilchen her. Die Anzahl der Reaktionszentren und die Polymerisationsgeschwindigkeit steigen kontinuierlich an. Der Anstieg ist umso steiler, je höher die Monomerkonzentration ist und je mehr Latexteilchen gebildet werden. Die Nukleationsphase ist dennoch nicht am Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit abgeschlossen, sondern wird im II. Intervall fortgesetzt. Wie von *Miller et. al.* gezeigt, weisen Miniemulsionspolymerisationen eine lange und langsame Partikelnukleationsperiode auf. Die Verlangsamung beim Partikelnukleationsprozess wird mit einer geringeren Effektivität des Radikaleintritts in ein Monomertropfen als in ein Latexteilchen begründet. Sobald eine deutliche Anzahl an Latexpartikeln gebildet ist, sinkt die Nukleationsgeschwindigkeit, da die meisten Oligomerradikale dann in den mit Monomer gequollenen Latexteilchen eingeschlossen sind.

Das I. Intervall verläuft bis zu einem Umsatz von etwa 10 % [81]. Die mittlere Radikalzahl in jedem Teilchen steigt während der Initiierungsphase von $\overline{n} = 0$ auf $\overline{n} = 0.5$ an und bleibt bis zum Ende des II. Intervalls konstant.



Abbildung 9: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Polymerisationsrate vom Umsatz bei klassischer Emulsion (links) und Miniemulsion (rechts) in Anlehnung an *Chern* [82]

Im Verlaufe der Polymerisation wird im II. Intervall aufgrund der Abnahme der Monomerkonzentration in den Partikeln ein Absinken der Polymerisationsrate festgestellt. Die durchschnittliche Radikal-Anzahl bleibt während dieses Intervalls konstant und ist durch den "onoff" Mechanismus gekennzeichnet. Das bedeutet, dass in einem Latexpartikel entweder ein oder kein Radikal vorhanden ist. Somit entspricht dies dem 2. Fall der SMITH-EWART-Kinetik einer klassischen Emulsionspolymerisation. Die Nukleationsphase wird bei einem Monomerumsatz von 40 % – 60 % abgeschlossen, wobei ihre Dauer in direkter Abhängigkeit zur Initiatorkonzentration steht. Der zweite Anstieg der Polymerisationsrate im III. Intervall ist auf den Gel-Effekt zurückzuführen. Aufgrund einer erhöhten Viskosität innerhalb der Latexpartikeln und einer verlangsamten Radikaldiffusion wird von einer reduzierten Radikal-Abbruchsrate (k_t) ausgegangen, die zu einer Erhöhung der mittleren Radikalzahl auf $\overline{n} > 0.5$ führt.

Beim letzten Intervall sinkt die Polymerisationsrate wegen der Abnahme des Monomergehalts ab. Dieses Absinken ist zudem auf die Reduzierung der Monomerdiffusion und der Wachstumskonstante (k_p) zurückzuführen, wodurch die beim Intervall III eintretende Zunahme der mittleren Anzahl an Radikalen pro Latexteilchen fortgesetzt wird.

4.2 Böhmit – Eigenschaften und Herstellung

Böhmit ist ein in der Natur häufig vorkommendes Mineral mit der chemischen Struktur γ -AlO(OH), welcher 1927 vom französischen Geologen *Jacques Cochon de Lapparent* entdeckt wurde [83]. Der Böhmit (engl. Boehmite), ursprünglich "Bauxite" bezeichnet, wurde nach dem Physikochemiker *Johann Böhm* (1895-1952) genannt, da er als erster das Mineral beschrieben und mit Röntgenbeugungsexperimenten nachgewiesen hat [84].

Der Böhmit entsteht als Zwischenprodukt bei der Dehydration von Aluminiumtrihydroxid Al(OH)₃ zu Aluminiumoxid Al₂O₃. Abhängig von der Struktur des Aluminiumtrihydroxids können zwei Modifikationen des Zwischenprodukts gebildet werden. Die Dehydration der α -Form des Al(OH)₃ (Bayerit) führt zum Mineral Diaspor, welches die α -Modifikation von AlO(OH) aufweist. Ausgehend vom Mineral Hydrargillit bzw. Gibbsit mit der γ -Struktur des Aluminiumtrioxids entsteht durch die Dehydration der γ -modifizierte Aluminiumoxidhydro-xid, der Böhmit.

Der Böhmit ist aus AlO₆-Oktaedern aufgebaut, wobei Aluminium-Ionen die Oktaederlücken besetzen. An den Ecken des Oktaeders befinden sich die Sauerstoff- bzw. Hydroxid-Ionen, die eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden (Abbildung 10). Die AlO₆-Oktaeder sind sowohl über Kanten als auch über die Flächen zu einer rutillartigen Schicht aus Doppelketten verknüpft. Zwischen den Hydroxygruppen der benachbarten Schichten wirken Wasserstoffbrückenbindungen, die für einen Zusammenhalt der einzelnen Schichten sorgen [85].



Abbildung 10: Struktur von Böhmit: Schematische Darstellung einer Al-O-Schicht (links); Schicht-bildung aus AlO₆-Oktaedern, Verknüpfung zweier Schichten über Wasserstoff-Brücken [86] (rechts)

Die Summenformel AlO(OH) kommt aus der Struktur des Böhmits bzw. entsteht aus der Berechnung der Ionenanteile in einem Oktaeder, nach folgender Betrachtung: Ein Aluminium (Al³⁺)- Ion ist von 6 Sauerstoff (O²⁻)- Ionen oktaedrisch umgeben. Da jedes Sauerstoff-Ion drei Oktaedern angehört, ist ein O²⁻ nur zu einem Drittel an jedem Oktaeder beteiligt. Wird die Ladungsverteilung zusammengezählt, so ergibt sich eine Gesamtladung von – 1 [*]. Dieses Ladungsdefizit wird über die Anlagerung eines Protons (H⁺) an das Sauerstoffatom unter Bildung einer Hydroxy-Gruppe ausgeglichen. Auf diese Weise kommt auf jedes Al³⁺ Ion zwei O²⁻ - und ein H⁺ - Ion, in Summe ergibt sich somit AlO₂H.

Zusätzlich zu dem natürlichen Vorkommen des Minerals, wird der Böhmit auch synthetisch hergestellt. Für die Gewinnung gibt es drei Möglichkeiten. Wie oben aufgeführt, kann γ -AlO(OH) bei der Dehydration von γ -Al(OH)₃ erhalten werden [87, 88]. Beim Tempern auf 300 °C entsteht der kristalline Böhmit (Gleichung 19). Eine Temperaturerhöhung auf 400 °C führt zur Umwandlung in γ -Al₂O₃. Bei weiterem Temperaturanstieg auf über 1000 °C kommt es zur Bildung des α -modifizierten Al₂O₃ (Korund).

$$\gamma - Al(OH)_3 \xrightarrow{300 \circ C} \gamma - AlO(OH)$$
 (19)

Der zweite Weg der Böhmit-Herstellung erfolgt über die Fällung des Aluminiumoxidhydroxids aus wässrigen aluminiumhaltigen Salzlösungen. Die Fällungs- und Partikelwachstumsreaktionen verlaufen sowohl unter basischen als auch sauren Bedingungen (Gleichung 20).

AlX₃ ·
$$n$$
 H₂O $\xrightarrow{\text{verd. Säure}}_{\text{verd. Base}} \xrightarrow{\text{Hydrothermal-}}_{\text{Behandlung}} AlO(OH)$ (20)

Im basischen Medium dienen z.B. $NH_4Al(SO_4)_2$ [89], $Al(NO_3)_3$ [90, 91], $AlCl_3$ [92, 93] oder $Al_2(SO_4)_3$ als Aluminiumsalze. Im sauren Medium, beispielsweise in (HCl [94, 95] oder in H_2SO_4 [96]) werden überwiegend Aluminiumalkoxide verwendet. Nach anschließender Hydrothermalbehandlung entsteht der kristalline Böhmit.

Über die variierenden Reaktionsbedingungen ist es möglich, Kristalle unterschiedlicher Größe und Geometrie sowie Böhmit mit hohem Aspektverhältnis herzustellen [90]. Im Allgemeinen werden im basischen Milieu plättchenähnliche Kristalle gebildet, während saure Bedingungen zu nadelförmigen Teilchen führen. Über die Variation des Konzentrationsverhältnisses von Aluminumalkoxid zur Säure ist es möglich, die Länge des nadelförmigen Böhmits zwischen 100 nm und 500 nm kontrolliert einzustellen [97].

Eine heutzutage häufig verwendete Syntheseroute ist die Umsetzung von Aluminiumalkoxiden nach dem Sol-Gel-Verfahren sowie anschließende Hydrothermalbehandlung [94, 97, 98, 99]. Bei dem Sol-Gel-Verfahren wird zunächst ein Sol, bestehend aus einer wässrigen Aluminiumalkoxid-Dispersion, hergestellt.

^{*} Die Ladung von -1 ergibt sich aus der Summe der positiven (+3) und der negativen (-4) Ladungen, die in einem Oktaeder vorhanden sind: 1 Al³⁺ → + 3; 6 * O²⁻, mit einer Gewichtung von ¹/₃ → 6 * ¹/₃ * (-2) = - 4.

Im Sol erfolgen die Hydrolyse des Alkoholates (Gleichung 21) und die Kondensation, die zur Bildung von Al-O-Al-Bindungen führt (Gleichung 22). Diese Prozessabfolge hält an, bis alle Monomere verbraucht sind und sich ein Netzwerk innerhalb der flüssigen Phase gebildet hat, welches als Gel bezeichnet wird [100]. Durch anschließende Hydrothermalbehandlung (Gleichung 23) lässt sich der kristalline Böhmit herstellen [101, 102].

$$Al(OR)_3 + H_2O \longrightarrow Al(OR)_2(OH) + ROH$$
 (21)

$$2 \text{ HO} - \text{Al}(\text{OR})_2 \longrightarrow (\text{RO})_2 \text{Al} - \text{O} - \text{Al}(\text{OR})_2 + \text{H}_2 \text{O}$$
(22 a)

$$(RO)_2Al \longrightarrow OH + Al(OR)_3 \longrightarrow (RO)_2Al \longrightarrow O \longrightarrow Al(OR)_2 + ROH$$
(22b)

$$(RO)_2 Al \longrightarrow O \longrightarrow Al(OR)_2 \xrightarrow{Hydrothermal-} AlO(OH)$$
(23)
Behandlung

Der in dieser Arbeit eingesetzte Böhmit wird von der Firma Sasol im industriellen Maßstab auf zwei Wegen synthetisiert, wie in Abbildung 11 schematisch gezeigt ist.



Abbildung 11: ZIEGLER-ALFOL Prozess (links) und On-Purpose Prozess (rechts) sind die von SASOL verwendeten Synthesen von Böhmit [103]

Der ZIEGLER-ALFOL Prozess [104] verläuft in vier Schritten und ermöglicht die Synthese von linearen primären Fettalkoholen, bei der Böhmit als Nebenprodukt anfällt. Im ersten Schritt wird Aluminium und Ethen in Gegenwart von Wasserstoff zur Synthese von Triethylaluminium umgesetzt. Da Aluminium selbst nicht mit Wasserstoff reagiert, werden zum Reaktionsstart geringe Mengen an Triethylaluminium benötigt. Dabei wird bei 110–140 °C und 50–200 bar zuerst Diethylaluminiumhydrid als Zwischenprodukt erhalten (Gleichung 24), welches mit Ethen bei ca. 100 °C und 25 bar die Zielkomponente bildet (Gleichung 25).

$$2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2 + 4 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \longrightarrow 6 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$$
(24)

$$(C_2H_5)_3AlH + H_2C \longrightarrow (C_2H_5)_3Al$$
(25)

Die Summengleichung lautet dem zufolge:

$$2 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{C} \longrightarrow 2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{Al}$$
 (26)

Beim zweiten Schritt erfolgt das Kettenwachstum. Das findet bei Temperaturen von 120 °C und dem Ethylen-Druck von 100–140 bar (Gleichung 27) statt.

$$Al(C_2H_5)_3 + 3 n H_2C \longrightarrow Al[(CH_2-CH_2)_n - C_2H_5]_3$$
 (27)

Die darauf folgende Oxidation bei 50–100 °C liefert die entsprechenden Aluminiumalkoxide (Gleichung 28), welche schließlich zu Böhmiten [105] und höheren Fettalkoholen hydrolysiert werden (Gleichung 29).

$$AI[(CH_2-CH_2)_n-C_2H_5]_3 + 1.5 O_2 \longrightarrow AI[O(CH_2-CH_2)_n-C_2H_5]_3$$
 (28)

$$AI[O(CH2-CH2)n-C2H5]3 + 2 H2O \longrightarrow AIO(OH) + 3 CH3(CH2)nOH$$
(29)

Bei dem sogenannten SASOL-On-Purposs Prozess [105] wird im ersten Schritt Aluminium-Metall mit höheren Alkoholen zu Aluminiumalkoholaten umgesetzt. Ähnlich dem ZIEGLER-ALFOL Verfahren erfolgt hierbei die Hydrolyse zum Alkohol, unter der Freisetzung des Böhmits. Der Vorteil des Prozesses ist die Rückgewinnung des Alkohols, wodurch eine umweltschonende und kostengünstige Durchführung möglich ist.



Abbildung 12: Böhmit, modifiziert mit Sulfonsäuren (links) und Carbonsäuren (rechts)

Über den SASOL-Prozess besteht auch die Möglichkeit einer Modifizierung des Böhmits mit organischen oder anorganischen Säuren. Durch die Behandlung mit anorganischen Säuren zeigt der Böhmit eine höhere Dispergierbarkeit in Wasser, während die mit organischen Säuren modifizierten Aluminiumoxidhydroxide gute Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Mögliche Hydrophobisierungsreagenzien, die von der Firma Sasol eingesetzt werden, sind die p-Toluolsulfonsäure, C_{10} - C_{13} -Alkyl-Benzolsulfonsäure, Undecensäure oder Stearinsäure (Abbildung 12).

4.3 Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation

Die Verkapselung von organischen oder anorganischen, flüssigen oder festen Substanzen in Polymermatrix ermöglicht die Herstellung von zahlreichen neuen Materialien und ist somit von großer Bedeutung für die unterschiedlichen Anwendungen [106-109].

Wichtige Anwendungsgebiete sind beispielsweise der pharmazeutische und der Kosmetikbereich mit den Produkten, bei denen Wirkstoffe in Kapseln eingeschlossen werden. Die Verkapselung dient zum Schutz der aktiven Komponente vor äußeren Einflüssen, z.B. vor Feuchtigkeit oder Licht. In einigen Fällen ist es umgekehrt, da übernimmt die Polymerhülle die Aufgabe, die Umgebung vor dem verkapselten Material zu schützen. Als Beispiel sind Medikamente zu nennen, die bei der oralen Einnahme zu Reizungen im Magen-Darm-Trakt führen können. Weiterer Vorteil bei einer Verkapselung ist die Möglichkeit einer kontrollierten Freisetzung des Wirkstoffs und somit eine kontinuierliche Dosierung des Aktivstoffs über eine längere Zeitspanne [106, 107].

Auch bei den Farb- und Lackprodukten spielt die Verkapselung eine wichtige Rolle: der Einschluss von Pigmenten in die Polymermatrix verhindert das Agglomerieren der Partikel und steigert die Farbintensität. Zudem können in der Katalysatortechnik höhere Wirkungsgrade mittels Verkapselung [108] erreicht werden.

Materialien, bei denen anorganische Nanopartikel in der Polymermatrix eingeschlossen sind, zeichnen sich ebenfalls durch verbesserte Produkteigenschaften aus: die Kompositmaterialien weisen nicht nur die Charakteristika eines polymeren Materials, solche wie Zähigkeit, Flexibilität, Verarbeitbarkeit, optische Eigenschaften usw. auf, sondern beinhalten auch die Eigenschaften eines anorganischen Feststoffs, wie zum Beispiel Festigkeit, Steifigkeit, thermische Stabilität, Filmfestigkeit, Kratz- und Feuerbeständigkeit [7, 8, 11, 109].

Die Herstellung von Hybridpartikeln aus anorganischen Substanzen und Polymermaterialien gestaltet sich häufig aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften, beispielsweise der gegensätzlichen Hydrophilität der einzelnen Komponenten, als sehr problematisch. Für die erfolgreiche Produktherstellung ist es notwendig, dass der anorganische Nanofeststoff eine gute Dispergierbarkeit in dem Dispergiermedium aufweist, damit eine homogene Ausgangsdispersion gebildet wird. Handelt es sich bei dem Dispergiermedium um ein unpolares Monomer, so ist eine Hydrophobisierung des Feststoffs mit einem Stabilisator erforderlich. Dabei werden die Hydrophobizitäten der beiden Komponenten angeglichen und eine gute Dispergierbarkeit sowie eine hohe Dispersionsstabilität gewährleistet. Der Stabilisator, bestehend aus einer polaren Endgruppe und einer hydrophoben Kette, adsorbiert mit der polaren Gruppe an die Feststoffoberfläche. Die hydrophobe Kette sorgt, neben der Erhöhung der Hydrophobizität, für die sterische Stabilisierung und eine verringerte Aggregation des Nanofeststoffs. Geeignete Methoden zur Synthese von Nanokompositen sind z.B. Dispersionspolymerisation [15, 16], Mikroemulsionspolymerisation [110], Suspensionspolymerisation [22, 23, 24]. Die Dispersions-, Mikroemulsions- und die Suspensionspolymerisationen finden industriell keine große Anwendung, weil sie mit einigen Nachteilen behaftet sind. Die erhaltenen Polymerdispersionen weisen häufig unzureichende kolloidale Stabilität auf, benötigen hohe Stabilisatorgehalte oder sind auf teurere und aufwendige Anlagen angewiesen. Der am weitesten verbreitete industrielle Prozess ist die Herstellung durch die Emulsionspolymerisation. Dennoch ist der Einsatzbereich begrenzt. Während die radikalisch initiierte Homopolymerisation von hydrophoben Monomeren gut durchführbar ist, zeichnen sich bei Copolymerisationen, insbesondere von Monomeren unterschiedlicher Hydrophilität, deutliche Probleme auf. Copolymerisationen, die nach den nicht-radikalischen Mechanismen ablaufen, lassen sich häufig überhaupt nicht über die Emulsionspolymerisation durchführen.

Die Miniemulsionspolymerisation hat gegenüber anderen Polymerisationstechniken zahlreiche Vorteile. Nach dem Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation startet die Reaktion in den anfangs generierten Monomertropfen. Es findet zudem keine Monomerdiffusion statt und es werden keine neuen Partikeln gebildet. Somit wird die Zusammensetzung der Polymerpartikeln weitestgehend bereits vor der Polymerisation festgelegt [50]. Die Dispergierung von dem einzuschließenden Nanomaterial in der Monomerphase ermöglicht eine homogene Verteilung des Feststoffs in den Monomertröpfchen bei der Miniemulgierung und eine Einbettung des Materials infolge der Polymerisation. Für eine effiziente Verkapselung wird jedoch vorausgesetzt, dass die Nukleierung in jedem generierten Monomertropfen stattfindet. Andernfalls wird die Produktdispersion neben den mit anorganischen Nanoteilchen gefüllten Polymerpartikeln auch das unverkapselte Material enthalten. Als ein Schwachpunkt der Miniemulsionspolymerisation ist der geringe Gehalt des zu verkapselnden anorganischen Feststoffes zu nennen. Eine homogene Verteilung des anorganischen Materials in der Monomerphase lässt sich häufig nur bei einem Gewichtsanteil an Nanofeststoff von weniger als 10 % realisieren [111].

Die Verkapselung von anorganischen Partikeln durch Miniemulsionspolymerisation ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Demnach werden zunächst die hydrophob modifizierten anorganischen Substanzen in der Monomerphase dispergiert. Danach wird die Ölphase zusammen mit der kontinuierlichen wässrigen Phase durch das mechanische Rühren voremulgiert. Die entstandene Präemulsion, die unterschiedlich große, auch mikrometergroße Öltropfen enthält, wird mittels Ultraschall in eine homogene Miniemulsion mit Öltröpfchen im Nanometer-Bereich überführt. Die anschließende Polymerisation führt zu anorganischorganischen Hybrid-Latexpartikeln [116-122].



Abbildung 13: Schematische Darstellung der Verkapselung von anorganischem Feststoff durch Miniemulsionspolymerisation

Aluminiumoxid-Partikeln zeichnen sich durch höhere Härte, gute Abriebfestigkeit und mechanische Eigenschaften aus. Wenn diese als Füllstoff verwendet werden, weisen die Hybrid-Latizes verbesserte mechanische, Verschleiß-, Leit- und Barriere-Eigenschaften auf. Verkapselung von Aluminiumoxid ist über die verschiedenen Polymerisationsverfahren in der Literatur beschrieben. *Duguet* [14] befasste sich mit der Synthese von Kompositen, bestehend aus sphärischen Aluminiumoxiden und Polymethymethacrylat (PMMA), via Suspensionspolymerisation. Um die Nanofeststoffe zu hydrophobisieren, wird die Oberfläche mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMS) über eine chemische Verknüpfung modifiziert. Die hergestellten Polymerlatizes sind ebenfalls symmetrisch, mit einer Größe von 100 – 250 nm.

Die meisten Arbeiten behandeln Verkapselungen von sphärischen anorganischen Partikeln. Nur wenige beschäftigen sich mit den nicht-sphärischen Teilchen. Partikeln mit einer höheren Anisotropie zeichnen sich durch eine erschwerte Verkapselung verglichen mit symmetrisch geformten Teilchen aus [16]. Die Arbeitsgruppe von Zeng [17] beschreibt die Verkapselung von nadelförmigen nanometergroßen Al₂O₃-Partikeln in Polystyrol mittels Emulsionspolymerisation und stellt dabei eine starke Abhängigkeit der Verkapselungseffizienz von der Einsatzmenge der Aluminiumoxid-Nadeln fest. Der Einbau von einzelnen Nadeln ist bei einem Al₂O₃-Gewichtsanteil von 3.5 % möglich. Der Gewichtsanteil an Füllstoff von 1.8 % führt zur Bildung von leeren PS-Partikeln, während mit einem Einsatz von 10.5 % an Nanoteilchen Kompositpartikel entstehen, in denen die Nanonadeln nicht vereinzelt, sondern als Agglomerate vorliegen.

4.4 Kunststoffprüfung

Bedingt durch die seit Anfang des 20 Jahrhunderts rasante Entwicklung der makromolekularen Chemie und dem damit verbundenen wirtschaftlichen Aufschwung in der Kunststoffindustrie ist die Entwicklung der Kunststoffprüfung zu einer großen Notwendigkeit geworden. Dazu gehört eine systematische Grundlagenforschung, um die Zusammenhänge zwischen der Synthese und der Struktur eines Kunststoffs zum einen sowie der mikroskopischen Struktur und den makroskopischen Eigenschaften zum anderen herzustellen. Dabei besteht die zentrale Aufgabe der Kunststoffprüfung insbesondere darin, die Abhängigkeiten zwischen der mikroskopischen Struktur und den mechanischen sowie thermischen Eigenschaften zu ergründen. Für die Ermittlung der prüftechnischen Eigenschaften von Kunststoffen sind spezifizierte Prüfkörper notwendig. Diese Prüfkörper müssen bestimmte bei den entsprechenden Normen festgelegte Anforderungen bezüglich der Dimensionen und des Prüfkörperzustandes erfüllen. In Abbildung 14 ist als Beispiel ein Prüfkörper, der bei einem Zugversuch eingesetzt wird, schematisch dargestellt.



Abbildung 14: Prüfkörper zur Durchführung des Zugversuchs nach DIN ISO 527 [112]

Zur Herstellung von Prüfkörpern können verschiedene Umformtechniken eingesetzt werden. Diese werden im Allgemeinen in direkte und indirekte Formgebungsverfahren unterteilt. Zu den direkten Verfahren gehören beispielsweise das Spritzgießen, Spritzprägen, Formpressen und Gießen, während das Extrudieren, Kalandrieren, Stanzen und Spanen als Beispiele für das indirekte Formgebungsverfahren zu nennen sind [113]. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass die erhaltenen Formkörper üblicherweise keine gleichmäßige Verteilung von inneren Spannungen oder Matrix- und Füllstofforientierungen aufweisen. Somit repräsentiert das erhaltene Formteil nicht den kompletten Werkstoff. Bei einer prüftechnischen Untersuchung werden also nicht die Eigenschaften eines Werkstoffs, sondern die Eigenschaft eines aus diesem Werkstoff hergestellten Prüfkörpers analysiert.

Um die Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse zu gewährleisten, ist neben einer genormten Prüfkörperherstellung auch die Sicherstellung von konstanten Prüfbedingungen erforderlich. Denn bereits bei einer geringfügigen Veränderung der Prüftemperatur und der Luftfeuchte können abweichende Werte erhalten werden. Daher sind als Prüfbedingungen sogenannte "Normklimata" festgelegt worden. Entsprechend der Norm DIN EN ISO 291 wird bei der Durchführung der Prüfversuche das Standardklima mit einer Lufttemperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % eingestellt.

Die am einfachsten realisierbare, wenn gleich relativ teure Methode zur Sicherung des Normklimas ist die Klimatisierung der Räumlichkeiten, in denen sich die Prüfgeräte befinden. Des Weiteren ist die Klimatisierung des Werkstoffes auf das Normklima vor dem Prüfversuch notwendig. Dies ist zum Beispiel durch die Lagerung der Probekörper in der Normalisierungsatmosphäre erreichbar. Während der Konditionierung werden die Prüfkörper ins Gleichgewicht mit der genormten Atmosphäre gebracht, wobei die Lagerungsdauer stark von der Art des Prüfwerkstoffes abhängt.



Abbildung 15: Formänderung bei Normalspannungsbeanspruchung

Zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens von einem Kunststoff wird die Reaktion eines Werkstoffs bei einer mechanischen Beanspruchung bestimmt. Dafür sind insbesondere zwei Größen: Spannung und Deformation von Bedeutung. Unter der Spannung σ wird die Kraft *F*, die auf eine Fläche *A* wirkt, verstanden. Sind die Flächennormale und die Kraftangriffsrichtung parallel zueinander (Abbildung 15), so wird die entsprechende Spannung als die Normalspannung bezeichnet. Mit *A*₀ als die Querschnittsfläche eines unverformten Probekörpers ist die Normalspannung bei einer uniaxialen Beanspruchung wie folgt definiert:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{30}$$

Durch die Krafteinwirkung kommt es im mechanisch beanspruchten Körper zu Verformungen, die als Dehnungen bezeichnet werden. Für den Fall der uniaxialen Beanspruchung ist nach Abbildung 15 die Dehnung ε als der Quotient aus der Längenänderung ΔL und der Ausgangslänge des unverformten Prüfkörpers L_0 definiert (Gleichung 31).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \tag{31}$$

4.4.1 Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen

Kunststoffe sind heutzutage in ihrer Verwendung merklich in den Vordergrund getreten. Sie konkurrieren somit stark mit den viel länger verwendeten metallischen und nichtmetallischen anorganischen Werkstoffen und konnten aufgrund der hervorragenden Eigenschaften bereits einige Werkstoffe vollständig ersetzen. Als Vorteile der Kunststoffe sind zum einen die bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgte Verarbeitung und die damit verbundenen kostengünstigen Prozesse zu nennen. Zum anderen zeichnen sich die Kunststoffe durch solche Eigenschaften aus, wie Elastizität, Korrosionsbeständigkeit, gutes Gleit- und Verschleißverhalten, hohes Dämpfungs- und Isolationsvermögen sowie eine geringe Dichte, wodurch die Anwendung von Kunststoffen sich häufig als vorteilhaft erweist.

Im Allgemeinen werden Kunststoffe nach ihrem Strukturaufbau und nach ihrem unterschiedlichen von der Temperatur abhängigen mechanischen Verhalten in drei Gruppen unterteilt: Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere [113]. Thermoplaste sind lange eindimensionale Polymerketten, die überwiegend über die zwischenmolekularen Sekundärbindungen zusammengehalten werden. Bei Erwärmung unterhalb der Zersetzungstemperatur werden die Bindungen gelöst, wodurch der Werkstoff sich relativ einfach verarbeiten und verformen lässt. Der Schmelzprozess ist reversibel und kann beliebig oft ohne eine Änderung der Produkteigenschaften wiederholt werden. Der E-Modul von Thermoplasten liegt im Bereich von 103 bis 10⁴ MPa, mit einer elastischen Dehnung von ca. 10 %. Duroplaste und Elastomere bestehen aus dreidimensional zu räumlichen Netzwerken gebundenen Polymerketten. Die Vernetzungen führen über den Aufbau von Primärbindungen dazu, dass beim Erwärmen des Kunststoffes die Bindungen aufgebrochen werden müssten, was eine Zerstörung des Kunststoffes als Folge wäre. Die Verarbeitung sollte demnach vor der Ausbildung des Netzwerkes bzw. vor der Herstellung des Kunststoffes erfolgen, da nach ihrer Aushärtung sich die Werkstoffe nicht mehr verformen lassen. Duroplaste sind harte, glasartige Polymere. Sie sind energieelastisch und besitzen keinen Fließbereich. Elastomere sind dagegen weich und elastisch verformbar, deren E-Modulwerte liegen bei 10-1 bis 102 MPa und Dehnungen bei 100 bis 1000 %. Sie sind entropieelastisch und besitzen einen unterhalb der Verarbeitungstemperatur liegenden Glasübergangspunkt. Bei einer mechanischen Belastung verformen sich die Werkstoffe und nehmen bei Entlastung ihre ursprüngliche Gestalt wieder an.

4.4.2 Allgemeines Werkstoffverhalten von Kunststoffen

Bei Verformung zeigen polymere Werkstoffe in Abhängigkeit vom strukturellen Aufbau sowie von den Beanspruchungsbedingungen ein außerordentlich vielfältiges Verhalten. Das unterschiedliche mechanische Verhalten beruht auf dem verschiedenen Mechanismus der Energiespeicherung. Als Verformungsmechanismen werden **energie-** und **entropieelastische**, **plastische** sowie **viskose Verhalten** unterschieden [112, 114].

Elastisches Verhalten

Als elastisch wird das reversible Verhalten eines Werkstoffes verstanden, bei dem ein direkter Zusammenhang zwischen dem Spannungs- und Deformationszustand sowohl im mechanischen als auch im thermodynamischen Sinne besteht. Entsprechend den thermodynamischen Prozessen erfolgt die Unterteilung in energie- und entropieelastisches Verhalten. Bei dem energieelastischen Verhalten ändern sich die Valenzwinkel sowie die interatomaren und intermolekularen Abstände bei einer Verformung. Die dazu erforderliche Arbeit wird als potentielle Energie gespeichert bzw. nach Aufhebung der Krafteinwirkung vollständig zurückerhalten. Die Elastizität ist also mit der Änderung der inneren Energie verbunden. Das energieelastische Verhalten, welches im Bereich geringer Deformation beobachtet wird, folgt einem linearen Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Verformung ε , der durch das HOOKE'sche Gesetz beschrieben wird. Für eine uniaxiale Zugbeanspruchung gilt Gleichung 32, wobei die Proportionalitätskonstante *E* als Elastizitätsmodul bezeichnet wird.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \tag{32}$$

Alternativ kann auch die Nachgiebigkeit *C* (Gleichung 33) den Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Dehnung ε angeben.

$$\varepsilon = C \cdot \sigma \tag{33}$$

Entropieelastizität tritt überwiegend bei vernetzten, gummiartigen Kunststoffen auf. Dabei liegen die Polymerketten im Grundzustand als flexible statistisch angeordnete Molekülknäuel vor. Die Knäuelform entspricht dem entropisch günstigen Zustand, also dem mit der maximalen Entropie. Die Einwirkung von äußerer Zugspannung auf die Werkstoffe bewirkt eine Streckung und parallele Ausrichtung der geknäuelten Molekülsegmente sowie eine Reduzierung der Anordnungsmöglichkeiten der Ketten (Abbildung 16). Die damit verbundene Entropieabnahme erklärt das Streben nach erneuter Erhöhung der Entropie. Da die nicht aufzubrechenden Vernetzungen das Abgleiten der Kettensegmente verhindern, sind solche reversible Deformationen begrenzt und führen zu großen, mehrere hundert Prozent betragenden Dehnungen.



