

Photochemisch initiierte Polymerisation in Miniemulsionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Michèle Delbé

aus

Birkenfeld/Nahe

Dekan: Prof. Dr. P. Roesky

Referent: Prof. Dr. S. Bräse

Korreferent: Prof. Dr. M. Meier

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2014

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Kurzzusammenfassung | 1 |
| 2. Einleitung und Problemstellung | 3 |
| 3. Allgemeine Grundlagen | 11 |
| 3.1 Miniemulsionen | 11 |
| 3.2 Radikalische Miniemulsionspolymerisation (MEP) | 14 |
| 3.3 Photochemische Initiierung der MEP | 17 |
| 4. Analytische und statistische Methoden | 20 |
| 4.1 UV/Vis-Spektroskopie | 20 |
| 4.2 Gaschromatographie (GC) | 20 |
| 4.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)..... | 22 |
| 4.4 Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS)..... | 25 |
| 4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 30 |
| 4.6 Statistische Versuchsplanung (DoE)..... | 31 |
| 5. Thermisch versus photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation mittels V59 | 35 |
| 5.1 Einleitung und Fragestellung | 35 |
| 5.2 Material und Methoden | 41 |
| 5.3 Ergebnisse und Diskussion | 46 |
| 5.3.1 Der Zerfall von V59 in Lösung | 46 |
| 5.3.2 Der Zerfall von V59 in Miniemulsionen | 52 |
| 5.3.3 Zeitabhängige Polymerisation: T-MEP vs. P-MEP..... | 55 |
| 5.3.4 DoE zur photochemisch initiierten MEP mittels V59..... | 75 |
| 5.4 Zusammenfassung und Ausblick | 101 |

| | |
|---|------------|
| 6. Automatisiertes Screening der P-MEP in Mikrofluidik-Chips: | |
| Proof of Concept | 105 |
| 6.1 Einleitung und Fragestellung..... | 105 |
| 6.2 Material und Methoden | 108 |
| 6.3 Ergebnisse und Diskussion..... | 113 |
| 6.4 Zusammenfassung und Ausblick..... | 131 |
| | |
| 7. P-MEP@μF-on-LHS: Screening der Initiierungsphase und | |
| Post-Polymerisation | 133 |
| 7.1 Einleitung und Fragestellung..... | 133 |
| 7.2 Material und Methoden | 136 |
| 7.3 Ergebnisse und Diskussion..... | 140 |
| 7.3.1 Diffuse Transmission hinter den Miniemulsionen..... | 140 |
| 7.3.2 Die Kinetik des Photoinitiatorzerfalls in Miniemulsionen | 145 |
| 7.3.3 Post-Polymerisation in Abhängigkeit der Initiierungsrate..... | 153 |
| 7.4 Zusammenfassung und Ausblick..... | 174 |
| | |
| 8. Abkürzungsverzeichnis | 177 |
| | |
| 9. Literaturverzeichnis | 179 |
| | |
| 10. Anhang | 184 |
| 10.1 Analytische Methoden..... | 184 |
| 10.2 T-MEP vs. P-MEP mittels V59 | 189 |
| 10.3 P-MEP@ μ F-on-LHS: Proof of Concept | 194 |
| 10.4 P-MEP@ μ F und Post-Polymerisation..... | 196 |
| 10.5 Emissionsspektren der Strahlungsquellen | 202 |
| 10.6 Verwendete Chemikalien | 203 |

1. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der radikalischen Polymerisation in Miniemulsionen, deren dispergierte Monomertropfen eine Größe zwischen 50 und 500 nm aufweisen und als voneinander unabhängige „Nano-Reaktoren“ zur Herstellung nanoskaliger Polymerpartikel in Wasser verwendet werden können. Standardmäßig werden zur Initiierung der Polymerisation thermische Initiatoren eingesetzt, die entweder in der Monomorphase oder in der kontinuierlichen wässrigen Phase gelöst vorliegen. Der bisher wenig erforschte Ansatz der photochemischen Initiierung der Miniemulsionspolymerisation (P-MEP) wurde in dieser Dissertation, ausgehend von der Anregung öllöslicher Initiatoren unter Bestrahlung mit quasi-monochromatischen UV-LEDs, untersucht.

Der Einsatz von V59 als Initiator ermöglichte den direkten Vergleich der P-MEP mit der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (T-MEP) in identisch zusammengesetzten Miniemulsionssystemen (untersucht für Styrol bzw. MMA). V59 zerfiel schneller unter photochemischer Anregung, wobei sich der Unterschied in der Zerfallskinetik zwischen den beiden Anregungsarten in Miniemulsionen deutlich weniger ausgeprägt zeigte als in homogener Lösung. Für den photochemischen Initiierungsschritt ist die Eindringtiefe der Photonen entscheidend, die in Miniemulsionen auf Grund der Heterogenität des Systems stark limitierte ist. Die höhere Initiierungsrate bei der P-MEP im Vergleich zur T-MEP erhöhte die Wahrscheinlichkeit für schnelle Terminierungsreaktionen und führte zu einer geringeren Polymerisationsgeschwindigkeit und einem niedrigeren Molekulargewicht des gebildeten Polystyrol bzw. PMMA. Sowohl bei der T-MEP als auch bei der P-MEP wurden sphärische Polymerpartikel gebildet (Polystyrol: ca. 90 nm; PMMA: ca. 130 nm und 300 - 400 nm), wobei die P-MEP eine längere Reaktionszeit benötigte. Die Abhängigkeit der P-MEP von der V59-Konzentration, der Bestrahlungsstärke bzw. Bestrahlungszeit wurde mit Hilfe der Statistischen Versuchsplanung (DoE) systematisch über einen weiten Bereich der Einflussgrößen erfasst. Die Modellierungen der nicht umgesetzten Menge an V59 bzw. an Monomer und der Molekulargewichtsverteilungen ermöglichte eine detaillierte Diskussion der Beeinflussung gebildeter Polymereigenschaften unter Variation der Polymerisationsbedingungen. Für die P-MEP mittels V59 wurde die Bildung optimaler Polymereigenschaften (z. B. hohes Molekulargewicht) für die maximale Reaktionszeit von 240 Minuten vorhergesagt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiger experimenteller Aufbau entwickelt, der die Durchführung der photochemisch initiierten MEP in mikrofluidischen Kanälen mit geometrisch optischen Weglängen unter 1000 μm ermöglichte (P-MEP@ μF). Dieses Konzept berücksichtigt die limitierte Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion, so dass die Wechselwirkung aller Miniemulsionstropfen des Reaktionsvolumens mit Photonen sichergestellt werden kann. Die Durchführung der P-MEP@ μF erfolgte voll automatisiert auf einer Pipettierstation, so dass mit geringen Probenmengen im kontinuierlichen Fluss der Miniemulsion durch die Mikrofluidik-Kanäle umfangreiche Versuchsreihen zum Screening der Polymerisationsbedingungen der P-MEP realisiert werden konnten. Das Konzept wurde über einen DoE Ansatz für die Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen mittels Irgacure 819 und dem Monomerumsatz als Zielgröße validiert.

In einem vollfaktoriellen Screening aus 100 Einzelexperimenten wurde für die P-MEP im Mikrofluidik-Chip eine kurze Initiierungsphase unter 10 Sekunden untersucht, innerhalb der der Photoinitiator (Irgacure 819) nahezu vollständig abgebaut wurde, gefolgt von einer Post-Polymerisationsphase. Je geringer die eingesetzte Initiatorkonzentration und je niedriger der Mikrofluidik-Kanal gewählt wurde, desto schneller fragmentierte der Photoinitiator während der Initiierungsphase. Auf Grund der limitierten Eindringtiefe der Photonen herrschten in den einzelnen Miniemulsionstropfen des Reaktionsvolumens unterschiedliche Initiierungsraten vor, die zur Bildung unterschiedlicher Polymereigenschaften nach der Post-Polymerisation führten. Um den Effekt der Initiierungsrate auf die gebildeten Polymereigenschaften vollständig zu erfassen, wurden zusätzlich zur Analyse des Monomerumsatzes, die Molekulargewichtsverteilungen des Polystyrol bestimmt und die Partikelmorphologien im Elektronenmikroskop abgebildet. Bereits eine kurze Initiierungsphase unter 10 Sekunden reichte bei der P-MEP mittels Irgacure 819 aus, um während der Post-Polymerisation sphärische Polymerpartikel (ca. 90 nm) mit einem mittleren Molekulargewicht bis zu 105.000 g/mol, bei einem Monomerumsatz bis zu 50% zu erzeugen.

2. Einleitung und Problemstellung

Der Energiebedarf der Menschheit ist, als eines der Grundbedürfnisse, ein wichtiges Thema, welches das heutige Zeitgeschehen entscheidend mit beeinflusst. Dabei ist die sogenannte Energiewende, hin zur nachhaltigen Energieversorgung durch die Nutzung erneuerbarer Energien, eine viel diskutierte Strategie zum Klimaschutz auf nationaler und internationaler Ebene. Unter den erneuerbaren Energien lässt sich die Sonnenenergie vielfältig nutzen und deren Umwandlung in elektrischen Strom in Photovoltaikanlagen kommt eine immer bedeutendere Rolle zu. Im Jahr 2013 wurden rund 5,8% des Netto-Stromverbrauchs in Deutschland durch die Photovoltaik abgedeckt, wobei an sonnigen Werktagen sogar bis zu 35% des Strombedarfs aus Sonnenenergie gewonnen werden konnten [1]. Derzeit bestehen die meisten kommerziell erhältlichen photovoltaischen Zellen (Solarzellen) aus dem Halbleitermaterial Silizium, deren Herstellung sehr kosten- und energieintensiv ist. In der Entwicklungsphase befinden sich sogenannte „organische Solarzellen“, in denen leitfähige organische Materialien, wie zum Beispiel Polymere, zur Stromerzeugung genutzt werden [2]. Das Potential dieser Zukunftstechnologie zeichnet sich aus durch die sehr dünne, leichte und mechanisch flexible Bauweise der organischen Solarzellen, die sich durch einen Druckprozess kostengünstig auch auf flexible Trägermaterialien herstellen lassen [3][4]. Trotz der eigentlich sehr guten isolierenden Eigenschaften von organischen Materialien kann durch von außen injizierte Elektronen in ihnen durch Elektronen-Hopping (engl. für „hüpfen“) ein Ladungstransport stattfinden [5]. Die Ladungstransporteigenschaften organischer Materialien können verbessert werden, indem diese mit geeigneten anorganischen Halbleitern kombiniert werden. Solche Hybrid-Solarzellen vereinen die Vorteile der organischen Solarzelle mit der hohen Elektronenbeweglichkeit anorganischer Materialien und bieten daher die Möglichkeit die Wirtschaftlichkeit und Effizienz von Solarzellen weiter voran zu treiben [6]. Geeignete Kombinationen bilden polymere Strukturen mit anorganischen Nanopartikeln, wie zum Beispiel Zinkoxid [7][8] oder Titandioxid [9][10].

Zu den Verfahren, die die Herstellung hybrider Nanopartikel aus einer organischen Teilstruktur und anorganischen Nanopartikeln ermöglichen, zählt die Heterophasenpolymerisation. Dabei findet die Polymerisation in umweltfreundlichen Lösemitteln wie Wasser statt, so dass die synthetisierten Nanopartikel letzten Endes als Dispersion in Wasser vorliegen. Am weitesten verbreitet ist im Bereich industrieller

Anwendungen die Emulsionspolymerisation. Bei der Emulsionspolymerisation liegen, neben den durch ein Tensid stabilisierten Monomertropfen, Mizellen vor und die Polymerisationsreaktion wird in der wässrigen Phase durch die Anregung von Initiatorradikale gestart. Die Initiatorradikale reagieren mit in die wässrige Phase diffundierten Monomermolekülen zu Oligoradikalen, die auf Grund ihres hydrophoben Charakters in die Mizellen eindringen können. Das Kettenwachstum der Oligoradikale zum Polymer findet dann in den Mizellen statt, wobei weitere Monomermoleküle aus den Tropfen über die wässrige Phase in die Mizellen „nachdiffundieren“ [11][34]. Der Aufbau hybrider Strukturen durch die Emulsionspolymerisation unterliegt auf Grund der notwendigen Monomerdiffusion durch die wässrige Phase einigen Einschränkungen, so dass vor allem die Verkapselung von anorganischen Partikeln mit Polymer nur bedingt möglich ist [22]. So gestaltet sich zum Beispiel der Einsatz extrem hydrophober Monomere in der Emulsionspolymerisation als schwierig bis unmöglich und die Dynamik des Diffusionsprozesses erschwert zum Beispiel die gleichmäßige Verteilung anorganischer Partikel in einer übergeordneten Polymerstruktur [12].

Eine vielseitige Alternative zur Herstellung hybrider Nanopartikel in Wasser stellt die Miniemulsionspolymerisation (MEP) dar. Bei diesem Verfahren findet die Polymerisation im Monomertropfen statt, so dass zu Beginn der Reaktion die anorganischen Partikel und das Monomer geeigneterweise im gleichen Tropfen vorliegen [13]. Die Monomerdiffusion ist durch den Einsatz einer ultrahydrophoben Substanz als Costabilisator zum Tensid unterdrückt, so dass während der Polymerisation praktisch kein Materialaustausch zwischen den Miniemulsionstropfen stattfindet. Die Monomertropfen fungieren als sogenannte „Nano-Reaktoren“ in denen, beim Einsatz öllöslicher Initiatoren, die Polymerisationsreaktion gestartet wird (Tropfennukleation) und innerhalb dieser begrenzten Geometrie abläuft [22]. Durch die Miniemulsionspolymerisation können demnach die Monomertropfen in einer 1:1-Kopie zu den entsprechenden Polymerlatizes umgesetzt werden [23].

Grundsätzlich kann eine radikalische Polymerisation in Miniemulsionen auf verschiedene Arten initiiert werden, wobei typischerweise die thermische Initiierung Anwendung findet. Häufig wird dabei KPS (Kaliumpersulfat) in der wässrigen Phase eingesetzt, das ab 70°C in Radikale zerfällt und somit die Polymerisation starten kann [14][15][16][44]. Zu den typischen öllöslichen Initiatoren zählen AIBN (2,2'-Azobis(isobutyronitril)) und V59 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)), die ebenfalls ab ca. 70°C fragmentieren [53][54][55][58]. Eine andere Möglichkeit zur Initiierung der

Miniemulsionspolymerisation bietet der Einsatz photolabiler Initiatoren, die unter photochemischer Anregung Radikale bilden. Im Vergleich zur thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (T-MEP) ist die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation (P-MEP), vor allem im Hinblick auf den Aufbau hybrider Nanostrukturen, bisher nur sehr wenig erforscht worden. Dabei bringt die photochemische Initiierung einige Vorteile mit sich, zum Beispiel kann die Polymerisation bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bei der P-MEP können also auch temperaturlabile Monomere oder Substanzen, wie zum Beispiel Enzyme für biochemische Applikationen, oder Monomere mit einer geringen Ceiling-Temperatur eingesetzt werden [17]. Darüber hinaus handelt es sich bei der photochemischen Initiierung um einen sehr viel schnelleren und energieeffizienteren Schritt, als bei der thermischen Initiierung, der zudem durch das Einstrahlen von Photonen eine örtliche und zeitliche Kontrolle des zu polymerisierenden Reaktionsvolumens ermöglichen kann [63]. Kontinuierliche Verfahren lassen sich viel einfacher mit photochemischen Technologien realisieren, wie es z. B. von Daniloska *et al.* aufgezeigt wurde [66].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation und wurde im Rahmen des Teilvorhabens Nanostrukturierung des BMBF Spitzenclusters „Forum Organic Electronics“ in Kooperation mit der BASF SE durchgeführt [18]. In einem ersten Ansatz sollten nanostrukturierte Funktionsmaterialien mit Hilfe der P-MEP, bestehend aus ZnO bzw. TiO₂ Nanopartikeln und einer übergeordneten Polymerstruktur (Polystyrol, PMMA), hergestellt werden. Die Abbildungen 2-1 und 2-2 zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen der ersten Versuchsreihen zur Verkapselung von ZnO- bzw. TiO₂-Nanopartikeln in PMMA. Die ZnO-Nanopartikel wurden in einer Dispersion von der Fima IBU-tec bezogen (Zincox™ 40 Gew.-% in Ethanol, IBU-tec advanced materials AG, Deutschland), wiesen eine Primärpartikelgröße von ca. 15 nm auf und sind in den REM-Aufnahmen als helle Partikel zu erkennen. Die ebenfalls hell abgebildeten TiO₂-Partikel aus Abbildung 2-2, mit ähnlicher Größe wie die ZnO-Partikel, wurden in Pulverform von der Firma Evonik erworben (AEROXIDE® TiO₂ NKT 90, Evonik Industries AG, Deutschland). Vor dem Emulgierschritt zur Herstellung der Miniemulsionen wurden die anorganischen Nanopartikel im jeweiligen Monomer dispergiert. Die Polymerisationsbedingungen sind in den Bildunterschriften zusammengefasst.

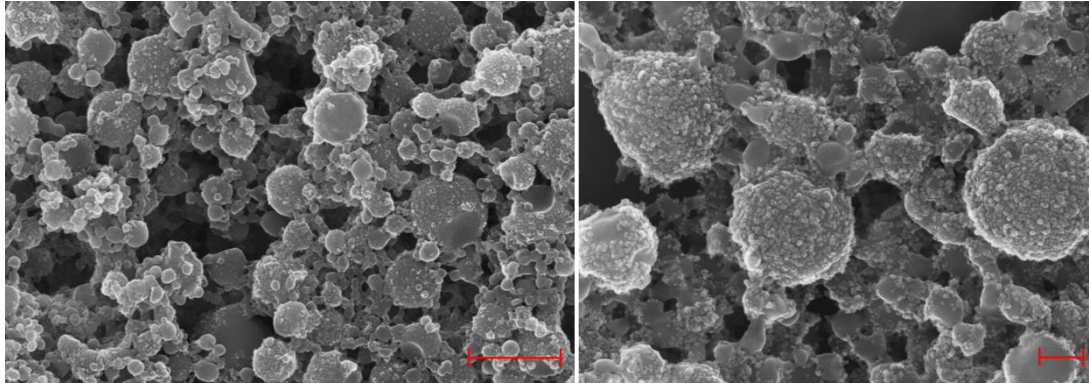


Abbildung 2-1: REM-Aufnahmen hybrider Strukturen aus ZnO-Nanopartikeln (ca. 15 nm) und PMMA, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation. Photoinitiator: 2-Chlorthioxanthon; Tensid: Lutensol AT 50; Ultrahydrophob: Hexadekan; bei 365 nm (UV-LED) linke Aufnahme bzw. Kaltlicht-Quelle recht Aufnahme; jeweils über 2 Stunden. Maßstabsleiste: links 1 μm bzw. rechts 200 nm.

Abbildung 2-1 zeigt REM-Aufnahmen hybrider Strukturen, die bei der P-MEP aus der Kombination ZnO und PMMA erhalten wurden. Die ZnO-Partikel sind in beiden Aufnahmen über alle polymeren Strukturen verteilt, wobei sehr unterschiedlich große PMMA-Partikel, bis zu 600 nm in der rechten Aufnahme, gebildet wurden. Der Unterschied in den beiden Aufnahmen liegt darin, dass die P-MEP mit zwei unterschiedlichen Strahlungsquellen durchgeführt wurde. Allgemein lassen elektronenmikroskopische Aufnahmen keine eindeutige Aussage darüber zu, ob die Nanopartikel an der Oberfläche der Polymerstrukturen angeordnet sind, oder inwieweit eine Verkapselung der anorganischen Partikel mit Polymer vorliegt [103].

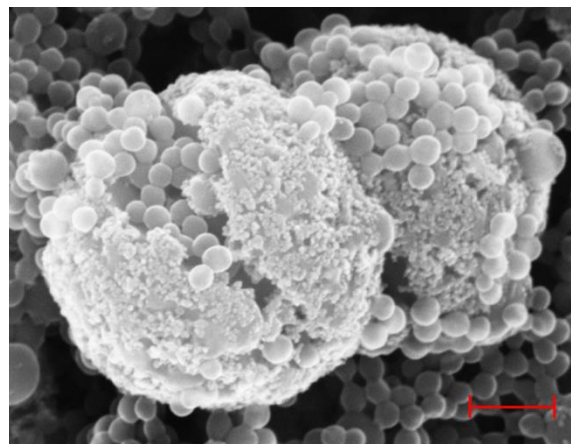


Abbildung 2-2: REM-Aufnahme hybrider Strukturen aus TiO_2 -Nanopartikeln (ca. 15 nm) und PMMA, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation. Photoinitiator: Irgacure 819; Tensid: Lutensol AT 50; Ultrahydrophob: Cetylalkohol und Hexadekan; Kaltlicht-Quelle über 2 Stunden. Maßstabsleiste: 300 nm.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 2-2 zeigt TiO₂-Nanopartikel, die sich kugelförmig um die gebildeten PMMA-Partikel einer Größe von ca. 120 nm anlagern. Auch in dieser Aufnahme lässt sich nicht abschließend klären, ob die TiO₂-Nanopartikel über die Polymerstruktur miteinander verbunden sind. Aus den gezeigten REM-Aufnahmen wird deutlich, dass kaum einheitliche Polymerpartikel gebildet wurden, die Proben jeweils sehr unterschiedliche Strukturen aufwiesen und die Nanopartikel scheinbar recht willkürlich in der polymeren Struktur verteilt vorlagen.

Diese ersten Versuchsreihen zeigten deutlich, dass eine Anwendung der P-MEP zum Aufbau hybrider Nanopartikel nicht ohne grundlegende Untersuchungen möglich ist. Zu gering sind auch die Erkenntnisse, die zu diesem Herstellungsverfahren bisher in der Literatur existieren. Zu den wenigen Veröffentlichungen zählen die Publikationen von Fuchs und Will bzw. von I. Capek aus dem Jahr 2012. Fuchs und Will verkapselten mittels P-MEP Gold-Nanopartikel, von ca. 6 nm im Durchmesser, in PMMA-Latexpartikeln einer Größe zwischen 100 und 200 nm [65]. Als Photoinitiator verwendeten sie Dibenzoylperoxid und die Polymerisationsreaktion wurde in einer Quarzglas-Küvette mit 20 mm Durchmesser unter Bestrahlung mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe (0,83 W/cm²) durchgeführt. Die Hybridpartikel wurden durch TEM-Aufnahmen charakterisiert, in denen verbrückte netzwerkartige PMMA-Strukturen mit vereinzelt darin verteilten Gold-Nanopartikel zu erkennen waren. I. Capek verwendete den gleichen Photoinitiator wie Fuchs und Will zur P-MEP von Butylacrylat, unter Einsatz von Schichtsilikaten, bei einer Wellenlänge von 365 nm und einer Bestrahlungsstärke von $3,5 \cdot 10^{-6}$ Einstein dm⁻³ s⁻¹ [19]. Diese Veröffentlichung zeigt verschiedene Monomerabbaukurven unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anwesenheit der Schichtsilikate niedriger war als bei der Homopolymerisation von Butylacrylat. Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von Capek nicht zur Charakterisierung herangezogen.

Die Versuchsreihen zum Aufbau hybrider Nanopartikel zeigten auch, dass sich die Standardprozeduren der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nicht direkt auf die P-MEP übertragen lassen. Um die kontrollierte Synthese hybrider Strukturen aus anorganischen Nanopartikeln und einer übergeordneten Polymerstruktur aus sphärischen Partikeln ähnlicher Größe voran zu treiben, wurde daher die Aufgabenstellung auf die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation ohne die Beteiligung anorganischer Nanopartikel fokussiert. Dabei wurde die Synthese von

Homopolymeren eingehend untersucht, um den photochemischen Initiierungsschritt und den Polymerisationsverlauf systematisch erfassen zu können.

Als Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dienten direkt miteinander vergleichbare Untersuchungen zur thermisch initiierten und photochemisch initiieren Miniemulsionspolymerisation von Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen (Kapitel 5). V59 ermöglicht die Untersuchung der T-MEP und der P-MEP in identisch zusammengesetzten Miniemulsionssystemen, da mit diesem Azo-Initiator sowohl bei 70°C als auch unter Bestrahlung mit 365 nm Radikale für den Kettenstart generiert werden können. Veröffentlichungen zu dem Thema der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (T-MEP) beschäftigen sich fast ausschließlich mit den Einflussfaktoren auf die Stabilität von Miniemulsionen oder behandeln anwendungsorientierte Fragestellungen. Für den Polymerisationsschritt wird lediglich auf Standardprozeduren zurückgegriffen, um die unterschiedlichen Polymer- oder auch Hybridstrukturen zu erzeugen. Informationen über den Mechanismus der thermisch initiierten Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen mittels V59 bzw. AIBN finden sich in wenigen Publikationen [53]-[58]. Darin diskutierte Abhängigkeiten der T-MEP von zum Beispiel der Monomertropfengröße, der Initiatorkonzentration, der Polymerisationstemperatur und der Polymerisationszeit werden in der Einleitung zu Kapitel 5 zusammengefasst, ebenfalls auch publizierte Ergebnisse und Diskussionsbeiträge zur thermisch initiierten Polymerisation von MMA-Miniemulsionen [59][60][61].

Um das Potential der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation zu erschließen, können für die UV-Härtung typische Photoinitiatoren verwendet werden. Zu diesen typischen Photoinitiatoren zählen zum Beispiel die Irgacure und Darocur Produktreihen der BASF SE, die temperaturstabil sind und unter moderaten Temperaturen eingesetzt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde zur P-MEP von Styrol-Miniemulsionen der öllösliche Photoinitiator Irgacure 819 eingesetzt. Wichtige Einflussgrößen auf die P-MEP, die beim photochemischen Initiierungsschritt im Vergleich zum thermischen Initiierungsschritt zu berücksichtigen sind, publizierten Jasinski *et al.* im Jahr 2013 [62]. Demnach sind die optischen Eigenschaften des Systems, die hauptsächlich von der Tropfengröße der Miniemulsion abhängen, entscheidend für den Ablauf der Photopolymerisation. Um die Polymerisationsreaktion zu starten muss jeder Miniemulsionstropfen mit Photonen wechselwirken, so dass die

Eindringtiefe der Photonen eine wichtige Rolle spielt. Nach Jasinski *et al.* wird die Eindringtiefe in die Miniemulsion bestimmt durch die Überlagerung von Absorptions- und Streueffekten. Weitere Veröffentlichungen, die die P-MEP unter verschiedenen Ansätzen behandeln, werden in den Einleitungen der Kapitel 5 bis 7 themenorientiert diskutiert [63]-[68].

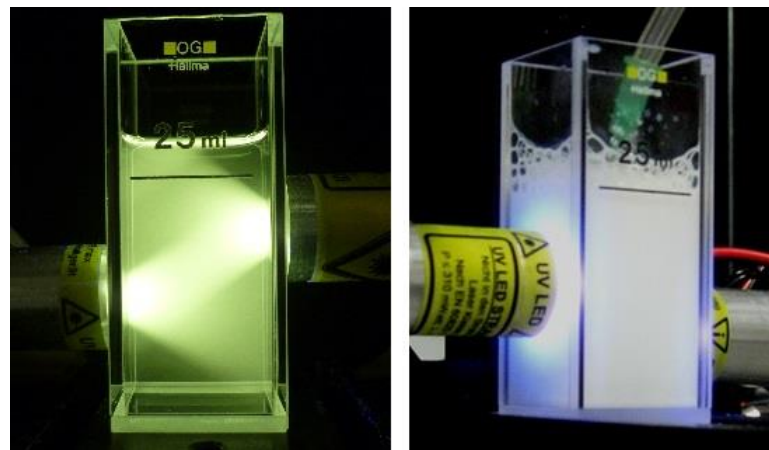


Abbildung 2-3: Bestrahlung einer Photoinitiator-Lösung (links) bzw. einer Miniemulsion (rechts) mit UV-LEDs (365 nm) in einer spektroskopischen Großküvette (2,5 cm Schichtdicke).

Abbildung 2-3 zeigt zur Veranschaulichung den Unterschiede der Lichtabschwächung beim Durchgang durch eine Miniemulsion (rechtes Bild) im Vergleich zum Durchgang durch eine Photoinitiator-Lösung (links) unter Bestrahlung mit UV-LEDs. Während in Lösung die beiden Strahlengänge deutlich sichtbar sind, ist die Eindringtiefe der Strahlung in die Miniemulsion offensichtlich stark begrenzt.

Unter Berücksichtigung des Aspekts der stark limitierten Eindringtiefe der Photonen in das „trübe“, heterogene Miniemulsionssystem wurde für die P-MEP ein Konzept erarbeitet, dass die Reaktionsführung in mikrofluidischen Kanälen ermöglicht (P-MEP@ μ F, Kapitel 6). Die mikrofluidischen Chip-Strukturen können beliebig designt werden und mit unterschiedlich konstruierten Bestrahlungseinheiten kombiniert werden. Die Anbindung an eine Pipettierstation ermöglicht ein voll automatisiertes Screening der P-MEP unter verschiedenen Reaktionsbedingungen beim Einsatz geringer Probenmengen im Durchflussverfahren. Solch ein Aufbau zur Untersuchung der P-MEP wurde in der Literatur bisher nicht vorgestellt.

Die Anregung von Photoinitiatoren und die Fragmentierung in Radikale ist ein schneller und energieeffizienter Prozess und lässt sich leicht durch das Ein- und Ausschalten der Strahlungsquelle steuern [43]. Für die P-MEP werden weitere „Quellen“ für

Initiatorradikale diskutiert, wie zum Beispiel bereits in die Polymerkette eingebaute Photoiniatorfragmente [77]. Um ein grundlegendes Verständnis für den photochemischen Initiierungsschritt zu entwickeln kann als ein möglicher Ansatz der Initiierungsschritt vom Kettenwachstumsschritt „entkoppelt“ werden, damit das Kettenwachstum ausschließlich durch die aus der Zerfallsreaktion des Photoiniators generierten Radikale gestartet wird. Dazu wird die Initiierungsphase nur so lange gewählt, wie es für einen praktisch vollständigen Photoiniatorzerfall nötig ist, gefolgt von einer Post-Polymerisationsphase ohne weitere Bestrahlung. Mit Hilfe des Konzepts der P-MEP@ μ F können umfangreiche Screenings einer kurzen Initiierungsphase über einen weiten Bereich verschiedener Einflussgrößen durchgeführt werden, um den Effekt der Initiierungsrate auf die während der Post-Polymerisation gebildeten Polymere zu untersuchen (Kapitel 7).

Zu den Einflussgrößen auf den photochemischen Initiierungsschritt in Miniemulsionen zählen die Absorptionseigenschaften des Initiators, die Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle, die Bestrahlungszeit sowie die Eindringtiefe der Photonen. Um die Auswirkungen der Einflussgrößen auf die P-MEP und die Wechselwirkungen der Faktoren untereinander zu erfassen wird die Methode der Statistischen Versuchsplanung angewendet. Je nachdem wie umfangreich die Versuchsdurchführung ist werden systematisch teilfaktorielle Versuchspläne (Kapitel 5 und 6) oder vollfaktorielle Versuchspläne (Kapitel 7) erstellt, deren experimentelle Ergebnisse mit Hilfe der Response-Surface-Methode modelliert werden können. Dies ermöglicht die Identifizierung signifikanter Parameter und eine detaillierte Diskussion der P-MEP über einen weiten Bereich an Einflussgrößen.

3. Allgemeine Grundlagen

3.1 Miniemulsionen

Miniemulsionen bilden eine spezielle Art von Emulsionen und bestehen aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, von denen die eine in Form von kleinen Tröpfchen (disperse Phase) fein verteilt in der zweiten Flüssigkeit vorliegt (kontinuierliche Phase). Charakteristisch für Miniemulsionen ist deren Tropfengröße zwischen 50 und 500 nm, die durch den Einsatz eines Tensids in Kombination mit einer ultrahydrophoben Substanz kinetisch stabilisiert wird und durch den Eintrag hoher Scherkräfte, zum Beispiel durch Ultraschall oder beim Hochdruckemulgieren, hergestellt werden kann [20][23]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Öl-in-Wasser Miniemulsionen eingesetzt, deren allgemeine Zusammensetzung und Variationsbereich in Tabelle 3.1 aufgeführt ist.

| | Komponente | Gew.-% | eingesetzt |
|--------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|
| wässrige Phase | Wasser | 10 - 20 ^b | Wasser (Reinheit Typ 1) |
| | Tensid | 0,7 - 3,4 ^a | SDS, Lutensol AT 50 |
| dispergierte Phase | Monomer | 2,5 - 5,0 ^b | Styrol, MMA |
| | Ultrahydrophob | 4,0 ^a | n-Hexadekan |
| | Initiator | 0,1 - 5,0 ^a | V59, Irgacure 819 |

Tabelle 3.1: Allgemeine Zusammensetzung der Miniemulsionen im Rahmen dieser Arbeit. Die speziellen Zusammensetzungen sind im jeweiligen Kapitel aufgeführt. ^a Gewichtsprozent bezüglich der dispersen Phase; ^b Gewichtsprozent bezüglich der Gesamtmasse der Miniemulsion. Wasser der Reinheit Typ 1 entspricht einem spezifischen Widerstand > 18 MΩ·cm.

Das Tensid stabilisiert die Miniemulsion gegen Koaleszenz, also gegen das Zusammenfließen von kleineren Tropfen zu größeren, die letzten Endes zur vollständigen Entmischung der beiden Phasen führen würde [33]. Die Triebkraft der Koaleszenz ist die Verringerung der Grenzflächenspannung des Systems durch die Verringerung der Gesamtoberfläche, wonach also kleinere Tröpfchen eine stärkere Tendenz zur Koaleszenz zeigen als größere. Tenside sind amphiphile Moleküle, die an der Grenzfläche Wasser/Öl adsorbieren und sich dort mit ihrem hydrophoben Molekülteil in die Öl-Phase und mit ihrem hydrophilen Molekülteil in die Wasser-Phase

ausrichten, wodurch die Grenzflächenspannung des Systems verringert wird. Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte SDS (Natriumdodecylsulfat) zählt zu den anionischen Tensiden und besteht aus einem langkettigen C₁₂-Alkylrest und dem Sulfatanion als Kopfgruppe, so dass zusätzlich elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Tropfen wirken. Lutensol AT 50 gehört zu der Gruppe der nicht-ionischen Tenside und ist aus Polyethylenglycol-Einheiten, die einen Ether mit einem gesättigten Fettalkohol (C₁₆-C₁₈) bilden, aufgebaut, wodurch sich ein relativ hohes Molekulargewicht von ca. 2460 g/mol ergibt. Diese Struktur bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung der Miniemulsionstropfen auf Grund sterischer Effekte. Die Tensidkonzentration, die zur Unterdrückung der Koaleszenz in Miniemulsionen nötig ist, liegt meist deutlich unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration, so dass im Vergleich zum entsprechenden Emulsionssystem in Miniemulsionen keine Mizellen vorliegen. Der zur Stabilisierung von Miniemulsionen ausreichende Bereich der Tensidkonzentration wird in vielen Publikationen diskutiert und ist charakteristisch für die jeweilige Zusammensetzung der Miniemulsion aus ihren Einzelkomponenten [23][36][61].

Als Costabilisatoren werden bei der Herstellung von Miniemulsionen ultrahydrophobe Substanzen eingesetzt, die eine sehr geringe Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase und einen geringen Dampfdruck besitzen. Standardmäßig werden langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt, wie in dieser Arbeit n-Hexadekan, die gelöst in der dispersen Phase vorliegen [24][25][26]. Das Ultrahydrophob wird auch als osmotisches Reagenz bezeichnet, da durch dessen Anreicherung im Miniemulsionstropfen ein osmotischer Druck aufgebaut wird, wodurch die Ostwaldreifung unterdrückt wird. Die Destabilisierung der Tropfen durch Ostwaldreifung beruht auf dem Laplace-Druck, der auf Grund der stärker gekrümmten Oberfläche in kleinen Tropfen höher ist, als in größeren Tropfen und somit eine Monomerdiffusion durch die kontinuierliche Phase von den kleineren zu den größeren Tröpfchen spontan abläuft. Eine Monomerdiffusion würde zur Anreicherung des Ultrahydrophobs in den Tropfen führen, so dass dem Laplace-Druck der osmotische Druck zunehmend entgegen wirkt und somit keine Nettodiffusion der dispersen Phase stattfindet.

Auf Grund der Stabilisierung gegen Koaleszenz und Ostwaldreifung sind Miniemulsionen kinetisch stabil. Es handelt sich aber nicht um ein thermodynamisch stabiles System, weshalb sich Miniemulsionen nicht spontan ausbilden können. Daher muss zur Herstellung von Miniemulsionen Energie in das System eingetragen werden, wobei zunächst eine grob disperse Rohemulsion gebildet wird, deren Tropfen dann im

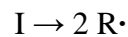
Feinemulgierschritt weiter zerkleinert werden. Die Rohemulsion wird nach dem Zusammengeben der beiden nicht mischbaren Phasen durch mechanischen Energieeintrag, z.B. durch Rühren, erzeugt. In dieser Arbeit wurde ein Rotor-Stator-Mischer verwendet, der die Tropfenzerkleinerung durch gegeneinander rotierende Messer erzeugt, wodurch Tropfengrößen unter 300 nm erzielt werden können [33]. Im Feinemulgierschritt werden Hochdruck- oder Ultraschallhomogenisatoren eingesetzt, so dass die Rohemulsion letztlich durch starke Scherkräfte zu Tropfengrößen bis zu 50 nm zerkleinert wird. Dabei muss die zugeführte Energie ausreichend sein, um zu einer maximalen Grenzfläche zu führen und somit eine bessere Monodispersität der Miniemulsion im kinetisch stabilen Zustand zu erreichen. Der nötige Energieeintrag variiert mit der Zusammensetzung der Miniemulsion und wurde bereits vielfach untersucht [27][28][29]. Die Hochdruckhomogenisation kommt vor allem im industriellen Bereich zum Einsatz, da es sich dabei um ein kontinuierliches Verfahren handelt mit dem Durchsätze bis zu 10.000 Liter pro Stunde realisiert werden können [30]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Feinemulgierung durch Ultraschall vorgenommen und Miniemulsionen im 25 ml Batchansatz hergestellt. Die Beschallung wurde in Rosetten-Glasgefäßen (G. Heinemann, Ultraschall- und Labortechnik, Deutschland) durchgeführt, wodurch ein besseres zirkulieren der Rohemulsion ermöglicht wurde.

Miniemulsionen bestehen also aus stabilen Tropfen mit einer engen Größenverteilung im Nanometer-Bereich, die als sogenannte „Nano-Reaktoren“ eingesetzt werden können, um Reaktionen innerhalb der Tropfen, oder an der Grenzfläche zur wässrigen Phase ablaufen zu lassen [22]. Da kein Materialaustausch zwischen den „Nano-Reaktoren“ zum Beispiel durch Monomerdiffusion stattfindet, werden durch eine Reaktion 1:1-Abbildungen der Miniemulsionstropfen zu den Nanopartikeln erhalten [21][23]. Zum Beispiel kann die radikalische Polymerisationsreaktion in Miniemulsionen zur Herstellung von Polymerpartikeln im Nanometer-Bereich eingesetzt werden.

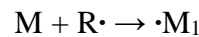
3.2 Radikalische Miniemulsionspolymerisation (MEP)

Bei der radikalischen Polymerisation reagieren gleichartige oder unterschiedliche Monomere mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen unter Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen zu Makromolekülen (Polymere). Dabei wird die Monomerdoppelbindung durch Erhitzen, photochemische Anregung oder durch Radikalbildner (Initiatoren) gespalten und die Monomereinheiten reagieren nach und nach in einer Kettenwachstumsreaktion mit dem reaktiven Kettenende. Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation läuft dabei nach folgenden vier Teilschritten ab:

1. Initiierung



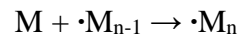
2. Kettenstart



3. Kettenwachstum



.....



4. Kettenabbruch, zum Beispiel durch



Im Initiierungsschritt zerfällt der zugesetzte Initiator I in zwei (oder mehrere) Radikale $R\cdot$, die im zweiten Schritt mit der Doppelbindung des Monomers M reagieren, wodurch ein neues radikalisches Zentrum (Monomerradikal) entsteht. In der Regel ist die Entstehung der Radikale aus dem Zerfall des Initiators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Vergleich zur schnellen Kettenstart-Reaktion. Der Initiierungsschritt wird in Kapitel 3.3 detailliert behandelt. Beim Kettenstart ist zu berücksichtigen, dass nicht alle gebildeten Initiatorradikale eine Polymerkette starten, sondern dass Nebenreaktionen auftreten, wie zum Beispiel die Rekombination der Radikale bevor diese auseinander diffundieren können.

Das im zweiten Schritt gebildete Monomerradikal wächst dann durch die Anlagerung von weiteren Monomereinheiten im Kettenwachstumsschritt zur Polymerkette (Makroradikal). Der Abbruch des Kettenwachstums erfolgt zum Beispiel durch eine Kombinationsreaktion zweier Makroradikale $\cdot M_n$ und $\cdot M_m$, wobei das radikalische Zentrum verloren geht. Beim Kettenabbruch durch Disproportionierung abstrahiert ein Makroradikal ein Wasserstoffatom eines zweiten Makroradikals (aus der α -Stellung zum Radikalzentrum), wodurch ein Alkan und ein Alken (mit wachstumsfähiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung) entstehen.

Darüber hinaus können Kettenübertragungsreaktionen stattfinden, bei denen das Wachstum der Polymerkette zwar abgebrochen wird, dabei aber ein (neues) radikalisches Zentrum $Z\cdot$ gebildet wird und je nach Reaktivität die Kettenreaktion weiterlaufen kann:



Das Makroradikal $\cdot M_n$ abstrahiert dabei ein Wasserstoffatom der Spezies ZH , wobei das Radikalzentrum auf $Z\cdot$ übertragen wird. Als ZH kann zum Beispiel das Lösungsmittel, ein (zugesetzter) sogenannter Molmassenregler, eine bereits gebildete Polymerkette, ein Monomer- oder ein Initiator-molekül fungieren. Kettenübertragungsreaktionen begrenzen also den Polymerisationsgrad (Zahl der Monomermoleküle in einer Polymerkette) ohne die Polymerisationsgeschwindigkeit wesentlich zu beeinflussen, wenn die Übertragung auf das Monomer oder eine bereits bestehende Kette (auch Molmassenregler) stattfindet.

Bei der Polymerisation von Miniemulsionen liegt das Monomer in den dispergierten Tropfen vor, die jeweils als geschlossenes System betrachtet werden können. Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit R_p ist dabei definiert als die negative zeitliche Änderung der Monomerkonzentration $[M]$ in allen Tropfen:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt}$$

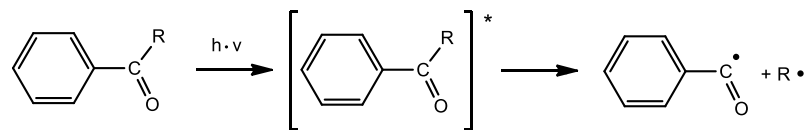
Der zeitliche Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit in Miniemulsionen kann von der Smith-Ewarts-Theorie, die für Emulsionen gilt, abgeleitet werden [31]. Der Verlauf der Emulsionspolymerisation wird in vier Intervalle eingeteilt, die durch

unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten gekennzeichnet sind. Intervall I ist charakterisiert durch den fortwährenden Zerfall des Initiators und die sich anschließende Kettenstartreaktion (Nukleation), so dass der zunehmende Verbrauch von Monomereinheiten zum Anstieg von R_P führt. Intervall II tritt bei der MEP nicht auf und beschreibt bei der Emulsionspolymerisation einen Zeitraum konstanter Polymerisationsgeschwindigkeit, in dem die in den Mizellen gebildeten Ketten durch Monomeranlagerung weiter wachsen und dabei kontinuierlich Monomer aus den großen Monomertropfen (nicht nukleiert) in die Mizellen nachdiffundiert. In Miniemulsionen findet beim Einsatz öllöslicher Initiatoren die Nukleation direkt im Miniemulsionstropfen statt und es sind idealerweise weder Mizellen im System enthalten, noch findet ein Materialaustausch zwischen einzelnen Tropfen statt, so dass Intervall II nicht beobachtet wird. An das „ausgefallene“ Intervall II schließt sich bei der MEP Intervall III an, in dem die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Abnahme der Monomerkonzentration in den Tropfen sinkt. Im Intervall IV, das nicht für alle Monomere auftritt, wird schließlich ein sprunghafter Anstieg und anschließender Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gel-Effekt) beobachtet, der als Trommsdorff-Norrish-Effekt bezeichnet wird. Demnach steigt im Verlauf der Polymerisation die Viskosität stark an, so dass wachsende Polymerketten zunehmend unbeweglicher werden und somit die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs durch Kombination sinkt. Bechthold und Landfester beschrieben die Einteilung des zeitlichen Verlaufs der Polymerisationsgeschwindigkeit in die Intervalle I, III und IV am Beispiel der Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen mit einem wasserlöslichen Initiator [57]. Nach dem Zerfall des Initiators mussten in diesem ME-System die Primärradikale zunächst, um die Polymerisation zu starten, in die Monomertropfen eindringen, wodurch sich eine mittlere Radikalzahl pro Tropfen von 0,5 ergab. Beim Einsatz öllöslicher Initiatoren kann also davon ausgegangen werden, dass die mittlere Radikalzahl pro Tropfen deutlich höher liegt.

3.3 Photochemische Initiierung der MEP

Die Initiierung der radikalischen Polymerisation erfolgt entweder durch die direkte thermische oder photochemische Anregung der Monomerdoppelbindung oder durch den Einsatz von Initiator-molekülen. Als Initiatoren können Azoverbindungen (AIBN, V59) oder Peroxide (KPS, Dibenzoylperoxid) eingesetzt werden, die bei erhöhter Temperatur in Radikale zerfallen. Außerdem ist die Radikalbildung durch einen Elektronenübergang innerhalb eines Redoxsystems möglich, so zum Beispiel zwischen Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und einem Metallion als Reduktionsmittel, wodurch Hydroxyl-Radikale gebildet werden. Eine weitere Möglichkeit der Initiierung ist die Anregung geeigneter Strukturen durch Photonen, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

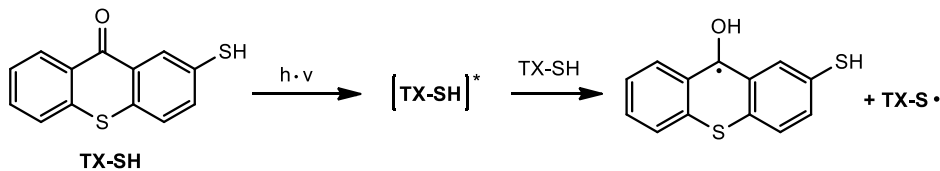
Photoinitiatoren enthalten typischerweise eine Carbonylgruppe, oder das zum CO isoelektronische N_2 in Azoverbindungen, und zeigen daher eine Absorption im UV-Bereich bei ca. 300 nm. Die Bestrahlung mit Photonen dieser Wellenlänge führt zu einer $n \rightarrow \pi^*$ Anregung und einem anschließenden Intersystem Crossing in den Triplett-Zustand [69]. Danach folgt zum Beispiel in einer Norrish-Typ-I-Reaktion oder einer intra- oder intermolekularen Norrish-Typ-II-Reaktion die Bildung von Radikalen, die im nächsten Schritt mit dem Monomer reagieren und damit die Polymerisation starten können. Bei der UV-Härtung kommen typischerweise aromatische Ketone als Photoinitiatoren zum Einsatz, die unter Bestrahlung mit UV-Licht in einer Norrish-Typ-I-Reaktion Radikale bilden:



Schema 1: Photochemische Initiierung nach einer Norrish-Typ-I-Reaktion [43].

Bei der Norrish-Typ-I-Reaktion findet eine α -Spaltung der zur Carbonylgruppe benachbarten C-C-Bindung statt und es kommt unter anderem zur Bildung von Benzoyl-Radikalen (Schema 1). Das zweite radikalische Zentrum $R\cdot$ weist zum Beispiel beim Zerfall von Irgacure 819 (Kapitel 7.3.3, Schema 7) eine Phosphinoxid-Struktur auf, so dass bei dieser α -Spaltung zwei Radikale mit unterschiedlicher Reaktivität gebildet werden.

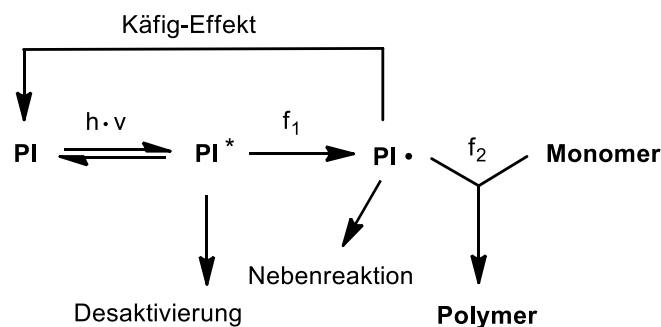
Norrish-Typ-II-Reaktionen sind charakterisiert durch eine H-Abstraktion, die entweder intramolekular aus der γ -Position zur Carbonylgruppe oder intermolekular stattfindet. Die intermolekulare Reaktion kann dabei entweder zwischen einem Initiator und einem Co-Initiatormolekül (H-Donor) erfolgen oder zwischen zwei Initiatormolekülen, wie im Beispiel des Thioxanthon-Derivats (TX-SH) in Schema 2 dargestellt ist.



Schema 2: Photochemische Initiierung nach einer Norrish-Typ-II-Reaktion [32].

Die Wahl des Photoinitiators muss mit der Emissionswellenlänge der Strahlungsquelle abgestimmt sein, damit eine effiziente Absorption der Photonen zur Bildung der reaktiven Radikale führen kann. Der Photoinitiator bestimmt dabei auch die Eindringtiefe der eingestrahnten Photonen in die Probe, die sich im Laufe der Bestrahlungszeit ändern kann, wenn der Photoinitiator durch den Zerfall gebleicht wird, also keine Absorption mehr im entsprechenden Wellenlängenbereich zeigt.

Die Effizienz des photochemischen Initiierungsschritts lässt sich nach C. Decker wie folgt darstellen [43].



Schema 3: Photochemisch initiierte radikalische Polymerisation nach [43].

Konkurrenzreaktionen, die ablaufen können und die Effizienz der Initiierung reduzieren, sind die Desaktivierung des angeregten Zustandes PI^* , „Abfangreaktionen“ der PI -Radikale, sowie die Rekombination von Initiatorradikalen durch den Käfig-Effekt. Die Initiierungsrate wird bestimmt durch den Anteil des Photoinitiators (PI), der aus seinem angeregten Zustand PI -Radikale generiert, welche dann mit dem

Monomer das Kettenwachstum zum Polymer starten. Dabei sind die Faktoren f_1 und f_2 entscheidend, wobei f_1 für den Anteil an PI^* steht, aus dem Radikale generiert werden und f_2 für den Anteil der gebildeten Radikale $PI\cdot$, der mit dem Monomer reagiert. Die Initiierungseffizienz wird dann ausgedrückt durch das Produkt $f_1 \cdot f_2$ und entspricht der Zahl der kettenstartenden Radikale pro abgebautem Photoinitiatormolekül. Zum Beispiel beträgt die Initiierungseffizienz 1,3 für Darocur TPO, wobei aus dieser Photoinitiatorstruktur maximal 2 Radikale gebildet werden können [43]. Irgacure 819 kann dagegen bei der sukzessiven Absorption von 2 Photonen bis zu 4 Radikale aus einem PI-Molekül bilden [43]. Für die Initiierungsrate r_i ergibt sich:

$$r_i = \frac{d[PI]}{dt} \cdot f_1 \cdot f_2$$

wobei $\frac{d[PI]}{dt}$ für die zeitliche Abnahme der Photoinitiatorkonzentration steht. Die Initiierungsrate der Polymerisation wird also bestimmt durch den Zerfall des Photoinitiators und dessen Initiierungseffizienz. Die Zerfallsrate von PI ist dabei abhängig von der Quantenausbeute und der Bestrahlungsstärke der absorbierten Strahlung. Andere Parameter, die Einfluss nehmen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit sind die Reaktivität und Konzentration des Monomers, sowie die Viskosität der Probe.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Begriffsdefinitionen „Reaktionsvolumen“ (Miniemulsionsvolumen, das der Bestrahlung ausgesetzt ist) und „geometrisch optische Weglänge“ (Schichtdicke der Küvette bzw. Kanalhöhe) verwendet. Transmissionsmessungen werden „hinter“ der Miniemulsion, also nach dem Durchgang der Strahlung durch das Reaktionsvolumen, durchgeführt.

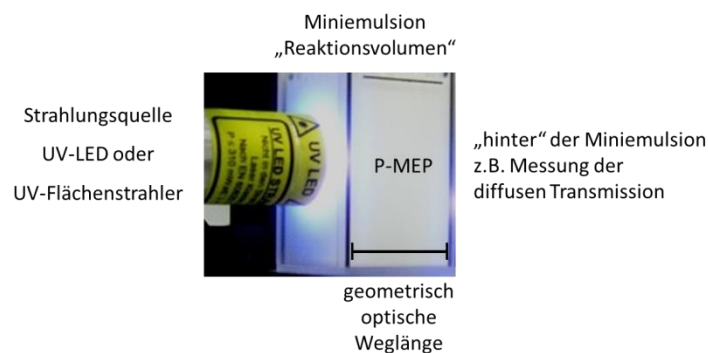


Abbildung 3-1: Veranschaulichung der Begriffsdefinitionen bei der P-MEP.

4. Analytische und statistische Methoden

4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren der verwendeten Initiatoren wurden mit einem UV-Vis-Spektrophotometer der Firma Agilent (HP 8453, Agilent Technologies, USA) aufgenommen. Das System nutzt eine Photodiodenzeile („*photo diode array*“), so dass komplette Spektren zwischen 200 und 600 nm in weniger als einer Sekunde aufgenommen werden können. Die maximale Zeitauflösung im Kinetik-Messmodus beträgt 0,5 Sekunden. Für die Aufnahme der Absorptionsspektren bei erhöhter Temperatur (Kapitel 5.3.1) wurde ein thermostatisierbarer Küvettenhalter verwendet (Peltier-Element Agilent 89090A). Zur Aufnahme der Absorptionsspektren unter photochemischen Anregungsbedingungen wurde die UV-Power-LED (365 nm) senkrecht zum Messstrahl des Photometers positioniert und extern angesteuert. Die Absorptionsspektren wurden über die ChemStation Software (Agilent, Rev. B 02.01) ausgegeben.

4.2 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie wurde eingesetzt, um die Konzentration der Monomere und von V59 zu bestimmen. Zudem konnte auch die Bildung von Produktpeaks der Polymerisationsreaktionen in den Chromatogrammen detektiert werden, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht ausgewertet wurden, da eine massenspektrometrische Aufklärung der Strukturen nicht abschließend zu einem Ergebnis führte.

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem das Substanzgemisch in die Gasphase überführt wird und entsprechend den Wechselwirkungen mit einer stationären Phase aufgetrennt wird. Als mobile Phase fungiert ein inertes „Trägergas“, welches das gasförmige Gemisch durch eine GC-Säule, die aus der stationären Phase besteht, bis hin zum Detektor transportiert. Zur Analyse des aufgetrennten Gemisches wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt, in dessen Flamme die Probe ionisiert wurde und die entstandenen Elektronen einen messbaren Strom erzeugten.

Zur Analyse der Konzentration der Monomere und von V59 wurden alle Proben mit

Ethanol im Verhältnis 1:4 verdünnt und über einen Spritzenfilter (Nylon, 0,2 µm Porengröße) filtriert. Die Analysen wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Agilent (6890 Plus, Agilent Technologies, USA) mit Autosampler-Einheit (Agilent 7673) durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium verwendet, synthetische Luft und Wasserstoff wurden zur Erzeugung der Flamme im FID benötigt und Stickstoff wurde als Make-up-Gas (Spülgas) im Detektor eingesetzt, um einer Peakverbreiterung auf Grund des geringen Flusses durch die Kapillar-Säule entgegen zu wirken. Nach der automatisierten Aufgabe von jeweils 0,5 µl Probe erfolgte im Split-Injektor, bei einer Temperatur von 200°C und einem Split-Verhältnis von 1:5 (Helium), die Überführung der Probe in die Gasphase. Danach strömte die gasförmige Probe mit einer Flussrate von 2,6 ml/min auf eine hoch polare Kapillarsäule mit Polyethylenglycol als stationäre Phase (Agilent INNOWax, 30 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke), so dass das Probengemisch entsprechend der Polarität und Dampfdrücke der enthaltenen Komponenten aufgetrennt wurde. Um eine vollständige Trennung zwischen dem Monomer und dem Lösemittel Ethanol zu erreichen mussten, auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte von Styrol bzw. MMA (145°C bzw. 101°C) im Vergleich zu Ethanol (78°C), für die beiden Monomere unterschiedliche Temperaturprogramme im Säulen-Ofen gefahren werden (Tabelle 4.1).

| Temperaturprogramm „Styrol-Methode“ | Rampe [°C/min] | bis zu [°C] | Plateau für [min] |
|--|----------------|-------------|-------------------|
| Starttemperatur | | 100 | 1,5 |
| | 20 | 156 | 3,7 |
| | 20 | 240 | 3,8 |
| Temperaturprogramm „MMA-Methode“ | Rampe [°C/min] | bis zu [°C] | Plateau für [min] |
| Starttemperatur | | 80 | 2,3 |
| | 10 | 155 | 0 |
| | 20 | 240 | 3 |

Tabelle 4.1: Temperaturprogramme des GC-Säulen-Ofens nach der „Styrol-Methode“ bzw. „MMA-Methode“.

Die Retentionszeiten, die sich nach der Styrol- bzw. MMA-Methode ergaben sind im Anhang zusammengestellt (Tabelle 10.1). Im FI-Detektor erfolgte dann die

Verbrennung des aufgetrennten Substanzgemischs und der gemessene Elektronenfluss wurde als Chromatogramm ausgegeben. Die Gesamtanalysezeit betrug nach der Styrol-Methode 16 Minuten und nach der MMA-Methode 17 Minuten. Die Chromatogramme der einzelnen Analysen wurden mit der ChemStation Software (Agilent, Rev. A 10.02) ausgewertet.

In allen Polymerisationsversuchen wurden jeweils drei Proben vor der Polymerisation der Miniemulsion (Nullproben) und eine Probe nach einer bestimmten Polymerisationszeit analysiert. Ebenso wurden zur Bestimmung der V59-Konzentration in den Versuchen mit den Dummy-Miniemulsionen aus Kapitel 5.3.2, drei Proben vor und eine Probe nach einer bestimmten Reaktionszeit untersucht. Für jede Probe wurde eine Doppelinjektion durchgeführt. In den Chromatogrammen wurden die Peaks über die Retentionszeit der jeweiligen Verbindung zugeordnet und die Peak-Flächen durch Integration ermittelt. Die Werte für die Peak-Flächen der beiden Injektionen wurden gemittelt, wobei sich eine relative Standardabweichung von weniger als 2% ergab. Zwischen den drei Nullproben betrug die relative Standardabweichung bezüglich der Peak-Flächen 2 - 5%. Zur Interpretation der Konzentration der Monomere und V59 nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde die gemittelte Peak-Fläche nach der Reaktion auf die gemittelte Peak-Fläche der entsprechenden Nullprobe bezogen, wodurch sich RMC-Werte (von engl. „*residual monomer concentration*“) bzw. RIC-Werte (von engl. „*residual initiator concentration*“) in % ergaben. Die absolute Konzentration von Styrol, MMA und V59 in den Proben kann jeweils über eine Kalibriergerade, die sich aus der Analyse einer Konzentrationsreihe der reinen Substanz in Ethanol ergab, berechnet werden (Anhang 10.1, Abbildungen 10-1 bis 10-3).

4.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ist ein analytisches Trennverfahren, bei dem ein Substanzgemisch gelöst in der flüssigen mobilen Phase unter hohem Druck durch eine Trennsäule gepumpt wird. Die Trennsäule enthält die stationäre Phase, die über die Art der Wechselwirkung mit dem Substanzgemisch entscheidet. Zu den Trennprinzipien gehören die Normalphasen-, Umkehrphasen-, Ionenaustausch- und Größenausschlusschromatographie, sowie die Enantiomerentrennung. Nach der Auftrennung werden die Substanzen im Detektor analysiert, wobei im Rahmen dieser Arbeit ein Diodenarraydetektor bzw. Brechungsindexdetektor zum Einsatz kamen.

Nachfolgend werden die verwendeten Trennmethode beschrieben, die an HPLC-Systemen der Firma Agilent (HPLC Agilent 1100, Agilent Technologies, USA) mit Autosampler-Einheit (Modell G1313A) durchgeführt wurden.

Größenausschlusschromatographie (SEC, „*size-exclusion chromatography*“)

Mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie wurden die Molekulargewichtsverteilungen der gebildeten Polymere (Polystyrol und PMMA) bestimmt. Dazu wurden die Polymerdispersionen mit THF verdünnt (mindestens 1:9), bis sich das Polymer vollständig gelöst hatte. Es wurden jeweils 20 µl Probe injiziert, die in THF als Laufmittel bei einem Fluss von 1 ml/min über eine Trennsäule (23°C Säulentemperatur) bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk gepumpt wurden (PSS-SDV Lux LinearS, 5 µm Partikelgröße, 300 mm Länge, 8 mm Innendurchmesser, Polymer Standards Service, USA). Als Vorsäule wurde der gleiche Säulentyp mit lediglich 50 mm Länge verwendet. Die poröse Struktur der stationären Phase ermöglichte die Trennung des Polymergemischs auf Grund der unterschiedlichen Molekülgrößen, wobei größere Polymere weniger weit in die Poren eindringen und deswegen schneller eluieren. Zur Detektion der Polystyrol-Fractionen wurde ein Diodenarraydetektor (DAD Agilent 1100, Modell 1315A) verwendet, der die Absorptionsänderung der Probe bei 265 nm aufzeichnete. Die PMMA-Fractionen wurden mit Hilfe eines Brechungsindexdetektors (RID Agilent 1100, Modell G1362A) analysiert, der die Brechungsindexänderung im Vergleich zu dem Laufmittel als Referenz bestimmt. Die Gesamtanalysezeit betrug 19 Minuten und die erhaltenen Chromatogramme wurden mit der ChemStation Software (Agilent, Rev. A 10.02) ausgewertet.

Aus den Molekulargewichtsverteilungen wurde über die Bestimmung der Retentionszeit im Peak-Maximum das Molekulargewicht der Fraktion und über die Integration der Peak-Fläche die Konzentration der Polymerfraktion ermittelt. Für jede Probe wurde eine Doppelinjektion vorgenommen und die jeweils erhaltenen Werte für die Retentionszeit bzw. die Peak-Fläche wurden gemittelt. Die relative Standardabweichung bei der Bestimmung der Retentionszeit einer Probe ergab sich zu kleiner als 2% und bei der Bestimmung der Peak-Fläche zu kleiner als 5% (Polymer größer 10.000 g/mol) bzw. kleiner als 10% (Polymer kleiner 10.000 g/mol).

Zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Retentionszeit wurde jede Probensequenz mit einem Set aus Polymerstandards mit bekanntem Molekulargewicht

kalibriert (Anhang 10.1, Tabelle 10.2). Die Kalibriergeraden, die sich für die eingesetzten Polystyrol- bzw. PMMA-Standards ergaben, zeigen die Abbildung 10-4 bzw. Abbildung 10-5 im Anhang. Die Berechnung der Konzentration, mit der eine Polymerfraktion jeweils gebildet wurde ($c(\text{Polymer})$ in mol/l), erfolgte über eine Kalibrierfunktion, die aus Verdünnungsreihen der Polymer-Standards in THF ermittelt wurde. Dabei ergaben sich höhere Werte für die Peak-Fläche, je höher konzentriert der jeweilige Polymer-Standard angesetzt wurde. Außerdem zeigten Polymere mit kleinerem Molekulargewicht niedrigere Werte für die Peak-Fläche, als Polymere mit größerem Molekulargewicht in der gleichen Konzentration. Aus der Auftragung der Peak-Flächen gegen die Konzentrationen der Verdünnungsreihen ergab sich in Abhängigkeit des Molekulargewichts jeweils eine Kalibriergerade. Die Steigungen dieser Kalibriergeraden führten schließlich zu den Kalibrierfunktionen für Polystyrol bzw. PMMA, siehe Anhang 10.1 (Abbildung 10-6 bzw. Abbildung 10-7). Somit konnte in den SEC-Analysen aus der Bestimmung der Retentionszeit eines Polymer-Peaks das Molekulargewicht und, verrechnet mit der Peak-Fläche, die Konzentration dieser Polymerfraktion berechnet werden.

Umkehrphasenchromatographie (RP-HPLC, „reversed phase“-HPLC)

Da der Photoinitiator Irgacure 819 im Gegensatz zum Initiator V59 nicht in die Gasphase überführt werden konnte, wurde seine Konzentration, statt mit der GC-FID Analytik, mit Hilfe der Umkehrphasenchromatographie bestimmt. Die Probenpräparation entsprach dem Vorgehen zur Präparation der GC-Proben (Kapitel 4.2), so dass Irgacure 819 für die RP-Analytik in Ethanol gelöst vorlag. Es wurde jeweils eine Probe vor der Polymerisation (Nullprobe) und eine Probe nach einer bestimmten Polymerisationszeit über eine Doppelinjektion analysiert. Das Injektionsvolumen betrug 10 μl und als Laufmittel wurde eine Mischung aus 80% Acetonitril und 20% Wasser (Reinheitsgrad Typ I) bei einem Fluss von 1 ml/min eingesetzt. Das Substanzgemisch wurde über eine RP-Säule aus derivatisierten Siliziumpartikeln (LiChrospher RP18, 10 μm Partikelgröße, 100 \AA Porengröße, 250 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Merck, Deutschland) bei einer Säulentemperatur von 37°C aufgetrennt (Vorsäule: gleicher Säulentyp mit 4 mm Länge). Durch die Verwendung dieser unpolaren Trennsäule konnte das Probengemisch nach der Polarität der Substanzen aufgetrennt werden. In den Analysen eluierte Styrol nach einer Retentionszeit von 2,00 Minuten und Irgacure 819 nach 4,00 Minuten. Die

Detektion erfolgte mittels eines Diodenarraydetektors (DAD Agilent 1100, Modell 1315A), wobei für die Quantifizierung von Irgacure 819 das UV-Signal bei 280 nm aufgezeichnet wurde. Die Gesamtanalysezeit betrug 10 Minuten. Zur Auswertung der Chromatogramme wurde die ChemStation Software (Agilent, Rev. A 10.02) verwendet. Die Werte für die Irgacure 819 Peak-Flächen der Doppelinjektionen wurden gemittelt (relative Standardabweichung $< 1\%$). Die Peak-Flächen nach der Polymerisation wurden prozentual auf die Peak-Fläche der entsprechenden Nullprobe bezogen. Mit Hilfe der Kalibriergerade aus dem Anhang können aus den Peak-Fläche die absoluten Konzentrationen von Irgacure 819 berechnet werden (Anhang 10.1, Abbildung 10-8).

4.4 Photonenkreuzkorrelationspektroskopie (PCCS)

Zur Partikelgrößenanalyse wurde das NANOPHOX Sensorsystem der Firma Sympatec (Sympatec GmbH System-Partikel-Technik, Deutschland) eingesetzt, dessen Funktionsprinzip auf der Photonenkreuzkorrelationspektroskopie beruht. In diesem Sensorsystem werden die Grundsätze der dynamischen Lichtstreuung (DLS) kombiniert mit einer 3D-Kreuzkorrelationstechnik, so dass mit Hilfe des NANOPHOX die Auflösung von Partikelgrößen zwischen 1 nm und 10.000 nm in trüben Proben ermöglicht wird.

