

-Sprühpolymerisation- Herstellung von antibak- teriellen Superabsorbent

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

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

vorgelegt von
Katharina Franke, geb. Genesisius

Hamburg 2020

Die vorgelegte Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2014 bis Juli 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

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

Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2020

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, für die fachlichen Diskussionen und seiner Unterstützung für mögliche Weiterbildungen während meines Promotionsstudiums.

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

Herrn Dr. W. Pauer danke ich für seine stets offene Bürotür, seine konstruktiven, ehrlichen Gespräche und Diskussionen sowie seiner Unterstützung.

Mareike Bendig, Franziska & Matthias Griesing, Svetlana Koschke, Doris Wong, Seven Bettermann, Lasse Finzel, Thomas Hellwig, Malte Junk und Baldur Schröter danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Renate Walter danke ich für die Zahlreichen REM-Aufnahmen und die netten Unterhaltungen.

Michael Gröger (Der Michi), Susanne Grieser und Holger Stockhusen danke ich für ihre außerordentliche Hilfsbereitschaft.

Ein großes Dankeschön an Markus Wietzer für seine tatkräftige Unterstützung im Labor.

Danke an mein Büro D29 (Fabian, Peter, Sven, Fanzi, Matthias) für die kollegiale Atmosphäre, lustigen Gespräche aber auch fachlichen Diskussionen.

Dem gesamten Arbeitskreis Moritz möchte ich besonders für die gute gemeinsame Zeit, die Seminarfahrten, gemeinsamen Feiern, die fachlichen Diskussionen im AK Seminar und die Unterstützung während meiner Schwangerschaft danken.

Meinen Eltern möchte ich für die jahrelange Unterstützung während meines Studiums danken und für noch vieles mehr.

Meinem Mann Stefan Franke danke ich fürs „immer da sein“ und noch vieles mehr. Ich liebe dich!

Luisa und Annabell ihr seid mein Glück! Ich liebe euch.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	5
3	Ausblick	9
4	Einleitung und Problemstellung	10
5	Theoretischer Hintergrund	14
5.1	Sprühverfahren.....	14
5.2	Zerstäubungstechnik.....	19
5.3	Betriebsweise und Verweilzeit.....	28
5.4	Partikelbildung und Partikelmorphologie	30
5.5	Akustische Levitation	32
6	Stand des Wissens	34
7	Experimenteller Teil	50
7.1	Untersuchung des erzeugten Tropfen auf Monodispersität	50
7.2	Sprühturmversuche	51
7.2.1	Aufbau und Betrieb des Modellsprühturms	51
7.2.2	Herstellung der Monomerlösung für die PAA/PNaA-Partikel-herstellung.	54
7.2.3	Herstellung der Monomerlösung für die SAP- und antibakteriellen SAP-Partikel	56
7.3	Herstellung von Silbernanopartikeln.....	56
7.3.1	AgNP Synthese nach der Tannin-Citrat-Methode.....	56
7.3.2	AgNP Synthese mit PEG und Glucose	57
7.3.3	Nachträgliche Funktionalisierung der Tannin-Citrat-AgNP.....	58
7.4	Levitation von AgNP-Monomerdispersionen	58
7.5	Rasterelektronenmikroskopie.....	60
7.6	Atomabsorptionsspektroskopie.....	61
7.6.1	Bestimmung der AgNP- sowie Silberionen-Konzentration aus dem Quellungsüberstand der SAP-Partikel	61

7.6.2	Bestimmung der AgNP-Konzentration in den sprühpolymerisierten SAP-Partikeln	62
7.6.3	Bestimmung der AgNP-Konzentration in den levitierten SAP-Partikeln	62
7.7	Restmonomerbestimmung.....	62
7.8	Restfeuchtebestimmung.....	63
7.9	TGA Messung	63
7.10	Molmassenbestimmung mittels GPC.....	64
7.11	Quellungsversuche.....	64
7.11.1	Quellungsgrad.....	64
7.11.2	Quellungskinetik.....	65
7.12	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs.....	66
7.13	Sedimentationsversuche	67
7.14	Antibakterieller Test	68
7.14.1	Hemmhof-Test.....	68
7.14.2	oCelloskopie	69
8	Ergebnisse und Diskussion	72
8.1	Kurze Erläuterung zum Box-Plot-Diagramm.....	72
8.2	Auswahl möglicher Sprühköpfe zur Herstellung von Superabsorbern.....	73
8.2.1	Vergleich zwischen Schwingblenden- und Ultraschallsprühkopf.....	73
8.2.2	Einfluss der Sprühkopfparameter auf die Tropfengröße und-vertelung ...	76
8.2.3	Fazit zu den getesteten Sprühköpfen	86
8.3	Variationen der Sprühturmparameter	87
8.3.1	Einfluss der Zerstäuberluftmenge	87
8.3.2	Einfluss auf die Partikelmorphologie und Partikelexpansion	91
8.3.3	Einfluss auf die Restfeuchte und den Restmonomeranteil	98
8.3.1	Einfluss der Initiatorkonzentration	99
8.3.2	Einfluss auf die Morphologie durch Initiatorkombination aus VA-044 und V50	101

8.4	Auswahl des Initiatorsystems für die Sprühpolymerisation von Superabsorbern	106
8.4.1	Natriumacrylat-Lösung ohne Initiator	107
8.4.2	Morphologische Unterschiede in Abhängigkeit vom Initiator	110
8.4.3	Vergleich der Initiatoren für die Herstellung von SAP	116
8.4.4	Einfluss auf die Molmasse und Molmassenverteilung	121
8.5	Einfluss der Prozess- und Rezepturparameter auf die Eigenschaften der SAP	129
8.6	Herstellung und Charakterisierung der Ag-Nanopartikel	136
8.7	Stabilitätsuntersuchungen von AgNP-Monomer-Dispersionen	142
8.8	Herstellung antibakterieller Superabsorber im Levitator	151
8.8.1	Einfluss auf die Hüllbildung und die Kühlgrenztemperatur	151
8.8.2	Einfluss der AgNP auf die Morphologie und die Ag-Nanopartikel-verteilung im SAP-Partikel	155
8.8.3	Bestimmung der Ag-Konzentration in den levitierten Partikeln	159
8.9	Die Übertragung antibakterieller Superabsorber in den Sprühturm	161
8.9.1	Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln	161
8.9.2	Abhängigkeiten der Superabsorber-Eigenschaften von AgNP	174
8.9.3	Quellungsverhalten in Abhängigkeit vom Medium und Ag-Anteil	178
8.9.4	Restfeuchte-, Restmonomer- und TOC-Bestimmung	182
8.9.5	Bestimmung der Materialstabilität mittels TGA Untersuchungen	185
8.10	Test auf antibakterielle Eigenschaften	191
8.10.1	Hemmhof-Test	191
8.10.2	oCelloscop	195
9	Literatur	201
10	Anhang	209
10.1	Versuchsplan für die Levitatorexperiment	209
10.2	EDX-Spektren	210
10.3	Quellungskinetik	211
10.4	Tropfengrößen	212

10.5	Silberfreisetzung.....	213
10.6	Verwendete Chemikalien	215
10.7	Verwendete Hilfsmittel und Geräte.....	216
10.8	Abkürzungsverzeichnis.....	216
10.8.1	Symbole.....	216
10.8.2	Akronyme.....	218

1 Zusammenfassung

Die Sprühpolymerisation ist eine Weiterentwicklung der Sprühtrocknung, die mit der Polymerisation im Sprühprozess eine weitere Prozessstufe einschließt, und sie daher in Bezug auf die Prozessintensivierung interessant für industrielle Anwendungen macht. Bei der Sprühpolymerisation findet parallel zur Trocknung des Tropfens eine Polymerisation im Partikel statt. Die Sprühpolymerisation wird industriell erfolgreich zur Herstellung von superabsorbierenden Polymerpartikeln (SAP) eingesetzt. Diese SAP-Partikel werden zu 90 % im Hygienebereich verarbeitet und hier wiederum hauptsächlich für Babywindeln und Inkontinenzprodukte eingesetzt.

Eine Herausforderung im Bereich der Inkontinenzprodukte für Erwachsene ist die Verhinderung der Windeldermatitis, einer bakterielle Entzündung der Haut im Windelbereich. Es gibt Produkte, die gezielt das Bakterienwachstum reduzieren oder hemmen. Verbreitet wird Silber als antibakterielles Agens verwendet, welches nachträglich in die Hygieneartikel eingebracht wird. Hierzu werden hergestellte SAP-Partikel nachträglich in Silbersalz-Lösungen oder Silbernanopartikel (AgNP)-Dispersionen getränkt. Der Nachteil bei dieser Vorgehensweise ist der zusätzliche Prozessschritt, bestehend aus Tränkung und anschließender Trocknung. Dies steigert die Prozesskosten und -zeit.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob eine direkte Herstellung von antibakteriellen SAP-Partikeln möglich ist. Hierzu wurde unter Verwendung einer mit AgNP versetzte Monomer-Lösung im Sprühturmreaktor sprühpolymerisiert. Die signifikanten Prozessgrößen des Sprühturmreaktors sowie das erhaltene Produkt wurden untersucht und charakterisiert.

Die antibakteriellen SAP-AgNP-Partikel basierten auf einem Acrylsäure (AA) und Natriumacrylat (NaA) Stoffsystem. Unvernetzte Polyacrylsäure/Polynatriumacrylat (PAA/PNaA)-Partikel und vernetzte SAP-Partikel ohne AgNP-Zusatz dienten als Referenzmaterial. Das Referenzmaterial wurde für die Prozessgrößenuntersuchung als auch für die Partikelcharakterisierung herangezogen. Für die Herstellung aller Partikel wurde stets eine 30 %ige wässrige, teilneutralisierte Acrylsäure-Lösung verwendet. Je nach NaA-Anteil konnte ein Neutralisationsgrad (DN) zwischen DN = 0 % (nur AA) und DN = 100 % (nur NaA-Lösung) eingestellt werden. Als Initiatoren wurden VA-044 (2,2'-Azobis[2-(2-Imidazolin-2-yl)Propan] Dihydrogenchlorid) und VA-057 (2,2'-Azobis[N-(2-Carboxyethyl)-2-methylpropionamidin] Tetrathydrat) verwendet. N, N'-Methylen-bisacrylamid (MBA) diente als Vernetzer für die SAP-Partikelherstellung.

Die reproduzierbar, gleichbleibende Tropfengröße und -verteilung der eingebrachten Tropfen war eine Grundvoraussetzung, um eine gleichbleibende Produktqualität zu sichern und die Prozessparameter zu untersuchen und zu charakterisieren. Hierzu wurde neben dem etablierten Schwingblenden-Aerosol-Generator (SBG) ein Ultraschallzerstäuber getestet. Der SBG generierte im Vergleich zum Ultraschallzerstäuber reproduzierbare Ergebnisse. Außerdem wurde die Zerstäuberluftmenge, mit welcher der SBG-Sprühkopf betrieben wurde, untersucht. Mit steigender Zerstäuberluftmenge nahm sowohl die Tropfen- als auch die Partikelgröße im Vergleich zur Tropfengröße nach Austritt aus der Blende am geringsten zu, da die Koaleszenz der Tropfen reduziert wurde. Die Restfeuchte und der Restmonomeranteil nahmen mit ansteigender Zerstäuberluftmenge ab, da die erzeugten Tropfen und die daraus resultierenden Partikel nicht agglomerierten.

Für die Charakterisierung des Referenzmaterials im Sprühturmreaktor wurden die Prozess Temperatur (70-120 °C), der Neutralisationsgrad (0-100 %) sowie die Initiatorkonzentration (Stoffmengenanteil von 0,5 % und 1 % bezogen auf Monomere) variiert und mit den Ergebnissen des Levitators verglichen. Das Stoffsystem AA/NaA ist für die Herstellung von SAP-Partikeln etabliert und die Levitatorergebnisse des AA/NaA Stoffsystems sind literaturbekannt^{[1], [2]}. Dies ermöglichte einen Vergleich zwischen levitierten und sprühpolymerisierten PAA/PNaA-Partikeln. Dieser Vergleich zeigte, dass die Levitatoraussagen über die Partikelmorphologien auch im Sprühturmreaktor ihre Gültigkeit behielten.

Anschließend wurde die geeignete Vernetzerkonzentration für die Herstellung von SAP- und SAP-AgNP-Partikeln bestimmt, indem der lösliche Anteil und das Quellungsverhalten der Partikel in Abhängigkeit vom Medium (destilliertes Wasser und 0,9 % NaCl-Lösung) untersucht wurde. Als Vernetzer wurde N, N'-Methylen-bisacrylamid (MBA) verwendet, der Massenanteil des Vernetzers variierte zwischen 0,1-2 % bezogen auf das Monomer. Je höher die Vernetzerkonzentration, desto geringer der Quellungsgrad (~50 g Wasser/g SAP) und der lösliche Anteil der SAPs (0,03 mg TOC/mg SAP). Je niedriger die Vernetzerkonzentration desto höher der Quellungsgrad (~500 g Wasser/g SAP) und der lösliche Anteil des SAPs (0,18 mg TOC/mg SAP). Der Kompromiss für eine geeignete Vernetzerkonzentration bestand darin, einen ausreichenden Quellungsgrad von 100-200 g Wasser/g SAP und einen geringen löslichen SAP-Anteil zu erzielen. Der ausgewählte Standard-Vernetzermassenanteil betrug 0,5 % bezogen auf das Monomer. Der Quellungsgrad wurde ebenfalls signifikant vom verwendeten Quellungsmedium beeinflusst. Dies wurde bestimmt, da die antibakteriellen Tests in biologischen, isotonischen Medien durchgeführt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass der Quellungsgrad unter Verwendung

wässriger Lösungen mit einem Massenanteil von 0,9 % NaCl um die Hälfte im Gegensatz zum destillierten Wasser abnimmt.

Die Stabilität (S) der AgNP-Monomer-Dispersion wurde ebenfalls bestimmt, um eine ausreichende AgNP-Verteilung in den SAP-Partikeln zu gewährleisten. Hierzu wurde die Stabilität von Monomer-Lösungen mit unterschiedlichen DN (0, 50, 100 %) und kommerziellen AgNP (100 nm, mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisiert) mit einem Massenanteil von 0,1 % und 1 % dispergiert und in einer Sedimentationsbox untersucht. Bei einem AgNP-Massenanteil von 0,1 % ($S \sim 1$, für DN 0 %) ist die Dispersion 6-mal stabiler als bei einem AgNP-Massenanteil von 1 % ($S \sim 6$, für DN 0 %). Mit steigendem Neutralisationsgrad nimmt die Stabilität der AgNP-Dispersion zu. Nach der Sprühpolymerisation der Ag-Monomer-Lösung wurden die SAP-AgNP-Partikel mit den SAP-Partikeln ohne AgNP verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die AgNP keinen Einfluss auf die Partikelmorphologie, die Partikeleigenschaften, wie Restfeuchte und Restmonomeranteil, sowie das Quellungsverhalten hatten. Demnach konnten AgNP in Massenanteilen zwischen 0,1-1 % bezogen auf das Monomer eingesetzt werden, ohne dass die Produktqualität beeinflusst wurde.

Die von den SAP-AgNP-Partikeln angefertigten rasterelektronenmikroskopischen (REM)-Aufnahmen zeigten, dass sich die AgNP überwiegend auf der Partikeloberfläche, aber auch im Inneren des Partikels und dort besonders an den Grenzflächen zu Blasen und Hohlräumen befanden und weniger im kompakten Material.

Die Silberfreisetzung der SAP-AgNP-Partikel wurde in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad, AgNP-Typ und Quellungsmedium untersucht.

Der Neutralisationsgrad hatte keinen signifikanten Einfluss auf die freigesetzte Menge an Silber. Hingegen wurden Zusammenhänge zwischen der Silberfreisetzung und dem AgNP-Typ sowie dem Quellungsmedium beobachtet.

Die minimale toxische Konzentration für Bakterien (8-100 ppm Silber) im Quellungsmedium destilliertes Wasser wurde für die SAP-AgNP-Partikel mit selbst hergestellten AgNP (24-60 nm) nicht erreicht. Für die folgenden antibakteriellen Tests wurden ausschließlich die SAP-AgNP-Partikel, die mit kommerziellen AgNP (70-430 nm) hergestellt wurden, verwendet. In Bezug auf das biologische Medium wurde für die SAP-AgNP-Partikel die Ag-Freisetzung in isotonischer Kochsalz-Lösung ermittelt. Die Ag-Freisetzung der SAP-AgNP-Partikel in 0,9 % NaCl-Lösung war mit 120 $\mu\text{g/g}$ (DN 50 %, 1 % AgNP-Anteil) größer als in destilliertem Wasser 17,5 $\mu\text{g/g}$ (DN 50 %, 1 % AgNP-Anteil).

Die Untersuchung auf antibakterielle Eigenschaften der SAP-AgNP-Partikeln wurde mittels Hemmhof-Test und oCelloskop geprüft. Beim Hemmhof-Test wurde sowohl für *Escherichia coli* (*E. coli*) als auch für *Staphylococcus aureus* (*St. aureus*) keine Hemmhofausbildung beobachtet. Unter Verwendung des oCelloskops wurde eine deutliche Reduktion des Bakterienwachstums beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass das Bakterienwachstum im gewünschten Zeitfenster von 4-8 Stunden erfolgreich gehemmt wurde. Bei einer Probe von 85 mg SAP-AgNP-Partikeln wurde nach 6 h eine 100 %ige und nach 8 h eine 70 %ige Hemmung beobachtet.

Die hier vorgestellte Arbeit zeigt, dass die Herstellung von antibakteriellen SAP-AgNP-Partikeln mittels Sprühpolymerisation erfolgreich war und das Bakterienwachstum durch die SAP-AgNP-Partikel gehemmt wurde. Im Bereich der Hygieneartikel bietet die erzielte Wachstumsreduktion im zeitrelevanten Anwendungsfenster (4-8 h) die Möglichkeit eine Windeldermatitis vorzubeugen.

2 Summary

Spray polymerisation is a further development of spray drying, which includes a further process the polymerisation in the spray process, therefore making it interesting for industrial applications in terms of process intensification. In spray polymerization, polymerization takes place in the particle parallel to the drying of the droplet. Spray polymerization is used successfully in the industry to produce superabsorbent polymer particles (SAP). These SAP particles are processed to 90 % in the hygiene sector, where they are mainly used for baby diapers and incontinence products.

A challenge in the field of adult incontinence products is the prevention of diaper dermatitis, a bacterial inflammation of the skin in the diaper area. There are products that specifically reduce or inhibit bacterial growth. Silver is widely used as an antibacterial agent, which is subsequently incorporated into the hygiene products. For this purpose, manufactured SAP particles are subsequently soaked in silver salt solutions or in silver nanoparticles (AgNP) dispersions. The disadvantage of this procedure is the additional process step consisting of soaking and subsequent drying. This increases the process costs and time.

In the present work it was investigated whether a direct production of antibacterial SAP particles is possible. For this purpose, a monomer solution provided with AgNP was spray polymerized in a spray tower reactor. The significant process parameters of the spray tower reactor as well as the obtained product were investigated and characterized.

The antibacterial SAP AgNP particles were based on an acrylic acid (AA) and sodium acrylate (NaA) substance system. Polyacrylic acid/polynosodium acrylate (PAA/PNaA) particles, which were not crosslinked and crosslinked SAP particles without added AgNP served as reference material. The reference material was used for process size analysis as well as for particle characterization. A 30% aqueous, partially neutralized acrylic acid solution was always used to produce all particles. Depending on the NaA content, a degree of neutralization (DN) between DN = 0 % (only AA) and DN = 100 % (only NaA solution) could be set. As initiators VA-044 (2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrogen chloride) and VA-057 (2,2'-azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamide] tetrate hydrate) were used. N, N'-methylene-bisacrylamide (MBA) served as crosslinker for SAP particle production.

The reproducible, constant droplet size and distribution of the introduced droplets was a basic requirement to ensure a constant product quality and to investigate and characterize the process parameters. For this purpose, an ultrasonic atomizer was tested in addition to the established oscillating orifice aerosol generator (SBG). The SBG generated reproducible results compared to the ultrasonic nebulizer. In addition, the atomizer air volume with which the SBG spray head was operated was investigated. With increasing atomizing air volume, both drop, and particle size increased least compared to the drop size after exit from the orifice, because the coalescence of the drops was reduced. Residual moisture and monomer content decreased with increasing atomizing air volume, since the generated droplets and the resulting particles did not agglomerate.

For the characterization of the reference material in the spray tower reactor, the process temperature (70-120 °C), the degree of neutralization (0-100 %) and the initiator concentration (molar fraction of 0.5 % and 1 % based on monomers) were varied and compared with the results of the levitator. The substance system AA/NaA is established to produce SAP particles and the levitator results of the AA/NaA substance system are known from literature [1], [2]. This allowed a comparison between levitated and spray polymerized PAA/PNaA particles. This comparison showed that the levitator statements on particle morphologies remained valid in the spray tower reactor.

Subsequently, the suitable crosslinker concentration to produce SAP and SAP AgNP particles was determined by examining the soluble fraction and the swelling behaviour of the particles as a function of the medium (distilled water and 0.9% NaCl solution). N, N'-methylene-bisacrylamide (MBA) was used as crosslinker, the mass fraction of the crosslinker varied between 0.1-2 % relatively to the monomer. The higher the crosslinker concentration, the lower the degree of swelling (~50 g water/g SAP) and the soluble fraction of the SAPs (0.03 mg TOC/mg SAP). The lower the crosslinker concentration, the higher the degree of swelling (~500 g water/g SAP) and the soluble portion of the SAPs (0.18 mg TOC/mg SAP). The compromise for a suitable crosslinker concentration was to achieve a suitable degree of swelling of 100-200 g water/g SAP and a low soluble SAP content. The selected standard crosslinker mass percentage was 0.5 % based on monomer. The degree of swelling was also significantly influenced by the swelling medium used. This was determined since the antibacterial tests were performed in biological, isotonic media. It could be shown that the degree of swelling when using aqueous solutions with a mass fraction of 0.9 % NaCl decreases by half compared to distilled water.

The stability (S) of the AgNP monomer dispersion was also determined to ensure suitable AgNP distribution in the SAP particles. For this purpose, the stability of monomer solutions with different DN (0, 50, 100 %) and commercial AgNP (100 nm, stabilized with

polyvinylpyrrolidone (PVP)) with a mass fraction of 0.1 % and 1 % was dispersed and examined in a sedimentation box. With an AgNP mass fraction of 0.1 % ($S \sim 1$, for DN 0 %) the dispersion is 6 times more stable than with an AgNP mass fraction of 1 % ($S \sim 6$, for DN 0 %). The stability of the AgNP dispersion increases with increasing degree of neutralization. After spray polymerization of the Ag monomer solution, the SAP AgNP particles were compared with the SAP particles without AgNP. It could be shown that the AgNP had no influence on the particle morphology, the particle properties, such as residual moisture and residual monomer content, as well as the swelling behaviour. According to this, AgNP could be used in mass fractions between 0.1-1 % relatively to the monomer without affecting the product quality.

The scanning electron microscope (SEM) images of the SAP AgNP particles showed that the AgNP was mainly located on the particle surface, but also inside the particle, especially at the interfaces to bubbles and cavities, and less in the compact material.

The silver release of the SAP AgNP particles was investigated as a function of the degree of neutralization, AgNP type and swelling medium.

The degree of neutralization had no significant influence on the amount of silver released. On the other hand, correlations were observed between the silver release and the AgNP type as well as the swelling medium.

The minimum toxic concentration for bacteria (8-100 ppm silver) in the swelling medium distilled water was not reached for the SAP AgNP particles with self-produced AgNP (24-60 nm). For the following antibacterial tests only the SAP AgNP particles produced with commercial AgNP (70-430 nm) were used. Regarding the biological medium, the Ag release in isotonic saline solution was determined for the SAP AgNP particles. The Ag release of the SAP AgNP particles in 0.9 % NaCl solution was, at 120 $\mu\text{g/g}$ (DN 50 %, 1 % AgNP content), greater than in distilled water 17.5 $\mu\text{g/g}$ (DN 50 %, 1 % AgNP content).

The antibacterial properties of the SAP AgNP particles were tested by means of the Hemmhof test and oCelloscope. In the inhibition yard test, no inhibition yard formation was observed for both *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*St. aureus*). Using the oCelloscope a significant reduction of bacterial growth was observed. It was shown that bacterial growth was successfully inhibited within the desired time window of 4-8 hours. With a sample of 85 mg SAP AgNP particles a 100% inhibition was observed after 6 h and a 70% inhibition after 8 h.

The work presented here shows that the production of antibacterial SAP AgNP particles by spray polymerization was successful and bacterial growth was inhibited by the SAP AgNP particles. In the field of hygiene products, the achieved growth reduction in the

time-relevant application window (4-8 h) offers the possibility to prevent diaper dermatitis.

3 Ausblick

Die beobachtete Erhöhung der Kühlgrenztemperatur in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil muss weiterführend untersucht werden. Die Erhöhung kann mit der hohen Wärmeleitfähigkeit der AgNP erklärt werden, um dies zu bestätigen, ist es sinnvoll Nanopartikel mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit z. B. SiO₂-Nanopartikel zu verwenden und die Kühlgrenztemperatur erneut zu bestimmen.

Neben VA-044 und VA-057 wurden weitere Initiatoren wie 2,2'-Azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamid] (VA-086) und Ammoniumperoxodisulfat (APS) getestet. Der Einflüsse der Initiatoren auf die Eigenschaften, wie Quellungsgrad, Quellungskinetik, TOC-Gehalt in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad, folgten nicht immer den erwarteten Trends. Hier ist eine Untersuchung der Netzwerkstruktur sinnvoll. Die Homogenität der Vernetzung der Polymerketten, die Maschenweite sowie die Kettenlänge zwischen den Vernetzungspunkten haben ggf einen Einfluss auf die genannten Eigenschaften und müssen weiterführend untersucht werden.

Für die selbsthergestellten AgNP, die nachträglich mit PEG-Mehtacrylat funktionalisiert wurden, besteht die Möglichkeit, dass sie in das SAP-Netzwerk kovalent mit eingebunden werden. Hierzu wurden in der vorliegenden Arbeit keine weiterführenden Untersuchungen angestellt. Dies scheint sinnvoll, da in Hinblick auf eine langfristige Silber-Ionenfreisetzung die AgNP im Netzwerk verankert bleiben müssen.

4 Einleitung und Problemstellung

Die Sprühtrocknung ist eine Weiterentwicklung der Sprühtrocknung. Bei der Sprühpolymerisation läuft zusätzlich zur Trocknung einer zu Tropfen zerstäubten, reaktiven Lösung oder Dispersionen zu festen, trockenen Polymerpartikeln, eine chemische Reaktion ab. Somit sind Formgebung, Trocknung, chemische Reaktion und Zerkleinerung in einem Prozessschritt vereint^[3]. Diese Zusammenfassung mehrerer Prozessschritte zu einem Schritt wird als Prozessintensivierung verstanden und reduziert Prozesskosten und -zeit und macht somit die Sprühpolymerisation zu einem energieeffizienten und ressourcenschonenden Prozess^[4]. Die Sprühpolymerisation findet industriell immer mehr Anwendung in Bezug auf die Herstellung von superabsorbierenden Polymerpartikeln (SAP-Partikel)^[5]. Die SAP-Partikel, welche mittels Sprühpolymerisation hergestellt werden, müssen, genau wie die Produkte der Sprühtrocknung, bestimmte Anforderungen erfüllen^[6]. Die Bestimmung einflussreicher Parameter in Bezug auf Partikeldesign¹ und Produkteigenschaften² ist daher zwingend notwendig. Je nach Prozessgestaltung und -führung spielen viele verschiedene Sprühparameter eine große Rolle und schon kleinste Veränderungen können Auswirkungen auf das Partikeldesign und die Produkteigenschaften haben. Die Sprühprozessüberwachung durch *Online-* bzw. *In Situ-*Analyse beim Sprühvorgang gestaltet sich aufgrund der Art des Prozesses schwierig, da auch jedes Produkt auf ausgewählte Parameter unterschiedlich reagiert. So müssen die Sprühparameter für jedes neue oder andere Produkt entsprechend experimentell ermittelt und eingestellt werden, dies kann die Flexibilität einer Sprühturmanlage einschränken und die Betriebskosten negativ beeinflussen.

Eine Möglichkeit, einer Vielzahl an Sprühexperimenten zu entkommen, ist zum einen die Simulation am PC. Hier sind gute und valide Modelle gefragt, für die wiederum experimentelle Daten benötigt werden, um die Modelle zu prüfen.

Eine andere Möglichkeit bietet die akustische Levitation. In dem akustischen Feld des Levitators können einzelne Tropfen zum Schweben gebracht werden, dies simuliert wieder-

¹ Partikeldesign wird hier als Oberbegriff für die Partikelgröße, die innere und oberflächliche Partikelmorphologie sowie die AgNP-Verteilung im Partikel genutzt.

² Partikeleigenschaften beziehen sich auf die Zusammensetzung der Comonomere, die Restfeuchte, den Restmonomer-Anteil, die Molmasse, den Quellungsgrad sowie den löslichen Anteil der Partikel.

rum den einzelnen Tropfen im Sprühprozess. Die Parameter im Levitator können so angepasst werden, dass die Tropfen nahezu gleichen Bedingungen ausgesetzt sind wie im Sprühprozess. Durch ausgereifte Analytik, die während der Levitation von Partikeln genutzt werden kann, können Vorhersagen in Bezug auf das Partikeldesign und die Produkteigenschaften der Sprühprodukte gemacht werden.

Großtechnisch wird die Sprühpolymerisation vor allem für die Herstellung von Superabsorbent verwendet, diese werden zu einem großen Anteil in Hygieneartikeln, z.B. Babywindeln oder Inkontinenzmaterialien verarbeitet und dienen dort der Flüssigkeitsaufnahme. Superabsorbierende Polymere (SAP) sind schwachvernetzte Polymernetzwerke, die häufig aus den Monomeren Acrylsäure (AA) und dessen Salz, dem Natriumacrylat (NaA), hergestellt werden. Ein großes Problem, gerade im Bereich der Inkontinenzmaterialien für Erwachsene, stellt die Windeldermatitis dar. Dies ist eine durch Bakterien hervorgerufene Entzündung im Windelbereich, welche neben einem Juckreiz einen unangenehmen Geruch mit sich bringt. Dazu existieren einige Patente die sich mit dieser Thematik auseinandersetzen (siehe Kapitel 6). Einige Patente beschreiben die Einbettung von Silber als antibakteriellen Stoff. Silber ist in jeglicher Form, ob kolloidales Silber, nanopartikuläres Silber oder Silber-Ionen, für seine antibakteriellen Eigenschaften bekannt. Allerdings wird die Toxizität von Silber als antibakterieller Stoff für den Menschen kontrovers diskutiert. Einer Anwendung von Silber-Nanopartikeln (AgNP) als antibakteriellen Zusatzstoff stehen viele Menschen heutzutage kritisch gegenüber, da Nanopartikel aller Art in den Medien auf Grund des Durchdringens der Blut-Hirn-Schranke in Verruf geraten sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, sowohl einflussreiche Prozessparameter, z.B. Tropfengröße, Zerstäuberluftmenge und Temperatur, als auch Rezepturparameter, z.B. Comonomerzusammensetzung, Art des Initiators, Vernetzer- sowie Initiatorkonzentration, auf Produktdesign und Produkteigenschaften von sprühpolymerisierten Polyacrylsäure/Poly-natriumacrylat (PAA/PNaA)-Partikeln als auch SAP-Partikeln zu untersuchen. In Bezug auf die Tropfengröße bzw. Tropfenerzeugung soll neben dem gängigen Aerosolschwingblenden-Sprühkopf ein Ultraschallzerstäuber als möglicher neuer Modellzerstäuber charakterisiert werden.

Gerade in Hinblick auf die Oberflächenmorphologie soll ein Vergleich mit den im Levitator, der als Modell für den Sprühturm dient, hergestellten PAA/PNaA-Partikeln durchgeführt werden. Der Vergleich zwischen levitierten und sprühpolymerisierten PAA/PNaA-Partikeln wurde bisher noch nicht konkret durchgeführt, so dass dies eine gute Bestätigung für den Levitator als Modell für den Sprühturm sein kann, da hier von einigen Arbeitsgruppen^{[7], [8]} die akustische Strömung als mögliche Störungsquelle in Bezug auf Wärme- und Stoffaustausch im Levitator im Vergleich zum Sprühturm kritisch gesehen wird.

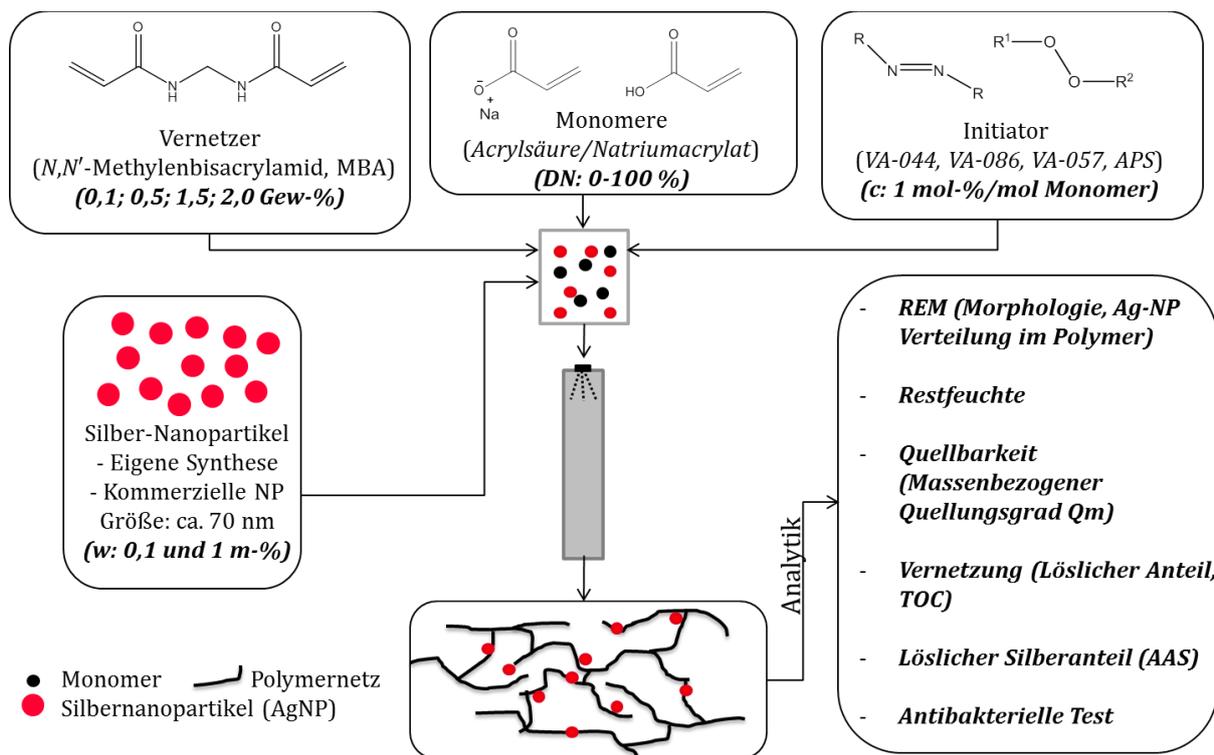


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Aufgabenstellung in Bezug auf die Herstellung von antibakteriellen SAP-Partikeln.

Des Weiteren soll in dieser Arbeit gezeigt werden, dass antibakterielle SAP-Partikel direkt mittels Sprühpolymerisation hergestellt werden können, ohne die sprühpolymerisierten SAP-Partikel nachträglich mit Silber beladen zu müssen (siehe Abbildung 1).

Dazu soll vorab der Einfluss der AgNP in Bezug auf die PAA/PNaA-Partikelbildung im Levitator untersucht werden. Außerdem soll eine Aussage über die Stabilität der AgNP-Monomerdispersion in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung (Neutralisationsgrad), Art des Initiators und AgNP-Konzentration getroffen werden, damit eine ausreichende Stabilität der Dispersionen bei der Sprühpolymerisation sichergestellt werden

kann. Die SAP-AgNP-Partikel sollen mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden, um das Einbauen der AgNP in die SAP-Partikel zu bestätigen und um eine Aussage zur Verteilung der AgNP auf der Oberfläche und im Inneren der SAP-Partikel machen zu können.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Größe der Silbernanopartikel und dessen Konzentration. Auf Grund der erwähnten Vorurteile gegenüber kleinen Nanopartikeln soll hier versucht werden auf größere AgNP zurückzugreifen. Die AgNP sollen eine möglichst sterisch anspruchsvolle Hülle zur Stabilisierung tragen oder endständige Doppelbindungen besitzen, die während der Polymerisation in das Netzwerk mit eingebunden werden können, um eine Diffusion aus dem SAP-Netzwerk zu vermeiden. Außerdem soll die Konzentration der AgNP möglichst gering, aber groß genug gewählt werden, damit ein antibakterieller Effekt zu verzeichnen ist. Des Weiteren soll der antibakterielle Effekt der SAP-AgNP-Partikel an gängigen Bakterien getestet werden.

5 Theoretischer Hintergrund

5.1 Sprühverfahren

In der vorliegenden Arbeit wird die Sprühpolymerisation für die Herstellung von SAP-Partikeln verwendet. Die Sprühpolymerisation ist eine Weiterentwicklung der Sprühtrocknung und gehört zu den reaktiven Trocknungsprozessen^[4]. Im Folgenden wird zur Einführung in die Sprühpolymerisation kurz auf die Sprühtrocknung und reaktive Sprühtrocknung eingegangen.

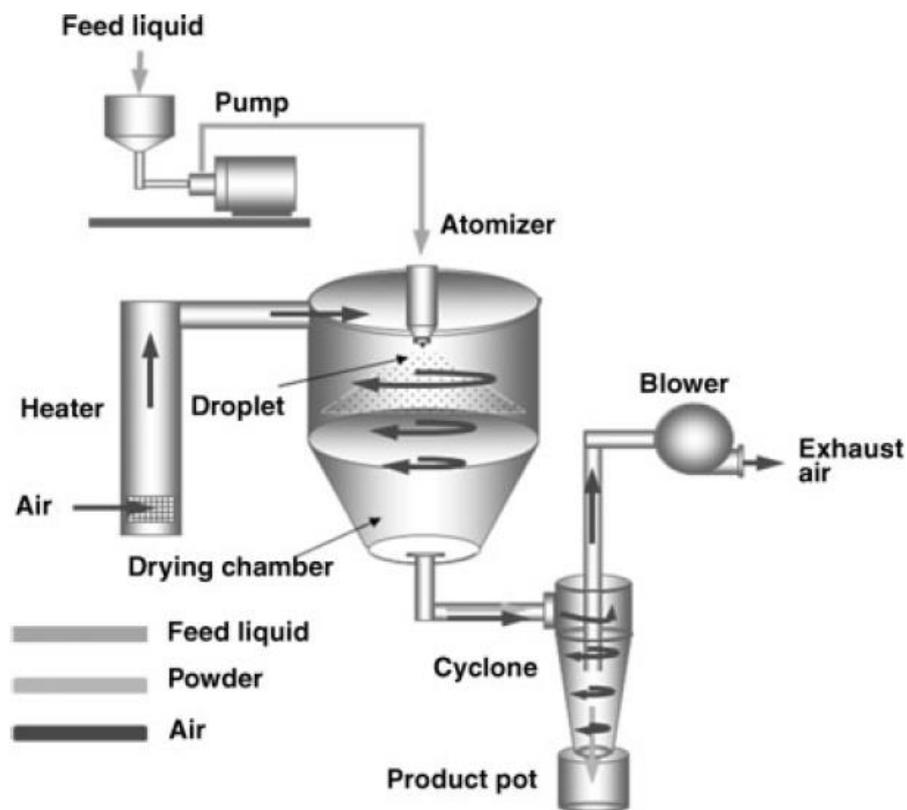


Abbildung 2: Typisches Sprühtrocknungssystem mit Förderpumpe, Zerstäubungseinheit, Gasheizung, Trockenkammer, Ausrüstung für die Abluftreinigung und Pulverrückgewinnung^[9].

Die Sprühtrocknung ist dadurch gekennzeichnet, dass hierbei eine Flüssigkeit (Emulsion, Suspension oder Lösung) mit Hilfe einer Düse in eine heiße Gasphase, in einen sogenannten Sprühturm, versprüht wird. Während die Tröpfchen im Sprühturm Richtung Boden fallen, bilden sich trockene Partikel aus, so dass am Fuß des Sprühturms ein trockenes, fließfähiges Pulver entnommen werden kann. Das kontinuierlich einströmende Gas kann

dabei im Kreislauf gefahren werden, wenn der Wasserdampf oder das Lösungsmittel auskondensiert wird. Abbildung 2 zeigt einen typischen Sprühtrockneraufbau. Mit der Fördereinheit wird die zu versprühende Lösung durch die Zerstäubungseinheit in die Trockenkammer eingesprüht. Gleichzeitig wird Luft, die als Trockenmedium dient, über eine Heizung erwärmt und im oberen Teil der Trockenkammer eingeleitet. Die Tröpfchen fallen nach unten und trocknen zu Partikeln aus. Diese Partikel werden im Zyklon aufgefangen, wohingegen die Luft in die Abluftreinigung weitergeleitet wird.

Bereits im Jahr 1865 wurde eine Patenschrift (US 51263 A) von LA MONT^[10] veröffentlicht, in der das Konservieren von Eiern mittels Sprühtrocknung beschrieben wird. Heute ist die Sprühtrocknung ein industrielles Standardverfahren und wird für die Herstellung von Pulvern jeglicher Art verwendet. Große und wichtige Einsatzgebiete sind in dem Übersichtsbeitrag von RÄHSE^[6] aufgeführt. Dies sind vor allem die Lebensmittelindustrie für die Herstellung von Milch-, Ei- und Tomatenpulver sowie Instantkaffee, die pharmazeutische Industrie zur Herstellung von biochemischen und pharmazeutischen Vorprodukten, die Waschmittelindustrie aber auch die Farb- und Düngemittelindustrie nutzen die Sprühtrocknung für die Herstellung von Farben, Pigmenten und Düngemittel^[6]. Die aus der Sprühtrocknung resultierende Prozessintensivierung ist ein Grund dafür, dass die Sprühtrocknung industriell weit verbreitet ist.

Da bei der Sprühtrocknung mehrere Prozessschritte wie die Formgebung, die Zerkleinerung und die Trocknung gleichzeitig ablaufen, wird von einer Prozessintensivierung gesprochen. Das bedeutet, dass mehrere Prozessschritte vereint in einem Schritt durchgeführt werden. Diese Zusammenführung mehrerer Prozessschritte zu einem Schritt spart Prozesskosten und -zeit. Dies ist ein Grund dafür, warum das Verfahren der Sprühtrocknung nicht nur für Trocknungsprozesse interessant ist, sondern auch auf andere Verfahren mit mehreren Grundoperationen inklusive chemischer Reaktion übertragen wurde. Im Allgemeinen wird von der reaktiven Sprühtrocknung (*Reactive Spray Drying, RSD*) gesprochen. Bei dieser Form der Sprühtrocknung findet zusätzlich zur Zerstäubung, Zerkleinerung und Trocknung eine chemische Reaktion statt.

Die reaktive Sprühtrocknung kann je nach Reaktionstyp und/oder Temperatur der dispersen Phase in folgende Punkte aufgeteilt werden:

- Sprühadsorption (SAV)^[11]: Bei der SAV findet die reaktive Sprühtrocknung zwischen den Tröpfchen und der Gasphase statt. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die

Rauchgas-Entschwefelung. Hier wird in das Rauchgas eine Calciumhydroxid-Suspension eingesprüht, das enthaltene Schwefeldioxid reagiert ab und es entsteht Gips^[12].

- Reaktive Normaltemperatursprühtrocknung (NT-RSD)^[13]: Üblicherweise beträgt die Temperatur der dispersen Phase bei der Normaltemperatursprühtrocknung zwischen 5 – 300 °C. Hierfür eignen sich sowohl organische als auch anorganische Reaktionen. REINHOLD^[13] prüfte als organische Reaktion die thermische Zersetzung von MDU (4,4'-Methylen-di-(phenyl-ur-ethan)) mit Phosgen zu MDI (4,4'-Methylen-di-(phenyl-isocyanat) und Butylalkohol. Aus sicherheitstechnischen Gründen und mangelndem Umsatz schien diese Reaktion nicht gut geeignet zu sein. Interessante anorganische Reaktionen sind im Bereich der NT-RSD vor allem Fällungsreaktionen und besonders solche, die über einen ionischen oder radikalischen Mechanismus ablaufen. Als Beispiel sei hier die Fällungsreaktion eines thermisch labilen, katalytisch nutzbaren Metallcarbonat-Pulvers genannt, das in 5 µm großen Partikeln ausfällt. Hierzu wird eine wässrige Eisenchlorid-, Kupferchlorid- oder Nickelnitrat-Lösung im Sprühturm mit z.B. Ammoniumcarbonat umgesetzt^[13].
- Reaktive Hochtemperatursprühtrocknung (HT-RSD)^[13]: Bei der Hochtemperatursprühtrocknung werden wässrige Metallsalz-Lösungen in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre bei Temperaturen, je nach Metallsalz, zwischen 500-3000 °C eingesprüht. In der Hochtemperaturkammer werden die wässrigen Metallsalze schlagartig zu Mischoxiden umgesetzt.
- Reaktive Tieftemperatursprühtrocknung (LT-RSD)^[13]: Die LT-RSD basiert auf dem Einfrieren des Edukts im Dispergiermittel um z.B. vorzeitige Reaktionen im Vorratsbehälter zu vermeiden. Hierzu untersuchte REINHOLD ET AL.^[13] in ihrer Arbeit das versprühen eines Eduktes in ein gerührtes Dispergiermedium wie Butan oder Propan, das auf -120 °C heruntergekühlt war. Die Tröpfchen froren direkt ein und die Dispersion war stabil, ohne zu agglomerieren. Anschließend konnte diese mittels pneumatischer Düse in 40 – 80 µm große Tröpfchen dispergiert werden und durch das große Oberfläche/Volumen-Verhältnis erreichten die Tröpfchen rasch ihre Reaktionstemperatur.
- Mikrowellen induzierte reaktive Sprühtrocknung (MW-RSD)^[13]: Bei der mikrowelleninduzierten Sprühtrocknung werden Mikrowellen mit Frequenzen um die 2,45 GHz eingestrahlt. Hierdurch wird nicht nur die kontinuierliche Phase erwärmt, sondern auch die flüssigen Tröpfchen. Ein Vorteil der MW-RSD liegt darin,

dass die Kühlgrenztemperatur somit nicht vom Wärmestrom zwischen disperser Phase und Tropfen abhängt, sondern durch die eingestrahlte elektromagnetische Energie gesteuert und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit durch höhere Temperaturen beeinflusst werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass nicht nur die flüssigen Tropfen die Mikrowellen absorbieren, sondern auch die festen Partikel, wenn Dipole vorhanden sind. Somit kann der Restfeuchtegehalt weiter reduziert und thermische Zersetzung verhindert werden. Ein Nachteil der MW-RSD ist, dass sie für Sprühprozesse mit Tröpfchen kleiner als 50 μm nicht geeignet ist. Bei diesen kleinen Tropfen dominiert auf Grund des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses die Wärmekonvektion zwischen Tropfen und Gasphase. Erst ab einer Tropfengröße von mehreren hundert Mikrometern ist die MW-RSD sinnvoll einzusetzen^[13].

In Abbildung 3 ist ein quantitativer Vergleich der Reaktions- und Trocknungszeiten bzw. -vorgänge der unterschiedlichen reaktiven Sprühtrocknungsmethoden dargestellt. Bis auf die HT-RSD Methode erfolgt bei allen Typen nach Eintritt in die Trocknungskammer der Reaktionsstart vor der eigentlichen Trocknung. Bei der HT-RSD hingegen kommt es erst zur Trocknung des Metallsalzes gefolgt vom Sinterprozess zum Metalloxyd.

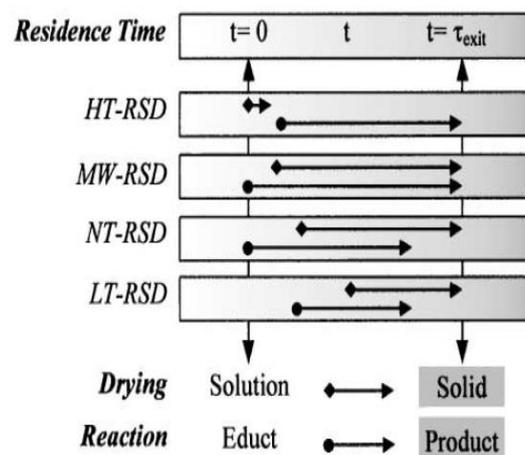


Abbildung 3: Quantitativer Vergleich der Reaktions- und Trocknungszeit der unterschiedlichen reaktiven Sprühtrocknungsmethoden^[13].

Die Sprühpolymerisation kann in Bezug auf die Temperaturen unter dem Punkt NT-RSD eingeordnet bzw. als ein eigenständiger Punkt aufgeführt werden. Bei der Sprühpolymeri-

sation erfolgt während der Trocknung eine chemische Reaktion in Form einer Polymerisationsreaktion. Hier bestehen die versprühten Tröpfchen aus reaktiven Monomer-Lösungen, bei denen durch z.B. Temperatur oder Bestrahlung eine Polymerisation induziert wird. Eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung von Polymerpartikeln mittels Sprühpolymerisation ist der Einsatz geeigneter Monomere, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit muss in derselben Größenordnung wie die Geschwindigkeit für den Verdampfungsvorgang der flüssigen Phase liegen, da die Verweilzeit in einem Sprühturm auf maximal wenige Minuten limitiert ist^[14]. Für Tropfen mit einem Durchmesser von 10-200 μm werden typischerweise in einem Sprühtrockner im Mittel 5 bis 30 s Trocknungszeit benötigt^[15]. Für Laborgeräte werden Verweilzeiten im Größenordnungsbereich von nur 0,5 – 5 s angegeben, wohingegen in großen Industrieanlagen die Verweilzeit durchaus bis zu 100 s lang sein kann^[13]. Auf der anderen Seite muss eine vorzeitige Reaktion der Monomer-Lösung im Vorratsbehälter für einige Minuten Verweilzeit und Temperaturen zwischen 0 – 15 °C unterdrückt werden können, so dass es nicht zur Verstopfung der Düse kommen kann. Eine Möglichkeit, dem entgegen zu wirken, ist der Einsatz von entsprechend abgestimmten Düsen, die z.B. mit verschiedenen Vorratsgefäßen verbunden sind und Mischzonen für Edukte außerhalb und innerhalb der Düse aufweisen. Geeignete Monomer bzw. Polymerisationstypen wären Polymerisationsmechanismen aus dem Bereich der freien radikalischen, anionischen, kationischen Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation. Eine ausführliche Literaturrecherche zu möglichen Polymerisationsmechanismen in der Sprühpolymerisation wurde hierzu in der Arbeit von KRÜGER^[14] durchgeführt. Gegenüber den anderen reaktiven Sprühtrocknungsverfahren ist die Sprühpolymerisation für die industrielle Anwendung von größerem Interesse. Vor allem im Bereich der superabsorbierenden Polymere kommt vorwiegend die Sprühpolymerisation zum Einsatz^[16]. Da sie im Gegensatz zum konventionellen Batch-Verfahren bei niedrigem Lösungsmittelanteil durchgeführt werden kann, entfällt das Rühren und der Erhalt einer niedrigen Viskosität ist nicht nötig. Hier kommt gegenüber dem konventionellen Verfahren der Sprühpolymerisation die Prozessintensivierung zugute. Ein weiterer Vorteil der Sprühpolymerisation, bzw. bezieht sich dieser Vorteil auf alle vorangegangenen Sprühtrocknungsverfahren, ist das große Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Dadurch kann bei der Sprühpolymerisation die freiwerdende Reaktionswärme einer exothermen Reaktion sehr effektiv an die Umgebung abgeführt werden^[4], so kann trotz schneller Reaktion und starker Wärmefreisetzung eine sichere Reaktionsführung gewährleistet werden.

5.2 Zerstäubungstechnik

Ein wichtiger Teilabschnitt im Rahmen der Sprühverfahren stellt die Zerstäubung bzw. das Versprühen der Flüssigkeit (z.B. Lösung, Emulsion, Suspension) dar. Die Begriffe „Zerstäubung“ und „Versprühen“ sind beide im technischen Sprachgebrauch für die Zerteilung einer Flüssigkeit zu finden. Durch das Versprühen wird die Flüssigkeit in Tropfen zerteilt, welche ein Tropfenkollektiv, das sogenannte Sprüh (*engl. Spray*), bilden. Je nach Anforderung an das Spray kann das passende Zerstäubungsverfahren ausgewählt werden. Dazu gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Düsen, mit denen die Flüssigkeit versprüht werden kann. Grundsätzlich können die Düsen in fünf Kategorien eingeteilt werden^[17]: Einstoff-Druckdüse, Zweistoffdüse oder pneumatische Düse, Rotationszerstäuber, Ultraschallzerstäuber und Sonderzerstäuber. Die in Abbildung 4 gezeigten vereinfachten technischen Zeichnungen zeigen die drei gängigsten Düsentypen. In dieser Arbeit kommen Zerstäuber aus der Kategorie der Sonderzerstäuber und der Ultraschallzerstäuber zum Einsatz. Bei dem Sonderzerstäuber handelt es sich um einen Tropfengenerator, einen sogenannten Schwingblendenaerosolgenerator SBG (Hersteller: TSI, Modell 4350). Dieser Zerstäuber hat sich bereits in vorangegangenen Arbeiten ^{[14], [18]} bewährt und soll hier als Modellzerstäuber dienen. Der zu untersuchende Ultraschallzerstäuber (Typ: UIS 250 V) ist ein System der Firma JTT, Ingo Jänich Ultraschall + Technologien. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Sprühbild dieses Ultraschallzerstäubers untersucht und charakterisiert werden, um einen möglichen Einsatz in der Sprühpolymerisation abzuschätzen. Nachfolgend werden kurz die gängigen Zerstäubertypen beschrieben, wobei näher auf die verwendeten Zerstäubersysteme eingegangen wird.

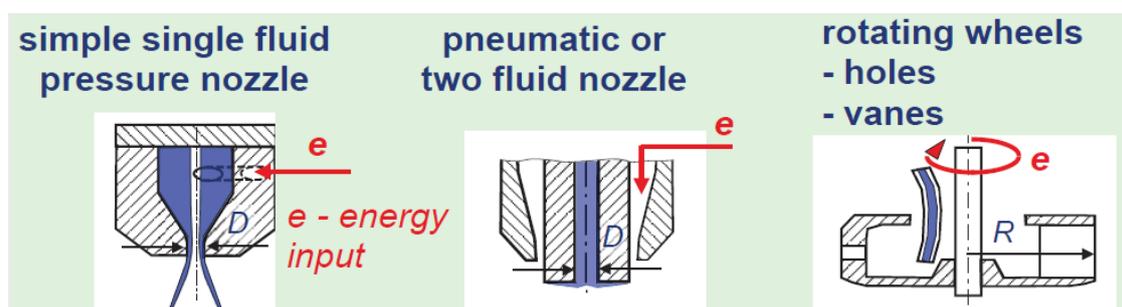


Abbildung 4: Vereinfachte technische Zeichnung der drei gängigen allgemeinen Düsentypen. Links: Einstoff-Druckdüse, Mitte: Pneumatische Düse, rechts: Rotationszerstäuber^[19].

1) Einstoff-Druckdüse^{[17], [20]}:

Bei diesem Düsentyp wird die Flüssigkeit mit einem bestimmten Druck durch die Düsenöffnung gepumpt. Der Druck wird in kinetische Energie umgewandelt und ein kleiner Teil dieser Energie in Oberflächenenergie, woraus die Zerstäubung resultiert. Der Median der Tropfengrößenverteilung (d_{v50}) unter Verwendung einer Einstoff-Druckdüse liegt zwischen 50 μm und 500 μm . Der Spraywinkel θ liegt zwischen 20-100 °. Die Tropfengrößenverteilung (engl. Particle size distribution, PSD) wird mit einem Wert von 1,4-1,8 als „eng“ einsortiert. Dieser Düsentyp kann in zwei Untergruppen, der Lamellendüse und der Turbulenzdüse, eingeordnet werden. Bei der Lamellendüse zerfällt die gebildete dünne Flüssigkeitslamelle erst in einigem Abstand zur Düsenöffnung. Bei der Turbulenzdüse zerfällt die Flüssigkeit aufgrund der hohen Strahl-turbulenz direkt nach Austritt aus der Düsenöffnung.

2) Zweistoffdüse oder pneumatische Düse^{[17], [20]}:

Die benötigte Energie zur Zerstäubung der Flüssigkeit wird hier durch ein zusätzliches Zerstäubergas geliefert. Das Zerstäubergas beschleunigt den Flüssigkeitsstrahl nach Austritt aus der Düse, so dass es zum Zerfall kommt. Hier gilt, je kleiner der Strahl nach Austritt, desto effektiver ist die anschließende Zerstäubung. Der d_{v50} unter Verwendung einer Zweistoffdüse liegt zwischen 10 μm und 300 μm . Der Spraywinkel θ beträgt typischerweise 20 °. Die Tropfengrößenverteilung wird mit einem PSD von 2-3 als „weit“ eingeordnet. Generell findet die Zweistoffdüse Anwendung, wenn besonders feine Tröpfchen benötigt werden und die Flüssigkeit auf Grund ihrer Viskosität nicht mit einer Einstoff-Druckdüse versprüht werden kann.

Dieser Düsentyp kann ebenfalls in zwei Untergruppen, Zweistoffdüsen mit innerer Mischung und in Zweistoffdüsen mit äußerer Mischung, eingeteilt werden. Bei der Düse mit innerer Mischung erfolgt die Mischung des Flüssigkeitsstrahls und des Zerstäubergases in einer inneren Mischzone, wohingegen bei der Zweistoffdüse mit äußerer Mischung, die Mischung des Flüssigkeitsstrahls erst außerhalb der Düse mit dem Zerstäubergas erfolgt.

3) Rotationszerstäuber^{[17], [20]}:

Im Bereich der Sprühtrocknung sind hauptsächlich Rotationszerstäuber im Einsatz, da sie aufgrund ihres großen Strömungsquerschnittes bei hohen Durchsätzen ein gleichbleibendes Tropfenkollektiv erzeugen, ohne zu verstopfen. Es sind Durchsätze von mehreren tausend Litern pro Stunde möglich. Aus diesem Grund werden sie auch die „Arbeitstiere der

Sprühtrocknung“ genannt. Ein Nachteil der Rotationszerstäuber besteht in der hohen mechanischen Belastung durch Fliehkräfte und Erosion, weshalb sie häufig ausgewechselt werden müssen. Ein typischer Wert für die Tropfengrößenverteilung (d_{v50}) liegt bei Verwendung von Rotationszerstäubern zwischen 30-200 μm . Der PSD ist mit 1-3 stark schwankend. Auf Grund ihrer Geometrie ist der Sprühwinkel mit 180° sehr breit. Die Rotationszerstäuber können ebenfalls in zwei Klassen unterteilt werden, in die Becher- und in die Scheibenzerstäuber. Bei den Scheibenzerstäubern wird die Flüssigkeit in die Mitte der Scheibe aufgetragen. Durch das Drehen der Scheibe verteilt sich die Flüssigkeit gleichmäßig bis an den Rand der Scheibe. Es bilden sich Lamellen aus, die in Tropfen abreißen. Die Tropfengröße kann durch die Winkelgeschwindigkeit sowie die Benetzbarkeit der Scheiben gesteuert werden.

4) Ultraschallzerstäuber^{[17], [21], [22]}:

Der Ultraschallzerstäuber hat sich in den letzten 50 Jahren stets weiterentwickelt und ist für die Bereiche Medizin und Forschung ein interessantes Zerstäubungswerkzeug geworden. In großtechnischen Anwendungen sind sie eher selten anzutreffen, da ihre Durchsatzmenge stark beschränkt ist. WOZNIAK^[17] schreibt, dass aktuell Durchsatzmengen von maximal 50 L/h realisierbar sind. Ein großer Vorteil der Ultraschallzerstäubung ist vor allem die einstell- und kontrollierbare Tropfengröße. Dies macht den Einsatz eines Ultraschallzerstäubers als Modellzerstäuber für die Erzeugung eines monodispersen Sprays interessant. Ein möglicher Einsatz als Modellzerstäuber in Bezug auf die Untersuchungen an Sprühpolymerisationen soll hier getestet werden. Dazu wird die Tropfenerzeugung eines Ultraschallzerstäubers der Firma JTT charakterisiert. In Abbildung 5 ist die technische Zeichnung des verwendeten Ultraschallzerstäubers abgebildet. Hier bilden Düsenadel und Düsenkopf die Einheit, welche vor Inbetriebnahme mit dem zu zerstäubenden Medium zu umspülen ist. Der Düsenkopf besteht aus Titan und schließt mit der umgebenden Edelstahl Sonotrode bündig ab. Der Düsenkopf überträgt den Arbeitsschall und lässt sich bei diesem Modell auswechseln. Mitgeliefert wurden zwei Titan-Düsenköpfe mit unterschiedlich gearbeiteter Oberfläche (siehe dazu Kapitel 8.2.1). Die Arbeitsfrequenz beträgt 24 kHz und lässt sich nicht variieren. Die Amplitude der Frequenz kann über ein externes Steuergerät (Firma Hielscher Ultrasound Technology) variiert werden. Die Flüssigkeitszufuhr wird über eine Spritzenpumpe (LongerPump, Typ: LSP02-1B) geregelt. Laut Herstellerangaben soll eine optimale Flüssigkeitszufuhr von 2 bis 5 mL/min für den Ultraschallzerstäuber gewählt werden.

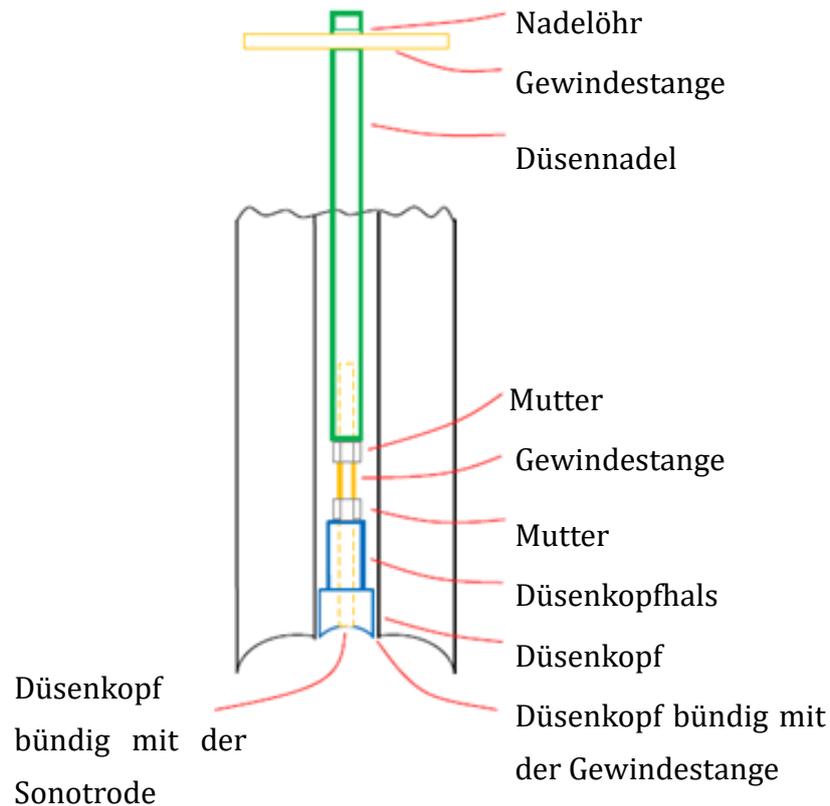


Abbildung 5: Technische Zeichnung des Ultraschallzerstäubers UIS 250 V^[23].

Für die Arbeitsweise des Ultraschallzerstäubers gab es in den 1930-50er Jahren zwei konkurrierende Theorien. SÖLLNER^[24] beschrieb, dass die Vernebelung auf Kavitationsblasen basiert. In dieser Theorie wird davon ausgegangen, dass in der Flüssigkeit vorhandene Luftblasen auf Grund der starken Schwingung implodieren und dies das Zerreißen der umgebenen Flüssigkeit in feinen Nebel mit sich bringt. EISENMENGER^[25] hingegen beschrieb die Kapillarwellentheorie und die daraus resultierende Vernebelung. Diese Theorie beschreibt, dass durch die Schwingung die Oberfläche, welche mit Flüssigkeit bedeckt ist in Schwingung versetzt wird, so dass die aufliegende Flüssigkeit mitschwingt. Bei einer entsprechenden Anregungsfrequenz beginnt die Flüssigkeit ganz regelmäßige Kapillarwellen bzw. Oberflächenwellen auszubilden. Aus den Kämmen der Wellen lösen sich dann monodisperse Tropfen ab.

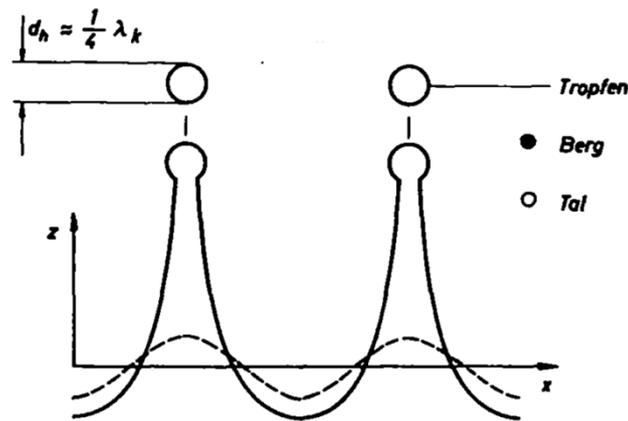


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kapillarwellenbildung bei ausreichender Anregungsfrequenz mit ablösenden monodispersen Tröpfchen aus den sich bildenden Wellenkämmen^[21].

Heute ist bekannt, dass beide Theorien ihre Berechtigung haben und dessen Effekte, je nach Amplitude. Bei niedrigen bis mittleren Intensitäten überwiegt die Kapillarwellentheorie und bei starken Intensitäten kommt es zur Kavitation^[21]. Bei dem hier verwendeten Ultraschallzerstäuber handelt es sich laut Hersteller um einen Ultraschallzerstäuber mit hohem Kavitationsanteil. Der Unterschied zwischen einem Kapillarwellen- und Kavitationszerstäuber liegt vor allem in der Breite des Topfengrößenspektrums. Kapillarwellenzerstäuber zerstäuben Flüssigkeiten nahezu monodispers, wohingegen Kavitationszerstäuber ein breites Tropfengrößenspektrum ausweisen, da hier die Zerstäubung unkontrolliert erfolgt. Mit Hilfe der von EISENMENGER 1959 aufgestellten Theorie zur Kapillarwellenbildung kann die Kapillarwellenlänge λ_K zur Anregung eines Oberflächenfilms wie folgt berechnet werden^{[17], [25]}:

$$\lambda_K = 2 \left(\sqrt[3]{\frac{\pi \cdot \sigma}{\rho \cdot f_A^2}} \right) \quad 1.$$

Mit π : Kreiszahl, σ : Oberflächenspannung (N/m), ρ : Dichte der Flüssigkeit (kg/m^3), f_A : Anregungsfrequenz (Hz).

Die Oberflächenspannung spielt bei der Ultraschallzerstäubung eine wichtige Rolle. Zum einen wirkt die Oberflächenspannung als Rückstellkraft der entstehenden Wellen und der Wellenspitzen inkl. Tropfen und zum anderen begünstigt die Oberflächenspannung die Abschnürung der Tropfen ab einer bestimmten kritischen Länge vom Wellenkamm. Die

dynamische Viskosität der Flüssigkeit hingegen dämpft die Wellen, es kann mit der Anregungsamplitude gegengesteuert werden. Einer steigenden Viskosität lässt sich nicht beliebig mit einer steigenden Amplitude entgegenwirken. Aus diesem Grund sind Kapillarwellen auf Flüssigkeiten mit einer Viskosität bis maximal 20 mPa s begrenzt. Der Tropfendurchmesser x_h in μm bei der Ultraschallzerstäubung ist über die Formel^[21]:

$$x_h \approx \frac{\lambda_K}{4} \quad 2.$$

mit der Kapillarwellenlänge verknüpft. Bei der Tropfengrößenbestimmung konnte beobachtet werden, dass es sich bei der Bildung um einen statistisch normalverteilten Vorgang handelt und 25 % der Tropfen die Tropfengröße nach Gleichung 2 aufweisen.

Aus Gleichung 1 und 2 wird somit die Anregungsfrequenz f_A erhalten^[17]:

$$f_A = \sqrt{\frac{\pi \cdot \sigma}{8 \cdot \rho \cdot x_h^3}} \quad 3.$$

REIMANN und POHLMANN^[21] beschäftigten sich mit dem theoretisch maximalen Durchsatz. Theoretisch ist der maximale Durchsatz erreicht, sobald je Kapillarwellenbogen ein Tropfen gebildet wird. Wird ein idealer, monodisperser Nebel betrachtet, so kann eine maximale Vernebelungsgeschwindigkeit \dot{V}_{spez} wie folgt beschrieben werden^[21]:

$$\dot{V}_{spez} = \frac{1}{96} \left(\sqrt[3]{\frac{\pi^4 \cdot \sigma \cdot f_A}{\rho}} \right) \quad 4.$$

Demnach nimmt der Durchsatz mit steigender Anregungsfrequenz zu. Dies konnte in der Praxis nicht beobachtet werden, da sich Verluste in Form der anwachsenden Flüssigkeitsschicht bemerkbar machen und dies verhindern^[17].

5) Sonderzerstäubungsverfahren^[20]:

Diese Zerstäubungsverfahren werden nicht so häufig eingesetzt, jedoch bringen sie für einige Anwendungsbereiche besondere Vorteile mit sich. Einige Sonderzerstäubungsver-

fahren sind in einem Übersichtsartikel von WALZEL^[20] aufgeführt, sollen jedoch keine Erwähnung finden. Ein besonderes Augenmerk soll hier auf der Funktionsweise eines monodispersen Tropfengenerators liegen.

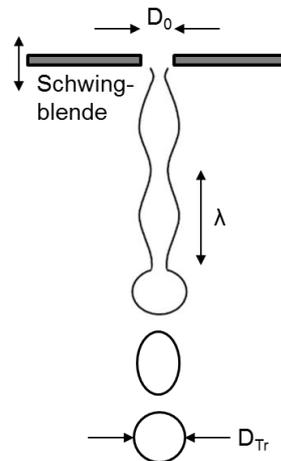


Abbildung 7: Schematische Darstellung des verwendeten Schwingblendengenerators (TSI, Typ 4350).

Bereits im 19. Jahrhundert untersuchten PLATEAU (1874) und LORD RAYLEIGH (1878) intensiv den Zerfall eines Wasserstrahls aus einem Behälter^[26]. Üblicherweise werden monodisperse Tropfengeneratoren verwendet, um optische Messmethoden zu evaluieren oder Aerosol-Trennverfahren zu kalibrieren und zu überprüfen. Für den großtechnischen Einsatz ist die mögliche Durchsatzmenge mit maximal 10 mL/min zu gering. Allerdings erlaubt diese Art von Sonderzerstäuber die Erzeugung von monodispersen Einzeltropfen und findet in dieser Arbeit Verwendung, um möglichst einheitliche Tropfen zu erzeugen, die dadurch einheitliche Reaktionsbedingungen im Sprühturm erfahren. Mit Hilfe eines Schwingblendengenerators (siehe Abbildung 7) können solche monodispersen Tropfen erzeugt werden. Wird eine Flüssigkeit durch eine Blende (siehe Abbildung 30) gedrückt, kommt es zu einem natürlichen Strahlzerfall (laminarer Strahlzerfall). Mittels periodischer Störung in Form einer geeigneten Amplitude und Frequenz kann die Blende in Schwingung versetzt werden. Diese Schwingung wird auf den Strahl übertragen. Ist die Frequenz ausreichend groß gewählt, so zerfällt der Strahl auf Grund von Oberflächenverkleinerungen in gleichmäßige, monodisperse Tropfen. Zerfällt der Flüssigkeitszylinder r_z in Tropfen mit dem Radius r_K ^[26]:

$$r_K > \frac{3r_z}{2}$$

so kommt es zur Oberflächenverkleinerung und die Oberflächenspannung treibt den Zerfall voran^[27].

Diese Frequenzübertragung erfolgt beim verwendeten Schwingblendengenerator über eine Piezokeramik, welche mit der Blende über den Schwingblendenkopf in Kontakt steht (siehe Abbildung 20). Der Tropfenzerfall wird dabei vom Durchmesser der Blendenöffnung, vom Vordruck, von der Anregungsfrequenz und Amplitude der Wechselspannung, die an der Piezokeramik anliegt, beeinflusst. Es muss eine Mindestaustrittsgeschwindigkeit v_{min} eingehalten werden, damit die Oberflächenspannung σ der verwendeten Flüssigkeit überwunden werden kann. Diese hängt vom Blendendurchmesser d_{Bl} ab:

$$v_{min} = \sqrt{\frac{8 \cdot \sigma}{\rho \cdot d_{Bl}}} \quad 6.$$

Nach PLATEAU kann die minimale Wellenlänge λ_{min} , die benötigt wird um einen Strahlzerfall mit einem Strahldurchmesser d_{St} zu bewirken, nach^[26]:

$$\lambda_{min} = \pi \cdot d_{St} \quad 7.$$

berechnet werden. LORD RAYLEIGH bestimmte in seinen Untersuchungen eine optimale Wellenlänge λ_{opt} ,

$$\lambda_{opt} = 4,508 \cdot d_{St} \quad 8.$$

wobei die optimale Wellenlänge diejenige ist, bei der sich die auf den Strahl einwirkende Störung am besten fortpflanzt. Eine optimale Frequenz f_{opt} , bei der monodisperse Tropfen auftreten, kann nach^[26]:

$$f_{opt} = \frac{4 \cdot \dot{V}_{St}}{4,508 \cdot \pi \cdot d_{St}^3} \quad 9.$$

berechnet werden.

Einen nutzbaren Wellenbereich bzw. Frequenzbereich, der einen monodispersen Tropfenstrahl bei einer Strahlgeschwindigkeit v_{St} ermöglicht, wurde von SCHNEIDER und HENDRICKS^[28] aufgestellt:

$$\frac{v_{St}}{7 \cdot d_{Bl}} < f < \frac{v_{St}}{3,5 \cdot d_{Bl}} \quad 10.$$

Die Strahlgeschwindigkeit v_{St} kann mittels Volumenstrom \dot{V}_{St} und Blendenquerschnittsfläche A_{Bl} mit:

$$v_{St} = \frac{\dot{V}_{St}}{A_{Bl}} \quad 11.$$

bestimmt werden.

Der Tropfendurchmesser d_{Tr} , der mit dem Schwingblendenaerosolgenerator erzeugt werden kann, hängt von der Frequenz und dem Volumenstrom ab. BERGLUND und LIU stellten dazu folgende Beziehung auf^[26]:

$$d_{Tr} = \sqrt[3]{\frac{6 \dot{V}_{St}}{\pi f}} \quad 12.$$

Zur Bestimmung des Tropfendurchmessers d_{Tr} kann in guter Näherung folgende Gleichung verwendet werden^[20]:

$$d_{Tr} = 1,89 \cdot d_{Bl} \quad 13.$$

Da die Tropfen, unter Verwendung der gängigen Aerosolschwingblendengeneratoren, in dichten Abständen nach Blendenaustritt aufeinander folgen und durch die Luftreibung abgebremst werden, können dies Gründe für frühzeitige Koaleszenz sein. Dem entgegenwirken kann der Einsatz einer sogenannten Zerstäuber- oder Zerstäuber- (siehe Abbildung 20, G), die unter der Blendenöffnung montiert ist. Die Zerstäuber- oder Zerstäuber- dient dazu, die Tropfenkette kegelförmig auseinander zu wirbeln, so dass ein Sprühkegel entsteht und vorzeitige Koaleszenz verhindert wird und die monodisperse Tropfenverteilung auch bis zum Sprühurteil eintritt erhalten bleibt.

5.3 Betriebsweise und Verweilzeit

Generell kann bei der Sprühtrocknung mit unterschiedlichen Betriebsweisen gearbeitet werden. Es wird zwischen der Gegenstrom-, Gleichstrom- und gemischte Betriebsweise unterschieden. In Abbildung 8 sind Beispiele für die unterschiedlichen Betriebsweisen dargestellt.

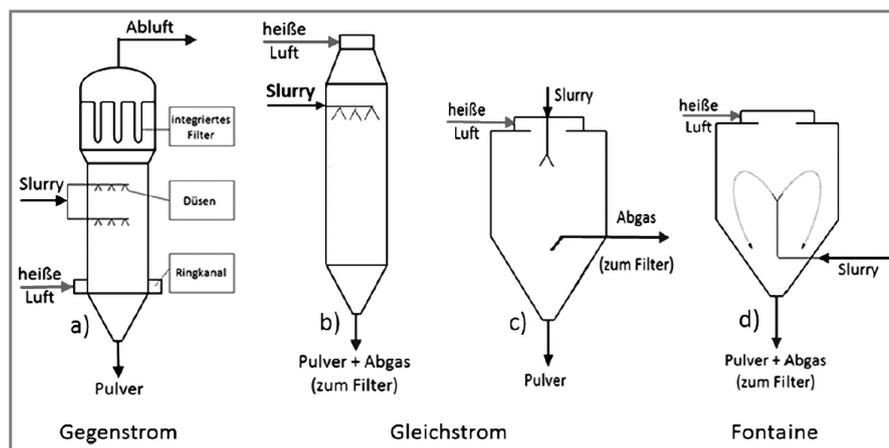


Abbildung 8: Reaktorbeispiele mit unterschiedlichen Betriebsweisen, mit a) Schmalen Gegenstromreaktor, b) schlankem Gleichstromturm und externer Partikelabscheidung, c) breitem Gleichstromturm mit z.B. Scheibenzerstäuber und d) Gemischtstrom (Fontaine)-Reaktor^[6].

Diese Betriebsweisen beziehen sich auf die Gasführung im Sprühturm in Bezug auf das Sprüh. Je nach Durchsatz und Partikelgröße kann mithilfe einer angepassten Betriebsführung der Prozess optimiert werden, da die Gasströmung Einfluss auf die Tropfenverteilung, die Partikelbildung und -verteilung hat^[29]. Bei hohen Durchsatzmengen von mehreren 100-1000 L/h kommt es zwangsweise zu turbulenten Verwirbelungen im Turm. Dies wiederum kann zu einem breitem Verweilzeitspektrum sowie Wandablagerungen führen. Hier kann mit geeigneter Gasführung gegen gesteuert werden. STÜBING^[29] stellte dazu ein CFD Modell auf, mit dem die optimale Fluidströmung im Sprühturm berechnet werden kann, um aufwendige und langwierige Experimente zu ersetzen. Sind kleine Partikel (0,001-0,1 mm) gewünscht oder werden temperatursensitive Proben versprüht, so eignet sich eher der Gleichstrombetrieb, für große Partikel (0,1-1 mm) wird der Gegenstrombetrieb empfohlen^[6]. Der Fontaine-Betrieb ist gut für kleine Sprühtürme geeignet. Die Verteilung der Partikel ist hier sehr breit. Durch nachgeschaltetes Sieben können die Partikel in einzelne Fraktionen aufgeteilt werden.

Der in dieser Arbeit verwendete Modellsprühturm wird im Gegenstrom betrieben, um eine möglichst lange Verweilzeit der Partikel in der Gasphase zu erzielen. Sich bildender

Wandbelag wird akzeptiert und durch Ausheizen und Putzen regelmäßig entfernt. Der Modellsprühturm war ursprünglich von KRÜGER^[14] als Gleichstromanlage geplant und ausgelegt, um mögliche Turbulenzen und dadurch Wandablagerungen zu verhindern, da eine geschlossene Massenbilanzierung über die gesamte zerstäubte Reaktionslösung durchgeführt wurde^[14].

Die Strömung des verwendeten Gegenstroms befindet sich mit 0,4 m³/h im laminaren Bereich, dies kann mittels Reynoldszahl Re der Rohlerströmung nach:

$$Re = \frac{v_G \cdot d_{Rohr} \cdot \rho_G}{\eta_G} \quad 14.$$

berechnet werden. Mit d_{Rohr} dem Rohrdurchmesser, ρ_G der Gasdichte und η_G der dynamischen Gasviskosität. Wobei die mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit v_G sich aus dem Gasvolumenstrom \dot{V}_G und der Rohrquerschnittsfläche berechnen lässt.

$$v_G = \frac{4 \cdot \dot{V}_G}{\pi \cdot d_{Rohr}^2} \quad 15.$$

Die Verweilzeit τ des Tropfen bzw. Partikels in einem Fallturm mit der Höhe h kann nach:

$$\tau = \frac{h}{v_{Ges}} \quad 16.$$

berechnet werden. Die Gesamtgeschwindigkeit v_{Ges} lässt sich aus der Partikelsinkgeschwindigkeit v_P und der Partikelsinkgeschwindigkeit entgegengesetzten Gasleerrohrgeschwindigkeit v_G berechnen:

$$v_{Ges} = v_P - v_G \quad 17.$$

Die Partikelsinkgeschwindigkeit kann nach VAUCK und MÜLLER^[30] berechnet werden:

$$v_P = \sqrt{\frac{4 \cdot d_P \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_G)}{3 \cdot \rho_G \cdot c_w}} \quad 18.$$

Der Widerstandswert c_w hängt von der Reynoldszahl Re_p des Partikels ab. Für $Re_p < 1$ gilt:

$$c_w = \frac{24}{Re_p} \quad 19.$$

Daraus ergibt sich für v_p bei einer $Re_p < 1$:

$$v_p = \sqrt{\frac{d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_G)}{18 \cdot \eta_G}} \quad 20.$$

5.4 Partikelbildung und Partikelmorphologie

Gleichbleibende und steuerbare Produkteigenschaften werden nicht nur bei der Sprühtrocknung angestrebt, sondern auch bei der Sprühpolymerisation. Genauso wie die Partikelmorphologie während des Sprühtrocknens können auch die Partikeleigenschaften bei der Sprühpolymerisation durch die Betriebsparameter gesteuert werden. Interessante Produkteigenschaften bei der Sprühpolymerisation reaktiver Monomere sind die Partikelgrößenverteilung und -form sowie die innere als auch oberflächliche Partikelmorphologie. Da die sich bildende Partikelstruktur substanzabhängig ist, muss das verwendete Stoffsystem vorab gut untersucht sein, so dass die gewünschten Produkteigenschaften entsprechend eingestellt werden können^[6]. Die Partikelbildung während der Sprühpolymerisation erfolgt analog der Sprühtrocknung, nur dass parallel zur Trocknung eine Polymerisation stattfindet. Diese chemische Reaktion kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Edukte^{[3], [31]} und Wahl des Initiators^[32] ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelmorphologie haben. Das in dieser Arbeit verwendete System kann als gelöster Feststoff in Lösung betrachtet werden. Da das Natriumacrylat (NaA) bei Überschreitung der maximalen Löslichkeit als Feststoff ausfällt und eine Hülle ausbildet, ebenso wie das sich bildende Polymer. Wird solch ein System verspürt, so können zwei Trocknungsabschnitte beobachtet werden^[33]. In Abschnitt eins erfolgt die Verdunstung des Lösungsmittels. Durch Abnahme der Wasserkonzentration nimmt die Feststoffkonzentration zu, bis das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, so dass es zur Fällung des gelösten Stoffes kommt. Eine Partikelhülle bildet sich aus. Die Partikelhüllbildung kennzeichnet den Beginn des zweiten Trocknungsabschnittes. Die Verdunstungsrate, des aus

dem Inneren nachfließenden Lösungsmittels, ist durch den ausgefallenen Feststoff und gebildete Partikelhülle gehemmt. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung im Inneren des Partikels, was die Verdunstung des restlichen Lösungsmittels antreibt, so dass trockene Partikel entstehen. Die Partikelmorphologie von gelösten Feststoffe in Lösung oder Dispersion im Einzeltropfen wurden von WALTON und MUMFORD^[31], ^[34] in ihrer Arbeit beschrieben und stellten ein Schema zur Partikelstrukturbildung auf (siehe Abbildung 9).