Abbildung 16: Verstreckung bei entropieelastischen Vorgängen

Entropie-elastische Prozesse sind nur bei kleinen Dehnungswerten als linear zu betrachten. Bei größeren Formänderungen zeigt der Elastizitätsmodul eine Abhängigkeit von der Beanspruchungsstärke (Gleichung 34).

$$\sigma = E(\sigma) \cdot \varepsilon \tag{34}$$

Die Entropieelastizität betrifft nicht nur die erwähnten kovalent vernetzen Polymere. Auch hochmolekulare, amorphe und teilkristalline Thermoplaste zeigen solches Verhalten. Bei diesen Werkstoffen spielen physikalische Verschlaufungen und Verhakungen eine wichtige Rolle, indem sie die Aufgabe temporärer Vernetzungspunkte übernehmen.

Viskoses Verhalten

Beim viskosen Verhalten handelt es sich im Unterschied zum elastischen um einen vollständig irrereversiblen Deformationsprozess. Wird auf den Werkstoff eine Verformung aufgebracht, bleibt diese auch nach Wegfall der Belastung erhalten. Die zur Verformung benötigte Energie wird dabei komplett in Wärme umgewandelt.

Auf der molekularen Ebene erfolgt bei viskosem Verhalten eine Relativverschiebung von benachbarten Molekülsequenzen. Die Kenngröße, die den Fließwiederstand beschreibt ist die Viskosität η . Sie gilt als die Proportionalitätskonstante beim NEWTON´schen Verhalten. Dieses tritt auf, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ besteht (Gleichung 35).

$$\tau = \eta \cdot \gamma \tag{35}$$

Viskoelastisches Verhalten

Das viskoelastische Verhalten charakterisiert eine Kombination von gleichzeitig auftretenden viskosen und elastischen Vorgängen. Das wesentliche Charakteristikum besteht in den unterschiedlichen Materialeigenschaften, die von der Beanspruchungszeit abhängig sind.

Wenn die Kunststoffeigenschaften nur von der Zeit und nicht von der Belastungshöhe abhängig sind, dann wird das Verhalten als linear-viskoelastisch bezeichnet. Diese Proportionalität gilt jedoch nur für den Bereich sehr kleiner Beanspruchung. Die lineare Viskoelastizität beinhaltet sowohl linear-elastische als auch linear-viskose Vorgänge und kann über die Zusammenführung der Gesetze nach HOOKE und NEWTON beschrieben werden.

Zur Veranschaulichung der beiden Gesetze werden mechanische Modelle herangezogen. Dabei wird der elastische Prozess durch eine Feder und der viskose Prozess durch einen Dämpfer dargestellt. Bei dem Feder-Modell verhält sich die angelegte Spannung proportional zur Dehnung und die Energie wird in der Feder gespeichert [115]. Der Dämpfer zeigt keine Abhängigkeit der Spannung von der Dehnung und die aufgewandte Energie wird dissipiert (Abbildung 17).



Abbildung 17: Spannung σ als Funktion der Dehnung ε für ein elastisches Material (I) und eine viskose Flüssigkeit (II)

Plastisches Verhalten

Das plastische Verhalten beschreibt genauso wie das viskoelastische Verhalten eine Mischung aus elastischen und viskosen bzw. reversiblen und irreversiblen Prozessen. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass die Prozesse nicht gleichzeitig, sondern hintereinander erfolgen, wobei der Übergang durch die sogenannte Fließgrenze *F* charakterisiert ist. Unterhalb der Fließgrenze finden die reversiblen Vorgänge, oberhalb der Fließgrenze die irreversiblen Prozesse statt. Das plastische Verhalten tritt vor allem bei amorphen und teilkristallinen Polymeren auf. Bei mechanischer Belastung kommt es in einem Bereich zwischen 5 und 25 % Dehnung zu einer Streckspannung σ_s . Hierbei handelt es sich um ein lokales Maximum im Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

4.4.3 Zug-Dehnungs-Verhalten von Kunststoffen

Das Verhalten von Kunststoffen bei Zugbeanspruchung wird im Zugversuch nach DIN 53504 geprüft. Ein genormter Probekörper wird in einer Zug-Dehnungs-Prüfmaschine mit einer festgelegten konstanten Prüfgeschwindigkeit bis zum Zerreißen gedehnt. Dabei wird die Kraftzunahme in Abhängigkeit von der Dehnung verfolgt. Graphische Auftragung der Spannung über die Dehnung liefert das Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Beispielsweise Verläufe der Spannung-Dehnungs-Kurven für verschiedene Kunststoffarten sind in Abbildung 18 gezeichnet. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei der Zug-Dehnungsprüfung unterschiedliche Spannung-Dehnungs-Wertepaare gemessen werden können, die abhängig von der Art des Kunststoffes stärker oder schwächer bzw. in einigen Fällen gar nicht ausgeprägt sind. Die relevanten Kenngrößen werden im Folgenden vorgestellt.

Die **Zugfestigkeit** σ_M ist die maximale, während einer Prüfung erreichbare, Spannung, während ε_M die entsprechende Dehnung beschreibt. **Streckspannung** σ_Y ist der Spannungswert beim ersten Maximum der Kurve mit der zugehörigen **Streckdehnung** ε_Y . Die so genannte **Streckgrenze** wird an dem Punkt durchlaufen, an dem die Dehnungszunahme ohne Steigerung der Spannung erfolgt. Der Wert kann sowohl kleiner als auch größer sein als die maximal erreichte Spannung. **Bruchspannung** σ_B ist die Spannung beim Bruch des Probekörpers. Der dazugehöriger Dehnungspunkt ε_B wird als **Bruchdehnung** oder Reißdehnung bezeichnet. Bei kleinen ε -Werten steigt die Dehnung proportional zur Spannung an, bei Entlastung geht die Dehnung auch proportional zurück. Dieses Verhalten wird als elastisch bezeichnet und folgt dem HOOCK´schen Gesetz (vgl. Gleichung 32). Die Steigung der HOOCK´schen Geraden ist für jeden Werkstoff eine konstante Größe und wird als Elastizitätsmodul *E* bezeichnet. Im Bereich mittlerer bis hoher Verformungskräfte und bei längeren Belastungszeiten wird die elastische Verformung durch eine viskose überlagert: die Verformung wird irreversibel.



Abbildung 18: Spannung-Dehnungs-Diagramme mit typischen einige Kunsstoffe charakterisierenden Bemessungskennwerten, mit a = spröder Kunststoff,
b, c = zähharter Kunststoff mit Streckgrenze, d = weicher Kunststoff ohne Streckgrenze

In Abbildung 18 sind Spannung-Dehnungs-Diagramme von Werkstoffen, die unterschiedliches Verhalten bei der Zugbeanspruchung aufweisen, dargestellt. Ein spröder, harter Kunststoff, beispielsweise Polystyrol oder Polymethylmethacrylat, weist einen steilen Verlauf auf. Er bricht bereits bei geringer Dehnung und erreicht sehr hohe Spannungswerte (Kurve **a**). Ein zähes Material erreicht hohe Dehnungswerte. Dabei wird das Spannungsmaximum, die Streckgrenze, ohne zu reißen, durchlaufen. Bei fortschreitender Dehnung kommt es zu einer Einschnürung des Probekörpers. Bei solchen Kunststoffen, wie Polyamid, Polycarbonat, Polyoxymethylen, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyethylenterephthalat tritt die Streckspannung bei großer Dehnung auf (Kurve **b**), während bei Polyethylen und Polypropylen-HD die Streckgrenze bei kleineren Dehnungswerten (Kurve **c**) erfolgt. Weiche, elastische, gummiartige Kunststoffe, z.B. Polyurethan oder Polyethylen-LD, weisen einen flachen Verlauf mit sehr großer Bruchdehnung und kleiner Bruchspannung auf (Kurve **d**).

4.5 Stand des Wissens

Die Herstellung von Hybridnanopartikel spielt sowohl im industriellen als auch im wissenschaftlichen Bereich eine große Rolle. Um sich einen Überblick über die aktuelle Situation der Aktivitäten auf dem Gebiet zu erhalten, wurde eine umfassende Literatur- und Patentrecherche durchgeführt.

Mit dem Programm SciFinder werden bei der Abfrage nach einem Forschungsthema die bibliographischen Daten, das heißt die Dokumententitel, Zusammenfassungen, Schlüsselwörter, Registrierungsnummern usw. durchsucht. Daher liefert die Eingabe eines Einzelbegriffs sehr viele Treffer. So wurden beispielsweise bei der Suche nach *Aluminiumoxidehydroxide* über 1.6 Millionen, bei der Suche nach *Boehmite* über 14 000 und bei der Suche nach *Miniemulsion* über 2 500 Ergebnisse erhalten. Um die Ergebnisliste zu reduzieren und zu konkretisieren, wurde die Datenbank für die Recherche nach zwei Suchbegriffen, die das Aufgabengebiet thematisieren, abgefragt.



Abbildung 19: SciFinder Recherche ("Konzept"- Suche) nach dem Begriff Aluminiumoxidehydroxide und einem weiteren, den Aufgabenbereich thematisierenden Stichwort: *Miniemulsion/Latex/Encapsulation/Emulsion/Hybrid/Dispersion/Polymerization/Composite*

Zusätzlich zum Begriff Aluminiumoxidhydroxide wurden als zweites Stichwort folgende Begriffe verwendet: Dispersion, Composite, Hybrid, Emulsion, Encapsulation, Latex, Emulsion Polymerization und Miniemulsion. In Abbildung 19 ist die Anzahl der Publikationen dargestellt, die sich bei jeder Begriffskombination ergibt. Daraus wird ersichtlich, dass die Kombination von Aluminiumoxidehydroxide mit Dispersion sowie mit Polymerization und Composite mehrere Tausend Treffer liefert. Lediglich 18 Literaturstellen enthalten sowohl Miniemulsion als auch Aluminiumoxidehydroxide. Genaue Analyse der gefundenen Literaturstellen ergab, dass keine dieser Publikationen die gewünschte Verkapselung behandelt.



Abbildung 20: SciFinder Recherche ("Konzept"-Suche) nach dem Begriff Boehmite und einem weiteren, den Aufgabenbereich thematisierenden Stichwort: Miniemulsion/Latex/Encapsulation/Emulsion / Polymerization/Hybrid/Dispersion/Composite

Eine andere Bezeichnung für Aluminiumoxidhydroxid ist das Böhmit (engl. Boehmite). Deshalb wurde die gleiche Suchstrategie auch für *Boehmite* angewendet. Die Ergebnisse der Sci-Finder-Recherche ist in Abbildung 20 aufgeführt. Der ist zu entnehmen, dass in keinem der Artikel *Boehmite* und *Miniemulsion* gleichzeitig erwähnt werden. Die beiden Stichwörter *Dispersion* und *Composite* werden am häufigsten im Zusammenhang mit *Boehmite* angetroffen, während die Anzahl an Publikationen, die in Kombination mit anderen Suchbegriffen erzielt wurde, jeweils unter 100 liegt. Die in Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellten Publikationszahlen geben die Veröffentlichungen an, die das "Konzept" der beiden Suchbegriffe beinhalten. Das bedeutet, dass die Begriffe an irgendeinem, beliebigen, von der Datenbank durchsuchten Feld, gefunden wurden. So kommen die Bezeichnungen *Aluminiumoxidehydroxide* und *Boehmite* häufig lediglich in der Kategorie «Substanzen» vor. Bei einer stichprobenartigen Überprüfung konnte zudem festgestellt werden, dass der Begriff *Aluminiumoxidehydroxide* nicht in vollständiger Form anzutreffen ist. Es werden beispielsweise auch Veröffentlichungen angezeigt, die lediglich das Wort *Aluminium* enthalten, womit die hohe Trefferzahl erklärbar wird.

Zur genauen Analyse wurden daher die Treffer herangezogen, die die beiden Suchbegriffe "wie eingegeben" enthalten. Auf diese Weise werden nur die Publikationen angezeigt, in denen die angegebene Begriffskombination in vollständiger Form vorhanden ist. Das bedeutet, die Begriffe kommen im Titel oder der Zusammenfassung vor. Durch diese Eingrenzung werden deutliche weniger Treffer ermittelt. So ergibt die Suche nach der Begriffskombination mit *Aluminiumoxidehydroxide* keine Ergebnisse. Die Kombination mit dem Begriff *Boehmite* lieferte die in Abbildung 21 dargestellten Trefferzahlen.

Die Suche nach den Begriffen *Boehmite* und *Dispersion* ergibt 24 Treffer. Der Hauptteil der Literatur behandelt Umsetzungen von Böhmit-Dispersionen zu diversen Produkten, die als Schleif-, Beschichtungs- oder Korrosionsschutzmittel sowie im Keramik- und Druckbereich, aber auch als Materialien mit hoher Scherbeanspruchung oder Katalysatoraktivität eingesetzt werden. In 20 % der Dokumente werden die Eigenschaften von Böhmit-Disper-sionen untersucht. Zwei weitere Veröffentlichungen verwenden die Böhmitteilchen zur Herstellung von Polymerblends, die verbesserten mechanischen oder flammhemmenden Eigenschaften aufweisen. In einem Patent wird die Herstellung von nadelförmigen Böhmitteilchen und deren Oberflächenbehandlung beschrieben.

Die meisten Trefferzahlen wurden bei der Begriffskombination *Boehmite* und *Composite* erhalten. Bei der genauen Analyse stellte sich jedoch heraus, dass von den insgesamt 49 Veröffentlichungen keine einzige ein Komposit, welches über eine Polymerisation hergestellt wurde, beschreibt. Ungefähr 20 % der beschriebenen Entwicklungen setzen kein Böhmit ein. Weitere 25 % der Publikationen behandeln anorganisch/anorganische Komposite, wobei als eine Komponente Böhmit und als weitere Komponente verschiedene Metalloxide (z. B. Titandioxid, Cerdioxid, Zinkoxid) verwendet werden. Häufig besitzen die Komposite verbesserte katalytische Eigenschaften und finden in verschiedenen Katalysatorensystemen Anwendung. Des Weiteren werden die Komposite in der Beschichtung und als Membrane eingesetzt. Der größte Teil der Treffer (über 50 %) befasst sich mit der Anwendung oder mit der Untersuchung von Kompositen aus Böhmit und einem Polymer. So erhält beispielsweise das mit Böhmit versetzte Harz deutlich höhere Feuerbeständigkeit oder eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum reinen Polymer. In anderen Beispielen ruft die Beimischung des Böhmits zu einer organischen Komponente eine sichtbare Optimierung der Filmeigenschaften hervor: Durch den Zusatz werden die Filmstabilität, Flexibilität und Transparenz erheblich gesteigert.



Abbildung 21: SciFinder Recherche (Suche "wie angegeben") nach dem Begriff Boehmite und einem weiteren, den Aufgabenbereich thematisierenden Stichwort: Polymerization/ Emulsion / Miniemulsion/Latex/Encapsulation/ Hybrid/Dispersion/Composite

Die Auswertung der Treffer, die sich bei der Suche nach den Begriffen *Boehmite* und *Hybrid* ergaben, hat zu ähnlichen inhaltlichen Tendenzen geführt, wie die Suche nach *Boehmite* und *Composite*. Etwas weniger als ein Drittel der Publikationen beschreiben Mehrkomponentensysteme, die jedoch kein Böhmit beinhalten. Materialien, die aus Böhmit und einer weiteren anorganischen Komponente zusammengesetzt sind, werden in 40 % der Veröffentlichungen diskutiert. Aus einem Polymer und Böhmit bestehende Hybride stellen das Hauptthema in den restlichen 33 % der Publikationen dar.

Die beiden Patente, die bei der SciFinder Recherche nach den Suchbegriffen *Boehmite* und *Encapsulation* angezeigt wurden, beschreiben Prozesse zur Herstellung von porösen oder keramischen Materialien. Dabei werden allerdings keine Böhmite, sondern unterschiedliche andere anorganische Substanzen als Additive verwendet.

Da im Rahmen dieser Dissertation die Böhmit-Verkapselung über einen Prozess der Miniemulsionspolymerisation erfolgte, wurde in SciFinder auch der Begriff *Miniemulsion* eingegeben und lieferte insgesamt über 2500 Treffer. Bemerkenswert ist das stetig wachsende Interesse, welches sich in der steigenden Anzahl an Publikationen zu diesem Thema in den letzten Jahren wiederspiegelt (Abbildung 22).



Abbildung 22: SciFinder Recherche: Anzahl der Publikationen mit dem Suchbegriff Miniemulsion

Ein weiterer bedeutender Aspekt ist, welche Monomere am meisten bei der Miniemulsionspolymerisation zum Einsatz kommen. Der Abbildung 23 kann entnommen werden, dass die Hälfte der Artikel verschiedene, andere als in der vorliegenden Arbeit verwendete Monomere behandelt. Es beschäftigen sich 29 % der im Zusammenhang mit Miniemulsion beschriebenen Publikationen mit Styrol, 13 % mit Butylacrylat und 7 % mit Acrylsäure. Allerdings kann bei diesen Zahlen nicht davon ausgegangen werden, dass diese Substanzen auch tatsächlich als Monomere bei der Polymerisation eingesetzt werden. Die Verwendung der drei Monomere ist in keinem Artikel gleichzeitig erwähnt worden, daher ist es anzunehmen, dass eine Terpolymerisation aus Styrol, Butylacrylat und Acrylsäure bisher in keiner Veröffentlichung untersucht worden ist.



Abbildung 23: Anteile der Publikationen, die die Begriffe Styrene, Butyl Acrylate oder Acrylic Acid in Kombination mit Miniemulsion enthalten

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass keine der gefundenen Literaturquellen die Darstellung von Hybridpartikeln aus Böhmit mit Monomeren (Styrol, Butylacrylat und Acrylsäure) mittels einer Miniemulsionspolymerisation beschreibt. Nur einige wenige Publikationen befassen sich mit der *in-situ* Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Böhmit. Der überwiegende Teil beschreibt die Mischung von Böhmit mit Polymeren ohne eine *in-situ* Polymerisation. Des Weiteren wird in einem großen Teil der Veröffentlichungen über die Darstellung bzw. Modifikation von Aluminiumpartikel berichtet. Die restlichen Publikationen beschreiben die Verwendung von Böhmit, zum Beispiel als Poliermittel und als Bestandteil in Keramiken oder Kosmetik. Viele der Arbeitsgruppen befassen sich mit der Miniemulsionspolymerisation, allerdings nur ein sehr geringer Anteil beschäftigt sich mit der Verkapselung von anorganischen Nanopartikeln im Polymer. In diesen Fällen werden überwiegend SiO₂- und TiO₂-Nanoteilchen oder Tonmaterialien eingesetzt.

Abgesehen von den unterschiedlichen Einsatzchemikalien, beschreiben viele dieser Publikationen Mehrkomponentensysteme, die über eine *in-situ* Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Daher wurden die Veröffentlichungen, welche sich mit den, für die vorliegende Doktorarbeit, wichtigen Thematiken beschäftigen, genauer analysiert. Die Zusammenfassungen der entsprechenden Literaturquellen werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. *Tong* und *Deng* [116, 117] beschreiben eine Synthese von in Polystyrol verkapselten Nanosaponiten (Nanobentoniten). Die Modifizierung der Nanoteilchen wurde mit Octadecyltrimethylammonium Bromid (OTAB) und Vinyl-Benzyltrimethylammonium Chlorid (VBTAC) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Modifizierung der Saponite mit kurzkettigem Tensid (VBTAC) ein völliges Abblättern, bzw. die Auftrennung der einzelnen Saponit-Schichten sowie eine Verkapselung des Feststoffs über die *in-situ* Miniemulsionspolymerisation ermöglicht. Bei der Verwendung des langkettigen Tensides (OTAB) kann dagegen keine stabile Miniemulsion erhalten werden. Dieses Verhalten wird mit der Kettenlänge des Tensids erklärt, da das langkettige Molekül bei höheren Tensid-Gehalten zu stark ansteigenden Viskositäten der Styrol-Phase führt. Der größte Anteil der erhaltenen Komposite bestand aus sphärischen Partikeln, zu einem geringen Anteil besaßen die Partikel eine halbsphärische bzw. die Halbkugelform.

Die Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat in Gegenwart von Titandioxid in einer Miniemulsion ist von *El-Aasser et. al* [118] dokumentiert worden. Das Ziel besteht in der Herstellung von stabilen, filmbildenden Kompositen mit einer möglichst kleinen Partikelgröße. Experimente unter Variation der Stabilisatoren sowie deren Konzentration zeigen, dass bei einem Massenanteil von 1.0 % des Stabilisators die Verkapselung von 3.0 Massenprozent TiO₂ in Polystyrol sowie in Polystyrol/Butylacrylat (50/50) erfolgreich verläuft.

Eine Miniemulsionspolymerisation wird auch zur Synthese von Polystyrol/Zinkoxid-Nanokompositen von *Tang* und *Dong* [119] angewendet. Die Behandlung der Nanoteilchen mit dem Kupplungsreagenz 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) erhöht die Hydrophobizität und die Verkapselungseffizienz von ZnO. Die höchste Verkapselungseffizienz von 95 % wurde bei einem Massenanteil von 0.6 % an APTES erreicht. Die erhaltenen Kompositen weisen kleinere Partikelgrößen und engere Partikelgrößenverteilungen auf, als die Komposite, die über die Emulsionspolymerisation hergestellt wurden.

Die Arbeitsgruppe von *Lui* [120] verwendet ebenfalls Zinkoxid als Füllstoff bei einer Miniemulsionspolymerisation von Styrol. Dabei wird unter anderem der Einfluss der Menge des Modifizierungsreagenzes 3-(Trimethoxysilyl)-Propylmethacrylat (MPS) auf die Morphologie der Hybridteilchen untersucht. Geringe Mengen an MPS führen zur "core-shell"-Morphologie mit einer ZnO-Bedeckung, während bei größeren MPS-Mengen Komposite mit ZnO im Inneren der Polymermatrix entstehen. Diese Unterschiede werden mit der höheren Hydrophobizität der modifizierten ZnO-Teilchen bei steigenden MPS-Konzentrationen begründet. Dadurch wird eine verbesserte Dispergierbarkeit von Zinkoxid im Inneren der Styroltröpfchen erreicht. Bei weniger MPS befinden sich die ZnO-Partikeln bevorzugt an der Grenzfläche des Monomertropfens und führen zu Hybrid-Teilchen mit einem polymeren

Eine weitere aktive Forschungsgruppe, die sich mit der Miniemulsionspolymerisation beschäftigt, ist die von *Landfester*. In der Veröffentlichung von 2000 [121] werden unterschiedliche Emulgatoren für die Stabilisierung der Monomertröpfchen verglichen und der Einfluss der Emulgatorart und -konzentration auf die Partikelgröße untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die kationischen Emulgatoren (Cetyltrimethyl Ammoniumbromid, CTAB, oder Cetyltrimethyl Ammoniumtartrat, CTMA2-tartrat) die Bildung von kleineren Latexteilchen ermöglichen. Im Gegensatz dazu führen die nichtionischen Emulgatoren zu größeren Partikeln, was mit deren geringeren Stabilisierungseffizienz erklärt wird.

Die Arbeitsgruppe von Mahdavian [122] beschreibt die Miniemulsionspolymerisation zur Herstellung von Nano-Kompositen mit einer Kern-Hülle-Morphologie. Der Kern, bestehend aus 45 nanometergroßem Al₂O₃, wird mit einer Matrix aus Poly(Styrol-co-Methylmethacrylat) umgeben. Um die Hydrophobizität der beiden Komponenten anzugleichen, wird der Nanofeststoff mit Oleinsäure modifiziert. Der Massenanteil an Aluminiumoxid, bezogen auf das Monomer, variiert zwischen 5 % und 20 %, während das Verhältnis der Monomerphase zur Gesamtemulsion 20 Massenprozent beträgt. Zur Untersuchung des Modifizierungseffekts, führt die Forschergruppe Kontrollexperimente mit unmodifiziertem Al₂O₃ durch. Dabei wird festgestellt, dass solche Polymerisationen mit einer starken Koagulatbildung verlaufen, während hydrophobierte Nanoteilchen weniger Koagulat enthalten. In beiden Fällen wird ein Anstieg des Koagulats und eine Reduzierung der Verkapselungseffizienz bei einer Erhöhung des Massenanteils an Nanofeststoff von 5 % auf 20 % beobachtet. Der Anteil an verkapseltem Aluminiumoxid sinkt von 96 % auf 78 % (bei unmodifiziertem Al₂O₃) bzw. von 98 % auf 93 % (bei modifiziertem Al₂O₃). Die Untersuchungen mit DLS, REM und TEM ergeben zudem, dass die Aluminiumoxid-Partikel nicht einzeln vorliegen, sondern als Agglomerate den Kern bilden.

4.6 Stand der Technik

Bei der Patentrecherche wurde nach dem gleichen Verfahren, wie bei der Literaturrecherche vorgegangen. Dafür wurden die Datenbanken des Deutschen Patent- und Markenamtes (DPMA, DEPATISnet) sowie des europäischen Patentamtes (EPO, espacenet) herangezogen. Zuerst wurde nach Patenten gesucht, die beide für das Thema relevanten Begriffe enthalten, das heißt zum einen die *Miniemulsion* und *Böhmit* beziehungsweise das Synonym *Aluminiumoxidhydroxid* sowie die englischen Schreibweisen *Boehmite* und *Aluminiumoxidehydroxide*. In allen Variationen gab es keine Treffer. Die alleinige Verwendung der genannten Begriffe lieferte erwartungsgemäß sehr hohe Trefferzahlen von ca. 3000. Daraufhin wurde die Suche mit anderen die Thematik charakterisierenden Stichwörtern eingegrenzt. In Tabelle 2 sind die verwendeten Begriffskombinationen und die in beiden Suchmaschinen erhaltenen Trefferzahlen angegeben.

	0	0 0	
Suchbegriffe	Anzahl der Patente in	Anzahl der Patente in	Anzahl der Patente nach Ausschluss
	DEPAIISnet	espacenet	der Wiederhölungen
Miniemulsion + Verkapselung	33	0	20
Miniemulsion + Encapsulation	19	6	20
Miniemulsion + Composite	42	28	22
Miniemulsion + Hybrid	25	5	9
Boehmite + Polymerization	23	19	20
Boehmite + Hybrid	21	9	12

 Tabelle 2: Patentrecherche in DEPATISnet und espacenet:

 Kombinationen der Suchbegriffe und die dazugehörige Anzahl der Patente

Die entsprechenden Veröffentlichungen wurden inhaltlich analysiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt und sind in den Abbildungen 24 bis 28 zusammengefasst. Wie der Abbildung 24 zu entnehmen ist, behandelt der überwiegende Anteil der Patente, die sich bei der Suchbegriffskombination *Miniemulsion* und *Verkapselung* ergeben, die Herstellung von Kapseln und Kern-Hülle-Teilchen, die verschiedene Substanzen, beispielsweise organische Peroxicarbonsäuren, Proteine oder Photoinitiatoren, im Inneren enthalten. Die Herstellung erfolgt jedoch nicht über einen Polymerisationsprozess. In 20 % der Veröffentlichungen ist die Herstellung von Polyadditionsprodukten (Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyepoxid-Verbindungen) durch nicht-radikalische Miniemulsionspolymerisation beschreiben. In der Beschreibung wird der mögliche Einsatz von anorganischem Feststoff, jedoch keine aluminiumhaltigen Verbindungen, vorgestellt. 10 % der Patente behandeln ein Verfahren zur Verkapselung eines Wirkstoffs im Polymer und die Verwendung dieser Materialien im Bereich der Kosmetik, Pharmazie, Wasch- und Reinigungsmittel sowie bei der Klebstoffverarbeitung. Bei dem Prozess wird eine Miniemulsion hergestellt, das Produkt wird allerdings nicht über eine anschließende Polymerisation erzeugt. Ein Drittel der Patente behandeln die Verkapselung mittels Miniemulsionspolymerisation, die für die Arbeit von Interesse ist. Einige dieser Treffer werden als nächstes detaillierter beschrieben.



Abbildung 24: Patentrecherche in DEPATISnet und espacenet, für die Suchbegriffe *Miniemulsion* + *Verkapselung* und *Miniemulsion* + *Encapsulation*

Im Jahre 2000 patentierten *Antonietti* und *Landfester* als Erste ein Verfahren zur Herstellung von Nanohybridpartikeln durch Mikro- oder Miniemulsionspolymerisation [123]. Bei dem Prozess werden neben den gebräuchlichen Hydrophoben, wie Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan oder langkettige Alkylmethacrylate, auch andere wasserunlösliche Verbindungen, wie Organosilane, Siloxane, Öle oder hydrophobe Farbstoffmoleküle eingesetzt. Bei der Herstellung von Hybridpartikeln mittels Miniemulsionspolymerisation wird die Verwendung des Hexadecans als ein Hydrophob angegeben. Dabei erfolgt die Verkapselung von mit Stearinsäure behandelten CaCO₃-Nanopartikeln in Polystyrol und Polybutylacrylat. Die Verteilung des Feststoffs im Polymer ist inhomogen, d.h. es werden sowohl Hybridpar-

tikel mit mehreren CaCO₃-Teilchen im Polymerinneren als auch leere Homopolymer-Partikel gebildet.

Die Methode der Miniemulsionspolymerisation wird auch zur Verkapselung von organischen Pigment-Partikeln in den Patenschriften WO 2005/105931 und DE 102004020726 verwendet [124, 125]. Dafür wird das Pigment in wässriger Tensid-Lösung dispergiert. Die Behandlung mit Ultraschall der vereinten Wasser- und Ölphasen führt über den sogenannten Fission/Fusion-Prozess [126] zur Verkapselung des Pigments im Polystyrol, Polybutylacrylat und Poly(Styrol-Acrylsäure). Hierbei werden Hybrid-Partikel mit Durchmessern zwischen 160 und 208 nm, sowie nahezu keine leeren, pigmentfreien Polymer-Teilchen gebildet.

Durch die Miniemulsionspolymerisation können auch Photoinitiatoren als Verkapselungsreagenzien eingesetzt werden. Im Patent DE 102006050153 [127] werden Photoinitiatoren als Verkapselungsreagenzien benutzt und die Miniemulsionspolymerisation als die optimale Methode angegeben, um Mikrokapseln, die als Dentalmaterialien verwendet werden, herzustellen. Der Vorteil dieser Photoinitiatorsysteme besteht darin, dass durch die Mikroverkapselung die Initiatoren in der Polymerhülle geschützt werden und nur in bestimmten Anteilen nach und nach freigesetzt werden.

In weiteren Patenten ist die Verkapselung von Phasenwechselmaterialien (engl. phase change materials) [128], von Silikonharzen [129] und von Arzneistoffen [130] durch die Miniemulsionspolymerisation beschrieben.

Die Mehrheit der Patente, die sich aus der Suche nach *Miniemulsion* und *Composite* ergeben haben, beschreiben die Herstellung von Kompositen, bestehend aus einem Polymer und einer anderen Komponente, die entweder organischer oder anorganischer Natur ist (Abbildung 25). Dabei wird keine Emulsionspolymerisation durchgeführt und der Begriff Miniemulsion wird häufig als Bezeichnung für eine Monomer-Emulsion nach einer Ultraschallbehandlung verwendet.




13.6 % der analysierten Patente behandeln die Synthese eines Komposits über die Miniemulsionspolymerisation aus unterschiedlichen Komponenten, wobei kein anorganischer Feststoff verwendet wird. Solche Zusammensetzungen werden als Katalysator, in der Wasser-Aufreinigung oder in der Medizin benutzt. Weitere 13.6 % der gefundenen Patente beschreiben anorganisch-organische Komposite, die über die Miniemulsionspolymerisation erhältlich sind. Es kommen "carbon-nanotubes" oder nanoskaliges Fe₃O₄ zum Einsatz.