Die dynamische Lichtstreuung beruht auf der Untersuchung der Dynamik des von Nanopartikeln einer Probe gestreuten Laserlichts. Beim Prozess der Lichtstreuung kommt eine Dynamik dadurch zustande, dass sich die Nanopartikel auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung in alle Raumrichtungen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Probe bewegen. Dadurch ändert sich die Nahordnung der Partikel und im Zuge des Streuprozess somit auch die Intensität des eingestrahlteten Laserlichts auf dem Weg durch die Probe. Diese Fluktuationen in der Intensitätsverteilung über die Zeit werden nach dem Probendurchgang unter einem bestimmten Streuwinkel von einem Detektor aufgenommen. Die Auswertung erfolgt auf der Grundlage der Stokes-Einstein-Theorie, wonach kleinere Partikel einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzen, sich also schneller durch die Probe bewegen als größere Partikel und daher zu einer schnelleren Intensitätsfluktuation beitragen. Die 3D-Kreuzkorrelationstechnik ist nun in der Lage, einfach gestreutes Licht von mehrfach gestreutem Licht zu diskriminieren, denn nur die Auswertung von einfach gestreutem Licht führt zu unverfälschten Ergebnissen und erlaubt die zuverlässige Ermittlung von

Partikelgrößenverteilungen. Darüber hinaus ermöglicht die Beobachtung des Verlaufs der Korrelationsfunktion zwischen aufeinanderfolgenden Messungen der gleichen Probe eine sehr sensitive Beurteilung der Stabilität der Probe, da die Streulichtintensität proportional zum Partikeldurchmesser mit der sechsten Potenz anwächst. Zeigen die Korrelationsfunktionen den gleichen zeitlichen Verlauf und die gleiche Amplitude (y-Wert zum Zeitnullpunkt), handelt es sich um eine sehr stabile Dispersion der Nanopartikel. Eine Abweichung des Amplituden-Werts, der proportional zum Anteil des einfach gestreuten Lichts ist, deutet darauf hin, dass Partikel während der Analysezeit sedimentieren oder agglomerieren, also eine Instabilität vorliegt, die das Messergebnis beeinflussen kann [46].

Vor der Polymerisation: Größenverteilung der Miniemulsionstropfen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht die Größenverteilungen der Miniemulsionstropfen mit Hilfe der PCCS zu erfassen, um diese Verteilungen mit den Größenverteilungen der Polymerpartikel nach der Polymerisation zu vergleichen. Allerdings hat sich der Einsatz der PCCS zur Bestimmung der Größe der Miniemulsionstropfen als problematisch erwiesen. Kritisch zu betrachten ist dabei zunächst die Präparation der Probe. Die zugrunde liegende DLS-Methode erfordert einen messbaren Anteil an einfach gestreutem Licht, so dass eine Verdünnung der Probe unerlässlich ist. Obwohl die Anwendung der Kreuzkorrelation im NANOPHOX die Messung trüber Proben erlaubt, müssen Miniemulsionen auch für diese Messtechnik verdünnt werden. Bei der Verdünnung der Miniemulsionen kann allerdings nie sichergestellt werden, dass es zu keiner Veränderung der Tropfengrößenverteilung kommt. Miniemulsionen sind kinetisch stabile Systeme [20][23], in denen eine Verteilung der Tensid-Moleküle zwischen der Grenzfläche Tropfen/Wasser und der kontinuierlichen Phase vorliegt [36]. Die Zugabe von Wasser kann diese Verteilung und damit die Tropfengröße beeinflussen [42]. In der Literatur findet sich keine einheitliche Vorgehensweise zur Durchführung dieses Verdünnungsschritts, stattdessen werden Miniemulsionen zur DLS-Messung mal mit Tensid-Wasser [53][56][68], mal mit monomergesättigtem Wasser [24][44][45] oder sogar mit reinem Wasser verdünnt [63][67]. Häufig wird auch überhaupt keine Angabe über die Probenvorbereitung zur DLS-Messung gemacht.

Wie kritisch der Verdünnungsschritt ist verdeutlicht Abbildung 4-1, in der beispielhaft PCCS-Messungen der Tropfengrößenverteilung ein und derselben Miniemulsion dargestellt sind. Die Miniemulsion wurde direkt nach dem Emulgieren mit 0,18% SDS-Wasser in unterschiedlichen Verhältnissen verdünnt (1:20/1:100/1:200). Diese SDS-Konzentration bezüglich Wasser entsprach der SDS-Menge, die zur Stabilisierung der Miniemulsion eingesetzt wurde (0,7 Gew.-% bezüglich der dispersen Phase). Drei der dargestellten Messungen wurden in einer Glas-Küvette (Quarzglas, Hellma Analytics, Deutschland) und eine Messung in einer Einweg-Mikroküvette (aus UV-transparentem Kunststoff, Eppendorf, Deutschland) durchgeführt. Jedes Messergebnis aus Abbildung 4-1 stellt eine Mittelung aus drei Einzelmessungen dar, wobei die Messzeit durch das Erreichen einer bestimmten Standardabweichung (Level „genau“) in der Messsoftware (WINDOX, Version 5.6, Sympatec GmbH System-Partikel-Technik, Deutschland) festgelegt wurde. Ausgewertet wurden die Rohdaten nach der manuellen NNLS-Methode.

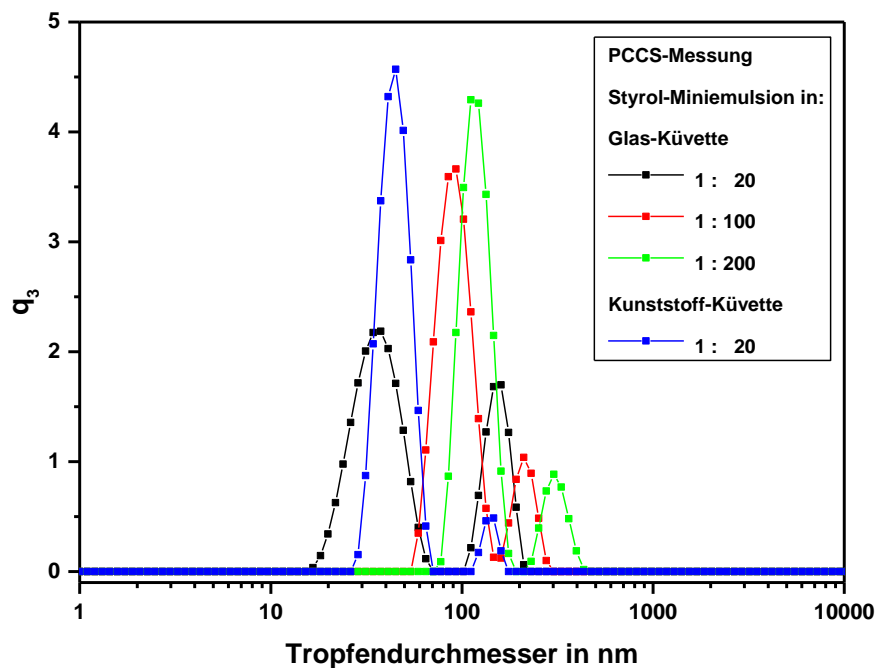


Abbildung 4-1: PCCS-Messungen der Tropfengrößenverteilung einer Styrol-Miniemulsion (20% Dispersphasenanteil, mit 0,7 Gew.-% SDS / 4 Gew.-% HD / 2,3 Gew.-% V59) in Glas- bzw. Kunststoff-Küvette, nach Verdünnung mit 0,18% SDS-Wasser (1:20/1:100/1:200).

Für die Bestimmung der Tropfengröße in der Miniemulsion ergaben sich also je nach Verdünnung sehr unterschiedliche Verteilungen, so dass aus den PCCS-Messungen keine zuverlässige Aussage über die „wahre“ Tropfengrößenverteilung der

Miniemulsion erhalten werden konnte. Bei der Verwendung von Kunststoff-Küvetten wurde nach der Verdünnung sogar ein deutliches Aufklaren der Miniemulsion im Laufe der Messzeit beobachtet. Die Tropfengrößenverteilung scheint sich also durch den Verdünnungsschritt zu ändern, wobei das Ausmaß der Abweichung von der ursprünglichen Miniemulsion nicht erfasst werden konnte.

Der zweite kritische Punkt der Bestimmung der Tropfengrößenverteilung mittels PCCS ist das Messprinzip an sich. Zur Auswertung der gemessenen Lichtstreuung wird die Mie-Theorie zugrunde gelegt, die die Streuung an sphärischen Objekten beschreibt [40]. Miniemulsionstropfen stellen dagegen alles andere als nicht deformierbare, starre, sphärische Partikel dar, wodurch also neben der Probenpräparation auch die Auswertung der Streuintensitäten mit Unsicherheiten behaftet ist [41][66].

In der Literatur werden einige Alternativen zur Bestimmung der Größenverteilung von Miniemulsionstropfen aufgezeigt, so zum Beispiel von Amaral *et al.*, die Miniemulsionstropfen unter dem Elektronenmikroskop mit Hilfe der ESEM-Technik („*environmental scanning electron microscopy*“) abbildeten [39]. In Anlehnung an diese Arbeit wurde in Kooperation mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie, KIT Campus Süd (LEM, Karlsruhe) versucht, Miniemulsionen mit Hilfe der ESEM-Technik (Quanta 650 FEG, FEI, USA) abzubilden. Dazu wurde die Probe auf 3°C gekühlt und bei einem Druck von ca. 750 Pa und einer Luftfeuchtigkeit von 100% im STEM-Modus („*scanning transmission electron microscope*“) gearbeitet. Dabei gelang es nicht, entsprechend den Bedingungen von Amaral *et al.*, die Miniemulsionstropfen unter dem verbleibenden Wasserfilm aufzulösen. Eine Aussage über die Tropfengrößenverteilung in der Miniemulsion mittels dieser Messtechnik muss demnach in Frage gestellt werden [103].

Da die Bestimmung der Größenverteilung der Miniemulsionstropfen unter Anwendung der PCCS einer sehr starken Abhängigkeit von dem Verdünnungsschritt und Unsicherheiten bei der Datenauswertung unterliegt, wurde in den Ergebnisdiskussionen der vorliegenden Arbeit die Tropfengrößenverteilung der Miniemulsion vor der Polymerisation nicht mit einbezogen.

Nach der Polymerisation: Bestimmung der Größenverteilung der Polymerpartikel

Die Messung der Partikelgrößenverteilung der gebildeten Polymerdispersionen nach der Polymerisation erfolgte nach Verdünnung der sehr trüben Proben mit Wasser (Reinheitsgrad Typ I), mindestens im Verhältnis 1:100, bis eine Einfachstreurate von

mindestens 10% erreicht wurde. Der Verdünnungsschritt beeinflusst im Fall der Polymerdispersionen deren Größenverteilung nicht, da sich durch die Polymerisation feste Partikelstrukturen aus den Monomertropfen gebildet haben, deren Partikelgrößen nun nicht mehr von der Stabilisierung durch das Tensid abhängen. Nach dem Verdünnungsschritt wurden 100 μl der jeweiligen Probe in einer Mikroküvette (Einwegküvetten aus UV-transparentem Kunststoff, Eppendorf, Deutschland) im entsprechenden NANOPHOX Probenhalter positioniert und vermessen. Die Probe wurde auf 25°C temperiert und nach 120 Sekunden Startverzögerung wurden für jede Probe drei direkt aufeinander folgende Messungen über jeweils 60 Sekunden durchgeführt. Drei Messungen wurden jeweils durchgeführt, um die Stabilität der Probe zu beurteilen und durch eine Mittelung eine verbesserte Datengrundlage zu schaffen. Zur Auswertung der Rohdaten wurde das NANOPHOX-Programm WINDOX (Version 5.6, Sympatec GmbH System-Partikel-Technik, Deutschland) verwendet. In diesem Programm stehen verschiedene Auswertemethoden zur Verfügung, die alle direkt aus der Korrelationsfunktion die Partikelgrößenverteilung in der gewünschten Darstellung berechnen [47]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die manuelle NNLS-Methode („*non negative least square*“) verwendet, da diese Auswertung eine zuverlässige Darstellung einzelner Moden der Verteilungen sicherstellt. Die Partikelgrößenverteilungen wurden letzten Endes als Verteilungssummen bezüglich des Volumens dargestellt und diskutiert. Dazu wurden zunächst die Verläufe der Korrelationsfunktionen der drei Messungen im Vergleich beurteilt. Bei der Messung der Proben nach der Polymerisation stimmten die zeitlichen Verläufe, sowie die Amplituden der Korrelationsfunktionen, immer sehr gut überein, so dass eine Mittelung der drei Messungen mit Hilfe des Auswerteprogramms vorgenommen werden konnte. Danach wurde die mathematische Anpassung an die resultierende Korrelationsfunktion optimiert, indem die Fit-Grenzen der Anpassung manuell festgelegt wurden. Als Ergebnis wurde schließlich die Verteilungssumme und -dichte der Polymerpartikel erhalten.

Bei der Diskussion der Partikelgrößenverteilungen in den Kapiteln 5 bis 7 wird deutlich, dass bei der Interpretation der Polymergrößenverteilungen nach der Polymerisation ebenso die Tatsache berücksichtigt werden muss, dass der PCCS-Auswertung eine sphärische Partikelstruktur zugrunde gelegt wird. Führt die Polymerisationsreaktion zur Ausbildung sphärischer, scharf voneinander abgegrenzter Partikel, geben die PCCS-Ergebnisse die Partikelgrößenverteilungen sehr gut wieder. Je mehr sich jedoch die

gebildeten Partikelstrukturen von der sphärischen Struktur unterscheiden, desto eher treten Artefakte in den gemessenen Größenverteilungen auf. Die abschließende Bewertung der PCCS-Ergebnisse wurde daher in Kombination mit entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben vorgenommen.

4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Alle elektronenmikroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie, KIT Campus Süd (LEM, Karlsruhe) durchgeführt. Dabei wurden die gebildeten Polymerdispersionen unter dem Rasterelektronenmikroskop LEO1530 (LEO/Zeiss, Deutschland) mit Feldemissionskathode bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV unter Erfassung der Sekundärelektronen abgebildet. Die hohe Auflösung und Schärfentiefe der Aufnahmen ermöglichte die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit (Morphologie) der Polymerpartikel, sowie die Ermittlung der dominierenden Partikelgrößen, unter Abschätzung der Größenverteilungen in der untersuchten Probe.

Die nach den Polymerisationsversuchen erhaltenen Polymerdispersionen wurden dazu, ebenso wie die entsprechenden PCCS-Proben, mindestens 1:100 mit Wasser (Reinheitsgrad Typ I) verdünnt, so dass die Polymerdispersionen noch eine leichte Trübung aufwiesen. Ein Tropfen der verdünnten Polymerprobe wurde auf ein Silizium-Plättchen gegeben und auf einer Heizplatte bei 50°C getrocknet. Im Anschluss wurden die Polymerpartikel über Kathodenzerstäubung mit Platin bedampft (ca. 2 nm Schichtdicke) und die Oberfläche damit elektrisch leitend präpariert. Jede Probe wurde an mehreren Stellen des Silizium-Plättchens abgerastert, um die wesentlichen, dominierenden Strukturmerkmale und Partikelgrößen erfassen zu können. Es wurden von jeder Probe mindestens drei REM-Aufnahmen angefertigt, wovon eine die Übersicht der Probe repräsentierte und die zusätzlichen Aufnahmen bei höherer Vergrößerung aufgenommen wurden, um die Partikelmorphologien genauer abzubilden.

4.6 Statistische Versuchsplanung (DoE)

Die Statistische Versuchsplanung (DoE: „Design of Experiments“) ist eine Methodik, die dazu dient die Auswirkungen von Einflussgrößen auf eine oder mehrere Zielgrößen aufzudecken [48]. Dies beinhaltet die Planung und statistische Auswertung von Versuchsreihen hinsichtlich dieser Zielgrößen. Für das System der Miniemulsionspolymerisation (MEP) stellt sich die Ausgangssituation wie folgt dar:



Schema 4: Allgemeine Beschreibung des Systems der Miniemulsionspolymerisation (MEP).

Die Einflussgrößen x_i , die die Polymerisation von Miniemulsionen beeinflussen, lassen sich prinzipiell in Größen unterteilen, die die Eigenschaften der Miniemulsion bestimmen (Tensidkonzentration [36]; Ultrahydrophob [49]; Tropfengröße [53]; Dispersphasen-Anteil [63]; Homogenisation [37]) und in Größen, die Einfluss nehmen auf die Polymerisationsreaktion eines bestimmten Miniemulsionssystems (Initiatoren [53]; Polymerisationszeit [50][54][53]; Temperatur [54]; Reaktorgeometrie [63]; Photonenenergie [62]; Bestrahlungsstärke [67]). Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Einflussgrößen der zweiten Kategorie, als sogenannte Faktoren, in die Statistische Versuchsplanung mit einbezogen. Die Zielgrößen umfassen die Ergebnisse eines Polymerisationsversuchs, also die Eigenschaften der Polymerpartikel, die durch die MEP erhalten werden. Als quantitative Zielgrößen werden in dieser Arbeit der Rest-Monomer- und Rest-Initiator-Gehalt, sowieso die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere diskutiert. Grundsätzlich kann jede dieser Zielgrößen Y_i abhängig sein von jeder Einflussgröße x_i :

$$Y_i = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Interessiert zum Beispiel die Abhängigkeit des Rest-Monomer-Gehalts von der Initiatorkonzentration, der Polymerisationszeit und der Bestrahlungsstärke der verwendeten Strahlungsquelle, wobei jeder der Faktoren 5 verschiedene Werte annehmen kann (Faktorstufen), ergeben sich $5^3 = 125$ Messpunkte, die diese

Abhängigkeiten experimentell beschreiben. Die Durchführung solcher vollfaktoriellen Versuchspläne, bei denen ein Faktor variiert und alle anderen konstant gehalten werden, wird schnell sehr aufwendig, zumal viele Faktoren kontinuierliche Parameter darstellen. Zudem wird die graphische Auswertung der Ergebnisse bereits ab der dritten Dimension unübersichtlich. Eine Alternative bieten teilfaktorielle Versuchspläne, in denen die ausgewählten Faktoren systematisch zusammengestellt und variiert werden und somit, bei einer geringeren Anzahl an Versuchen, den gleichen Informationsgehalt wie vollfaktorielle Versuchsreihen liefern können [51].

Um auch nicht lineare Zusammenhänge zwischen den Faktoren zu erfassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Response-Surface-Methode mit Hilfe der Software MODDE (Umetrics, Umeå, Schweden) angewendet. Nach Auswahl der Faktoren und ihrer Variationsbereiche wurde auf der Grundlage eines teilfaktoriellen D-Optimal Designs [52] ein Versuchsplan erstellt, der immer einen dreifach zu bestimmenden „Center-Point“ enthielt. Das D-Optimal-Design bietet den Vorteil der freien Wahl der Faktorstufen, wobei der Versuchsplan derart zugeschnitten werden kann, dass nicht realisierbare Experimente von vornherein ausgeschlossen werden. Aus den experimentellen Daten wurde mittels Regressionsanalyse ein multivariantes quadratisches Modell, die Response Surface, angepasst, das den funktionalen Zusammenhang zwischen den Faktoren und der Zielgröße („Response“) beschreibt. Abbildung 4-2 zeigt ein Beispiel eines Response-Surface-Diagramms, das die Abhängigkeit der Faktoren 1 und 2 auf die Response, für jede mögliche Kombination der Faktoren darstellt.

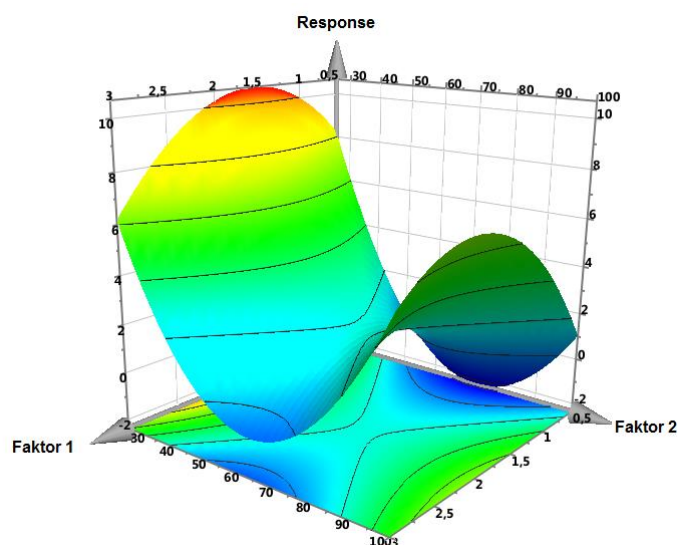


Abbildung 4-2: Allgemeines Beispiel eines Response-Surface-Diagramms in MODDE.

Der Ansatz für die multivariate Regression der berechneten Response \hat{Y} in Abhängigkeit der Faktoren x_1, x_2, \dots, x_k lautet:

$$\hat{Y} = f(x_1, x_2, \dots, x_k) = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^k a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2$$

Die darin enthaltenen Terme sind von links nach rechts die Konstante a_0 , die linearen Effekte der Faktoren x_i , die Interaktionsterme $x_i \cdot x_j$ und die quadratischen Effekte der Faktoren x_i . Effekte höherer Ordnung werden in dem Modell nicht berücksichtigt. a_i, a_{ij}, a_{ii} stehen für die Regressionskoeffizienten.

MODDE berechnet für jede Response des Modells eine Fehlerstatistik, die einen Wert für das Bestimmtheitsmaß (R^2), für die vorhergesagte Varianz (Q^2), die Modellvalidität und die Reproduzierbarkeit beinhaltet. R^2 gibt an, wie gut die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten ist, wobei ein hoher Wert für R^2 eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für ein gutes Modell ist. Ein gutes Modell muss zudem auch einen großen Wert für Q^2 aufweisen, denn dieser beschreibt die Varianz der Response, die durch das Modell vorhergesagt wird. Eine Modellvalidität größer als 0,25 beschreibt eine gute Modellanpassung an die experimentellen Daten. Manchmal kommt es allerdings zu mathematischen Artefakten bei der Berechnung der Modellvalidität. Dann nimmt diese den Wert -0,2 an und repräsentiert nicht die reale Güte der Modellanpassung, wenn gleichzeitig sehr hohe Werte für R^2, Q^2 und für die Reproduzierbarkeit vorliegen. Die Reproduzierbarkeit bezieht sich auf die Variation der Response am Center-Point im Vergleich zu der Variation der Response insgesamt und beschreibt bei Werten größer als 0,85 eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Experimente.

Nach der Modellanpassung an die experimentellen Daten entsprechend Formel 4-2 wurden die Einflüsse der einzelnen Koeffizienten auf die Response analysiert. Um die Koeffizienten vergleichbar zu machen, werden diese in MODDE für jedes Modell gemittelt und skaliert mit ihrem jeweiligen Konfidenzintervall als Koeffizienten-Plot aufgetragen.

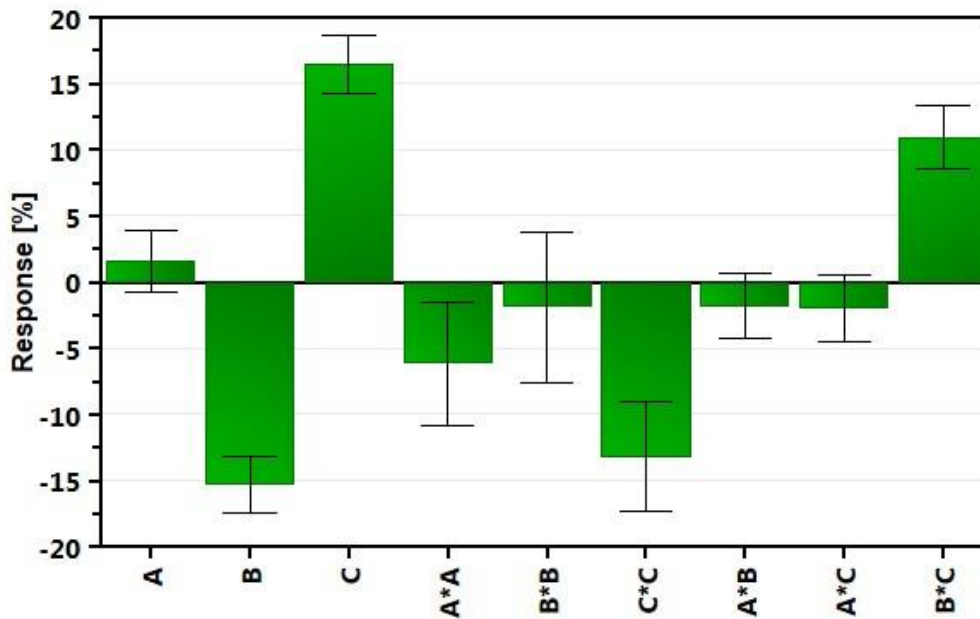


Abbildung 4-3: Allgemeines Beispiel eines Koeffizienten-Plots in MODDE.

Abbildung 4-3 zeigt einen Koeffizienten-Plot für das Beispiel der drei Faktoren A, B und C mit dem jeweiligen Anteil der Koeffizienten an den linearen Effekten, den quadratischen Effekten und Interaktionseffekten auf die Response, sowie den zugehörigen Konfidenzintervallen. Die Größe der Koeffizienten besagt, wie sich der Wert der Response ändert, wenn ein Faktor zwischen 0 und 1 variiert wird, während alle anderen Faktoren konstant gehalten werden. Der Einfluss der Koeffizienten auf die Response ist dann als signifikant anzusehen, wenn das Konfidenzintervall nicht durch Null geht. Dementsprechend handelt es sich in dem Beispiel aus Abbildung 4-3 bei A*C, A*B, B*B und A um nicht signifikante Einflussgrößen auf die berechnete Response des Modells. Solche Koeffizienten können aus dem Modell ausgeschlossen werden, um damit die Fehlerstatistik des Modells zu verbessern und die Ergebnisse der Modellierung übersichtlicher darzustellen. Die Hauptterme A, B und C können jeweils nur aus dem Modell ausgeschlossen werden, wenn auch alle die von ihnen abgeleiteten Terme nicht signifikant sind. In dem Beispiel aus Abbildung 4-3 muss der Faktor A, trotz des großen Konfidenzintervalls, in dem Modell berücksichtigt werden weil der Koeffizient A*A einen signifikanten Beitrag leistet. Interaktionsterme können einzeln aus dem Modell ausgeschlossen werden.

Nach dieser Modelldiskriminierung können die Ergebnisse des optimierten Modells in 3-D- oder 4-D-Konturdiagrammen über den gesamten Variationsbereich der Faktoren dargestellt und die Gesamtheit der Abhängigkeiten auf die Response diskutiert werden.

5. Thermisch versus photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation mittels V59

5.1 Einleitung und Fragestellung

Bei der radikalischen Polymerisation in Miniemulsionen zur Herstellung stabiler Polymerdispersionen in Wasser kommen standardmäßig thermische Initiatoren, wie zum Beispiel wasserlösliches KPS (Kaliumpersulfat) oder öllösliche Initiatoren, wie AIBN (2,2'-Azobis(isobutyronitril)) oder V59 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)) zum Einsatz. Die Erzeugung der Primärradikale für den Kettenstart durch photochemische Anregung wird in der Literatur, vor allem für die Polymerisation in Miniemulsionstropfen als „Nano-Reaktoren“, nur an wenigen Stellen diskutiert. Dabei scheint die Photochemie einige offenkundige Vorteile mit sich zu bringen, die im Initiierungsschritt Einfluss nehmen auf die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion des radikalischen Kettenmechanismus. Die Anregung eines Initiators durch Photonen und seine Dissoziation in Radikale ist ein schneller und energieeffizienter Prozess, so dass die Geschwindigkeitskonstanten dieser Initiierungsart im Allgemeinen sehr viel höher sind als die für die thermische Anregung. Die Photopolymerisation kann zudem bei Raumtemperatur durchgeführt werden, so dass es keine Einschränkungen für den Einsatz von temperaturlabilen Substanzen gibt und zudem die Stabilisierung der Miniemulsion gegen Koaleszenz nicht durch erhöhte Temperaturen beeinträchtigt wird. Durch die Einstrahlung von Photonen können sowohl der Reaktionsraum als auch das Zeitintervall der Initiierung der Polymerisation sehr einfach kontrolliert werden, wohingegen die Reaktionsführung in thermischen Batch-Reaktoren auf eine Temperaturkontrolle angewiesen ist. Eine Variation der Bestrahlungsstärke bzw. der Emissionswellenlänge der Strahlungsquelle ermöglicht die gezielte Einstellung der Geschwindigkeitskonstanten für die Initiatorradikalbildung, wodurch letzten Endes auch die Polymereigenschaften, zum Beispiel das Molekulargewicht des gebildeten Polymers, beeinflusst werden [43].

Einleitend werden in der Literatur häufig zum Vergleich der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (T-MEP) mit der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (P-MEP) die jeweiligen Vorteilen angeführt, allerdings wurden diese Argumente bisher durch keine systematische Untersuchung des direkten

Vergleichs der beiden Initiierungsarten gestützt. Veröffentlichungen zum Thema der P-MEP diskutieren, wenn es sich dabei nicht um anwendungsorientierte Fragestellungen handelt, meist die Abhängigkeiten des Monomerumsatzes mit der Zeit für verschiedene Monomere, unter Variation der Konzentration des Photoinitiators oder unter Variation der Bestrahlungsstärke polychromatischer UV-Strahlungsquellen. In wenigen Einzelexperimenten werden dabei signifikante Parameter getrennt voneinander variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden.

Zu den öllöslichen Initiatoren, die standardmäßig für die thermische Initiierung eingesetzt werden, zählen die homologen aliphatischen Azo-Nitrile AIBN und V59, wohingegen sich die P-MEP typischer öllöslicher Photoinitiatoren, wie Irgacure 819 bzw. 651 oder Darocur TPO bedient. Chern und Liou untersuchten die Unterschiede im Nukleationsmechanismus der thermischen Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen initiiert durch AIBN bzw. wasserlösliches Natriumpersulfat [53]. AIBN startete dabei die Polymerkette direkt im Monomertropfen, verbunden mit einer niedrigeren Polymerisationsgeschwindigkeit als für das Reaktionssystem mit Natriumpersulfat, in dem homogene Nukleation dominierte. Die Miniemulsionen wurden mit SDS und mit Dodecyl- oder Stearyl-Methacrylat als polymerisierbares Ultrahydrophob stabilisiert und neben dem Einfluss des Initiator-Typs wurde auch der Effekt der AIBN-Konzentration zwischen 0,75 und 2,36 Gew.-% auf die zeitlichen Verläufe des Monomerumsatzes untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit stieg mit steigender AIBN-Konzentration, genauso wie die Wahrscheinlichkeit der homogenen Nukleation. Bereits 1985 beschäftigten sich Choi *et al.* ebenfalls mit dem Vergleich wasserlöslicher und öllöslicher Initiatoren und den Nukleationsmechanismen der T-MEP von Styrol (stabilisiert mit SDS und Cetylalkohol) und kamen für den Vergleich von KPS und V59 zu ähnlichen Ergebnissen [54]. Blythe *et al.* bestätigten ebenfalls die Tropfennukleation in Miniemulsionen durch V59 am Beispiel der Zusammensetzung Styrol, SDS und Cetylalkohol [55]. Dies leiteten sie aus einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit sinkender Tropfengröße ab, die beim Übergang von konventionellen Emulsionen zu Miniemulsionen beobachtet wurde. Tong und Deng beschrieben den Mechanismus der T-MEP von Styrol in Anwesenheit verschiedener Schichtsilikate [56]. Ein Vergleichsversuch ohne Schichtsilikate führte beim Einsatz von V59 bei 70°C zu einem Styrol-Umsatz von 94% nach 60 Minuten. Nach Bechthold *et al.* beträgt die berechnete durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Monomertropfen 0,5 bei der MEP mit V59, so dass praktisch ein oder kein Radikal pro

Monomertropfen vorliegt [57]. Ziegler *et al.* untersuchten ausführlich die Copolymerisation von Styrol bzw. MMA mit Vinylphosphonsäure mittels V59 und diskutierten die Polymerisationskinetik anhand verschiedener Miniemulsionszusammensetzungen [58]. Reines Styrol wurde nach ca. 5,5 Stunden zu 90% umgesetzt und polymerisierte deutlich langsamer als reines MMA, mit dem bereits nach 1,5 Stunden ein Umsatz von 80% erreicht wurde. TEM-Aufnahmen von Polystyrol bzw. PMMA sind ebenfalls in dieser Veröffentlichung enthalten, was selten der Fall ist. MMA zählt neben Styrol zu den typischen Monomeren, die bei der T-MEP zum Einsatz kommen, die Polymerisation wird für MMA aber meistens über die wässrige Phase mit KPS gestartet. So zum Beispiel bei der Untersuchung von Fontenot und Schork, die bei dem Vergleich der Batch-Polymerisation von MMA in Mini- und Makroemulsionen vor allem Wert darauf legten, verschiedene Parameter in Bezug auf die Stabilisierung der Miniemulsionen zu beleuchten [59]. Die Arbeit von Hecht *et al.* beschäftigte sich mit der Bestimmung des Bereichs der Tensidkonzentration (SDS), für den MMA-Miniemulsionen ausreichend stabilisiert waren und in einer 1:1-Kopie mit V59 zu PMMA polymerisiert werden konnten [61]. In der Literatur sind die Charakterisierungsmethoden zur Detektion der Polymerisationskinetik (T-MEP) in Miniemulsionen sehr vielfältig und beruhen hauptsächlich auf der indirekten Messung einer dem Umsatz proportionalen Größe, da die optischen Eigenschaften solcher heterogener Systeme durch Streueffekte dominiert werden. Feng *et al.* beschrieben eine Fluoreszenz-Methode zur Verfolgung der Polymerisation von MMA-Miniemulsionen initiiert durch KPS, mit der dementsprechend lediglich ein Dispersphasenanteil von maximal 5% vermessen werden konnte [60]. Dabei erreichte der MMA-Umsatz bereits nach ca. 40 Minuten einen konstanten Endwert von ca. 70%.

Diese Literaturübersicht soll zeigen, dass bei der T-MEP die Größe von Miniemulsionstropfen (50 - 500 nm) immer dann diskutiert wird, wenn es um die Stabilitätsbeurteilung von Miniemulsionen in Zusammenhang mit dem Tensid, dem Ultrahydrophob oder dem Emulgierprozess geht. Polymerisierbar sind stabile Miniemulsionen bei thermischer Initiierung, unter ausreichend hohen Temperaturen und nach einer Reaktionszeit im Bereich von Stunden, immer und zu hohen Ausbeuten unabhängig von der Tropfengrößenverteilung. Die Größe der Monomertropfen beeinflusst jedoch die optischen Eigenschaften dieses „trüben“ heterogenen Reaktionssystems und ist damit ein entscheidender Faktor bei der Polymerisation von Miniemulsionen, die durch die Bestrahlung mit UV-Licht initiiert wird. Für den

photochemischen Initiierungsschritt ist die Absorption von Photonen die notwendige Voraussetzung, um die Polymerisation zu starten und demnach ist die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion ein wichtiger Faktor, den es zu berücksichtigen gilt. Die Eindringtiefe wird bestimmt durch die beiden Effekte der Absorption von Strahlung und der Streuung des Lichts an den Monomertropfen.

Jasinski *et al.* erarbeiteten eine spektrophotometrische Methode, die den Einfluss der Absorption getrennt von den Effekten durch Lichtstreuung in Miniemulsionen zwischen 40 - 300 nm Tropfengröße auflösen konnte [62]. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ergab sich, dass der Absorptionskoeffizient auch in Miniemulsionen vergleichbar mit dem in Lösung und damit unabhängig von der Tropfengröße war, wohingegen der Streukoeffizient progressiv abnahm und damit die Eindringtiefe der Photonen zunahm, je kleiner die Monomertropfen waren. Das Miniemulsionssystem, das von Jasinski *et al.* eingesetzt wurde, bestand aus einer Mischung von Butylacrylat, MMA und Acrylsäure als disperse Phase, wobei kein Photoinitiator zum Einsatz kam, sondern die Polymerisation über die Selbstinitiierung der Acrylate unter 300 nm gesteuert wurde. Chemtob *et al.* untersuchten die P-MEP von Miniemulsionen (BA/MMA/AA) stabilisiert mit Dowfax 2A1, initiiert durch Irgacure 819 mit einer Xe-Hg-Lampe und detektierten dabei den Monomerumsatz während der Polymerisation mittels Gravimetrie bzw. Gaschromatographie im Fall der Copolymerisation [63]. Bei der Bestrahlung eines Reaktionsvolumens von $10 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$ wurde für reines MMA bereits nach 3 Minuten ein Umsatz von 100% erreicht und damit eine sehr viel höhere Polymerisationsgeschwindigkeit als im Fall der T-MEP. Begründet wurden diese hohen Reaktionsgeschwindigkeiten damit, dass die Streueffekte an Miniemulsionstropfen die photochemische Initiierung unterstützen, indem durch die Mehrfachstreuung des eingestrahlten Lichts die Anregungswahrscheinlichkeit des Photoinitiators erhöht wird und damit letzten Endes alle Tropfen mit Photonen wechselwirken können [64]. PMMA Partikel zwischen 121 bis 184 nm wurden von Fuchs und Will durch P-MEP mittels Dibenzoylperoxid innerhalb einer Stunde synthetisiert und zur Verkapselung von Gold-Nanopartikeln eingesetzt [65]. Reine Polymerpartikel und Hybridpartikel wurden durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM und TEM) charakterisiert.

Eine komplexere Reaktionsmischung aus vier verschiedenen Acrylaten und Polyurethan-Präpolymeren wurde von Daniloska *et al.* zu Hybridpartikeln polymerisiert, unter Variation der Photoinitiatorkonzentration (Irgacure 184) und der Bestrahlungsstärke der verwendeten Strahlungsquelle (UV-Lampe 315 - 400 nm) [66].

Der Innendurchmesser des kontinuierlichen Photoreaktors betrug 1 mm und bei einer Bestrahlungsstärke zwischen 2,5 und 7,0 mW/cm² und einer Irgacure 184 Konzentration zwischen 0,09 und 0,48 Gew.-% wurden Umsätze über 80% für Reaktionszeiten kleiner als 5 Minuten erreicht. Die Variation dieser Parameter in Einzelexperimenten ergab einen schnelleren Monomerumsatz und höhere Ausbeuten mit steigender Initiatorkonzentration und steigender Bestrahlungsstärke. Das Molekulargewicht der Hybrid-Polymerpartikel lag mit abnehmender Initiatorkonzentration bei der mittleren Bestrahlungsstärke (3,5 mW/cm²) zwischen 50.000 und 200.000 g/mol, wobei sich die Molekulargewichtsverteilung zu Beginn der Polymerisation als bimodal darstellte und nach 4 Minuten Bestrahlungszeit der Anteil der kürzeren Polymere verschwunden war. Bei konstanter Initiatorkonzentration (0,24 Gew.-%) stellten die mittlere Bestrahlungsstärke (3,5 mW/cm²) ein Optimum für die Größe des Molekulargewichts dar (150.000 g/mol). Den gleichen Photoreaktor verwendeten Tomovska *et al.* zur P-MEP von Styrol/BA-Mischungen (40% Dispersphasenanteil) mittels Irgacure 651, Irgacure 819 bzw. Darocur TPO [67] und fanden dabei ähnliche Korrelationen wie Daniloska *et al.* [66]. Nach ca. 30 Minuten Polymerisationszeit wurde ein Styrol/BA-Umsatz von bis zu 80% erreicht, wobei eine Erhöhung der Irgacure 651 Konzentration (0,5 - 1,5 Gew.-%) zu größeren Umsätzen führte und dieser für die mittlere Bestrahlungsstärke (3,5 mW/cm²) maximal wurde. Charakteristisch für die Molekulargewichtsverteilungen war hier ebenfalls das Auftreten zweier Polymergrößen, wobei die relative Intensität des kleineren Molekulargewichtpeaks mit steigender Polymerisationszeit abnahm. Die bimodale Verteilung des Molekulargewichts war bei der Initiierung mit Irgacure 819 am stärksten ausgeprägt und wurde mit der Anzahl der Radikalfunktionen, die aus einem Initiatormolekül gebildet werden können begründet. Hoijemberg *et al.* veröffentlichten 2011 ihre Arbeiten zur radikalischen Photopolymerisation in Miniemulsionen am Beispiel von BA/MMA/AA-Miniemulsionen und den Photoinitiatoren Irgacure 907, Irgacure 2959, Irgacure 369, Irgacure 651 und Irgacure 819 [68]. Die UV/Vis-Messungen ergaben, dass von einer Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsionen in der Größenordnung von 100 µm ausgegangen werden kann und die P-MEP vor allem hinsichtlich der Wahl des Photoinitiators und der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle optimiert werden muss. Bei 100 mW/cm² und mit 2 Gew.-% Photoinitiator wurde die Acrylat-Monomerphase innerhalb von 20 Minuten zu 20% (Irgacure 819) bzw. bis zu 100 % (Irgacure 907 bzw. 2959) umgesetzt.

Der aktuelle Stand der Forschung zur Polymerisation in Miniemulsionen beinhaltet keinen Ansatz zur Untersuchung des direkten Vergleichs der T-MEP mit der P-MEP. Die T-MEP nutzt klassische, thermische Initiatoren und als Photoinitiatoren werden die typischen Initiatoren für die UV-Härtung eingesetzt. Die Einflüsse von Prozessparametern werden typischerweise nur für jeweils eine der beiden Initiierungsarten untersucht. Das Potential der P-MEP, auch im Hinblick auf die gezielte Einstellbarkeit der Polymereigenschaften, wurde durch mehrere Publikationen aufgezeigt, allerdings häufig für sehr komplexe Miniemulsionszusammensetzungen. Zur Diskussion der Einflussgrößen auf die P-MEP werden in der Literatur lediglich Einzelexperimente herangezogen, so dass keine Aussage über die Wechselwirkungen zwischen den Größen möglich ist und die Diskussion damit insgesamt nur für einen kleinen Wertebereich der Einflussgrößen Gültigkeit besitzt.

In diesem Kapitel wird die photochemische Initiierung der Polymerisation von Miniemulsionen der thermischen Initiierung direkt in identischen Reaktionssystemen gegenübergestellt. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Statistische Versuchsplanung mit anschließender Modellierung der experimentellen Datensätze dafür genutzt, um signifikante Größen der P-MEP zu ermitteln und die Einflussparameter auf die Polymereigenschaften über einen weiten Bereich zu diskutieren.

Um die unterschiedlichen Initiierungsarten direkt miteinander vergleichen zu können wurde nach einer Initiatorspezies recherchiert, die sowohl unter erhöhten Temperaturen als auch unter der Bestrahlung mit UV-Licht in Radikale zerfällt. Der öllösliche Initiator V59 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)) vereint diese beiden Eigenschaften: Er besitzt bei 67°C eine Halbwertszeit von 10 Stunden [70] und zeigt auf Grund des $n \rightarrow \pi^*$ Übergangs der Azo-Gruppe ein Absorptionsmaximum im UV-A [69]. Mit dem Einsatz von V59 konnten vergleichbare systematische Untersuchungen auf der Basis identisch zusammengesetzter Miniemulsionen durchführen werden. Als disperse Phase wurden die bei der MEP am häufigsten verwendeten Monomere Styrol und MMA eingesetzt und jeweils in einer Homopolymerisation zu Polystyrol bzw. PMMA umgesetzt. Das Absorptionsspektrum von V59 in der jeweiligen dispersen Phase ist in Abbildung 5-1 dargestellt und zeigt die Möglichkeit der Anregung von V59 in Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen bei einer Wellenlänge größer 300 nm auf.

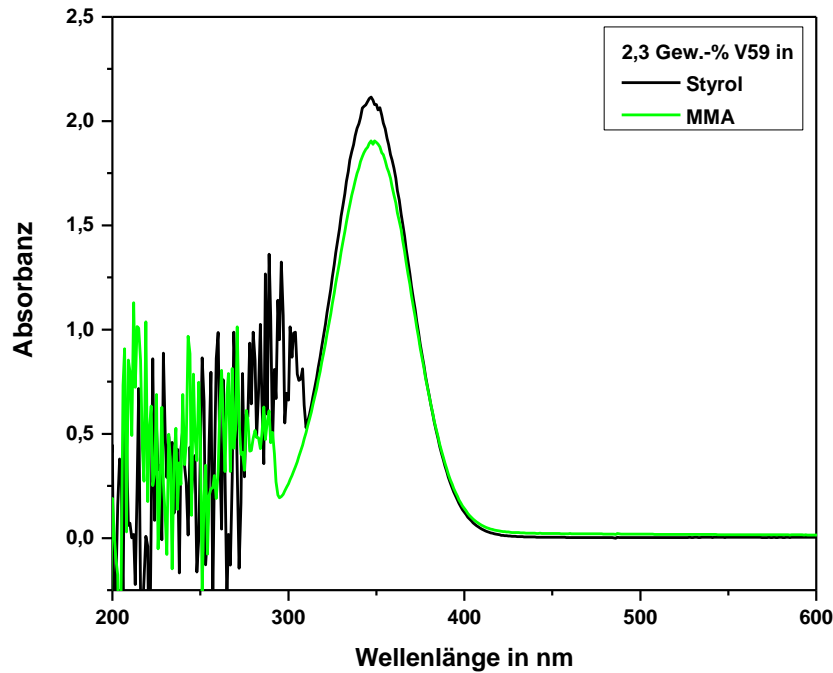


Abbildung 5-1: Absorptionsspektren von 2,3 Gew.-% V59 in Styrol bzw. MMA (Zusammensetzung der dispersen Phase der Miniemulsionen), mit dem jeweiligen Monomer als Referenz.

Die Untersuchungen zur Miniemulsionspolymerisation mittels V59 in diesem Kapitel gliedern sich in vier Abschnitte:

- UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung des Anregungsarten in Lösung
- Anregung von V59 in Dummy-Miniemulsionen unter erhöhter Temperatur bzw. unter Bestrahlung mit UV-Licht zur Untersuchung der Zerfallsreaktion im heterogenen Reaktionssystem
- Der zeitliche Verlauf der T-MEP und der P-MEP im direkten Vergleich
- Statistische Versuchsplanung (DoE) und Modellierung der P-MEP

5.2 Material und Methoden

Herstellung der Miniemulsionen

Alle Miniemulsionen, die in Kapitel 5 verwendet wurden, setzten sich aus 20% disperser Phase und 80% Wasser (Reinheitsgrad Typ I) zusammen und wurden jeweils in einem 25 ml Ansatz hergestellt. Hexadekan wurde in allen Ansätzen als Ultrahydrophob zugesetzt und als Tenside wurden Natriumdodecylsulfat (SDS) zur Stabilisierung der Styrol-Miniemulsionen, bzw. Lutensol AT 50 zur Stabilisierung der

MMA-Miniemulsionen, eingesetzt. Die Auswahl des Tensids in der jeweiligen Konzentration entspricht den Ergebnissen der Optimierungsversuche aus [79] bzw. [80]. Als Initiator wurde sowohl in den thermisch, als auch in den photochemisch initiierten Polymerisationsversuchen V59 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)) gelöst in der dispersen Phase eingesetzt. Die genauen Zusammensetzungen der Miniemulsionen kann aus Tabelle 5.1 entnommen werden. In den Miniemulsionen aus Kapitel 5.3.2 wurde als „Dummy-Monomer“ Ethylbenzol entsprechend der Styrol- bzw. Methylisobutyrat entsprechend der MMA-Menge eingesetzt.

| | Komponente | Menge in g | Gew.-%^a |
|------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|
| wässrige Phase | Wasser | 20 | |
| | SDS (Styrol-ME) | 0,035 | 0,7 |
| | Lutensol AT 50 (MMA-ME) | 0,17 | 3,4 |
| organische Phase | Styrol / MMA | 5 | |
| | Hexadekan | 0,2 | 4 |
| | V59 | 0,025 - 0,25 | 0,5 - 5 |

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen zur MEP mittels V59.

^aGewichtsprozent bezüglich der Masse des Monomers.

Die wässrige und die organische Phase wurden getrennt voneinander angesetzt und anschließend unter Rühren zu einer Rohemulsion verarbeitet. Die Voremulgierung erfolgte mit einem Rotor-Stator-System (Ultra Turrax, IKA, Deutschland) über 4 Minuten bei 3000 rpm und im Anschluss wurden die Miniemulsionen unter Eiskühlung mit Hilfe von Ultraschall (Branson Sonifier S-450D, Branson Ultrasonics Corp., USA) bei 90% Amplitude hergestellt (Beschallungsdauer: disperse Phase Styrol: 2 Minuten bzw. MMA: 4 Minuten).

Polymerisation der Miniemulsionen

Zur Durchführung der thermisch initiierten Polymerisation wurden zwei Miniemulsionsansätze vereint und in einem Rundkolben unter Temperaturkontrolle auf 70°C erhitzt. Es wurden zeitabhängig Proben über 4 Stunden entnommen, die jeweils direkt für die Analysen (GC, SEC, PCCS, REM) präpariert wurden, um weitere Polymerisationsreaktionen zu unterbinden. Die gleiche Vorgehensweise lag der Untersuchung der Miniemulsionen aus den Dummy-Monomeren bei 70°C zugrunde, wobei hier nur die Konzentration von V59 zeitabhängig analysiert wurde.

Die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation wurde in Quarzglas-Küvetten (Hellma GmbH & Co. KG, Deutschland) mit 0,5 cm geometrisch optischer Weglänge und 1 cm Breite, befüllt mit jeweils 1 ml Miniemulsion, durchgeführt. Auf Grund dieses geringen Volumens wurde in den zeitabhängigen Versuchsreihen pro Küvette lediglich eine Bestrahlungszeit untersucht (GC, SEC, PCCS, REM). Als Strahlungsquelle diente ein dimmbarer LED-Flächenstrahler mit externer Kühlung (StarFire Max, Phoseon Technology, USA), der nach Herstellerangaben über eine Fläche von 2 x 15 cm kollimiertes, quasi-monochromatisches UV-Licht der Wellenlänge 365 nm emittiert. Die Küvetten wurden nach 10-minütiger Argon-Begasung verschlossen und in einem Abstand von 8 mm parallel zum Strahlungsfeld positioniert (Abbildung 5-2). In diesem Abstand wurde die Bestrahlungsstärke zu maximal 15,0 mW/cm² bestimmt (100% Einstellung der Regeleinheit). Senkrecht zum Strahlengang sorgte eine Ventilationskühlung für das Zirkulieren der Luftschicht zwischen Strahler und den Küvetten, so dass die Temperatur in der Miniemulsion während allen photochemisch initiierten Polymerisationen nicht über 40°C anstieg. Direkt im Anschluss an die Polymerisationszeit wurden die Proben für die Analytik präpariert. Ethylbenzol- und Methylisobutyrat-Miniemulsionen wurden ebenfalls mit diesem Aufbau bestrahlt und daraus die verbleibende V59-Konzentration nach der photochemischen Anregung bestimmt.

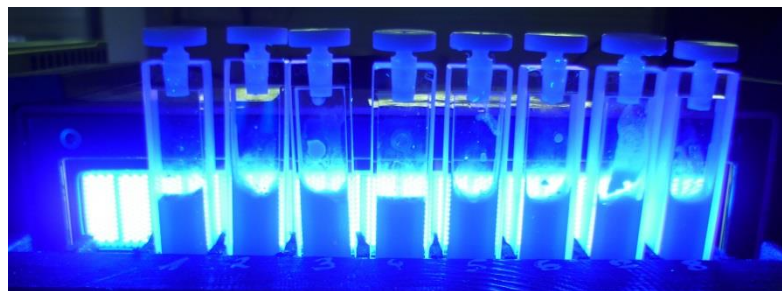


Abbildung 5-2: Experimenteller Aufbau der photochemisch initiierten Polymerisation von Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen mittels V59 bei einer Wellenlänge von 365 nm (100% Bestrahlungsstärke entspricht 15,0 mW/cm²).

Auch die DoE-Versuchsreihen zur P-MEP wurden mit Hilfe des Aufbaus aus Abbildung 5-2 durchgeführt, wobei die Bestrahlungsstärke durch die Regeleinheit des LED-Flächenstrahlers zwischen 25 und 100% eingestellt wurde. Die variierenden V59-Konzentrationen wurden jeweils in einem neuen Miniemulsionsansatz berücksichtigt, wobei ein Miniemulsionsansatz über die Dauer eines Versuchstages verwendet wurde.

Charakterisierung der Polymerdispersionen

Alle gebildeten Polymerdispersionen dieses Kapitels wurden hinsichtlich der nicht umgesetzten Monomer- und V59-Konzentration, der Molekulargewichtsverteilungen, sowie der Größenverteilung und Morphologie der Polymerpartikel untersucht.

Die Bestimmung der Styrol-, MMA- und V59-Konzentration vor der Polymerisation und nach der jeweiligen Bestrahlungszeit erfolgte mittels Gaschromatographie (Kapitel 4.2), nach Fällung und Abtrennung des gebildeten Polymers. Dazu wurden die entnommenen Proben 1:4 mit Ethanol verdünnt und über einen Spritzenfilter (Nylon, 0,2 µm Porengröße) filtriert.

Nach der Polymerisation wurden die Polymerdispersionen zur Analyse der Molekulargewichtsverteilung mittels SEC (Kapitel 4.3) mit THF im Verhältnis mindestens 1:9 verdünnt, bis das entstandene Polymer vollständig gelöst war. Die Auswertung ergab das Molekulargewicht der gebildeten Polymerfraktionen und aus der Peak-Fläche konnte die Konzentration der jeweiligen Polymerkettenlänge ermittelt werden.

Die Polymerpartikel wurden außerdem auf ihre Größenverteilung mittels PCCS untersucht und ihre Morphologie wurde unter dem Elektronenmikroskop abgebildet. Dazu wurden die Polymerdispersionen 1:100 mit Wasser (Reinheitsgrad Typ I) verdünnt und die Messungen entsprechend Kapitel 4.4 und Kapitel 4.5 durchgeführt.

Statistische Versuchsplanung (DoE)

Zur Generierung der Versuchspläne und Erstellung der quadratischen Modelle wurde die Software MODDE (Version 10.1, Umetrics, Umeå, Schweden) verwendet. Das Ziel dieser Modellierung war die Untersuchung des Einflusses der Bestrahlungszeit (t), der Bestrahlungsstärke (I), sowie der eingesetzten V59-Konzentration ($Konz$) bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation auf die Polymereigenschaften. Aus dem Variationsbereich dieser 3 Faktoren (Tabelle 5.2), ergab sich nach dem D-Optimal Design ein Versuchsplan aus 33 Experimenten (Anhang 10.2, Tabelle 10.3), der zum einen mit Styrol und zum anderen mit MMA als disperse Phase durchgeführt wurde.

| Faktor | Variationsbereich |
|------------------------------|--------------------|
| Bestrahlungszeit (t) | 10 bis 240 Minuten |
| Bestrahlungsstärke (I) | 25, 50, 75, 100% |
| V59-Konzentration ($Konz$) | 0,5 bis 5,0 Gew.-% |

Tabelle 5.2: Faktoren mit Variationsbereich zur Erstellung des Versuchsplans (D-Optimal Design) für die P-MEP von Styrol bzw. MMA mittels V59 unter Bestrahlung mit 365 nm ($I = 100\% = 15,0 \text{ mW/cm}^2$), deren Einflüsse auf die Responses über einen DoE-Ansatz untersucht wurden.

Mit Hilfe der Response-Surface-Methode wurde jeweils der Einfluss der Faktoren auf die sogenannte Response (Zielgröße) modelliert. Als Response wurden die nach der Polymerisation verbleibende V59- bzw. Monomerkonzentration (RIC bzw. RMC von engl. „*residual initiator concentration*“ bzw. „*residual monomer concentration*“), die Konzentration des jeweils gebildeten Polystyrol „S“ und „L“ bzw. PMMA „M“ und „L“ (Bezeichnung $c(\text{PolymerS/M/L})$) und das Molekulargewicht des langkettigen Polystyrol $M_w(\text{PolymerL})$ untersucht.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Der Zerfall von V59 in Lösung

Das Verhalten von V59 in Lösung unter thermischer bzw. photochemischer Anregung wurde zunächst mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden jeweils über 4 Stunden Absorptionsspektren von 2,3 Gew.-% V59 in Ethylbenzol (EB) bzw. Methylisobutyrat (MIB) bei 70°C bzw. unter Bestrahlung mit 365 nm (UV-Power-LED, Nichia, Japan) aufgenommen. Ethylbenzol bzw. Methylisobutyrat besitzen eine vergleichbare chemische Konstitution wie Styrol bzw. MMA, ohne polymerisierbare Doppelbindung („Dummy-Monomere“), so dass auf diese Weise die disperse Phase der Miniemulsion bestmöglich simuliert werden konnten.

Die Abbildungen 5-3 und 5-4 zeigen zeitabhängige Absorptionsspektren von V59 in EB bzw. MIB unter thermischer Anregung bei 70°C.

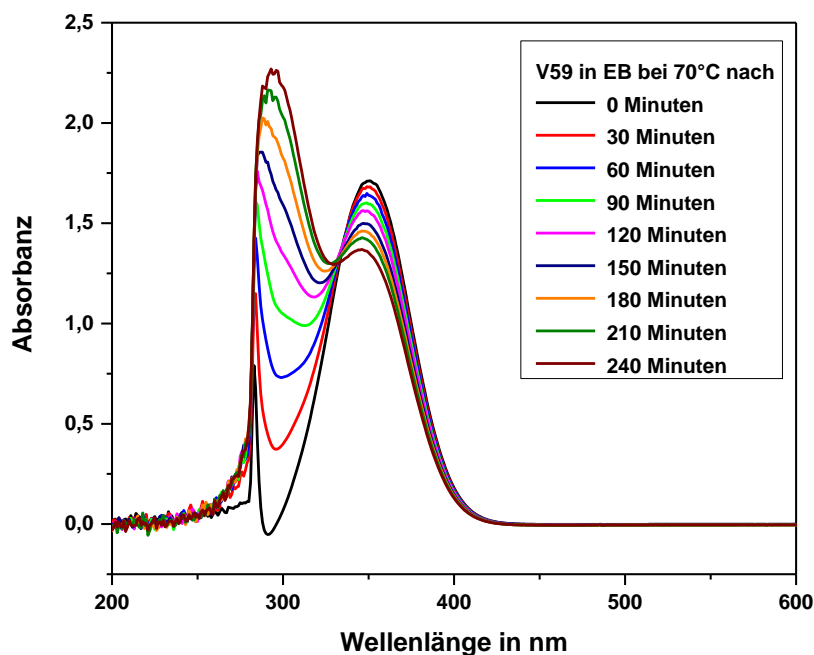


Abbildung 5-3: Zeitabhängige Absorptionsspektren von 2,3 Gew.-% V59 in EB bei 70°C.

Das Absorptionsmaximum von V59 liegt jeweils bei 350 nm und bei 70°C nahm die Absorbanz sowohl in EB als auch in MIB mit der Zeit von ca. 1,7 auf 1,3 ab. Der Zerfall von V59 unter thermischer Anregung verlief also in EB und MIB sehr ähnlich und war auch nach 4 Stunden nicht vollständig.

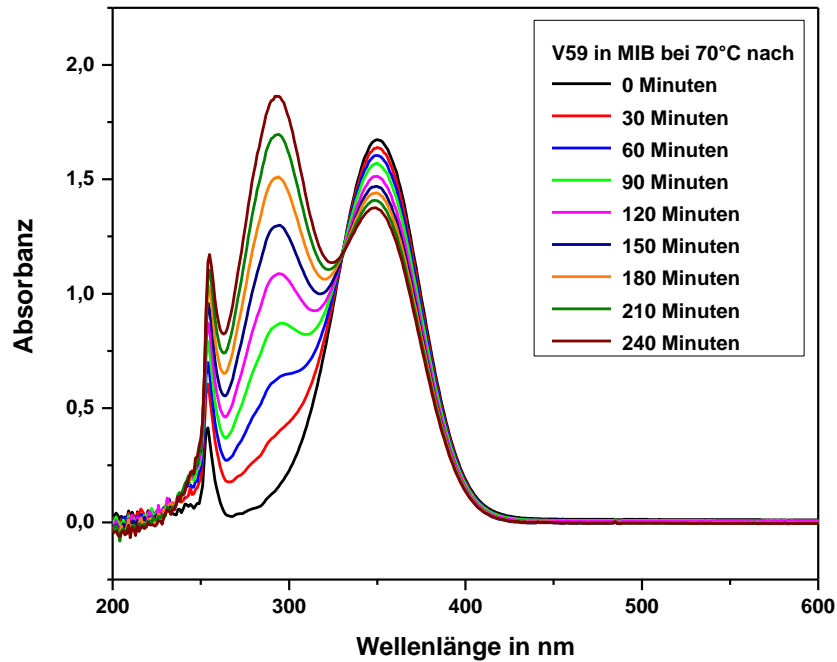
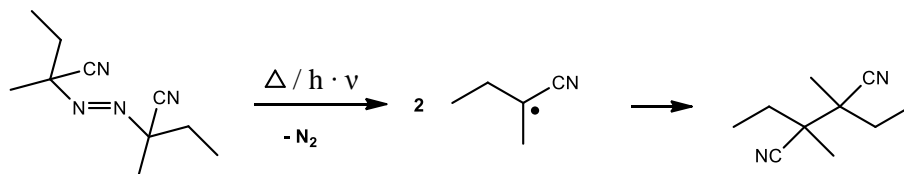


Abbildung 5-4: Zeitabhängige Absorptionsspektren von 2,3 Gew.-% V59 in MIB bei 70°C.

Darüber hinaus entstand in beiden Ansätzen ein Peak bei 293 nm, der auf eine absorbierende Produktspezies schließen lässt. Nach Messmer und Nuyken [71] scheint für V59 die Bildung von 2,3-Diethyl-2,3-dimethylsuccindinitril, durch eine Rekombination der beiden 2-Methylbutannitril Radikale nach Schema 5, charakteristisch zu sein.



Schema 5: Diskutierte Produktbildung durch Rekombination nach dem Zerfall von V59.

Außerdem ist eine Reaktion der 2-Methylbutannitril Radikale mit dem Lösungsmittel denkbar. Barrero-Moreno *et al.* [72] diskutierten ausführlich die massenspektrometrische Fragmentierung einer Succindinitril-Spezies, allerdings konnten diese Informationen und die eigens aufgenommenen Massenspektren bisher nicht zu einer abschließenden Identifizierung der Produktspezies zusammengeführt werden.

Die zeitabhängigen Absorptionsspektren unter Anregung von V59 mit 365 nm in EB bzw. MIB bei Raumtemperatur werden in den Abbildungen 5-5 und 5-6 gezeigt.

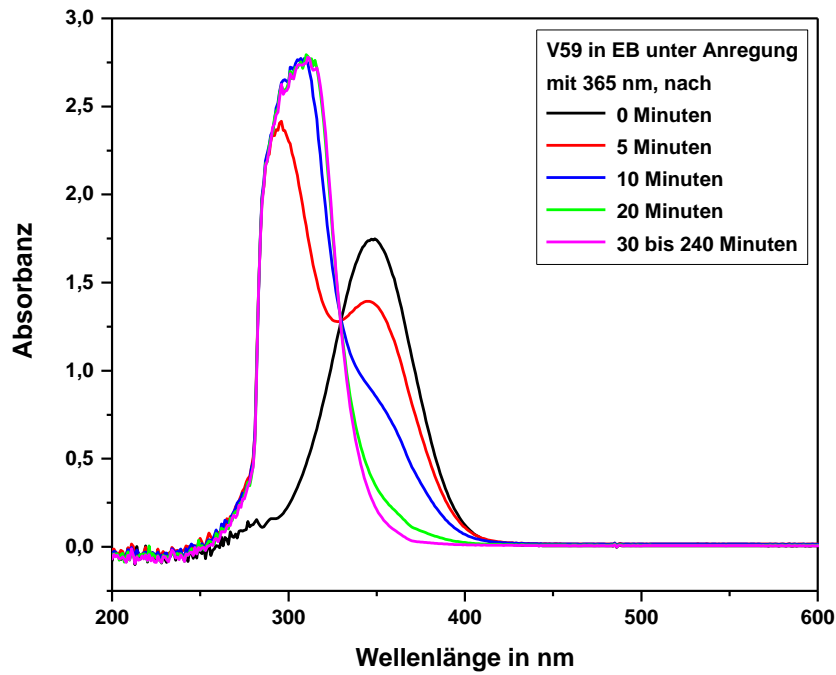


Abbildung 5-5: Zeitabhängige Absorptionsspektren von 2,3 Gew.-% V59 in EB ($h \cdot \nu = 365 \text{ nm}$).

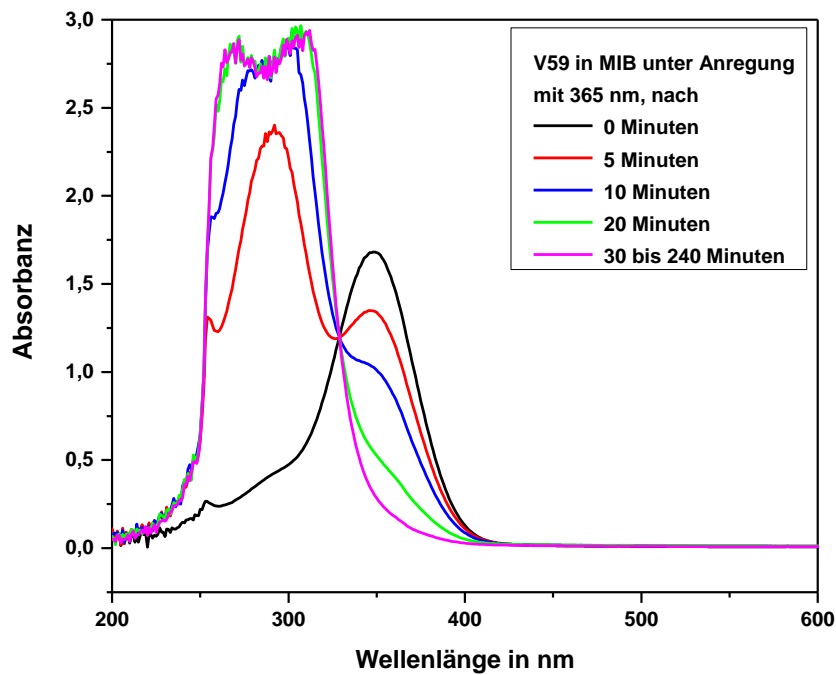


Abbildung 5-6: Zeitabhängige Absorptionsspektren von 2,3 Gew.-% V59 in MIB ($h \cdot \nu = 365 \text{ nm}$).

Im Vergleich zur thermischen Anregung zerfiel V59 unter Bestrahlung sehr viel schneller und wurde sowohl in EB als auch in MIB bereits nach 30 Minuten nahezu vollständig abgebaut. Auch im Fall der photochemischen Anregung entstand ein Produktpeak bei ca. 293 nm, dessen Absorbanz bereits nach 5 Minuten Bestrahlungszeit den Wert für die thermische Anregung nach 4 Stunden erreicht hatte.

Ein Vergleich der beiden Anregungsarten für den Zerfall von V59 innerhalb einer Stunde ist in Abbildung 5-7 als relative Absorbanz bei 350 nm bezüglich der jeweiligen Absorbanz zum Zeitnullpunkt aufgetragen.

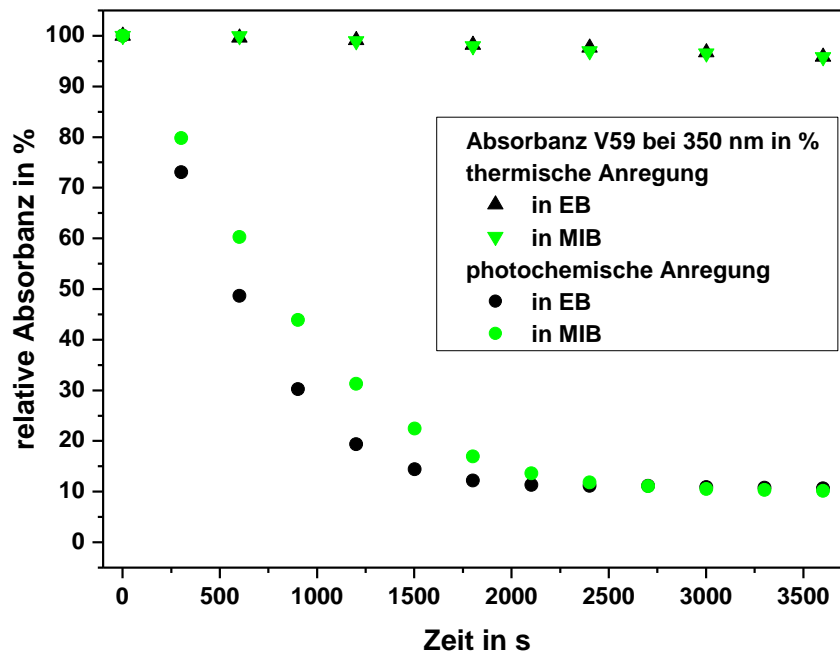


Abbildung 5-7: Vergleich der relativen Absorbanzabnahme im Absorptionsmaximums von V59 bei 350 nm unter thermischer (Dreiecke) bzw. photochemischer Anregung (Kreise) (70°C bzw. 365 nm) in EB (schwarze Symbole) bzw. MIB (grüne Symbole).