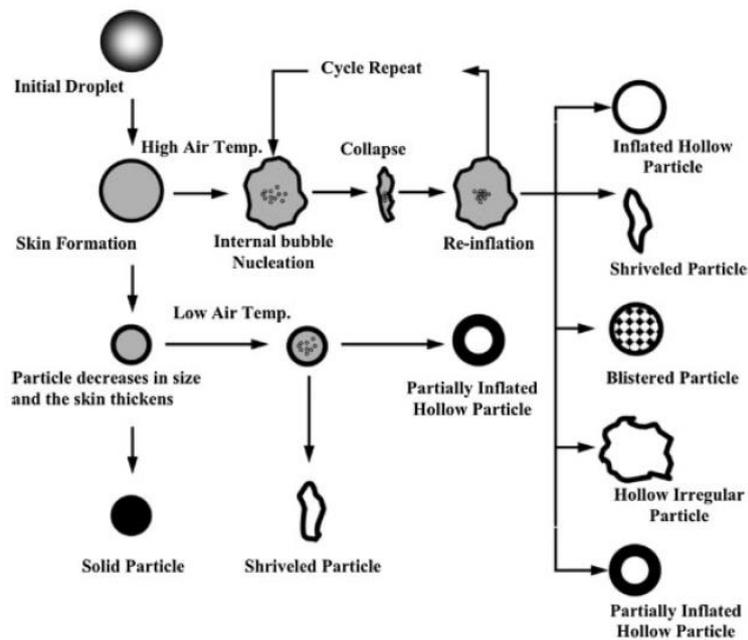


Abbildung 9: Schema für die Partikelmorphologie von hautbildenden Materialien aus ^[9], modifiziert nach Walton^[31].

Die Dicke der Partikelhülle wird durch die Verdunstungsrate bzw. Trocknungsrate bestimmt. Hohe Verdunstungsraten führen zu großen Partikeln mit einer dünnen, instabilen Hülle und einer geringen Dichte, da die Flüssigkeit aus dem Inneren des Partikels nicht schnell genug an die Oberfläche transportiert werden kann. Geringe Verdunstungsraten führen hingegen zu kleinen, kompakten Partikeln mit dicker Hülle und hoher Dichte. In diesem Fall hat das Lösungsmittel ausreichend Zeit aus dem Inneren nach außen zu diffundieren und verzögert so eine vorzeitige Partikelhüllbildung. Weiter können hohle und/oder poröse Partikel auch durch Blasenbildung unterhalb und oberhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels erzeugt werden. Außerdem hat die mögliche Verformbarkeit der Partikelhülle einen Einfluss auf die Morphologie. Steigt der Druck im Inneren des Partikels bei gewählten Trocknungskonditionen an, so kann eine kristalline Hülle Risse

bilden, eine Polymerhülle hingegen ist verformbar und kann expandieren und anschließend wieder kollabieren und schrumpfen.

5.5 Akustische Levitation

Die akustische Levitation eignet sich besonders als Modellemethode (Abbildung 10, rechts), um die ablaufenden Prozesse, wie Stoff- und Wärmetransport, in einem Sprühturm zu untersuchen, da während eines Sprühexperiments die Partikelbildung und Trocknung nicht in Echtzeit beobachtet werden kann. In der hier vorliegenden Arbeit findet die Levitation Einsatz, um den Einfluss der Silbernanopartikel auf die SAP-Partikelbildung zu untersuchen.

Akustische Levitation beschreibt das Phänomen, dass Proben mittels eines Ultraschallfeldes zum Schweben gebracht werden können. Akustische Levitation wurde erstmals 1933 von BÜCKS und MÜLLER^[35] beobachtet. Akustische Levitation basiert auf den Kräften, die in einem stehenden Ultraschallfeld ausgebildet werden. Das stehende Ultraschallfeld bildet Schalldruckbäuche bzw. -knoten und Schallschnellebäuche, bzw. -knoten aus (siehe Abbildung 10, links), welche sich zwischen Ultraschallwandler und Reflektor ausbildet.

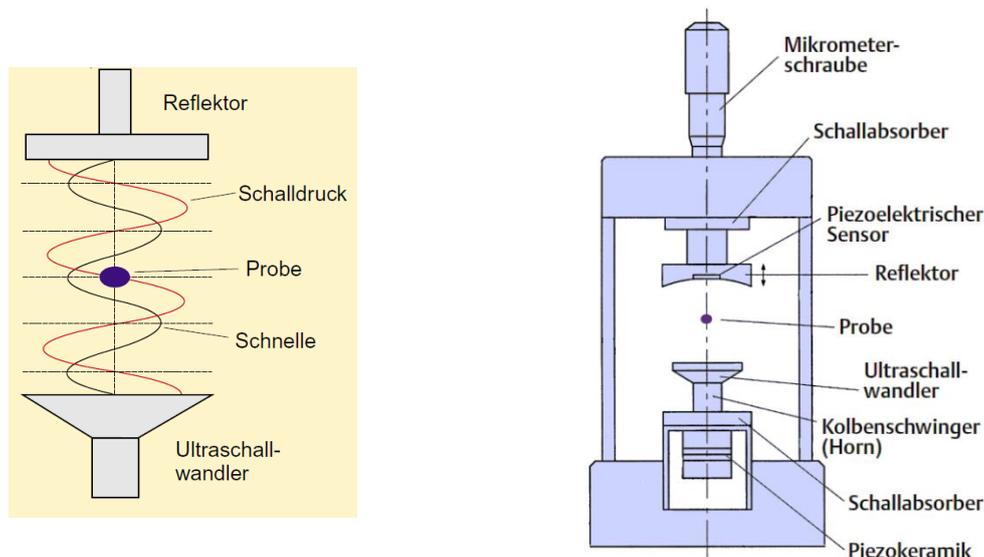


Abbildung 10: Links: Verlauf des Schalldrucks, der Schallschnelle in einem stehenden Ultraschallfeld, das sich zwischen Reflektor und Ultraschallwandler ausbildet^[36]. Rechts: Schematische Darstellung des verwendeten akustischen Levitatoraufbaus^[36].

Der Abstand zwischen Reflektor und Ultraschallwandler muss dabei einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge des Ultraschalls entsprechen^[36]. Die Probe wird dabei durch axiale (F_z) und radiale Positionierungskräfte (F_r) im Druckknotenpunkt positioniert, wobei die axialen Kräfte parallel zur Mittelachse des Feldes und die radialen Kräfte

senkrecht dazu stehen. Die Positionierungskräfte stehen in einem Größenverhältnis von $5/1$ (F_z / F_r) zu einander. Daraus folgt, dass flüssige Proben eine Deformation, eine Abplattung, in Richtung der radialen Achse erfahren. Die Stärke der Abplattung hängt vom Bernoulli-Unterdruck in den Druckknoten ab und kann für jede Flüssigkeit in Abhängigkeit von Dichte und Oberflächenspannung entsprechen berechnet und eingestellt werden^[36]. Für flüssige Proben sind Tropfen in der Größenordnung einiger Millimeter levitierbar^[8]. Anders als in einem stehenden Schallfeld kommt es während der akustischen Levitation zur akustischen Strömung. Diese basiert auf zwei sich überlappenden Strömungen. Zum einen kommt es zu Strömungen im Trägermedium, welche Volumenelemente aus dem Ultraschallfeld heraustragen. Zum andern kommt es zu Konvektionsströmungen am Druckknotenpunkt um die Probe herum. Weiterführend ist die akustische Strömung in ^[8], ^[37], ^[38] beschrieben. An diesem Punkt wird auf weiterführende Literatur in Bezug auf die akustische Levitation auf vorangegangenen Arbeiten ^[2], ^[39] aus dem Arbeitskreis Moritz verwiesen.

6 Stand des Wissens

Superabsorber (SAP; superabsorbierende Polymere) gehören zur Kategorie der Hydrogele und bestehen aus schwach vernetzten, hochmolekularen Polymerketten auf Basis von Polyacrylsäure (PAA), deren Salzen z. B. Polynatriumacrylat (PNaA) und/oder Polyacrylamid (PA). Zur Vernetzung der Polymerketten werden zweizählige oder mehrzählige Vernetzungsmittel verwendet. In Kontakt mit Wasser können SAPs ein Vielfaches ihres eigenen Gewichtes an Flüssigkeit aufnehmen, welches in dem dreidimensionalen Netzwerk gespeichert wird. Kommerzielle Hydrogele haben eine Absorptionskapazität von 100% (1 g/g) wohingegen SAPs, die als ultrastrak absorbierende Hydrogele bekannt sind, 1000-100000% (10-1000 g/g) an demineralisiertem Wasser aufnehmen können^[40].

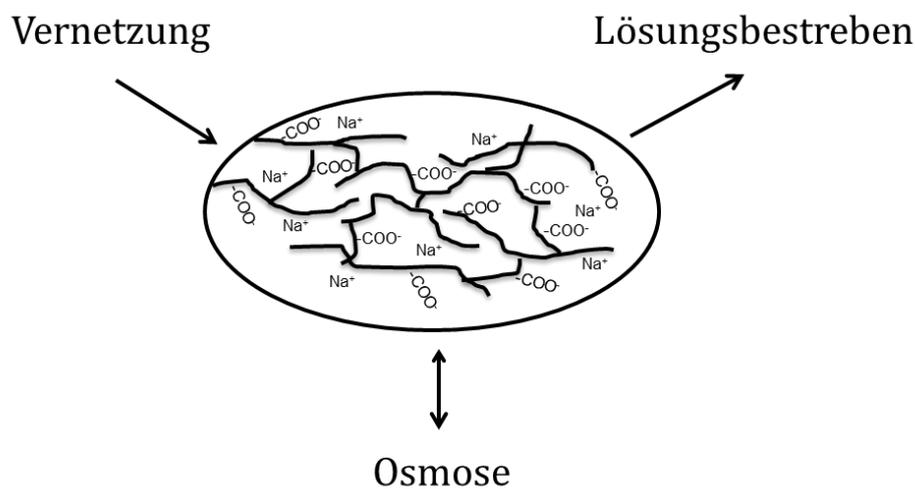


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Quellungsprozesses und die Faktoren, die einen Einfluss auf den Quellungsprozess haben.

Die Wasseraufnahme der SAPs erfolgt nach dem Mechanismus der physikalischen Absorption. Im Fall der SAPs kommen drei Faktoren zusammen. Zum einen wirken Kapillarkräfte, zum anderen die Hydratisierung und Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen und dem eindringenden Wasser. Diese beiden Mechanismen wirken zusammen mit der thermodynamisch begünstigten Expansion der nicht löslichen, vernetzten Polymerketten. Des Weiteren können osmotische Effekte, die durch den Salzgehalt des Polymers gesteuert werden, die Quellung positiv beeinflussen^[41]. Eine Aussage über die Quellbarkeit eines SAPs kann an Hand des sogenannten Quellungsgrades bzw. -kapazität getroffen werden. Hier muss zwischen drei unterschiedlichen QuellungsKapazitäten unterschieden werden^{[42], [43]}:

- 1) Free Swelling Capacity (FSC), beschreibt die freie Quellung bzw. Absorption ohne Belastung des SAP, welche nach 1 h gemessen wird.
- 2) Absorption Under Load (ALU), beschreibt den Quellungsgrad unter Beladung mit 460 Kg/m^2 nach 1 h Quellung.
- 3) Centrifuge Retention Capacity (CRC), beschreibt das Flüssigkeitsrückhaltevermögen an Flüssigkeit eines bereits gequollenen SAP unter Ausübung einer Zentrifugalkraft. Zur Bestimmung wird das für 1 h gequollene SAP-Material für 2 Minuten bei 2800 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert.

Der freie massenbezogenen Quellungsgrad Q_m ist definiert als^{[43], [44]}:

$$Q_m = \frac{m_{Gel} - m_{SAP, tr}}{m_{SAP, tr}} \quad 21.$$

Mit m_{Gel} , der Masse des gequollenen Gels und $m_{SAP, tr}$, der trockenen SAP-Masse.

Auf Grund ihrer hervorragenden wasserabsorbierenden Eigenschaften ist das Interesse an Superabsorber in den letzten Jahrzehnten gestiegen. Die Synthese des ersten wasserabsorbierenden Polymeres geht bis in das Jahr 1938 zurück als Acrylsäure und Divinylbenzen in einem wässrigen Medium thermisch polymerisiert wurden^[42]. Die erste Generation von Hydrogelen wurde in den späten 1950igern entwickelt, diese wurden hauptsächlich für die Kontaktlinsenherstellung verwendet und bestanden überwiegend aus Hydroxyalkyl Methacrylat, mit einer QuellungsKapazität von 40-50 %^[45]. Die ersten kommerziellen Superabsorber waren in den 1970iger Jahren erhältlich, dabei handelte es sich um radikalische gepfropftes Acrylnitril auf Stärke oder Cellulose unter Verwendung eines Cernitrat-Initiators^{[45], [46]}. Heute werden kommerzielle SAPs üblicherweise auf Basis von Acrylamid (AM), Acrylsäure (AA) und dessen Salz hergestellt. Das AM kann direkt in den SAP-Herstellungsprozess eingesetzt werden, wohingegen das AA von eventuell vorhandenen Dimeren und dem Inhibitor (MEHQ) gereinigt werden muss. Das Salz der AA wird durch Zugabe von NaOH oder KOH unter Kühlung und ständigem Rühren hergestellt. Wichtig hierbei ist die präzise Kühlung, da dies eine exotherme Reaktion ist und es sonst zur vorzeitigen Polymerisation kommen würde. Als Vernetzter wird das bifunktionale N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA), wobei der Vernetzter einen Einfluss auf die Quellrate und Porosität haben kann^[47], eingesetzt. Das SAP-Material wird über die radikalische Po-

lymerisation hergestellt, dazu werden peroxidische Initiatoren wie Ammoniumperoxodisulfat (APS) oder Kaliumperoxodisulfat (KPS) aber auch Redox-Initiatoren basieren auf Eisenionen und Wasserstoff verwendet. Die radikalische Polymerisation wird in Lösung (Massenanteil 10-70 %) oder als Suspensionspolymerisation durchgeführt, wobei die Lösungspolymerisation weiterverbreitet ist. Diese Herstellungsverfahren werden in Kombination mit Gel Trocknungsverfahren^[42], Oberflächenvernetzung^[42] und Porositätserzeugungsverfahren^{[43],[48]} durchgeführt, um die Morphologie und die physikochemischen Eigenschaften der SAP entsprechend anzupassen und zu verfeinern. Weiterführenden Literatur zur SAP-Herstellung mittels Lösungspolymerisation und Suspensionspolymerisation ist in dem Buch von BUCHHOLZ und GRAHAM zu finden^[42] aber auch in^{[41], [49], [50]}.

Neben der Lösungs- und Suspensionspolymerisation hat sich die Sprühpolymerisation für die Herstellung von SAP-Partikeln als ein neues, vorteilhaftes Verfahren (Abbildung 12, links) in Hinblick auf die Prozessintensivierung etabliert. KRÜGER^[14] führte dazu in seiner Arbeit eine intensive Literatur- und Patentrecherche durch, auf diese soll an dieser Stelle zusätzlich verwiesen werden.

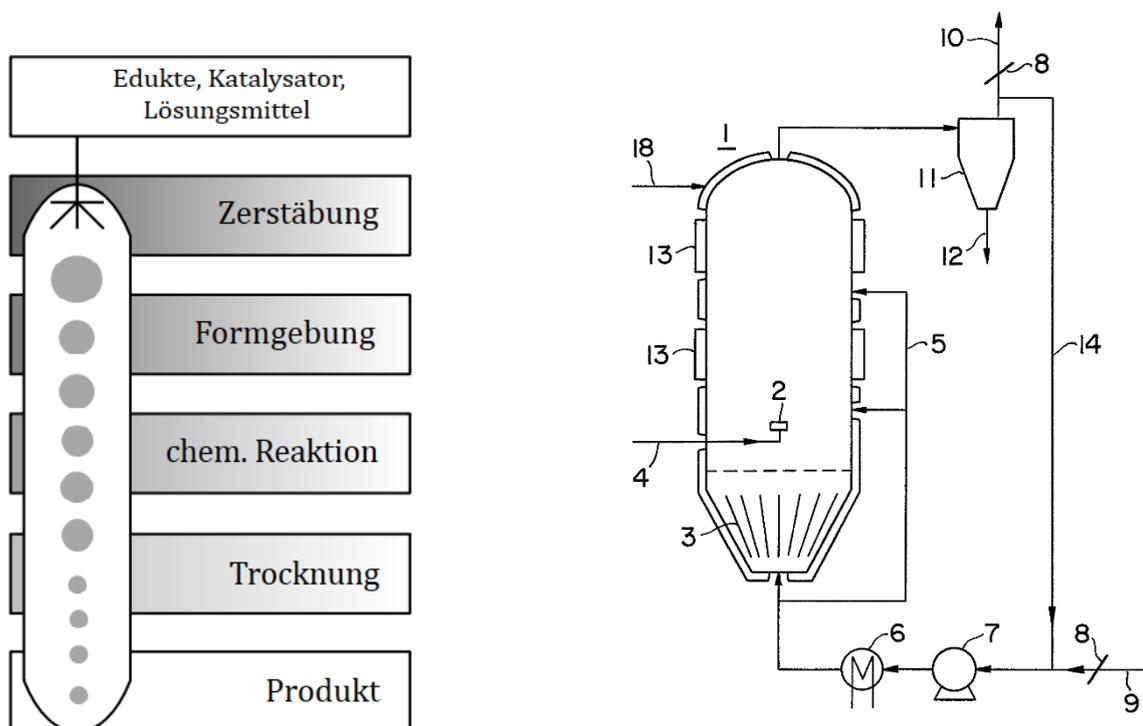


Abbildung 12: Links: Schematische Darstellung der Prozessintensivierung durch die Sprühpolymerisation. Rechts: Vereinfachte technische Zeichnung einer kommerziellen Sprühpolymerisationsanlage zur Herstellung von SAP der Firma Mitsubishi Petrolchemical Co. im Jahr 1988^[51].

KRÜGER^[14] bearbeitete während seiner Dissertation ein Weiterentwicklung der bis dato publizierten Verfahren. Dazu bezog er sich unter anderem auf die ersten kommerziellen Verfahren und Anlagen, dies wurden von der Firma MITSUBISHI^[51] (Abbildung 12, rechts) sowie der Gruppe von FREEMAN ET AL.^[52] eingeführt. Die Firma Mitsubishi Petrolchemical Co. polymerisierten in ihrer Anlage wässrige ethylenische ungesättigte Monomerlösungen in einer Dampfphase, welche aus Wasserdampf oder einer Mischung aus Wasserdampf und Inertgas bestand im Gegenstromprinzip. Die relative Luftfeuchtigkeit in der Dampfphase betrug dabei mindestens 30 % oder mehr. In Abbildung 12 ist die dazu verwendete Anlage dargestellt. Die Monomerlösung wird dazu über Düsen (2) in die Anlage (1) zerstäubt. Der Wasserdampf wird über (18) in die Anlage (1) eingebracht. Das Zerstäuben der Monomerlösung erfolgt entgegen der Gravitation aber im Gleichstrom mit der eingebrachten Gasphase (3). Das Feststoff/Gas-Gemisch gelangt in den Separator (11), in dem das Polymer (12) und die Gasphase getrennt werden. Das Gas wird nach Aufbereitung im Kreis gefahren (14). Nachteil dieses Verfahrens ist die hohe Restfeuchte im Partikel, da bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit polymerisiert wird. Aus diesem Grund wurden die so hergestellten Polymerpartikel einem zusätzlichen Trocknungsschritt unterzogen, und bei Bedarf einer nachträglichen Oberflächenvernetzung im Wirbelbett. FREEMAN ET AL.^[52] führten die Sprühpolymerisation in einer beheizten, statischen, Atmosphäre durch, die aus den Partikeln austretende Feuchtigkeit wurde unter reduziertem Druck abgezogen. Nachteil hierbei ist, dass unter reduziertem Druck zusammengefaltet und raue Partikel entstehen, deren wasserabsorbierenden Eigenschaften auf Grund der Partikelmorphologie schlechter gegenüber glatten Partikel sind. KRÜGER^[14] wollte diese Nachteile in seiner Arbeit überwinden und baute dazu einen Modellsprühturm auf, der zur kontinuierlichen Gleichstrom-Sprühpolymerisation genutzt werden konnte. Er konnte zeigen, dass in der von ihm entwickelten Anlage SAP (superabsorbierende Polymere)-Partikel hergestellt werden konnten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch bei einer niedrigen relativen Luftfeuchtigkeit die Polymerisation durchführbar war. Basierend auf der Arbeit von KRÜGER^[14] wurde das Patent DE 10340253 A1^[5] „Sprühpolymerisation“ in Zusammenarbeit mit der BASF SE im Jahr 2004 angemeldet. Neben den Patenten von MITSUBISHI^[51] und FREEMAN ET AL.^[52] meldeten zuvor ebenfalls CLARIANT GmbH (EP 0816 383 A1)^[53] und die LEVENDIS ET AL. (US005269980A)^[54] Patente zur Herstellung von SAP-Partikeln mittels Sprühpolymerisation an. Die SAP-Partikel von LEVENDIS ET AL.^[54] waren auf Grund ihrer geringen Größe unter 150 µm nicht gut für die SAP-Anwendung geeignet und die nach EP 0816 383 A1^[53] hergestellten SAP-Partikel benötigten

eine Nachbehandlung im Wirbelbett, um eine ausreichende Größe und Vernetzung aufzuweisen. Gegenüber den vorher genannten Patenten wurde in DE 10340253 A1^[5] ein verbessertes Sprühpolymerisationsverfahren vorgestellt, wobei die Verbesserung sich nicht auf die technische Anlage bezog, sondern auf die Zusammensetzung der Komponenten und Betriebsparameter der Anlage. Nach DE 10340253 A1^[5] wird eine Monomerlösung mit 30 m-% Monomer eingesetzt, als Monomer wird teilneutralisierte Acrylsäure verwendet, der Initiator (Azo-, Peroxid-, Redox-Initiator) muss wasserlöslich sein, die Anlage wird unter Atmosphärendruck und im Gleichstromverfahren unter Inertgas betrieben. Der Wasserdampfgehalt des Inertgases liegt unter 1 Vol-% und beträgt zwischen 150-220 °C. Das entstandene Produkt wird am Boden des Sprühturms entnommen und gegebenenfalls auf die gewünschte Restfeuchte getrocknet. Aufbauend auf DE 10340253 A1^[5] meldete die BASF SE 2006 und 2007 weitere Patente DE 10 2005 005002412 A1^[55] und WO 2008/009598 A1^[16] zur Herstellung von SAP-Partikeln an. In DE 10 2005 005002412 A1^[55] wird beschrieben, dass eine Verbesserung der SAP-Partikeleigenschaften durch eine verbesserte Oberflächenvernetzung erzielt werden kann. Ältere verfahren wie DE 10340253 A1^[5] nutzen die Nachvernetzung im Wirbelbett. Durch eine erhöhte Oberflächenvernetzung im Vergleich zur inneren Vernetzung wird sowohl eine bessere Flüssigkeitsverteilung ins Innere des Partikels als auch eine bessere Flüssigkeitsabsorption unter Druck gewährleistet. Dies wird durch oberflächenaktive Vernetzer realisiert, diese diffundieren an die Phasengrenze des Tropfens, so wird überwiegend die Partikeloberfläche vernetzt. Eine Nachvernetzung im Wirbelbett ist damit nicht mehr notwendig. Die Patentschrift WO 2008/009598 A1^[16] ist im Vergleich zu DE 10340253 A1^[5] dadurch gekennzeichnet, dass in ihr weitere Ansprüche in Bezug auf die Zerstäubung der Monomerlösung, der Rezepturparameter sowie der SAP-Partikel Eigenschaften erhoben werden. In DE 10340253 A1^[5] wird nicht explizit auf die Zerstäubung eingegangen. Nach WO 2008/009598 A1^[16] erfolgt die Zerstäubung über eine Vertropferplatte, die bevorzugt 100 Bohrungen aufweist, aus denen, durch Schwingung der Vertropferplatte monodisperse Tropfen in den Sprühturm eingeleitet werden. Die Restfeuchte des Produktes und das Nachvernetzen kann analog zu DE 10340253 A1^[5] im nachgeschaltetem Wirbelbett erfolgen, um die gewünschten SAP-Partikel Eigenschaften sicherzustellen. Es gibt noch weitere Patentschriften, die eine Verbesserung der Produkt- und Partikeleigenschaften beschreiben. In WO 2006077054 A1^[56] wird eine Verbesserung der Farbstabilität der

SAP-Partikel durch Zusatz von Antioxidantien (anorganische Partikel z. B. TiO_2) beschrieben. Die Patente WO 2011113728A1^[57] und WO 2013045163A1^[58] legen die Weiterentwicklung der technischen Seite des Sprühpolymerisationsprozesses dar.

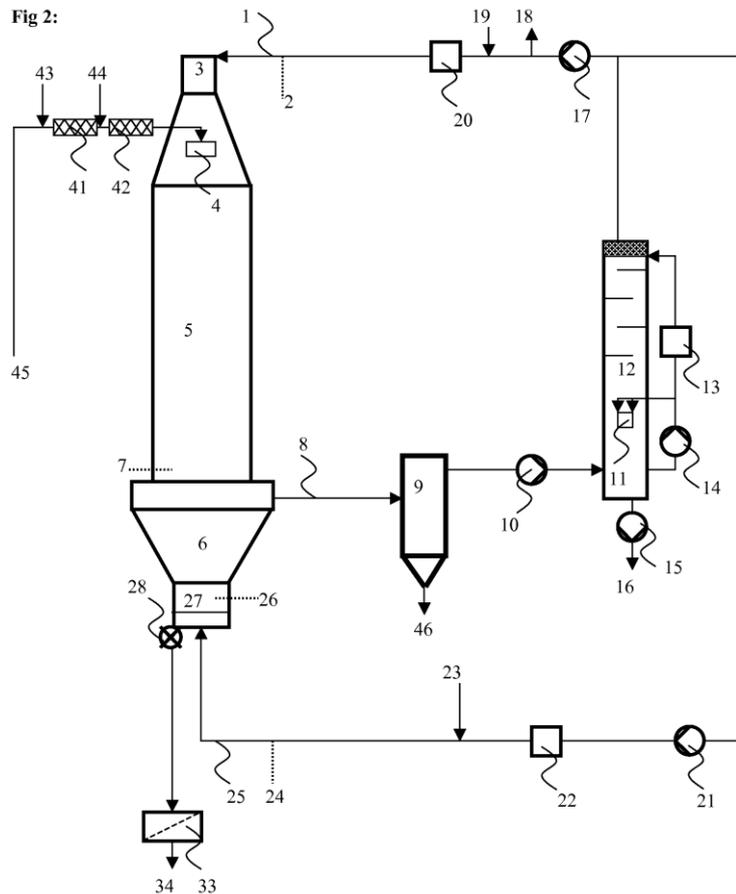


Abbildung 13: Technische Zeichnung zur Sprühpolymerisation von SAP-Partikeln nach WO 2011113728A1^[57].

Die in Abbildung 13 gezeigte technische Anlage zur Herstellung von SAP-Partikeln bietet den Vorteil, dass die nachträgliche Trocknung in derselben Anlage erfolgen kann. Der Turm (5) wird mit heißem Gas (Inertgas) gespeist (3), die Monomerlösung wird in die heiße Gasphase eingebracht (4). Der Prozess verläuft unter Atmosphärendruck im Gleichstromprinzip. Im Cone (6) werden die Partikel weiter in das interne Wirbelbett (27) weitergeleitet. Die Abluft (8) wird über einen Gewebefilter (9) in die Kondensationssäule (12) geleitet, damit Feuchtigkeit und Monomerreste aus der Abluft entfernt werden und das Gas im Kreislauf gefahren werden kann.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage zur Herstellung von SAP-Partikeln ist ähnlich zu der Anlage in Abbildung 13 aufgebaut (Vergleiche Abbildung 19, Seite 52). Unterschiede

bestehen in Bezug auf die nachträgliche Trocknung, die in der Anlage Abbildung 19 nicht eingebaut ist, sowie ein Gasstrom-Kreislauf. Durch den Betrieb des Wirbelbetts sind Gegenstrom ähnliche Verhältnisse wie in der hier verwendeten Anlage anzunehmen. Die Zerstäuberluft der in dieser Arbeit verwendeten Anlage kann mit der Gaseinspeisung (3) der Anlage in Abbildung 13 verglichen werden.

Demnach ist die in dieser Arbeit verwendete Anlage (Abbildung 19) ein guter Modellaufbau, um die Eigenschaften der hergestellten SAP-Partikel auf für industrielle Vergleiche zu nutzen.

Die SAP-Eigenschaften können durch Variation der Reaktionsparameter und Rezeptparameter sowohl bei der Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation als auch der Sprühpolymerisation beeinflusst sowie eingestellt werden. Wichtige Parameter sind hier z. B.: a) Vernetzertyp und dessen Konzentration, b) Initiator und Initiatorkonzentration, c) Monomertyp und Monomerkonzentration, d) Typ, Größe und Anteil an anorganischen Partikeln, e) Polymerisationstemperatur.

Im Bereiche der Lösungspolymerisation und der Suspensions-Polymerisation wurden bereits Untersuchungen angestellt. OMIDIAN ET AL.^[59] stellten verschiedene Modelle zur Bestimmung des Gleichgewichtsquellungsgrades von Polyacrylsäure/Polynatrium-acrylat (PAA/PNaA)-SAPs in Abhängigkeit von der Polymerisationsmethode auf. Dazu wurden die Quellungseigenschaften in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration für die Inversesuspensions (IS)- und Lösungspolymerisation unter Verwendung eines wasser- und eines öllöslichen Vernetzers untersucht. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Vernetzter einen großen Einfluss auf den Quellungsgrad und auf die Quellungsrate hat. Je geringer die Vernetzterkonzentration desto mehr Zeit vergeht bis sich ein konstanter Quellungsgrad einstellt, wobei der Quellungsgrad bei niedrigem Vernetzergehalt am höchsten ausfällt^[59]. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass unter Verwendung eines hohen Vernetzergehalts die SAPs am schnellsten aufquollen. Dies erklärten OMIDIAN ET AL.^[59] damit, dass stark vernetzte SAPs beim Trocknen nicht so stark kollabieren wie wenig vernetzte SAPs und damit, trotz stärkeren Rückstellkräften, eine bessere Permeabilität für Wasser aufweisen. CHEN ET AL. untersuchten den Quellungsgrad, der mittels IS-Polymerisation auf Acrylatbasis hergestellten SAPs in Abhängigkeit vom Vernetzter, dazu wurde N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) und Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und die Eigenschaft des Monomers (Acrylsäure (AA)), da es zur Eigenvernetzung neigt, ver-

wendet. Zwischen den Vernetzern MBA und EGDMA konnte kein signifikanter Unterschied im Quellungsgrad beobachtet werden. Bei den eigenvernetzten Proben konnte festgestellt werden, dass die Vernetzung nicht ausreichend war und das Polymer teilweise zerfiel. Die Konzentrationsabhängigkeit vom Vernetzter auf den Quellungsgrad, die CHEN ET AL.^[60] feststellten, ist in Abbildung 14, links dargestellt.

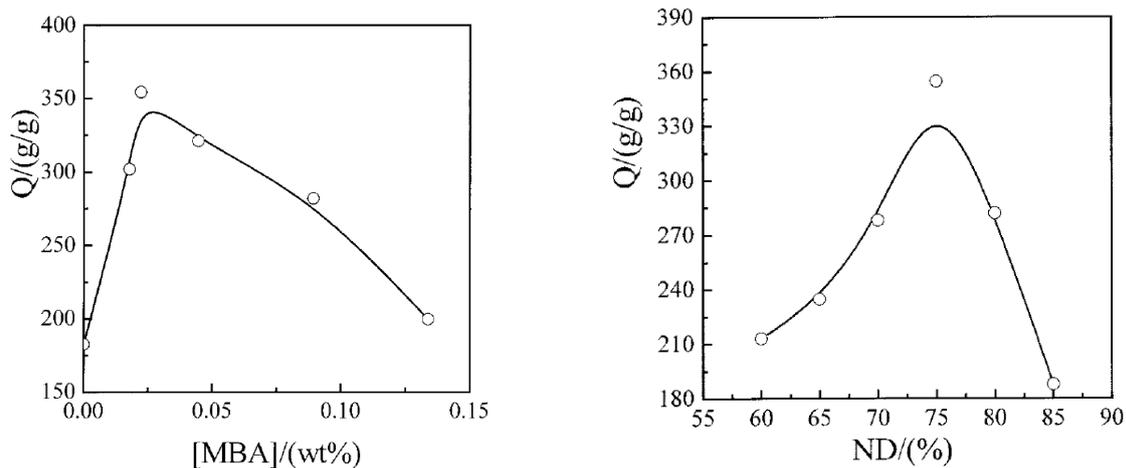


Abbildung 14: Links: Quellungsgrad (Q) in Abhängigkeit von der MBA Vernetzerkonzentration bei konstantem Neutralisationsgrad. Rechts: Quellungsgrad (Q) in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (ND) bei konstanter Vernetzerkonzentration^[60].

Die Variation der Vernetzerkonzentration zeigt, dass bei zu geringem Vernetzeranteil der Quellungsgrad niedrig ist, dies lässt sich durch den hohen löslichen Polymeranteil erklären. Steigt die Vernetzerkonzentration so läuft der Quellungsgrad in ein Maximum, bei dieser Konzentration liegen optimale Quellungsbedingungen vor. Nimmt die Vernetzerkonzentration dann weiter zu, so sinkt der Quellungsgrad wieder ab, da die Rückstellkraft des Polymernetzwerkes keine weitere Wasseraufnahme zulässt. Des Weiteren untersuchten CHEN ET AL.^[60] den Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (siehe Abbildung 14, rechts) sowie von der Initiatorkonzentration (Peroxidinitiator, KPS). Es wurde gezeigt, dass der Quellungsgrad sowohl in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad als auch von der Initiatorkonzentration ein Maximum durchläuft. CHEN AT AL.^[60] erklärten den Kurvenverlauf folgendermaßen: Bei geringem Neutralisationsgrad liegen viele Carboxylgruppen und wenig Ionen vor, so dass der osmotische Druck gering ist einhergehend mit einer geringen Wasseraufnahme. Steigt der Neutralisationsgrad an, so nimmt die Anzahl der Ionen zu und somit der osmotische Druck. Übersteigt der Neutralisationsgrad den maximalen Wert und das Polynatriumacrylat (PNaA)-Netzwerk liegt dissoziiert im Quellungsmedium vor, so schirmen die Natrium-Gegenionen die negativen Carboxylat-

Ionen ab, so dass sich die Polymerketten auf Grund elektrostatischer Abstoßung nicht mehr weiter auseinander bewegen können und die Quellung gehemmt ist. Auch in der Literatur^[61] untersuchten CHEN und ZHAO den Einfluss der Initiatorkonzentration auf das Quellungsverhalten von PAA/PNaA-SAPs. Es wurde beobachtet, dass mit steigender Initiatorkonzentration der Quellungsgrad zunimmt. Dies erklärten sie mit der Netzwerk-Theorie nach FLORY^[62]. Diese besagt, dass viele frei bewegliche Polymerkettenenden zu einer höheren Quellung beitragen. Durch den hohen Initiatorgehalt entstehen während der radikalischen Polymerisation mehr kurz-kettige Polymerketten als einige lange Polymerketten und dadurch auch mehr Polymerkettenenden im Netzwerk.

Es gibt eine Vielzahl an weiterführender Literatur in Bezug auf die Quellungseigenschaften in Abhängigkeit von unterschiedlichen Herstellungsparametern für die Lösungspolymerisation und /oder IS-Polymerisation. Hierzu kann auf^{[63]-[66]} verwiesen werden. In Bezug auf die Quellungseigenschaften durch Sprühpolymerisation hergestellten PAA/PNaA-SAPs gibt es aktuell wenig Literatur. Wird z.B. in der Online-Datenbank *SciFinder* nach „Spray Polymerization SAP“ oder „Spray Polymerization SAP Properties“ oder „Spray Polymerization Superabsorbent Polymers“ gesucht, so ergibt die Suche keine wissenschaftlichen Treffer. Da es sich bei den SAPs um ein kommerzielles Massenprodukt handelt existieren hier überwiegend Patente zur Herstellung und zur Anwendung.

Das Einsatzgebiet der SAPs ist vielfältig, sie finden Anwendung im Hygienebereich, hier vor allem im Bereiche der Babywindeln, Inkontinenz- und Damenhygiene Produkten^[40]. Außerdem finden SAPs im medizinischen und pharmazeutischen Bereich Anwendung. Sie werden z.B. in Wundauflagematerialien, in den sogenannten Spül-Saug Kompressen z. B. TenderWet®, verarbeitet. Dabei handelt es sich um ein mehrschichtiges Kissen, welches einen SAP-Kern aufweist. Der SAP Kern bewirkt in Kombination mit einer Ringer-Lösung ein feuchtes Wundmilieu, welcher im Austausch Wundsekret aufnimmt und so die Wundreinigung beschleunigt^[67]. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die SAPs ist die Agrartechnik. Hier werden sie für die Land- und Gartenwirtschaft als Hilfsstoff mit unter den Boden gemischt, um diesen mit Feuchtigkeit und/oder Nährstoffe über längere Perioden zu versorgen^{[68],[69]}. Außerdem werden SAPs in der Verpackungsindustrie zur Aufnahme von Flüssigkeiten in Lebensmittelverpackungen und für die Kabelindustrie zur Flüssigkeitsaufnahme in Strom und Lichtleiterkabeln verwendet^[69]. Der größte Absatzmarkt für die superabsorbierenden Materialien stellt der Hygienebereich da. Hier voran sind Babywindeln, Inkontinenz- und Damenhygieneprodukte wachsende Felder, die im-

mer mehr SAP Mengen benötigen. 90 % der gesamten SAP-Jahresproduktion 2013 wanderten in den Hygienebereich. Bekannte Hersteller von superabsorbierenden Polymeren sind unter anderem folgenden Firmen BASF, Evonik, Nippon Shokubai sowie San-Dia Polymers und einige andere Firmen^[70].

Eine unschöne Begleiterscheinung bei nicht sachgemäßer Anwendung oder sehr empfindlicher Haut kann bei der Verwendung von Windel- und Inkontinenzprodukten eine Windeldermatitis sein. Bei der Windeldermatitis handelt es sich um eine Entzündung der Körperstellen, die durch die Windel bedeckt sind. Sie kommt dadurch zustande, dass das feucht-warme Milieu unter der Windel die Hautschuttschicht schwächt und ein langandauernder Kontakt mit Urin und Fäkalien zu Hautirritation bis hin zur Entzündung führt. Diese Entzündung beruht auf den aggressiven Eigenschaften des Urins sowie der Fäkalien. Dieses Zusammenspiel aus Ammoniak somit pH-Wert, Feuchtigkeit, Pilzen und Bakterien kann zu einer Windeldermatitis führen. Windeldermatitis ist besonders bei Babys aber auch bei Erwachsenen mit Inkontinenzproblemen verbreitet^[71]. Ein ernstes Problem stellt die Windeldermatitis aber bei der Erwachsenen-Inkontinenz dar, da diese einen unangenehmen Geruch mit sich bringt, welcher für Erwachsene sehr unangenehm ist. Dieses Problem wurde bereits von einigen Firmen erkannt, welche daraufhin ihren Hygieneartikeln einige Zusatzstoffe gegen die Windeldermatitis zugesetzt haben. Hierzu gehören unter anderem Duftstoffe, um unangenehme Gerüche zu binden, Puffersubstanzen, die den pH-Wert bei der Zersetzung von Harnstoff durch Urease zu Ammoniak puffern sollen sowie Schwermetall-Ionen z. B. Silber (Ionen, kolloidal, Nanopartikel) zur Bekämpfung von Bakterien. Im weiteren Abschnitt wird eine tabellarische Übersicht, nicht mit dem Anspruch auf Vollständigkeit, über die Patentlage zur Vermeidung von Windeldermatitis sowie dessen Nebenerscheinungen (z. B. Geruch) aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der Patentlage zur Reduzierung oder Vermeidung von Windeldermatitis.

Patentnummer	Maßnahmen gegen einen unangenehmen Geruch:
JP 06051843 A1 ^[72]	Einarbeitung von Duftstoffen zur Überdeckung des Geruchs.
WO 95/26207 ^[73]	Geruchsbindung durch Einarbeitung von Zeolithen.
Patentnummer	Maßnahmen gegen einen erhöhten pH-Wert:
EP 0739635 A1 ^[74]	Einsatz von Natriumtetraborat als Ureasehemmer.

EP 0316518 B2 ^[75]	Einarbeitung von Säuregruppen in unterschiedliche Wundteile, um bei Flüssigkeitskontakt einen hautneutralen pH-Wert zu erzielen.
EP 0202126 A1 ^[76]	Ionenaustauscher modifizierte Cellulose wird in der Abdeckschicht verarbeitet.
EP 0202127 A2 ^[77]	Ionenaustauscher modifizierte Cellulose wird im Kernmaterial verarbeitet.
Patentnummer	Maßnahmen gegen eine bakterielle Entzündung
EP 0837077 B1 ^[78]	Einsatz von quaternären Ammoniumsalzen als mikrobizider Zusatzstoff im Hydrogellayer.
EP 0839841 A2 ^[79]	
WO 92/06694 ^[80]	
DE 19926431 A1 ^[81]	Einsatz von organischen Iodverbindungen.
US 4556560 A1 ^[82]	Einsatz von wasserlöslichen Metallsalzen (Zinkdichlorid) in der oberen Abdeckschicht.
WO 95/24173 ^[83]	Einsatz einer flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckungsschicht die schwermetallimprägnierte Zeolithe enthält.
WO 98/209015 ^[72]	Einsatz eines superabsorbierenden Polymers welches Zeolithe mit Metallkationen (Silber-Ionen) enthalten, denen miokrobiozidische Eigenschaften nachgesagt werden.
DE 19958697 A ^[72]	Einsatz eines hydrogel-formenden Polymers, das in Wasser schwer- oder unlösliche Silbersalze oder kolloidales Silber enthält.
DE 102009036302 A1 ^[84]	Einsatz von cellulosehaltigem Material das mit Silber-Ionen modifiziert ist.
KR 20010068145 A ^[85]	Die innere und die Absorberschicht werden mit kolloidalem Silber getränkt und anschließend getrocknet. Die Kolloidalteilchen sind zwischen 0,001 bis 0,02 µm groß.
WO 2008024426 A2 ^[86]	Einsatz eines absorbierenden Elementes welches immobilisiertes Silber (kolloidal oder NP) enthält. Vorzugsweise ist das Silber mit löslichem Dextran oder einem wasserunlöslichen, aber quellbaren SAP umhüllt.

WO 2014132170 A1 ^[87]	Hygieneprodukt enthält einen Geruchskontrolllayer, welcher in der Zusammensetzung aus PEG oder einem PEG Copolymer besteht. Zusätzlich enthält der Layer Silber NP und/oder Aktivkohle.
----------------------------------	---

Aus der Übersicht kann geschlossen werden, dass unterschiedliche Methoden entwickelt wurden, um der Windeldermatitis entgegenzuwirken. Patente wie JP 06051843 A1^[72] und WO 95/26207^[73] beschreiben ausschließlich die Geruchsreduktion und bekämpfen nicht die eigentliche Ursache. In Anwendung EP 0739635 A1^[74] wird z. B. durch pH-Wertregulierung versucht die Urease zu hemmen und den Harnstoffabbau zu stoppen und so die Ammoniakentwicklung zu verringern, sodass der pH-Wert nicht bzw. verzögert absinkt und der hautfreundliche pH-Wert länger aufrechterhalten werden kann. Mikrobi-zide Zusatzstoffe wie quaternären Ammoniumsalzen wie in z. B. WO 92/06694^[80] beschrieben, führen zwar zu einer Reduktion der bakteriellen Besiedelung sind aber selbst wenig hautverträglich und können Allergien auslösen. Neuere Methoden versuchen das Bakterienwachstum mittels Schwermetallzusätzen (US 4556560 A^[82]) oder Silber jeglicher Form (z. B. WO 98/209015^[72]) zu inhibieren. Ein Nachteil dieser Hygieneartikel kann eine mögliche Extraktion der wasserlöslichen Schwermetallionen sowie der Silber-Ionen durch Körperflüssigkeiten sein, sodass es zu einer negativen unerwünschten Belastung des menschlichen Körpers kommt, da diese Ionen im direkten Kontakt mit der Haut möglicherweise aufgenommen werden können. Wichtig ist hier, dass die Konzentration der zugesetzten Schwermetallionen/Silber-Ionen so hoch wie nötig ist und dessen Freisetzungsrates kontrolliert erfolgt. Die Patente DE 19958697 A1^[72] und WO 2008024426 A2^[86] beschreiben z. B. das die Silber-Ionen/NP umhüllt oder eingelagert im Hydrogel vorliegen, so dass eine unkontrollierte und direkt Komplettentladung verhindert wird.

Auch in der aktuellen Forschung wird über die Herstellung und Charakterisierung sogenannte superabsorbierender Hydrogel-Komposit- und Nano-Komposit-Stoffen berichtet. KABIRI ET AL. geben in ihrem Übersichtsartikel einen Einblick in das Thema und die Variationen an Nano- sowie Füllstoffen, die in die verschiedensten Hydrogele eingebettet werden können^[88]. Hergestellt werden solche Superabsorber/Hydrogel-Nano-Komposit-Stoffe über verschiedene Ansätze, für die Herstellung von antibakteriellen Hydrogelen sind die Inversesuspensionspolymerisation^[44], die Lösungspolymerisation, in dem Fall

auch *in situ* Polymerisation genannt^[89] und die *in situ* Reduktionsmethode^{[90], [91]} geeignet. Alternativ können die Nanopartikel auch über Gamma-Bestrahlung im Hydrogelnetzwerk hergestellt werden^[92].

Die Gruppe von DUBÉ^{[89], [93], [94], [95]} hat sich mit der Synthese von Poly(Natriumacrylat)-Silbernanopartikel (AgNP)-Kompositmaterial beschäftigt. Zur Herstellung nutzten sie die *in situ* Polymerisation. Hierzu wurde Ag-Nanopartikelpulver (Sigma-Aldrich, ~100 nm) verwendet, das während der Lösungspolymerisation von bereits neutralisierter Acrylsäure nach Initiatorzugabe (Ammoniumperoxodisulfat (APS) / Kaliumperoxodisulfat (KPS) unter Rühren beigemischt wurde. DUBÉ ET AL. überwachten dabei die Polymerisation mittels online ATR-FTIR-Spektroskopie und konnten zeigen, dass der Umsatz der Polymerisation unter Verwendung von AgNP reduziert wurde. Dies konnte unabhängig vom zugesetzten Massenanteil der AgNP beobachtet werden, der AgNP Massenanteil betrug dabei zwischen 0,5 – 3 %^[89]. Zur Kontrolle wurde diese Polymerisation mit einem nicht-metallischen Nanofüllstoff wiederholt, hier konnte der reduzierte Umsatz nicht beobachtet werden.

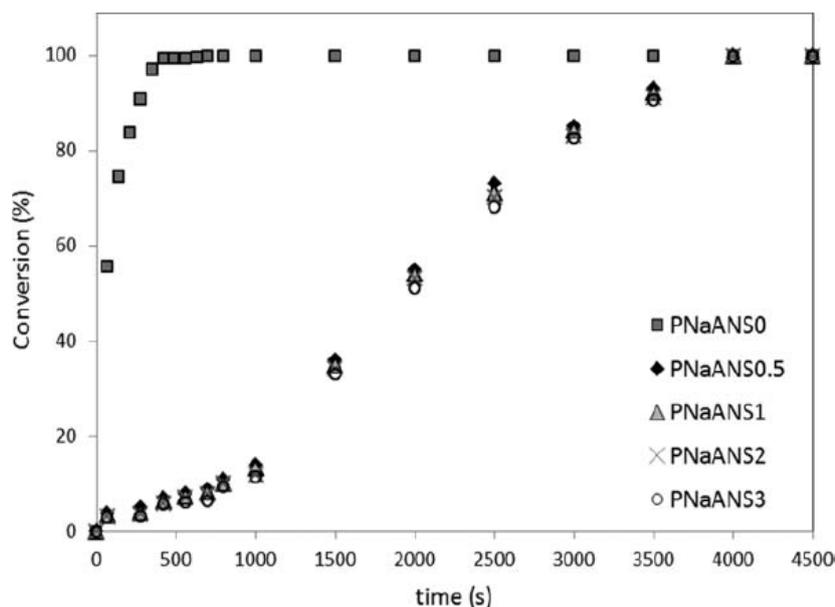


Abbildung 15: Umsatz zum Poly(Natriumacrylat)-AgNP-Komposit (PNaANS0-3; Zahl steht für den Massenanteil an AgNP in %) gegen die Zeit aufgetragen in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil nach DUBÉ^[95].

Der reduzierte Umsatz ging mit einer Steigerung der Molmasse einher. Dies wurde damit erklärt, dass das verwendete Initiator-System aus APS und KPS durch den AgNP-Zusatz in seine Effektivität eingeschränkt wurde. Es wurde vermutet, dass die Silber-Ionen mit

den $[S_2O_5]^{-2}$ -Ionen und $[S_2O_8]^{-2}$ -Ionen reagierten^[95]. Mit den ATR-FTIR-Aufnahmen konnten DUBÉ ET AL. lediglich die Zunahme an Polymer bzw. Abnahme an Monomer beobachten, eine direkte Interaktion des Silbers mit den Funktionellengruppen konnte nicht eindeutig identifiziert werden, wobei für einige Signale eine Intensitätszunahme beobachtet werden konnte. Dies wurde den Wechselwirkungen zwischen AgNP mit den Funktionellengruppen zugeschrieben^[89]. Eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen konnte ebenfalls mit steigendem AgNP-Anteil erkannt werden^[95]. Das von DUBÉ ET AL.^[94] entwickelte Poly(Natriumacrylat)-AgNP-Kompositmaterial sollte als mögliche Alternative zum Nahtmaterial bei chirurgischen Eingriffen eingesetzt werden, hierzu sollte es auf die Wunde aufgelegt werden und anstatt eines Fadens die Wunde auf Grund von bioadhäsiven Eigenschaften verschließen. Die antibakteriellen Eigenschaften des Materials sollen ein Entzünden der Wunde verhindern. Die antibakteriellen Eigenschaften wurden mittels OD (optische Dichte)-Messung bestimmt. Dazu wurden 0,5 g des Materials in eine Bakteriensuspension überführt und inkubiert, anschließend wurde bei 600 nm die OD mit Hilfe eines UV/Vis-Gerätes bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die optische Dichte mit steigendem Silberanteil im Polymer deutlich abnahm. Eine genaue Angabe zum freigesetzten Silberanteil wurde nicht gemacht. Neben der Gruppe von DUBÉ gibt es noch einige andere Arbeiten^{[92], [96], [97]}, die sich mit der Herstellung von antibakteriellen Hydrogelen beschäftigen, wobei mindestens eine Komponente des Polymers aus der Familie der Acrylate stammt. GUPTA ET AL.^[92] stellten ein antibakterielles Ag-Nanohydrogel auf Basis von Poly(methacrylsäure) her. Dazu nutzten sie die Emulsionspolymerisation wobei die Polymerisation mittels Gamma-Strahlung sowie die Reduktion des $AgNO_3$ zu Ag induziert wurden. Die so im Hydrogel hergestellten AgNP hatten im Gegensatz zu denen von DUBÉ verwendeten AgNP eine Größe von 10-30 nm. Im Gegensatz zu DUBÉ^[58] konnten GUPTA ET AL.^[92] eine Verschiebung der C=O-Schwingung IR-Spektrum in Abhängigkeit vom Silber beobachten. Die Speakestärke wurde durch das Silber reduziert und zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die antibakteriellen Eigenschaften ihres hergestellten Hydrogels testeten sie mittels Bestimmung der koloniebildenden Einheiten auf einer Agar-Platte und konnten zeigen, dass die Koloniebildung um 98 % reduziert wurde. Für diese Ergebnisse nutzten sie allerdings Proben mit höherem Ag-Anteil, um die Ergebnisse deutlicher zeigen zu können. Der ursprüngliche $AgNO_3$ -Anteil, bezogen auf das Monomer, betrug nur 0,05 %. Weitere Angaben zur Ag-Freisetzung und zur Ag-Konzentration im Hydrogel wurden nicht gemacht.

Silbernanopartikel (AgNP) bzw. Silber-Ionen scheinen nach der aktuellen Patentlage für die Vermeidung einer Windeldermatitis ein interessanter und effektiver Zusatzstoff zu sein. Der genaue antibakterielle Wirkmechanismus von Silber-Ionen ist bis heute abschließend noch nicht geklärt^{[98],[99],[100]}. Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, wie das Silber-Ion auf z. B. Bakterien wirken kann. Zum einen ist Silber eine Lewis-Säure und weist eine große Affinität zu Schwefel aber auch Stickstoff auf. So können die Silber-Ionen mit Proteinen, Nukleinsäuren oder Zellwandbestandteilen reagieren. Zum andern können die Silber-Ionen durch Bildung von schwerlöslichen Salzen wie AgCl oder Ag₂S die Bakterien schädigen^[99]. Sicher ist, dass die Silber-Ionen für den antibakteriellen Effekt verantwortliche sind. XIU ET AL. veröffentlichten 2012, dass es keinen sogenannten „Nano-Effekt“ ausgehend von AgNP gibt und die AgNP alleine keine antibakterielle Wirkung haben^[101]. Da die Ionen auf unterschiedliche weisen im Bakterium reagieren können, ist die Wahrscheinlichkeit einer Resistenzbildung gering einzustufen^[97].

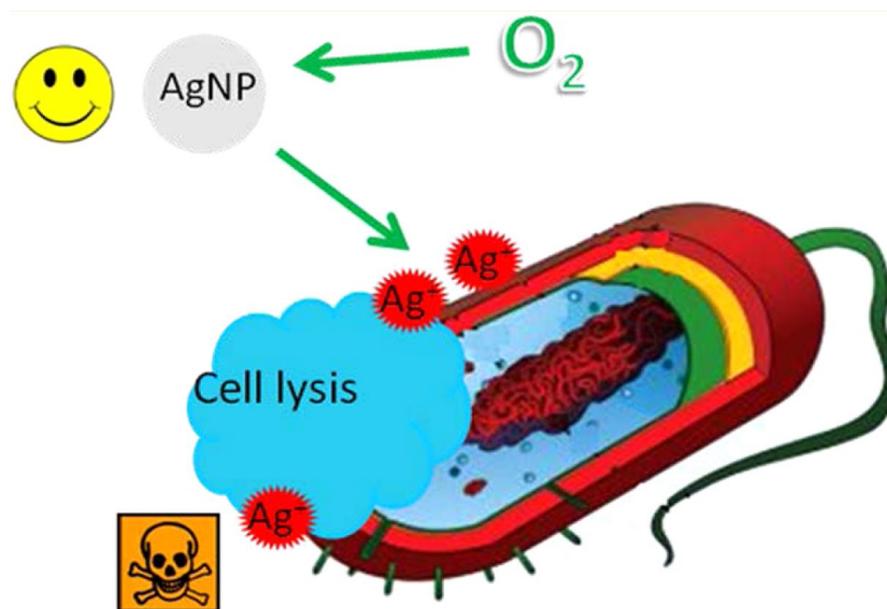


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Wirkmechanismus von Silbernanopartikeln auf Bakterien nach XIU ET AL.^[101].

Zudem sind Ag-basierenden Polymermaterialien für Säugetierzellen mit einer Freisetzung von Ag-Ionen unter 5 mg/L nicht toxisch^[102]. Die einfachste Methode zur Synthese von AgNP ist die Turkevici-Methode. Hierbei wird Silbernitrat in Wasser gelöst. Als Reduktionsmittel und Ligand wird Natriumcitrat verwendet^[103]. In Abhängigkeit der Silber-Ionenkonzentration wird den Silber-Ionen eine bakterienhemmende und bakterizide Wirkung zugeschrieben, dies kann in Form der Minimale Hemmkonzentration (MHK) und der

Minimale Bakterizide Konzentration (MBK) angegeben werden. Bei der Verwendung von AgNP spielt die Freisetzungskinetik eine wichtige Rolle, diese hängt von der Partikelgröße, Temperatur und Zusammensetzung des Mediums ab^[99]. ZHANG ET AL. untersuchte dazu unterschiedlich große AgNP (20-80 nm) auf ihre Ag-Ionen Freisetzung und konnte feststellen, dass je kleiner die AgNP desto mehr Ionen werden freigesetzt (Abbildung 17). Durch die große spezifische Oberfläche der kleinen Nanopartikel können schneller Ionen freigesetzt werden als bei größeren Partikeln oder makroskopischen Silberobjekten.

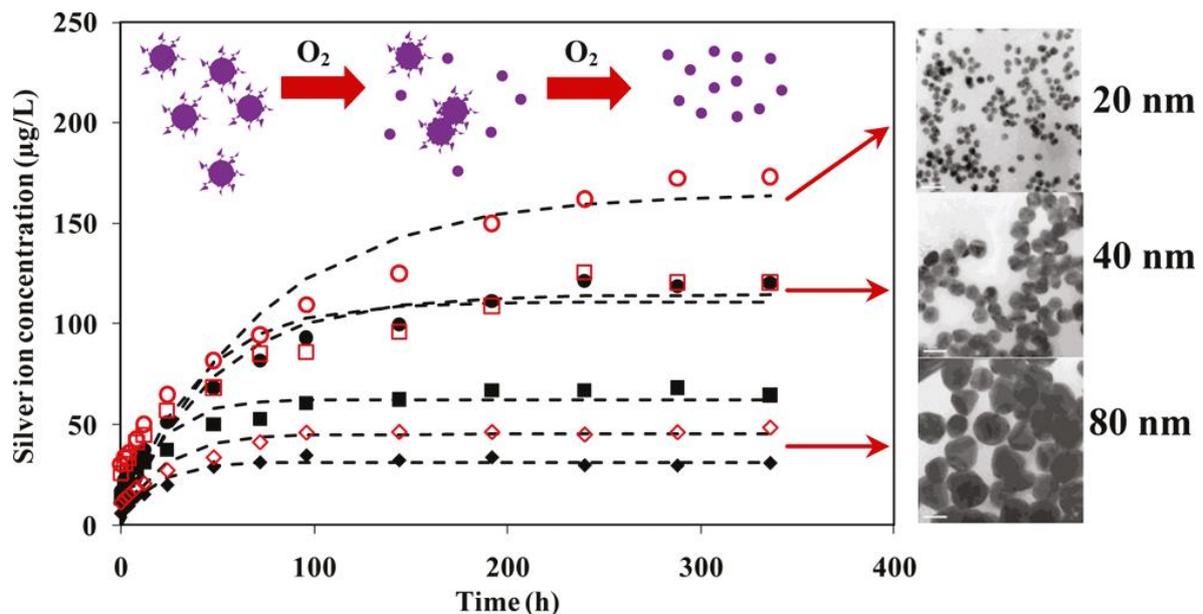


Abbildung 17: Freigesetzte Silberionenkonzentration in Abhängigkeit von der Silbernanopartikelgröße über die Zeit^[104].

Die toxische Konzentration und die Hemmkonzentration von Silber-Ionen liegen für Bakterien zwischen 0,1-20 mg/L. Für 75±20 nm große Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisierte AgNP liegt der MBK-Wert zwischen 12,5-20 mg/L für E. coli Bakterien und bei 20 mg/L für St. aureus Bakterien^[99].

7 Experimenteller Teil

7.1 Untersuchung des erzeugten Tropfen auf Monodispersität

Die Monodispersität des erzeugten Tropfenstrahls bzw. Sprays aus dem Aerosolschwingblendengenerator und aus dem Ultraschallsprühkopf wurde mit Hilfe des in Abbildung 18 gezeigten Versuchsaufbaus charakterisiert.

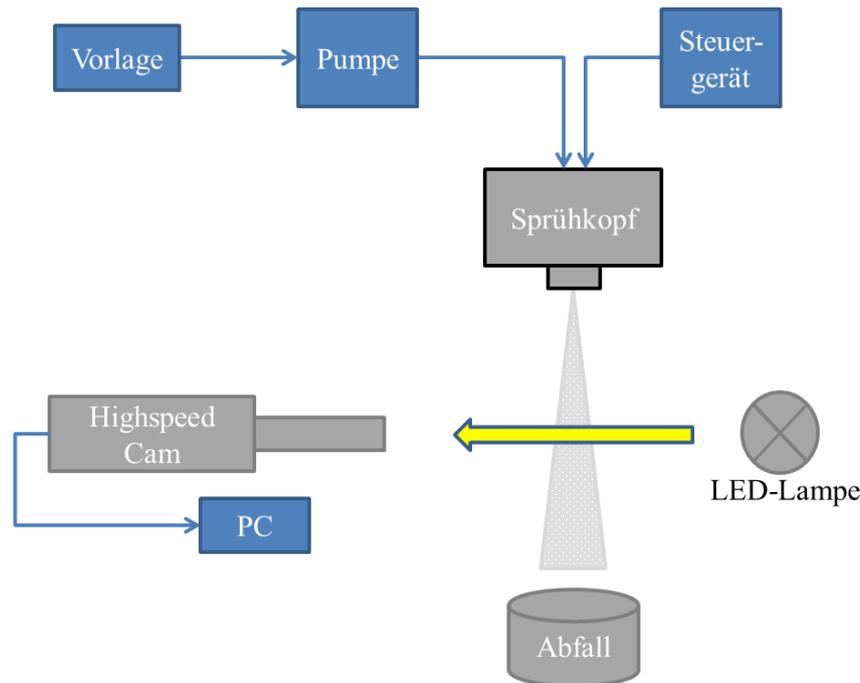


Abbildung 18: Allgemeiner Versuchsaufbau zur Tropfenstrahlanalyse.

Zur Charakterisierung wurde die Highspeed Kamera MotionPro Y4 (Hersteller: Imaging Solutions GmbH) mit einem Opten Zoom 125C Objektiv (Hersteller: Qioptiq Photonics GmbH) verwendet. Zur Förderung des zu verstäubenden Gutes aus der Vorlage wurde eine Spritzenpumpe (Hersteller: LongerPump, Typ: LSP02-1B) mit einer 50 mL Kunststoffspritze verwendet. Die Förderrate und Steuergeräteeinstellung wurde je nach Sprühkopf angepasst. Die entsprechenden Förderraten sind Tabelle 2 zu entnehmen. Die Tropfenkette bzw. das Spray befindet sich in der Mitte zwischen Highspeed Kamera und Lichtquelle (Hersteller: Schott, KL 1600 LED), so dass ein Schattenbild der Tropfen bzw. des Sprays aufgenommen werden konnte. Die Aufnahmen erfolgten mit der Software Motion Studio 2.12.11 (Firma: Imaging Solutions GmbH). Im Livebild konnten die Auswirkungen

der Einflussparameter, wie z.B. Frequenz oder Flussrate direkt beobachtet werden. Die Tropfen- bzw. Sprayerzeugung erfolgte zum einen mit einem Schwingblendengenerator SBG (Hersteller: TSI, Modell 4350) und zum andern mit einem Ultraschallzerstäubersystem (Hersteller: Firma JTT, Ingo Jänich Ultraschall + Technologien, Typ: UIS 250 V). Passend zum SBG wurde ein Frequenzgeber (Hersteller: HAMEG Instrumentns, Typ: HM 8030-5) mit einer Rechteckspannung von 5 V mittels BNC Anschluss an die Piezokeramik angelegt. Beim Einsatz des Ultraschallzerstäubersystems wurde dieses mit einem Steuergerät (Hersteller: Hilscher Ultrasound Technology) mit variabler Amplitude und einer Frequenz von 50-60 Hz verbunden. Die Arbeitsfrequenz des Ultraschallzerstäubers betrug 24 kHz.

Tabelle 2: Pumpenförderrate in Abhängigkeit vom Sprühkopftyp und Blende bzw. Nadel.

Nr.	Sprühkopftyp	Blende [μm] bzw. Düsennadel [schmal/breit]	Frequenz [kHz] bzw. Amplitude [%]	Flussrate [mL/min]
1	SBG	50 μm	25,1 kHz	1,0
2	SBG	70 μm	15,0 kHz	1,7
3	SBG	100 μm	18,1 kHz	2,7
4	Ultraschallzerstäuber	schmale Nadel	60 und 100 %	2,7
5	Ultraschallzerstäuber	breite Nadel	60 und 100 %	2,7

7.2 Sprühturmversuche

7.2.1 Aufbau und Betrieb des Modellsprühturms

Für alle Sprühturmversuche wurde der 6 m hohe Modellsprühturm mit einem Durchmesser im Kopfbereich (1 m) von 10,5 cm und im Hauptteil (5 m) von 15,4 cm eingesetzt. Der Turm besteht aus je 1 m langen Stahlrohren der Normgröße DN 100 (Kopfbereich) und DN 150 (Hauptteil), welche zusammengeflanscht sind. Die dazu passenden Glasbauteile (QVF Quickfit) im Turmeintritts- und Turmaustrittsbereich sind entsprechend an den Stahlrohren befestigt. Der Turm ist auf der ganzen Länge mit 8 Heizbändern (HORST GmbH, HBS4) gleichmäßig umwickelt und mit einer alubeschichteten Keramikwolle isoliert. Zur Temperaturkontrolle sind in gleichmäßigen Abständen Temperaturfühler (NiCr-Ni, Typ K) für jedes Heizband über Bohrungen in das Turminnere eingelassen und

entsprechend an der Außenwand installiert. Die Temperaturfühler sind über NuDam-Module (Modelle: ND-6530 und ND-6018) mit dem LabView-Programm verbunden. Die Heizbänder sind so über ein LabView Programm regelbar. Die Temperatur kann wahlweise zwischen Raumtemperatur und 250 °C stufenlos eingestellt werden. Zum Aufheizen des Turms muss mindestens 1 -1,5 h gewartet werden, damit sich die gewünschte Temperatur konstant über die gesamte Turmlänge einstellen und ein Versuch bei entsprechender Temperatur gestartet werden konnte.

Der Modellsprühturm wurde im Gegenstrom mit einer Gasstromgeschwindigkeit von 0,4 m³/h betrieben. Die im Gegenstromprinzip betriebene Anlage kann wahlweise mit Druckluft oder Stickstoff, welches über einen Wärmetauscher auf die gewünschte Temperatur gebracht und kurz über dem Sprühturmende eingeleitet wird, betrieben werden. Bei dem Wärmetauscher handelt es sich um ein geschlängeltes Edelstrahlrohr (DN 8), das mit einem Heizband umwickelt und mit alubeschichteten Keramikwolle isoliert ist. Die Kontrolle und Messung der Gastemperatur erfolgt ebenfalls über einen Temperaturfühler (NiCr-Ni, Typ K), der über ein T-Stück in die Gasleitung eingelassen ist. Das am Turmaustritt eingeleitete Gas tritt oben aus der Turmeintrittsöffnung aus und wird von einer Punktabsaugung abgesaugt.

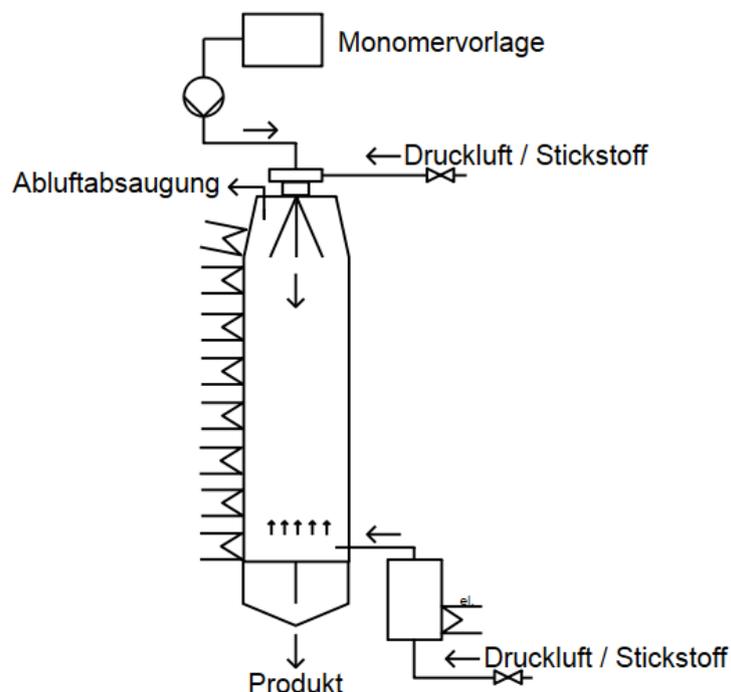


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Modellsprühturms.

Der Turmaustritt wurde mit einem Metallteller verschlossen, wobei dieser über eine Laborhebebühne auf- und abgefahren und so der Turmaustritt geschlossen oder geöffnet werden konnte. Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein REM-Träger mittig auf dem Metallteller platziert, um das herabrieselnde Produkt direkt nach Herstellung aufzufangen. Die nach der Sprühpolymerisation auf dem Metallteller aufgefangenen Partikel wurden in ein Präparategläschen überführt und im Exsikkator über Silikagel gelagert.

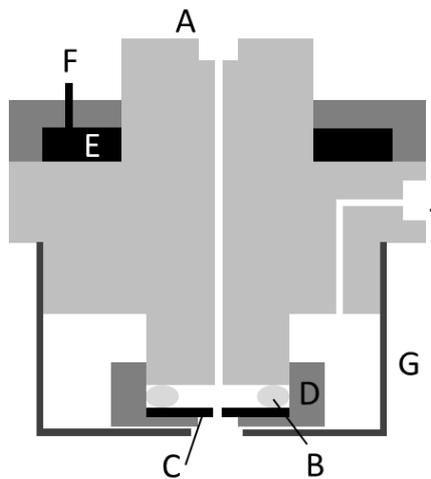


Abbildung 20: Schematische Zeichnung des verwendeten Schwingblendenprühkopfes.

Bei dem Prühkopf handelt es sich um einen Schwingblendenkopf (TSI, Typ 4350). Dieser ist mit Klemmen über der Sprühturmöffnung montiert und ist in x-, y- und z-Ebene beweglich. Der gesamte Prühkopf wurde durch eine integrierte Kühltrommel mit einem Kryostat auf 5 °C gekühlt. Der Prühkopf wurde mittels Spritzenpumpe (LongerPump, Typ: LSP02-1B) bei konstantem Fließdruck und Volumenstrom in den Schwingblendenkopf über eine 40 cm lange Edelstahlkapillare eingeleitet (A). Die Flüssigkeit wurde dann durch eine Blendenöffnung gedrückt. Die Lochblende (B) ist mit einer Teflondichtung (C) und einer Verschraubung (D) am Schwingblendenkopf fixiert. Der Durchmesser der Lochblende (Dreebit Electron&Ion Beam Technologie) konnte durch Austausch der Lochblende variiert werden. Oben aufliegend ist eine Piezokeramik (E) fixiert, diese ist über einen BNC Anschluss (F) mit einem Frequenzgenerator (HAMEG Instruments, Typ: HM 8030-5) verbunden. Die so angelegte hochfrequente Wechselspannung regt die Keramik zur mechanischen Schwingung an, welche auf den gesamten Schwingblendenkopf über-

tragen wurde. Unter die Lochblende wurde die sogenannte Zerstäuberkappe (G) geschraubt. Die Zerstäuberkappe umhüllt den Lochblendenaustritt und wurde über einen Anschluss (J) mit einem variablen Gasstrom gespeist, der über eine MassFlow Einheit geregelt wurde.

7.2.2 Herstellung der Monomerlösung für die PAA/PNaA-Partikelherstellung

Alle Monomerlösungen wurden erst kurz vor Versuchsbeginn angesetzt und auf einem Eisbad kühl gelagert. Alle Experimente wurden stets auf Basis einer wässrige 30 m-% teilneutralisierten Acrylsäure Monomerlösung durchgeführt. Der Neutralisationsgrad (*Degree of Neutralization*; DN) wurde dabei zwischen 0 % und 100 % variiert. Der gewünschte Neutralisationsgrad wurde durch das Mischen stabilisierter Acrylsäure ($w = 99 \%$, Stabilisator: MEHQ, 200 ppm) und wässriger Natriumacrylat-Lösung ($w \sim 38 \%$) hergestellt. Für die Verdünnung auf einen Gesamtmassenanteil von 30 % wird destilliertes Wasser verwendet.

Der Neutralisationsgrad beschreibt das eingesetzte Verhältnis aus AA/NaA und kann über Formel 22. berechnet werden:

$$DN = \frac{m_{NaA}}{m_{NaA} + m_{AA}} \cdot 100\% \quad 22.$$

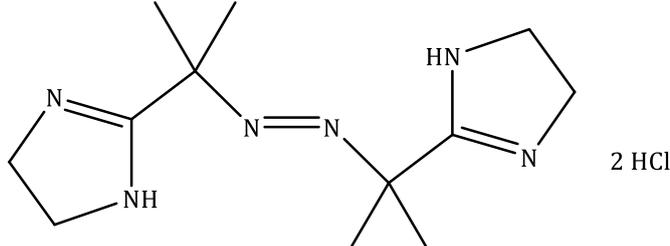
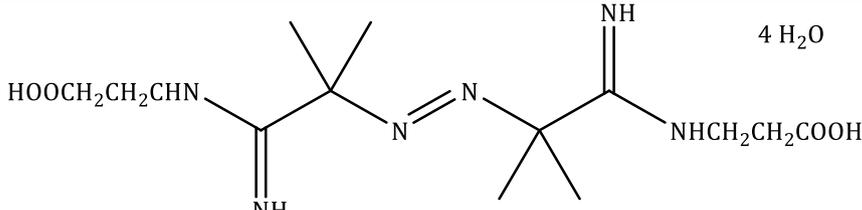
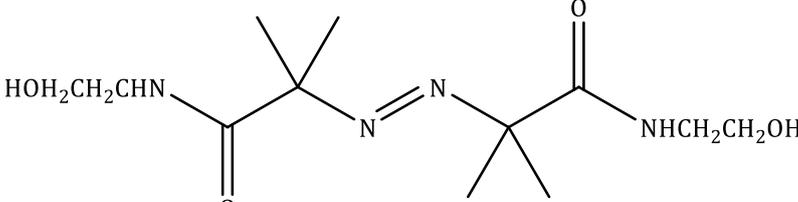
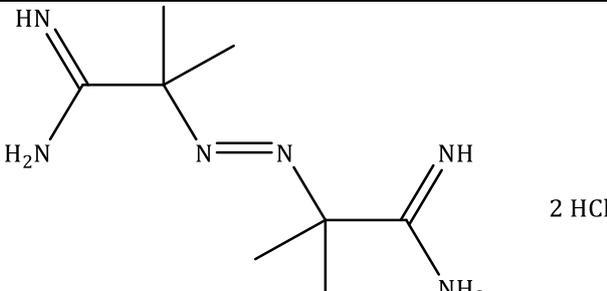
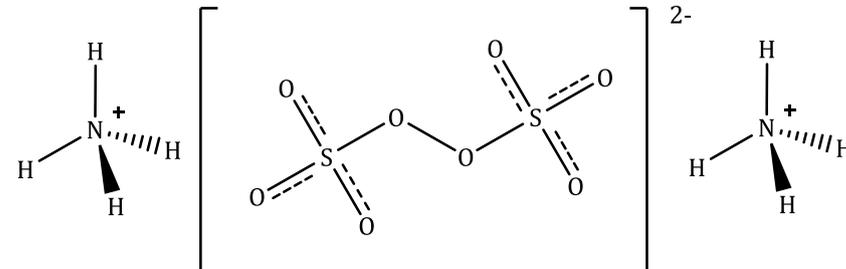
$DN = \text{Degree of Neutralization}$ (Neutralisationsgrad)

m_{NaA} = Masse Natriumacrylat

m_{AA} = Masse Acrylsäure

Als Initiatoren wurden verschiedene Azo-Initiatoren und Peroxid-Initiatoren verwendet. In Tabelle 3 sind die verwendeten Initiatoren aufgeführt. Die Konzentration des Initiators betrug 0,1 mol/mol Monomer bzw. 1 mol/mol Monomer oder ist es war eine Mischung aus zwei Initiatoren (VA-044/V-50) zu 1/1, so dass eine Gesamtinitiatorkonzentration von ebenfalls 1 mol/mol Monomer erhalten wurde. Der Initiator wurde separat eingewogen und erst kurz vor Versuchsbeginn der Monomerlösung beigemischt. Dies erfolgte mittels Rührfisch und Rührplatte. Die so hergestellte, bereite Monomerlösung wurde weiter auf Eis kühl gelagert, bis der Sprühpolymerisationsversuch gestartet wurde.

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Azo- und Peroxid-Initiatoren.

Kürzel	Struktur und Name
VA-044	 <p>2,2'-Azobis[2-(2-Immidazolin-2-yl)Propan] Dihydrogenchlorid</p>
VA-057	 <p>2,2'-Azobis[N-(2 Carboxyethyl)-2methylpropionamidin] Tetrathyrat</p>
VA-086	 <p>2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid]</p>
V-50 oder V50	 <p>2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid</p>
APS	 <p>Ammoniumperoxodisulfat</p>

7.2.3 Herstellung der Monomerlösung für die SAP- und antibakteriellen SAP-Partikel

Die Monomerlösung für die Herstellung der SAP und der antibakteriellen SAP wurden kurz vor Versuchsbeginn angesetzt. Die SAP-Monomerlösung und die antibakterielle SAP-Monomerlösung wurde in Bezug auf den Massenanteil ($w = 30\%$) und den Neutralisationsgrad ($50\% - 100\%$) analog wie in Abschnitt 7.2.2 beschrieben hergestellt. Für die SAP-Monomerlösung wurden die Initiatoren VA-044, VA-057 sowie APS, und für die antibakterielle SAP-Monomerlösung zusätzlich VA-086, in einer Konzentration von 1 mol\%/mol Monomer eingesetzt. Die Struktur der Initiatoren sind Tabelle 3 zu entnehmen. Sowohl für die SAP- also auch für die antibakterielle SAP-Monomerlösung wurde der Vernetzter MBA (*N,N'*-Methylenbisacrylamid) verwendet. Die Konzentration des Vernetzers variierte zwischen $0,1$ bis $2,0$ Gewichtsprozent bezogen auf das Monomer. Der Vernetzer wurde vor Zugabe des Initiators in Monomerlösung gegeben und bei Raumtemperatur und 200 rpm für etwa 30 Minuten bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Anschließend wurde die Lösung unter weiterem Rühren bei 200 rpm in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Der ebenfalls auf 0 °C gekühlte Initiator wurde zugesetzt und etwa 5 Minuten unter gleichen Bedingungen bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt, die anschließend im Turm versprüht wurde.

Zur Herstellung der antibakteriellen SAP-Monomerlösung wurde nach dem gleichen Prinzip verfahren, zum Erhalt der Feststoffkonzentration wurde zu Beginn drei Milliliter Wasser weniger zugefügt. Die Zugabe von drei Millilitern der jeweiligen Silbernanopartikel-dispersion (AgNP-Dispersion aus Abschnitt 7.3.1, 7.3.2 und 7.3.3) wurde nach Auflösung des Initiators unter Kühlung auf 0 °C im Eisbad durch eine Vollpipette durchgeführt. Zur Herstellung der antibakteriellen SAP-Monomerlösung, unter Verwendung von kommerziellen AgNP, wurde die AgNP-Dispersion in einem Anteil Acrylsäure bzw. NaA-Lösung hergestellt und dann zur restlichen Monomerlösung gegeben.

7.3 Herstellung von Silbernanopartikeln

7.3.1 AgNP Synthese nach der Tannin-Citrat-Methode

Die Synthese und Reinigung der Silbernanopartikel erfolgte in Anlehnung an DIENDORF^[105]. Hierzu wurden in ein 400 mL Becherglas $0,093\text{ mmol}$ Silbernitrat und 180 mL destilliertes Wasser gegeben. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas abgedeckt und unter Rühren (300 rpm) 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Parallel dazu wurden $0,34\text{ mmol}$

Trinatriumcitrat-Dihydrat und 0,0147 mmol Tannin in je 5 mL destilliertem Wasser gelöst und mittig in die siedende Silbernitratlösung gegeben. Nach Zugabe färbte sich die Lösung über orange nach braun. Nach Eintreten der braunen Verfärbung wurde für weitere 5 Minuten in der Siedehitze gerührt. Anschließend wurde die Lösung in einem Eisbad unter Rühren (200 rpm) für 5 Minuten abgekühlt. Die so synthetisierten Partikel wurden durch Zentrifugation für 20 Minuten bei 10 °C und 56809 g am Boden, als braunes Pellet, der 50 mL Zentrifugenröhrchen (50 mL, Polycarbonat) aus der Partikelsuspension gewonnen. Der Überstand wurde vorsichtig mit einer Pipette abgenommen. Das Pellet am Boden wurde mit 30 mL destilliertem Wasser durch mehrmaliges Aufziehen mit der Pipette redispergiert. Anschließend erfolgte eine erneute analoge Zentrifugation. Der Überstand wurde erneut abgesaugt und gegen 20 mL destilliertes Wasser getauscht. Zur abschließenden Redispergierung wurde die Partikelsuspension für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Für den Einsatz der AgNP-Partikel in der Sprühpolymerisation musste die AgNP-Suspension aufkonzentriert werden. Dazu wurden die erhaltenen Nanopartikelsuspensionen (Gesamtvolumen: 128,15 mL) über einen 0,2 µm Spritzenfilter vereinigt und in vier gleich große Portionen geteilt. Die Silberkonzentration wurde mittels Graphitrohr AAS bestimmt.