Das Patent US 2010/0292388 [131] stellt einen Prozess zur Herstellung von monodispersen anorganisch-organischen Kompositen dar, bei dem die Mechanismen einer klassischen und einer Miniemulsionspolymerisation vereint sind. Als Ölphase der ersten Emulsion fungiert eine 50% ige Fe₃O₄-Dispersion in Octan. Nach einer Ultraschallbehandlung der Emulsion werden Öltropfengrößen von 129 nm generiert, die den Initiator enthalten und als Nukleationsorte für die Polymerisation dienen. Die zweite als Miniemulsion bezeichnete Emulsion, bestehend aus Styrol, Hexadecan, Wasser und SDS weist Monomertropfen in einer Größe von ca. 5 µm auf. Für die Reaktion werden die beiden Emulsionen vereinigt, wobei die großen Monomertropfen die Aufgabe des Monomerlieferantes übernehmen und somit nach dem Mechanismus der klassischen Emulsionspolymerisation reagieren.

An dieser Stelle sind auch die Nachteile der beschriebenen Methode zu erwähnen. Das sind zum einen die Verwendung vom organischen Lösungsmittel (Octan), welche bekanntlich vermieden werden soll, und zum anderen der sehr geringe Feststoffgehalt der Latexdispersion. Nach Berechnung der im Patent angegebenen Rezeptureinsätze ergibt sich ein Feststoffgehalt von 4.4 %. Der Einsatz von Hexadecan erscheint ebenfalls als unnötig, da das Monomer aus den großen Tropfen diffundieren soll und somit die Ostwald-Reifung nicht verhindert werden soll.

Eine Methode zur Herstellung von Kompositen durch *in-situ* Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl.: single-walled carbon nanotubes, SWCNs) ist in den Patenten WO 2004/001107 und US 2007/0004857 beschrieben [132, 133]. Über die Messung des elektrischen Widerstandes von reinen Polymerproben und den SWCN-Polymer-Kompositen können Aussagen über die Verteilung der Nanotubs in der Polymermatrix gemacht werden. Der Einbau von SWNTs im Polystyrol bewirkt eine signifikante Abnahme des elektrischen Widerstands. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die SWNTs homogen verteilt sind und durchgehende Pfade im Polymer bilden. Des Weiteren deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die einzelnen Carbon-Nanotubes mit einer dünnen Polymerschicht umgeben sind und dass der Abstand zwischen den CNT-Pfaden sehr gering ist. Somit findet die Stromleitung über einen direkten Kontakt oder über das Tunneln der Elektronen zwischen den CNTs statt.

Das Resultat der Patentrecherche nach den Begriffen *Miniemulsion* und *Hybrid* ist im Kreisdiagramm der Abbildung 26 dargestellt. Von den ursprünglichen 25 in den beiden Patentbanken gefundenen Veröffentlichungen, wurden nach dem Ausschluss von identischen Inhalten die verbliebenen 9 Patente genauer analysiert. Dabei behandeln 11 % der Patente die Herstellung von Hybriden, jedoch nicht über eine Miniemulsionspolymerisation, weitere 22 % benutzen gar keine Polymerisationsreaktion für die Hybrid-Synthese. Die beiden restlichen Suchergebnisse [134, 123] verwenden die Miniemulsionspolymerisation als Reaktionsmethode, während nur im letzteren auf den Einsatz vom anorganischen Feststoff eingegangen wird. Die restlichen Veröffentlichungen benutzen Miniemulsionspolymerisation für die Hybridsynthese, wobei nur in einem Patent der Einsatz von einem anorganischen Feststoff erfolgt [134].



Abbildung 26: Patentrecherche in DEPATISnet und espacenet, für die Suchbegriffe *Miniemulsion* + *Hybrid*

Von den 20 Ergebnissen, die bei der Suche nach den Begriffen *Boehmite* und *Polymerization* erhalten wurden, behandeln 75 % der Patente die Herstellung von Blends aus einem Böhmit-Feststoff und verschiedenen Polymeren (Abbildung 27).



Abbildung 27: Patentrecherche in DEPATISnet und espacenet, für die Suchbegriffe *Boehmite* + *Polymerization*

Das Einsatzgebiet solcher Komposite ist vielfältig. Der überwiegende Anteil findet Anwendung in der Papierbeschichtung bzw. im Bereich des Photodrucks. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind die Textilbeschichtung sowie der landwirtschaftliche und der kosmetische Bereich, aber auch als Materialien, bei denen höhere mechanische Stärke erforderlich ist. Vier Veröffentlichungen patentieren die Herstellung eines Böhmit enthaltenden Katalysator-Systems, welches entweder für die Polymerisationen von Olefinen oder bei Hydrierungsreaktionen verwendet wird.



Abbildung 28: Patentrecherche in DEPATISnet und espacenet, für die Suchbegriffe *Boehmite* + *Hybrid*

Die Recherche nach den Begriffen *Boehmite* und *Hybrid* ergab 21 Treffer. Nach dem Aussortieren von den sich wiederholenden Veröffentlichungen blieben 12 Ergebnisse. Die Mehrzahl der Patente beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hybridmaterialien, bestehend aus organischen und anorganischen Komponenten. Als anorganische Komponente wird Böhmit entweder als alleiniger Bestandteil oder in Kombination mit anderen Feststoffen eingesetzt. Solche Systeme finden beispielsweise Anwendung als Beschichtungsmassen, Lacke oder Farben.

Zwei der Erfindungen befassen sich mit der Synthese des Böhmits. In drei weiteren Veröffentlichungen wird ein Verfahren zur Herstellung von Hybridmaterialien aus mehreren anorganischen Bestandteilen patentiert, wobei Böhmit eine der Komponenten darstellt. Die Produkte werden als Schleifkörner oder als Membrane zur Trennung von Gasen eingesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verkapselung von Böhmit-Nanopartikeln in einer Terpolymermatrix aus Butylacrylat, Styrol und Acrylsäure. Nanoskalige Partikel weisen eine größere spezifische und wirksame Oberfläche im Vergleich zu den klassischen Füllstoffen auf und werden aufgrund dieser Eigenschaft verstärkt in der industriellen Herstellung von z.B. Lacken, Farben oder Oberflächenpolierungsmitteln eingesetzt [135].

5.1 Eigenschaften der eingesetzten Böhmit-Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene modifizierte Böhmit-Teilchen der Firma Sasol GmbH als Füllstoffe verwendet. Die Primärteilchen sind quaderförmig, wie in Abbildung 34 gezeigt wird. Diese Geometrie stellt im Vergleich zu einer Kugel eine besondere Herausforderung dar, da ein Quader ein größeres Aspektverhältnis (das Verhältnis von der Länge zu der Dicke) besitzt. Ein Polymer, welches mit einem asymmetrischen Feststoff gefüllt ist, weist verbesserte Eigenschaften auf, indem es zum Beispiel die bei einer mechanischen Einwirkung in das Polymerhybrid eingetragene Energie effizient im Polymer verstreuen kann.

Nanoskalige Pulversysteme bergen aber auch einige Nachteile in sich. Dazu gehören z.B. eine hohe Tendenz zur Agglomeratbildung sowie ein schwaches Benetzungs- oder Dispergierverhalten. Im Allgemeinen werden diese Pulver in einem geeigneten fluiden Medium dispergiert. Dabei werden die Agglomerate durch die Einwirkung von mechanischer Energie zerkleinert. Oft wird dem System ein Stabilisator zugesetzt, um eine erneute Agglomeration zu verhindern.

Als nanoskalige Partikel standen folgende AlO(OH)-Pulver zur Verfügung:

1) Disperal 40 (unmodifiziert),

2) Disperal OS 1 (Modifizierung mit p-Toluolsulfonsäure),

3) Disperal OS 2 (Modifizierung mit C₁₀-C₁₃-Alkyl-Benzolsulfonsäure),

4) Disperal 40 UA (Modifizierung mit Undecensäure).

Die Struktur der Modifizierungsreagenzien bzw. der modifizierten Böhmite sind im theoretischen Teil (Kapitel 4.2) in Abbildung 12 dargestellt.

5.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Laut Hersteller handelt es sich bei den Aluminiumoxidhydroxid-Primärteilchen um quaderförmige Partikel, mit einer mittleren Größe von 40 nm [137]. Um diese Angabe zu überprüfen, wurden die Böhmit-Pulver mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

In Abbildung 29 sind Aufnahmen von Disperal 40 gezeigt. Die unmodifizierten Böhmit-Partikel liegen stark agglomeriert vor und weisen eine durchschnittliche Größe von 10 – 20 µm auf. Bei einer stärkeren Vergrößerung um das 50-fache, in Bild II, sind einzelne Teilchen, die einheitlich, ca. 50 nm groß sind, sichtbar. Des Weiteren ist dem Bild zu entnehmen, dass die Primärteilchen eine asymmetrische Form besitzen. Dennoch ist die genaue Struktur der Böhmite nicht erkennbar, daher kann die Quaderform des Böhmits nicht bestätigt werden.



Abbildung 29: REM-Aufnahmen von Disperal 40

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder des mit para-Toluolsulfonsäure modifizierten Böhmits (Disperal OS 1) sind in Abbildung 30 dargestellt. Dort ist die Bildung von kleineren Agglomeraten (3 – 10 μ m) als die von Disperal 40 zu sehen. Es wird dennoch ein ähnliches Verhalten beobachtet: die Nanopartikel liegen agglomeriert und nicht separiert vor. In der näheren Aufnahme (Bild II) sind einzelne, ca. 50 nm große Böhmit-Partikel, erkennbar. Die Disperal OS 1 – Teilchen besitzen ebenfalls keine symmetrische Gestalt.



Abbildung 30: REM-Aufnahmen von Disperal OS 1

Das mit der Undecensäure modifizierte Aluminiumoxidhydroxid-Pulver neigt ebenfalls zur Aggregatbildung, wobei in diesem Fall der Grad der Zusammenballung weniger ausgeprägt ist (Abbildung 31). Neben einigen 10 µm großen, ist die Mehrheit der Aggregate kleiner als 1 µm. Mittels stärkerer Vergrößerung (Bild II) konnte veranschaulicht werden, dass es einzelne Primärteilchen gibt, dessen Größe weniger einheitlich ist als die bei den zuvor beschriebenen Böhmit-Partikeln. Demnach liegt die Größe der Primärteilchen in einem Bereich zwischen 50 und 100 nm. Des Weiteren ist auf dem Bild eine stärkere Umhüllung des Modifizierungsreagenzes erkennbar.



Abbildung 31: REM-Aufnahmen von Disperal 40 UA

In Abbildung 32 sind die REM-Bilder von Disperal OS 2, dem mit C_{10} - C_{13} -Alkyl-Benzolsulfonsäure modifizierten AlO(OH), dargestellt. Diese Aufnahmen bestätigen die in den Abbildungen 29, 30 und 31 aufgezeigte Disposition zur Aggregatbildung.

Des Weiteren kann der Aufnahme Nr. III die Struktur der Agglomerate entnommen werden. Diese besitzen keine kompakte Form, sondern sind mit Hohlräumen versehen, welche eine leichtere Dispergierbarkeit des Pulvers in Fluiden ermöglichen sollten. Diese Eigenschaft wird im Abschnitt 5.1.2 näher untersucht und bestätigt.



Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Disperal OS 2

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei allen Böhmit-Partikeln eine starke Neigung zur Agglomerat-Bildung zu verzeichnen ist. Die mittlere Agglomeratgröße liegt bei Disperal 40, Disperal OS 1 und Disperal OS 2 in einem Bereich zwischen 10 und 40 µm. Im Falle der mit Undecensäure modifizierten Nanopartikel ist die Mehrheit der Agglomerate mit unter 1 µm deutlich kleiner. Als weitere Gemeinsamkeiten können zum einen die unsymmetrische Form der Böhmit-Teilchen und zum anderen eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 50 nm festgestellt werden.

Die Tendenz der Böhmit-Nanopartikel Agglomerate auszubilden, wurde in der Arbeit von *Götz* ebenfalls festgestellt. Die mittels REM untersuchten nadelförmigen Böhmite bestanden aus Aggregaten unterschiedlicher Größe und lagen in einem Bereich von 5 bis 40 µm [136].

5.1.2 Tests zur Dispergierbarkeit von Böhmitpartikeln

Da die Böhmit-Teilchen in der Polymermatrix eingeschlossen werden müssen, sollen die Füllstoffe zunächst in der Monomerphase dispergiert, dann in den Monomertröpfchen homogen verteilt und anschließend infolge der Polymerisation von der Polymermatrix umschlossen werden. Dies kann nur gewährleistet werden, wenn die Böhmit-Partikel eine gute Benetzbarkeit im Monomer zeigen. Die Hydrophobie des Modifizierungsreagenzes bzw. die Oberflächenbeschaffenheit der Nano-Feststoffe bestimmt maßgeblich die Dispergierbarkeit der Böhmit-Partikel in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Deshalb soll der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des verschieden modifizierten Böhmits auf sein Dispergierverhalten in jedem Monomer untersucht werden. Das Wasser als Dispergiermittel wurde ebenfalls verwendet, da es als kontinuierliche Phase in der Emulsion fungiert. Bei einer guten Dispergierbarkeit in Wasser würden die Böhmit-Partikel sich nicht in der Polymermatrix, sondern in der Wasserphase oder an der Latexoberfläche befinden.

	Disperal OS 1	Disperal OS 2	Disperal 40	Disperal 40 UA	
Wasser	keine Sedimenta-	keine Dispergier-	keine Sedimenta-	keine Dispergier-	
	tion nach 2 h	barkeit	tion nach 2 h	barkeit	
Butylacrylat	Sedimentation Sedimentation		sofortige	Sedimentation	
	ylacrylat nach 5 min nach 1 h		Sedimentation	nach 5 min	
Styrol	Sedimentation nach 1 h	gelbgraue Lösung, opaleszierend, komplette Disper- gierbarkeit	sofortige Sedi- mentation	Sedimentation nach 1 h	
Acrylsäure	keine	Sedimentation	Sedimentation	Sedimentation	
	Vermischung	nach 5 min	nach 30 min	nach 30 min	

Tabelle 3: Vortests (a) zur Dispergierbarkeit des Böhmit-Pulvers in Wasser,Butylacrylat, Styrol und Acrylsäure

^(a) Die Böhmit-Dispersionen (Massenanteil von 10 %) wurden 1 Stunde mit einem Magnetrührer bei 1000 rpm gerührt und anschließend stehen gelassen.

Für die Untersuchung wurden Böhmit-Dipersionen in jeweils Butylacrylat, Styrol, Acrylsäure und Wasser hergestellt. Der Massenanteil an Böhmit, bezogen auf die gesamte Dispersionsmasse, betrug 10 %. Für die ersten Versuche wurden die aufgeschlämmten Dispersionen stehen gelassen und die Feststoffverteilung in dem Dispergiermedium visuell beurteilt. Die Beobachtungen dieser Tests sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die meisten Gemische waren trüb und milchig. Bei diesen Dispersionen konnte ein Absetzten des Feststoffs nach kurzer Zeit festgestellt werden. Beispielhaft für eine Nicht-Dispergierbarkeit ist die Aufnahme IV in Abbildung 33 gezeigt. Disperal OS 2 sedimentiert vollständig in Wasser, was mit einem deutlichen Bodensatz sichtbar ist.

In den Versuchen, wo das unmodifizierte Böhmit und das mit p-Toluolsulfonsäure modifizierte Böhmit verwendet wurden, konnte ein meta-stabiler Zustand beobachtet werden (Aufnahmen I und II in Abbildung 33). Dabei setzte sich das Pulver nach zwei Stunden nicht ab. Die Trübung der Dispersion deutet allerdings auf eine inhomogene Feststoffverteilung bzw. auf das Vorhandensein von Aggregaten hin, die größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind und somit das milchige Aussehen der Dispersionen hervorrufen.

In Bild III ist ein Beispiel für eine sehr gute Dispergierbarkeit gezeigt: Disperal OS 2 ergab in Styrol eine homogene Dispersion. Das opaleszierende, fast durchsichtige Erscheinen des Gemisches bestätigt das Vorliegen von Böhmit-Partikeln, dessen Größe unterhalb der Wellenlänge des Lichtes liegt.



Abbildung 33: Dispergierbarkeit von Böhmit: I) Disperal 40 in Wasser, II) Disperal OS 1 in Wasser, III) Disperal OS 2 in Styrol, IV) Disperal OS 2 in Wasser

Um einen Nachweis für die gute Dispergierbarkeit von Disperal OS 2 in Styrol zu erhalten, wurden die Dispersion mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. In der Aufnahme in Abbildung 34 sind einzelne, nicht agglomerierte, quaderförmige Böhmit-Partikel sichtbar. Die Größe des einzelnen Kristallits beträgt ca. 10 nm und entspricht somit exakt den Angaben des Herstellers [137].

Wie die Dispergierbarkeitstests sowie die TEM-Aufnahme belegen, ist von den vier unterschiedlich modifizierten Böhmit-Partikeln lediglich das Disperal OS 2 am besten als Verkapselungsreagenz für die Synthese der Hybridpartikel geeignet. Deshalb wurde ausschließlich Disperal OS 2 bei den weiteren Untersuchungen dieser Arbeit verwendet.



Abbildung 34: TEM-Aufnahme einer 10 %igen Dispersion von Disperal OS 2 in Styrol

Nach der visuellen Beurteilung der guten Dispergierbarkeit von Disperal OS 2 in Styrol wurden Experimente zur quantitativen Bestimmung der Dispergierbarkeit von Disperal OS 2 durchgeführt. Dafür wurde der Böhmit in einem Massenanteil von 5 % zu verschiedenen Dispersionsmitteln gegeben und 30 Minuten bei 500 rpm gerührt. Dann wurde die Dispersion für 20 min bei 2400 rpm zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Nach dem Trocknen konnte aus dem Verhältnis des nicht dispergierten Feststoffes zum eingesetzten Böhmit die Dispergierbarkeit in Prozent berechnet werden.

Auf diese Weise wurden die Dispergierbarkeiten von Disperal OS 2 im Styrol, in der Monomerphase sowie in der Ölphase bestimmt und die Ergebnisse in Abbildung 35 zusammengefasst. Die Dispergierbarkeit von Böhmit in Styrol betrug 76 %. Die untersuchte Monomerphase wies dieselbe Zusammensetzung auf, wie die, die bei den darauffolgenden Polymerisationen eingesetzt wurde: Der Massenanteil an Styrol lag bei 39.5 %, an Butylacrylat bei 58.5 % und an Acrylsäure bei 2 %. Die Dispergierbarkeit des Böhmits im Monomerengemisch betrug 78 %. Das bedeutet, dass trotz der Sedimentation des Böhmitpulvers in reinem Butylacrylat und in reiner Acrylsäure, die Dispergierbarkeit des Böhmits in der Drei-Monomeren-Mischung nicht reduziert, sondern sogar leicht verbessert wird.



Abbildung 35: Graphische Darstellung der Dispergierbarkeit von Disperal OS 2 in Styrol, im Monomerengemisch (Styrol/Butylacrylat/Acrylsäure) und in der Ölphase (Monomere + Hexadecan + Span 80)

Daher wurde als nächstes die Dispergierbarkeit von Disperal OS 2 in der Ölphase untersucht. Entsprechend der für die Miniemulsionspolymerisation entwickelten Rezeptur besteht die Ölphase nicht nur aus den drei Monomeren (Styrol, Butylacrylat, Acrylsäure), sondern beinhaltet zusätzlich das Hexadecan als Hydrophob und das nichtionische Tensid Span 80. Wie der Abbildung 35 entnommen werden kann, wird die Dispergierbarkeit des Böhmits in der kompletten Ölphase signifikant verbessert. Die quantitative Bestimmung über die oben beschriebene Methode ergab einen Wert von 96 %. Die Zugabe des Hydrophobs bewirkt eine Erhöhung der Hydrophobizität von der Ölphase, was den deutlichen Anstieg in der Dispergierbarkeit hervorruft. Auch Span 80 verbessert die Dispergierbarkeit des Böhmits. Span 80 (Sorbitanmonooleat) besitzt einen hohen hydrophoben Anteil, was in einem niedrigen HLB-Wert (Hydrophilic Lipophilic Balance) von 4.3 [138] ausgedrückt wird. Aufgrund der starken Lipophilität bewirkt das Tensid eine höhere Stabilisierung der einzelnen Böhmit-Nanopartikeln in der Ölphase.

Die vorgestellten Dispergierbarkeitsexperimente erfolgten mit Böhmit-Dispersionen, dessen Massenanteile 5 %, bezogen auf die gesamte Dispersion, betrugen. Da für die vorliegende Arbeit möglich hohe Böhmit-Gehalte in der Polymermatrix verkapselt werden sollen, wurden als nächstes die entsprechenden Tests mit höher konzentrierten Böhmit-Dispersionen durchgeführt. Dafür wurde Disperal OS 2 in unterschiedlichen Massenanteilen (zwischen 5 % und 32 %) in der, aus den Monomeren, Hexadecan und Span 80 bestehenden, Ölphase dispergiert. Anschließend wurde nach dem gleichen Verfahren, wie oben beschrieben, zent-rifugiert und aus der sedimentierten Böhmit-Masse die Dispergierbarkeit quantitativ bestimmt.



Abbildung 36: Dispergierbarkeit von Disperal OS 2 in Abhängigkeit von der Böhmit-Konzentration (* Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen, bezogen auf die Ölphase)

Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, sinkt die Dispergierbarkeit des Nanofeststoffs mit steigendem Massenanteil an Böhmit. Wird bei 5 % Disperal OS 2 eine Dispergierbarkeit von 96 % erzielt, so sinkt diese auf 90 %, wenn der Massenanteil an Böhmit 32 % beträgt. Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass Böhmit eine hohe Dispergierbarkeit in der Ölphase aufweist.

Da die Zugabe vom Hexadecan und von Span 80 zu dem Monomerengemisch eine deutliche Verbesserung der Dispergierbarkeit bei 5 %igen Böhmit-Dispersionen bewirkt (vgl. Abbildung 35), sollte als nächstes geprüft werden, ob die beiden hydrophoben Substanzen den positiven Effekt auch bei höher konzentrierten Böhmit-Dispersionen ausüben. Zu der Ölphase wurden daher zusätzlich 3.6 Gewichtsprozente Span 80 oder 7.6 Gewichtsprozent Hexadecan zugegeben. Die Vergrößerung des Gehaltes an Hexadecan in der Ölphase zeigt keine signifikante Verbesserung der Böhmit-Dispergierbarkeit. Daraus folgt, dass der in der Standardrezeptur eingesetzte Hexadecan-Gehalt von 6.0 Gewichtsprozent ausreichend ist. Bei den Experimenten, bei denen den unterschiedlich konzentrierten Böhmit-Dispersionen größere Mengen an Span 80 zugefügt wurden, wird der erwartete Effekt bei höheren Disperal OS 2 – Anteilen tatsächlich beobachtet: Der Emulgator trägt zur Stabilisierung der hydrophob modifizierten Böhmite im fluiden Medium bei. Zusätzlicher Massenanteil von 3.6 % an Span 80 erhöht die Dispergierbarkeit bei Dispersionen, dessen Böhmit-Massenanteil in einem Bereich zwischen 19 und 30 % liegt. Bei niedrigen Massenanteilen an Disperal OS 2 (bis zu 14 %) ist dagegen der Einfluss des höheren Emulgatorgehaltes nicht erkennbar. Somit ist ein Überschuss an Span 80 bei diesen Böhmit-Konzentrationen nicht erforderlich.

5.2 Einfluss der Beschallungsdauer auf die Partikelgröße

Eines der charakteristischen Merkmale einer Miniemulsion ist eine effektive Monomertröpfchenzerkleinerung, die über das Anwenden von hohen Scherkräften erreicht wird. Wie im Kapitel 4.1.4 der theoretischen Grundlagen beschrieben ist, nimmt die maximale Tropfengröße bei Tropfenzerkleinerung in turbulenter Strömung entsprechend den Gleichungen 12 und 14 mit steigender eingetragener Leistungsdichte ab [40].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Ultraschallemulgieren als Homogenisierungsverfahren eingesetzt. Die eingetragene Energiemenge, die unter anderem mit der Dauer der Ultraschallbehandlung korreliert, beeinflusst sowohl die Stabilität der Miniemulsion als auch die Monomertropfengröße und die Monomertropfenverteilung. Es sollte untersucht werden, ob die Abhängigkeiten, die für die Tropfenzerkleinerung in turbulenter Strömung hergeleitet wurden, auch auf das Ultraschalemulgieren beziehungsweise auf die dabei auftretenden Kavitationen übertragbar sind.

Um den Einfluss der Beschallungsdauer auf die Partikeleigenschaften zu untersuchen, wurden Experimente unter variierender Dauer der Beschallung bei gleichbleibender Ultraschallintensität durchgeführt. Dabei wurde die Mini-Präemulsion unterschiedlich lang beschallt und die erhaltene Miniemulsion anschließend polymerisiert. Die Dauer der Ultraschallbehandlung variierte zwischen 1 und 20 Minuten. Bei einem konstanten Energieeintrag von ca. 10 kJ/min, was einer Leistung von 170 W entspricht, erhöhte sich die eingetragene Energie proportional mit der Einwirkdauer auf ca. 40 kJ bei 4-minütigem und auf ca. 200 kJ bei 20-minütigem Ultraschalleinfluss. Der Feststoffgehalt der Miniemulsionen lässt sich zu 20 % bzw. 22.4 % berechnen, wobei beim ersten Wert die Menge an Monomer und Böhmit und beim zweiten die Mengen aller Komponenten, die bei der Temperatur von 110 °C nicht verdampfen, und somit zum Feststoff beitragen, berücksichtigt werden. Der Massenanteil an dispergiertem Böhmit betrug 5 %. Zur Initiierung der Polymerisation wurde ein wasserlöslicher Azo-Initiator in einer Konzentration von 5 mmol%, bezogen auf das Monomer, eingesetzt.

Da die während des Dispergierprozesses eingetragene Energie eine Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches verursacht, wurde die Präemulsion mittels eines Eisbades auf ca. 7 °C gekühlt, um dem vorzeitigen Polymerisationsstart entgegen zu wirken.

Die Polymerdispersionen wurden auf den Feststoffgehalt sowie die Partikelgröße und den Polydispersitätsindex untersucht. Die Bestimmung des Feststoffgehaltes erfolgte gravimetrisch mittels einer Mikrowellentrocknung. Die Analysenwerte der hergestellten Dispersionen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, steigen die Feststoffgehalte mit längerer Ultraschalleinwirkung von 20.7 % auf 21.9 % an, wobei eine Erhöhung von 4 Minuten auf 20 Minuten keine Änderung des Feststoffgehalts mehr bewirkt. Mit einem Wert von ca. 22 % erreichen die Feststoffgehalte den theoretischen Feststoffgehalt nahezu komplett. In diesen Fällen fand also eine vollständige Monomer-Umsetzung sowie Böhmit-Verkapselung statt. Dies wurde zusätzlich mit dem Erhalt von belagsfreien Latexdispersionen bestätigt. Bei geringerer Beschallungsdauer von 1 – 2 Minuten waren Reaktionen mit einer Belagsbildung begleitet, was die niedrigeren Feststoffgehalte erklärt.

Versuch	Beschallungsdauer [min]	Partikelgröße [nm]	PDI	Feststoffgehalt [%]
V 2.1	1	127.8	0.135	20.7
V 2.2	2	130.0	0.096	21.1
V 2.3	3	131.2	0.086	21.8
V 2.4	4	149.2	0.083	21.9
V 2.5	10	148.9	0.070	21.9
V 2.6	20	149.0	0.039	21.9

Tabelle 4: Charakteristischen Daten von Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln (*),synthetisiert mit unterschiedlicher Dauer der Ultraschalleinwirkung

* Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 5 % (bezogen auf Gesamtmonomer)

Die graphische Darstellung in Abbildung 37 zeigt, dass die Erhöhung der Beschallungsdauer von einer Minute auf vier Minuten eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers von 128 nm auf 149 nm bewirkt. Zudem fällt auf, dass die weitere Erhöhung der Beschallungsdauer keinen Einfluss auf die Partikelgröße ausübt. Dementsprechend ist die mit dem Ultraschall eingetragene Energie nach einer vier minütigen Behandlung ausreichend, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Nach Erreichen des Plateaus hat die zusätzliche Ultraschallbehandlung keine Wirkung auf die durchschnittliche Partikelgröße der Latizes. Längere Ultraschallbehandlung führt zu den Latizes mit engeren Partikelgrößenverteilungen und kleineren Standardabweichungen. Die Polydispersitätsindizes (PDI) nehmen von 0.135 auf 0.039 deutlich ab. Um eine einheitlichere Partikelgröße zu erhalten, muss somit ein längerer Homogenisierungsschritt erfolgen.



Abbildung 37: Einfluss der Beschallungsdauer auf den Partikeldurchmesser und die Partikelgrößenverteilung

Eine zu geringe Ultraschalleinwirkung bewirkt bei den mit Böhmit versetzen Emulsionen keine ausreichende Zerkleinerung der Ölphase und führt zur Ausbildung von unterschiedlich großen Öltropfen. Im Verlaufe der Polymerisation bleibt diese Polydispersität erhalten. Da die Ostwald-Reifung bei Tröpfchen unterschiedlicher Größe nicht vollständig unterdrückt werden kann, wachsen die größeren Monomertropfen immer weiter und koagulieren beim Zusammentreffen. Dabei setzen sie die zuvor zur Stabilisierung verwendeten SDS-Moleküle frei, welche nun zur Stabilisierung von kleineren Teilchen dienen. Als Resultat der ungenügenden Ultraschallbehandlung entstehen also Dispersionslatizes mit kleinen Partikeldurchmessern, breiten Partikelgrößenverteilungen und erheblichen Mengen an ausgefallenem Böhmit-Polymer-Gemisch.

Die Untersuchungen der Beschallungsdauer ergeben, dass nach Erreichen eines Plateaus, eine zusätzliche Ultraschallbehandlung keinen Einfluss auf die durchschnittliche Partikelgröße hat, jedoch eine erhebliche Reduzierung der Polydispersität bewirkt. Wie die dargestellten Ergebnisse zeigen, ist der stationäre Zustand, bei dem sich die Partikelgröße nicht mehr ändert, nach vier Minuten Ultraschalleinwirkung erreicht. Dieser Energieeintrag ist notwendig, um ein stabiles System zu erzeugen, bei dem die Polymerisationen ohne Belagsbildung verlaufen und die Dispersionen hohe Feststoffgehalte erzielen. Die Arbeitsgruppe von *Landfester* hat die gleiche Tendenz beobachtet. Bei einer Miniemulsionspolymerisation von Styrol wird die Beschallungszeit von fünf Minuten als optimal bestimmt. Nach dieser Einwirkzeit und dem damit eingebrachten Energieeintrag wird die minimale Tröpfchengröße erreicht, die für das System möglich ist. Dies wurde anhand der sich nicht mehr ändernden Partikelgröße und der Oberflächenspannung festgestellt [139].