Die Zeitverläufe aus Abbildung 5-7 zeigen noch einmal deutlich das unterschiedliche Verhalten von V59 unter thermischer bzw. photochemischer Anregung: Während die Absorbanz von V59 bei thermischer Anregung nach einer Stunde um gerade einmal 5% gesunken war, zerfiel V59 unter photochemischer Anregung bereits innerhalb der ersten 300 Sekunden zu ca. 20% und erreichte bereits nach ca. 2000 Sekunden einen konstanten Endwert von 10%. Für V59 in EB und MIB wurde für die Zerfallsreaktion bei 70°C ein identisch langsamer Abfall der Absorbanz beobachtet, die nach weiteren 3 Stunden schließlich einen Wert von 80% erreichte. Unter Bestrahlung war ein

Lösungsmiteleinfluss zu erkennen. So zerfiel V59 in MIB etwas langsamer als in EB, aber dennoch sehr viel schneller als durch die thermische Anregung.

Der zeitliche Verlauf der Entstehung des Produkt-Peaks bei 293 nm ist für die beiden Anregungsarten in Abbildung 5-8 dargestellt. Die Absorbanz des Produkt-Peaks änderte sich um ca. 0,5 während des Zerfalls von V59 bei 70°C in EB bzw. MIB, wohingegen der Wert für die Absorbanz bei 293 nm unter Bestrahlung in beiden Lösemitteln bereits nach 300 Sekunden nicht weiter aufgelöst werden konnte. Je schneller also V59 in Lösung zerfiel, desto schneller wurde auch die bei 293 nm absorbierende Produktspezies gebildet.

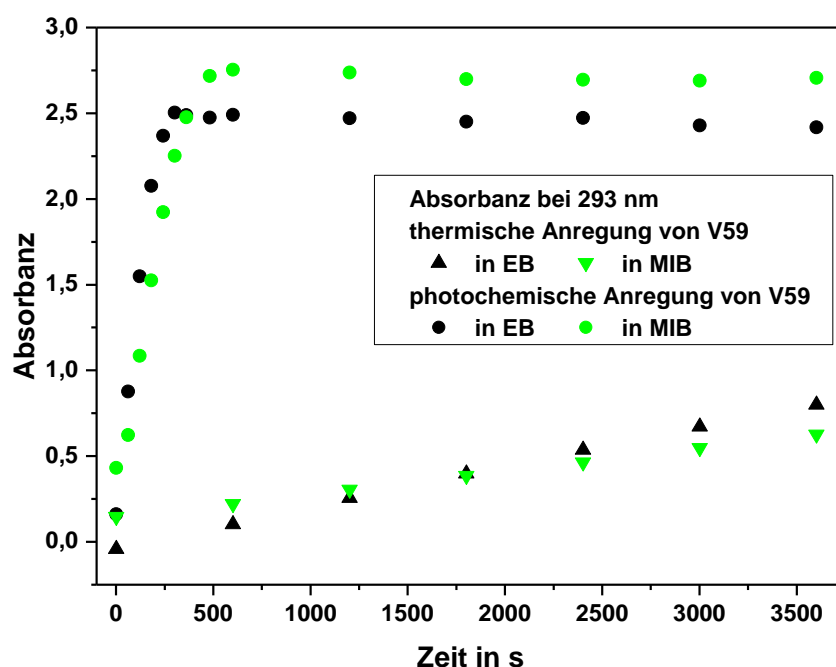


Abbildung 5-8: Vergleich der Absorbanzzunahme der Produktspezies bei 293 nm, entstanden aus dem Zerfall von V59 unter thermischer (Dreiecke) bzw. photochemischer Anregung (Kreise) (70°C bzw. 365 nm) in EB (schwarze Symbole) bzw. MIB (grüne Symbole).

Die Absorbanz-Zeit-Verläufe bei 350 nm wurden zudem mit der maximalen Zeitauflösung des Spektrophotometers von 0,5 s aufgenommen, um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den unimolekularen Zerfall von V59 in Lösung unter thermischer bzw. photochemischer Anregung zu bestimmen.

Unter der Annahme einer Kinetik 1. Ordnung in Kombination mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz gilt für die zeitliche Änderung der Konzentration bzw. der Absorbanz von V59 bei 350 nm:

$$\frac{[V59]_t}{[V59]_{t=0}} = \frac{A_{350}(t)}{A_{350}(t=0)} = \exp(-k_D \cdot t)$$

$[V59]_t$ und $[V59]_{t=0}$ stehen für die Konzentration von V59 und $A_{350}(t)$ bzw. $A_{350}(t=0)$ für die Absorbanz von V59 bei 350 nm zum Zeitpunkt t bzw. $t=0$. Nach Linearisierung von Gleichung (5-1) konnte aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Geschwindigkeitskonstante k_D bestimmt werden. Um Folgereaktionen auszuschließen wurde die Anpassung für den Zerfall unter thermischer Anregung innerhalb der ersten 600 Sekunden und für die photochemische Anregung innerhalb der ersten 60 Sekunden vorgenommen (Anhang 10.2, Abbildung 10-9 bis 10-12).

Tabelle 5.3 fasst die Ergebnisse zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_D zusammen. Die angegebene Fehlertoleranz ergab sich aus der linearen Regression.

| | k_D / s^{-1} thermische Anregung | k_D / s^{-1} photochemische Anregung |
|------------|---------------------------------------|---|
| V59 in EB | $(1,54 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ | $(5,55 \pm 0,50) \cdot 10^{-4}$ |
| V59 in MIB | $(2,92 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$ | $(5,98 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$ |

Tabelle 5.3: Geschwindigkeitskonstanten k_D für den unimolekularen Zerfall von V59 in EB bzw. MIB unter thermischer Anregung bei 70°C bzw. photochemischer Anregung mit 365 nm.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Zeitauflösung von 0,5 s ergaben sich praktisch identische k_D Werte in EB bzw. MIB bei jeweils gleicher Anregungsart. Für die thermische Anregung von V59 waren diese Werte zudem vergleichbar mit der Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des strukturell ähnlichen AIBN bei 70°C ($k_{AIBN} = 3,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$)[73]. Entsprechend dem um eine Größenordnung höher liegenden Wert der Geschwindigkeitskonstante für die photochemische Anregung, verlief also die Zerfallsreaktion von V59 in Lösung unter Anregung mit 365 nm sehr viel schneller ab, als durch die thermische Anregung bei 70°C.

5.3.2 Der Zerfall von V59 in Miniemulsionen

In Kapitel 5.3.1 wurde aufgezeigt, dass V59 sowohl thermisch bei 70°C als auch photochemisch unter Bestrahlung mit 365 nm angeregt werden kann. Der direkte Vergleich zwischen thermisch und photochemisch initiiert Polymerisation in Miniemulsionen kann demnach beim Einsatz von V59 als Initiator durch Untersuchungen in ein und demselben Miniemulsionssystem durchgeführt werden.

Miniemulsionen bilden auf Grund der Tropfengrößenverteilung der dispersen Phase ein „trübes“ heterogenes Reaktionssystem, dessen optische Eigenschaften nicht nur, wie bei der photochemischen Anregung von V59 in Lösung, von der Absorption, sondern vor allem von Streueffekten an den Monomertropfen abhängen [62]. Die thermische Anregung von V59 in Miniemulsionen wird von den optischen Eigenschaften des Systems nicht beeinflusst, im Gegensatz zur Anregung von V59 unter Bestrahlung. Die photochemische Anregung ist darauf angewiesen, dass die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion groß genug ist, damit jeder Miniemulsionstropfen mit Photonen wechselwirken kann und somit keine Limitierung durch den Austausch der bestrahlten „vorderen“ Volumenelemente und den möglicherweise ungenügend durchstrahlten „hinteren“ Volumenelementen auftritt.

Um zu überprüfen, inwieweit sich die Ergebnisse aus Kapitel 5.3.2 zur Kinetik des V59 Zerfalls in homogener Lösung auf den Initiierungsschritt der Miniemulsionspolymerisation übertragen lassen, wurden anstelle von Styrol bzw. MMA wiederum die „Dummy-Monomere“ Ethylbenzol (EB) bzw. Methylisobutyrat (MIB) als disperse Phase eingesetzt. Die „Dummy-Monomere“ weisen keine polymerisierbare Doppelbindung auf, simulieren jedoch durch ihre chemische Konstitution das Reaktionssystem am besten, so dass in diesen Versuchen die Kinetik des Initiatorzerfalls ohne den Einfluss von Folgereaktionen des Kettenmechanismus aufgenommen und mit der entsprechenden Kinetik in Lösung verglichen werden konnte. Der Zerfall von V59 in den Miniemulsionstropfen wurde bei 70°C bzw. unter Bestrahlung mit 365 nm zeitabhängig über 4 Stunden untersucht.

Abbildung 5-9 vergleicht über 4 Stunden die Ergebnisse der Konzentrationsabnahme von V59 (RIC in %) in EB- bzw. MIB-Miniemulsionen bei 70°C. Für beide „Dummy-Monomere“ wurde annähernd der gleiche zeitliche Verlauf beobachtet, wobei die Konzentration von V59 nach 4 Stunden bis auf 80% der Anfangskonzentration abgesunken war.

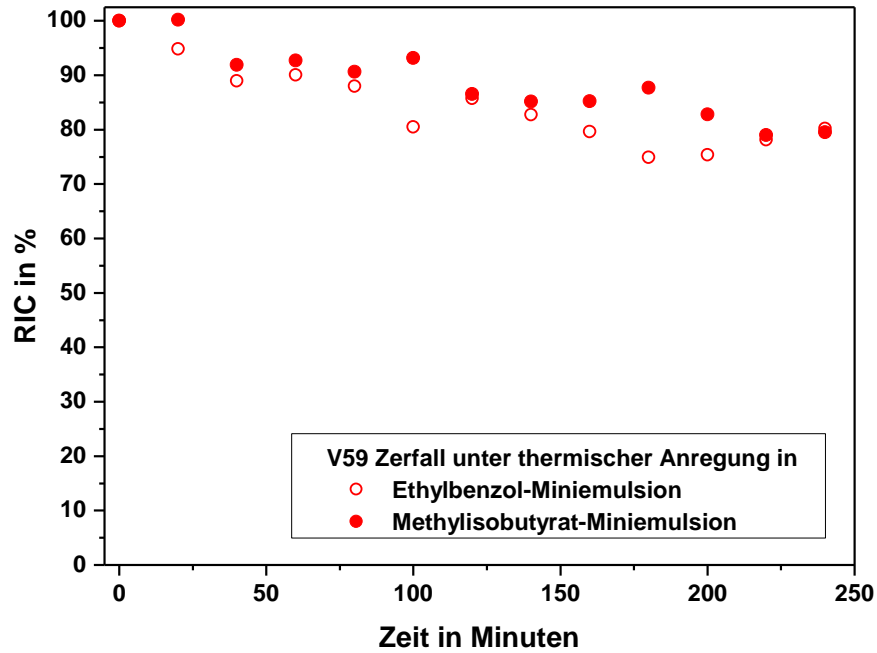


Abbildung 5-9: Konzentrationsverlauf von V59 (RIC in %) über 4 Stunden unter thermischer Anregung bei 70°C in Miniemulsion mit Ethylbenzol (leere Kreise) bzw. Methylisobutyrat (gefüllte Kreise) als disperse Phase.

Erwartungsgemäß entsprach diese Kinetik der Zerfallskinetik von V59 in Lösung (Abbildung 5-7), da jeder Miniemulsionstropfen als „Nano-Reaktor“ einer homogenen Lösung von V59 betrachtet werden, die alle gleichmäßig der thermischen Anregung bei 70°C ausgesetzt waren.

Für die photochemische Initiierung ist in Abbildung 5-10 der Zerfall von V59 in Miniemulsionen (RIC in %) unter Anregung mit 365 nm dargestellt. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe unterschieden sich für die Anregung von V59 in EB- bzw. MIB-Miniemulsionen. V59 zerfiel in EB-Miniemulsionen unter photochemischer Anregung schneller als in MIB, wobei nach ca. 120 Minuten jeweils ein praktisch konstanter Endwert (ca. 30% in EB bzw. ca. 70% in MIB) erreicht wurde. Für die Konzentrationswerte in EB-Miniemulsionen traten für die späteren Zeitpunkte Schwankungen zwischen 20 und 45% auf. Als Ursache für die unterschiedlichen Endwerte in EB bzw. MIB können Folgereaktionen der gebildeten V59-Radikale mit den Lösungsmittelmolekülen angenommen werden [105].

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe zeigten zudem einen deutlichen Unterschied zu dem Verlauf der Absorbanzabnahme von V59 unter photochemischer Anregung in Lösung (Abbildung 5-7). In Lösung wurde V59 in beiden „Dummy-Monomeren“ unter

Bestrahlung bereits nach ca. 33 Minuten (2000 Sekunden) fast vollständig abgebaut, wobei auch hier die Reaktion in Methylisobutyrat etwas langsamer verlief. Die deutlich langsamere Kinetik des V59-Zerfalls in Miniemulsionen ist auf die Heterogenität des Reaktionssystems und die damit verbundene reduzierte Eindringtiefe der Photonen zurück zu führen.

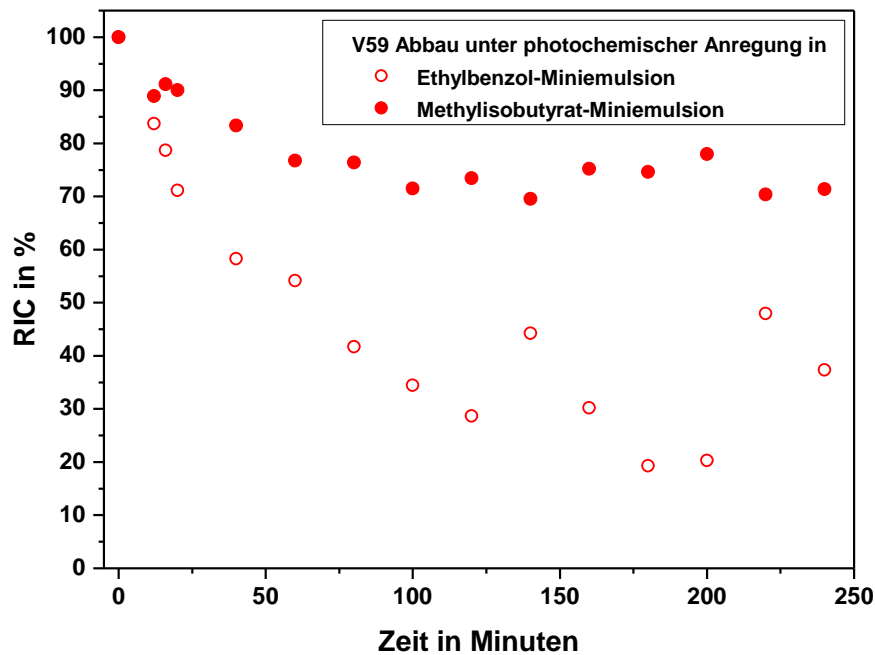


Abbildung 5-10: Konzentrationsverlauf von V59 (RIC in %) über 4 Stunden unter photochemischer Anregung mit 365 nm in Miniemulsion mit Ethylbenzol (leere Kreise) bzw. mit Methylisobutyrat (gefüllte Kreise) als disperse Phase.

Das Verhalten von V59 in Miniemulsionen bezüglich der Zerfallskinetik unter thermischer bzw. photochemischer Anregung im Vergleich zu dem Verhalten in homogener Lösung lässt darauf schließen, dass die Eindringtiefe der Photonen die Effektivität der photochemischen Initiierung stark beeinflusst. Die Zerfallsreaktion von V59 unter Anregung mit Photonen ist in diesem heterogenen Reaktionssystem nicht mehr um eine Größenordnung schneller als die thermische Anregung bei 70°C, sondern kann sogar wie im Fall der Methylisobutyrat-Miniemulsionen ähnlich langsam ablaufen, wie unter thermischer Anregung bei 70°C.

5.3.3 Zeitabhängige Polymerisation: T-MEP vs. P-MEP

Zum direkten Vergleich der thermisch mit der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation wurden identisch zusammengesetzte Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen (Tabelle 5.1) unter Anregung von V59 bei 70°C bzw. unter Bestrahlung mit 365 nm polymerisiert. Da entsprechend der Literatur die thermisch initiierte Miniemulsionspolymerisation standardmäßig über 4 Stunden durchgeführt wird, wurde die Polymerisationszeit im Rahmen dieser vergleichenden Untersuchungen für beide Initiierungsarten auf 4 Stunden festgelegt [58][54]. In Anlehnung an Hecht *et al.* wurde eine V59-Konzentration von 2,3 Gew.-% bezüglich der Masse des Monomers eingesetzt [36]. Die zeitabhängige Probenahme erfolgte mindestens alle 20 Minuten und die entstandenen Polymerdispersionen wurden hinsichtlich des Restmonomergehalts (RMC), der nicht abreagierten Menge an V59 (RIC), der Molekulargewichts- und Partikelgrößenverteilung, sowie der Partikelmorphologie analysiert. Diese zeitabhängige Verfolgung der Polymerisation ermöglicht die direkte Gegenüberstellung der Reaktions-Zeit-Verläufe der T-MEP und P-MEP.

Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 zeigen den zeitlichen Verlauf der **Monomer- und V59-Konzentration** (RMC bzw. RIC in %) bei der **thermischen Initiierung** der Miniemulsionspolymerisation über 4 Stunden bei 70°C für Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen. Der steilste Abfall der Monomer-Konzentrations-Zeit-Verläufe wird in beiden Abbildungen innerhalb der ersten 6 Minuten beobachtet und ist mechanistisch dem Nukleationsintervall I zuzuordnen (Kapitel 3.2). Daran schließt sich Intervall III an, in dem die initiierten Ketten unter Monomeranlagerung wachsen und welches charakterisiert ist durch einen langsamen Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit mit Abnahme der Monomerkonzentration [57]. Ein Gel-Effekt, der gekennzeichnet ist durch einen sprunghaften Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. einer sprunghaften Änderung im Verlauf der Monomerabbaukurve, konnte bei diesen Messungen nicht beobachtet werden.

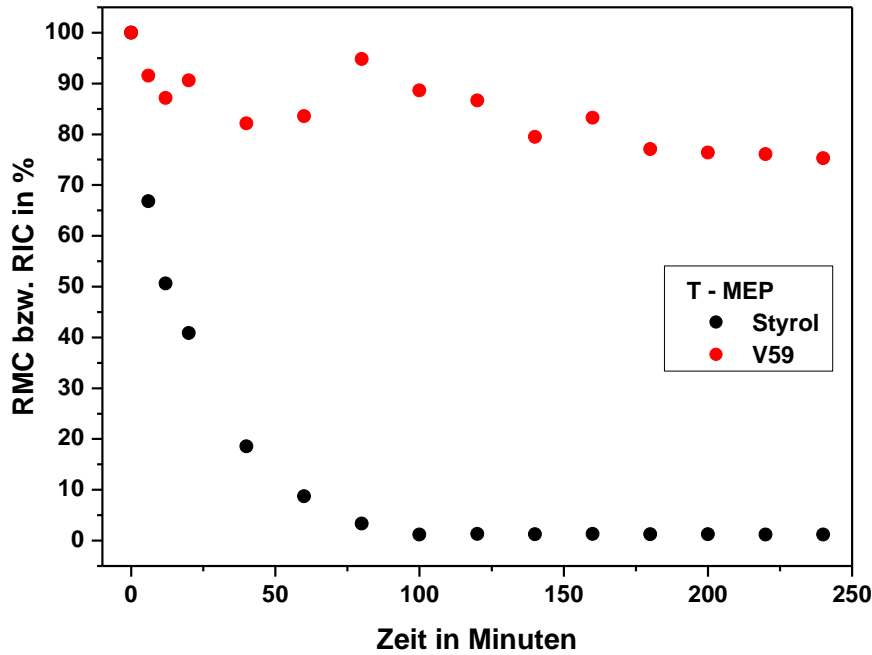


Abbildung 5-11: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von Styrol (RMC in %) und V59 (RIC in %) bei der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation über 4 Stunden bei 70°C.

Beim Vergleich der Monomerabbaukurven unter thermischer Initiierung fiel auf, dass sich innerhalb der ersten 20 Minuten der Polymerisation ein steilerer Abfall der Konzentrations-Zeit-Kurve von Styrol (Abbildung 5-11) als von MMA (Abbildung 5-12) ergab. Styrol wurde also schneller bis zu einem Restgehalt von 40% abgebaut, als MMA auf ca. 50% der Anfangskonzentration gesunken war. Nach den ersten 20 Minuten polymerisierte dann MMA mit der größeren Geschwindigkeit, wobei nach 40 Minuten bereits ein vollständiger MMA-Umsatz erzielt wurde. Dagegen erreichte die Abbaukurve für Styrol erst nach 100 Minuten 0% RMC. Diese deutlich längere Polymerisationszeit im Fall der Styrol-Miniemulsionen stimmt überein mit der deutlich niedrigeren Geschwindigkeitskonstante für den Propagationsschritt, mit $426 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ für Styrol im Vergleich zu $1041 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ für MMA [74]. Den gleichen Trend im Verlauf der Umsatzkurven beim Vergleich von Styrol mit MMA, thermisch initiiert mittels V59, beobachteten Ziegler *et al.*, wobei der Endwert der Styrol Polymerisation von 90% bzw. für MMA von 80% Umsatz erst nach 5,5 bzw. 1,5 Stunden erreicht wurde [58]. Die insgesamt langsamere Kinetik der Umsatz-Zeit-Kurven von Ziegler *et al.* lässt sich wahrscheinlich damit erklären, dass lediglich 1,7 Gew.-% V59 eingesetzt wurden und zudem die Stabilisierung beider Monomerphasen mit Lutensol AT 50 eine andere Tropfengrößenverteilung der ME bedingte.

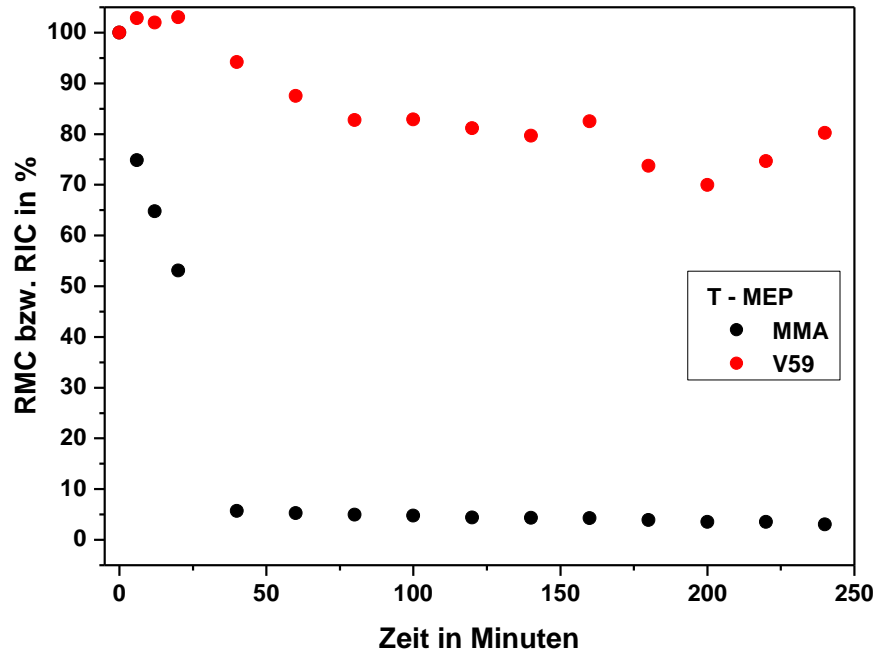


Abbildung 5-12: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von MMA (RMC in %) und V59 (RIC in %) bei der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation über 4 Stunden bei 70°C.

Der zeitliche Verlauf der V59-Konzentration in den Abbildungen 5-11 und 5-12 erreichte für beide Monomer-Miniemulsionen nach 4 Stunden einen RIC-Wert von ca. 80%, mit Schwankungen um ± 5 Konzentrationseinheiten. Ebenso zeigten bereits die zeitabhängigen Messungen der Absorbanz von V59 in Lösung (Kapitel 5.3.1) nach 4 Stunden eine Abnahme um 20% unter thermischer Anregung bei 70°C und auch in „Dummy-Miniemulsionen“ wurde unter diesen Bedingungen eine Abnahme der V59-Konzentration um 20% beobachtet (Kapitel 5.3.2). Die Kinetik des V59-Zerfalls unter thermischer Anregung ist demnach in allen drei Reaktionssystemen identisch.

Für die **photochemische Initiierung** mittels V59 die darauf angewiesen ist, dass jeder Monomertropfen mit Photonen wechselwirkt, lies bereits die Untersuchung der „Dummy-Miniemulsionen“ darauf schließen, dass die Zerfallskinetik von V59 in Miniemulsionen deutlich von der in Lösung abweicht (Abbildung 5-7 bzw. Abbildung 5-10). Der Verlauf der **Monomer- und V59-Konzentration** bei der P-MEP ist für Styrol-Miniemulsionen in Abbildung 5-13 und für MMA-Miniemulsionen in Abbildung 5-14 dargestellt. Diese unterschieden sich stark, sowohl für Styrol bzw. MMA als auch für V59, von den Zeitverläufen die sich bei der thermisch initiierten MEP ergaben (Abbildungen 5-11 und 5-12).

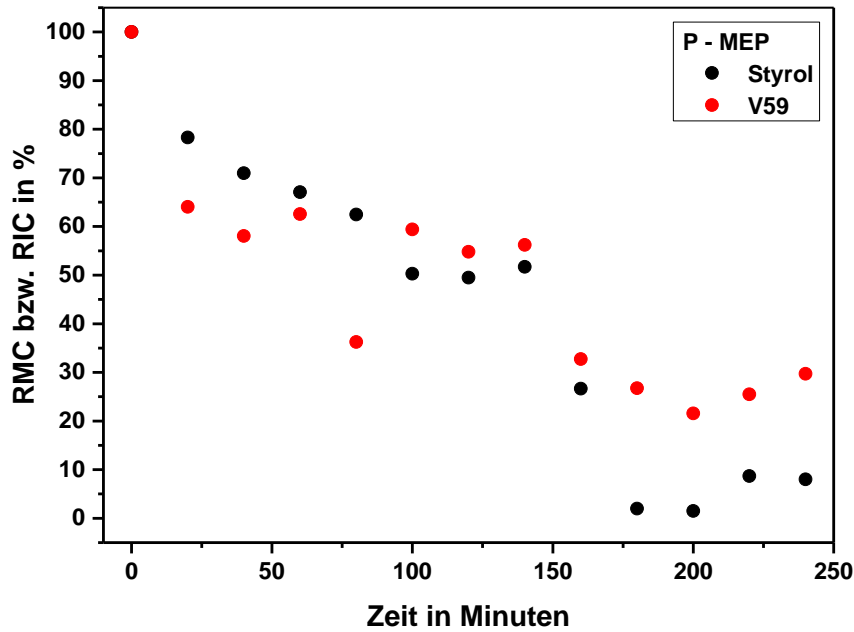


Abbildung 5-13: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von Styrol (RMC in %) und V59 (RIC in %) bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation über 4 Stunden (365 nm, 15,0 mW/cm²).

Der Vergleich der Abnahme der Styrol- bzw. V59-Konzentration unter photochemischer Initiierung (Abbildung 5-13) mit der thermisch initiierten Polymerisation des gleichen ME-Systems (Abbildung 5-11) zeigte, dass die Konzentration von Styrol und V59 im Falle der P-MEP über 4 Stunden mit der gleichen Geschwindigkeit abnahm, wobei Styrol insgesamt langsamer und V59 sehr viel schneller reagierte als bei der T-MEP. Aus Abbildung 5-13 geht hervor, dass Styrol auch nach 4 Stunden P-MEP zu maximal 90% umgesetzt wurde, wohingegen V59, statt auf 20% wie bei der T-MEP, auf einen RIC-Wert von 80% abnahm. In homogener Lösung zerfiel V59 unter thermischer Anregung sehr viel langsamer, als durch die Anregung mit Photonen, wobei sich der Unterschied in der Zerfallskinetik von V59 zwischen den Initiierungsarten in Miniemulsionen offensichtlich nicht über eine Größenordnung erstreckte. Als Konsequenz daraus wurden auch nach 4 Stunden Bestrahlungszeit immer noch Initiator-moleküle nachgewiesen.

Der Styrol-Umsatz erfolgte bei der P-MEP innerhalb der ersten 20 Minuten langsamer als bei der T-MEP und auf einen RMC-Wert von ca. 80% im Vergleich zu 40% unter thermischer Initiierung. Auch im Zeitintervall von 20 bis 140 Minuten verlief die Konzentrations-Zeit-Kurve in Abbildung 5-13 deutlich flacher, gefolgt von einem großen Sprung in der Konzentrationsabnahme zwischen 140 und 160 Minuten von 50% auf 30% RMC, der zeitgleich auch für die Konzentration von V59 beobachtet wurde.

Dieser Konzentrationssprung kann mit dem Einsetzen des Gel-Effekts erklärt werden, wonach die Viskosität der Probe mit der Zeit ansteigt, bis die Bewegung der Polymerradikale so sehr eingeschränkt ist, dass Kettenabbrüche durch Kombination unwahrscheinlicher werden und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit stark ansteigt [57]. Duewel *et al.* berichteten ebenfalls von der Beobachtung eines Gel-Peaks bei der Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen, der unter thermischer Initiierung mittels V59 bei ca. 70% Styrol-Umsatz auftrat [75]. Aus den Konzentrationsverläufen aus Abbildung 5-13 kann geschlossen werden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit nach 160 Minuten wieder sank, wodurch die Styrol- bzw. V59-Konzentration nach 240 Minuten einen nahezu konstanten Endwert mit 10% bzw. 30% erreichte.

Der schnellere Abbau von V59 bei der P-MEP bedeutet, dass im gleichen Zeitintervall mehr Radikale gebildet werden (höhere Initiierungsrate) als bei der T-MEP, die grundsätzlich dazu in der Lage sind das Kettenwachstum zu starten. Allerdings deutet die Monomerabbaukurve bei der P-MEP darauf hin, dass sich hohe Initiierungsrate negativ auf den Monomerumsatz auswirken. Durch die hohe Initiierungsrate werden viele Radikalketten gleichzeitig gestartet, so dass die Wahrscheinlichkeit schneller Terminierungsreaktionen zwischen den wachsenden Ketten steigt und damit die Geschwindigkeit des Monomerumsatzes sinkt. Diese Kettenabbruchreaktionen bewirken also, dass trotz der deutlich höheren Geschwindigkeitskonstante des photochemischen Initiierungsschritts der Monomerumsatz im Vergleich zur T-MEP langsamer verläuft.

Auch in MMA-Miniemulsionen erfolgte der Monomerabbau deutlich langsamer, wenn die Polymerisation durch Photonen initiiert wurde (Abbildung 5-14) und erreichte erst nach ca. 140 Minuten nahezu vollständigen Umsatz. Allerdings unterschieden sich die Monomer- und V59-Konzentrationsverläufe der P-MEP von MMA-Miniemulsionen deutlich von denen der Styrol-Miniemulsionen, denn in Abbildung 5-14 verlief die Konzentrations-Zeit-Kurve für V59 nicht parallel zur MMA-Konzentrationsabnahme. Der Initiator wurde, genauso wie im Falle der Styrol-Miniemulsionen, schneller abgebaut, als bei der thermisch initiierten Polymerisation, allerdings lediglich auf einen Endwert von ca. 60% nach 4 Stunden (T-MEP: 20% RIC).

Die Geschwindigkeit des MMA-Umsatzes nahm kontinuierlich mit der Zeit ab und es gab keinen eindeutigen Hinweis auf einen Gel-Effekt.

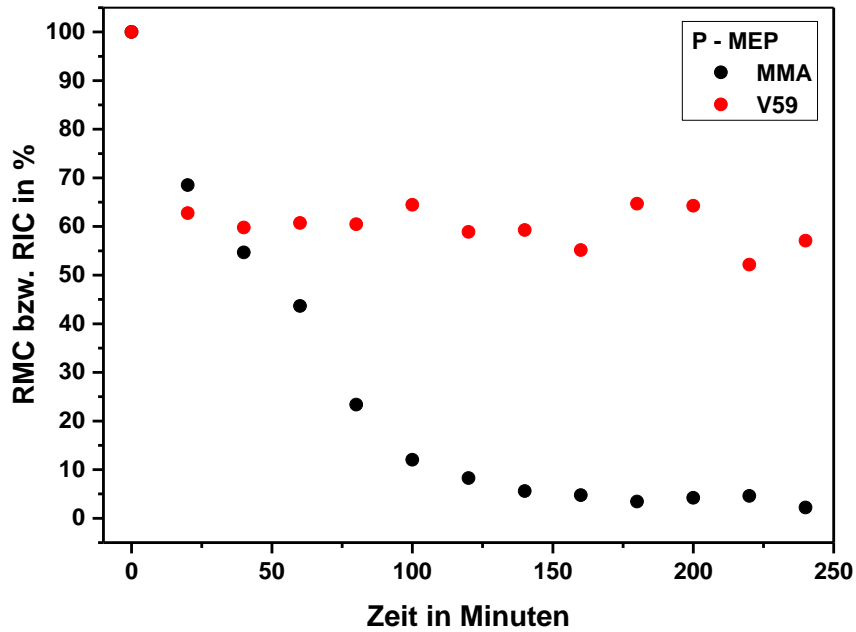


Abbildung 5-14: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von MMA (RMC in %) und V59 (RIC in %) bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation über 4 Stunden (365 nm, 15,0 mW/cm²).

Anhand der Konzentrations-Zeit-Kurven von V59 konnte die Kinetik des Initiierungsschritts und des Kettenstarts bzw. aus der Steigung der Monomerabbaukurven die Geschwindigkeit der Polymerisation bei der T-MEP und der P-MEP verglichen werden. Aus den Monomerabbaukurven wurde dabei die Information gewonnen, wie viele Monomermoleküle in welchem Zeitintervall umgesetzt wurden und es blieb die Frage offen, was aus diesen Monomereinheiten gebildet wurde, also welche Molekulargewichtsverteilungen sich für das entstandene Polystyrol bzw. PMMA ergaben.

Die Abbildungen 5-15 und 5-16 fassen die Resultate der erhaltenen **Molekulargewichtsverteilungen** bei der Polymerisation von Styrol unter **thermischer bzw. photochemischer Initiierung** zusammen. Bei der thermisch initiierten Polymerisation entstand Polystyrol mit einem mittleren **Molekulargewicht** von (101.000 ± 4.300) g/mol, unabhängig von der Polymerisationszeit, ebenso wie bei der photochemischen Initiierung keine messbare Verschiebung im mittleren Molekulargewicht im Verlauf der Polymerisation auftrat. Die P-MEP lieferte etwas kürzere Polystyrol-Ketten mit (70.800 ± 1.300) g/mol und zusätzlich eine niedermolekulare Spezies mit (450 ± 150) g/mol. Die angegebene Abweichung im Molekulargewicht entspricht der Standardabweichung über alle Polymerisationszeitpunkte. Der Unterschied in der durchschnittlichen Kettenlänge des

Polystyrol bei der T-MEP bzw. P-MEP lässt sich primär auf die unterschiedlichen Initiierungsraten zurückführen (V59-Zerfall: Abbildung 5-11 bzw. 5-13). Die P-MEP zeigte höhere Initiierungsraten als die T-MEP, wodurch sich eine größere Wahrscheinlichkeit für schnelle Kettenterminierungen ergab und somit kürzere Polymerketten gebildet wurden. Die Bildung kürzerer Polymerketten führten Tomovska *et al.* ebenfalls auf schnelle Terminierungsreaktionen zurück, da vor allem beim Einsatz öllöslicher Photoinitiatoren viele Radikale gleichzeitig pro Tropfenvolumen gebildet werden [67]. Bei der P-MEP wurden daher im Vergleich zur T-MEP kürzere Polymerketten gebildet und zusätzlich wurde das Auftreten einer niedermolekulare Spezies, deren Zusammensetzung nicht abschließend geklärt werden konnte, beobachtet. Mit einem mittleren Molekulargewicht von 450 g/mol kann dieses niedermolekulare Polystyrol nur aus einigen wenigen Styrol-Einheiten aufgebaut sein, dessen Bildung mit zum Monomer-Umsatz beitrug.

Den zeitlichen Verlauf der **Konzentration** $c(\text{PolymerL})$, mit der das **langkettige Polystyrol** gebildet wurde zeigt Abbildung 5-15, als Vergleich der **T-MEP** mit der **P-MEP**. In Abbildung 5-16 ist für die P-MEP die zeitliche Entwicklung der Polystyrol-Konzentration der niedermolekularen Spezies, $c(\text{PolymerS})$ mit 450 g/mol, dargestellt.

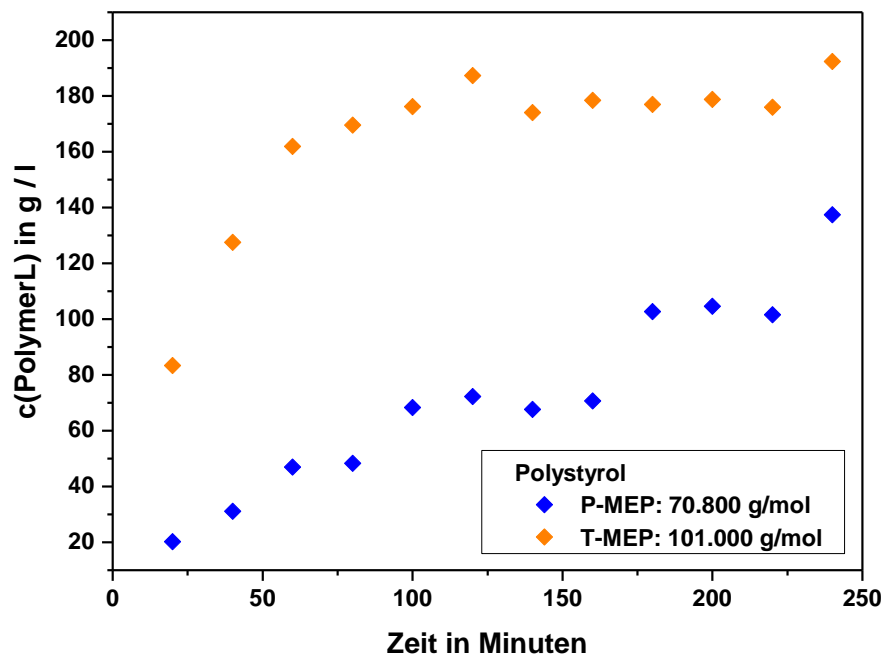


Abbildung 5-15: Zeitlicher Verlauf der Konzentration an gebildetem Polystyrol ($c(\text{PolymerL})$) bei der thermischen Miniemulsionspolymerisation (bei 70°C) mit 101.000 g/mol (orange) bzw. bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (365 nm, 15,0 mW/cm²) mit 70.800 g/mol (blau) über 4 Stunden.

Bei der T-MEP wurde das langkettige Polystyrol schneller gebildet als bei der P-MEP und erreichte bereits nach ca. 100 Minuten eine Konzentration von ca. 180 g/l (Abbildung 5-15). Die photochemisch initiiert MEP erzielte nach ca. 160 Minuten langkettiges Polystyrol in einer Konzentration von ca. 70 g/l, gefolgt von einem sprunghaften Anstieg bis auf ca. 140 g/l. Der Konzentrationswert bei 220 Minuten ist als Ausreißer nach unten zu betrachten.

Die **niedermolekulare Polystyrol-Spezies**, die nur bei der **P-MEP** auftrat, nahm in der **Konzentration** von ca. 25 g/l zu Beginn innerhalb der ersten 160 Minuten auf ca. 15 g/l ab (Abbildung 5-16). Anschließend zeigte der Konzentrationsverlauf zum gleichen Zeitpunkt wie $c(\text{PolymerL})$ einen Sprung auf ca. 2 g/l. Das Auftreten des Konzentrationssturzes bei der P-MEP kann mit dem Einsetzen des Gel-Effekts erklärt werden.

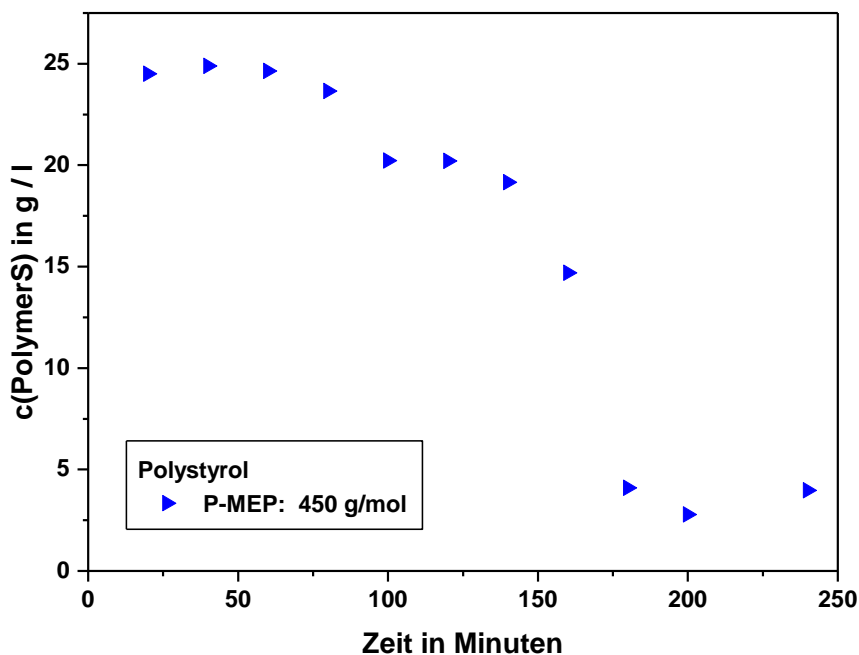


Abbildung 5-16: Zeitlicher Verlauf der Konzentration an gebildetem niedermolekularem Polystyrol mit 450 g/mol ($c(\text{PolymerS})$) bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (365 nm, 15,0 mW/cm²) über 4 Stunden.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe für Polystyrol lassen sich mit den unterschiedlichen Verläufen der Styrol-Abbaukurven der T-MEP bzw. der P-MEP korrelieren (Abbildungen 5-11 bzw. 5-13). Bei der T-MEP wurde Styrol schneller abgebaut als bei der photochemisch initiierten Polymerisationsreaktion, wobei nach 100 Minuten ein praktisch vollständiger Umsatz erzielt wurde. Dementsprechend stieg auch die Konzentration des gebildeten Polystyrol ab diesem Zeitpunkt nicht weiter an. Die photochemisch initiierte MEP zeigte sowohl in dem Verlauf der Styrol-Konzentration, als auch in dem zeitlichen Verlauf der Polystyrol-Bildung, einen Konzentrationssprung zwischen 140 und 160 Minuten Polymerisationszeit. Dieses Zeitintervall wurde mit dem Auftreten des Gel-Effekts in Verbindung gebracht, demzufolge die Polymerisationsgeschwindigkeit stark anstieg, was dazu führte, dass pro Zeitintervall mehr Styrol zu Polystyrol umgesetzt wurde.

Bei der P-MEP mittels V59 wurde zusätzlich eine niedermolekulare Spezies mit 450 g/mol gebildet, die bei der T-MEP nicht auftrat. Gleichzeitig mit der Zunahme der Konzentration des langkettigen Polystyrol nahm die Konzentration der niedermolekularen Spezies ab und nach 4 Stunden wurde eine nahezu monomodale Molekulargewichtsverteilung erhalten. In der Literatur sind bisher keine Molekulargewichtsverteilungen für die thermische Polymerisation mittels V59 von Styrol-Miniemulsionen stabilisiert mit SDS publiziert. Die gebildeten Polymerpartikel werden standardmäßig lediglich auf ihre Partikelgrößenverteilungen untersucht, die vereinzelt durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gestützt werden. Für die P-MEP wurde die zeitliche Veränderung bimodaler Verteilungen hin zu einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung im Laufe der Polymerisationszeit bereits von Tomovska *et al.* [67] bzw. Daniloska *et al.* [66] beobachtet. Allerdings unterschieden sich die bimodalen Verteilungen nur um maximal zwei Größenordnungen im mittleren Molekulargewicht und bei den Untersuchungen von Daniloska *et al.* wurde daraus im Laufe der Reaktionszeit eine Verteilung mit einem mittleren Molekulargewicht gebildet. Fraglich ist, ob die Bildung von niedermolekularem Polystyrol bei der MEP bislang „übersehen“ wurde. Polystyrol mit 450 g/mol kann mit Hilfe der SEC-Analytik nur detektiert werden, wenn die Chromatographie-Säule für den entsprechenden Größenbereich ausgelegt ist.

Das niedermolekulare Polystyrol mit 450 g/mol wurde von Beginn der Polymerisationszeit an gebildet, wobei für den Bildungsmechanismus dieser Spezies schnelle Kettenterminierungsreaktionen zwischen kurzen Radikalketten angenommen

wurden. Der Verbrauch der niedermolekularen Spezies konnte durch das Auftreten von Kettenübertragungsreaktionen zwischen gebildeten Makroradikalen und dieser kurzkettingen Spezies erklärt werden. Dadurch konnten die kurzen Ketten unter Monomerverbrauch weiter wachsen, bis das mittlere Molekulargewicht der P-MEP von 70.800 g/mol erreicht wurde. Eine Limitierung des Molekulargewichts ist charakteristisch für Kettenterminierungen im Zuge von Übertragungsreaktionen [78], so dass die niedermolekulare Polystyrol-Spezies als ein sogenannter Molmassenregler wirkte. Aus dem zeitlichen Verlauf der Konzentration des Molmassenreglers folgte, dass zu Beginn der P-MEP Reaktionsbedingungen für ein quasi-stationäres Gleichgewicht zwischen Bildung und Verbrauch dieser Spezies gegeben waren. Mit Ablauf der Polymerisationszeit wurde weniger der niedermolekularen Spezies gebildet, da die Initiierungsrate und damit auch die Wahrscheinlichkeit für schnelle Terminierungsreaktionen sank. Die Verbrauchsreaktion der niedermolekularen Polystyrol-Spezies dominierte also zunehmend über die Bildungsreaktion, so dass die Konzentration $c(\text{PolymerS})$ abnahm. Durch den Gel-Effekt wurde der Verbrauch der kurzen Ketten durch Kettenübertragungsreaktionen weiter unterstützt, bis nach 240 Minuten praktisch nur noch langkettiges Polystyrol vorlag.

Die Ergebnisse der Analyse der **Molekulargewichtsverteilungen für PMMA** sind in Abbildung 5-17 für den Fall der thermischen und der photochemischen Initiierung dargestellt. Sowohl bei der **T-MEP** als auch bei der **P-MEP** von MMA entstanden bimodale Molekulargewichtsverteilungen, die sich um eine Größenordnung im mittleren **Molekulargewicht** unterschieden. Das Molekulargewicht beider Fraktionen änderte sich über die Polymerisationszeit praktisch nicht, so dass sich auch hier die Angaben des Molekulargewichts jeweils auf den Mittelwert aller Proben über 4 Stunden beziehen. Wurde die Polymerisation thermisch initiiert bildete sich PMMA mit (98.200 ± 4.300) g/mol und (138.600 ± 4.300) g/mol, wohingegen kürzere PMMA-Ketten durch die photochemisch initiierte Polymerisation mit (81.300 ± 1.200) g/mol und nahezu gleichlange PMMA-Ketten mit (134.300 ± 5.500) g/mol entstanden. Wie bereits im Fall der Polymerisation von Styrol diskutiert wurde lassen sich die insgesamt etwas kürzeren Kettenlängen bei der P-MEP, auch im Fall der PMMA-Bildung auf die höheren Initiierungsraten zurückführen [67]. Der Unterschied, der sich in der Zerfallskinetik von V59 zwischen T-MEP und P-MEP ergab, war allerdings in MMA-Miniemulsionen deutlich weniger ausgeprägt, als in Styrol-Miniemulsionen. In

MMA-Miniemulsionen erfolgte der photochemisch angeregte Zerfall von V59 zwar schneller als bei 70°C, die Initiierungsrate lag allerdings bei der P-MEP von MMA niedriger, als bei der P-MEP von Styrol. Demzufolge wurde die Bildung einer niedermolekularen Spezies wie im Falle der P-MEP von Styrol (450 g/mol) bei der Miniemulsionspolymerisation von MMA nicht beobachtet.

Bimodale Molekulargewichtsverteilungen, in denen sich das Molekulargewicht um eine Größenordnung unterscheidet, wurden bereits von Daniloska *et al.* bei der P-MEP einer Mischung von Acrylaten beobachtet, wobei daraus im Laufe der Polymerisationszeit eine monomodale Verteilung mit mittlerem Molekulargewicht entstand [66]. Abbildung 5-17 zeigt dagegen deutlich, dass sowohl die **Konzentration** der etwas kürzeren **PMMA-Ketten** ($c(\text{PolymerM})$, leere Quadrate), als auch die des langkettigen PMMA ($c(\text{PolymerL})$, gefüllte Quadrate) bei der **T-MEP** und **P-MEP** mit der Zeit zunahmen.

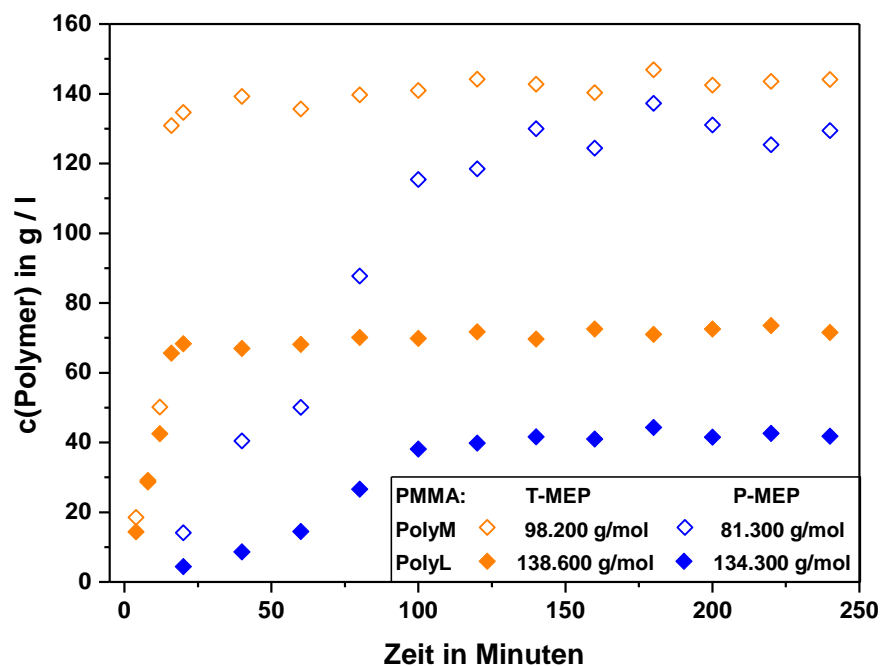


Abbildung 5-17: Zeitlicher Verlauf der Konzentration an gebildetem PMMA bei der thermischen Miniemulsionspolymerisation (bei 70°C, Symbole orange) mit 98.200 g/mol ($c(\text{PolymerM})$, leere Symbole) und 138.600 g/mol ($c(\text{PolymerL})$), gefüllte Symbole) bzw. bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (365 nm, 15 mW/cm², Symbole blau) mit 81.300 g/mol ($c(\text{PolymerM})$, leere Symbole) und 134.300 g/mol ($c(\text{PolymerL})$), gefüllte Symbole) über 4 Stunden.

Im Fall der thermischen Initiierung (Kurven orange) wurde bereits nach ca. 20 Minuten jeweils ein konstanter Konzentrationswert für beide PMMA-Kettenlängen erreicht bzw. nach ca. 100 Minuten im Fall der photochemisch initiierten MEP (Kurven blau). Innerhalb von 4 Stunden ergab sich $c(\text{PolymerM})$ des PMMA mit 98.200 g/mol bei der T-MEP zu ca. 140 g/l, verglichen mit ca. 120 g/l bei der P-MEP (81.300 g/mol). Die Konzentration der längeren PMMA-Kette $c(\text{PolymerL})$ nahm für beide Initiierungsarten innerhalb von 4 Stunden jeweils einen kleineren Wert an, als $c(\text{PolymerM})$. Bei der thermisch initiiert MEP entstand PMMA mit 138.600 g/mol zu 70 g/l und der Konzentrationswert des PMMA mit 134.300 g/mol (P-MEP) lag mit ca. 40 g/l insgesamt am niedrigsten.

Der zeitliche Verlauf der Polymerbildung korrelierte auch im Fall von PMMA mit der Geschwindigkeit des MMA-Abbaus (Abbildungen 5-12 bzw. 5-14). MMA wurde bei der T-MEP innerhalb von 40 Minuten vollständig abgebaut und dementsprechend war auch die Bildung der beiden PMMA-Größen (Abbildung 5-17) innerhalb dieses Zeitintervalls abgeschlossen. Erfolgte die Initiierung durch die Bestrahlung mit Photonen erreichte die Konzentration an MMA erst nach ca. 100 Minuten vollständigen Umsatz, verbunden mit einer entsprechend langsameren PMMA-Bildung. Das Auftreten eines Gel-Effekts wurde in den Konzentrations-Zeit-Verläufen von MMA für beide Initiierungsarten nicht beobachtet, ebenso wie aus dem zeitlichen Verlauf der Entstehung von PMMA nicht zuverlässig auf einen Gel-Effekt geschlossen werden konnte. Die Literatur enthält keine Informationen über Molekulargewichtsverteilungen für die thermisch initiierte Polymerisation von MMA-Miniemulsionen, die mit Lutensol AT 50 stabilisiert wurden. Für die photochemisch initiierte Polymerisation diskutierten Krüger *et al.* ausgehend von Styrol-Emulsionen die Entstehung einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung, deren Fraktionen einem Koagulum (bis zu 100.000 g/mol) bzw. den erwünschten Latexpartikeln (bis zu 10.000.000 g/mol) zugeschrieben wurden [77]. Als Ursache für die Entstehung dieser beiden Molekulargewichts-Fraktionen wurden konkurrierende Polymerisationsmechanismen herangezogen, die auf der einen Seite Latexpartikel in den Mizellen und auf der anderen Seite, vor allem unterstützt durch den öllöslichen Photoinitiator, zur Bildung eines Koagulums im Monomertropfen führten. Koagulum und Latexpartikel wiesen darüber hinaus auch unterschiedliche mittlere Partikelgrößen auf und zeigten in den veröffentlichten TEM-Bildern eine deutlich unterschiedliche Morphologie [77].

Zusätzlich zu den diskutierten molekularen Polymereigenschaften wurden für die **T-MEP** und **P-MEP** mittels V59 die **Größenverteilungen** und die **Morphologie** der gebildeten Polymerpartikel untersucht.

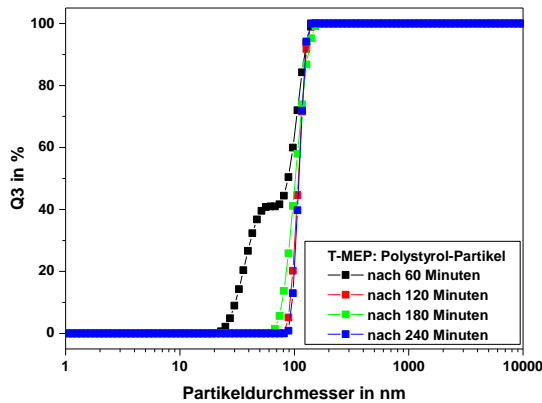


Abbildung 5-18: Partikelgrößenverteilungen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der thermisch initiierten MEP nach 60, 120, 180 und 240 Minuten.

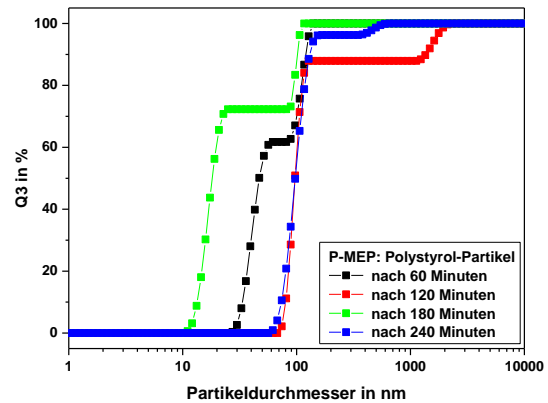


Abbildung 5-19: Partikelgrößenverteilungen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten MEP nach 60, 120, 180 und 240 Minuten.

Die Größenverteilung der **Polystyrol-Partikel**, die sich während der MEP nach 1, 2, 3 und 4 Stunden ausgebildet hat zeigt Abbildung 5-18 für die thermische Initiierung und Abbildung 5-19 für die photochemische Initiierung. Bei der T-MEP ergaben sich außer nach 60 Minuten Polymerisationszeit monomodale Partikelgrößenverteilungen, wohingegen sich im Fall der photochemischen Initiierung zu jedem Zeitpunkt bimodale Verteilungen der Polystyrol-Partikel zeigten. Für die T-MEP lag der Hauptanteil der gebildeten Polystyrol-Partikel bei einer mittleren Partikelgröße zwischen 90 und 100 nm und auch in den Partikelgrößenverteilungen der P-MEP konnten diese Größen wiedergefunden werden. Die kleineren Partikelgrößen, zum Beispiel von ca. 40 nm nach 60 Minuten thermisch initiiertes MEP bzw. größeren Partikelgrößen, zum Beispiel von größer 1000 nm nach 120 Minuten P-MEP, traten dagegen nicht reproduzierbar auf. Ein Vergleich der gemessenen Partikelgrößenverteilungen mit den entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermöglicht die Überprüfung auf mögliche Fehler der PCCS-Analysen (Kapitel 4.4).

In Abbildung 5-20 sind repräsentative Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel dargestellt, die bei der thermisch initiierte Polymerisation gebildet wurden. Die Polystyrol-Partikel der linken Aufnahme wurden nach einer Polymerisationszeit von 2 Stunden gebildet und zeigten die gleiche Morphologie, wie die Partikel in der rechten Aufnahme nach 4 Stunden Polymerisationszeit. Somit waren bereits innerhalb der ersten 120 Minuten der T-MEP sphärische, scharf voneinander abgegrenzte Polystyrol-Partikel entstanden, deren durchschnittliche Größe zwischen 90 und 100 nm sich mit den monomodalen Partikelgrößenverteilungen der PCCS-Analysen deckte. Eine Partikelgröße von ca. 40 nm (Abbildung 5-18, 60 Minuten) konnte innerhalb der REM-Untersuchungen nicht wiedergefunden werden und daher muss von einem Artefakt der PCCS Messung ausgegangen werden.

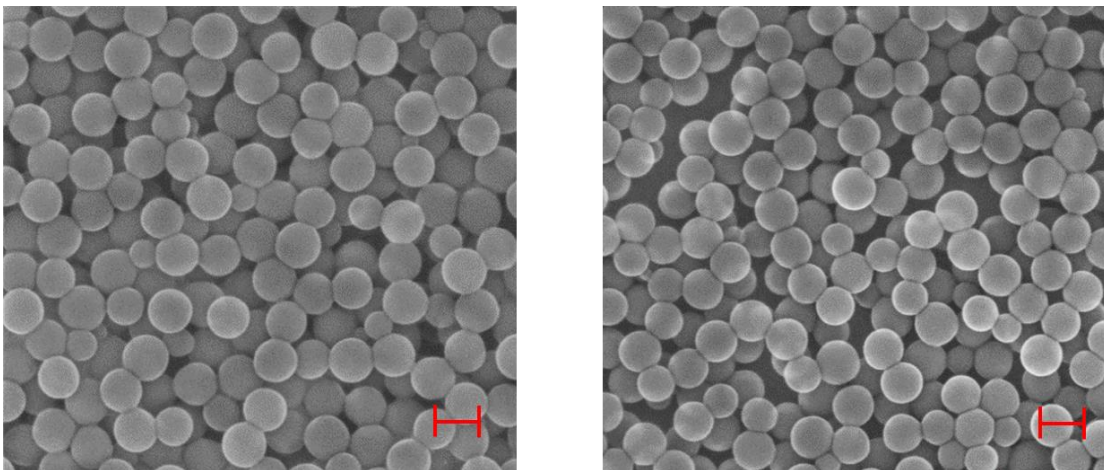


Abbildung 5-20: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 2 Stunden (links) bzw. nach 4 Stunden (rechts). Maßstabsleisten: 100 nm.

Für die photochemisch initiierte Polymerisation von Styrol zeigten die REM-Aufnahmen in Abbildung 5-21 eine zeitliche Entwicklung bezüglich ihrer Morphologie. Für Bestrahlungszeiten unter einer Stunde lagen miteinander verklebte Polystyrol-Partikel vor (Aufnahme links), die teilweise mit einem Polymerfilm überzogen waren. Diese Filmbildung wurde mit der Entstehung des niedermolekularen Polystyrol mit Molekulargewicht von ca. 450 g/mol in Verbindung gebracht und führte dazu, dass die Größenanalyse mittels PCCS erschwert wurde (Kapitel 4.4). Mit zunehmender Polymerisationszeit verschwand dieser Film und auf den REM-Aufnahmen waren zunehmend klarer voneinander abgegrenzte Polymerpartikel zu erkennen, so zum

Beispiel in der mittleren Aufnahme nach 2 Stunden. Nach 4 Stunden ergab sich dann für die P-MEP von Styrol praktisch das gleiche Ergebnis in der Partikel-Morphologie (Abbildung 5-21, Aufnahme rechts), wie für die thermisch initiierte Polymerisation. Die sphärischen Polymerpartikel besaßen eine Größe zwischen 90 und 100 nm, entsprechend der Hauptfraktion der Partikelgrößenverteilungen der PCCS-Analysen nach 120 bzw. 240 Minuten (Abbildung 5-19). Der Vergleich der gemessenen Partikelgrößenverteilungen mittels PCCS mit den REM-Aufnahmen sprach also auch im Fall der P-MEP dafür, dass eine Partikelgröße um ca. 100 nm mit einem optimalen Polymerisationsergebnis korrespondierte.

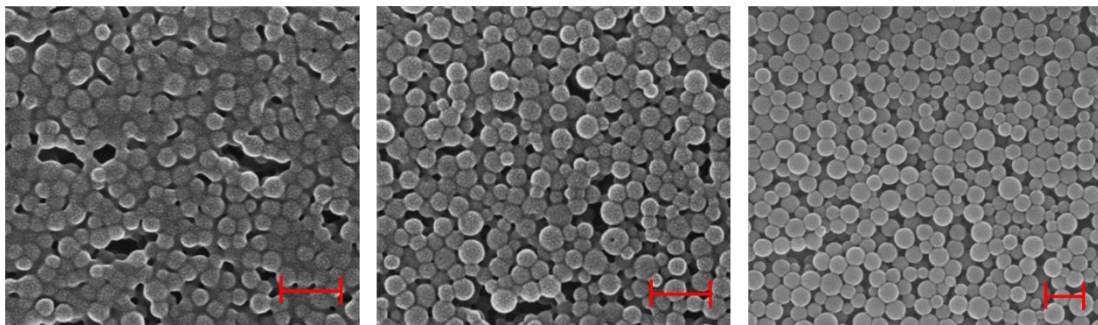


Abbildung 5-21: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 1 Stunden (links), 2 Stunden (Mitte) und nach 4 Stunden (rechts). Maßstabsleisten: 200 nm.

Für die Polymerisation von Styrol kann festgehalten werden, dass unabhängig von der Initiierungsart Polymerpartikel einer Größe zwischen 90 und 100 nm gebildet wurden. Nach dem Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation wäre dieses Verhalten zu erwarten, da die Polymerpartikel als eine 1:1-Kopie aus den Miniemulsionstropfen entstehen [57], deren Größe vor allem durch die Art und Menge eines bestimmten Tensids festgelegt ist [38]. Der Einsatz von 0,7 Gew.-% SDS in allen Styrol-Miniemulsionen ist demnach die Grundlage für die Entstehung einer Partikelgröße zwischen 90 und 100 nm. Die Auswirkung der Initiierungsart zeigte sich vor allem in den REM-Aufnahmen der ersten 60 Minuten, die ebenfalls belegten, dass die T-MEP schneller zu sphärischen Partikeln führte, wohingegen die photochemisch initiierte MEP unter temporärer Filmbildung eine längere Polymerisationszeit benötigte, um zum gleichen Ergebnis aus scharf abgegrenzten sphärischen Polystyrol-Partikel zu gelangen.

Die Größenverteilungen der **PMMA-Partikel**, die sich bei der T-MEP bzw. der P-MEP ergaben, zeigen die Abbildungen 5-22 und 5-23. Bei den Partikelgrößenverteilungen des PMMA fiel auf, dass die T-MEP nach 60, 120, 180 und 240 Minuten monomodale, zunehmend breitere Verteilungen lieferte, wohingegen alle ermittelten Verteilungen der P-MEP bimodal waren. Die mittlere Partikelgröße für die T-MEP ergab sich zu einem Wert zwischen 300 und 430 nm. Die größere Mode der Verteilungen der P-MEP lag recht engverteilt bei ca. 200 nm und die kleinere Mode erstreckte sich über einen weiten Bereich zwischen 30 und 60 nm. Auch im Falle der Polymerisation von MMA sollten REM-Aufnahmen Aufschluss darüber geben, welche Partikelgrößen sehr wahrscheinlich bei der Polymerisation gebildet wurden.

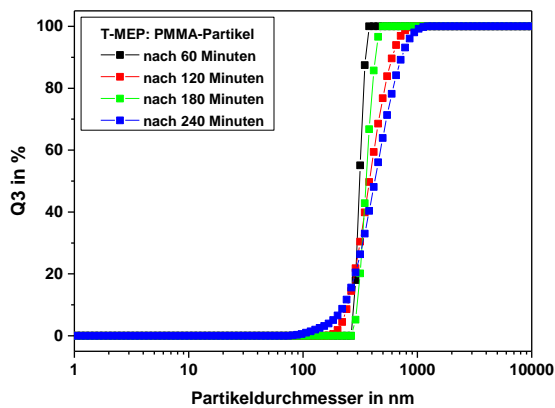


Abbildung 5-22: Partikelgrößenverteilungen der PMMA-Partikel, gebildet bei der thermisch initiierten MEP nach 60, 120, 180 und 240 Minuten.

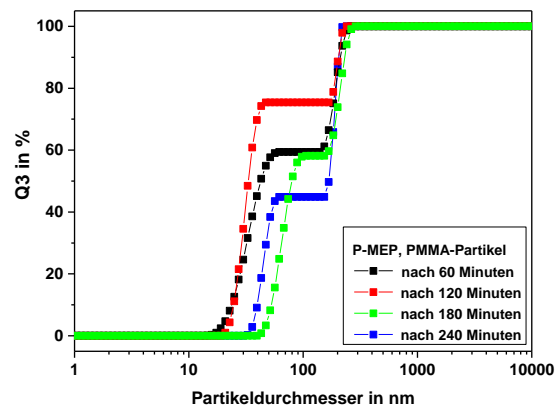


Abbildung 5-23: Partikelgrößenverteilungen der PMMA-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten MEP nach 60, 120, 180 und 240 Minuten.

Die Morphologie der PMMA-Partikel, die nach 2 Stunden thermisch initiiert Miniemulsionspolymerisation gebildet wurden, ist in Abbildung 5-24 in der linken Aufnahme, im Vergleich zu den Strukturen nach 4 Stunden in der rechten Aufnahme abgebildet. Im Vergleich zu den Polystyrol-Partikeln bildeten die PMMA-Partikel teilweise Brücken untereinander aus, zeigten Deformationen an den Kontaktstellen zwischen einzelnen Partikeln und wichen damit stärker von einer scharf abgegrenzten sphärischen Partikelstruktur ab. Die PMMA-Partikelgröße die in allen Proben der T-MEP dominierte lag bei ca. 130 nm und zusätzlich war das Auftreten einer Partikelgröße zwischen 300 und 400 nm typisch, wie zum Beispiel die linke REM-Aufnahme für die T-MEP an wenigen PMMA-Partikeln zeigt.