7.3.2 AgNP Synthese mit PEG und Glucose

Die Synthese der AgNP nach der PEG-Glucose Methode erfolgte in Anlehnung an die von SHAMELI beschriebene Versuchsdurchführung^[106]. Hierzu wurde in einem 250 mL Rundkolben einer Lösung aus 90,1 mg PEG-Methacrylat (M_n 500) in 90 mL destilliertem Wasser vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung aus 4,49 mmol Silbernitrat in 7 mL destilliertes Wasser und eine Lösung aus 8,99 mmol Glucose in 12 mL destilliertes Wasser gegeben. Anschließend wurde der Kolben mit einem Kunststoffstopfen verschlossen und die klare Lösung in einem Wasserbad bei 65 °C für 5 Stunden gerührt (500 rpm). Mit der Zeit verfärbt sich die Lösung langsam nach gelbbraun. Nach Reaktionsende wurden je 35 mL in 50 mL Zentrifugenröhrchen gegeben. Die Partikel wurden durch Zentrifugation über 15 Minuten bei 10 °C und 50000 g am Boden als Pellet abgeschieden. Der Überstand wurde mit einer Pipette entfernt und das Pellet mit 30 mL destilliertem Wasser durch mehrmaliges Aufziehen mit der Pipette redispergiert. Anschließend erfolgte eine erneute analoge Zentrifugation. Zur abschließenden Redispergierung wurde das Pellet in 20 mL

destilliertem Wasser für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Silberkonzentration wurde mittels Graphitrohr AAS bestimmt.

7.3.3 Nachträgliche Funktionalisierung der Tannin-Citrat-AgNP

Für die nachträgliche Funktionalisierung der nach der Tannin-Citrat-Methode hergestellten AgNP (siehe 7.3.1) wurde PEG-Methacrylat (M_n 500) verwendet. Hierzu wurden 5 mL der Tannin-Citrat-AgNP Dispersion direkt nach Synthese verwendet und in ein 30 mL Schraubdeckelglas vorgelegt. Anschließend wurden 40,7 mg PEG-Methacrylat hinzugegeben und die Dispersion unter Lichtausschluss für 3 Tage bei 200 rpm mit einem Teflonrührfisch gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Dispersion in ein 50 mL Zentrifugenröhrchen überführt und auf 30 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation über 15 Minuten bei 10 °C und 50000 g am Boden als Pellet abgeschieden. Der Überstand wurde mit einer Pipette entfernt und das Pellet mit 30 mL destilliertem Wasser durch mehrmaliges Aufziehen mit der Pipette redispergiert. Anschließend erfolgt eine erneute analoge Zentrifugation. Zur abschließenden Redispergierung wurde das Pellet in 10 mL destilliertem Wasser für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Silberkonzentration wurde mittels Graphitrohr AAS bestimmt.

7.4 Levitation von AgNP-Monomerdispersionen

Ein möglicher Einfluss der AgNP auf die SAP-Herstellung sowie die Durchführbarkeit der Herstellung von AgNP-SAP-Partikeln wurde mit dem akustischen Levitator untersucht. Dazu wurde ein Eigenbau der im Arbeitskreis entwickelt wurde verwendet^[39]. Die Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Aufbaus. Für die Untersuchung im Levitator wurden zum einen shadowgraphische Daten und zum anderen Tropfentemperaturen aus dem Inneren des Tropfens aufgenommen. Mit Hilfe der shadowgraphischen Daten konnten die Tropfengröße über die Zeit aufgenommen und sogenannte Tropfendurchmesserprofile erstellt werden, mit Hilfe dessen der Hüllbildungszeitpunkt bestimmt werden konnte. Bei dem Hüllbildungszeitpunkt wurde der normalisierte Hüllbildungszeitpunkt für Partikel mit einem Durchmesser von 1 mm angegeben. Mit einem Thermoelement ($\varnothing = 150 \mu\text{m}$), welches möglichst zentral in der Tropfenmitte positioniert wurde, wurde die Tropfentemperatur über die Zeit gemessen, um ein Tropfentemperaturprofil aufzunehmen und so die Kühlgrenztemperatur zu bestimmen. Abbildung 21 zeigt ein Beispiel für ein Tropfendurchmesser- und Tropfentemperaturprofil eines Acryl-

säuretropfens. In Abbildung 21 sind wichtige Ereignisse bzw. Punkte mit Kreisen gekennzeichnet. Die gestrichelte Linie beschreibt die Tropfentemperatur. Hier wurde der Tropfen bei einer Kammertemperatur (100 °C) mittels Glaskapillare eingebracht. Die Tropfentemperatur nimmt rapide bis zur Kühlgrenztemperatur (für Wasser: ~39 °C) ab und steigt erst mit der Hüllbildung und Reaktion an, bis sich die Temperatur nach vollständiger Trocknung des Partikels wieder auf die Kammertemperatur einpendelt.

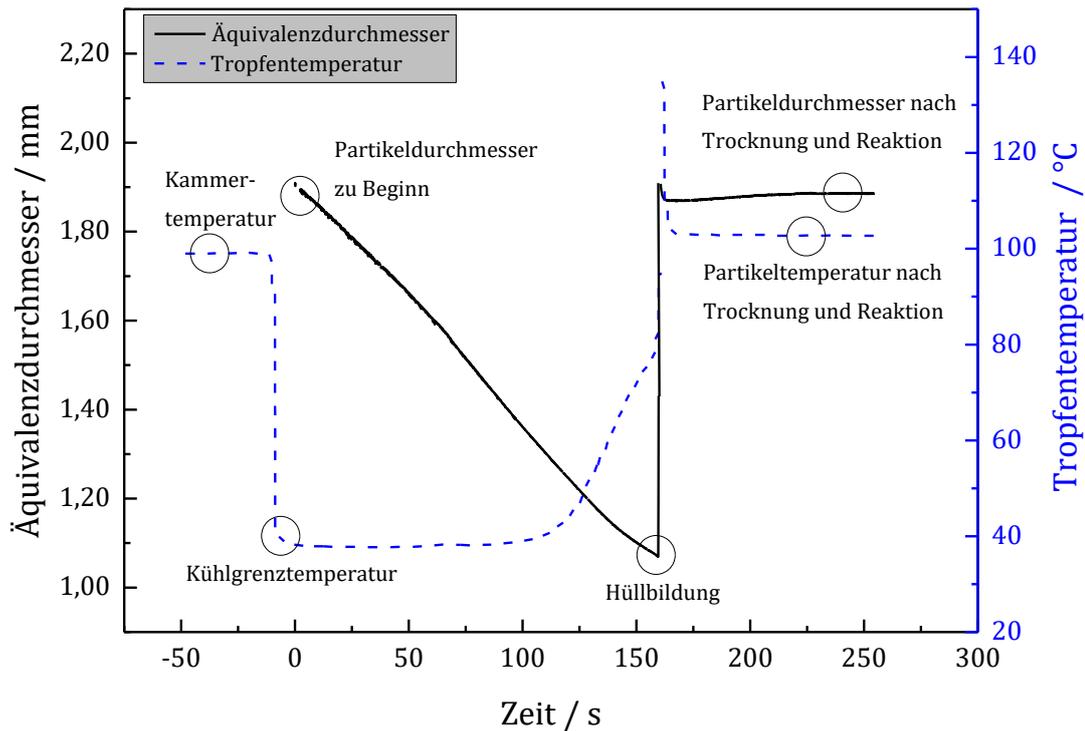


Abbildung 21: Tropfendurchmesser- und Tropfentemperaturprofil eines Acrylsäuretropfens in Abhängigkeit von der Zeit. Die Kreise zeigen wichtige Punkte in Bezug auf den Durchmesser und die Temperatur.

Die durchgezogene Linie beschreibt den normalisierten Tropfendurchmesser. Der Tropfendurchmesser zu Beginn wurde direkt nach Einbringung mit einer Glaskapillare ermittelt. Über die Zeit nimmt der Tropfendurchmesser ab bis die Hüllbildung erfolgt war. Anschließend steigt der Durchmesser bei Expansion des Partikels stark an, bis der endliche Partikeldurchmesser nach Trocknung und Reaktion erreicht war. In Abbildung 22 ist ein Beispiel für shadowgraphische Bilder eines Tropfens inkl. Thermoelement für die Tropfeninnentemperatur über die Zeit dargestellt. Hier wurde zu Beginn des Versuchs (Abbildung 22, links) der Tropfen auf dem Thermoelement, welches sich im Knotenpunkt der

stehenden Ultraschallwelle befindet, aufgebracht. Über die Zeit nimmt der Tropfendurchmesser deutlich ab, bis es zur Hüllbildung kommt. Die Hüllbildung geht mit einem Temperaturanstieg im Tropfen einher. Durch den Anstieg der Tropfentemperatur zerfällt der Initiator rasch und es kommt zur Polymerisation. Dies ist deutlich im letzten Bild (Abbildung 22, rechts) zu erkennen. Die restliche Feuchtigkeit im Partikel verdampft schlagartig, wodurch sich das Partikel aufbläht. Die Partikeltemperatur steigt aufgrund der zusätzlichen Reaktionswärme über die Kammertemperatur von 100 °C an.

Shadowgraphiebild				
Zeit und Tropfentemperatur	43 s 38,2 °C	112 s 46,2 °C	162 s 79,9 °C	169 s 113,4 °C

Abbildung 22: Die beispielhaften shadowgraphische Bilder eines Versuchs mit reiner Acrylsäure (wässrig, w=30 %) zeigen die Messung der Tropfen- bzw. Partikeltemperatur mittels Thermoelement in Abhängigkeit von der Zeit bei einer Kammertemperatur von 100 °C.

7.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der Partikel wurde durch Untersuchung der im Sprühturm aufgestellten REM-Träger ermittelt. Dazu wurden diese im Vakuum getrocknet und mit Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Aufnahmen erfolgten mithilfe des Rasterelektronenmikroskops LE01525 (Hersteller: Leo) durch das Centrum für Naturkunde. Zur Detektion von Silbernanopartikeln in den Polymerpartikeln wurden die Polymerpartikel vorsichtig in einem Achatmörser zerkleinert und auf einen REM-Träger aufgebracht. Die Vermessung über Sekundärelektronen und Rückstrahlelektronen erfolgte ohne Bedampfung mit Graphit am Gerät GEMINI 1550 (Hersteller: LEO) mit der Messung der Elementverteilung über EDX mit einem Si(Li)-Detektor (Hersteller: Oxford Instruments) durch den Arbeitskreis von Herrn Prof. Weller aus dem Fachbereich Chemie der Universität Hamburg.

7.6 Atomabsorptionsspektroskopie

7.6.1 Bestimmung der AgNP- sowie Silberionen-Konzentration aus dem Quellungsüberstand der SAP-Partikel

Zur Bestimmung der Ag-Ionen- und AgNP-Menge, welche bei den Quellungsversuchen aus den Partikeln diffundieren wurde für die Bestimmung der Quellungsüberstand zur Quellungsgrad-Bestimmung genutzt. Hierzu wurde der Überstand eines Quellungsexperimentes (siehe dazu Abschnitt 7.11.1) von 200 mg SAP-AgNP-Polymerpartikeln verwendet.

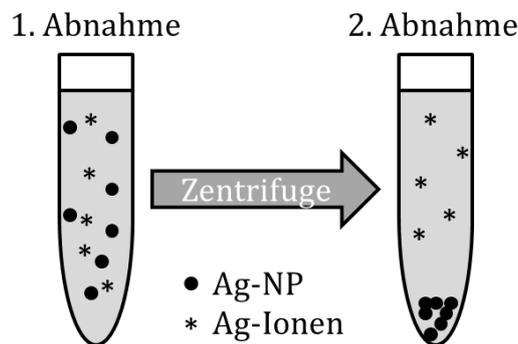


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Silberionen-Konzentration sowie der AgNP-Konzentration im Quellungsüberstand.

Zur Bestimmung der AgNP-Konzentration wurde der Überstand vorab gut mittels Schüttler durchmischt. Anschließend wurden 5 mL des Überstandes entnommen (Abbildung 23, 1. Abnahme). Anschließend wurde der restliche Überstand in ein 50 mL Polycarbonat-Zentrifugenröhrchen überführt und bei 50000 g und 10 °C für 20 Minuten zentrifugiert. Dem Überstand wurden 5 mL entnommen (Abbildung 23, 2. Abnahme) und für die Silberionen-Konzentrationsbestimmung mittels AAS genutzt.

Zum Aufschluss wurden die jeweils 5 mL entnommenen Lösungen mit 0,5 mL 38 %iger Salpetersäure versetzt und in der Siedehitze auf <1 mL eingengt. Die erhaltenen Lösungen wurden mit demineralisiertem Wasser auf 6 mL aufgefüllt und ihre Silber-Konzentration über die Graphit-AAS (Hersteller: Perkin Elmer, Gerät 4100 ZL) durch Kalibration mittels Standardreihe gemessen und bestimmt.

7.6.2 Bestimmung der AgNP-Konzentration in den sprühpolymerisierten SAP-Partikeln

Die Präparation der AgNP-SAP-Partikel für die Bestimmung der AgNP-Konzentration wurde von der Analytikabteilung der Uni Hamburg durchgeführt. Hierzu wurden die Partikel (max. 2 mg) mit einer Sartoriuswaage M2P in ein kleines Gläschen eingewogen. Dazu wurde HNO₃ (konz.) gegeben, so dass eine Konzentration von max. 1 mg/mL entsteht. Für den nachfolgenden Aufschluss wurden 2 mL der AgNP-SAP HNO₃-Lösung in einen Kjeldahlkolben für 2-3 h bei 160 °C erhitzt. Danach wurde die Lösung 1:1 mit dest. Wasser verdünnt und für eine weitere Stunde erhitzt. Diese Lösung wurde dann für die Analyse mittels Graphit-AAS (Hersteller: Perkin Elmer, Gerät 4100 ZL) verwendet.

7.6.3 Bestimmung der AgNP-Konzentration in den levitierten SAP-Partikeln

Zur Bestimmung der tatsächlichen Silberkonzentration in den levitierten SAP-Partikel wurde ein Partikel der entsprechenden Proben in 500 µL eines 1:1 Gemisches aus 38 %iger Salpetersäure und demineralisiertem Wasser gelöst. Zum Aufschluss wurde die Probe für 24 h bei 70 °C im Trockenschrank gelagert. Die Silberbestimmung erfolgte analog zu Abschnitt 7.6.1.

7.7 Restmonomerbestimmung

Es sollte eine schnelle und unkomplizierte Methode verwendet werden um den Restmonomeranteil bestimmen zu können. Hierzu eignete sich die ATR-IR-Spektroskopie, welche für die Messungen herangezogen wurde. Die Messungen erfolgte am ATR-Spektrometer Nicolet iS10 (Hersteller: Thermo Scientific). Für die Kalibrierung wurden Feststoffmischungen aus Natriumacrylat und Polyacrylsäure hergestellt. Hierzu wurden Feststoffmischungen zwischen 0 % Monomer (NaA) / 100 % Polymer (PAA) und 100 % Monomer (NaA) / 0 % Polymer (PAA) in 5 % Schritten hergestellt. Die Mischung von NaA und PAA wurde im Mörser vorgenommen, um die Homogenität zu gewährleisten.

Die Kalibrierung basierte auf der Doppelbindung des Monomers. Die Valenzschwingung der Doppelbindung von NaA liegt mit mittelstarker Intensität bei 1640 cm⁻¹[107]. Aus Abbildung 24 sind die IR-Spektren sowie das Kalibrierungsmodell zu entnehmen, welches den quadratischen Zusammenhang zwischen der Transmission bei 1640 cm⁻¹ und der NaA Konzentration (w%) zeigt. Zur Aufstellung des Modells wurden die Spektren vorab einer softwareseitigen „Auto Baseline Korrektur“ unterzogen. Anschließend erfolgte eine

Peakflächenintegration für das Doppelbindungssignal bei 1640 cm^{-1} . Die so erhaltenen Peakflächen wurden dann in Abhängigkeit vom Massenanteil NaA graphisch aufgetragen (Abbildung 24, rechts).

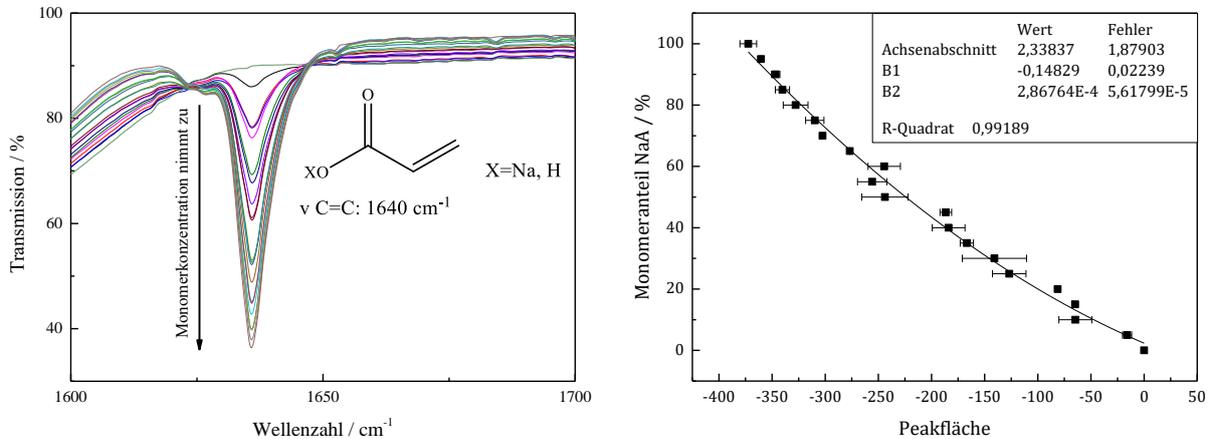


Abbildung 24: ATR-IR-Spektren der Kalibrierungsreihe (links) mit dem daraus resultierenden Modell zur Berechnung des Restmonomeranteils in % (rechts).

Der die mittlere Standardabweichung der Methode beträgt $\pm 2,16\%$ Restmonomeranteil. Aus der Kalibrierung ergibt sich folgende quadratische Gleichung zur Berechnung des Restmonomeranteils:

$$\text{Restmonomeranteil NaA [\%]} = 2,33 + (-0,15) + 2,87 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{Peakfläche})^2 \quad 23.$$

7.8 Restfeuchtebestimmung

Zur Bestimmung der Restfeuchte- bzw. des Feststoffanteils im Produkt wurde die Mikrowellentrocknung (Hersteller: CEM Corporation) herangezogen. Hierzu wurden mindestens 30 mg der sprühpolymerisierten Partikel auf ein vorher tariertes *fibre glas pad* eingewogen. Die Messung fand bei max. 110 °C bis zur Massenkonstanz statt.

7.9 TGA Messung

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurde mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) die Zersetzungstemperatur der SAP-Partikel mit und ohne AgNP-Anteil bestimmt. Hierzu wurde das Gerät TGA 1, Star System des Herstellers Mettler Toledo verwendet. Dazu wurden pro Tiegel max. 20 mg einer Probe eingewogen. Die Messung

wurde mit einer Heizrate von 10 K/min von RT bis zu einer max. Temperatur von 600 °C unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

7.10 Molmassenbestimmung mittels GPC

Die Molmassenverteilung der PAA/PNaA-Partikel wurde mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) bestimmt. Hierzu wurde eine Säule sowie eine Vorsäule (Säulentyp: SUPREMA Linear XL, 10 µm, 8x300 mm) der Firma PSS verwendet. Die Säulen liegen in einem Säulenofen (Schambech SFD GmbH, SFD 150-600) bei einer Temperatur von 50 °C. Der RI-Detektor ist vom Hersteller Schodex (Typ: RI 71). Für die Auswertung der Daten wurde die Software Chromatographica (V1.0.25) verwendet. Als Eluent wurde ein 0,07 molarer wässriger Na₂HPO₄ Puffer verwendet. Die Flussrate betrug: 1 mL/min. Das Injektionsvolumen betrug: 20 µL. Die Kalibrierung der Säule erfolgte vorab mit Polynatriumacrylat Proben der Firma PSS.

Zur Probenvorbereitung wurden 10 mg Probe in 2 mL der 0,07 molaren wässrigen Na₂HPO₄ Puffer unter Zugabe von 20 µL des internen Standards PEG (M_n: 2000 g/mol) bei Raumtemperatur für 24 h gelöst. Nach dem Lösungsvorgang wurden die Proben über einen Spritzenfilter (0,2 µm) von möglichen Gelanteilen befreit. Die filtrierte Probe wurde in ein GPC-Gefäß (min. 1 mL Probenvolumen) abgefüllt und vermessen.

7.11 Quellungsversuche

7.11.1 Quellungsgrad

Zur Bestimmung des Quellungsgrades wurde die Teebeutel-Methode herangezogen^[108]. Hierzu wurden 40 mg einer Probe in einen handelsüblichen Teebeutel eingewogen. Der Teebeutel wurde mit einem Bindfaden verschlossen. Das Gewicht des trockenen Teebeutels und des Bindfadens wurden ebenfalls notiert. Der gefüllt Teebeutel wurde in ein 50 mL Falcon Tube, gefüllt mit 40 mL destilliertem Wasser, gegeben. Die SAP-Partikel wurden so für 24 h, bei Raumtemperatur und 180 rpm auf dem Schütteltische (Hersteller: Edmund Bühler) im Falcon Tube gequollen. Anschließend wurde der Teebeutel aus dem Falcon Tube auf ein Zellstofftuch gelegt und vorsichtig abgetupft und gewogen. Mittels Gleichung 21. (Seite 35) wurde der massenbezogene Quellungsgrad (Q_m) der Probe ermittelt.

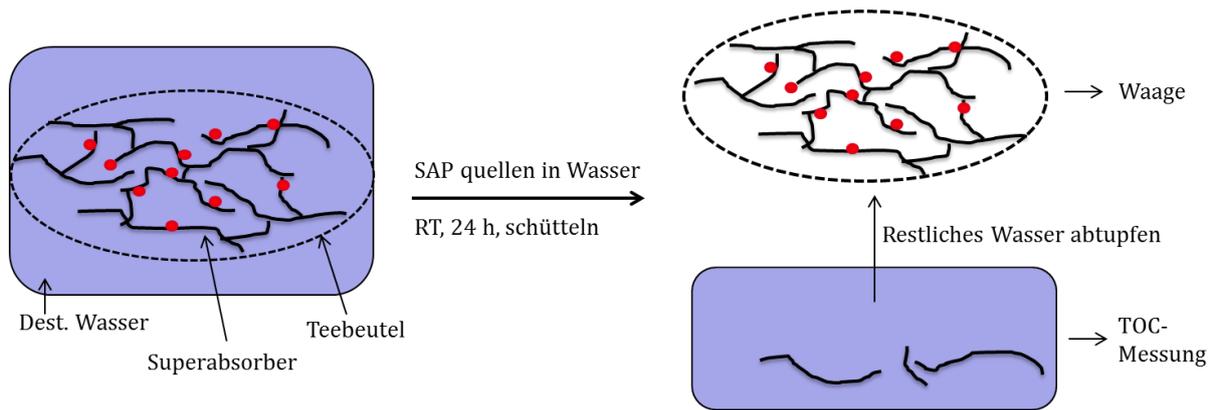


Abbildung 25: Schematische Darstellung zur Bestimmung des Quellungsgrades und Probenentnahme für die anschließende TOC-Messung.

7.11.2 Quellungskinetik

Zur Bestimmung der Quellungskinetik wurden zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt und verglichen. Zum einen wurde die Quellungskinetik mit Hilfe des Mikroskops (Hersteller: Leica, Typ: DMi8 A) untersucht und zum andern mit Hilfe eines Farbstoffs und dessen Konzentrationsänderung über die Zeit wie von GRANZ und MAULBETSCH beschrieben^[108].

Mikroskop-Methode:

Die Aufnahmen mit dem Leica Mikroskop wurden hierzu im Auflicht-Modus mit einem Übersichtsobjektiv (Vergrößerung: 2,5-fach) durchgeführt. In der Software wurde dazu der Echtzeit-Modus aktiviert, d.h. es wird ein Videos des Quellungsvorgangs aufgenommen. Für die nachfolgende Auswertung wurden aus dem Video ausgewählte Partikelsequenzen als Bild gespeichert. Diese Bilder wurden anschließend für die Auswertung herangezogen, indem Softwareseitig die Partikeldurchmesser mit einem Zeichentool bestimmt wurden.

Für die Probenpräparation wurden Objektgläser mit integrierter runder Aussparung verwendet, so dass das Wasser (Quellungsmedium) nicht auslaufen konnte. Als Quellungsmedium wurde stets destilliertes Wasser verwendet. Das Wasser wurde mit einer Pipette auf den Objektträger gegeben, anschließend wurde mit einem Mikrospatel ein Partikel auf den Wassertropfen gegeben. Dieses Partikel diente dazu den Fokus des Mikroskops auf die Partikelebene einzustellen. Nach Fokussierung wurde das Partikel entfernt und ein neues Partikel eingebracht. Zeitgleich wurde das Video für die Aufnahme gestartet. Die Aufnahme lief so lange, bis keine merkliche Quellung mehr zu beobachten war.

Farbstoff-Methode:

Hierzu wurden 40 mg SAP-Probe in einen handelsüblichen Teebeutel eingewogen. Als Farbstoff wurde Blue-Dextran (Sigma Aldrich, D5751) verwendet. Vorab wurde eine Kalibrierung des UV-Vis Gerätes Cary 50 (Hersteller: Varian) im Konzentrationsbereich von 250 mg/L bis 800 mg/L Blue-Dextran in dest. Wasser bei einer Wellenlänge von 612 nm durchgeführt. Die lineare Kalibriergerade ist Abbildung 26 links zu entnehmen.

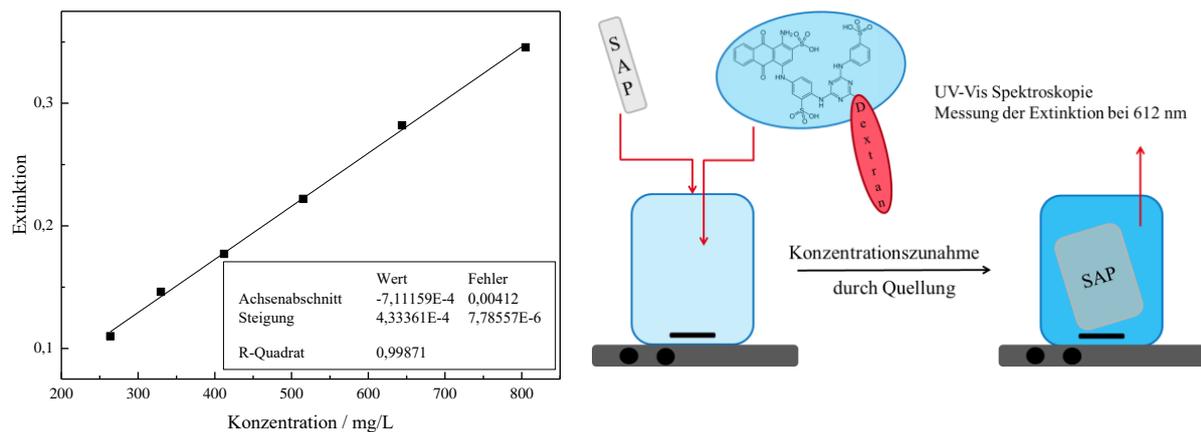


Abbildung 26: Links: UV-Vis Kalibrierungsgerade für die wässrige Blue-Dextran-Lösung, Konzentrationsbereich 250 mg/L bis 800 mg/L. Rechts: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Quellungs kinetik mittels Farbstoff-Methode.

Mit Hilfe von Gleichung 24. konnte die Konzentration des Farbstoffs bestimmt werden.

$$\text{Extinktion} = \text{Konzentration} \cdot 4,33E^{-4} + (-7,11E^{-4}) \quad 24.$$

Der mit Probe gefüllte Teebeutel wurde unter Rühren in ein Becherglas, welches mit 0,4 mg/L wässriger Blue-Dextran-Lösung gefüllt war, gegeben. Zu Beginn wurde alle 30 s mit einer Pipette eine Probe gezogen und in eine Einwegküvette überführt. Die Küvette wurde im UV-Vis Gerät bei einer Wellenlänge von 612 nm vermessen. Anschließend wurde die Probelösung aus der Küvette zurück in das Becherglas gegeben und weiter gerührt. Nach 5 min wurde die Probeentnahme auf jede Minute und nach 10 min auf jede 2-5 min reduziert. In Abbildung 26 ist der schematische Ablauf des Experiments gezeigt.

7.12 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs

Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (*Total Organic Carbon*, TOC) wurde von der Arbeitsgruppe Geosystemanalyse des Fachbereichs Geowissenschaften

der Universität Hamburg durchgeführt. Hierzu wurde das Gerät TOC-VCPN (Hersteller: Shimadzu) verwendet. Als Probe diente hier die erhaltene Lösung nach den Quellungsversuchen. Diese wurden mit Salzsäure auf $\text{pH} \leq 2$ eingestellt und ausgegast. Durch anschließende Verbrennung wurde der Kohlenstoffdioxidgehalt erhalten.

7.13 Sedimentationsversuche

Mit Hilfe der im Arbeitskreis selbstentwickelten und gebauten Sedimentationsbox^[109] (Abbildung 27) wurde die Stabilität der dispergierten Ag-Nanopartikel zum einen in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und zum andern vom verwendeten Initiator in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad DN untersucht.

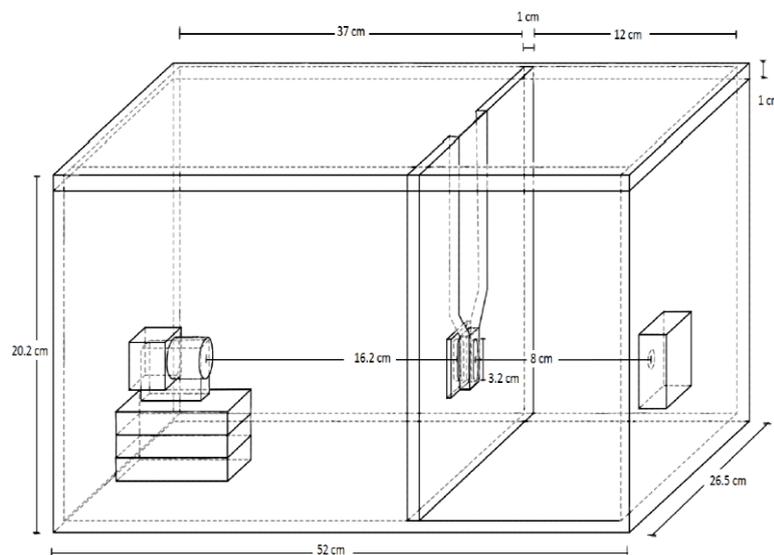


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Sedimentationsbox^[109].

Hierzu wurde ein Massenanteil AgNP von 1 % in einer wässrigen 30 % Monomerlösung mit einem Neutralisationsgrad von 0 % und 100 % dispergiert. Die eingewogenen AgNP werden mit der wässrigen Monomerlösung für 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion mit einer Pipette in eine 0,5 cm breite Quarzküvette überführt, verschlossen und in den Küvettenhalter der Sedimentationsbox gestellt. Für die vorherige Hintergrundmessung wurde destilliertes Wasser verwendet. Im Programm „Sedimentationsbox Version 23“ wurden vor Messbeginn folgenden Einstellungen vorgenommen: Messzeit: 0,66 h; Bildaufnahme: Evenly Distribution; Modus: Linear Increase 0,5. Anschließend erfolgte die Messung, wobei entsprechend der Einstellungen die Transmission der Dispersion gemessen und ein Bild aufgenommen wurde. Die Transmissions-

messung erfolgte über die gesamte Küvettenhöhe. Die Berechnung der Transmissionsänderung erfolgte auf Basis des Wertes bei einer Küvettenhöhe von 15 mm (Küvettenmitte). Die Stabilität S der Lösung wurde mit Gleichung 25. mittels Transmissionsänderung $\Delta Trans$ auf mittlerer Küvettenhöhe berechnet:

$$S = \frac{1}{\Delta Trans \cdot 1 \text{ min}} \quad 25.$$

Analog zu diesen Experimenten wurde der Einflüsse des ausgewählten Initiators auf die Dispersionsstabilität bestimmt. Für diese Experimente wurde VA-044 und VA-057 verwendet. Hierzu wurden die AgNP ($w = 1 \%$) vorab im Ultraschallbad nur im Monomer dispergiert, d.h. in 100 % Acrylsäure für $DN = 0 \%$ oder in 37,8 % Natriumacrylatlösung für $DN = 100 \%$. In $0 \text{ }^\circ\text{C}$ kaltem destillierten Wasser, wurde 1 mol/mol Initiator bezogen auf das Monomer unter Rühren gelöst. Die Initiatorlösung wurde in die AgNP-Monomer-Dispersion überführt und für 5 min in der Kälte gerührt. Anschließend erfolgte die Messung in der Sedimentationsbox.

7.14 Antibakterieller Test

Alle biologischen Arbeiten wurden unter sterilen Bedingungen ausgeführt. Dazu wurden alle benötigten Materialien unter Standard Bedingungen entsprechen autoklaviert bzw. sterilisiert.

7.14.1 Hemmhof-Test

Zur Bestimmung des Hemmhof-Tests wurde am Vortrag ausreichend viele Müller-Hinton-Agarplatten mit einer Dicke von ca. 4 mm gegossen und zum Aushärten in den Kühlschrank gestellt. Ebenfalls wurde am Vortrag die Bakterienkulturen *Escherichia coli* (*E. coli* (ATCC25922)) sowie *Staphylococcus aureus* (*St. aureus* (ATCC25923)) auf jeweils einer Agarplatte angesetzt. Am nächsten Tag wurden einige Kolonien von der Agarplatte mit einem sterilen Stäbchen abgenommen und mit Hilfe des McFarland-Standards von 0,5 eine Bakteriensuspension in einer isotonischen Kochsalzlösung angesetzt. Die Bakteriensuspension wurde mit einem Stäbchen gleichmäßig auf der Agarplatte ausgestrichen, indem das Stäbchen zuerst in horizontaler Richtung hin und her gerollt wurde. Anschließend wurde das Stäbchen erneut mit Bakteriensuspension befeuchtet und vertikal sowie diagonal hin und her gerollt, so dass die gesamte Agarplatte gut mit Bakteriensuspension befeuchtet war. Die Agarplatten wurden anschließend unter der Sterilbank getrocknet.

Danach wurden mit einem Stanzwerkzeug je Agarplatte zwei Löcher mit einem Durchmesser von 1,2 cm aus der Platte ausgestochen. In diese Löcher wurden unterschiedliche Mengen an zuvor gequollenen SAP-Partikeln gegeben. Hierzu wurden die SAP-Partikel entsprechend ihres Quellungsgrades mit steriler isotonischer Kochsalzlösung versetzt. Zur Kontrolle wurde eine Reihe an Agarplatten mit AgNO_3 -Lösungen unterschiedlicher Konzentration (siehe dazu 7.14.1) beschickt. Hierzu wurde in jedes Loch je AgNO_3 -Konzentration 60 μL Lösung pipettiert. Die bestückten Agarplatten wurden dann zur Inkubation für 17 h bei 35-37 °C im Inkubator gelagert. Nach der Inkubationszeit wurden die Platten herausgenommen und sich der gebildete Hemmhof mittels Lineal ausgemessen. Anschließend wurden die Platten fotografiert.

7.14.2 oCellokopie

Mit Hilfe des oCellokops (Abbildung 28, rechts) wurde die minimale Hemmkonzentration (MHK) einer AgNO_3 -Referenzlösung sowie der Einfluss der antibakteriellen SAP-Partikel auf das Bakterienwachstum bestimmt und untersucht.



Abbildung 28: 6 well plate für die SAP-Probenverarbeitung (links) und das oCelloScope von Philips (rechts) für die Messung.

Als Bakterienstämme wurde das gut untersuchte *Escherichia coli* (*E. coli* (ATCC25922)) sowie *Staphylococcus aureus* (*St. aureus* (ATCC25923)) ausgewählt. Die verwendeten Bakterien wurden einen Tag vor dem jeweiligen Experiment über Nacht kultiviert. Die so erhaltene Bakteriensuspension wurde in einer sterilen, isotonischen Kochsalzlösung mittel Vortex-Mischer suspendiert, so dass die Trübung der Bakteriensuspension einem McFarland-Standard von 0,5 entsprach. Eine nach dem McFarland-Standard 0,5 eingestellte Suspension enthält ca. 10^8 Keime/mL. Die Müller-Hinton (MH)-Bouillon

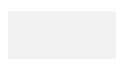
(pH=7,4±0,2) wurde als Medium für die Übernachtskultur und alle weiteren Experimente verwendet.

Zur Bestimmung der minimalen Hemmkonzentration einer AgNO₃-Lösung wurde eine Stammlösung an AgNO₃ in destilliertem, sterilem Wasser angesetzt. Die Konzentration der Stammlösung (①) betrug 1 mg/mL. Diese Stammlösung wurde entsprechend mit destilliertem, sterilem Wasser verdünnt, so dass Lösungen mit folgenden AgNO₃ Konzentrationen erhalten wurden: ② 17000 ng/mL, ③ 8500 ng/mL, ④ 4250 ng/mL, ⑤ 425 ng/mL und ⑥ 42,5 ng/mL. Für den Versuch wurde ein Pipettierschema erstellt, so dass jeder Schacht der 96er Mikrotiterplatte (96 well plate) zugeordnet werden konnte (siehe Tabelle 4). In die Reihen A, B, D, E, G und H der Mikrotiterplatte wurden jeweils 0,5 µL der entsprechend gekennzeichneten AgNO₃-Lösungen pipettiert. Anschließend wurden in Reihe A und B jeweils 0,5 µL E. coli Suspension, in Reihe D und E jeweils 0,5 µL St. aureus Suspension und in Reihe G und H jeweils 0,5 µL MH-Medium zu pipettiert. Die so beschickte Platte wurde geschlossen und in das oCelloscop gestellt, welches bei konstanten 36 °C im Brutschrank stand. Der Focus der Kamera des oCelloscops wurde so gewählt, dass er kurz über dem Schachtboden scharf eingestellt wurde. Für die nachfolgende Untersuchung wurde in der Software die Aufnahme einer „Growth Kinetics Analysis“ ausgewählt. Es wurde ein Scanbereich von ca. 400x400µm ausgewählt. Anschließend wurde dieser Bereich zu Beginn alle 20 min und nach 4 h jede Stunde gescannt und das Bakterienwachstum als Graustufenbild aufgenommen. Die Gesamtdauer der Messung betrug 22 h. Danach konnte die Mikrotiterplatte entnommen und entsprechend entsorgt werden. Zur Auswertung des Bakterienwachstums wurde der Modus „TANormalized“ ausgewählt, dies entsprach der normalisierten Transmission bezogen auf die Starttransmission und konnte mit der optischen Dichte verglichen werden.

Tabelle 4: Pipettierschema zur MHK-Bestimmung der AgNO₃-Lösung.

AgNO ₃	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4
B	5	5	5	6	6	6						
C												
D	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4
E	5	5	5	6	6	6						
F												
G	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4
H	5	5	5	6	6	6						

Legende:

	E. coli		St. aureus		nur MH-Medium
---	---------	---	------------	---	---------------

Der antibakterielle Einfluss der SAP-Partikel wurde ebenfalls mit dem oCelloскоп bestimmt. Hierzu mussten die SAP-Partikel und verwendeten Teebeutel zu Beginn sterilisiert werden, um Fremdbesiedelung durch andere Bakterien zu vermeiden. Das geschah für 20 min bei 120 °C mit heißem gesättigten Wasserdampf (2 bar) im Autoklaven. Anschließend wurden die im Teebeutel portionierten SAP-Proben für 2,5 h in sterilem dest. Wasser gequollen. Hierzu wurde entsprechend dem Quellungsgrad der jeweiligen Probe nur so viel steriles dest. Wasser verwendet, so dass die Wassermenge komplett vom SAP aufgenommen wurde. Die so gequollenen Teebeutel inkl. SAP-Partikel wurden in eine 6er Mikrotiterplatte möglichst am Rand des jeweiligen Schachtes platziert, so dass die Kamera frei auf den Boden des Schachtes fokussieren konnte. Als Referenzmaterial wurde nur ein Teebeutel in Schacht 1 platziert. In Schacht 2 wurde ein Teebeutel mit 40 mg SAP-Partikeln (DN = 50 %, Turmtemperatur 120 °C) ohne AgNP gegeben, um mögliche Auswirkungen auf die Bakterien auf Grund der SAP-Partikel zu untersuchen. In Schacht 3 wurden 40 mg, in Schacht 4 wurden 65 mg und in Schacht 5 85 mg an SAP-Partikel (DN = 50 %, Turmtemperatur 120 °C) mit 1 % AgNP-Anteil platziert. Anschließend wurden 1 mL E. coli Suspension und 9 mL MH-Medium in die jeweiligen Schächte dazu pipettiert und die Prozedur in Bezug auf die oCelloscop-Einstellungen analog zur MHK-Bestimmung durchgeführt.

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Kurze Erläuterung zum Box-Plot-Diagramm

Bei der Auswertung von Tropfen- und Partikelgrößenverteilungen bzw. generell Verteilungen werden üblicherweise Histogramme zur Darstellung der Verteilung verwendet. Eine andere Möglichkeit bietet die Darstellung der Verteilung in sogenannten Box-Plots. Ein Vorteil des Box-Plots ist es, dass die Daten eindimensional im Diagramm aufgetragen werden, so dass mehrere Datensätze nebeneinander in einem Diagramm gut und übersichtliche verglichen werden können. Wie wird ein Box-Plot-Diagramm gelesen? Der Median wird als schwarzer Strich in der Mitte der Box angegeben. Der Mittelwert der Verteilung wird mit einem kleinen Quadrat in der Box angezeigt. Die Bereiche oberhalb und unterhalb des Medians werden als oberes und unteres Quartil bezeichnet.

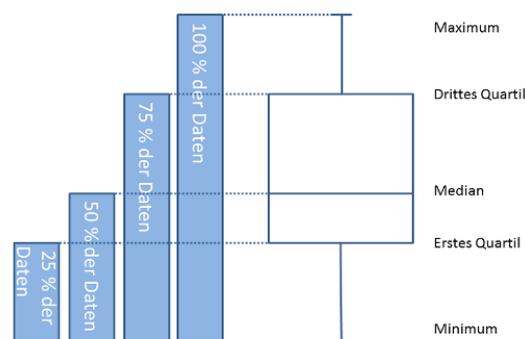


Abbildung 29: Datenverteilung in einem Box-Plot-Diagramm^[110].

Durch die Box werden die mittleren 50 % der Daten abgebildet, diese werden durch das obere und das untere Quartil begrenzt und die Länge der Box entspricht dem Interquartilsabstand. Dieser ist ein Maß für die Streuung der Daten, welches durch die Differenz des oberen und unteren Quartils bestimmt wird. Der obere und untere Balken entspricht dem kleinsten und dem größten Wert (nicht Ausreißer) an. Die Sterne geben jeweils die milden Ausreißer an. Die Stiche über den Sternen kennzeichnen die extreme Ausreißer. Der gesamte Datenbereich des Box-Plot-Diagramms wird als Spannweite des Diagramms bezeichnet.

8.2 Auswahl möglicher Sprühköpfe zur Herstellung von Superabsorbent

Zur Bestimmung von Einflussparametern, wie Betriebsparameter und Rezepturparameter, auf das Partikeldesign und die Partikeleigenschaften bei der Sprühpolymerisation ist es von Vorteil, mit einer monodispersen Tropfenkette bzw. mit einem monodispersen Spray zu arbeiten. Polydisperse Tropfenketten und Sprays würden im Sprühturm unterschiedliche Reaktionsbedingungen erfahren. Einflussreiche Parameter wie die Verweilzeit, der Wärme- und Stoffübergang sind von der Tropfengröße abhängig. Auf Grund dessen eignet sich der Einsatz eines Modellzerstäubungsverfahrens, welches monodisperse Tropfenketten und somit enge Tropfengrößenverteilungen erzeugt.

Als Modellzerstäubungssystem eignet ein von BERGLUND und LIU^[26] 1973 eingeführter Schwingblenden-Aerosol-Generator (SBG). Dieser ermöglicht die Erzeugung eines monodispersen Tropfenstrahles. Alternativ zum SBG soll in dieser Arbeit ein mittels Ultraschall regulierter Sprühkopf UIS 250 V (Hersteller: JTT) charakterisiert und auf möglichen Einsatz in der Sprühpolymerisation geprüft werden.

8.2.1 Vergleich zwischen Schwingblenden- und Ultraschallsprühkopf

Blenden für den Schwingblenden-sprühkopf (SBG-Sprühkopf)

Für den Schwingblendenkopf werden Blenden mit definierten Innendurchmessern benötigt. Diese Blenden wurden bei der Firma Dreebit Electron & Ion Beam Technologies, die ein Laserverfahren zur Locherzeugung nutzen, neu eingekauft. Es handelt sich um Edelstahlblenden mit einer Stärke von 0,15 mm und einem Außendurchmesser von 9,5 mm. Die Innendurchmesser variieren zwischen 50 μm , 70 μm und 100 μm . In Abbildung 30 sind die geeignetsten Blenden mit der geringsten Abweichung zum Soll Durchmesser und Rundheit dargestellt. Die hier in Abbildung 30 gezeigten Blenden wurden für die Charakterisierung des Tropfenstrahls verwendet. Generell ist zu beobachten, dass die Qualität des Blendeninnendurchmessers in Bezug auf Rundheit und Durchmessersollwert mit steigendem Blendeninnendurchmesser zunimmt. Dies ist vermutlich dem Herstellungsverfahren geschuldet. Die Firma gibt für kleine Blendeninnendurchmesser (50 μm) eine Genauigkeit von $\pm 25\%$ und für größere Blendeninnendurchmesser Genauigkeiten $< 25\%$ an. Die durchschnittlichen Blendeninnendurchmesser der unterschiedlichen Blenden sowie die Abweichungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

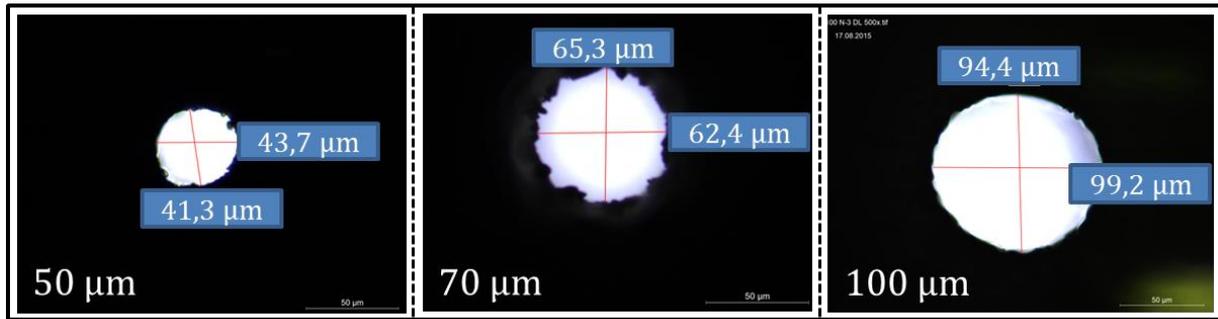


Abbildung 30: Lichtmikroskopische Durchlichtaufnahmen (Leica Mi8 A) der Blendendurchmesser bei einer 500-fachen Vergrößerung, mit den Sollinnendurchmessern von 50 µm, 70 µm und 100 µm. Blendenbeispiele für geeignete Blenden.

In Abbildung 30 sind die Blenden gezeigt, die für die Charakterisierung des SBG-Sprühkopf verwendet wurden.

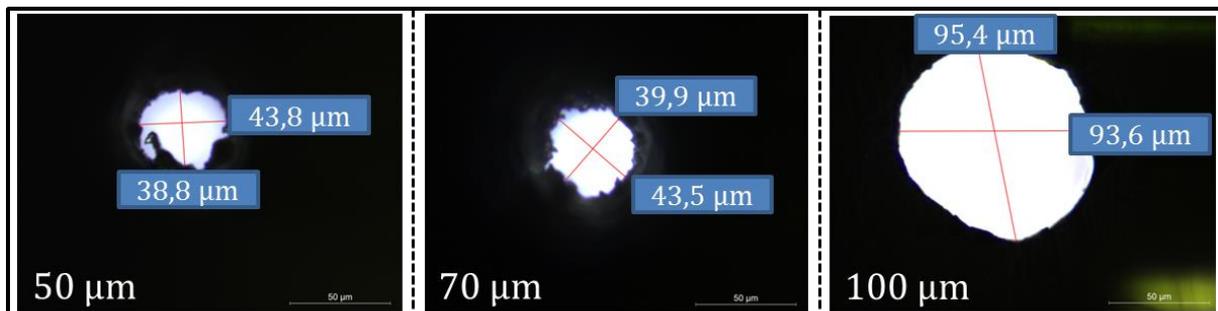


Abbildung 31: Lichtmikroskopische Durchlichtaufnahmen (Leica Mi8 A) der Blendendurchmesser bei einer 500-fachen Vergrößerung, mit den Sollinnendurchmessern von 50 µm, 70 µm und 100 µm. Blendenbeispiele für ungeeignete Blenden.

In Abbildung 31 sind ungeeignete Blenden gezeigt. Hier weicht der Innendurchmesser zu stark vom Sollwert oder von der Rundheit ab. Dieser Blenden wurden nicht für die weiteren Experimente verwendet.

Tabelle 5: Durchschnittliche Innendurchmesser und deren Abweichung vom Sollwert.

Blende	50	70	100
Soll-Durchmesser [µm]	50	70	100
\bar{x} Ist-Durchmesser [µm]	42	63	96
Abweichung [%]	16	10	4

Die in Tabelle 5 gezeigten Abweichungen stimmen mit den Aussagen der Firma überein. Die Genauigkeit des Verfahrens nimmt mit zunehmendem Innendurchmesser zu.

Düsennadeln für den Ultraschallsprühkopf

Die Zerstäubung im Ultraschallsprühkopf erfolgt an der sogenannten Düsennadel. Der hier verwendete Ultraschallsprühkopf kann mit zwei unterschiedlich, mitgelieferten Düsennadeln betrieben werden. Bei den Düsennadeln handelt es sich um 1,5 cm lange, zylindrische Titanbauteile, welche periodisch mit schmalen bzw. breiten Stegen bestückt sind.

Tabelle 6: Mittelwerte der vermessenen Düsennadeln.

Düsennadel	\bar{x} Höhe [μm]	\bar{x} Tälerbreite [μm]	\bar{x} Stegbreite [μm]
Schmaler Steg	li: 66 / re:87	54	70
breit Steg	206	99	135

Abbildung 32 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Düsennadeln. Die Düsennadeln unterschieden sich in Form und Größe der periodisch angeordneten Stege. Bei der Düsennadel (Abbildung 32, links) mit den schmalen Stegen weisen die Stege kleinere Abmessungen auf und sind gewinkelt ausgefräst. Bei der Düsennadel (Abbildung 32, rechts) mit breiten Stegen weisen diese größere Abmessungen auf und sind im Gegensatz zu den Stegen der Düsennadel mit den schmalen Stegen senkrecht ausgefräst. Beide Düsennadeloberflächen zeigen Bearbeitungs- als auch Nutzungsspuren in Form von Furchen im Material auf.

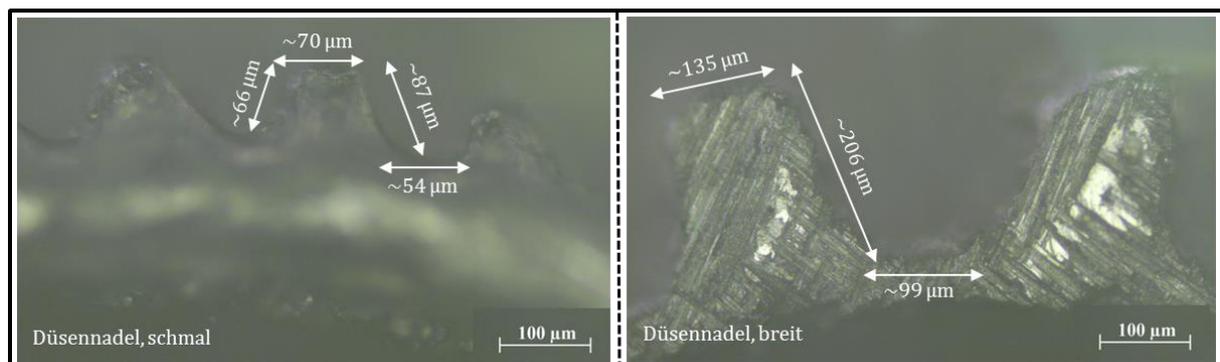


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Auflichtaufnahmen (Leica Mi8 A) der Düsennadeln. Links: mit schmalen Stegen und rechts mit breiten Stegen bei einer 1000-fachen Vergrößerung.

8.2.2 Einfluss der Sprühkopfparameter auf die Tropfengröße und- verteilung

Parameter für den Schwingblendensprühkopf (SBG-Sprühkopf)

Für den Einsatz des Schwingblendensprühkopfes wurde die Tropfenkette auf Tropfengröße und Tropfengrößenverteilung nach Austritt aus der Blendenöffnung untersucht. Außerdem wurde der Einfluss der Zerstäuberluftmenge auf die Tropfengröße und -verteilung nach Austritt aus der Zerstäuberkeappe bestimmt.

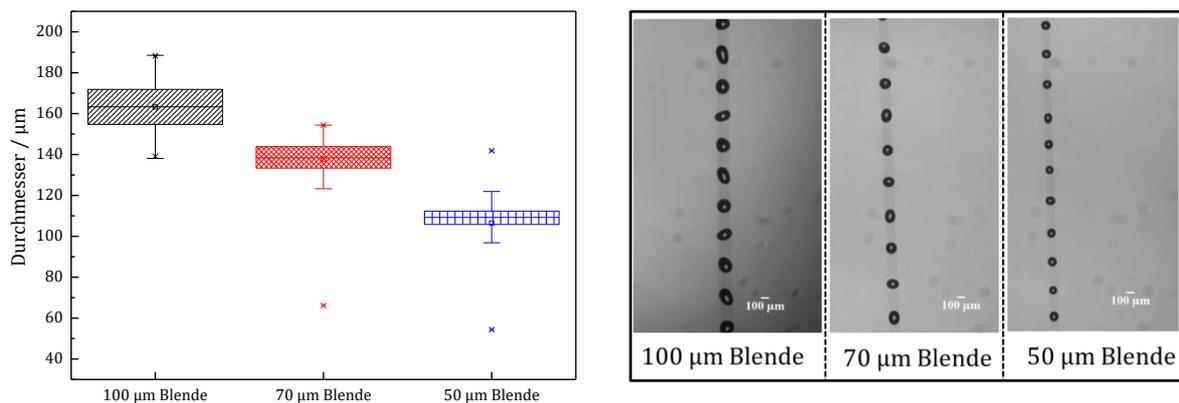


Abbildung 33: Links: Box-Plot der Tropfengrößenverteilung der erzeugten Tropfenketten bei unterschiedlichen Blendeninnendurchmesser, rechts: Schattenbildaufnahme der Tropfenketten mit der Highspeed Kamera bei unterschiedlichen Blendeninnendurchmessern.

Die mittlere Tropfengröße nimmt unter Verwendung kleiner werdender Blendendurchmesser ab (Abbildung 33, links). Die theoretisch berechneten Werte sowie die experimentell bestimmten Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Theoretische und experimentell bestimmte Tropfengröße für dest. Wasser unter Verwendung unterschiedlicher Blenden zur Tropfenerzeugung mit dem SBG Sprühkopf.

Blende [μm]	Theoretische Tropfengröße [μm]	Experimentell bestimmte mitt- lere Tropfen- größe [μm]	Standardab- weichung ex- perimentelle Werte [μm]	Abweichung zur theoretischen Tropfengröße [%]
100	168,09	163,20	11,20	2,90
70	138,20	137,80	9,91	0,29
50	108,24	106,47	13,59	1,64

Die Abweichung der Tropfendurchmesser zum theoretischen Wert liegt für die 50 μm und 70 μm Blenden unter 2 %. Für die 100 μm Blende liegt die Abweichung $<3\%$. Diese Abweichungen können für die nachfolgenden Experimente toleriert werden. In der Literatur^[111] werden für piezoelektronische Tropfengeneratoren zur Kalibrierung von z.B. Partikelzählern Abweichungen von $<1\%$ angegeben. Die Tropfengrößenverteilung (Abbildung 33, links) nimmt mit steigendem Blendendurchmesser geringfügig zu. Der Interquartilsabstand für die 100 μm Blende beträgt 17,0 μm , für die 70 μm Blende 10,3 μm und für die 50 μm Blende 6,1 μm .

Die Bestimmung der optimalen Frequenz und Flussrate für die Tropfenerzeugung wurde ausschließlich für destilliertes Wasser als Probesubstanz durchgeführt (Abbildung 33, rechts). Ob diese Werte so auf die Monomerlösung übertragbar sind, kann mit dem Ohnesorge-Diagramm ermittelt werden. Das Ohnesorge-Diagramm gibt die möglichen Strömungszustände an rohrförmigen Düsen an. Dabei wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit zwischen Auslaufen (a), Abtropfen (b), Zertropfen (c), Zerwellen (d) und Zerstäuben (e) unterschieden (siehe Abbildung 34).

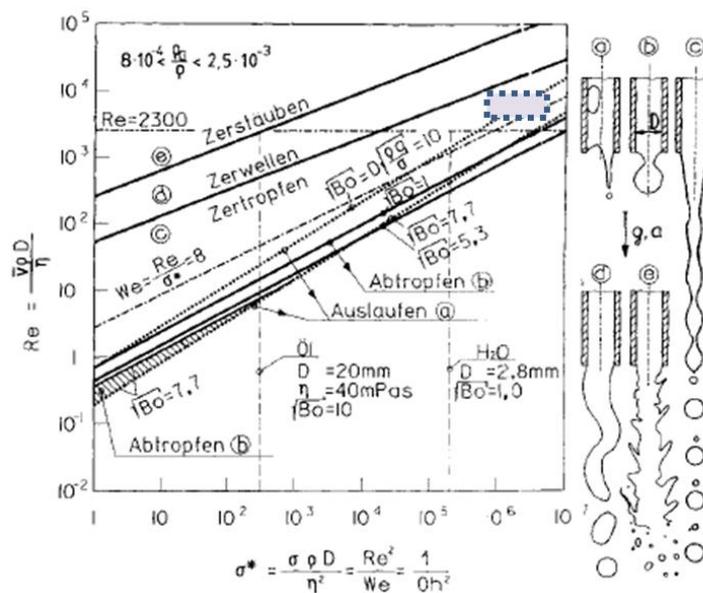


Abbildung 34: Ohnesorge-Diagramm zur Abgrenzung der unterschiedlichen Strömungsverhalten am Düsenaustritt^[20]. Das Kästchen markiert den Wertebereich für dest. Wasser und die Monomerlösung.

Auf der Ordinate ist die Reynolds-Zahl Re und auf der Abszisse die dimensionslose Oberflächenspannung σ^* angegeben, die dem quadratischen Kehrwert der Ohnesorge-Zahl Oh entspricht bzw. mittels quadratischer Reynolds-Zahl Re und Weber-Zahl We bestimmt

werden kann. Für destilliertes Wasser und die wässrige Monomerlösung ($w = 30 \%$) wurden die Reynold-Zahl und die Ohnesorge-Zahl nach Gleichung 26. und 27. berechnet. Der Wertebereich ist im Ohnesorge-Diagramm (Abbildung 34) mit einem Kästchen gekennzeichnet.

Die Reynolds-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das Verhältnis von Trägheitskräften zur Flüssigkeitsviskosität und wird berechnet nach:

$$Re = \frac{\tilde{v} \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad 26.$$

Mit: \tilde{v} Leerrohrgeschwindigkeit [m/s], d Tropfendurchmesser, ρ Dichte [kg/m^3], η dynamische Viskosität [Pas], σ Oberflächenspannung [N/m]

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d}} \quad 27.$$

Die Ohnesorge-Zahl ist eine dimensionslose Kenngröße und gibt das Verhältnis der Zähigkeit eines Fluids zu den Oberflächenkräften an und wird nach Gleichung 27 berechnet.

Für Wasser stimmen die experimentellen Werte sowie der theoretische Strömungsausstritt aus der Düse überein. Die Werte liegen im Bereich des Zertropfens nach Austritt aus der Düse. Aus diesem Grund können für die wässrige Monomerlösung ($w = 30 \%$) die theoretischen Berechnungen auf die experimentelle Durchführung übertragen werden.

Die erzeugten Tropfen werden nach Austritt aus der Blende mittels Zerstäuberkappe verwirbelt, so dass die Tropfen eher nebeneinander, mit größerem Abstand, fallen. Wird keine Zerstäuberkappe verwendet, so würden die Tropfen auf Grund von Windschatten-Effekte sich gegenseitig einholen und größere Tropfen bilden. Diese fallen schneller und können weitere Tropfen einholen, so dass die nahezu monodisperse Tropfenverteilung nicht mehr erhalten bleibt. Durch polydisperse Tropfenverteilungen können die Einflüsse der Parameter nicht richtig gedeutet werden, da unterschiedlich große Tropfen unterschiedliche Wärme- und Stoffübertragungsprozesse erfahren. Der genaue Einfluss der Zerstäuberluft, welche zum Verwirbeln der Tropfen eingestellt wird, soll ermittelt werden. Der Einfluss der Zerstäuberluft auf die Tropfengröße und die Tropfengrößenverteilung

lung nach Zerstäuberkippenaustritt wurden auf drei unterschiedlichen Höhen nach Austritt in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge gemessen. Die Highspeed Kamera Aufnahmen erfolgten direkt nach Austritt (0 cm), nach 3 cm und 5 cm nach Austrittsöffnung. Die Zerstäuberluftmenge wurde dabei zwischen 200, 500, 750 und 950 L/h variiert. In Abbildung 35 ist die Kegelform in Abhängigkeit von zunehmender Zerstäuberluftmenge schematisch gezeigt.

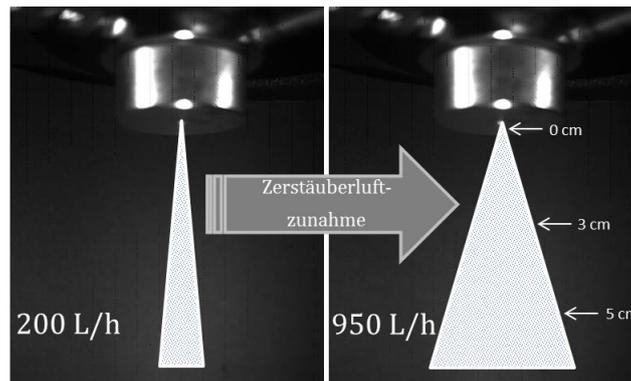


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Kegelform nach Austritt des Tropfenstrahls aus der Zerstäuberkerappe. Links: Kegelform bei einer Zerstäuberluftmenge von 200 L/h, rechts: Kegelform bei einer Zerstäuberluftmenge von 950 L/h, mit anschaulich eingezeichneten Messpunkten für die Tropfencharakterisierung.

Die mittlere Tropfengröße und die Tropfengrößenverteilungen zeigen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge (siehe Abbildung 36, links und rechts). Es sind aber Tendenzen zu erkennen.

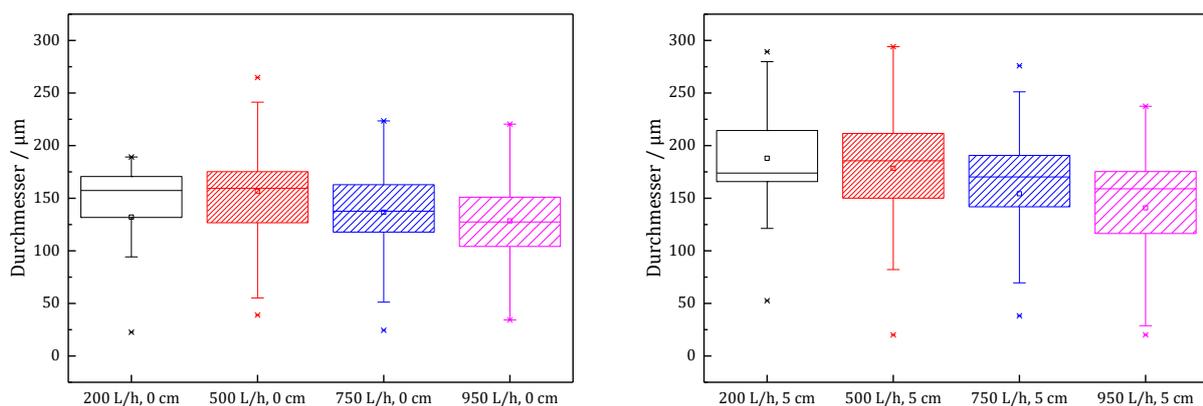


Abbildung 36: Box-Plot Diagramm der Tropfengrößen (100 µm Blende) bei unterschiedlichen Zerstäuberluftmengen 0 cm (links) und 5 cm (rechts) nach Austritt aus der Zerstäuberkerappe.

Die Tropfengrößenverteilung wird mit größerem Abstand zum Austritt breiter. 0 cm nach Austritt ist die Tropfengrößenverteilung schmaler als 5 cm nach Austritt. Dennoch ist die Tropfengrößenverteilung 0 cm nach Austritt bereits breiter als die Tropfengrößenverteilung nach Austritt aus der 100 μm Blende ohne Zerstäuberkappe (vergleiche Abbildung 33, links, Blende: 100 μm). Der durchschnittliche Interquartilsabstand verbreitert sich an Position 0 cm zum Ausgangswert nach Blende um das 2,6-fache. 5 cm nach Austritt steigt dieser Wert auf das 3,2-fache. Dies kann dadurch erklärt werden, da die Tropfen trotz Verwirbelung kollidieren. Bei einer Zerstäuberluftmenge von 950 L/h (Abbildung 38, rechts) fällt auf, dass bei zunehmenden Abstand zum Austritt die Tropfengrößenverteilung breiter wird als bei 750 L/h (Abbildung 38, links). Dies kann darauf hindeuten, dass bei einer zu starken Verwirbelung die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße steigt.

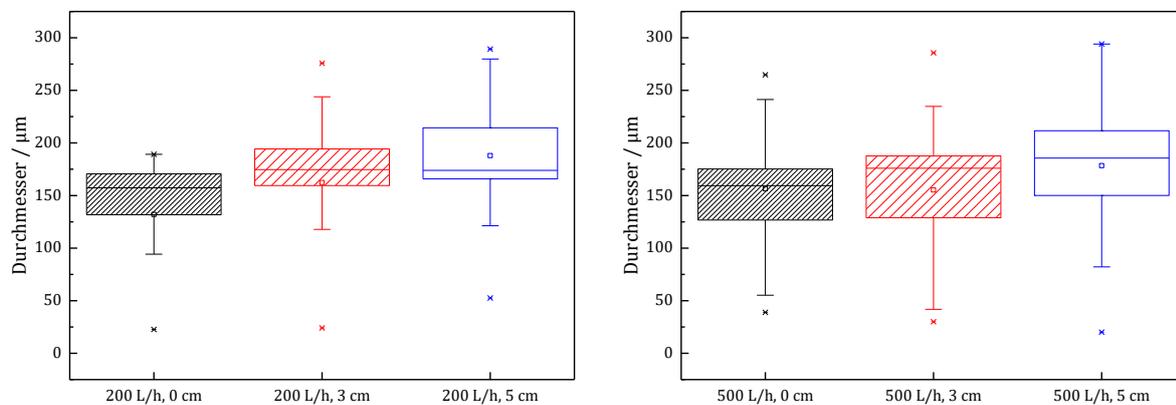


Abbildung 37: Box-Plot Diagramm der Tropfendurchmesser (100 μm Blende) bei 200 L/h Zerstäuberluftmenge (links) und 500 L/h Zerstäuberluftmenge (rechts) nach 0 cm, 3 cm und 5 cm nach dem Austritt aus der Zerstäuberkappe.

Die mittlere Tropfengröße (Tabelle 21, Seite 212) ist 0 cm nach Austritt unabhängig von der Zerstäuberluftmenge (Abbildung 36, links), wohingegen 5 cm nach Austritt aus der Zerstäuberkappe Tendenzen in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge beobachtet werden können. Die mittlere Tropfengröße nimmt mit sinkender Zerstäuberluftmenge zu (Abbildung 36, rechts). Dies zeigen auch die Abbildung 37 und Abbildung 38, hier sind für jede einzelne Zerstäuberluftmenge über die unterschiedlichen Austrittshöhen die Tropfengröße und die -verteilung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die mittlere Tropfengröße bei 200 L/h deutlich mit dem Abstand zum Austritt zunimmt. Demzufolge ist die Zerstäuberluftmenge von 200 L/h nicht für die Sprühpolymerisationsexperimente geeignet. Dies bestätigen auch die Ergebnisse in Kapitel 8.3.1. Für die Zerstäuberluftmenge

750 L/h und 950 L/h nimmt die mittlere Tropfengröße mit zunehmendem Abstand am geringsten zu. Wobei, wie bereits erwähnt, die Partikelgrößenverteilung für 950 L/h 5 cm nach Austritt deutlich größer ist als bei 750 L/h (Vergleiche Abbildung 38, links und rechts). Demnach wird eine Zerstäuberluftmenge von 750 L/h als eine sinnvolle für die Sprühpolymerisationsexperimente herangezogen. Diese Entscheidung denkt sich gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 8.3.1.

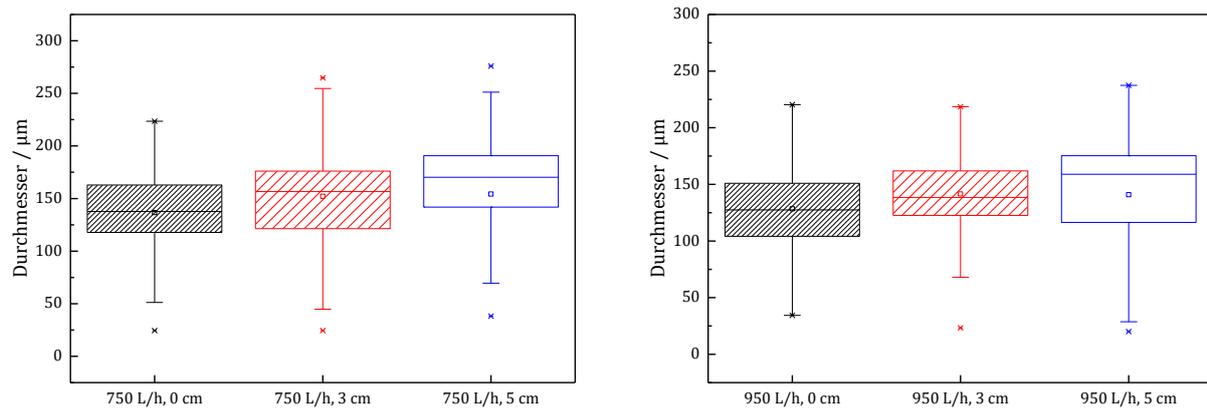


Abbildung 38: Box-Plot Diagramm der Tropfendurchmesser (100 µm Blende) bei 750 L/h Zerstäuberluftmenge (links) und 950 L/h Zerstäuberluftmenge (rechts) nach 0 cm, 3 cm und 5 cm nach dem Austritt aus der Zerstäuberkappe.

Parameter für den Ultraschallzerstäuber

Der Ultraschallzerstäuber wurde als mögliche Alternative zum Schwingblendensprühkopf getestet, da dieser eine enge, gleichbleibende Tropfenverteilung und geringe Tropfengröße bei moderaten Durchsätzen verspricht (siehe Kapitel 5.2, Seite 19). Mittels Gleichung 1. auf Seite 23 und Gleichung 2. auf Seite 24 wurde der theoretische Mittlere Tropfendurchmesser berechnet, dieser beträgt bei Wasser (20 °C) bei einer Anregungsfrequenz von 24 kHz 36,75 µm. In der Literatur^[21] sind Werte für den Tropfendurchmesser von 40 µm für eine Anregungsfrequenz von 20 kHz angegeben. Demnach stimmt das berechnete Ergebnis mit den Daten aus der Literatur in der Größenordnung überein. Nachfolgend wurde für den schmale Düsennadel und den breite Düsennadel, sowohl im Voll- als auch im Halbkegel, die mittlere Tropfengröße in Abhängigkeit der Durchflussmenge und der Amplitude bestimmt. Es wird erwartet, dass mit einer größeren Oberfläche, die zur Vernebelung bereitsteht, auch die mögliche Durchflussmenge steigt. Wenn idealerweise von der Kapillarwellentheorie ausgegangen wird, werden pro Fläche, die eine Ka-

pillarwellenperiode umschließt zwei Tropfen freigesetzt. Demnach können auf einer größeren Fläche mehr Tropfen freigesetzt werden. Aus Gleichung 4. auf Seite 24 ist für die maximale Vernebelungsgeschwindigkeit zu entnehmen, dass der Durchsatz außerdem mit steigender Frequenz und steigendem Verhältnis aus Oberflächenspannung und Dichte steigt. Da das verwendete Gerät keine variable Frequenzeinstellung bietet und als Testsubstanz ausschließlich Wasser verwendet wird, fallen die beiden zu Letzt genannten Einflussparameter weg. Die schmale Düsennadel weist eine größere Oberfläche auf als die breite Düsennadel. Die genaue Fläche der beiden unterschiedlichen Düsennadeln darf hier nicht genannt werden, da das Düsennadeldesign die aktuelle Forschung der Firma JTT betrifft. Demnach bietet die schmale Düsennadel eine größere Fläche für das zu vernebelnde Medium. Bei gleicher Durchflussmenge wird auf der schmalen Düsennadel eine größere Fläche benetzt, die ebenfalls eine dünnere Flüssigkeitsschichtdicke aufweist. So steht bei der schmalen Düsennadel mehr Fläche zur Verfügung und der sich bildende Flüssigkeitsfilm auf der schmalen Düsennadel ist dünner. Die Filmdicke der Flüssigkeit spielt vermutlich ebenfalls eine Rolle bei der idealen Tropfenerzeugung, dies ist in der Literatur noch nicht vollständig untersucht. Ein möglicher Nachteil eines dicken Flüssigkeitsfilms kann die schlechtere Übertragung der Kapillarwellen bis zur Flüssigkeitsoberfläche sein. Erzeugte Kavitationsblasen müssen eine größere Schicht durchschlagen, so dass möglicherweise größere und uneinheitlichere Tropfen erzeugt werden.

Neben der Durchsatzmenge wird die Amplitude variiert. Die Amplitude beschreibt den Energieeintrag in den sich bildenden Flüssigkeitsfilm. Dies ist besonders für die Vernebelung von viskoserer Flüssigkeiten interessant, wobei die Ultraschallzerstäubung sich generell für die Zerstäubung niedrigviskoser Flüssigkeiten ($\eta < 20 \text{ mPa s}$)^[20] eignet. Durch eine Erhöhung der Amplitude können auch bei viskoserer Flüssigkeiten gleiche Flüssigkeitsdurchsätze wie für niedrigviskose Flüssigkeiten erzielt werden. Die hier durchgeführten Versuche wurden ausschließlich mit Wasser durchgeführt und demnach wurde die Viskosität nicht verändert. Neben dem positiven Einfluss der Amplitude auf viskose Flüssigkeiten bewirkt eine zu hohe Amplitude, dass es vermehrter Kavitation kommt. Die Bildung von Kavitationsblasen hängt mehr von der Amplitude und weniger von der Frequenz ab. Je höher die Amplitude desto größer sind die Kavitationsblasen, dies geht mit einer breiteren Tropfenverteilung einher.

Abbildung 39 zeigt die Box-Plot Diagramme der Tropfendurchmesser unter Verwendung der schmalen Düsennadel (links) und der breiten Düsennadel (rechts) bei Variation der Flussrate und der Amplitude. Es ist zu erkennen, dass sowohl für die schmale als auch für die breite Düsennadel die Tropfengröße vom errechneten Soll-Wert ($\sim 37 \mu\text{m}$) abweichen

und die Standardabweichungen groß sind. Die ermittelten Tropfengrößen für die schmale und breite Düsenadel im Vollkegel sind im Anhang in Abschnitt 10.4 (Seite 212) in Tabelle 22 zu finden.

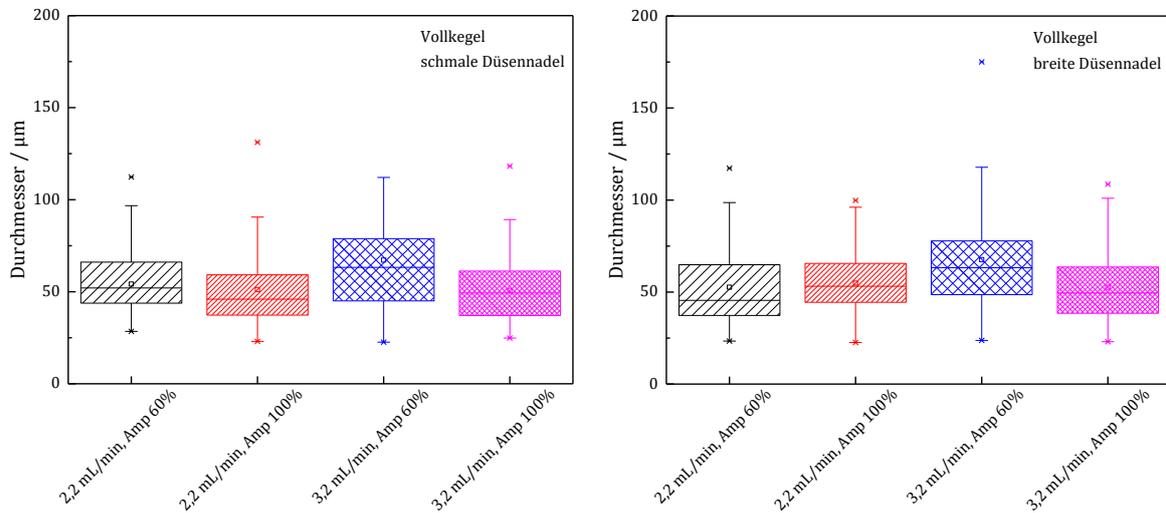


Abbildung 39: Box-Plot Diagramm der Tropfendurchmesser bei Verwendung der schmalen Düsenadel (links) und breiten Düsenadel (rechts) bei unterschiedlichen Flussraten und Amplituden im Vollkegel.

Im Durchschnitt betragen die Tropfengrößen sowohl für die schmale als auch für die breite Düsenadel $\sim 56 \mu\text{m}$. Dies entspricht einer ~ 51 %igen Abweichung vom theoretischen Wert. Der theoretische Wert bezieht sich auf einen reinen Kapillarwellenzerstäuber, der in dieser Arbeit getestete Zerstäuber ist laut Hersteller ein Kavitationszerstäuber, dies kann ein Grund für die große Abweichung sein. Des Weiteren stellte sich die Aufnahme des direkten Sprühs mit der Highspeed Kamera als schwierig heraus, da die Kamera nur auf einer Ebene fokussieren kann. Aus diesem Grund mussten sehr viele Bilder aufgenommen werden, da nicht auf jedem aufgenommenen Bild Tropfen im Fokus abgebildet waren. Außerdem kann es sein, dass auch einige unscharfe Tropfen versehentlich in die Auswertung eingeflossen sind, die zusätzlich zur Abweichung vom Soll-Wert beigetragen haben. Generell sind die Standardabweichungen groß (siehe Anhang Abschnitt 10.4, Tabelle 22, Seite 212), so dass keine signifikanten Einflüsse bezüglich Flussrate und Amplitude festgestellt werden konnten, wobei ein leichter Trend bezüglich der Amplitude sichtbar ist. Für eine größere Amplitude (100 % Leistung) ist eine leicht engere Verteilung und eine kleinere mittlere Tropfengröße zu erkennen, dies trifft für die schmale als auch für die breite Düsenadel zu (Abbildung 39). Dies war nicht zu erwarten, da eine

größere Amplitude mehr Kavitation mit sich bringt und dies geht mit einer breiten Tropfengrößenverteilung einher.

Die Tropfenentwicklung und -verteilung wurde ebenfalls im Inneren des Sprühkegels untersucht. Dazu wurde die Hälfte des Kegels mittels Rinne abgelenkt, so dass mit der Highspeed-Kamera die inneren Tropfen aufgenommen werden konnten. Dies diente dazu, die Einheitlichkeit des gesamten Sprühkegels zu überprüfen, ob die äußere Tropfenverteilung mit der inneren Tropfenverteilung zu vergleichen ist. Möglicherweise kann es im Sprühkegelinneren zur vermehrten Kollision der Tropfen untereinander kommen, da optisch der innere Sprühkegel dichter erscheint. Abbildung 40 zeigt die Box-Plots der inneren Tropfendurchmesser unter Verwendung der schmalen und breiten Düsennadel in Abhängigkeit von der Flussrate und der Amplitude.

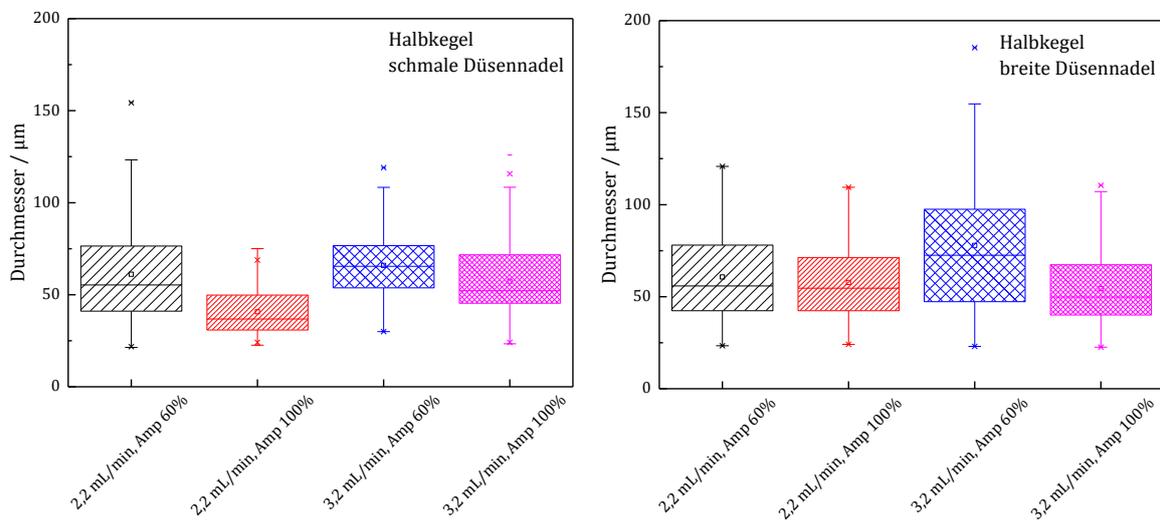


Abbildung 40: Box-Plot Diagramm der Tropfendurchmesser bei Verwendung der schmalen Düsennadel (links) und breiten Düsennadel (rechts) bei unterschiedlichen Flussraten und Amplituden im Halbkegel.