Der gleiche Befund, d.h. die Zunahme der Partikelgröße mit längerer Beschallungsdauer, wurde in den Untersuchungen von *L. Götz* beobachtet. Hierbei wurden ebenfalls Böhmite über eine Miniemulsionspolymerisation verkapselt [136]. In der Theorie wird jedoch bei der Beschreibung der Tropfengröße in turbulenter Strömung umgekehrter Zusammenhang aufgezeigt [40]. Der Einfluss der Beschallungsdauer auf die Partikelgröße ist auch von *K. Landfester* beschrieben worden [139]. Demnach wurde bei der Homopolymerisation von Styrol eine Abnahme der Partikelgröße von 135 nm auf 83 nm mit einer Erhöhung der Beschallungsdauer von 30 Sekunden auf 5 Minuten beobachtet. Somit entspricht dieser Befund dem von *H. Karbstein* [40] aufgestellten Zusammenhang, allerdings nicht den bei der vorliegenden Arbeit festgestellten Ergebnissen. Übereinstimmende Resultate wurden jedoch bei längerer Ultraschallbehandlung (zwischen 10 und 20 Minuten) festgestellt: sowohl bei *K. Landfester* als auch bei dieser Dissertation bewirkte ein höherer Energieeintrag keine wesentliche Änderung der Teilchengröße. Bei der Verkapselung von Silika im Polymethylmethacrylat bestimmte *C. Wagner* ebenfalls eine nahezu identische Partikelgröße bei einer zwei minutigen und einer vier minutigen Beschallungszeit [140].

Der Grund für die unterschiedliche Abhängigkeit der Latexgröße von der Beschallungsdauer liegt darin, dass das in dieser Arbeit beschriebene System sich grundlegend von einer Homopolymerisation unterscheidet. Vor allem die Anwesenheit des Nano-Böhmits bewirkt ein außerordentlich komplexes Verhalten, wie die erhöhte Viskosität der Miniemulsion oder die erschwerte Dispergierbarkeit des Feststoffs in der Monomerphase. Im Falle einer mit Böhmit beladenen Emulsion ist es notwendig, eine vollständige Dispergierbarkeit des Nanofeststoffs in der Monomerphase sicher zu stellen und im nächsten Schritt eine homogene Präemulsion aus der Öl- und Wasserphase zu erhalten.

5.3 Variation der Tensidkonzentration beim Feststoffgehalt von 22.4 %

Tenside sind wichtige Komponenten bei der Miniemulsionspolymerisation, die für die Stabilisierung der Monomertröpfchen unentbehrlich sind. Durch die Adsorption der Emulgatormoleküle auf der Monomertropfenoberfläche wird die Dispergierbarkeit der Ölphase in der kontinuierlichen Wasserphase ermöglicht und bewahrt die Tröpfchen vor Destabilisierung. Die Menge des Tensids reguliert die Größe der Monomertropfen und beeinflusst die Emulsionsstabilität.

Nach dem theoretischen Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation ist die Tröpfchennukleierung der alleinige Nukleierungsmechanismus (vgl. Kapitel 4.1.6). Damit dies gewährleistet ist, muss die Konzentration des Tensids unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) liegen. Da bei einer Emulsion das Tensid zunächst zur Stabilisierung der Monomertropfen verwendet wird und die Mizellenbildung erst bei einem Überschuss des grenzflächenaktiven Reagenzes erfolgt [67], ist die Bestimmung der optimalen Tensidkonzentration von erheblicher Bedeutung. Ist die Emulgatormenge zu gering, so ist die Stabilität der Öltröpfchen und der Latexteilchen nicht gewährleistet. Daraus folgt die Koaleszenz der Polymerpartikeln. Deshalb führen die mit wenig Emulgator durchgeführten Polymerisationen zur Belagsbildung und es werden niedrige Feststoffgehalte erreicht. Bei einer hohen Tensidkonzentration werden neben den Öltropfen auch Mizellen gebildet und die Polymerisation läuft nach dem Mechanismus der klassischen Emulsionspolymerisation (vgl. Kapitel 4.1.7).

L. Hecht und C. Wagner beschreiben die Abhängigkeit der Partikelgröße von der eingesetzten SDS-Konzentration bei der Miniemulsionspolymerisation des Polymethylmethacrylats [126]. Der Gehalt an SDS lag zwischen 0.016 und 3.32 Gew%, bezogen auf die Gesamtmasse, und die gemessenen Partikelgrößen nahmen mit der Erhöhung der Konzentration an SDS von 258 nm auf 49 nm ab. Auch bei der Miniemulsionspolymerisation von Polystyrol [139] wurde der Einfluss der SDS-Menge auf den Durchmesser der Latizes von Landfester untersucht. Der Gehalt an SDS variierte zwischen 0.3 und 50 Gew%, bezogen auf das Monomer. Die erhaltenen Partikelgrößen lagen zwischen 180 nm und 32 nm. Durch die Messung der Oberflächenspannung der hergestellten Dispersionen konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Oberflächenspannung gezeigt werden. Je größer die Latexteilchen, desto größer ist die Oberflächenspannung. Bei Latizes mit Partikeldurchmesser von größer als 100 nm, bei denen das Tensid in einer Konzentration von weniger als 1.0 % eingesetzt wurde, betrug die Oberflächenspannung ca. 70 mN·m⁻¹ und war somit fast identisch mit der Oberflächenspannung des Wassers (72 mN·m⁻¹). Die hohe Oberflächenspannung zeigte, dass die eingesetzte Tensidmenge zu gering war, um die Miniemulsion zu stabilisieren. Diese Instabilität wurde auch anhand der höheren Koagulatmengen experimentell bestätigt. Es wurde des Weiteren festgestellt, dass die Polymerisation mit der höchsten SDS-Menge als eine Mikroemulsionspolymerisation verlaufen ist. Der Latex ist bereits transluzent und liegt mit 32 nm in dem einer Mikroemulsion typischen Größenbereich.

Versuch	Massenanteil an SDS **	Partikelgröße PDI		Feststoffgehalt	
	[%]	[nm]		[%]	
V 3.1	1.06	164.8	0.019	17.4	
V 3.2	2.12	154.4	0.029	19.1	
V 3.3	2.64	149.2	0.083	21.9	

Tabelle 5: Einfluss der SDS-Menge auf die Eigenschaften von Polymerdispersionenmit einem Feststoffgehalt von 22.4 % (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 5 % **;

Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Um die optimale Tensidkonzentration bei der Böhmit-Verkapselung herausfinden, wurden Emulsionen unter dem Einsatz von unterschiedlichen SDS-Gehalten hergestellt. Die Massenanteile des Tensids variierten zwischen 1.1 % und 2.6 %. Der berechnete Feststoffgehalt betrug 22.4 %, bezogen auf den nicht verdampfbaren Anteil. Die experimentell bestimmten Feststoffgehalte liegen mit 17.4 % beziehungsweise 19.1 % bei Polymerisationen V 3.1 und V 3.2 deutlich unterhalb dem nach den eingesetzten Mengen berechneten Feststoffgehalt (Tabelle 5). Die niedrigen Feststoffgehalte sind mit einem erheblichen Anteil an Belag, welcher sich im Polymerisationsverlauf absetzte, zu erklären. Denn sind die Miniemulsionen nicht ausreichend stabil, agglomerieren die einzelnen Polymerteilchen. Die Agglomerate fallen aus und setzen sich am Reaktorboden oder am Rührwerk ab. Je mehr Belag sich gebildet hat, desto weniger stabile Polymerlatizes sind in der Emulsion verblieben. Daher konnten über die gravimetrische Bestimmung des Feststoffgehaltes Aussagen zur Effektivität der Polymerisation und der Verkapselung getroffen werden. Bei größeren Abweichungen des experimentell bestimmten Feststoffgehalts zum berechneten Feststoffgehalt waren die Polymerisationen mit starker Belagsbildung begleitet, beispielsweise V 3.1 und V 3.2. Ist die Differenz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Feststoffgehalt gering, sind die Miniemulsionen stabil und koagulatfrei, wie im Falle der Polymerisation V 3.3. Bei der Erhöhung des Massenanteils an SDS auf 2.64 % wird Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 21.9 % gebildet.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ergibt eine nahezu lineare Abnahme der Partikeldurchmesser mit zunehmendem Tensidgehalt. Dieser Befund stimmt mit den am Anfang des Kapitels beschriebenen Ergebnissen von *L. Hecht* und *K. Landfester* überein [126, 139]. Bei einem SDS-Gehalt von 1.06 % werden Latizes mit einer Größe von 164.8 nm gebildet, während eine Erhöhung der Tensidmenge um das 2.5-fache zu den Hybridteilchen mit einer Größe von 149.2 nm führt. Hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung ist ein Anstieg des PDI-Wertes von 0.019 auf 0.083 festzustellen.

Der Grund für die geringen Feststoffgehalte bei niedrigen SDS-Konzentrationen ist die nicht ausreichende Stabilisierung der Öltröpfchen bei der Mini-Präemulsion. Ähnlich wie bei einer ungenügenden Ultraschallbehandlung generiert die niedrige Tensidmenge anfangs größere Monomertropfen, die nicht ausreichend stabilisiert sind, wodurch sie im Laufe der Polymerisation unter Koaleszenz agglomerieren und ausfallen. Dabei werden SDS-Moleküle frei, die zur Stabilisierung der vorhandenen kleineren mit dem Monomer gequollenen Polymer-Partikeln dienen. Dies erklärt auch den niedrigen PDI-Wert bei Latizes, die mit einer geringen SDS-Menge hergestellt wurden. Die anfangs generierte breite Partikelgrößenverteilung wird aufgrund der Agglomeration der größeren Partikeln verengt. Im Gegensatz dazu verhält sich die ausreichend stabilisierte Miniemulsion entsprechend dem theoretischen Mechanismus. D.h. mit höheren Tensidmengen werden vergleichsweise kleine Monomertropfen und mit einer relativ breiten Partikelgrößenverteilung gebildet, die während der Polymerisation erhalten bleibt.

5.4 Variation der Tensidkonzentration bei höherem Feststoffgehalt

5.4.1 Einfluss auf den Feststoffgehalt und die Partikelgröße

Die Untersuchungen zum Einfluss des Tensid-Gehalts bei Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 22.4 % haben ergeben, dass der notwendige Massenanteil an SDS, der für den Erhalt von stabilen Polymerdispersionen 2.64 % ist.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen von Emulsionen mit 34.0 % Feststoffgehalt beschrieben. Die Erhöhung des Feststoffgehalts ist von großer Bedeutung, denn es werden heutzutage Latizes mit einem Feststoffgehalt von mehr als 45 – 50 % im Großmaßstab produziert. Diese Latizes bieten verschiedene Vorteile in der kommerziellen Anwendung, solche wie Kostenreduzierung aufgrund der geringeren bis keiner Entfernung des Lösungsmittels und niedrigere Transportkosten als Folge des geringeren Transportvolumens bei höher konzentrierten Dispersionen [141].

Bei einer Erhöhung des Feststoffgehalts sind einige Aspekte in Bezug auf die Größe der Öltröpfchen zu beachten. Besonders festzustellen ist, dass die Vergrößerung der dispersen Phase keinen Einfluss auf die Tröpfchengröße, die beim Ultraschall-Emulgieren generiert werden, ausübt. Das bedeutet, dass die unter gleichen Ultraschallbedingungen hergestellten Mini-Präemulsionen, unabhängig vom Feststoffgehalt der Emulsion, gleiche Tröpfchengrößen besitzen [142]. Die Tröpfchenzahldichte wird dagegen mit zunehmendem Feststoffgehalt größer. Dadurch ist die Entfernung zwischen den Tröpfchen geringer und die Geschwindigkeit, mit der diese zusammentreffen, höher. Um der hohen Kollisionsrate entgegen zu wirken und die Öltröpfchen zu stabilisieren, wird eine größere Tensidmenge benötigt.

Wie in Kapitel 5.3 bereits angemerkt, sollte die Menge des Tensids bei einer Miniemulsionspolymerisation nicht zu hoch sein. Denn in diesem Fall wird die Tensid-Konzentration in der Wasserphase die kritische Mizellenkonzentration überschreiten und somit zur Bildung von Mizellen führen [67]. Diese Bedingungen begünstigen die Polymerisation in den Mizellen, wodurch die Monomerdiffusion aus den Öltröpfchen verstärkt wird. Diese Art der Nukleierung, die bei einer konventionellen Emulsion als der Hauptnukleierungsmechanismus angesehen wird, geht mit einem Verlust der anfangs generierten Zusammensetzung der Öltropfen einher. Da dieses Verhalten bei einer Verkapselung unterdrückt werden soll, ist die Bestimmung der optimalen Tensid-Konzentration, bzw. die Menge an Tensid, bei der die Stabilisierung der Öltröpfchen gewährleistet ist, von enormer Wichtigkeit.

Bei der Erhöhung des Feststoffgehalts von 22.4 % auf 34.0 %, wird die Rezeptur so angepasst, dass die Edukte in gleichen Gewichtsprozenten eingesetzt werden. Auch das verwendete Tensid wird also dem Anstieg des Feststoffgehalts entsprechend in größerer Menge zugegeben und erreicht in Bezug auf die Konzentration im Wasser höhere Werte.

Um die optimale Tensidkonzentration herausfinden, werden Polymerisationen mit unterschiedlichem Emulgatorgehalt durchgeführt. Dabei variieren die Massenanteile an SDS zwischen 1.1 % und 3.2 %, bezogen auf die Monomere. Die Ergebnisse der entsprechenden Polymerisate sind in Tabelle 6 dargestellt.

	miterien	rreststongenant von 34	E.O /0 (/	
Versuch	Massenanteil an SDS **	Partikelgröße	PDI	Feststoffgehalt
	[%]	[nm]		[%]
V 4.1	1.06	229.0	0.031	30.6
V 4.2	2.12	161.0	0.023	33.2
V 4.3	2.46	145.2	0.040	33.2
V 4.4	2.57	142.8	0.047	33.2
V 4.5	2.64	134.6	0.046	33.5
V 4.6	3.18	120.7	0.056	33.7

Tabelle 6: Einfluss der SDS-Menge auf die Eigenschaften von Polymerdispersionenmit einem Feststoffgehalt von 34.0 % (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 34.0 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 5 % **;

Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Die Dispersion, die mit einem Massenanteil an SDS von 1.06 % synthetisiert wurde, beinhaltete große Mengen an Niederschlag. Dies spiegelt sich in dem niedrigen Feststoffgehalt von 30.6 % wider. Beides deutet auf eine nicht ausreichende Tensidmenge und eine ungenügend stabilisierte Emulsion hin. Eine Erhöhung des Emulgators auf einen Massenanteil von mindestens 2.12 % gewährleistet stabile und nahezu koagulatfreie Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 33.2 %. Der maximale Feststoffgehalt von 33.7 % wird erhalten, wenn der Massenanteil an SDS 3.07 % beträgt. Dabei sind die Dispersionen komplett belagsfrei.

Von den erhaltenen Dispersionen wurden neben dem Feststoffgehalt auch die Partikelgröße von der ßen und die Polydispersitätsindizes gemessen. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Tensid-Konzentration ist in Abbildung 38 graphisch dargestellt. Daraus ist eine proportionale Änderung der Partikelgröße von der SDS-Menge zu entnehmen. Mit geringen Massenanteilen an Tensid (V4.1) werden große Teilchendurchmesser von 230 nm erhalten, während der SDS-Massenanteil von 3.18 % zu den Latizes mit einem Durchmesser von 121 nm führen. Die Polydispersitätsindizes steigen mit der Erhöhung der Tensidmenge von 0.031 auf 0.056 an. Diese Ergebnisse entsprechen dem bei geringeren Feststoffgehalten ermittelten und im Kapitel 5.3 beschriebenen Trend.



Abbildung 38: Abhängigkeit der Partikelgröße von der SDS-Konzentration bei Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 34.0 %

Mit den ermittelten Ergebnissen zeigen die Polymerdispersionen mit einem Feststoffgehalt von 34 % ein ähnliches Verhalten wie die Dispersionen, die im Kapitel 5.3 beschrieben wurden und einen Feststoffgehalt von 22.4 % besitzen. Es können zusammenfassend folgende Gemeinsamkeiten können festgestellt werden: Miniemulsionen benötigen eine bestimmte Stabilisator-Konzentration, mit welcher stabile und koagulatfreie Dispersionen hergestellt werden. Diese Stabilisator-Konzentrationen sind abhängig von dem Feststoffgehalt der Miniemulsion und müssen für jedes System experimentell bestimmt werden. Unterhalb dieser optimalen Tensid-Konzentration bilden sich im Verlaufe der Polymerisation Koagulate, wodurch der theoretische Feststoffgehalt stark unterschritten wird. Des Weiteren nimmt die Partikelgröße erwartungsgemäß mit steigendem Tensid-Gehalt ab, denn mit einer höheren Anzahl an Stabilisatormolekülen kann eine größere Gesamtpartikeloberfläche abgedeckt werden. Das bedeutet, mehr Monomertropfen mit kleinerem Durchmesser können stabilisiert werden. Auch hinsichtlich der Partikelgrößenverteilungen wird das gleiche Verhalten beobachtet. Der PDI-Wert nimmt bei höheren SDS-Mengen zu, d.h. die Partikelgrößenverteilung wird breiter.

5.4.2 Morphologie der Hybridpartikeln

Die Innenstruktur der Hybridpartikeln kann mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar gemacht werden. Aus der Experimenten-Reihe zur SDS-Konzentration wurden zwei Dispersionen mittels TEM untersucht. Aufnahmen von den Latizes, die mit einem Tensid-Massenanteil von 2.12 % (V 4.2) synthetisiert wurden, sind in Abbildung 39 dargestellt. Während Bilder vom Polymerisat, bei welchem das Tensid in einem Massenanteil von 2.64 % (V 4.5) eingesetzt wurde, in Abbildung 40 zusammengestellt sind. Beide Abbildungen belegen eine Verkapselung vom nanoskaligen Feststoff in der Polymermatrix.



Abbildung 39: TEM-Aufnahmen der Böhmit-Poly(S-BA-AS)-Hybridnanopartikeln, die mit einem SDS-Massenanteil von 2.12 % synthetisiert wurden (V 4.2)

Die TEM-Aufnahmen liefern aussagekräftige Erkenntnisse über die Form und die Struktur der Latizes, aber auch über den Grad der Böhmit-Verteilung im Polymer. So kann aus den Bildern I und II eine Übersicht über die Probe erhalten werden: die grauen Flächen stellen die leeren Polymerpartikeln dar, während dunkle Areale die mit Böhmit verkapselten Hybridteilchen wiedergeben. Daraus kann entnommen werden, dass die Dispersionsproben keine homogene Verteilung des Böhmits in den Polymerpartikeln vorweisen, sondern sowohl aus ungefüllten als auch aus verkapselten Teilchen bestehen. Dabei besitzen die verkapselten Hybridpartikel in der Regel einen um das 1.5 bis 2-fache größeren Durchmesser verglichen mit Teilchen, die kein Böhmit enthalten.

In allen Bildern ist die runde Form der Partikel zu sehen. In den Aufnahmen, in denen die Übersicht der Probe vergrößert dargestellt ist, d.h. im Bild III der Abbildung 39 sowie im Bild II der Abbildung 40 ist die hexagonale Struktur der Polymerteilchen erkennbar. Diese bildet sich bevorzugt aus, wenn aus Polymerdispersionen über die Trocknung eine Filmschicht entsteht [143].



Abbildung 40: TEM-Aufnahmen der Böhmit-Poly(S-BA-AS)-Hybridnanopartikeln, die mit einem SDS-Massenanteil von 2.64 % synthetisiert wurden (V 4.5)

Werden die mit Disperal OS 2 verkapselten Partikel genauer betrachtet (Bilder III und IV in Abbildung 39 und in Abbildung 40), so kann festgestellt werden, dass diese nicht homogen mit dem anorganischen Feststoff gefüllt sind. Die meisten enthalten eine sehr hohe Anzahl an Böhmit. Im Inneren sind sowohl größere Ansammlungen aber auch einzelne Böhmitteilchen sichtbar. Was die Form der Feststoffe betrifft, so sind auf den Bildern sowohl quaderförmige als auch stäbchenartige Strukturen erkennbar. Die beiden Strukturen rühren von der unterschiedlichen Orientierung der Böhmitteilchen zur Bildaufnahmerichtung her. Befindet sich der Feststoff senkrecht zum Lichtstrahl, so wird die Fläche mit den längeren Seiten des Quaders abgebildet. Wenn die schmale Seite des Böhmits parallel zur Beleuchtungsrichtung orientiert ist, dann kommt nur die Feststoffkante zum Vorschein, woraus die Form eines Stäbchens auf den TEM-Bildern resultiert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Verkapselung von Disperal OS 2 in der Polymermatrix bestehend aus Styrol, Butylacrylat und Acrylsäure möglich ist. Das konnte mit den TEM-Bildern von den Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 34 % bestätigt werden. Allerdings ist die Verteilung der Böhmitpartikel nicht homogen, wodurch neben den gefüllten Hybridteilchen auch leere Polymerteilchen in den Dispersionen vorliegen. Mithilfe der TEM-Aufnahmen können des Weiteren die breiten Partikelgrößenverteilungen bestätigt werden. Da die mit Böhmit gefüllten Hybridpartikel einen deutlich größeren Durchmesser als die ungefüllten besitzen, kommt es zu der Verbreiterung in der Größenverteilungskurve. Für eine erfolgreiche Miniemulsionspolymerisation ist die sorgfältige Auswahl des Stabilisierungssystems von enormer Wichtigkeit. Um die Koaleszenz und die Ostwald-Reifung effektiv zu unterdrücken, soll ein geeignetes Tensid oder ein Tensidgemisch eingesetzt werden. Dabei kann die Verwendung sowohl von ionischen, d.h. anionischen (z.B. SDS oder SDBS) und kationischen (z.B. CTAB, Cetyltrimethylammoniumbromid) [121] als auch von nichtionischen Tensiden [121, 144, 145, 146] zu stabilen Latexteilchen führen.

Vor allem bei der industriellen Herstellung von Latexprodukten werden häufig gemischte Tensidsysteme zur Partikelstabilisierung verwendet. Während das anionische Tensid für abstoßende Kräfte zwischen ähnlich geladenen Oberflächen der Monomertropfen sorgt, ermöglicht das nichtionische Tensid eine abstoßende Partikelwechselwirkung über den sterisch stabilisierten Mechanismus. Beim Einsatz der richtigen Kombinationen und Proportionen an Tensid können die beiden Emulgatoren sich optimal ergänzend effektiv zur Stabilisierung beitragen [147]. Bedingt durch den unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismus führt der Einsatz von ionischem Tensid im Allgemeinen zu kleineren Polymerpartikeln, mit einem nichtionischen Tensid werden dagegen größere Latexteilchen gebildet.

Bei den Experimenten mit Disperal OS 2 in einem Massenanteil von 5 % wurde bestätigt, dass die Verkapselung des Nanofeststoffs in der Polymermatrix möglich ist. Allerdigs zeigen die TEM-Aufnahmen eine ungleichmäßige Verteilung des Böhmits. Ein Grund für die Ungleichmäßigkeit kann eine inhomogene Verteilung des Nanofeststoffs in der Ölphase sein. Daher sollte die Rezeptur derart modifiziert werden, dass eine effektive Dispergierbarkeit des Böhmits sichergestellt wird. Mit einem Emulgatorsystem, bestehend aus einem ionischen und einem nichtionischen Tensid, kann zu dem oben geschilderten Effekt bei der Stabilisierung der Mini-Präemulsion zusätzlich eine Steigerung in der Dispergierung des Böhmits erzielt werden.

Um den Einfluss der Art und der Konzentration des Tensids auf die Emulsionseigenschaften zu untersuchen, wurden Terpolymerisationen von Butylacrylat, Styrol und Acrylsäure im Verhältnis 59.5 %, 38.5 %, 2.0 % durchgeführt. Der theoretische Feststoffgehalt der Emulsionen, d.h. der Anteil der nichtflüchtigen Komponenten zur Gesamtmasse, betrug 22.4 %, während der Massenanteil an Disperal OS 2, bezogen auf den Gesamtmonomergehalt, auf 7.5 % erhöht wurde. Zur Stabilisierung der Emulsionen wurden SDS (Tabelle 7) und SDBS (Tabelle 8) als ionische Tenside sowie Tween 80[™] und Lutensol TO 8[™] als nichtionische Tenside eingesetzt.

Versuch	Anteil an SDS im	Nichtionische	Massenanteil	des Tensids [%] **
	Tensidgemisch	Komponente	SDS	Nichtionisch
V 5.1	100 %		2.64	
V 5.2	75 %	Tween 80™	1.98	0.66
V 5.3	50 %	Tween 80™	1.32	1.32
V 5.4	25 %	Tween 80 TM	0.66	1.98
V 5.5	75 %	Lutensol TO 8 TM	1.98	0.66
V 5.6	50 %	Lutensol TO 8 TM	1.32	1.32
V 5.7	25 %	Lutensol TO 8™	0.66	1.98

Tabelle 7: Massenanteile der Tenside bei der Versuchsreihe mit SDS als ionische Komponente (*)

Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % **; * Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Versuch	Anteil an SDBS im	Nichtionische	Massenanteil des Tensids [%]	
	Tensidgemisch	Komponente	SDBS	Nichtionisch
V 5.8	100 %		3.18	
V 5.9	75 %	Tween 80™	2.39	0.79
V 5.10	50 %	Tween 80 TM	1.59	1.59
V 5.11	25 %	Tween 80 TM	0.79	2.39
V 5.12	75 %	Lutensol TO 8 TM	2.39	0.79
V 5.13	50 %	Lutensol TO 8 TM	1.59	1.59
V 5.14	25 %	Lutensol TO 8 TM	0.79	2.39

Tabelle 8: Massenanteile der Tenside bei der Versuchsreihe mit SDBS als ionische Komponente (*)

Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % **; Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Es wurden insgesamt 14 Versuche durchgeführt, wobei 7 davon Tensidkombinationen, basierend auf SDS (V 5.1 – V 5.7) und weitere 7 Versuche basierend auf SDBS (V 5.8 – V 5.14) als ionische Komponente enthielten. Die Massenanteile des Tensidpaares betrugen 2.64 %, wenn SDS als ionisches Tensid verwendet wurde, und 3.18 %, wenn SDBS mit einem nichtionischen Emulgator kombiniert wurde. Aufgrund der höheren Molmassen der nichtionischen Tenside, ist die eingesetzte Stoffmenge bei kombinierten Systemen geringer als die vom ionischen Tensid.

Es wurden zudem 2 Reaktionen mit nur einem nichtionischen Tensid, d.h. einmal mit Tween 80[™] und einmal mit Lutensol TO 8[™] durchgeführt. Die alleinige Verwendung des nichtionischen Tensids bewirkte allerdings eine nicht ausreichende Stabilisierung der Partikel und führte zu einer sichtbaren Phasentrennung im Laufe der Reaktion. Diese Polymerisate konnten nicht analysiert werden, daher wird in den nächsten Kapiteln nicht näher darauf eingegangen. Während die sterisch stabilisierten Tenside in alleiniger Nutzung keine effektive Wirkung gezeigt haben, waren Polymerisationen mit gemischten Tensidsystemen erfolgreicher. Eine vollständige Übersicht mit den eingesetzten Komponenten sowie Mengen ist im Anhang in Tabelle 26 dargestellt.

5.5.1 Untersuchung der Monomerumsätze und des Feststoffgehaltes

Die Verkapselung von nanoskaligem Böhmit erfolgte über die Miniemulsionspolymerisation, wobei als Monomere Butylacrylat, Styrol und Acrylsäure in den Massenanteilen von 59.5 %, 38.5 % und 2.0 % eingesetzt wurden. Während der Polymerisationen wurden die Umsätze von Styrol und Butylacrylat gaschromatographisch bestimmt. Da die Menge an Acrylsäure, mit einem Massenanteil von 2 %, sehr gering ist, ist bei den Terpolymerisationen von einer vollständigen Umsetzung der Acrylsäure ausgegangen worden. Daher wurde der Umsatz der Acrylsäure nicht bestimmt. Die deutlich höheren Massenanteile an Butylacrylat und Styrol üben dagegen einen erheblichen Einfluss auf den Gesamtmonomergehalt aus und sind daher maßgebend für die Eigenschaften des Endproduktes.

Die Zeit-Umsatz-Kurven von den Reaktionen mit der Tensidkombination SDS und Tween 80[™] sind in Abbildung 41 für Styrol und in Abbildung 42 für Butylacrylat dargestellt. Den Graphen ist zu entnehmen, dass die Umsätze der beiden Monomere mit geringerem SDS-Anteil und somit steigendem Gehalt an Tween 80[™] im Tensidsystem zu einer erheblichen Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie zu niedrigen Endumsätzen führen. Der Endumsatz von Styrol erreicht 98.8 %, wenn die Emulsion nur mit SDS als alleiniger Emulgator stabilisiert wird. Wird dem Tensidsystem Tween 80[™] in einem Massenanteil von 1.9 % zugefügt, und der SDS-Gehalt um den Betrag verkleinert, so sinkt der Styrol-Umsatz auf 83 %. Im Falle des Butylacrylats sinkt der Umsatz von 85 % bei alleiniger SDS-Nutzung auf 60 % bei einer Reduzierung der SDS-Menge auf ein Viertel.



Abbildung 41: Umsatzverlauf von Styrol bei den mit SDS/Tween 80TM stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen des Tensids)



Abbildung 42: Umsatzverlauf von Butylacrylat bei den mit SDS/Tween 80[™] stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen des Tensids)



Abbildung 43: Umsatzverlauf von Styrol bei den mit SDS/Lutensol TO 8[™] stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen der Tenside)



Abbildung 44: Umsatzverlauf von Butylacrylat bei mit SDS/Lutensol TO 8[™] stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen der Tenside)

In Abbildung 43 und in Abbildung 44 sind die Zeit-Umsatz-Kurven der Polymerisationen gezeigt, bei denen ein Gemisch aus SDS und Lutensol TO 8[™] eingesetzt wurde. Auch in diesen Fällen ist die davor beobachtete Tendenz, dass Styrol schneller reagiert und höhere Umsätze erreicht, zu verzeichnen. Zudem sinkt der Umsatz bei steigendem Gehalt an Lutensol TO 8[™] ab. Bei einer Erhöhung des Massenanteils an Lutensol TO 8[™] von 0.7 % auf 1.9 % wurde eine Reduzierung des Endumsatzes von 94.4 % auf 52.4 % bei Styrol (vgl. Abbildung 43) und bei Butylacrylat von 76.8 % auf 34.6 % (Abbildung 44) beobachtet.

Werden Versuche mit den beiden nichtionischen Tensiden miteinander verglichen, so fällt auf, dass Reaktionen mit Lutensol TO 8[™] als ein Teil des Emulgatorgemisches zu niedrigeren Umsätzen sowohl bei Styrol als auch bei Butylacrylat führen.

Umsatzverläufe der Polymerisationen, die mit denselben nichtionischen Tensiden, nur in Kombination mit SDBS durchgeführt wurden, sind im Anhang des Kapitels 7.2 in den Abbildungen 59 bis 62 gezeigt. Wie bereits an Anfang des Kapitels vorgestellt, wurde die nichtionische Komponente in äquivalenter Stoffmenge von 11.3 mmol eingesetzt. Somit berechnet sich der Massenanteil an SDS zu 2.64 % und der Massenanteil an SDBS zu 3.18 %. Eine vollständige Übersicht mit den eingesetzten Komponenten sowie deren Mengen und Massenanteilen ist im Anhang in Tabelle 26 dargestellt.

Versuch	Anteil an SDS im Tensidgemisch	Umsatz von Styrol	Umsatz von Butylacrylat	Nichtionische Komponente
V 5.1	100 %	98.83	84.82	
V 5.2	75 %	97.95	82.84	Tween 80™
V 5.3	50 %	87.52	68.91	Tween 80™
V 5.4	25 %	83.18	60.31	Tween 80™
V 5.5	75 %	94.90	76.80	Lutensol TO 8 TM
V 5.6	50 %	84.78	61.89	Lutensol TO 8 TM
V 5.7	25 %	52.35	34.59	Lutensol TO 8™

Tabelle 9: Endumsätze der mit SDS als ionische Komponente synthetisieren Dispersionen (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % **; Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Beim Vergleich dieser Umsätze mit den davor beschriebenen Ergebnissen, die unter dem Einsatz von SDS erhalten wurden, können viele Analogien festgestellt werden. Das sind zum einen die niedrigeren Umsätze von Butylacrylat als die von Styrol. Zum anderen wird daraus ersichtlich, dass die Reduzierung der SDBS-Menge unter gleichzeitiger Erhöhung des Anteils an nichtionischem Emulgator in dem Tensidsystem eine bemerkenswerte Abnahme der Umsätze mit sich bringt.