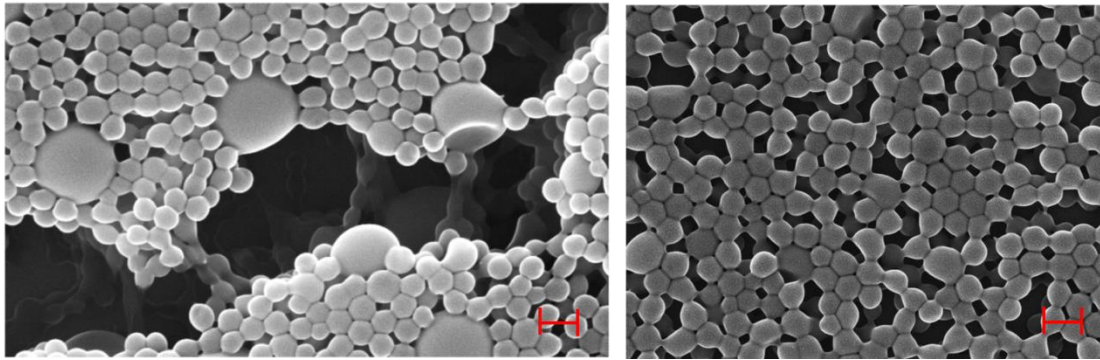


Abbildung 5-24: REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel, gebildet bei der thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 2 Stunden (links) bzw. nach 4 Stunden (rechts). Maßstabsleisten: 200 nm.

Zum Vergleich sind in Abbildung 5-25 die REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel aus der P-MEP nach 2 Stunden (linke Aufnahme) bzw. 4 Stunden (rechte Aufnahme) dargestellt. Auch in all den Aufnahmen der P-MEP fanden sich überwiegend PMMA-Partikel mit einem Durchmesser von ca. 130 nm wieder. Anders als bei der photochemisch initiierten Polymerisation von Styrol wurde in den REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel auch nach kurzen Polymerisationszeiten keine Filmbildung beobachtet, dafür zeigten die Partikel in stärkerem Ausmaß netzwerkartige Strukturen. Mit ca. 300 nm wurde auch bei dieser Initiierungsart eine zweite wiederkehrende Polymergröße identifiziert. Die zeitliche Entwicklung der Morphologie der PMMA-Partikel bewegte sich von einer mehr verklebten, netzwerkartigen Struktur hin zu weniger verbrückten PMMA-Partikeln für längere Polymerisationszeiten. Nach 4 Stunden zeigten sich vergleichbare Partikel-Morphologien für die T-MEP und die P-MEP.

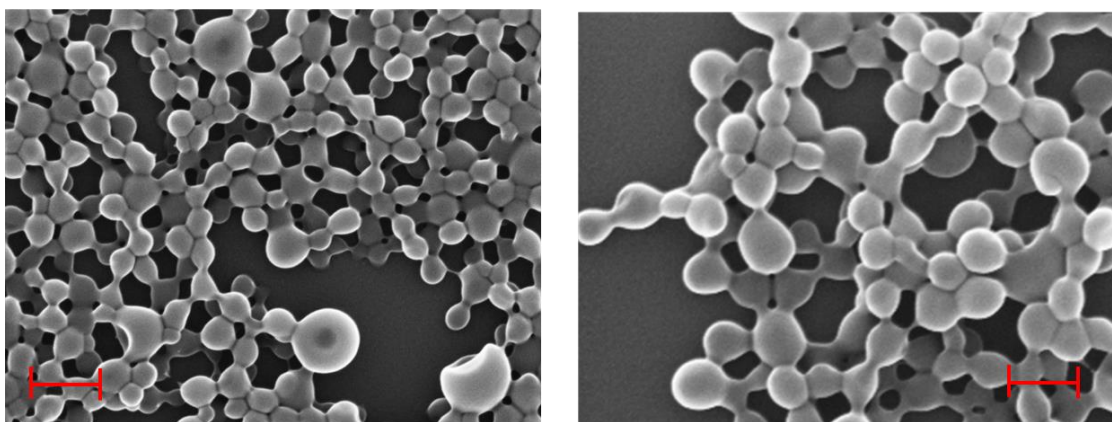


Abbildung 5-25: REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 2 Stunden (links) und nach 4 Stunden (rechts). Maßstabsleiste: links 300 nm bzw. rechts 200 nm.

Die gemessenen Größenverteilungen der PMMA-Partikel mittels PCCS zeigten für beide Initiierungsarten Unterschiede zu den beobachteten Partikelgrößen unter dem Elektronenmikroskop. Abweichend von der ideal sphärischen Partikelstruktur ergaben sich mehr oder weniger verbrückten PMMA-Strukturen, deren Größenanalyse mittels dynamischer Lichtstreuung mit Unsicherheiten verbunden ist (Kapitel 4.4). Die dominierende PMMA-Partikelgröße in den REM-Aufnahmen der T-MEP wurde durch die breiten Verteilungen der PCCS-Analysen abgedeckt (Abbildung 5-22) und bei den Ergebnissen der P-MEP, lag die zweite Mode der Größenverteilung der PCCS-Analysen (Abbildung 5-23) sehr nahe bei der unter dem Elektronenmikroskop dominierenden PMMA-Größe von 130 nm.

Unabhängig von der Initiierungsart bildeten sich bei der Miniemulsionspolymerisation von MMA hauptsächlich sphärische PMMA Partikel mit ca. 130 nm im Durchmesser aus, neben einer zweiten Partikelgröße zwischen 300 und 400 nm. Auch im Fall der MEP von MMA konnte davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Partikelgrößen aus der Größe der Miniemulsionstropfen resultierten [57], wonach also 3,4 Gew.-% Lutensol AT 50 neben 130 nm Tropfen auch eine Tropfengröße von 300 - 400 nm zu stabilisieren schien. Oder aber die Zeit des Energieeintrags beim Emulgieren reichte nicht aus, um das im Vergleich zu SDS „langsamere“ Lutensol AT 50 gleichmäßig an der Grenzfläche Wasser-Monomer zu adsorbieren [36]. Demnach hätte sich in den größeren Tropfen zwischen 300 und 400 nm kein kinetisch stabiler Zustand einstellen können, wodurch, anders als in den ausreichend stabilisierten Tropfen mit ca. 130 nm, die Polymerisation nach dem Mechanismus in Miniemulsionen (1:1-Kopie ohne Materialaustausch) nicht sichergestellt wäre [37].

Neben den beobachteten bimodalen Molekulargewichtsverteilungen der thermisch und photochemisch initiierten MEP von MMA, ergaben also die REM-Aufnahmen für beide Initiierungsarten bimodale Partikelgrößenverteilungen. Nach Krüger *et al.* kann davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation an verschiedenen „Reaktionsorten“, im Fall der MEP von MMA also in 130 nm bzw. in Tropfen größer als 300 nm, zur Ausbildung verschiedener Molekulargewichtsgrößen führt [77]. Demzufolge würde die MEP in 130 nm Tropfen die Bildung von PMMA-Ketten zwischen 81.300 und 98.200 g/mol (bei thermischer bzw. photochemischer Initiierung) und in Tropfen zwischen 300 und 400 nm Größe ein Molekulargewicht von ca. 135.000 g/mol (für beide Initiierungsarten) begünstigen. Eine andere mögliche Erklärung für die Bildung kürzerer PMMA-Ketten in kleineren Monomertropfen kann über eine Art „Wandeffekt“

der Tensidschicht an der Grenzfläche Monomer/Wasser gegeben werden. Demnach würden Kettenübertragungsreaktionen auf das Tensid Lutensol AT 50 das Molekulargewicht des PMMA begrenzen, wobei die Wahrscheinlichkeit derartiger Kettenterminierungsreaktionen in kleineren Monomertropfen größer wäre als in den Tropfen zwischen 300 und 400 nm [100].

Die Ergebnisse der vergleichenden zeitabhängigen Untersuchungen der thermisch initiierten MEP bei 70°C mit der photochemisch initiierten MEP unter Bestrahlung mit 365 nm (15,0 mW/cm²), von Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen mittels 2,3 Gew.-% V59, lassen sich für die einzelnen mechanistischen Schritte der Polymerisation wie folgt zusammenfassen:

- Unter photochemischer Anregung ergaben sich höhere Initiierungsraten von V59 im Vergleich zur T-MEP. Bei der P-MEP wurde nach 4 Stunden eine Rest-V59-Konzentration von ca. 30% (Styrol-ME) bzw. von ca. 60% (MMA-ME) der eingesetzten V59-Menge ermittelt. Dagegen ergab sich bei der T-MEP in Styrol- und MMA-Miniemulsionen nach 4 Stunden noch eine verbleibende V59-Konzentration von ca. 80%. Die Zerfallskinetik von V59 hing also in Styrol-Miniemulsionen sehr viel stärker von der Initiierungsart ab als in MMA-Miniemulsionen.
- Der Umsatz von Styrol bzw. MMA verlief bei der P-MEP langsamer als bei der T-MEP. Die Bildung einer größeren Zahl an Initiatorradikalen pro Zeiteinheit führte also nicht zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern unterstützte im Fall der P-MEP die schnelle Terminierung gebildeter Radikalketten und damit einen langsameren Verbrauch von Styrol bzw. MMA. Der Unterschied im zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration zwischen den beiden Initiierungsarten stellte sich in MMA-Miniemulsionen weniger ausgeprägt dar, wohingegen sich die deutlich unterschiedlichen Initiierungsraten bei der MEP von Styrol in einem deutlich langsameren Styrol-Umsatz bei der P-MEP niederschlugen. Die Styrol-Umsatzkurve zeigte einen Konzentrationsprung bei 140 Minuten, der mit dem Gel-Effekt begründet wurde.
- Hohe Initiierungsraten bedingten insgesamt die Bildung kürzerer Polymerketten bei der P-MEP, sowohl für Polystyrol als auch für PMMA. In Styrol-Miniemulsionen führte die höhere Initiierungsrate sogar zur Bildung einer

niedermolekularen Polystyrol-Spezies mit 450 g/mol, die als Molmassenregler wirkte und im Laufe der Polymerisation durch Kettenübertragungsreaktionen nahezu vollständig zu langen Polystyrol-Ketten „umgebaut“ wurde. Die langen Polystyrol-Ketten wiesen bei der T-MEP ein Molekulargewicht von 101.000 g/mol und bei der P-MEP von 70.800 g/mol auf. Der Unterschied im mittleren Molekulargewicht des PMMA zwischen P-MEP und T-MEP war weniger stark ausgeprägt und es ergaben sich 81.300 g/mol bzw. 134.300 g/mol bei der P-MEP und 98.200 g/mol bzw. 138.600 g/mol bei der T-MEP. Die zeitlichen Verläufe der Polymerkonzentrationen ließen sich direkt mit den entsprechenden Monomerabbaukurven korrelieren. Im Vergleich zu der entstandenen Polymerkonzentration bei der thermisch initiierten MEP wurde innerhalb von 4 Stunden P-MEP sowohl Polystyrol mit 70.800 g/mol als auch PMMA mit 134.300 g/mol in geringerer Konzentration gebildet, wohingegen die kleinere PMMA-Fraktion nach beiden Initiierungsarten annähernd in der gleichen Konzentration gebildet wurde.

Die gebildeten Polystyrol-Partikel wiesen, sowohl bei der thermisch als auch bei der photochemisch initiierten MEP, eine mittlere Partikelgröße zwischen 90 und 100 nm auf. Besonders scharf abgebildet wurden die sphärischen Polystyrol-Partikel, wenn möglichst wenig Polymerfilm die Strukturen überdeckte. Vermutlich war das gebildete niedermolekulare Polystyrol (450 g/mol) für die Filmbildung in Kombination mit der Probenpräparation für die REM-Aufnahmen verantwortlich. Nach 4 Stunden war kein Unterschied mehr in der Morphologie der Polystyrol-Partikel beim Vergleich der T-MEP und P-MEP zu erkennen. Die PMMA-Partikel stellten sich insgesamt für beide Initiierungsarten als weniger scharf voneinander abgegrenzt und sphärisch dar und bildeten vor allem bei kürzeren Polymerisationszeiten ein Netzwerk aus mehr oder weniger miteinander verbrückten oder verklebten Partikeln. Die dominierende PMMA-Partikelgröße lag für die T-MEP und P-MEP bei ca. 130 nm, neben einer weiteren Partikelgröße zwischen 300 und 400 nm. Der Unterschied in der Partikelgröße zwischen Polystyrol bzw. PMMA hat ihre Ursache wahrscheinlich darin, dass unterschiedliche Tenside in unterschiedlicher Konzentration verwendet wurden.

5.3.4 DoE zur photochemisch initiierten MEP mittels V59

Tabelle 5.4 fasst die Ergebnisse der Polymerisation von Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen mittels 2,3 Gew.-% V59 unter thermischer Initiierung bei 70°C im Vergleich zu der photochemischen Initiierung mit 365 nm und einer Bestrahlungsstärke von 15,0 mW/cm² aus dem vorangegangenen Kapitel zusammen.

| Zielgröße | Styrol-Miniemulsion | | MMA-Miniemulsion | |
|---------------|--------------------------|-------------------------|---|---|
| | T-MEP nach 100 min | P-MEP nach 240 min | T-MEP nach 40 min | P-MEP nach 140 min |
| RIC [%] | 80 | 30 | 80 | 60 |
| RMC [%] | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PolymerS | - | 450 g/mol 2 g/l | - | - |
| PolymerM | - | - | 98.200 g/mol 140 g/l | 81.300 g/mol 130 g/l |
| PolymerL | 101.000 g/mol 180 g/l | 70.800 g/mol 140 g/l | 138.600 g/mol 70 g/l | 134.300 g/mol 40 g/l |
| Partikelgröße | 90 - 100 nm | 90 - 100 nm | 130 nm und 300 - 400 nm | 130 nm und 300 - 400 nm |
| Morphologie | sphärisch | sphärisch | sphärisch, verbrückt, netzwerkartig | sphärisch, verbrückt, netzwerkartig |

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Ergebnisse des Vergleichs der thermisch mit der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (für Styrol-ME linker Tabellenteil; für MMA-ME rechter Tabellenteil) mittels 2,3 Gew.-% V59 aus Kapitel 5.3.3.

Die Wahl der Initiierungsart bestimmt die Kinetik des Zerfalls von V59 in Radikale und beeinflusst somit alle darauffolgenden Schritte des radikalischen Kettenmechanismus. Unter thermischer Anregung bei 70°C verblieb nach der Polymerisationszeit mehr V59 in den Miniemulsionstropfen (RIC in %) und es wurden geringere Initiierungsraten als unter photochemischer Anregung beobachtet. Ein vollständiger Monomerumsatz (RMC = 0%) konnte unabhängig von der Initiierungsart erreicht werden, allerdings nach einer sehr viel kürzeren Zeit bei der T-MEP. Die jeweils gebildeten Polymere entstanden auch nach längerer Polymerisationszeit bei der P-MEP in niedrigeren

Konzentrationen (g/l) als unter thermischen Reaktionsbedingungen und mit jeweils etwas niedrigeren Kettenlängen (g/mol). Die Partikelgröße und Morphologie der Polymerpartikel wurde hauptsächlich durch Art und Menge des Tensides bestimmt, so dass in dieser Eigenschaft praktisch kein Unterschied zwischen der T-MEP und der P-MEP beobachtet wurde.

Insgesamt führte also die thermische Initiierung von V59 unter den Polymerisationsbedingungen aus Kapitel 5.3.3 schneller zu einem besseren (längere Polymerkettenlängen, höhere Polymerkonzentrationen) oder nahezu gleichen (RMC, Polymerpartikelgröße und -morphologie) Ergebnis als die P-MEP des gleichen Miniemulsionssystems. Der direkte Vergleich der T-MEP und der P-MEP machte deutlich, dass die gebildeten Polymereigenschaften sehr stark von den unterschiedlichen Initiierungsraten, bedingt durch die thermische bzw. photochemische Anregung, abhängen. Die größere Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall unter Bestrahlung (Tabelle 5.3) ermöglicht theoretisch die Einstellung der Initiierungsrate über einen sehr viel größeren Bereich als durch die bei 70°C immer noch langsame thermische Zerfallsreaktion. Die Initiierungsrate hängt speziell für die photochemische Anregung von der Kombination aus der Wellenlänge bzw. Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle und dem Absorptionskoeffizient bzw. der Quantenausbeute des Initiators ab [77][43].

In Rahmen dieses Unterkapitels wurde untersucht, wie sich eine Beeinflussung der photochemischen Initiierungsrate auf die Ergebnisse der MEP auswirkt. Dazu wurde weiterhin mit der Kombination aus V59 und 365 nm gearbeitet und als Einflussgrößen auf die P-MEP wurden die Konzentration von V59 (0,5 - 5 Gew.-%), die Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle (25, 50, 75, 100% = 15,0 mW/cm²) und die Bestrahlungszeit (10 - 240 Minuten) variiert. Mit Hilfe einer DoE-Methode wurde der im Anhang (Tabelle 10.3) aufgelistete Versuchsplan erstellt und jeweils für das Styrol- und MMA-Miniemulsionssystem aus Tabelle 5.1 durchgeführt.

Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse wurde für folgende Polymereigenschaften jeweils ein quadratisches Modell erstellt:

- nicht abreagierte Menge an V59: RIC in %
- nicht umgesetzte Menge des Monomers (Rest-Monomer-Gehalt): RMC in %
- zusätzlich für Styrol-Miniemulsionen:
 - Konzentration niedermolekulares Polystyrol: $c(\text{PolymerS})$ in g/l
 - Konzentration langkettiges Polystyrol: $c(\text{PolymerL})$ in g/l
 - Molekulargewicht langkettiges Polystyrol: $M_w(\text{PolymerL})$ in g/mol
- zusätzlich für MMA-Miniemulsionen:
 - Konzentration langkettige PMMA-Fraktion 1: $c(\text{PolymerL})$ in g/l
 - Konzentration langkettige PMMA-Fraktion 2: $c(\text{PolymerM})$ in g/l

Diese Modellierungen über den Variationsbereich der Faktoren ermöglichten eine detaillierte Diskussion darüber, wie die jeweilige Eigenschaft des entstandenen Polymers (Response) abhängig ist von der eingesetzten V59-Konzentration (*Konz*), der Bestrahlungszeit (*t*) und der Bestrahlungsstärke (*I*). Eine Übersicht zu den Fehlerstatistiken und den verbleibenden signifikanten Koeffizienten aller Modellierungen ist im Anhang zu finden (Tabelle 10.4 und Tabelle 10.5).

Für die nicht abreagierte Menge an V59 (**RIC** in %) ergab die Analyse der Koeffizienten des quadratischen Modells, sowohl für die P-MEP von **Styrol** als auch von **MMA**, dass der Zerfall von V59 nur abhängig ist von der Bestrahlungszeit und der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle. Die Koeffizienten von $\{t\}$ und $\{I\}$ haben jeweils einen negativen Einfluss auf RIC, wobei bei der P-MEP von Styrol die Bestrahlungsstärke und im Fall von MMA die Bestrahlungszeit einen stärkeren Einfluss darauf hat wie viel der eingesetzten Menge an V59 zerfällt. Anhand von Abbildung 5-26 werden diese Abhängigkeiten für die P-MEP von Styrol (linkes Konturdiagramm) bzw. für die P-MEP von MMA (rechtes Konturdiagramm) über die Variationsbereiche von *t* (10 bis 240 Minuten) und *I* (25 bis 100%) diskutiert.

In den Styrol-ME erreicht RIC Werte zwischen 31 und 53% und es zerfällt mehr der eingesetzten V59-Menge (RIC sinkt) mit zunehmender Bestrahlungszeit und/oder höherer Bestrahlungsstärke. Der grundsätzlich gleiche Trend wird auch für die P-MEP von MMA vorhergesagt. RIC liegt hier zwischen 52 und 67%, es zerfällt also insgesamt

weniger V59 als in Styrol-ME und die Initiatorkonzentration sinkt ebenfalls mit steigender Bestrahlungszeit und/oder Bestrahlungsstärke. Die unterschiedliche Steigung der Konturlinien spiegelt den größeren Einfluss der Bestrahlungsstärke auf den V59-Zerfall in Styrol-ME bzw. den größeren Einfluss der Bestrahlungszeit in MMA-ME auf RIC wieder.

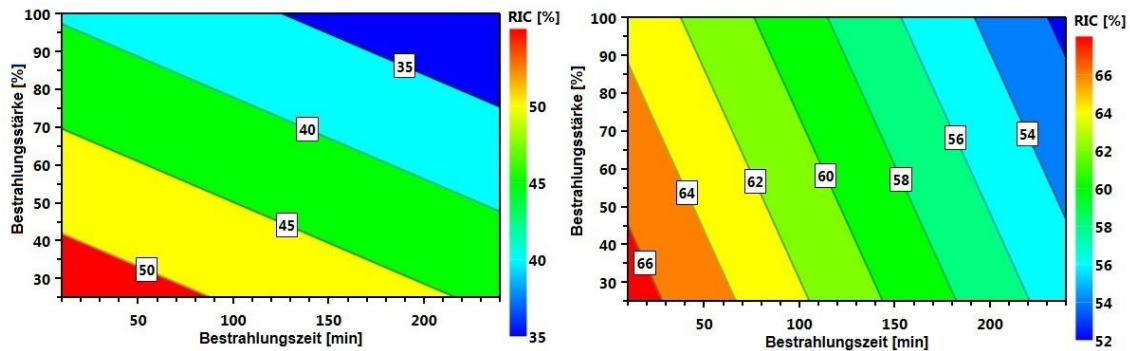


Abbildung 5-26: Konturdiagramme für den Rest-V59-Gehalt (RIC in %) bei der photochemisch initiierten ME-Polymerisation von Styrol (links) bzw. MMA (rechts) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Bestrahlungsstärke.

Die Abhängigkeit der V59-Konzentration von der Bestrahlungsstärke und der Bestrahlungszeit lässt sich mit der Kinetik des photochemischen Initiierungsschritts begründen [43]. Der Zerfall von V59 verläuft umso schneller, je höher die eingestrahelte Bestrahlungsstärke ist und damit verbleibt umso weniger V59 in den Monomertropfen, je mehr Photonen pro Fläche und/oder je länger Photonen in die Miniemulsion eingestrahlt werden. Der Unterschied in Styrol- und MMA-ME kann dadurch zustande kommen, dass die eingesetzten Styrol-Tropfen kleiner waren (90 - 100 nm) als die MMA-Tropfen der Miniemulsionen (130 nm). Größere Monomertropfen bedingen größere Streueffekte und damit eine stärkere Begrenzung der Eindringtiefe der Photonen in die MMA-Miniemulsionen [62]. Deswegen erhöht in MMA-ME eher die Bestrahlungszeit als die Bestrahlungsstärke die Wahrscheinlichkeit, dass durch das Auftreten von Konvektion alle Tropfen der ME mit Photonen wechselwirken können.

Die Modellierungen für den verbleibenden Monomergehalt (**RMC** in %) unterscheiden sich für Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen deutlich in den Abhängigkeiten von der Bestrahlungsstärke und der eingesetzten V59-Konzentration. Den größten Effekt auf den Monomerabbau hat in beiden Fällen die Bestrahlungszeit, wobei mehr Monomer abgebaut wird, je länger die Miniemulsion bestrahlt wird.

Die Response RMC zeigt im Falle von **Styrol-ME** keine signifikante Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an V59, so dass sich das folgende Konturdiagramm in Abhängigkeit von t und I ergab. Der Koeffizient $\{I\}$ hat keinen entscheidenden Einfluss auf den Abbau von Styrol, die Konturlinien verlaufen nahezu parallel zur Y-Achse und der einzige Interaktionsterm, den dieses Modell enthält ist $\{I \cdot t\}$ mit einem negativen Koeffizienten.

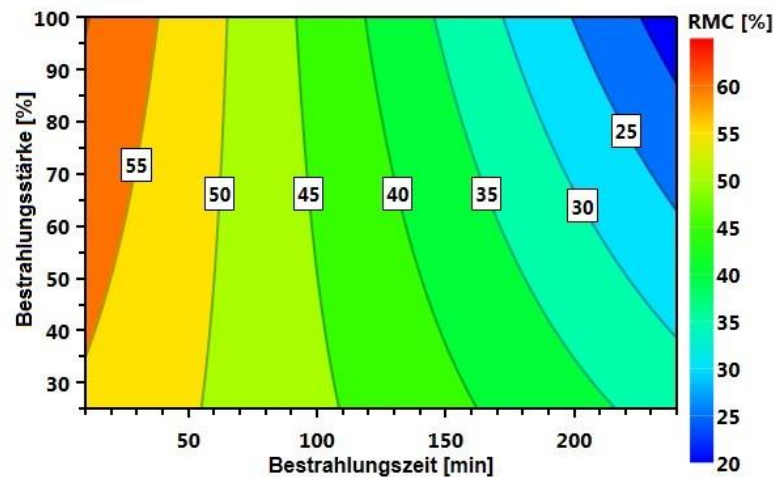


Abbildung 5-27: Konturdiagramm für den Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) bei der photochemisch initiierten ME-Polymerisation in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und Bestrahlungsstärke.

Ein Erklärungsansatz dafür, dass der Styrol-Umsatz unabhängig ist von der Variation der Initiorkonzentration (0,5 - 5 Gew.-%) und der Bestrahlungsstärke (25 - 100%), kann mit Hilfe der Information der RIC-Modellierung (Abbildung 5-26, links) gegeben werden. Über den gesamten Variationsbereich der Faktoren wird zwischen 47 und 69% der eingesetzten V59-Konzentration umgesetzt und damit zerfallen unter allen Anregungsbedingungen mindestens doppelt so viele Initiator-moleküle, wie bei der T-MEP des gleichen ME-Systems bei der offensichtlich ein V59-Zerfall zu 80% RIC ausreicht, um das Monomer vollständig umzusetzen (Kapitel 5.3.3). Demnach zerfallen bei der P-MEP unabhängig von der Kombination aus *Konz* und *I* grundsätzlich zu jedem Zeitpunkt genügend V59-Moleküle, um die Polymerisation zu starten und damit den

Monomerabbau einzuleiten. Der RIC-Wert lässt dabei allerdings keine Aussage darüber zu welche Folgereaktionen die gebildeten V59-Radikale eingehen, ob im günstigsten Fall einen Kettenstart oder ob sie im ungünstigsten Fall ihre radikalische Funktion durch Kombination verlieren, sondern nur wie hoch der Anteil der fragmentierten Moleküle ist. Demnach ist es nicht unmittelbar die Kombination aus $Konz$ und I , die den Rest-Monomer-Gehalt (RMC) determiniert, sondern für den Monomerumsatz ist entscheidend wie viele der gebildeten V59-Radikale wirklich eine Kette starten, die nicht vorzeitig abbricht. Daher bestimmen ausschließlich die Bestrahlungszeit sowie der Interaktionsterm aus t und I die Modellierung des Rest-Styrol-Gehalts.

Über den gesamten Variationsbereich (Abbildung 5-27) wird Styrol auf RMC-Werte zwischen 18 und 60% abgebaut, wobei die niedrigsten Umsätze bei den kürzesten Bestrahlungszeiten und hohen Bestrahlungsstärken und die höchsten Umsätze bei Bestrahlungszeiten größer 225 Minuten und mindestens 85% Bestrahlungsstärke erzielt werden. Die Konturlinien verlaufen enger zusammen je größer die Bestrahlungsstärke ist, was bedeutet, dass der Einfluss der Bestrahlungszeit auf RMC steigt, je höher die Bestrahlungsstärke ist. Zum Beispiel sinkt für 25% Bestrahlungsstärke mit Erhöhung der Bestrahlungszeit von 10 auf 240 Minuten der Rest-Styrol-Gehalt von 54 auf 33%, wohingegen bei 100% I im gleichen Zeitintervall eine Differenz in RMC von bis zu 42% (von 60 auf 18%) vorhergesagt wird. Der positive Effekt der Interaktion $\{t \cdot I\}$ auf den Rest-Styrol-Gehalt kommt für große Bestrahlungszeiten und hohe Bestrahlungsstärken zum Tragen: Hier verlaufen die Konturlinien nicht mehr parallel zur Y-Achse, so dass zum Beispiel RMC von 25% nach einer Bestrahlungszeit von 220 Minuten und 77% Bestrahlungsstärke, genauso wie bereits nach 200 Minuten mit 100% Bestrahlungsstärke erreicht werden kann. Der Verlauf der Kontur in diesem Bereich kann auch mit dem Gel-Effekt in Verbindung gebracht werden. Nach langen Bestrahlungszeiten und hohen Bestrahlungsstärken ist nur noch maximal 35% der eingesetzten V59-Konzentration vorhanden (dunkelblauer Bereich in Abbildung 5-26), so dass die Initiierungsraten unter diesen Bedingungen niedriger liegen. Durch die Erhöhung der Bestrahlungsstärke können weitere Ketten initiiert werden, die unter Monomerverbrauch wachsen, da auf Grund des Gel-Effekts die Wahrscheinlichkeit für vorzeitige Kettenterminierungen verringert ist.

Die Analyse des quadratischen Modells für den **Rest-Monomer-Gehalt** der Polymerisation von **MMA-Miniemulsionen** ergab einen Einfluss der Bestrahlungszeit, der Bestrahlungsstärke und der eingesetzten V59-Konzentration auf die Response, sowie eine quadratische Abhängigkeit in t und einen signifikanten Interaktionsterm $\{I \cdot \text{Konz}\}$. Der Koeffizienten-Plot in Abbildung 5-28 stellt die Einflüsse der signifikanten Faktoren dar.

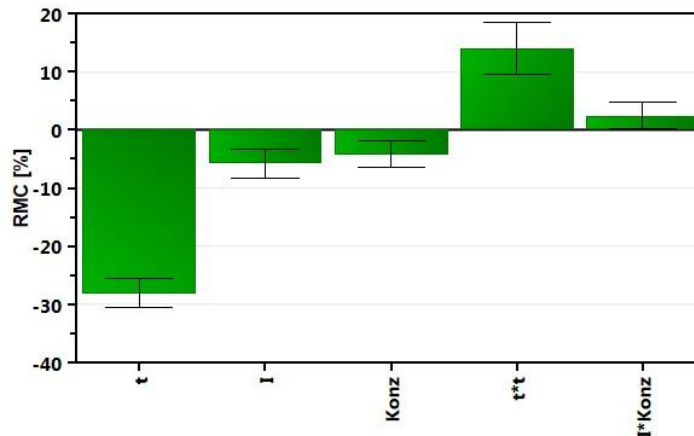


Abbildung 5-28: Koeffizienten-Plot zur Modellierung des Rest-MMA-Gehalts (RMC in %) bei der photochemisch initiierten MEP mittels V59 in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit (t), der Bestrahlungsstärke (I) und der eingesetzten V59-Konzentration (Konz).

Der Koeffizienten-Plot zeigt, dass eine Erhöhung der Bestrahlungszeit (t), sowie höhere Bestrahlungsstärken (I) und höhere V59-Konzentrationen (Konz) zu kleineren RMC Werten beitragen, also zu einer Erhöhung des MMA-Umsatzes. Den größten Einfluss hat genauso wie bei der P-MEP von Styrol die Bestrahlungszeit; die Koeffizienten $\{I\}$ und $\{\text{Konz}\}$ haben für die MMA-Miniemulsionen jeweils ungefähr den gleichen Effekt auf RMC. Der quadratische Term $\{t \cdot t\}$ begünstigt einen höheren Rest-MMA-Gehalt und kommt vor allem bei größeren Bestrahlungszeiten zum Tragen. Ebenso treten die Bestrahlungsstärke und eingesetzte V59-Konzentration in negative Wechselwirkung bezüglich einer Erhöhung des MMA-Umsatzes (Verringerung von RMC).

Entsprechend den Abhängigkeiten der Response RMC in MMA-Miniemulsionen von t , I und Konz ergibt sich ein 4-dimensionales Konturdiagramm, das in Abbildung 5-29 für den niedrigsten Wert der V59-Konzentration (0,5 Gew.-%, links) einen mittleren Wert (2,75 Gew.-%, Mitte) bzw. den höchsten Konzentrationswert (5 Gew.-%, rechts) als Funktion der Bestrahlungszeit t gegen die Bestrahlungsstärke I aufgetragen ist.

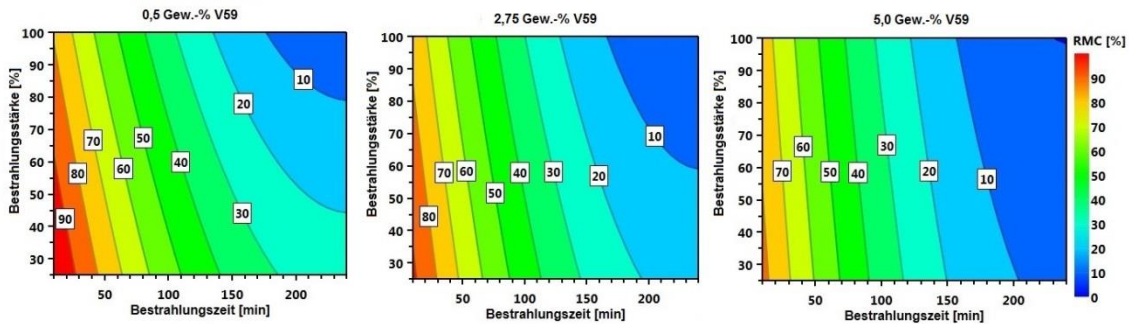


Abbildung 5-29: Konturdiagramme für den Rest-MMA-Gehalt (RMC in %) bei der photochemisch initiierten ME-Polymerisation in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Bestrahlungsstärke für drei verschiedene V59-Konzentrationen (von links nach rechts: 0,5 Gew.-%; 2,75 Gew.-%; 5,0 Gew.-%).

Bei einer V59-Konzentration von 0,5 Gew.-% lassen sich mit zunehmender Bestrahlungszeit RMC-Werte von 100 - 4% einstellen, eine Erhöhung der V59-Konzentration verkleinert den Wertebereich auf 92 - 2% (mit 2,75 Gew.-% V59) bzw. auf 82 - 0% (mit 5 Gew.-% V59). Die Bereiche zwischen den Konturlinien werden in allen drei Diagrammen mit steigender Bestrahlungszeit breiter, da für größere t der negative Einfluss von $\{t \cdot t\}$ zum Tragen kommt, was bedeutet, dass der Einfluss der Bestrahlungszeit auf RMC für höhere t abnimmt. Zum Beispiel wird mit 0,5 Gew.-% V59 und 60% Bestrahlungsstärke durch eine Erhöhung der Bestrahlungszeit von 10 auf 60 Minuten der Gehalt an MMA um 28% gesenkt (RMC von 90 auf 62%), wohingegen ein Unterschied von 50 Minuten im späteren Zeitintervall (von 150 auf 200 Minuten) lediglich 10% weniger MMA liefert (RMC von 28 auf 18%). Hinter dieser Beobachtung steckt die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit (Intervall III der MEP, Kapitel 3.2), weshalb in späteren Zeitintervallen weniger MMA umgesetzt wird und zusätzlich dass für die P-MEP von MMA kein Gel-Effekt vorhergesagt wird. Der Rest-MMA-Gehalt wird für alle V59-Konzentrationen mit zunehmender Bestrahlungsstärke verringert, im Gegensatz zu der P-MEP von Styrol, bei der dieser Effekt nur für große Bestrahlungszeiten vorhergesagt wurde.

Für die niedrigste V59-Konzentration flachen die Konturlinien für 10 bzw. 20% RMC bei hohen Bestrahlungszeiten ab, genauso wie mit 2,75 Gew.-% V59 für 10% RMC, wohingegen dieser Effekt bei der höchsten V59-Konzentration nicht zu beobachten ist. Dahinter verbirgt sich der Einfluss des Interaktionsterms $\{I \cdot \text{Konz}\}$, der sich am stärksten auswirkt je geringer die Bestrahlungsstärke und je kleiner die V59-Konzentration ist. Werden zum Beispiel 0,5 Gew.-% V59 eingesetzt lassen sich mit Bestrahlungsstärken kleiner als 44% keine RMC-Werte unter 20% einstellen, ebenso

wie die Bestrahlungsstärke mindestens 80% annehmen muss, um MMA auf 10% Restgehalt abzubauen. Weniger ausgeprägt gilt dies auch für mittlere V59-Konzentrationen, wobei ein Monomerumsatz kleiner als 90% nur erzielt werden kann, wenn die Bestrahlungsstärke mindestens 60% beträgt. Für eingesetzte V59-Konzentrationen größer als 4,5 Gew.-% können Monomerkonzentration unter 10% ab einer Bestrahlungszeit von ca. 160 Minuten mit jeder beliebigen Bestrahlungsstärke erreicht werden. Die Kombination aus Initiatorkonzentration und der Bestrahlungsstärke nimmt durch die Einstellung der Initiierungsrate bei der P-MEP Einfluss auf den Monomerabbau. Für niedrige V59-Konzentrationen wird durch eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke der Monomerabbau unterstützt, da die Initiierungsraten insgesamt nicht zu hoch sind und keine schnellen Terminierungsreaktionen auftreten. Für höhere V59-Konzentrationen ergeben sich insgesamt höhere Initiierungsraten, die schnelle Terminierungsreaktionen aus der Kombination von Radikalketten begünstigen, so dass die Bestrahlungsstärke kaum mehr signifikant für den MMA-Umsatz ist (die Konturlinien verlaufen zunehmend paralleler zur Y-Achse).

Die experimentell ermittelten **Molekulargewichtsverteilungen** des gebildeten Polystyrol unterschieden sich deutlich von denen des PMMA (vgl. Kapitel 5.3.3). Bei der Analyse von **Polystyrol** zeigten sich zwei stark unterschiedliche polymere Spezies, wobei die erste Fraktion einem niedermolekularen Polystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht von (480 ± 150) g/mol entsprach, deren Konzentration $c(\text{PolymerS})$ je nach Versuchsbedingungen variierte. Zudem wurde in den meisten Experimenten des Versuchsplans eine zweite Fraktion mit mittlerem Molekulargewicht $M_w(\text{PolymerL})$ zwischen 58.000 und 140.000 g/mol detektiert, die ebenfalls in der gebildeten Konzentration $c(\text{PolymerL})$ variierte. Aus den Ergebnissen der SEC-Analysen wurden drei quadratische Modelle erstellt, die die Abhängigkeiten bei der Entstehung der Molekulargewichtsverteilungen des Polystyrol möglichst vollständig erfassen. Im Folgenden wird anhand dieser Modelle diskutiert, wie möglichst viel Polystyrol mit hohem Molekulargewicht bei gleichzeitig möglichst niedriger Konzentration des kurzkettigen Polymers mit 480 g/mol erzielt werden kann.

In Abbildung 5-30 sind in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Bestrahlungsstärke die Konturdiagramme für die Modellierung der **Konzentration** des **niedermolekularen Polystyrol** ($c(\text{PolymerS})$) in der oberen Zeile und in der unteren Zeile für die Modellierung der Konzentration des **langkettigen Polystyrol**

($c(\text{PolymerL})$) mit einem mittleren Molekulargewicht größer als 58.000 g/mol dargestellt. Die Konzentration der jeweiligen Polymerfraktion entspricht der Farbskalierung und die eingesetzte V59-Konzentration beträgt in der linken Spalte 0,5 Gew.-%, ansteigend nach rechts über 1 Gew.-% und 2 Gew.-% bis hin zu 5 Gew.-% in der rechten Spalte.

Den größten Einfluss auf die Konzentration $c(\text{PolymerS})$ des niedermolekularen Polystyrol (mit 480 g/mol) hat die eingesetzte V59-Konzentration, wobei mit steigender Initiatorkonzentration höhere $c(\text{PolymerS})$ Werte vorhergesagt werden (Abbildung 5-30, obere Zeile): Der Einsatz von 0,5 Gew.-% V59 führt zu $c(\text{Polymer S})$ zwischen 0 g/l und 15 g/l, mit 1 Gew.-% V59 ergibt sich die kleinere Polymerfraktion zu 0 g/l bis 17 g/l, mit 2 Gew.-% V59 steigt der möglicher Bereich weiter an auf 7 g/l bis 26 g/l und schließlich werden mit 5 Gew.-% V59 die höchsten Konzentrationen zwischen 16 g/l und 64 g/l erreicht. Diese Beobachtung stützt den Bildungsmechanismus, der bereits in Kapitel 5.3.3 diskutiert wurde und nachdem die niedermolekulare Spezies aus der vorzeitigen Kombination zweier Radikalketten entsteht. Je mehr Initiator eingesetzt wird, desto größer sind die Initiierungsraten bei der P-MEP und desto höher liegt die Wahrscheinlichkeit für diese schnellen Kettenterminierungsreaktionen.

Einen negativen Einfluss auf $c(\text{PolymerS})$, also hin zu niedrigeren Werten, hat sowohl eine Verlängerung der Bestrahlungszeit als auch eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke. Da in dieser Modellierung aber ebenso quadratische Effekte in $\{I^2\}$ (positiv im Vergleich zu $\{I\}$) und $\{t^2\}$ (negativ, vergleichbar mit $\{t\}$) in Kombination mit negativen Interaktionstermen $\{t \cdot \text{Konz}\}$ und $\{I \cdot \text{Konz}\}$ enthalten sind, ergeben sich in der Summe die Konturdiagramme für $c(\text{PolymerS})$ in Form von in die t - I -Ebene projizierten Sattel-Flächen (hyperbolischer Paraboloid), die sich mit zunehmender V59-Konzentration zu nahezu ebenen Flächen entwickeln. Zur Veranschaulichung sind im Anhang ergänzend die dreidimensionalen Darstellungen als Oberfläche angefügt (Anhang 10.2, Abbildung 10-13).

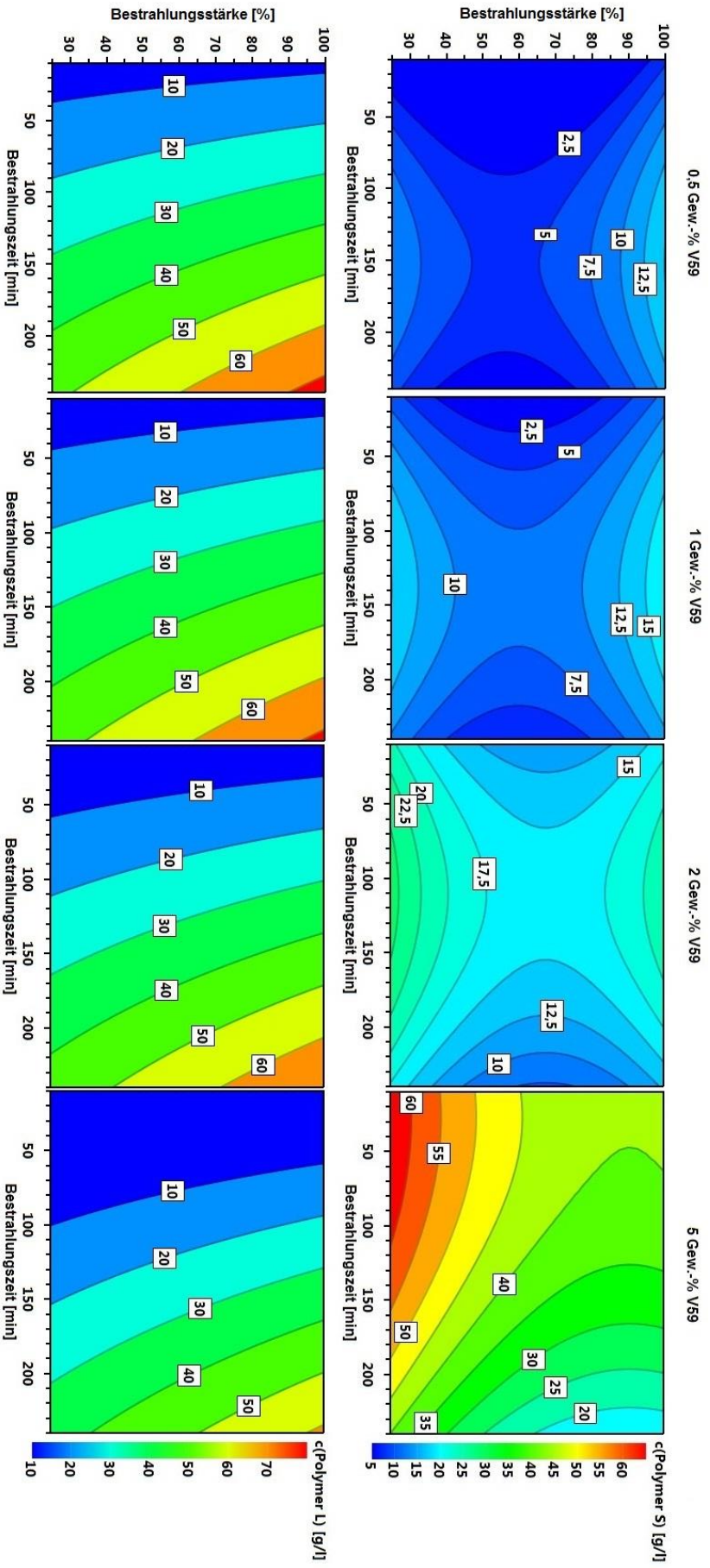


Abbildung 5-30: Konturdiagramme für die Konzentration an Polystyrol mit ca. 480 g/mol ($c(\text{Polymer S})$) obere Zeile) in g/l und die Konzentration an Polystyrol mit mindestens 58.000 g/mol ($c(\text{Polymer L})$) untere Zeile) in g/l bei der P-MEP in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit (10 - 240 Minuten) und der Bestrahlungsstärke (25 - 100%) mit steigender V59-Konzentration ($Konz = 0,5 / 1 / 2 / 5$ Gew.-%) in den Spalten von links nach rechts.

Für die Konzentration $c(\text{PolymerL})$ des Polymers mit Molekulargewicht größer als 58.000 g/mol (Abbildung 5-30, untere Reihe) sagt das Modell entgegengesetzte Abhängigkeiten voraus: Je länger die Bestrahlungszeit ist und/oder je höher die Bestrahlungsstärke ist, desto höher liegt $c(\text{PolymerL})$. Die Konzentration sinkt dagegen mit steigender Initiatorkonzentration, da hohe Initiierungsraten das Molekulargewicht durch Kettenterminierungsreaktionen limitieren. Der Koeffizient $\{t\}$ liefert den größten Beitrag zur Einstellung von $c(\text{PolymerL})$ und der positive Interaktionsterm $\{t \cdot I\}$ unterstützt ebenso die Bildung der langen Polystyrol-Ketten in hoher Konzentration. Die Konturdiagramme ergeben sich für alle V59-Konzentrationen zu ebenen Flächen (Abbildung 5-30, untere Zeile), die sich für die niedrigeren Initiatorkonzentrationen erstrecken über 5 - 73 g/l (mit 0,5 Gew.-% V59) bzw. 4 - 72 g/l (mit 1 Gew.-% V59) und für die höheren V59-Konzentrationen über 1 - 70 g/l (mit 2 Gew.-% V59) bzw. 0 - 61 g/l (mit 5 Gew.-% V59).

Möglichst viel Polystyrol mit hohem Molekulargewicht wird somit bei möglichst langen Bestrahlungszeiten und einer möglichst hohen Bestrahlungsstärke gebildet. Die Konzentration des Polystyrol mit 480 g/mol durchläuft dagegen mit Ablauf der Bestrahlungszeit, für eine V59-Konzentration kleiner als 5 Gew.-%, minimale Werte bei mittleren Bestrahlungsstärken zwischen 60 und 80% (Abbildung 5-30, obere Reihe). Dabei wird nach spätestens 150 Minuten (0,5 Gew.-% V59) ein lokales Maximum in $c(\text{PolymerS})$ durchlaufen, das mit steigender V59-Konzentration früher auftritt. Nach Durchschreiten dieses lokalen Maximums sinkt die Konzentration des kleineren Polymers zugunsten des langkettigen Polymers ab. Diese Beobachtung lässt sich auf die Konkurrenz zwischen Bildungs- und Verbrauchsreaktionen der niedermolekularen Polystyrol-Spezies zurückführen: Zu Beginn der Bestrahlungszeit dominieren die Bildungsreaktionen, vor allem bei hohen Initiatorkonzentrationen/Initiierungsraten und $c(\text{PolymerS})$ steigt an, so lange bis sich ein quasi-stationäres Gleichgewicht zwischen Bildung und Verbrauch eingestellt hat. Für hohe Bestrahlungszeiten dominieren die Verbrauchsreaktionen, also Kettenübertragungsreaktionen zwischen gebildeten Makroradikalen und der niedermolekularen Spezies (Molmassenregler), so dass die kurzen Ketten unter Monomeranlagerung weiter wachsen können ($M_w > 58.000$ g/mol). Der Einsatz von 5 Gew.-% V59 stellt einen anderen Extremfall dar, bei dem von Beginn der Bestrahlungszeit an eine hohe Konzentration an Polystyrol mit 450 g/mol (mindestens 38 g/l, $I = 100\%$, $t = 10$ min) gebildet wird und dessen Konzentration bei 100% Bestrahlungsstärke mit zunehmender Bestrahlungszeit kontinuierlich auf einen

Minimalwert von 16 g/l nach 240 Minuten abfällt.

Die optimalen Bedingungen, die sich bei der P-MEP von Styrol für eine Minimierung von $c(\text{PolymerS})$ bei gleichzeitiger Maximierung von $c(\text{PolymerL})$ ergeben sind der Einsatz von 0,5 - 1 Gew.-% V59 bei einer Bestrahlungsstärke von 65% und einer Bestrahlungszeit von 240 Minuten. Daraus ergeben sich 1 - 3 g/l Polystyrol mit 480 g/mol und 62 - 60 g/l Polystyrol mit einem Molekulargewicht größer 58.000 g/mol.

Ein drittes Modell wurde für das **Molekulargewicht** des **langkettigen Polystyrols** erstellt, das abhängig von den Versuchsbedingungen zwischen 58.000 g/mol und 140.800 g/mol variierte. Die Modellierung zeigt, dass das Molekulargewicht, ebenso wie die Konzentration mit der dieses langkettige Polystyrol gebildet wird, mit einer Erhöhung der Bestrahlungsstärke zunimmt. Mit steigender Initiatorkonzentration werden kürzere Polystyrol-Ketten mit mindestens 58.000 g/mol (in geringerer Konzentration) gebildet. Die Konturdiagramme für das Molekulargewicht $M_w(\text{PolymerL})$ als Response zeigt Abbildung 5-31, aufgetragen als t gegen I für vier verschiedene eingesetzte V59-Konzentrationen. Mit steigender V59-Konzentration (von links nach rechts) lässt sich das Molekulargewicht über einen größeren Bereich mit immer kleineren Maximalwerten variieren: 89.000 - 158.000 g/mol (0,5 Gew.-% V59), 73.000 - 150.000 g/mol (1 Gew.-% V59), 41.000 - 138.000 g/mol (2 Gew.-% V59) 0 - 123.000 g/mol (5 Gew.-% V59). Für eine V59-Konzentration zwischen 0,5 und 1 Gew.-% wird die Abhängigkeit des Molekulargewichts durch eine Sattel-Fläche beschrieben. Für die höheren Konzentrationen ergibt die Vorhersage zunehmend eine bezüglich $M_w(\text{PolymerL})$ kontinuierlich ansteigende Ebene, mit den größten M_w -Werten bei 100% Bestrahlungsstärke und 240 Minuten Bestrahlungszeit.

Beim Einsatz von bis zu 2 Gew.-% V59 steigt das Molekulargewicht mit der Bestrahlungszeit auf einen Maximalwert bei 130 - 200 Minuten an, wobei das globale Maximum mit 100% Bestrahlungsstärke erreicht wird. Nach dem Durchschreiten des Maximums wird wieder die Bildung zunehmend kürzere Polystyrol-Ketten vorhergesagt, wobei dieser Trend für alle Bestrahlungsstärken zu beobachten ist (< 2 Gew.-% V59) und mit zunehmender V59-Konzentration weniger ausgeprägt ist.

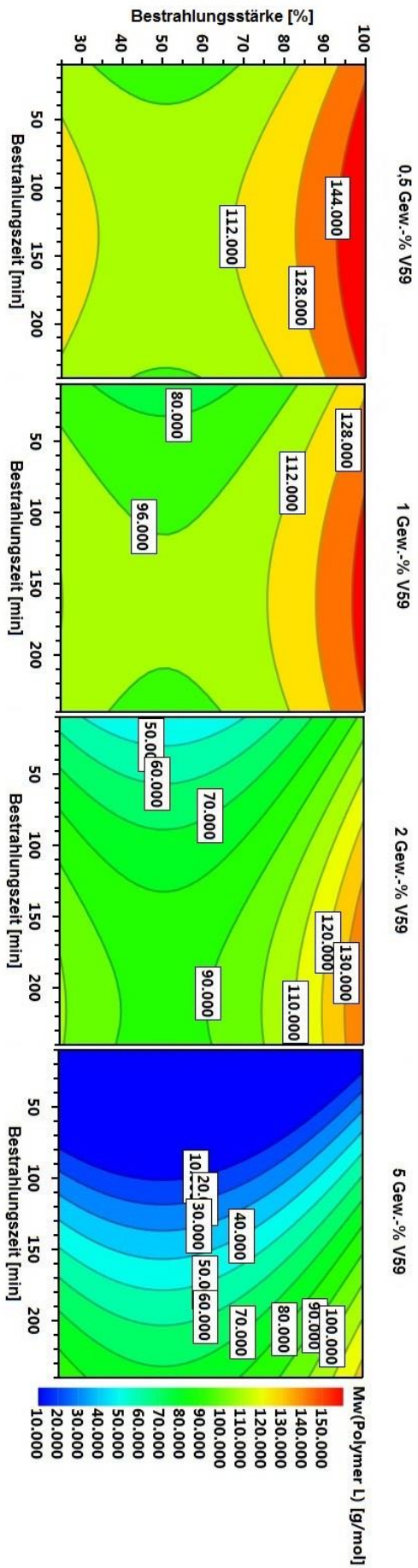


Abbildung 5-31: Konturdiagramme für das Molekulargewicht (M_w (Polymer L)) des langkettigen Polystyrol in g/mol bei der P-MEP in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit ($t = 10 - 240$ Minuten) und der Bestrahlungsstärke (25 - 100%) mit steigender V59-Konzentration ($Konz = 0,5 / 1 / 2 / 5$ Gew.-%) von links nach rechts.

Zum Beispiel werden mit 0,5 Gew.-% V59 bei 50% Bestrahlungsstärke ($t = 10$ min) Polystyrol-Ketten mit $M_w = 89.000$ g/mol gebildet, die im Maximum auf 100.000 g/mol anwachsen und danach wieder auf bis zu 94.000 g/mol ($t = 240$ Minuten) abnehmen, oder es zeigt sich mit 2 Gew.-% V59 bei ca. 50% Bestrahlungsstärke eine Entwicklung von $M_w = 42.000$ g/mol ($t = 10$ min) über 88.000 g/mol zu $M_w = 87.000$ g/mol ($t = 240$ Minuten). Für V59-Konzentrationen größer 2 Gew.-% tritt solch ein lokales Maximum nicht mehr auf. Der Zeitpunkt zu dem das Maximum in M_w auftritt fällt ungefähr mit dem des lokalen Maximums in $c(\text{PolymerS})$ (< 2 Gew.-% V59) zusammen (Abbildung 5-30, obere Zeile). Ab diesem Zeitpunkt laufen zunehmend Kettenübertragungsreaktionen auf das niedermolekulare Polystyrol (480 g/mol) ab, das dadurch weiter wachsen kann ($c(\text{PolymerS})$ sinkt) und es werden gleichzeitig Polymerradikale terminiert, die ohne den Kettenübertragungsschritt weiter gewachsen wären. Für V59-Konzentrationen kleiner 2 Gew.-% sagt das Modell eine Limitierung des Molekulargewichts auf ca. 158.000 g/mol voraus, was ebenfalls dafür spricht, dass bei der P-MEP von Styrol Kettenübertragungsreaktionen eine wichtige Rolle spielen [77]. Extrapolationen über den Variationsbereich der Faktoren hinaus sind für die Modellierungen mit großen Unsicherheiten verbunden, so dass nicht sicher gesagt werden kann, ob das Molekulargewicht auch für V59-Konzentrationen größer als 2 Gew.-% nach oben limitiert ist.

Zusammengefasst kann für die P-MEP von Styrol festgehalten werden, dass weniger als 2 Gew.-% V59 einzusetzen sind, um möglichst lange Polymerketten in möglichst hoher Konzentration und möglichst wenig der niedermolekularen Polystyrol-Spezies bei gleichzeitiger Optimierung der Gesamtmenge an Polymer zu erzielen. Bei der Wahl der Bestrahlungszeit und der Bestrahlungsstärke muss dagegen ein Kompromiss eingegangen werden: Bei einer mittleren Bestrahlungsstärke von 60% und maximaler Bestrahlungszeit von 240 Minuten wird Styrol zu einem sehr geringen Anteil zu kurzen Ketten (< 7 g/l) und zu einem hohen Anteil zu langen Ketten (> 56 g/l) mit einem Molekulargewicht bis zu 95.000 g/mol umgesetzt. Soll dagegen ein höheres Molekulargewicht (bis zu 158.000 g/mol) erreicht werden, ist dies nur in einer geringeren Konzentration (> 39 g/l) und bei gleichzeitiger Förderung der Bildung der niedermolekularen Spezies (< 21 g/l) bei 100% Bestrahlungsstärke und mit mittleren Bestrahlungszeiten (ca. 130 Minuten) möglich. Da die Konzentration an gebildetem Polystyrol mit dem Monomerumsatz korreliert ist, verbleibt bei

100% Bestrahlungsstärke und einer mittleren Bestrahlungszeit mehr Styrol (Abbildung 5-27, RMC = 38%) nicht umgesetzt neben Polystyrol, als bei mittlerer Bestrahlungsstärke und 240 Minuten Bestrahlungszeit (RMC = 26%).

Die P-MEP von MMA lieferte experimentell **Molekulargewichtsverteilungen**, die sich, wie bereits in Kapitel 5.3.3 aufgezeigt wurde, von denen des Polystyrol deutlich unterscheiden. Für **PMMA** wurden unter allen Versuchsbedingungen bimodale Molekulargewichtsverteilungen detektiert, die sich um etwa eine Größenordnung im Molekulargewicht unterscheiden. Im Gegensatz zu M_w des langkettigen Polystyrol variierte das Molekulargewicht der PMMA-Fractionen nicht mit den Versuchsbedingungen. Dabei ergab sich experimentell ein mittleres Molekulargewicht von (137.000 ± 5.000) g/mol für die längere PMMA-Kette bzw. (74.000 ± 23.000) g/mol für die etwas kürzere Kettenlänge (vgl. Polystyrol 58.000 bis 140.000 g/mol). Die Konzentration beider PMMA-Fractionen variierte über den untersuchten Bereich der Faktoren. Daher wurden für die P-MEP von MMA zwei quadratische Modelle erstellt, eines für die Konzentration mit der die längere PMMA-Fraktion gebildet wurde ($c(\text{PolymerL})$ in g/l) und eines für die Konzentration der „mittleren Kettenlänge“ ($c(\text{PolymerM})$ in g/l), wobei die Bezeichnung in dieser Form gewählt wurde um zu verdeutlichen, dass im Fall der P-MEP von MMA keine niedermolekulare Spezies (PolymerS), wie bei der P-MEP von Styrol, gebildet wurde.

Abbildung 5-32 zeigt das Konturdiagramm für die **Konzentration der längeren PMMA-Kette** (137.000 g/mol) in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit und der Initiatorkonzentration. Diese Modellierung ergab, dass eine Änderung der Bestrahlungsstärke zwischen 25 und 100% keinen Effekt auf $c(\text{PolymerL})$ des PMMA zeigt, wohingegen $c(\text{PolymerL})$ für Polystyrol abhängig ist von allen drei Faktoren $t/I/Konz$ (Abbildung 5-30, untere Zeile). In Abhängigkeit der Bestrahlungszeit und der V59-Konzentration können für die Konzentration $c(\text{PolymerL})$ des PMMA Werte zwischen 0 und 76 g/l erzielt werden. Bezüglich der eingesetzten V59-Konzentration verhält sich $c(\text{PolymerL})$ für PMMA wie $c(\text{PolymerL})$ für Polystyrol: Je höher die V59-Konzentration ist, desto niedriger liegt die Konzentration des langkettigen PMMA. Zum Beispiel werden mit 1 Gew.-% V59 zwischen 3 und 69 g/l der längeren PMMA-Kette gebildet, wohingegen 4 Gew.-% V59 zu maximal 28 g/l $c(\text{PolymerL})$ führt.

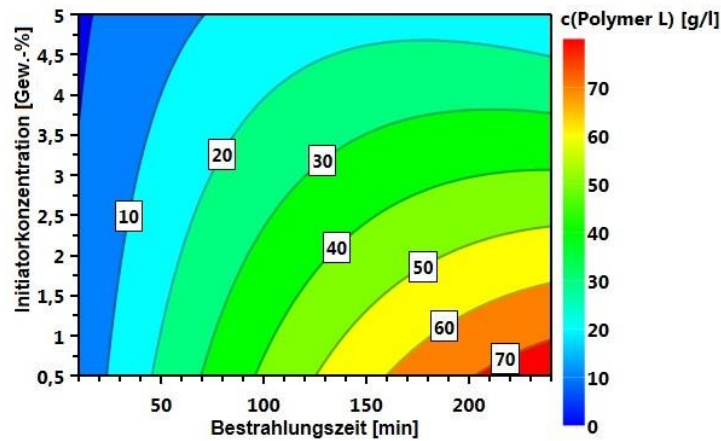


Abbildung 5-32: Konturdiagramm für die Konzentration des PMMA ($c(\text{Polymer L})$ in g/l) mit Molekulargewicht 137.000 g/mol bei der P-MEP in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit ($t = 10 - 240$ min) und der eingesetzten V59-Konzentration (0,5 - 5 Gew.-% V59).

Bei konstanter V59-Konzentration und steigender Bestrahlungszeit steigt die Konzentration an PMMA mit 137.000 g/mol. Für große Initiatorkonzentrationen kommt der Einfluss der negativen Koeffizienten $\{t^2\}$ und $\{t \cdot \text{Konz}\}$ zum Tragen, so dass Änderungen in t weniger entscheidend werden und sich sogar ein leichtes Absinken von $c(\text{Polymer L})$ mit t andeutet. Beim Einsatz von V59 kleiner 1 Gew.-% werden relativ wenige Polymerketten gleichzeitig gestartet und polymerisieren zu PMMA mit hohem Molekulargewicht, so dass mehr dieser langen Ketten gebildet werden je länger die Bestrahlungszeit ist. Das Konzentrationsmaximum von $c(\text{Polymer L})$ mit 76 g/l wird unabhängig von der Bestrahlungsstärke mit 0,5 Gew.-% V59 nach 240 Minuten erreicht. Diese Polymerisationsbedingungen ähneln also den Bedingungen der T-MEP von MMA (vgl. Kapitel 5.3.3), unter denen im Mittel 0,5 wachsende Polymerketten pro Miniemulsionstropfen vorliegen, wodurch die Bildung eines hohen Molekulargewichts begünstigt wird [75]. Die Bestrahlungszeit zum Erreichen der maximalen Polymerkonzentration liegt allerdings höher, als die Polymerisationszeit bei der T-MEP, da für die photochemischen Initiierung die Eindringtiefe der Photonen eine Rolle spielt und dabei zunächst nur die „vorderen“ Volumenelemente mit Photonen wechselwirken können.

Zusätzlich wird bei der P-MEP eine **PMMA**-Fraktion mit **mittlerem Molekulargewicht** von ca. 74.000 g/mol gebildet, dessen **Konzentrationsabhängigkeit** in dem Konturdiagramm in Abbildung 5-33 dargestellt ist. Es ergibt sich eine Abhängigkeit für $c(\text{PolymerM})$ von der Bestrahlungszeit, der Initiatorkonzentration und der Bestrahlungsstärke, die pro Konturdiagramm konstant gehalten wurde (25, 50, 75, 100% von links nach rechts). Die Bereiche der möglichen $c(\text{PolymerM})$ -Werte liegen bei 25% Bestrahlungsstärke zwischen 0 und 120 g/l, für 50% Bestrahlungsstärke ergibt sich eine Konzentration zwischen 0 und 130 g/l, mit 75% werden 0 bis 137 g/l erreicht und für $I = 100\%$ variiert $c(\text{PolymerM})$ zwischen 0 und 147 g/l. Für V59-Konzentrationen kleiner 3 Gew.-% steigt die Konzentration an PMMA mit 74.000 g/mol sowohl mit steigender V59-Konzentration, als auch mit verlängerter Bestrahlungszeit, wobei der Koeffizient von $\{t\}$ den größten Beitrag liefert. Längere Bestrahlungszeiten geben der Polymerisationsreaktion mehr Zeit, längere PMMA-Ketten auszubilden, analog zur Erhöhung von $c(\text{PolymerL})$ mit t . Für die Bildung der mittleren PMMA-Ketten scheint aber, im Vergleich zu der Bildung der langen PMMA-Ketten (Abbildung 5-32), eine gewisse Menge mehr an V59-Radikalen zur Verfügung stehen zu müssen, da $c(\text{PolymerM})$ für V59 kleiner 3 Gew.-% eine positive Beeinflussung durch den Einsatz höherer Initiatorkonzentrationen (und höherer Bestrahlungsstärken) erfährt. In Kapitel 5.3.3 wurden zur Erklärung der unterschiedlichen Molmassen, die bei der P-MEP von MMA gebildet werden, Kettenübertragungsreaktionen auf das Tensid in der Monomer/Wasser Grenzschicht herangezogen. In kleineren ME-Tropfen kann von einer erhöhten Wahrscheinlichkeit dieser Kettenabbruchreaktionen ausgegangen werden, so dass PMMA mit 74.000 g/mol bevorzugt gebildet wird und daher in diesen Tropfen höhere V59-Konzentrationen nötig sind, um weitere Radikalketten zu starten und damit $c(\text{PolymerM})$ steigt.

Die Konzentration der mittleren PMMA-Ketten durchläuft maximale Werte für eine V59-Konzentration zwischen 3 und 4 Gew.-% und erreicht ein globales Maximum nach 240 Minuten Bestrahlungszeiten, da dort die negativen Koeffizienten von $\{t^2\}$ und $\{\text{Konz}^2\}$ zunehmend mehr an Einfluss gewinnen. Eine weitere Erhöhung der Initiatorkonzentration bewirkt, ähnlich wie für das langkettige PMMA (Abbildung 5-32), eine geringere Konzentration des mittleren PMMA mit 74.000 g/mol.

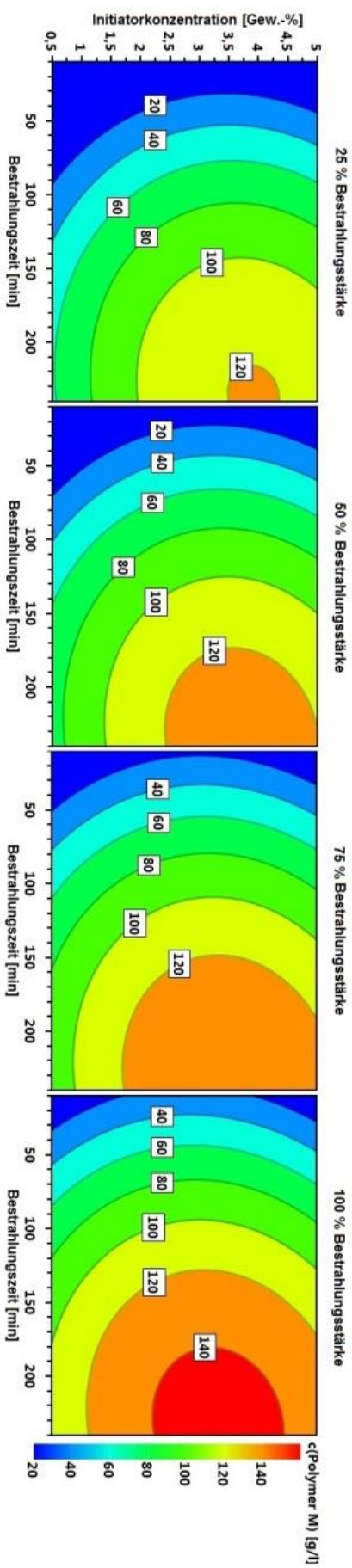


Abbildung 5-33: Konturdiagramme für die Konzentration des PMMA ($c(\text{Polymer M})$ in g/l) mit Molekulargewicht 74.000 g/mol bei der P-MEP in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit ($t = 10 - 240$ min) und der eingesetzten V59-Konzentration (0,5 - 5 Gew.-% V59) mit steigender Bestrahlungsstärke (25, 50, 75, 100 %) von links nach rechts.