Wie für die Vollkegeluntersuchung (Abbildung 39) sind auch für die Halbkegeluntersuchungen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit der Düsennadel, der Flussrate und der Amplitude zu erkennen. Die mittlere Tropfengröße für die schmale Düsennadel beträgt $\sim 56 \mu\text{m}$, die mittlere Tropfengröße für die breite Düsennadel beträgt $\sim 62 \mu\text{m}$. Die Werte sind im Rahmen ihrer Standardabweichungen (siehe Anhang Abschnitt 10.4 Tabelle 23, Seite 212) mit denen aus den Vollkegeluntersuchungen zu vergleichen. Abbildung 40 zeigt für die Halbkegelaufnahmen die gleichen Trends wie die Daten in Abbildung 39 für die Vollkegeluntersuchung. Es ist ein leichter Trend bezüglich der Amplitude zu

erkennen. Bei einer größeren Amplitude (100 % Leistung) sind die Tropfengrößen kleiner und die Tropfengrößenverteilung ist schmaler. Dies war nicht zu erwarten, da bei größerem Energieeintrag durch die Amplitude vermehrt Kavitation auftritt, die zu einer breiteren Verteilung der Tropfengröße führt. Eine mögliche Erklärung hierfür kann die vermutlich sehr dünne Flüssigkeitsfilmdicke auf der Düsenadel sein. Bei dünnen Flüssigkeitsfilmdicke kann die große Amplitude dazu führen, dass der Flüssigkeitsfilm durch die Kavitationsblasen in viele kleine Tropfen zerrissen wird. Der vermutlich dünne Flüssigkeitsfilm auf der Düsenadel könnte auch ein Hinweis darauf sein, dass die Geometrien der unterschiedlichen Düsenadeln nicht ausreichend verschieden sind und die Versuchsparameter nicht ausreichend extrem gewählt wurden, so dass keine Unterschiede zu erkennen sind.

Neben der Untersuchung des Sprühkegels wurde die Tropfengrößenverteilung auch nach unterschiedlichen Abständen nach Austritt aus der Zerstäuberöffnung untersucht (Abbildung 41).

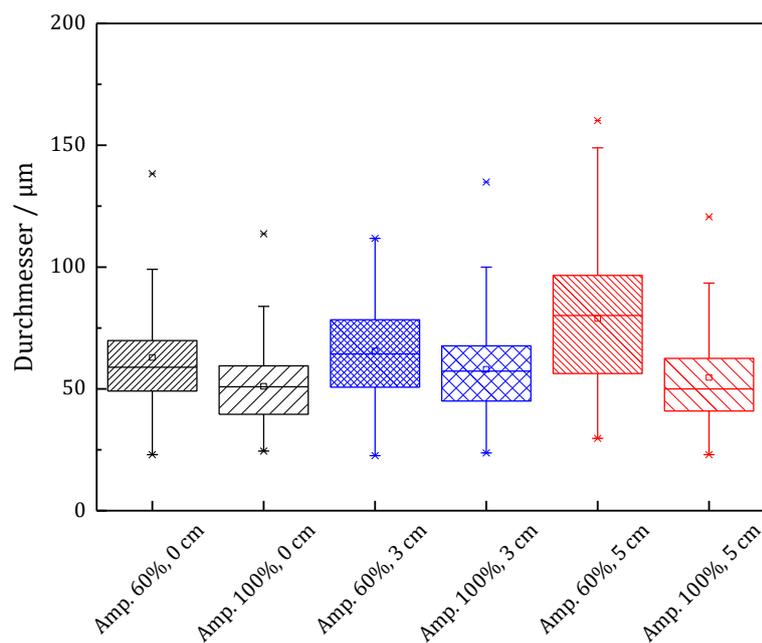


Abbildung 41: Box-Plot Diagramm der Tropfendurchmesser unter Verwendung der schmalen Düsenadel bei 60% und 100% Amplituden im Vollkegel bei unterschiedlichen Höhen.

Abbildung 41 zeigt die Tropfengrößenverteilung bei gleichbleibender Flussrate (2,2 mL/min) in Abhängigkeit von der Amplitude nach 0, 3 und 5 cm nach Austritt aus der Zerstäuberöffnung. Die Auswertung zeigt keine signifikanten Unterschiede aber einen deutlichen Trend. Bei einer Amplitudenleistung von 60 % nehmen die Tropfengröße und

die Breite der Tropfenverteilung mit größer werdendem Abstand zur Zerstäuberöffnung zu. Bei einer größeren Amplitude (100 %) sind die Tropfengrößen und die Tropfengrößenverteilung über den gesamten Abstand nach Austritt aus der Zerstäuberöffnung im Rahmen der Standardabweichung gleich. Alle Messdaten dazu sind im Anhang in Abschnitt 10.4 in Tabelle 24 (Seite 213) aufgeführt.

Diese Tropfengrößenentwicklung in Abhängigkeit von Abstand lässt sich vermutlich mit dem Impuls, den die Tropfen aufweisen, erklären. Bei der Ultraschallzerstäubung verlasse die Tropfen die Oberfläche mit einer geringen Geschwindigkeit (1-2 m/s)^[22]. Dadurch wird die Geschwindigkeit der fallenden Tropfen hauptsächlich durch die Erdanziehungskraft gesteuert. Durch die größere Amplitude weisen die Tropfen generell eine enger Tropfengrößenverteilung auf (siehe Abbildung 39 und Abbildung 40) und eine größere Eigengeschwindigkeit nach Austritt aus der Öffnung auf als bei einer kleinen Amplitude mit breiterer Tropfengrößenverteilung. Der größere Eigenimpuls der Tropfen bewirkt vermutlich, dass die Tropfen länger ohne Kollision fallen können. Bei kleinerem Eigenimpuls können sich die Tropfen schneller gegenseitig einholen.

8.2.3 Fazit zu den getesteten Sprühköpfen

Abschließend kann festgehalten werden, dass der hier untersuchte Ultraschallzerstäuber im Vergleich zum Schwingblendensprühkopf einige Nachteile mit sich bringt. Die Tropfengröße ist durch die voreingestellte Frequenz nicht variabel, wohingegen beim Schwingblendensprühkopf durch Austauschen der Blende gegen eine Blende mit kleinerer oder größer Bohrung die Tropfengröße variiert werden kann (Abbildung 33). Mit den Einflussparameter Düsennadel, Flussrate und Amplitude können die Tropfengrößen und Tropfengrößenverteilungen des Ultraschallzerstäubers nicht merklich gesteuert werden. Geringfügige Steuerung ist mit der Amplitude in Bezug auf die Tropfengrößenverteilung möglich. Beim Schwingblendensprühkopf können die Parameter Frequenz und Zerstäuberluftmenge sehr wohl steuernd auf die Tropfengröße und Tropfengrößenverteilung eingestellt und eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil des Ultraschallsprühkopfes ist die geringe Austrittsgeschwindigkeit des Sprühs aus dem Zerstäuber. Ein Sprühturbetrieb im Gegenstromverfahren ist hier nicht möglich, die Tropfen würden auf Grund ihrer geringen Eigengeschwindigkeit und ihre geringen Größe am Sprühturmeintritt herausgedrückt werden. Für die hier durchgeführten Arbeiten bietet sich der Schwingblendensprühkopf an und wird für alle weiterführenden Experimente verwendet.

8.3 Variationen der Sprühturmparameter

Die Einflüsse der Sprühturmparameter, wie Zerstäuberluftmenge, Turm- und Gastemperatur und Gaszusammensetzung, in Bezug auf die Produkt- und Designeigenschaften wurden unter Verwendung des Stoffsystemes AA/NaA und dem Azo-Initiator VA-044, einem Peroxid Initiator APS sowie eine Kombination aus VA-044 und V50 untersucht. Interessante Produkt- und Designeigenschaften bei der Sprühpolymerisation sind z.B. die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung bzw. -entwicklung und die Partikelform sowie die innere Struktur als auch die Oberflächenmorphologie der Partikel. Neben den Sprühturmparametern spielen die Rezepturparameter, wie der Neutralisationsgrad und Initiatorkonzentration ebenfalls eine Rolle und können die Partikeleigenschaften beeinflussen. Wichtige Kenngrößen sind hier unter anderem der Restmonomer- und der Restfeuchteanteil im Produkt.

8.3.1 Einfluss der Zerstäuberluftmenge

Es wurde der Einfluss der Zerstäuberluftmenge, welche zum Auffächern des Trofenstrahls verwendet wird, auf die Partikelgrößenverteilung sowie der Restmonomer- und der Restfeuchteanteil untersucht werden. Hierzu wurde die Zerstäuberluftmenge von 200 bis auf 950 L/h erhöht. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 42 zeigen, dass bei kleiner Zerstäuberluftmenge große und verklebte Partikel erhalten werden. Da es bei reduzierter Zerstäuberluftmenge vermehrt zur Koagulation kommt, stoßen einzelne Tropfen mit anderen Tropfen häufiger zusammen und bilden dabei größere Tropfen. Bei höherer Zerstäuberluftmenge wird die Koagulation reduziert, es werden einzelne, kleine und sphärische Partikel erhalten und somit behalten die im Schwingblendenkopf erzeugten Tröpfchen weitestgehend auch als Partikel ihre Identität bei.

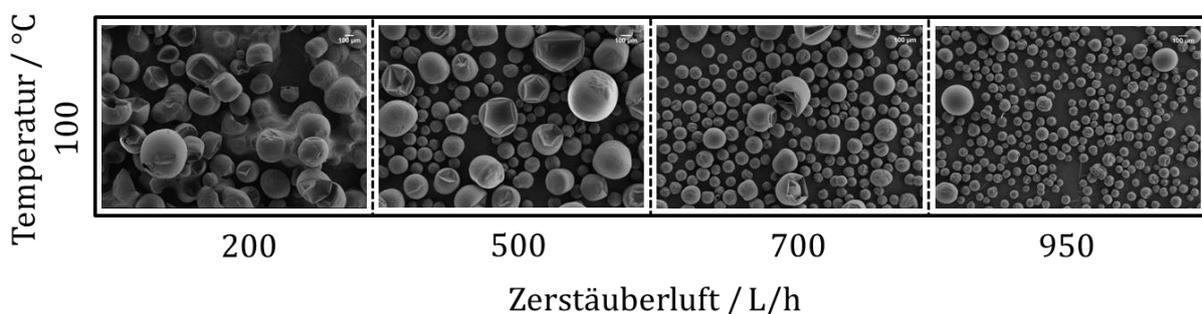


Abbildung 42: Die REM-Aufnahmen der Partikelgrößenentwicklung in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge bei einer Turmtemperatur von 100 °C und einem Neutralisationsgrad von 50 % unter Verwendung von VA-044 und Einsatz einer 100 µm Blende.

Das Box-Plot-Diagramm (Abbildung 43, links) zeigt die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge. Der Eindruck der Partikelentwicklung aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 42) wird auch durch die Partikelverteilung bestätigt. Die Partikel sind bei höherer Zerstäuberluftmenge deutlich kleiner und einheitlicher.

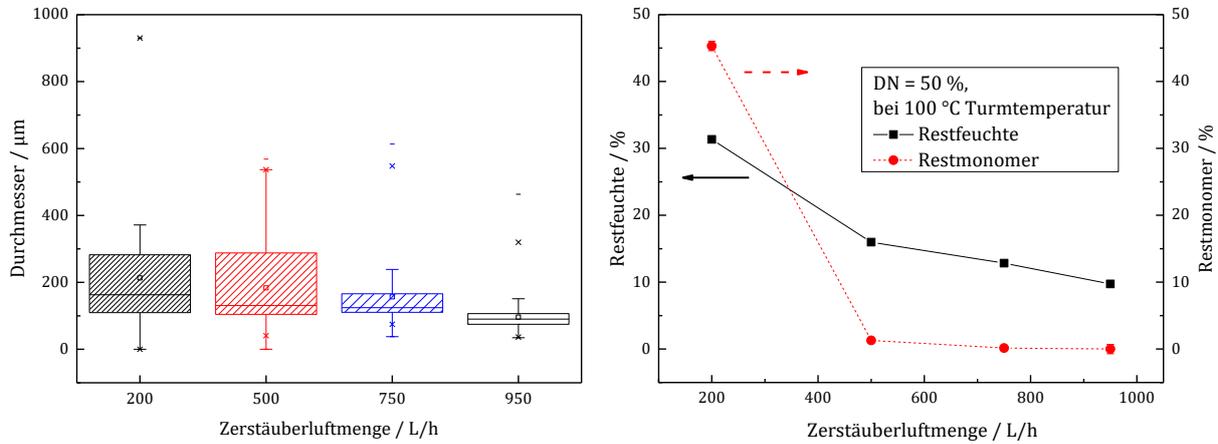


Abbildung 43: Box-Plot der Partikelgrößenverteilung (links) und der Restfeuchte- und Restmonomeranteil (rechts) in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge bei 100 °C Turmtemperatur, DN = 50 % und unter Einsatz einer 100 µm Blende.

Im Vergleich zum ausgehenden Tropfen wurden die Interquartilesabstände der Box-Plot Diagramme aus den Abbildung 33 nach Austritt aus 100 µm Blende, Abbildung 38, links nach Zerstäuberkappe (750 L/h und 5 cm) und Abbildung 43, links nach Polymerisation verglichen, um eine Aussage über den Erhalt der engen Tropfenverteilung nach Austritt machen zu können. Die Interquartilesabstände sind in Abbildung 44 graphisch dargestellt.

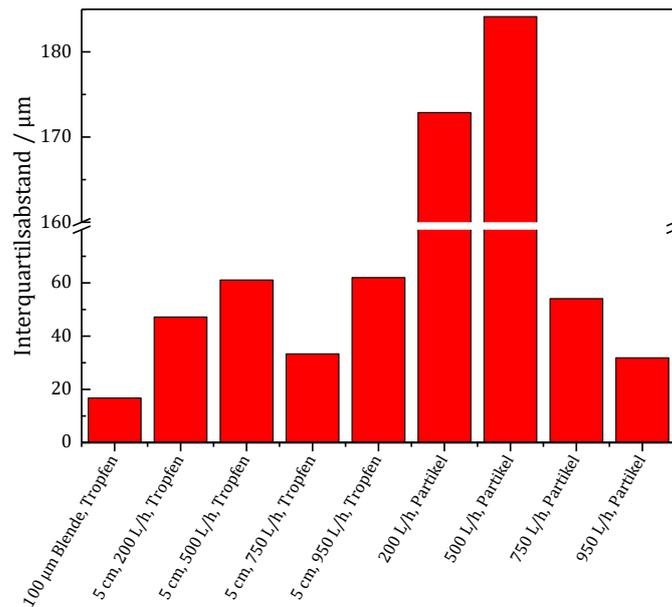


Abbildung 44: Interquartilsabstände der Tropfen- und Partikelverteilungen in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge unter Verwendung einer 100 μm Blende.

Der Interquartilsabstand der Tropfenverteilung beträgt nach Austritt aus der 100 μm Blende 16,75 μm . Es ist deutlich zu erkennen, dass der Interquartilsabstand der Tropfenverteilung nach Austritt aus der Zerstäuberkeappe breiter ist (siehe dazu Abschnitt 8.2.2 und Abbildung 33 im Vergleich zu Abbildung 36). Der Interquartilsabstand der Partikel nach Polymerisation ist ebenfalls breiter als nach Austritt der Blende. Für geringe Zerstäuberluftmengen beträgt der Interquartilsabstand für 200 L/h 172,8 μm und für 500 L/h 184,1 μm , dies entspricht einer ~ 10 - 11 -fachen Verbreiterung der Verteilung in Bezug auf die Verteilung nach Blendenaustritt. Im Gegensatz zu den geringen, zeigen die höheren Zerstäuberluftmengen eine geringere Verbreiterung der Verteilung, sowohl im Vergleich nach Blendenaustritt und nach Austritt aus Zerstäuberkeappe in einer Höhe von 5 cm. Im Vergleich zum Blendenaustritt beträgt der Interquartilsabstand für 750 L/h 54,1 μm und für 950 L/h 31,9 μm , dies entspricht einer ~ 1 - 3 -fachen Verbreiterung der Verteilung. In Bezug auf die Verteilung nach Zerstäuberluftmenge entspricht die Verteilung der Partikel nur einer $\sim 0,5$ - $1,5$ -fachen Verbreiterung. Daraus lässt sich schließen, dass mit einer hohen Zerstäuberluftmenge die ursprüngliche Partikelverteilung nahezu erhalten bleibt. Die Daten zeigen, dass eine Einstellung der Zerstäuberluftmenge auf 950 L/h während der Versuche sinnvoll erscheint. Jedoch wurde beobachtet, dass die Ausbeute unter Verwendung von 950 L/h Zerstäuberluft sehr gering ist, so dass nicht ausreichend Produkt für weiterführende Analytik zur Verfügung stand. Dies lässt sich damit

erklären, dass auf Grund der starken Tropfenkettenverwirbelung bzw. Tropfenauffächerung des Strahls der überwiegende Teil der Tropfen und des Produkts an die Turmwand gedrückt und geschleudert worden sind. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Versuche mit einer Zerstäuberluftmenge von 750 L/h durchgeführt, da die Verbreiterung der Partikelverteilung ebenfalls akzeptabel ist.

Neben der Partikelgrößenverteilung wurden die Restfeuchte und der Restmonomeranteil in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge bestimmt (siehe Abbildung 43, rechts). Die Analytik zeigte, dass die Restfeuchte und der Restmonomeranteil einhergehen und mit zunehmender Zerstäuberluftmenge abnehmen. Dies war nach Sichtung der REM-Aufnahmen (Abbildung 42) zu erwarten, da durch Koagulation der Tropfen eine bereitere Partikelverteilung und damit auch größere Partikel erhalten werden. Durch eine breite Verteilung erfahren die Partikel nicht alle die gleichen Reaktionsbedingungen, woraus die hohe Restfeuchte und der hohe Restmonomeranteil bei höheren Zerstäuberluftmengen resultieren. Große Tropfen benötigen mehr Zeit zur Verdunstung des Lösungsmittelanteils, dadurch kommt es zu einer späteren Partikelhüllbildung und entsprechend später zum Initiatorzerfall und zur Polymerisation. Die Restfeuchte gibt somit indirekt Aufschluss über den thermischen Umsatz der Reaktion. Der thermische Umsatz entspricht dem Monomerumsatz, wenn bei einer einfachen Reaktion die Wärmequelle aus der Reaktion selbst kommt ^[112]. HALFAR ^[2] zeigt, dass die Tropfentemperatur nach Partikelhüllbildung im Einzeltropfenexperiment mit theoretischen Berechnungen des freiwerdenden Wärmestroms übereinstimmte, um so den thermischen Umsatz zu bestimmen. Je größer der freiwerdende Wärmestrom im Inneren des Tropfens, desto effizienter kann das restliche Lösungsmittel aus dem Partikelinneren verdampfen und somit nimmt die Restfeuchte ab. Dies geht einher mit dem Restmonomeranteil. Je früher die Hüllbildung beginnt, desto früher erfolgt die Polymerisation und die kurze Verweilzeit im Sprühturm wird optimal genutzt.

Der Einfluss von großen Partikeln und die daraus resultierenden hohe Restfeuchte sowie hoher Restmonomeranteil kann besonders bei 200 L/h beobachtet werden. Die Restfeuchte und der Restmonomeranteil nehmen ab 500 L/h Zerstäuberluftmenge hingegen deutlich ab. Im Bereich des Restmonomeranteils ist kein Unterschied zwischen 500 L/h und 950 L/h Zerstäuberluft zu erkennen. Dagegen sind geringe Unterschiede in der Restfeuchte auch noch bei höheren Zerstäuberluftmengen zwischen 500-950 L/h zu erkennen. Aber auch hier sind die Unterschiede in der Restfeuchte im Bereich zwischen 750-950 L/h akzeptabel, so dass auch in Bezug auf Restfeuchte und Restmonomeranteil die 750 L/h vertretbar sind.

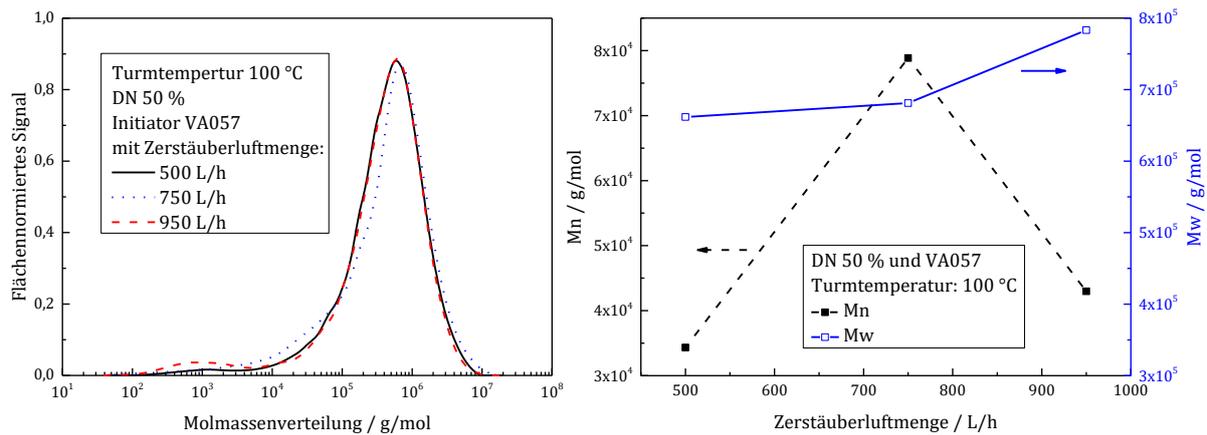


Abbildung 45: Molmassenverteilung der sprühpolymerisierten Proben (DN 50 %, VA057, Turmtemperatur: 100 °C) in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge (links). M_w und M_n der sprühpolymerisierten Proben (DN 50 %, VA057, Turmtemperatur: 100 °C) in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge (rechts).

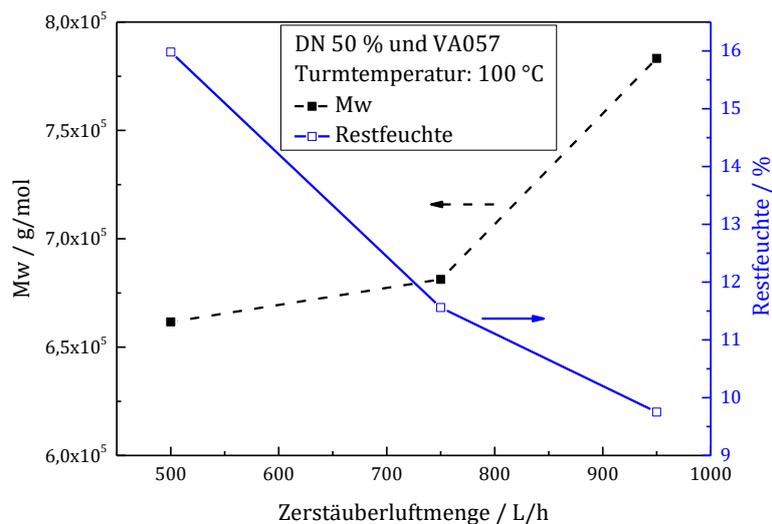


Abbildung 46: Korrelation zwischen M_w und der Restfeuchte von sprühpolymerisierten Proben (DN 50 %, VA057, Turmtemperatur: 100 °C) in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge.

8.3.2 Einfluss auf die Partikelmorphologie und Partikelexpansion

Es wurde der Einfluss von Neutralisationsgrad, Temperatur und Gaszusammensetzung des Gasgegenstroms auf die Oberflächenstruktur und die innere Struktur der Partikel untersucht, um die erhaltenen Morphologie Maps mit denen aus dem Einzeltropfenexperi-

ment von HALFAR [2] zu vergleichen. In Abbildung 47 (Druckluft) und Abbildung 48 (Stickstoff) sind REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologien der Partikel in Abhängigkeit von DN, Temperatur und Gaszusammensetzung, welches als Gegenstromgas eingeleitet wurde, abgebildet. Unter Verwendung von Stickstoff als Gegenstromgas sind im Vergleich zur Druckluft keine merklichen optischen Unterschiede in der Oberflächenmorphologie zu erkennen (vergleiche dazu Abbildung 47 und Abbildung 48).

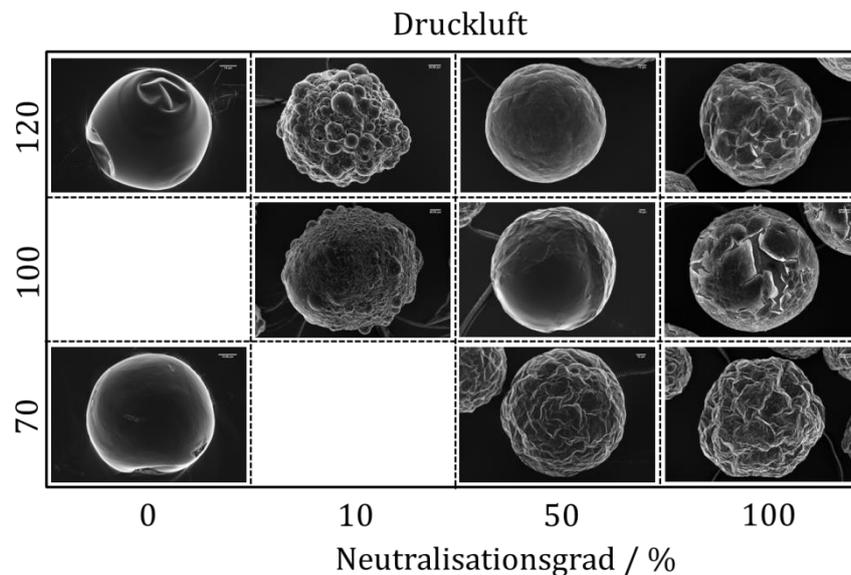


Abbildung 47: Morphologie Map der Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und des Neutralisationsgrades unter Verwendung von Druckluft als Gegenstromgas unter Verwendung von VA-044.

In Abbildung 47 und Abbildung 48 ist zu erkennen, dass der Einfluss des Neutralisationsgrades auf die Oberflächenmorphologie dominiert. Die Temperatur hat augenscheinlich keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelmorphologie. Außerdem ist zu erkennen, dass mit steigendem Neutralisationsgrad die Partikeloberfläche faltiger und spröder wird (DN 50 und 100 %), wohingegen bei kleinem Neutralisationsgrad (DN 0 und 10 %) die Partikel sehr glatt sind und starke Ausbuchtungen aufweisen. Je höher der Anteil an NaA ist, desto früher kommt es zur Hüllbildung, da das niedermolekulare NaA ausfällt. Dies konnten SEDELMAYER ET AL. in Abhängigkeit von der Temperatur für eine reine NaA-Lösung ebenfalls zeigen^[113].

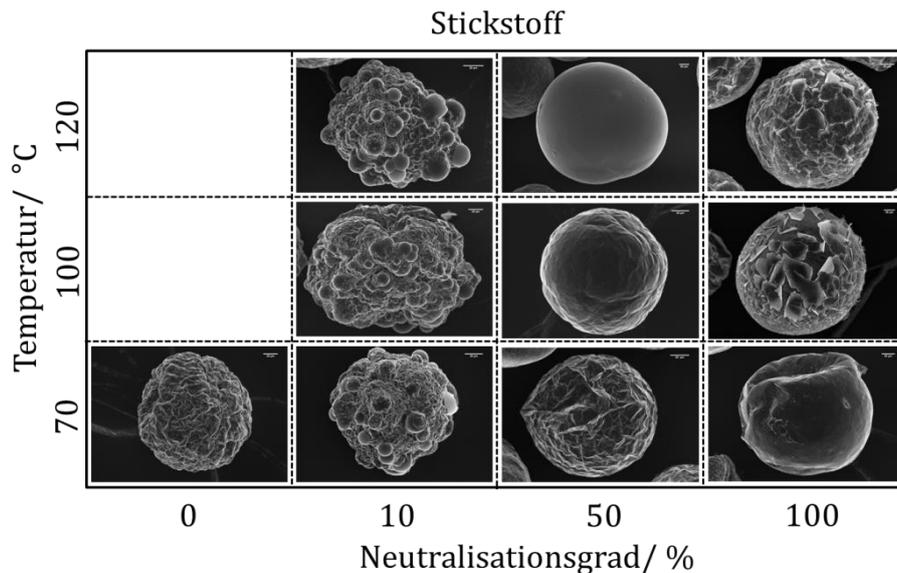


Abbildung 48: Morphologie Map der Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und des Neutralisationsgrades unter Verwendung von Stickstoff als Gegenstromgas unter Verwendung von VA-044.

Durch die Hüllbildung ist die Diffusion des Lösungsmittels gehemmt und somit wird die Verdunstungskühlung reduziert, wodurch die Temperatur und der Dampfdruck im Partikel ansteigen. Die NaA-Partikelhülle ist nicht dicht, somit kann durch die Kapillaren in der Hülle das restliche Lösungsmittel entweichen, ohne dass die Oberflächenmorphologie eine Veränderung erfährt. Bei geringem Neutralisationsgrad hingegen wird die Hülle aus hochmolekularem Polymer gebildet. Das Polymer bildet eine undurchlässige Hülle aus, so dass die Diffusion des Wasserdampfs behindert wird. Dadurch bläht sich das Partikel auf, auf der Oberfläche entstehen Ausbuchtungen und es kommt zur Expansion des Partikels. Dies kann bis zum Platzen des Partikels führen. Die Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen von HALFAR [2] und SEDELMAYER ET AL. [113] aus dem Einzeltropfenexperiment.

Neben der Oberflächenmorphologie wurde ebenfalls die innere Struktur der Partikel in Abhängigkeit von Temperatur, DN und Gaszusammensetzung untersucht. Hierzu wurden die Partikel teilweise unter Stickstoffkühlung gemörsert und auf die REM-Träger gestreut. Die innere Struktur zeigt analog zur Oberflächenmorphologie keine merklichen Unterschiede zwischen Druckluft und Stickstoff (Vergleiche Abbildung 49, links und rechts).

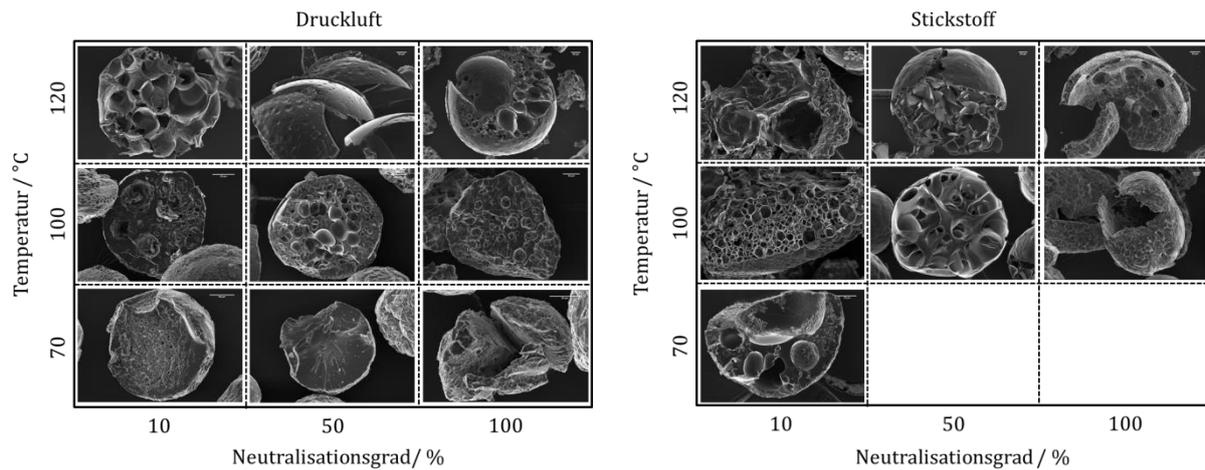


Abbildung 49: Morphologie Maps von Partikelbruchstücken in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von Druckluft (links) und Stickstoff (rechts) als Gegenstromgas unter Verwendung von VA-044.

Die innere Struktur (siehe Abbildung 49) wird mehr durch die Temperatur als den Neutralisationsgrad beeinflusst. Bei niedrigen Temperaturen sind die Partikel eher kompakt und bei hohen Temperaturen eher hohl und weisen mehr Blasen im Inneren auf. Dies konnte unabhängig vom verwendeten Gas des Gasgegenstroms beobachtet werden. Zur Erklärung kann das Partikelmorphologiemodel von WALTON und MUMFORD herangezogen werden [31], [34]. Die Temperatur beeinflusst die Verdunstungsrate. Bei niedrigen Temperaturen verdunstet das Lösungsmittel langsamer, so kann ausreichend Flüssigkeit aus dem Inneren an die Oberfläche transportiert werden. Die Partikelhülle bildet sich später, ist dichter und stabiler, so dass bei niedrigen Temperaturen überwiegend kompakte Partikel beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen steigt die Verdunstungsrate und die Fällung des Feststoffes führt zu einer schnellen Hüllbildung. Diese ist in der Regel dünner, instabiler und die Partikel sind überwiegend hohl.

Je nachdem ob die Hülle aus ausgefallenem NaA oder aus Polymer besteht, kommt es zu Rissen in der Hülle bzw. bläht sich das Partikel auf, um den ansteigenden Druck durch die Lösungsmittelverdunstung zu kompensieren und anschließender Kollabierung. Durch sind größere Blasen im Inneren der Partikel zu erkennen, dies trifft vor allem für die höheren Temperaturen zu. Welchen Einfluss der Neutralisationsgrad und Temperatur nur auf die Partikelgröße hat wurde nachfolgend untersucht. Dazu wurden, unter Verwendung einer Zerstäuberluftmenge von 750 L/h, die erhaltenen Partikeldurchmesser nach Sprühpolymerisation mittels REM-Aufnahmen und dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ ausgewertet. Der Mittelwert der Partikelgrößen kann so in Abhängigkeit von der

Turmtemperatur und des Neutralisationsgrades im Vergleich mit der mittleren Tropfengröße nach Blendenaustritt und nach Austritt aus der Zerstäuberkappe aufgetragen werden (siehe Abbildung 50). Es ist zu erkennen, dass die Partikelgröße sowohl von der Temperatur als auch vom Neutralisationsgrad beeinflusst wird. Neben den mittleren Partikeldurchmessern kann ein sogenannter Expansionsfaktor E berechnet werden (siehe Abbildung 51).

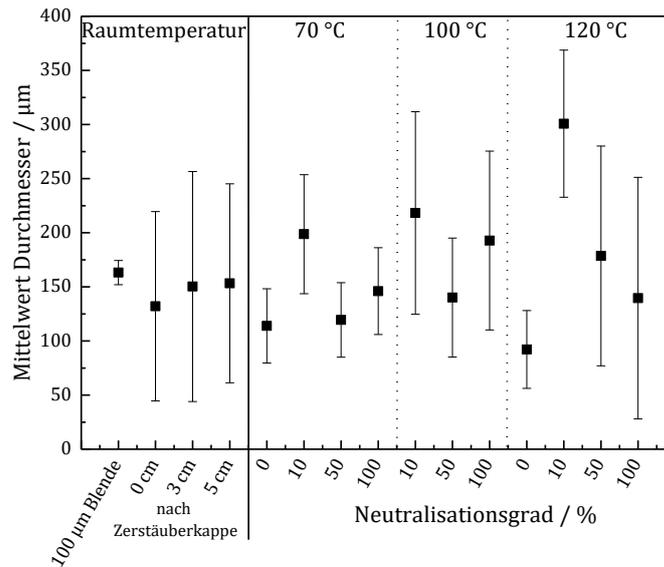


Abbildung 50: Mittelwert der Partikelgrößen ermittelt an Hand von REM-Aufnahmen nach Sprühpolymerisation (100 μm Blende) bei einer Zerstäuberluftmenge von 750 L/h in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und des Neutralisationsgrades im Vergleich mit den Tropfendurchmessern vor Eintritt in den Sprühturm.

Ausgehend von der ursprünglichen Tropfengröße nach Austritt aus der Zerstäuberkappe (5 cm) (siehe dazu Abschnitt 8.2.2) und den bestimmten mittleren Partikelgrößen nach Sprühpolymerisation kann ein sogenannter Partikelexpansionsfaktor E berechnet werden, welcher von HALFAR eingeführt wurde^[2]. HALFAR bezog das Verhältnis des Expansionsfaktors auf die Partikeloberfläche nach Hüllbildung und nach Polymerisation. In dieser Arbeit bezieht sich der Expansionsfaktor auf den Tropfendurchmesser nach Austritt aus der Zerstäuberkappe und den Partikeldurchmesser nach Polymerisation, da der Durchmesser zum Zeitpunkt der Hüllbildung im Sprühturm nicht bestimmt werden kann. Der Expansionsfaktor setzt somit den Tropfendurchmesser und dem Partikeldurchmesser ins Verhältnis:

$$E = \frac{d_P}{d_T} \quad 28.$$

E = Partikelexpansion

d_P = Partikeldurchmesser nach Sprühpolymerisation

d_T = Tropfendurchmesser nach Austritt aus Zerstäuberkappe

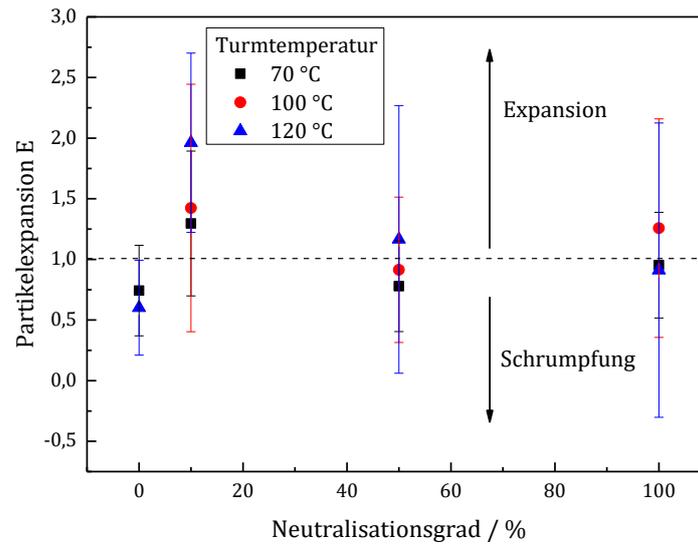


Abbildung 51: Berechneter Partikelexpansionsfaktor E in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und dem Neutralisationsgrad unter Verwendung von VA-044 (1 mol%/mol) als Initiator und einer Zerstäuberluftmenge von 750 L/h.

Bei einem DN von 0 %, was reiner Acrylsäure in Wasser entspricht, sind die Partikeldurchmesser tendenziell kleiner als die Tropfen nach Austritt aus der Zerstäuberkappe. Dies liegt daran, dass zu Beginn bei niedrigen Temperaturen Wasser und AA gleichermaßen verdunsten, ab höheren Temperaturen jedoch Wasser schneller verdunstet als AA^[2]. Dies führt zu einem Masseverlust an AA, aber auch dazu, dass nach Verdunstung des Lösungsmittels die AA in Masse polymerisiert und durch nur noch geringe Mengen an Wasser eine Expansion bei niedrigen Temperaturen ausbleibt bzw. wenn nur gering ausfällt. Durch die resultierende Kühlgrenztemperatur ist die Tropfeninnentemperatur während der Verdunstung von Lösungsmittel und AA zu niedrig, um den Initiatorzerfall effektiv zu starten. Jedoch kommt es auch bei niedrigen Temperaturen zum geringfügigen Zerfall, so dass sich eine dünne Polymerhaut bilden und ausfallen kann. Dies führt dazu, dass die Tropfentemperatur ansteigt und die Massepolymerisation von AA startet. Dies alles führt zu kleinen Partikeln, die am Turmaustritt eine weiche Konsistenz ausweisen,

was für eine kleine Molmasse spricht. Aus diesem Grund konnten keine Bruchstücke von diesen Proben angefertigt werden, da trotz Stickstoffkühlung und Mörser die Proben verschmierten, statt zu brechen. HALFAR hingegen zeigte, dass Proben mit einem DN von 0 % einen großen Partikelexpansionsfaktor aufweisen^[2]. Da sich dieser Expansionsfaktor aber auf den Zeitpunkt der Hüllbildung bezieht, können diese Werte nicht 1:1 verglichen werden, da ein anderer Ausgangsdurchmesser für die Berechnung zugrunde liegt.

Partikel mit einem DN von 10 % und zeigen den größten Partikelexpansionsfaktor bezogen auf die Ausgangstropfengröße, der mit steigender Temperatur weiter zunimmt. Durch den Anteil an NaA bildet sich mit fortschreitender Verdunstung eine Hülle aus NaA aus, wobei mit steigender Temperatur die Hüllbildung schneller erfolgt, da die Verdunstungsrate mit steigender Temperatur zunimmt. Durch die Hüllbildung ist die Verdunstung des verbleibenden Lösungsmittels gehemmt, die Tropfentemperatur steigt an und die Polymerisation beginnt. Aufgrund des großen Anteils an AA bildet sich schnell eine unterliegende, flexible Polymerhülle aus, welche undurchlässig für Wasserdampf ist. Durch die fortschreitende Verdunstung von Wasser kommt es zu einer Druckerhöhung im Partikel. Bei höheren Turmtemperaturen erfolgt die Hüllbildung schneller. Höhere Turmtemperaturen führen zu einem stärkeren Innendruck in den Partikeln. Die Partikel blähen sich auf, die zuerst gebildete, dünne NaA-Hülle reißt auf und die unterliegende Polymerhülle expandiert. Die höhere Temperatur ist hier der Grund für eine stärkere Expansion, da die Turmtemperatur oberhalb der Siedetemperatur von Wasser liegt, was mit einem erhöhten Partikelinnendruck einhergeht. Für Proben mit einem Neutralisationsgrade von 50 % ist der Expansionsfaktor geringer als für Proben mit DN 10 %, jedoch ist hier auch tendenziell ein steigender Expansionsfaktor mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Durch den größeren Anteil an NaA ist die Hülle etwas dicker und stabiler als die Hülle bei DN 10 %, so dass diese nicht so schnell aufreißt. Durch kleine Poren in der Hülle kann der Wasserdampf entsprechend entweichen, so dass in Abhängigkeit vom DN hier ein kleinerer Expansionsfaktor zu erklären ist. Die Temperaturabhängigkeit des Expansionsfaktors kommt durch die steigende Verdunstungsrate mit zunehmender Temperatur zustande. Dies entspricht auch dem Schema der Partikelmorphologiebildung von WALTON und MUMFORD^{[31], [34]}. Die Standardabweichungen der einzelnen Proben sind generell hoch, so dass hier nur Trends beschrieben werden können. Diese Trends stimmen weitestgehend mit den Erwartungen überein. Nur bei Partikeln mit einem DN 100 % stimmen die Erwartungen bei 120°C nicht überein. Der Expansionsfaktor steigt wie zu erwarten war bei 70 °C und 100°C an und sinkt dann aber bei 120 °C wieder ab. Nach WALTON

und MUMFORD sollte bei 120 °C Partikel mit dem größten Durchmesser und dünner Hülle entstehen.

8.3.3 Einfluss auf die Restfeuchte und den Restmonomeranteil

Neben der Morphologie wurden die Restfeuchte und der Restmonomeranteil in Abhängigkeit von Temperatur, Neutralisationsgrad und der Gaszusammensetzung des Gegenstromgases untersucht. Für die Bestimmung des Restmonomeranteils in den Partikeln wurde die ATR-IR (attenuated total reflection infrared)-Spektroskopie herangezogen. Hierzu wurde eine Kalibrierung basierend auf der Doppelbindung des NaA-Monomers angefertigt (siehe Abschnitt 7.7).

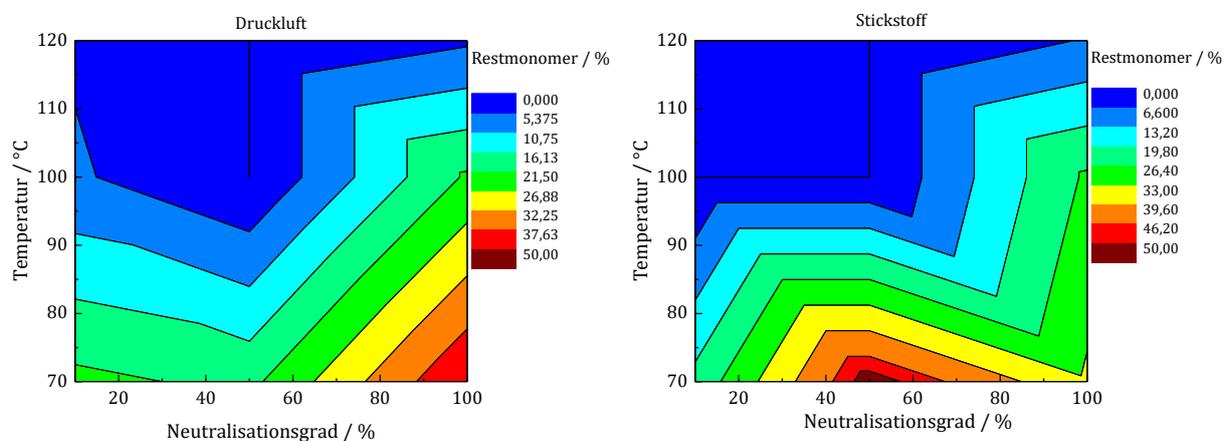


Abbildung 52: Konturenplots des Restmonomeranteils in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und des Neutralisationsgrades unter Verwendung von Druckluft (links) und Stickstoff (rechts) als Gegenstromgas.

Der Restmonomeranteil (Abbildung 52) und die Restfeuchte (Abbildung 53) zeigen die gleichen Abhängigkeiten von der Temperatur und dem Neutralisationsgrad. Mit steigender Temperatur nehmen der Restmonomeranteil sowie die Restfeuchte im Partikel ab. Hingegen nehmen der Restmonomeranteil und die Restfeuchte mit steigendem Neutralisationsgrad zu. Dies kann zum einem mit der früheren Hüllbildung und der daraus resultierenden Diffusionshemmung bei höherem Neutralisationsgrad erklärt werden, so dass die gebildeten Partikel eine deutlich höhere Restfeuchte enthalten als die Partikel mit geringerem Neutralisationsgrad. Zum anderen ist die Reaktionsenthalpie der Polymerisation von NaA (0,824 kJ/g) ^[114] geringer als von AA (0,93 kJ/g) ^[115]. Die entstehende Polymerisationswärme wird ebenfalls zur Partikel Trocknung genutzt. LACIK ET AL. zeigten in ihrer Arbeit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Neutralisationsgrad

abnimmt ^[116], was ein möglicher Grund für den höheren Restmonomeranteil bei höheren Neutralisationsgraden sein kann. Neben der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit für Proben mit hohem DN, kann auch die frühere Hüllbildung, welche aus ausgefallenem NaA besteht, ein Grund für einen erhöhten Restmonomeranteil bei hohen DN sein. Da das ausgefallene NaA nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung steht. Die Gaszusammensetzung zeigt, genau wie auf die Morphologie, auf die Restfeuchte und den Restmonomeranteil keinen signifikanten Einfluss.

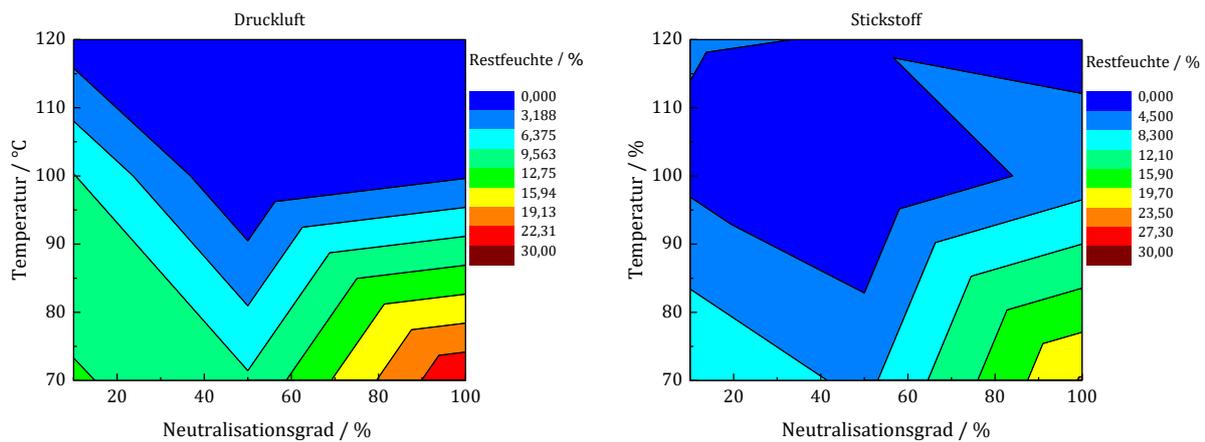


Abbildung 53: Konturenplot des Restfeuchteanteils in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und des Neutralisationsgrades unter Verwendung von Druckluft (links) und Stickstoff (rechts) als Gegenstromgas.

8.3.1 Einfluss der Initiatorkonzentration

Die kinetische Kettenlänge einer radikalischen Polymerisation gibt die durchschnittliche Zahl der Monomereinheiten pro Initiatorradikal, der die Polymerisation einer Kette beginnt, an. So kann theoretische eine Aussage über den zu erwartenden Polymerisationsgrad gemacht werden. Die kinetische Kettenlänge ν ist gegeben durch:

$$\nu = \frac{\text{Wachstumsgeschwindigkeit}}{\text{Initiierungsgeschwindigkeit}} = \frac{k_w}{\sqrt{2 f k_{stop} \cdot k_i}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad 29.$$

mit k_w : Geschwindigkeitskonstante Kettenwachstum, k_{stop} : Geschwindigkeitskonstante Abbruchreaktion, k_i Geschwindigkeitskonstanten Initiatorzerfall, f : Initiatoreffektivität, $[I]$: Initiatorkonzentration, $[M]$: Monomerkonzentration.

Aus Formel 29. lässt sich ableiten, dass die kinetische Kettenlänge der Monomerkonzentration proportional und der Wurzel aus der Initiatorkonzentration umgekehrt proportional ist. Demzufolge führt eine Abnahme der Monomerkonzentration zu einer geringeren kinetischen Kettenlänge wohingegen eine Verringerung der Initiatorkonzentration zu einer größeren kinetischen Kettenlänge führt. Dieser Einfluss soll auch in Bezug auf die Sprühpolymerisation und die resultierenden Partikeleigenschaften untersucht werden. In Abbildung 54 (links) ist das Morphologie Map der Partikel mit reduzierter Initiatorkonzentration abgebildet. Die Probe bei einer Turmtemperatur von 70 °C und einem DN von 10 % ergab keine Partikel. Die Probe mit DN 50 % (70 °C) wurde im Versuchsplan nicht berücksichtigt. Bei den Proben mit einem DN von 10 % und einer Turmtemperatur von 100-120 °C fiel auf, dass die Proben im Vergleich zu Partikeln, die mit einer Initiatorkonzentration von 1 mol%/mol hergestellt wurden, deutlich klebriger und feuchter erschienen. Ab einem DN von 50 % konnte kein merklicher Unterschied festgestellt werden. Im Vergleich zum Morphologie Map mit 1 mol%/mol (Abbildung 47) wirken die Partikel mit einem DN 10 % (70 °C) „weicher“, wohingegen bei höheren Temperaturen und DN kein Unterschied in den Morphologie Maps zu erkennen ist.

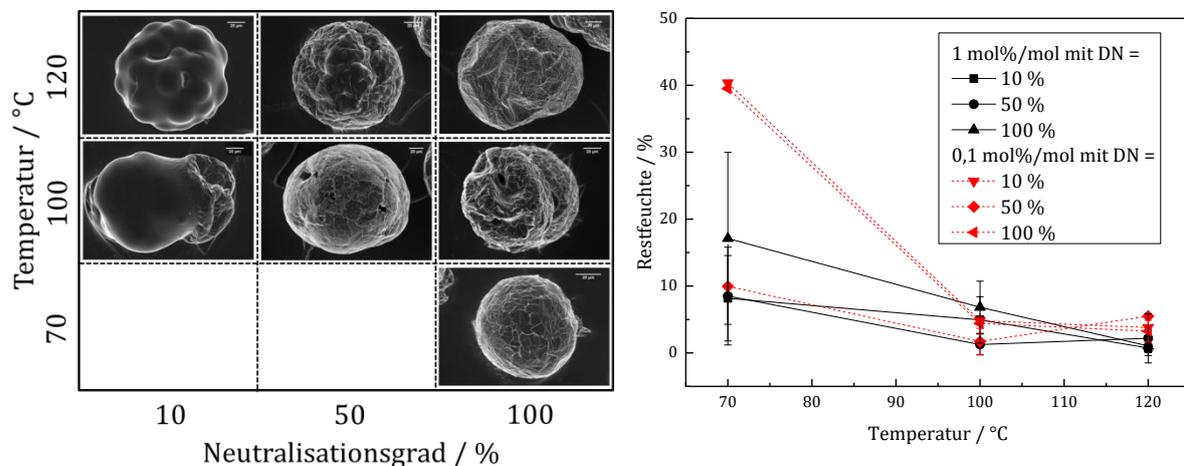


Abbildung 54: Links: Morphologie Map der Oberflächenstruktur bei reduzierter Initiatorkonzentration (0,1 mol%/mol). Rechts: Vergleich des Restfeuchteanteils in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration (VA-044).

Diese Ergebnisse decken sich mit der Bestimmung der Restfeuchte in den Partikeln. Partikel hergestellt mit reduzierter Initiatorkonzentration zeigen gerade bei niedrigen Turmtemperaturen (70 °C) signifikanten Unterschieden in Bezug auf die Restfeuchten zu den Partikeln, hergestellt mit höherer Initiatorkonzentration. Nach Formel 29. lässt sich ableiten, dass eine höhere Initiatorkonzentration zu überwiegend vielen kurzen Ketten

führt, die eine ausreichend gute Partikelhülle formen, so dass durch die weiterführenden Polymerisation trockene und feste Partikel erhalten werden. Eine geringe Initiatorkonzentration führt hingegen nur zu wenigen langen Polymerketten, die vermutlich erst später als die vielen kurzen Polymerketten eine ausreichende Partikelhülle bilden können, so dass die Restfeuchte in diesen Partikeln erhöht ist. HALFAR führte ebenfalls Experimente in Bezug auf die Initiatorkonzentration im Einzeltropfenexperiment durch und konnte zeigen, dass die erhöhte Initiatorkonzentration zu einer früheren und somit beschleunigten Hüllbildung führt^[2]. Einen weiteren negativen Einfluss auf den Einsatz der geringen Initiatorkonzentration kann dadurch herrühren, dass die verwendete Acrylsäure, welche 200 ppm MEHQ (Hydrochinon-monomethylether) als Stabilisator enthält vor dem Versprühen nicht destilliert wird. Dies kann dazu führen, dass ein Teil der erzeugten Radikale abgefangen wird und nicht zur Verfügung steht. Die radikalische Polymerisation wird durch den homolytischen Zerfall des Initiators (VA-044) gestartet, wobei nicht jedes Radikal für eine Polymerkette zur Verfügung steht. Durch schnelle Radikal-Radikal-Interaktion können die gebildeten Radikale wieder rekombinieren und stehen so nicht mehr zur Verfügung. Diese Rekombination kann durch den sogenannten Käfig-Effekt verstärkt werden. Dies tritt auf, wenn der Zerfall in einem Lösungsmittel stattfindet. Da die Radikale und der Stickstoff erst einmal in einem Lösungsmittelkäfig gefangen sind, aus dem sie heraus diffundieren müssen. Hierbei kann es in Abhängigkeit von z.B. der Viskosität des Lösungsmittels zu erheblichen Radikalverlusten kommen ^[117]. Der Wert der Initiatoreffektivität f bezieht diese Effekte mit ein und nimmt typischerweise einen Wert zwischen 0 und 1 an ^[118]. Die Initiatoreffektivität beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der durch Initiatorradikale gestarteten Polymerkette zur Anzahl der entstehenden Primärradikale. Der zusätzliche Verlust der Radikale durch den Stabilisator kann die Radikalmenge nochmal reduzieren, was wiederum, wie in Abbildung 54 gezeigt, einen Einfluss auf die Produkteigenschaften haben kann.

8.3.2 Einfluss auf die Morphologie durch Initiatorkombination aus VA-044 und V50

Die innere als auch die oberflächliche Porosität der Partikel, in Hinblick auf den Einsatz als Superabsorbermaterial und die daraus resultierende Quellungskinetik, stellt einen interessanten Aspekt für die Anwendung dar. Besitzen die Partikel eine große Oberfläche, so ist die Benetzbarkeit pro Fläche größer und die Flüssigkeit kann schneller vom Partikel aufgenommen werden. Eine Möglichkeit die Partikelporosität zu steigern wurde von HAL-

FAR beschrieben. Durch die Kombination des Initiators VA-044 und V50 konnten hier rauere und porösere Partikeloberflächen im Levitator beobachtet werden^[2]. Ob eine Übertragung auf den Sprühturm möglich ist, soll in dieser Arbeit geprüft werden. Hierzu wurden Monomerlösungen mit 1 mol%/mol Initiator aus VA-044/V50 im Verhältnis 1:1 angesetzt und versprüht.

Es stellte sich heraus, dass mit steigendem Neutralisationsgrad die Löslichkeit der Initiatorkombination drastisch abnahm, so dass ein Versprühen durch die Lochblende (100 µm) nicht möglich war, da diese direkt verstopfte. Es konnten nur Proben mit einem Neutralisationsgrad von maximal DN 40 % unter langem Rühren in Kombination mit beiden Initiatoren hergestellt und versprüht werden. Dies lässt drauf schließen, dass die Löslichkeit des Initiators V50 einen signifikanten vom Neutralisationsgrad abhängt. Trotzdem sollte versucht werden, die von HALFAR aufgestellte These, dass es zur zweistufigen Polymerisation unter Verwendung von VA-044/V50 in Kombination kommt ^[2], im Sprühturm zu überprüfen.

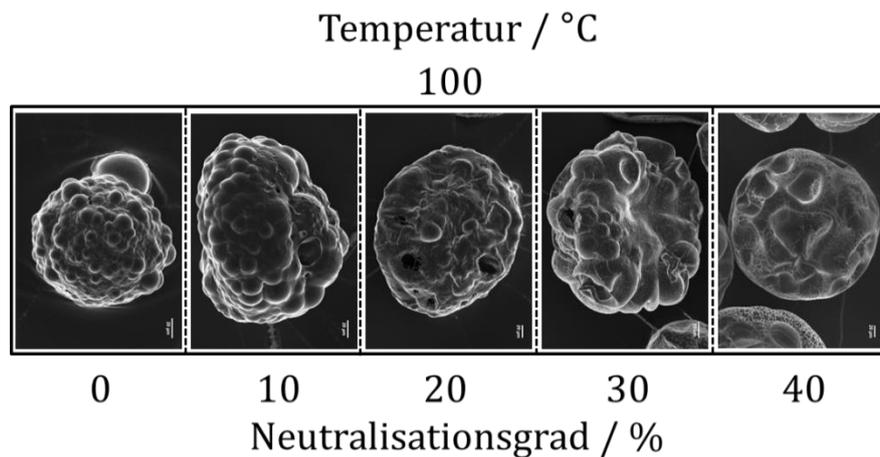


Abbildung 55: Morphologie Map der Oberflächenstruktur unter Verwendung einer Initiatorkombination aus VA-044 und V50 im Verhältnis 1:1 (1 mol%/mol) bei 100 °C Turmtemperatur und Neutralisationsgraden von 0 % bis 40 %.

Das Aufgestellte Morphologie Map (Abbildung 55) zeigt bei den untersuchten Neutralisationsgraden eine deutliche Blasenbildung auf der Oberfläche. Diese Blasenbildung scheint sich mit steigendem Neutralisationsgrad zu verringern. Es kann kein eindeutiger Vergleich zum Morphologie Map mit nur VA-044 (Abbildung 47) als Initiator gezogen werden, da hier nur DN 10 % und eventuell DN 50 % für Vergleiche in Frage kommen. Die Oberflächenmorphologie der DN 10 % Proben ist geringfügig unterschiedliche, da bei der Initiatorkombination mehr Blasen auf der Oberfläche zu erkennen sind. Bei DN 40 % und

DN 50 % ist es schwierig. Die DN 40 % (VA-044/V50) scheint mehr Blasenansätze aufzuweisen, die DN 50 % (VA-044) scheint glatter zu sein, dies kann aber auch 10 % mehr Natriumacrylat liegen, welches beim Ausfallen eine glatte Hülle bildet. Werden die Ergebnisse aus Abbildung 55 mit den Ergebnissen aus dem Einzeltropfenexperiment (Abbildung 56) verglichen fällt auf, dass bei höheren DN die Oberfläche deutliche rauer und löchriger ist, dies beschrieb HALFAR mit dem Begriff *lokale hot spots*. Die Experimente im Einzeltropfenexperiment wurden trotz unvollständigem Lösen des V50 durchgeführt. Die Löcher in der Partikeloberfläche wurden dem ungelösten V50 Initiator zugeschrieben, die vermutlich durch den konzentrierten Zerfall des Initiators entstanden sind.

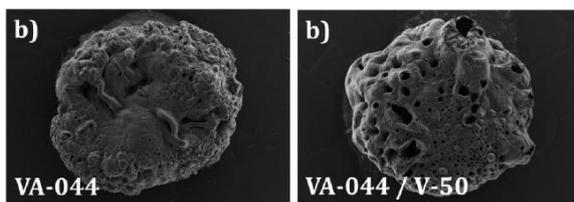


Abbildung 57: Partikel aus dem Einzeltropfenexperiment von HALFAR im Vergleich bei unterschiedlicher Initiatorzusammensetzung, bei einer Levitator-Kammertemperatur von 70 °C und einem DN von 75 % [2].

Eine 40-tausenfache REM Vergrößerung der sprühpolymerisierten Partikel zeigte besonders bei den Proben mit einem Neutralisationsgrad von 40 % auf der Partikeloberfläche kleine Kuben mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 0,26 μm . Dies ist in diesem Ausmaß bei keiner vorherigen Probe, unabhängig vom Initiatorsystem, aufgetreten. Bei den Kuben kann es sich um ausgefallenes NaCl handeln, da sowohl der VA-044 als auch der V50 als Hydrochlorid eingesetzt wurden. Allerdings müsste dann dieses Phänomen auch bei Proben mit ausschließlich VA-044 und DN 100 % auftreten, dies ist aber nicht der Fall. Ein Erklärungsansatz für die schlechte Löslichkeit von V50 kann die Bildung von Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken sein. Der V50 kann als kationischer Initiator mit den dissoziierten Carbonat-Gruppen des NaA zu Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken reagieren. Da die Amidin-Gruppe, welche der Initiator trägt, dafür bekannt sind Salzbrücken mit Carbonaten zu bilden^[119]. Zum einen können die Kuben auf der Partikeloberfläche bereits ausgefallenen Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken sein oder das Löslichkeitsgleichgewicht wurde durch die Salzbrücken verschoben, so dass NaCl, welches sich aus dem NaA und dem Hydrochlorid gebildet hat, fällt aus.

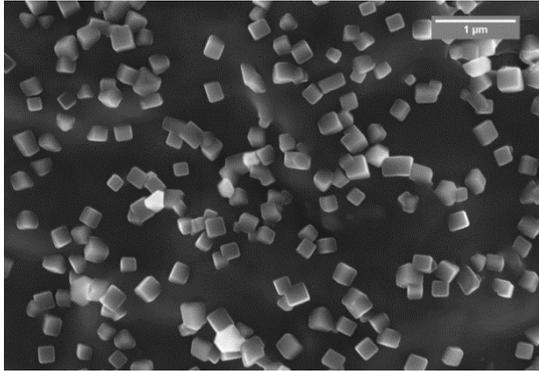


Abbildung 58: REM-Aufnahme zeigt eine 40-tausendfach vergrößerte Partikeloberfläche der Probe DN = 40 %. Die Oberfläche ist mit kleinen Kuben einer durchschnittlichen Kantenlänge von 0,26 µm besiedelt.

Die Restfeuchte der mit VA-044/V50 hergestellten Proben zeigt für Proben mit einem DN von 10 % bis 40 % keine großen bzw. signifikanten Unterschiede. Außer bei einem DN von 0 % sind deutliche Unterschiede in der Restfeuchte zu Proben, die nur mit VA-044 hergestellt wurden, zu erkennen. Aus vorangegangenen Experimenten ist bekannt, dass eine hohe Restfeuchte einen hohen Restmonomeranteil mit sich bringt (siehe Kapitel 8.3.3). Dies trifft für die Proben mit DN 0 % nicht zu (Abbildung 59, rechts).

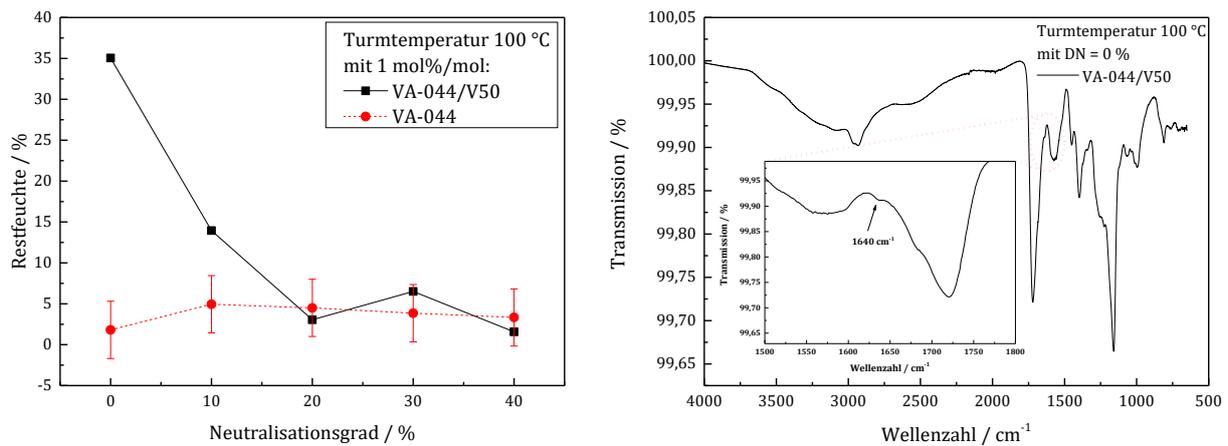


Abbildung 59: Links: Die Restfeuchten unter Verwendung einer Initiatorkombination aus VA-044/V50 im Vergleich mit reinem VA-044 in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad bei 100 °C Turmtemperatur. Rechts: IR-Spektrum der DN = 0 % Probe unter Verwendung der Initiatorkombination.

Eine typische Doppelbindungsschwingung bei 1640 cm⁻¹, die auf Restmonomer hindeutet, ist hier nicht zu sehen. Dies könnte ein Hinweis dafür eine zweistufige Polymerisation durch die Kombination mit V50 sein. Durch die erste Polymerisation mit VA-044 hat sich eine dichte Polymerhülle, welche undurchlässig für Wasserdampf ist, gebildet. Im zweiten Schritt der Polymerisation mit V50 wird das restliche Monomer zu Polymer umgesetzt,

restliches Lösungsmittel kann durch die Polymerhülle nicht mehr verdampfen. Das Partikel bläht sich auf, dies erklärt die etwas stärkere Blasenbildung auf der Partikeloberfläche.

8.4 Auswahl des Initiatorsystems für die Sprühpolymerisation von Superabsorbent

Für die Herstellung von antibakteriellen Superabsorbent wurde vorab der mögliche Einfluss des verwendeten Initiatorsystems auf die PAA/PNaA-Partikel untersucht. Der Initiator spielt bei der Sprühpolymerisation eine entscheidende Rolle, da hier die Verweilzeit und somit die Reaktionszeit der Tropfen begrenzt ist. Die Verweilzeit in den Sprühtürmen kann in Abhängigkeit von der Betriebsart und Bauweise variieren. Der in diese Arbeit verwendete Sprühturm weist eher Fallturmcharakter auf, da die Tröpfchen nicht von unten eingesprüht, sondern von oben in den Turm ohne starken Richtungsimpuls eingetragen werden. Die Tröpfchen sind somit der Gravitation ausgesetzt. Dem entgegen wirken die Reibungskräfte des Gasgegenstromes und die temperaturabhängige Viskosität des Gases. Zur optimalen Nutzung der Verweilzeit muss ein möglichst „schneller“ Initiator verwendet werden. Mögliche Initiatoren wurden folgenden in Hinblick auf die antibakteriellen Superabsorbent untersucht:

Als Standardinitiator wurde VA-044 eingesetzt. Dieser Azo-Initiator weist eine kurze Halbwertszeit (siehe Tabelle 8) auf und ist somit für die kurze Verweilzeit und Reaktionszeit der Tröpfchen im Turm gut geeignet. Da VA-044 als Hydrochlorid vorliegt, könnte hier ein möglicher Nachteil gegenüber den Chlorid-freien Initiatoren auftreten. Die eingesetzten AgNP bzw. Ag-Ionen können möglicherweise zusammen mit dem Hydrochlorid ausfallen oder regieren und schwerlösliches Silberchlorid (AgCl) bilden. Aus diesem Grund müssen alternativen zu VA-044 untersucht werden. Folgende Alternativen wurden untersucht: VA-057, VA-086 und APS. Die Strukturformeln sowie Halbwertszeiten sind in Abschnitt 7.2.2 tabellarisch aufgeführt. Nachfolgend werden die Morphologie, der Restfeuchte- und Restmonomeranteil der PAA/PNaA-Partikel untersucht.

8.4.1 Natriumacrylat-Lösung ohne Initiator

Dass der Einsatz eines Initiators notwendig ist, sollte ein Vorversuch ohne Initiator verdeutlichen. Hierzu wurde eine wässrige Natriumacrylat-Lösung ($w = 30\%$) ohne Initiator und bei unterschiedlichen (70, 100 und 130 °C) Turmtemperaturen versprüht.

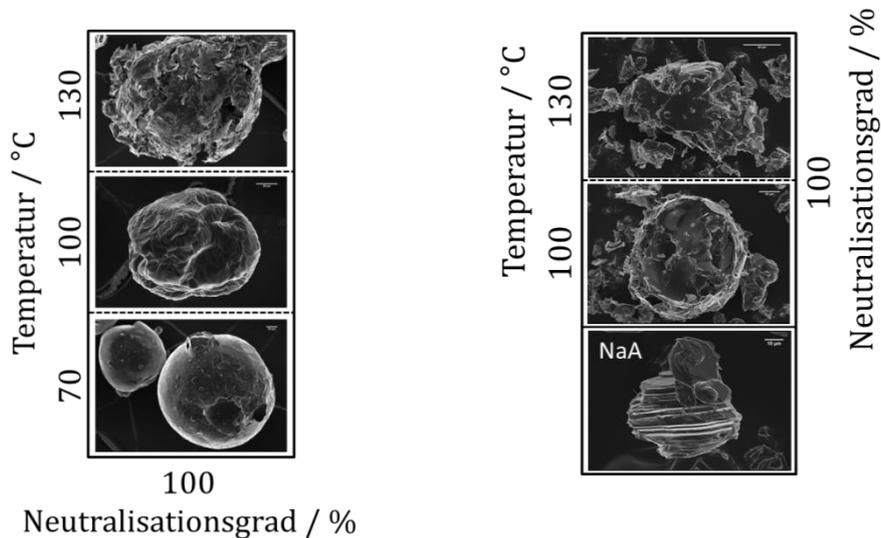


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur (links) und der Partikelbruchstücke (rechts) von versprühter wässriger Natriumacrylat-Lösung ($w = 30\%$) ohne Initiator sowie luftgetrocknete NaA-Lösung (rechts unten).

Die REM-Aufnahmen der Partikeloberflächen zeigen (Abbildung 60, links), dass bei niedrigen Turmtemperaturen glatte und sphärische NaA-Partikel erhalten werden, wohingegen bei steigender Turmtemperatur die Partikel eingefallen und faltig scheinen und die Partikeloberfläche zunehmend blättrig und brüchig aussieht. In Vergleich zur sprühgetrockneten NaA-Lösung sind in Abbildung 48 (siehe DN 100 %, bei 70-120 °C) die Oberflächenstrukturen von sprühpolymerisierter NaA-Lösung mit VA-044 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenstruktur der getrockneten und polymerisierten NaA-Lösung keine signifikanten Unterschiede aufweisen. SEDELMAYER untersuchte getrocknetes und polymerisiertes NaA bei unterschiedlicher Temperatur und Luftfeuchtigkeit im Einzeltropfenexperiment und stellte ebenfalls keine Unterschiede zwischen der Oberflächenmorphologie des getrockneten und polymerisierten NaA fest ^[113]. Dies liegt daran, dass NaA ein gelöster Feststoff ist und sowohl bei der Sprühtrocknung als auch bei der Sprühpolymerisation im ersten Schritt, dem Verdampfen des Lösungsmittels, als Feststoff ausfällt und die Partikelhülle ausbildet.

Die innere Struktur der NaA-Partikel konnten nur für Temperaturen von 100 °C und 130 °C aufgenommen werden, da die Partikel, die bei 70 °C Turmtemperatur hergestellt wurden, sich nicht mit einem Mörser entsprechend zerkleinern ließen. Es wurde nur zerdrückte und schmierige Partikel erhalten. Diese gemörserten Partikel sahen der bei Raumtemperatur auf den REM-Träger geträufelten und getrockneten NaA-Lösung ähnlich (Abbildung 60, rechts unten). Die aufgebrochenen, sprühgetrockneten NaA-Partikel (Abbildung 60) sind im Inneren kompakt und zeigen keine auffälligen Strukturen. Dies lässt sich mit dem Schema der Partikel Trocknung von WALTON und MUMFORD [31], [34] erklären. Durch die Verdunstung von Wasser fällt eine dünne NaA-Hülle als Feststoff aus, dieser ist porös und somit durchlässig für das Lösungsmittel, welches aus dem Inneren des Partikels schnell nachgeliefert wird, somit schnell nach außen diffundiert und so eine vorzeitige dichte und kompakte Partikelhüllbildung verzögert, so dass ein kompaktes Partikel entstehen kann. Die Abbildung 49 zeigt die innere Struktur sprühpolymerisierter NaA-Lösung mit VA-044. Hier ist ein deutlicher Unterschied zur sprühgetrockneten NaA-Lösung zu erkennen. Die Porosität bzw. Blasenbildung im Inneren der sprühpolymerisierten NaA-Partikel nimmt mit steigender Temperatur zu.

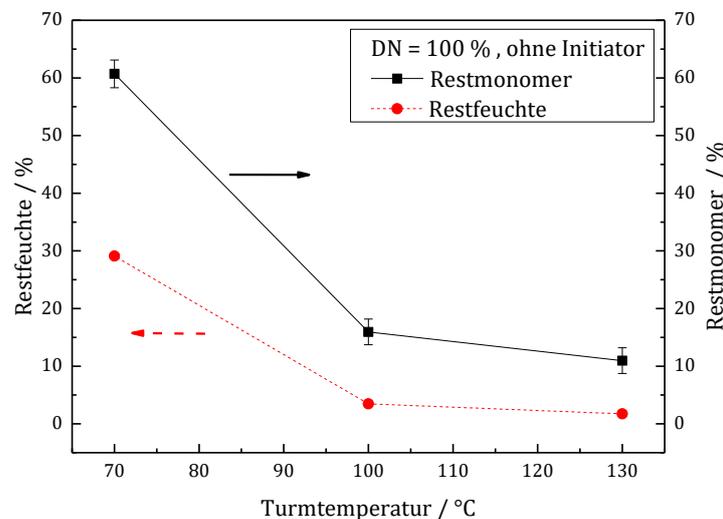


Abbildung 61: Die Restfeuchte sowie der Restmonomeranteil in Abhängigkeit von der Turmtemperatur einer versprühten wässrigen Natriumacrylat-Lösung ($w = 30\%$) ohne Initiator.

Der Restmonomeranteil sowie die Restfeuchte von sprühgetrockneter NaA-Lösung nehmen mit steigender Temperatur ab (siehe Abbildung 61). Bei einer Turmtemperatur von

70 °C liegt die Restfeuchte bei ~30 % und der Restmonomeranteil bei ~60 %. Bei Turmtemperatur von 100 °C und 130 °C sinkt die Restfeuchte unter 5 % und der Restmonomeranteil liegt zwischen ~10-15 %. Im Vergleich dazu beträgt der Restmonomeranteil von sprühpolymerisierter NaA-Lösung mit VA-044 als Initiator bei einer Turmtemperatur von 70 °C ~40 %, bei 100 °C und 120 °C unter ~5-15 % (siehe Abbildung 52, links). Die Restfeuchte von sprühpolymerisierter NaA-Lösung mit VA-044 als Initiator beträgt bei einer Turmtemperatur von 70 °C ~25 %, bei 100 °C und 120 °C liegt die Restfeuchte deutlich unter 5 % (siehe Abbildung 53, links). Lediglich bei Turmtemperatur von 70 °C sind deutliche Unterschiede zwischen Restfeuchte und Restmonomeranteil von sprühgetrockneter und sprühpolymerisierter NaA-Lösung zu erkennen. Die Unterschiede bei hoher Turmtemperatur in Restfeuchte und Restmonomeranteil sind gering. Dies deutet darauf hin, dass das gelöste NaA durch thermische Autoinitiierung ab Turmtemperaturen von über 100 °C radikalisch polymerisiert. Bereits 1937 beschrieb FLORY die thermische Autoinitiierung von Vinylmonomeren ^[120], basierend darauf untersuchte SRINIVASAN ET AL. die thermische Autoinitiierung von Methylacrylat ^[121]. Dieser Mechanismus kann gut auf Acrylsäure übertragen werden. Weiterführende Experimente zu Derivaten der Acrylsäure und ihren Salzen stehen aus, doch lassen diese Ergebnisse auf eine thermische Autoinitiierung des Natriumsalzes der Acrylsäure schließen.

Bei genauerer Betrachtung der inneren Partikelstruktur der sprühgetrockneten sowie der sprühpolymerisierten NaA-Lösung bei Turmtemperatur von 100 °C-120 °C fällt auf, dass trotz nahezu gleichen Restfeuchten und Restmonomeranteilen Unterschiede zu erkennen sind. Die sprühpolymerisierten NaA-Partikel weisen deutliche Blasen im Inneren auf, wohingegen die sprühgetrockneten NaA-Partikel kompakt sind. Ein möglicher Grund für die Blasen im Inneren der sprühpolymerisierten NaA-Partikel kann der Zerfall des Initiators VA-044 sein. Beim Zerfall dieses Azo-Initiators wird Stickstoff frei, dieser kann zur Blasenbildung im Inneren führen. Dem entgegen stehen die Ergebnisse aus Abschnitt 8.4.2. Der Peroxid-Initiator (APS) weist analog zu den Ergebnissen mit VA-044 im Inneren der Partikel bei hoher Turmtemperatur und einem DN von 100 % deutliche Blasenbildung auf (Abbildung 66, rechts). Dies spricht dafür, dass die Stickstoffbildung durch den Zerfall von VA-044 nicht der ausschlaggebende Grund für die Blasenbildung im Inneren sein kann. HALFAR untersuchte im Einzeltropfenexperiment die Polymerisation von reinem NaA unter Verwendung von VA-044 als Initiator ^[2]. Hier konnte gezeigt werden, dass erst zu Beginn der Hüllbildung eine ausreichend hohe Tropfentemperatur (> 40 °C) erreicht wurde. Die erhöhte Tropfentemperatur führt zum Initiatorzerfall, so dass die Poly-

merisation starten konnte. Der Initiatorzerfall führt dazu, dass plötzlich viele Radikale gebildet werden, aus denen eine Polymerkette wachsen kann. Die exotherme Polymerkettenbildung bringt zusätzliche Reaktionswärme in das System ein, was schlagartig zu einer Tropfentemperaturerhöhung führt und restliches Wasser verdampfen lässt. Dies wiederum führt zur Blasenbildung im Partikelinneren. Wird nur die NaA-Lösung ohne Initiator versprüht, so fällt ebenfalls NaA als Feststoff aus und bildet eine poröse Hülle. Auch hier kommt es nach Hüllbildung vermutlich zum Temperaturanstieg, welcher die thermische Autoinitiierung von NaA induziert. Da hier auf Grund des fehlenden Initiators weniger Radikal gebildet werden, wird entsprechend weniger Reaktionswärme frei, so dass die Tropfeninnentemperatur nicht so stark steigt, so dass es nicht zur schlagartigen Verdampfung des restlichen Lösungsmittels kommt und somit auch nicht zur Blasenbildung im Inneren. Die geringe Restfeuchte und der geringe Restmonomeranteil sprechen aber dafür, dass die thermische Autoinitiierung von NaA ausreichend in Bezug auf diese Parameter ist.

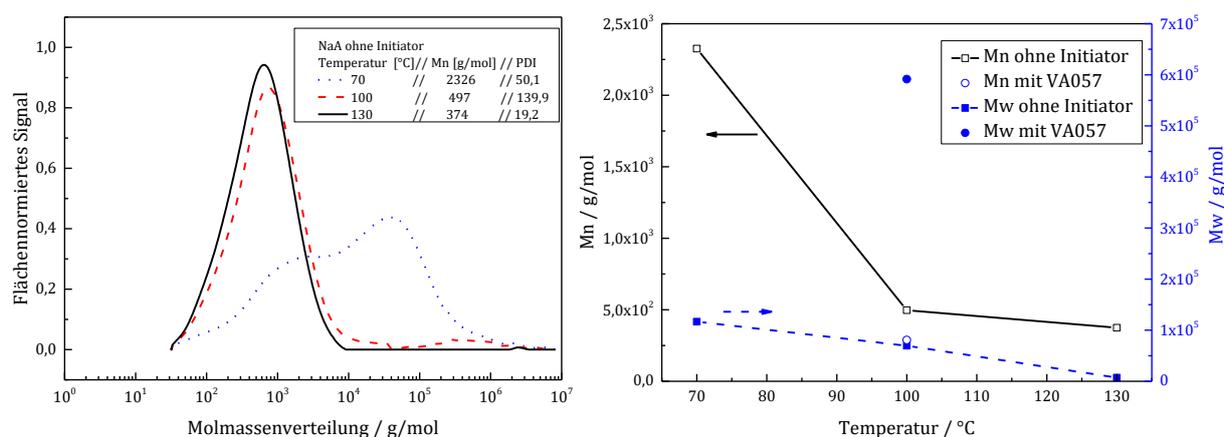


Abbildung 62: Molmassenverteilung der sprühgetrockneten NaA-Lösung ($w = 30\%$) in Abhängigkeit von der Turmtemperatur (links). M_n und M_w der sprühgetrockneten NaA-Lösung bei unterschiedlichen Turmtemperaturen im Vergleich mit sprühpolymerisierter NaA-Lösung bei 100 °C Turmtemperatur (rechts).