Der Vergleich der Experimente mit Tween 80[™] und Lutensol TO 8[™] zeigt ebenfalls ähnliche Umsatzverläufe wie die Kombination dieser mit SDS: Die mit dem Lutensol TO 8[™] durchgeführte Polymerisationen erreichen niedrigere Umsätze von Styrol und von Butylacrylat als die Polymerisationen mit Tween 80[™].

Versuch	Anteil an SDBS im Tensidgemisch	Umsatz von Styrol	Umsatz von Butylacrylat	Nichtionische Komponente	
V 5.8	100 %	99.76	97.44		
V 5.9	75 %	99.31	88.62	Tween 80 TM	
V 5.10	50 %	96.13	79.56	Tween 80 TM	
V 5.11	25 %	86.24	63.73	Tween 80™	
V 5.12	75 %	87.17	68.71	Lutensol TO 8 TM	
V 5.13	50 %	84.45	64.30	Lutensol TO 8™	
V 5.14	25 %	81.86	62.52	Lutensol TO 8 TM	

Tabelle 10: Endumsätze der mit SDBS als ionische Komponente synthetisieren Dispersionen (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % **; Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Des Weiteren fällt beim Vergleich der Umsätze von den mit SDS (Tabelle 9) und mit SDBS (Tabelle 10) stabilisierten Polymerisationen auf, dass SDBS alleine und auch in Kombination mit nichtionischen Emulgatoren zu höheren Umsätzen sowohl bei Styrol als auch bei Butylacrylat führen. Reaktionen mit SDS erreichen Endumsätze von 98.8 % bei Styrol und 84.8 % bei Butylacrylat. Stabilisierung mit der gleichen Stoffmenge (11.3 mmol) an SDBS führen zu Umsätzen von 99.8 % bei Styrol bzw. 97.4 % bei Butylacrylat.

Ein größerer Umsatzunterschied wurde bei Polymerisationen, bei denen Lutensol TO 8[™] als nichtionischer Emulgator verwendet wurde. Bei einer Reduzierung der ionischen Komponente auf ein Viertel der ursprünglich eingesetzten Menge betrug der Styrol-Umsatz 52.35 %, wenn SDS verwendet wurde. In Anwesenheit von SDBS wurde dagegen ein Umsatz von 81.86 % erzielt. Auch beim Umsatz von Butylacrylat wird der gleiche Trend beobachtet. Während die Stabilisierung mit SDS zu einem Umsatz von 34.59 % führte, lag der Umsatz mit SDBS als ionische Komponente bei 62.52 %.

Allen Zeit-Umsatz-Kurven ist gemeinsam, dass die Umsätze nach Initiatorzugabe stark ansteigen, die Werte ändern sich allerdings kaum nach ca. 4 Sunden Reaktionszeit. Dieses daran anschließende nicht reaktive Verhalten rührt vermutlich daher, dass in dem Reaktionsgemisch keine aktiven Radikale mehr vorhanden sind. Da die geringeren Umsätze mit steigendem Anteil an nichtionischem Emulgator in dem Tensidgemisch beobachtet werden, spielt der sterisch stabilisierte Emulgator offensichtlich eine hindernde Wirkung.

Möglicherweise bilden solche Tenside eine Art Schutzschicht um die Monomertropfen aus und ermöglichen so eher den Eintritt von kleineren Molekülen. Da es sich bei dem Initiator um einen wasserlöslichen Initiator handelt, wird dieser in der kontinuierlichen Phase gespalten und reagiert mit den in der Wasserphase gelösten Monomermolekülen unter Bildung eines hydrophoben Oligomerradikals. Sobald die Hydrophobie hoch genug ist, um in die Monomertröpfchen zu gelangen, diffundieren die Radikale hinein und starten die Polymerisation. Wachsen die Oligomerradikale aber weiter in der Wasserphase und erreichen die Größe, mit der sie nicht mehr die Tensidschicht passieren können, rekombinieren diese miteinander. Somit ist die zugesetzte Initiatormenge unzureichend, um die vollständige Monomerumsetzung zu bewirken. Demzufolge sollten entweder größere Initiatormengen verwendet werden oder der Initiator sollte kontinuierlich bzw. in einem Semibatch-Verfahren zugeführt werden. Die größere Initiatormenge könnte am Anfang der Reaktion oder portionsweise während der Polymerisation zugesetzt werden.

Die dichte Emulgatorschicht aus nichtionischen Tensiden verhindert den Eintritt der aktiven Makromoleküle in die Monomertropfen. In diesem Fall wirkt die Emulgatorschicht wie eine Membran, die das Makromolekül nicht durchdringen kann. Ein ähnliches Verhalten wurde in der Dissertation von *B. Bannemann* [148] beschrieben.

Auch die Untersuchungen von *L. Vorwerg* bei einer Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylsäure zeigen eine geringere Effektivität von nichtionischen Emulgatoren verglichen mit den ionischen Tensiden. Der Autor berichtet über kleinere Eintritts- und Austrittsgeschwindigkeiten des Radikals bei elektrostatisch stabilisierten Systemen [149]. Als Erklärung der Ergebnisse wird die Ausbildung von viskosen Bereichen um die polymere Partikel aufgrund der hochmolekularen nichtionischen Tenside genannt. Diese viskosen Bereiche rufen eine Reduzierung der Diffusionsgeschwindigkeit der Radikale in und aus den Polymerpartikeln hervor. Zur Überprüfung, ob der Grund für die niedrigen Umsätze die geringe Initiatorkonzentration ist, wurde als Beispiel die Dispersion, die mit 1.32 Gew% SDS und 1.32 Gew% Lutensol TO 8[™] (V 5.6) synthetisiert wurde, mit einer zweiten Portion des wasserlöslichen Initiators versetzt und weitere 7 Stunden bei 60 °C polymerisiert. Auf diese Weise konnte tatsächlich ein signifikanter Anstieg in der Umsetzung beobachtet werden. Bei der Nachpolymerisation wurde statt der Umsätze der End-Feststoffgehalt ermittelt. Dieser betrug nach der ersten Polymerisationsphase 16.6 % und wurde auf 21.9 % erhöht, nachdem die zweite Initiator-Menge hinzugefügt wurde.

Von den Endprodukten der Reaktionen V 5.1 bis V 5.14 wurden Feststoffgehalte und Partikelgrößen sowie Partikelgrößenverteilungen ermittelt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Werden die Werte der Feststoffgehalte mit denen der Endumsätze verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Umsätze sich proportional zu dem Feststoffgehalt verhalten. Je weniger Monomer umgesetzt wurde, desto geringer ist der Feststoffgehalt. Sicherlich liefert die gaschromatograpische Umsatz-Bestimmung exaktere Ergebnisse, dennoch ist die Methode der gravimetrischen Feststoffgehalt-Bestimmung ausreichend, um die in der vorliegenden Arbeit gestellte Aufgabe zu erfüllen. Daher wurde bei den weiteren Untersuchungen nur der Feststoffgehalt gravimetrisch ermittelt.

Hinsichtlich des Monomerumsatzes und des Feststoffgehaltes lässt sich festhalten, dass ionische Tenside grundsätzlich eine höhere Stabilisierungseffizienz als die nichtionischen Tenside aufweisen. Dies spiegelt sich in den deutlich geringeren Werten im Feststoffgehalt und im Monomerumsatz wider. Die sterisch stabilisierten, also mit nichtionischen Tensiden hergestellten Latizes erreichen um bis zu 50 % geringere Monomerumsätze sowie Feststoffgehalte als die Latizes, die elektrostatisch, mit ionischen Tensiden, stabilisiert wurden.

Diese Tendenz korreliert auch mit den Ergebnissen von *A. Musyanovych* [144]. Die Homopolymerisation von Polystyrol führte zur Reduktion des Feststoffgehalts von 19.6 % zu 16.9 %, wenn statt SDS das nichtionische Tensid Lutensol AT-50[™] eingesetzt wurde. Bei der Copolymerisation von Styrol mit 3 % Acrylsäure wurde eine deutlich ausgeprägte Abnahme des Feststoffgehalts von 19.6 % auf 9.8 % ermittelt.

5.5.2 Untersuchung der Partikelgröße

Die Variation der Art und Menge des Tensids übt einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelgröße der Latices. Wie aus Tabelle 11 und Abbildung 45 ersichtlich ist, steigt die Partikelgröße nahezu linear bei einer Reduzierung des ionischen Tensids bzw. bei einer Erhöhung der Menge an Tween 80TM oder Lutensol TO 8TM an.

Versuch	Ko (ur	Tensid- omponenten 1d –Anteile)	Partikel- größe [nm]	PDI	Standard- abweichung [nm]	Feststoff- gehalt [%]
	SDS	Tween 80 TM				
V 5.1	100 %		140.7	0.16	56.2	21.0
V 5.2	75 %	25 %	147.9	0.15	57.1	19.9
V 5.3	50 %	50 %	172.7	0.04	32.2	18.9
V 5.4	25 %	75 %	212.4	0.06	52.8	16.4
	SDS	Lutensol TO 8 TM				
V 5.5	75 %	25 %	161.2	0.07	42.1	18.8
V 5.6	50 %	50 %	183.9	0.02	26.5	16.6
V 5.7	25 %	75 %	221.4	0.05	45.9	11.6
	SDBS	Tween 80 TM				
V 5.8	100 %		149.5	0.13	53.6	21.4
V 5.9	75 %	25 %	171.8	0.14	65.1	20.3
V 5.10	50 %	50 %	174.1	0.12	59.3	18.7
V 5.11	25 %	75 %	202.3	0.14	74.6	17.2
	SDBS	Lutensol TO 8 TM				
V 5.12	75 %	25 %	163.5	0.11	54.6	16.1
V 5.13	50 %	50 %	175.7	0.08	47.8	17.1
V 5.14	25 %	75 %	215.3	0.06	49.2	14.2

 Tabelle 11: Charakteristische Daten der Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln,

 synthetisiert mit gemischten Tensidsystemen (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % (bez. auf Gesamtmonomergehalt); Beschallungsdauer von 4 Minuten

Beim Vergleich der Partikelgröße von Latices, die unter der alleinigen Verwendung des ionischen Tensids (V 5.1 und V 5.8) synthetisiert wurden, fällt auf, dass SDBS zu größeren Durchmessern als SDS führt (150 nm bzw. 141 nm). Dieses Phänomen ist auf die unterschiedliche chemische Struktur und Reaktivität der beiden Tenside zurückzuführen. Natriumdodecylsulfat (SDS) ist ein Ester der Schwefelsäure und kann im sauren Milieu unter der Auflösung der S-O -Bindung zu Schwefelsäure und Dodecanol hydrolysieren. Das gebildete Dodecanol wirkt als Co-Emulgator. Aufgrund der kleineren hydrophilen Kopfgruppe ermöglicht es eine engere Tensidbelegung auf der Partikeloberfläche und effektivere Stabilisie-
rung einer größeren Partikeloberfläche. Dies wiederum entspricht einem kleineren Partikeldurchmesser. Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS) enthält dagegen die Sulfonsäuregruppe, bei der das S-Atom direkt an den Benzolring gebunden ist. Somit ist SDBS hydrolysestabil und führt zu größeren Partikeln.



Abbildung 45: Einfluss der Tensidart und -menge auf die Partikelgröße

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass über die Variation des Gehaltes an ionischem und nichtionischem Tensid die Partikelgröße in einem Bereich von 140 nm bis 220 nm eingestellt werden kann. Mit steigendem Gehalt an nichtionischer Komponente werden größere Latices erhalten. Allerdings bewirkt die alleinige Nutzung des sterisch wirkenden Emulgators keine ausreichende Emulsionsstabilisierung und führt zu einer Phasentrennung.

Der Vergleich von SDS und SDBS zeigt, dass die mit SDBS stabilisierten Partikeln größere Durchmesser als mit SDS aufweisen, in der stabilisierenden Wirkung unterscheiden sich die beiden Tenside jedoch nicht. Der Emulgator Lutensol TO 8[™] zeigt im Vergleich zu Tween 80[™] einen geringeren stabilisierenden Effekt und scheint weniger für das System geeignet zu sein.

Unter Berücksichtigung aller Analysenwerte, insbesondere die der Umsätze und der Feststoffgehalte, muss festgehalten werden, dass beim Einsatz der nichtionischen Emulgatoren die Monomerumsetzung stark reduziert wird. Um den Umsatz zu erhöhen, muss die Menge des Initiators angehoben werden. Dabei soll die zusätzliche Initiatormenge nicht beim Reaktionsstart zugegeben werden, sondern zu dem Zeitpunkt, bei dem keine Monomerumsetzung mehr stattfindet. Entsprechend den Zeit-Umsatz-Kurven, die im Kapitel 5.5.1 beschrieben wurden, ist diese Phase nach ca. vier Stunden erreicht.

5.6 Variation der Monomeranteile bei Polymerisationen mit einem wasserlöslichen Azo-Initiator

Wie die Dispergierbarkeitstests von Böhmit-Partikeln in verschiedenen Lösungsmitteln belegen, weist Disperal OS 2 eine nahezu 100%-ige Dispergierbarkeit in Styrol und eine deutlich geringere in Butylacrylat auf (vgl. Kapitel 5.1.2). Im Kapitel 5.4 wurde gezeigt, dass die Verkapselung von Böhmit nicht vollständig und nicht homogen verläuft. Eine mögliche Ursache für die unvollständige und inhomogene Verkapselung ist eine ungleichmäßige Feststoffverteilung in der Ölphase. Aus diesem Grund lag die Vermutung nahe, dass eine Erhöhung der Massenanteile an Styrol von 39.5 % auf 89.5 % unter gleichzeitiger Reduzierung der Butylacrylat-Massenanteile von 58.5 % auf 8.5 % zu einer höheren Dispergierbarkeit des Pulvers in der Ölphase und somit zu einer verbesserten Verkapselung des Böhmits im Polymer führen sollte.

Eine Reihe an Experimenten mit einer stufenweisen Veränderung des Anteils an Styrol und Butylacrylat, bei gleichbleibender Acrylsäurekonzentration wurde durchgeführt. Bei den Versuchen V 6.1 bis V 6.6 betrug der Massenanteil des zu verkapselnden Böhmits 7.5 %, bezogen auf den Gesamtmonomergehalt. Der theoretische Feststoffgehalt, bei dem alle zum Feststoff beitragenden Komponenten berücksichtigt und auf die Gesamtmasse bezogen werden, betrug genauso wie bei den bisher beschriebenen Reaktionen 22.4 %. In einer zweiten Versuchsreihe (V 6.7 - V 6.12) wurde ebenfalls die Konzentration von Styrol erhöht und die von Butylacrylat reduziert. Die Menge an Disperal OS 2 wurde aber auf einen Massenanteil von 15 % angehoben. Bei der Herstellung der höher konzentrierten Böhmit Mini-Präemulsion wurde festgestellt, dass diese nach der Ultraschallbehandlung instabil war, was sich in einer deutlichen Phasenseparation kennzeichnete. Für den Erhalt einer stabilen Emulsion wurde bei dieser Versuchsreihe die Menge an SDS verdoppelt. Der theoretische Feststoffgehalt wurde zu 23.8 % berechnet.

Die Produkte wurden auf ihre Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen sowie auf den erreichten Feststoffgehalt untersucht. Die Ergebnisse der Polymerdispersionen, die 7.5 % an Böhmit enthielten, sind in Tabelle 12 dargestellt. Die Werte der Dispersionen, die mit einem Massenanteil an Böhmit von 15 % hergestellt wurden, sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Als nächstes wurden die Dispersionen getrocknet. Von den erhaltenen Filmen wurden Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt sowie Glasübergangstemperaturen bestimmt. Diese Ergebnisse werden in den Kapiteln 5.6.2 und 5.6.3 diskutiert.

5.6.1 Untersuchung des Feststoffgehaltes und der Partikelgröße

Die in Tabelle 12 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die erzielten Feststoffgehalte bei Polymerisationen in Gegenwart von 7.5 % Böhmit in einem Bereich von 20.9 bis 21.7 % liegen. Die hohen Werte spiegeln eine nahezu vollständige Monomer-Umsetzung sowie Böhmit-Verkapselung wider, was mit dem Erhalt von belagsfreien Dispersionen bestätigt wurde.

initiiert mit einem wasserlöslichen Azo-Initiator (*)					
Probe	Massenanteil an S/BA [%] **	Feststoffgehalt [%]	Partikelgröße [nm]	PDI	
V 6.1	39.5 / 58.5	20.9	143.0	0.154	
V 6.2	49.5 / 48.5	21.3	157.2	0.040	
V 6.3	59.5 / 38.5	21.7	151.8	0.075	
V 6.4	69.5 / 28.5	21.5	152.1	0.051	
V 6.5	79.5 / 18.5	20.5	110.5	0.270	
V 6.6	89.5 / 8.5	21.2	152.4	0.123	

Tabelle 12: Charakteristische Daten der mit variierender Monomerzusammensetzung synthetisierten Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln, initiiert mit einem wasserlöslichen Azo-Initiator (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % **;

Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Die Feststoffgehalte der Dispersionen, die mit einem Böhmit-Massenanteil von 15 % hergestellt wurden, liegen mit den Werten zwischen 17.1 und 18.7 deutlich unter dem berechneten Feststoffgehalt, wie der Tabelle 13 entnommen werden kann. Diese Werte sind zudem viel niedriger als die Feststoffgehalte der 7.5 % Böhmit-haltigen Dispersionen, wie in Abbildung 46 veranschaulicht ist.

Offensichtlich verlaufen die mit höheren Gehalten an Nanofeststoff versetzten Polymerisationen nicht mit einem vollständigen Monomer-Umsatz. Aus dem Verlauf des Feststoffgehaltes bei variierenden Styrol- bzw. Butylacrylat-Gehalten kann keine erkennbare Schlussfolgerung gemacht werden. Die Werte einer Versuchsreihe liegen zwar in einem ähnlichen Bereich, weisen dennoch vereinzelt Schwankungen auf.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Monomer-Umsatz unabhängig vom Styrol-Butylacrylat-Verhältnis ist. Außerdem polymerisieren die Emulsionen, die 7.5 % Böhmit beinhalten, nahezu komplett, und solche mit 15 % Böhmit unvollständig aus.

Probe	Massenanteil an S/BA [%] **	Feststoffgehalt [%]	Partikelgröße [nm]	PDI
V 6.7	39.5 / 58.5	17.1	91.9	0.209
V 6.8	49.5 / 48.5	18.3	89.0	0.221
V 6.9	59.5 / 38.5	17.7	95.6	0.242
V 6.10	69.5 / 28.5	18.7	93.0	0.200
V 6.11	79.5 / 18.5	18.6	100.9	0.245
V 6.12	89.5 / 8.5	17.8	91.8	0.219

 Tabelle 13: Charakteristische Daten der mit variierender Monomerzusammensetzung synthetisierten Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln, initiiert mit einem wasserlöslichen Azo-Initiator (*)

* Berechneter Feststoffgehalt = 23.8 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 15 % **; Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Die Partikelgrößen von den Latizes, die in Gegenwart des Böhmit-Massenanteils von 7.5 % synthetisiert wurden, sind mit Ausnahme der Reaktion, in der die Massenanteile des Styrols 79.5 % und des Butylacrylats 18.5 % betrugen (V 6.5), annähernd gleich, ca. 150 nm. Die niedrigen PDI-Werte verdeutlichen die monomodale Verteilung der Latexgröße.



Abbildung 46: Feststoffgehalte der mit dem wasserlöslichen Azo-Initiator hergestellten Dispersionen in Abhängigkeit vom Styrol-Massenanteil

Die Hybridteilchen, bei denen die doppelte Menge an Böhmit eingesetzt wurde, besitzen deutlich kleinere Partikeldurchmesser. Der durchschnittliche Wert liegt bei 95 nm (Abbildung 47). Der Grund hierfür ist die Verwendung der doppelten Menge an SDS, wodurch kleinere Öltropfen in der Miniemulsion generiert werden.

Der Einsatz höherer SDS-Konzentration war notwendig, weil die der Mini-Präemulsion anfangs zugefügte SDS-Menge für die Stabilisierung der Miniemulsion nicht ausreichend war. Sowohl vor als auch nach der Ultraschallbehandlung trat eine erkennbare Phasentrennung auf. Die Erhöhung des Tensidgehalts führte zu einer homogenen Emulsion und ermöglichte den Initiierungsschritt bzw. die Fortsetzung des Polymerisationsprozesses.



Abbildung 47: Partikelgrößen der mit dem wasserlöslichen Azo-Initiator hergestellten Polymerlatizes in Abhängigkeit vom Styrol-Massenanteil

Durch die Verwendung größerer Mengen an Nanofeststoffen erhöht sich die Viskosität der Ölphase erheblich, dadurch wird eine gleichmäßige Zerteilung der inneren Phase durch das Ultraschallemulgieren erschwert, mit der Folge, dass die Öltropfen keine einheitliche Zusammensetzung besitzen [142]. Die resultierenden Latizes weisen dementsprechend keine homogene Verteilung der Nanopartikeln auf. Es entstehen sowohl kleinere leere Polymerpartikel, als auch größere mit Böhmit gefüllte Hybrid-Partikel. Die Entstehung der unterschiedlich großen Polymerpartikeln spiegelt die sehr hohen Polydispersitätsindizes von über 0.2 wider.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verkapselungen des Disperals OS 2 in einem Massenanteil von 7.5 % hohe Feststoffgehalte von ca. 21 % erreichen und somit eine deutlich höhere Effizienz als die Versuche mit der doppelten Böhmit-Menge vorweisen.

5.6.2 Einfluss der Monomeranteile auf die Glasübergangstemperatur

Mit der variierenden Monomerzusammensetzung verändert sich auch die Glasübergangstemperatur (T_G) des Polymers (vgl. Gleichung 36). Die Glasübergangstemperatur hängt von der chemischen Natur des Polymers ab, denn die Höhe von T_G ist im Wesentlichen eine Funktion der Beweglichkeit von Polymerketten. Zu den beeinflussenden Parametern zählen beispielsweise die Kettensteifigkeit, die intermolekularen Kräfte, die Molmasse, die Dichte, die Vernetzungspunkte, die Funktionalität, die Taktizität sowie das Vorhandensein und die Natur der Plastifizierungsmittel [115].

Homopolymer	Glasübergangstemperatur, T _G [°C]
Polystyrol	100
Polybutylacrylat	- 54
Polyacrylsäure	106

Tabelle 14: Glasübergangstemperaturen der Homopolymere vonStyrol, n-Butylacrylat und Acrylsäure [82]

Flexible Ketten führen aufgrund der höheren Beweglichkeit zu einer niedrigen Glasübergangstemperatur. Dazu gehören beispielsweise Polymere mit Alkyleinheiten wie Polybutylacrylat mit einem T_G von - 54 °C. Sterisch anspruchsvolle, steife Segmente in der Polymerhauptkette reduzieren die Beweglichkeit der Polymerkette, da sie die Bindungsrotation der Hauptkette behindern. So bewirkt der Einbau eines aromatischen Ringes in das Polymergerüst eine erhebliche Versteifung der Kette und führt z.B. bei Polystyrol zu einem Anstieg von T_G auf ca. 100 °C. Die Glasübergangstemperatur von Polyacrylsäure ist mit 106 °C ebenfalls sehr hoch. Die in der Polymerkette vorhandenen polaren Substituenten neigen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche die Polymerkette in ihrer Position festhalten. Dadurch wird die Beweglichkeit der Kettensequenz erniedrigt und die Glasübergangstemperatur dementsprechend erhöht.

Die Polymerisation von Monomeren, deren Homopolymere unterschiedliche Glasübergangstemperaturen haben, ist eine häufige Methode, um die mechanischen Eigenschaften des gewünschten Produkts einzustellen. Eine hinreichende Abschätzung der Glasübergangstemperatur T_G bei einem Polymeren, bestehend aus mehreren unterschiedlichen Monomeren, lässt sich nach der FOX-Gleichung (Gleichung 36) ermitteln [150, 151].

$$\frac{1}{T_G} = \frac{w_1}{T_{G1}} + \frac{w_2}{T_{G2}} + \frac{w_3}{T_{G3}} + \dots + \frac{w_n}{T_{Gn}}$$
(36)

Dabei sind w_1 , w_2 , ... w_n die Massenanteile der einzelnen Komponenten im Polymer und T_{G1} , T_{G2} , ... T_{Gn} die Glasübergangstemperaturen (in Kelvin) der Homopolymere 1, 2, ... n.

Die Glasübergangstemperaturen für das Terpolymer, bestehend aus Styrol-Butylacrylat-Acrylsäure wurden mit den Werten aus Tabelle 14 nach Gleichung 36 berechnet. Dabei ist zu erwähnen, dass es sich bei den Werten um die Glasübergangstemperaturen von reinen Polymeren, d.h. nicht um die mit Böhmit verstärkte Komposite, handelt. Die in den Berechnungen verwendeten Massenanteile der einzelnen Komponenten entsprechen den Monomerverhältnissen, die in der Versuchsreihe mit variierenden Styrol- und Butylacrylat- Gehalten eingesetzt wurden. Bei hohem Anteil an Butylacrylat, also der Komponente mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur, liegt der berechnete T_G -Wert des Terpolymers bei - 8.66 °C, während mit höherem Styrol-Gehalt ein Anstieg der Glasübergangstemperatur auf 79.07 °C beobachtet wird (Tabelle 15).

	Massenanteile		T _G [°C],
w1 (Styrol)	w ₂ (Butylacrylat)	w3 (Acrylsäure)	berechnet nach FOX -Gleichung
0.395	0.585	0.020	- 8.66
0.495	0.485	0.020	5.21
0.595	0.385	0.020	20.61
0.695	0.285	0.020	37.81
0.795	0.185	0.020	57.15
0.895	0.085	0.020	79.07

Tabelle 15: Nach FOX berechneten Glasübergangstemperaturen für Terpolymere mit unterschiedlichen Styrol- und Butylacrylat-Anteilen

Die über die Miniemulsionspolymerisation hergestellten Böhmit-Terpolymer-Dispersionen wurden nach der Trocknung mittels DSC auf deren Glasübergangstemperaturen untersucht. Die Ergebnisse der mit einem Massenanteil an Disperal OS 2 von 7.5 % und 15 % verkapselten Nanohybride sind in Tabelle 16 sowie graphisch in Abbildung 48 dargestellt.

Massenanteil an S/BA	Terpolymer mit 7.5 % Disperal OS 2 *		Terpolymer mit 15 % Disperal OS 2 *	
[%] *	Probe	T _G [°C]	Probe	T _G [°C]
39.5 / 58.5	V 6.1	7.29	V 6.7	9.32
49.5 / 48.5	V 6.2	13.40	V 6.8	9.76
59.5 / 38.5	V 6.3	18.30	V 6.9	22.41
69.5 / 28.5	V 6.4	29.86	V 6.10	34.39
79.5 / 18.5	V 6.5	45.81	V 6.11	46.63
89.5 / 8.5	V 6.6	57.20	V 6.12	62.34

Tabelle 16: Glasübergangstemperaturen der Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikel unterschiedlicher Monomerzusammensetzung und 7.5 bzw. 15 Gew% Disperal OS 2

* bezogen auf die Gesamtmonomermenge

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Glasübergangstemperatur, entsprechend der Erwartung, umso mehr ansteigt, je mehr Styrol in dem Terpolymer vorhanden ist.

Mit Ausnahme des mit einem Styrol-Massenanteil von 49.5 % und einem Butylacrylat-Massenanteil von 48.5 % synthetisierten Terpolymeres (V 6.8) liegen die T_G -Werte der mit doppelter Böhmitmenge versetzten Hybridpartikeln höher als die Produkte, bei denen der Massenanteil an Böhmit 7.5 % betrug. Dies deutet darauf hin, dass die Verkapselung von anorganischen Partikeln die Beweglichkeit der Polymerketten einschränkt und die Glasübergangstemperatur somit erhöht wird. Diese Resultate entsprechen den Ergebnissen von *Malucelli et. al* [152]. Die Forschungsgruppe vergleicht reine, kommerziell erhältliche Acrylatdispersion und die Acrylatdispersion, in die unmodifiziertes Böhmit, in einem Massenanteil von 5 %, mittels Ultraschall eingetragen wird. Dabei wurde ein Anstieg der Glasübergangstemperatur von 17 °C auf 23 °C festgestellt.



Abbildung 48: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Polymerzusammensetzung (beim Einsatz eines wasserlöslichen Azo-Initiators)

Beim Vergleich der experimentellen mit den nach FOX berechneten theoretischen Glasübergangstemperaturen wird ersichtlich, dass die Werte im mittleren Bereich, also bei den Polymerisaten, in denen der Massenanteil an Styrol zwischen 49.5 % und 69.5 % variiert, gut miteinander übereinstimmen. In den Randbereichen dagegen weichen die Temperaturen um bis zu 20 °C ab.

5.6.3 Einfluss der Monomeranteile auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die mit variierenden Monomergehalten hergestellten Dispersionen zeigen je nach eingebautem Styrol- bzw. Butylacrylat-Anteil neben unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen auch unterschiedliche mechanische Eigenschaften. Der Zugversuch erweist sich als sehr gut geeignet, um vergleichende Aussagen über das Kunststoffverhalten bei mechanischer Beanspruchung treffen zu können.

Für die Messung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens wurden Filme aus den Dispersionen durch Trocknung hergestellt. Dies konnte jedoch nur für Polymerdispersionen bis zu einem Styrol-Massenanteil von 59.5 % erfolgen, da ab dieser Zusammensetzung die Filmbildungstemperatur und die Glasübergangstemperaturen der Polymere oberhalb der Raumtemperatur liegen. Da die Trocknung und Vermessung der Filme bei Raumtemperatur erfolgt, findet unter diesen Bedingungen keine Filmbildung statt. Es ist noch anzumerken, dass die Dispersionen, dessen Styrol-Massenanteil 59.5 % betrug, mit den in dem Messbereich liegenden T_G – Werten ebenfalls nur ein mäßiges Filmbildungsverhalten zeigten. Diese Filme waren weniger elastisch, sondern brüchig und spröde.

In Abbildung 49 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von drei Probekörpern dargestellt. Die Probekörper stammen aus der Dispersion, deren Styrol-Massenanteil 39.5 % und Butylacrylat-Massenanteil 58.5 % betrug. Dabei sind auf der linken Seite die Kurven der Probe mit 7.5 % Böhmit (V 6.1) und auf der rechten Seite die Kurven des Polymerisats mit 15 % Böhmit (V 6.7) abgebildet.



Abbildung 49: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit Massenanteilen von 39.5 % an Styrol und 58.5 % an Butylacrylat; Böhmit-Massenanteil: 7.5 % = V 6.1 (links), 15 % = V 6.7 (rechts)

Die Kurven zeigen einen typischen Verlauf eines zähen, viskoelastischen Materials ohne Streckspannung. Die Maximalwerte bei Spannung (σ_M) und Dehnung (ϵ_M) entsprechen der Bruchspannung (σ_B) und der Bruchdehnung (ϵ_B). Bei geringen Dehnungen bis zu 3 % erfolgt die Verformung linear-viskoelastisch. Mit größerer Deformation wird ein zunehmend nichtlineares Verhalten beobachtet. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme verlaufen relativ flach und erreichen Dehnungen (ϵ_M) von mehreren hundert Prozenten bei vergleichsweise geringen Zugfestigkeiten (σ_M). Da die Messtemperatur weit über der Glasübergangstemperatur liegt, besitzen die Polymerketten hohe molekulare Beweglichkeit. Bei mechanischer Belastung können sich die Polymerketten umorientieren und somit der Belastung nachgeben. Werden die beiden Spannungs-Dehnungs-Kurven miteinander verglichen, so fällt auf, dass die Probe V 6.1 mit einem Massenanteil an Disperal OS 2 von 7.5 % geringere Zugfestigkei

die Probe V 6.1 mit einem Massenanteil an Disperal OS 2 von 7.5 % geringere Zugfestigkeiten (2.9 MPa) und höhere Dehnungswerte (875 %) als die Probe V 6.7 mit σ_M = 3.3 MPa und ϵ_M = 758 % erreicht.