Das globale Maximum in $c(\text{PolymerM})$ wird bei 25% Bestrahlungsstärke mit 3,8 Gew.-% V59 erreicht und verschiebt sich mit zunehmender Bestrahlungsstärke zu niedrigeren V59-Konzentrationen. So sind beim Einsatz von 100% Bestrahlungsstärke bereits 3 Gew.-% V59 ausreichend um eine maximale Konzentration an PMMA-Ketten mit 74.000 g/mol zu bilden. Mit hohen Bestrahlungsstärken wird bereits aus einer geringeren Menge an V59 die nötige Anzahl an V59-Radikalen gebildet, um genügend Polymerketten zu starten, die zu einem Molekulargewicht von 74.000 g/mol anwachsen können.

Zusammenfassend ergibt sich für die Molekulargewichtsverteilung des PMMA, dass eine Optimierung der Konzentration beider Kettenlängen (74.000 g/mol bzw. 134.000 g/mol) nicht gleichzeitig möglich ist. Zwar ist eine Bestrahlungszeit von 240 Minuten für beide Konzentrationen günstig und 100% Bestrahlungsstärke beeinflusst $c(\text{PolymerL})$ nicht negativ, es ergibt sich aber in beiden Fällen eine unterschiedliche „optimale“ V59-Konzentration. Um den Maximalwert für $c(\text{PolymerM})$ zu erreichen werden höhere V59-Konzentrationen benötigt, die gleichzeitig zu einer geringeren Konzentration der längsten PMMA-Ketten führen und umgekehrt. Eine möglichst hohe Gesamtmenge an PMMA wird mit einer V59-Konzentration zwischen 1,5 und 2,5 Gew.-% erzielt (ca. 130 g/l $c(\text{PolymerM})$ bzw. ca. 50 g/l $c(\text{PolymerL})$).

Die Diskussion der Modellierungen zur photochemisch initiierten Polymerisation in Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen zeigt deutlich, dass über eine Variation der Bestrahlungszeit, der Bestrahlungsstärke, sowie der eingesetzten Menge an V59 Einfluss auf die Polymereigenschaften (Responses) über einen weiten Bereich genommen werden kann. Je nach Anforderung können die Polymereigenschaften durch die P-MEP gezielt eingestellt werden. Eine Optimierung aller Responses gleichzeitig, also die Einstellung eines möglichst hohen Molekulargewichts des Polymers in hoher Konzentration im Minimum des kleinsten erreichbaren Rest-Monomer-Gehalts, ist unter den gewählten Versuchsbedingungen der P-MEP weder für Styrol- noch für MMA-Miniemulsionen möglich, könnte für andere Monomer-Initiator-Paarungen jedoch einfacher möglich sein (z.B. beim Einsatz typischer Photoinitiatoren).

In Tabelle 5.5 (Styrol-ME) bzw. Tabelle 5.6 (MMA-ME) wird nochmals der **Vergleich** zwischen **thermisch und photochemisch initiiertes MEP** aufgegriffen. Die erste Spalte enthält jeweils die Ergebnisse der T-MEP aus Kapitel 5.3.3, die zweite Spalte das Ergebnis einer Faktor-Kombination, die dem Ergebnis der T-MEP möglichst nahe kommt und die dritte Spalte erhält eine zweite Kombination aus Faktoren unter Optimierung einer der Responses (M_w für Styrol, bzw. $c(\text{PolymerM})$ für MMA).

| Styrol- Miniemulsion: Response | T-MEP^a nach 100 min 2,3 Gew.-% V59 70°C | P-MEP $t = 240$ min 0,5 Gew.-% V59 $I = 65\%$ | P-MEP, $M_w \uparrow$ $t = 240$ min 0,5 Gew.-% V59 $I = 100\%$ |
|---|--|---|---|
| RIC [%] | 80 | 37 | 30 |
| RMC [%] | 0 | 25 | 17 |
| $c(\text{PolymerS})$ mit (480 ± 150) g/mol | - | 1 g/l | 11 g/l |
| $c(\text{PolymerL})$ | 180 g/l | 62 g/l | 73 g/l |
| $M_w(\text{PolymerL})$ | 101.000 g/mol | 100.000 g/mol | 146.000 g/mol |

Tabelle 5.5: Ergebnisse des DoE zur photochemisch initiierten Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen im Vergleich zur thermisch initiierten MEP und unter Optimierung des Molekulargewichts des Polystyrols (rechte Spalte). ^aErgebnisse der T-MEP aus Kapitel 5.3.3

Bei der P-MEP von Styrol ergibt sich mit einer Bestrahlungsstärke von 65% und 0,5 Gew.-% V59 nach 240 Minuten Polystyrol mit ähnlichem Molekulargewicht wie bei der T-MEP, allerdings mit 62 g/l nur zu einem Drittel der Konzentration. Dementsprechend liegt auch der Rest-Styrol-Gehalt unter diesen Bedingungen der P-MEP um 25% höher. Die Konzentration an niedermolekularem Polystyrol ist bei der P-MEP nach 240 Minuten mit 1 g/l vernachlässigbar klein und kommt damit dem Ergebnis der T-MEP sehr nahe. Erfolgt die Bestrahlung der Miniemulsion dagegen mit 100% Bestrahlungsstärke statt mit 65%, wird Polystyrol mit höherem Molekulargewicht gebildet, das mit 146.000 g/mol deutlich größer als das Polystyrol nach der T-MEP ist. Der RMC-Wert sinkt unter diesen Bedingungen der P-MEP, allerdings steigt auch $c(\text{PolymerS})$ auf 11 g/l an. Für Styrol-ME führen T-MEP und P-MEP also zu unterschiedlichen Ergebnissen, allerdings liegen bezüglich einer Maximierung des Molekulargewichts die Vorteile auf Seiten der P-MEP.

| MMA-Miniemulsion: Response | T-MEP ^a nach 40 min 2,3 Gew.-% V59 70°C | P-MEP <i>t</i> = 240 min 1,6 Gew.-% V59 <i>I</i> = 100% | P-MEP, c(PolyM) [↑] <i>t</i> = 240 min 3,5 Gew.-% V59 <i>I</i> = 100% |
|-------------------------------|---|--|---|
| RIC [%] | 80 | 52 | 52 |
| RMC [%] | 0 | 3 | 1 |
| PolymerM | 98.200 g/mol 140 g/l | (74.000 ± 23.000) g/mol 130 g/l | 147 g/l |
| PolymerL | 138.600 g/mol 70 g/l | (137.000 ± 4.800) g/mol 60 g/l | 35 g/l |

Tabelle 5.6: Ergebnisse des DoE zur photochemisch initiierten Polymerisation von MMA-Miniemulsionen im Vergleich zur thermisch initiierten MEP und unter Optimierung der Konzentration des PolymerM (rechte Spalte). ^aErgebnisse der T-MEP aus Kapitel 5.3.3

Ähnliche Ergebnisse zur T-MEP von MMA-Miniemulsionen können bei der P-MEP nach 240 Minuten bei 100% Bestrahlungsstärke und mit 1,6 Gew.-% V59 erzielt werden. Obwohl unter diesen Bedingungen der P-MEP fast 30% mehr V59 abgebaut wird, ergibt sich ein mit der T-MEP vergleichbares Molekulargewicht für beide PMMA-Spezies und ähnliche Konzentrationswerte, bei einem fast vollständigen MMA-Umsatz. Wird dagegen bei der P-MEP mehr V59 eingesetzt (3,5 Gew.-%), lässt sich die Konzentration der mittleren PMMA-Ketten (74.000 g/mol) auf 147 g/l maximieren, wodurch allerdings gleichzeitig die Konzentration der längeren PMMA-Kette auf 35 g/l sinkt.

Zusätzlich zu den Responses, die für das jeweilige Monomer modelliert wurden, wurde für jedes Experiment des Versuchsplans die **Größenverteilung der Polymerpartikel** analysiert und deren **Morphologie** im Elektronenmikroskop untersucht. Wie bereits in Kapitel 5.3.3 diskutiert wurde, bestimmt hauptsächlich der Emulgierprozess unter Einsatz des Tensids, die Größenverteilung der Monomertropfen, die dann nach dem Mechanismus der MEP in einer 1:1-Kopie zu den Polymerpartikeln polymerisiert werden [38][57]. Daher wurden für die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse und der Partikelmorphologie keine Modelle erstellt, stattdessen werden sie im Folgenden anhand der Extremfälle beispielhaft dargestellt und diskutiert.

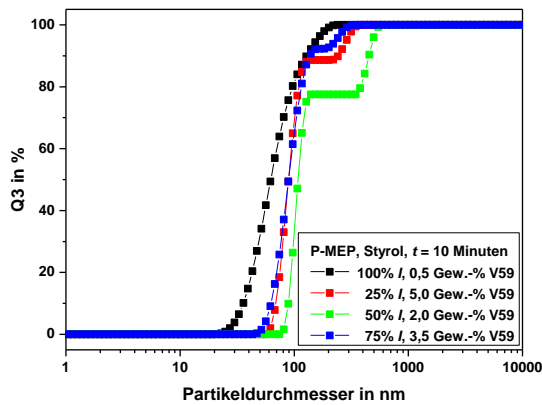


Abbildung 5-34: Partikelgrößenverteilungen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der P-MEP unter verschiedenen Bedingungen des DoE, die nach nur 10 Minuten Bestrahlungszeit unterschiedliche Partikelgrößen liefern.

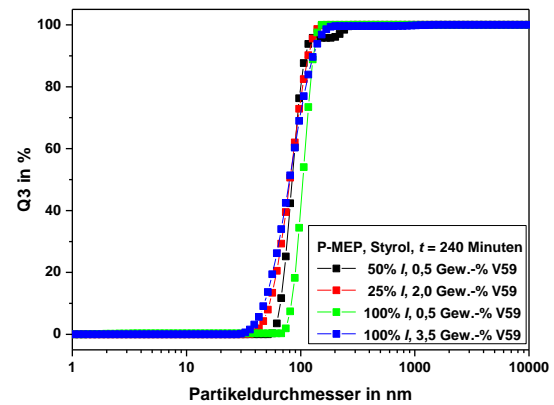


Abbildung 5-35: Partikelgrößenverteilungen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der P-MEP unter verschiedenen Bedingungen des DoE, die nach 240 Minuten annähernd monomodale Verteilungen darstellen.

In Abbildung 5-34 und 5-35 sind ausgewählte Partikelgrößenverteilungen für **Polystyrol** dargestellt, worin zum Vergleich Versuche mit nur 10 minütiger Bestrahlungszeit Versuchen mit maximaler Bestrahlungszeit gegenübergestellt wurden. In Abbildung 5-34 sind die Verteilungen entweder bimodale oder über einen großen Bereich monomodal ($t = 10$ min), wohingegen alle Verteilungen der Abbildung 5-35 einem sehr ähnlichen Verlauf folgen ($t = 240$ min). Nach 10 Minuten Bestrahlungszeit unterschieden sich die Ergebnisse vor allem in der Partikelgröße des kleineren Volumenanteils, wohingegen die dominierende Partikelgröße für alle Versuchsbedingungen zwischen 70 und 100 nm lag. Dieser Größenbereich ist eindeutig in allen Verteilungen aus Abbildung 5-35 für eine Bestrahlungszeit von 240 Minuten wieder zu finden.

Diese Verteilungen wurden korreliert mit der Morphologie der Partikel, die unter dem Elektronenmikroskop abgebildet wurde. Die REM-Aufnahmen der Abbildung 5-36 zeigen stark verklebte Strukturen, die andeutungsweise sphärische Partikel erkennen ließen. Diese Strukturen entsprechen dem typischen Bild aller Polymerproben, die nur einer 10 minütigen Bestrahlungszeit, das heißt zu kurz polymerisiert, ausgesetzt waren. Da die Strukturen weit entfernt sind von der scharf abgegrenzten, sphärischen Partikelstruktur, lassen sich damit die Abweichungen der gemessenen PCCS-Größenverteilungen aus Abbildung 5-34 erklären (vgl. Kapitel 4.5).

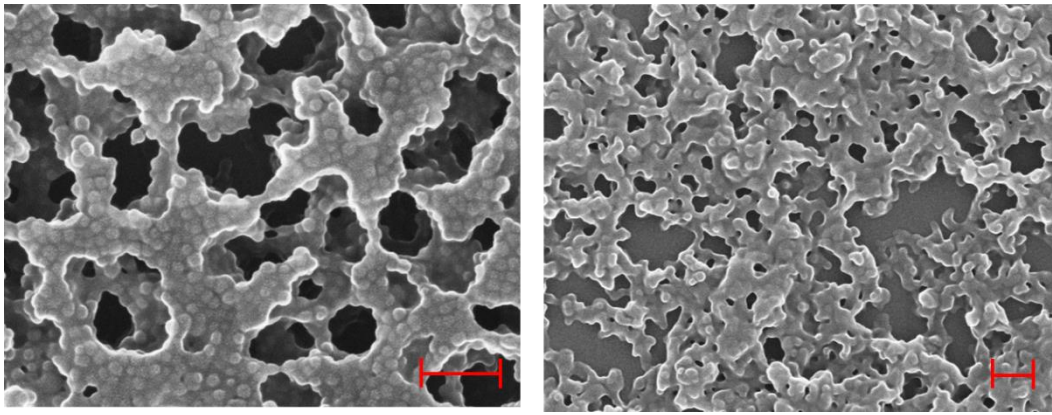


Abbildung 5-36: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 10 Minuten unter ausgewählten Bedingungen des DoE (links: 25% *I* und 2 Gew.-% V59; rechts: 75% *I* und 3,5 Gew.-% V59). Maßstabsleisten: 200 nm.

Die Partikelmorphologien zeigten nur für sehr geringe Bestrahlungszeiten eine Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen, da nur diese kurzen Zeiten mit sehr hohen RMC-Werten korreliert waren. In allen Fällen, in denen die Polymerisation dagegen weit genug fortgeschritten war, ergaben sich Partikelmorphologien aus sphärisch, scharf voneinander abgegrenzten Polystyrol-Partikeln. Typische REM-Aufnahmen dieser Polymerpartikel sind in Abbildung 5-37 zu erkennen ($t = 240$ min), deren Partikelgrößen mit den monomodalen PCCS-Größenverteilungen korrelieren (Abbildung 5-35) und sich zu 90 - 100 nm ergaben.

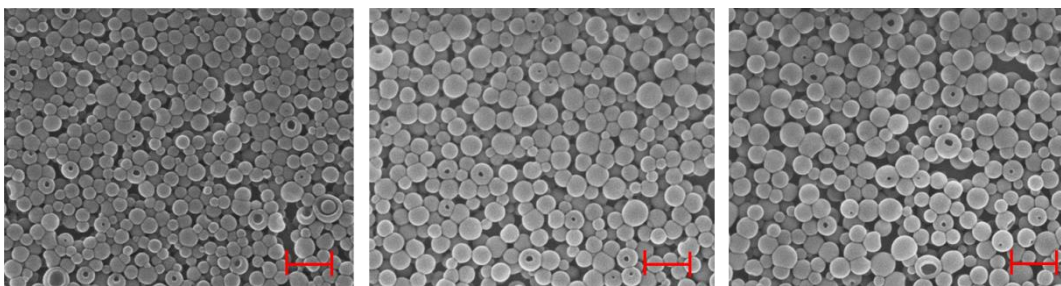


Abbildung 5-37: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 240 Minuten unter ausgewählten Bedingungen des DoE (links: 25% *I* und 2 Gew.-% V59; Mitte: 75% *I* und 2 Gew.-% V59; rechts: 100% *I* und 0,5 Gew.-% V59). Maßstabsleisten: 200 nm.

Für die gemessenen Größenverteilungen der **PMMA**-Partikel wurde in den Abbildungen 5-38 und 5-39 ein analoger Vergleich für 10 und 240 Minuten Bestrahlungszeiten angestellt. Nach 10 Minuten Bestrahlungszeit ergaben sich für die PMMA-Partikelgrößenverteilungen noch deutlichere Unterschiede als im Fall der Polystyrol-Partikel, wobei in Abbildung 5-38 die erste Mode der bimodalen Verteilung eine Partikelgröße zwischen 40 und 120 nm und die zweite Mode zwischen 190 und 360 nm aufzeigte. Nach 240 Minuten Bestrahlungszeit ergaben sich unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen monomodale Verteilungen mit einem Maximum in der Partikelgröße zwischen 160 und 190 nm (Abbildung 5-39).

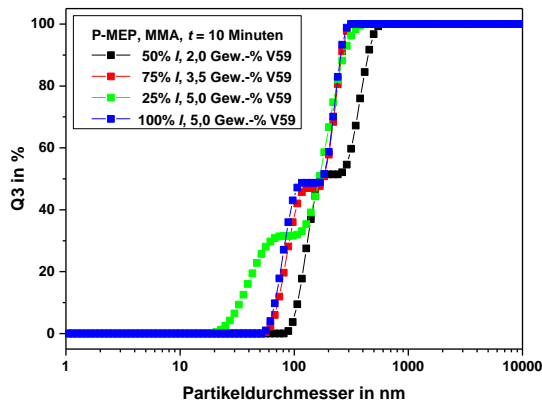


Abbildung 5-38: Partikelgrößenverteilungen der PMMA-Partikel, gebildet bei der P-MEP unter verschiedenen Bedingungen des DoE, die nach nur 10 Minuten Bestrahlungszeit unterschiedliche Partikelgrößen liefern.

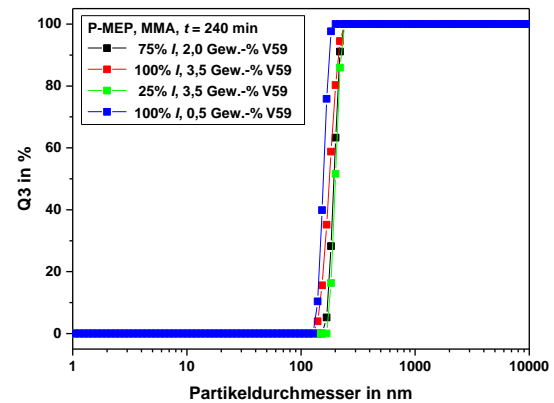


Abbildung 5-39: Partikelgrößenverteilungen der PMMA-Partikel, gebildet bei der P-MEP unter verschiedenen Bedingungen des DoE, die nach 240 Minuten monomodale Verteilungen darstellen.

Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 5-40 liefern den gleichen Zusammenhang zwischen der Morphologie der PMMA-Partikel und einer kurzer Bestrahlungszeit (10 Minuten), wie er bereits für die Polystyrol-Partikel beobachtet wurde. Kurze Bestrahlungszeiten reichten nicht aus, damit die Polymerisation weit genug fortschreiten konnte und es waren, statt sphärischen Polymerpartikel stark verklebte Polymerfilme unter dem Elektronenmikroskop zu erkennen. Diese nicht sphärischen Partikelstrukturen wirkten sich negativ auf die Verlässlichkeit der PCCS-Analysen aus, womit sich die starken Unterschiede in den gemessenen Größenverteilungen aus Abbildung 5-38 erklären lassen.

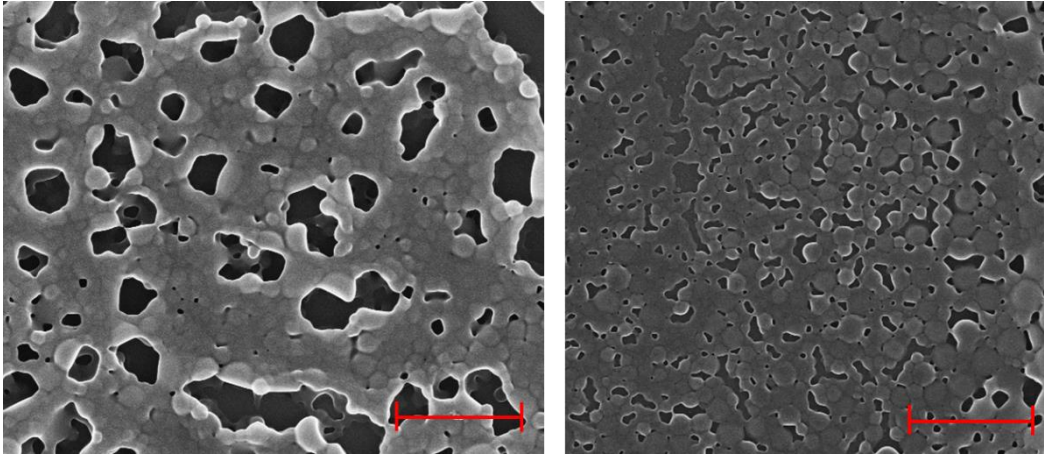


Abbildung 5-40: REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation nach 10 Minuten unter ausgewählten Bedingungen des DoE (links: 100% *I* und 5 Gew.-% V59; rechts: 25% *I* und 0,5 Gew.-% V59). Maßstabsleisten: 1000 nm.

Abbildung 5-41 repräsentiert typische REM-Aufnahmen, wie sie bei der P-MEP von MMA bei höhere Bestrahlungszeiten erhalten wurden (dargestellt 240 bzw. 125 Minuten). Alle Aufnahmen zeigen sphärische PMMA-Partikel, die im Vergleich zum Polystyrol teilweise kleine Brücken zwischen den Partikeln ausbildeten. Auffällig war bei allen PMMA-Proben außerdem, dass neben der am häufigsten vorkommenden Partikelgröße von ca. 130 nm eine zweite Partikelgröße zwischen 300 und 400 nm reproduzierbar auftrat. Demzufolge stellten die monomodalen Partikelgrößenverteilungen aus Abbildung 5-39 eher einen Mittelwert der „wahren“ Partikelgrößen dar.

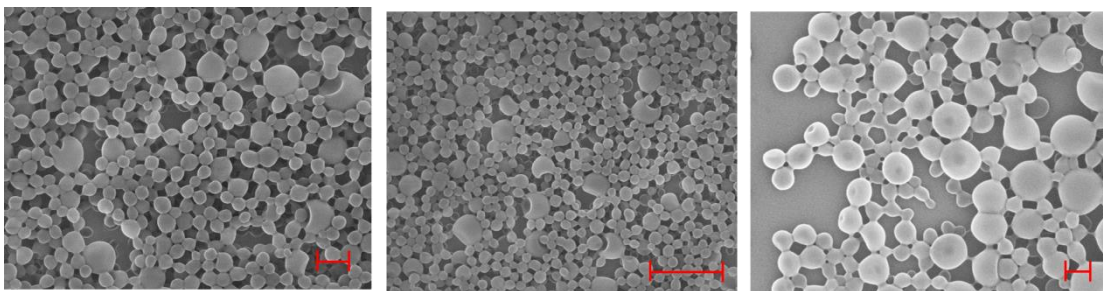


Abbildung 5-41: REM-Aufnahmen der PMMA-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation unter ausgewählten Bedingungen des DoE (nach 240 Minuten: links: 25% *I* und 3,5 Gew.-% V59; Mitte: 75% *I* und 2 Gew.-% V59 bzw. nach 125 Minuten: rechts: 100% *I* und 2,8 Gew.-% V59). Maßstabsleiste von links nach rechts: 300 nm, 1000 nm, 200 nm.

Aus den Partikelgrößenanalysen und REM-Aufnahmen ergaben sich also bei der P-MEP von Styrol, unabhängig von der eingesetzten V59-Konzentration und der Bestrahlungsstärke, sphärische Polystyrol-Partikel mit einer Größe zwischen 90 - 100 nm. Bei der P-MEP von MMA wurden hauptsächlich PMMA-Partikel mit ca. 130 nm im Durchmesser neben einer zweiten Partikelgröße zwischen 300 und 400 nm, mit sphärischer und teilweise verbrückender Partikelmorphologie beobachtet. Lediglich für niedrige Bestrahlungszeit konnten diese Partikelstrukturen nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Verwendung von unterschiedlichen Tensiden in unterschiedlicher Konzentration wurde bereits in Kapitel 5.3.3 dafür verantwortlich gemacht, dass Polystyrol-Partikel einer Größe und PMMA-Partikel in zwei Größen gebildet wurden. Ebenso wurden für MMA-Miniemulsionen bereits Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der gebildeten Partikelgröße und der Molekulargewichtsverteilung identifiziert [77]. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass in den kleineren MMA-Miniemulsionstropfen PMMA mit „mittlerem“ Molekulargewicht von 74.000 g/mol und in den größeren Tropfen zwischen 300 und 400 nm bevorzugt PMMA mit hohem Molekulargewicht (137.000 g/mol) gebildet wird.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung von V59 in Lösung unter thermischer Anregung bei 70°C bzw. unter photochemischer Anregung durch die Bestrahlung mit Photonen (365 nm) ergab, dass dieser Initiator durch beide Anregungsarten fragmentierte, mit einer um eine Größenordnung höheren Geschwindigkeitskonstante für den V59-Zerfall unter photochemischer Anregung. Zudem erfolgte der Zerfall unter Bestrahlung mit 365 nm nahezu vollständig, wohingegen bei 70°C auch nach 4 Stunden immer noch 80% der Ausgangskonzentration an V59 vorhanden war. Der gleiche Trend wurde auch für den V59-Zerfall in Miniemulsionen der „Dummy-Monomere“ beobachtet: Unter photochemischer Anregung ergab sich in den Miniemulsionstropfen eine höhere Initiierungsrate (Initiatorzerfall pro Zeiteinheit) als unter thermischer Anregung. Da die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion stark limitiert ist, fiel der Unterschied zwischen den beiden Initiierungsarten weniger deutlich aus als in homogener Lösung und V59 zerfiel in Miniemulsionen auch unter photochemischer Anregung über 4 Stunden nicht vollständig.

Der Einsatz von V59 als Initiator ermöglichte eine direkte Gegenüberstellung der thermisch initiierten (bei 70°C) und der photochemisch initiierten Polymerisation (365 nm, 15,0 mW/cm²) in identisch zusammengesetzten Styrol- bzw. MMA-Miniemulsionen. Der direkte Vergleich der Polymerisationsverläufe zeigte, dass V59 bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation schneller zerfiel als bei der thermisch initiierten MEP, wohingegen das Monomer bei der T-MEP schneller umgesetzt wurde als bei der P-MEP. Die schnellere Zerfallskinetik von V59 unter Bestrahlung führte bei der P-MEP insgesamt zur Ausbildung kürzerer Polymerketten als bei der T-MEP.

Die sehr viel höheren Initiierungsraten in Styrol-ME unter photochemischer Anregung, im Vergleich zur T-MEP des gleichen Reaktionssystems, führten zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für schnelle Terminierungsreaktionen zwischen wachsenden Radikalketten durch Kombination, wodurch sich eine geringere Rate für den Monomerverbrauch ergab. Diese vorzeitigen Kettenabbruchreaktionen unter photochemischen Anregungsbedingungen führten zur Bildung einer niedermolekularen Polystyrol-Spezies mit 450 g/mol, deren Konzentration im Verlauf der Polymerisation abnahm. Das Molekulargewicht des Polystyrol zeigte eine Limitierung auf 70.800 g/mol (P-MEP), was für das Auftreten von Kettenübertragungsreaktionen sprach. Die niedermolekulare Polystyrol-Spezies wirkte als Molmassenregler durch Kettenübertragungsreaktionen mit gebildeten Makroradikalen, wodurch die kurzen Ketten unter Monomerverbrauch weiter wachsen konnten. Für das MMA-Miniemulsionssystem zeigte sich der Unterschied in den Initiierungsraten zwischen T-MEP und P-MEP weniger ausgeprägt, so dass keine niedermolekulare PMMA-Spezies (vergleichbar mit 450 g/mol Polystyrol) gebildet wurde. Zudem wirkt der Bildung kurzketziger PMMA-Spezies entgegen, dass bei der Polymerisation von MMA Kettenterminierungsreaktionen durch Disproportionierung über Kombinationsreaktionen dominieren und somit auch nach der Terminierung wachstumsfähige PMMA-Ketten vorliegen [101]. Bei der Polymerisation von Styrol treten dagegen bevorzugt Terminierungsreaktionen durch Kombination von Radikalketten auf [102]. PMMA wurde bei der T-MEP und P-MEP in zwei verschiedenen Molmassen gebildet (ca. 90.000 g/mol bzw. ca. 130.000 g/mol). Sowohl durch die photochemisch als auch durch die thermisch initiierte MEP konnten Styrol- und MMA-Miniemulsionen innerhalb von 4 Stunden erfolgreich zu sphärischen Polymerpartikeln umgesetzt werden. Die Größe der Polystyrol-Partikel lag zwischen 90

und 100 nm und für die PMMA-Partikel wurden zwei verschiedenen Größen mit 130 nm bzw. 300 - 400 nm beobachtet. Für die Bildung von PMMA wurden Hinweise identifiziert, dass die MEP in den kleineren MMA-Tropfen (130 nm) mit der Bildung der etwas kürzeren PMMA-Kettenlänge bzw. in den größeren Tropfen (300 - 400 nm) mit der Bildung der längeren PMMA-Ketten in Zusammenhang steht. Insgesamt waren für die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation mittels V59 längere Reaktionszeiten nötig, um vergleichbare Ergebnisse zur thermisch initiierten Miniemulsionspolymerisation erzielen zu können.

Um einen Beitrag zum genaueren Verständnis des Zustandekommens der Unterschiede zwischen photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation und T-MEP zu leisten, wurde die P-MEP in Abhängigkeit der Faktoren Bestrahlungszeit, eingesetzte V59-Konzentration und Bestrahlungsstärke untersucht. Mit Hilfe der Statistischen Versuchsplanung wurde innerhalb des Variationsbereichs der Faktoren ein teilfaktorieller Versuchsplan erstellt, der für die P-MEP von Styrol- bzw. MMA-ME durchgeführt wurde. Die experimentellen Ergebnisse konnten im Anschluss sehr gut durch quadratische Modelle wiedergegeben werden. Als Response wurden der Rest-V59-Gehalt, der Rest-Monomer-Gehalt sowie die Molekulargewichtsverteilung des gebildeten Polymers modelliert und die Einflüsse signifikanter Faktoren wurden identifiziert. Die Modellierungen ermöglichten eine detaillierte Diskussion der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation in Abhängigkeit der Faktoren und deren Wechselwirkungen untereinander. Die Polymereigenschaften variierten je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen, so dass bei der photochemisch initiierten Polymerisation mittels V59 zum Beispiel die Bildung längere Polystyrol-Ketten, als bei der T-MEP des gleichen Reaktionssystems, möglich wird. Eine gleichzeitige Optimierung aller Responses war jedoch weder für Styrol- noch für MMA-Miniemulsionen möglich. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung und Morphologie ergab unabhängig von den Polymerisationsbedingungen, für nicht zu kurzen Bestrahlungszeiten, sphärische Polystyrol-Partikel (130 nm) bzw. sphärische PMMA-Partikel (130 nm und 300 - 400 nm).

Beim Vergleich der Ergebnisse aller Modellierungen der P-MEP fällt eine Gemeinsamkeit auf (vgl. Tabelle 5.5 bzw. Tabelle 5.6): Das Optimum der jeweiligen Response liegt sowohl in Styrol- als auch in MMA-Miniemulsionssystemen immer bei 240 Minuten Bestrahlungszeit oder erreicht zumindest sehr hohe Werte nach der

maximal untersuchten Bestrahlungszeit. Dieser Zusammenhang ist unter Berücksichtigung des Rest-V59-Gehalts, der bereits nach 10 Minuten nur noch 53 - 67% betrug (Abbildung 5-26) ein erstaunliches Ergebnis. Die thermisch initiierte Miniemulsionspolymerisation hat nämlich gezeigt, dass ein V59-Zerfall um 20% der eingesetzten Menge ausreicht, um einen vollständigen Monomerumsatz und die Bildung langkettiger Polymere zu ermöglichen. Es bleibt also die Frage offen, ob im Fall der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation mittels V59 wirklich diese hohen „Bestrahlungs“-zeiten zur Optimierung der Polymereigenschaften nötig sind, oder ob es nicht vielmehr die „Zeit“ ist die verstreichen („wirken“) muss, um den Kettenmechanismus zu durchlaufen. Diese Fragestellung wird in Kapitel 7 noch einmal aufgegriffen, in dem die P-MEP bei kurzen Initiierungszeiten und anschließender Post-Polymerisation im Dunkeln untersucht wird.

Der Vergleich des Zerfalls von V59 in homogener Lösung und in Miniemulsion unter thermischer bzw. photochemischer Anregung gab einen Hinweis darauf, dass die limitierte Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion den Initiierungsschritt und damit die Polymerisation stark beeinflusst. Um die Vorteile der photochemischen Initiierung weiter erarbeiten zu können wurde daher ein Konzept entwickelt, dass die Reaktionsführung der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation in mikrofluidischen Kanälen, die eine geometrisch optische Weglänge unter 1000 μm aufweisen, ermöglicht (Kapitel 6 und 7).

Mit dem Einsatz von V59 als Photoinitiator konnte die P-MEP gegenüber der T-MEP nicht ihre möglichen Vorteile ausspielen, doch wurde die Wahl des Initiators bewusst so getroffen, um die beiden Initiierungsarten in identisch zusammengesetzten Miniemulsionssystemen vergleichen zu können. Um das Potential der photochemischen Initiierung weiter zu untersuchen werden klassische Photoinitiatoren aus der UV-Härtung eingesetzt, die in Kombination mit der Emissionswellenlänge und der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle die Initiierungsrate der MEP stärker beeinflussen können.

6. Automatisiertes Screening der P-MEP in Mikrofluidik-Chips: Proof of Concept

6.1 Einleitung und Fragestellung

Die Wechselwirkung der Miniemulsionstropfen mit Photonen ist die notwendige Voraussetzung dafür, dass in jedem dieser sogenannten „Nano-Reaktoren“ eine Polymerisationsreaktion initiiert werden kann, welche dann zur Bildung nanoskaliger Polymerpartikeln in einer 1:1-Kopie aus den Monomertropfen führt [37][43]. In diesem heterogenen Reaktionssystem werden die optischen Eigenschaften durch ein komplexes Zusammenspiel von Streu- und Absorptionsvorgängen bestimmt [62]. Der photochemische Initiierungsschritt hängt nicht nur davon ab, ob und wie viele Photonen von einer Initiatorspezies absorbiert werden, sondern auch von der Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion.

Unter den experimentellen Bedingungen von Hoijemberg *et al.* ist die Eindringtiefe der Strahlung in die Miniemulsion auf etwa 100 μ m begrenzt, in Abhängigkeit der Tropfengröße und Photoinitiatorkonzentration [68]. Auf Grund der Heterogenität von Miniemulsionen lassen sich Zusammenhänge, die für photochemische Prozesse in Lösung gelten, nicht einfach auf die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation (P-MEP) übertragen. Zudem liefern unterschiedlich zusammengesetzte Miniemulsionssysteme nicht zwangsläufig unter den gleichen Polymerisationsbedingungen ihr optimales Polymerisationsergebnis. Zu entscheidend ist der Einfluss der Tropfengröße auf die optischen Eigenschaften der Miniemulsion und damit letzten Endes auf die Reaktivität bei der P-MEP [62]. Die Tropfengröße ist ihrerseits unter anderem abhängig von der Kombination aus Monomer [35], Tensid [36][61], Ultrahydrophob [36] und Initiator [81].

Die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation wurde bisher nur in wenigen Arbeiten in der Literatur beschrieben, die sich alle mit unterschiedlichen Miniemulsionssystemen beschäftigen und in Einzelexperimenten Polymerisationsbedingungen variieren, um daraus auf die Kinetik der P-MEP schließen zu können. Chemtob *et al.* polymerisierten BA/MMA/AA-Miniemulsionen, stabilisiert mit Dowfax 2A1 und Hexadekan, mit 4 Gew.-% Irgacure 819 in einem Batch-Photoreaktor mit 1 cm geometrisch optischer Weglänge. Als Strahlungsquelle wurde eine Xe-Hg-Lampe mit

einer Bestrahlungsstärke von 180 mW/cm^2 verwendet und der Monomerumsatz wurde in Abhängigkeit des Anteils der dispersen Phase und dessen Zusammensetzung untersucht [63]. Zusätzlich zu der Reaktionsführung im Batch (geometrisch optische Weglänge: 1 mm), unter Bestrahlung mit einer Xe-Hg-Lampe ($4 - 200 \text{ mW/cm}^2$), stellten Hoijemberg *et al.* die Polymerisation von BA/MMA/AA-Miniemulsionen in einem ringförmigen, kontinuierlichen Reaktor mit 9 mm geometrisch optischer Weglänge vor (Mitteldruck-Quecksilberlampe, 150 W) [68]. Die Miniemulsionen wurden in diesen Untersuchungen, bei einem Dispersphasenanteil von 17%, mit SDS und Hexadecan stabilisiert und mit verschiedenen öl- und wasserlöslichen Photoinitiatoren, unter Variation der Tropfengröße und Bestrahlungsstärke, photochemisch initiiert polymerisiert. Einen kontinuierlichen Photoreaktor mit 1 mm innerem Durchmesser, in einer UV-Kammer ($315 - 400 \text{ nm}/2,5 - 7 \text{ mW/cm}^2$), nutzten Daniloska *et al.* [66] und Tomovska *et al.* [67] zur MEP verschiedener Monomerphasen (Acrylate bzw. Styrol/BA), stabilisiert mit Dowfax 2A1 und Octadecylacrylat. In diesen Arbeiten wurden unterschiedliche Dispersphasenanteile und Photoinitiatoren verwendet und der Einfluss der Bestrahlungsstärke und Initiatorkonzentration auf den Monomerumsatz und das Molekulargewicht der gebildeten Polymere untersucht. In diesen Arbeiten zur P-MEP wurde der Effekt verschiedener Einflussgrößen auf zum Beispiel den Monomerumsatz hergeleitet, indem für eine Einflussgröße wenige diskrete Werte eingestellt wurden, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden.

Die Limitierung der Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion auf den unteren Mikrometerbereich führte im Rahmen dieser Arbeit zu der Idee, photochemisch initiiert in mikrofluidischen Kanalsystemen zu polymerisieren. Das zugrunde gelegte Konzept der „Mikro-Photochemie“ bedient sich vieler Vorteile, wie zum Beispiel der Einstellbarkeit der Bestrahlungszeit über die Durchflussgeschwindigkeit unter Einsatz verschiedenster Lichtquellen (z.B. LEDs), hohen Wärmeübertragungskoeffizienten und der Möglichkeit des „numbering up“ durch eine Parallelisierung von Kanalstrukturen [82]. Zudem liegt die geometrisch optische Weglänge mikrofluidischer Kanäle typischerweise zwischen 100 und 1000 μm , so dass die maximale Eindringtiefe der Photonen keinen limitierenden Faktor, auch nicht in relativ konzentrierten Lösungen, bezüglich der vollständigen Ausleuchtung des gesamten Reaktionsvolumens darstellt [82]. In der Literatur ist kein Ansatz bekannt, die „Mikro-Photochemie“ zur Polymerisation von Miniemulsionen zu nutzen. Die Emulsionspolymerisation unter Photonenbestrahlung in Mikrofluidikkanälen ist dagegen weit verbreitet und wird zum

Beispiel zur Synthese von Nanopartikeln [83], speziell zum Aufbau von Mikrokapseln [84] oder Janus-Partikeln [85] eingesetzt. Dabei werden die zweiphasigen Systeme, mit Tropfengrößen im Mikrometerbereich, an Kanalkreuzungen im Mikrofluidik-Chip erzeugt und direkt im Anschluss polymerisiert [86][87], wobei die Reaktion zum Beispiel in-situ mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden kann [88].

Die bisherigen Untersuchungen zur photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation beziehen sich jeweils auf sehr speziell ausgewählte Miniemulsionssysteme, meist aus einer Mischung von Monomeren, deren Polymerisationskinetik auf der Grundlage von Einzelexperimenten, unter Variation typischer Einflussgrößen wie Photoinitiatorkonzentration, Bestrahlungsstärke und Bestrahlungszeit auf einige wenige diskrete Werte, diskutiert wird. Dabei unterschritten die Reaktorgeometrien nie eine geometrisch optische Weglänge von 1 mm, obwohl häufig auf das Problem der limitierten Eindringtiefe der Photonen aufmerksam gemacht wurde.

In diesem Kapitel wird die Etablierung der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation in mikrofluidischen Kanälen kleiner 1000 μ m vorgestellt (P-MEP@ μ F). Durch diese geringen geometrisch optischen Weglängen sollen möglichst homogene Reaktionsbedingungen im heterogenen Miniemulsionssystem eingestellt werden, so dass der limitierten Eindringtiefe der Photonen entgegengewirkt wird und damit sichergestellt werden kann, dass jeder „Nano-Reaktor“ mit Photonen wechselwirkt. Das Potential, die P-MEP@ μ F mit der bereits vorhandenen Anbindung der Mikrofluidik an eine automatisierte Pipettierstation (μ F-on-LHS), zum Screening der Einflussgrößen auf die Polymerisationsreaktion einzusetzen, wurde in einem „Proof of Concept“ am Beispiel der photochemisch initiierten Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen mittels Irgacure 819 aufgezeigt. Das Screening umfasste die Variation der Bestrahlungszeit zwischen 0 und 60 Sekunden, die Variation der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle zu 25, 50, 75 bzw. 100% (UV-Power-LED, 365 nm, 100% Bestrahlungsstärke entspricht 68,0 mW/cm²), die Variation der Konzentration des Photoinitiators zwischen 0,5 und 3 Gew.-% und die Variation der Kanalhöhe zu 200, 500 bzw. 1000 μ m. Innerhalb dieser Variationsbereiche wurde ein teilfaktorieller Versuchsplan („*Design of Experiment*“) angesetzt und anschließend die P-MEP unter diesen Bedingungen voll automatisiert im Mikrofluidik-Chip durchgeführt. Die entstandenen Polymerdispersionen wurden hinsichtlich der nicht umgesetzten Menge an Styrol analysiert, um daraus nach der Response-Surface-

Methode ein Modell für diese Zielgröße zu entwickeln. Das „Proof of Concept“ wurde darüber hinaus gestützt durch die Messung der Partikelgrößenverteilungen, sowie durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Polystyrol-Partikel. Die Ergebnisse zeitabhängiger Messungen der diffusen Transmission „hinter“ der Miniemulsion im Mikrofluidik-Kanal wurden in Bezug auf die lichtschwächenden Effekte diskutiert.

6.2 Material und Methoden

Mikrofluidik Anbindung an automatisierte Pipettierstation (μ F-on-LHS)

Die Verknüpfung von mikrofluidischen Chip-Systemen mit der automatisierten Probenbehandlung auf einer Roboterstation wurde im Rahmen der Diplomarbeit von C. Radtke [89], in einem Kooperationsprojekt des Instituts für Mikrostrukturtechnik (KIT, Campus Nord, Karlsruhe) und dem Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik (Bereich IV, KIT, Campus Süd, Karlsruhe), eingeführt und von Waldbaur *et al.* dokumentiert [90].

Die bei der Entwicklung des μ F-on-LHS-Systems verwendete automatisierte Pipettierstation des Typs Freedom EVO 200 (Tecan, Schweiz) wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt und mit speziell für die P-MEP@ μ F erstellten Skripten über die Software EVOware (Software Paket V 2.4, Tecan, Schweiz) angesteuert. Es wurden 1 ml Spritzen zur Abgabe und Aufnahme der Miniemulsion in den Mikrofluidik Chip und anschließender Probenpräparation verwendet. Die minimal einstellbare Flussrate bei diesem Aufbau beträgt 0,05 ml/min.

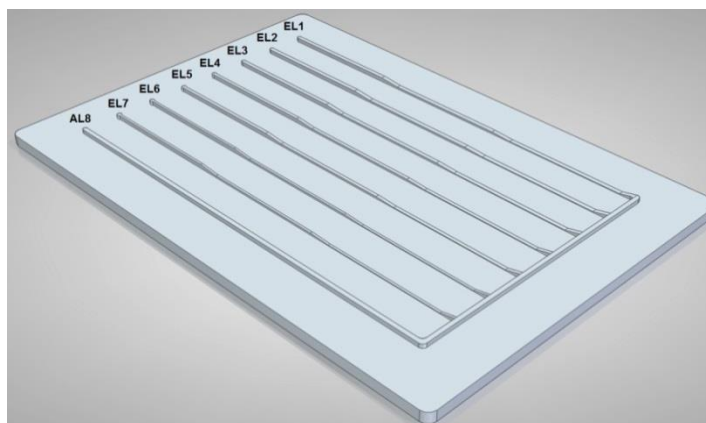


Abbildung 6-1: Chip-Design für die Versuchsreihe des „Proof of Concept“ der P-MEP@ μ F-on-LHS, bestehend aus sieben Einlasskanälen (EL1 bis EL7) und einem Auslasskanal (AL8).

Die grundsätzliche Herstellung der Mikrofluidik-Chips aus Silikon (Polydimethylsiloxan, PDMS) wurde ebenfalls von Waldbaur *et al.* beschrieben [90]. Abbildung 6-1 zeigt das verwendete Design des Chipmasters, bestehend aus sieben Einlasskanälen (EL1 bis EL7) und einem Auslasskanal (AL8), wobei die Einlasskanäle in der Breite zwischen 500 und 1000 μm variieren. Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Kapitels wurden der zweite Einlasskanal (EL2) und der Auslasskanal (AL8) verwendet, so dass die Breite des Kanals entlang der Ein- und Auslassstrecke konstant 1000 μm betrug. Die Höhe des Einlasskanals variiert auf drei Streckenabschnitten mit jeweils 29 mm Länge zu 1000 μm , 500 μm bzw. 200 μm (Abbildung 6-2).



Abbildung 6-2: Detaillierte Darstellung des zweiten Einlasskanals (EL2) aus Abbildung 6-1, in dem die P-MEP durchgeführt wurde. Der Kanal variiert in der Höhe zu 1000, 500 bzw. 200 μm .

Trägermodul (Carrier) und Durchführung der P-MEP@ μ F-on-LHS

Zur Realisierung der Bestrahlung der Miniemulsion während des Durchgangs durch den Mikrofluidik-Kanal (Abbildung 6-2, EL2) wurde als Basismodul ein Tecan-Carrier für Einmal-Pipettenspitzen verwendet. Anstelle der Halterung für die Einmal-Pipettenspitzen wurde eine Positioniereinheit für den Mikrofluidik-Chip eigens angefertigt, die an der Unterseite offen konstruiert wurde, um so die Bestrahlung des Kanals durch den 1,5 mm dicken Silikonboden des Chips zu ermöglichen (Abbildung 6-3, Einheit D). Als Strahlungsquelle wurde eine dimmbare UV-Power-LED der Wellenlänge 365 nm und einer maximalen Bestrahlungsstärke von 200 mW/cm^2 (Nichia, Japan) eingesetzt, die von unten an den Chip befestigt wurde und den Kanal über eine Fläche von 7 x 1 mm^2 ausleuchtete (Abbildung 6-3, Einheit E und F). Die LED wurde dabei entweder unter dem Kanalabschnitt mit 1000 μm Höhe, dem mittleren Kanalabschnitt mit 500 μm oder dem Kanalabschnitt mit 200 μm Höhe positioniert (Abbildung 6-2). Für diese Ausrichtung der Strahlungsquelle zum Mikrofluidik-Chip wurde die Bestrahlungsstärke zu 68,0 mW/cm^2 bestimmt (100% Einstellung der Regeleinheit F, Abbildung 6-3). Die restliche Fläche des Chips wurde

durch eine schwarze Schablone vor der UV-Strahlung abgeschirmt, genauso wie zum Schutz vor der UV-Strahlung die Oberseite der ganzen Positioniereinheit mit einer schwarzen Abdeckung versehen wurde (nicht enthalten in Abbildung 6-3). Der Aufbau der Bestrahlungseinheit im Gesamtaufbau der P-MEP@ μ F auf der Pipettierstation ist in Abbildung 6-3 dargestellt.

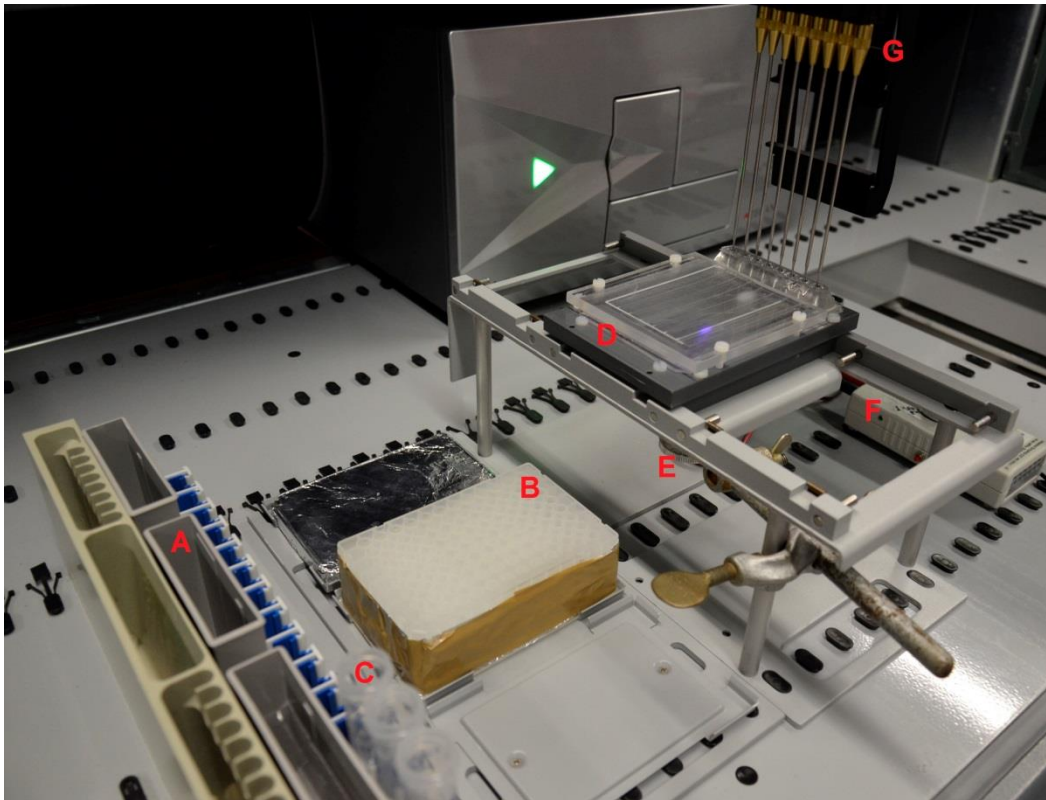


Abbildung 6-3: Aufbau zur P-MEP@ μ F-on-LHS auf dem Deck der Tecan Freedom EVO Station, mit A: Vorlagenbehälter der Miniemulsion; B: Mikrotiterplatte für die Probenpräparation; C: Falcon Tubes für die Präparation der PCCS- und REM-Proben; D: modifizierter Carrier mit Positioniereinheit für den Mikrofluidik-Chip; E: UV-Power-LED; F: Regeleinheit der UV-Power-LED; G: Liquid Handling Arm.

In Vorversuchen ergab sich eine sinnvolle Festlegung der Bestrahlungszeit der Miniemulsionen in den Mikrofluidikkanälen auf den Bereich zwischen 10 und 60 Sekunden. Diese Bestrahlungszeiten konnten allerdings nicht durch einen kontinuierlichen Fluss der Miniemulsion durch die Kanäle realisiert werden, da die Pumpgeschwindigkeit in diesem Versuchsaufbau nach unten auf 0,05 ml/min begrenzt ist (entspricht im 1000 μ m Kanalabschnitt einer Bestrahlungszeit von 8,4 Sekunden, im 500 μ m Kanalabschnitt 4,2 Sekunden bzw. im 200 μ m Kanalabschnitt 1,7 Sekunden). Deswegen wurden die Miniemulsionen in allen Polymerisationsversuchen des Screenings über dem Spot der UV-Power-LED für die Dauer der Bestrahlungszeit

angehalten, anschließend weitergepumpt und so Volumen- für Volumensegment einer konstanten Bestrahlungszeit ausgesetzt.

Die Aufnahme der Miniemulsion aus dem Vorlagebehälter, die zeitabhängige Abgabe in den Chip, die Entnahme aus dem Chip, sowie die Abgabe der erhaltenen Polymerdispersion in eine Mikrotiterplatte erfolgte voll automatisiert. Im Anschluss an die Polymerisationsreaktion wurden die Proben aus der Mikrotiterplatte dann automatisch weiterverarbeitet und durch Verdünnung mit dem entsprechenden Lösemittel für die Analysen präpariert. Mit diesem Aufbau konnte demnach ein voll automatisiertes Screening der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Herstellung der Miniemulsionen

In der Versuchsreihe des „Proof of Concept“ wurden Miniemulsionen mit einem Dispersphasenanteil von 10% Styrol in Wasser (Reinheitsgrad Typ I) als kontinuierliche Phase eingesetzt, die jeweils in 25 ml Ansätzen hergestellt wurden. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

| | Komponente | Menge in g | Gew.-% ^a |
|------------------|----------------|---------------|---------------------|
| wässrige Phase | Wasser | 22,5 | |
| | Lutensol AT 50 | 0,035 | 1,4 |
| organische Phase | Styrol | 2,5 | |
| | Hexadekan | 0,1 | 4 |
| | Irgacure 819 | 0,013 - 0,075 | 0,5 - 3 |

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Styrol-Miniemulsionen des „Proof of Concept“ zur P-MEP@ μ F-on-LHS. ^a Gewichtsprozent bezüglich der Masse des Monomers.

Der Anteil an Lutensol AT 50 und Hexadekan, zur Stabilisierung der Miniemulsionen, wurde in allen Ansätzen konstant gehalten und die Konzentration des Photoinitiators Irgacure 819 wurde, entsprechend dem aufgestellten Versuchsplan, zwischen 0,5 und 3,0 Gew.-% variiert. Die beiden Phasen wurden zum Voremulgieren 30 Minuten bei 1800 rpm gerührt (Topolino, IKA-Werke GmbH & CO. KG, Deutschland) und anschließend zur Zerkleinerung der Tropfen 4 Minuten unter Eiskühlung bei 90% Amplitude mit Ultraschall behandelt (Branson Sonifier S-450D, Branson Ultrasonics Corp., USA). Die Miniemulsionen wurden dann in Vorlagebehältern auf dem Deck der LHS platziert (Abbildung 6-3, A), wobei ein Ansatz innerhalb eines Tages für alle

Experimente mit der gleichen Irgacure 819 Konzentration verwendet wurde. Für jedes Experiment wurden 850 μ l Miniemulsion benötigt.

Statistische Versuchsplanung (DoE)

Zur Erstellung des Versuchsplans mit Hilfe der Software MODDE (Version 10.1, Umetrics, Umeå, Schweden) wurden aus den Einflussgrößen auf die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation vier Faktoren ausgewählt. Analog zu Kapitel 5.3.4 wurde die Abhängigkeit der P-MEP bei Variation der Bestrahlungszeit (t), der Bestrahlungsstärke (I) und der Initiatorkonzentration ($Konz$; hier Irgacure 819) untersucht. Die Variationsbereiche sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zusätzlich wurde die Variation der Kanalhöhe (h) im Mikrofluidik-Chip mit einbezogen, um damit den Effekt der geometrisch optischen Weglänge abbilden zu können.

| Faktor | Variationsbereich |
|-----------------------------------|------------------------|
| Bestrahlungszeit (t) | 10 - 60 Sekunden |
| Bestrahlungsstärke (I) | 25, 50, 75, 100 % |
| Initiatorkonzentration ($Konz$) | 0,5 - 3,0 Gew.-% |
| Kanalhöhe (h) | 200, 500, 1000 μ m |

Tabelle 6.2: Faktoren mit Variationsbereich zur Erstellung des Versuchsplans für die P-MEP von Styrol mittels Irgacure 819 im Mikrofluidik-Chip unter Bestrahlung mit 365 nm ($I = 100\% = 68,0 \text{ mW/cm}^2$).

Aus den Variationsbereichen der Faktoren ergab sich, auf der Grundlage des D-Optimal Designs, ein Versuchsplan aus 26 Einzelerperimenten, deren Faktorkombinationen im Anhang zu finden sind (Tabelle 10.6). Die erhaltenen Polymerdispersionen wurden hinsichtlich des Rest-Monomer-Gehalts (RMC in %), sowie der Partikelgrößenverteilung und Morphologie der Polymerpartikel analysiert. Als Response wurde für den Rest-Styrol-Gehalt, also für die Konzentration an nicht umgesetztem Styrol, ein quadratisches Modell erstellt (Response-Surface-Methode), das sich zunächst aus 14 Koeffizienten (4 lineare Terme, 6 Interaktionsterme, 4 quadratische Terme) zusammensetzte. Nicht signifikante Koeffizienten wurden identifiziert und die vereinfachten Modellierungsergebnisse wurden, anhand der Darstellung in Konturdiagrammen, bezüglich der Abhängigkeiten der Response von den verbleibenden Faktoren diskutiert.

Charakterisierung der Polymerdispersionen

Die Bestimmung der nicht umgesetzten Styrol-Konzentration (RMC in %) erfolgte mittels Gaschromatographie. Dazu wurde nach der Polymerisation die Polymerdispersion in der Mikrotiterplatte mit Ethanol im Verhältnis 1:4 verdünnt, über einen Spritzenfilter (Nylon, 0,2 μ m Porengröße) filtriert und nach der Methode aus Kapitel 4.2 analysiert. Die prozentualen Werte nach der Polymerisation beziehen sich auf die Konzentration an Styrol in den Miniemulsionstropfen vor der Polymerisation. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PCCS) und Morphologie der Polystyrol-Partikel (REM) wurde die Polymerdispersion nach der Polymerisation mit Wasser (Reinheitsgrad Typ I) in Falcon-Tubes verdünnt (1:100) und die Untersuchungen entsprechend den Kapiteln 4.4 bzw. 4.5 durchgeführt.

Bestrahlungsstärke und zeitabhängige Messung der diffusen Transmission

Die Messung der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle und die Messung der diffusen Transmission, nach dem Durchgang der Strahlung durch die Miniemulsion, wurden mit einem kalibrierten Faseroptik-Spektrometer (USB2000+, Ocean Optics, Deutschland) mit 50 μ m Faserdurchmesser durchgeführt. Die maximale Zeitauflösung des Spektrometers beträgt 1 Millisekunde. Zur Justierung der Faseroptik im Spot der LED bzw. genau „hinter“ den mit Miniemulsion gefüllten Kanälen wurde ein elektronisch ansteuerbares 3-Achsen-Positioniersystem verwendet (T-LSM Motorized Linear Stages, Zaber Technologies Inc., Kanada).

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Validierung des Konzepts zum automatisierten Screening der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation in Mikrofluidik-Chips auf einer Pipettierstation (P-MEP@ μ F-on-LHS) wurden Styrol-Miniemulsionen mit variierender Photoinitiatorkonzentration (Irgacure 819) unter den Bedingungen des Versuchsplan (Tabelle 10.6) polymerisiert. Diese 26 Experimente ergaben einen Styrol-Rest-Gehalt zwischen 0 und 74% (Tabelle 10.6) bezüglich der Konzentration in der eingesetzten Miniemulsion, so dass die Response-Werte über einen großen Bereich experimentell abgedeckt wurden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Modellierung nach der Response-Surface-Methode über den gesamten Variationsraum der Faktoren diskutiert.

Dabei werden zunächst signifikante Koeffizienten und deren Einflüsse identifiziert, um dann optimale Kombinationen an Faktoren zu ermitteln, die zu einem vollständigen Umsatz der Styrol-Miniemulsionen führen.

In Abbildung 6-4 ist der Koeffizienten-Plot dargestellt, der sich nach Ausschluss aller nicht signifikanten Koeffizienten für die Modellierung des Rest-Styrol-Gehalts ergab. Das resultierende quadratische Modell beschreibt eine sehr gute Anpassung an die experimentellen RMC-Werte, mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,9749, einer vorhergesagten Varianz Q^2 von 0,9534 bei einer Modellvalidität von 0,8201 und einer sehr guten Reproduzierbarkeit von 0,9762.

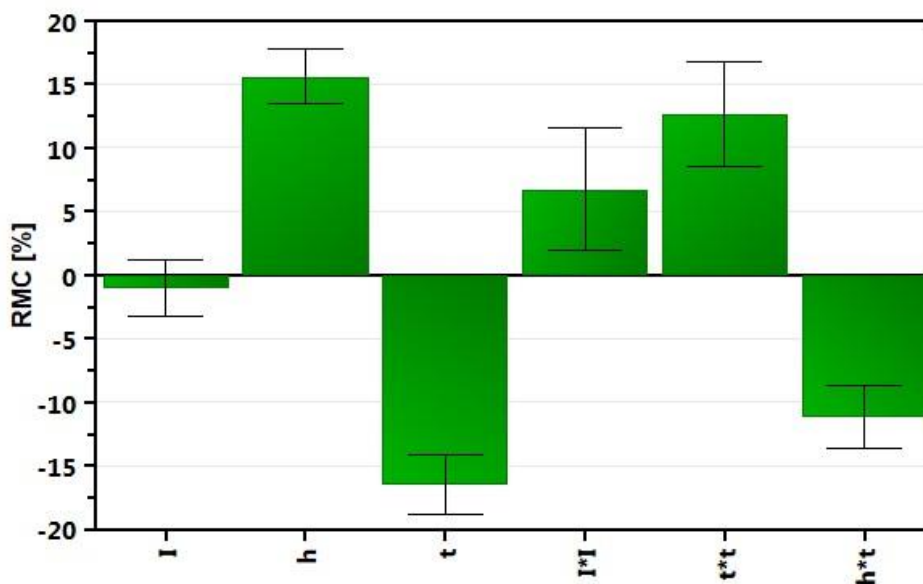


Abbildung 6-4: Koeffizienten-Plot zur Modellierung des Rest-Styrol-Gehalts (RMC in %) bei der photochemisch initiierten MEP mittels Irgacure 819 im Mikrofluidik-Kanal, in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit (t), der Bestrahlungsstärke (I) und Kanalhöhe (h). Die Zahlenwerte der Koeffizienten sind darüber hinaus in Tabelle 10.7 im Anhang aufgelistet.

Zu den nicht signifikanten Koeffizienten zählten alle Terme des Faktors *Konz*, so dass sich nach der Vorhersage des Modells keine Abhängigkeit des Rest-Styrol-Gehalts von der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration zwischen 0,5 und 3 Gew.-% ergab. Alle signifikanten Koeffizienten mit einem positiven Wert nach Abbildung 6-4 leisten einen positiven Beitrag zu RMC (hoher Rest-Styrol-Gehalt), wohingegen signifikante Koeffizienten mit einem negativen Wert zur Unterstützung des Styrol-Abbaus beitragen (kleinere RMC-Werte). Dabei ist zu beachten, dass der Koeffizient $\{I\}$ selbst nicht signifikant ist, aber der Term $\{I^2\}$ einen deutlich positiven Effekt auf den Rest-Styrol-

Gehalt zeigt. Den größten Einfluss auf eine Erhöhung von RMC hat die Kanalhöhe $\{h\}$ was besagt, dass die nicht umgesetzte Menge an Styrol steigt, wenn die Polymerisation in höheren Kanälen durchgeführt wird ($I, t = \text{konstant}$). Diese Abhängigkeit gibt bereits bei der Interpretation des Koeffizienten-Plots einen Hinweis darauf, dass die Eindringtiefe der Photonen bei der P-MEP sogar bei geometrisch optischen Weglängen zwischen 200 und 1000 μm berücksichtigt werden muss. Dagegen sagt der Koeffizient $\{h \cdot t\}$ eine positive Interaktion auf den Styrol-Umsatz voraus; eine geeignete Kombination aus Kanalhöhe und Bestrahlungszeit kann also zu verbesserten Polymerisationsergebnissen mit niedrigeren RMC-Werten führen. Darüber hinaus treten für den Faktor t zwei gegenläufige Effekte, mit negativem Koeffizient $\{t\}$ und positivem Koeffizient $\{t^2\}$, auf. Der vom Betrag leicht größere Koeffizient $\{t\}$ bewirkt, dass der grundsätzliche Trend mit zunehmender Bestrahlungszeit zu geringeren Mengen an Styrol nach der Polymerisation führt. Dieser Effekt wird für große Bestrahlungszeiten durch den Beitrag von $\{t^2\}$ überkompensiert, so dass in diesem Bereich wieder höhere RMC-Werte zu erwarten sind.

Zur Diskussion der Zusammenhänge der vierdimensionalen Modellierung von RMC wurden in den Abbildungen 6-5 und 6-6 zwei verschiedene Darstellungen mit jeweils farbig skalierten RMC-Werten auf den Höhenlinien gewählt. In Abbildung 6-5 ist die verbleibende Menge an Styrol in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke und der Kanalhöhe für eine kurze, eine mittlere und eine lange Bestrahlungszeit aufgetragen, wohingegen in Abbildung 6-6 die Kanalhöhe pro Konturdiagramm einen experimentell verwendeten Wert annimmt und RMC mit der Bestrahlungszeit und Bestrahlungsstärke variiert. An den Grenzen des Modells wurden teilweise geringfügig negative Werte für RMC berechnet, die sich rein aus der mathematischen Extrapolation des empirischen Modells ergaben und im Folgenden als Bereiche eines vollständigen Styrol-Umsatzes diskutiert werden.

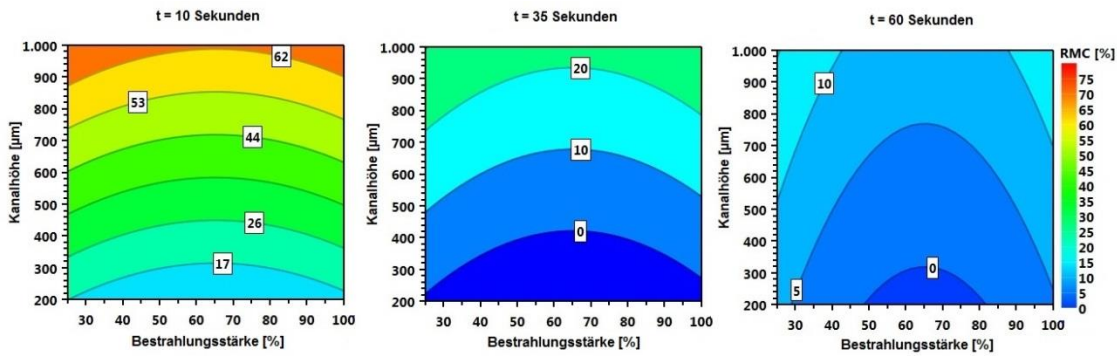


Abbildung 6-5: Konturdiagramme für den Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) bei der photochemisch initiierten ME Polymerisation im Mikrofluidik-Chip in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke (25 - 100%) und der Kanalhöhe (200 - 1000 μ m) für drei verschiedene Bestrahlungszeiten (von links nach rechts, $t = 10, 35, 60$ Sekunden).