8.4.2 Morphologische Unterschiede in Abhängigkeit vom Initiator

Als Alternative zu VA-044 als Initiator für die AgNP-SAP Herstellung wurden weitere Initiatoren untersucht. Zum einen wurde ein Peroxid-Initiator (APS) und zum andern wurden weitere Azo-Initiatoren (VA-057, VA-086) auf mögliche Auswirkungen ihrerseits auf die resultierende Partikelmorphologie untersucht. In Hinblick auf die Anwendung als SAP ist es sinnvoll eine möglichst große spezifische Oberfläche zu erhalten, da diese mit mehr

Flüssigkeit benetzt werden kann. Dies wiederum hat einen positiven Einfluss auf die Absorption ^[42].

Das Morphologie Map des Initiators VA-086 ist in Abbildung 110 auf Seite 174 dargestellt. Die Halbwertszeit bei einer Zersetzungstemperatur von 86 °C beträgt von 10 h, dies lässt vermuten, dass die Partikel nicht vollständig polymerisieren bzw. eine hohe Restfeuchte aufweisen. Trotzdem sollten Sprühversuche, in Bezug auf die Verwendbarkeit des Initiators, nicht komplett ausgeschlossen werden, so das bei einer Turmtemperatur von 120 °C und DN 60 % und 80 % zwei Proben versprüht wurden. Die Oberflächenstruktur der Partikel wurde mit dem REM aufgenommen und zeigt, dass trotz hoher Turmtemperatur (120 °C) die Partikelhülle bei einem DN von 60 % und 80 % viele Löcher aufweist und nicht vollständig ausgebildet ist (siehe Abbildung 110). Da die Partikel, die mit VA-086 hergestellt wurden, einen unvollständige Hülle aufwiesen können sie im Weiteren nicht mit den anderen Partikeln, die eine vollständige Hülle aufwiesen, verglichen werden.

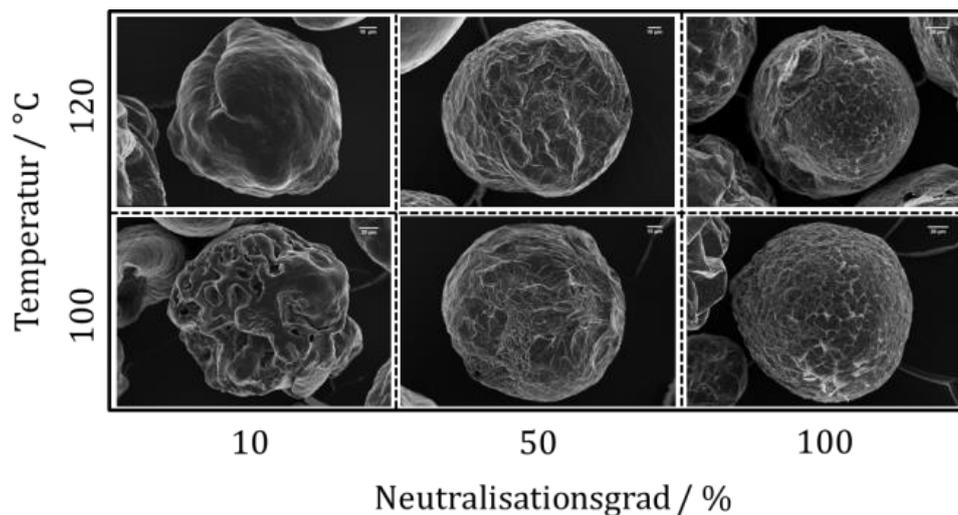


Abbildung 63: Morphologie Maps von Partikeln in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von VA-057 als Initiator und Druckluft als Gegenstromgas.

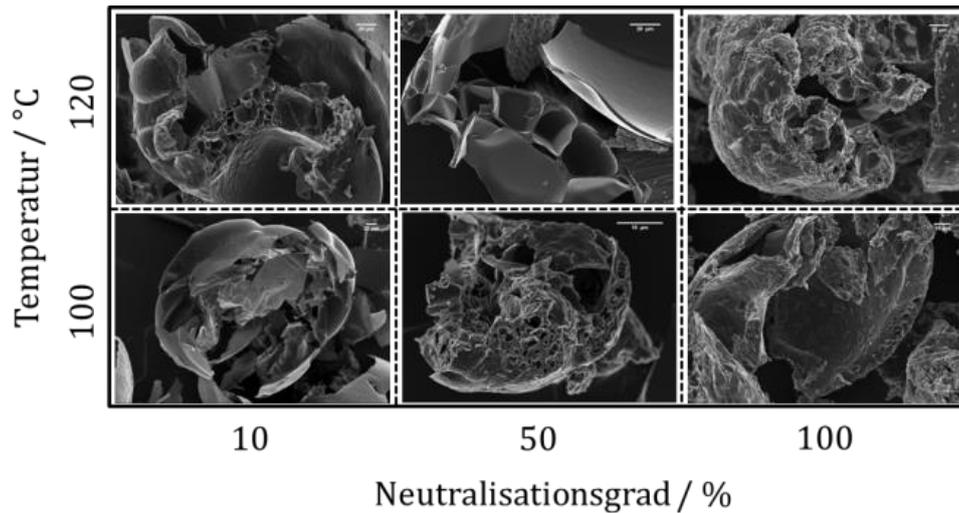


Abbildung 64: Morphologie Maps von Partikelbruchstücken in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von VA-057 als Initiator und Druckluft als Gegenstromgas.

Das Morphologie Map der mittels APS hergestellten Partikel (Abbildung 66) zeigt, dass die Partikeloberfläche bei einem geringen Neutralisationsgrad (DN 10 %) rau wirken und blasen auf der Oberfläche zu sehen sind. Bei DN 50 % sind die Partikel faltig, dies lässt ein Aufblähen und anschließendes Kollabieren vermuten. Bei hohen Neutralisationsgraden (DN 100 %) sehen die Partikel sphärisch aus und weisen glatte Anteile auf. Im Vergleich zum Morphologie Map von VA-044 (Abbildung 47, Seite 92) sind hier keine signifikanten Unterschiede in der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Dies spricht dafür, dass der Initiator keinen Einfluss auf die Partikeloberfläche hat.

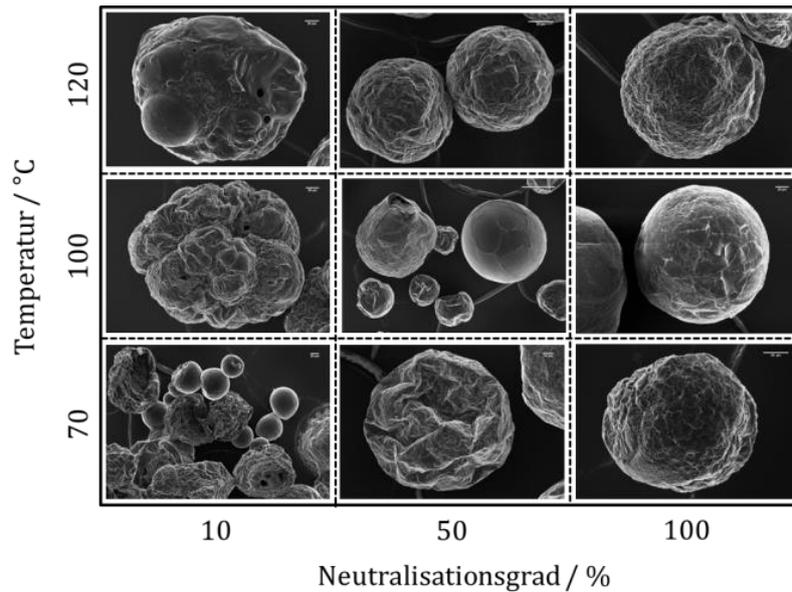


Abbildung 65: Morphologie Maps von Partikeln in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von APS als Initiator und Druckluft als Gegenstromgas.

Für die innere Partikelstruktur kann analog zur Oberflächenstruktur festgestellt werden, dass sich die Struktur nicht in Abhängigkeit vom Initiator-System signifikant verändert. Die innere Struktur ist allerdings mehr von der Temperatur als vom Neutralisationsgrad abhängig, wohingegen die Oberflächenstrukturen mehr durch den Neutralisationsgrad beeinflusst werden. HALFAR ET AL. erklärten, dass die mit Blasen gekennzeichnete Oberfläche bei niedrigen DN zum einen vom verdampfenden Lösungsmittel herrühren und zum anderen durch den freiwerdenden Stickstoff aus dem Azo-Initiator entstehen könnten [1]. Dass die Blasen ausschließlich durch den Stickstoff entstehen, kann an Hand des Morphologie Maps von APS (Peroxid-Initiator) ausgeschlossen werden.

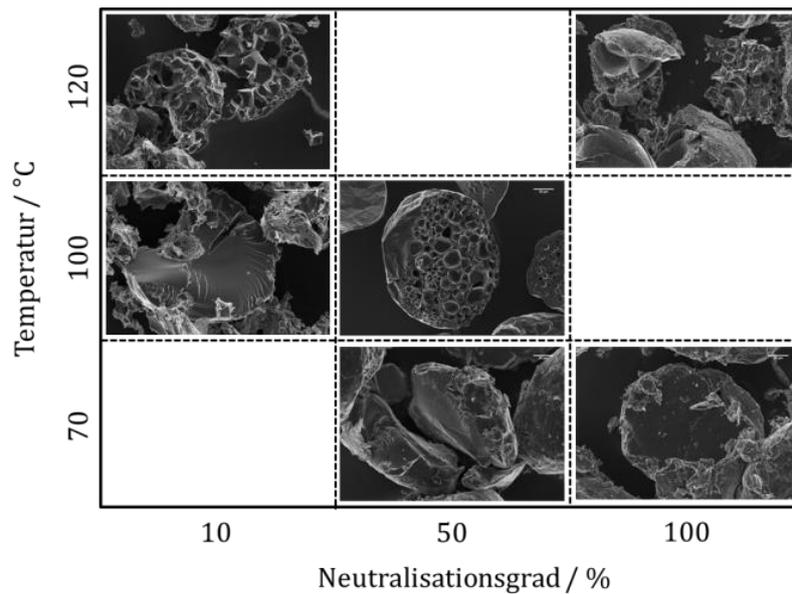


Abbildung 66: Morphologie Maps von Partikelbruchstücken in Abhängigkeit von der Turmtemperatur und vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von APS als Initiator und Druckluft als Gegenstromgas.

WONG ET AL. untersuchten die resultierende Partikelmorphologie aus dem Einzeltropfenexperiment in Abhängigkeit von unterschiedlichen Initiatorsystemen^[32]. In der Arbeit wurden zwei Redox-Systeme basierend auf Eisen/Ascorbinsäure/APS und auf Eisen/Ascorbinsäure/KPS verwendet und mit der Partikelmorphologie von VA-044 aus dem Einzeltropfenexperiment von HALFAR ET AL.^[1] verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass das Redox-System gegenläufige Partikelmorphologien in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad im Vergleich zum VA-044 Azo-Initiator liefert, d.h. die Partikeloberfläche für DN 0 % ist bei VA-044 rau und beim Redox-System glatt, wohingegen die Partikeloberfläche für DN 100 % für VA-044 glatt und beim Redox-System rau ist. Jedoch wurden die Versuche teilweise bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, so dass nicht nur allein der Neutralisationsgrad inkl. Initiatorsystem die Partikelmorphologie beeinflusst hat. Die Temperatur ist gerade unter Verwendung eines Redox-Initiator-Systems ein wichtiger Einflussfaktor, der unbedingt berücksichtigt werden muss. Redox-Initiator-Systeme bilden schon bei Raumtemperatur eine ausreichende Menge an Radikalen, so dass eine Polymerisation im Tropfen auch bei niedriger Temperatur (Kühlgrenztemperatur) stattfinden kann^[122]. Dies ist vermutlich auch der Grund warum WONG ET AL.^[32] für DN 0 % unter Verwendung des Redox-Systems eine glatte Partikeloberfläche erhalten haben, da dieser Versuch bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt wurde. Diese niedrigen Temperaturen sind vollkommen ausreichend, um die Polymerisation im Tropfen mit dem Redox-

System zu starten und eine Polymerhülle zu bilden, sind aber zu gering um restliches Lösungsmittel zu verdampfen, so dass die Blasenbildung auf der Oberfläche durch verdampfendes Lösungsmittel ausbleibt. Die raue Partikeloberfläche bei einem DN von 100 % unter Verwendung des Redox-Systems lässt sich so erklären, dass bei hohen Temperaturen die Polymerisation schneller erfolgt und das Polymer ausfällt, als das Natriumacrylat ausfallen kann. Das Natriumacrylat wäre in diesem Fall für eine glatte Oberfläche verantwortlich, da aber die Hülle aus Polymer besteht, ist diese elastisch und das Partikel expandiert durch das verdampfende Lösungsmittel, um danach wieder zu kollabieren. Dies führt zu einer rauen Partikeloberfläche bei hohen Temperaturen und hohem DN.

Diese Ergebnisse und Erklärungen bestätigt die hier aufgestellt These, dass die Partikelmorphologie hauptsächlich vom Neutralisationsgrad und der Turmtemperatur abhängen und nicht vom verwendeten Initiatorsystem.

Neben den Morphologie Maps wurden aus den REM-Aufnahmen die Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit vom Initiator, dem Neutralisationsgrad und der Turmtemperatur bestimmt. Die Abbildung 67 zeigt, dass Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlichen unter Verwendung der unterschiedlichen Initiatoren alle im gleichen Größenbereich liegen und keine signifikanten Unterschiede zu erkennen sind.

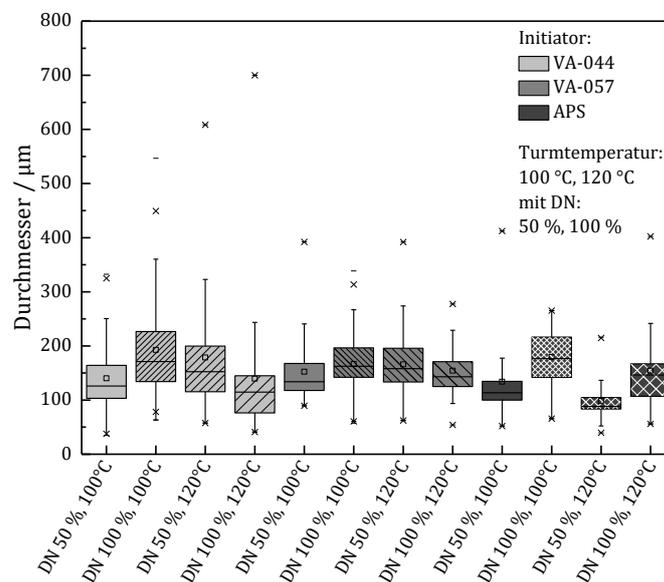


Abbildung 67: Box-Plot Diagramm mit der Partikelgrößenverteilung bei DN 50 % und 100 % sowie 100 °C und 120 °C in Abhängigkeit vom Initiator unter Verwendung einer 100 µm Blende.

Tendenziell lassen sich für den Azo-Initiator VA-044 die größten Interquartilsabstände, welche die mittleren 50 % der Daten abbilden, bestimmen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass VA-044 schneller zerfällt als VA-057 und APS, so dass weniger Monomer aus dem Tropfen verdunsten bzw. ausgefallen kann und somit mehr Monomer für die Polymerisation zur Verfügung steht und demnach mehr Reaktionswärme frei wird. Der größere Anteil an Reaktionswärme kann einen Einfluss auf die Partikelexpansion haben, diese Vermutung muss weiterführend untersucht werden.

8.4.3 Vergleich der Initiatoren für die Herstellung von SAP

Neben den morphologischen Untersuchungen wurden auch die SAP-Eigenschaften in Abhängigkeit vom verwendeten Initiator untersucht. Dazu wurde die Restfeuchte der SAP-Partikel untersucht (Abbildung 68, links und rechts).

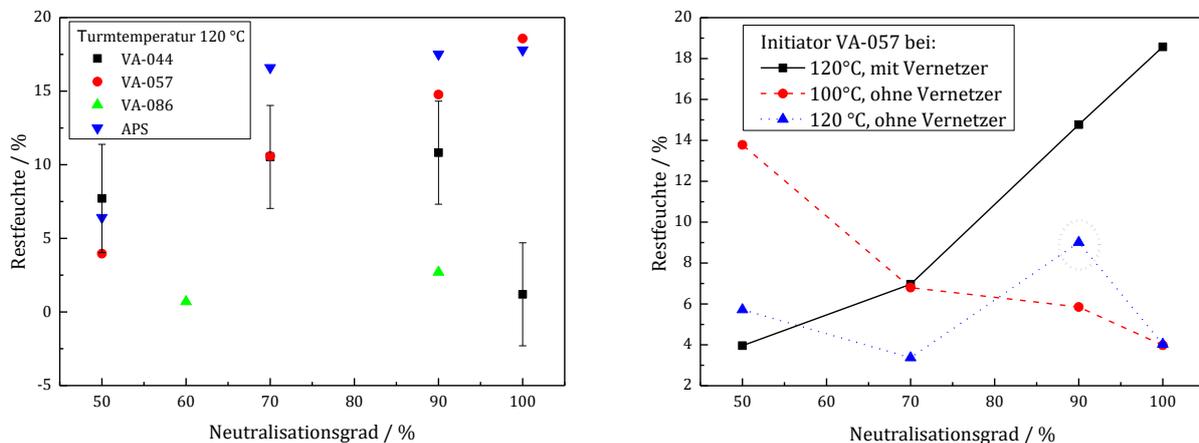


Abbildung 68: Links: Restfeuchte der SAP-Partikel unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad bei einer Turmtemperatur von 120 °C und einer Vernetzerkonzentration von 0,5 Gew-%. Rechts: Restfeuchte von PAA/NaA- und SAP-Partikeln unter Verwendung von VA-057 mit und ohne Vernetzer bei 100 °C und 120 °C Turmtemperatur. Gestrichelter Kreis markiert Ausreißer.

Der allgemeine Einfluss von Temperatur und Neutralisationsgrad wurden bereits in Kapitel 8.3.3 (Seite 98) diskutiert. Die Abhängigkeit vom Initiator (Abbildung 68, links) zeigt überraschend, dass der Initiator VA-086 SAP-Partikel mit den geringsten Restfeuchten erzeugt. Hier liegt der Restfeuchtwert bei nahezu 0 %. Die Initiatoren VA-044 und VA-057 unterscheiden sich nur im Bereich der höheren DN, wohingegen APS für höhere Neutralisationsgrade deutlich mehr Restfeuchten in den SAP-Partikeln zurücklässt. Der niedrige Restfeuchtwert für VA-086 lässt sich durch die stark durchlässige Partikelhülle erklären, da diese bei VA-086 nicht vollständig ausgebildet wird (Abbildung 110, Seite 174),

kann die Restfeuchte besser und schneller entweichen als bei den anderen Initiatoren. Die mittels APS hergestellten Partikel weisen für hohe DN die größten Restfeuchtwerte auf. Dies kann mit der langen Halbwertszeit von APS bei 120 °C im Vergleich zu VA-044 und VA-057 erklärt werden (Tabelle 8).

Die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für 100 °C und 120 °C Turmtemperatur sind in Tabelle 8 aufgeführt. Sie wurden berechnet nach:

$$\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2 = \left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1 \exp\left[-\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad 30.$$

Mit: $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2$ der Halbwertszeit bei einer bestimmten Temperatur T_2 [K], $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1$ der Halbwertszeit bei gegebener Temperatur T_1 [K], R die allgemeine Gaskonstante [J/K mol] und E_A der Aktivierungsenergie [Kj/mol K].

Tabelle 8: Halbwertszeiten der unterschiedlichen Azo-Initiatoren und es Peroxid-Initiators.

Initiator	10-Stunden Halbwertszeit Temperatur [°C] ^[123]	Aktivierungsenergie E_A [Kj/mol K] ^[123]	Halbwertszeit $t_{1/2}$ bei 100 °C Turmtemperatur	Halbwertszeit $t_{1/2}$ bei 120 °C Turmtemperatur
VA-044	44	108,2	1,3 min	12,9 s
VA-057	57	104,0	3,5 min	27,8 s
VA-086	86	122,7	2,7 h	29,5 min
APS*	n. a.	n. a.	8,8 min	62,5 s

* Werte für APS wurden nach Aussage in^[124] abgeschätzt.

Da generell der überwiegende Initiatorzerfall nach Hüllbildung auftritt und APS langsamer als VA-044 und VA-057 zerfällt wird hier erst später weniger zusätzliche Reaktionswärme frei, die zur Partikelrocknung beiträgt. Da die Hüllbildung unabhängig vom Initiator ist und nur vom Neutralisationsgrad abhängt ^[2] ist für die Restfeuchte bei gleichem DN und unterschiedlichem Initiator die zusätzliche Reaktionswärme von Entscheidung. SAP-Partikel die mit VA-044 und VA-057 als Initiator hergestellt wurden zeigen ähnliche Restfeuchtwerte auf. Außer für DN 100 % weicht VA-057 stark von VA-044 ab. Die Restfeuchte-Bestimmung wurde für den VA-057 Initiator nochmal wiederholt (Abbildung 68, rechts). Hierzu wurden zum einen Proben mit und ohne Vernetzer versprüht. Die SAP-

Partikel (Proben mit Vernetzer) zeigen einen steigenden Restfeuchtwert mit steigendem DN. Dies geht mit den allgemeinen Ergebnissen aus Kapitel 8.3.3 überein. Allerdings nicht für Turmtemperaturen von 120 °C. Bei diesen Temperaturen weisen auch Partikel mit hohem DN eine geringe Restfeuchte auf. Der geringe Vernetzer-Anteil kann die Feuchtigkeitsdiffusion nicht in dieser Masse unterdrücken. Eine mögliche Erklärung für die hohen Werte kann ein Durchführungsfehler sein. Beim Versprühen der Probe mit Vernetzer war die Abluft des Sprühturms nicht komplett geöffnet, so dass die Feuchteluft nicht vollständig aus dem Sprühturm entweichen konnte. Daraus resultiert die erhöhte Restfeuchte der Partikel. Im Gegensatz dazu war die Abluft für die Proben ohne Vernetzer komplett geöffnet, so dass die feuchte Luft einweichen konnte. Dies schlägt sich in den Restfeuchte nieder (Abbildung 68, rechts). Hier liegen die Restfeuchtwerte im erwarteten Bereich. Der mit dem gestrichelten Kreis markierter Wert ist ein Ausreißer, da hier auf die Probe Monomerlösung getropft ist und so keine Richtigkeit für den Wert garantiert werden kann. Generell ist für die PAA/PNaA-Partikel mit VA-057 zu erkennen, dass die Restfeuchte bei höheren Turmtemperaturen und mit steigendem DN stärker abnimmt. BUCHHOLZ ET AL.^[42] schreiben in Bezug auf die Restfeuchte in SAPs, dass sie keinen signifikanten Einfluss auf die Produktqualität hat aber einen Einfluss auf den Verkauf des Produktes. Ist das Produkt zu trocken so kann es zu elektrostatischer Aufladung kommen, ist es hingegen zu feucht, so ist es nicht mehr ausreichend rieselfähig und verklebt. Demnach ist ein gewisser Anteil an Restfeuchte in den SAP-Partikeln vertretbar, dies ist mit der Verwendung von VA-057 gegeben. Werden die Halbwertszeiten für VA-044 und VA-057 bei 120 °C Turmtemperatur verglichen (Tabelle 8), so ist die Halbwertszeit von VA-057 nur wenige Sekunden länger als für VA-044. Bei einer mittleren Tropfen- bzw. Partikelverweilzeit im 6 m Turm von ca. 80 s (berechnet nach Kapitel 5.3) bei Gegenstrombetrieb ist sowohl der VA-044 als auch der VA-057 Initiator abreagiert. Dies spricht ebenfalls dafür, den Initiator VA-057 für die SAP-Partikel Herstellung einzusetzen.

Der Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung der unterschiedlichen Initiatoren (Abbildung 69, links) zeigt, kein deutliche Trend in Bezug auf den Neutralisationsgrad, außer die Proben, die mit VA-044 hergestellt wurden. Es ist aber kein Kurvenverlauf analog zu CHEN ET AL.^[60] zu erkennen (siehe Abbildung 14, Seite 41). Jedoch hat der Neutralisationsgrad wie BUCHHOLZ ET AL.^[42] beschrieben einen Einfluss auf den Quellungsgrad. Die Natriumcarboxylat-Gruppen der SAP-Partikel dissoziieren, die Carboxylat-Gruppen bleiben als stationäre, negative Ladungen im Netzwerk zurück und stoßen sich auf Grund elektrostatischer Kräfte gegenseitig ab. Dadurch expandiert das Netzwerk stärker als bei reinen PAA-SAP-Partikeln. Die positiven Natriumionen

bilden die mobilen, freien Gegenionen, wodurch der Ionengehalt im SAP-Partikel ansteigt. Dies wiederum reduziert den osmotischen Druck und die negativen Carboxylat-Gruppen werden zusätzlich abgeschirmt. Prinzipiell kann gesagt werden, dass mit steigendem Neutralisationsgrad nimmt der Quellungsgrad bis zu einem bestimmten Punkt zu. Bis dann bei zu hohen Neutralisationsgraden der Quellungsgrad wieder abnimmt.

Der lösliche Anteil der SAP-Partikel wurde mittels TOC –Methode bestimmt. Dies ist nicht die gängige Methode, aber um eine Aussage über den extrahierbaren Teil zumachen vollkommen ausreichend. Üblicherweise wird der lösliche Anteil titrimetrisch bestimmt und liegt im ppm Bereich^[42]. Der lösliche Anteil wird vor allem vom Vernetzer-Anteil beeinflusst. Je höher der Vernetzer-Anteil desto geringer ist der lösliche Anteil^{[42], [47]}. Für die in Abbildung 69 gezeigten Ergebnisse wurde ausschließlich ein Vernetzer-Anteil von 0,5 Gew-% verwendet. Demnach müssten die TOC-Werte bei identischen Polymernetzwerken und für gleiche DN-Werte gleichgroß sein. Da die Quellungsgrade und die TOC-Werte aber nicht den erwarteten Werten entsprechen kann von einem Einfluss der Initiatoren auf den Quellungsgrad und TOC-Wert ausgegangen werden.

Der Quellungsgrad für VA-086 mit DN 60 % und 80 % liegt zwischen 120-130 g/g (Abbildung 69. links). Dies ist im Verhältnis zu den anderen Initiatoren relativ hoch, wobei der Quellungsgrad mit steigendem DN abnimmt. Der hohe Quellungsgrad kann mit den vermutlich langen Polymerketten und dem hohen löslichen Anteil erklärt werden (vergleiche Abbildung 69, rechts). Da VA-086 im Tropfen nach Hüllbildung langsamer zerfällt als die anderen Initiatoren (vergleiche Tabelle 8) kann davon ausgegangen werden, dass nur wenige Radikale für die Initiierung zur Verfügung stehen. Dadurch werden überwiegend wenige, lange Polymerketten gebildet. Dadurch kann das Netzwerk stärker expandieren, dies hat einen höheren Quellungsgrad zur Folge. Durch die langsame Polymerisation fällt viel NaA als Monomer aus und wird nicht polymerisiert, dies kann ebenfalls zu einem hohen TOC-Wert führen, da bei dieser Methode nicht zwischen Polymer und Monomer unterschieden wird.

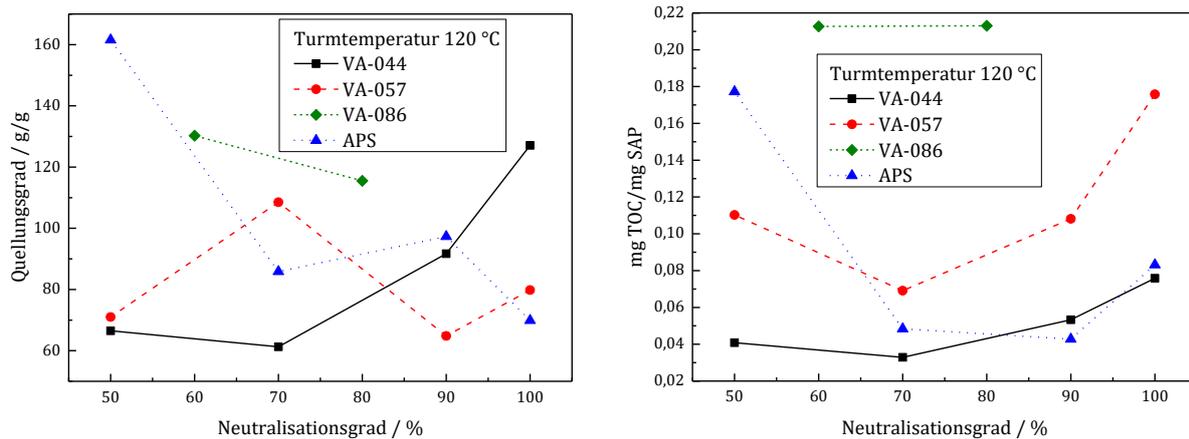


Abbildung 69: Quellungsgrad (links) und TOC-Gehalt (rechts) der SAP-Partikel unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad bei einer Turmtemperatur von 120 °C und einer Vernetzerkonzentration von 0,5 Gew-%.

Der Initiator VA-044 zeigt in Bezug auf den Quellungsgrad ein eher typisches Verhalten. Hier nimmt der Quellungsgrad mit steigendem DN zu. Der TOC-Anteil geht ebenfalls mit dem Quellungsgrad einher. Wird der TOC-Gehalt mit dem Restmonomeranteil (Abbildung 52, Seite 98) verglichen, so ist zu erkennen, dass der Restmonomeranteil genau wie der TOC-Anteil mit steigendem DN steigt. Dies ist ein Hinweis dafür, dass der TOC-Anteil hauptsächlich aus Restmonomer, ausgefallenem NaA, besteht. Die Initiatoren VA-057 und APS zeigen hingegen kein eindeutiges Verhalten. Die Quellungsgrade der SAP-Partikel schwanken in Abhängigkeit vom DN. Die TOC-Werte zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie von VA-044, wobei für APS DN 50 % abweicht. Dieses Verhalten kann vermutlich zum Großteil analog zu VA-044 mit der Hüllbildung und dem Restmonomeranteil erklärt werden. Der variierenden Quellungsgrad ist hingegen ein Zeichen dafür, dass die Struktur des Polymernetzwerkes deutlich schwankt. Denn neben dem Neutralisationsgrad beeinflussen weitere Faktoren, z.B. die Polymernetzstruktur, den Quellungsgrad. Ein Faktor hierbei ist die Vernetzerhomogenität^{[42], [125]}. Auftretende Inhomogenität zeichnet sich dadurch aus, dass es lokale Bereiche mit hohen und niedrigen Vernetzeranteilen gibt. Bereich mit niedriger Vernetzungsdichte quellen stärker als Bereiche, die stärker vernetzt sind. Einen weiteren Einfluss auf den Quellungsgrad kann die Molmasse der Polymerketten haben. Sind die Kettenlängen eher kurz, dann hat dies den gleichen Effekt auf den Quellungsgrad wie eine reduzierte Vernetzungsdichte^{[42], [62]}. Die „baumelnden“ Polymerkettenenden sind flexible und frei beweglichen, so dass sie eine größere Menge Quellungsmedium aufnehmen können. Bei langen Polymerketten kann es häufiger zu Verschlaufung

und Verwicklung der Ketten kommen, dies wiederum ist gleichzusetzen mit einer hohen Vernetzungsdichte und reduziert den Quellungsgrad. Um die Schwankung im Quellungsgrad für die unterschiedlichen Initiatoren mit der Polymernetzwerkstruktur in Zusammenhang zu bringen und zu vergleichen müssen weiterführende Versuche in Bezug auf die Polymernetzstruktur durchgeführt werden. Hierzu eignet sich die statische Lichtstreuung. Mit Hilfe dieser Methode können löse Enden und Verschlaufungen im Netzwerk identifiziert werden^[126].

In Betracht der geringen Restfeuchte (Abbildung 68), der hinreichend kurzen Halbwertszeit (Tabelle 8) und des ausreichenden Quellungsgrad scheint der Initiator VA-057 eine gute Alternative zum Hydrochlorid VA-044 für die SAP-Herstellung zu sein. APS stellt bezüglich des Quellungsgrades und des TOC-Anteils ebenfalls eine mögliche Alternative zur SAP-Herstellung da. Hinsichtlich der oxidativen Eigenschaften von APS müssen hier vorab weiterführenden Experimente auf den möglichen Ag-Nanopartikelabbau mögliche durchgeführt werden, so dass VA-057 als Alternative bevorzugt wird.

8.4.4 Einfluss auf die Molmasse und Molmassenverteilung

Für die Molmassenbestimmung wurden PAA/PNaA-Partikel ohne vernetzter mittels Sprühpolymerisation hergestellt, so dass eine nachträgliche Netzauflösung, durch Hydrolyse bei Hitze und hohem pH-Wert^[127], nicht nötig war. Ein möglicher Gel-Anteil, durch Eigenvernetzung der Polymerketten in der Probe, wurde durch einen Spritzenfilter entfernt. Die Molmasse und Molmassenverteilung sind wichtige Eigenschaften, die Einfluss auf z.B. die Polymernetzstruktur haben können und somit auf den Quellungsgrad der SAP-Partikel^[42], denn jede SAP-Probe mit gleicher Molmasse aber unterschiedlicher Molmassenverteilung kann unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) für ausschließlich Polyacrylsäure kann mittels wässriger GPC und einem Puffer-System aus Na_2HPO_4 (0,1 M, pH~9) oder Tetrahydrofuran (THF) GPC erfolgen^[128]. Da es sich bei den Proben um teilneutralisierte Polyacrylsäure, ein Polyelektrolyt, handelt muss die GPC-Analyse im wässrigen unter Verwendung des Na_2HPO_4 -Puffers erfolgen. Mit Hilfe der GPC können die Molmasse und die Molmassenverteilung angegeben werden, wobei die Molmassenverteilung mit dem sogenannten Polydispersitätsindex beschrieben wird. Der Polydispersitätsindex *PDI* ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung und wird aus dem Quotienten Gewichtsmittel M_w zu Zahlenmittel M_n gebildet.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad 31.$$

Der *PDI* hängt hauptsächlich von der gewählten Synthesemethode ab. Bei einer anionischen Polymerisation können *PDI*s < 1,1 erreicht werden, bei einer koordinativen Polymerisation *PDI*s ~ 2 und bei einer radikalischen Polymerisation ist der *PDI* typischerweise > 2^[129]. Die SAP-Partikel weisen typischerweise Molmassen (M_w) von 1.000 bis 1.000.000 g/mol auf^[42]. Für die radikalische Polymerisation von Acrylsäure sind Molmassen (M_n) von 1-1,5 Millionen g/mol üblich^[42].

Für den Initiator VA-044 wurden die Molmasse und die Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad, von der Turmtemperatur und Gegenstromgas bestimmt (Abbildung 70).

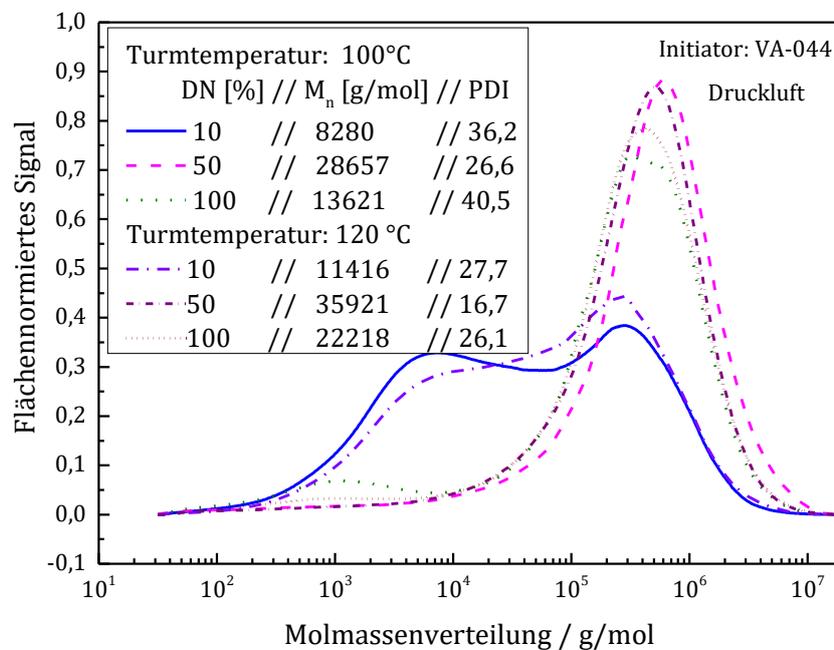


Abbildung 70: Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und der Turmtemperatur unter Verwendung von VA-044 mit Druckluft als Gegenstromgas.

In Abhängigkeit vom Gegenstromgas fällt auf, dass die zahlenmittlere Molmasse M_n für Druckluft (Abbildung 70) unter Verwendung von VA-044 als Initiator tendenziell geringer ist als für Stickstoff (Abbildung 71). Auch der *PDI* ist bei Verwendung von Druckluft tendenziell größer als bei Verwendung von Stickstoff. Wobei die Werte für DN 100 % (100 °C) und DN 10 % (120 °C) für Druckluft höher liegen als für Stickstoff. Es ist bekannt, dass Sauerstoff inhibierend auf Polymerisationsvorgänge wirkt^[130]. Demzufolge kommt

es unter Verwendung von Druckluft häufiger zum Kettenabbruch, dadurch zu kürzeren Ketten und einer breiteren Molmassenverteilung. Dies wird durch die Ergebnisse bestätigt. Jedoch sind die Ergebnisse in Bezug auf Druckluft und Stickstoff nicht drastisch unterschiedlich, so dass für die SAP-Herstellung die Druckluftvariante des Sprühturmbetriebs beibehalten wird.

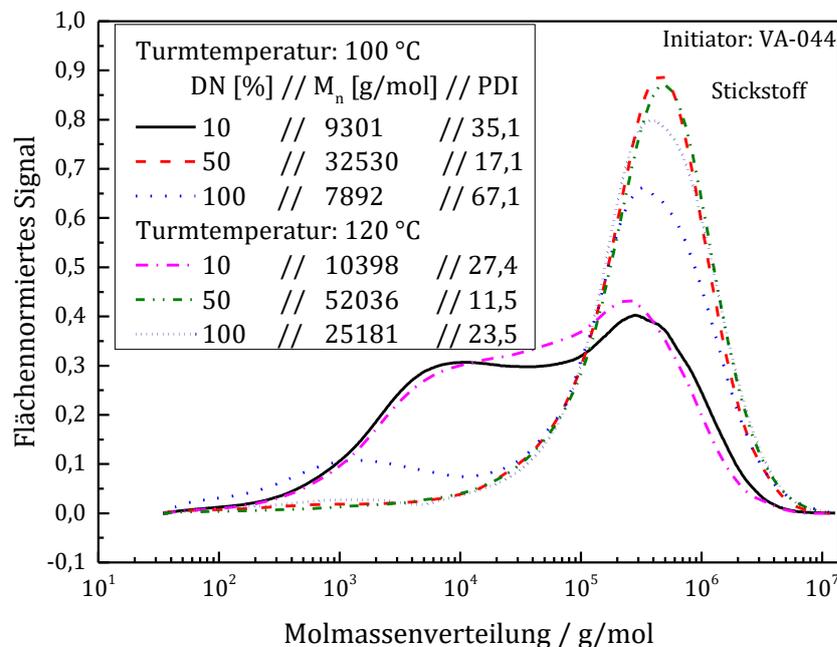


Abbildung 71: Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und der Turmtemperatur unter Verwendung von VA-044 mit Stickstoff als Gegenstromgas.

Neben der Gegenstromgaszusammensetzung für VA-044 wurde für alle Initiatoren (Abbildung 70, Abbildung 72, Abbildung 74) die Turmtemperatur zwischen 100 °C und 120 °C variiert. Generell hat die Reaktionstemperatur einen gegenläufigen Einfluss auf den Polymerisationsgrad^[131]. Demzufolge müsste die Molmasse bei höheren Temperaturen geringer ausfallen und der PDI müsste größer werden. Für die Molmassen und Molmassenverteilung unter Verwendung des Initiators VA-044 und VA-057 ist dies genau umgekehrt zu beobachten. Bei höheren Temperaturen sind die Molmassen größer und der PDI ist geringer. (Die Molmassen und -verteilung für APS zeigen keinen eindeutigen Trend (Abbildung 74) und werden später im Abschnitt gesondert behandelt).

Die gegenläufige Molmassenentwicklung und -verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur kann auf die Kühlgrenztemperatur (Tabelle 9) zurückgeführt werden.

Tabelle 9: Berechnete Kühlgrenztemperatur bei 1 % relativer Luftfeuchtigkeit und 1013 hPa^[132].

Turmtemperatur [°C]	Berechnete Kühlgrenztemperatur [°C]
70	~25
100	~35
120	~41

Die Kühlgrenztemperatur gibt die Tropfeninnentemperatur während der Verdunstung des Lösungsmittels im ersten Trocknungsabschnitt der Partikelbildung an. Dadurch ist die Temperatur im Tropfen gegenüber dem umgebenden Gas viel geringer. Bei einer Turmtemperatur von 120 °C beträgt die Tropfeninnentemperatur ~41 °C. Diese Temperatur reicht gerade aus um die Polyreaktion in folgender Reihenfolge: i) VA-044; ii) VA-057, iii) APS zu starten. So werden wenige Radikale gebildet, die die Polymerisation starten. Nach Hüllbildung steigt die Tropfentemperatur an, da die Kühlung durch den Verdunstungseffekt aufgrund von Diffusionshemmung reduziert wird. Dies steigert die Polymerisationsgeschwindigkeit, so dass schnell längere Ketten bei höheren Temperaturen gebildet werden können, aber auch den Abbruch der Reaktion. So kommen geringere Polymerisationsgrade, dennoch höherer Polymerisationsgrade als bei 100 °C, und eine breite Verteilung zustande. Denn bei 100 °C hingegen werden viel weniger Radikale gebildet. Die Polymerisation startet hier, aufgrund der späteren Hüllbildung bei 100 °C durch die langsamere Verdunstung, später durch. Dadurch entstehen schnell viele Radikale, dies geht einher mit einer höheren Abbruchwahrscheinlichkeit und einer breiteren Verteilung als bei 120 °C, da hier schon während der Verdunstungsphase die Polymerisation mit wenigen Radikalen starten kann.

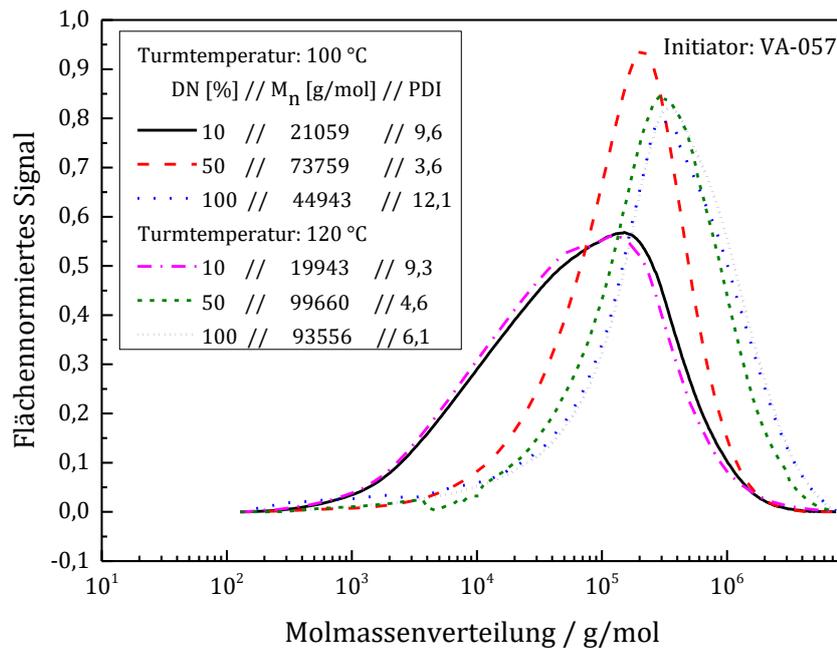


Abbildung 72: Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und der Turmtemperatur unter Verwendung von VA-057.

Neben der Temperatur hat der Neutralisationsgrad ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Molmassen und -verteilung. Alle PAA/PNaA-Partikel mit einem Neutralisationsgrad von 50 % weisen die höchsten Molmassen und die engsten Molmassenverteilungen auf, außer für APS und 120 °C Turmtemperatur (Abbildung 74). CATALGIL-GIZ ET AL.^[133] untersuchten die Reaktionskinetik von AA/NaA in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Sie konnten zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und die Molmassen mit steigendem pH-Wert abnehmen (Abbildung 73), d.h. je höher der Neutralisationsgrad, desto geringer sind die zu erwartenden Molmassen. Dies wird durch die Ergebnisse der sprühpolymerisierten PAA/PNaA-Partikel nicht bestätigt und kann ebenfalls mit der Kühlgrenztemperatur und der Partikelhüllbildung in Abhängigkeit vom DN erklärt werden. Proben mit DN 10 % zeigen überwiegend die niedrigste Molmasse. Dies liegt daran, dass bei einem DN von 10 % die Hüllbildung später erfolgt als bei DN 100 %. Der Initiatorzerfall erfolgt dadurch später und die Polymerisationszeit ist kürzer als für die Proben mit einem DN 100 %. Des Weiteren ist die entstehende Reaktionswärme bei reiner AA höher, dies konnte auch HALFAR^[2] in ihrer Arbeit zeigen, so dass der Polymerisationsgrad sinkt, die Radikalkonzentration aber hoch ist und eine breite Molmassenverteilung resultiert.

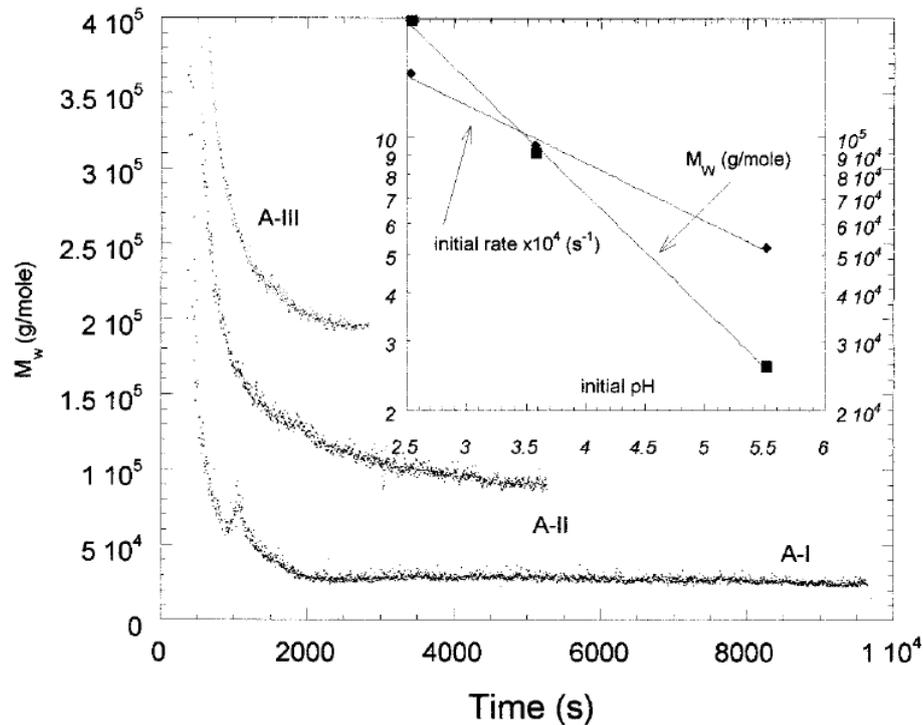


Abbildung 73: Effekt des pH-Wertes auf die Molmasse in Abhängigkeit von der Zeit auf die Polymerisation von NaA. A-I: hoher DN bzw pH-Wert, A-II: mittlerer DN bzw. pH-Wert, A-III: niedriger DN bzw. pH-Wert. In der Abbildung sind die Molmassen-Entwicklung und die Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert gezeigt^[133].

Bei Proben mit einem Neutralisationsgrad von 100 % liegen die Molmassen und die Molmassenverteilungen im mittleren Bereich. Bei diesen Proben bildet sich die Partikelhülle auf Grund des ausfallenden NaA schneller aus. Dadurch steigt die Temperatur im Partikel früher als bei DN 10 % Proben und die Polymerisation kann durch den thermisch induzierten Initiatorzerfall früher starten, so dass die Ketten mehr Zeit zum Wachsen haben. Die Proben mit einem DN 50 % weisen die höchsten Molmassen auf, da hier beide Effekte, der AA-Anteil für die Polymerisationsgeschwindigkeit und zusätzliche Polymerisationswärme und der NaA-Anteil für die Hüllbildung, zusammenkommen.

Des Weiteren zeigt Abbildung 72, dass die Molmasse (DN 50 %, 120 °C) unter Verwendung des Initiators VA-057 um das ~2,7-fache größer ist als unter Verwendung von VA-044. Außerdem ist die Molmassenverteilung für VA-057 ~4-mal schmaler als bei VA-044. Dies kann ebenfalls mit der Kühlgrenztemperatur und dem Zerfall des Initiators erklärt werden, da die Halbwertszeit von VA-057 höher ist als von VA-044. Die Molmassen und die Molmassenverteilungen von APS scheinen keinem eindeutigen Trend zu folgen (Abbildung 74). Da die Halbwertszeit von APS höher ist als von VA-057 könnte davon ausgegangen werden, dass die Molmasse und die Verteilung, analoge zum Vergleich von VA-

044 zu VA-057, noch größer bzw. die Verteilung noch schmäler wird. Dieses wird nicht beobachtet. Möglicherweise ist die Halbwertszeit von APS zu hoch, so dass es die Polymerisation zu spät gestartet wird und sich analoge Trends zu VA-044 und VA-057 nicht ausbilden können.

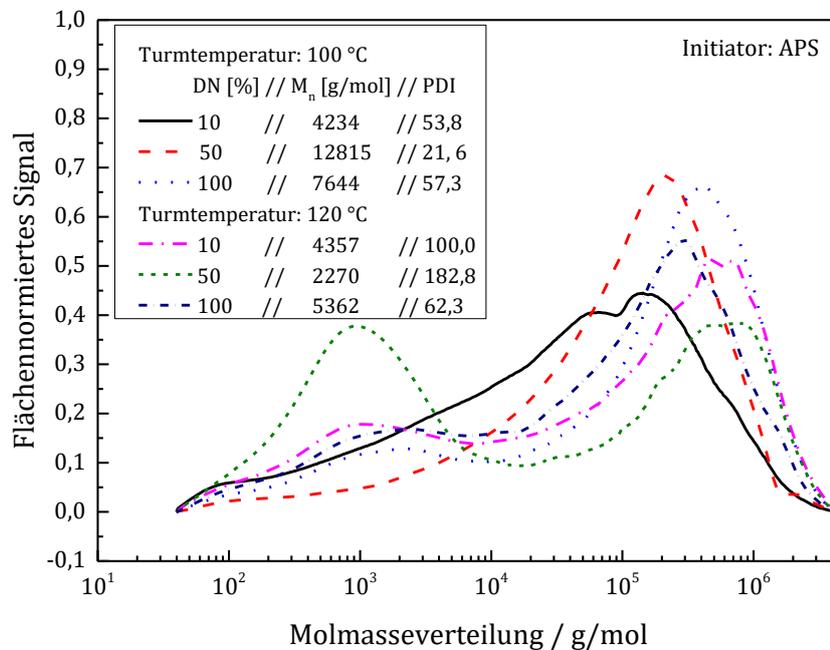


Abbildung 74: Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und der Turmtemperatur unter Verwendung von APS.

Generell ist die Vorhersage für die Molmassen bei der Sprühpolymerisation schwierig. Da viele Effekte zusammenkommen, die alle einen Einfluss auf die Molmassen und die Molmassenverteilungen haben. Zum einen handelt es sich teils um eine Lösungspolymerisation und nach Verdunstung des Lösungsmittels um eine Massepolymerisation. In der Massepolymerisation steigen die Viskosität und die Temperatur schnell stark an, trotz des guten Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der Partikel. Die Initiatorkonzentration ändert sich fortlaufend und es ist fraglich ob sich überhaupt ein stationärer Zustand einstellen kann. Mit der variierenden Initiatorkonzentration und Tropfentemperatur variieren ebenfalls die Molmasse und die Molmassenverteilung. Zum anderen kann ein Teil der Acrylsäure verdunsten bzw. kann NaA als Feststoff ausfallen. Dies beeinflusst die Monomerzusammensetzung und damit den Neutralisationsgrad, der ebenfalls einen Einfluss auf die Polymerisation hat.

Diese ersten GPC-Ergebnisse zeigen auf, dass noch weitere Untersuchungen in Bezug auf die Beeinflussung auf die Molmasse und Molmassenverteilung nötig sind, um die Ergebnisse besser zu verstehen.

Für die SAP-Anwendung scheint VA-057 in Hinblick auf die GPC-Daten eine gute Wahl zu sein, die Molmassen in Abhängigkeit von Temperatur und DN gleiche Trends aufweisen und die Molmassenverteilung im Vergleich enger ist.

8.5 Einfluss der Prozess- und Rezepturparameter auf die Eigenschaften der SAP

Die möglichen Initiatoren aus Abschnitt 8.4 wurden nun in Kombination mit dem Vernetzer *N,N'*-Methylenbisacrylamid (MBA), dies ist der am häufigsten verwendete Vernetzer für die SAP-Herstellung^[42], auf die Eigenschaften der hergestellten Superabsorber untersucht. Zu den wichtigen Eigenschaften zählen hier der Quellungsgrad in Abhängigkeit vom Vernetzergehalt und die Quellungsgeschwindigkeit.

In Abschnitt 8.4.3 wurde der Quellungsgrad in Abhängigkeit der unterschiedlichen Initiatoren ausschließlich mit gleichbleibender Vernetzerkonzentration (0,5 % bezogen auf das Monomer) untersucht, um einen Initiator auszuwählen. Nachfolgend wird allgemein der Vernetzergehalt auf das Quellungsverhalten untersucht. In Patenten werden für den Vernetzeranteil für die SAP-Herstellung typischerweise Werte zwischen 0,1-2 % angegeben^{[134], [135]}.

Für Turmtemperaturen von 70 °C wurden Vernetzerkonzentrationen zwischen 0,5-2 % und für Turmtemperaturen von 120 °C Vernetzerkonzentrationen zwischen 0,1-2 % bezogen auf das Monomer eingesetzt (Abbildung 75). Nach BUCHHOLZ ET AL.^[42] nimmt der Quellungsgrad mit zunehmendem Vernetzergehalt ab, da die Polymerketten nicht mehr so stark expandieren können.

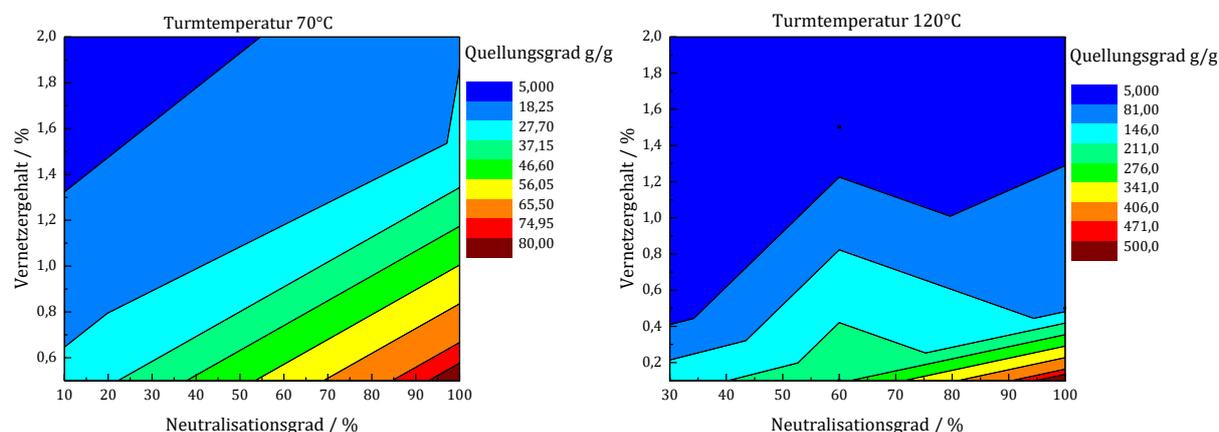


Abbildung 75: Die Konturenplots geben den Quellungsgrad g/g in Abhängigkeit vom Vernetzergehalt und Neutralisationsgrad bei 70 °C (links) und 120 °C (rechts) Turmtemperatur unter Verwendung von VA-044 als Initiator wieder.

Dies kann mit den durchgeführten Versuchen bestätigt werden. Sowohl für 70 °C Turmtemperatur (Abbildung 75, links) als auch für 120 °C Turmtemperatur (Abbildung 75,

rechts) nimmt der Quellungsgrad mit steigendem Vernetzeranteil ab. Der Kurvenverlauf (siehe Abbildung 14, Seite 41) des Quellungsgrads in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil nach CHEN ET AL.^[60] mit einem durchlaufenden Maximum konnte für 70 °C und für 120 °C Turmtemperatur nicht beobachtet werden. Generell ist der Quellungsgrad für 70 °C Turmtemperatur mit maximal 80 g/g geringer als bei 120 °C Turmtemperatur mit maximal 500 g/g. Dies kann damit begründet werden, dass bei niedriger Turmtemperatur keine ausreichende Vernetzung stattgefunden hat und der Anteil an löslichen Polymerketten hoch ist. Bei 120 °C spricht der hohe Quellungsgrad für ein gut ausgebildetes Netzwerk. Die Quellungsgrade in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad verhalten sich so wie bereits in Abschnitt 8.4.3 beschrieben, der Quellungsgrad nimmt mit steigendem Neutralisationsgrad zu.

Neben dem Quellungsgrad wurde der TOC-Gehalt in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil bestimmt, um eine Aussage über den löslichen Anteil machen zu können (Abbildung 76). Als Vergleichsmaterial diente ein kommerzielles Produkt der BASF, die genaue Zusammensetzung und der Vernetzeranteil waren nicht bekannt.

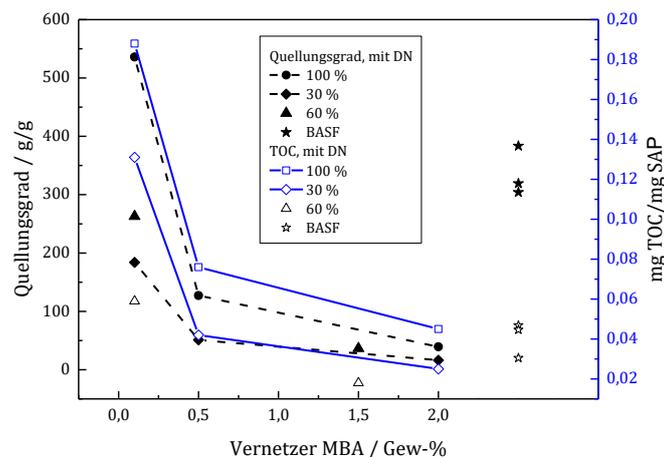


Abbildung 76: Quellungsgrad und TOC-Gehalt in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil und Neutralisationsgrad bei 120°C Turmtemperatur unter Verwendung von VA-044 im Vergleich mit einem kommerziellen Produkt.

In Abbildung 76 ist zu erkennen, dass der Quellungsgrad aber auch der TOC-Gehalt für einen geringen Vernetzeranteil hoch ist. Quellungsgrad aber auch der TOC-Gehalt nehmen mit steigendem Vernetzeranteil ab. Hier muss ein Kompromiss gefunden werden. Zum einen soll der Quellungsgrad der Probe möglichst hoch sein, zum anderen muss der TOC-Gehalt möglichst niedrig gehalten werden. Diesen Kompromiss aus geringem TOC-Gehalt und trotzdem hohen Quellungsgrad zeigt die BASF Probe. Die bessere Performance des

BASF Produktes liegt vermutlich an der abweichenden Herstellungsmethode. Üblicherweise werden die Oberflächen dieser Produkte nachvernetzt, wie beschrieben in ^[56], so dass der lösliche Anteil geringer wird. Bei den in dieser Arbeit hergestellten SAP-Partikeln wird keine Nachvernetzung durchgeführt.

Auf Grund der Ergebnisse (Abbildung 76) scheint für die nachfolgende Versuche der Vernetzungsanteil von 0,5 % sinnvoll, da hier die SAP-Partikel im Vergleich zum kommerziellen BASF Produkt gute Werte für den TOC-Gehalt und Quellungsgrad aufweist, d.h. einen geringen TOC-Gehalt und ausreichenden Quellungsgrad besitzt.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die SAP-Herstellung ist dessen Quellungsgeschwindigkeit. Es ist bekannt, dass der Quellungsgrad und die Quellungsgeschwindigkeit gegenläufig zueinander sind^[42]. Bei einem hohen Vernetzungsanteil ist der Quellungsgrad gering, aber die kurzen Polymerketten sind viel schneller entfaltet, woraus eine höhere Quellungsgeschwindigkeit resultiert^[47]. Auch der Neutralisationsgrad hat einen Einfluss. Nach ZOHURIAAN-MEHR ET AL.^[40] nimmt die Quellungsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert ($\text{pH} > 7$) zu und mit sinkendem pH-Wert ($\text{pH} < 7$) ab. Dies kann auf den Neutralisationsgrad übertragen werden. Grund dafür ist der osmotische Druck, da dieser für hohe DN deutlich größer ist.

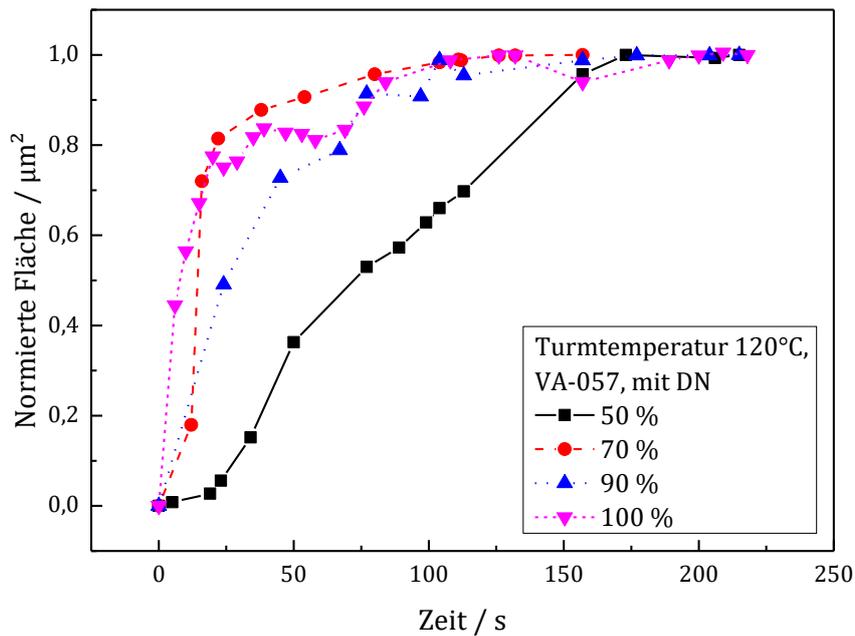


Abbildung 77: Quellungskinetik (Mikroskop-Methode) der SAP-Partikel (Turmtemperatur 120°C, VA-057, 0,5 Gew-% Vernetzer) bezogen auf die normierte Fläche in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von dest. Wasser.

Demnach würde bei gleichbleibender Vernetzterkonzentration die Quellungsgeschwindigkeit mit steigendem DN zunehmen. In Abbildung 77 ist zu erkennen, dass die Probe mit dem geringsten Neutralisationsgrad (DN = 50 %) am langsamsten seinen maximalen Quellungsgrad erreicht. Die Proben mit DN 70-100 % weisen ähnliche Quellungsgeschwindigkeiten auf. Ein Grund dafür, dass die Probe mit DN 50 % langsamer quillt als die Proben DN 70-100 % könnte auch die größere Molmasse sein (vergleiche Abbildung 72, Seite 125) und die daraus resultierenden längeren Polymerketten. Lange Polymerketten benötigen zur vollständigen Expansion mehr Zeit, so dass auch die Quellungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Um den genauen Einflussfaktor zu identifizieren muss die Polymerstruktur genauer untersucht werden. Da zwischen DN 70-100 % kein Unterschied zu erkennen ist oder ob im Fall für DN 50 % die Polymerkettenlänge entscheidend ist. Die Ergebnisse aus Abbildung 77 wurden mit der Mikroskop-Methode aufgenommen. Ein Beispiel von dazugehörigen Bildern ist in Abbildung 78 dargestellt. Die Abbildung zeigt ausgewählte Ausschnitte in Abhängigkeit von der Zeit eines aufgenommenen Videos während des Quellungsvorgangs.

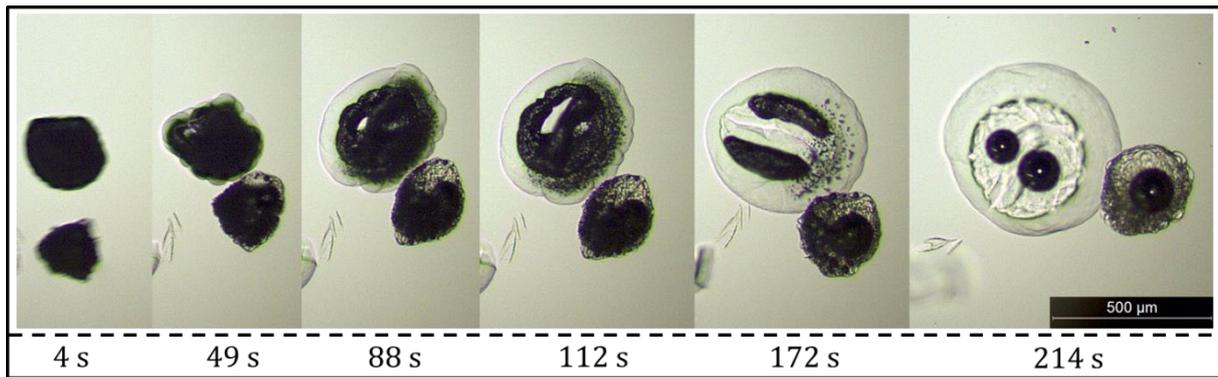


Abbildung 78: Mikroskopische Aufnahmen der Quellung in Abhängigkeit von der Zeit zweier SAP-Partikel (DN 50 %, 0,5 Gew-% Vernetzer MBA, VA-057 als Initiator, Turmtemperatur 120 °C) unter Verwendung von dest. Wasser.

In Abbildung 78 ist gut zu erkennen, dass die zwei untersuchten Partikel unterschiedliche stark aufquellen. Die Ergebnisse aus Abbildung 77 stammen überwiegend aus Beobachtungen und Untersuchungen eines einzelnen Partikels. Dies stellt die Repräsentativität der einzelnen Partikel in Bezug auf die Gesamtheit der Probe in Frage. Aus diesem Grund wurden weiterführende Quellungsexperimente mit der sogenannten Blue-Dextran-Methode durchgeführt. Bei dieser Methode wird nicht nur ein Partikel, sondern ca. 40-50 mg der Probe als Stichprobe untersucht.

Abbildung 79 zeigt die mittels Blue-Dextran-Methode aufgenommene Quellungskinetik der einzelnen Proben bei unterschiedlichem Neutralisationsgrad aber gleicher Vernetzerkonzentration.

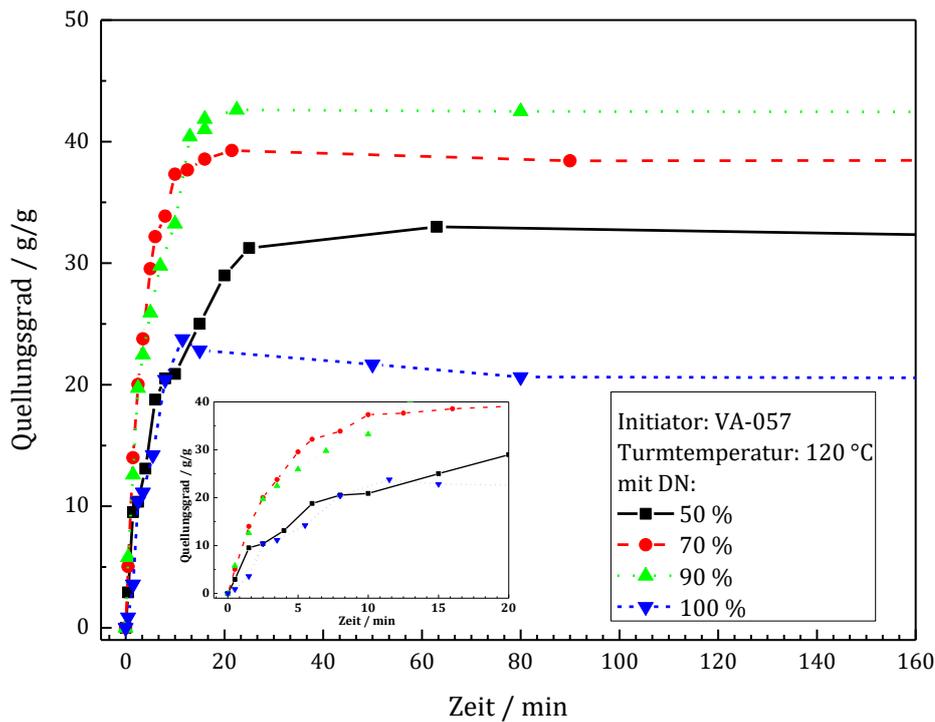


Abbildung 79: Quellungskinetik (Blue-Dextran-Methode) der SAP-Partikel (Turmtemperatur 120°C, VA-057, 0,5 Gew-% Vernetzer MBA) in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von dest. Wasser.

Es ist zu erkennen, dass die maximalen Quellungsgrade zwischen den Unterschiedlichen Neutralisationsgraden schwanken (vergleiche dazu Abbildung 69, links). Zur Bestimmung der Quellungsrate SR [g/g s] kann die in ZOHURIAAN-MEHR ET AL.^[40] beschriebene Formel herangezogen werden:

$$SR = \frac{S_{t-mr}}{t_{mr}} \quad 32.$$

Mit S_{t-mr} [g/g], dem Quellungsgrad zum Zeitpunkt der maximalen Quellungsrate und t_{mr} [s], der Zeit zur maximalen Quellungsrate.

In vergrößerter Darstellung (Abbildung 79, inneres Diagramm) ist zu erkennen, dass die Quellungsrate für DN 50 % und 100 % sowie 70 % und 90 % ähnlich sind. In Tabelle 10 sind die Quellungsrate für die unterschiedlichen Neutralisationsgrade aufgeführt. Die Aussage, dass bei einem hohen DN die höchste Quellungsrate zu beobachten ist, kann hier nicht festgestellt werden. Die Quellungsrate von bei DN 100 % ist halb so groß wie die Quellungsrate der Proben mit DN 50 %. Die Quellungsrate für Proben mit DN 70 % und DN 90 % sind deutlich höher und entspricht den Erwartungen. Ein Grund für die geringe

Quellungsrate bei DN 100 % kann zum einen mit dem großen TOC-Anteil (siehe Abbildung 69, rechts, Seite 120) und der Polymerkettenlänge (vergleiche Abbildung 72, Seite 125) und somit mit der Struktur des Netzwerkes erklärt werden.

Tabelle 10: Quellungsraten SR (Blue-Dextran-Methode) der SAP-Partikel (Turmtemperatur 120°C, VA-057, 0,5 Gew-% Vernetzer MBA) in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von dest. Wasser.

DN [%]	50	70	90	100
SR [g/g s]	0,10	0,16	0,15	0,05

8.6 Herstellung und Charakterisierung der Ag-Nanopartikel

Die für die antibakteriellen Superabsorber benötigten Silbernanopartikel wurden zum einen nach der Tannin-Citrat-Methode und zum anderen nach der PEG-Glucose-Methode selbst synthetisiert. Außerdem wurden die AgNP nach Tannin-Citrat-Methode mit PEG-Methacrylat nachträglich funktionalisiert und untersucht. Wichtige Anforderungen an die synthetisierten Partikel sind die Größe und eine gute Dispergierbarkeit der Nanopartikel. Eine ausreichend hohe AgNP-Konzentration in den hergestellten Dispersionen ist ebenfalls ein wichtiger Faktor, da für die Herstellung der wässrigen 30 %igen zu versprühenden Monomer-Lösung nur ein begrenzter Anteil an Wasser bzw. wässrige AgNP-Dispersion zugesetzt werden kann.

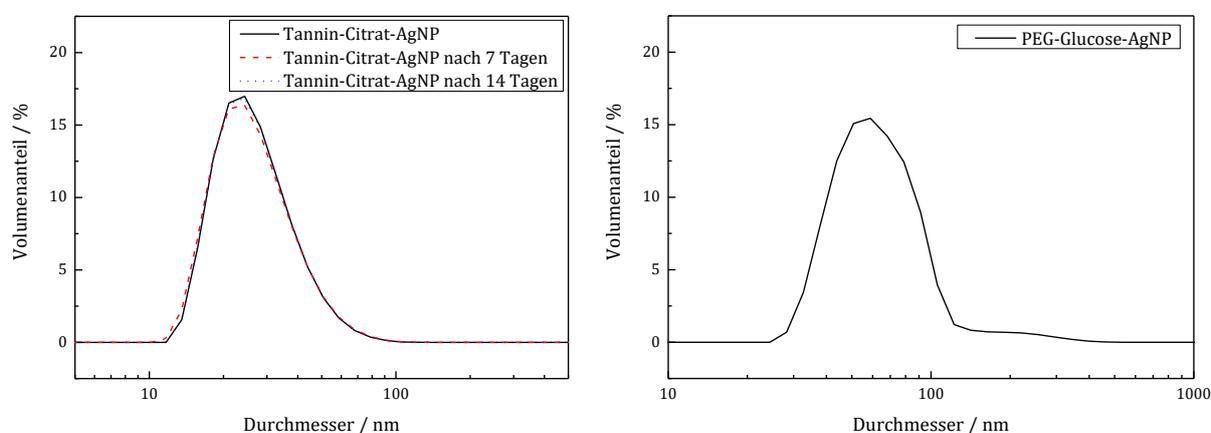


Abbildung 80: Partikeldurchmesser der mittels DLS-Messung bestimmten Tannin-Citrat-Methode (links) und PEG-Glucose-Methode (rechts) hergestellten AgNP.

Die mittlere Partikelgröße der nach der Tannin-Citrat-Methode hergestellten AgNP wurde mittels DLS auf 24 nm mit einem Polydispersitätsindex von 0,2 bestimmt (Abbildung 80, links). Die Partikelgröße und -verteilung entspricht den Erwartungen, da übliche Nanopartikeldurchmesser, die nach der Citrat-Methode hergestellt werden, monodispers sind und Durchmesser von 10-50 nm aufweisen^[103]. Da es sich bei der Tannin-Citrat-Methode nicht um die reine Citrat-Methode handelt, sondern um eine Umfunktionalisierung mit Tannin, kann davon ausgegangen werden, dass die Überführung zu einer sterischen Stabilisierung durch Tannin, keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße hat. Die Stabilität der Tannin-Citrat-AgNP wurde nach 7 und nach 14 Tagen Lagerung im dunklen Kühlschrank mittels DLS erneut überprüft. Abbildung 80 (links) zeigt, dass die Partikel nach 14 Tagen stabil waren und sich der Partikeldurchmesser sowie die Verteilung

lung nicht verschoben haben. Die theoretische Ausbeute der mittels Tannin-Citrat-Methode synthetisierten AgNP beträgt bei vollständigem Umsatz 92 mg/L, nach der in Kapitel 7.3.1 (Seite 56) beschriebenen Durchführung. Die mit Hilfe der Graphitrohr-AAS bestimmte Silberkonzentration, der durch Zentrifugation konzentrierten AgNP-Dispersion, beträgt 63,04 mg/L. Dies entspricht einer Abweichung vom Soll-Wert von 69 %. Die geringe Ausbeute kann durch die Zentrifugationsschritte, bei denen immer einige AgNP am Boden des Gefäßes zurückgeblieben sind, erklärt werden. In der Literatur werden für die Citrat-Methode maximal mögliche Konzentrationen von 1 g Ag/L angegeben^[136], da unter Verwendung dieser Methode eher verdünnt gearbeitet wird um Agglomeration zu verhindern. Trotzdem sind die hier erreichten Konzentrationen für erste Sprühpolymerisationsversuche ausreichend. Die mit dieser AgNP-Dispersion hergestellten SAP-Partikel weisen eine Ag-Konzentration von 30-35 ppm auf. In der Literatur wird für unterschiedliche Testorganismen eine toxische Konzentration von 8-100 ppm angegeben^[137].

Neben den Tannin-Citrat-AgNP, die durch die sterische Tannin-Stabilisierung an einer Diffusion aus dem SAP-Netzwerk gehindert werden sollen, wurden zusätzliche AgNP nach einer abgewandelten PEG-Glucose-Methode hergestellt. Die Abwandlung der verwendeten PEG-Glucose-Methode besteht darin, dass statt PEG ein PEG-Methacrylat eingesetzt wurde. Zum einen soll durch das PEG-Methacrylat eine große Polymerhülle, die das Austreten aus dem SAP-Netzwerk verhindert, sich um die AgNP-Partikel anlagern. Zum anderen kann durch die Doppelbindung des PEG-Methacrylats möglicherweise eine kovalente Bindung zum SAP-Netzwerk aufgebaut werden. Damit kann das Herausdiffundieren der gesamten AgNP aus dem SAP-Netzwerk effektiver verhindert werden, sodass nur die gelösten Ag-Ionen antibakteriell wirken können und eine Langzeitwirkung möglich ist. Die mittels PEG-Glucose-Methode hergestellten AgNP weisen einen Partikeldurchmesser von 59 nm (Abbildung 80, rechts) und einen Polydispersitätsindex von 0,25 in der DLS auf. In der Literatur werden für die Nanopartikel-Herstellung mit Zuckern Partikeldurchmesser von 50-200 nm angegeben^[138]. Ein möglicher Vorteil der Zucker-Methoden gegenüber der Tannin-Citrat-Methode ist, dass höhere maximale Ag-Konzentrationen von 20 mg Ag/L erreicht werden können. Allerdings bringen diese höheren Konzentrationen auch größere Partikeldurchmesser (>300 nm) und eher polydisperse Verteilungen mit sich^[139]. Die hier hergestellten Partikel liegen im zu erwartenden Bereich des Partikeldurchmessers. Die Konzentration der hergestellten PEG-Glucose-AgNP wurde mittels Graphit-AAS auf 6,03 mg/L bestimmt. Diese Konzentration ist für die Anwendung in SAPs zu gering und wird somit für weiterführende Versuche nicht weiter berücksichtigt. Die geringe Konzentration kann durch die Abwandlung der Methode erklärt werden

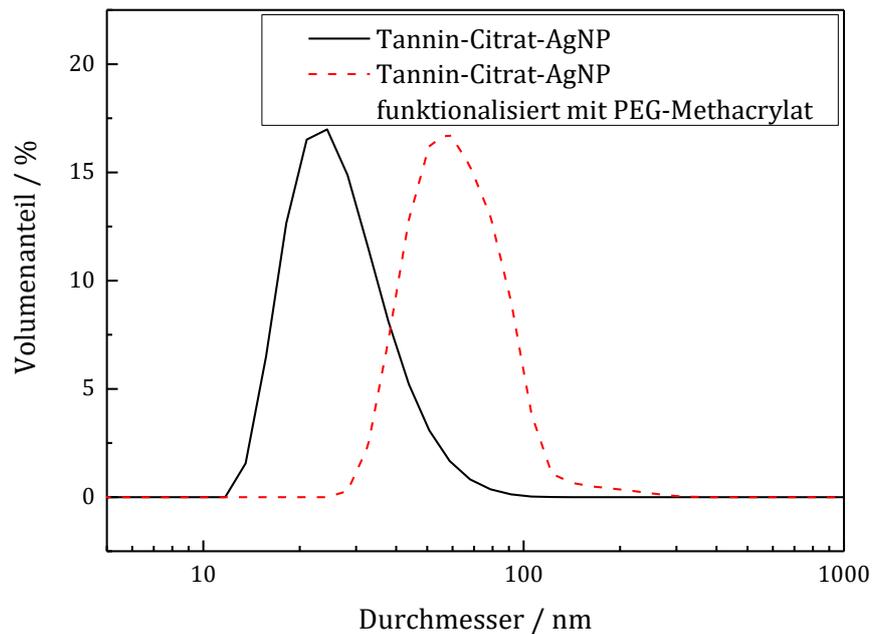


Abbildung 81: Partikeldurchmesser der mittels DLS-Messung bestimmten Tannin-Citrat-AgNP mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP.

Die erwähnten Vorteile, der sterisch anspruchsvollen Partikelstabilisierung und einer möglichen kovalenten Anbindung ins SAP-Netzwerk, bei der PEG-Methacrylat-Funktionalisierung sollen trotzdem genutzt werden. Dazu sollen die mittels Tannin-Citrat-Methode hergestellten AgNP mit PEG-Methacrylat nachträglich funktionalisiert werden. Diese AgNP weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von 60 nm auf (Abbildung 81). Bei gleichbleibender Verteilung kann von einer Verdopplung des Durchmessers durch die nachträgliche Funktionalisierung ausgegangen werden. Die Konzentration wurde ebenfalls mit der Graphitroh-AAS bestimmt und beträgt nach Zentrifugation 80,80 mg/L. Dies entspricht einer Konzentration von 40-45 ppm in den SAP-Partikeln und ist somit für die Anwendung zur Herstellung von antibakteriellen SAPs geeignet.

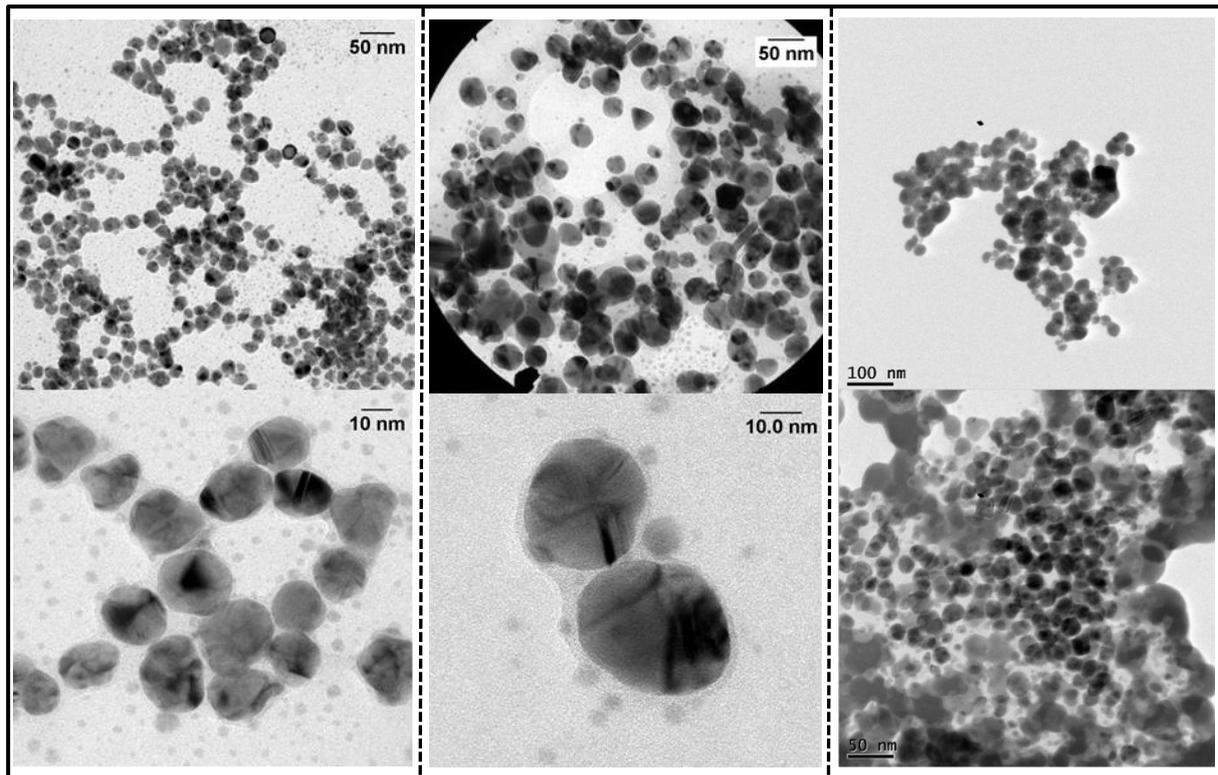


Abbildung 82: Links: AgNP nach der Tannin-Citrat-Methode hergestellt. Mitte: AgNP nach der PEG-Glucose-Methode. Rechts: AgNP nach der Tannin-Citrat-Methode nach anschließender Funktionalisierung mit PEG-Methacrylat.