Die Ergebnisse des Zugexperimentes der Proben V 6.2 und V 6.8, d.h. von den Polymerisaten, die einen Massenanteil an Styrol von 49.5 % enthalten, sind in Abbildung 50 graphisch dargestellt. Die Kurven haben einen ähnlichen Verlauf, wie der in Abbildung 49 gezeigte. Was die maximal erreichten Spannungs- und Dehnungswerte betrifft, so ist der Unterschied erheblich größer. Die Proben V 6.2 und V 6.8 sind durch höhere Zugfestigkeiten und geringere Dehnungen als Filme mit niedrigeren Styrol-Gehalten gekennzeichnet. Werden die beiden Diagramme in Abbildung 50 miteinander verglichen, so fällt auf, dass das Polymer mit einem Massenanteil an Disperal OS 2 von 15 % (V 6.8) mit einer Zugfestigkeit von 7.8 MPa eine deutlich höhere Steifigkeit aufweist. Die maximale Zugspannung des Polymerisats mit geringerem Böhmitgehalt ist geringer und liegt bei 5.6 MPa. Die Dehnung erreicht bei beiden Proben annähernd gleiche Werte (ϵ_{M} von V 6.2 = 550 % und ϵ_{M} von V 6.8 = 566 %).



Abbildung 50: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit Massenanteilen von 49.5 % an Styrol und 48.5 % an Butylacrylat; Böhmit-Massenanteil: 7.5 % = V 6.2 (links), 15 % = V 6.8 (rechts)

Im Vergleich zu den davor beschriebenen Dehnungsverhalten, zeigen die in Abbildung 51 dargestellten Graphen einen Verlauf, der einem steiferen, duktilen polymeren Material entspricht. Die Kurven steigen steiler an, d.h. es werden für geringere Dehnungen höhere Spannungen benötigt. Zudem ist das Material durch eine größere Festigkeit charakterisiert, d.h. die Proben können große Spannungen aushalten, bevor sie brechen. Des Weiteren zeigen die Diagramme dieser Polymere einen ausgeprägten Streckbereich.

Bei geringer Dehnung, also bis zu einer Dehnung von 3 %, ist die Verformung reversibel und linear-viskoelastisch. Wird die Deformation weiter erhöht, so kommt es zu einem nichtlinearen Verhalten. In diesem Bereich, welcher als Streck- oder Fließgrenze bezeichnet wird, nimmt der irreversible Anteil der Verformung deutlich zu und das Material beginnt zu fließen. Aus mikroskopischer Sicht kommt es im Bereich der Fließgrenze zu Kettenverstreckungen und infolgedessen zu stark lokalisierter Fließbandbildung, welche zu irreversiblen Verformungen führt. Mit Erreichen der oberen Streckgrenze bildet sich eine lokale Einschnürung im Querschnitt des Probekörpers aus, welche den Spannungsabfall zur Folge hat. Nach dem Durchlaufen der unteren Streckgrenze kommt ein Bereich, in dem sich die Spannung nur wenig ansteigt. Das Auftreten dieses Spannungsplateaus ist die Folge einer Verstreckung des Werkstoffs sowie einer Verbreiterung des Einschnürungsbereichs in der gesamten Prüfkörperlänge.



Abbildung 51: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit Styrol- bzw. Butylacrylat-Massenanteil von 59.5 % bzw. 38.5 %; Böhmit-Massenanteil: 7.5 % = V 6.3 (oben), 15 % = V 6.9 (unten)

Nachdem die vollständige Orientierung durch Ausrichtung der Ketten in Beanspruchungsrichtung erreicht ist, kann die Belastung nicht mehr durch die zwischenmolekularen Bindungskräfte aufgenommen werden. Eine weitere Dehnung der gestreckten Polymerketten hat dann eine Belastung der Hauptvalenzbindungen zur Folge. Dies führt zu einer Verfestigung der eingeschnürten Zone, was sich in einem steileren Anstieg der Spannung widerspiegelt. Dieser Bereich wird durch das energie-elastische Deformationsverhalten gekennzeichnet und entspricht somit dem vollständigen Verlust der Rückknäuelkraft. Bei weiterer Belastung kommt es zum Bruch der gestreckten Kettensegmente und somit zum Bruch des Probekörpers.

Den beiden Spannungs-Dehnungs-Diagrammen aus Abbildung 51 ist gemeinsam, dass alle Kurven einen ähnlichen Verlauf haben und weisen einen ausgeprägten Streckbereich auf. Die verschiedenen Prüfkörper einer Probe weisen allerdings unterschiedliche Werte der oberen Streckgrenze und der Bruchspannung sowie der Bruchdehnung auf. Die oberen Streckgrenzen von den Prüfkörpern des Produktes V 6.3 variieren zwischen 6.1 MPa und 7.4 MPa. Die Streckspannungen der Probe V 6.9 unterscheiden sich auch und schwanke um ca. 30 %. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die Kurve mit der höheren Streckspannung niedrigere Werte der Bruchspannung und Dehnung aufweisen.

Aus den unterschiedlichen Werten am Bruchpunkt und an der Streckgrenze von drei verschiedenen Prüfkörpern lässt sich erkennen, dass die Filme mit dem Massenanteil von 59.5 % an Styrol und von 38.5 % an Butylacrylat keine homogene Beschaffenheit haben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Dispersionen nicht gleichmäßig trocknen und die daraus resultierenden Filme keine konstante Dicke und Struktur aufweisen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kann somit bei den Proben mit hohem Styrol-Anteil nicht garantiert werden.

Probe	Massenanteile an S/BA* [%]	Massenanteile an Disperal OS 2 * [%]	Streck- spannung [MPa]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
V 6.1	39.5 / 58.5	7.5	_	2.9	875
V 6.7	39.5 / 58.5	15	-	3.3	758
V 6.2	49.5 / 48.5	7.5	-	7.8	550
V 6.8	49.5 / 48.5	15	-	5.6	566
V 6.3	59.5 / 38.5	7.5	7.4 - 6.1	9.7 - 6.9	234 - 160
V 6.9	59.5 / 38.5	15	6.9 – 5.2	10.7 - 8.4	248 - 170

Tabelle 17: Charakteristische Daten aus dem Zugversuch von den Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Monomer- und Disperal OS 2- Massenanteilen

* bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Eine Übersicht mit den relevanten Daten aus dem Zugversuch ist in der Tabelle 17 dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Erhöhung des Styrolgehalts in der Polymerzusammensetzung um 10 % zu einem signifikanten Anstieg in der Bruchspannung und zu einer Reduzierung in der Bruchdehnung führt. Bei der Probe 6.2 mit einem Massenanteil an Styrol von 49.5 % (mit einem Böhmitgehalt von 7.5 Gew%) wird der Anstieg in der Bruchspannung um das 2.7-fache ermittelt, während die Bruchdehnung um einen Faktor von 1.6 reduziert wird. Filme, die mit 15 Gew% Disperal OS 2 hergestellt wurden (V 6.7 – V 6.9) zeigen mit ansteigenden Styrol-Gehalten eine gleichmäßige Erhöhung um den Faktor 1.7 in der Bruchspannung. Die Bruchdehnung reduziert sich dagegen nicht gleichmäßig, sondern um das 1.3-fache bei der Erhöhung des Massenanteils an Styrol von 39.5 % auf 49.5 % und um das 2.7-fache beim Anstieg des Styrol-Gehaltes auf 59.5 Gew%.

Die gegenläufige Abhängigkeit der beiden Eigenschaften, d.h. der Bruchspannung und der Bruchdehnung vom Styrol-Gehalt entspricht der Erwartung. Das Polybutylacrylat ist ein sehr weiches und klebriges Material, mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur [82]. Das Homopolymer zeigt eine große Dehnung von bis zu 2000 % und eine geringe Zugfestigkeit von 0.02 MPa [153]. Die Polyacrylsäure gehört ebenfalls zur weichen Komponente und verhält sich bei Zugbeanspruchung ähnlich wie Polybutylacrylat. Reines Polystyrol besitzt dagegen eine hohe Glasübergangstemperatur [82] und zeichnet sich durch hohe Steifigkeit und Sprödigkeit aus. Die in Literatur angegebene Bruchdehnung von Polystyrol liegt bei 3-4 % und die Zugfestigkeit bei ca. 55 MPa [154]. Durch das Anheben des Massenanteils an Styrol werden also die mechanischen Eigenschaften des Endpolymers an die des Polystyrols angeglichen. Das Polymer erhält höhere Steifigkeit und verliert an Weichheit und Dehnung.

Aus Tabelle 17 ist zudem ersichtlich, dass eine Erhöhung des Böhmitgehaltes von 7.5 Gew% auf 15 Gew% keinen gleichmäßigen Einfluss auf die Bruchspannung und –Dehnung ausübt. Bei den Filmen mit einem Massenanteil an Styrol von 39.5 % (V 6.1 und V 6.7) wird die erwartende Tendenz beobachtet: Die Verwendung vom Böhmit in höherer Konzentration führt zu höheren Steifigkeitswerten. Die Bruchspannung steigt um 14 % an, während die Bruchdehnung um 14 % reduziert wird. Die Proben V 6.2 und V 6.8, mit einem Styrol-Anteil von 49.5 % verhalten sich dagegen ungewöhnlich. Der Einsatz der doppelten Menge an Böhmit bewirkt eine Erniedrigung der Bruchspannung um 28 %. Dabei bleibt die Bruchdehnung nahezu konstant bei ca. 560 %. Die Konstanz in der Deformation zeigen auch die Filme mit einem Styrol-Anteil von 59.5 % (V 6.3 und V 6.9). Die Zunahme in der Bruchspannung um 14 % entspricht dagegen dem üblichen Verhalten, welches bei der Erhöhung der Füllstoffkonzentration auftritt.

Grundsätzlich sind in der Literatur Beispiele für den zu erwartenden Trend als auch für das umgekehrte Verhalten zu finden. So stellt *L. Götz* bei der Verkapselung von nadelförmigen Böhmit-Nanoteilchen fest, dass die Erhöhung des Gehaltes von Disperal HP8 von 0 % auf 15 % eine Zunahme der Zugfestigkeit um 89 % sowie eine Reduzierung in der Bruchdehnung von 34 % mit sich bringt [136]. In der Dissertation von *R. C. Streller* werden Disperal OS 2–Partikel unterschiedlicher Kristallitgröße in das geschmolzene Polypropylen eingearbeitet und die Nanokomposits auf die mechanischen Eigenschaften untersucht [155]. Dabei wird das untypische Verhalten festgestellt: verglichen mit reinem Polypropylen führt die Verwendung des Füllstoffs zu einer Erniedrigung der Steifigkeit. Auch der Vergleich der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Böhmits zeigt keine Erhöhung der Steifigkeitswerte. Die Bruchdehnung ist beim Einarbeiten von 5 Gew% an Böhmit am höchsten und nimmt um bis zu 50 % bei einer Erhöhung des Böhmit-Gehaltes auf 20 Gew% ab.

5.7 Variation der Monomeranteile bei Polymerisationen mit einem öllöslichen Azo-Initiator

Entsprechend dem Mechanismus einer Miniemulsionspolymerisation erfolgt die Polymerisation im Inneren der nanometergroßen Monomertropfen. Diese werden bereits vor dem Initiierungsstart durch das Anwenden von hohen Scherkräften generiert und behalten weitestgehend ihre Größe und die Zusammensetzung während der Polymerisation. Im Unterschied zu der klassischen Emulsionspolymerisation, bei der die Polymerisation in den Mizellen stattfindet und das Monomer aus den Monomertropfen über die Wasserphase in die Mizellen diffundiert, wird bei der Miniemulsionspolymerisation die Monomerdiffusion durch die Zugabe eines Hydrophobs unterbunden [53]. Im Allgemeinen können bei der Miniemulsionspolymerisation sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Initiatoren eingesetzt werden [51, 54, 55, 56]. Ein wasserlöslicher Initiator zerfällt in der Wasserphase, diffundiert in die Monomertropfen und sorgt im deren Inneren für das Polymerkettenwachstum. Beim öllöslichen Initiator entfällt der Schritt der Diffusion. Der Initiator befindet sich von Anfang an in der Ölphase. Die Polymerisation wird also in den Monomertropfen gestartet und dort auch fortgesetzt [156].

Bisher diskutierte Ergebnisse basieren auf den Reaktionen mit einem wasserlöslichen Azo-Initiator. Im Folgenden werden Resultate von den Polymerisaten vorgestellt, bei denen ein öllöslicher Azo-Initiator verwendet wurde. Aus diesem Grund änderte sich die Polymerisationsdurchführung: der Initiator wurde zusammen mit anderen Komponenten der Ölphase gelöst. Damit der Polymerisationsstart nicht frühzeitig, also in der Ölphase noch vor der Herstellung der Miniemulsion stattfindet, musste in den darauffolgenden Schritten sowohl die Ölphase als auch die Präemulsion sorgfältig gekühlt werden.

5.7.1 Untersuchung des Feststoffgehaltes und der Partikelgröße

Der Einfluss des öllöslichen Initiators auf die Produkteigenschaften wurde an einer Reihe von Reaktionen, bei denen der Massenanteil an Styrol von 39.5 % auf 89.5% erhöht und der Massenanteil an Butylacrylat von 58.5 % auf 8.5 % reduziert wurde, untersucht. Der Massenanteil an Acrylsäure blieb konstant, bei 2 %. Die Analysenresultate der Polymerdispersionen, in denen Disperal OS 2 in einem Massenanteil von 7.5 % verkapselt wurde, sind in der Tabelle 18 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Latizes, die 15 % Böhmit enthalten, befinden sich in Tabelle 19.

Probe	Massenanteil an S/BA [%] **	Feststoffgehalt [%]	Partikelgröße [nm]	PDI
V 7.1	39.5 / 58.5	19.1	145.7	0.063
V 7.2	49.5 / 48.5	19.4	144.8	0.107
V 7.3	59.5 / 38.5	19.3	145.5	0.084
V 7.4	69.5 / 28.5	19.5	147.6	0.017
V 7.5	79.5 / 18.5	19.3	147.1	0.059
V 7.6	89.5 / 8.5	19.0	148.3	0.031

Tabelle 18: Charakteristische Daten der mit variierender Monomerzusammensetzung synthetisierten Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln, initiiert mit einem öllöslichen Azo-Initiator ^(*)

 * Berechneter Feststoffgehalt = 22.4 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 7.5 % **; Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Tabelle 19: Charakteristische Daten der mit variierender Monomerzusammensetzung
synthetisierten Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln,
initiiert mit einem öllöslichen Azo-Initiator (*)

Probe	Massenanteil an S/BA [%] **	Feststoffgehalt [%]	Partikelgröße [nm]	PDI
V 7.7	39.5 / 58.5	21.0	101.3	0.145
V 7.8	49.5 / 48.5	20.7	96.5	0.143
V 7.9	59.5 / 38.5	18.6	93.9	0.213
V 7.10	69.5 / 28.5	18.1	91.3	0.137
V 7.11	79.5 / 18.5	18.2	88.6	0.137
V 7.12	89.5 / 8.5	17.1	86.4	0.125

 * Berechneter Feststoffgehalt = 23.8 %; Massenanteil an Disperal OS 2 = 15 % **; Beschallungsdauer von 4 Minuten

** bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Die Abhängigkeit des Feststoffgehaltes vom Massenanteil an Styrol ist in Abbildung 52 graphisch dargestellt. Die Feststoffgehalte der Polymerdispersionen, die 7.5 % Böhmit enthalten, sind nahezu gleich und liegen in einem Bereich zwischen 19.0 % und 19.5 %. Im Vergleich zu den Dispersionen, die mit dem wasserlöslichen Initiator hergestellt wurden, und einen durchschnittlichen Feststoffgehalt von 21.2 % besitzen, erreichen diese Polymerdispersionen deutlich niedrigere Werte. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der öllösliche Initiator bei Hybriden mit 7.5 % Böhmit zu einem geringeren Monomerumsatz führt.



Abbildung 52: Feststoffgehalte der mit dem öllöslichen Azo-Initiator hergestellten Dispersionen in Abhängigkeit vom Styrol-Massenanteil

Polymerdispersionen, bei denen der Massenanteil an Böhmit 15 % beträgt, zeigen eine anders verlaufende Entwicklung des Feststoffgehaltes mit variierendem Styrol-Gehalt. Bei Styrol-Massenanteilen von 39.5 % und 49.5 % werden hohe Feststoffgehalte von ca. 21 % erreicht. Ein weiterer Anstieg an Styrol in der Emulsionszusammensetzung führt zu einer Reduktion des Feststoffgehaltes auf ca. 18.5 %. Dieser Trend setzt sich bei Styrol-Massenanteilen von 69.5 % und 79.5 % fort. Eine erneute Abnahme wird bei einem Massenanteil an Styrol von 89.5 % beobachtet. Dabei erreicht die Polymerdispersion einen Feststoffgehalt von lediglich 17 %.

Der Einfluss der Monomerzusammensetzung auf die Partikelgröße der erhaltenen Dispersionen ist in Abbildung 53 graphisch dargestellt. Beide Versuchsreihen zeigen eine lineare Abhängigkeit des Partikeldurchmessers vom Styrol-Massenanteil. Alle mit 7.5 % Disperal OS 2 hergestellten Polymerlatizes weisen ähnliche Partikelgrößen auf. Die Partikeldurchmesser liegen bei ca. 146 nm. Die Partikelgröße von den mit der doppelten Böhmit-Menge beladenen Hybridteilchen nimmt mit steigendem Styrolgehalt leicht ab. Der mittlere Teilchendurchmesser bei Dispersionen mit einem Massenanteil an Styrol von 39.5 % beträgt 101 nm, während die Erhöhung des Styrol-Massenanteils auf 89.5 % zu Teilchengrößen von 86 nm führt.

Es ist insgesamt festzustellen, dass in der Versuchsreihe mit 7.5 % Böhmit, die Partikel ungefähr um den Faktor 1.5 größer sind als die mit der doppelten Menge Böhmit hergestellten Hybridteilchen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei Reaktionen mit einem Böhmit-Massenanteil von 15 % die doppelte Tensid-Menge verwendet wurde. Die Erhöhung des SDS-Gehalts war zum Erhalt einer stabilen Miniemulsion nötig, da die anfangs zugefügte Tensid-Menge sowohl bei der Prä-Miniemulsion als auch bei der Miniemulsion, nach der Ultraschallbehandlung, zu einer deutlichen Phasenseparation führte.



Abbildung 53: Partikelgrößen der mit dem öllöslichen Azo-Initiator hergestellten Polymerlatizes in Abhängigkeit vom Styrol-Massenanteil

Es wurden neben den Partikelgrößen auch die Polydispersitätsindizes bestimmt. Wie der Tabelle 18 entnommen werden kann, liegen die Werte bei der Versuchsreihe V 7.1 - V 7.6 (Böhmit-Massenanteil = 7.5 %) zwischen 0.03 und 0.11. Die niedrigen PDI-Werte spiegeln eine enge Partikelgrößenverteilung wider. Im Vergleich dazu zeigen die PDI-Ergebnisse der Versuchsreihe mit einem Massenanteil an Disperal OS 2 von 15 % (V 7.7 - V 7.12) aus der Tabelle 19, dass die Polymerdispersionen deutlich breitere Partikelgrößenverteilungen aufweisen. Das ist an den hohen PDI-Werten sichtbar, welche in einem Bereich zwischen 0.125 und 0.21 liegen. Genau wie bei den in Kapitel 5.6.1 beschriebenen Ergebnissen der Dispersionen, die mit einem wasserlöslichen Initiator polymerisiert wurden, ist auch in diesem Fall die Erklärung für die hohen Polydispersitätsindizes bei der hohen zu verkapselten Böhmit-

Menge zu finden. Die dadurch bedingte Viskositätserhöhung der Olphase erschwert eine ausreichende Vermischung der Ölphase [142]. Nach der Ultraschallbehandlung entstehen unterschiedlich große Öltröpfchen mit einer ungleichmäßigen Monomer- und Nanofeststoffverteilung. Dementsprechend bilden sich nach der Polymerisation unterschiedlich große Hybrid-Partikeln.

5.7.2 Einfluss der Monomeranteile auf die Glasübergangstemperatur

Wie in Kapitel 5.6.2 bereits beschrieben, übt die Zusammensetzung eines Polymeren einen entscheidenden Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen. Besteht ein Polymer zu einem höheren Anteil aus beweglichen Molekülketten, wie beispielsweise beim Butylacrylat, so trägt dieses Monomer zu einem flexiblen Polymer und somit zu niedrigen T_G-Werten. Werden in die Polymerkette eher Moleküle mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen eingebaut, beispielsweise aromatische Ringe, wie beim Styrol, dann entstehen Polymere mit hohen Glasübergangstemperaturen.

unterschiedlicher Monomerzusammensetzung und 7.5 bzw. 15 Gew % Disperal OS 2					
Massenanteil an S/BA	Terpolymer mit 7.5 % Disperal OS 2 *		Terpolymer mit 15 % Disperal OS 2 *		
[%] *	Probe	Τ _G [°C]	Probe	T _G [°C]	
39.5 / 58.5	V 7.1	4.93	V 7.7	8.81	
49.5 / 48.5	V 7.2	9.57	V 7.8	11.51	
59.5 / 38.5	V 7.3	23.99	V 7.9	25.84	
69.5 / 28.5	V 7.4	32.60	V 7.10	35.87	
79.5 / 18.5	V 7.5	52.09	V 7.11	54.45	
89.5 / 8.5	V 7.6	61.08	V 7.12	65.51	

Tabelle 20: Glasübergangstemperaturen von Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln unterschiedlicher Monomerzusammensetzung und 7.5 bzw. 15 Gew% Disperal OS 2

* bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Die mit dem öllöslichen Initiator hergestellten Terpolymere wurden ebenfalls mittels DSC untersucht. Die dabei bestimmten TG -Werte sind in Tabelle 20 zusammengefasst und die graphische Darstellung der Abhängigkeit von dem Massenanteil an Styrol ist in Abbildung 55 gezeigt.

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen bestätigen den zu erwartenden Trend. Die T_G -Werte steigen kontinuierlich mit höheren Styrol-Massenanteilen an. Bei der Versuchsreihe mit einem Massenanteil an Böhmit von 7.5 % wird eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 4.9 °C auf 61.1 °C festgestellt, wenn der Styrol-Massenanteil von 39.5 % auf 89.5 %

angehoben wird. Im Vergleich dazu besitzen die mit der doppelten Menge an Böhmit hergestellten Polymerdispersionen insgesamt höhere T_G-Werte und erreichen bei gleicher Erhöhung des Styrolgehaltes Glasübergangstemperaturen von 8.8 °C bzw. 65.5 °C.

Der in Abbildung 54 dargestellte Verlauf der nach FOX (vgl. Gleichung 36) berechneten Glasübergangstemperaturen zeigt eine gute Überstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, insbesondere im mittleren Bereich, d.h. wenn die Terpolymere einen Styrol-Massenanteil zwischen 49.5 % und 79.5 % enthalten. Des Weiteren fällt eine Abweichung der experimentellen Ergebnisse von den theoretischen Werten beim Einsatz von Styrol mit einem Massenanteil von 39.5 % und 89.5 % auf. Dieselbe Tendenz wurde auch bei den mit dem wasserlöslichen Initiator durchgeführten Reaktionen festgestellt (vgl. Abbildung 48).



Abbildung 54: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Polymerzusammensetzung (beim Einsatz eines öllöslichen Azo-Initiators)

Es muss noch betont werden, dass die berechteten Werte nur den Polymeranteil beinhalten und keine Anwesenheit des anorganischen Feststoffs berücksichtigen. Daher sind beim vollständigen Monomerumsatz und einer vollständigen Böhmit-Verkapselung höhere T_G -Werte, als die in Abbildung 54 dargestellte, zu erwarten.

5.7.3 Einfluss auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Wie im Kapitel 5.6.3 beschrieben, wird die Prüfung des Dehnungsverhaltens von Polymerfilmen häufig zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften herangezogen. Daher wurde bei den mit dem öllöslichen Initiator hergestellten Polymerdispersionen ebenfalls diese Methode angewendet. Zu diesem Zweck wurde von jeder Dispersion ein Film hergestellt und daraus mehrere Prüfkörper mit der Zug-Dehnungs-Prüfmaschine vermessen.

Es wurden nur Filme von den Polymerdispersionen mit den drei niedrigsten Massenanteilen an Styrol, d.h. mit einem Massenanteil zwischen 39.5 % und 59.5 %, den Messungen unterzogen. Polymerlatizes mit Styrol-Massenanteilen von über 69.5 % weisen eine höhere Glasübergangstemperatur und somit eine höhere Filmbildungstemperatur als die Prüftemperatur auf. Bei Raumtemperatur zeigen die hergestellten Filme ein stark ausgeprägtes sprödes und brüchiges Verhalten.



Abbildung 55: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit Styrol- bzw. Butylacrylat-Massenanteil von 39.5 % bzw. 58.5 %; Böhmit-Massenanteil: 7.5 % = V 7.1 (links), 15 % = V 7.7 (rechts)

In Abbildung 55 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven von den Filmproben dargestellt, die aus den Polymerdispersionen V 7.1 und V 7.7 hergestellt wurden. Dabei handelt es sich um Polymerisate mit dem Massenanteil an Styrol von 39.5 % und an Butylacrylat von 58.5 %. Der Massenanteil an Acrylsäure blieb wie bei allen Polymerisationen konstant bei 2 %. Die beiden Dispersionen beinhalten jedoch unterschiedliche Massenanteile an Disperal OS 2: auf der linken Seite der Abbildung sind die Prüfergebnisse der Filme mit 7.5 % Böhmit. Auf der rechten Seite sind die Ergebnisse der Filme, die die doppelte Menge an Disperal OS 2 enthalten dargestellt.

Der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven ist bei beiden Filmproben nahezu identisch und entspricht dem Verlauf eines viskoelastischen Materials ohne Streckspannung. Bei sehr geringen Dehnungen ist eine linear-elastische Verformung sichtbar, die mit steigender Dehnung in eine nichtlineare Form übergeht. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven besitzen sehr hohe Dehnungs-Werte und relativ niedrige Zugfestigkeiten. Beim Vergleich der beiden Diagramme wird deutlich, dass die Probe V 7.1, die mit einem Böhmit-Massenanteil von 7.5 % hergestellt wurde, geringere Zugfestigkeiten ($\sigma_M = 2.4$ MPa) und höhere Bruchdehnungen ($\epsilon_M = 1025$ %) erreicht als der Film mit der doppelten Böhmit-Menge. Die maximalen Werte der Probe V 7.7 betragen $\sigma_M = 5.5$ MPa und $\epsilon_M = 685$ %.

Die Prüfergebnisse der Polymerdispersionen mit dem Styrol-Massenanteil von 49.5 % sind in Abbildung 56 graphisch dargestellt. Im Vergleich zu den in Abbildung 55 gezeigten Diagrammen unterscheiden sich diese deutlich in ihrem Verlauf. Mehr Styrol-Gehalt in den Polymerlatizes bewirkt eine Veränderung im Dehnungsverhalten. Die Kurven steigen steiler an, d.h. es werden zu einer bestimmten Verformung höhere Kräfte angewendet. Außerdem weisen die Diagramme einen sichtbaren Streckbereich auf. Insgesamt sind die Filmproben V 7.2 und V 7.8 durch eine höhere Festigkeit und geringere Dehneigenschaften gekennzeichnet als die Proben, die mit dem wasserlöslichen Initiator hergestellt wurden (V 7.1 und V 7.7).



Abbildung 56: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit Styrol- bzw. Butylacrylat-Massenanteil von 49.5 % bzw. 48.5 %; Böhmit-Massenanteil: 7.5 % = V 7.2 (links), 15 % = V 7.8 (rechts)

Der Vergleich der beiden Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abbildung 56 zeigt sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede auf. Den Graphen ist zum einen der allgemeine Verlauf, d.h. der steile Anstieg bei niedrigen Dehnungen und das Vorhandensein einer Streckspannung, gemeinsam. Zum anderen ist es sichtbar, dass die Kurven von mehreren Prüfkörpern nicht die gleichen Streckspannungen und nicht die gleichen maximalen Zugfestigkeiten bzw. Dehnungen besitzen. Die Werte der Streckspannung in der Abbildung links (Probe V 7.2) variieren zwischen 7.7 MPa und 4.7 MPa, während auf der rechten Seite (Probe V 7.8) die Werte in einem Bereich von $\sigma_{\rm Y}$ = 6.8 MPa und $\sigma_{\rm Y}$ = 4.8 MPa liegen.

Der Unterschied zwischen den beiden Proben wird beim Vergleich der Werte in Streckspannung und der maximal erreichten Spannung deutlich. Polymerfilme, die einen Massenanteil an Disperal OS 2 von 7.5 % enthalten, erzielen Bruchspannungen in einem Bereich von 9.4 MPa und 7.7 MPa, bei Bruchdehnungen zwischen 217 % und 184 %. Bei den Polymerfilmen mit der doppelten Menge an Disperal OS 2 sind die Werte deutlich höher. Die Bruchspannungen liegen in einem Bereich von 11.6 MPa bis 8.3 MPa, und die Bruchdehnungen in einem Bereich von 321 % bis 226 %.



Abbildung 57: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Proben mit Styrol- bzw. Butylacrylat-Massenanteil von 59.5 % bzw. 38.5 %; Böhmit-Massenanteil: 7.5 % = V 7.3 (links), 15 % = V 7.9 (rechts)

Die Filme von den Dispersionen mit einem Massenanteil an Styrol von 59.5 % wurden ebenfalls auf ihr Dehnungsverhalten untersucht. Die resultierende graphische Auftragung ist in Abbildung 57 dargestellt. Analog zu den zuvor beschriebenen Diagrammen sind auf der linken Seite die Prüfergebnisse der Filme mit einem Böhmit-Massenanteil von 7.5 % und auf der rechten Seite die mit dem doppelten Böhmit-Gehalt aufgeführt. Der Kurvenverlauf in den beiden Diagrammen unterscheidet sich wenig. Die Graphen besitzen einen Streckbereich und ähneln somit in der allgemeinen Form stark den in Abbildung 56 gezeigten Kurven. Die verschiedenen Prüfkörper einer Probe besitzen unterschiedliche Werte in Streckspannung. Bei Probe V 7.3 liegen die σ_Y -Werte in einem Bereich zwischen 12.7 MPa und 10.0 MPa, während die Kurven der Probe V 7.9 in einem breiteren Rahmen mit $\sigma_Y = 11.1 - 6.7$ MPa auseinandergehen.

Eine Zusammenfassung der relevanten Daten von den Filmen, die durch Trocknung der mit Böhmit verkapselten Polymer-Dispersionen erhalten wurden, ist in Tabelle 21 aufgezeigt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass bei einer Erhöhung des Massenanteils an Styrol in der Polymerzusammensetzung die Bruchspannung tendenziell ansteigt und die Bruchdehnung gesenkt wird. Wie im Kapitel 5.6.3 beschrieben, entspricht dieser Befund dem allgemein erwarteten Trend. Die größte Steigerung in der Zugfestigkeit zeigen die Proben bei der Vergrößerung des Styrolgehaltes von 39.5 % auf 49.5 %. Die höheren Zugfestigkeiten sind von geringen Werten der Bruchdehnung begleitet. Beim 7.5 % Böhmit-haltigen Film (V 7.1 und V 7.2) steigt die Bruchspannung um einen Faktor von 3.6 und die Dehnung sinkt um das 5-fache. Bei dem mit 15 % Disperal OS 2 polymerisierten Film (V 7.7 und V 7.8), verdoppelt sich die Bruchspannung, während die Bruchdehnung um das 2.5-fache reduziert wird. Werden die Filme mit gleicher Monomerzusammensetzung und unterschiedlichen Böhmit-Mengen (V 7.1 und V 7.7) verglichen, so wird erkennbar, dass die Erhöhung des Böhmitgehaltes von 7.5 % auf 15 % eine Steigerung der Bruchspannung um das 2.3-fache bewirkt. Die Bruchdehnung nimmt um einen Faktor von 1.5 ab.