Die Darstellung in Abbildung 6-5 verdeutlicht den grundsätzlichen Trend eines steigenden Monomerumsatzes mit einer Erhöhung der Bestrahlungszeit. Für kurze Bestrahlungszeiten ($t = 10$ Sekunden) können RMC-Werte zwischen 10 und 70% erreicht werden, im Vergleich zu 0 - 30% für mittlere Bestrahlungszeiten ($t = 35$ Sekunden) und 0 - 15% nach der maximale Bestrahlungszeit von 60 Sekunden. Mit zunehmender Bestrahlungszeit werden zunehmend mehr Initiatorradikale gebildet, die Kettenstartreaktionen einleiten, gefolgt von dem Anwachsen der Ketten unter dem Verbrauch von Monomereinheiten. Der negative Effekt einer Vergrößerung der Kanalhöhe ist besonders ausgeprägt bei einer Bestrahlungszeit von 10 Sekunden (Abbildung 6-5, links) und wird deutlich kleiner bei einer Bestrahlungszeit von 35 bzw. 60 Sekunden. Zum Beispiel wird bei einer Bestrahlungszeit von 10 Sekunden mit 50% Bestrahlungsstärke durch einen Anstieg der Kanalhöhe von 200 auf 400 μ m die verbleibende Styrol-Konzentration von 11 auf 24% mehr als verdoppelt, wohingegen für $t = 60$ Sekunden RMC unter analogen Bedingungen nur um 2% erhöht wird. Dieses Ergebnis kann direkt in Verbindung gebracht werden mit der Eindringtiefe der Photonen in das heterogene Miniemulsionssystem, in dem die fein verteilten Monomertropfen in Wasser die optischen Eigenschaften des Systems entscheidend beeinflussen [62]. Je kleiner die Kanalhöhe ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die eingestrahelten Photonen alle Miniemulsionstropfen erreichen, so dass die Polymerisation in allen Tropfen des Reaktionsvolumens praktisch gleichzeitig initiiert werden kann. Die Absorption von Strahlung durch jeden Miniemulsionstropfen ist die Voraussetzung, um in der photochemisch initiierte MEP Monomerumsätze von 100% erreichen zu können, da nach dem Mechanismus der MEP kein Materialaustausch

zwischen den einzelnen „Nano-Reaktoren“ stattfinden soll [38]. Demzufolge ist die Optimierung der Reaktorgeometrie zur photochemisch initiierten Polymerisation von Miniemulsionen von entscheidender Bedeutung, um „homogene“ Reaktionsbedingungen in einem vom Grundsatz her heterogenen Reaktionssystem sicherzustellen. Die Auslegung der Reaktorgeometrie ist auch in kontinuierlichen Reaktoren, in denen kaum turbulente Strömung oder Konvektion auftritt, kritisch zu hinterfragen [66][67].

In Abbildung 6-5 wird darüber hinaus eine positive Interaktion zwischen der Kanalhöhe und der Bestrahlungszeit beobachtet, so dass auch mit steigender Kanalhöhe höhere Styrol-Umsätze erzielt werden können, wenn gleichzeitig die Bestrahlungszeit verlängert wird. So sinkt RMC für alle Kanalhöhen bis zu 1000 μ m unter 15%, bei der maximal untersuchten Bestrahlungszeit von 60 Sekunden. Mit länger werdender Bestrahlungszeit können die Photonen durch das Bleichen von Irgacure 819 weiter in die Miniemulsion eindringen [67]. Zudem können auf Grund thermischer Konvektion Mischungseffekte auftreten, so dass bis zum Ende der maximalen Bestrahlungszeit alle Monomertropfen des Reaktionsvolumens mit Photonen wechselwirken können. Diese positive Interaktion kann ausgenutzt werden, um vollständigen Monomerumsatz bei Maximierung des Durchsatzes der Polymerisationsreaktion zu erzielen, indem möglichst hohe Kanäle und minimale Bestrahlungszeiten eingestellt werden. Nach Abbildung 6-5 wird der höchste Durchsatz mit RMC = 0% im 400 μ m Kanal nach 35 Sekunden Bestrahlungszeit mit 65% Bestrahlungsstärke erreicht.

Die gekrümmten Höhenlinien beschreiben die Tatsache, dass die nicht umgesetzte Menge an Styrol für mittlere Bestrahlungsstärken ein Optimum durchläuft ($t, h = \text{konstant}$). Zum Beispiel wird RMC bei $t = 10$ Sekunden und $h = 600$ μ m minimal bei einer Bestrahlungsstärke von 65%. Tomovska *et al.* diskutierten die gleiche Korrelation eines maximalen Umsatzes in Styrol-/Butylacrylat-Miniemulsionen bei einer mittleren Bestrahlungsstärke von 4 mW/cm² (im Vergleich zu 2 und 6 mW/cm²) in einem kontinuierlichen Photopolymerisationsreaktor mit 1 mm innerem Durchmesser nach 30 Minuten Bestrahlungszeit [67]. Das Auftreten dieses Maximums wurde begründet mit dem schnelleren Verbrauch des Photoinitiators bei höheren Bestrahlungsstärken, wobei nach Tomovska *et al.* die Polymerisation mit dem Verbrauch des Photoinitiators stoppen soll, was für Bestrahlungsstärken größer 4 mW/cm² bereits vorzeitig (Reaktionszeiten < 30 Minuten) eintreten soll. Nach dieser Argumentation sollte bei der Modellierung der verbleibenden Styrol-Konzentration für

das Optimum in der Bestrahlungsstärke eine Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bzw. der Kanalhöhe zu beobachten sein, da ein vorzeitiger Verbrauch des Photoinitiators für kürzere Bestrahlungszeiten und mit steigender Kanalhöhe unwahrscheinlicher wird. Allerdings kann keine dieser Abhängigkeiten in Abbildung 6-5 beobachtet werden. In den Konturdiagrammen verlaufen die Konturlinien parallel zueinander und mit steigender Bestrahlungszeit ändert sich nur der Absolutwert für RMC im Optimum der Bestrahlungsstärke. Eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke von 25 auf 65% verringert, für alle Kombinationen aus h und t , die verbleibende Styrol-Konzentration um ca. 7%, gefolgt von einem Wiederanstieg von RMC auf den entsprechenden Endwert bei 100% Bestrahlungsstärke, der im Vergleich zu dem Wert bei 25% etwas höher liegt. Nach der Theorie des radikalischen Polymerisationsmechanismus propagieren bereits initiierte Radikalketten unter Monomeranlagerung weiter, auch wenn der Photoinitiator bereits verbraucht ist [34]. Eine sinnvollere Begründung für das Auftreten des Optimums in der Bestrahlungsstärke kann durch die Konkurrenz zwischen der Initiierungsrate und der Kombination von Radikalen gegeben werden. Mit steigender Bestrahlungsstärke von 25 auf 65% werden zunehmend mehr Initiatorradikale gebildet, da höhere Photonenflussdichten die Initiierungsrate positiv beeinflussen [43]. Dadurch werden viele Kettenwachstumsreaktionen gleichzeitig gestartet und RMC sinkt demzufolge immer weiter ab. Durch eine weitere Erhöhung der Bestrahlungsstärke über 65% werden pro Zeiteinheit derart hohe Konzentrationen an Photoinitiatorradikalen gebildet, dass die Wahrscheinlichkeit der Kombination von Radikalen und damit des Kettenabbruchs deutlich erhöht ist, wodurch die Ausbeute der Startreaktion sinkt. Dementsprechend verringert sich die Polymerisationsgeschwindigkeit bei hohen Bestrahlungsstärken und es wird weniger Monomer umgesetzt.

Zu Abbildung 6-5 lässt sich also zusammenfassend sagen, dass die verbleibende Menge an Styrol hauptsächlich beeinflusst wird durch die Faktoren t , h und deren Interaktion, bei einem optimalen Wert der Bestrahlungsstärke von 65%.

Die gewählte Darstellung der Konturdiagramme in Abbildung 6-6 enthält weitere Informationen über die Abhängigkeit der vorhergesagten RMC-Werte von der Bestrahlungszeit, die in diesen Konturdiagrammen gegen die Bestrahlungsstärke bei konstanter Kanalhöhe aufgetragen sind. Der Wertebereich von RMC im 200 μ m Kanal reicht von 0 bis 17%, für die mittlere Kanalhöhe von 500 μ m von 0 bis 37% und im

höchsten Kanal werden Werte zwischen 8 und 70% berechnet. Der Trend zu niedrigeren Styrol-Umsätzen mit steigender Kanalhöhe wurde bereits in den Konturdiagrammen von Abbildung 6-5 ersichtlich. Auch das Optimum in der Bestrahlungsstärke ist in Abbildung 6-6 bei mittleren Werten unabhängig von t und h zu beobachten.

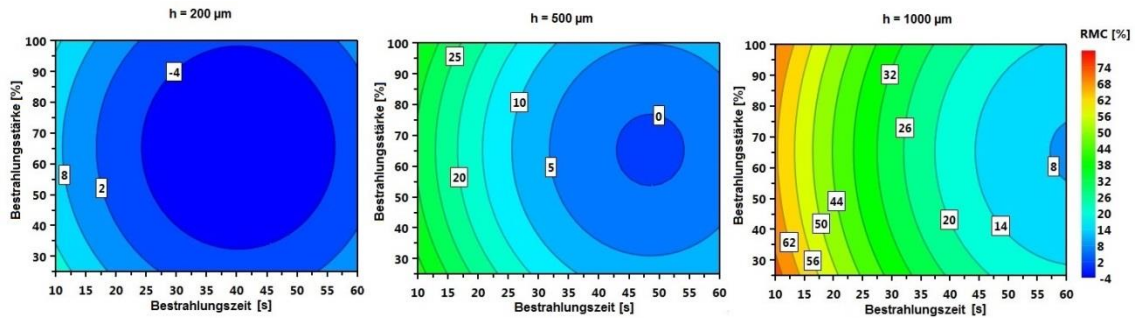


Abbildung 6-6: Konturdiagramme für den Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) bei der photochemisch initiierten ME-Polymerisation im Mikrofluidik-Chip in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (10 - 60 Sekunden) und der Bestrahlungsstärke (25 - 100%) für drei verschiedene Kanalhöhen (von links nach rechts, $h = 200, 500, 1000 \mu\text{m}$).

Bemerkenswert ist in der Darstellung von Abbildung 6-6 das Auftreten eines Minimums in RMC, beim Übergang von 10 Sekunden zu 60 Sekunden Bestrahlungszeit. Bei konstantem I und h sinkt dabei zunächst die verbleibende Menge an Styrol mit steigender Bestrahlungszeit entsprechend dem Fortschreiten der Polymerisation, durch anhaltende Radikalbildung und Propagationsreaktionen. Erreicht RMC Werte unter 10% werden nach Abbildung 6-6 bei anhaltender Bestrahlung wieder höhere Werte für RMC vorhergesagt. Für die Polymerisation im 200 und 500 μm Kanal wird der dunkelblaue Bereich des vollständigen Monomerumsatzes für mittlere Bestrahlungsstärken erreicht und das jeweilige Minimum in RMC verschiebt sich hin zu längeren Bestrahlungszeiten, je höher der Kanal ist. Die Vorhersage für den 1000 μm Kanal lässt vermuten, dass das entsprechende Minimum für Bestrahlungszeiten größer als 60 Sekunden auftritt, allerdings ist die Extrapolation des Modells über die Grenzen der Faktoren hinaus mit Unsicherheiten verbunden.

Der negative Einfluss längere Bestrahlungszeiten auf den Monomerumsatz kann durch das Einsetzen von Depolymerisationsreaktionen bei hohen Monomerumsätzen erklärt werden, wodurch Monomereinheiten rückgebildet werden. Die Photodegradation, speziell die Photooxidation von Styrol unter UV Bestrahlung, wurde bereits in zahlreichen Publikationen diskutiert. Der Übersichtsartikel von Yousif und Haddad

beschreibt die Photodegradation von Polystyrol sehr ausführlich [91]. In Abhängigkeit der chromophoren Gruppen innerhalb des Reaktionssystems und den Eigenschaften der Strahlung, können durch die Absorption von Photonen niedermolekulare Radikale und polymere Makroradikale gebildet werden, die in der Lage sind kovalente Bindungen zu spalten und dadurch, auch in Abwesenheit von Sauerstoff, eine Verringerung des Molekulargewichts des Polymers zu erwirken [91]. Unter der Beteiligung von Sauerstoff, der beim experimentellen Aufbau der P-MEP@ μ F nicht komplett ausgeschlossen werden kann, können durch die Photooxidation von Styrol, ausgehend von der Bildung von Hydroperoxiden, in unterschiedlichen Folgereaktionen die verschiedensten Photoprodukte gebildet werden [92][93]. Nach Kaczmarek *et al.* fördern bereits kleine Mengen eines Photoinitiators, in diesem Fall 0,1 bis 0,5 Gew.-% Benzophenon, den Photoabbauprozess von Polystyrol, wobei Molekülfragmente von den Kettenenden unter UV-Bestrahlung abgespalten werden [94]. Die Dissoziation von Benzophenon führt, genauso wie die von Irgacure 819, zur Bildung von Benzoyl-Radikalen, die ebenfalls an der Depolymerisationsreaktion bei langen Bestrahlungszeiten beteiligt sein können [94]. Kwant diskutierte die Depolymerisation als direkte Rückreaktion der Kettenpropagation, die bei der Polymerisation von Styrol vor allem bei hohen Umsätzen einen signifikanten Beitrag leistet, da unter diesen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstante der Propagation durch die Einschränkung der Diffusion verringert wird [95]. All diese mechanistischen Aspekte unterstreichen den Erklärungsansatz für das Auftreten des Minimums von RMC mit dem Einsetzen von Depolymerisationsreaktionen.

Tabelle 6.3 fasst die Ergebnisse der Modellierung der nicht umgesetzten Menge an Styrol bei der photochemisch initiierten MEP zusammen. Ein vollständiger Styrol-Umsatz kann nur im 200 und 500 μ m Kanal erreicht werden, wobei die dafür nötige Kombination der Faktoren entsprechend gewählt werden muss. Im 1000 μ m Kanal beträgt der Rest-Styrol-Gehalt nach 60 Sekunden immer noch 7%. Am schnellsten findet der Umsatz im kleinsten Kanal statt, wohingegen die Bestrahlungszeit im größten Kanal dreimal so lang sein muss, um niedrige RMC-Werten zu erhalten. Längere Bestrahlungszeiten müssen demnach in Kauf genommen werden, wenn der Durchsatz der Polymerisation, durch die Verwendung größerer Kanäle, erhöht werden soll. Die optimale Bestrahlungsstärke liegt für alle Kanalhöhen bei mittleren Bestrahlungsstärken zwischen 60 und 65%.

| Kanalhöhe | Bestrahlungsstärke | Bestrahlungszeit | RMC |
|--------------|--------------------|------------------|-----|
| 200 μ m | 60% | 20 Sekunden | 0% |
| 500 μ m | 65% | 43 Sekunden | 0% |
| 1000 μ m | 65% | 60 Sekunden | 7% |

Tabelle 6.3: Optimale Kombinationen der Faktoren zum Erreichen eines möglichst vollständigen Styrol-Umsatzes bei der P-MEP@ μ F-on-LHS mittels Irgacure 819.

Der Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation postuliert die Bildung von sphärischen Polymerpartikeln mit einer engen Größenverteilung, entsprechend der Größenverteilung der zuvor präparierten Monomertropfen [57][61]. Um die Frage beantworten zu können, ob ein hoher Monomerumsatz gleichbedeutend ist mit der Bildung derartiger Polymerlatizes, wurden die Polymerdispersionen zusätzlich auf die Partikelgrößenverteilungen und die Morphologie der Polymerpartikel analysiert. Generell können auch solche Charakteristika als Response in die Modellierung mit aufgenommen werden, um auch den Einfluss der Faktoren auf die Polymerstrukturen detailliert diskutieren zu können. Allerdings erwies sich die Kategorisierung der REM-Aufnahmen hinsichtlich der Morphologie der Partikel als wenig sinnvoll, da die Abweichung der gebildeten Strukturen von der ideal sphärischen Partikelform nicht objektiv beurteilt werden konnte. Darüber hinaus lieferten die PCCS-Analysen, entgegen der postulierten engen, monomodalen Größenverteilung der Polymerpartikel, breite monomodale oder bimodale Verteilungen, die nicht immer, wie unten diskutiert wird, eine gute Übereinstimmung mit den Abbildungen des Elektronenmikroskops darstellten. Hinzu kommt, dass die resultierende Polymerpartikelgröße hauptsächlich durch den Emulgierprozess und den Einsatz der Stabilisatoren (Tensid, Ultrahydrophob) festgelegt wird [38][57]. Die Messergebnisse zur Charakterisierung der Polymerstrukturen wurden daher nicht in die Modellierung integriert, sondern werden im Folgenden in aussagekräftigen Beispielen in Korrelation mit der Modellierung des Rest-Styrol-Gehalts diskutiert.

Die Morphologien, die innerhalb der gesamten Versuchsreihe für die Polystyrol-Partikel unter dem Elektronenmikroskop beobachtet wurden, variierten zwischen scharf abgegrenzten, sphärischen Partikeln und Halbschalen, über sphärische Partikel die durch einen dunkel abgebildeten Film überdeckt wurden, bis hin zu netzwerkartig verbrückten Polymerstrukturen. Für manche Faktorenkombinationen, vor allem bei der

Polymerisation im 1000 μ m Kanal in Kombination mit kurzen Bestrahlungszeiten, konnten keine polymeren Strukturen unter dem Elektronenmikroskop aufgelöst werden. Abbildung 6-7 zeigt beispielhaft die Unterschiede in der Morphologie der gebildeten Polymerpartikel aus drei verschiedenen Experimenten, die alle einen RMC-Wert von 0% ergaben.

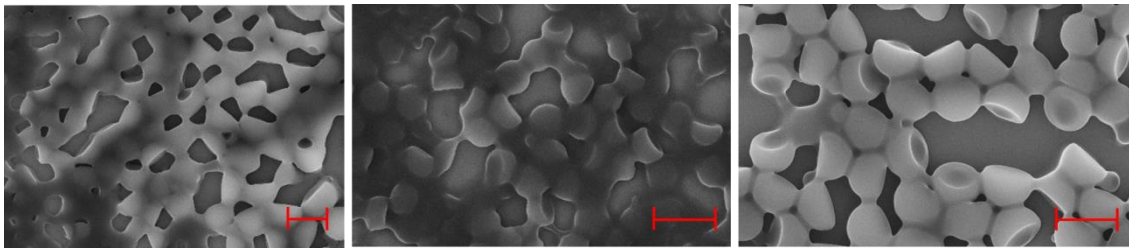


Abbildung 6-7: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im 200 μ m Kanal mit RMC = 0% und unterschiedlichen Werten für I , t bzw. $Konz$ (links: $I = 50\%$, $t = 60$ Sekunden, 2,2 Gew.-% Irgacure 819; Mitte: $I = 100\%$, $t = 35$ Sekunden, 1,8 Gew.-% Irgacure 819; rechts: $I = 75\%$, $t = 60$ Sekunden, 3,0 Gew.-% Irgacure 819). Maßstabsleiste links: 2000 nm, Mitte und rechts: 1000 nm.

Von allen Experimenten kommen die relativ scharf abgegrenzten Halbschalen und sphärischen Partikel mit einem Durchmesser bis zu 700 nm (Abbildung 6-7, rechte REM-Aufnahme) der erwarteten Polymerstruktur am nächsten. Die Abweichung von der ideal sphärischen Polymerstruktur, also das Auftreten von Halbschalen, dunkler Filmbildung (REM-Aufnahme Mitte) und einer stark verbrückten netzwerkartigen Struktur (linke REM-Aufnahme), lässt sich sehr wahrscheinlich durch die Bildung von Styrol-Dimeren und kurzkettigen Oligomeren in Abhängigkeit der Polymerisationsbedingungen erklären. Zum Beispiel deutet die Filmbildung in der mittleren REM-Aufnahme darauf hin, dass der Einsatz von 100% Bestrahlungsstärke im Vergleich zu 75% in der rechten REM-Aufnahme, zu viele Photonen für den 200 μ m Kanal liefert, so dass auf Grund schneller Terminierungsreaktionen viele kurze Polymerketten bilden werden. Diese kurzen Polymerketten können als „Weichmacher“ wirken und in Verbindung mit den Präparationsbedingungen für die REM-Messungen (Kapitel 4.5) derartige Strukturen liefern [104].

Die Interpretation der REM-Aufnahmen in Korrelation mit der nicht umgesetzten Menge an Styrol zeigt deutlich, dass Polymerisationsbedingungen, die zu niedrigen RMC-Werten führen nicht notwendigerweise auch die Bildung sphärischer Partikel ähnlicher Größe mit sich bringen.

In Abbildung 6-8 sind zum Vergleich REM-Aufnahmen zweier Experimente dargestellt, die sich lediglich in der eingesetzten Konzentration an Irgacure 819 unterscheiden. Nach der Modellierung ist der Rest-Styrol-Gehalt unabhängig von der Irgacure 819 Konzentration und ergab sich experimentell in beiden Versuchen zu 17%.

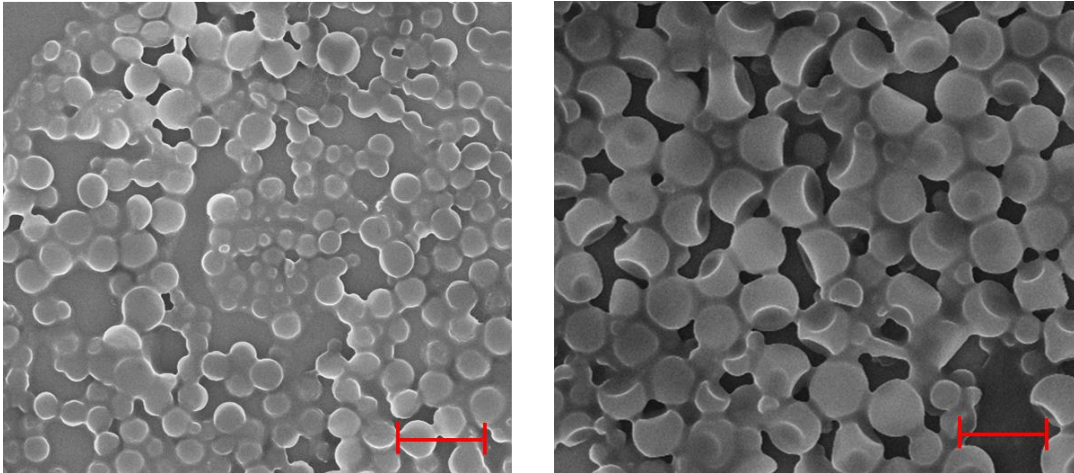


Abbildung 6-8: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im 1000 μ m Kanal, nach 60 Sekunden und 100% Bestrahlungsstärke, mit RMC = 17% und unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen (links: 0,5 Gew.-% Irgacure 819; rechts: 3,0 Gew.-% Irgacure 819). Maßstabsleiste: 1000 nm.

Obwohl in den Modellierungen kein Einfluss der Photoinitiatorkonzentration auf den Rest-Styrol-Gehalt vorhergesagt wird, zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 6-8 deutlich, dass die eingesetzte Initiatorkonzentration sehr wohl die Polymereigenschaften des gebildeten Polystyrol beeinflusst. Die niedrigste Irgacure 819 Konzentration (0,5 Gew.-%, REM-Aufnahme links) reicht offensichtlich nicht aus, um im 1000 μ m Kanal mit 100% Bestrahlungsstärke scharf abgegrenzte, sphärische Polymerstrukturen innerhalb von 60 Sekunden Bestrahlungszeit zu bilden. Dagegen liefern 3,0 Gew.-% Irgacure 819 klar strukturierte Polystyrol-Partikel (REM-Aufnahme rechts), die jedoch teilweise mit „Eindellungen“ versehen sind.

Die Partikelgrößenverteilungen aus Abbildung 6-9 repräsentieren typische Ergebnisse für die gebildeten Polymerpartikel innerhalb des Versuchsplans und zeigen entweder einen bimodalen, oder über einen breiten Bereich monomodalen Verlauf.

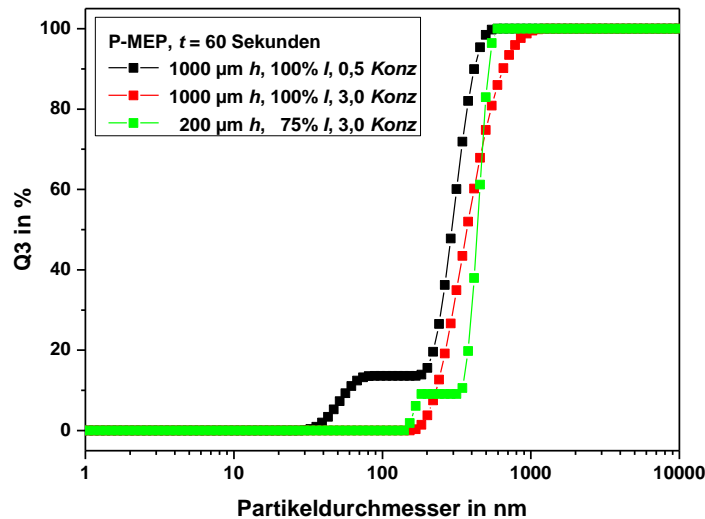


Abbildung 6-9: Partikelgrößenverteilung der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation unter verschiedenen Bedingungen des DoE, nach einer Bestrahlungszeit von 60 Sekunden.

Der größte Anteil der Partikel besaß demnach eine Partikelgröße zwischen 300 und 400 nm, die in allen PCCS-Analysen wiedergefunden wurde. Auch in den REM-Aufnahmen wurden Partikelstrukturen dieser Größe auffallend häufig beobachtet. In den Fällen, in denen eine zweite Mode in der Größenverteilung vorhanden war, lag diese entweder unter 120 nm oder bei ca. 160 nm. Dabei scheint es sich bei Partikelgrößen unter 120 nm um ein Artefakt der PCCS-Messung zu handeln, da eine entsprechende Partikelgröße unter dem Elektronenmikroskop nicht wiedergefunden werden konnte. Auffällig war in diesen REM-Proben allerdings, dass die beobachteten Strukturen deutlich stärker zu einem Netzwerk verbrückt waren, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die PCCS-Analysen nur mit Vorbehalt interpretierbar sind, wenn die Partikelstruktur von der ideal sphärischen Struktur abweicht (Kapitel 4.4).

Die Versuchsbedingungen des Screenings der P-MEP@ μ F führten demnach nicht nur zum Abbau von Styrol, sondern auch zur Bildung polymerer Strukturen, die allerdings von der ideal sphärischen Partikelstruktur abwichen. Dabei begünstigten optimale Faktorkombinationen, die zu einer Minimierung des Rest-Styrol-Gehalts führten, nicht

zwangsläufig die Bildung sphärischer Polymerpartikel mit monomodaler Größenverteilung. Die REM-Aufnahmen lieferten einen Hinweis darauf, dass die Konzentration des eingesetzten Photoinitiators einen signifikanten Einfluss auf die Polymereigenschaften aufweisen kann.

Das Screening der photochemisch initiierten Polymerisation mittels Irgacure 819 in Mikrofluidik-Kanälen wurde ergänzt durch zeitabhängige Messungen der diffusen Transmission, die „hinter“ den mit Miniemulsion befüllten Kanälen durchgeführt wurden. Diese Messanordnung ermöglichte die Erfassung des Prozentsatzes an Photonen, der durch die Miniemulsion hindurchstrahlt und damit eine Abschätzung darüber, wie stark die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion limitiert ist. Nach Jasinski *et al.* ergibt sich die diffuse Transmission durch eine Miniemulsion aus der Überlagerung von Streu- und Absorptionseffekten und ist daher vor allem abhängig von der Tropfengröße und der im entsprechenden Wellenlängenbereich absorbierenden Komponenten [62]. Alle Miniemulsionen dieses Kapitels sind, bis auf einen variierenden Anteil an Irgacure 819, identisch zusammengesetzt und weisen daher die gleiche Tropfengrößenverteilung auf. Der Effekt der Streuung des einfallenden Lichts an den Monomertropfen bzw. den während der Bestrahlung gebildeten Polystyrol-Partikel reduziert demnach die Eindringtiefe der Photonen in allen Experimenten im gleichen Maße. Die einzige absorbierende Spezies ist in diesen Miniemulsionen unter Bestrahlung mit 365 nm der Photoinitiator, der im Laufe der Polymerisationsreaktion gebleicht wird [67]. Die Frage ist nun, wie die Parameter, die innerhalb des Screenings eingestellt wurden, die diffuse Transmission der Miniemulsionen beeinflussen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Transmissionswerte hinter der ME alle 100 Millisekunden über insgesamt 60 Sekunden, in allen drei Kanalhöhen, mit jeweils der niedrigsten Konzentration an Irgacure 819 (0,5 Gew.-%) und der höchsten Konzentration (3,0 Gew.-%), unter Bestrahlung mit den vier verschiedenen Bestrahlungsstärken (25, 50, 75, 100%), aufgenommen. Tabelle 6.4 fasst die Ergebnisse zum Zeitpunkt $t = 0$, also direkt nach Einschalten der UV-Power-LED, für alle Kombinationen der Kanalhöhe (h), Irgacure 819 in Gew.-% ($Konz$) und der verschiedenen Bestrahlungsstärken (I) zusammen. Die diffuse Transmission in % ergab sich aus den gemessenen Werten hinter der ME (in mW/cm^2) bezüglich der eingestrahlten Bestrahlungsstärke ($I = 100\% = 68,0 mW/cm^2$).

| Kanal <i>h</i> | Irgacure 819 <i>Konz</i> | diffuse Transmission „hinter“ der ME bzgl. <i>I</i> in % | | | |
|-------------------|-----------------------------|--|----------------|----------------|-----------------|
| | | <i>I</i> = 25% | <i>I</i> = 50% | <i>I</i> = 75% | <i>I</i> = 100% |
| 1000 μ m | 0,5 Gew.-% | 0,81 | 0,74 | 0,69 | 0,64 |
| | 3,0 Gew.-% | 0,74 | 0,69 | 0,66 | 0,60 |
| 500 μ m | 0,5 Gew.-% | 0,81 | 0,78 | 0,75 | 0,71 |
| | 3,0 Gew.-% | 0,72 | 0,71 | 0,67 | 0,63 |
| 200 μ m | 0,5 Gew.-% | 0,88 | 0,85 | 0,79 | 0,74 |
| | 3,0 Gew.-% | 0,72 | 0,78 | 0,69 | 0,65 |

Tabelle 6.4: Gemessene diffuse Transmission „hinter“ der Miniemulsion mit 0,5 bzw. 3,0 Gew.-% Irgacure 819 (*Konz*), im Kanal der Höhe *h*, angegeben in % bezüglich der eingestrahnten Bestrahlungsstärke *I*, die variiert wurde zwischen 25, 50, 75 und 100% (entspricht 68 mW/cm², 365 nm).

Insgesamt wurde für alle Kombinationen aus *h*, *Konz* und *I*, weniger als 1% der eingestrahnten Bestrahlungsstärke „hinter“ der Miniemulsion gemessen (Tabelle 6.4). Damit ist sichergestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen des Screenings das komplette Reaktionsvolumen in allen Mikrofluidik-Kanälen durchstrahlt wurde. Offensichtlich ist die Abschwächung des eingestrahnten Lichts bereits innerhalb weniger Mikrometer so stark, dass es in Reaktoren mit geometrisch optischen Weglängen größer als 1000 μ m sehr wahrscheinlich wird, dass die einzelnen Miniemulsionstropfen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Photonen wechselwirken und damit nicht gleichmäßig initiiert werden. Trotz der geringen Transmissionswerte zeigt sich in Tabelle 6.4 ein Trend bezüglich der Einflussfaktoren auf die Lichtschwächung. Je höher die Bestrahlungsstärke der eingestrahnten Photonen ist, desto geringer ist die prozentual gemessene diffuse Transmission durch die Miniemulsion, mit einem Ausreißer bei 50% *I* im 200 μ m Kanal bei 3,0 Gew.-% Initiator, da zunehmend mehr Photonen aus der Miniemulsion herausgestreut werden. Eine Erhöhung der Photoinitiator-konzentration bzw. der Kanalhöhe wirkt sich negativ auf die gemessene diffuse Transmission durch die Miniemulsion aus. Obwohl die Unterschiede zwischen den Transmissionswerten recht klein sind, entspricht eine erhöhte Abschwächung des eingestrahnten Lichts mit steigender Konzentration der absorbierenden Spezies bzw. zunehmender optischer Weglänge, formal den Gesetzmäßigkeiten nach Lambert-Beer. Hoijemberg *et al.* stellten ebenfalls fest, dass trotz der offensichtlichen Unterschiede zwischen dem heterogenen Miniemulsionsystem und einer homogenen Lösung, die Absorptionseigenschaften des Photoinitiators in den Miniemulsionstropfen vergleichbar

sind mit denen in Lösung [68]. Der größte Einfluss auf die Lichtschwächung beim Durchgang durch die Miniemulsion kommt durch Streuung zustande, wobei nichtlineare Effekte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke, die den Brechungsindex und damit die Streuung der Monomertropfen beeinflussen, zum Tragen kommen können [96].

Die zeitabhängige Messung der diffusen Transmission „hinter“ der Miniemulsion ergab für alle Kombinationen aus h , $Konz$ und I eine Zunahme der Transmission innerhalb von 60 Sekunden. Da keine Änderung der Tropfengröße und damit der Streueffekte während der MEP auftreten soll [37], ist die Zunahme der Transmission durch die Miniemulsion ausschließlich mit der Absorptionsabnahme in den Miniemulsionstropfen korreliert. Durch den Abbau von Irgacure 819 wurden die Miniemulsionen auf dieser Zeitskala zunehmend „transparenter“.

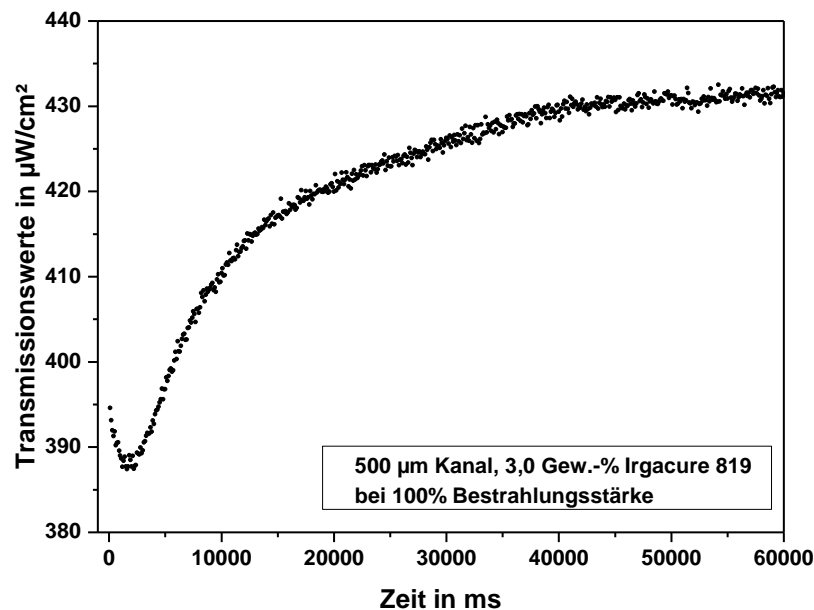


Abbildung 6-10: Zeitabhängige Messung der diffusen Transmission „hinter“ der Miniemulsion (in $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) mit 3,0 Gew.-% Irgacure 819 im 500 μm Kanal unter Bestrahlung mit 100% Bestrahlungsstärke (entspricht $68,0 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Beobachtet wird ein anfänglicher Abfall der Transmissionswerte auf Grund des Einschaltvorgangs der LED.

Abbildung 6-10 zeigt beispielhaft den Zeitverlauf der gemessenen diffusen Transmission „hinter“ einer ME mit 3,0 Gew.-% Irgacure 819 im 500 μm Kanal bei einer Bestrahlungsstärke von 100% über 60 Sekunden. Der Abfall der gemessenen Transmissionswerte innerhalb der ersten 1700 ms wurde in allen zeitabhängigen

Messungen beobachten, allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt und zu etwas unterschiedlichen Zeitpunkten und ist dem Einschaltvorgang der UV-LED zuzuschreiben. Im Laufe der Zeit nahm die gemessene diffuse Transmission in diesem Beispiel von ca. $390 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ auf ca. $430 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ zu, so dass mit der Zeit mehr Photonen die Miniemulsion durchstrahlten, weshalb von einer Zunahme der Eindringtiefe in die Miniemulsion ausgegangen werden kann.

Um die zeitabhängigen Messungen der diffusen Transmission unter Variation der Faktoren vergleichbar darzustellen, wurde in den Abbildungen 6-11 bis 6-13 die diffuse Transmission jeweils auf den gemessenen Wert bei $t = 0$ Sekunden bezogen (relative Transmissionszunahme in %). Der Zeitpunkt $t = 0$ Sekunden wurde dabei auf den Minimalwert der diffusen Transmission nach dem anfänglichen Absinken durch den Einschaltvorgang der LED festgesetzt.

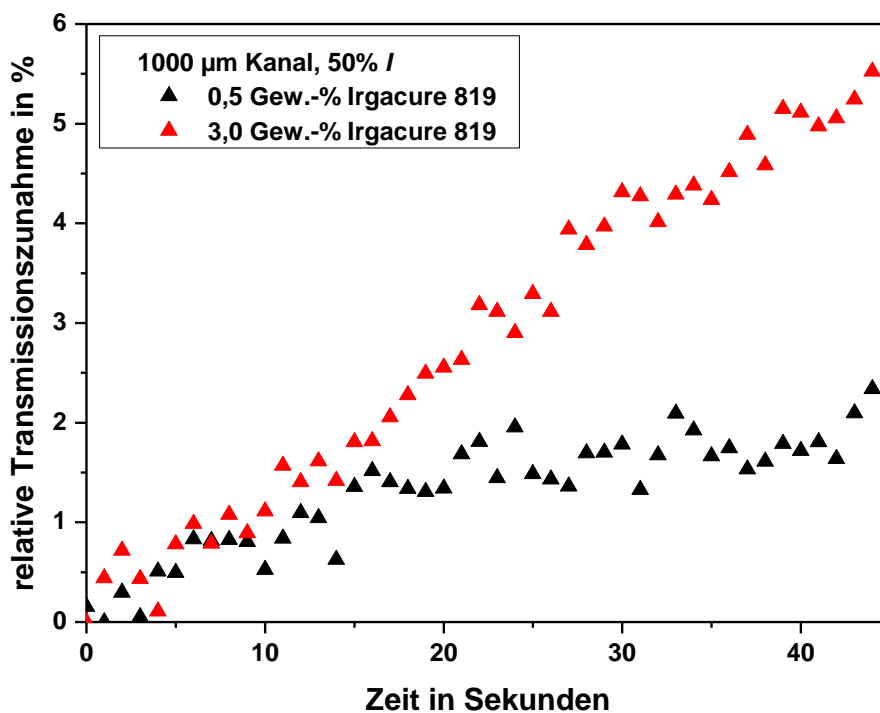


Abbildung 6-11: Relative Zunahme der diffusen Transmission in % „hinter“ einer Miniemulsion mit 0,5 bzw. 3,0 Gew.-% Irgacure 819 im $1000 \mu\text{m}$ Kanal mit 50% eingestrahelter Bestrahlungsstärke über 50 Sekunden.

Abbildung 6-11 zeigt zum Vergleich den Anstieg der relativen diffusen Transmission hinter der Miniemulsion bei einer konstanten Kanalhöhe von $1000 \mu\text{m}$ und einer Bestrahlungsstärke von 50%, für zwei verschiedene Irgacure 819 Konzentrationen. Eine größere relative Transmissionszunahme zwischen $t = 0$ und $t = 50$ Sekunden wurde für

den Fall einer höheren Photoinitiatorkonzentration in den Miniemulsionstropfen beobachtet. Miniemulsionen mit 0,5 Gew.-% Irgacure 819 absorbieren im Vergleich dazu relativ wenig Photonen und unterschieden sich daher in ihrem Transmissionsverhalten kaum von der Miniemulsion nach dem vollständigen Abbau des Photoinitiators. Somit hat eine Erhöhung der Photoinitiatorkonzentration einen messbaren Einfluss auf die diffuse Transmission der Photonen durch die Miniemulsion, die sich zeitabhängig im Laufe der Bestrahlung mehr oder weniger stark ändert, weshalb von einem Effekt der Absorption des Photoinitiators auf die Eindringtiefe der Photonen ausgegangen werden kann.

Die Änderung der diffusen Transmission innerhalb von 50 Sekunden ist für die vier verschiedenen Bestrahlungsstärken bei einer Kanalhöhe von 500 μ m und Miniemulsionen mit 0,5 Gew.-% Irgacure 819 in Abbildung 6-12 dargestellt.

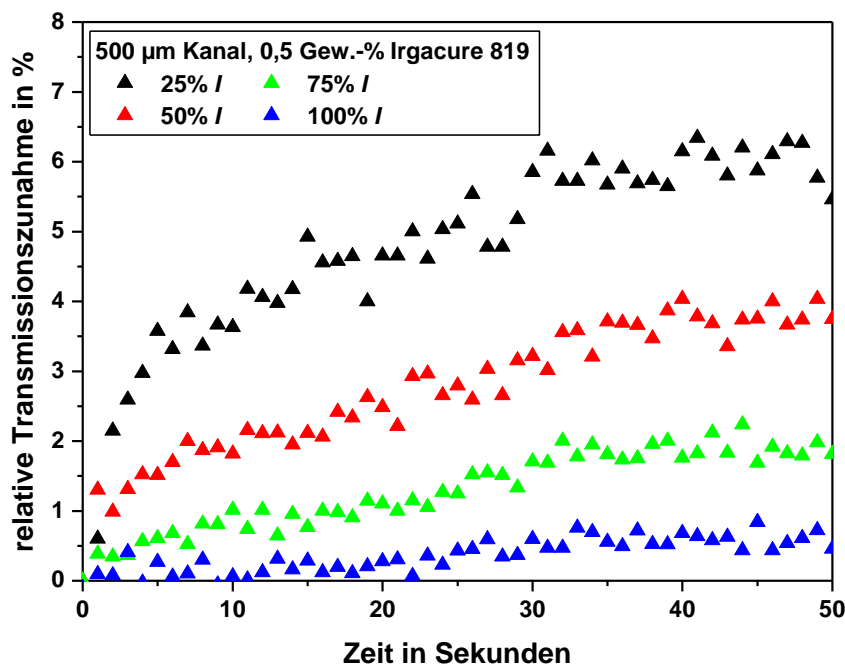


Abbildung 6-12: Relative Zunahme der diffusen Transmission in % „hinter“ einer Miniemulsion mit 0,5 Gew.-% Irgacure 819 im 500 μ m Kanal mit unterschiedlich eingestrahelter Bestrahlungsstärke I (25, 50, 75, 100%) über 50 Sekunden.

Dabei wurde die größte relative Transmissionszunahme von ca. 6% bei einer eingestrahelten Bestrahlungsstärke von 25% und die niedrigste Transmissionszunahme von ca. 0,5% bei 100% Bestrahlungsstärke beobachtet. Für eine Bestrahlungsstärke von 50% zeigt sich eine relative Transmissionszunahme von ca. 1,5% im Vergleich zu einer Zunahme um ca. 3,5% bei 75% I . Je höher die Bestrahlungsstärke der eingestrahelten

Photonen gewählt wurde, desto weniger strahlte prozentual gesehen zum Zeitpunkt $t = 0$ Sekunden durch die ME hindurch, auch wenn der absolut gemessene Transmissionswert höher lag, als bei den niedrigeren Bestrahlungsstärken. Änderungen in der gemessenen diffusen Transmission wirkten sich daher für kleinere Bestrahlungsstärken stärker aus.

Ähnliches ergab sich für den Vergleich der relativen Transmissionszunahme in Abbildung 6-13 für verschiedene Kanalhöhen, bei konstanter Bestrahlungsstärke und Irgacure 819 Konzentration ($I = 25\%$, Konz = 3,0 Gew.-%).

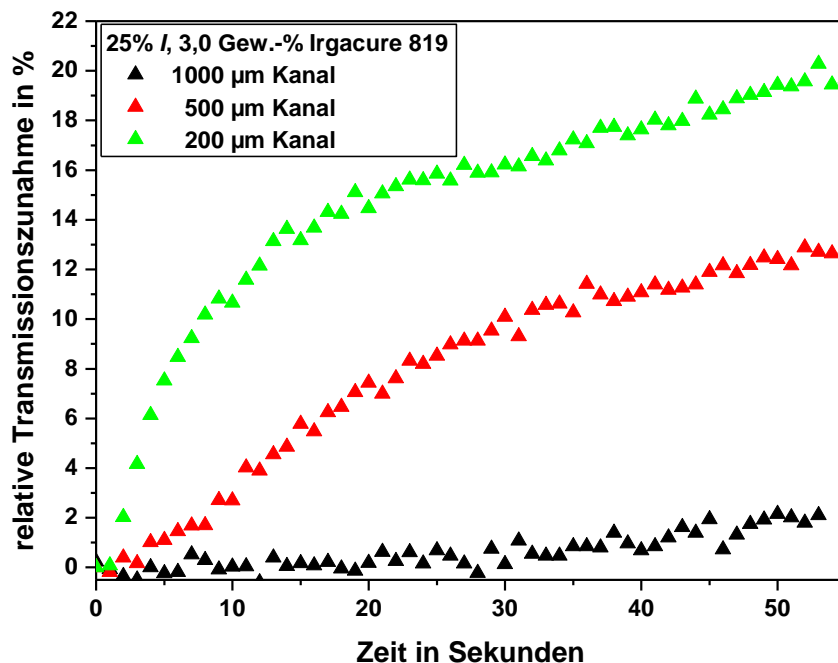


Abbildung 6-13: Relative Zunahme der diffusen Transmission in % „hinter“ einer Miniemulsion mit 3,0 Gew.-% Irgacure 819 und 25% eingestrahelter Bestrahlungsstärke in unterschiedlichen Kanälen (200, 500, 1000 μ m) über 55 Sekunden.

Mit zunehmender Bestrahlungszeit wurde die Miniemulsion in allen Kanälen zunehmend „transparenter“, wobei die größte Transmissionszunahme im 200 μ m Kanal beobachtet wurde (ca. 20%). Durch die Miniemulsion im 1000 μ m Kanal strahlten bereits zum Zeitpunkt $t = 0$ Sekunden weniger Photonen hindurch als durch die kleineren Kanäle, weshalb der Effekt durch den Abbau des Photoinitiators nur in den kleineren Kanälen aufgelöst werden konnte.

Die Messungen der diffusen Transmission „hinter“ der Miniemulsion bestätigten, dass bei der P-MEP in mikrofluidischen Kanälen unter 1000 μ m eine vollständige

Durchstrahlung des Reaktionsvolumens gewährleistet ist und die Polymerisation daher unter diesen Reaktionsbedingungen in allen Miniemulsionstropfen initiiert werden kann. Eine Erhöhung der eingestrahnten Bestrahlungsstärke erhöhte zwar die „hinter“ der Miniemulsion absolut gemessenen Transmissionswerte, allerdings durchstrahlten prozentual gesehen weniger der eingestrahnten Photonen die Miniemulsion. Die zeitabhängigen Messungen zeigten, dass durch den Abbau von Irgacure 819 mit der Bestrahlungszeit die Miniemulsionen für alle Kombinationen aus h , $Konz$ und I , zunehmend „transparenter“ wurden, wobei der Effekt mit steigender Kanalhöhe, sinkender Photoinitiatorkonzentration und steigender Bestrahlungsstärke kleiner wurde. Das Bleichen des Photoinitiators, das über die Zunahme der relativen diffusen Transmission erfasst wurde, könnte demnach als Indikator zur Optimierung der Polymerisationsbedingungen herangezogen werden.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Validierung des Konzepts zum automatisierten Screening der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im Mikrofluidik-Chip (P-MEP@ μ F-on-LHS) konnte mittels eines „Proof of Concept“ mit Styrol-Miniemulsionen und Irgacure 819 als Photoinitiator erfolgreich durchgeführt werden. Für die P-MEP im Mikrofluidik-Chip kommen dabei Kanäle mit geometrisch optischen Weglängen unter 1000 μ m zum Einsatz. Die Verknüpfung der Mikrofluidik mit der automatisierten Pipettierstation ermöglicht die Variation der Einflussgrößen der P-MEP über einen weiten Bereich unter Einsatz geringer Probenvolumina. Unterstützt durch die Statistische Versuchsplanung können, unter vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand, komplexe Zusammenhänge der Einflussgrößen auf die Zielgrößen der P-MEP abgeleitet werden. Das „Proof of Concept“ ergab für Styrol-Miniemulsionen einen maximalen Styrol-Umsatz bei mittleren Bestrahlungsstärken, wobei ein vollständiger Umsatz nur im 200 und 500 μ m Kanal erzielt werden konnte. Eine Vergrößerung der Kanalhöhe wirkte sich negativ auf den Rest-Styrol-Gehalt aus, wohingegen längere Bestrahlungszeiten grundsätzlich zu höheren Styrol-Umsätzen führten. Niedrige Rest-Styrol-Werte waren dabei nicht notwendigerweise verknüpft mit der Ausbildung sphärischer Partikelstrukturen mit monomodaler Größenverteilung. In den REM-Aufnahmen wurden neben sphärischen Partikelstrukturen ebenso netzwerkartige Polymerstrukturen und Polymerfilme beobachtet, die auf die Bildung von niedermolekularen Polymeren

zurückgeführt wurden. Das Molekulargewicht der Polymerketten scheint demnach eine weitere wichtige Zielgröße zur vollständigen Beschreibung und Optimierung der photochemisch initiierte MEP zu sein. Die Berücksichtigung des Molekulargewichts in der Modellierung könnte den Effekt der Photoinitiatorkonzentration neu bewerten, der bisher keinen Einfluss auf die Modellierung bezüglich des Rest-Styrol-Gehalts zeigte, sich dennoch in den REM-Aufnahmen als eine signifikante Einflussgröße offenbarte.

Die Messungen der diffusen Transmission „hinter“ der Miniemulsion ergaben, dass für alle Kanäle maximal 1% der eingestrahnten Photonen durch die Miniemulsion hindurch strahlte. Die Größe des Reaktionsvolumens, in dem eine Absorption durch den Photoinitiator stattfinden kann, kann sich demnach, vor allem in Photoreaktoren mit geometrisch optischen Weglängen größer als 1000 μ m, auf eine Begrenzung des Monomerumsatzes auswirken. Der Abbau des Photoinitiators konnte durch die zeitabhängige Messung der diffusen Transmission „hinter“ der Miniemulsion für alle Reaktionsbedingungen aufgelöst werden und führte zu einer zunehmenden „Transparenz“ der Miniemulsion innerhalb von 60 Sekunden Bestrahlungszeit. In den niedrigen Kanälen, in Kombination mit niedrigen Irgacure 819 Konzentrationen, erreichte die diffuse Transmission „hinter“ der ME bereits vorzeitig einen konstanten Wert, was darauf hindeutete, dass der Photoinitiator möglicherweise bereits vor dem Ablauf der maximalen Bestrahlungszeit von 60 Sekunden vollständig abgebaut wurde. Eine Analyse der verbleibenden Photoinitiatorkonzentration unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen ist demnach ein guter Ansatz, um beurteilen zu können, ob der Styrol-Abbau auf Grund weiterer Initiierungsreaktion zur Bildung von Monomerradikalen voranschreitet, oder ob lediglich das Kettenwachstum und damit die „Reaktionszeit“ unter bestimmten Bedingungen den Rest-Styrol-Gehalt bestimmen.

7. P-MEP@ μ F-on-LHS: Screening der Initiierungsphase und Post-Polymerisation

7.1 Einleitung und Fragestellung

Das Besondere an der Miniemulsionspolymerisation ist, dass Monomertropfen als sogenannte „Nano-Reaktoren“ fungieren können, innerhalb denen die Polymerisationsreaktion ohne einen Materialaustausch zwischen den Tropfen, ablaufen kann [22]. Die Tropfengröße in Miniemulsionen liegt typischerweise zwischen 50 und 500 nm und beeinflusst die optischen Eigenschaften dieses heterogenen Reaktionssystems, im Vergleich zu dem analogen Reaktionssystem in Lösung, stark. Die Anregung einer Initiatorspezies, zur Initiierung der Polymerisation innerhalb der Monomertropfen durch die Wechselwirkung mit Photonen, stellt demnach eine große Herausforderung dar [77]. Bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation (P-MEP) ist die Initiierungsrate vor allem abhängig von der Eindringtiefe der Photonen und der Absorption des Photoinitiators [98]. Die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion ist dabei auf den unteren Mikrometerbereich begrenzt (Kapitel 6). Jasinski *et al.* untersuchten die optischen Eigenschaften in Miniemulsionen und diskutierten dabei die Komplexität des Aufeinandertreffen von Streu- und Absorptionseffekten [62]. Der größte Beitrag zur reduzierten Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion soll demnach durch die Streuung an den Monomertropfen verursacht werden. Die Absorptionseigenschaften des Photoinitiators in den Miniemulsionstropfen zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu dem Absorptionsverhalten einer entsprechend zusammengesetzten Lösung [62], so dass die einzelnen Monomertropfen auch als „Nano-Photoreaktoren“ bezeichnet werden können [68].

Neben den zu bewältigenden Herausforderungen bringt die photochemische Initiierung der Polymerisationsreaktion einige Vorteile mit sich. Dazu zählen zum Beispiel, die Reaktionsführung bei Raumtemperatur, der kontrollierbare Prozess des Initiatorzerfalls in Radikale durch die Bestrahlung mit Photonen und die Möglichkeit der Auslegung energieeffizienter, kontinuierlicher Photoreaktoren [63]. Um diese Vorteile, trotz der stark limitierten Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion, nutzen zu können ist es von entscheidender Bedeutung die Polymerisationsbedingungen optimal auf das

jeweilige Miniemulsionssystem abzustimmen. In Kapitel 6 wurde ein Konzept vorgestellt, nach dem die P-MEP in mikrofluidischen Kanälen durchgeführt werden kann (P-MEP@ μ F). Die Reaktionsführung bei geometrisch optischen Weglängen kleiner als 1000 μ m erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass alle Monomertropfen des Reaktionsvolumens innerhalb der Bestrahlungszeit mit Photonen wechselwirken können und damit die Polymerisation in jedem „Nano-Photoreaktor“ initiiert werden kann. Die Anbindung der P-MEP@ μ F an eine Pipettierstation (LHS) ermöglicht zudem ein voll automatisiertes Screening der P-MEP über einen weiten Bereich der Einflussgrößen (P-MEP@ μ F-on-LHS).

In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten, die sich mit den Abhängigkeiten von Einflussgrößen auf die bei der P-MEP gebildeten Polymereigenschaften beschäftigen. Hoijemberg *et al.* untersuchten die P-MEP von BA/MMA/AA-Miniemulsionen mit verschiedenen Photoinitiatoren, unter Bestrahlung mit einer Hg-Mitteldrucklampe (4 - 200 mW/cm^2), in einem Photoreaktor mit 9 mm geometrisch optischer Weglänge [68]. Zum einen charakterisierten sie die eingesetzten Miniemulsionen bezüglich der Absorption des Photoinitiators und der Streuung an den Monomertropfen. Dazu wurden Transmissionsuntersuchungen herangezogen, wonach die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion, beim Einsatz von 2 Gew.-% Irgacure 907, lediglich 40 μ m betrug (5% Transmission). Zum anderen wurde die Polymerisationskinetik der P-MEP in Abhängigkeit der verschiedenen Photoinitiatoren in unterschiedlicher Konzentration und unter Variation der eingestrahelten Bestrahlungsstärke untersucht. Dabei wurden lediglich die Abhängigkeiten dieser Einflussgrößen auf gemessene Monomerabbaukurven diskutiert, die sich nach den Ergebnissen aus Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit, allerdings nicht zwangsläufig auf die gebildeten Polymereigenschaften übertragen lassen. Krüger *et al.* verwendeten unter anderem Irgacure 819 zur Polymerisation von Styrol in Substanz und in Emulsionstropfen mit Hilfe einer polychromatischen Strahlungsquelle einer durchschnittlich Bestrahlungsstärke von 0,5 mW/cm^2 [77]. In deren Arbeit wurde vor allem auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, dass der Mechanismus der P-MEP mit Irgacure 819 einer photoinitierten „quasi-lebenden“ Polymerisation folgen kann. Irgacure 819 bildet demzufolge aus dem angeregten Zustand zwei Radikale, wobei das Phosphinoxid-Radikal die Polymerkette startet und bei andauernder Bestrahlung vom Ende dieser wachsenden oder bereits terminierten Kette ein weiteres Benzoyl-Radikal abspalten kann. Nach diesem „quasi-lebenden“ Polymerisationsmechanismus kann die

Polymerisation also weiter ablaufen, obwohl der Photoinitiator bereits verbraucht ist. Die Ergebnisse aus Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit ließen die Frage offen, welchen Anteil der Abbau des Photoinitiators während einer bestimmten „Bestrahlungszeit“ bzw. die Kettenwachstumsreaktionen nach dem Verbrauch des Photoinitiators während einer bestimmten „Reaktionszeit“, zum Erreichen des Rest-Monomer-Gehalts beitragen. Der von Krüger *et al.* aufgestellte Polymerisationsmechanismus für den Einsatz von Irgacure 819 bringt als einen weiteren Beitrag zum Monomerumsatz Kettenwachstumsreaktionen auf Grund des „quasi-lebenden“ Charakters der Ketten mit ein. Die zeitabhängige Bestimmung der Photoinitiatorkonzentration kann demnach wichtige Informationen zur Beeinflussung des Mechanismus der P-MEP liefern. Der Ablauf von Kettenwachstumsreaktionen, nach Abschluss der Initiierungsphase, wird als Post-Polymerisation bezeichnet und beginnt für die photochemische Initiierung mit dem Ende der Bestrahlungszeit. Während der Post-Polymerisation können gebildete Radikalketten unter Monomeranlagerung weiter wachsen, bis schließlich alle Radikalketten terminiert sind und die Polymerisation stoppt. C. Decker nutzte zur Verfolgung der Post-Polymerisation die Real-Time-IR-Spektroskopie und diskutierte sehr schnelle Terminierungsreaktionen nach einer Kinetik 2. Ordnung zwischen den innerhalb der Initiierungsphase gebildeten Radikalketten [97].

In Anlehnung an Kapitel 6 wurde die photochemisch initiierte Polymerisation von Styrol-Miniemulsionen mittels Irgacure 819 unter einem neuen mechanistischen Ansatz untersucht. Das Konzept der P-MEP@ μ F-on-LHS wurde eingesetzt, um die Initiierungsphase der Polymerisation unter kontrollierten Reaktionsbedingungen voll automatisiert durchzuführen. Während der Initiierungsphase wurde die Konzentrationsabnahme des Photoinitiators zeitabhängig analysiert, um die Bestrahlungszeit der Miniemulsion lediglich so lange zu wählen, wie es ein nahezu vollständiger Initiatorzerfall erforderte. Diese Kontrolle der Bestrahlungszeit sollte die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass die ablaufenden Polymerisationsreaktionen ausschließlich durch die direkt aus der Zerfallsreaktion von Irgacure 819 generierten Initiatorradikale gestartet wurden und damit der Mechanismus einer photoinitierten „quasi-lebenden“ Polymerisation nahezu ausgeschlossen werden konnte. Zudem sollte durch diese kurzen Bestrahlungszeiten das Auftreten von Depolymerisationsreaktionen verhindert werden (Kapitel 6). An die Initiierungsphase wurde eine 24-stündige Reaktionszeit unter Post-Polymerisationsbedingungen angeschlossen. Nach der Post-Polymerisation wurden die gebildeten Polymerdispersionen hinsichtlich des

Rest-Styrol-Gehalts, der Molekulargewichtsverteilung der Polymere und der Partikelmorphologie untersucht.

Die Reaktionsbedingungen während der Initiierungsphase wurden variiert durch das Einstellen der Bestrahlungszeit zwischen 2 und 10 Sekunden, Irgacure 819 Konzentrationen zwischen 0,1 und 4 Gew.-%, bei geometrisch optischen Weglängen in den Mikrofluidik-Kanälen zwischen 250 und 1000 μ m. Die Kombination dieser sehr kurzen Bestrahlungszeiten und einer neu konstruierten, großflächigen Bestrahlungseinheit ermöglichte die kontinuierliche, zeiteffiziente Durchführung der P-MEP@ μ F-on-LHS. Daher wurde für die Initiierungsphase ein vollfaktorielles Screening durchgeführt, das den kompletten Bereich der Parameterkombinationen abdeckte (Tabelle 7.1). Als Strahlungsquelle wurde ein LED-Flächenstrahler, der bei einer Bestrahlungsstärke von 8,0 mW/cm² monochromatisch eine Wellenlänge von 395 nm emittiert, eingesetzt.

7.2 Material und Methoden

Chipdesign zum vollfaktoriellen Screening der P-MEP@ μ F-on-LHS

Für das Screening der Initiierungsphase wurde ein spezielles Chipdesign gewählt, das in Abbildung 7-1 dargestellt ist.

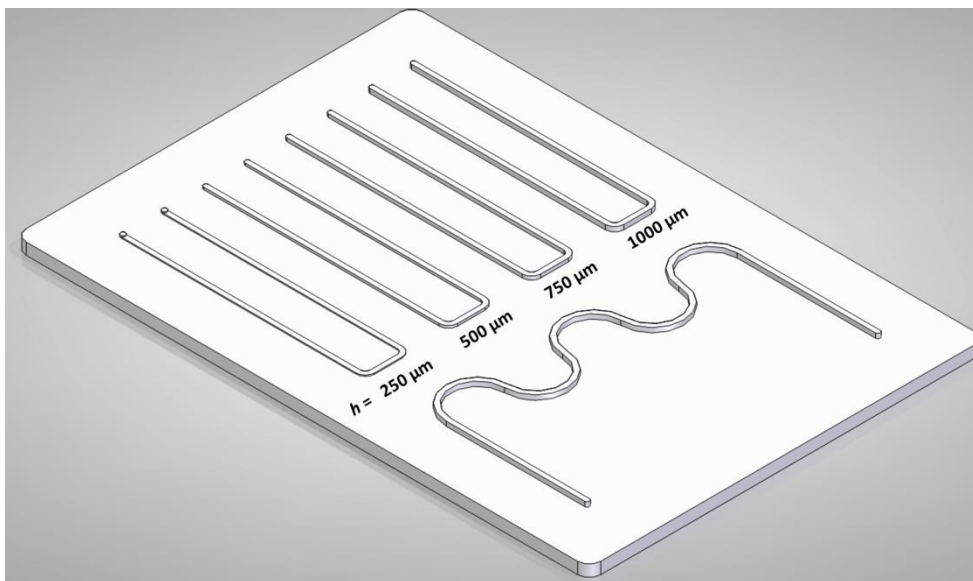


Abbildung 7-1: Chip-Design für das vollfaktorielle Screening der P-MEP@ μ F-on-LHS unter Einsatz des LED-Flächenstrahlers (linke Chipstrukturen). Die Mäander-Struktur kam nicht zum Einsatz.

Die Mikrofluidik Anbindung an die automatisierte Pipettierstation (μ F-on-LHS), sowie die Herstellung der Mikrofluidik-Chips aus Silikon, wurde bereits in Kapitel 6.2 beschrieben. Die mäanderförmige Chipstruktur aus Abbildung 7-1 wurde in dieser Versuchsreihe nicht verwendet. Das verwendete Chipdesign bestand aus vier getrennten Kanalstrukturen, mit jeweils eigenem Ein- und Auslass. Die Länge der Kanalstrecken betrug jeweils ca. 11 mm, bei einer Kanalbreite von 1000 μ m. Die vier Kanalstrukturen variierten in der Höhe zu 250, 500, 750 und 1000 μ m. Über die Ansteuerung der acht Pipettenspitzen der LHS konnten die Kanalstrukturen unabhängig voneinander befüllt bzw. entleert werden.

Trägermodul (Carrier) und Durchführung der P-MEP@ μ F-on-LHS

Den Aufbau der Positioniereinheit für den Chip und der Bestrahlungseinheit auf dem Deck der Tecan Freedom EVO Station (LHS) zeigt Abbildung 7-2. Die Positioniereinheit für den Mikrofluidik-Chip aus Kapitel 6.2 wurde auch für das Screening dieses Kapitels verwendet (Abbildung 7-2, Einheit A) und um ein neu konstruiertes Bauteil zur Justierung der Strahlungsquelle erweitert.

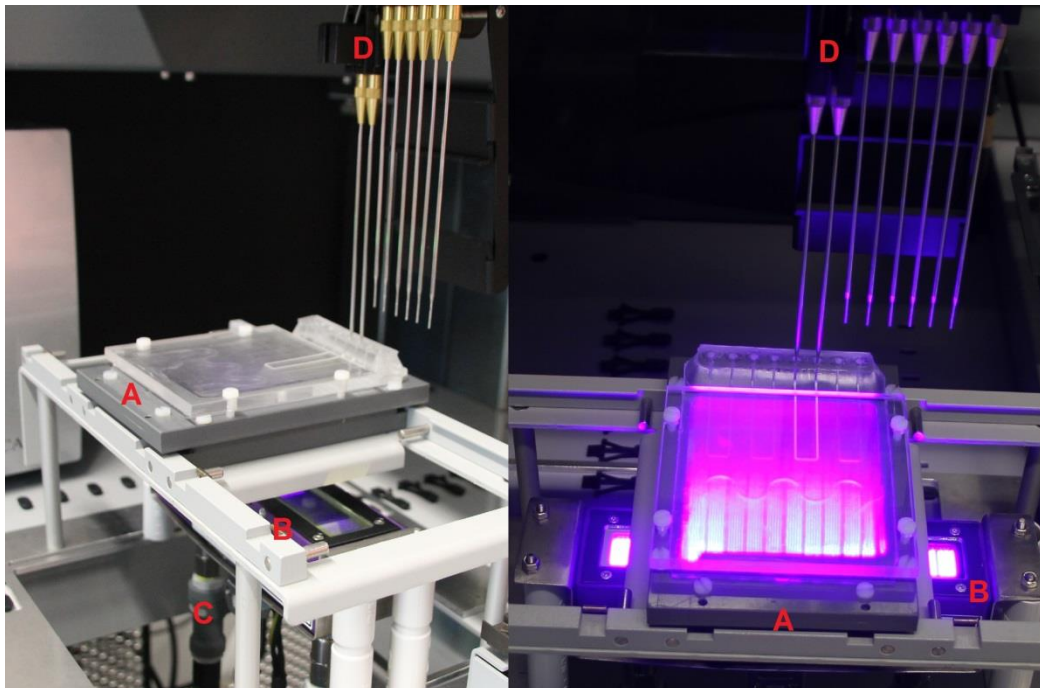


Abbildung 7-2: Aufbau zur P-MEP@ μ F-on-LHS auf dem Deck der Tecan Freedom EVO Station, mit A: modifiziertem Carrier mit Positioniereinheit für den Mikrofluidik-Chip; B: LED-Flächenstrahler; C: Anschluss externe Kühlung des LED-Flächenstrahlers; D: Liquid Handling Arm. In beiden Bildern ist jeweils ein Kanal ($h = 750 \mu\text{m}$) mit Miniemulsion gefüllt, rechts bei eingeschalteter UV-Bestrahlung.

Als Strahlungsquelle wurde ein LED-Flächenstrahler mit externer Kühlung eingesetzt (Abbildung 7-2, Einheit B bzw. D), der auf einer Fläche von 2 x 15 cm kollimiertes, quasi monochromatisches UV-Licht der Wellenlänge 395 nm emittiert (StarFire Max, Phoseon Technology, USA). Dieser wurde über eine höhenverstellbare Halterung von unten an die Positioniereinheit des Chips gekoppelt und durch eine Öffnung im LHS-Deck mit dem externen Kühlgerät verbunden (Temperierung auf 20°C). Der Abstand des Flächenstrahlers zum Mikrofluidik-Chip betrug in diesem Aufbau ca. 6 cm. Die Bestrahlungsstärke des Flächenstrahlers wurde zur Durchführung der P-MEP dieses Kapitels gedimmt und zu 8,0 mW/cm² auf Höhe der Mikrofluidik-Kanäle bestimmt (Faseroptik-Spektrometer USB2000+, Ocean Optics, Deutschland).

In Vorversuchen wurde ermittelt, dass für den beschriebenen Aufbau zur P-MEP@ μ F Bestrahlungszeiten unter 10 Sekunden ausreichen, um Irgacure 819 (< 4 Gew.-%) in Styrol-Miniemulsionen, in Kanälen zwischen 250 und 1000 μ m Höhe, nahezu vollständig abzubauen. Diese Bestrahlungszeit wird im Folgenden als Initiierungszeit bezeichnet. Für die Initiierungszeit wurden innerhalb des Screenings Werte von 2, 4, 6, 8 bzw. 10 Sekunden untersucht. Tabelle 7.1 fasst die eingestellten Werte der Einflussfaktoren für das vollfaktorielle Screening zusammen.

| Faktor | eingestellte Werte |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Initiierungszeit (t_i) | 2 / 4 / 6 / 8 / 10 Sekunden |
| Initiatorkonzentration (PI_0) | 0,1 / 1 / 2 / 3 / 4 Gew.-% |
| Kanalhöhe (h) | 250 / 500 / 750 / 1000 μ m |

Tabelle 7.1: Eingestellte Werte der Faktoren innerhalb des vollfaktoriellen Screenings der Initiierungsphase der P-MEP@ μ F-on-LHS von Styrol mittels Irgacure 819 unter Bestrahlung mit 395 nm (Bestrahlungsstärke, $I = 8,0$ mW/cm²).