Während die DLS-Messung direkt nach Synthese der Partikel erfolgte, wurden TEM-Aufnahmen nach Aufreinigung durch Zentrifugation angefertigt (Abbildung 82). Die TEM-Aufnahmen der Tannin-Citrat-AgNP (Abbildung 82, links) zeigen einheitliche nicht agglomerierte Partikel. Anhand der TEM-Aufnahmen wurde für die Tannin-Citrat-AgNP eine Größenverteilung angefertigt (Abbildung 83, links). Das Maximum der Verteilung liegt bei 27 nm, welches mit der aus der DLS berechneten Größenverteilung nahezu übereinstimmt. Für die PEG-Glucose (Abbildung 82, Mitte) und nachträglich funktionalisierten PEG-Methacrylat-AgNP (Abbildung 82, rechts) wurden ebenfalls TEM-Bilder aufgenommen. Die PEG-Glucose-AgNP sind auch im TEM größer und die Polymerhülle ist deutlich um die Partikel herum zu erkennen (Abbildung 82, Mitte, Bild unten). Die aus den TEM-Aufnahmen resultierende Größenverteilung (Abbildung 83, rechts) zeigt eine bereitere Verteilung mit einem Maximum bei 50 nm, und bestätigt den DLS-Wert. Die nachträglich mit PEG-Methacrylat funktionalisierten Tannin-Citrat-AgNP zeigen in den TEM-Aufnahmen stark agglomerierte Partikel (Abbildung 82, rechts), wobei die dunklen Stellen den AgNP und die hellen Bereiche dem Polymer zugeordnet werden können. Auf Grund der

starken Agglomeration konnte keine Partikelgrößenverteilung anhand der TEM-Aufnahmen angefertigt werden. Die nachträglich mit PEG-Methacrylat funktionalisierten Tannin-Citrat-AgNP werden trotz Agglomeration nach Aufreinigung für Sprühpolymerisationsversuche eingesetzt, da die Konzentration in einem guten Bereich, zwischen 8-100 ppm, liegt. Die Agglomeration kann auch durch die Präparation der Probe auf dem TEM-Träger erfolgt sein.

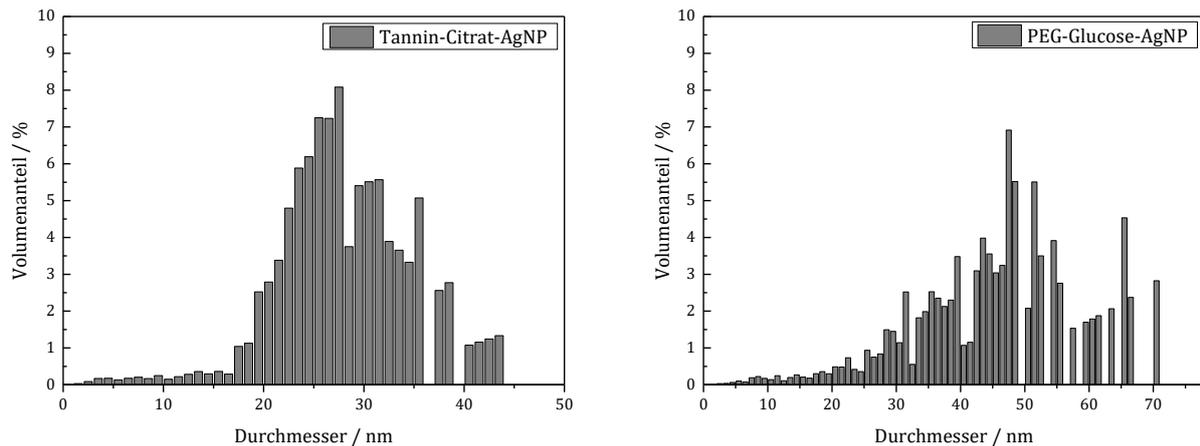


Abbildung 83: Histogramm erstellt anhand der TEM-Aufnahmen. Berechneter Volumenanteil der AgNP hergestellt nach der Tannin-Citrat-Methode (links) und nach der PEG-Glucose-Methode (rechts).

Neben den selbst hergestellten AgNP wurden die kommerziell erworbenen AgNP ebenfalls charakterisiert. Bei den kommerziellen AgNP handelt es sich laut Hersteller (Sigma-Aldrich) um ein PVP stabilisiertes AgNP-Pulver mit einem Partikeldurchmesser <100 nm.

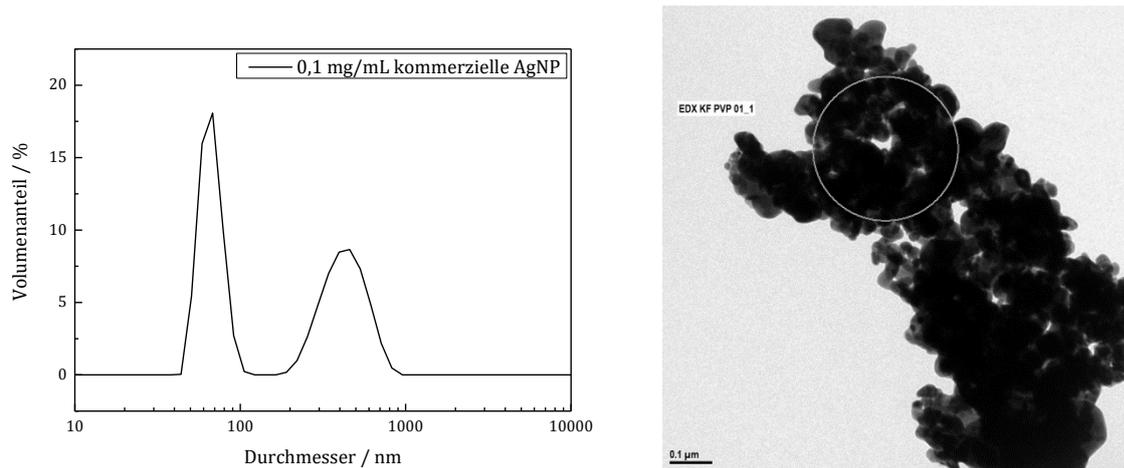


Abbildung 84: DLS-Messung (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) der kommerziell erworbenen AgNP.

Die Partikel wurden vor Charakterisierung in destilliertem Wasser (0,1 mg AgNP/L) für 10 Minuten im Ultraschallbad redispersiert. Direkt danach wurde die DLS-Messung durchgeführt und die TEM-Aufnahme angefertigt. Die DLS-Messung zeigt eine bimodale Verteilung der Partikeldurchmesser (Abbildung 84, links). Der erste Peak der Verteilung hat sein Maximum bei einem Partikeldurchmesser von ~ 70 nm, der zweite Peak der Verteilung hat sein Maximum bei einem Partikeldurchmesser von ~ 430 nm. Dies spricht dafür, dass ein Teil der AgNP stark agglomeriert vorliegen und trotz Ultraschallbad nicht gut redispersierbar sind. Dies wird mit den TEM-Aufnahmen bestätigt (Abbildung 84, rechts). Es war nicht möglich einzelne Partikel mit dem TEM aufzunehmen. In der Literatur wird PVP als das am häufigsten verwendete Stabilitätsagens für AgNP gehandelt^[140]. Trotz der bimodalen Verteilung (Abbildung 84, DLS-Messungen) und der starken Agglomerate (Abbildung 84, TEM-Aufnahmen) werden die kommerziellen AgNP für die Herstellung der antibakteriellen SAPs in Betracht gezogen, da durch ihre Pulverform die Konzentration variabel ist und sich die durchschnittliche Ag-Nanopartikelgröße von den selbst synthetisierten deutlich unterscheidet. Dies könnte ein interessanter Aspekt in Bezug auf die Ag-Ionenfreisetzung sein, da diese von der Ag-Nanopartikelgröße abhängig ist (siehe dazu Kapitel 8.9.1, Seite 161).

8.7 Stabilitätsuntersuchungen von AgNP-Monomer-Dispersionen

Die Stabilität der AgNP-Monomer-Dispersionen wurde in Abhängigkeit von unterschiedlichen Neutralisationsgraden bestimmt, um abzuschätzen wie lange die Dispersion zum Versprühen verwendet und eine homogene Verteilung der Ag-Nanopartikel in der Monomer-Dispersion garantiert werden kann. Dazu wurden zwei unterschiedliche Ag-Nanopartikelkonzentrationen 0,1 % und 1 % (Massenprozent bezogen auf das Monomer) eingesetzt. Für die Stabilitätsmessung wurden stets die kommerziellen AgNP, die mit PVP stabilisiert waren, verwendet. Generell besitzen Metallnanopartikel eine hohe Oberflächenenergie und müssen stabilisiert werden, da die Partikel sonst zu größeren Partikeln oder Aggregaten agglomerieren würden. Hierzu kann zwischen der sterischen Stabilisierung und der Ladungsstabilisierung unterschieden werden. Für Silbernanopartikel wird am häufigsten eine sterische Stabilisierung aus PVP ausgewählt^[141]. Dadurch wird die Oberflächenladung der Ag-Nanopartikel abgeschirmt und das irreversible Agglomerieren verhindert. KITTLER^[141] untersuchte in ihrer Arbeit die Stabilität von Silbernanopartikeln in biologischen Medien und Puffern z.B. PBS (Phosphatgepufferte Salzlösung) und konnte feststellen, dass die Stabilität der AgNP durch diese eingeschränkt wird. In wieweit diese Aussage auch auf AgNP in Monomerlösungen zu trifft wurde mit der Sedimentationsbox untersucht.

Nachfolgend sind die Transmissionsprofile der 0,1 % und 1 % AgNP-Monomer-Dispersionen für unterschiedliche Neutralisationsgrade gezeigt (Abbildung 85 und Abbildung 86), die mittels der Sedimentationsbox aufgenommen wurden.

Allgemein wird im Transmissionsprofil (Abbildung 85 und Abbildung 86) die Transmission in Abhängigkeit von der Küvettenhöhe gezeigt. Da die Transmission linear über die Küvettenhöhe abnimmt, kann die Transmissionsänderung (Δ) in der Mitte der Küvette bestimmt werden. Dieser Vorgehen wurde auch durch die Arbeit von KLIPPERT bestätigt^[109]. Die durchgezogenen Linien geben die Transmissionswerte zu Beginn der Messung wieder. Die gestrichelten Linien geben die Transmissionswerte nach einer bestimmten Zeit X wieder, i.d.R. 30 Minuten.

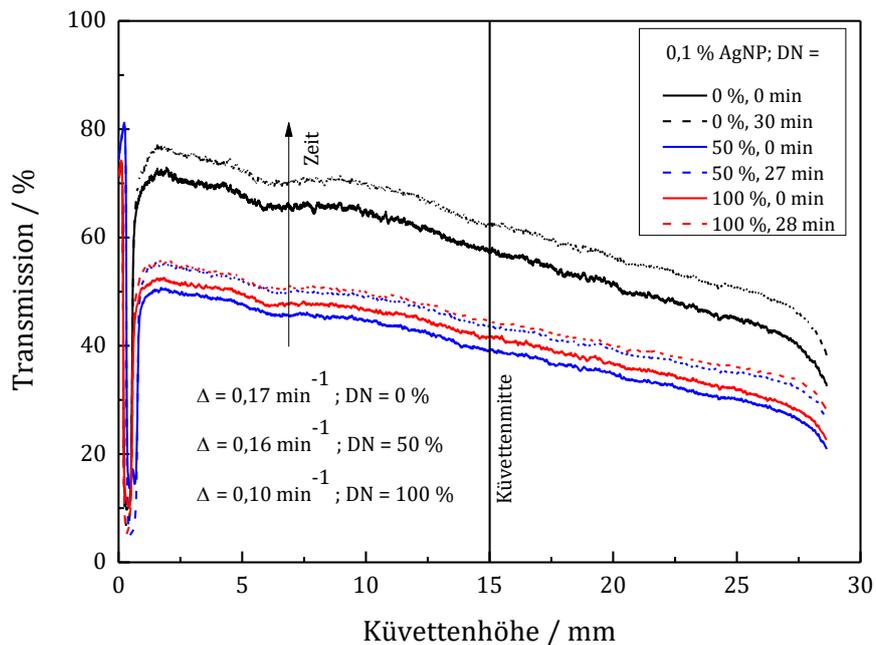


Abbildung 85: Transmissionsprofile der 0,1 %-igen Monomerdispersion in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (DN = 0 %, 50 %, 100 %). Zwischen der Aufnahme der durchgängigen und der gestrichelten Kurve sind jeweils 30 min (DN = 0 %), 27 min (DN = 50 %) und 28 min (DN = 100 %) vergangen.

In Abbildung 85 nimmt die Transmission linear über die gesamte Küvettenhöhe ab. Je größer der Neutralisationsgrad, desto kleiner ist die Transmissionsänderung pro Minute. Dies spricht dafür, dass die AgNP in wässriger Natriumacrylat-Lösung stabiler sind als in einer wässrigen Acrylsäure-Lösung. Außerdem spricht die lineare Abnahme der Transmission für eine gleichmäßige Sedimentation bzw. Agglomeration der AgNP. In Abbildung 86 ist das Transmissionsprofil für 1 % AgNP in Monomer-Dispersion gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Transmissionswerte geringer ausfallen als die Transmissionswerte für eine 0,1 % AgNP-Monomer-Dispersion. Dies lässt sich durch die höhere Konzentration der Nanopartikel erklären.

Die Transmissionsänderung pro Minute in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad zeigt auch bei 1 % AgNP-Anteil die gleichen Ergebnisse wie bei 0,1 % AgNP-Anteil. Die Transmissionsänderung nimmt mit steigendem Neutralisationsgrad ab. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die AgNP-Monomer-Dispersion bei einem DN von 100 % stabiler ist als für Proben mit einem DN von 0 %, wobei hier (Abbildung 86) die Unterschiede zwischen DN 0 % und 100 % deutlicher zu erkennen sind.

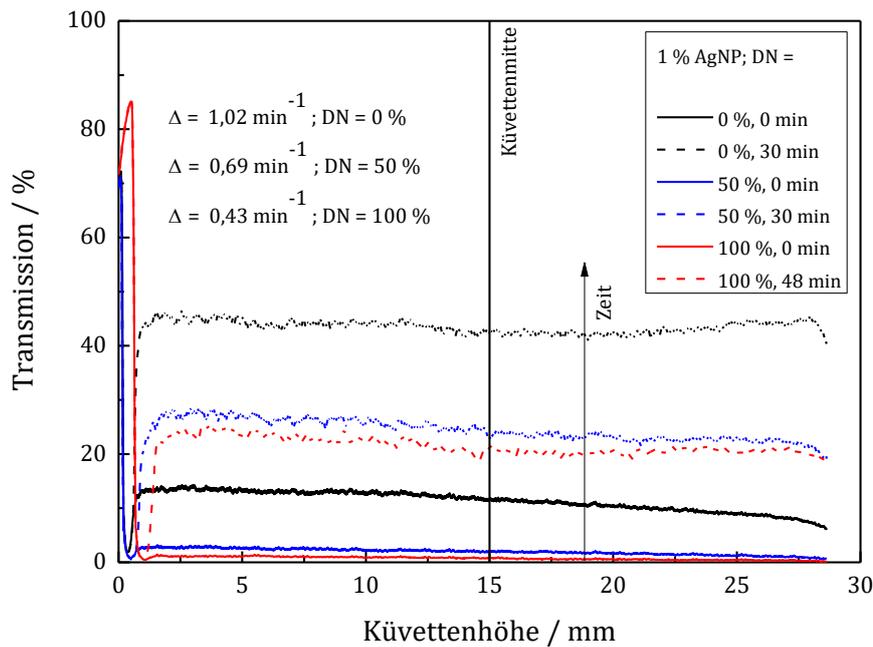


Abbildung 86: Transmissionsprofile der 1 %-igen Monomerdispersion in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (DN = 0 %, 50 %, 100 %). Zwischen der Aufnahme der durchgängigen und der gestrichelten Kurve sind jeweils 30 min (DN = 0 %), 30 min (DN = 50 %) und 48 min (DN = 100 %) vergangen.

Die Aussage von KITTNER^[141], dass PVP stabilisierte AgNP in PBS-Puffer also in einer salzhaltigen Lösung weniger stabil sind, als z.B. in destilliertem Wasser, trifft für eine wässrige Natriumacrylat-Lösung, die auch in ihre Ionen dissoziiert, zu. Dennoch ist die Stabilität der AgNP in einer wässrigen Acrylsäure-Lösung schlechter. Dies wiederum stimmt nicht mit der Aussage überein, dass PVP stabilisierte Partikel in Abhängigkeit vom pH-Wert bei niedrigen pH-Werten besser wasserlöslich sind als bei höheren pH-Werten^[142]. Das Stickstoffatom von PVP liegt unterhalb eines pH-Wertes von 4 protoniert vor. PVP liegt als Kation vor und ist aufgrund dessen in Wasser besser löslich, da es sehr hydrophil ist. Steigt der pH-Wert über 4, so wird das Stickstoffatom deprotoniert. Das Polymer wird dadurch hydrophober, schlechter löslich in Wasser und fällt dadurch aus. Dies widerspricht den Messergebnissen.

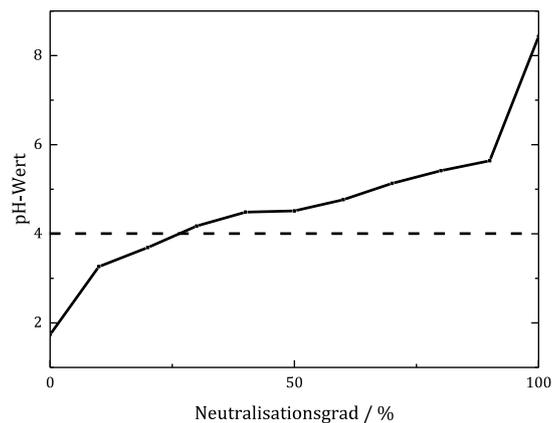


Abbildung 87: Der pH-Wert einer wässrigen Acrylsäure-Lösung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad gemessen bei Raumtemperatur^[143].

Abbildung 87 zeigt, dass ab einem Neutralisationsgrad von DN 30 % der pH-Wert 4 überschritten wird. Demnach sind die PVP stabilisierten AgNP in Monomerlösungen DN < 30 % besser löslich als für größere DN. Die bessere Löslichkeit für geringe DN kann bestätigt werden. Dennoch waren die AgNP in Monomerlösungen mit höherem DN nach Dispergierung in der Lösung länger stabil.

Neben den Transmissionsprofilen wurden zu jedem Messzeitpunkt Bilder der Küvetten aufgenommen. In Abbildung 88 sind die Küvettenbilder zu Beginn der Messung und nach Ablauf der Messung in Abhängigkeit vom DN und der AgNP-Konzentration dargestellt.

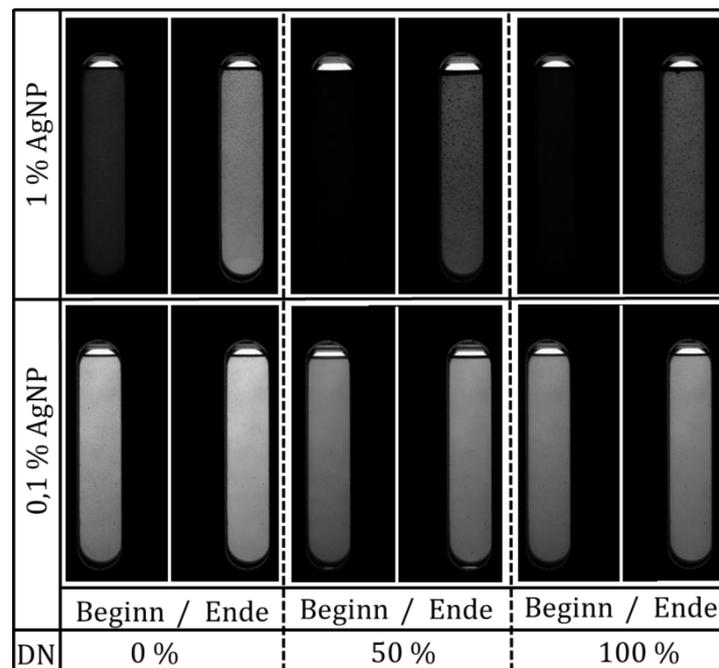


Abbildung 88: Dispersionsstabilitätsbilder der Küvetten zu Beginn und zum Ende der 1 %igen sowie 0,1 %igen AgNP-Monomer-Dispersions-Messung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad, ohne Initiator.

Die Bilder zeigen zu Beginn der Messung homogen verteilte AgNP. Nach Ablauf der Messung (Ende) ist zu erkennen, dass die AgNP bei einer Konzentration von 0,1 % immer noch homogen verteilt scheinen. Wobei die Küvette mit der Probe DN 0 % (0,1 AgNP-Anteil) deutlich heller im Vergleich zu den Küvetten DN 50 % und 100 % geworden ist, was für eine Sedimentation der Partikel spricht. Die Bilder für 1 % AgNP-Anteil zeigen das gleiche Verhalten, wobei die Küvetten mit den Proben DN 50 % und 100 % nach Ablauf der Messung deutliche Agglomerate aufweisen im Vergleich zur geringeren AgNP-Konzentration. Die aufgenommenen Bilder (Abbildung 88) stimmen mit den Transmissionsprofilen überein. An Hand der Messungen kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilität der Dispersionen für einen maximal 15-minütigen Sprühpolymerisationsversuch ausreicht, um die Homogenität zu gewährleisten.

Neben den reinen AgNP in Monomer-Lösung sollte der Einfluss der möglichen Initiatoren in Bezug auf die Dispersionsstabilität untersucht werden. Dazu wurden Analog zu Abbildung 85 und Abbildung 86 Transmissionsprofile unter Zusatz des jeweiligen Initiators aufgenommen und die Transmissionsänderung (Abbildung 90 und Abbildung 93) sowie die Stabilität S (Abbildung 89, links und rechts) bestimmt. Die Transmissionsprofile unter Verwendung der Initiatoren wurden ausschließlich mit einem AgNP-Anteil von 1 %

durchgeführt, da hier die Stabilität auch ohne Initiator bereits geringer war. Abbildung 89, links zeigt die Stabilität (berechnet nach Formel 25, Seite 68) der AgNP Dispersionen mit und ohne Initiatoren. In Abbildung 89, rechts ist die Stabilität der AgNP Dispersionen unter Zusatz der Initiatoren zur besseren Übersicht dargestellt.

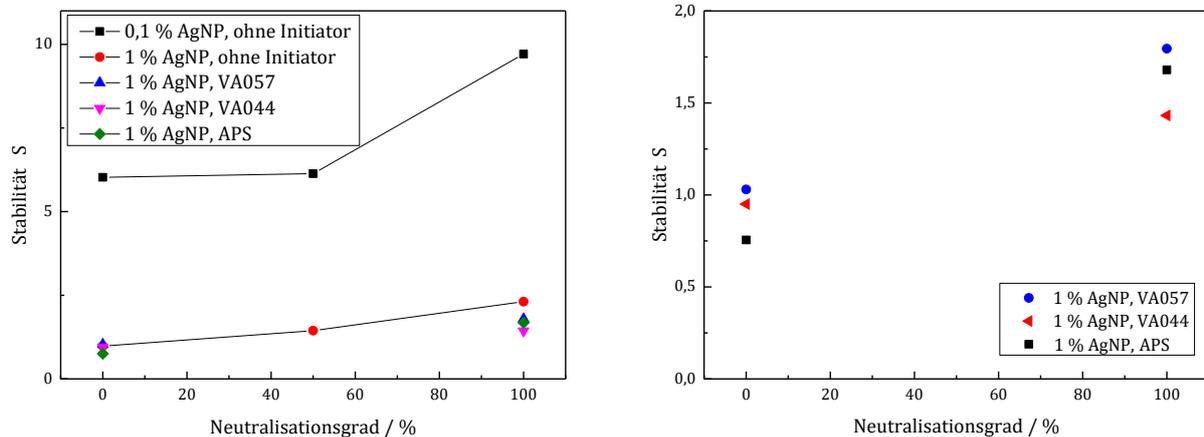


Abbildung 89: Stabilität S der Silbernanopartikel-Dispersionen in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und vom verwendeten Initiator. Links: Vergleich zwischen einer 0,1 %igen und 1 %igen AgNP-Monomer-Dispersion in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad ohne Initiator. Rechts: 0,1 %ige AgNP-Monomer-Dispersion unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren und Neutralisationsgraden.

Die Stabilität der AgNP-Monomer-Dispersionen (AgNP-Anteil 1 %) unter Zusatz der Initiatoren befindet sich im gleichen Größenbereich wie die AgNP-Monomer-Dispersionen ohne Initiator. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Zusatz des Initiators die Stabilität der Dispersion nicht signifikant beeinflusst. Im Vergleich der Stabilität der einzelnen Initiatoren untereinander (Abbildung 89, rechts) sind ebenfalls keine großen Unterschiede in Bezug auf die Stabilität zu erkennen. An Hand der Transmissionsprofile kann keine direkte Aussage über die Beeinflussung durch VA-044, welcher als Hydrochlorid vorliegt und möglicherweise AgCl bildet, gemacht werden. Abbildung 90 zeigt die Transmissionsprofile unter Zusatz der Initiatoren VA-044 und VA-057, links für DN 0 % und rechts für DN 100 %. Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass die Dispersionsstabilität für einen DN 0 % geringer ausfällt als für die Proben mit DN 100 %.

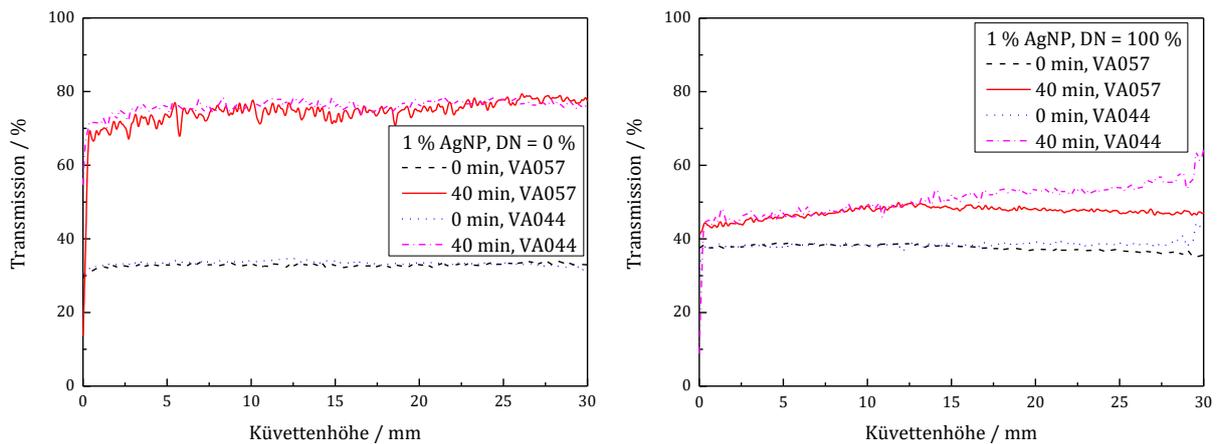


Abbildung 90: Transmissionsprofil der 1%igen AgNP-Monomer-Dispersion in Abhängigkeit vom Initiator (VA-044 und VA-057) und bei einem DN von 0% (links) und DN von 100% (rechts).

Die Küvettenbilder (Abbildung 91) der Stabilitätsmessung unter Verwendung von VA-044 und VA-057 zeigen, dass nach 20 Minuten eine vermehrte Agglomeration bei Initiator VA-044, sowohl für DN 0% als auch für 100%, auftritt. Hier sind deutliche kleine schwarze Aggregate zu erkennen, wohingegen für VA-057 dies nicht so deutlich zu beobachten ist.

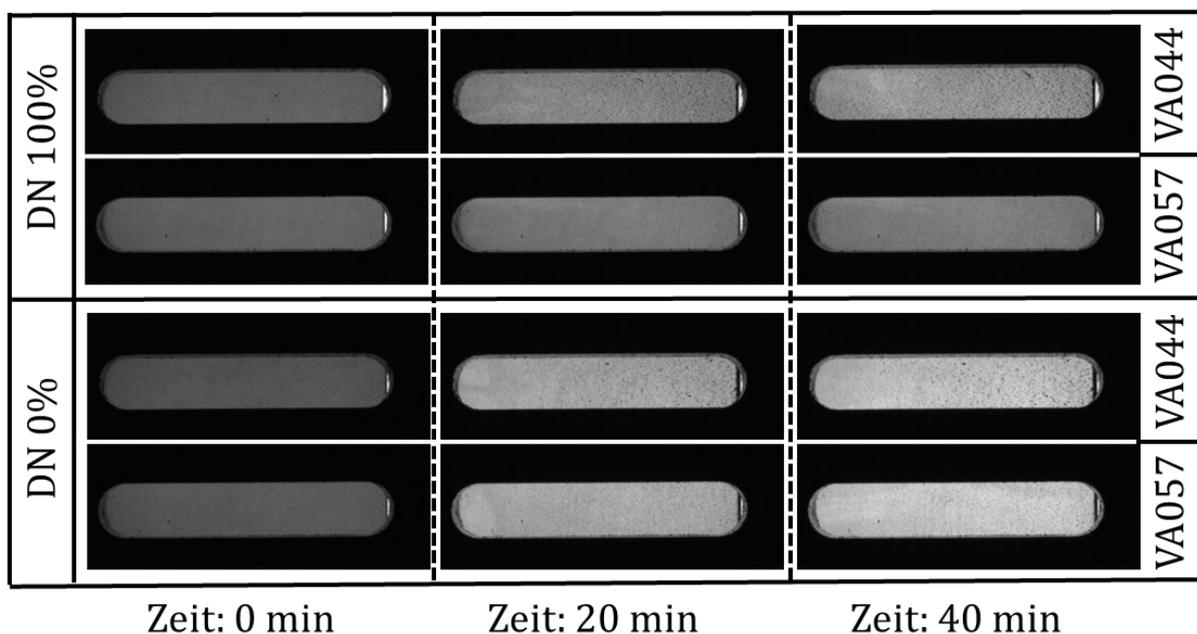


Abbildung 91: Küvettenbilder zu Beginn (Zeit: 0 min), nach 20 min und nach 40 min der 1%igen AgNP-Monomer-Dispersion in Abhängigkeit vom Initiator (VA-044 und VA-057) bei DN = 0% und 100% Einfluss des Neutralisationsgrades auf die Dispersionsstabilität.

Dies lässt darauf schließen, dass Initiator VA-044 doch einen Einfluss auf die Stabilität der Dispersion hat und für die antibakteriellen SAP nicht so gut geeignet ist wie VA-057. Neben VA-044 und VA-057 wurden auch Küvettenbilder für APS als Initiator aufgenommen. Abbildung 92 zeigt, dass unter Verwendung von APS sowohl die Stabilität für DN 0 % als auch für 100 % schlechter scheint. Es ist deutliche Agglomeration sowohl bei DN 0 % als auch bei 100 % zu beobachten. Die Agglomeration und damit einhergehende Sedimentation ist ab 20 Minuten deutlich zu erkennen. Für die Probe mit DN 0 % können ab 20 Minuten kleine Polymerfasern am Boden erkannt werden. Nach 40 Minuten ist das Küvettenbild für DN 0 % deutlich nachgedunkelt und große Agglomerate sind zu erkennen. Das Nachdunkeln lässt sich darauf zurückführen, dass die Probe auspolymerisiert ist. Für die Probe mit einem DN von 100 % kann ab 20 Minuten Blasenbildung beobachtet werden. Das Nachdunkeln und somit eine Polymerisation der Probe bleiben aus. APS weist im Vergleich zu VA-044 und VA-057 (vergleiche Tabelle 8, Seite 117) die längste Halbwertszeit auf, aus diesem Grund ist für APS keine Polymerisation in der Küvette zu erwarten. Eine mögliche Erklärung, für die frühzeitige Polymerisation in der Küvette unter Verwendung von APS, kann zum einen die steigende Temperatur in der Sedimentationsbox über die Zeit sein. Die APS Proben wurden immer zum Schluss gemessen als die Sedimentationsbox eine höhere Innentemperatur aufwies. Zum andern kann das APS mit dem Silber einen sogenannten Redox-Initiator bilden, so dass der Zerfall des APS beschleunigt wurde. Dies benötigt weitere Untersuchungen.

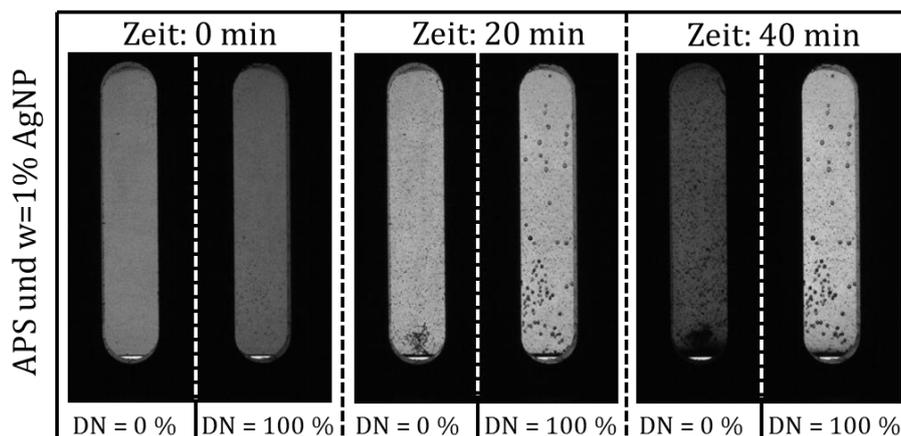


Abbildung 92: Küvettenbilder zu Beginn (Zeit: 0 min) nach 20 min und nach 40 min der 1 %igen AgNP-Monomer-Dispersion in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad DN = 0 % (links) und 100 % (rechts) unter Einsatz von APS als Initiator.

Die starke Ausbildung der AgNP Agglomerate für DN 0 % und die Blasenbildung für DN 100 % wird im Transmissionsprofil für APS (Abbildung 93) als starkes Rauschen im Transmissionsverlauf über die Küvettenhöhe abgebildet.

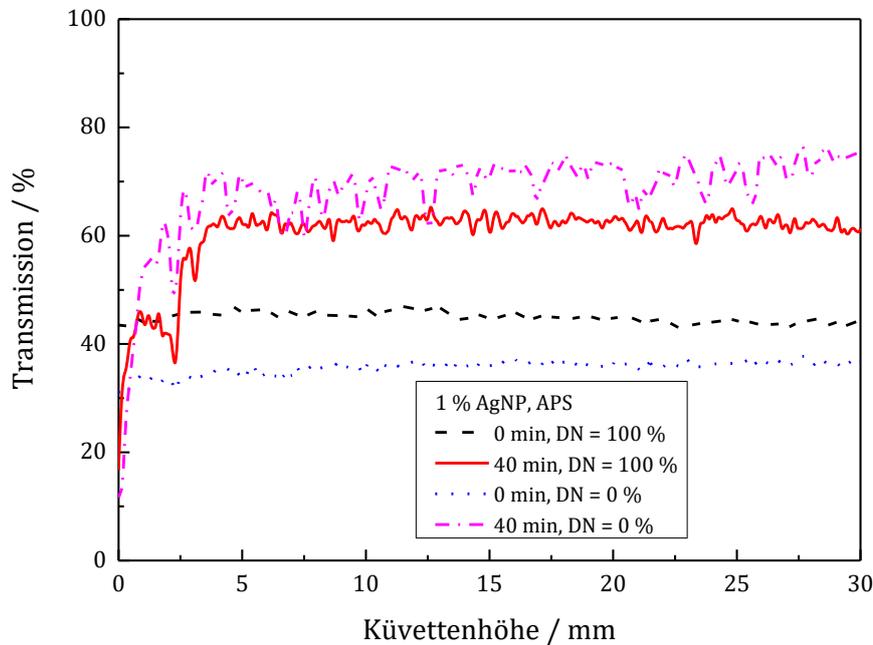


Abbildung 93: Transmissionsprofil der 1 %igen AgNP-Monomer-Dispersion in Abhängigkeit vom Initiator APS bei einem DN von 0 % und 100 %.

An Hand der Ergebnisse kann gesagt werden, dass sowohl für eine AgNP-Massenanteil von 0,1 % als auch 1 % bezogen auf das Monomer eine ausreichende Stabilität für einen Sprühpolymerisationsversuche gewährleistet ist. Die Initiatoren zeigen in Bezug auf ihr Transmissionsprofil und der berechneten Stabilität keinen Einfluss auf die AgNP-Dispersion zu haben. Die Küvettenbilder unter Verwendung der Initiatoren zeigen hingegen leichte, bei APS deutliche Unterschiede in der Stabilität. Abschließend kann hier VA-057 als geeigneter Initiator für die Herstellung von antibakteriellen Superabsorbent ausgewählt werden.

Des Weiteren stellt sich die Frage, ob der APS-Zerfall durch die AgNP katalytisch beschleunigt wird. Dies muss in weiterführenden Messungen untersucht werden. Außerdem ist es fraglich, ob die Sedimentationsbox die richtige Methode für die Untersuchung der AgNP-Dispersionsstabilität ist, da die Unterschiede in Abhängigkeit vom Initiator im Transmissionsprofil nicht so deutlich geworden sind wie in den Küvettenbildern sichtbar war.

8.8 Herstellung antibakterieller Superabsorber im Levitator

Bevor die antibakteriellen SAPs im Sprühturm hergestellt wurden, wurde mittels Levitator geprüft ob die AgNP einen signifikanten Einfluss auf die Polymerisation im Tropfen haben. Der Levitator wird gerne als Modell für den Sprühturm bzw. auch für die Sprühpolymerisation herangezogen. Es gibt eine Vielzahl von vorangegangenen Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Moritz, z.B. HALFAR^[2], SEDELMAYER ET AL.^[113],^[144], GRIESING ET AL.^[39],^[145] und WONG ET AL.^[32], die sich mit der Levitation als Modellverfahren für die Sprühtrocknung und Sprühpolymerisation auseinander gesetzt haben.

8.8.1 Einfluss auf die Hüllbildung und die Kühlgrenztemperatur

Abbildung 94 zeigt den Hüllbildungszeitpunkt in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung unterschiedlicher Massenanteile an AgNP. Auf Grund des höheren Massenanteils im Partikel wurde ein früherer Hüllbildungszeitpunkt erwartet, dies ist nicht zu erkennen. Der AgNP-Anteil hat keinen Einfluss auf den Hüllbildungszeitpunkt. Grund hierfür ist die vermutlich die zu geringe Erhöhung des Massenanteils, welche innerhalb der Messungenauigkeit liegt.

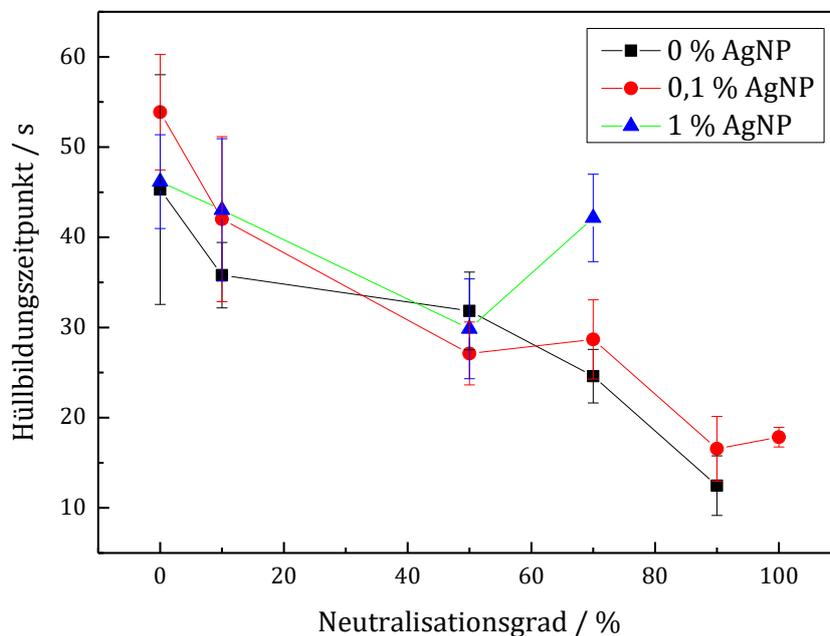


Abbildung 94: Der Hüllbildungszeitpunkt in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil und vom Neutralisationsgrad bei einer Levitator-Kammertemperatur von 100 °C unter Verwendung von VA-057 als Initiator und konstanter Luftfeuchte.

Hingegen hat der Neutralisationsgrad einen Einfluss auf den Hüllbildungszeitpunkt (Abbildung 94). Mit steigendem Neutralisationsgrad erfolgt die Hüllbildung früher, dies konnte auch HALFAR^[2] in ihren Arbeit bestätigen. Das Natriumacrylat ist ein gelöster Feststoff, der beim Erreichen seiner Löslichkeitsgrenzen ausfällt. Je höher der Anteil an NaA, desto schneller erfolgt die Hüllbildung durch ausgefallenes NaA. Ist der DN hingegen niedrig, so bildet sich die Hülle erst später. Weitere Einzelheiten zur Hüllbildung sind Kapitel 8.3.2 ab Seite 91 zu entnehmen.

Die Kühlgrenztemperatur ist die Temperatur, die sich im Tropfeninneren einstellt, sobald der flüssige Anteil des Tropfens beginnt zu verdunsten. Die Kühlgrenztemperatur kann durch die umgebende Temperatur, die Luftfeuchtigkeit und durch z.B. Partikelhüllbildung, Fällung eines Feststoffes oder Bildung einer Polymerhülle, beeinflusst werden. SEDELMAYER ET AL.^[113] und GRIESING ET AL.^[145] konnten zeigen, dass eine Erhöhung der Umgebungstemperatur also auch eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit die Kühlgrenztemperatur erhöht. SÄCKLE^[146] stellte ein Modell zur Berechnung von Tropfentemperaturen in Abhängigkeit von der Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf und simulierte die Kühlgrenztemperaturen für Acrylsäure und Wasser und konnte damit ebenfalls zeigen, dass Temperatur und Luftfeuchtigkeit die Kühlgrenztemperatur beeinflussen. Die Erhöhung der Kühlgrenztemperatur führte zu einer geringeren Verdunstungsrate und damit auch zu einer größeren Initiatorzerfallsrate, sodass die Polymerisation zu einem früheren Zeitpunkt starten kann. Dies hat zur Folge, dass die Hüllbildung ebenfalls zu einem früheren Zeitpunkt erfolgt, was ebenfalls mit der Erhöhung der Tropfentemperatur einhergeht. Abbildung 95 zeigt die Kühlgrenztemperaturen der Tropfen in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung unterschiedlicher AgNP-Massenanteile. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Neutralisationsgrad die Kühlgrenztemperatur steigt. Die Kühlgrenztemperatur nimmt von Proben (ohne Silber) mit einem DN 0 % und einer Kühlgrenztemperatur von ~38 °C auf ~42 °C um ~9,5 % für Proben (ohne Silber) mit einem DN 100 % zu. Die Zunahme der Kühlgrenztemperatur beträgt für Proben mit 0,1 % und 1 % AgNP-Anteil ebenfalls ~9,5 %. Der Anstieg der Kühlgrenztemperatur bei steigendem DN kann mit dem höheren Anteil an Natriumacrylat erklärt werden. An der Grenzschicht zwischen Tropfen und warmer Gasphase fallen bereits geringen Mengen an Natriumacrylat aus, so dass die Oberfläche des Tropfens verkleinert aber noch keine komplett Partikelhülle ausgebildet wird. So ist die Verdunstungsrate des Wassers bei steigendem DN reduziert, dies bringt eine erhöhte Kühlgrenztemperatur mit sich. Abbildung 94 bestätigt diese Vermutung, da die Hüllbildung mit steigendem DN schneller erfolgt also bei einem geringen DN.

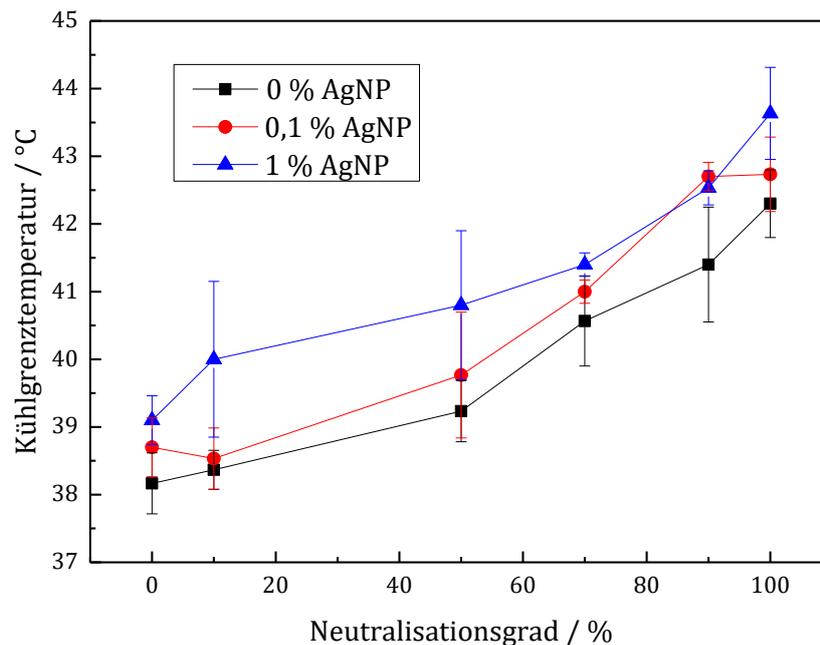


Abbildung 95: Die Kühlgrenztemperatur gemessen im Tropfen in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil und vom Neutralisationsgrad bei einer Levitator-Kammertemperatur von 100 °C unter Verwendung von VA-057 als Initiator und konstanter Luftfeuchte.

Abbildung 95 zeigt ebenfalls, dass bei gleichem DN aber unterschiedlichem Massenanteil an AgNP die Kühlgrenztemperatur ansteigt. Für die Massenanteil 0 % und 1 % sind signifikante Unterschiede zu erkennen. Die Werte mit einem Massenanteil von 0,1 % liegen zwischen 0 % und 1 %, schwanken aber sehr. Die Unterschiede in der Kühlgrenztemperatur zwischen 0 % AgNP und 1 % AgNP liegen durchschnittliche bei $1,2 \text{ °C} \pm 0,3 \text{ °C}$. Für die Erhöhung der Kühlgrenztemperatur eines Wassertropfens um $1,2 \text{ °C}$, bei konstantem Luftdruck und konstanter Luftfeuchte, muss die Gastemperatur um 5 °C erhöht werden. Die Schwankungen der Levitator-Kammertemperatur lagen bei $\pm 2 \text{ °C}$ und können damit als Grund für die Erhöhung der Kühlgrenztemperatur bei gleichem DN und unterschiedlichen Massenanteil an AgNP ausgeschlossen werden. Ein Grund für die erhöhte Kühlgrenztemperatur kann die Ansammlung der AgNP an der Oberfläche der Partikel sein, so dass diese verkleinert wird und die Verdunstungsrate der flüssigen Phase reduziert wird bzw. dass die Verdunstung gehemmt wird. Abbildung 100 (Seite 159) zeigt eine deutliche Ansammlung der AgNP an den Partikeloberflächen. MEZHERICHER ET AL.^[147] entwickelten in ihrer Arbeit ein Modell zur Bestimmung der Morphologie von Tropfen, die aus Nanodispersionen, z.B. SiO₂-Nanopartikel in Wasser, bestehen. Sie beschrieben, dass die Nano-

partikel und die Flüssigkeit zur Grenzfläche diffundieren. Dort treffen die Partikel aufeinander und zwischen den Partikeln bildet sich ein Meniskus aus (siehe Abbildung 96), die Kapillarkräfte halten die Partikel zusammen, so dass eine erste durchlässige Partikelhülle gebildet wird.

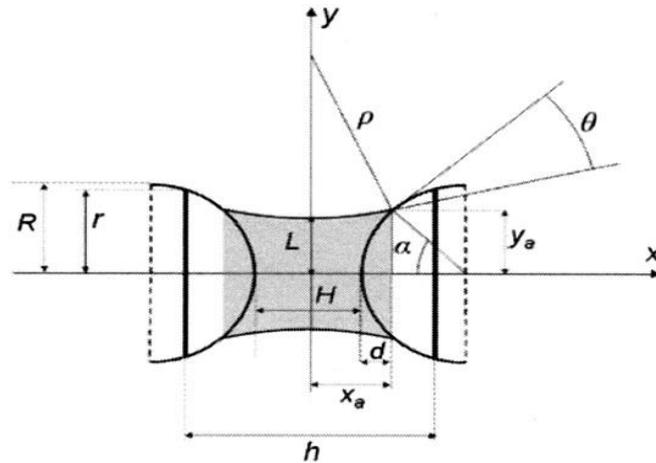


Abbildung 96: Meniskusbildung zwischen zwei Partikeln an der Partikeloberfläche^[147].

Durch die Kapillarkräfte werden die Partikel zusammen und Richtung Partikelzentrum gezogen, die im Tropfen verbleibende Flüssigkeit kann durch die Menisken zwischen den Partikeln an die Partikeloberfläche gelangen. Dadurch, dass die Partikel Richtung Zentrum gezogen werden und die restliche Flüssigkeit zur Oberfläche diffundieren kann bildet sich eine Flüssigkeitsschicht über der durchlässigen Nanopartikelhülle aus. Die konstante Verdunstungsrate im ersten Trocknungsabschnitt wird so nicht gestört und nach MEZHERICHER ET AL.^[147] bleibt sie für Nanodispersionen erhalten, so dass keine Erhöhung der Kühlgrenztemperatur zu erwarten ist auch wenn die Nanopartikel Richtung Partikelgrenzfläche diffundieren. Erst nach Anlagerung weiterer Nanopartikel und bereits reduzierter Flüssigkeit im Tropfeninnern erfolgt eine kompakte Hüllbildung, so dass der zweite Trocknungsabschnitt beginnen kann. In Bezug auf die hier verwendete Monomer-AgNP-Dispersion kann das Modell von MEZHERICHER ET AL.^[147] nicht direkt übertragen werden. Da bei der verwendeten Monomer-AgNP-Dispersion neben der geringeren Konzentration der Nanopartikel nicht nur Wasser, sondern auch ein gelöster Feststoff (NaA) und eine polymerisierbare Substanz (AA) involviert sind. Dies alles kann dazu führen, dass sich keine Menisken ausbilden, sondern die AgNP zusammen mit dem NaA an der Grenzfläche von Tropfen zur Gasphase ausfallen bzw. in AA einpolymerisiert werden. Der Anstieg der Kühlgrenztemperatur kann dann in diesem Fall mit dem höheren Feststoffanteil im Tropfen erklärt werden. Wobei die Daten aus Abbildung 94 nicht dafürsprechen.

Ein anderer Grund für die Erhöhung der Kühlgrenztemperatur kann die hohe Wärmeleitfähigkeit von Silber im Vergleich zum Wasser oder Polymer sein (Tabelle 11). Sobald die AgNP an die Oberfläche diffundiert sind und Kontakt zur Gasphase haben leiten sie die Wärme ins Innere des Tropfens.

Tabelle 11: Wärmeleitfähigkeit von Silber, Wasser und Kunststoffen^[148].

Substanz	Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]
Silber	430
Wasser (0 °C)	0,55
Kunststoff	0,2-0,5

Diese Hypothese muss in weiterführenden Experimenten mit Nanopartikeln, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, bestätigt werden. Dazu würden sich SiO₂ (Siliciumdioxid)-Nanopartikel anbieten, die Wärmeleitfähigkeit von Siliciumdioxid beträgt zwischen 1,2 bis 1,4 W/m*K^[148].

8.8.2 Einfluss der AgNP auf die Morphologie und die Ag-Nanopartikelverteilung im SAP-Partikel

Die Partikelmorphologie der im Levitator hergestellten PAA/PNaA-AgNP-Partikel wurden mittels REM-Aufnahmen bestimmt (Abbildung 97). Abbildung 97 zeigt die Partikelmorphologien in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und vom AgNP-Massenanteil bei einer Levitator-Kammertemperatur von 100°C unter Verwendung von VA-057 als Initiator. Bei den verwendeten AgNP handelt es sich um das kommerzielle Produkt. Wie bereits in den Kapiteln 8.3.2 auf Seite 91 und 8.4.2 auf Seite 110 ausführlich beschrieben werden die Partikel mit steigendem Neutralisationsgrad glatter. Ein Einfluss der AgNP auf die Partikelmorphologie ist nicht zu erkennen. Unabhängig vom Silberanteil weisen die Partikel mit einem DN 0 %, eine stark Ausbuchtungen und eine zerknitterte Oberfläche auf. Bei Proben mit DN 50 % weisen die Proben sowohl glatte als auch zerknitterte Bereiche auf. Für eine DN von 100 % sind ausschließlich glatte Oberflächen zu beobachten. Die in Abbildung 97 dargestellten Partikelmorphologien wurden ebenfalls von HALFAR^[2] bestätigt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die AgNP keinen Einfluss auf die Morphologie haben.

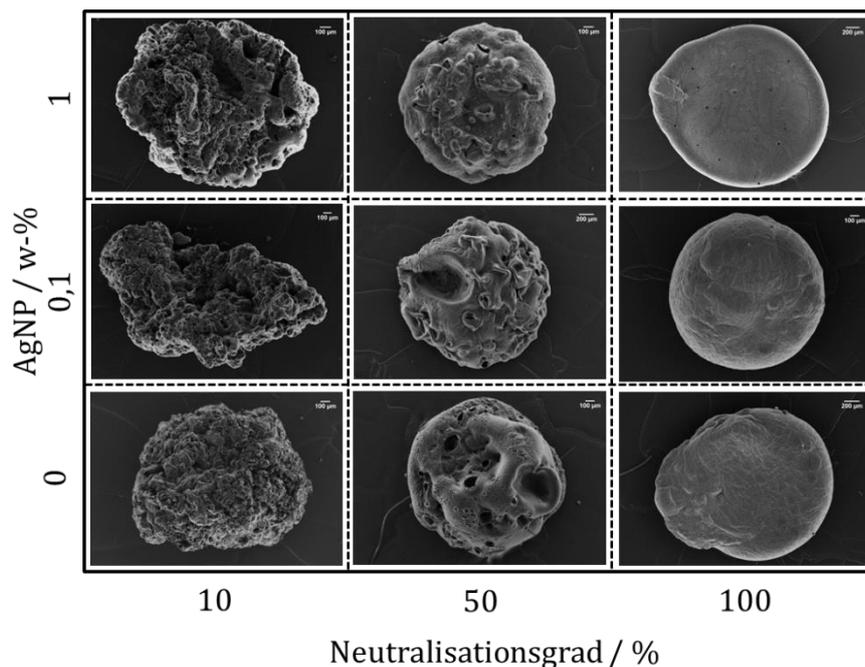


Abbildung 97: Morphologie-Map der Polymerpartikel in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil und vom Neutralisationsgrad bei einer Levitator-Kammertemperatur von 100 °C, mit VA-057 als Initiator.

Neben der Partikelmorphologie wurde die Verteilung der AgNP untersucht. Hier stellt sich die Frage, befinden sich die AgNP nur auf der Oberfläche, nur im Innern oder sind sie gleichmäßig überall zu finden. Dazu wurden sowohl Oberflächen (Abbildung 98) als auch Bruchstücke (Abbildung 99) mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 98 zeigt die Partikeloberflächen zweier levitierter Partikel mit einem DN 90 %. Auf der linken Seite (Abbildung 98) ist ein Partikel ohne Zusatz von AgNP zu sehen. Auf der rechten Seite (Abbildung 98) ist ein Partikel mit 1 % AgNP-Anteil (kommerzielle AgNP) abgebildet. Die Oberfläche der Partikel wurde nach Auffälligkeiten abgesucht, die im SE (Sekundärelektronen)-Detektor nach Ag-Nanopartikeln aussehen. Anschließend wurde anstatt des SE-Detektors der ESB (Energieselektierte Rückstreuerelektronen)-Detektor eingeschaltet. Der ESB-Detektor detektiert die rückgestreuten Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energien. Da Rückstreuerelektronen, die aus AgNP stammen andere Energien aufweisen als Rückstreuerelektronen, die aus einer Polymeroberfläche bzw. NaA-Hülle stammen, kann mittels ESB-Detektor bestimmt werden ob es sich bei den Oberflächenartefakten um AgNP oder Polymerklumpen handelt. Abbildung 98 zeigt in Bild B ein mögliches Ag-Partikel, welches auf der Oberfläche sitzt. Unter Verwendung des ESB-Detektors kann kein Unterschied mehr zur umgebenden Matrix in Bild A erkannt werden. Die rechte Seite in

Abbildung 98 zeigt in Bild *D* eine Ansammlung an kleine Partikeln und Agglomeraten. Unter Verwendung des ESB-Detektors sind diese deutlich als hellere Bereiche auf der Polymermatrix in Bild *C* zu erkennen.

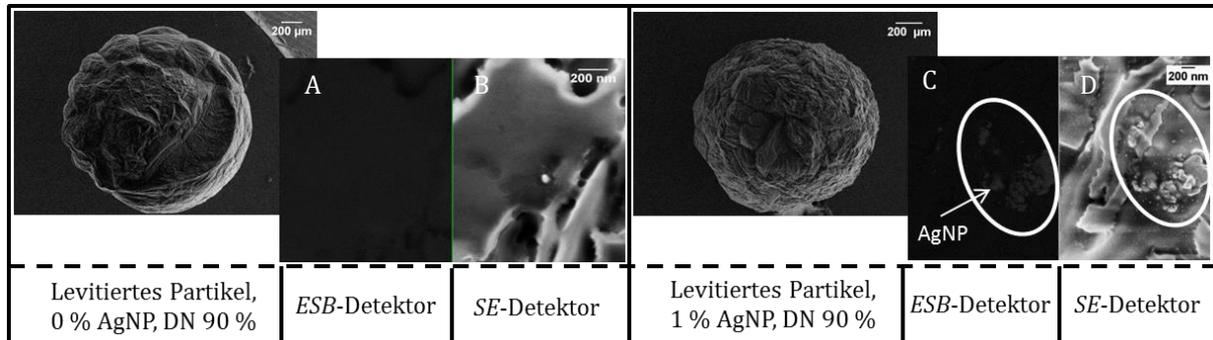


Abbildung 98: Die REM Aufnahmen zeigen die Oberflächen von levitierten Partikeln (DN = 90 %, 100 °C, VA-057) ohne (links) und mit 1 % AgNP (kommerzielle AgNP) (rechts).

Abbildung 99 zeigt Partikelbruchstücke der levitierten Partikel, links mit einem DN 0 % und rechts mit einem DN 100 %. Der AgNP-Anteil beträgt in beiden Partikeln 1 %, dabei handelt es sich um kommerzielle AgNP. Das Partikel mit einem DN von 0 % (Abbildung 99, links) ließ sich schlecht brechen, da es noch etwas weich war. Es wurde mehr gerissen als gebrochen, daraus resultiert der gequetschte Eindruck. Das Partikel war kompakt und wies einige Blaseneinschlüsse auf. Mittels SE- und ESB-Detektor konnten einige Bereiche mit AgNP gefunden werden, eine Auswahl ist in Abbildung 99 Bild *A* und Bild *B* zu erkennen. Da das Partikel mehr gequetscht als gebrochen wurde konnte nicht korrekt zugeordnet werden, ob die AgNP im kompakten Material oder an der Oberfläche der eingeschlossenen Blasen gefunden wurden.

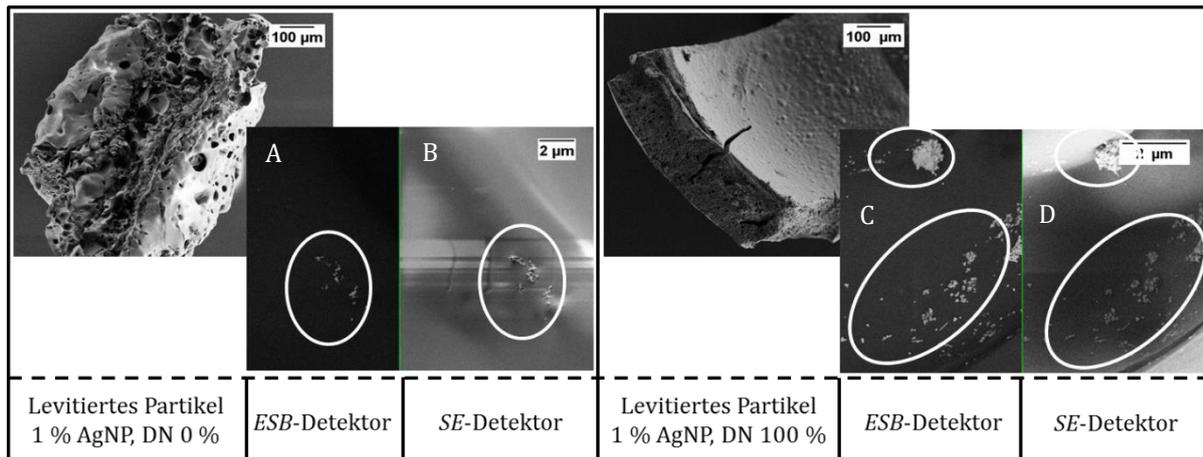


Abbildung 99: REM-Aufnahmen der Partikelbruchstücke levitierter Partikel unter Verwendung von 1 % AgNP (kommerzielle AgNP) mit DN 0 % (links) und DN 100 % (rechts).

Abbildung 98 und Abbildung 99 zeigen, dass die AgNP sowohl auf der Oberfläche der PAA/PNaA-Partikel zu finden sind als auch im Inneren, wobei sie im Inneren überwiegend an Grenzflächen als im kompakten Material gefunden wurden. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel überwiegend zu den Grenzflächen diffundieren. Partikel, die im kompakten Material gefunden wurden konnten vermutlich auf Grund der steigenden Viskosität im Verlauf der Polymerisation nicht mehr weiter diffundieren und sind dort verblieben. MEZHERICHER ET AL.^[147] konnten ebenfalls beobachten, dass die SiO₂-Partikel zur Grenzfläche diffundierten. Ein Grund für die Diffusion der Partikel zu Grenzfläche hin, kann die sich verändernde Zusammensetzung des Tropfens bzw. feuchten Partikels sein. Das Wasser verdunstet, die NaA- und AA-Anteile nehmen zu. Diese Variation der Stoffzusammensetzung wurde in Bezug auf die Dispersionsstabilität nicht in der Sedimentationsbox untersucht. So kann keine Aussage darüber gemacht werden, wie sich die AgNP in höheren Konzentrationen Monomer-Lösung verhalten.

Neben der Verteilung im und auf dem PAA/PNaA-Partikel wurde untersucht, ob die AgNP eher als Agglomerate oder als einzelne AgNP im PAA/PNaA-Partikel zu finden sind. Hierzu wurden vergrößerte REM-Aufnahmen der Partikeloberflächen aufgenommen (Abbildung 100). Abbildung 100 zeigt die Oberflächen levitierter PAA/PNaA-Partikel mit einem DN von 100 % unter Verwendung kommerziellen AgNP und selbst hergestellten AgNP mittels Citrat-Methode mit AgNP-Anteilen von 0,1 % und 1 %. Es ist zu erkennen, dass bei geringerem AgNP-Anteil von 0,1 % die AgNP einzeln und verteilt auf der Oberfläche vorliegen (Abbildung 100, links, Bild A und C). PAA/PNaA-Partikel mit einem AgNP-Anteil von 1 % weisen mehr Agglomerate und nur vereinzelt Bereiche mit einzelnen AgNP auf (Abbildung 100, rechts, Bild B und D). Sowohl bei einem AgNP-Anteil von 0,1 % als auch

1 % kann kein signifikanter Unterschied in der Art der Verteilung auf der Partikeloberfläche in Abhängigkeit der verwendeten AgNP gemacht werden. Sowohl die kommerziellen als auch die selbsthergestellten AgNP agglomerieren bei einem AgNP-Anteil von 1 % auf der Oberfläche. Die Agglomeration der AgNP ist nicht allein des AgNP-Anteils geschuldet. MOHAN ET AL.^[90] stellten AgNP-Hydrogele mittels in situ Reduktionsmethode her und konnten eine einheitliche Verteilung ohne Agglomerate der AgNP beobachten. Da während des Sprühpolymerisationsvorgangs die Reaktionslösung weder gerührt wird und auch keine bereits vorgefertigte Struktur besteht in der sich die AgNP gleichmäßig verteilen können, sind die hier erzielten Ergebnisse in Bezug auf die Verteilung der AgNP im PAA/PNaA-Partikel zufriedenstellend.

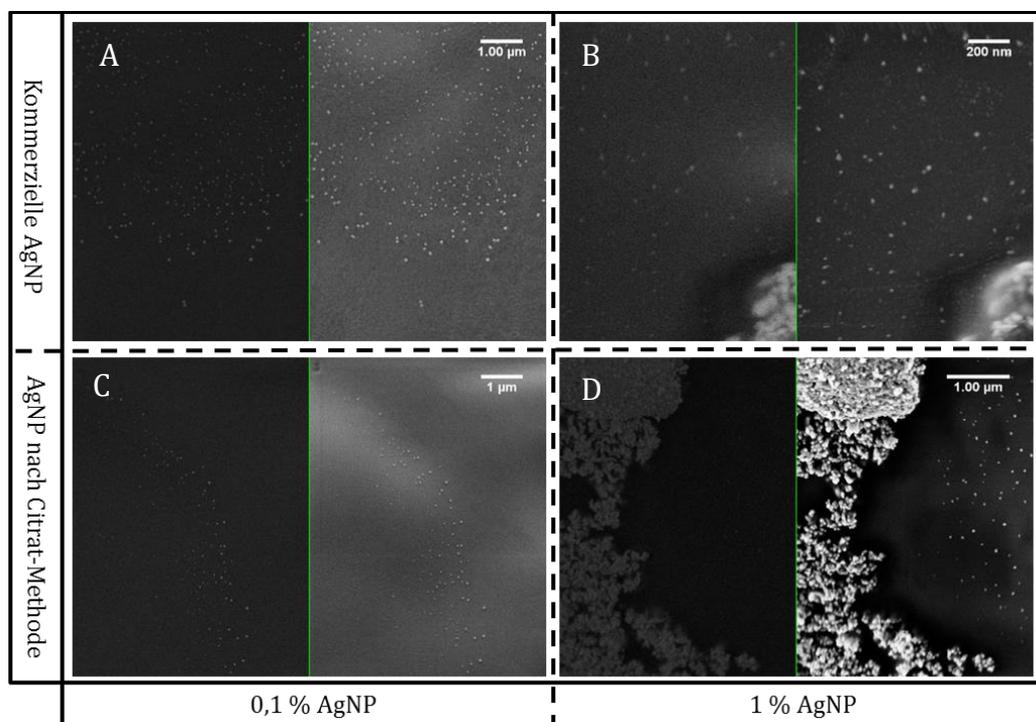


Abbildung 100: Die REM Aufnahmen zeigen die AgNP-Oberflächenverteilung von levitierten Partikeln (DN = 100 %, 100 °C, VA-057) mit 0,1 % und 1 % kommerziellen AgNP und mittels der Citrat-Methode hergestellten AgNP.

8.8.3 Bestimmung der Ag-Konzentration in den levitierten Partikeln

Zur Bestimmung der AgNP-Konzentration wird ein Salpetersäure-Aufschluss wie in Abschnitt 7.6.3 beschrieben durchgeführt. Hierzu werden Proben mit einem AgNP-Sollanteil von 0 %, 0,1 % und 1 % AgNP bezogen auf den Monomeranteil sowie Neutralisationsgrade von 0 % und 100 % verwendet und verglichen. Abbildung 101 zeigt die Ergebnisse der Soll- und Ist-Werte für die AgNP-Anteile in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.

Wie zu erwarten war, wurde in der Kontrollprobe kein Silber nachgewiesen. Unabhängig vom AgNP-Massenanteil ist zu erkennen, dass die Proben mit einem DN von 0 % eine größere Abweichung vom Soll-Wert aufweisen als Proben mit einem DN von 100 %. Die Abweichung vom Soll-Wert für DN 0 % liegt bei einem AgNP-Anteil von 0,1 % bei ~71 % und bei einem AgNP-Anteil von 1 % bei ~77 %. Die Abweichung vom Soll-Wert für DN 100 % liegt bei einem AgNP-Anteil von 0,1 % bei ~+17 % und bei 1 % bei ~36 %. Die positive Abweichung für einen AgNP-Anteil von 0,1 % für die Probe mit einem DN von 100 % kann nicht mit dem Messfehler erklärt werden, da dieser bei der durchgeführten Messung max. 8 % betrug. Demnach wurden bei diesem Versuch bereits sedimentierte AgNP mit in die Pipette aufgesaugt. Generell stimmen diese Ergebnisse mit den Ergebnissen aus den Sedimentationsbox-Versuchen überein (siehe dazu Kapitel 0, Seite 142). Die Stabilität ist bei einem hohen DN besser als bei Proben mit einem kleinen DN, eine direkte Abhängigkeit vom AgNP-Anteil kann in diesen Ergebnissen, im Gegensatz zu den Sedimentationsbox-Versuchen, nicht beobachtet werden.

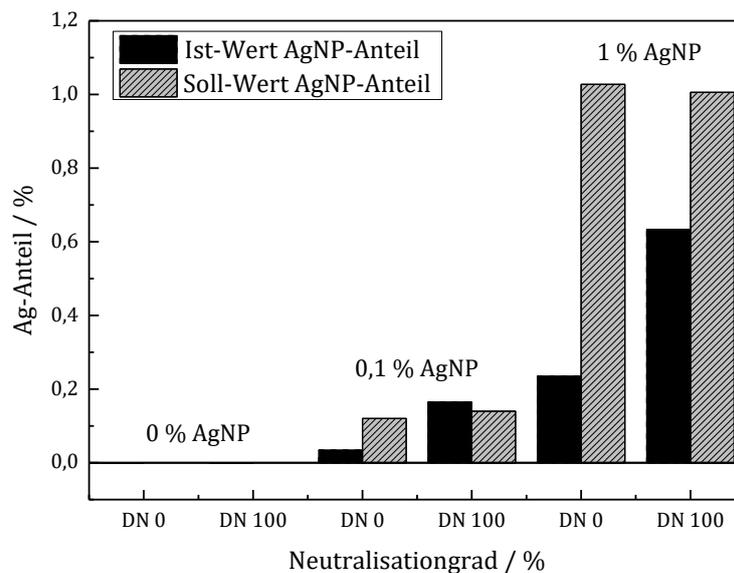


Abbildung 101: Vergleich des Ist- und Soll-AgNP-Anteils bezogen auf den Monomeranteil in den levitierten SAP-Partikeln in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration und des Neutralisationsgrades.

8.9 Die Übertragung antibakterieller Superabsorber in den Sprühturm

Für die Übertragung der antibakteriellen Superabsorber in den Sprühturm wurden zunächst mit den Initiatoren VA-044 und VA-086 und mit selbsthergestellten AgNP versucht und durchgeführt. Hier wurden AgNP nach der Tannin-Citrat-Methode sowie die nachträgliche mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP verwendet. In einer weiteren Versuchsreihe wurde auf die Initiatoren VA-057 und APS zurückgegriffen. Diese wurden zusammen mit den kommerziell erworbenen AgNP verwendet.

8.9.1 Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln

Die Freisetzung der Silber-Ionen bzw. Silbernanopartikel wurde für alle Proben, die mit unterschiedlichen Initiatoren hergestellt wurden, durchgeführt. Die Bestimmung der Silberkonzentration erfolgt stets nach dem 24 stündigem Quellvorgang. Dazu wurden zum einen die AgNP und Ag-Ionen im Überstand nach Quellung bestimmt und zum anderen ausschließlich die Ag-Ionen im Überstand nach der Zentrifugation. Diese Vorgehensweise soll gezielt dafür sorgen, dass nur die Konzentration der Ag-Ionen bestimmt wird und die AgNP am Boden des Zentrifugenröhrchens abgeschieden werden, da nach XIU ET AL. die toxische Wirkung von den Ag-Ionen ausgeht^[101]. Des Weiteren spielt die Nanopartikelgröße bei der Ionenfreisetzung eine Rolle (siehe Kapitel 6, Seite 34), dies konnten ZHANG ET AL.^[104] in ihrer Arbeit zeigen.

Abbildung 102 zeigt die Silberfreisetzung der SAP-Partikel unter Verwendung der selbsthergestellten AgNP bei unterschiedlichen Neutralisationsgraden, die mit dem Initiator VA-044 sprühpolymerisiert wurden. Es ist zu erkennen, dass es unabhängig von den verwendeten AgNP keinen Unterschied in Bezug auf den Neutralisationsgrad gibt. Dies deutet darauf, dass der Neutralisationsgrad keinen signifikanten Einfluss auf die Freisetzung der AgNP hat (Überstand nach Quellung). Für die Ag-Ionen lässt sich eine geringe Abnahme der Freisetzung mit sinkendem DN erkennen. STARÁ ET AL.^[97] stellten in ihrer Arbeit Polymermischungen aus Polyethylen, SAP und AgNP her und konnten zeigen, dass mit steigendem SAP-Anteil (mit DN = 100 %) in der Polymermischung die Ag-Ionen-Freisetzung signifikant zurückging. Sie erklärten dies damit, dass die Ag-Ionen vom SAP absorbiert wurden. Zu erwarten wäre, dass mit steigendem DN die negativen Ladungen des SPA abgeschirmt sind und so mehr Ag-Ionen aus dem Netzwerk diffundieren können. Bei SAP-Partikeln mit kleinem DN liegen die Säuregruppen frei vor und die negativen Ladungen fangen die Ag-Ionen ein, so dass eine Freisetzung gehemmt bzw. reduziert ist. Dies kann die Abnahme der Ag-Ionen-Freisetzung bei kleinem DN erklären.

In Bezug auf die verwendeten AgNP ist zu erkennen (Abbildung 102), dass unter Verwendung von Tannin-Citrat-AgNP mehr AgNP und mehr Ag-Ionen freigesetzt werden als aus den Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP. Bezogen auf den theoretischen Soll-Wert der AgNP-Einwaage in die SAP Sprühmonomerlösung liegt der freigesetzte Ag-Anteil der Tannin-Citrat-AgNP für alle Proben über 10 % (siehe Anhang, Tabelle 25, Seite 213). Für die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP hingegen, trotz einer höheren AgNP-Einwaage von 40 % in die SAP Sprühmonomerlösung, unter 10 % (siehe Anhang, Tabelle 25, Seite 213). Der höhere AgNP-Anteil im Überstand nach Quellung und nach Zentrifugation kann für die Tannin-Citrat-AgNP an Hand ihrer Partikelgröße erklärt werden. Die Tannin-Citrat-Partikel weisen einen Durchmesser von 24 nm auf wohingegen der Durchmesser der Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP 60 nm beträgt (Seite 136). Kleinere AgNP können einfacher aus dem SAP-Netzwerk diffundieren als die größeren AgNP. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP über die Doppelbindung des Methacrylats im Netzwerk kovalent eingebunden sind und aus diesem Grund nicht hinausdiffundieren können. Für die Freisetzung der Ag-Ionen ist ebenfalls die Ag-Nanopartikelgröße entscheidend, da für kleine Partikel die spezifische Oberfläche größer ist, so dass mehr Ionen freigesetzt werden können, dies trifft für die Tannin-Citrat-AgNP zu.

Insgesamt ist der freigesetzte Ag-Anteil in $\mu\text{g Ag/g SAP}$ sowohl für die Tannin-Citrat-AgNP als auch für die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP mit Werten unter $5 \mu\text{g/g}$ zu gering. In der Literatur wird beschrieben, dass die toxische Konzentration für Bakterien zwischen $8\text{-}100 \mu\text{g/g}^{[137]}$ liegt, dies kann mit den SAP-AgNP-Partikeln aus Abbildung 102 nicht erreicht werden.

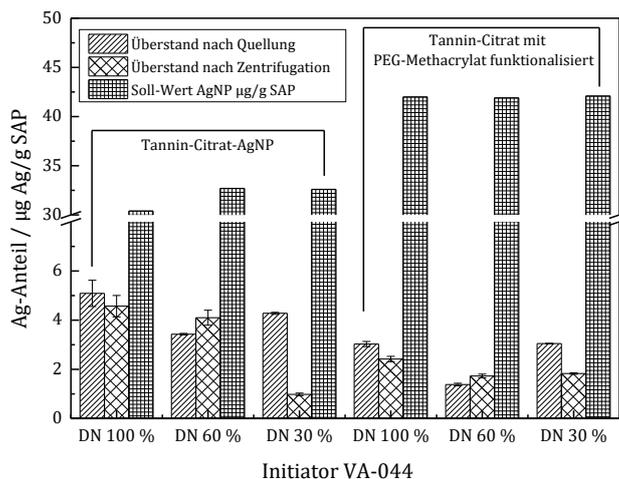


Abbildung 102: Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln direkt nach Quellung und nach Zentrifugation in $\mu\text{g Ag/g SAP}$ -Partikel in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von VA-044 und 120 °C Turmtemperatur.

Neben denen mit VA-044 hergestellten SAP-AgNP-Partikeln wurden ebenfalls SAP-AgNP-Partikel mit dem Initiator VA-086 sprühpolymerisiert. VA-086 liegt nicht als Hydrochlorid vor, so dass eine höhere Freisetzung an Ag-Ionen erwartet wurde. Abbildung 103 zeigt die Ag-Anteile in $\mu\text{g/g SAP}$ unter Verwendung von VA-086 als Initiator. Die mit VA-086 sprühpolymerisierten SAP-AgNP-Partikel zeigen sowohl für die Tannin-Citrat- als auch für die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP einen deutlich größeren freigesetzten AgNP-Anteil bezogen auf die AgNP-Einwaage in die Sprühmonomerlösung als unter Verwendung von VA-044. Der freigesetzte AgNP-Anteil in % bezogen auf die AgNP-Einwaage beträgt für VA-086 unabhängig vom Verwendeten AgNP zwischen 17-45 % (siehe Anhang, Tabelle 25, Seite 213). Für die Freisetzung der Ag-Ionen sind die Werte mit denen von VA-044 zu vergleichen. Hier beträgt der freigesetzte Anteil in % an Ag-Ionen für die Tannin-Citrat-AgNP ebenfalls $\sim 10\%$ und für die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP unter 5% (siehe Anhang, Tabelle 25, Seite 213). Der große Anteil an freigesetzten AgNP unter Verwendung von VA-086 kann an Hand der unvollständigen Polymerisation erklärt werden. Die mittels VA-086 sprühpolymerisierten SAP-Partikel weisen eine sehr löchrige Partikeloberfläche auf (siehe Abbildung 110, Seite 174) und auch die hohen TOC-Anteil sowie der große Quellungsgrad (siehe Abbildung 69, Seite 120) bestätigen, dass das Netzwerk weitmaschig und der lösliche Anteil hoch ist. Demnach könne die AgNP einfacher aus dem Netzwerk heraus diffundieren und führen zu einem großen AgNP-Anteil im Überstand nach Quellung.

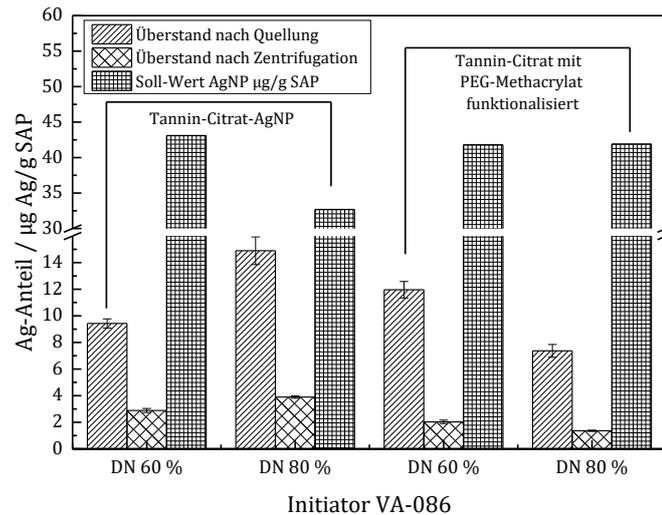


Abbildung 103: Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln direkt nach Quellung und nach Zentrifugation in $\mu\text{g Ag/g SAP}$ -Partikel in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von VA-086 und 120 °C Turmtemperatur.

Der freigesetzte Ag-Ionen Anteil ist im Vergleich mit den SAP-AgNP-Partikeln, die mittels VA-044 sprühpolymerisiert wurden, zu vergleichen. Demnach kann davon ausgegangen werden, da die AgNP-Einwaage in die Sprühmonomerlösung sowohl für VA-044 als auch für VA-086 zwischen 30-40 ppm lag, dass die Ag-Ionen unabhängig vom Aufenthaltsort der AgNP Ag-Ionen freisetzen. Unter Verwendung von VA-044 verbleiben mehr AgNP im Netzwerk, der freigesetzte Anteil an Ag-Ionen entspricht dem freigesetzten Ag-Ionen Anteil für Proben die mit VA-086 hergestellt wurden, wobei der freigesetzte AgNP-Anteil für VA-086 höher ist.

Da der freigesetzte Ag-Ionen Anteil in $\mu\text{g Ag/g SAP}$ für die mit VA-086 hergestellten Proben ebenfalls unterhalb von 8 $\mu\text{g/g}$ liegt, sind auch diese Partikel in Bezug auf die Freisetzung der Ag-Ionenmenge für antibakterielle Zwecke nicht ausreichend geeignet.