			-1		
Probe	Massenanteile an S/BA* [%]	Massenanteile an Disperal OS 2 * [%]	Streck- spannung [MPa]	Bruch- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
V 7.1	39.5 / 58.5	7.5	_	2.4	1025
V 7.7	39.5 / 58.5	15	-	5.5	685
V 7.2	49.5 / 48.5	7.5	7.7- 4.7	9.4 - 7.7	217 - 184
V 7.8	49.5 / 48.5	15	6.8 - 4.8	11.6 - 8.3	321 - 226
V 7.3	59.5 / 38.5	7.5	12.7 - 10.0	11.1 - 10.8	263 - 227
V 7.9	59.5 / 38.5	15	11.1 - 6.7	11.1 - 10.4	286 - 238

Tabelle 21: Charakteristische Daten aus dem Zugversuch von den Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Monomer- und Disperal OS 2- Massenanteilen

* bezogen auf Gesamtmonomergehalt

Die Proben mit den höheren Styrolgehalten entsprechen nicht dem erwarteten Trend. Bei den Filmen mit 7.5 % Böhmit (Proben V 7.2 und V 7.3) steigt die Bruchspannung um einen Faktor von 1.3, während die Bruchdehnung, entgegen der Erwartung, um 23 % zunimmt. Die Filme mit 15 % Böhmit (V 7.8 und V 7.9) zeigen wiederum das übliche Verhalten. Es wird ein kleiner Anstieg in der Bruchspannung um 1.1-fache und eine geringfügige Abnahme in der Bruchdehnung von 5 % beobachtet. Eine Verdoppelung der Böhmit-Menge führt bei einem Styrol-Gehalt von 49.5 % (Proben V 7.2 und V 7.8) zu einer Steigerung der Bruchspannung um das 1.2-fache und, entgegen der Erwartung, auch zu einem Anstieg der Bruchdehnung um einen Faktor von 1.4. Die Proben mit Massenanteilen an Styrol von 59.5 %

(V 7.3 und V 7.8) zeigen sowohl in der Zugfestigkeit als auch in der Bruchdehnung bei Steigerung des Böhmit-Gehaltes ein untypisches Verhalten: Die Bruchdehnung bleibt nahezu konstant und die Dehnungswerte erhöhen sich um das 1.1-fache.

Wie im Kapitel 5.6.3 bereits beschrieben, gibt es in der Literatur verschiedene Untersuchungen, die sowohl den zu erwartenden Trend [136] als auch das umgekehrte Verhalten [155] beim Verwenden von anorganischen nanoskaligen Böhmiten dokumentieren.

Vergleich: wasserlöslicher und öllöslicher Azo-Initiator

In den beiden letzten Kapiteln 5.6 und 5.7 wurden die Eigenschaften der Polymerisate mit unterschiedlichen Styrol- und Butylacrylat- Anteilen beschrieben. Der Gehalt an Böhmit betrug in einer Versuchsreihe 7.5 % und in einer weiteren Versuchsreihe 15 %, bezogen auf die Gesamtmonomermenge. Außerdem wurde als Initiator bei den Experimenten V 6.1 – V 6.12 ein wasserlöslicher und bei den Experimenten V 7.1 - V 7.12 ein öllöslicher Azo-Initiator verwendet. Werden alle Ergebnisse miteinander verglichen, so kann festgehalten werden, dass beide Initiator-Typen sehr gut als Starter geeignet sind. Somit entspricht die Polymerisation tatsächlich dem Mechanismus einer Miniemulsionspolymerisation. Denn beispielsweise bei einer klassischen Emulsionspolymerisation ist die Polymerisation ausschließlich mit einem wasserlöslichen Initiator möglich. Außerdem erweist sich der wasserlösliche Initiator hinsichtlich der Verkapselungseffizienz und des Feststoffgehaltes am effektivsten, wenn Böhmit in einem Massenanteil von 7.5 % eingesetzt wird. Bei der Verkapselung von Böhmit in einem Massenanteil von 15 % zeigt der öllösliche Initiator eine deutlich höhere Wirkung, insbesondere wenn der Styrol-Massenanteil bei 39.5 % und bei 49.5 % liegt. Diese Dispersionen erzielen höhere Feststoffgehalt-Werte und weisen somit höchste Verkapselungseffizienz und nahezu vollständige Monomerumsätze auf. Insgesamt konnte die erwartete Tendenz einer verbesserten Verkapselung mit steigenden Styrol-Gehalten bei diesen Experimenten nicht bestätigt werden. Aber es wurde gezeigt, dass je nach Anwendungsbereich und gewünschtem Dehnverhalten mit Böhmit beladene Dispersionen hergestellt werden können und, dass über die unterschiedlichen Monomergehalte die entsprechenden Zugfestigkeiten und Dehnungen erreicht werden kann.

6 Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

6.1 Materialien

Als Monomere wurden Styrol, Butylacrylat und Acrylsäure verwendet. Da kommerziell erhältliches Styrol Stabilisatoren zum Verhindern der vorzeitigen und unerwünschten Polymerisation enthält, wurde Styrol vor dem Einsatz über eine Vigreuxkolonne bei vermindertem Druck destilliert. Das gereinigte Styrol sowie der wasserlösliche als auch der öllösliche Azo-Initiatoren wurden bei -18 °C gelagert. Die beiden Initiatoren wurden von Firma WAKO bezogen. Butylacrylat und Acrylsäure wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Alle verwendeten Böhmite wurden von Firma Sasol zur Verfügung gestellt.

6.2 Versuchsaufbau

Die in der vorliegenden Arbeit erfolgten Miniemulsionspolymerisationen verliefen nach einem Batch-Prozess.



Abbildung 58: Schematischer Aufbau der Polymerisationsanlage, mit **A**: Ablufventil, **G**: Doppelmantelglasreaktor, **K**: Rückflusskühler, **R**: Propeller-Rührer, **S**: Stromstörer, **T**: Temperaturfühler (Pt 100). Die Reaktionen wurden bei 60 °C in einem 1L – Doppelmantelglasreaktor durchgeführt. Der Reaktor war mit einem Rückflusskühler, einem Stickstoff-Einleitungsrohr, einem Stromstörer und einem Rührer ausgestattet (Abbildung 58). Als Rührwerk wurde ein Propeller-Rührer oder ein modifizierter zweistufiger Inter-MIG-Rührer verwendet. Die Geschwindigkeit des Rührers betrug 300 rpm. Zusätzlich war der Reaktor mit einem Pt 100 Temperatursensor bestückt, womit die Temperaturverläufe während der Reaktion beobachtet und aufgezeichnet wurden. Zur Temperierung der Reaktionen über den Doppelmantel des Glasreaktors diente ein extern geregelter Thermostat.

6.3 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation

6.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer Mini-Präemulsion

Für die Herstellung einer Präemulsion wurde die Ölphase und die Wasserphase getrennt angesetzt und dann vermischt.

Für die Ölphase wurde das Böhmit-Pulver langsam unter starkem Rühren zum Styrol gegeben. Der Böhmit-Dispersion wurde Butylacrylat, Acrylsäure, Hexadecan und Span 80 zugefügt und ca. 30 min gerührt. Wenn ein öllöslicher Initiator zum Polymerisationsstart verwendet wurde, erfolgte die Zugabe zur organischen Phase ebenfalls in diesem Schritt. Im Falle eines wasserlöslichen Initiators wurde dieser zur Emulsion direkt vor der Polymerisation gegeben.

Zum Ansetzten der kontinuierlichen Phase wurde Natriumhydrogencarbonat als Puffer sowie SDS in demineralisiertem Wasser gelöst. Die kontinuierliche Phase wurde zur organischen Phase gegeben und 30 Minuten bei 2000 U·min⁻¹ gerührt und dann mit einem Eisbad auf ca. 7 °C gekühlt. Die entstandene Präemulsion wurde zur Feindispergierung mit dem Ultraschallgenerator des Typs BANDELIN SONOPULS HD 3200 (90 % Amplitude) behandelt. Dabei tauchte die Arbeitsspitze des Ultraschallgerätes in das von außen mit Eisbad gekühlte Beschallungsgefäß ein. Die Beschallungszeit betrug im Regelfall 4 min.

In Tabelle 22 ist eine allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Poly(Styrol-Butylacrylat-Acrylsäure)-Böhmit-Hybrid-Partikeln dargestellt. Neben den Einwaagen der einzelnen Komponenten sind die jeweiligen Massenanteile in Bezug auf das Gewicht der drei Monomere (123.88g) und in Bezug auf das Gewicht aller eingesetzten Substanzen (650.29g) angegeben. Die Massenanteile der Monomere und des Böhmits bezogen auf die Gesamtmenge addieren sich zu einem Massenanteil von 20 %.

Komponente	Masse	Massenanteile, bezogen auf die	Massenanteile, bezogen auf die
		Monomermenge	Gesamtmenge
	[g]	[%]	[%]
Ölphase			
Styrol	48.9	39.5	7.52
Butylacrylat	72.5	58.5	11.14
Acrylsäure	2.48	2.00	0.38
Disperal OS 2	6.19	5.00	0.95
Span 80	1.95	1.57	0.30
Hexadekan	7.43	6.00	1.14
Wasserphase			
NaH(CO ₃)	1.31	1.06	0.20
SDS	3.27	2.64	0.50
Wasser	504.4	407.2	77.57
Wasserlöslicher			
Azo-Initiator	1.86	1.50	0.29

 Tabelle 22: Standardrezeptur für die Miniemulsionspolymerisation zur Synthese von Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybrid-Partikeln

Da die Rezeptur zusätzlich weitere Komponenten enthält, die bei der gravimetrischen Analyse nicht entfernt werden, erhöhen diese den Feststoffgehalt über den Polymer- und Böhmitgehalt hinaus. Der Feststoffgehalt entspricht dem Verhältnis aus der Masse von schwer und nicht flüchtigen Komponenten (d.h. aller Substanzen außer Wasser) zur Gesamtmasse. Bei der Standardrezeptur beträgt der Feststoffgehalt 22.4 %.

6.3.2 Reaktionsführung im 1L- Glasdoppelmantelreaktor

Nach der Ultraschallbehandlung wurde die Mini-Präemulsion in den Reaktor überführt und 30 min unter Rühren mit Stickstoff entgast, um das in der Emulsion gelöste Sauerstoff zu entfernen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt. Beim Einsatz eines wasserlöslichen Initiators wurde der Initiator als Pulver hinzugegeben und somit die Polymerisation initiiert. Um die Zeit-Umsatz-Verläufe der Polymerisation zu erhalten, wurden im Laufe der Reaktion Proben aus dem Reaktor entnommen. Der Polymerisationsabbruch erfolgte durch die Zugabe einer Stopperlösung (wässrige Hydrochinon-Lösung) und einer Eisbad-Kühlung.

6.3.3 Variation der Beschallungsdauer

Um den Einfluss der Beschallungsdauer auf die Partikelgröße und –Verteilung zu untersuchen, wurden eine mit Disperal OS 2 beladenen Mini-Präemulsionen, wie im Abschnitt 6.3.1 beschrieben, hergestellt. Die Mengen der einzelnen Komponenten blieben konstant, sodass der Polymer- und Böhmitgehalt bei 20.0 % und der Massenanteil an Böhmit bei 5.0 % lag. Die Dauer der Ultraschallbehandlung variierte zwischen 1 Minute und 20 Minuten. Der Energieeintrag betrug ca. 10 kJ/min und erhöhte sich proportional mit der Beschallungsdauer auf ca. 200 kJ bei 20-minütiger Behandlung.

6.3.4 Variation der SDS-Konzentration

Für die Untersuchung der Partikelgrößenentwicklung und der Emulsionsstabilität wurden Reaktionen mit unterschiedlichen SDS-Gehalten durchgeführt. In der Versuchsreihe, die im Kapitel 5.3 diskutiert wird, betrug der Polymer- und Böhmitgehalt 20.0 % und der Feststoffgehalt lag bei 22.4 %. Die Massenanteile des Tensids variierten zwischen 1.06 % und 2.64 %. Der Polymer- und Böhmitgehalt der im Kapitel 5.4 beschriebenen Polymerisationen betrug 30.0 % und der Feststoffgehalt wurde zu bei 34.0 % berechnet. Die Massenanteile an SDS lagen in einem Bereich zwischen 1.06 % und 3.18 %.

Die restlichen Komponenten wurden in gleichen Anteilen, wie in Tabelle 22 gezeigt, eingesetzt. Die Polymerisationsbedingungen und die Durchführung entsprachen denen, die in Kapiteln 6.3.1 und 6.3.2 vorgestellt sind.

6.3.5 Variation von Typ und Konzentration des Tensids

Die Art und die Konzentration des Emulgators sowie der Einfluss der beiden Parameter auf den Monomerumsatz und die Produkteigenschaften wurden in den Versuchsreihen V 5.1 bis V 5.14 (Tabelle 23 und Tabelle 24) untersucht. In jeder Versuchsreihe wurde eine Kombination aus einem ionischen und einem nichtionischen Emulgator verwendet. Als letzterer dienten Tween 80TM oder Lutensol TO 8TM. Als ionisches Tensid wurde entweder SDS (Tabelle 23) oder SDBS (Tabelle 24) eingesetzt.

Bei den Reaktionen V 5.1 und V 5.8 wurden die ionischen Tenside als alleinige Komponente verwendet. Die Einsatzmengen waren äquivalent und betrugen 11.3 mmol. Dies entspricht einem Gewicht von 3.27 g SDS (Massenanteil von 2.64 %, bezogen auf das Monomer) und 3.94 g SDBS (Massenanteil von 3.18 %, bezogen auf das Monomer).

Bei den übrigen Versuchen wurde der Anteil an SDS schrittweise gesenkt und der Anteil am nichtionischen Tensid angehoben, sodass der Massenanteil des Emulgatorsystems insgesamt konstant bei 2.64 % blieb (vgl. Tabelle 23).

Versuch	Anteil an SBS im Tensidgemisch	Massenanteil an SDS [%]	Massenanteil an Tween 80™ [%]	Massenanteil an Lutensol TO 8™ [%]
V 5.1	100 %	2.64		
V 5.2	75 %	1.98	0.66	
V 5.3	50 %	1.32	1.32	
V 5.4	25 %	0.66	1.98	
V 5.5	75 %	1.98		0.66
V 5.6	50 %	1.32		1.32
V 5.7	25 %	0.66		1.98

Tabelle 23: Massenanteile der Emulgatoren bei Reaktionen mit SDS als ionische Komponente

Nach der gleichen Vorgehensweise wurde bei der Versuchsreihe mit SDBS als ionisches Tensid verfahren. In diesem Fall betrug die Summe der Massenanteile 3.18 %, wie Tabelle 24 entnommen werden kann.

Tabelle 24: Massenanteile der Emulgatoren bei Reaktionen mit SDBS als ionische Komponente

Versuch	Anteil von SDBS im Tensidgemisch	Massenanteil an SDBS [%]	Massenanteil an Tween 80™ [%]	Massenanteil an Lutensol TO 8™ [%]
V 5.8	100 %	3.18		
V 5.9	75 %	2.39	0.79	
V 5.10	50 %	1.59	1.59	
V 5.11	25 %	0.79	2.39	
V 5.12	75 %	2.39		0.79
V 5.13	50 %	1.59		1.59
V 5.14	25 %	0.79		2.39

Den hergestellten Dispersionen wurden 9.29 g Disperal OS 2 (Massenanteil von 7.5 %, bezogen auf das Monomer) zugefügt. Um den Polymer- und Böhmitgehalt konstant bei 20.0 % zu halten, wurde das Gewicht des Wassers auf 516.8 g erhöht. Der Feststoffgehalt betrug bei dieser Versuchsreihe 22.4 %.

Die übrigen Komponenten wurden entsprechend der allgemeinen Rezeptur eingesetzt (Kapitel 6.3.1). Die Polymerisation erfolgte ebenfalls nach der Standardprozedur, die im Abschnitt 6.3.2 beschrieben ist.

6.3.6 Variation der Monomeranteile

Um den Einfluss der unterschiedlichen Monomerzusammensetzung auf die Produkteigenschaften zu untersuchen, wurden Experimente mit höherer Styrol- und geringerer Butylacrylat-Konzentration durchgeführt. Die Massenanteile an Styrol wurden schrittweise um 10 % erhöht und lagen in einem Bereich zwischen 39.5 % und 89.5 %. Dementsprechend wurden die Massenanteile des Butylacrylats von 48.5 % auf 8.5 % abgesenkt. Die Einwaagen der Acrylsäure sowie der anderen Komponenten blieben unverändert und können der Standardrezeptur in Tabelle 22 entnommen werden.

Die Herstellung der Mini-Präemulsion sowie die Polymerisationsbedingungen entsprechen der allgemeinen Vorschrift und sind in Kapiteln 6.3.1 und 6.3.2 dargestellt.

Versuch (Verkapselung von 7.5 % Disperal OS 2 **)	Versuch (Verkapselung von 15 % Disperal OS 2 **)	Massenanteil an Styrol ** [%]	Massenanteil an Butylacrylat ** [%]
V 6.1 / V 7.1	V 6.7 / V 7.7	39.5	58.5
V 6.2 / V 7.2	V 6.8 / V 7.8	49.5	48.5
V 6.3 / V 7.3	V 6.9 / V 7.9	59.5	38.5
V 6.4 / V 7.4	V 6.10 / V 7.10	69.5	28.5
V 6.5 / V 7.5	V 6.11 / V 7.11	79.5	18.5
V 6.6 / V 7.6	V 6.12 / V 7.12	89.5	8.5

Tabelle 25: Versuche mit unterschiedlichen Anteilen an Styrol, Butylacrylat und Disperal OS 2 *

* Versuchsreihe V 6.1 - V 6.12 erfolgte mit einem öllöslichen Azo-Initiator,

Versuchsreihe V 7.1 – V 7.12 erfolgte mit einem wasserlöslichen Azo-Initiator.

** bezogen auf die Gesamtmomomermenge

Bei der Versuchsreihe V 6.7 bis V 6.12 wurde 15.58 g Disperal OS 2 eingesetzt. Der Massenanteil an Böhmit betrug 15 %, bezogen auf das Monomer. Der Polymer- und Böhmitgehalt blieb konstant bei 20.0 %, dafür wurde das Gewicht der kontinuierlichen Phase auf 554.1 g erhöht. Da bei einer höheren Nanopartikel-Konzentration die Miniemulsionen zu instabil waren, wurde bei diesen Versuchen die Tensid-Menge verdoppelt. Der Massenanteil an SDS betrug somit 5.28 %, mit einer Masse von 6.54 g. Der Feststoffgehalt berechnete sich zu 22.6 %. Die bisher beschriebenen Versuche beinhalteten einen wasserlöslichen Azo-Initiator. In der nächsten Versuchsreihe V 7.1 – V 7.12 wurde ein öllöslicher Azo-Initiator eingesetzt, wobei in der ersten Hälfte der Reaktionen 7.5 % Disperal OS 2 und bei den Versuchen V 7.6 bis V 7.12 die doppelte Menge an Böhmit verkapselt wurde. Ein Überblick über die Reaktionen mit unterschiedlichen Monomer- und Böhmitanteilen ist in Tabelle 25 dargestellt.

6.4 Charakterisierungsmethoden

6.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Struktur der Disperal-Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. REM-Messungen erfolgten mit einem Mikroskop LEO 1525 Gemini der Firma Zeiss. Für die REM-Aufnahmen wurde das Böhmit-Pulver auf einem Aluminiumobjektträger aufgebracht und mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft (Bio-RAD SC 500, 20 mA, 4 min, Argon-Atmosphäre).

6.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Über die Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich Informationen über die Morphologie der erhaltenen Polymerteilchen sowie über die Partikelgrößenverteilung innerhalb der Probe ermitteln. Die TEM beruht auf der Durchstrahlung der Proben mittels beschleunigter Elektronen, wobei ein Abbild der untersuchten Probe erzeugt wird.

Die TEM-Bilder wurden an einem Philips CM-300 UT Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV oder an einem Jeol JEM-1011 bei 100 kV aufgenommen. Als Elektronenquelle diente eine LaB₆-Kathode. Die Aufnahmen wurden mit einer CCD Kamera der Marke Gatan 694 erstellt.

Für die Messungen wurden 20 µL der Dispersionen mit 5 mL demineralisiertes Wasser verdünnt. Ein Tropfen von der Lösung wurde auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfer-Netz gegeben. Nach einer kurzen Zeit wurde das überschüssige Lösungsmittel mit einem Filterpapier entfernt und die Probe bei Raumtemperatur 24 Stunden an der Luft getrocknet.

6.4.3 Gaschromatographie

Die Bestimmung des Umsatzes von Styrol und Butylacrylat erfolgte mittels Gaschromatographie (GC) nach der Methode des inneren Standards. Es wurden sowohl die während der Polymerisation entnommene Proben als auch das Produkt analysiert. Um den Reaktionsabbruch zu erreichen, wurden die Proben mit Hydrochinon versetzt und im Eisbad gekühlt. Für die Messung wurden ca. 500 µL einer Probe mit ca. 80 µL Toluol als interner Standard versetzt. Zum Lösen der Probe wurden ca. 5 mL Tetrahydrofuran (THF) zugegeben. Mit Hilfe eines Autosamplers wurde die gelöste Probe in den Gaschromatographen injiziert. Das Polymer wird in dem Injektor, gefüllt mit silanisierter Glaswolle zurückgehalten, während das Monomer hindurch gelangt. Da der Injektor beheizt wird, verdampft das Monomer und wird von dem Trägergas in die Trennsäule transportiert. In der Säule findet die Trennung der Probe in die einzelnen Komponenten statt, die beim Verlassen der Säule vom Detektor erfasst werden.

Aus einer zuvor erstellten Kalibriergerade kann der Massenanteil des Monomers aus dem Verhältnis der Peakfläche des jeweiligen Monomeren zur Peakfläche des Standards ermittelt werden.

6.4.4 Feststoffgehaltsbestimmung

Der Feststoffgehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Die Messung erfolgte mittels einer Mikrowellen-Trocknungswaage (CEM-Smart System 5). Die in der Mikrowelle integrierte Waage registriert den Gewichtsverlust und gibt den Wert des Feststoffs- bzw. des Feuchtegehalts an. Für die Ermittlung des Feststoffgehalts wurden ca. 0.5 g der Probe bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt und daraus der Mittelwert berechnet.

6.4.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Bestimmung der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung wurde die dynamische Lichtstreuung (Malvern Zetasizer Nano ZS, He-Ne-Laser (λ = 633 nm), Streuwinkel = 173 °) eingesetzt. Die Dispersionen wurden mit demineralisiertem Wasser verdünnt und in einer Polystyrol-Küvette bei einer Temperatur von 25 °C vermessen. Jede Messung setzte sich aus sieben Durchläufen zusammen.

6.4.6 Differentialkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurden DSC-Messungen mit einem Differentialkalorimeter DSC 821e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt.

Die Kalibrierung der Temperatur erfolgte mit n-Heptan ($T_m = -90.6 \ ^\circ\text{C}$, 138.6 J · g⁻¹), elementarem Quecksilber ($T_m = -38.8 \ ^\circ\text{C}$, 11.5 J · g⁻¹), Gallium ($T_m = 29.8 \ ^\circ\text{C}$, 80.2 J · g⁻¹), Indium ($T_m = 156.6 \ ^\circ\text{C}$, 28.5 J · g⁻¹) und Zink ($T_m = 419.5 \ ^\circ\text{C}$, 107.5 J · g⁻¹).

Für die Messung wurden 5 – 10 mg des Polymers in einem Aluminiumprobentiegel eingewogen und zweimal mit einer Heizrate von 10 °C/min in einem Temperaturbereich von –20 °C bis + 150 °C vermessen. Für die Auswertung wurden die Daten des zweiten Aufheizvorgangs herangezogen.

Glasübergangspunkte stellten sich als Stufen im DSC-Thermogramm dar. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen wurde die STARe-Methode der Software STARe 8.01 der Firma Mettler Toledo genutzt. Dabei werden vor und hinter der Stufe Tangenten gelegt. Aus dem Schnittpunkt der Winkelhalbierenden der beiden Tangenten resultierender Mittelwert entspricht der Glasübergangstemperatur (T_G).

6.4.7 Bestimmung des Zug-Dehnungsverhaltens von Polymerfilmen

Für die Zugexperimente wurden aus den Polymer-Dispersionen Filme mit einer Dicke von 0.5 mm hergestellt. Dafür wurde die Dispersion in einer speziellen Glasschale 2 Tage bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde der Film aus der Schale entnommen und zur vollständigen Trocknung in einem Trockenschrank bei 40 °C aufgehängt. Vor dem Zugversuch wurde der Film weitere 2 Stunden in einem klimatisierten Raum auf die Messtemperatur gebracht.

Für die Ermittlung des Zug-Dehnungsprofils wurden die Probekörper mit einer Universalmaschine des Typs Z 1.0 der Firma Zwick Roell vermessen. Die Auswertung erfolgte mit einer gerätespezifischen Software testXpert II (Version 3.2).

Die Zugversuche wurden in Anlehnung an DIN 53504 durchgeführt. Dazu wurden die Prüfkörper mit einer Vorkraft von 0.01 MPa belastet. Die Dehnung erfolgte zu Beginn mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, die anschließende Prüfgeschwindigkeit betrug 70 mm/min. Von jeder Probe wurden 3 bis 5 Prüfkörper vermessen und die Mittelwerte der Zugfestigkeit und Zugdehnung sowie Bruchspannung und Bruchdehnung bestimmt.

7 Anhang

7.1 Rezepturen

Tabelle 26: Übersicht über die Synthesen von Poly(S-BA-AS)-Böhmit-Hybric	l-Partikeln
unter Variation des Typs sowie Mengen der Tenside	

Versuch	Tensid-Anteile Ionisch+ Nichtionisch	Ionisches Tensid	Nichtionisches Tensid
		SDS	Tween 80 TM
V 5.1	100 %	3.27 g, 2.64 m %, 11.3 mmol	
V 5.2	75 % + 25 %	2.45 g, 1.98 m %, 8.5 mmol	0.82 g, 0.66 m %, 0.6 mmol
V 5.3	50 % + 50 %	1.64 g, 1.32 m %, 5.7 mmol	1.64 g, 1.32 m %, 1.2 mmol
V 5.4	25 % + 75 %	0.82 g, 0.66 m %, 2.8 mmol	2.45 g, 1.98 m %, 1.9 mmol
		SDS	Lutensol TO 8 TM
V 5.5	75 % + 25 %	2.45 g, 1.98 m %, 8.5 mmol	0.82 g, 0.66 m %, 1.4 mmol
V 5.6	50 % + 50 %	1.64 g, 1.32 m%, 5.7 mmol	1.64 g, 1.32 m%, 2.8 mmol
V 5.7	25 % + 75 %	0.82 g, 0.66 m %, 2.8 mmol	2.45 g, 1.98 m %, 4.1 mmol
		SDBS	Tween 80 TM
V 5.8	100 %	3.94 g, 3.18 m %, 11.3 mmol	
V 5.9	75 % + 25 %	2.96 g, 2.39 m %, 8.5 mmol	0.99 g, 0.79 m %, 0.8 mmol
V 5.10	50 % + 50 %	1.97 g, 1.59 m %, 5.7 mmol	1.97 g, 1.59 m %, 1.5 mmol
V 5.11	25 % + 75 %	0.99 g, 0.79 m %, 2.8 mmol	2.96 g, 2.39 m %, 2.3 mmol
		SDBS	Lutensol TO 8 TM
V 5.12	75 % + 25 %	2.96 g, 2.39 m %, 8.5 mmol	0.99 g, 0.79 m %, 1.7 mmol
V 5.13	50 % + 50 %	1.97 g, 1.59 m %, 5.7 mmol	1.97 g, 1.59 m %, 3.3 mmol
V 5.14	25 % + 75 %	0.99 g, 0.79 m %, 2.8 mmol	2.95 g, 2.38 m %, 4.9 mmol
7.2 Zeit-Umsatz-Kurven



Abbildung 59: Umsatzverlauf von Styrol bei den mit SDBS/Tween 80™ stabilisierten Polymerisationen

(Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen des Tensids)



Abbildung 60: Umsatzverlauf von Butylacrylat bei den mit SDBS/Tween 80™ stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen des Tensids)



Abbildung 61: Umsatzverlauf von Styrol bei den mit SDBS/Lutensol TO 8™ stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen des Tensids)



Abbildung 62: Umsatzverlauf von Butylacrylat bei den mit SDBS/Lutensol TO 8™ stabilisierten Polymerisationen (Die Prozentangaben entsprechen den Massenanteilen des Tensids)

7.3 Geräteverzeichnis

Dynamische Lichtstreuung (DLS)		
DLS	Zetasizer Nano ZS, Hersteller: Malvern Instruments GmbH	
Laser	Helium-Neon-Laser, λ = 633 nm	

Gaschromatographie		
Gaschromatograph	Agilent 7820A mit Splitinjektor und Flammenionisationsdetektor	
Autosampler	CTC Combi PAL	
Trennsäule	CP Wax 58 und CP Porabond U	
Trägergas	Wasserstoff	

Miniemulgierung	
Ultraschall-	Bandelin Sonopuls HD 3200
homogenisator	
Generator	GM 3200
Ultraschallwandler	UW 3200
Boosterhorn	SH 213 G (Titanlegierung, Anschluss für Sonotroden mit \emptyset = 13 mm)
Sonotrode	VS 70 T (Titanlegierung, 13 mm Durchmesser und 130 mm Länge)

Rasterelektronenmikroskop (REM)		
REM	Leo 1525 (Leo Elektron Mikroskopie)	
	Hersteller: Zeiss, Jena, Deutschland	

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)		
Mikroskop	1) CM 300 UT der Firma Philips	
	2) JEM 1011 der Firma Jeol	
Elektronenquelle	LaB ₆ -Kathode	
Kamera	CCD Kamera, Marke Gatan 694	

Feststoffgehaltsbestimmung		
Mikrowelle	Mikrowellen Feuchte-und Feststoffanalysator, Smart System 5	
	Hersteller: CEM GmbH	

Zug-Dehnungs-Mess	sungen
Zugmaschine	Z 1.0 der Firma Zwick GmbH & Co KG

Substanz	Piktogramm	Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Acrylsäure		Gefahr	226,	261, 273, 280,
			302+312+332,	305+351+338,
			314, 335, 400	310
Aceton		Gefahr	225, 319, 336	210, 261,
				305+351+338
Butylacrylat		Achtung	226, 315,	261, 280, 305+
		_	317, 319, 335	351+338
Hexadecan		Gefahr	304	301+310, 331
Hydrochinon		Gefahr	302, 317, 318,	273, 280,
			341, 351, 410	305+351+338,
				501
Natriumdodecyl-		Gefahr	302, 315, 318,	261, 280,
benzolsulfonat			335	305+351+338
Natrium-		Gefahr	228, 302, 311,	210, 261, 280,
dodecylsulfat			315, 318, 335	305+351+338,
				312
Span 80	Keine gefährliche Substar	nz oder Mischu	ıng gemäß Richt	linie (EC) Nr.
	1272/2008	-	1	1
Styrol		Achtung	226, 315, 319,	305+351+338
			332	
Tetrahydrofuran		Gefahr	225, 319, 335,	210, 261, 281,
			351	305+351+338
Toluol		Gefahr	225, 304, 315,	210, 261, 281,
			336, 361d,	301+310, 331
	· · · ·		373	
Tween 80™	Keine gefährliche Substar	nz oder Mischu	ing gemäß Richt	linie (EC) Nr.
	1272/2008			