Daraus ergab sich ein Versuchsplan aus 100 Einzelexperimenten, der voll automatisiert durchgeführt wurde. Im Vergleich zu der Versuchsreihe des „Proof-of-Concept“ aus Kapitel 6 ergaben sich aus den deutlich kürzeren Initiierungszeiten für das Screening, in Kombination mit der deutlich größeren Bestrahlungsfläche, sehr viel kürzere Verweilzeiten der Miniemulsionen im Mikrofluidik-Chip. Daher konnte die Initiierungsphase im kontinuierlichen Fluss der Miniemulsion durch den Mikrofluidik-Chip stattfinden. Die unterschiedlichen Initiierungszeiten wurden über die Anpassung der Flussrate durch die Kanäle eingestellt.

Im Anschluss an die photochemische Initiierung der Polymerisation im Mikrofluidik-Chip wurden die Miniemulsionen 24 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert, um die Post-Polymerisation vollständig ablaufen zu lassen.

Herstellung der Miniemulsionen

Die Miniemulsionen wurden in 25 ml Ansätzen hergestellt und auf dem Deck der LHS bereitgestellt. Der Dispersphasenanteil betrug für dieses Screening 20% und es wurde, in Anlehnung an Kapitel 5, SDS als Tensid eingesetzt. Einen Überblick zur mengenmäßigen Zusammensetzungen der Miniemulsionen gibt Tabelle 7.2.

Die eingesetzte Irgacure 819 Konzentration wird in diesem Kapitel in % angegeben, wobei es sich genau genommen um Gewichtsprozent bezüglich der Masse des Monomers handelt.

| | Komponente | Menge in g | Gew.-% ^a |
|------------------|--------------|-------------|---------------------|
| wässrige Phase | Wasser | 20 | |
| | SDS | 0,035 | 0,7 |
| organische Phase | Styrol | 5 | |
| | Hexadekan | 0,2 | 4 |
| | Irgacure 819 | 0,005 - 0,2 | 0,1 - 4 |

Tabelle 7.2: Zusammensetzung der Styrol-Miniemulsionen für das vollfaktorielle Screening der P-MEP@ μ F-on-LHS. ^a Gewichtsprozent bezüglich der Masse des Monomers.

Die Voremulgierung wurde über 3 Minuten bei 2000 rpm mit Hilfe eines Rotor-Stator-Systems (Ultra Turrax, IKA, Deutschland) durchgeführt. Die abschließende Zerkleinerung der Monomertropfen erfolgte unter Eiskühlung durch Ultraschallbehandlung über 2 Minuten bei 90% Amplitude (Branson Sonifier S-450D, Branson Ultrasonics Corp., USA).

Charakterisierung der Polymerdispersionen

Die Styrol-Konzentration vor der Polymerisation, direkt nach der Initiierungszeit bzw. nach der Post-Polymerisation wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. Dazu wurden die entnommenen Proben im Verhältnis 1:4 mit Ethanol verdünnt und über einen Spritzenfilter (Nylon, 0,2 μ m Porengröße) vom ausgefallenen Polymer abgetrennt (Analysemethoden Kapitel 4.2).

Für die Bestimmung der Konzentration an Irgacure 819 vor der Bestrahlung und direkt nach der Initiierungszeit wurden die Proben wie für die Bestimmung des Rest-Monomer-Gehalts präpariert. Die Analyse erfolgte mittels HPLC-RP nach der Methode aus Kapitel 4.3.

Die entstandenen Polymerdispersionen nach der Post-Polymerisation (24 Stunden) wurden in THF gelöst (mindestens im Verhältnis 1:9) und hinsichtlich ihrer Molekulargewichtsverteilungen analysiert (HPLC-SEC, Kapitel 4.3).

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Polymerdispersionen nach der Post-Polymerisation im Verhältnis 1:100 mit Wasser (Reinheitsgrad Typ I) verdünnt. Die REM-Untersuchungen wurden entsprechend Kapitel 4.5 durchgeführt und gaben einen Aufschluss über die Morphologie der gebildeten Polymerpartikel.

Bestrahlungsstärke und zeitabhängige Messung der diffusen Transmission

Die Messungen der ortsaufgelösten Bestrahlungsstärke des LED-Flächenstrahlers, sowie alle zeitabhängigen Messungen der diffusen Transmission „hinter“ den Miniemulsionen wurden mit dem kalibrierten Faseroptik-Spektrometer USB2000+ (Faserdurchmesser 50 μ m, Ocean Optics, Deutschland) unter Verwendung eines 3-Achsen-Positioniersystems von Zaber (T-LSM Motorized Linear Stages, Zaber Technologies Inc., Kanada) durchgeführt.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Diffuse Transmission hinter den Miniemulsionen

Wie sich bereits in Kapitel 6.3 zeigte (ab Seite 125), wird die Bestrahlungsstärke einfallender Strahlung beim Durchgang durch Miniemulsionen auf Grund von Streu- und Absorptionseffekten stark abgeschwächt, so dass die Diskussion der photochemisch initiierten MEP die Berücksichtigung der Eindringtiefe der Photonen erfordert [62]. Daher wurde auch für den Aufbau der Bestrahlungseinheit dieses Kapitels die diffuse Transmission hinter den mit Miniemulsion befüllten Mikrofluidik-Kanälen gemessen, wobei alle Kombinationen aus Kanalhöhe (250 / 500 / 750 / 1000 μ m) und eingesetzter Photoinitiatorkonzentration (0,1 / 1 / 2 / 3 / 4% Irgacure 819) untersucht wurden. Zusätzlich wurde in allen Kanälen eine Miniemulsion ohne Irgacure 819 auf ihre Transmissionseigenschaft untersucht, die somit keine bei 395 nm absorbierende

Komponente enthielt. Dies ermöglichte die Erfassung der Streueffekte dieses ME-Systems, die durch die eingestellte Tropfengröße und die Anzahl der Tropfen pro Volumeneinheit verursacht wurden.

Tabelle 7.3 fasst die Ergebnisse der Messung der diffusen Transmission in % bezüglich der eingestrahlten Bestrahlungsstärke I für die jeweilige Parameterkombination aus Kanalhöhe und PI_0 -Konzentration zusammen.

| diffuse Transmission „hinter“ der Miniemulsion bzgl. I in % | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|--------------|
| | 250 μ m | 500 μ m | 750 μ m | 1000 μ m |
| 0% PI_0 | 4,89 | 4,27 | 3,35 | 1,55 |
| 0,1% PI_0 | 4,27 | 3,68 | 3,08 | 1,50 |
| 1% PI_0 | 3,45 | 2,89 | 2,25 | 1,09 |
| 2% PI_0 | 3,12 | 2,12 | 1,96 | 0,93 |
| 3% PI_0 | 2,26 | 1,93 | 1,75 | 0,74 |
| 4% PI_0 | 2,27 | 1,66 | 1,65 | 0,68 |

Tabelle 7.3: Gemessene diffuse Transmission „hinter“ der Miniemulsion mit verschiedenen Irgacure 891 Konzentrationen PI_0 (0 / 0,1 / 1 / 2 / 3 / 4 in Gew.-%), in Kanälen mit 250, 500, 750, 1000 μ m Höhe, angegeben in % bezüglich der eingestrahlten Bestrahlungsstärke $I = 8,0$ mW/cm² (395 nm).

Die gemessenen Werte der diffusen Transmission hinter den Miniemulsionen lagen für alle Kombinationen aus PI_0 -Konzentration und Kanalhöhe unter 5%, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Eindringtiefe des Hauptanteils der Photonen auf weniger als 250 μ m limitiert ist. Die Transmissionswerte erreichten dabei höhere Werte, als sich aus den Transmissionsmessungen für das ME-System aus Kapitel 6.3 ergaben (Tabelle 6.4). Diese Unterschiede resultierten aus dem Einsatz der niedrigeren Bestrahlungsstärke des LED-Flächenstrahlers und aus der Stabilisierung der Miniemulsionen mit SDS, statt mit Lutensol AT 50 in Kapitel 6. Ein Vergleich der gebildeten Polymerpartikelgrößen bei der P-MEP aus Kapitel 5 und 6 zeigt nämlich, dass aus Styrol-Miniemulsionen stabilisiert mit 0,7 Gew.-% SDS kleinere Polymerpartikel gebildet wurden (ca. 90 nm), als aus Styrol-Miniemulsionen stabilisiert mit 1,4 Gew.-% Lutensol AT 50 (ca. 300 nm). Daher kann davon ausgegangen werden, dass in den Miniemulsionen dieses Kapitels kleinere Tropfengrößen vorlagen als in denen aus Kapitel 6, die die gemessenen diffusen Transmissionswerte beeinflussten.

Trotz der insgesamt niedrigen Transmissionswerte (Tabelle 7.3) ließ sich auch innerhalb dieser Messreihen ein Trend erkennen: Die diffuse Transmission „hinter“ den Miniemulsionen stieg mit sinkender Kanalhöhe und bei Verringerung der Irgacure 819 Konzentration, so dass im 1000 μ m Kanal mit 4% PI_0 der niedrigste Wert mit 0,68% und im 250 μ m Kanal ohne Photoinitiator die größte diffuse Transmission mit 4,89% gemessen wurde. Eine Lichtabschwächung mit steigender Konzentration der absorbierenden Spezies entspricht formal der Gesetzmäßigkeit nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Auch Jasinski *et al.* stellten Gemeinsamkeiten in den Absorptionseigenschaften von Acrylat-Monomeren im Miniemulsionstropfen bzw. in Lösung fest [62]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass trotz des vorliegenden heterogenen Reaktionssystems, die Absorptionseigenschaften des Photoinitiators in den Miniemulsionstropfen vergleichbar sind mit denen in Lösung. Die Verringerung der diffusen Transmission hinter den Miniemulsionen mit einer Erhöhung der geometrisch optischen Weglänge wird hauptsächlich durch die Streuung an den Monomertropfen verursacht [68]. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Effekt der Streuung in allen Miniemulsionen dieses Kapitels vergleichbar war, da die bezüglich des Tropfenvolumens geringen PI_0 -Konzentrationen den Brechungsindex der Tropfen kaum beeinflussen [68].

Die diffuse Transmission „hinter“ den Miniemulsionen mit Photoinitiator wurde darüber hinaus, in den verschiedenen Kanälen, alle 0,5 Sekunden über eine Bestrahlungszeit von insgesamt 2 Minuten aufgenommen. Entsprechend dem Zerfall von Irgacure 819 im Laufe der Bestrahlungszeit wurde für alle Kombinationen aus PI_0 -Konzentration und Kanalhöhe eine relative Zunahme der diffusen Transmission hinter der ME beobachtet. Abbildung 7-3 zeigt diesen Verlauf der relativen Transmissionszunahme beispielhaft für die vier verschiedenen Irgacure 819 Konzentrationen im 500 μ m Kanal, bezüglich dem gemessenen Wert zu Beginn der zweiminütigen Bestrahlung ($t = 0$ Sekunden) in %. Je höher die Initiatorkonzentration zu Beginn der Bestrahlung war, desto größer fiel die relative Transmissionszunahme im Laufe der Bestrahlungszeit aus. So betrug die Änderung der diffusen Transmission im 500 μ m Kanal mit 4% PI_0 ca. 50% und mit 1% PI_0 wurde eine relative Transmissionszunahme von ca. 20% nach 2 Minuten beobachtet. Dabei wurde der Endwert der relativen Transmissionszunahme schneller erreicht, je geringer die eingesetzte Initiatorkonzentration gewählt wurde.

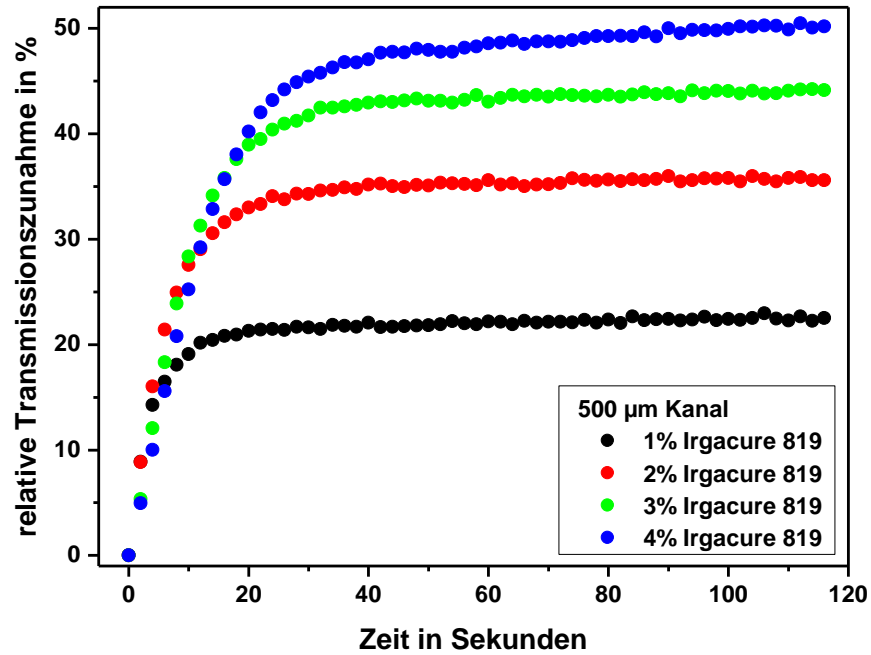


Abbildung 7-3: Relative Zunahme der diffusen Transmission in % „hinter“ einer Miniemulsion mit 1, 2, 3 und 4% Irgacure 819 im 500 μ m Kanal über 120 Sekunden ($I = 8,0 \text{ mW/cm}^2$, 395 nm).

Bezüglich der eingestrahnten Bestrahlungsstärke entsprachen die gemessenen Änderungen der diffusen Transmissionswerte innerhalb von 2 Minuten, für den gesamten Bereich der untersuchten Parameterkombinationen, einer relativen Zunahme zwischen 0,1 und 1,8%. Das bedeutete, dass auch nach dem Abbau des Photoinitiators nur ein geringer Anteil ($< 7\%$) der eingestrahnten Bestrahlungsstärke durch die ME hindurch strahlte, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass die Lichtabschwächung hauptsächlich durch Streueffekte verursacht wurde.

Die Messung der diffusen Transmission hinter den Miniemulsionen zeigte, dass die eingestrahlte Bestrahlungsstärke bereits innerhalb der ersten 250 μ m geometrisch optischer Weglänge um mindestens 95% abgeschwächt wurde ($t = 0$ Sekunden). Dennoch konnten auch die lichtabschwächenden Effekte in dem Volumenelement zwischen 250 und 1000 μ m auf die verbleibenden 5% der eingestrahnten Bestrahlungsstärke, in Abhängigkeit der Photoinitiatorkonzentration und der Kanalhöhe aufgelöst werden. Die Abnahme der eingestrahnten Bestrahlungsstärke entlang der geometrisch optischen Weglänge durch die ME wird im Folgenden als Intensitätsgradient bezeichnet. Der größte Intensitätsgradient trat also innerhalb der ersten 250 μ m auf.

Zur Abschätzung des Intensitätsgradienten innerhalb der ersten 250 μm wurde die Arbeit von Hoijemberg *et al.* herangezogen [68]. Sie untersuchten bei 1 mm geometrisch optischer Weglänge die Transmission von BA/MMA/AA-Miniemulsionen mit 17% Dispersphasenanteil, Irgacure 907 als öllöslichen Photoinitiator, bei einer eingestrahelten Bestrahlungsstärke von 200 mW/cm^2 (Hg-Mitteldrucklampe, polychromatisch). Abbildung 7-4 zeigt die diffuse Transmission in Abhängigkeit der geometrisch optischen Weglänge „hinter“ dem ME-System von Hoijemberg *et al.* bei einer Tropfengröße von 84 nm. Die Verläufe für 0% und 2% Irgacure 907 entsprechen den Ergebnissen von Hoijemberg *et al.* [68] und die Intensitätsgradienten für 1, 3 und 4% Photoinitiator wurden zur Veranschaulichung daran angelehnt abgeschätzt.

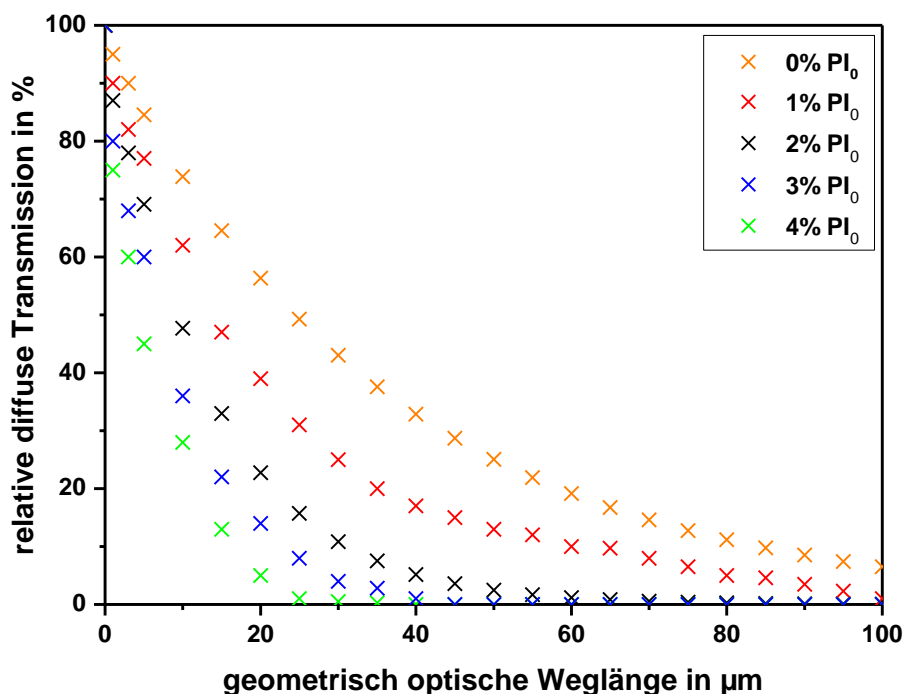


Abbildung 7-4: Darstellung der Intensitätsgradienten innerhalb einer Miniemulsion (84 nm Tropfengröße) als Funktion der relativen diffusen Transmission in % von der geometrisch optischen Weglänge. Die Verläufe mit 0 und 2 Gew.-% Photoinitiator (Kreuze orange bzw. schwarz) wurden aus [68] entnommen und für 1, 3 und 4 Gew.-% Photoinitiator (rote, blaue und grüne Kreuze) entsprechend abgeschätzt.

Die Ähnlichkeit des Reaktionssystems von Hoijemberg *et al.* erlaubt die Diskussion der Intensitätsgradienten innerhalb der ersten 100 μm für das ME-System dieses Kapitels anhand der Darstellung aus Abbildung 7-4. Die diffuse Transmission nimmt demnach schneller auf einen Wert unter 10% ab, je höher die eingesetzte Konzentration an Irgacure 819 ist. Mit 2% PI_0 ergibt sich bei einer geometrisch optischen Weglänge von

40 μm eine Intensitätsabschwächung um 95%, wohingegen Miniemulsionen ohne Photoinitiator nach 100 μm geometrisch optischer Weglänge immer noch eine diffuse Transmission von rund 10% aufweisen. Für den Intensitätsgradient bei einer Irgacure 819 Konzentration von 1% können Transmissionswerte unter 5% für geometrisch optische Weglängen unter 100 μm angenommen werden. Beim Einsatz von 3 bzw. 4% Photoinitiator erreicht die diffuse Transmission bereits innerhalb der ersten 40 μm Werte unter 5%. Nach den Untersuchungen von Hoijemberg *et al.* kann also davon ausgegangen werden, dass der Intensitätsgradient innerhalb der ersten 100 μm sehr steil verläuft und maximal 5% der eingestrahlten Bestrahlungsstärke die „dahinter liegenden“ Volumenelemente erreicht. Das bedeutet, dass die Monomertropfen innerhalb des Volumenelements der ersten 100 μm geometrisch optischer Weglänge mit dem Hauptanteil der eingestrahlten Photonen wechselwirken können und sehr viel weniger Photonen die Tropfen des „dahinter liegenden“ Reaktionsvolumens erreichen. Zudem wechselwirken innerhalb dieses „vorderen“ Volumenelements sehr unterschiedliche Mengen an Photonen mit den einzelnen Miniemulsionstropfen. Im Vergleich dazu sind die Intensitätsgradienten im „hinteren“ Volumenelement weniger stark ausgeprägt (Tabelle 7.3.), wodurch die Tropfen in diesem Bereich mit einer ähnlichen Zahl an Photonen wechselwirken können.

Aus der Diskussion der Intensitätsgradienten innerhalb der verschiedenen Volumenbereiche ergab sich, dass die „lokalen“ Bestrahlungsstärken, die auf die einzelnen Miniemulsionstropfen des Reaktionsvolumens wirken, sehr unterschiedlich sind. Auf Grund dieser unterschiedlichen „lokalen“ Bestrahlungsstärken wird vermutet, dass der Photoinitiatorzerfall nicht innerhalb aller Miniemulsionstropfen gleichmäßig abläuft, sondern dass Unterschiede entlang der geometrisch optischen Weglänge zu erwarten sind.

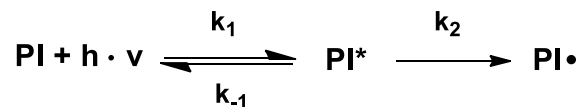
7.3.2 Die Kinetik des Photoinitiatorzerfalls in Miniemulsionen

Das Screening der Initiierungsphase der photochemisch initiierten MEP umfasste die Variation der Irgacure 819 Konzentration (0,1 / 1 / 2 / 3 / 4%) und der geometrisch optischen Weglänge der Mikrofluidik-Kanäle (250 / 500 / 750 / 1000 μm) bei einer eingestrahlten Bestrahlungsstärke von 8,0 mW/cm^2 (395 nm). Die Initiierungszeit t_i betrug jeweils 2, 4, 6, 8 bzw. 10 Sekunden. Beim Einsatz von 0,1% Photoinitiator wurde durch die P-MEP kein Polystyrol gebildet, so dass diese Irgacure 819

Konzentration in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt wird. Zur Untersuchung des Photoinitiatorzerfalls während der Initiierungsphase wurde dessen Konzentration vor der Bestrahlung und direkt nach der jeweiligen Initiierungszeit bestimmt.

In diesem Kapitel wird die kinetische Auswertung der Zerfallsreaktion von Irgacure 819 in Miniemulsion unter den Anregungsbedingungen des Screenings beschrieben. Dazu werden zunächst die Elementarreaktionen des Zerfallsmechanismus aufgestellt und auf die Zerfallsreaktion von Irgacure 819 in Lösung unter Anregung mit 365 nm angewendet. Anschließend werden aus den experimentell ermittelten PI-Konzentrationen der Initiierungsphase die Geschwindigkeitskonstanten für die Zerfallsreaktion von Irgacure 819 in Miniemulsion bestimmt.

Die Elementarreaktionen des Initiierungsschritts können, unter Einbeziehung der Photonen als Reaktionspartner ($h\nu$), durch folgenden Reaktionsmechanismus mit vorgelagertem Gleichgewicht beschrieben werden [99]:



Schema 6: Elementarreaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten ($k_1/k_{-1}/k_2$) für den Zerfall des Photoinitiators PI in $\text{PI}\cdot$ Radikale unter photochemischer Anregung.

Daraus ergeben sich die Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze für den Verbrauch von PI beziehungsweise seines angeregten Zustandes PI^* zu:

$$\frac{d[\text{PI}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{PI}] \cdot \phi + k_{-1}[\text{PI}^*]$$

$$\frac{d[\text{PI}^*]}{dt} = k_1 \cdot [\text{PI}] \cdot \phi - k_{-1}[\text{PI}^*] - k_2[\text{PI}^*]$$

wobei ϕ für die eingestrahlte Bestrahlungsstärke steht.

Anwendung des Quasistationaritätsprinzips auf Gleichung (7-2) ergibt:

$$[PI^*] = \frac{k_1 \cdot [PI] \cdot \phi}{k_{-1} + k_2}$$

und nach Einsetzen von (7-3) in (7-1) und Umformung folgt:

$$\frac{d[PI]}{dt} = -\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot \phi \cdot [PI]$$

Die zeitliche Abnahme der Photoinitiatorkonzentration $\frac{d[PI]}{dt}$ wird auch als Initiierungsrate bezeichnet. Diese ist nach Gleichung (7-4) abhängig von dem Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} bzw. k_2 und der Bestrahlungsstärke.

Für den Photoinitiatorzerfall in Lösung liegen bei der Verwendung von UV-Power-LEDs derart hohe Bestrahlungsstärken vor, dass die Lichtabschwächung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz zu vernachlässigen ist und daher von einem Überschuss an Photonen in jedem Volumenelement der Lösung ausgegangen werden kann. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (7-4) zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung:

$$\frac{d[PI]}{dt} = -k_D \cdot [PI]$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_D beschreibt den unimolekularen Zerfall des Photoinitiators in PI-Radikale und hat demnach die Einheit 1/s.

Für den Irgacure 819 Zerfall in Lösung wurde k_D durch die Aufnahme zeitabhängiger Absorptionsspektren unter Bestrahlung mit 365 nm (UV-Power-LED, Nichia, Japan) in Ethylbenzol (EB) bestimmt. Abbildung 7-5 zeigt ausgewählte Absorptionsspektren dieser Abbaureaktion.

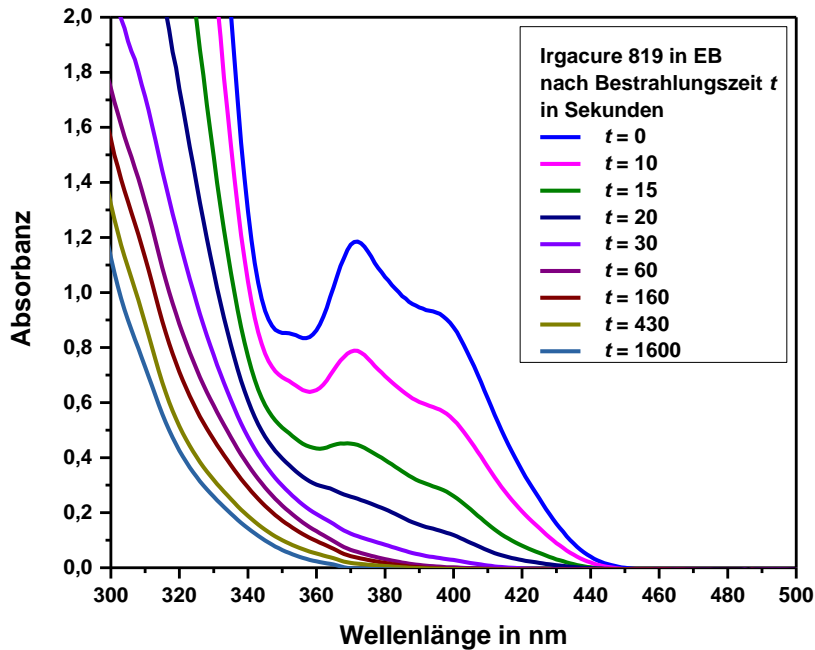


Abbildung 7-5: Zeitabhängige Absorptionsspektren von 0,06 Gew.-% Irgacure 819 in EB (365 nm).

Bezüglich der gemessenen Absorbance im Maximum bei 370 nm wird die Kinetik 1. Ordnung aus Formel (7-5) durch Gleichung (5-1) wiedergegeben. Aus der Anpassung der linearisierten Auftragung der Kinetik innerhalb der ersten 15 Sekunden (Zeitauflösung: 0,5 Sekunden) ergab sich die Geschwindigkeitskonstante k_D zu $(0,097 \pm 0,001) 1/s$ (Anhang 10.4, Abbildung 10-14). Krüger *et al.* ermittelten für den Zerfall von Irgacure 819 eine um drei Größenordnungen kleinere Geschwindigkeitskonstante k_D , machten dabei allerdings keine Angabe über die Bestrahlungsstärke der verwendeten Strahlungsquelle [77].

Aus der Bestimmung der nicht abreagierten Irgacure 819 Konzentration unter den Anregungsbedingungen des Screenings ergab sich eine im Vergleich zu der Bestrahlung in Lösung deutlich komplexere Kinetik für die Zerfallsreaktion in Miniemulsion. In Abbildung 7-6 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe, die sich im 250 μ m Kanal mit 1 - 4% PI_0 ergaben dargestellt. Die Abkürzung RIC steht dabei für die nicht abreagierte Konzentration des Photoinitiators bezüglich der eingesetzten Konzentration PI_0 .

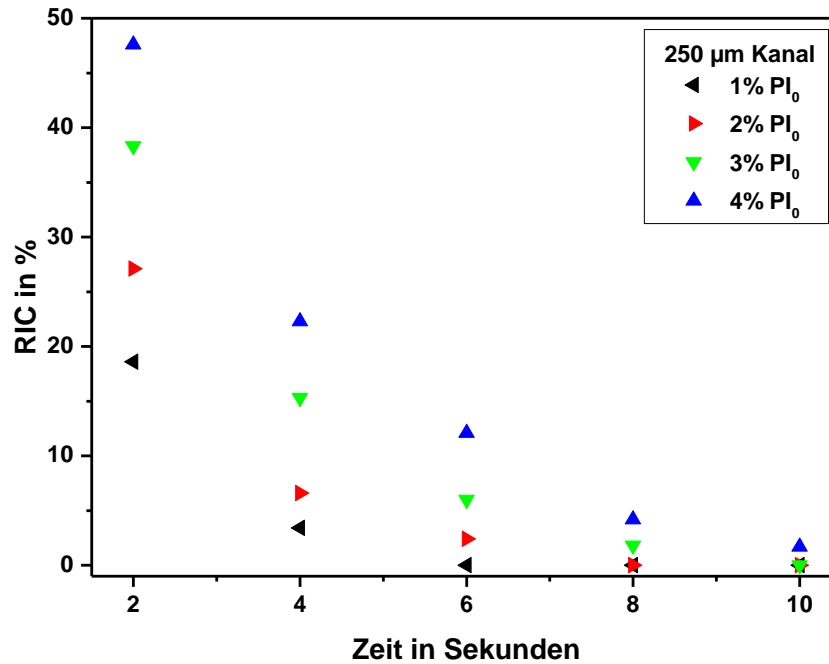


Abbildung 7-6: Zeitlicher Verlauf der Rest-Irgacure 819-Konzentration (RIC in %) im 250 μ m Kanal bezüglich der jeweils eingesetzten Konzentration PI₀: 1% PI₀ (schwarze Dreiecke), 2% PI₀ (rote Dreiecke), 3% PI₀ (grüne Dreiecke) und 4% PI₀ (blaue Dreiecke) bei der P-MEP@ μ F (395 nm, 8,0 mW/cm²).

Bereits nach einer Initiierungszeit von 2 Sekunden waren im 250 μ m Kanal mindestens 50% der eingesetzten Irgacure 819 Konzentrationen abgebaut. Die zeitliche Abnahme der Photoinitiatorkonzentration verlief exponentiell für alle PI₀ und schneller, je niedriger die eingesetzte Irgacure 819 Konzentration gewählt wurde. Dabei wurde der Photoinitiator innerhalb von 10 Sekunden, außer für die höchste PI₀-Konzentration, vollständig abgebaut. Im 500, 750 bzw. 1000 μ m Kanal ergaben sich entsprechende Verläufe bei insgesamt höheren RIC-Werten mit zunehmender Kanalhöhe (Anhang 10.4).

In Abhängigkeit von der Kanalhöhe und der Photoinitiatorkonzentration PI₀ ergab sich, ausgehend von Gleichung (7-5), für alle PI-Konzentrations-Zeit-Verläufe eine linearisierte Auftragung mit

$$\ln \frac{[PI]}{[PI]_0} = -\bar{k}_D \cdot t_i$$

Darin steht [PI] für die Konzentration an Irgacure 819 nach der Initiierungszeit $t_i = 2, 4, 6, 8, 10$ s und [PI]₀ für die eingesetzte Photoinitiatorkonzentration. Die

Anpassungen an diese linearisierten Auftragungen lieferten Geradengleichungen mit unterschiedlichen Werten für die Geradensteigung $-\bar{k}_D$ (Anhang 10.4). Daraus ergab sich in Abhängigkeit von der Kanalhöhe und der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration jeweils ein Werte für die Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_D für den Photoinitiatorzerfall in Miniemulsion (Tabelle 7.4).

| | Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_D in 1/s für die P-MEP@ μ F | | | |
|--------------------|---|-------------|-------------|--------------|
| | 250 μ m | 500 μ m | 750 μ m | 1000 μ m |
| 1% PI ₀ | 0,822 | 0,825 | 0,438 | 0,265 |
| 2% PI ₀ | 0,632 | 0,555 | 0,212 | 0,149 |
| 3% PI ₀ | 0,482 | 0,361 | 0,134 | 0,095 |
| 4% PI ₀ | 0,388 | 0,227 | 0,101 | 0,070 |

Tabelle 7.4: Ermittelte Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_D für den Zerfall von Irgacure 819 in Miniemulsion in Abhängigkeit von der Kanalhöhe (in μ m) und der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration PI₀.

Die Werte für \bar{k}_D variierten über eine Größenordnung und folgten dem Trend, dass \bar{k}_D höhere Werte annahm, je niedriger der Kanal und je niedriger die eingesetzte PI-Konzentration gewählt wurde. Es ergab sich also eine niedrigere Geschwindigkeit für die Zerfallsreaktion von Irgacure 819 in Miniemulsion je mehr Photoinitiator bei steigender Kanalhöhe eingesetzt wurde. Alle Werte aus Tabelle 7.4 lagen deutlich über dem Wert der Geschwindigkeitskonstante $k_D = 0,097$ 1/s für den Irgacure 819 Zerfall in Lösung. Obwohl zur Bestimmung von k_D in Lösung eine Strahlungsquelle mit deutlich höherer Bestrahlungsstärke verwendet wurde (UV-Power-LED mit 68 mW/cm²), lief der Zerfall von Irgacure 819 in den Miniemulsionen (LED-Flächenstrahler mit 8,0 mW/cm²) deutlich schneller ab. Dieser Unterschied in der Zerfallskinetik kann nach Chemtob *et al.* mit einer erhöhten Anregungswahrscheinlichkeit des Photoinitiators in trüben heterogenen Systemen auf Grund von Mehrfachstreuung an Monomertropfen bzw. gebildeten Polymerpartikeln erklärt werden [63].

Die Abhängigkeit der ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstant \bar{k}_D von der eingesetzten Photoinitiatorkonzentration (PI₀ = 1, 2, 3, 4%) und der Kanalhöhe (250, 500, 750, 1000 μ m) scheint zunächst unerwartet, da \bar{k}_D aus der Anpassung der linearisierten PI-Konzentrations-Zeit-Verläufe nach einer Kinetik 1. Ordnung resultierte. Aus der Diskussion in Abschnitt 7.3.1 ging hervor, dass in Miniemulsionen

innerhalb der ersten 100 μm des Reaktionsvolumens ein großer Intensitätsgradient vorherrscht und maximal 5% der eingestrahnten Bestrahlungsstärke in die „dahinter liegenden“ Volumenelemente eindringt. Demnach ist die Abschwächung der eingestrahnten Bestrahlungsstärke entlang der geometrisch optischen Weglänge, anders als in Lösung, nicht mehr zu vernachlässigen und die Kinetik des Photoinitiatorabbaus wird in Miniemulsionen abhängig von der „lokalen“ Bestrahlungsstärke. Der Irgacure 819 Zerfall in Radikale folgt also in Miniemulsionen der bimolekularen Reaktion aus Schema 6 (Seite 146), mit dem dazugehörigen Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz aus Gleichung (7-4) und einem formalen Ausdruck für \bar{k}_D zu

$$\bar{k}_D = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot \Phi$$

Die experimentell ermittelten Werte für \bar{k}_D stellen somit eine Art effektive Geschwindigkeitskonstante dar, die die Abhängigkeit von der „lokalen“ Bestrahlungsstärke Φ enthält, die wiederum eine Funktion der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration und der Kanalhöhe ist (Abschnitt 7.3.1).

Auf Grund der lichtabschwächenden Effekte wechselwirken in Miniemulsionen sehr unterschiedliche Mengen an Photonen mit den Miniemulsionstropfen entlang der geometrisch optischen Weglänge, so dass die Geschwindigkeit des Photoinitiatorzerfalls durch diese „lokalen“ Bestrahlungsstärken beeinflusst wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zerfallsreaktion des Photoinitiators in den Miniemulsionstropfen der ersten 100 μm geometrisch optischer Weglänge sehr viel schneller abläuft, als in den Miniemulsionstropfen des „dahinter liegenden“ Reaktionsvolumens. Die experimentell ermittelten Werte für \bar{k}_D beschreiben demnach eine über alle Volumenelemente der Miniemulsion „gemittelte“ Geschwindigkeitskonstante für die Zerfallsreaktion.

Neben der Abhängigkeit von der eingesetzten PI-Konzentration zeigt die effektive Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_D eine Abhängigkeit von der Kanalhöhe. Da ca. 95% der eingestrahnten Photonen nicht weiter als 100 μm in die Miniemulsion eindringen, kommt für die Erklärung der verlangsamten Zerfallsreaktion mit zunehmender Kanalhöhe zunächst ein „Verdünnungseffekt“ durch das zusätzliche Reaktionsvolumen beim Übergang vom 250 μm bis zum 1000 μm Kanal in Frage. Unter der Annahme, dass in dem Reaktionsvolumen „hinter“ den ersten 250 μm kein PI-Zerfall stattfindet,

lässt sich die verbleibende PI-Konzentration (RIC) im 500 μm , 750 μm bzw. 1000 μm Kanal ($\text{PI}_0 = \text{konstant}$) nach den jeweiligen Initiierungszeiten aus den experimentellen RIC-Werten des 250 μm Kanals berechnen. Diese berechneten RIC-Werte lagen allerdings deutlich höher, als sich experimentell für die PI-Konzentration im 500 μm , 750 μm bzw. 1000 μm Kanal ergab. Das bedeutet, dass auch 5% der eingestrahnten Bestrahlungsstärke ausreicht, um den Photoinitiatorzerfall in den Monomertropfen im Reaktionsvolumen „hinter“ den ersten 250 μm anzuregen.

Die experimentell ermittelten Abhängigkeiten von \bar{k}_D bezüglich der eingesetzten PI-Konzentration und der Kanalhöhe verdeutlichen, dass der Photoinitiatorzerfall nicht in allen Miniemulsionstropfen entlang der geometrisch optischen Weglänge gleich schnell abläuft, sondern von der „lokalen“ Bestrahlungsstärke abhängt. Der Vergleich der \bar{k}_D Werte für die unterschiedlichen Kanalhöhen lässt darauf schließen, dass trotz der geringen „lokalen“ Bestrahlungsstärken innerhalb des Reaktionsvolumens „hinter“ den ersten 100 μm , der Photoinitiatorzerfall auch in den Monomertropfen dieses Reaktionsvolumens stattfindet und somit die Polymerisationsreaktion nicht nur in den Monomertropfen innerhalb der ersten 100 μm initiiert werden kann. Die effektive Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_D stellt einen „durchschnittlichen“ Wert für die Zerfallsreaktion innerhalb der Miniemulsion dar. Dabei ergaben sich für bestimmte Kombinationen aus PI_0 und Kanalhöhe vergleichbare \bar{k}_D Werte, zum Beispiel von rund 0,24 1/s für die Kombination 500 μm / 4% PI_0 , 750 μm / 2% PI_0 , 1000 μm / 1% PI_0 (Tabelle 7.4). Trotz vergleichbarer Werte für die Geschwindigkeitskonstante kann der Photoinitiatorzerfall in den Miniemulsionstropfen der einzelnen Volumenelemente, auf Grund der unterschiedlichen Intensitätsgradienten in Abhängigkeit von PI_0 und der Kanalhöhe, unterschiedlich schnell ablaufen. Daher herrschen bei vergleichbaren \bar{k}_D Werten nicht zwangsläufig vergleichbare Initiierungsbedingungen für die Polymerisation in den Miniemulsionstropfen der einzelnen Volumenelemente vor.

7.3.3 Post-Polymerisation in Abhängigkeit der Initiierungsrate

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Styrol-Miniemulsionen und damit letzten Endes auch die Eigenschaften des gebildeten Polystyrol hängt ab von der Geschwindigkeit des Irgacure 819 Zerfalls in Radikale. Die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion wird beschrieben durch die Initiierungsrate $\frac{d[PI]}{dt_i}$, der Abnahme der PI-Konzentration innerhalb eines Zeitintervalls dt_i :

$$\frac{d[PI]}{dt_i} = \bar{k}_D \cdot [PI]$$

Darin steht [PI] steht für die verbleibende Konzentration an Irgacure 819 nach der Initiierungszeit t_i und \bar{k}_D für die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion (Tabelle 7.4). Die nach Gleichung (7-8) berechneten Initiierungsraten sind für die relevanten Parameterkombinationen der Initiierungsphase im Anhang aufgelistet (Tabelle 10.8).

In der folgenden Diskussion werden Initiierungsbedingungen, die zu einem vorzeitigen vollständigen Abbau des Photoinitiators nach $t < t_i$ führten nicht berücksichtigt. Damit sollte sichergestellt werden, dass die sich an die Initiierungsphase anschließende Post-Polymerisation nur von der Konzentration der innerhalb von dt_i gestarteten Radikalketten, initiiert durch PI-Radikale aus der Zerfallsreaktion der eingesetzten Photoinitiatormoleküle, abhängig ist (keine Radikalbildung durch einen „quasi-lebenden“ Polymerisationsmechanismus oder Depolymerisationsreaktionen [77], Kapitel 6).

Im Anschluss an eine Initiierungsphase kann die Polymerisation durch das Wachstum der gestarteten Radikalketten unter Monomeranlagerung fortgesetzt werden, wobei die Geschwindigkeit der Post-Polymerisation mit der Zeit sinkt, bis schließlich alle Radikalketten terminiert sind. Die Abnahme der Konzentration der innerhalb von dt_i gebildeten Radikalketten $[P \cdot]$ beliebiger Länge folgt während der Post-Polymerisation einer Kinetik 2. Ordnung [97]:

$$\frac{d[P \cdot]}{dt} = -2 \cdot k_t \cdot [P \cdot]^2$$

Die Geschwindigkeit der bimolekularen Kombination zweier Radikalketten (Geschwindigkeitskonstante k_t) ist zu Beginn der Post-Polymerisation diffusionskontrolliert und sinkt im weiteren zeitlichen Verlauf auf Grund der durch die Polymerbildung steigenden Viskosität innerhalb der Monomertropfen drastisch ab [97].

Nach der Post-Polymerisation über 24 Stunden wurden die entstandenen Polymerdispersionen hinsichtlich des Rest-Styrol-Gehalts (RMC) und der Molekulargewichtsverteilung des Polystyrol analysiert. Beim Einsatz von 0,1% Irgacure 819 wurde kein Polystyrol gebildet, so dass diese PI_0 -Konzentration in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt wird. Die Polymereigenschaften werden in Abhängigkeit von der Initiierungsrate diskutiert, wobei die Datenpunkte in den Abbildungen unter Variation der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration durch unterschiedliche Farben (schwarz: 1% PI_0 , rot: 2% PI_0 , grün 3% PI_0 , blau 4% PI_0) bzw. unter Variation der Kanalhöhe durch unterschiedliche Symbole (250 μ m Dreiecke, 500 μ m Kreise, 750 μ m Quadrate, 1000 μ m Sterne) gekennzeichnet sind.

Die Molekulargewichtsverteilungen setzten sich aus zwei Polystyrol-Fractionen zusammen, wobei eine Fraktion Polystyrol mit niederem Molekulargewicht von ca. 400 g/mol entsprach und unter den variierenden Anregungsbedingungen der Initiierungsphase in unterschiedlicher Konzentration $c(\text{PolymerS})$ gebildet wurde. Das langkettigere Polystyrol wies ein mittleres Molekulargewicht von 100.000 g/mol auf und wurde ebenfalls in unterschiedlicher Konzentration $c(\text{PolymerL})$ gebildet.

Abbildung 7-7 zeigt die Ergebnisse der Molekulargewichtsanalyse des langkettigen Polystyrols für alle Kombinationen aus eingesetzter PI -Konzentration und Kanalhöhe in Abhängigkeit von der Initiierungsrate. Bis auf wenige Ausnahmen ergab sich für das langkettige Polystyrol ein Molekulargewicht zwischen 95.000 und 105.000 g/mol. Lediglich im 500 μ m Kanal und im 250 μ m Kanal wurden kürzere Polystyrol-Ketten zwischen 75.000 und 80.000 g/mol detektiert. Diese Abweichung im Molekulargewicht lässt sich darauf zurückführen, dass unter den Anregungsbedingungen der Initiierungsphase aus denen sich Molmassen unter 80.000 g/mol ergaben, diese Polystyrol-Fraktion nur in geringer Konzentration gebildet wurde, so dass die Bestimmung der Retentionszeit in diesen SEC-Analysen mit einer Unsicherheit verbunden war.

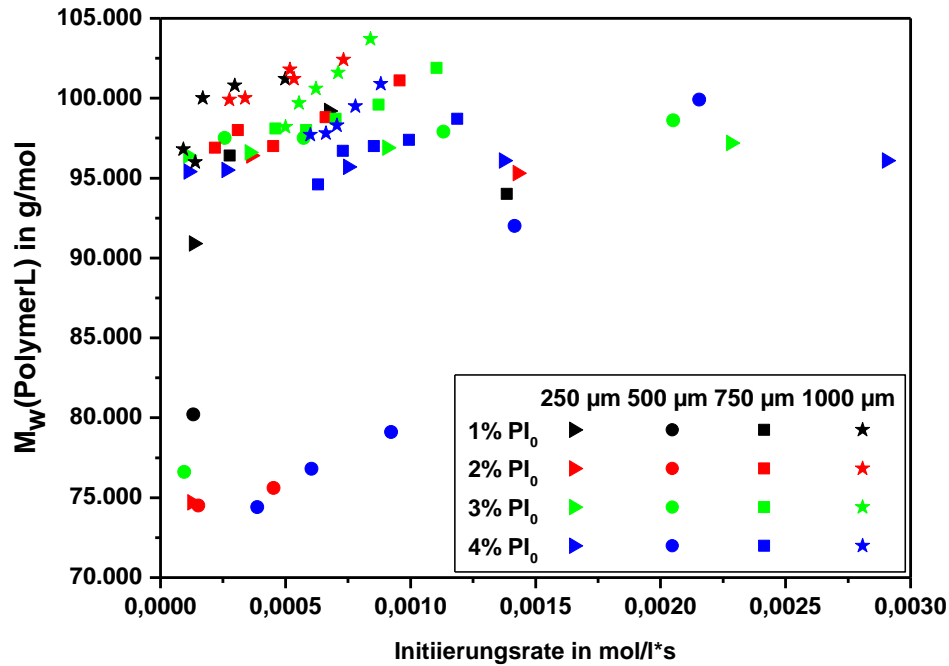


Abbildung 7-7: Mittleres Molekulargewicht des entstandenen langkettigen Polystyrol in Abhängigkeit von der Initiierungsrate bei der P-MEP@ μ F in Kanälen von 250, 500, 750 und 1000 μ m Höhe (Dreiecke, Kreise, Quadrate, Sterne), bei einer eingesetzten Irgacure 819 Konzentration von 1, 2, 3 und 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Symbole).

Im Bereich des Molekulargewichts zwischen 95.000 und 105.000 g/mol ist für die M_w-Werte konstanter PI₀-Konzentration im 750 μ m und 1000 μ m Kanal ein Trend mit zunehmender Initiierungsrate auffällig: Das mittlere Molekulargewicht des langkettigen Polystyrol nimmt mit einer Erhöhung der Initiierungsrate zu. Zum Beispiel erhöht sich M_w im 750 μ m Kanal beim Einsatz von 4% Irgacure 819 von 94.600 auf 98.700 g/mol oder im 1000 μ m Kanal (3% PI₀) von 98.200 auf 103.700 g/mol mit steigender Initiierungsrate.

Grundsätzlich bedeutet eine Erhöhung der Initiierungsrate, dass pro Zeitintervall zunehmend mehr Initiator-moleküle in PI-Radikale zerfallen. Dies gilt allerdings nicht in allen Miniemulsionstropfen des Reaktionsvolumens in gleichem Maße. Die Diskussion aus Abschnitt 7.3.2 zeigte, dass auf Grund der limitierten Eindringtiefe der Photonen Unterschiede in der Zerfallskinetik des Photoinitiators in den Volumenelementen entlang der geometrisch optischen Weglänge zu erwarten sind. Ebenso wie \bar{k}_D stellt auch die Initiierungsrate eine über das gesamte Reaktionsvolumen „gemittelte“ Größe dar, so dass bei der Interpretation stets die limitierte Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion zu berücksichtigen ist. Für die Polymerisation in den Miniemulsionstropfen des „vorderen“ Reaktionsvolumens bedeuten hohe

Initiierungsraten, dass sehr viele PI-Radikale pro Zeitintervall gebildet werden, so dass die Wahrscheinlichkeit für schnelle Terminierungsreaktionen steigt und damit die Bildung längerer Polymerketten praktisch nicht ablaufen kann. Diese „vordere“ Miniemulsionsschicht schirmt das „dahinter liegende“ Reaktionsvolumen von den eingestrahnten Photonen ab, so dass in den Miniemulsionstropfen des „hinteren“ Reaktionsvolumens günstige Initiierungsbedingungen zur Bildung von Polystyrol mit hohem Molekulargewicht vorherrschen können. Im Laufe der Initiierungszeit nimmt die Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion durch das Bleichen des Photoinitiators immer weiter zu (Abschnitt 7.3.1). Eine Erhöhung der Initiierungsrate bedeutet also für die Miniemulsionstropfen des „hinteren“ Reaktionsvolumens, dass die Bildung von Polystyrol mit höherem Molekulargewicht zunehmend begünstigt wird, da zunehmend mehr Photonen mit dem Photoinitiator wechselwirken können.

Tabelle 7.5 fasst die Wertebereiche für die untersuchten Polymereigenschaften, die sich unter Variation der Anregungsbedingungen der Initiierungsphase mit anschließender Post-Polymerisation ergaben, zusammen.

| Polymereigenschaften | Wertebereiche |
|--|---------------|
| RMC nach Initiierungszeit t_i | 72 - 98% |
| RMC nach 24 Stunden | 36 - 81% |
| c(PolymerS) mit M_w ca. 400 g/mol | 11 - 74 g/l |
| c(PolymerL) mit M_w ca. 100.000 g/mol | 3 - 78 g/l |

Tabelle 7.5: Wertebereiche der untersuchten Polymereigenschaften, die sich aus dem Screening der Initiierungsphase (P-MEP@ μ F-on-LHS, Abschnitt 7.3.2) mit anschließender Post-Polymerisation ergaben: Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) nach der Initiierungszeit t_i bzw. nach 24 Stunden; Konzentration der niedermolekularen Polystyrol Spezies mit 400 g/mol (c(PolymerS)), bzw. des langkettigen Polystyrol mit ca. 100.000 g/mol (c(PolymerL)) nach 24 Stunden.

Zur Diskussion der Polymereigenschaften innerhalb der Wertebereiche sind im Folgenden der Rest-Styrol-Gehalt (RMC) nach t_i bzw. 24 Stunden und die Polymerkonzentrationen c(PolymerS) bzw. c(PolymerL) jeweils in einer Abbildung in

Abhängigkeit von der Initiierungsrate bei konstanter Kanalhöhe und variierender PI_0 -Konzentration dargestellt.

Im **250 μ m Kanal** führte eine Initiierungsrate zwischen $1,32 \cdot 10^{-4}$ mol/l·s und $0,003$ mol/l·s für alle Irgacure 819 Konzentrationen PI_0 nach der Initiierungszeit t_i zu einem Rest-Styrol-Gehalt zwischen 85 und 90% (Abbildung 7-8). Nach 24 Stunden ergaben sich die kleinsten RMC-Werte für 2% PI_0 zwischen 40 und 50% und mit 1% PI_0 wurde nach 24 Stunden mit 20 - 25% am wenigsten Styrol umgesetzt (80 - 75% RMC). Der Einsatz von 3% und 4% Photoinitiator lieferte unabhängig von der Initiierungsrate einen nahezu konstanten RMC-Wert von ca. 60%. Dagegen ließ sich für eine PI_0 -Konzentration von 1 bzw. 2% erkennen, dass mit steigender Initiierungsrate der RMC-Wert sank und anschließend für 2% PI_0 bei $0,0015$ mol/l·s wieder leicht anstieg. Es wurde also unter diesen Polymerisationsbedingungen zunächst mit steigender Initiierungsrate mehr Styrol umgesetzt und eine weitere Erhöhung der Initiierungsrate konnte sich negativ auf den Styrol-Umsatz auswirken ($PI_0 = 2\%$).

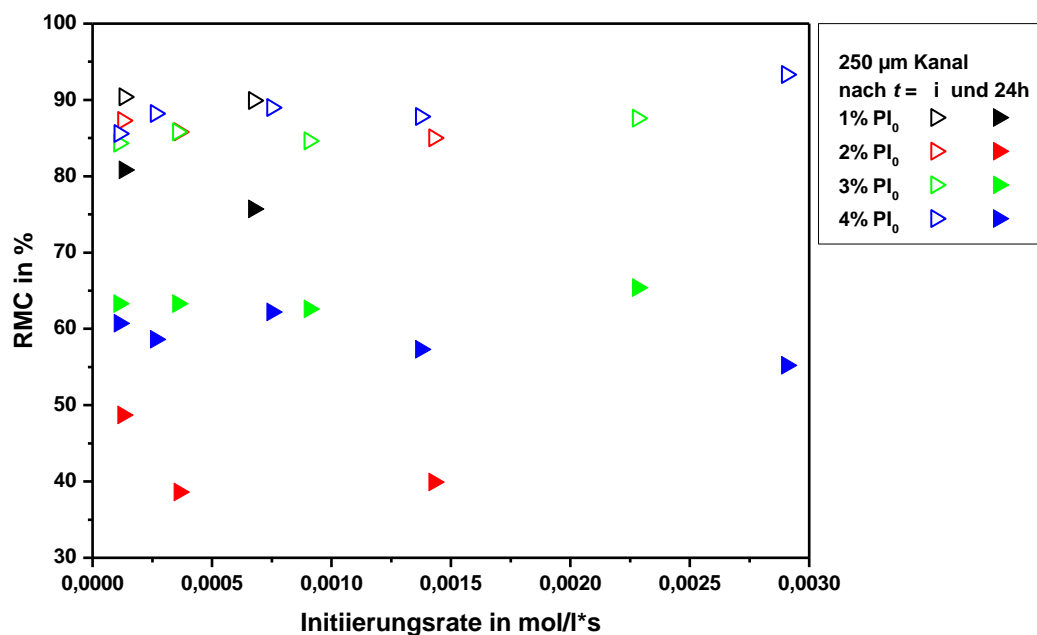


Abbildung 7-8: Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) im 250 μ m Kanal nach der Initiierungszeit t_i (leere Dreiecke) bzw. nach der Post-Polymerisation über 24 Stunden (ausgefüllte Dreiecke), in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Dreiecke).

Abbildung 7-9 zeigt die Konzentrationen mit der das niedermolekulare Polystyrol bzw. das langkettige Polystyrol im 250 μ m Kanal bei verschiedenen PI_0 -Konzentrationen gebildet wurden. Entsprechend dem höchsten Styrolumsatz im 250 μ m Kanal mit 2% Photoinitiator wurden unter diesen Bedingungen auch die höchsten Konzentrationswerte für das langkettige Polystyrol zwischen 70 und 80 g/l erreicht. Für den niedrigsten Styrolumsatz mit 1% PI_0 wurden entsprechend die niedrigsten Konzentrationen $c(\text{PolymerL})$ mit bis zu 10 g/l gebildet. Die Konzentrationen für $c(\text{PolymerL})$ lagen beim Einsatz von 3 bzw. 4% PI_0 zwischen 30 und 40 g/l. Für alle PI_0 -Konzentrationen wurde zudem niedermolekulares Polystyrol mit 400 g/mol gebildet, dessen Konzentration $c(\text{PolymerS})$ höhere Werte aufwies, je höher die eingesetzte Irgacure 819 Konzentration gewählt wurde. Die niedrigsten Werte für $c(\text{PolymerS})$ bei dieser Kanalhöhe ergaben sich zu ca. 20 g/l (1% PI_0) bzw. ca. 30 g/l (2% PI_0) und die höchsten Werte lagen bei ca. 50 g/l (3% PI_0) bzw. zwischen 60 und 70 g/l (4% PI_0). Beim Einsatz von 3 und 4% PI_0 wurde mehr des umgesetzten Styrol zu kürzeren Polystyrol-Ketten polymerisiert, wohingegen aus den insgesamt höheren Styrol-Umsätzen mit 2% PI_0 hauptsächlich Polystyrol mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol gebildet wurde.

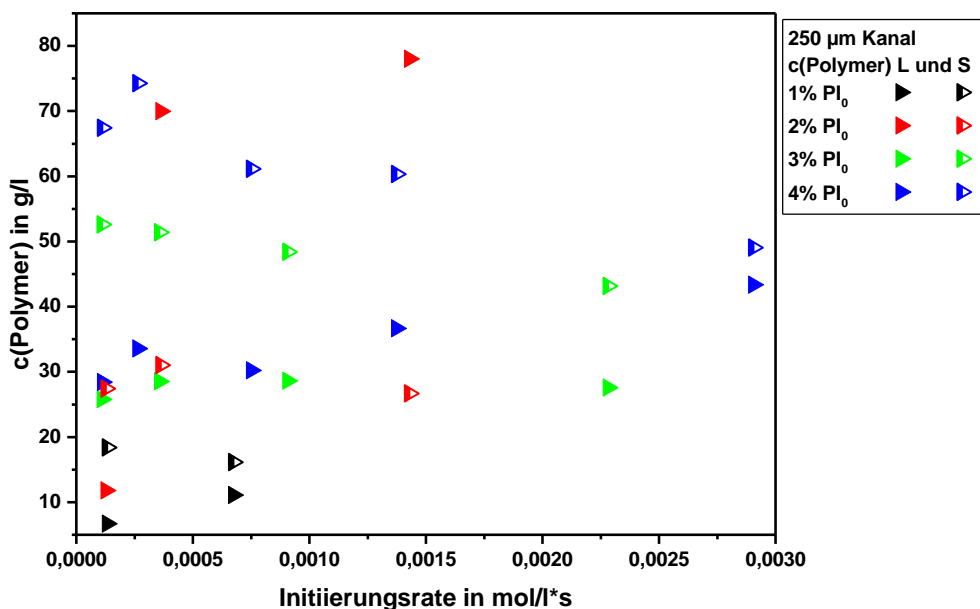


Abbildung 7-9: Konzentration des im 250 μ m Kanal gebildeten Polystyrol $c(\text{Polymer})$ in g/l, mit niederem Molekulargewicht von 400 g/mol (halb gefüllte Dreiecke, PolymerS) bzw. mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol (ausgefüllte Dreiecke, PolymerL) nach 24 Stunden, in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Dreiecke).

Abbildung 7-10 zeigt den Rest-Styrol-Gehalt der sich im **500 μ m Kanal** nach der Initiierungsphase bzw. nach 24 Stunden, bei einer Initiierungsrate zwischen $9,53 \cdot 10^{-5}$ mol/l*s und $0,0021$ mol/l*s ergab. In diesem Kanal lagen die RMC-Werte nach der Initiierungszeit zwischen 80 und 90%. Eine Ausnahme stellte der Einsatz von 1% PI_0 dar, wodurch nach t_i ein Rest-Styrol-Gehalt von ca. 70% erreicht wurde und nach 24 Stunden der höchste Styrol-Umsatz für diesen Kanal mit 60% beobachtet wurde (40% RMC). Die RMC-Werte nach 24 Stunden streuten für eine Irgacure 819 Konzentration von 4% zwischen 40 und 60%. RMC-Werte zwischen 40 und 50% wurden mit 2% PI_0 und der niedrigste Styrol-Umsatz (60% RMC) beim Einsatz von 3% PI_0 erzielt.

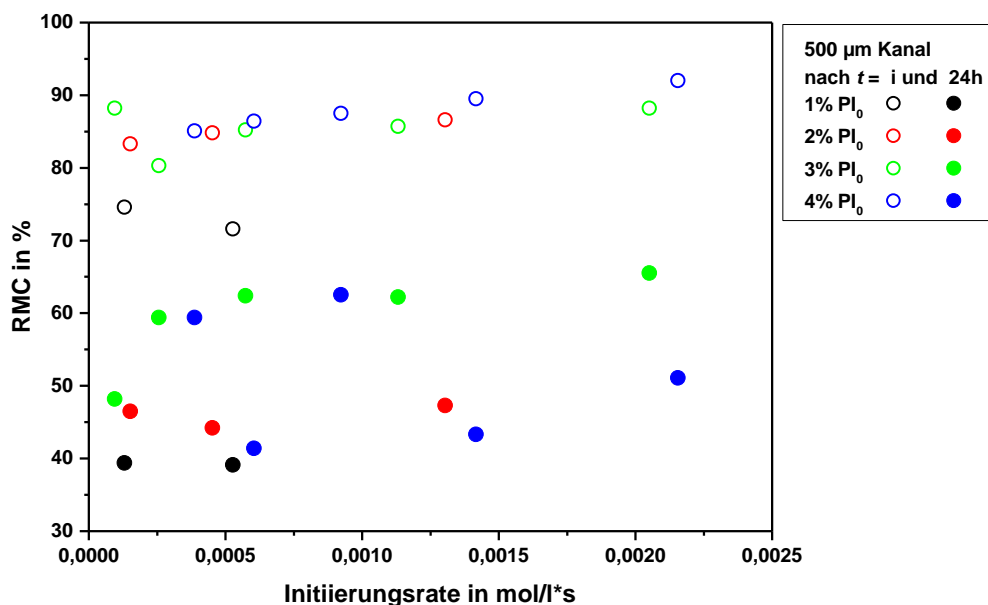


Abbildung 7-10: Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) im 500 μ m Kanal nach der Initiierungszeit t_i (leere Kreise) bzw. nach der Post-Polymerisation über 24 Stunden (ausgefüllte Kreise), in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3, bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Kreise).

Obwohl mit die höchsten Styrol-Umsätze im 500 μ m Kanal mit 1 bzw. 2% PI_0 erreicht wurden, bildete sich unter diesen Bedingungen das langkettige Polymer nur zu ca. 5 g/l und bei einer Initiierungsrate von $0,0013$ mol/l*s wurde kein langkettiges Polystyrol gebildet (Abbildung 7-11). Die höchsten Konzentrationen des Polystyrol mit ca. 100.000 g/mol wurden mit 3% PI_0 (bis zu 30 g/l) bzw. mit 4% PI_0 (15 - 25 g/l) erzielt. Für die Bildung der niedermolekularen Polystyrol-Spezies zeigte sich im 500 μ m Kanal der gleiche Trend, wie für $c(\text{PolymerS})$ im 250 μ m Kanal (Abbildung 7-9): Je mehr

Photoinitiator eingesetzt wurde, desto mehr niedermolekulares Polystyrol wurde gebildet, wobei die höchsten Werte zwischen 50 und 70 g/l mit 4% PI₀ erzielt wurden. Im Vergleich dazu wurden aus der umgesetzten Styrol-Menge mit 3% PI₀ bis zu 50 g/l niedermolekulares Polystyrol, mit 2% PI₀ ca. 25 g/l und mit 1% PI₀ die geringsten Konzentrationen c(PolymerS) mit ca. 15 g/l gebildet.

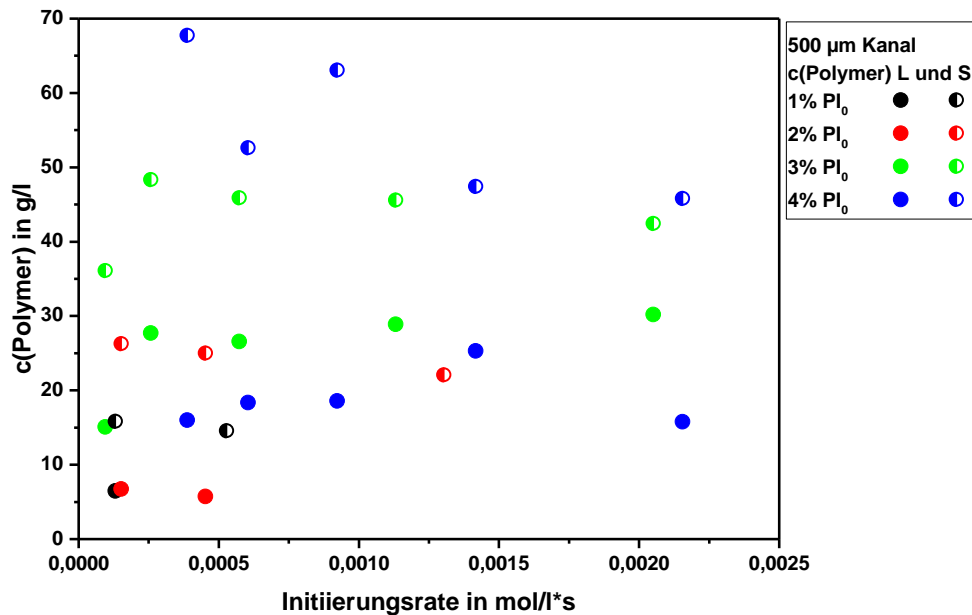


Abbildung 7-11: Konzentration des im 500 μ m Kanal gebildeten Polystyrol c(Polymer) in g/l, mit niedrigerem Molekulargewicht von 400 g/mol (halb gefüllte Kreise, PolymerS) bzw. mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol (ausgefüllte Kreise, PolymerL) nach 24 Stunden, in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Kreise).

Im **750 μ m Kanal** ergaben sich nach der Initiierungszeit insgesamt etwas höhere RMC-Werte als im 250 und 500 μ m Kanal und nach 24 Stunden stellte sich ein Rest-Styrol-Gehalt in Abhängigkeit der Irgacure 819 Konzentration ein (Abbildung 7-12). Die Initiierungsraten variierten zwischen $1,38 \cdot 10^{-4}$ mol/l*s und 0,0011 mol/l*s. Während der Initiierungsphase wurde 10% Styrol abgebaut (90% RMC), wobei die RMC-Werte für 1 und 2% PI₀ bei kleineren Initiierungsraten etwas niedriger lagen (bis zu 80% RMC). Nach 24 Stunden ergaben sich mit 1% PI₀ RMC-Werte von ca. 35% und mit 2% PI₀ sank der Monomerumsatz mit steigender Initiierungsrate von 60 auf 50% (40 bis 50% RMC). Ein Styrol-Umsatz von rund 50% wurde beim Einsatz von 4% PI₀ erzielt und der höchste Rest-Styrol-Gehalt zwischen 65 und 70% wurde mit einer Irgacure 819

Konzentration von 3% erhalten. Mit 3 und 4% PI_0 konnte mit steigender Initiierungsrate zunächst eine leichte Abnahme der RMC-Werte beobachtet werden, gefolgt von einem leichten Anstieg für Initiierungsraten ab ca. $5,83 \cdot 10^{-4}$ mol/l·s.