Nachfolgend wurde untersucht, welchen Einfluss die unterschiedlichen AgNP auf den TOC-Anteil und den Quellungsgrad haben. Diese Untersuchungen wurden sowohl für die mittels VA-044 (Abbildung 104) als auch VA-086 (Abbildung 105) hergestellten SAP-AgNP-Partikel durchgeführt und verglichen. Die Daten bezüglich Quellungsgrad und TOC-Gehalt für VA-044 und VA-086 ohne Zusatz von AgNP sind in Abbildung 69 auf Seite 120 abgebildet.

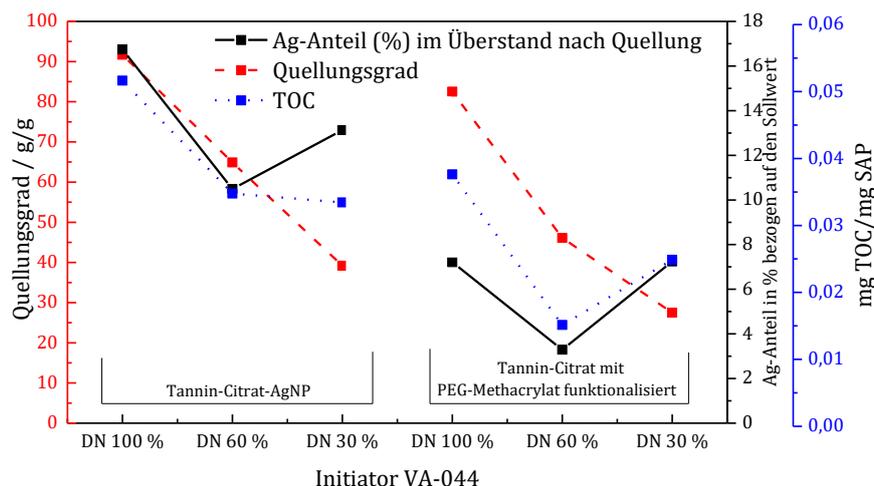


Abbildung 104: Freigesetzter Silberanteil unterschiedlicher AgNP in % in Bezug auf den Sollwert in Abhängigkeit vom Quellungsgrad und TOC-Wert bei variierendem Neutralisationsgrad unter Verwendung des Initiators VA-044.

Abbildung 104 zeigt, dass für die Tannin-Citrat-AgNP die Kurven für den AgNP-Anteil, den TOC-Wert und den Quellungsgrad einhergehen. Ein Ausreißer stellt die Probe mit einem DN von 30 % dar. Hier steigt der AgNP-Anteil, wohingegen TOC und Quellungsgrad abnehmen. Für Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierte AgNP zeigen der AgNP-Anteil, der TOC-Wert und der Quellungsgrad ebenfalls einen gleichen Kurvenverlauf, wobei der AgNP-Anteil geringer ausfällt als für die Tannin-Citrat-AgNP. Der gleiche Kurvenverlauf bedeutet, dass die Werte voneinander abhängig sind. Je höher der Quellungsgrad und der TOC-Wert, desto höher ist auch der AgNP-Anteil. Dies lässt sich damit erklären, dass die AgNP bei stärkerer Quellung und höherem löslichen Anteil besser aus dem Netzwerk diffundieren können bzw. mit herausgelöst werden. Die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierte AgNP sind größer, dies erschwert die Diffusion aus dem Netzwerk, außerdem besteht die kovalente Einbindung in das Netzwerk. In der Literatur^[90], ^[91], ^[149] wird beschrieben, dass durch das Einbetten von AgNP in das Netzwerk, Hydrogele und superabsorbierende Polymere einen höheren Quellungsgrad aufweisen als solche ohne AgNP. Dies wird mit der zusätzlichen Oberflächenladung der Nanopartikel, welche ins Netzwerk durch die AgNP eingebracht wird und der daraus resultierenden Erhöhung des osmotischen Drucks, begründet. Dies kann für die sprühpolymerisierten SAP-AgNP-Partikel nicht bestätigt werden (Vergleiche Abbildung 104 mit Abbildung 69 auf Seite 120). In Tabelle 12 sind die Quellungsgrade für die SAP-Partikel ohne AgNP mit den SAP-AgNP-Partikeln aufgeführt.

Tabelle 12: Quellungsgrad Q_m in Abhängigkeit vom DN und AgNP-Typ im SAP unter Verwendung von VA-044. Im Vergleich dazu ist der Q_m für SAP-Partikel ohne AgNP angegeben. (DN 30 % wurde für den Versuchsplan SAP ohne AgNP nicht hergestellt)

DN [%]	Q_m [g/g] SAP-Partikel ohne AgNP	DN [%]	Q_m [g/g] SAP-AgNP-Partikel	
			Tannin-Citrat	Tannin-Citrat mit PEG-Me- thacrylat
100	127,4	100	91,7	82,5
50	66,5	60	64,9	46,1

Der Quellungsgrad ist bei einem DN von 100 % für die SAP-Partikel ohne AgNP um 28 % (Tannin-Citrat) und um 35 % (Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat) höher als für die SAP-AgNP-Partikel. Für DN 50 % bzw. 60 % ist der Q_m für die SAP-Partikel ohne AgNP ähnlich (Tannin-Citrat) bzw. um 31 % (Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat) höher als bei den SAP-AgNP-Partikeln. Diese Ergebnisse decken sich nicht mit der Literatur^{[90], [91], [149]}. Der Quellungsgrad verhält sich genaue Entgegengesetz, SAP-Partikel ohne AgNP weisen einen höheren Quellungsgrad auf. Ein Grund dafür kann sein, dass die von den AgNP freigesetzten Ionen überwiegend im Netzwerk verbleiben und die Ladung des SAPs abschirmen, so dass eine Netzwerkexpansion auf Grund der Abstoßung der negativen Ladung des Netzwerkes reduziert wird.

Abbildung 105 zeigt ebenfalls, dass für die Tannin-Citrat-AgNP die Messergebnisse für den AgNP-Anteil, den TOC-Wert und den Quellungsgrad einhergehen. Dies bestätigt die Erklärung für die Daten aus Abbildung 104. Für die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierte AgNP verhält sich der AgNP-Anteil entgegengesetzt des Quellungsgrades und des TOC-Wertes. Dies kann der unvollständigen Polymerisation der SAP-AgNP-Partikel geschuldet sein. Einige Partikel werden trotz kovalenter Bindung auf Grund des großen löslichen Anteils aus dem SAP-AgNP-Partikel gewaschen oder diffundieren aufgrund einer möglichen großen Maschenweite aus den Partikeln. Aufgrund der hohen TOC-Werte (Abbildung 69 auf Seite 120) können für diese Ergebnisse (Abbildung 105) keine validen Aussagen getroffen werden.

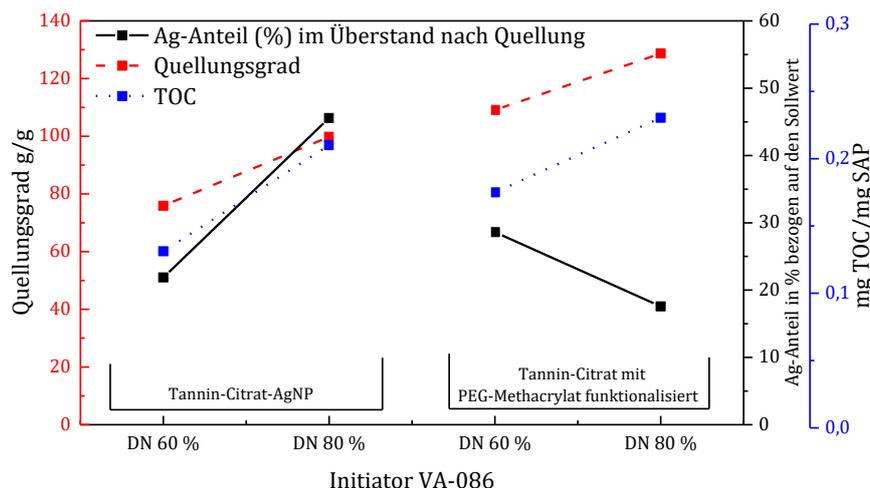


Abbildung 105: Freigesetzter Silberanteil unterschiedlicher AgNP in % in Bezug auf den Sollwert in Abhängigkeit vom Quellungsgrad und TOC-Wert bei variierendem Neutralisationsgrad unter Verwendung des Initiators VA-086.

In Tabelle 13 sind die Quellungsgrade für die SAP-Partikel ohne AgNP und die der SAP-AgNP-Partikeln aufgeführt. Die Werte bestätigen ebenfalls nicht die Literatur^{[90], [91], [149]}. Die Quellungsgrade für die SAP-Partikel ohne AgNP sind im Vergleich zu den Tannin-Citrat-AgNP um ~14 % (DN 80 %) und ~42 % (DN 60 %) größer. Die Unterschiede zu den Tannin-Citrat PEG-Methacrylat AgNP sind nicht so groß, wobei der Q_m für einen DN von 80 % für die SAP-AgNP-Partikel um ~11 % größer ist.

Tabelle 13: Quellungsgrad Q_m in Abhängigkeit vom DN und AgNP-Typ im SAP unter Verwendung von VA-086. Im Vergleich dazu ist der Q_m für SAP-Partikel ohne AgNP angegeben.

DN [%]	Q_m [g/g] SAP-Partikel ohne AgNP	Q_m [g/g] SAP-AgNP-Partikel	
		Tannin-Citrat	Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat
80	115,5	99,8	128,7
60	130,2	75,9	109,1

Die TOC-Werte werden sowohl für die mit VA-044 (Abbildung 104) als auch für die mit VA-086 (Abbildung 105) hergestellten SAP-AgNP-Partikel nicht beeinflusst (Vergleiche dazu Abbildung 69 auf Seite 120).

Die freigesetzte Menge an Ag-Ionen war für die selbst hergestellten AgNP in Kombination mit VA-044 und VA-086 zu gering. Aus diesem Grund wurde die Eingesetzte Menge auf 0,1 bzw. 1 % an AgNP erhöht. Dies erfolgt mit dem Einsatz der kommerziellen AgNP. Als Initiator wurden VA-057 und APS verwendet, da diese Initiatoren im Gegensatz zu VA-044 nicht als Hydrochlorid vorliegen. Für die mit VA-057 hergestellten SAP-AgNP-Partikel wurde vorab mittels Graphitroh-AAS der tatsächliche Silberanteil in den SAP-AgNP-Partikeln bestimmt (Abbildung 106). Dies erfolgte analog zur Untersuchung der levitierten Partikel (Vergleiche Abschnitt 8.8.3, Seite 159, Abbildung 101).

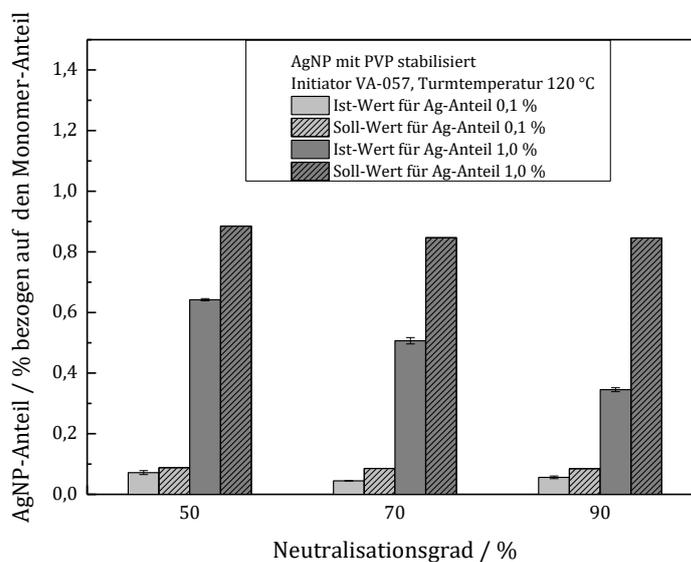


Abbildung 106: Theoretischer (Soll)-Wert und tatsächlicher (Ist)-Wert des Ag-Anteils in % in den hergestellten SAP-Partikeln mittels VA-057 bei 120 °C Turmtemperatur.

Abbildung 106 zeigt die den AgNP-Anteil in % bezogen auf die eingesetzte Menge an AgNP in die Sprühmonomerlösung. Es ist zu erkennen, dass die Abweichung des Ist-Wertes für den Soll-AgNP-Anteil 0,1 % und 1 % für die niedrigen Neutralisationsgrade geringer ist als für die höheren Neutralisationsgrade (siehe auch Tabelle 14). Die Werte wurden so nicht erwartet, dass die Stabilitätsmessung mittels Sedimentationsbox (Abschnitt 0, Seite 142) und die Ergebnisse der levitierten Partikel (Abbildung 101, Seite 160) einen entgegengesetzten Trend zeigen. Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit steigendem DN eine höhere Stabilität der Dispersion erreicht werden konnte, dies zeigen auch die Ergebnisse der levitierten Partikel.

Tabelle 14: Abweichung in % des Ist-AgNP-Anteils vom Soll-Wert 0,1 % und 1 % unter Verwendung von VA-057 in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.

AgNP-Anteil [%]	Abweichung in % vom Soll-Wert für Proben mit:		
	DN 50 %	DN 70 %	DN 90 %
0,1	18,6	48,0	33,5
1,0	27,4	40,2	59,2

Ein Grund für die gegenläufigen Ergebnisse kann die Handhabung der Sprühmonomerlösung am Sprühturm sein. Die zu versprühenden Ag-Monomer-Dispersion wird mittels Spritzenpumpe in den Sprühkopf gefördert. Hier kann es dazukommen, dass bereits abgesetzte AgNP bei geringem DN durch den Kolben der Spritze gefördert werden. Der Einfluss des Fördermechanismus auf die AgNP-Monomer-Dispersion bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Abbildung 107 zeigt die Silberfreisetzung der SAP-AgNP-Partikel in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und des Soll-AgNP-Anteils 0,1 und 1%, die mittels VA-057 hergestellt wurden. In Abhängigkeit vom Soll-AgNP-Anteil ist zu erkennen, dass bei hohem Soll-AgNP-Anteil (1%) die AgNP-Freisetzung geringer ausfällt als bei einem niedrigen Soll-AgNP-Anteil (0,1 %). Der freigesetzte AgNP-Anteil bezogen auf den Soll-Wert beträgt für die Proben mit 1 % Soll-Wert zwischen 0,1-0,2 % und für die Proben mit 0,1 % Soll-Wert 3,0-0,3 % (siehe Anhang, Tabelle 26, Seite 214). Dies lässt sich zum einen durch die geringere Stabilität der höherkonzentrierten AgNP-Monomer-Dispersion erklären (vergleiche Abbildung 89, Seite 147). Durch die geringere Stabilität sedimentieren mehr AgNP und der Anteil an AgNP in der Dispersion ist geringer. Wohingegen die Bestimmung des tatsächlichen AgNP-Anteils (Abbildung 106, Seite 168) dieser Vermutung widerspricht. Hier ist zu erkennen, dass der Ist-Anteil im Vergleich zum Soll-Anteil für 1 % Soll-Anteil ähnliche Abweichungen aufweist und dies bezogen auf die Gesamtpartikelmasse einen höheren AgNP-Anteil mit sich bringt.

Ein möglicher Grund für die geringere Freisetzung kann die Partikelgröße der verwendeten kommerziellen AgNP sein. Die kommerziellen Partikel weisen eine bimodale Verteilung auf mit einem Peak bei 70 nm und einem Peak bei 430 nm (siehe Abbildung 84, Seite 141). Bei der Polymerisation diffundieren die AgNP an die Partikelgrenzfläche. Bei den SAP-AgNP-Partikeln mit größerem AgNP-Anteil verbleiben vermutlich mehr AgNP im Inneren der SAP-Partikel auf Grund der Viskositätszunahme durch die Polymerisation. Beim Quellungsvorgang können die AgNP leicht aus dem SAP-Partikel diffundieren, die

an der Oberfläche des SAP-Partikels sitzen. Die AgNP, die sich im Inneren des SAP-Partikels befinden, können auf Grund ihrer Größe das SAP-Netzwerk nicht verlassen. Somit diffundieren nur die an der Oberfläche lokalisierten AgNP in das Medium und der Großteil der Partikel bleibt im Inneren zurück, dies scheint unabhängig vom ursprünglichen AgNP-Anteil zu sein.

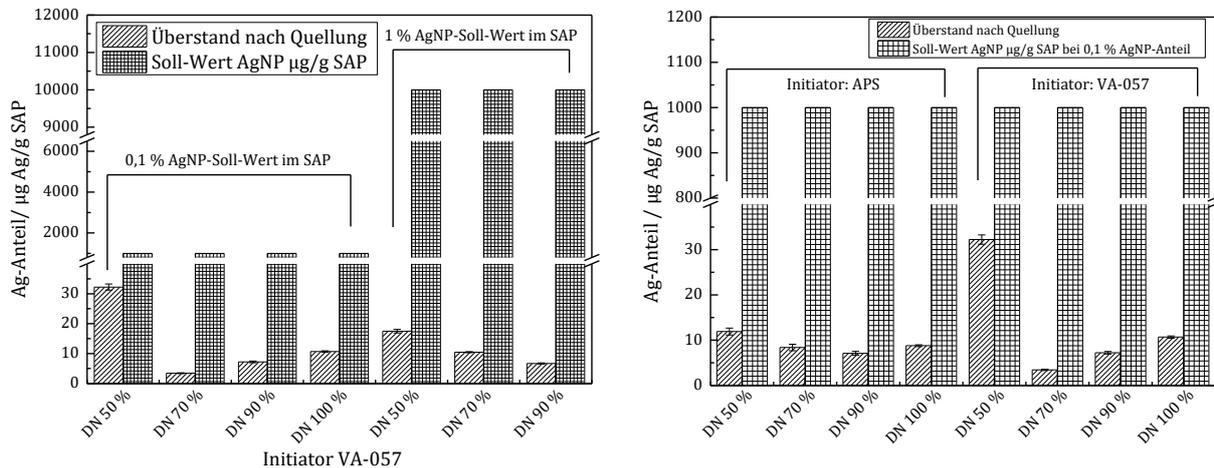


Abbildung 107: Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln direkt nach Quellung bezogen auf den Sollwert in µg Ag/g SAP Partikel in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und 0,1 % und 1 % Ag-Anteil unter Verwendung von VA-057 (links) und in Abhängigkeit von VA-057 und APS unter Verwendung von 0,1 % Ag-Anteil (rechts) bei 120 °C Turmtemperatur.

Dass die Ag-Nanopartikelgröße einen Einfluss auf die Freisetzung hat, zeigt der Vergleich zwischen Abbildung 107 (links), Abbildung 102 und Abbildung 103. Trotz einer geringeren AgNP Einwaage in die Sprühmonomerlösung setzten die SAP-AgNP-Partikel bei denen die Tannin-Citrat und die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP eingesetzt wurden, mehr AgNP frei als die Proben mit den konventionellen AgNP (Vergleiche Tabelle 25 und Tabelle 26, Seite 214). Die Tannin-Citrat- (24 nm) und die Tannin-Citrat und die Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP (60 nm) sind kleiner als die konventionellen AgNP (70 nm) und dessen Agglomerate (430 nm).

Neben den VA-057 wurden auch SAP-AgNP-Partikel mittels APS als Initiator hergestellt (Abbildung 107, rechts). Der TOC-Wert und Quellungsgrad der mittels APS hergestellten SAP-Proben ohne AgNP liegt in der gleichen Größenordnung wie die Werte für SAP-Partikel ohne AgNP, die mit VA-057 hergestellt wurden (Vergleiche Abbildung 69, Seite 120). Dies lässt darauf schließen, dass möglicherweise eine ähnliche Silberfreisetzung zu erwarten ist. Die Ergebnisse bestätigen diese Vermutung (Abbildung 107, rechts). Allerdings unterscheiden sich die Proben stark in ihren GPC Ergebnissen (siehe Abbildung 72,

Seite 125 für VA-057 und Abbildung 74, Seite 127 für APS). Die Molmasse für VA-057 (DN = 100 %, 120°C) beträgt 93556 g/mol (PDI = 6,1), die Molmasse für APS (DN = 100 %, 120 °C) beträgt 5362 g/mol (PDI = 62,3). Dies lässt vermuten, dass möglicherweise die Proben, die mit VA-057 hergestellt wurden größere Maschenweiten aufweisen und die AgNP möglicherweise leichter aus dem Polymernetzwerk diffundieren können. Wohingegen für die Proben, die mit APS hergestellt wurden, die Polymerketten kürzer sind, dies lässt eine kleinere Maschenweite vermuten, so dass die AgNP nicht oder nur schwer aus dem Polymernetzwerk diffundieren können. Die GPC-Ergebnisse korrelieren nicht in dem Maße mit den Ergebnissen (Abbildung 107, rechts) der Silberfreisetzung wie erwartet. Die Molmassen der PAA/PNaA-Partikel die mittels von VA-057 und APS hergestellt wurden unterschieden sich zwischen ~18-45-fach voneinander. Diese Unterschiede sind in der Silberfreisetzung nicht zu beobachten. Ein Grund dafür könnte, dass trotz der größeren möglichen Maschenweite der VA-057 Proben sein, dass die Maschenweiten für die kommerziellen AgNP und dessen AgNP Agglomerate immer noch zu klein sind. Hier müssen weitere Untersuchungen bezüglich der Maschenweite, der Vernetzungspunkte und der Silberfreisetzung durchgeführt werden.

Für die Herstellung von SAP-AgNP-Partikeln wurden für APS nur Ag-Monomer-Dispersionen mit einer Konzentration von 0,1 % AgNP-Anteil versprüht, da bei einer Ag-Monomer-Dispersion mit einem AgNP Anteil von 1 % die Blende des Sprühkopfes direkt verstopft war. Die Stabilitätsunterschiede zwischen VA-057 und APS sind gering (Vergleiche Abbildung 89, Seite 147). Trotzdem ist für APS eine stärkere Agglomeratbildung zu beobachten, dies konnte der Grund dafür sein, dass das Versprühen der 1 % AgNP-Monomer-Dispersion mit APS zur Verstopfung des Sprühkopfes führte.

Die freigesetzte Menge an Silber für die VA-057 Proben mit Werten > 8 µg/g Ag höher als für die Proben die mit VA-044 und VA-086 hergestellt wurden. Besonders die Werte für einen DN von 50 % liegen mit 32,2 µg/g (AgNP-Anteil von 0,1 %) und 17,4 µg/g (AgNP-Anteil von 1 %) am höchsten. Diese Proben sind aufgrund ihrer hohen Freisetzung an Silber interessant für die antibakteriellen Tests. Aus diesem Grund wurde nur mit den Proben, die mit VA-057 hergestellt wurden, die Silberfreisetzung und Quellungstest (siehe Abschnitt 8.9.3, Seite 178) in isotonischer Kochsalzlösung untersucht und durchgeführt. Die isotonische Kochsalzlösung (0,9 w-% NaCl) soll das biologische Medium imitieren in denen nachfolgend die antibakteriellen Tests stattfinden, so kann vorab das Verhalten der SAP-AgNP-Partikel in Bezug auf Silberfreisetzung und Quellungsverhalten (siehe Abschnitt 8.9.3, Seite 178) untersucht werden. Abbildung 108 zeigt die Silberfreisetzung von

SAP-AgNP-Partikeln mit einem AgNP-Anteil von 1 %, hergestellt unter Verwendung von VA-057, in destilliertem Wasser und in isotonischer Kochsalzlösung.

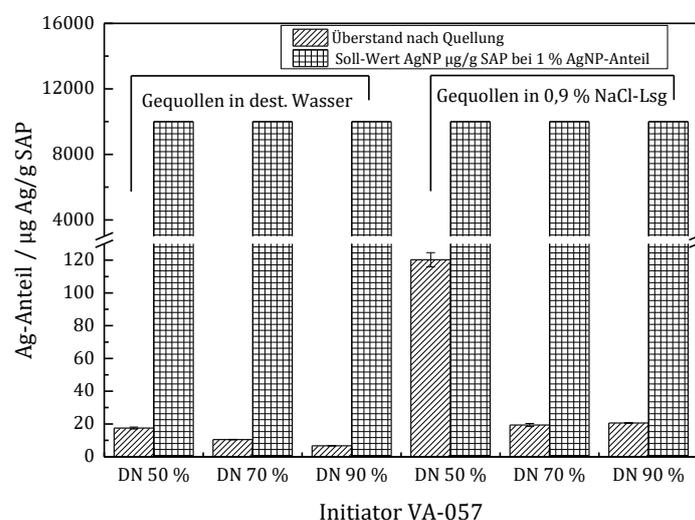


Abbildung 108: Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln direkt nach Quellung bezogen auf den Sollwert in $\mu\text{g Ag/g SAP}$ -Partikel in Abhängigkeit vom Quellungsmedium dest. Wasser und 0,9 % NaCl-Lösung bei unterschiedlichen Neutralisationsgraden unter Verwendung von VA-057 und 1 % Ag-Anteil

Abbildung 108 zeigt, dass die Silberfreisetzung geringfügig für die Proben mit einem DN von 70 % und 90 % aber deutlich für die Probe mit einem DN von 50 % in isotonischer Kochsalzlösung zunimmt. In Tabelle 15 sind die zugehörigen Messdaten sowie die Zunahme der Ag-Freisetzung unter Verwendung von isotonischer NaCl-Lösung gezeigt.

Tabelle 15: Ag-Freisetzung der mittels VA-057 hergestellten Proben in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von dest. Wasser und isotonischer NaCl-Lösung als Quellungsmedium.

DN [%]	Ag-Freisetzung in dest. Wasser [$\mu\text{g/g}$]	Ag-Freisetzung in 0,9 % NaCl-Lösung [$\mu\text{g/g}$]	Zunahme der Ag-Freisetzung [%]
50	17,5	120,2	586,9
70	10,4	19,3	85,6
90	6,6	20,5	210,6

Die Werte in Tabelle 15 zeigen, dass durch das Quellenlassen der SAP-AgNP-Partikel die Ag-Freisetzung zugenommen hat. Der Quellungsgrad wird unter Verwendung von salzhaltigen-Lösungen auf Grund des geringen osmotischen Druck zwischen gequollenem Polymernetzwerk und Salzlösung geringer^[42]. Demnach ist die Diffusion der AgNP aus dem Polymernetzwerk erschwert. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass überwiegend Ag-Ionen aus dem Polymernetzwerk im Austausch mit Na-Ionen diffundieren. Der Austausch zwischen den Ag-Ionen und den Na-Ionen wird durch die höhere Affinität der Na-Ionen zur Carboxylat-Gruppe gefördert, so dass dieser Effekt die geringere Quellung im salzhaltigen Medium überfindet. Ein Grund dafür, dass die Ag-Freisetzung bei einem DN von 50 % mit einer Zunahme von über 500 % am größten ausfällt kann ein etwas höherer osmotischer Druck zwischen Polymernetzwerk und Quellmedium sein. Die Na-Ionen diffundieren einfacher ins Netzwerk, da auf Grund des niedrigeren Neutralisationsgrads mehr freie Säuregruppen vorliegen, die Na-Ionen anziehen.

Abbildung 109 zeigt den Quellungsgrad, die TOC-Werte und den Ag-Anteil in % im Überstand nach Quellung in destilliertem Wasser und isotonischer NaCl-Lösung. Es ist zu erkennen, dass der Quellungsgrad bei Verwendung von dest. Wasser höher ist als bei Verwendung einer 0,9 % NaCl-Lösung. Dies wird nochmal ausführlich auf Seite 178 in Abschnitt 8.9.3 gezeigt und diskutiert. Der TOC-Gehalt wird durch das Quellungsmedium nicht signifikant beeinflusst. Die freigesetzte Menge an Ag ist deutlich vom Quellungsmedium abhängig. Abbildung 109 bestätigt, dass die Ag-Freisetzung in Abhängigkeit vom Medium vom Austausch zwischen den Na-Ionen und den Ag-Ionen abhängt und vom TOC-Gehalt, da dieser vom Quellungsmedium nicht beeinflusst wird.

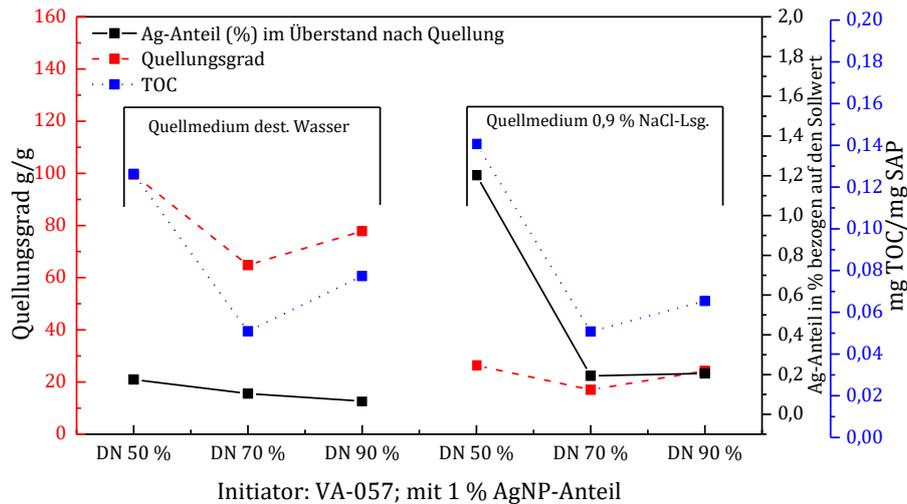


Abbildung 109: Freigesetzter Silberanteil aus SAP-Partikeln mit 1 % AgNP-Anteil in Abhängigkeit vom Quellungsgrad und TOC-Wert bei variierendem Neutralisationsgrad unter Verwendung des Initiators VA-057 und unterschiedlichen Quellungsmedien.

8.9.2 Abhängigkeiten der Superabsorber-Eigenschaften von AgNP

Ein möglicher Einfluss der AgNP auf die SAP-Partikel, die im Sprühturm hergestellt wurden, wurde mittels REM untersucht. Hierzu wurden von denen mit VA-086 hergestellten Partikeln gesamte Partikelmorphologie (Abbildung 110) sowie die Partikeloberflächen (Abbildung 111) unter Verwendung des ESB- und SE-Detektors untersucht.

Abbildung 110 zeigt die mittels VA-086 hergestellten Partikel ohne Zusatz von AgNP sowie mit Zusatz von Tannin-Citrat AgNP und Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat funktionalisierten AgNP.

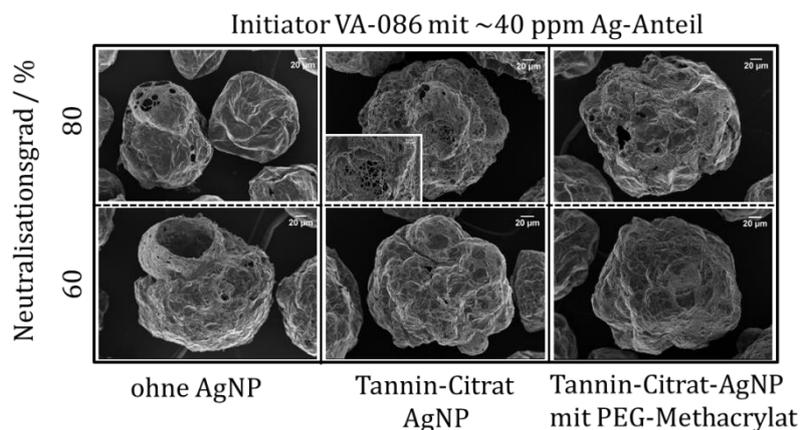


Abbildung 110: SAP-Partikel Morphologie Map unter Verwendung von VA-086 als Initiator bei einem DN von 60 % und 80 % und einer Turmtemperatur von 120°C mit unterschiedlichen AgNP.

Die Partikel weisen alle unabhängig vom verwendenden AgNP-Typ eine löchrige Partikelhülle auf. Sowohl bei einem DN von 60 % als auch für eine DN von 80 %. Dies bestätigt die Behauptungen in Bezug des hohen TOC-Gehaltes (Vergleiche Abbildung 69, Seite 120) und der geringen Restfeuchte (Vergleiche Abbildung 68, Seite 116). Die Löcher in der Partikeloberfläche weisen darauf hin, dass die Polymerisation erst spät und unvollständig abgelaufen ist, woraus ein hoher TOC-Gehalt resultiert. Durch die löchrige Partikeloberfläche kann enthaltene Restfeuchte leicht herausdiffundieren und muss, wie bei dichten Partikelhüllen, die Partikelhülle als sogenanntes Diffusionshindernis nicht überwinden. Die AgNP scheinen augenmerklich keinen Einfluss auf die Partikelhülle zu haben. Proben mit AgNP weisen ebenfalls eine löchrige Partikelhülle auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass die geringe Erhöhung der Kühlgrenztemperatur, welche bei der Levitation von PAA/PNaA-AgNP-Partikeln (siehe 8.8.1, Seite 151) beobachtet wurde, für Proben die mit VA-086 hergestellt wurden keinen Einfluss hat. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da bei einer erhöhten Kühlgrenztemperatur der Zerfall des Initiators beschleunigt wird. Die Beschleunigung führt dazu, dass die Polymerisation über einen längeren Zeitraum ablaufen kann. Dies sollte dazu führen, dass die Partikelhülle dicht und das Partikel schneller auspolymerisiert ist. Für VA-086 trifft dies nicht zu, da die Halbwertszeit auch durch eine Erhöhung der Kühlgrenztemperatur zu gering ist im Vergleich zu VA-044 oder VA-057.

Abbildung 111 (VA-086) und Abbildung 112 (VA-044) zeigt die Partikeloberfläche im REM, die mit einem ESB- und SE-Detektor aufgenommen wurde.

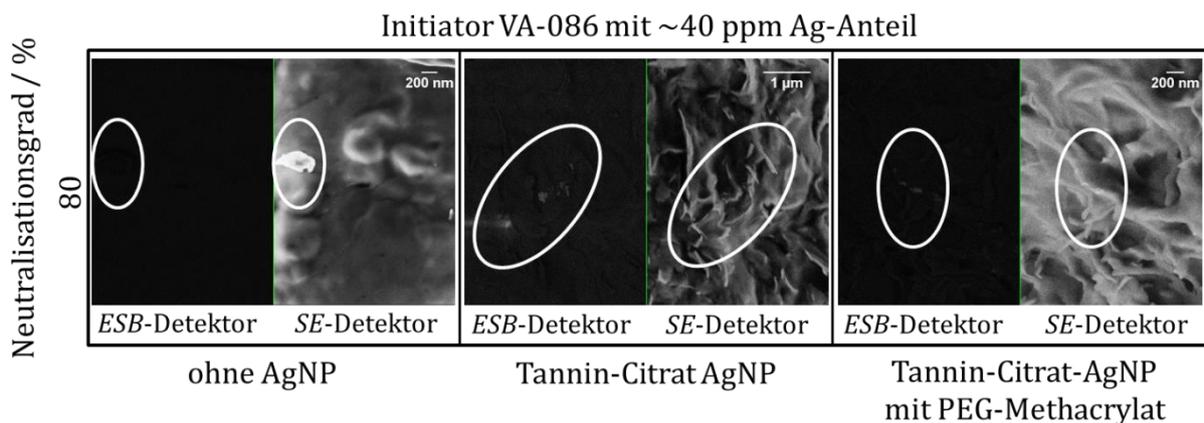


Abbildung 111: REM-Aufnahmen mit dem ESB- und SE-Detektor zeigen die SAP-Partikeloberflächen ohne und mit 40 ppm AgNP unter Verwendung von VA-086 bei einer Turmtemperatur von 120 °C und einem Neutralisationsgrad von 80 %.

Dazu wurden drei jeweils Proben mit einem DN von 80 % für VA-086 und mit einem DN von 100 % und 30 % für VA-044 aufgenommen. Eine Probe ohne AgNP und die anderen beiden Proben mit unterschiedlichen AgNP-Typen. Die Partikeloberfläche ohne AgNP zeigt im SE-Detektor, dass ein heller erscheinendes Material auf der Partikeloberfläche liegt. Unter Verwendung des ESB-Detektors wird das heller erscheinende Material nicht detektiert. Demnach handelt es sich nicht um AgNP, wie zu erwarten war, da die Probe ohne AgNP hergestellt wurde. Der ESB-Detektor wird dazu genutzt um energiereichere Rückstreuelektronen, z.B. aus Silber, zu detektieren, somit kann der ESB-Detektor Hinweise auf Materialunterschiede in einer Probe geben. Die Oberflächen der SAP-AgNP-Partikel die mit Tannin-Citrat und Tannin-Citrat mit PEG-funktionalisierte AgNP hergestellt wurden zeigen vereinzelt AgNP und AgNP-Agglomerate auf der Oberfläche.

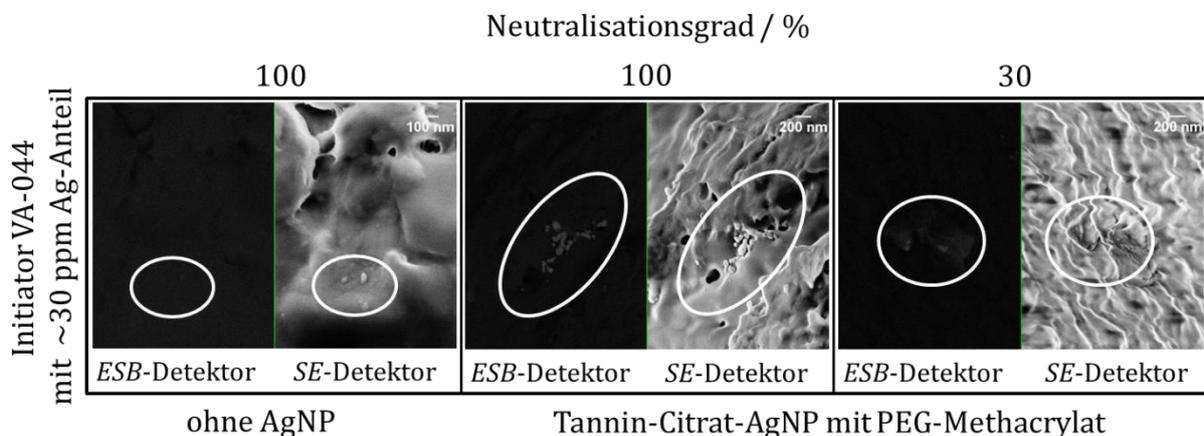


Abbildung 112: REM-Aufnahmen mit dem ESB- und SE-Detektor zeigen die SAP-Partikeloberflächen ohne und mit 30 ppm AgNP unter Verwendung von VA-044 bei einer Turmtemperatur von 120 °C und einem Neutralisationsgrad von 100 und 30 %.

Dies konnte sowohl für die Proben, die mit VA-086 und mit VA-044 hergestellt wurden, beobachtet werden. Generell wurden wenige Bereiche auf der Oberfläche mit AgNP gefunden. Dies liegt vermutlich daran, dass die eingesetzte Menge an AgNP, für VA-086 ~40 ppm und für VA-044 ~30 ppm, sehr gering war. Dennoch konnten Bereiche mit AgNP im REM beobachtet werden, wobei es sich hierbei immer um Ansammlungen von AgNP handelt und nicht um einzelne AgNP.

Die REM Untersuchungen für die Proben, die mit VA-057 hergestellt wurden, sind in Abbildung 113 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil keine signifikanten Unterschiede in der Partikelmorphologie bei gleichem Neutralisationsgrad

zu erkennen sind. Somit kann die Aussage, dass die AgNP für Massenanteile von 0,1 und 1 % keinen Einfluss auf die Partikelmorphologie haben, bestätigt werden.

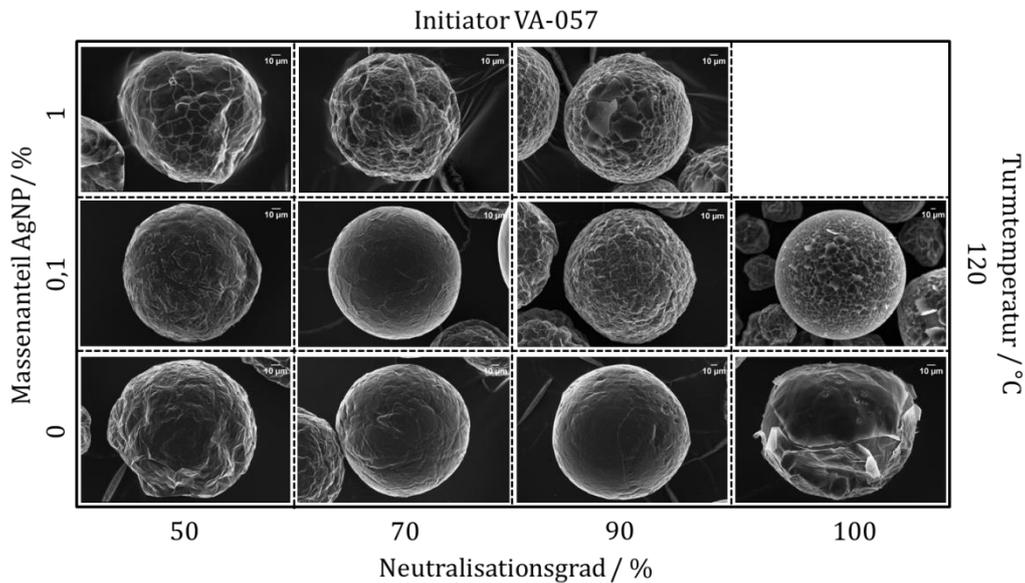


Abbildung 113: SAP-Partikel Morphologie Map unter Verwendung von VA-057 als Initiator in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und einer Turmtemperatur von 120°C mit 0,1 % und 1 % AgNP-Anteil.

Die AgNP-Verteilung auf der SAP-Partikeloberfläche ist in Abbildung 114 gezeigt. Es wurden ein Partikel (DN 90 %) ohne AgNP (Abbildung 114, links) mittels ESB-Detektor aufgenommen und mit einem SAP-AgNP-Partikel (DN 90 %, 0,1 % AgNP) verglichen (Abbildung 114, Mitte, rechts).

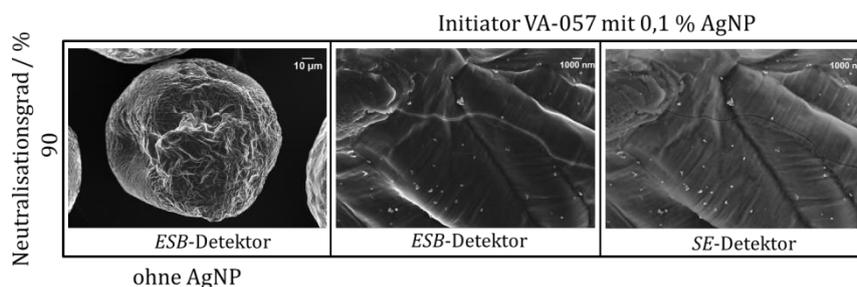


Abbildung 114: REM-Aufnahmen mit dem ESB- und SE-Detektor zeigen die SAP-Partikeloberflächen ohne und mit 0,1 % AgNP unter Verwendung von APS bei einer Turmtemperatur von 120 °C und einem Neutralisationsgrad von 90 %.

Das SAP-AgNP-Partikel zeigt im SE-Detektor kleine Partikel auf der Oberfläche, diese sind ebenfalls im ESB-Detektor-Bild zu erkennen. Demnach kann davon ausgegangen werden,

dass es sich dabei um AgNP handelt. Die Verteilung der AgNP auf der SAP-Partikeloberfläche ist homogen, es sind keine Ag-Agglomerate wie in Abbildung 111 (VA-086) und Abbildung 112 (VA-044) zu erkennen. Für Proben, die mit VA-086 sprühpolymerisiert wurden, kann dies damit erklärt werden, dass der Tropfen und das Partikel länger flüssig sind bzw. einen füssigen Kern aufweisen. Dadurch haben die AgNP länger Zeit, um an die Grenzfläche zu diffundieren. Wodurch die Wahrscheinlichkeit zur Agglomeratbildung erhöht ist. Für die Partikel mit VA-044 wurden weniger Agglomerate erwartet, da die Tropfen auf Grund der geringen Halbwertszeit von VA-044 schneller auspolymerisieren. Trotzdem bilden sich Agglomerate aus. Für die Partikel, die mit VA-057 polymerisiert wurden, wurde ein ähnliches Verhalten wie für die Proben mit VA-044 erwartet. Aber die AgNP scheinen homogener verteilt zu sein. Die genaue Ursache muss noch weiter untersucht werden. Möglicherweise haben die stabilisierenden Gruppen der AgNP einen Einfluss auf das Agglomerationsverhalten. Die Stabilität der selbsthergestellten AgNP in der Monomerlösung wurde nicht in der Sedimentationsbox untersucht. Diese Untersuchung könnte Aufschluss darüber geben, ob die stabilisierenden Gruppen der AgNP einen Einfluss auf das Agglomerieren haben oder nicht.

Die sprühpolymerisierten SAP-AgNP-Partikel können mit den einzelnen Partikeln aus dem Levitator (Abbildung 100, Seite 159) verglichen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die AgNP sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren verteilt vorliegen. Für genauere Aussagen müssen ebenfalls weitere Untersuchungen bezüglich der SAP-AgNP-Partikelbruchstücke durchgeführt werden. Sowie für die Abhängigkeiten in Bezug auf den Neutralisationsgrad.

8.9.3 Quellungsverhalten in Abhängigkeit vom Medium und Ag-Anteil

Das Quellungsverhalten der hergestellten SAP- und SAP-AgNP-Partikel wurde sowohl in destilliertem Wasser als auch in isotonischer NaCl-Lösung (NaCl w = 0,9 %) untersucht. Die aus den SAP-Partikeln hergestellten Hygieneartikel kommen mit menschlichen Flüssigkeiten (z.B. Blut und Urin) in Kontakt. Diese Flüssigkeiten enthalten ebenfalls unterschiedliche Salze und Mineralien. Aus diesem Grund wird das Quellungsverhalten dieser Hygieneartikel in isotonischer NaCl-Lösung durchgeführt, um die menschlichen Ausscheidungen zu simulieren und das Quellungsverhalten unter diesen Bedingungen zu kennen. Es ist bekannt, dass der Quellungsgrad von SAP-Partikeln durch salzhaltige Lösungen reduziert wird^{[42], [88]}. Durch die Erhöhung der Salzkonzentration im Medium wird der osmotische Druck reduziert und somit die Quellungs Kapazität.

Abbildung 115 zeigt den Quellungsgrad von SAP-Partikeln in Abhängigkeit vom Quellungsmedium, Neutralisationsgrad und der Prozesstemperatur.

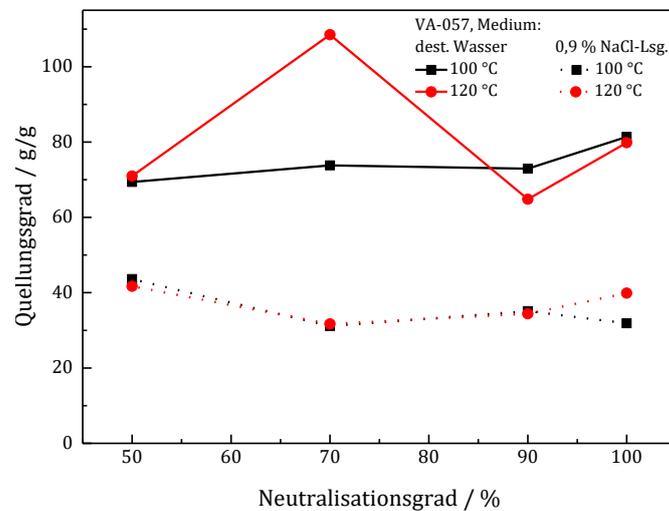


Abbildung 115: SAP Quellungsgrad bei verschiedenen Neutralisationsgraden und Turmtemperaturen in Abhängigkeit vom Quellungsmedium unter Verwendung von VA-057 und MBA (0,5 %).

Es ist zu erkennen, dass unabhängig vom Neutralisationsgrad und von der Prozesstemperatur der Quellungsgrad unter Verwendung von isotonischer Kochsalzlösung abnimmt. KABIRI ET AL.^[47] führten ebenfalls Experiment zum Quellungsverhalten in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration und der Salzkonzentration durch. Sie konnten zeigen, dass mit steigender Salzkonzentration der Quellungsgrad abnimmt, wobei die Vernetzerkonzentration darauf keinen Einfluss hat^[47]. OMIDINA UND KABIRI ET AL. führten eine Faktor α ein. Dieser Beschreibt das Verhältnis zwischen SAP gequollen in Salzlösung zu SAP gequollen in destilliertem Wasser^[47], ^[59]. Der Faktor α beträgt für die SAP-Partikel ohne AgNP für alle Proben (DN 70 % wird als Ausreißer angesehen.) $\sim 0,57$. Da im Schnitt der Quellungsgrad von 70 g/g (dest. Wasser) auf ~ 40 g/g in isotonischer Kochsalzlösung abnimmt. Dies entspricht einer Quellungsabnahme von ~ 43 % in isotonischer Kochsalzlösung.

Abbildung 116 zeigt den Quellungsgrad und den TOC-Gehalt von SAP-AgNP-Partikeln in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von destilliertem Wasser und isotonischer Kochsalzlösung als Quellungsmedium. Es ist zu erkennen, dass auch für die SAP-AgNP-Partikel der Quellungsgrad in isotonischer Kochsalzlösung abnimmt und das dies unabhängig vom Neutralisationsgrad und TOC-Gehalt ist. In destilliertem Wasser liegt der Quellungsgrad zwischen 70-100 g/g in isotonischer Kochsalzlösung liegt der

Quellungsgrad zwischen 20-30 g/g. Ist entspricht einer Quellungsabnahme in isotoni-scher Kochsalzlösung von $\sim 70\%$. Der Faktor α beträgt somit 0,28-0,3. Faktor α ist für die SAP-AgNP-Partikel kleiner als für die SAP-Partikel. Dies bedeutet, dass die SAP-AgNP-Partikel im Verhältnis und ausgehend vom Quellungsgrad in dest. Wasser in NaCl-Lösung we-niger stark aufquellen als die SAP-Partikel. Bei den SAP-AgNP-Partikeln handelt es sich um eine Einfachbestimmung. Die Partikel wurden nur einmal in Sprühturm polymerisiert, so dass keine Vergleichswerte existieren. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Quellungsgrad in dest. Wasser niedriger liegt und mit dem aus Abbildung 115 zu ver-gleichen ist.

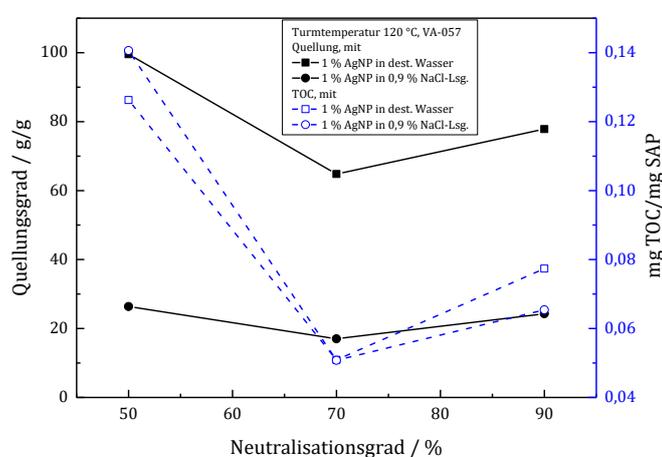


Abbildung 116: Quellungsgrad und TOC-Gehalt der SAP-Partikel mit und ohne AgNP in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad bei einer Turmtemperatur von 120°C unter Verwendung von destilliertem Wasser und 0,9 % NaCl-Lsg; MBA (0,5 %).

ZHU ET AL.^[150] den Quellungsgrad eines PNaA-PA-Hydrogels unter Verwendung unterschiedlicher Salzlösungen, wobei sie neben einer Na⁺-Lösung auch multivalenten Salzlösungen Ca²⁺ und Al³⁺ untersucht. Sie konnten zeigen, dass multivalente Ionen wie Ca²⁺ und Al³⁺ den Quellungsgrad im Vergleich zum Quellungsgrad in Abhängigkeit von Na⁺ um $\sim 80\%$ reduzieren. Sie begründeten dies zum einen mit der Reduktion des osmotischen Drucks und zum anderen damit, dass die multivalenten Ionen im Netzwerk eine ionische Vernetzung zwischen den negativen Gruppen erzeugt. Diese ionische Vernetzung führt zusätzlich dazu, dass das Netzwerk schlechter expandieren kann und reduziert den Quellungsgrad weiter. Signifikante Unterschiede von Ca²⁺ zu Al³⁺ konnten nicht gezeigt werden. Da es sich bei den freiwerdenden Ag⁺-Ionen um einwertige Ionen handelt kann eine zusätzliche ionische Vernetzung der negativen Gruppen ausgeschlossen werden.

Ein möglicher Grund dafür, dass die SAP-AgNP-Partikel einen höheren Quellungsgrad bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen als die SAP-Partikel aufweisen, kann an der höheren Affinität der Na-Ionen zu den Säuregruppen liegen. Die freien Na-Ionen tauschen mit den Ag-Ionen im Netzwerk aus, dies kann der Grund für den höheren Quellungsgrad sein. AHMED ET AL.^[91] beschreiben, dass AgNP zu einem höheren Quellungsgrad neigen, da durch die AgNP zusätzlich negative Ladung in das Netzwerk eingebacht wird, dies kann ebenfalls dazu führen, dass der Quellungsgrad für die SAP-AgNP-Partikel in dest. Wasser höher ist als für die SAP-Partikel ohne AgNP. Wobei dieses Ergebnis für die SAP-AgNP-Partikeln die mit den selbsthergestellten AgNP nicht zutrifft (Vergleiche Abschnitt 8.9.1). Die Quellungskinetik der SAP-AgNP-Partikel ist exemplarische für einen DN von 90 % in Abbildung 117 in Abhängigkeit vom Ag-Anteil gezeigt. Die maximal erreichten Quellungsgrade in Abbildung 117 stimmen mit denen aus Abbildung 109 und Abbildung 115 überein. Die Quellungskurven zeigen keinen signifikanten Unterschied in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil.

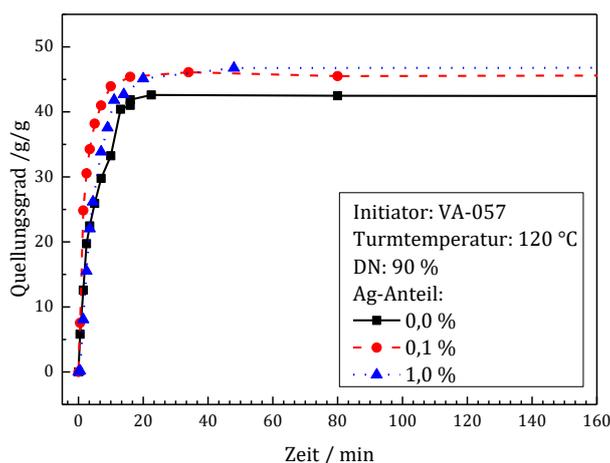


Abbildung 117: Quellungskinetik für SAP-AgNP-Partikel in Abhängigkeit vom Ag-Anteil unter Verwendung von VA-057 als Initiator für Proben mit einem DN von 90 %.

Zur Bestimmung der Quellungsrate SR wurde die in Abschnitt 8.5 (Seite 129) eingeführte Formel 32. verwendet. Tabelle 16 zeigt die berechneten Quellungsrate in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil.

Tabelle 16: Quellungsrate SR der SAP-AgNP-Partikel für einen DN von 90 % in Abhängigkeit vom Ag-Anteil.

Ag-Anteil [%]	0	0,1	1
SR [g/g s]	0,15	0,25	0,1

Die Quellungsrate weist keinen deutlichen Trend in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil auf. Für die Bestätigung der Theorie aus der Literatur [90], [91], [149], die besagt, dass Hydrogele die AgNP enthalten einen höheren Quellungsgrad aufweisen würde eine geringere Quellungsrate erwartet werden, da Quellungsrate und Quellungsgrad sich gegenläufig zueinander verhalten. Für valide Aussagen ist hier eine Untersuchung bezüglich der Polymernetzwerkstruktur sinnvoll, da diese ebenfalls einen Einfluss auf die Quellungsrate hat.

8.9.4 Restfeuchte-, Restmonomer- und TOC-Bestimmung

Für die levitierten PAA/PNaA-AgNP-Partikel wurde eine Erhöhung der Kühlgrenztemperatur von durchschnittliche 1,2 °C beobachtet. In diesem Zusammenhang soll überprüft werden, ob die sprühpolymerisierten SAP-AgNP-Partikel in Bezug auf ihre Restfeuchte, TOC-Gehalt und Restmonomeranteil durch den zugesetzten AgNP-Anteil beeinflusst werden.

Abbildung 118 zeigt die Restfeuchte (links) sowie den TOC-Gehalt (rechts) der SAP-AgNP-Partikel in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil bei konstanter Prozesstemperatur und unter Verwendung von VA-057 als Initiator.

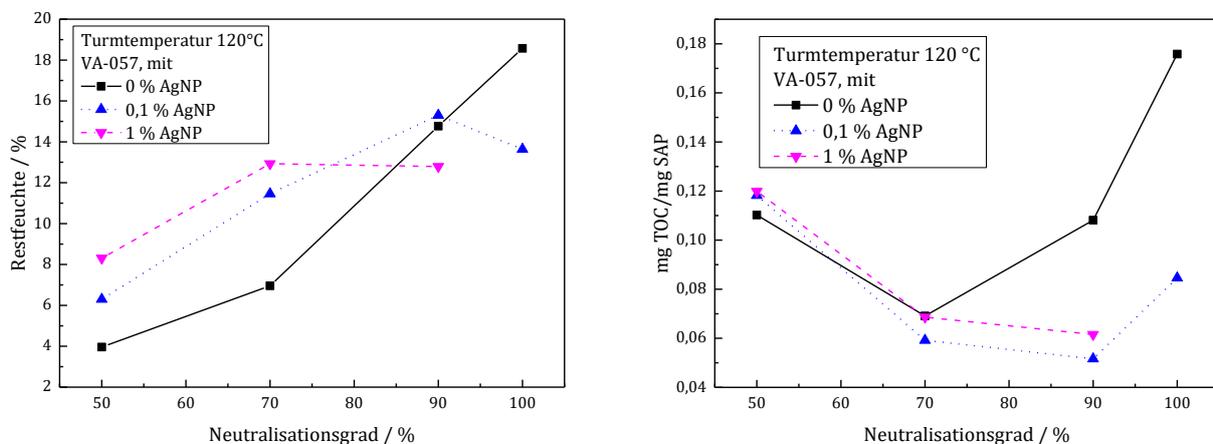


Abbildung 118: Restfeuchte (links) und TOC-Gehalt (rechts) bei 120 °C Turmtemperatur in Abhängigkeit vom AgNP-Gehalt und vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von VA-057 als Initiator.

In Abbildung 118 (links) ist zu erkennen, dass die Restfeuchte für SAP-Partikel ohne Zusatz von AgNP für Neutralisationsgrade von 50 % bis 80 % unterhalb der Restfeuchte der SAP-AgNP-Partikel liegt. Erst ab einem Neutralisationsgrad > 80 % übersteigt die Restfeuchte der SAP-Partikel die der SAP-AgNP-Partikel. In Abbildung 118 (rechts) ist der TOC-Gehalt gezeigt, hier ist zu erkennen, die Kurvenverläufe genau wie die Kurvenverläufe für die Restfeuchte (Abbildung 118, links) unabhängig vom AgNP-Anteil im gleichen

Muster verlaufen. Die TOC-Gehalte unterschieden sich in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil für geringe DN von 50-70 % nicht. Erst ab einem Neutralisationsgrad > 70 % ist der TOC-Gehalt für die SAP-Partikel größer als für die SAP-AgNP-Partikel. Bei den gezeigten Daten in Abbildung 118 handelt es sich um eine Einfachbestimmung, eine Standardabweichung konnte nicht angegeben werden. Als Anhaltspunkt für die fehlende Standardabweichung kann die Standardabweichung aus den Messwerte der Restfeuchte aus Abbildung 54 (Seite 100) und Abbildung 59 (Seite 104) angenommen werden. Für Prozesstemperaturen zwischen 100-120 °C liegt die Standardabweichung für die Restfeuchte von Proben die mit VA-044 sprühpolymerisiert wurden bei $\pm 3,5$ %. Demnach sind über dem gesamten DN-Bereich keine signifikanten Unterschiede in der Restfeuchte zu beobachten. Dennoch können Trends, gerade für den Neutralisationsbereich von 50-80 % ausgemacht werden.

Die beobachtete Erhöhung der Kühlgrenztemperatur durch den Zusatz von AgNP (Abbildung 95, Seite 153) lässt darauf schließen, dass die Tropfentemperatur erhöht und die Verdunstungskühlung reduziert wird. Dadurch erfolgt Verdunstung des flüssigen Anteils in den SAP-AgNP-Partikeln langsamer (siehe Abschnitt 8.8.1, Seite 151) als in den SAP-Partikeln. Dies kann den erhöhten Restfeuchteanteil für den DN-Bereich von 50-80 % erklären. Ab einem Neutralisationsgrad > 80 steigt die Restfeuchte für die SAP-Partikel an im Gegensatz zu den SAP-AgNP-Partikeln leicht an. Die Unterschiede in den Restfeuchten sind für die höheren Neutralisationsgrade (DN > 80 %) geringer als für die geringeren Neutralisationsgrade (DN 50-80 %). Für höhere Neutralisationsgrade kann die Hüllbildung einen Einfluss auf das gegenläufige Verhalten haben. HALFAR^[2] zeigte ich ihrer Arbeit, dass mit steigendem Neutralisationsgrad die Hüllbildung früher erfolgt. Dies kann durch das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von NaA erklärt werden. Das ausgefallene Monomer NaA bildet die Partikelhülle aus. Für die SAP-AgNP-Partikel würde aufgrund der geringeren Verdunstungsrate eine spätere Hüllbildung erwartet und somit ein höherer Restfeuchteanteil. Für SAP-Partikel hingegen wird eine höhere Verdunstungsrate angenommen, dies wiederum müsste zu einer früheren Hüllbildung und damit geringeren Restfeuchte führen. Die SAP-AgNP-Partikel weisen durch ihren AgNP-Anteil einen höheren Feststoffanteil auf, dies wiederum müsste zu einer früheren Hüllbildung im Gegensatz zu den SAP-Partikel führen und somit ebenfalls zu einer höheren Restfeuchte im Partikel. Dies kann in Abbildung 118 (links) nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse in Bezug auf den Hüllbildungszeitraum der levitierten PAA/PNaA-AgNP-Partikel (Abbildung 94, Seite 151) zeigen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede. Für valide und weiterführend

Aussagen müssen in Bezug auf die Hüllbildung und die Restfeuchte weiterführende Experimente durchgeführt werden.

Der TOC-Gehalt in Abbildung 118 (rechts) geht mit dem Restfeuchteanteil sowie mit dem Restmonomeranteil einher. Abbildung 119 zeigt den Restmonomeranteil der SAP-AgNP- und der SAP-Partikel. Hier können nur für hohe DN signifikante Unterschiede beobachtet werden. Wobei diese Ergebnisse mit dem TOC-Gehalt übereinstimmen. Abhängigkeiten vom AgNP-Anteil sind nicht zu beobachten.

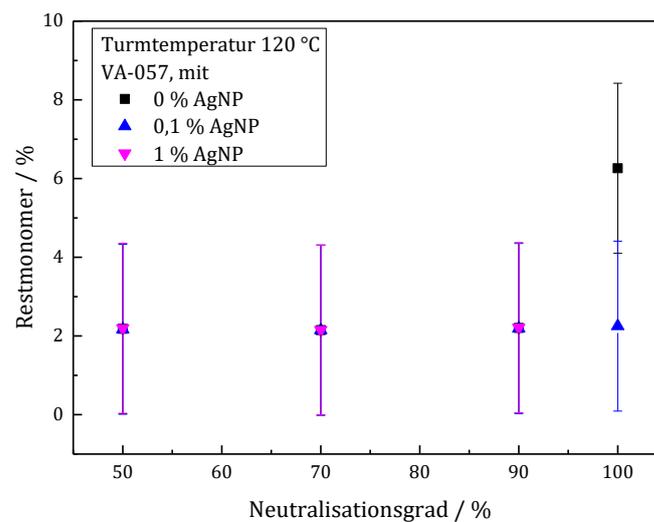


Abbildung 119: Restmonomeranteil in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad für SAP-Partikel mit 0 %, 0,1 % und 1 % AgNP-Anteil unter Verwendung von VA-057 als Initiator und bei einer Turmtemperatur von 120°C.

Eine höhere Restfeuchte bedeutet für die SAP-Partikel und SAP-AgNP-Partikel, dass mehr löslicher Anteil in Form von Monomer herausgelöst wird. Der Restmonomeranteil und die Restfeuchte nehmen mit steigendem Neutralisationsgrad zu. Dies kann zum einem mit der früheren Hüllbildung und der daraus resultierenden Diffusionshemmung bei höherem Neutralisationsgrad erklärt werden, so dass die gebildeten Partikel eine deutlich höhere Restfeuchte enthalten als die Partikel mit geringerem Neutralisationsgrad. LACIK ET AL.^[116] zeigten in ihrer Arbeit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Neutralisationsgrad abnimmt, was ein möglicher Grund für den höheren Restmonomeranteil bei höheren Neutralisationsgraden sein kann. Neben der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit für Proben mit hohem DN, kann auch die frühere Hüllbildung, welche aus ausgefallenem NaA besteht, ein Grund für einen erhöhten Restmonomeranteil bei hohem DN sein.

Abschließend kann kein signifikanter Einfluss der AgNP auf die SAP-Partikel ausgemacht werden. Somit haben die AgNP keinen merklichen negativen Einfluss auf das Partikeldesign und Partikeleigenschaften. Tendenzen in Bezug auf die Restfeuchte sowie auf die erhöhte Kühlgrenztemperatur der levitierten Partikel (Abschnitt 8.8, Seite 151) bedürfen weitere Untersuchung.

8.9.5 Bestimmung der Materialstabilität mittels TGA Untersuchungen

Für die antibakteriellen Test müssen alle Proben vorab autoklaviert werden, d.h. sie müssen sterilisiert werden, damit keine fremden Bakterien in die antibakteriellen Tests eingeschleppt werden. Die Autoklavierung erfolgt bei 121°C unter 1 bar Wasserdampfdruck für 20 min. Eine Grundanforderung für die Autoklavierung ist, dass die Proben beim Autoklaviervorgang nicht zerstört werden. Zudem wurden sowohl die Einflüsse des Neutralisationsgrads, des verwendeten Initiators und des Vernetzers sowie der AgNP-Anteil auf die Stabilität des Materials untersucht. Dazu wurden die Proben mittels Thermogravimetrische Analyse (TGA) untersucht und der Zersetzungstemperatur (T_D) bestimmt.

MAUER ET AL.^[151] untersuchten 1987 das Zersetzungsverhalten von PAA in Abhängigkeit von der Taktizität des Polymers. Dazu wurde ataktische (PAA(A)) und syndiotaktische Polyacrylsäure (PAA(S)) mittels TGA und DSC untersucht. Sie konnten feststellen, dass die Taktizität einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (T_g) und auf den T_D -Wert hat. Die Freisetzung von Wasser und von CO_2 aus PAA(S) erfolgt 30-35 °C verzögert zur Freisetzung beim PAA(A). Dies erklärten MAUER ET AL.^[151] mit der stärkeren Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im PAA(S). Der T_g -Wert des PAA(A) liegt bei 108 °C, der T_g -Wert für PAA(S) bei 125 °C ^[151]. Weitere Literatur beschäftigt sich ebenfalls mit der thermischen Zersetzung von PAA und Kombinationen aus PAA und Metallclustern^[152], ^[153] bzw. Ionen und Nanomaterialien^[154], ^[155], die in das Polymer eingelagert wurden. MOHARRAM ET AL.^[155] teilten die Zersetzung von PAA in vier Schritte ein, diese sind in Abbildung 120 gezeigt. Im ersten Zersetzungsschritt (30-154 °C) erfolgt die Freisetzung von gebundenem Wasser. Der zweite Schritt (225-377 °C) ist durch die Bildung des Anhydrids und der daraus resultierenden zusätzlichen Wasserfreisetzung gekennzeichnet. Der dritte Zersetzungsschritt (Maximum bei 409 °C) zeigt die Zersetzung des Anhydrids an, welches in ein Keton unter CO_2 Abspaltung übergeht. Der vierte Zersetzungsschritt erfolgt bei >550 °C mit der die Zersetzung des Polymers einhergeht.

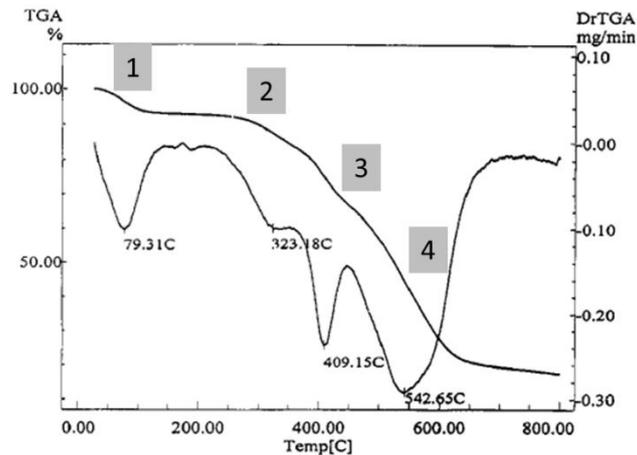


Abbildung 120: TGA- und DTG- (Differenz-Thermoanalyse) Kurven von PAA und die mit Zahlen gekennzeichneten vier Zersetzungsschritte nach MOHARRAM ET AL.^[155].

Die Zersetzungsschritte 1 und 2 sowie 3 (siehe Abbildung 120) gehen häufig in einander über, so dass auch oft nur von drei^[153] bzw. zwei^[152] Zersetzungsschritten gesprochen wird. Für die hier vorliegende Arbeit ist vor allem der vierte Zersetzungsschritt entscheidend, da dieser den limitierenden Faktor für die Autoklavierung darstellt. Die Abbildung 121 (links) zeigt die TGA-Kurven von teilneutralisierter Polyacrylsäure. Die Zersetzungstemperatur (T_D) verschiebt sich mit steigendem DN zu höheren Temperaturen. Der T_D -Wert für DN 50 % beträgt 351 °C, für DN 70% 382°C und für DN 90 % beträgt er 408 °C. Von DN 50 % zu DN 90 % beträgt die Zunahme vom T_D 13 % (Abbildung 121, links). Der T_D -Wert für DN 50 % beträgt 365 °C, für DN 70% 402°C und für DN 90 % beträgt er 423 °C, für DN 100% 426 °C. Von DN 50 % zu DN 90 % beträgt die Zunahme von T_D 15 % (Abbildung 121, rechts). Das Verhalten der Zersetzungstemperatur wurde so nicht erwartet. SEBASTIAN ET AL.^[153] hat TGA Kurven von PAA und PNaA aufgenommen und konnte zeigen, dass die initiale Zersetzung von PAA um 70 K gegenüber PNaA zu höheren Temperaturen verschoben war. Der Grund dafür sind die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen im PAA, wodurch das Polymer stabiler gegenüber seinem Natriumsalz ist. Demzufolge müsste die Zersetzungstemperatur mit steigendem DN abnehmen. Dies ist hier nicht zu beobachten. Sowohl für Proben die mit VA-044 mit Vernetzter (Abbildung 121, links) und Proben die mit VA-057 ohne Vernetzter (Abbildung 121, rechts) hergestellt wurden, kann ein Anstieg des T_D -Wertes mit steigendem DN beobachtet werden. Der Anstieg der Zersetzungstemperatur ist für die verwendeten Initiatoren mit 13 % für VA-044 und 15 % für VA-057 ähnlich.

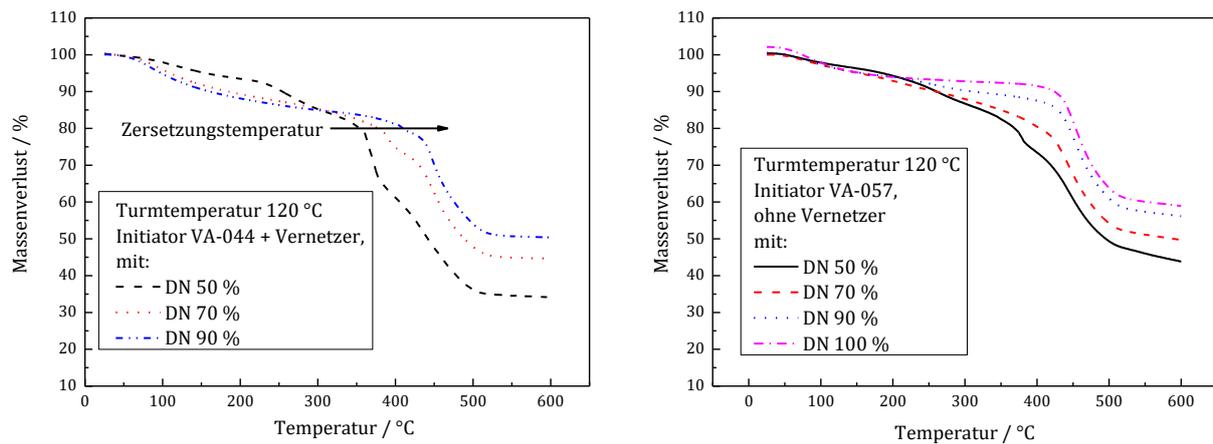


Abbildung 121: TGA-Messung der SAP-Partikel mit einer Heizrate von 10 K/min unter N₂-Atmosphäre unter Verwendung von VA-044 als Initiator bei 120 °C Turmtemperatur in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad (links). Rechts: Massenverlust unter Verwendung von VA-057 ohne Vernetzer bei 120 °C Turmtemperatur in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.

Der Wert der Zersetzungstemperatur ist für die VA-057 Proben höher als für die VA-044 Proben. Dies spricht dafür, dass die Proben mit VA-057 stabiler gegenüber der thermischen Zersetzung sind. Einflüsse der Molmasse bzw. Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Initiator können ausgeschlossen werden. In Abbildung 122 (links) sind die TGA-Kurven in Abhängigkeit vom Initiator gezeigt. Die zugehörigen Molmassen und Molmassenverteilungen sind in Abschnitt 8.4.4 (Seite 121) zu finden. Ein Grund für die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen kann der Vernetzter sein. Die Proben mit VA-044 wurden mit Vernetzter sprühpolymerisiert, die Proben mit VA-057 ohne Vernetzter. Möglicherweise verhindert der Vernetzter, dass sich die Polymerketten geordnet aneinanderlegen können, so dass weniger Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Demzufolge wären Proben ohne Vernetzter stabiler gegenüber der thermischen Zersetzung.

Der Massenverlust ist ebenfalls abhängig vom DN (Abbildung 121). Der Massenverlust für die Proben mit VA-044 und Vernetzter beträgt für DN 50 % 65,5 %, für DN 70 % 55,2 % und für DN 90 % 49,4 %. Von DN 50 % zu DN 90 % ist eine Differenz von 16,1 % Massenverlust zu verzeichnen. Für die Proben mit VA-057 ohne Vernetzter beträgt die Differenz 15,0 % Massenverlust zwischen DN 50 % und DN 100 %. Dies ist etwas weniger als für VA-044, liegt aber in der gleichen Größenordnung. Generell kann der geringere Massenverlust bei höherem DN kann durch den erhöhten Na-Anteil erklärt werden. Ein anderer Faktor, der sowohl für den Massenverlust als auch für die Zersetzungsenergie eine Rolle

spielen kann, ist die Restfeuchte in den Partikeln. Die Partikel wurden vor der TGA-Messung nicht vorgetrocknet, sondern direkt nach Herstellung bzw. Lagerung im Exsikkator verwendet. Tendenziell haben Proben mit höherem DN einen höheren Restfeuchteanteil (vergleiche Abbildung 53). Eine höhere Restfeuchte kann dazu beitragen, dass ein größerer Massenverlust suggeriert wird und die Zersetzungstemperatur auf Grund von Verdampfungskühlung zu höheren Zersetzungstemperaturen verschoben wird. Dies sind Spekulationen, die weiterer Untersuchung bedürfen. Generell kann festgehalten werden, dass die Zersetzungstemperatur hoch genug ist, so dass die Autoklavierung ohne Einschränkung durchgeführt werden kann.

Des Weiteren sollte der Einfluss des verwendeten Initiators auf die Zersetzungstemperatur untersucht werden.

Die verwendeten Initiatoren VA-044, VA-057 und APS (Abbildung 122, links) zeigt keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur. Die Zersetzungstemperatur der mittels unterschiedlichen Initiatoren hergestellten Proben liegt bei ~ 350 °C. Die Wahl des Initiators beeinflusst die Molmassenverteilung und die Molmasse der Proben (vergleiche Abschnitt 8.4.4, S.121). CÁRDENAS ET AL.^[152] untersuchten in ihrer Arbeit das Zersetzungsverhalten von PAA Proben unterschiedlicher Molmasse. Sie stellte dazu PAA unter Verwendung von 0,1 mol% Initiator und 1,0 mol% Initiator her, die genaue Molmasse wurde nicht erwähnt. Es wurde eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur auf Grund der unterschiedlichen Molmassen festgestellt. Die Zersetzungstemperatur stieg für die Probe mit der geringeren Molmasse um ~ 30 °C an^[152]. MAURER ET AL. stellten hinsichtlich unterschiedlicher Molmassen ($0,25 \times 10^{-6}$ vs. $1,0 \times 10^{-6}$) von PAA keinen Unterschied fest^[151], wobei die Unterschiede in der Molmasse sehr gering ausgewählt wurden.

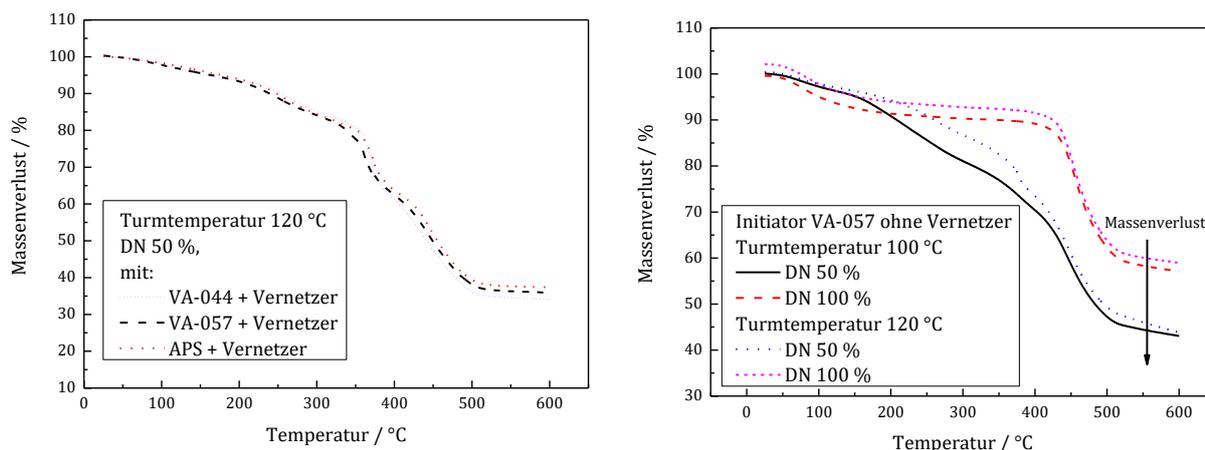


Abbildung 122: TGA-Messung der SAP-Partikel mit einer Heizrate von 10 K/min unter N₂-Atmosphäre. Massenverlust (DN 50 %, Turmtemperatur 120 °C) in Abhängigkeit vom eingesetzten Initiator inkl. Vernetzer (MBA) (links). Massenverlust in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad in Abhängigkeit von der Turmtemperatur (rechts) unter Verwendung von VA-057 als Initiator ohne Vernetzer.

Auch die Turmtemperatur zeigt keinen deutlichen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur (Abbildung 122, rechts). Proben die bei einer Turmtemperatur von 100 °C und 120 °C hergestellt wurden zeigen ähnliche Kurvenverläufe. Hier ist, wie zuvor (vergleiche mit Abbildung 121 links und rechts), nur der Neutralisationsgrad entscheidend. Neben der Turmtemperatur hat der AgNP-Anteil (Abbildung 123) ebenfalls keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur der PAA-AgNP-Komposite. CÁRDENAS ET AL.^[152] dotierten PAA mit verschiedenen Metallen (Pd, Cu, Ag und Au). Sie konnten zeigen, dass die Metalle die Zersetzungstemperatur deutlich herabsetzten, dies gilt bereits für geringe Metallmassenanteile von unter 1 %. Die Metalle werden von den Säuregruppen koordiniert, so dass nur wenige oder keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. EL-BAHY ET AL.^[154] versetzten PAA mit Nano-Hydroxyapatit (HAp). Sie konnten zeigen, dass bei Nano-HAp-Anteilen von bis zu 30 % in PAA kein deutlicher Unterschied in T_D zu erkennen war. Erst ab einen Massenanteil von 40 % verschob sich die Zersetzungstemperatur zu höheren Werten. Da für die untersuchten PAA/PNaA-AgNP-Proben keine Unterschiede in Abhängigkeit vom AgNP-Anteil beobachtet werden konnte, deutet dies darauf, dass das Silber als stabilisierte Nanopartikel im Polymer eingebunden ist. Würde das Silber in Lösung gehen und als Ion vorliegen, so müsste eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur zu beobachten sein. Diese Ergebnisse bestätigen, dass auch die AgNP-PAA-Proben entsprechend autoklaviert werden können, ohne zerstört zu werden.

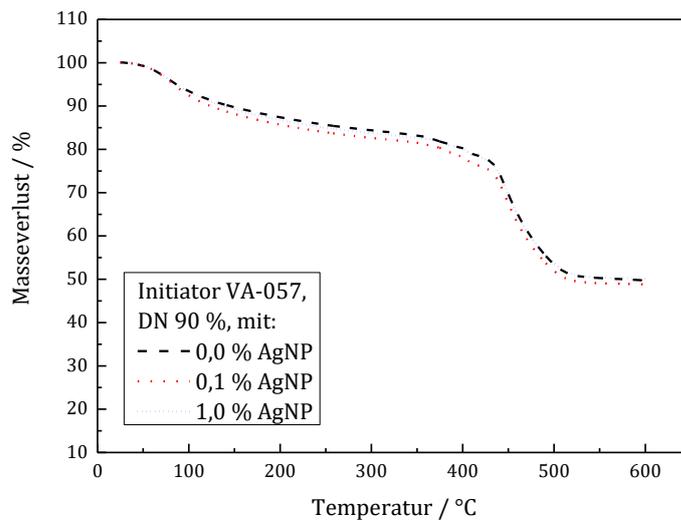


Abbildung 123: TGA-Messung der SAP-Partikel (DN 90 %, Turmtemperatur: 120 °C) mit einer Heizrate von 10 K/min unter N₂-Atmosphäre unter Verwendung von VA-057 in Abhängigkeit unterschiedlicher AgNP-Anteile.