7.4 Chemikalienverzeichnis

7.5 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole und Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
А	m ²	Fläche
ΔΑ	m ²	Änderung der Grenzfläche
С	$Pa = N/m^2$	Nachgiebigkeit
CMC	mol/L	Kritische Mizellenkonzentration
D	М	Durchmesser
D_m	m^2/s	Diffusionskoeffizient der Monomere
Е	$Pa = N/m^2$	Elastizitätsmodul
[E]	mol/L	Konzentration des Emulgators
F	Ν	Kraft
G	J	GIBBS-Energie oder freie Enthalpie
ΔG	J	Änderung der GIBBS-Energie
[I]	mol/L	Konzentration des Initiators
k_P	$L/(mol \cdot s)$	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
L ₀	М	Ausgangslänge
ΔL	М	Längenänderung
[M]	mol/L	Gesamtmonomerkonzentration
$[M]_P$	mol/L	Monomerkonzentration im Latexteilchen
n	mol	Stoffmenge
\overline{n}	-	Mittlere Radikalanzahl pro Latexteilchen
N _A	1/mol	Avogadrokonstante
N _P	-	Anzahl der Latexpartikeln pro Volumeeinheit Wasser
p_{Laplace}	$Pa = N/m^2$	LAPLACE-Druck

Π_{osm}	$J/m^3 = N/m^2$	Osmotischer Druck
r	m	Radius
r _{krit}	М	Kritischer Radius
R	$J/(mol \cdot K)$	Gaskonstante
R ₀	1/s	Rate der OSTWALD-Reifung
R_P	1/s	Gesamtpolymerisationsrate
S (∞)	g/L	Löslichkeit der Monomere
t	S	Zeit
Т	°C;K	Temperatur
T _G	°C	Glasübergangstemperatur
V	L	Volumen
V _m	L/mol	Molares Volumen der Monomere
V_P	L	Gesamtvolumen der Latexteilchen
W	$J = N \cdot m$	Arbeit
γ	$J/m^2 = N/m$	Oberflächenspannung
Ϋ́	1/s	Schergeschwindigkeit
		Schergesenwindigken
ε	%	Dehnung
\mathcal{E} \mathcal{E}_{B}	%	Dehnung Bruchdehnung
ε $\varepsilon_{\rm B}$ $\varepsilon_{\rm M}$	% % %	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung
ε $\varepsilon_{\rm B}$ $\varepsilon_{\rm M}$ $\varepsilon_{\rm Y}$	% % %	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung Streckdehnung
ε $\varepsilon_{\rm B}$ $\varepsilon_{\rm M}$ $\varepsilon_{\rm Y}$ η	% % % Pa · s	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung Streckdehnung Dynamische Viskosität
ε ε _B ε _M ε _Y η σ	% % % Pa · s Pa = N/m ²	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung Streckdehnung Dynamische Viskosität Spannung
ε $\varepsilon_{\rm B}$ $\varepsilon_{\rm M}$ $\varepsilon_{\rm Y}$ η σ $\sigma_{\rm B}$	% % % Pa · s Pa = N/m ² Pa	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung Streckdehnung Dynamische Viskosität Spannung Bruchspannung
ε ε _B ε _M ε _Y η σ σ σ _B	% % % $Pa \cdot s$ $Pa = N/m^2$ Pa Pa	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung Streckdehnung Dynamische Viskosität Spannung Bruchspannung Zugfestigkeit (Maximale Spannung)
ε ε _B ε _M ε _Y η σ σ σ _B σ _M	% % % % Pa · s Pa = N/m ² Pa Pa Pa	Dehnung Bruchdehnung Maximale Dehnung Streckdehnung Dynamische Viskosität Spannung Bruchspannung Zugfestigkeit (Maximale Spannung)

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AS	Acrylsäure
BA	Butylacrylat
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DLS	Dynamische Lichtstreuung
GC	Gaschromatographie
HLB	Hydrophilic Lipophilic Balance
MPTMS	3-Methacryl-oxypropyltrimethoxysilan
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PE-LD	Polyethylen (Low Density)
PDI	Polydispersitätsindex
PP-HD	Polypropylen (High Density)
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethymethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskop
SDS	Sodium Dodecylsulfate
SDBS	Sodium Dodecylbenzenesulfonate
TEM	Transmissionselektronmikroskop
THF	Tetrahydrofuran

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig erstellt und alle benutzten Quellen ordnungsgemäß zitiert habe. Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Swetlana Hildt Hamburg, 25 August 2019

8 Literaturverzeichnis

- [1] Goodyear, C.; Improvement in India-Rubber Fabrics, US 3633, 1844.
- [2] Staudinger, H.; Über Polymerisation, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1920, 53 (6), 1073-1085.
- [3] Staudinger, H.; Über die Konstitution des Kautschuks, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1924**, 57 (7), 1203-1208.
- [4] Staudinger, H.; Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1926, 59 (12), 3019-3043.
- [5] Bock, W.; Tschunkur, E.; Verfahren zur Darstellung von kuenstlichem Kautschuk, DE 511145, IG Farbenindustrie AG, 1927.
- [6] Gilman, J. W.; Flammability and Thermal Stability of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites, *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 15, 31-49.
- [7] Chen, C.-H.; Ou, M.-K.; Lin, S.-H.; Tsai, M.-S.; Mao, C.-F.; Yen, F.-S.; Preparation and Application of an Ultraviolet Curable Coating Containing Nanoscale α-Aluminium Oxide, J. Appl. Polym. Sci., 2006, 102 (6), 5747-5752.
- [8] Bauer, F.; Flyunt, R.; Czihal, K.; Buchmeiser, M. R.; Langguth, H.; Mehnert, R.; Nano/Micro Particle Hybrid Composites for Scratch and Abrasion Resistant Polyacrylate Coatings, *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291 (5), 493-498.
- [9] Tjong, S. C.; Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng.*, 2006, 53 (3-4), 73-197.
- Zheng, L.-Y.; Lau, K.-T.; Zhao, L.-X.; Zhang, Y.-Q.; Hui, D.; Mechanical and Thermal Properties of Nano-Al₂O₃/Nylon 6 Composites, *Chem. Eng. Comm.*, 2009, 197 (3), 343-351.
- Beyer, G.; Flame Retardant Properties of EVA-Nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminium Trihydrate, *Fire Mater.*, 2001, 25 (5), 193-197.
- [12] Damm, C.; Munstedt, H.; Rosch, A.; The Antimicrobial Efficacy of Polyamide 6/ Silver-Nano- and Microcomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 108 (1), 61–66.
- [13] Green, B. K.; Schleicher, L.; Oil-Containing Microscopic Capsules and Method of making them, US 2800457, 1957.

- [14] Duguet, E.; Abbout, M.; Morvan, F.; Maheu, P.; Fontanille, M., PMMA Encapsulation of Alumina Particles through Aqueus Suspension Polymerisation Processes, *Macromol. Symp.*, 2000, 151 (1), 365-370.
- Bourgeat-Lami, E.; Lang, J.; Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion
 Polymerization in Polar Media I Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene, J.
 Colloid Interface Sci., 1998, 197 (2), 293-308.
- Bourgeat-Lami, E.; Lang, J.; Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion
 Polymerization in Polar Media II Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica-Polystyrene Composite Particles, J. Colloid Interface Sci., 1999, 210 (2), 281-289.
- [17] Zeng, Z.; Yu, J.; Guo, Z., Preparation of Functionalized Core-Shell Alumina/Polystyrene Composite Nanoparticles I, Encapsulation of Alumina via Emulsion Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206 (15), 1558-1567.
- [18] Lee, D. C.; Jang, L. W.; Preparation and Charakterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization, J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61 (7), 1117-1122.
- [19] Rong, Y.; Chen, H.-Z.; Li, H.-Y.; Wang, M.; Encapsulation of Titatium Dioxide Particles by Polystyrene via Radical Polymerization, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 253 (1-3), 193-197.
- [20] Zhang, J.; Gao, J.; Sun, X.; Peng, Z.; Preparation and Charakterization of TiO₂/
 Poly(St-co-MAA) Core/Shell Composite Particles, *Iranian Polym. J.*, 2007, 16 (1), 39-46.
- [21] Lohmeijer, B.; Wiese, H.; Jahns, E.; Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Kompositpartikel-Dispersion, WO 2010/118961 A1, 2010.
- [22] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S.; Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Symp.*, 2000, 155, 181-198.
- [23] Mahdavian, A. R.; Ashjari, M.; H. S. Mobarakeh; Nanocomposite Particles with Core-Shell Morphology. I. Preparation and Characterization of Fe₃O₄–Poly(Butyl Acrylate-Styrene) Particles via Miniemulsion Polymerization, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2008, 110 (2), 1242-1249.
- [24] Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M.; Silica Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, 2001, 17 (19), 5775-5780.
- [25] Voorn, D. J.; Ming, W.; van Herk, A. M.; Clay Platelets Encapsulated Inside Latex Particles, *Macromolecules*, 2006, 39 (14), 4654-4656.

- [26] Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V.; The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, J. Phys. Chem. Solids, 1961, 19 (1-2), 35-50.
- [27] Wagner, C.; Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1961**, 65 (7-8), 581-591.
- [28] Taylor, P.; Ostwald Ripening in Emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, 75 (2), 107-163.
- [29] Kabalnov, A. S.; Can Micelles Mediate a Mass Transfer between Oil Droplets?, Langmuir, 1994, 10 (3), 680-684.
- [30] Kern, W.; Cherdron, H.; Logemann, H.; Polymerisation der wichtigsten Monomere, Houben-Weyl *Methods of Organic Chemistry* Vol. XIV/1, 4th Edition, *Georg Thieme Verlag*, 1961, 753-761.
- [31] Hofmann, T.; Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, *Chem. Unserer Zeit*, **2004**, *38* (1), 24-35.
- [32] Derjaguin, B. V.; Landau, L. D.; Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes, *Acta Physicochim*, **1941**, *14*, 633-662.
- [33] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, *Elsevier*, Amsterdam, **1948**.
- [34] Schultz, S.; Wagner, G.; Ulrich, J.; Hochdruckhomogenisation als ein Verfahren zur Emulsionsherstellung, *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, 74 (7), 901-909.
- [35] Stang, M.; Schuchmann, H.; Schubert, H.; Emulsification in High-Pressure Homogenizers, *Eng. Life Sci.*, **2001**, *1* (4), 151-157.
- [36] Nakashima, T.; Shimizu, M.; Kukizaki, M.; Membrane Emulsification by Microporous Glass, *Key Eng. Mater.*, **1991**, 61- 62, 513-516.
- [37] Canselier, J. P.; Delmas, H.; Wilhelm, A. M.; Abismail, B.; Ultrasound Emulsification-An Overview, J. Dispersion Science and Technology, 2002, 23 (1-3), 333-349.
- [38] Schubert, H.; Armbruster, H.; Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsionen, *Chem. Ing. Tech.*, **1989**, *61* (9), 701-711.
- [39] Walstra, P.; Formation of Emulsions, in Encyclopedia of Emulsion Technology, Hrsg.: Becher, P.; *Marcel Dekker*, New York, *Vol.* 1, 1983.
- [40] Karbstein, H.; Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1994**.

- [41] Stang, M.; Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen beim mechanischen Emulgieren; Dissertation, Universität Karlsruhe, **1998**.
- [42] Kraume, M.; Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [43] Walstra, P.; Smulders, P. E.; Emulsion formation, in Modern Aspects of Emulsion Science, Hrsg.: Binks, B. P.; *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1998.
- [44] Batchelor, G. K.; Pressure fluctuations in isotropic turbulence, *Proc. Cambridge Phil.* Soc.; 1951, 47 (2), 359-374.
- [45] Willard, G. W.; Ultrasonically Induced Cavitation in Water. A Step-by-Step Process, J. Acoustic. Soc. Am., 1953, 25 (4), 669-686.
- [46] Bechtel, S.; Gilbert, N.; Wagner, H. U.; Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Öl-Wasser-Emulsionen im Ultraschallfeld, *Chem. Ing. Tech.*, **1999**, *71 (8)*, 810-817.
- [47] Köhler, K.; Schuchmann, H. P.; Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen, *Behr's Verlag*, Hamburg, *3. Auflage*, **2012**.
- [48] Mason, T. J.; Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 443-451.
- [49] Lauterborn, W.; Ohl, C. D.; Cavitation Bubble Dynamics, Ultrason. Sonochem., 1997, 4 (2), 65-75.
- [50] Landfester, K.; Bechthold, N.; Foerster, S.; Antonietti, M.; Evidence for the Preservation of the Particle Identity in Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1999**, 20 (2), 81-84.
- [51] Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W.; Polymerization of Styrene Miniemulsions, J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry, 1985, 23 (12), 2973-2987.
- [52] Landfester, K.; Miniemulsion for Nanoparticle Synthesis, *Top. Curr. Chem.*, 2003, 227, 75–123.
- [53] Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butte, A.; Fontenot, K.; Miniemulsion Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 175, 129-255.
- [54] Alduncin, J. A.; Forcada, J.; Asua, J. M.; Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2256-2261.
- [55] Jansen, T. G. T., Meuldijk, J., Lovell, P. A., van Herk, A. M; On the Miniemulsion Polymerization of Very Hydrophobic Monomers Initiated by a Completely Waterinsoluble Initiator: Thermodynamics, Kinetics and Mechanism, J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54, 2731-2745.

- [56] Alduncin, J. A.; Forcada, J.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M.; On the Main Locus of Radical Formation in Emulsion Polymerization Initiated by Oil-soluble Initiators, J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 1991, 29, 1265 – 1270.
- [57] Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Silebi, C. A.; Vanderhoff, J. W.; Guillot, J.; Miniemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate II. Mathematical Model for the Monomer Transport, J. Polym. Sci. B: Polymer Physics, 1988, 26 (7), 1495-1517.
- [58] Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Silebi, C. A.; Vanderhoff, J. W.; Miniemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate III. Experimental Evidence for the Role of the Cosurfactant, J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry, 1989, 27 (1), 193-202.
- [59] Rodriguez, V. S.; El-Aasser, M. S.; Asua, J. M.; Silebi, C. A.; Miniemulsion Copolymerization of Styrene Methyl Methacrylate, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1989, 27 (11), 3659-3671.
- [60] Li, D.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Miniemulsion and Conventional Emulsion Copolymerization of Styrene and Butadiene: A Comparative Kinetic Study, J. Appl. Polym. Sci., 2006, 101 (4), 2304-2312.
- [61] Ugelstad, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W.; Emulsion Polymerization: Initiation of Polymerization in Monomer Droplets, J. Polym. Sci. C: Polymer Letters, 1973, 11 (8), 503-513.
- [62] Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W.; Polymerization of Styrene Miniemulsions, J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry, 1985, 23 (12), 2973-2987.
- [63] Mouran, D.; Reimers, J.; Schork, F. J.; Miniemulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with Dodecyl Mercaptan as Cosurfactant, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 1996, 34 (6), 1073-1081.
- [64] Chern, C. S.; Chen, T. J.; Miniemulsion Polymerization of Styrene using Alkyl Methacrylates as Reactive Cosurfactants, *Colloid Polym. Sci.*, **1997**, 275 (6), 546-554.
- [65] Kusdianto, C. T. L.; Yu, F. E.; Chern, C. S.; Miniemulsion Copolymerizations of Styrene and Reactive Alkyl Methacrylate Costabilizers, J. Appl. Polym. Sci., 2011, 119 (1), 620–628.
- [66] Harkins, W. D.; A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization, J. Am. Chem. Soc., **1947**, 69 (6), 1428-1444.
- [67] Chern, C. S.; Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 443–486.

- [68] Ugelstad, J.; Hansen, F. K.; Lange, S.; Emulsion Polymerization of Styrene with Sodium Hexadecyl Sulphate/Hexadecanol Mixtures as Emulsifiers. Initiation in Monomer Droplets, *Macromol. Chem. Phys.*, **1974**, 175 (2), 507-521.
- [69] Chamberlain, B. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; Polymerization within Styrene Emulsion Droplets, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, **1982**, *78* (2), 591-606.
- [70] Priest, W. J.; Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate, J Phys. Chem., 1952, 56 (9), 1077–1082.
- [71] Fitch, R.M.; Tsai, C.H.; Polymer Colloids: Particle Formation in Nonmicellar Systems,*J. Polym. Sci. B: Polym. Lett.*, **1970**, *8* (10), 703-710.
- [72] Fitch, R. M.; The Homogeneous Nucleation of Polymer Colloids, *Polym. Int.*, 1973, 5 (6), 467-483.
- [73] Hansen, F. K.; Ugelsstad, J.; Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1978**, *16* (8), 1953-1979.
- [74] Asua, J. M.; Miniemulsion Polymerization, Prog. Polym. Sci., 2002, 27 (7), 1283-1346.
- [75] Hoffmann, F.; Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk, DE 250690, Farbenfabriken Bayer, 1909.
- [76] Hoffmann, F.; Coutelle C.; Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz, *DE* 250335, Farbenfabriken Bayer, **1909**.
- [77] Harkins, W. D.; A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization,*J. Chem. Phys.*, **1945**, *13* (9), 381-382.
- [78] Harkins, W. D.; A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization II, J. Chem. Phys., 1946, 14, 47.
- [79] Smith, W. V.; Ewart, R. H.; Kinetics of Emulsion Polymerization, J. Chem. Phys., 1948, 16 (6), 592-599.
- [80] Odian, G.; Principles of Polymerization, *Wiley Interscience*, New Jersey, 2004.
- [81] Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S.; Miniemulsion Polymerization of Styrene: Evolution of the Particle Size Distribution, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1995, 33 (8), 1391-1408.
- [82] Chern, C. S.; Principles and Applications of Emulsion Polymerization, *John Wiley & Sons*, New Jersey, 2008.
- [83] Sahama, T. G.; Lehtinen, M.; Rehtijärvi, P.; Natural Bohmite Single Crystals from Ceylon, *Contr. Mineral. Petrol.*, **1973**, 39 (2), 171-174.

- [84] Böhm, J.; Über Aluminium- und Eisenhydroxide, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1925**, 149 (1), 203-216.
- [85] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, *de Gruyter Verlag*, Berlin, 102. *Auflage*, 2007.
- [86] <u>http://mineral.nsu.ru/educat/article/20/</u> (Lehrmaterial vom Geologischen Museum der Universität von Novosibirsk, Stand: 20.09.2017).
- [87] Candela, L.; Perlmutter, D. D.; Pore Structures and Kinetics of the Thermal Decomposition of Al(OH)₃, *AIChE Journal*, **1986**, *32* (9), 1532-1545.
- [88] Perić, J.; Krstulović, C.; Vučak, M.; Investigation of Dehydroxylation of Gibbsite into Boehmite by DSC Analysis, J. Therm. Anal., 1996, 46 (5), 1339-1347.
- [89] Sun, X.; Li, J.; Zhang, F.; Qin, X.; Xiu, Z.; Ru, H.; Synthesis of Nanocrystalline α-Al₂O₃ Powders from Nanometric Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, *86* (8), 1321-1325.
- [90] Okada, K.; Nagashima, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Tsukada, T.; Relationship between Formation Conditions, Properties and Crystallite Size of Boehmite, J. Coll. Interf. Sci., 2002, 253 (2), 308-314.
- [91] Mishra, D.; Anand, S.; Panda, R. K.; Das, R. P.; Hydrothermal Preparation and Characterization of Boehmites, *Mater. Lett.*, **2000**, *42* (1), 38-45.
- [92] Musić, S.; Dragčević, D.; Popović, S.; Vdović, N.; Chemical and Microstructural Properties of Al-Oxide Phases obtained from AlCl₃ Solutions in Alkaline Medium, *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, 59 (1), 12-19.
- [93] Bokhimi, X.; Toledo-Antonio, J. A.; Guzman-Castillo, M. L.; Hernandez-Beltran, F.; Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite, *J. Solid State Chem.*, 2001, 159 (1), 32-40.
- [94] Nguefack, M.; Popa, A.; Rossignol, S.; Kappenstein, C.; Preparation of Alumina throuth a Sol-Gel Process. Synthesis, Characterization, Thermal Evolution and Model of Intermediate Boehmite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5 (19), 4279-4289.
- [95] Vogels, R.; Kloprogge, J. T.; Buining, P. A.; Seykens, D.; Jansen, J. B. H.; Geus, J. W.; The Tridecameric Aluminium Complex as an Appropriate Precursor for Fibrous Boehmite: A ²⁷Al NMR Study on the Partial Hydrolysis of Aluminium sec-Butoxid, J. Non-Cryst. Sol., 1995, 191 (1-2), 38-44.

- [96] Bokhimi, X.; Morales, A.; Valente, J. S.; Sulfate Ions and Boehmite Crystallization in a Sol Made with Aluminium Tri-sec-Butoxide and 2-Propanol, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (1), 103-107.
- [97] Buining, P. A.; Pathmamanoharar, C.; Jansen, J. B. H.; Lekkerkerker, H. N. W.; Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminium Alkoxide Precursors, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74 (6), 1303-1307.
- [98] Bokhimi, X.; Sanchez-Valente, J.; Pedraza, F.; Cristallization of Sol-Gel Boehmite via Hydrothermal Annealing, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *166* (1), 182-190.
- [99] Yoldas, B. E.; Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion, J. Appl. *Chem. Biotechnol.*, **1973**, 23 (11), 803-809.
- [100] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press Inc.*, San Diego, **1990**.
- [101] Santos, P. S.; Neves, R. F.; Santos, H. S.; Preparation of Aqueous Sols Containing Well-Shaped Boehmite Crystals, *Colloid Polym. Sci.*, **1993**, 271 (2), 197-200.
- [102] He, T.; Xiang, L.; Zhu, S.; Different Nanostructures of Boehmite Fabricated by Hydrothermal Process: Effects of pH and Anions, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, *11* (7), 1338-1342.
- [103] Torno, O.; Dispergierbare Böhmite aus Alkoxidprozess, *Sasol Inorganic Specialty Chemicals*, **2008**.
- [104] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.; Industrial Organic Chemistry, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 4. Edition, 1997, 208-210.
- [105] Schimanski, J.; Production of Dispersible Aluminas and Their Use in Different Applications, *Key Eng. Mater.*, **1998**, 150, 161-170.
- [106] Volz, M.; Ziener, U.; Salz, U.; Zimmermann, J.; Landfester, K.; Preparation of Protected Photoinitiator Nanodepots by the Miniemulsion Process, *Colloid Polym. Sci.*, 2007, 285 (6), 687-692.
- [107] Theisinger, S.; Schoeller, K.; Osborn, B.; Sarkar, M.; Landfester, K.; Encapsulation of a Fragrance via Miniemulsion Polymerization for Temperature-Controlled Release, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210 (6), 411-420.
- [108] Rossmanith, R.; Weiss, C. K.; Geserick, J.; Hüsing, N.; Hörmann, U.; Kaiser, U.; Landfester, K.; Porous Anatase Nanoparticles with High Specific Surface Area Prepared by Miniemulsion Technique, *Chem. Mater.*, **2008**, 20 (18), 5768-5780.

- [109] Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C.; Polypropylene / Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chem. Mater.*, **2001**, *13* (10), 3516-3523.
- [110] Chuayjuljit, S.; Boonmahitthisud, A.; Natural Rubber Nanocomposites Using Polystyrene-Encapsulated Nanosilica Prepared by Differential Microemulsion Polymerization, *Appl. Surf. Sci.*; 2010, 256 (23), 7211-7216.
- [111] Landfester, K.; Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48* (25), 4488-4507.
- [112] Grellmann, W.; Seidler, S.; Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2005.
- [113] Hopmann, C.; Michaeli, W.; Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verlag, München, 7. Auflage, 2015.
- [114] Bergmann, W.; Werkstofftechnik 1, Carl Hanser Verlag, München, 7. Auflage, 2013, 291-297.
- [115] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [116] Tong, Z.; Deng, Y.; Synthesis of Polystyrene Encapsulated Nanosaponite Composite Latex via Miniemulsion Polymerization, *Polymer*, 2007, 48 (15), 4337-4343.
- [117] Tong, Z.; Deng, Y.; Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene on the Presence of Organoclays, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, 293, 529-537.
- [118] Al-Ghamdi, G. H.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S.; Encapsulation of Titanium Dioxide in Styrene / n-Butyl Acrylate Copolymer by Miniemulsion Polymerisation, J. Appl. Polym. Sci., 2006, 101 (5), 3479-3486.
- [119] Tang, E.; Dong, S.; Preparation of Styrene Polymer / ZnO Nanocomposite Latex via Miniemulsion Polymerization and its Antibacterial Property, *Colloid Polym Sci*, 2009, 287 (9), 1025-1032.
- [120] Zhang, J.; Gao, G.; Zhang, M.; Zhang, D.; Wang, C.; Zhao, D.; Liu, F.; ZnO / PS Core-Shell Hybrid Microspheres Prepared with Miniemulsion Polymerization, J. Colloid Interface Sci., 2006, 301 (1), 78-84.
- Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M.; Miniemulsion
 Polymerization: Applications and New Materials, *Macromolecular Symposia*, 2000, 151
 (1), 549-555.

- [122] Mahdavian, A. R.; Saraffi, Y.; Shabankareh, M.; Nanocomposite Particles with Core-Shell Morphology III: Preparation and Characterization of Nano Al₂O₃–Poly(Styrene-Methyl Methacrylate) Particles via Miniemulsion Polymerization, *Polym. Bull.*, 2009, 63 (3), 329-340.
- [123] Antonietti, M.; Landfester, K.; Osmotische Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen und deren Anwendung zur Herstellung von Nanohybridpartikeln, DE 19852784 A1, 2000.
- [124] Ganschow, M.; Metz, H. J.; Rohr, U.; Schweikart, K.-H.; Landfester, K.; Verfahren zur Herstellung polymerverkapselter Pigmente, WO 2005/105931 A1, DE 102004020726 A1, 2005.
- [125] Ganschow, M.; Metz, H. J.; Rohr, U.; Schweikart, K.-H.; Landfester, K.; Method for Production of Polymer-Encapsulated Pigments, US 020070227401 A1, 2007.
- [126] Hecht, L. L.; Wagner, C.; Landfester, K.; Schuchmann, H. P.; Surfactant Concentration Regime in Miniemulsion Polymerization for the Formation of MMA Nanodroplets by High-Pressure Homogenization, *Langmuir*, **2011**, 27 (6), 2279-2285.
- [127] Salz, U.; Zimmermann, J.; Rheinberger, V.; Landfester, K.; Ziener, U.; Volz, M.; Mikroverkapselte Photoinitiatoren und deren Verwendung für Dentalmaterialien, WO 2008049839 A1, 2008.
- [128] Zhang, D.; Liu, S.; Method for Preparing Phase-Change Energy-Storage Nano Capsule Powder and Use thereof, CN 101480596 A, 2009.
- [129] Minge, O.; Weitzel, H-P.; Weidner, R.; Sandmeyer, F.; Nanopartikelhaltige Organopolymere, DE 102005000824 A1, 2005.
- [130] Lee, Y-D.; Huang, C-Y.; Chen, C-M.; Drug-Loaded Poly(Alkyl-Cyanoacrylate) Nanoparticles and Process for the Preparation thereof; US 20080182776 A1, 2008.
- [131] Cui, L.; Xu, H.; Gu, H.; Polymerization Prozess for Preparing Monodispersal Organic/Inorganic Composite Nano-Microsphere, US 20100292388 A1; 2010.
- Barraza, H. J.; Balzano, L.; Pompeo, F.; Rueda, O. L.; O'Rear, E. A.; Resasco, D. E.;
 Carbon Nanotube-Filled Composites, WO 2004001107 A2, CA 2489352 A1, 2003.
- Barraza, H. J.; Balzano, L.; Pompeo, F.; Rueda, O. L.; O'Rear, E. A.; Resasco, D. E.;
 Carbon Nanotube-Filled Composites Prepared by in-situ Polymerization, US
 20070004857 A1, 2006.
- [134] Marlow, J. K.; Kayima, P. M., Sama-Ranayake, G. S., Rao, M.; Mini-Emulsions and Latexes therefrom, WO 2010074750 A1, 2010.

- [135] Jopp, K.; Nanotechnologie Aufbruch ins Reich der Zwerge, Springer Gabler Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage, 2006.
- [136] Götz, L.; Darstellung von Polymer/Böhmit-Kompositen mittels Miniemulsionspolymerisation, *Dissertation*, Universität Hamburg, 2014.
- [137] <u>http://www.sasolnorthamerica.com/Images/Interior/products/sasolinorganics_disperal_dispal.pdf</u> (Stand 25.07.2018)
- [138] Mollet, H.; Grubenmann, A.; Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2000.
- [139] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M.; Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules*, **1999**, *32* (16), 5222-5228.
- [140] Wagner, C.; Synthese und Charakterisierung von Polymethylmethacrylat (PMMA)-Silika-Komposit-Partikeln und fluorierten Nanopartikeln unter Verwendung des Miniemulsionsprozesses, *Dissertation*, Universität Mainz, **2011**.
- [141] Leiza, J. R.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Preparation of High Solids Content Poly (n-Butyl Acrylate) Latexes through Miniemulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*;
 1997, 64 (9), 1797-1809.
- Bechtel, S.; Gilbert, N.; Wagner, H. G.; Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Emulsionen im Ultraschallfeld - Teil 2, *Chemie Ingenieur Technik*, 2000, 72 (5), 450-459.
- [143] Elias, H.-G.; Makromoleküle, Band 4: Anwendungen von Polymeren, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 6. Auflage, 2003.
- [144] Musyanovych, A.; Rossmanith, R.; Tontsch, C.; Landfester, K.; Effect of Hydrophilic Comonomer and Surfactant Type on the Colloidal Stybility and Size Distribution of Carboxyl- and Amino-Functionalized Polystyrene Particles Prepared by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, 2007, 23, 5367-5376.
- [145] Wang, S.; Schork, F. J.; Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Nonionic Surfactant, J. Appl. Polym. Sci., 1994, 54 (13), 2157-2164.
- [146] Wu, X. Q.; Schork, F. J.; Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with nonionic and ionic Surfactants, J. Appl. Polym. Sci., 2001, 81 (7), 1691–1699.
- [147] Chern, C-S.; Liou, Y-C.; Kinetics of Styrene Miniemulsion Polymerization Stabilized by Nonionic Surfactant / Alkyl Methacrylate, *Polymer*, **1999**, 40 (1), 3763-3772.

- Bannemann, B.; Herstellung von Poly(methylmethacrylat) und Poly(n-butylacrylat)
 Polymerblends durch in-situ Mikroemulsionspolymerisation, *Dissertation*, Universität
 Essen, 2002.
- [149] Vorwerg, L.; Gilbert, R. G.; Electrosteric Stabilization with Poly(Acrylic) Acid in Emulsion Polymerization: Effect on Kinetics and Secondary Particle Formation, *Macromolecules*, 2000, 33 (18), 6693–6703.
- [150] Fox, T. G.; Influence of Diluents and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1956**, *1*, 123.
- [151] Fox, T. G.; Flory, P. J.; Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, J. Appl. Phys., 1950, 21, 581-591.
- [152] Malucelli, G.; Alongi, J.; Gioffredi, E.; Lazzari, M.; Thermal, Rheological and Barrier Properties of Waterborne Acrylic Nanocomposite Coatings Based on Boehmite or Organo-Modified Montmorillonite, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, 111, 1303-1310.
- [153] Müller, B.; Rath, W.; Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen, *Vincentz Network*, Hannover, **2004**.
- [154] Elias, H.-G.; Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 6. Auflage, 2001.
- [155] Streller, R. C.; Boehmite als Nanofüllstoffe für Polypropylen-Nanocomposites und Nanopartikel-modifizierte Polypropylen/Kautschuk-Blends, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2008.
- [156] Antonietti, M.; Landfester, K.; Polyreactions in Miniemulsions, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27, 689-757.