8.10 Test auf antibakterielle Eigenschaften

Die hergestellten SAP-AgNP-Partikel sollten auf ihre antibakteriellen Eigenschaften getestet werden. Nachfolgend sind die ersten Versuche und Tests auf Antibakteriellität aufgeführt.

8.10.1 Hemmhof-Test

Der Hemmhof-Test, welcher auch als Plattendiffusionstest bekannt ist, ist eine weitverbreitete Methode, um eine Aussage über die antibakteriellen Eigenschaften einer Substanz zu treffen. Die Standardisierung dieser Methode ist nur schwer möglich, da eine sehr saubere und sehr genaue Arbeitsweise nötig ist. Daher wird diese Methode häufig nur für qualitative Aussagen herangezogen. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten wie die Testsubstanz appliziert werden kann. Zum einen können kleine Filterpapiere, welche zuvor mit der Testsubstanz getränkt wurden, auf die Agarplatte gelegt werden. Zum anderen ist es ebenfalls möglich definierte Löcher in die Agarplatte zu stanzen und die Testsubstanz in die Löcher zu geben. Werden Löcher in die Agarplatte gestanzt, so wird vom Lochtest gesprochen. Besitzt die Substanz antibakterielle Eigenschaften, bildet sich um das Filterpapier oder Loch ein sogenannter Hemmhof aus. Durch die aufgetragene Substanz, die in den Agar diffundiert, ist kein Bakterienwachstum zu erkennen. Eine Kalibrierung der ausgemessenen Hemmhöfe mit bekannten Testsubstanzen ist möglich, da die aufgetragene Menge und Konzentration sowie der Hemmhof-Durchmesser bekannt sind.

Für die Untersuchung der antibakteriellen SAPs wurde zu Beginn eine Verdünnungsreihe unterschiedlicher AgNO_3 -Lösungen angesetzt und diese in die gestanzten Löcher ($\varnothing=1,2\text{ cm}$) in die Agra-Platte pipettiert. Dies wurde für *E. coli* und für *St. aureus* Platten durchgeführt, um einen möglichen Einfluss der Silberkonzentration auf ein gram-negatives (*E. coli*) und ein gram-positives (*St. aureus*) Bakterium zu erhalten.

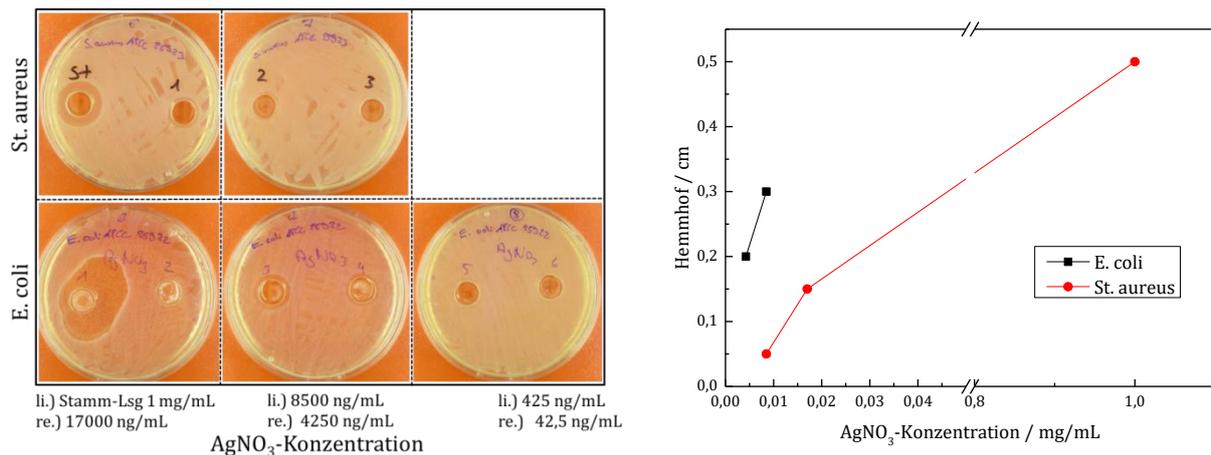


Abbildung 124: Links: Hemmhof-Test mit AgNO₃ als Testsubstanz auf das Wachstum von E. coli und St. aureus. Rechts: Kalibrierung der ausgemessenen Hemmhöfe in Abhängigkeit von der AgNO₃-Konzentration als Testsubstanz.

Abbildung 124, links zeigt die Hemmhöfe bei unterschiedlicher AgNO₃-Konzentration unter Verwendung von E. coli und St. aureus als Teststämme. Für St. aureus sind Hemmhöfe (Abbildung 124, links, oben) für die Stamm-Lsg 1 mg/mL (St), für 0,017 mg/mL (1) und ein sehr geringer für 0,0085 mg/mL (2) zu erkennen. Für 0,0042 mg/mL (3) und geringere Konzentrationen konnte keine Hemmhofbildung beobachtet werden (Ergebnisse hier nicht gezeigt). Für E. coli (Abbildung 124, links, unten) wurden keine Hemmhöfe für die Stamm-Lsg 1 mg/mL (1) und für 0,017 mg/mL (2) beobachtet aber dafür wieder ab einer Konzentration von 0,0085 mg/mL (3) und 0,0042 mg/mL (4). Für geringere Konzentrationen (425 ng/mL (5) und 42,5 ng/mL (6)) konnten wieder keine Hemmhöfe für E. coli beobachtet werden. Die Hemmhöfe für St. aureus konnten gut ausgemessen werden. Die Hemmhöfe für E. coli hingegen konnten erst ab einer Konzentration von 0,0085 mg/mL vernünftig ausgemessen werden. Beim Pipettieren der Stamm-Lösung für den E. coli Stamm ist die Flüssigkeit über das ausgestanzte Loch getreten, da das Loch aufgrund geringfügig unterschiedlicher Agar-Schichtdicken übergelaufen ist, woraus der unförmige Hemmhof resultiert. Der ausbleibende Hemmhof für eine AgNO₃-Konzentration von 0,017 mg/mL ist für E. coli nicht zu erwarten, da bei kleineren Konzentrationen (0,0085 mg/mL) wieder ein Hemmhof zu beobachten ist. Dies kann auf einen Pipettierfehler zurückgeführt werden. Mit Hilfe der ausmessbaren Hemmhöfe konnte eine Kalibrierung für E. coli und St. aureus durchgeführt werden (Abbildung 124, rechts). Dazu wurden die ausgemessenen Hemmhöfe gegen die Konzentration aufgetragen.

Die Ergebnisse der Hemmhöfe für die Testsubstanz AgNO_3 deuten darauf hin, dass gram-negative Bakterien (*E. coli*) sensibler auf Silber-Ionen reagieren, da die gemessenen Hemmhöfe für *E. coli* größer ausgefallen sind als die für *St. aureus* für gleiche AgNO_3 -Konzentrationen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur ^[99] (siehe Tabelle 17). Sowohl der MBK-Wert (Minimale bakterizide Konzentration) für Ag-Ionen als auch der MBK-Wert für AgNP liegt für *St. aureus* höher.

Tabelle 17: MHK und MBK-Werte an Silber-Ionen und AgNP für *E. coli* und *St. aureus*. Kultivierung erfolgt für alle Ergebnisse in RPMI/FCS-Medium.

Bakterien	MHK für Ag^+ [mg/L]	MBK für Ag^+ [mg/L]	MHK für AgNP (75±20 nm mit PVP stabilisiert) [mg/L]	MBK für AgNP (75±20 nm mit PVP stabilisiert) [mg/L]
<i>E. coli</i>	0,5-1,0	0,5-1,25	n.n.	12,5-20,0
<i>St. aureus</i>	0,5	1,25	n.n.	20,0

Für die antibakteriellen Untersuchungen der SAP-Partikel wurden die Partikel zuvor in Abhängigkeit ihres Quellungsgrades mit Wasser beschickt, so dass sie vollständig aufgequollen waren. Die gequollenen Partikel wurden in die ausgestanzten Löcher der Agarplatten gegeben und über Nacht inkubiert. Die verwendeten SAP-Partikel setzten in isotoni-scher NaCl-Lösung unterschiedliche Mengen (ppm) an Silber frei (siehe Tabelle 18). Die freigesetzte Menge an Silber in ppm übersteigt die bestimmten MHK- und MBK-Werte für *E. coli* und *St. aureus* deutlich. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass das Bakterienwachstum eingeschränkt wird. Wobei zu beachten ist, dass die Kultivierung in einer Bakterien-Suspension und die daraus resultierenden MHK- und MBK-Werte nicht direkt mit der Bildung eines Hemmhofs verglichen werden können.

Tabelle 18: Freigesetzte Menge an Silber [ppm] der SAP-Partikel (1 % AgNP-Anteil) in isotoni-scher NaCl-Lösung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad.

Neutralisationsgrad [%]	Freigesetzte Menge an Silber in NaCl-Lsg. (w = 0,9 %) [ppm]
50	120,2
70	19,4
90	20,6

Abbildung 125 und Abbildung 126 zeigen die Agarplatten mit den SAP-Partikeln nach Inkubation über Nacht im Brutschrank. Ringsherum um die ausgestanzten Löcher können sowohl unter Verwendung von *E. coli* (Abbildung 125) als auch unter Verwendung von *St. aureus* (Abbildung 126) keine Hemmhöfe beobachtet werden.

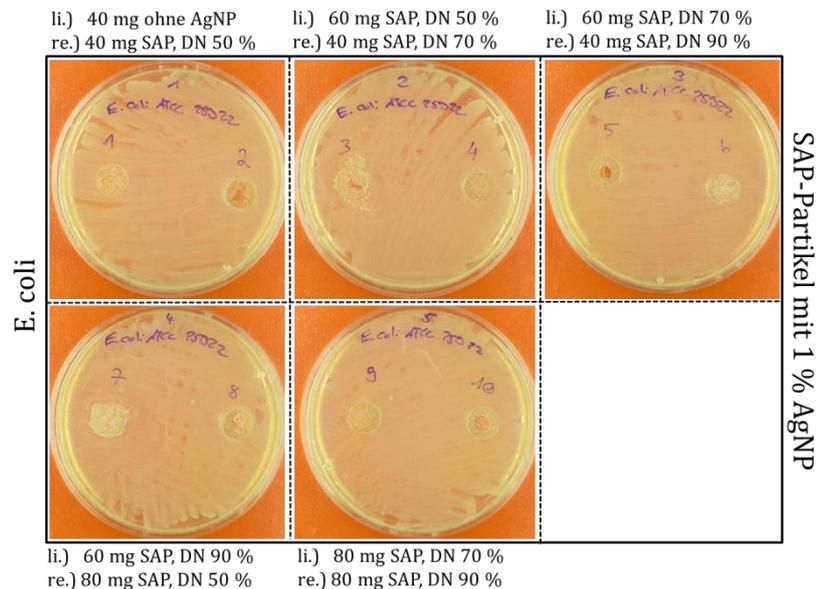


Abbildung 125: Hemmhof-Test mit SAP-Partikeln ($w = 1\%$ AgNP) auf das Wachstum von *E. coli* in Abhängigkeit von der Menge und des Neutralisationsgrades.

Dies deutet daraufhin, dass das eingelagerte Silber in den SAP-Partikeln unabhängig von der verwendeten Menge an SAP-Partikeln nicht in das umliegende Agar-Material eindiffundieren konnte. Die freigesetzte Menge an Silber für die verwendeten SAP-Partikel wurde in wässriger NaCl-Lösung bestimmt (Tabelle 18), dies erhöht die Diffusionswahrscheinlichkeit der Ag-Ionen aus den SAP-Partikeln in die Lösung deutlich. Die verwendete Menge an Quellflüssigkeit reicht bei den Agarplatten nicht aus, so dass die Ag-Ionen vermutlich nur in geringen Mengen aus den SAP-Partikeln in den Agar diffundieren können. Hierzu kommt die Inkubation bei 37 °C über Nacht, die dazu geführt haben kann, dass ein gewisser Anteil an Flüssigkeit verdunstet ist. Eine Möglichkeit, die Diffusion der Ag-Ionen in das Agar-Material zu verbessern besteht darin, die SAP-Partikel direkt auf das Agar-Material zu legen und nicht in ein ausgestanztes Loch zu geben. So ist die Kontaktfläche größer und es besteht eine verbesserte Möglichkeit zur Diffusion der Ag-Ionen.

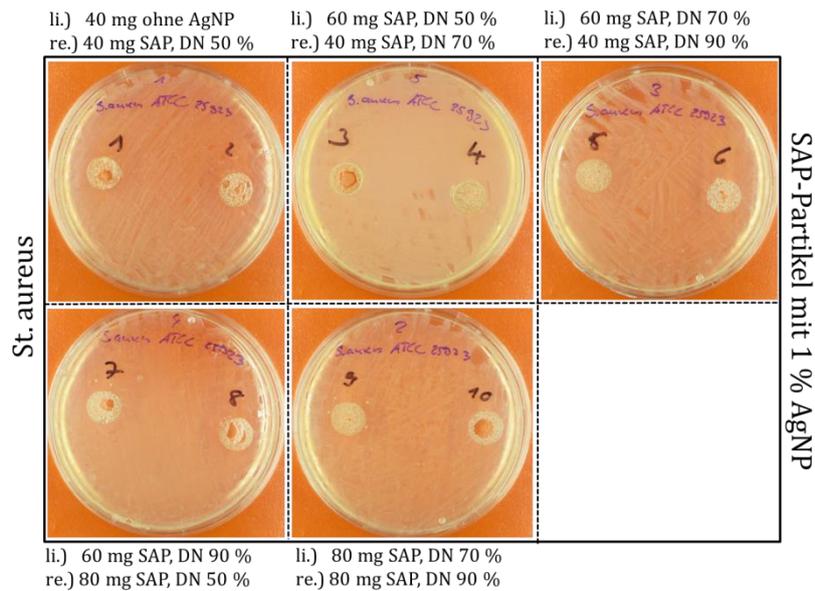


Abbildung 126: Hemmhof-Test mit SAP-Partikeln (w = 1% AgNP) auf das Wachstum von *St. aureus* in Abhängigkeit von der Menge und des Neutralisationsgrades.

BAJPAI ET AL.^[96] konnten Hemmhöfe nach Inkubation ihres regenerierten Cellulose-Polyacrylsäure-Ag-Nanokomposits beobachten. Dieses Nanokomposit-Polymer wurde mittels in-situ Reduktion von AgNO_3 hergestellt. Eine genaue Silberkonzentration des so hergestellten Hydrogels wurde nicht angegeben. Die eingesetzten Partikel zeigten aber eine starke braune bis schwarze Färbung. Dies lässt drauf schließen, dass die Ag-Konzentration viel höher war als die, die in Abbildung 125 und Abbildung 126 verwendeten SAP-AgNP-Partikel aufwiesen. Ein weiterer Grund für die Hemmhof-Bildung bei BAJPAI ET AL. könnte die Ag-Nanopartikelgröße sein, da die hergestellten Partikel nur eine Größe von ~ 10 nm hatten. Kleine AgNP setzen eine höhere Konzentration an Ag-Ionen frei als größere AgNP^[104]. Außerdem legten sie ihr Material direkt auf die Agarplatte ohne ein Loch zu stanzen, so dass die Kontaktfläche größer war. FURNO ET AL.^[156] schrieben in ihrer Arbeit, dass die Bildung von Hemmhöfen unter Verwendung von Ag-haltigem Polymer nicht selbstverständlich sein. Sie begründeten die ausbleibenden Hemmhöfe ebenfalls mit der schlechten Diffusion der Ag-Ionen in die Agarplatte.

8.10.2 oCelloscop

Neben den Plattendiffusionstests wurden Versuche mit dem sogenannten oCelloscop durchgeführt. Hierbei wird das Bakterienwachstum mittels Kamera, die die Bakterienzunahme in Graustufen angibt, aufgenommen. Mit Hilfe dieser Methode kann der MHK-Wert bestimmt werden. Eine Bestimmung des MBK-Wertes wäre ebenfalls möglich. Hierfür

hätten nach Versuchsdurchführung die Bakterien-Suspensionen auf einer Agarplatte ausgestrichen werden müssen und die sich ausbildenden Kolonien gezählt werden müssen. Darauf wurde bei diesen Experimenten verzichtet. Für die hergestellten antibakteriellen SAP gibt diese Methode erste Hinweise darauf, ob die SAP-AgNP-Partikel überhaupt einen Einfluss auf das Wachstum der Bakterien ausüben.

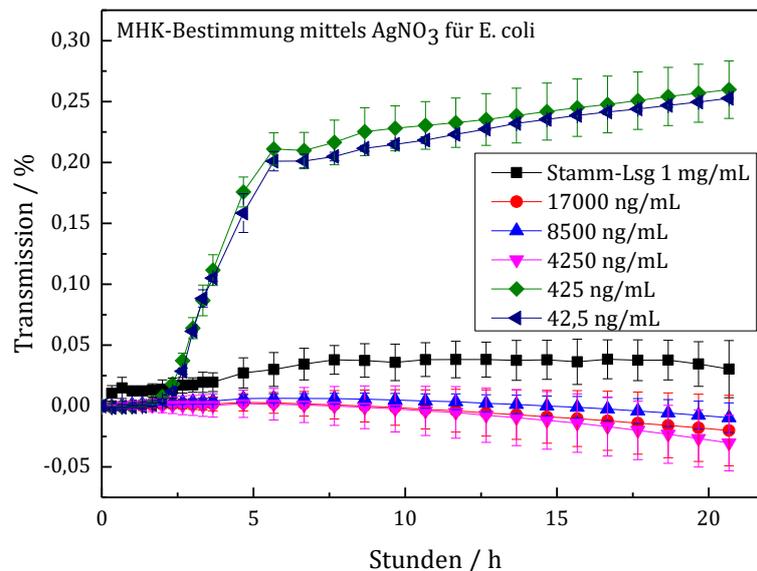


Abbildung 127: Transmission der Bakteriendichte für E. coli (ATCC25922) über die Zeit in Abhängigkeit von der AgNO_3 -Konzentration zur Bestimmung des MHK-Wertes.

Das oCelloscop kann das Bakterienwachstum als Transmission in % angeben, was mit der Messung der optischen Dichte (OD) zu vergleichen ist. Die MHK-Bestimmung erfolgte für E. coli (Abbildung 127) und St. aureus (Abbildung 128) mit einer AgNO_3 -Lösung als Testsubstanz. Diese Versuche wurden durchgeführt, um die Messmethode des oCelloscops zu verifizieren.

Es ist zu erkennen, dass sowohl für E. coli (Abbildung 127) als auch für St. aureus (Abbildung 128) das Wachstum ab einer AgNO_3 -Konzentration von 4250 ng/mL gehemmt wird. Für AgNO_3 -Konzentrationen kleiner 425 ng/mL ist ein Wachstum zu beobachten. Demnach liegt der MHK-Wert zwischen diesen beiden Werten.

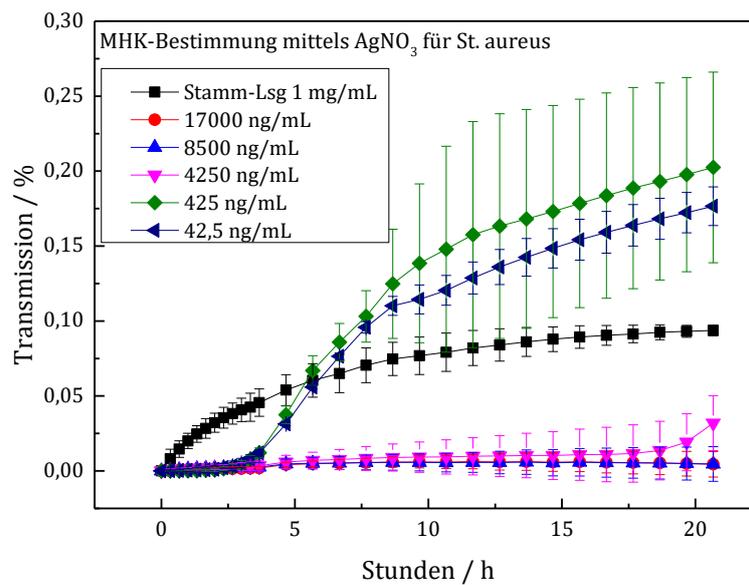


Abbildung 128: Transmission der Bakteriendichte für *St. aureus* (ATCC25923) über die Zeit in Abhängigkeit von der AgNO_3 -Konzentration zur Bestimmung des MHK-Wertes.

Die MBK-Werte für *E. coli* und *St. aureus* liegen laut Tabelle 17 (Seite 193) zwischen 0,5-1,25 mg/L Ag-Ionen. Diese MBK-Werte wurden in RPMI/FCS (Roswell Park Memorial Institute/Fetal Calf Serum)-Medium bestimmt^[99]. GREULICH ET AL.^[157] bestimmten die MHK- und MBK-Werte für Ag-Ionen in LB(Luira/Miller)-Medium. Die MHK-Werte im LB-Medium betragen für *E. coli* 3,5 mg/mL und für *St. aureus* 2,5 mg/mL. Die MBK-Werte im LB-Medium bestimmten sie für *E. coli* auf 3,5-5 mg/mL und für *St. aureus* auf 5 mg/mL. Die hier bestimmten MHK-Werte (0,425-4,25 mg/mL) liegen zwischen diesen aus der Literatur^{[99], [157]} aufgeführten MHK bzw. MBK-Werten. Einen großen Einfluss auf die MHK- und MBK-Werte hat nach CHERNOUSOVA ET AL.^[126] das Medium. Je nach Zusammensetzung des Mediums kann das Silber schwerlösliche Salze bilden oder von Proteinen komplexiert werden. Einen großen Einfluss hat vor allem der NaCl-Gehalt des Mediums. Das LB-Medium, je nach Typ, beinhaltet 5-10 mg/L NaCl^[158], wohingegen die Müller-Hinton-Bouillon, die für die durchgeführten Versuche als Medium verwendet wurde, kein zusätzliches Salz enthält^[159]. Der Einfluss jedes Mediums auf das freiwerdende Silber muss vorab geprüft werden, damit valide Aussagen getroffen werden können.

In Abbildung 129 (links) sind die Transmissionswerte der Kontrolle dargestellt, d.h. bei diesen Versuchen wurde keine Bakterien-Suspension verwendet sondern ausschließlich das Medium und die Testsubstanz AgNO_3 in unterschiedlichen Konzentrationen.

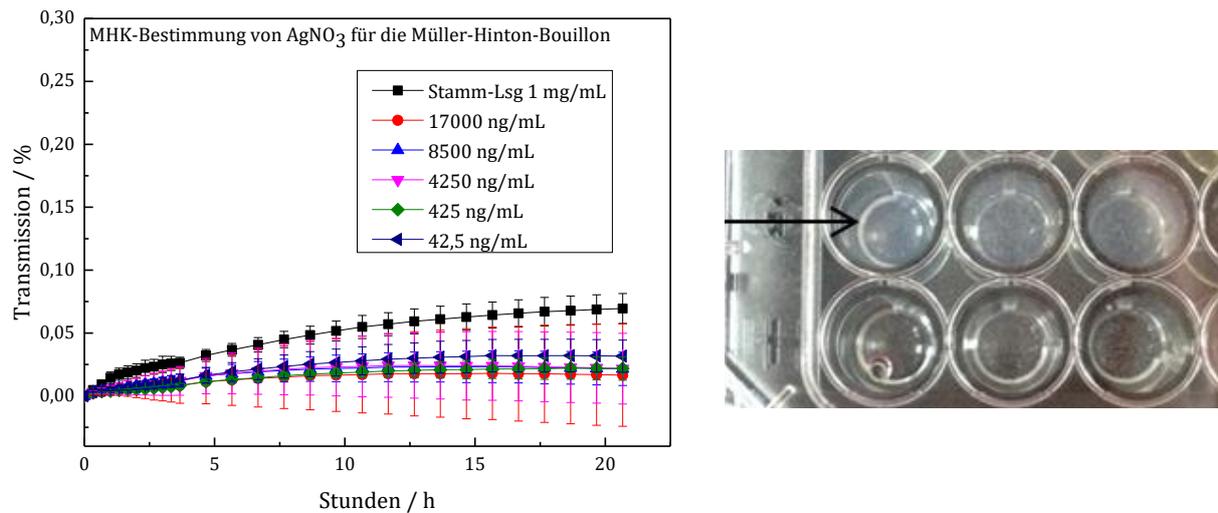


Abbildung 129: Links: Transmission der Bakteriendichte für die Müller-Hinton-Bouillon über die Zeit in Abhängigkeit von der AgNO₃-Konzentration als Kontrolle. Rechts: 96 well plate nach MHK-Bestimmung mit AgNO₃, der Pfeil kennzeichnet die Schächte mit der AgNO₃ Stamm-Lösung und der deutlichen Trübung durch ausgefallenes AgCl.

Es ist zu erkennen, dass die Transmission mit steigender AgNO₃ Konzentration geringfügig ansteigt, die Kamera detektiert eine Veränderung in den Graustufen. In Abbildung 129 (rechts) ist die 96 well plate nach Ablauf des Versuchs gezeigt. Der Pfeil kennzeichnet die Reihe mit der höchsten AgNO₃ Konzentration. Hier kann deutlich eine Trübung der Lösung, in Form eines weißen Niederschlags, erkannt werden. Dies deutet darauf hin, dass das AgNO₃ mit dem Medium reagiert hat und AgCl ausgefallen ist. Hiermit lässt sich gut der Anstieg der Transmission für 1 mg/mL in Abbildung 127 und Abbildung 128 erklären. Der Anstieg der Transmission ist auf das ausgefallene AgCl zurückzuführen und nicht etwa auf vermeintliches Bakterienwachstum. Dies ist ein guter Hinweis dafür, dass nicht die gesamte Menge an freierwerdendem Silber zur Verfügung steht, um die Bakterien zu schädigen. Für weiterführende Versuche kann festgehalten werden, dass maximal 0,05 % Transmission auf ausgefallene AgCl zurückzuführen ist.

Abbildung 130 zeigt die oCelloscop Daten für die SAP-AgNP-Partikel in Abhängigkeit von der Zeit und unter Verwendung unterschiedlicher SAP-AgNP-Partikel Mengen. Die Versuche wurden nur mit E. coli durchgeführt, da dieses Bakterium empfindlicher auf die Silber-Ionen reagiert und die Ergebnisse deutlicher sind. Es ist zu erkennen, dass der Anstieg der Transmission für die größere Menge an SAP-AgNP-Partikel geringer ausfällt als für geringere Mengen an SAP-AgNP-Partikel bzw. für die Probe ohne AgNP und für die Bildprobe. Das bedeutet für die große Menge an SAP-AgNP-Partikel, dass weniger Bakterien

heranwachsen. Ein zeitlich sinnvoller Anwendungsbereich ist mit dem gestrichelten Kästchen markiert. Windeln oder Hygieneartikel werden in der Regel zwischen 3 bis 8 (über Nacht) Stunden getragen. In diesem Bereich ist deutlich zu erkennen, dass die Schächte mit den AgNP versetzten SAP-Partikeln das Bakterienwachstum hemmen und dort eine geringe Transmission beobachtet werden konnte.

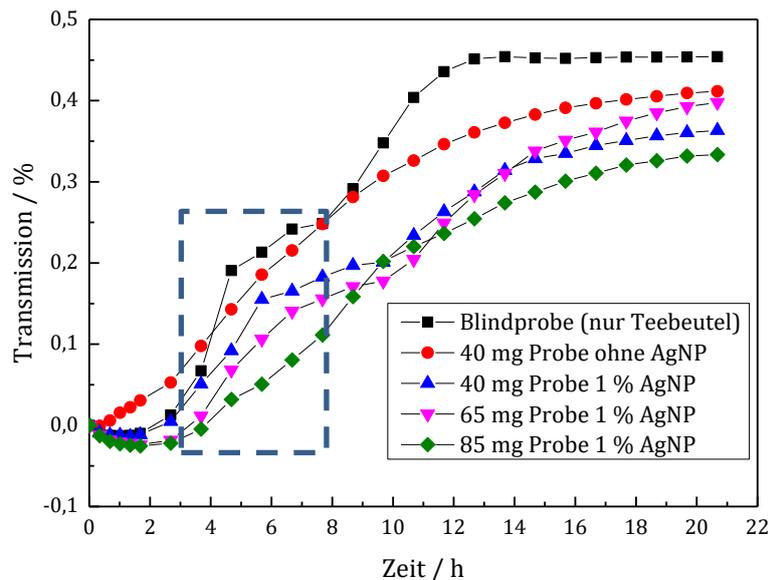


Abbildung 130: Transmission der Bakteriendichte (*E. coli* (ATCC25922)) über die Zeit in Abhängigkeit von der Menge an SAP-AgNP-Partikeln (DN 50 %) mit 1 % AgNP-Anteil in Müller-Hinton Medium.

Die Transmission der Proben abzüglich der 0,05 % aus dem Kontrollversuch (Abbildung 129) sind in Tabelle 19 aufgeführt. Nach 4 Stunden sind die Unterschiede in der Transmission noch nicht sehr groß. Erst ab 6 Stunden können größere Unterschiede beobachtet werden. Durch Zugabe von 85 mg einer SAP-AgNP-Partikel Probe kann das Bakterienwachstum nach 6 h um 100 % und nach 8 h um 70 % reduziert werden. Dies bedeutet, dass der Einsatz von SAP-AgNP-Partikel das Wachstum nicht komplett hemmt aber stark einschränkt und reduziert.

Die maximale mögliche freigesetzte Menge an Silber basiert auf den Ergebnissen aus Kapitel 8.9.1 (Seite 161). Hier wurden die Silber-Werte des Quellungsmediums (NaCl-Lösung) verwendet. Es kann davon ausgegangen werden, dass nicht die gesamte Menge an Silber aktiv an der Schädigung der Bakterien teilgenommen hat. Die theoretisch berech-

neten Konzentrationen (siehe Tabelle 19) liegt im Bereich der aus der Literatur ^[99] zusammengetragenen Daten für Ag-Ionen (siehe Tabelle 17, Seite 193). Da es sich hier aber um AgNP-Partikel handelt reicht die Menge an bestimmtem Silber nicht für eine komplette Wachstumshemmung aus, sondern lediglich für eine Reduktion des Wachstums. Die so erzielte Wachstumsreduzierung im zeitrelevanten Anwendungsfenster kann positiv dazu beitragen, dass keine Windeldermatitis auftritt oder gefördert wird.

Tabelle 19: Transmission (Abzüglich der 0,05 % aus dem Kontrollversuch) der Proben in Abhängigkeit von der SAP-AgNP-Partikel-Menge in Abhängigkeit von der Zeit und die maximal mögliche freigesetzte Menge an Silber in Abhängigkeit von der SAP-Menge.

Probe	Transmission [%] nach:			Maximal freigesetzte Menge an Silber [$\mu\text{g/mL}$]
	4 h	6 h	8 h	
Blindprobe	0,01	0,16	0,20	0
40 mg ohne AgNP	0,05	0,14	0,20	0
40 mg Probe 1 % AgNP	0	0,11	0,18	0,48
65 mg Probe 1 % AgNP	0	0,05	0,15	0,72
85 mg Probe 1 % AgNP	0	0	0,06	1,02

9 Literatur

- [1] A. H. Halfar, W. Pauer, und H. Moritz, „Polymerization of Partially Neutralized Acrylic Acid in Acoustically Levitated Droplets“, in *ILASS Europe, 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, **2014**.
- [2] A. H. Halfar, „Einfluss des Stoff- und Wärmetransports auf die Partikelstruktur bei der Sprühpolymerisation“, Dissertation, Universität Hamburg, **2016**.
- [3] K. Franke, H.-U. Moritz, und W. Pauer, „Beeinflussung der Eigenschaften von Sprühpolymerisationsprodukten“, *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 89, Nr. 4, 490–495, **2017**.
- [4] W. Säckel und U. Nieken, „Modellierung reaktiver Sprühtrocknungsprozesse am Beispiel der Sprühpolymerisation“, *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 86, Nr. 4, 438–448, **2014**.
- [5] M. Schmid, V. Seidl, D. Diesler, H.-J. Hähle, D. Lösch, H.-U. Moritz, und M. Krüger, „Sprühpolymerisation“, DE 103 40 253 A1, BASF SE, 2004.
- [6] W. Rähse und O. Dicoi, „Produktdesign disperser Stoffe: Industrielle Sprühtrocknung“, *Chemie-Ingenieur-Technik*, **2009**.
- [7] E. H. Trinh und J. L. Robey, „Experimental Study of Streaming Flows Associated with Ultrasonic Levitators“, *Phys. Fluids*, Bd. 6, Nr. 11, 3567–3579, **1994**.
- [8] E. G. Lierke, „Akustische Positionierung - Ein umfassender Überblick über Grundlagen und Anwendungen“, *Acustica*, **1996**.
- [9] P. Walzel und T. Furuta, *Modern Drying Technology, Morphology and Properties of Spray-Dried Particles*, Bd. 3, Nr. 2001. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, **2011**.
- [10] C. A. La Mont, „Improvement in Preserving Eggs“, US 512631865.
- [11] H.-J. Segeroth und U. Krauß, „Rauchgasentschwefelung“, DE3925879A1.
- [12] R. Benedix, *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*, 6. Auflage. Springer Verlag, **2015**.
- [13] M. Reinhold, C. Horst, und U. Hoffmann, „Experimental and Theoretical Investigations of a Spray Dryer with Simultaneous Chemical Reaction“, *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 56, **2001**.
- [14] M. Krüger, „Sprühpolymerisation: Aufbau und Untersuchung von Modellverfahren zur kontinuierlichen Gleichstrom-Sprühpolymerisation“, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**.
- [15] T. Furuta, H. Hayashi, und T. Ohashi, „Some Criteria of Spray Dryer Design for Food Liquid“, *Dry. Technol.*, Nr. 12:1-2, 151–177, **1994**.
- [16] U. Stueven, M. Weismantel, W. Heide, M. Krüger, D. Lösch, R. Funk, und A. Hillebrecht, „Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit hoher Permeabilität durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung“, WO 2008/009580A12007.
- [17] G. Wozniak, *Zerstäubungstechnik*, 1. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, **2003**.
- [18] L. Bucksch, „Herstellungen von thermoplastischen Polyurethanpulvern durch Sprüh-Polyaddition“, Dissertation, Universität Hamburg, **2008**.
- [19] P. Walzel, „Short Course on Atomization and Sprays“, in *Design of Spraying Devices I, Lecturer 3, TU Darmstadt*, **2017**.
- [20] P. Walzel, „Zerstäuben von Flüssigkeiten“, *Chem. Ing. Tech.*, Bd. 62, Nr. 12, 983–994, **1990**.
- [21] U. Reinmann und R. Pohlmann, „Optimierung der Vernebelung von Flüssigkeiten mit Ultraschall unter Berücksichtigung der Probleme bei höheren Frequenzen“,

- Forsch. Ing.-Wes.*, Bd. 42, Nr. 1, 1–36, **1976**.
- [22] E. G. Lierke, „Techniken und Anwendungen der Ultraschall- Zerstäubung - Ein Rückblick auf 35 Jahre Forschung und Entwicklung“, *Chemie Ing. Tech. - CIT*, Bd. 70, Nr. 7, 815–825, **1998**.
- [23] I. Jänich, „Anleitung zum Betrieb und zur Montage der Ultraschalldüse LS24d14-B5“, **2016**.
- [24] K. Söllner, „The Mechanism of the Formation of Frog by Ultrasonic Waves.“, *Trans. Faraday Soc.*, Bd. 32, 1532–1536, **1936**.
- [25] W. Eisenmenger, „Dynamic Properties of the Surface Tension of Water and Aqueous Solution of Surface Active Agents with Standing Capillary Waves in the Frequency Range of 10 kc/s to 1,5 Mc/s.“, *Acustica*, Bd. 9, 327–340, **1959**.
- [26] R. N. Berglund und B. Y. H. Liu, „Generation of Monodisperse Aerosol Standards“, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 7, Nr. 2, 147–153, **1973**.
- [27] J. Eggers, „Tropfenbildung“, *Phys. Blatter*, Bd. 5, Nr. 53, 431–434, **1997**.
- [28] J. M. Schneider und C. D. Hendricks, „Source of Uniform-Size Liquid Droplets“, *Rev. Sci. Instr.*, Bd. 10, Nr. 35, 1349–1350, **1964**.
- [29] S. Stübing, S. Horender, M. Sommerfeld, und M. Lübbers, „Untersuchung der Fluidströmung und deren Auswirkung auf die Partikelflugbahnen in einem Sprühtrockner“, *Chemie-Ingenieur-Technik*, Bd. 79, Nr. 12, 2067–2073, **2007**.
- [30] W. R. A. Vauck und H. A. Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, 11. Auflag. Stuttgart: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, **2000**.
- [31] D. E. Walton, „The Morphology of Spray-Dried Particles - a Qualitative View“, *Dry. Technol.*, Bd. 18, Nr. 9, 1943–1986, **2000**.
- [32] D. Wong, T. Hellwig, A. H. Halfar, H.-U. Moritz, und W. Pauer, „Design of Particle Morphology for Redox-Initiated Spray Polymerization of Acrylic Acid and Sodium Acrylate by Investigating Levitated Single Droplet“, *Macromol. Symp.*, Bd. 370, Nr. 1, 128–134, **2016**.
- [33] M. Mezhericher, A. Levy, und I. Borde, „Theoretical Models of Single Droplet Drying Kinetics: A Review“, *Dry. Technol.*, Bd. 28, 278–293, **2010**.
- [34] D. E. Walton, „The Morphology of Spray-Dried Particles - The Effect of Process Variables upon the Morphology of Spray-dried Particles“, Bd. 77, Nr. July, **1999**.
- [35] K. Bücks und H. Müller, „Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld.“, *Zeitschrift für Phys.*, Bd. 87, Nr. 1, 75–86, **1933**.
- [36] R. Tuckermann, S. Bauerecker, und B. Niederhart, „Levitation in Ultraschallfeldern“, *Phys. unserer Zeit*, Bd. 2, Nr. 32, 69–75, **2001**.
- [37] K. Hasegawa, Y. Abe, A. Fujiwara, Y. Yamamoto, und K. Aoki, „External Flow of an Acoustically Levitated Droplet“, *Microgravity Sci. Technol.*, Bd. 20, Nr. 3–4, 261–264, **2008**.
- [38] A. L. Yarin, G. Brenn, O. Kastner, D. Rensink, und C. Tropea, „Evaporation of Acoustically Levitated Droplets“, Bd. 399, 151–204, **1999**.
- [39] M. Griesing, „Untersuchung der Trocknungskinetik und Strukturausbildung von Vinylacetat-Ethylen-Copolymerdispersionen in akustisch levitierten Einzeltropfen“, Dissertation, Universität Hamburg, **2015**.
- [40] I. P. Journal, J. Zohuriaan, und K. Kabiri, „Superabsorbent Polymer Materials: A Review, Iran“, Nr. July, **2016**.
- [41] M. Suranjana, D. Chaudhuri, M. P. Mutha, M. Prachi, und B. Manish, „Superabsorbent Polymers - An Overview“, Nr. June, **2013**.
- [42] F. L. Buchholz und A. T. Graham, *Modern Superabsorbent Polymer Technology*. New York: Wiley-VCH, **1998**.
- [43] B. Schulz, E. Cleve, G. Krekel, K. Knopf, und C. Cinquemani, „Modifizierung

- superabsorbierender Polymere mit hochkomprimiertem CO₂", *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 79, Nr. 1–2, 123–128, **2007**.
- [44] W. Lee und Y. Huang, „Swelling and Antibacterial Properties for the Superabsorbent Hydrogels Containing Silver Nanoparticles“, 1–8, **2007**.
- [45] U. Dayal, S. K. Mehta, M. S. Choudhary, und R. C. Jain, „Synthesis of Acrylic Superabsorbents“, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, Bd. 39, Nr. 3, 507–525, **1999**.
- [46] D. Trimnell, W. M. Doane, C. R. Russell, und N. Regional, „Graft Copolymers from Thiolated Starch and Vinyl Monomers“, Bd. 21, 655–663, **1977**.
- [47] K. Kabiri, H. Omidian, S. A. Hashemi, und M. J. Zohuriaan-Mehr, „Synthesis of Fast-Swelling Superabsorbent Hydrogels: Effect of Crosslinker Type and Concentration on Porosity and Absorption Rate“, *Eur. Polym. J.*, Bd. 39, Nr. 7, 1341–1348, **2003**.
- [48] K. Kabiri und M. J. Zohuriaan-Mehr, „Porous Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Morphology and Swelling Rate“, *Macromol. Mater. Eng.*, Bd. 289, Nr. 7, 653–661, **2004**.
- [49] M. J. Zohuriaan-Mehr und K. Kabiri, „Superabsorbent Polymer Materials: A Review“, *Iran. Polym. J.*, Bd. 17, Nr. 6, 451–477, **2008**.
- [50] E. M. Ahmed, „Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A review“, *J. Adv. Res.*, Bd. 6, Nr. 2, 105–121, **2015**.
- [51] S. Yada, T. Shibano, K. Itoh, und K. Yoshinaga, „Process for the Preparation of Water Absorptive Resin“, EP 0 348180 A21988.
- [52] C. S. Freeman, „A Polymerization Process, Apparatus and Polymer“, WO 1996040427 A11995.
- [53] F. Engelhardt, M. Mayer, und U. Nickel, „Verfahren zur Herstellung von hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogelen“, EP 0 816 383 A11998.
- [54] Y. A. Levendis, T. Panagiotou, und R. Flagan, „Production of Polymer Particles in Powder Form using an Atomization Technique“, US 005269980A1993.
- [55] D. Lösch, V. Seidl, und U. Stueven, „Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Sprühpolymerisation“, DE 10 2005 002412 A12006.
- [56] D. Lösch, V. Seidl, und U. Stueven, „Methode for Producing Polymers by Means of Spray Polymerisation“, WO2006077054A12006.
- [57] N. Herfert, T. Daniel, und R. Dobrawa, „A Process for Producing Water-Absorbent Polymer Particles by Polymerizing Droplets of a Monomer Solution“, WO2011113728A12011.
- [58] N. Herfert, T. Daniel, und F. Becker, „A Process for Producing Water-Absorbent Polymer Particles by Polymerizing Droplets of a Monomer Solution“, WO2013045163A12013.
- [59] H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammers, und I. Meldrum, „A Model for the Swelling of Superabsorbent Polymers“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 39, Nr. 26, 6697–6703, **1998**.
- [60] X. X. Chen, G. G. Shan, J. Huang, Z. Z. Huang, und Z. Z. Weng, „Synthesis and Properties of Acrylic-Based Superabsorbent“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 92, Nr. 1, 619–624, **2004**.
- [61] J. Chen und Y. Zhao, „Relationship Between Water Absorbency and Reaction Conditions in Aqueous Solution Polymerization of Polyacrylate Superabsorbents“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 75, Nr. 6, 808–814, **2000**.
- [62] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, **1953**.
- [63] H. Omidian, S. A. Hashemi, F. Askari, und S. Nafisi, „Modifying Acrylic-based Superabsorbents. I. Modification of Crosslinker and Comonomer Nature“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 54, Nr. 2, 241–249, **1994**.
- [64] H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, und I. Meldrum, „Modified Arylic-Based Superabsorbent Polymers (Dependence on Particle Size and Salinity)“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 40, Nr. 7, 1753–1761, **1999**.

- [65] W.-F. Lee und Y.-L. Huang, „Superabsorbent Polymeric Materials X: Effect of Degree of Neutralization on Swelling Behavior of Crosslinked Poly (Sodium Acrylate) in Aqueous Salt Solutions“, *J. Polym. Res.*, Bd. 8, Nr. 1, 9–15, **2001**.
- [66] J. E. Elliott, M. MacDonald, J. Nie, und C. N. Bowman, „Structure and Swelling of Poly(acrylic acid) Hydrogels: Effect of pH, Ionic Strength, and Dilution on the Crosslinked Polymer Structure“, *Polymer (Guildf)*., Bd. 45, Nr. 5, 1503–1510, **2004**.
- [67] S. Danzer, *Chronische Wunden : Beurteilung und Behandlung*. Kohlhammer, **2014**.
- [68] „Stockosorb® Wasserspeicher Granulat“, **2017**..
- [69] E. Herrmann und M. Schümann, „Method for Producing Cellulose Shaped Bodies With Super-Absorbent Properties“, WO 03/012182 A12003.
- [70] A. A. N. Afshar, „Chemical Profile: SAP“, *TranTech Consult. Inc.*, Nr. July, 2014–2017, **2014**.
- [71] M. Funk, „www.9monate.de Windeldermatitis“, **2017**..
- [72] F. Engelhardt, V. Frenz, und N. Herfert, „Absorbierende Zubereitung“, DE19958697A11999.
- [73] C. A. Di Mario Guarracino, Giovanni Carlucci, „Odour Control Material“, WO1995026207A11995.
- [74] C. Gancet, J.-L. Seris, N. Cuny, und M. Lescure, „Absorbent Composition for Making Hygiene Articles like Clothes, Diapers and Garments, not Developing Malodors.“, EP0739635A11996.
- [75] J. D. Hess und P. D. Petranyi, „Sanitary Cellulose Article“, EP0316518B21997.
- [76] Roger Earl Zimmerer, „Disposable Absorbent Articles“, EP0202126A21985.
- [77] R. W. Berg und R. L. Stewart, „Disposable Absorbent Articles“, EP0202127A22002.
- [78] M. Fujita, M. Koike, und K. Tanaka, „Antibacterial water absorbing composition and method of manufacture“, EP0837077B11996.
- [79] M. . Fujita, M. Koike, und K. Tsubota, „Anti-Bacterial Water Absorbing Agent and Anti-Bacterial Water Absorbent Material“, EP0839841A21996.
- [80] W. L. Vaughn, J. Thomas J. Mckeand, R. T. Patton, und M. F. Finlayson, „Antimicrobial Hydrogels“, WO1992006694A11990.
- [81] F. Engelhardt, V. Frenz, und N. Herfert, „Absorbent Mix“, DE19926431A11999.
- [82] K. W. Buckingham, „Methods for the Treatment and Prophylaxis of Diaper Rash and Diaper Dermatitis“, US4556560A1985.
- [83] T. L. Johnson, „Absorbent articles containing antibacterial agents in the topsheet for odor control“, WO1995024173 A31995.
- [84] H. Schlosser, „Sanitary product e.g. sanitary towel for baby, is formed from cellulose-containing material, which is modified with silver ions and obtained from wood fiber such as annual plant fiber“, DE102009036302A12011.
- [85] Kim Jong Il, „A Diaper having Silver Solution“, KR20010068145A2001.
- [86] R. S. Neuwirth, „Nanosilver - Containing Absorbent Articles“, WO2008024426A22006.
- [87] I. Sa, S. Choi, M. J. Valaskey, H. Park, J. Choi, und J. G. Macdonald, „Aldehyde control in personal care products“, WO2014132170A12014.
- [88] K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, und S. Doroudiani, „Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review“, *Polym. Compos.*, Bd. 32, Nr. 2, 277–289, **2011**.
- [89] S. Khanlari und M. A. Dubé, „Reaction Monitoring of in-Situ Formation of Poly (sodium acrylate) Based Nanocomposites Using ATR-FTIR Spectroscopy“, **2015**.
- [90] Y. Murali Mohan, K. Lee, T. Premkumar, und K. E. Geckeler, „Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications“, *Polymer (Guildf)*., Bd. 48, Nr. 1, 158–164, **2007**.

- [91] E. M. Ahmed und F. S. Aggor, „Swelling Kinetic Study and Characterization of Crosslinked Hydrogels Containing Silver Nanoparticles“, **2010**.
- [92] B. Gupta, D. Gautam, S. Anjum, S. Saxena, und A. Kapil, „Radiation synthesis of nanosilver nanohydrogels of poly(methacrylic acid)“, *Radiat. Phys. Chem.*, Bd. 92, 54–60, **2013**.
- [93] S. Khanlari, J. Tang, K. M. Kirkwood, und M. A. Dubé, „Synthesis and properties of a poly(sodium acrylate) bioadhesive nanocomposite“, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, Bd. 65, Nr. 17, 881–887, **2016**.
- [94] S. Khanlari und M. A. Dubé, „Poly(Sodium Acrylate)-Based Nanocomposite Bioadhesives for Sutureless Surgery“, *Macromol. Symp.*, Bd. 360, Nr. 1, 199–206, **2016**.
- [95] S. Khanlari und M. A. Dubé, „In Situ Poly(sodium acrylate)-Based Nanocomposite Formation by Redox-Initiated Solution Polymerization Samaneh“, *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 55, Nr. 6, 1230–1236, **2015**.
- [96] S. K. Bajpai, M. Bajpai, und D. Gautam, „In situ Formation of Silver Nanoparticles in Regenerated Cellulose-Polyacrylic Acid (RC-PAAc) Hydrogels for Antibacterial Application In situ Formation of Silver Nanoparticles in Regenerated Cellulose-Polyacrylic Acid (RC-PAAc) Hydrogels for Antibacte“, Bd. 1325, Nr. June, **2016**.
- [97] H. Stará, Z. Stará, und H. Münstedt, „Silver nanoparticles in blends of polyethylene and a superabsorbent polymer: Morphology and silver ion release“, *Macromol. Mater. Eng.*, Bd. 296, Nr. 5, 423–427, **2011**.
- [98] S. Prabhu und E. K. Poulouse, „Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects“, *Int. Nano Lett.*, Bd. 2, Nr. 1, 32, **2012**.
- [99] S. Chernousova und M. Epple, „Silber als antibakterielles Agens: Ion, Nanopartikel, Metall“, *Angew. Chemie*, Bd. 125, Nr. 6, 1678–1696, **2013**.
- [100] I. Soni und B. Salopek-Soni, „Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria“, *J. Colloid Interface Sci.*, Bd. 275, Nr. 1, 177–182, **2004**.
- [101] Z. Xiu, Q. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Colvin, und P. J. J. Alvarez, „Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles.“, *Nano Lett.*, Bd. 12, Nr. 8, 4271–5, **2012**.
- [102] E. Hidalgo und C. Domínguez, „Study of cytotoxicity mechanisms of silver nitrate in human dermal fibroblasts“, *Toxicol. Lett.*, Bd. 98, Nr. 3, 169–179, **1998**.
- [103] J. Turkevich, P. Stevenson, und J. Hillier, „A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of colloidal Gold“, *Discuss. Faraday Soc.*, Bd. 11, 55–75, **1951**.
- [104] W. Zhang, Y. Yao, N. Sullivan, und Y. Chen, „Modeling the primary size effects of citrate-coated silver nanoparticles on their ion release kinetics“, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 45, Nr. 10, 4422–4428, **2011**.
- [105] J. Diendorf, „Silber-Nanopartikel - Synthese, Stabilität und biologische Wirkung“, Universität Duisburg-Essen, **2012**.
- [106] K. Shameli, M. Bin Ahmad, S. D. Jazayeri, und S. Sedaghat, „Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method“, 6639–6650, **2012**.
- [107] W. R. FEAIRHELLER und J. E. KATON, „The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate *“, *Spectrochim. Acta*, Bd. 23, Nr. 1966, 2225–2232, **1967**.
- [108] J. Granz und C. Maulbetsch, „Quellungsexperimente mit Superabsorber-Polymeren“, *Chemkon*, Bd. 20, Nr. 3, 127–130, **2013**.
- [109] M. Klippert, „Aufbau, Automatisierung und Validierung eines Gerätes zur

- photographischen Dispersionsanalyse Construction, automatization and validation of a device for photographic analysis of dispersion stability“, *Bachelor Arbeit, Univ. Hambg.*, **2016**.
- [110] „sixsigmablackbelt“, 2015. .
- [111] H. Ulmke, T. Wriedt, und K. Bauckhage, „Piezoelektrischer Tropfengenerator Zur Kalibrierung Von Partikelzählern“, *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 12, Nr. 71, 1387–1391, **1999**.
- [112] M. Bundschuh, „Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik“, TU Berlin, **2014**.
- [113] R. Sedelmayer, M. Griesing, A. H. Halfar, W. Pauer, und H. U. Moritz, „Experimental investigation of the morphology formation of polymer particles in an acoustic levitator“, *Macromol. Symp.*, **2013**.
- [114] R. D. Sanderson und E. Rotimi Sadiku, „Theoretical energy consideration of the gas-phase polymerization of sodium acrylate“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**.
- [115] J. Brandrup, E. H. Immergut, und E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, **1999**.
- [116] I. Lacik, S. Beuermann, und M. Buback, „PLP-SEC study into the free-radical propagation rate coefficients of partially and fully ionized acrylic acid in aqueous solution“, *Macromol. Chem. Phys.*, Bd. 205, Nr. 8, 1080–1087, **2004**.
- [117] K.-H. Büchel, A. Ghosez-Giese, und B. Giese, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry, Supplement: Low-valent Carbon Compounds: C-Radicals*, 4th Editio. Georg Thieme Verlag, **2014**.
- [118] S. Hinrichs, „Messung und Modellierung der Initiatoreffektivität organischer Peroxide in der Ethen-Hochdruckpolymerisation“, Universität Göttingen, **2005**.
- [119] Y. Furusho und T. Endo, „Supramolecular polymer gels formed from carboxy-terminated telechelic polybutadiene and polyamidine through amidinium-carboxylate salt bridge“, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, Bd. 52, Nr. 13, 1815–1824, **2014**.
- [120] P. J. Flory, „The Mechanism of Vinyl Polymerizations 1“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 59, Nr. 2, 241–253, **1937**.
- [121] S. Srinivasan, M. W. Lee, M. C. Grady, M. Soroush, und A. M. Rappe, „Computational study of the self-initiation mechanism in thermal polymerization of methyl acrylate.“, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 113, Nr. 40, 10787–10794, **2009**.
- [122] N. KOHUT-SVELKO, R. PIRRI, J. M. ASUA, und J. R. LEIZA, „Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates“, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, Bd. 49, 2917–2927, **2009**.
- [123] Wako Pure Chemical Industries, „Water soluble Azo initiators“, 2017. .
- [124] U. Geißler, „Herstellung von Polyvinylester-Dispersionen“, DE 19531515B42005.
- [125] A. J. Chomppf, *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. Springer Science + Buisness Media, **1971**.
- [126] T. Epple, „Entwicklung und Bau einer Anlage zur Durchführung von statischen Kleinwinkelstreuuntersuchungen an Polymerlösungen und -gelen“, Universität Clausthal, **2013**.
- [127] S. S. Cutié und S. J. Martin, „Size-Exclusion Chromatography of Cross-Linked Superabsorbent Polymers“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 55, Nr. 4, 605–609, **1995**.
- [128] I. Lacík, M. Stach, P. Kasák, V. Semak, L. Uhelská, A. Chovancová, G. Reinhold, P. Kilz, G. Delaittre, B. Charleux, I. Chaduc, F. D. Agosto, M. Lansalot, M. Gaborieau, P. Castignolles, R. G. Gilbert, Z. Szablan, C. Barner-kowollik, P. Hesse, und M. Buback, „SEC Analysis of Poly (Acrylic Acid) and Poly (Methacrylic Acid)“, *Macromol. Chem.*

- Phys.*, Bd. 216, 23–37, **2015**.
- [129] N. Dingenouts und A. Horvath, „Skript zum Polymer-Praktikum“, Karlsruhe, **2015**.
- [130] V. G. V. Schulz und G. Henrici, „Reaktionskinetik der polymerisationshemmung durch molekularen sauerstoff. (Versuche mit methylnmethacrylat)“, *Die Makromol. Chemie*, Bd. 18, Nr. 1, 437–454, **1956**.
- [131] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, **2005**.
- [132] US Dept of Commerce, „Dewpoint and Wet-bulb from Relative Humidity“ . .
- [133] H. Catalgil-Giz, A. Giz, A. M. Alb, W. F. Reed, H. Çatalgil-Giz, A. Giz, A. M. Alb, und W. F. Reed, „Absolute online monitoring of acrylic acid polymerisation and the effect of salt and pH on reaction kinetics“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 91_ , Nr. 2, 1352–1359, **2004**.
- [134] D. Lösch, C. Weidl, und V. Seidl, „Verfahren zur herstellung von Fällungspolymeren durch Sprühpolymerisation“, DE 10 2005 019 398 A12006.
- [135] U. Stueven, M. Weismantel, und W. Heide, „Verfahren zur Herstellung wasserabsorbierender Polymerpartikel mit hoher Permeabilität durch Polymerisation von Tropfen einer Monomerlösung“, WO 2008/009599 A12008.
- [136] L. H. R. Siefert, A. Carlson, „No Title“, *Progress. Fish-Culturist*, Bd. 8659, 37–41, **1974**.
- [137] V. Edwards-Jones, „The benefits of silver in hygiene, personal care and healthcare“, *Lett. Appl. Microbiol.*, Bd. 49, Nr. 2, 147–152, **2009**.
- [138] V. K. Sharma, R. A. Yngard, und Y. Lin, „Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Bd. 145, Nr. 1–2, 83–96, **2009**.
- [139] L. Kvitek, R. Prucek, A. Panacek, R. Novotny, J. Hrbac, und R. Zboril, „The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis“, *J. Mater. Chem.*, Bd. 15, Nr. 10, 1099, **2005**.
- [140] Z. Zhang, B. Zhao, und L. Hu, „PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes“, *J. Solid State Chem.*, Bd. 121, Nr. 1, 105–110, **1996**.
- [141] S. Kittler, „Synthese, Löslichkeit und biologische Aktivität von Silber-Nanopartikeln“, Universität Duisburg-Essen, **2009**.
- [142] D. Seifert, „Synthese und Charakterisierung von sensitiven vernetzungsfähigen Blockcopolymeren mittels RAFT“, Universität Dresden, **2005**.
- [143] D. Wong, „Redoxinitiierte Polymerisation von (teilneutralisierter) Acrylsäure und Natriumacrylat im akustisch levitierten Einzeltropfen“, Universität Hamburg, **2016**.
- [144] R. Sedelmayer, „Diplomarbeit: Experimentelle Untersuchungen zur Anströmung levitierter Einzeltropfen (unveröffentlicht)“, **2010**.
- [145] M. Griesing, H. Grosshans, T. Hellwig, R. Sedelmayer, S. R. Gopireddy, W. Pauer, E. Gutheil, und H. Moritz, „Influence of Air Humidity on the Particle Formation of Single Mannitol-Water Droplets during Drying“, Nr. 7, 929–936, **2016**.
- [146] W. Säckle, „Modell zur Berechnung der Tropfentemperatur“, Universität Stuttgart, **2004**.
- [147] M. Mezhericher, A. Levy, und I. Borde, „Modelling the morphological evolution of nanosuspension droplet in constant-rate drying stage“, *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 66, Nr. 5, 884–896, **2011**.
- [148] „Wärmeleitfähigkeit“, 2017. .
- [149] P. Saravanan, M. Padmanabha Raju, und S. Alam, „A study on synthesis and properties of Ag nanoparticles immobilized polyacrylamide hydrogel composites“, *Mater. Chem. Phys.*, Bd. 103, Nr. 2–3, 278–282, **2007**.

- [150] C. Zhu, C. W. Barney, und K. A. Erk, „Effect of ionic crosslinking on the swelling and mechanical response of model superabsorbent polymer hydrogels for internally cured concrete“, *Mater. Struct.*, Bd. 48, 2261–2276, **2015**.
- [151] J. J. Maurer, D. J. Eustace, und C. T. Ratcliffe, „Thermal characterization of poly(acrylic acid)“, *Macromolecules*, Bd. 20, Nr. 1, 196–202, **1987**.
- [152] G. Cárdenas, C. Muñoz, und H. Carbacho, „Thermal properties and TGA–FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters“, *Eur. Polym. J.*, Bd. 36, Nr. 6, 1091–1099, **2000**.
- [153] N. Sebastian, B. George, und B. Mathew, „Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies“, *Polym. Degrad. Stab.*, Bd. 60, Nr. 97, 371–375, **1998**.
- [154] A. M. H. G. S. El-Bahy, E. M. Abdelrazek, M. A. Allam, „Characterization of In Situ Prepared Nano-Hydroxyapatite/ Polyacrylic Acid (HAp/PAAc) Biocomposites“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 122, 3270–3276, **2011**.
- [155] M. A. A. M. A. Moharram, „Study of the Interaction of Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid-Poly acrylamide) Complex with Bone Powders and Hydroxyapatite by Using TGA and DSC“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 105, 3220–3227, **2007**.
- [156] F. Furno, K. S. Morley, B. Wong, B. L. Sharp, P. L. Arnold, M. Steven, R. Bayston, P. D. Brown, P. D. Winship, und H. J. Reid, „Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection?“, Bd. 54, Nr. 6, 1019–1024, **2004**.
- [157] C. Greulich, J. Diendorf, T. Simon, G. Eggeler, M. Epple, und M. Köller, „Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells“, *Acta Biomater.*, Bd. 7, Nr. 1, 347–354, **2011**.
- [158] C. R. G. + C. KG, „Produkt-Datenblatt, LB-Medium“, 2017. .
- [159] C. R. G. + C. KG, „Produkt-Datenblatt, Müller-Hinton Bouillon“, 2017. .

10 Anhang

10.1 Versuchsplan für die Levitatorexperiment

Tabelle 20: Zusammensetzung der Partikelsynthesen. SW7.2 - SW18-.2 wurden mit selbst synthetisierten Ag-NP hergestellt. SW7Wdh - SW13Wdh sind Wiederholungsmessungen.

Probe	DN [%]	NaA [g]	AA [g]	Wasser [g]	AgNP [g]	VA-057 [g]
SW1	0	-	1.0004	2.3830	-	0.0597
SW2	10	0.2651	0.9011	2.1728	-	0.0582
SW3	50	1.3353	0.5011	1.5192	-	0.0494
SW4	70	1.8647	0.3062	1.1738	-	0.0489
SW5	90	2.4019	0.0978	0.8318	-	0.0463
SW6	100	2.7122	-	0.6699	-	0.0469
SW7	0	-	1.0002	2.4253	0.0012	0.0565
SW8	10	0.2656	0.9014	2.1720	0.0011	0.0566
SW9	50	1.3328	0.5003	1.5004	0.0013	0.0504
SW10	70	1.8632	0.3110	1.1718	0.0012	0.0470
SW11	90	2.4045	0.1070	0.8359	0.0012	0.0458
SW12	100	2.6684	-	0.6653	0.0014	0.0466
SW13	0	-	1.0019	2.3684	0.0102	0.0565
SW14	10	0.3297	0.8992	2.1817	0.0104	0.0557
SW15	50	1.3357	0.5050	1.5357	0.0099	0.0510
SW16	70	1.8698	0.2971	1.1809	0.0110	0.0508
SW17	90	2.4190	0.0995	0.8622	0.0123	0.0530
SW18	100	2.6602	-	0.7039	0.0099	0.0439
SW7.2	0	-	0.9958	2.3451	0.0010	0.0569
SW12.2	100	2.6671	-	0.6910	0.0010	0.0441
SW13.2	0	-	1.0056	2.4299	0.0100	0.0575
SW18.2	100	2.6723	-	0.6886	0.0100	0.0453
SW7Wdh	0	-	1.0162	2.3529	0.0011	0.0581
SW11Wdh	90	2.4032	0.1092	0.8619	0.0015	0.0510
SW13Wdh	0	-	0.9999	2.3610	0.0098	0.0637

10.2 EDX-Spektren

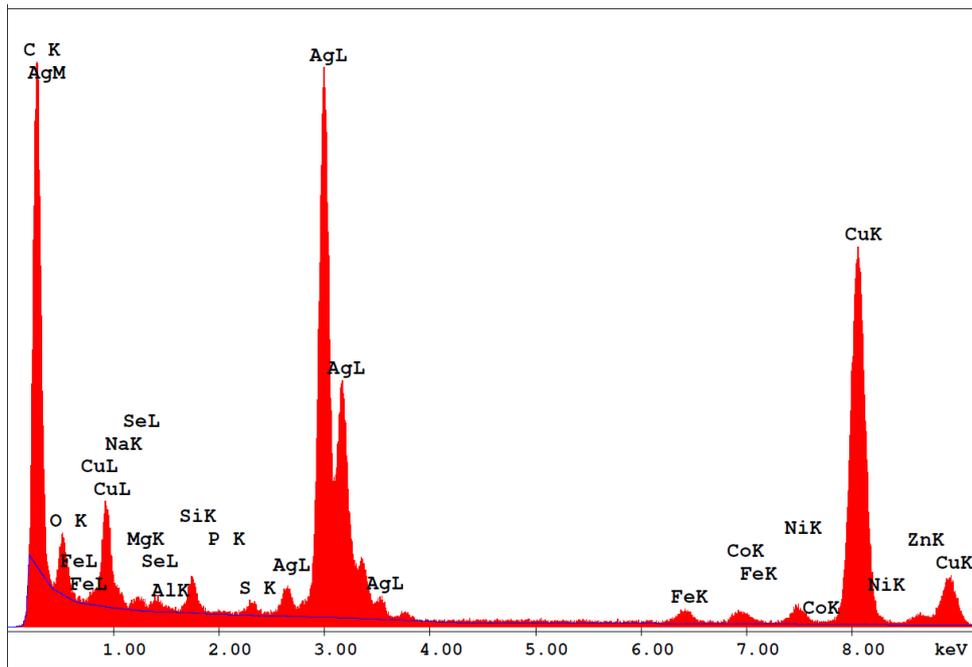


Abbildung 131: EDX-Spektrum der hergestellten Tannin-Citrat-AgNP.

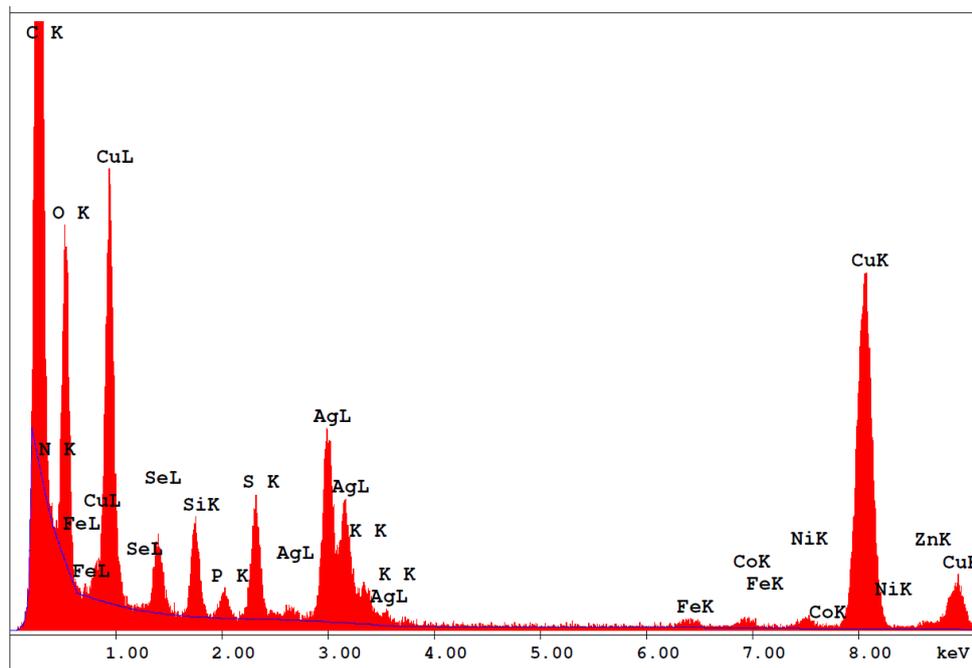


Abbildung 132: EDX-Spektrum der hergestellten PEG-Glucose-AgNP.

10.3 Quellungskinetik

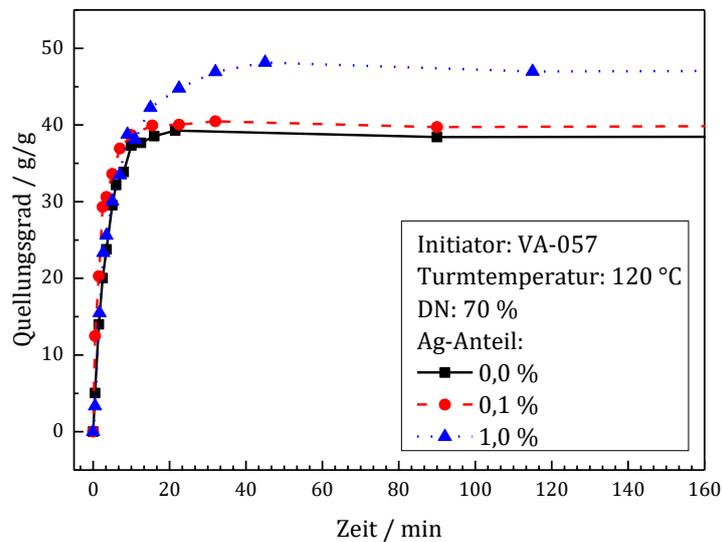


Abbildung 133: Quellungskinetik der SAP-Partikel (Turmtemperatur 120°C, VA-057, 0,5 Gew-% Vernetzer) in Abhängigkeit vom Ag-Anteil unter Verwendung von dest. Wasser bei einem DN von 70 %.

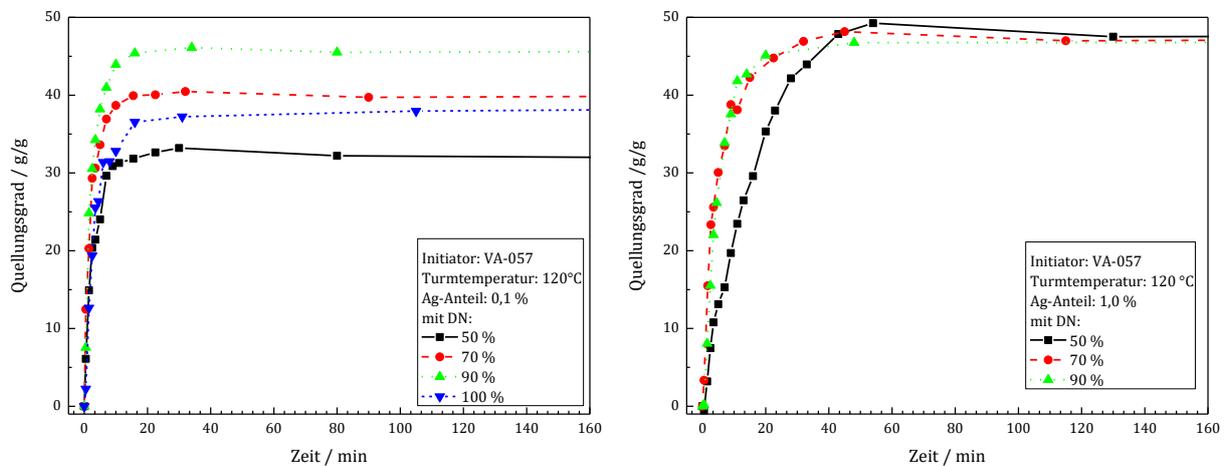


Abbildung 134: Quellungskinetik der SAP-Partikel (Turmtemperatur 120°C, VA-057, 0,5 Gew-% Vernetzer) in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad unter Verwendung von dest. Wasser bei einem Ag-Anteil von 0,1 % (links) und 1,0 % (rechts).

10.4 Tropfengrößen

Tabelle 21: Mittlere Tropfengröße in Abhängigkeit von der Zerstäuberluftmenge 0 cm, 3 cm und 5 cm nach Austritt aus der Zerstäuberkappe unter Verwendung einer 100 µm Blende.

Zerstäuberluftmenge [L/h]	Mittlere Tropfengröße nach 0 cm [µm]	Mittlere Tropfengröße nach 3 cm [µm]	Mittlere Tropfengröße nach 5 cm [µm]
200	132,1	161,9	188,1
500	157,1	154,8	178,6
750	138,1	140,5	153,6
950	128,6	147,6	142,8

Tabelle 22: Ergebnisse der mittleren Tropfendurchmesser im Vollkegel unter Verwendung des schmalen und breiten Düsenkopfes bei unterschiedlichen Amplituden und Flussraten.

Düsenkopf	Amplitude [%]	Flussgeschwindigkeit [mL/min]	Mittelwert Tropfendurchmesser [µm]	Standardabweichung vom Mittelwert [µm]
schmal	60	2,2	54,2	16,1
		3,2	51,2	20,3
	100	2,2	67,2	30,3
		3,2	50,7	16,9
breit	60	2,2	52,6	21,5
		3,2	67,6	31,2
	100	2,2	54,9	16,9
		3,2	52,5	19,8

Tabelle 23: Ergebnisse der mittleren Tropfendurchmesser im Halbkegel unter Verwendung des schmalen und breiten Düsenkopfes bei unterschiedlichen Amplituden und Flussraten.

Düsenkopf	Amplitude [%]	Flussgeschwindigkeit [mL/min]	Mittelwert Tropfendurchmesser [µm]	Standardabweichung vom Mittelwert [µm]
schmal	60	2,2	61,1	26,9
		3,2	40,7	12,4
	100	2,2	65,9	17,6
		3,2	57,3	21,3

breit	60	2,2	60,7	25,5
		3,2	57,7	20,9
	100	2,2	77,9	38,4
		3,2	54,4	21,3

Tabelle 24: Ergebnisse der mittleren Tropfendurchmesser im Vollkegel unter Verwendung der schmalen Düsennadel bei unterschiedlichen Amplituden, konstanter Flussraten (2,2 mL/min) und Abstand zur Zerstäuberöffnung.

Abstand Zerstäuber- öffnung [cm]	Amplitude [%]	Mittelwert Tropfendurchmesser [μm]	Standardabweichung vom Mittelwert [μm]
0	60	62,9	22,2
	100	51,0	15,5
3	60	65,6	18,8
	100	58,0	19,1
5	60	78,9	28,6
	100	54,7	19,8

10.5 Silberfreisetzung

Tabelle 25: Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln direkt nach Quellung und nach Zentrifugation in % bezogen auf den Soll-Wert der AgNP Einwaage in die SAP Sprühmonomerlösung unter Verwendung von VA-044 und VA-086.

Initiator	DN [%]	AgNP	Ag-Anteil [%] bezogen auf den Soll-Wert (Einwaage AgNP in SAP Sprühmonomerlösung)	
			Überstand nach Quellung (AgNP-Anteil)	Überstand nach Zent- rifugation (Ag-Ionen-Anteil)
VA-044	100	Tannin-Citrat	16,7	15,0
VA-044	60	Tannin-Citrat	10,5	12,0
VA-044	30	Tannin-Citrat	13,1	3,0
VA-044	100	Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat	7,2	5,8
VA-044	60	Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat	3,3	4,1

VA-044	30	Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat	7,2	4,3
VA-086	80	Tannin-Citrat	21,9	6,7
VA-086	60	Tannin-Citrat	45,6	11,9
VA-086	80	Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat	28,6	4,8
VA-086	60	Tannin-Citrat mit PEG-Methacrylat	17,6	3,2

Tabelle 26: Silberfreisetzung aus den SAP-Partikeln direkt nach Quellung in % bezogen auf den Soll-Wert der AgNP Einwaage in die SAP Sprühmonomerlösung unter Verwendung von VA-057 und APS.

Initiator	DN [%]	Soll-Wert AgNP-Anteil [%]	AgNP-Anteil [%] bezogen auf Soll-Wert im Überstand nach Quellung
VA-057	50	0,1	3,2
VA-057	70	0,1	0,3
VA-057	90	0,1	0,7
VA-057	100	0,1	1,1
VA-057	50	1,0	0,2
VA-057	70	1,0	0,1
VA-057	90	1,0	0,1
APS	50	0,1	1,2
APS	70	0,1	0,8
APS	90	0,1	0,7
APS	100	0,1	0,9

Tabelle 27: Ag-Freisetzung nach Quellung in 0,9 % NaCl-Lösung.

Initiator	DN [%]	Soll-Wert AgNP-Anteil [%]	AgNP-Anteil [%] bezogen auf Soll-Wert im Überstand nach Quellung in 0,9 % NaCl-Lösung
VA-057	50	1	1,2
VA-057	70	1	0,2
VA-057	90	1	0,2

10.6 Verwendete Chemikalien

Substanz	H-/P-Sätze	Gefahrensymbol
Acrylsäure	H226, H332, H312, H302, H314, H335, H400 P210, P261, P273, P303+P361+P353 P305+P351+P338	 „Gefahr“
APS		
Dextran-Blue		
N,N'-Methylenbisacrylamid	H302	
Na ₂ HPO ₄ -Puffer		
Natriumacrylat	H400 P261-305+351+338	 “Gefahr“
PEG (Mn 2000)		
PEG-Methacrylat (Mn 500)	H315, H317-H319, H335 P261, P280, P305+ P351+P338	 “Gefahr“
Polyacrylsäure		
Salpetersäure	H272, H290, H314 P280, P301+P330+P331,P304+P340, P305+P351+P338, P310,	 “Gefahr“
Silbernanopartikel		
Silbernitrat	H272, H314, H410 P210, P221, P273, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310	 “Gefahr“
Tannin	Kein gefährlicher Stoff nach GHS	

Trinatriumcitrat-Dihydrat	Nicht eingestuft	
V50 (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) dihydrochlorid)	H228-240-302-317 P260-280	
VA-044 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolyl)] propandihydrochlorid)	H228-240-302-317 P260-280	
VA-057		
VA-086		

10.7 Verwendete Hilfsmittel und Geräte

DLS Analysen wurden in einem Malvern Instruments Nano ZS durchgeführt.

Die TEM Aufnahmen wurden mittels eines JEM-1011 Elektronenmikroskop der Firma JEOL bei 100 kV aufgenommen.

Die Bearbeitung der TEM/REM Aufnahmen sowie die Bilder der Highspeed Kamera erfolgte mit der Software *ImageJ*.

10.8 Abkürzungsverzeichnis

10.8.1 Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
A_{Bl}	Blendenquerschnittsfläche	[m ²]
c_w	Widerstandswert	[-]
d_{Bl}	Blendendurchmesser	[m]
DN	<i>Degree of Neutralization</i> (Neutralisationsgrad)	[%]
d_{Rohr}	Rohrdurchmesser	[m]
d_{St}	Strahldurchmesser	[m]
d_{Tr}	Tropfendurchmesser	[m]
d_{v50}	Mittlerer Volumendurchmesser	[m]
E	Partikelexpansion	[-]
E_A	Aktivierungsenergie	[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]

f_A	Anregungsfrequenz	[s ⁻¹]
f_{opt}	optimale Frequenz	[s ⁻¹]
F_r	radiale Positionierungskräfte im Druckknotenpunkt	[N]
F_z	axiale Positionierungskräfte im Druckknotenpunkt	[N]
h	Höhe	[m]
I	Initiatorkonzentration	[mol L ⁻¹]
M	Monomerkonzentration	[mol L ⁻¹]
m_{AA}	Masse Acrylsäure	[kg]
m_{Gel}	Masse des gequollenen Gels	[kg]
m_{NaA}	Masse Natriumacrylat	[kg]
$m_{SAP,tr}$	Masse der trockenen SAP Masse	[kg]
Oh	Ohnesorge-Zahl	[-]
PDI	Polydispersitätsindex	[-]
Q_m	freier massenbezogenen Quellungsgrad	[-]
R	allgemeine Gaskonstante	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
Re	Reynoldszahl	[-]
Re_P	Reynoldszahl des Partikels	[-]
r_K	Tropfenradius	[m]
r_z	Radius Flüssigkeitszylinder	[m]
S	Stabilität	[-]
S_R	Quellungsrate	[kg kg ⁻¹ s ⁻¹]
S_{t-mr}	Quellungsgrad zum Zeitpunkt der maximalen Quellung	[kg kg ⁻¹]
T	Temperatur	[K]
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	[s]
t_{mr}	Zeit zur maximalen Quellungsrate	[s]
v_G	mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
V_G	Gasvolumenstrom	[m ³ h ⁻¹]
v_{Ges}	Gesamtgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
v_{min}	Mindestaustrittsgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
v_P	Partikelsinkgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
V_{spez}	maximale Vernebelungsgeschwindigkeit	[m ³ h ⁻¹]
v_{St}	Strahlgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
V_{St}	mittels Volumenstrom	[m ³]
w	Massenanteil	[%]
x_h	Tropfendurchmesser (Ultraschallerzeugung)	[m]
η_G	dynamische Gasviskosität	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]
λ_K	Kapillarwellenlänge	[m]
λ_{min}	minimale Wellenlänge	[m]
π	Kreiszahl	[-]

ρ	Dichte der Flüssigkeit	[kg m ⁻³]
ρ_G	Gasdichte	[kg m ⁻³]
ρ_P	Partikeldichte	[kg m ⁻³]
σ	Oberflächenspannung	[N m ⁻¹]
τ	Verweilzeit	[s]

10.8.2 Akronyme

AA	Acrylsäure
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AgNP	Silbernanopartikel
ALU	Absorption Under Load
AM	Acrylamid
APS	Ammoniumperoxodisulfat
CFD	Computational Fluid Dynamics
CRC	Centrifuge Retention Capacity
DLS	Dynamischen Lichtstreuung
DN	Neutralisationsgrad
DTG	Differenz-Thermoanalyse
E. coli	Escherichia coli
EDX-Spektroskopie	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
ESB	Energieselektierte Rücksteuelektronen
FSC	Free Swelling Capacity
GPC	Größenausschlusschromatographie
HAp	Hydroxyapatit
HT-RSD	Reaktive Hochtemperatursprühtrocknung
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LB-Medium	Luria-Miller-Medium
LT-RSD	Reaktive Tieftemperatursprühtrocknung
MBA	N,N'-Methylenbisacrylamid
MBK	Minimale bakterizide Konzentration
MDI	4,4'-Methylen-di-(phenyl-isocyanat)
MDU	4,4'-Methylen-di-(phenyl-ur-ethan)
MEHQ	Hydrochinon-monomethylether
MHK	Minimale Hemmkonzentration
MH-Bouillon	Müller-Hinton-Bouillon
MW-RSD	Mikrowellen induzierte reaktive Sprühtrocknung
NaA	Natriumacrylat
NP	Nanopartikel
NT-RSD	Normaltemperatursprühtrocknung
OD	Optische Dichte
PA	Polyacrylamid
PAA	Polyacrylsäure
PAA(A)	Polyacrylsäure ataktisch
PAA(S)	Polyacrylsäure syndiotaktisch

PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung
PDI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglycol
PNaA	Polynatriumacrylat
PSD	Particle size distribution
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPMI/FCS	Roswell Park Memorial Institute/Fetal Calf Serum-Medium
RSD	Reactive Spray Drying // Reaktive Sprühtrocknung
SAP	Superabsorbierendes Polymer
SAP-AgNP-Partikel	Superabsorbierendes Polymerpartikel versetzt mit AgNP
SAV	Sprühadsorption
SBG	Schwingblendenaerosolgenerator
SE	Sekundärelektronen
St. aureus	Staphylococcus aureus
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOC	Total Organic Carbon // Gesamter organischer Kohlenstoff
V50	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid
VA-044	2,2'-Azobis[2-(2-Imidazolin-2-yl)Propan] Dihydrogenchlorid
VA-057	2,2'-Azobis[N-(2 Carboxyethyl)-2methylpropionamidin] Tetrathydrat
VA-086	2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid]

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

Norderstedt, den

Katharina Franke