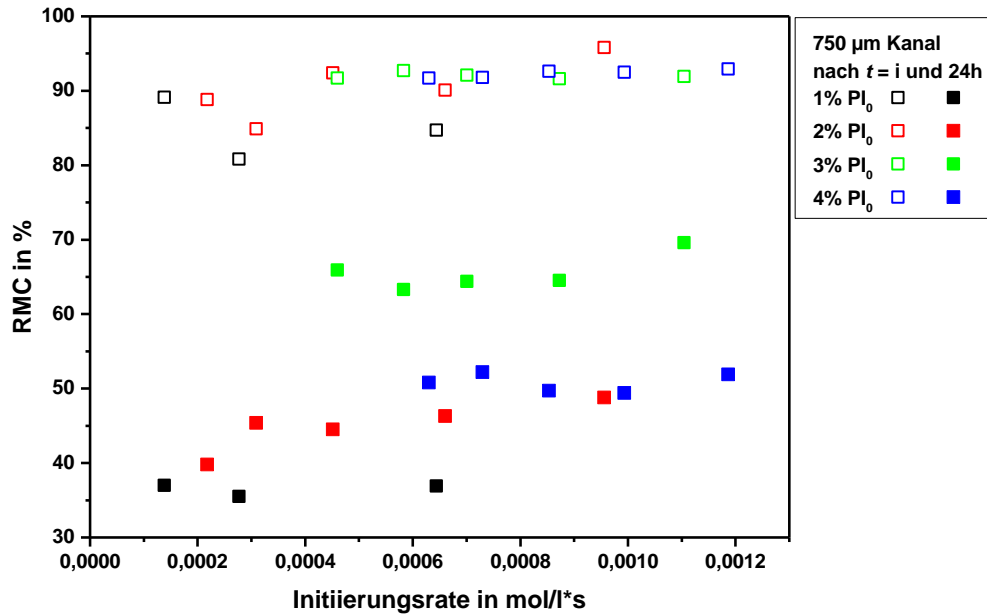


Abbildung 7-12: Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) im 750 μ m Kanal nach der Initiierungszeit t_i (leere Quadrate) bzw. nach der Post-Polymerisation über 24 Stunden (ausgefüllte Quadrate), in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Quadrate).

Abbildung 7-13 stellt die Konzentrationswerte der gebildeten Polystyrol-Ketten mit 400 g/mol bzw. ca. 100.000 g/mol im 750 μ m Kanal gegenüber. In diesem Kanal wurde Polystyrol mit hohem Molekulargewicht im Vergleich zur niedermolekularen Spezies meist in geringerer Konzentration gebildet. Mit 1% PI_0 wurden bei einer Initiierungsrate unter $3,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l·s unter 5 g/l des langkettigen Polystyrol gebildet und auch mit 2% PI_0 erreichte die Konzentration $c(\text{PolymerL})$ maximal 10 g/l. Mit steigender Initiierungsrate wurden mit 2% PI_0 niedrigere Styrol-Umsätze beobachtet (größere RMC-Werte), dementsprechend sank $c(\text{PolymerL})$ auf unter 5 g/l ab. Die höchsten Initiatorkonzentrationen führten zur Bildung der höchsten Konzentrationen des Polystyrol mit ca. 100.000 g/mol, wobei mit 3% PI_0 zwischen 25 und 35 g/l und mit 4% PI_0 zwischen 45 und 55 g/l gebildet wurden. Sowohl mit 3 als auch mit 4% PI_0 stieg $c(\text{PolymerL})$ zunächst mit steigender Initiierungsrate an, um ca. 5 g/l (3% PI_0) bzw. um ca. 10 g/l (4% PI_0) und sank anschließend mit weiterer Erhöhung der Initiierungsrate wieder ab. Dieser Trend konnte mit der Abhängigkeit des Styrol-Umsatzes von der

Initiierungsrate korreliert werden, der beim Einsatz von 3 bzw. 4% PI_0 mit steigender Initiierungsrate zunächst anstieg (kleinere RMC-Werte) und für die höheren Initiierungsraten niedriger lag (höhere RMC-Werte). Die Konzentration des kurzkettigen Polystyrol erreichte zunehmend höhere Werte mit steigender Photoinitiatorkonzentration. So wurden mit 1% PI_0 ca. 10 g/l, mit 2% PI_0 rund 25 g/l gebildet und für die höchsten PI_0 -Konzentrationen lag $c(\text{PolymerS})$ zwischen 40 und 45 g/l (3% PI_0) bzw. zwischen 45 und 55 g/l (4% PI_0). Dabei zeigten die Konzentrationswerte für $c(\text{PolymerS})$ bei 2 und 3% PI_0 ähnliche Abhängigkeiten von der Initiierungsrate, wie $c(\text{PolymerL})$. Beim Einsatz von 4% PI_0 wurde dagegen für $c(\text{PolymerS})$ eine gegenläufige Abhängigkeit von der Initiierungsrate beobachtet und es wurden geringere Konzentrationen des niedermolekularen Polystyrol gebildet, je höher die Konzentration $c(\text{PolymerL})$ lag und umgekehrt.

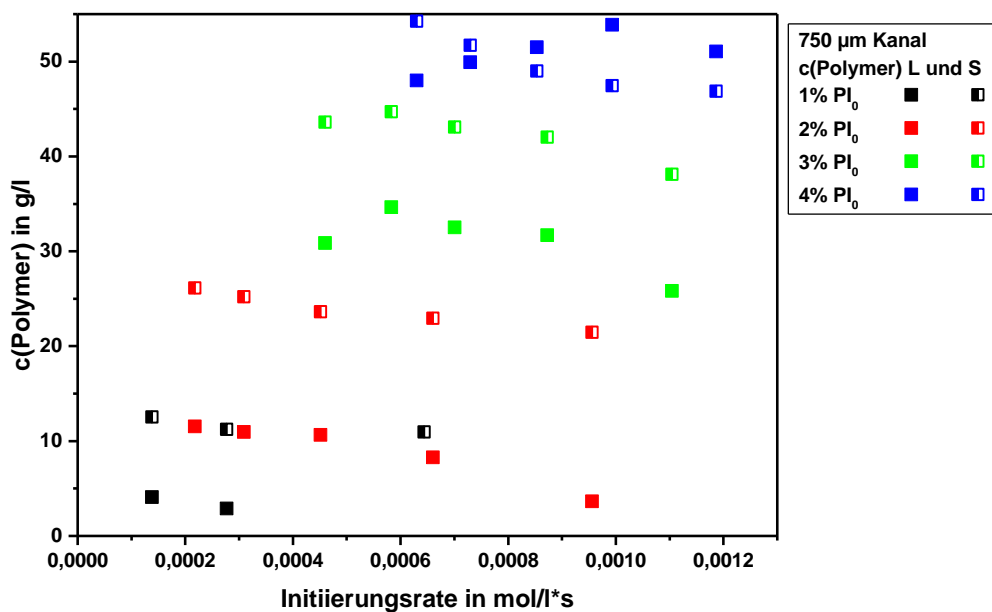


Abbildung 7-13: Konzentration des im 750 μ m Kanal gebildeten Polystyrol $c(\text{PolymerL})$ in g/l, mit niederem Molekulargewicht von 400 g/mol (halb gefüllte Quadrate, PolymerS) bzw. mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol (ausgefüllte Quadrate, PolymerL) nach 24 Stunden, in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Quadrate).

Im **1000 μ m Kanal** ergab sich nach der Initiierungszeit ein Rest-Styrol-Gehalt zwischen 90 und 100% bei einer Initiierungsrate zwischen $9,12 \cdot 10^{-5}$ mol/l·s und $8,81 \cdot 10^{-4}$ mol/l·s, wobei mit 1% PI_0 die RMC-Werte genauso über einen weiteren Bereich streuten, wie die entsprechenden Konzentrationswerte nach 24 Stunden (Abbildung 7-14). Die niedrigsten Styrol-Konzentrationen mit bis zu 50% wurden mit 4% PI_0 erreicht und mit 2 bzw. 3% PI_0 lagen die RMC-Werte nach 24 Stunden zwischen 60 und 70%, abgesehen von einem Ausreißer. Für eine Photoinitiatorkonzentration zwischen 2 und 4% PI_0 wurde mit steigender Initiierungsrate ein Trend, der bereits im 750 μ m Kanal (Abbildung 7-12) beobachtet wurde deutlich: RMC sank zunächst mit steigender Initiierungsrate auf einen minimalen Wert ab und stieg im Anschluss wieder an. So zeigten sich für 2% PI_0 ein RMC-Minimalwert von ca. 65% und eine Erhöhung dieses Wertes um 5% mit steigender Initiierungsrate. Mit 3% PI_0 stieg der RMC-Wert mit der Initiierungsrate um ca. 15% und mit 4% PI_0 stieg RMC für hohe Initiierungsraten um ca. 8% an.

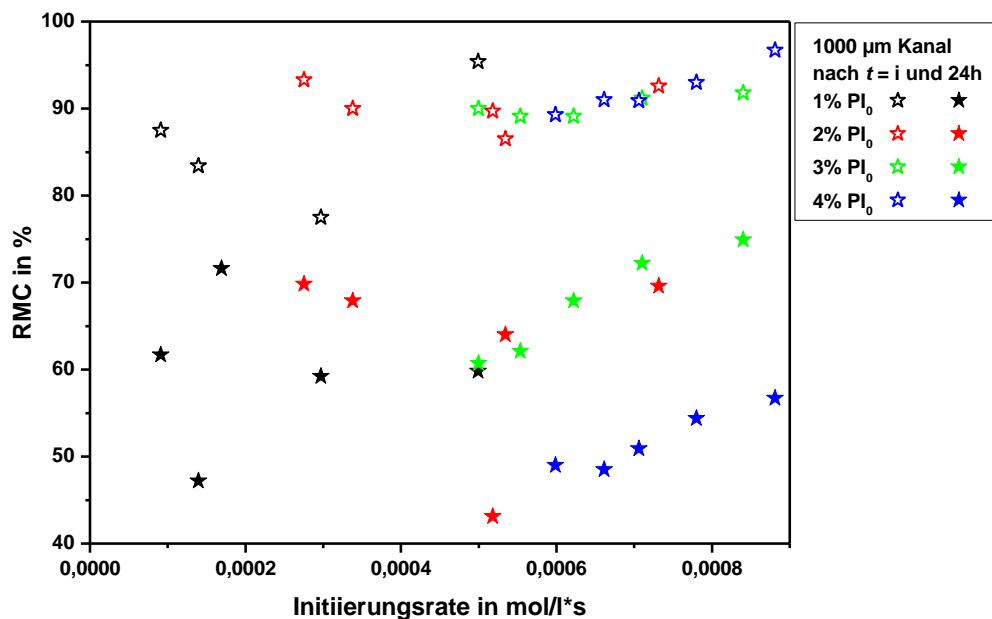


Abbildung 7-14: Rest-Styrol-Gehalt (RMC in %) im 1000 μ m Kanal nach der Initiierungszeit t_i (leere Sterne) bzw. nach der Post-Polymerisation über 24 Stunden (ausgefüllte Sterne), in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Sterne).

Abbildung 7-15 zeigt die Polymerkonzentrationen im 1000 μ m Kanal, die sich insgesamt für beide Polymerfraktionen über einen Bereich von 5 bis 50 g/l erstreckten. Die niedrigsten Konzentrationen des langkettigen Polystyrol wurden mit 1% PI_0

gebildet und lagen zwischen 10 und 30 g/l. Mit 2% PI_0 ergaben sich Konzentrationswerte $c(\text{PolymerL})$ von ca. 25 g/l, mit einem Ausreißer von unter 10 g/l. Beim Einsatz von 3% PI_0 ergaben sich mit steigender Initiierungsrate, entsprechend dem verringerten Styrol-Umsatz, niedrigere Konzentrationswerte von 30 auf 15 g/l. Auch mit 4% PI_0 war dieser Trend zu erkennen und es bildete sich das langkettige Polymer mit Erhöhung der Initiierungsrate in einer Konzentration zwischen 50 g/l und 40 g/l. Die Konzentration der niedermolekularen Polystyrol-Spezies zeigte, wie bereits für die anderen Kanalhöhen, eine Abhängigkeit von der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration. Polystyrol mit 400 g/mol wurde in der geringsten Konzentration von ca. 15 g/l mit der niedrigsten PI_0 Konzentration (1%) und in der höchsten Konzentration (45 - 50 g/l) mit 4% PI_0 gebildet. Mit 2% PI_0 lag $c(\text{PolymerS})$ bei ca. 25 g/l und mit 3% PI_0 zwischen 40 und 45 g/l.

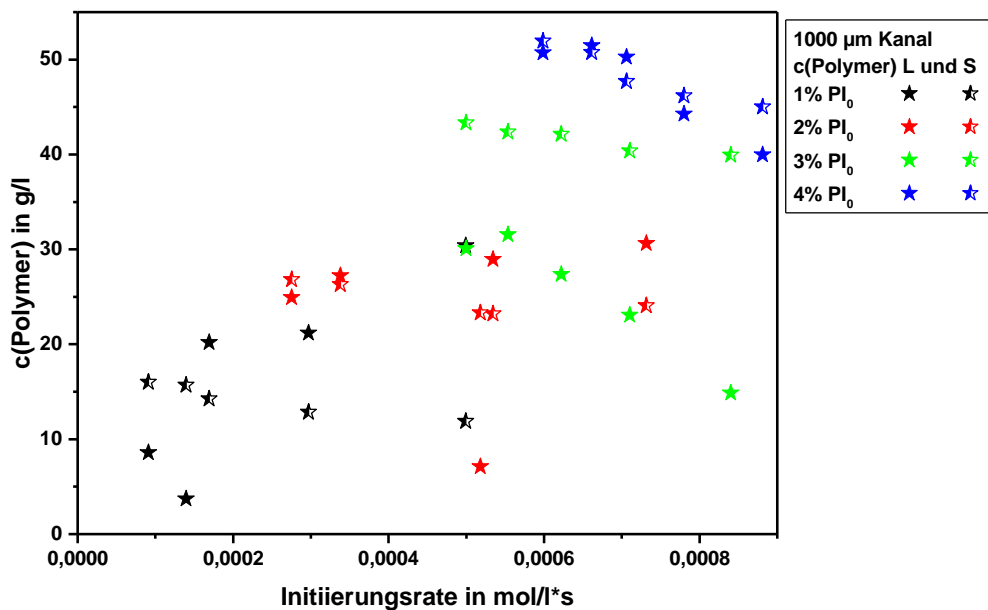


Abbildung 7-15: Konzentration des im 1000 μ m Kanal gebildeten Polystyrol $c(\text{Polymer})$ in g/l, mit niederem Molekulargewicht von 400 g/mol (halb gefüllte Sterne, PolymerS) bzw. mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol (ausgefüllte Sterne, PolymerL) nach 24 Stunden, in Abhängigkeit von der Initiierungsrate für eingesetzte Irgacure 819 Konzentrationen von 1, 2, 3 bzw. 4 Gew.-% (schwarze, rote, grüne, blaue Sterne).

In der Diskussion der Eigenschaften der gebildeten Polymere in Abhängigkeit von der Initiierungsrate, der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration und der Kanalhöhe muss berücksichtigt werden, dass die experimentelle Bestimmung, genauso wie für die Initiierungsrate, „gemittelte“ Werte für RMC, $c(\text{Polymer})$ und das Molekulargewicht (Abbildung 7-7) lieferte. Die erhaltenen Werte für die jeweilige Größe repräsentieren also „gemittelte“ Polymereigenschaften aus den Polymerisationsreaktionen über alle Miniemulsionstropfen des Reaktionsvolumens betrachtet.

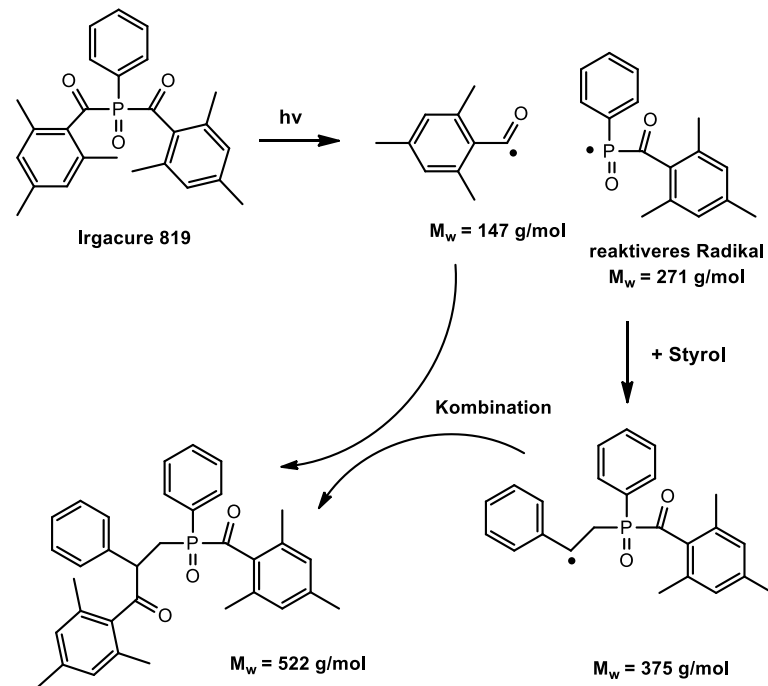
Auf Grund der begrenzten Eindringtiefe der Photonen in die Miniemulsion, in Abhängigkeit der Photoinitiatorkonzentration und der Kanalhöhe, herrschen in den Miniemulsionstropfen entlang der geometrisch optischen Weglänge unterschiedliche Initiierungsraten vor. Diese heterogenen Polymerisationsbedingungen erklären, warum bei gleichen Initiierungsraten unterschiedliche Werte für die Polymereigenschaften möglich waren. Zum Beispiel konnte im 250 μm Kanal eine Initiierungsrate von ca. $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ mit 1 bis 4% PI_0 eingestellt werden, die Eindringtiefe der Photonen ist allerdings mit 4% PI_0 geringer als mit 1% PI_0 (Abbildung 7-4). Dadurch ergaben sich unterschiedliche Polymerisationsbedingungen in den einzelnen Miniemulsionstropfen entlang der geometrisch optischen Weglänge, obwohl die „gemittelte“ Initiierungsrate ähnliche Werte annimmt.

Eine Erhöhung der Initiierungsrate bedeutet für das „vorderen“ Reaktionsvolumen, dass die Wahrscheinlichkeit für schnelle Terminierungsreaktionen steigt, da sehr viele PI-Radikale pro Zeiteinheit gebildet werden. Das „dahinter liegende“ Reaktionsvolumen wird fast vollständig von den eingestrahnten Photonen abgeschirmt und mit zunehmender Initiierungsrate können durch das Bleichen des Photoinitiators zunehmend mehr Photonen mit den Miniemulsionstropfen in diesem Bereich wechselwirken. Dadurch können zunehmend mehr PI-Radikale gebildet werden, deren Konzentration günstig ist für die Bildung langer Polymerketten (Abbildung 7-7).

Die ermittelten Werte für den Rest-Styrol-Gehalt nach der Initiierungsphase ergaben sich in den meisten Polymerisationsversuchen zu ca. 90%. Durch die Post-Polymerisation konnte der Styrol-Umsatz deutlich erhöht werden und es wurde ein Rest-Styrol-Gehalt von bis zu 40% erreicht (60% Styrol-Umsatz). Für die RMC-Werte nach 24 Stunden wurde, vor allem im 750 und 1000 μm Kanal, eine Abhängigkeit von der Initiierungsrate beobachtet, die mit der Konzentration an gebildetem langkettigen Polystyrol korreliert werden konnte. Mit steigender Initiierungsrate wurde zunehmend mehr Styrol zu Polystyrol mit ca. 100.000 g/mol umgesetzt. Eine weitere Erhöhung der

Initiierungsrate führte zu einem Absinken des Styrol-Umsatzes und entsprechend wurden geringere Konzentrationen für das langkettige Polystyrol beobachtet. Eine Erhöhung der Initiierungsrate führt dazu, dass zunehmend mehr Photonen mit den Miniemulsionstropfen bei größeren geometrisch optischen Weglängen wechselwirken können und dadurch mehr Radikalketten initiiert werden, aus denen unter diesen Bedingungen lange Polymerketten entstehen können. Die höchsten Initiierungsraten der jeweiligen Kombination aus PI_0 -Konzentration und Kanalhöhe entsprechen den kürzesten Initiierungszeiten der Initiierungsphase. Damit genügend Photonen in das „hintere“ Reaktionsvolumen eindringen können, müssen zunächst die Photoinitiatormoleküle in den Miniemulsionstropfen der „vorderen“ Schicht gebleicht werden. Für die höchsten Initiierungsraten kann also davon ausgegangen werden, dass die Initiierungszeit nicht ausreichte, um viele PI-Radikale in den Miniemulsionstropfen im „hinteren“ Reaktionsvolumens zu erzeugen, so dass nur wenige Polymerketten gestartet werden konnten.

Die Bildung der niedermolekulare Polystyrol-Spezies mit 400 g/mol zeigt in allen Kanälen eine Abhängigkeit von der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration: Mit steigender Photoinitiatorkonzentration wurden zunehmend höhere Konzentrationswerte beobachtet. Auf Grund des Molekulargewichts von ca. 400 g/mol und der Information, dass beim Zerfall von Irgacure 819 zunächst zwei Radikale unterschiedlicher Reaktivität gebildet werden [77], lässt sich für die Bildung der niedermolekularen Polystyrol-Spezies ein Mechanismus postulieren, der in Schema 7 dargestellt ist. Das reaktivere Phosphinoxid-Radikal des Irgacure 819 Zerfalls bindet zunächst ein Styrol-Molekül und wird im zweiten Reaktionsschritt durch das Benzoyl-Radikal des Irgacure 819 Zerfalls terminiert. Dadurch ergibt sich eine niedermolekulare Spezies mit einem Molekulargewicht von 522 g/mol, dessen Wert unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz der SEC-Analysen vergleichbar ist mit dem experimentell ermittelten Molekulargewicht für das niedermolekulare Polystyrol mit 400 g/mol.



Schema 7: Bildung des Polystyrol mit experimentell ermitteltem Molekulargewicht von 400 g/mol, als Produkt der gebildeten Irgacure 819 Radikale und einem Styrol-Molekül.

Unter der Annahme, dass für alle Konzentrationen der Radikale aus Schema 7 das Quasistationaritätsprinzip angewendet werden kann, ergibt sich für die Bildung der niedermolekularen Spezies ein direkter Zusammenhang zur zeitlichen Abnahme der Photoinitiatorkonzentration mit:

$$c(\text{PolymerS}) = [PI]_0 \cdot (1 - \exp(-\bar{k}_D \cdot t_i))$$

Damit ist die Konzentration mit der diese kurze Kettenlänge gebildet wird eine Funktion der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration $[PI]_0$, entsprechend der experimentellen Beobachtung.

Eine Auftragung der experimentell erhaltenen Werte für $c(\text{PolymerS})$ in mol/l für die vier Kanalhöhen gegen die nach Gleichung (7-10) berechneten Werte für $c(\text{PolymerS})$ zeigt Abbildung 7-16.

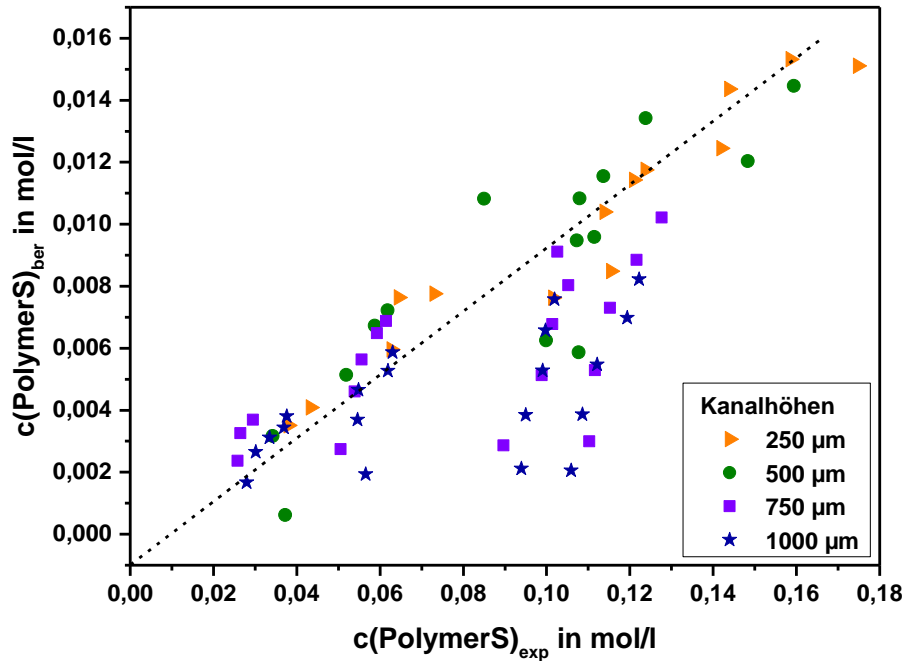


Abbildung 7-16: Auftragung der experimentell ermittelten Werte für $c(\text{PolymerS})_{\text{exp}}$ gegen die nach Gleichung (7-10) berechneten Werte $c(\text{PolymerS})_{\text{ber}}$ in mol/l für die Polystyrol-Spezies mit 400 g/mol, aller Polymerisationsversuche im 250 μm Kanal (orange Dreiecke), 500 μm Kanal (grüne Kreise), 750 μm Kanal (lila Quadrate) und 1000 μm Kanal (blaue Sterne), jeweils für eine eingesetzte Irgacure 819 Konzentration zwischen 1 und 4 Gew.-%. Die eingezeichnete Gerade soll das Auge führen.

Die eingezeichnete Gerade in Abbildung 7-16 verdeutlicht einen linearen Zusammenhang zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für $c(\text{PolymerS})$ in den Polymerisationsversuchen die im 250 bzw. 500 μm Kanal durchgeführt wurden. Diese Auftragung zeigt außerdem, dass sich die experimentellen Konzentrationswerte für $c(\text{PolymerS})$ insgesamt nicht in der erwarteten Größenordnung durch Gleichung (7-10) vorhersagen lassen. Die niedermolekulare Polystyrol-Spezies wurde in den Experimenten in sehr viel höheren Konzentrationen gebildet. Unter der Annahme der Struktur dieser Spezies aus Schema 7 beschreibt der diskutierte Mechanismus vor allem im 750 und 1000 μm Kanal, mit $c(\text{PolymerS})$ -Werten die eine große Abweichung von der eingezeichneten Gerade zeigten, die Bildung der niedermolekularen Spezies nicht vollständig.

Die Ergebnisse der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation zeigten, dass eine relativ kurze Initiierungsphase von maximal 10 Sekunden und eine sich anschließende Post-Polymerisation, für unterschiedliche Kombinationen aus eingesetzter Irgacure 819 Konzentration und Kanalhöhe, zu sehr unterschiedlichen Polymereigenschaften führten. In Tabelle 7.6 sind die Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt zusammengestellt die PI_0 -Konzentrationen zu benennen, die im jeweiligen Kanal zu einem möglichst geringen Rest-Styrol-Gehalt, einer möglichst geringen Konzentration der niedermolekularen Polystyrol-Spezies und einer möglichst hohe Konzentration an $c(\text{PolymerL})$ mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol führten.

| Kanal | PI_0 -Konzentration zur | | |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Minimierung von RMC (24h) | Minimierung von $c(\text{PolymerS})$ | Maximierung von $c(\text{PolymerL})$ |
| 250 μm | 2 Gew.-% PI_0 (40%) | 1 Gew.-% PI_0 (ca. 20 g/l) | 2 Gew.-% PI_0 (ca. 70 g/l) |
| 500 μm | 1 - 2 Gew.-% PI_0 (40 - 45%) | 1 Gew.-% PI_0 (15 g/l) | 3 - 4 Gew.-% PI_0 (15 - 30 g/l) |
| 750 μm | 1 Gew.-% PI_0 (35%) | 1 Gew.-% PI_0 (10 g/l) | 4 Gew.-% PI_0 (ca. 50 g/l) |
| 1000 μm | 4 Gew.-% PI_0 (ca. 50%) | 1 Gew.-% PI_0 (ca. 15 g/l) | 4 Gew.-% PI_0 (50 g/l) |

Tabelle 7.6: Zusammenstellung der Ergebnisse der P-MEP@ μ F je Kanalhöhe, bezüglich der eingesetzten Irgacure 819 Konzentration, die zu einem minimalen Rest-Styrol-Gehalt (RMC), einer minimalen Konzentration des niedermolekularen Polystyrol $c(\text{PolymerS})$ mit 400 g/ml bzw. zu einer maximalen Konzentration $c(\text{PolymerL})$ des Polystyrol mit 100.000 g/mol nach 24 Stunden führte.

Die Zusammenstellung aus Tabelle 7.6 zeigt, dass im 250 μm Kanal beim Einsatz von 2% Irgacure 819 sowohl der größte Styrol-Umsatz (40% RMC), als auch die höchsten Werte für $c(\text{PolymerL})$ mit ca. 70 g/l erzielt werden konnte. Unter diesen Bedingungen wurde auch das niedermolekulare Polystyrol in geringer Konzentration gebildet (ca. 30 g/l), auch wenn die geringsten Werte für $c(\text{PolymerS})$ beim Einsatz von 1% PI_0 beobachtet wurden.

Bei der P-MEP im 500 bzw. 750 μm Kanal ergaben sich die größten Styrol-Umsätze (bis zu 60 bzw. 65%) und niedrigsten $c(\text{PolymerS})$ -Werte (15 bzw. 10 g/l) ebenfalls mit den niedrigeren Irgacure 819 Konzentrationen. Eine gleichzeitige Maximierung der

Konzentration des langkettigen Polystyrol war in diesen Kanälen nicht möglich. Um im 500 bzw. 750 μ m Kanal möglichst hohe Konzentrationen $c(\text{PolymerL})$ zu bilden, mussten 3 bis 4% Irgacure 819 eingesetzt werden, wodurch aber gleichzeitig auch die Bildung der niedermolekularen Spezies gefördert wurde (50 - 70 g/l bzw. 40 - 55 g/l).

Im 1000 μ m Kanal wurden beim Einsatz von 4% Irgacure 819 bis zu 50 g/l langkettiges Polystyrol gebildet, bei gleichzeitiger Minimierung des Rest-Styrol-Gehalts (ca. 50%). Allerdings zeigte sich auch für diesen Kanal, dass eine hohe Initiatorkonzentration mit der Bildung der niedermolekularen Polystyrol-Spezies in hoher Konzentration (bis zu 50 g/l) einhergeht.

Die Diskussion der gebildeten Polymereigenschaften bei der P-MEP@ μ F zeigte, dass auf Grund der Heterogenität der Polymerisationsbedingungen in den einzelnen Miniemulsionstropfen, unterschiedliche Kombinationen der Einflussgrößen nötig sind, um gezielt Polymereigenschaften optimieren zu können. Eine Vorhersage der Polymereigenschaften bei einer Variation der Einflussgrößen auf die P-MEP ist für eine kombinierte Reaktionsführung aus einer kurzen Initiierungsphasen und anschließender Post-Polymerisation nicht möglich. Umso wertvoller ist das Konzept zum voll automatisierten Screening der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation in Mikrofluidik-Kanälen. Obwohl in diesem heterogenen Reaktionssystem weniger als 95% der eingestrahelten Bestrahlungsstärke weiter als 100 μ m in die Miniemulsion eindringt, führten die Polymerisationsversuche in höheren Kanälen nicht zwangsläufig zu schlechteren Ergebnissen bezüglich der Polymereigenschaften des gebildeten Polystyrol. Zum Beispiel wurden für die Konzentration, in der sich das langkettige Polystyrol bildete, im 750 und 1000 μ m Kanal deutlich höhere Werte erreicht als in den kleineren Kanälen. Bei der Polymerisation im 1000 μ m Kanal wurde sogar mit das höchste Molekulargewicht aller Polymerisationsversuche detektiert (> 100.000 g/mol, Abbildung 7-7).

Zur Diskussion der Partikelmorphologie der gebildeten Polymerlatizes wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Parameterkombinationen zusammengestellt. Die Auswahl der Parameterkombinationen wurde in Anlehnung an die Zusammenstellung in Tabelle 7.6 getroffen.

Für den 250 μ m Kanal ist in Abbildung 7-17 die typische Polystyrol-Morphologie dargestellt, wie sie beim Einsatz von 2% Irgacure 819 gebildet wurde. Es sind sphärische, scharf voneinander abgegrenzte Polymerpartikel zu erkennen, die teilweise „Löcher“ aufweisen, bei einer dominierenden Partikelgröße zwischen 90 und 100 nm.

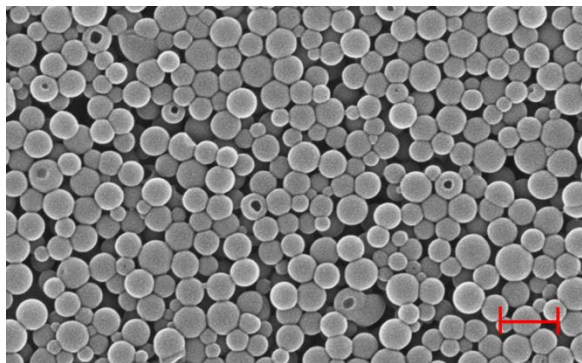


Abbildung 7-17: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im 250 μ m Kanal mit 2 Gew.-% Irgacure 819. Maßstabsleiste: 200 nm.

In Abbildung 7-18 wurden für den 500 μ m Kanal REM-Aufnahmen der Polymerpartikel beim Einsatz von 3% Irgacure 819 (linke Aufnahme) bzw. 4% Irgacure 819 (rechte Aufnahme) ausgewählt. Die Partikel die mit 3% PI_0 gebildet wurden, wiesen an den Kontaktstellen zwischen den Partikeln leichte Deformationen auf, bei einer Partikelgröße bis zu 80 nm. Mit 4% Irgacure 819 waren neben den sphärischen Strukturen bis zu 90 nm vermehrt Polystyrol-Partikel mit „Löchern“ auffällig. Solche Partikelstrukturen, die im Extremfall auch die Form von Halbschalen annahmen, wurden wiederkehrend in den Polystyrol-Proben der verschiedensten Polymerversuche beobachtet und standen häufig mit der vermehrten Bildung der niedermolekularen Polystyrol-Spezies in Verbindung. Diese kurzen Polymerketten können als „Weichmacher“ wirken und in Verbindung mit den Präparationsbedingungen für die REM-Messungen (Kapitel 4.5) derartige Strukturen liefern [104].

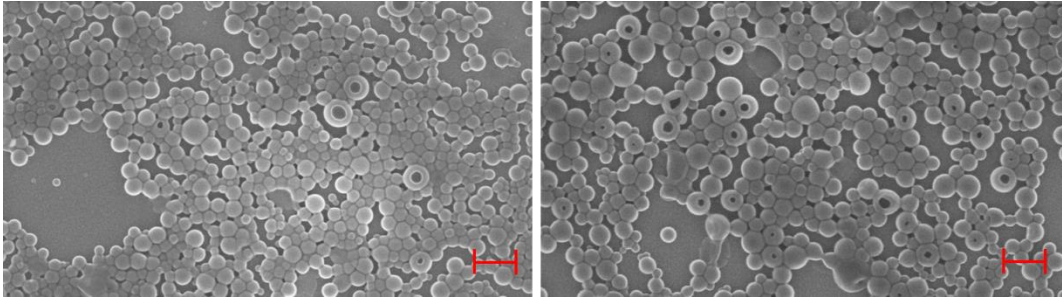


Abbildung 7-18: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im 500 μ m Kanal mit 3 Gew.-% Irgacure 819 (links) und 4 Gew.-% Irgacure 819 (rechts). Maßstabsleisten: 200 nm.

Im 750 μ m Kanal wurden in den Versuchen mit 2% Irgacure 819 mit die geringsten RMC-Werte und mit 4% PI₀ die höchsten Konzentrationen des langkettigen Polystyrol gebildet. Für diese Parameterkombinationen zeigt Abbildung 7-19 typische REM-Aufnahmen der Polymerpartikel. Die Polymerpartikel sind in der linken Aufnahme (2% PI₀) etwas mehr miteinander verklebt und teilweise an den Kontaktstellen verbrückt, wohingegen die Polystyrol-Partikel mit 4% PI₀ eine recht scharfe, sphärische Morphologie zeigten. Die Hauptgröße der Partikel lag in beiden Polymerproben zwischen 80 und 95 nm.

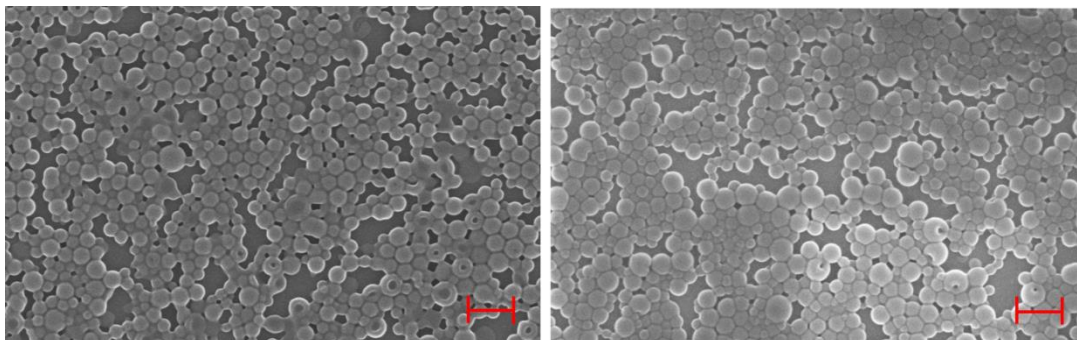


Abbildung 7-19: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im 750 μ m Kanal mit 2 Gew.-% Irgacure 819 (links) und 4 Gew.-% Irgacure 819 (rechts). Die helleren Stellen in der rechten Aufnahme kamen durch das Einwirken des Elektronenstrahls des REM zustande. Maßstabsleisten: 200 nm.

Für die Polymerisationsversuche im 1000 μ m Kanal ergaben sich ebenfalls sphärische Polymerpartikel, teilweise „eingedellt“ und mit Löchern (Abbildung 7-20). Beim Einsatz von 2% Irgacure 819 wurden kleinere Polymerpartikelgrößen mit bis zu 50 nm beobachtet, wobei ein relativ starkes Zusammenkleben der einzelnen Partikelstrukturen

über die gesamte Polymerprobe betrachtet charakteristisch war, welches auf einen relativ hohen Rest-Styrol-Gehalt in Verbindung mit relativ niedrigen $c(\text{PolymerL})$ -Wert zurück geführt werden konnte. Die höchsten Konzentrationen für $c(\text{PolymerL})$ wurden in diesem Kanal mit 4% PI_0 erzielt und es zeigten sich scharf abgegrenzte, sphärische Polystyrol-Partikel einer Größe von maximal 100 nm.

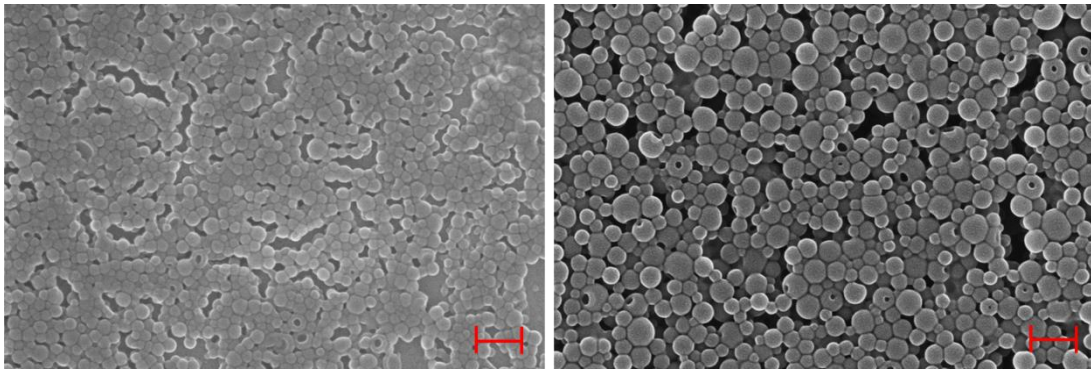


Abbildung 7-20: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Partikel, gebildet bei der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation im 1000 μm Kanal mit 2 Gew.-% Irgacure 819 (links) und 4 Gew.-% Irgacure 819 (rechts). Maßstabsleisten: 200 nm.

Die dominierende Partikelgröße der gebildeten Polystyrol-Latizes betrug für die Polymerisationsversuche dieses Kapitels ca. 90 nm. Diese Beobachtung entspricht der Besonderheit der Polymerisation im Miniemulsionstropfen als „Nano-Reaktor“, nach dem die Größe der gebildeten Polymerpartikel hauptsächlich durch die Zusammensetzung der Miniemulsion bestimmt wird [38][57]. Dementsprechend zeigten auch die Polystyrol-Partikel, die im Rahmen der Polymerisation aus Kapitel 5 in Styrol-Miniemulsionen gebildet wurden, in den REM-Aufnahmen eine Partikelgröße von ca. 90 nm (Miniemulsionen aus 20% disperser Phase und identischem SDS- bzw. Hexadekan-Anteil zusammengesetzt).

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die gemessenen diffusen Transmissionswerte hinter den Miniemulsionen in den Mikrofluidik-Kanälen zeigten eine Abhängigkeit von der eingesetzten Photoinitiatorkonzentration und der Kanalhöhe. Es wurden maximal 5% der eingestrahlten Bestrahlungsstärke hinter den Miniemulsionen gemessen, wobei die Transmissionswerte mit einer Erhöhung der Irgacure 819 Konzentration und der Kanalhöhen zunehmend niedriger ausfielen. Eine Abschätzung der Lichtabschwächung innerhalb der ersten 250 μ m aus den Untersuchungen von Hoijemberg *et al.* [68] ergab, dass die Eindringtiefe der Photonen, in Abhängigkeit von der eingesetzten Photoinitiatorkonzentration, praktisch auf 40 - 100 μ m limitiert ist (\leq 5% diffuse Transmission). Demnach ist der Intensitätsgradient innerhalb der ersten 100 μ m sehr viel stärker ausgeprägt, als in dem „dahinter liegenden“ Reaktionsvolumen. Der Verlauf der diffusen Transmissionszunahme hinter den Miniemulsionen über eine Bestrahlungszeit von 2 Minuten (395 nm / 8,0 mW/cm²) konnte mit dem Bleichen des Photoinitiators korreliert werden, so dass von einer zeitlichen Änderung der Eindringtiefe der Photonen ausgegangen werden kann.

Das vollfaktorielle Screening der Initiierungsphase im Mikrofluidik-Chip unter Anregung von Irgacure 819 (395 nm / 8,0 mW/cm²) in Styrol-Miniemulsionen konnte voll automatisiert im kontinuierlichen Durchfluss durchgeführt werden und umfasste die Variation der Initiierungszeit zwischen 2 und 10 Sekunden, den Einsatz von 0,1 bis 4 Gew.-% Irgacure 819 in Kanälen mit 250, 500, 750 und 1000 μ m geometrisch optischer Weglänge. Die Bestimmung der Photoinitiatorkonzentration unter den verschiedenen Anregungsbedingungen des Screenings ermöglichte, für diese relativ kurzen Initiierungszeiten, die Auswertung der Kinetik des Photoinitiatorzerfalls in Miniemulsionen. Nach einer Kinetik 1. Ordnung konnte eine „effektive“ Geschwindigkeitskonstante für den Irgacure 819 Zerfall in Miniemulsionen ermittelt werden, die auf Grund der unterschiedlichen Intensitätsgradienten, eine Abhängigkeit von der eingesetzten Photoinitiatorkonzentration und der Kanalhöhe zeigte. Der Zerfall von Irgacure 819 verlief in den Miniemulsionen insgesamt schneller ab als in Lösung und es ergaben sich Werte für die Geschwindigkeitskonstante zwischen 0,070 1/s und 0,822 1/s. Auf Grund der Heterogenität des Reaktionssystems beschreiben diese Werte eine über das gesamte Reaktionsvolumen „gemittelte“ Geschwindigkeit des Photoinitiatorzerfalls.

Nach der Initiierungsphase wurden die Miniemulsionen über 24 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert und durch die ablaufende Post-Polymerisation zu Polymerdispersionen umgesetzt. Die entstandenen Polymerdispersionen wurden hinsichtlich des Rest-Styrol-Gehalts und der Molekulargewichtsverteilung des Polystyrol untersucht. Diese Eigenschaften wurden in Abhängigkeit der Initiierungsraten für alle Kanäle und eingesetzten Photoinitiatorkonzentrationen diskutiert. Insgesamt wurden Styrol-Umsätze bis zu 50% erzielt und Polystyrol mit mittlerem Molekulargewicht von ca. 100.000 g/mol gebildet. Die Polystyrol-Partikel zeigten in den REM-Aufnahmen eine sphärische, mehr oder wenig scharf voneinander abgegrenzte Partikelmorphologie, bei einer dominierenden Partikelgröße von ca. 90 nm. Die Diskussion der gebildeten Polymereigenschaften unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen der P-MEP zeigte, dass die Heterogenität des Reaktionssystems eine große Herausforderung darstellt. Eine Vorhersage der Polymerisationsergebnisse für andere Miniemulsionszusammensetzungen oder Reaktionsbedingungen scheint nicht ohne weiteres möglich zu sein. Daher stellt die P-MEP@ μ F-on-LHS ein sehr wertvolles Konzept dar verschiedenste Polymerisationsbedingungen mit unterschiedlichen Miniemulsionssystemen, voll automatisiert und beim Einsatz geringer Probenmengen, auch für umfangreiche vollfaktorielle Versuchspläne detailliert untersuchen zu können.

Eine Erhöhung der Monomerumsätze bei der P-MEP@ μ F dieses Kapitels könnte durch die Bereitstellung neuer Photoinitiatormengen für eine zweite Initiierungsphase ermöglicht werden. Beim Einsatz öllöslicher Photoinitiatoren wie Irgacure 819 ist eine Zudosierung nach deren vollständigem Verbrauch nicht ohne weiteres möglich, da diese Initiatoren in der dispersen Monomerphase vorgelegt werden müssen. Unter diesem Gesichtspunkt erlangt der Einsatz wasserlöslicher Photoinitiatoren an Bedeutung, die problemlos nach deren Verbrauch in gewünschter Konzentration über die wässrige Phase zudosiert werden könnten. In der Literatur ist ein solcher Ansatz der photochemisch initiierten Miniemulsionspolymerisation mit wasserlöslichen Initiatoren kaum erforscht.

Zur weiteren Untersuchung der Auswirkung der heterogenen Polymerisationsbedingungen entlang der geometrisch optischen Weglänge auf die gebildeten Polymereigenschaften in den einzelnen Volumenelementen bietet die Mikrofluidik die Möglichkeit über eine entsprechende Kanalstruktur im Anschluss an die Initiierungszeit, „vordere“ von „hinteren“ Volumenelementen zu trennen. Diese

praktisch „ortsaufgelöste“ Analyse der Polymereigenschaften entlang der geometrisch optischen Weglänge ließe eine Beurteilung darüber zu, inwiefern die limitierte Eindringtiefe der Photonen zu ungünstigen Initiierungsrate in den Miniemulsionstropfen der „hinteren“ Volumenelement führt. Andernfalls könnte sich die Vermutung aus diesem Kapitel erhärten, dass die „vorderen“ Volumenelemente eher eine Art positiven „Abschirmeffekt“ auf die Initiierung der „dahinter liegenden“ Monomertropfen bewirken und sich damit geringere Initiierungsraten für die Bildung langer Polymerketten in hoher Konzentration als günstig erweisen.

8. Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------------|--|
| μ F-on-LHS | Mikrofluidik auf automatisierter Pipettierstation |
| AA | Acrylsäure |
| AIBN | 2,2'-Azobis(isobutyronitril) |
| BA | Butylacrylat |
| CA | Cetylalkohol |
| DoE | Design of Experiments / Statistische Versuchsplanung |
| EB | Ethylbenzol |
| GC | Gaschromatographie |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie |
| HQME | Hydrochinonmonomethylether |
| Irgacure 184 | 1-Hydroxycyclohexylphenylketon |
| Irgacure 819 | Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphineoxid |
| Irgacure 907 | 2-Methyl-1-(4-Methylthio)phenyl-2- morpholinopropan-1-on |
| KPS | Kaliumpersulfat |
| LED | Leuchtdiode |
| LHS | automatisierte Pipettierstation von engl. „ <i>liquid handling station</i> “ |
| ME | Miniemulsion |
| MEP | Miniemulsionspolymerisation |
| MIB | Methylisobutyrat |
| MMA | Methylmethacrylat |
| PCCS | Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PI | Photoinitiator |
| P-MEP | photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation |
| P-MEP@ μ F-on-LHS | photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation in Mikrofluidik- Chips auf automatisierter Pipettierstation |

| | |
|-------|--|
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RIC | nicht umgesetzte Konzentration des Initiators von engl. „ <i>residual initiator concentration</i> “ |
| RMC | nicht umgesetzte Konzentration an Monomer von engl. „ <i>residual monomer concentration</i> “ |
| RP | Umkehrphasenchromatographie von engl. „ <i>reversed phase chromatography</i> “ |
| RSM | Response-Surface-Methode |
| SDS | Natriumdodecylsulfat |
| SEC | Größenausschlusschromatographie von engl. „ <i>size-exclusion chromatography</i> “ |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| T-MEP | thermisch initiierte Miniemulsionspolymerisation |
| V59 | 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) |

9. Literaturverzeichnis

- [1] Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland*, Fassung vom 10.4.2014, www.pv-fakten.de.
- [2] Glatthaar, M. Dissertation; Freiburg, **2007**.
- [3] Karlsruher Institut für Technologie, Presseinformation 161/2013, *POPUP - Neuartige organische Solarzellen*, www.kit.edu.
- [4] Fraunhofer-Einrichtung für Organik, Materialien und elektronische Bauelemente, *Organische Solarzellen*, www.comedd.fraunhofer.de/de/applications/photovoltaics.html.
- [5] Kiy, M. *Phys. Unserer Zeit* **2003**, 34. Jahrgang, Nr. 1, 27-31.
- [6] Leute, A. *Phys. Unserer Zeit* **2004**, 35. Jahrgang, Nr. 5.
- [7] Conradt, J. Dissertation; Karlsruhe, **2012**.
- [8] Manikandan, A.; Vijaya, J. J.; Ragupathi, C.; Kennedy, L. J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, Vol. 14, No. 3, 2584-2590.
- [9] Park, S.-B.; Chung, I. J.; Woo, J. W.; Kim, T. H.; Li, Z.; Jin, M.; Lee, D. J.; Kim, J. M. *Mater. Res. Bull.* **2014**.
- [10] Chandiran, A. K.; Abdi-Jalebi, M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Am. Chem. Soc. Nano* **2014**, Vol. 8, No. 3, 2261-2268.
- [11] Harkins, W. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, Vol. 5, No. 2, 217-251.
- [12] Kohnle, M.-V. Dissertation; Ulm, **2008**.
- [13] Theisinger, S. Dissertation; Ulm, **2008**.
- [14] Landfester, K.; Bechthold, N.; Förster, S.; Antonietti, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 81-84.
- [15] Tang, P. L.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, Vol. 43, 1059-1066.
- [16] Chern, C.-S.; Chang, H.-T. *Polym. Int.* **2002**, 51, 1428-1438.
- [17] Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Macromolecules* **2010**, 43, 6245-6260.
- [18] Innovation Lab, Forum Organic Electronics, www.innovationlab.de/de/forschung/spitzencluster-forum-organic-electronics.
- [19] Capek, I. *Designed Monomer and Polymers* 2012, Vol. 15, No. 4, 345-355.
- [20] Landfester, K. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 231-79.
- [21] El-Aasser, M. S.; Sudol, D. *JCT Research* **2004**, Vol. 1, No. 1, 21-31.
- [22] Landfester, K. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4556-4576.

-
- [23] Antonietti, M.; Landfester, K. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 689-757.
- [24] Jeng, J.; Dai, C.-A.; Chiu, W.-Y.; Chern, C.-S.; Lin, K.-F.; Young, P.-Y. *J. Polym. Sci. A* **2006**, 44, 4603-4610.
- [25] Meliana, Y.; Suprianti, L.; Huang, Y. C.; Lin, C. T.; Chern, C.-S. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2011**, 389, 76-81.
- [26] Chern, C.-S.; Chen, T. J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 138, 65-74.
- [27] Higgins, D. M.; Skauen, D. M. *J. Pharm. Sci.* **1972**, 61 (10), 1567.
- [28] Landfester, K.; Eisenblätter, J.; Rothe, R. *JCT Research* **2004**, Vol. 1, No. 1, 65.
- [29] Manea, M.; Chemtob, A.; Paulis, M.; de la Cal, J. C.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M. *AIChE Journal* **2008**, Vol. 54, No. 1, 289.
- [30] Hecht, L. L. Dissertation; Karlsruhe, **2013**.
- [31] Smith, W. V.; Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 592.
- [32] Aydin, M.; Arsu, N.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 718-723.
- [33] Schubert, H. (Hrsg.) *Emulgiertechnik, Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*; B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG: Hamburg, 2005.
- [34] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [35] Bechthold, N. Dissertation; Potsdam, **2000**.
- [36] Hecht, L. L.; Schoth, A.; Munoz-Espi, R.; Javadi, A.; Köhler, K.; Miller, R.; Landfester, K.; Schuchmann, H. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, Vol. 214, 7, 812-823.
- [37] Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 5222-5228.
- [38] Hecht, L. L.; Wagner, C.; Özcan, Ö.; Eisenbart, F.; Köhler, K.; Landfester, K.; Schuchmann, H. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 2165-2173.
- [39] Amaral, M.; Bogner, A.; Gauthier, C.; Thollet, G.; Jouneau, P.-H.; Cavaillé, J.-Y.; Asua, J. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 365-368.
- [40] Du, H. *Applied Optics* **2004**, 43, 9, 1951-1956.
- [41] Casey, M. B.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci. A* **2014**, 52, 1529-1544.
- [42] Bouanani, F.; Bendedouch, D.; Maitre, C.; Teixeira, J.; Hemery, P. *Polymer Bulletin* **2005**, 55, 429-436.
- [43] Decker, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 18.

-
- [44] Jia, G.; Xu, Y.; Tan, X.; Chai, N. *Iranian Polymer Journal* **2006**, 15 (12), 979-987.
- [45] Alduncin, J. A.; Forcada, J.; Asua, J. M. *Macromolecules* **1994**, 27, 2256-2261.
- [46] Lämmle, W. *Particle size and stability analysis in turbid suspensions and emulsions with Photon Cross Correlation Spectroscopy*, 2008, www.sympatec.com.
- [47] Geers, H.; Witt, W. *Direct Calculation of the Volume Based Particle Size Distribution from PCS or PCCS Measurements*, Particulate Systems Analysis 2008, UK, www.sympatec.com.
- [48] VDI 2247 *Qualitätsmanagement in der Produktentwicklung*, Technische Regel/Entwurf 1994, 32.
- [49] Jeng, J.; Dai, C.-A.; Chiu, W.-Y.; Chern, C.-S.; Lin, K.-F.; Young, P.-Y. *J. Polym. Sci. A* **2006**, 44, 4603-4610.
- [50] Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci. A* **1995**, 33, 1391-1408.
- [51] Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*; Wiley: New York, 2004.
- [52] Triefenbach, F. Bachelor Thesis; Meschede, **2008**.
- [53] Chern, C.-S.; Liou, Y.-C. *J. Polym. Sci. A* **1999**, 37, 2537-2550.
- [54] Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W. *J. Polym. Sci.* **1985**, 23, 2973-2987.
- [55] Blythe, P. J.; Klein, A.; Phillips, J. A.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci. A* **1999**, 37, 4449-4457.
- [56] Tong, Z.; Deng, Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293, 529-537.
- [57] Bechthold, N.; Landfester, K. *Macromol.* **2000**, 33, (13), 4682-4689.
- [58] Ziegler, A.; Landfester, K.; Musyanovch, A. *Colloid. Polym. Sci.* **2009**, 287, 1261-1271.
- [59] Fontenot, K.; Schork, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 49, 633-655.
- [60] Feng, H.; Qiu, H.; Ding, L.; Xu, C. *Appl. Mech. Mat.* **2012**, 178, 609-612.
- [61] Hecht, L. L.; Wagner, C.; Landfester, K.; Schuchmann, H. P. *Langmuir* **2011**, 27, 2279-2285.
- [62] Jasinski, F.; Lobry, E.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Criqui, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1669-1676.
- [63] Chemtob, A.; Kunstler, B.; Croutxé-Barghorn, C.; Fouchard, S. *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, 288, 579-587.

- [64] Guo, X.; Weiss, A.; Ballauff, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 6043-6046.
- [65] Fuchs, A.; Will, G. D. *Polymer* **2010**, 51, 2119-2124.
- [66] Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M. *Chem. Eng. J.* **2012**, 184, 308-314.
- [67] Tomovska, R.; de la Cal, J. C.; Asua, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, Article ASAP.
- [68] Hoijjemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Poly, J.; Braun, A. M. *Macromolecules* **2011**, 44, 8727-8738.
- [69] Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stohrer, W.-D. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [70] Hamberger, A. Dissertation; Ulm **2010**.
- [71] Messmer, K.; Nuyken O. *Organic Mass Spectrometry* **1977**, 12, No. 2, 100-105.
- [72] Barrero-Moreno, J. M.; Tirendi, S.; Reniero, F.; Giordano, G.; Kotzias, D. *Rapid Commun. Mass Spetrom.* **2008**, 22, 471-476.
- [73] Buback, M.; Huckestein, B.; Kuchta, F.-D.; Russell, G. T.; Schmid, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 2117-2140.
- [74] Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymerhandbook*; Wiley Interscience: New York, 1989.
- [75] Duewel, M.; Vogel, N.; Weiss, C. K.; Landfester, K.; Spiess, H.-W.; Münnemann, K. *Macromolecules* **2012**, 45, 1839-1846.
- [76] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [77] Krüger, K.; Tauer, K.; Yagci, Y.; Moszner, N. *Macromolecules* **2011**, 44, 9539-9549.
- [78] Kapfenstein-Doak, H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Schweer, J. *Macromolecules* **2001**, 34, 2822-2829.
- [79] Mußnug, M. Diplomarbeit; Karlsruhe, **2013**.
- [80] Wexler, M. Bachelorarbeit; Karlsruhe, **2013**.
- [81] Wang, L.; Liu, W.; Li, Y. *Langmuir* **1998**, 14, 6879-6885.
- [82] Coyle, E. E.; Oelgemöller, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 1313-1322.
- [83] Zhao, C.-X.; He, L.; Q, S. Z.; Middelberg, A. P. J. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 1463-1479.
- [84] Chen, P. W.; Erb, R. M.; Studart, A. R. *Langmuir* **2012**, 28, 144-152.
- [85] Nisisako, T.; Torii, T. *Lap Chip* **2008**, 8, 287-293.
- [86] Xu, S.; Nie, Z.; Seo M.; Lewis, P.; Kumacheva, E.; Stone, H. A.; Garstecki, P.; Weibel, D. B.; Gitlin, I.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 734-738.

-
- [87] Yeh, C.-H.; Lin, Y.-C. *Microfluid Nanofluid* **2009**, 6, 277-283.
- [88] Barnes, S. E.; Cygan, Z. T.; Yates, J. K.; Beers, K. L.; Amis, E. J. *Analyst* **2006**, 131, 1027-1033.
- [89] Radtke, C. Diplomarbeit; Karlsruhe, **2012**.
- [90] Waldbaur, A.; Kittelmann, J.; Radtke, C. P.; Hubbuch, J.; Rapp B. E. *Lab Chip* **2013**, 13 (12), 2337-2343.
- [91] Yousif, E.; Haddad, R. *SpringerPlus* **2013**, 2:398.
- [92] Bottino, F. A.; Cinquegrani, A. R.; Di Pasquale, G.; Leonardi, L.; Pollicino, A. *Polymer Testing* **2004**, 23, 405-411.
- [93] Gardette, J.-L.; Mailhot, B.; Lemaire J. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 48, 457-470.
- [94] Kaczmarek, H.; Kaminska, A.; Swiatek, M.; Sanyal, S. *European Polymer Journal* **2000**, 36, 1167-1173.
- [95] Kwant, P. W. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edition* **1979**, 17, 3397-3410.
- [96] Bergmann, S. *Wellen- und Teilchenoptik*; De Gruyter: Berlin, 2004.
- [97] Decker, C. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 593-650.
- [98] Lobry, E.; Jasinski, F.; Penconi, M.; Chemtob, A.; Ley, C.; Croutxé-Berghorn, C.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; Criqui, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, DOI: 10.1002/macp.201400072.
- [99] Elstner, M.; Weis, P. *Physikalische Chemie I-B: Kinetik* 2011, Vorlesungsskript des Instituts für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie, <http://www.ipc.kit.edu/tcb/downloads/VOR-PC1-1.pdf>.
- [100] Robert, D. A. *Emulsion Polymer Technology*; CRC Press: USA, 1991.
- [101] Braks, J. G.; Mayer, G.; Huang, R. Y. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, Vol. 25, 449-455.
- [102] Mayo, F. R.; Gregg, R. A.; Matheson, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (4), 1691-1700.
- [103] Zibat, V. *persönliche Mitteilung* **2011**.
- [104] Kesselring, A.; Koebnitz, T. *WO2002006131 A1* **2002**.
- [105] Lalevée, J.; Allonas, X.; Jradi, S.; Fouassier, J.-P. *Macromolecules* **2006**, 39, 1872-1879.

10. Anhang

10.1 Analytische Methoden

| Retentionszeiten | Styrol [min] | MMA [min] | Hexadekan [min] | V59 [min] |
|------------------|--------------|-----------|-----------------|-----------|
| „Styrol-Methode“ | 3,23 | | 5,51 | 9,58 |
| „MMA-Methode“ | | 2,43 | 9,55 | 12,38 |

Tabelle 10.1: Retentionszeiten der GC-FID-Analysen nach der Styrol- bzw. MMA-Methode. Die Methoden unterscheiden sich im Temperaturprogramm entsprechend Tabelle 4.1.

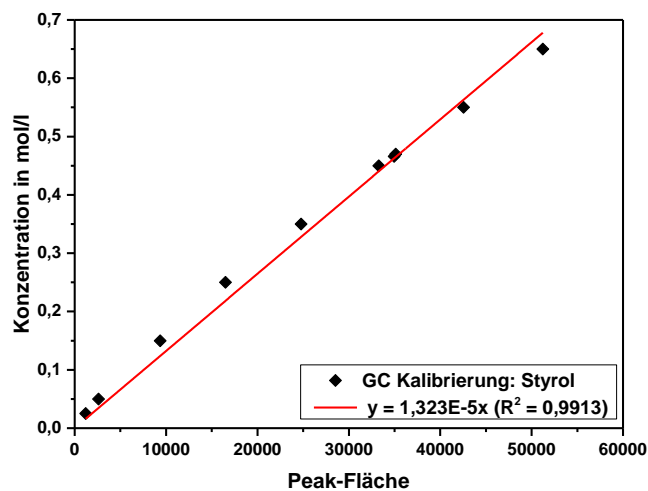


Abbildung 10-1: Kalibriergerade und Bestimmtheitsmaß für die Berechnung der Konzentration (mol/l) aus der Peak-Fläche der GC-Analysen von Styrol.

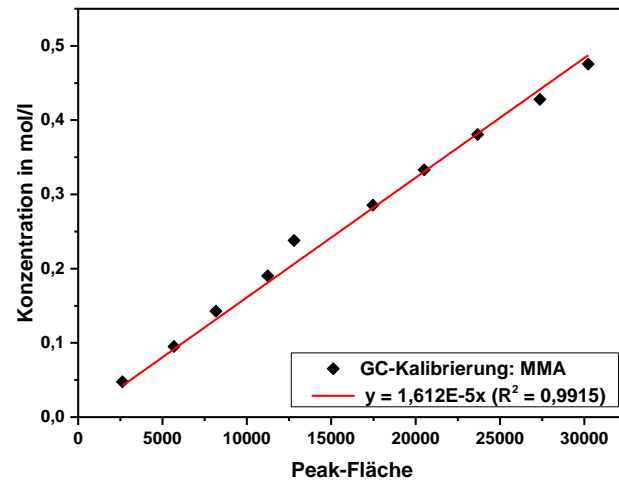


Abbildung 10-2: Kalibriergerade und Bestimmtheitsmaß für die Berechnung der Konzentration (mol/l) aus der Peak-Fläche der GC-Analysen von MMA.

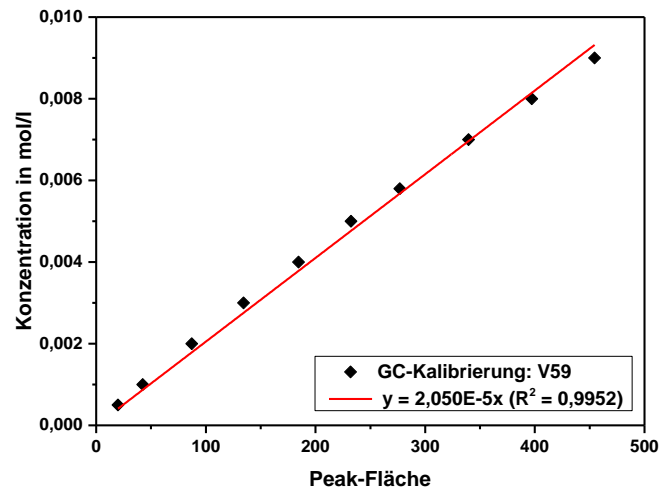


Abbildung 10-3: Kalibriergerade und Bestimmtheitsmaß für die Berechnung der Konzentration (mol/l) aus der Peak-Fläche der GC-Analysen von V59.

| Polystyrol-Standards | | PMMA-Standards | |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Molekulargewicht [g/mol] | Retentionszeit [min] | Molekulargewicht [g/mol] | Retentionszeit [min] |
| 67.500 | 6,99 | 182.000 | 6,39 |
| 46.000 | 7,31 | 67.000 | 6,97 |
| 28.000 | 7,83 | 44.500 | 7,30 |
| 15.700 | 8,47 | 23.500 | 7,97 |
| 10.400 | 8,92 | 5.090 | 9,58 |
| 7.200 | 9,36 | 3.480 | 10,02 |
| 4.870 | 9,86 | | |
| 3.470 | 10,18 | | |
| 1.920 | 10,84 | | |
| 1.220 | 11,22 | | |
| 266 | 12,68 | | |

Tabelle 10.2: Verwendete Polystyrol- bzw. PMMA-Standards und Retentionszeiten der SEC-Analysen (Methode Kapitel 4.3).

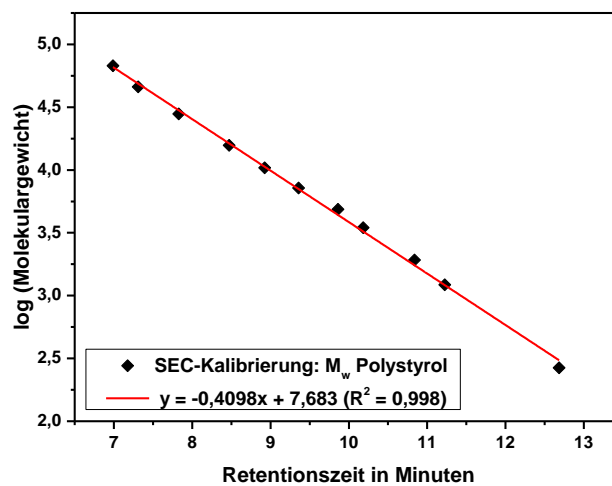


Abbildung 10-4: Kalibriergerade und Bestimmtheitsmaß für die Berechnung des Molekulargewichts (Logarithmus) aus der Retentionszeit der SEC-Analysen von Polystyrol.

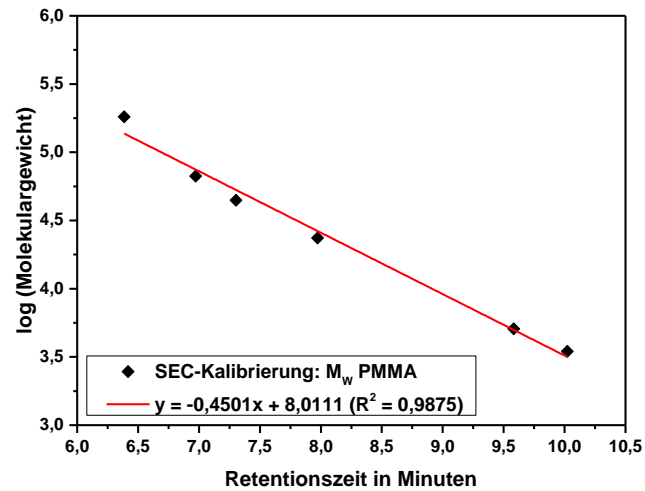


Abbildung 10-5: Kalibriergerade und Bestimmtheitsmaß für die Berechnung des Molekulargewichts (Logarithmus) aus der Retentionszeit der SEC-Analysen von PMMA.

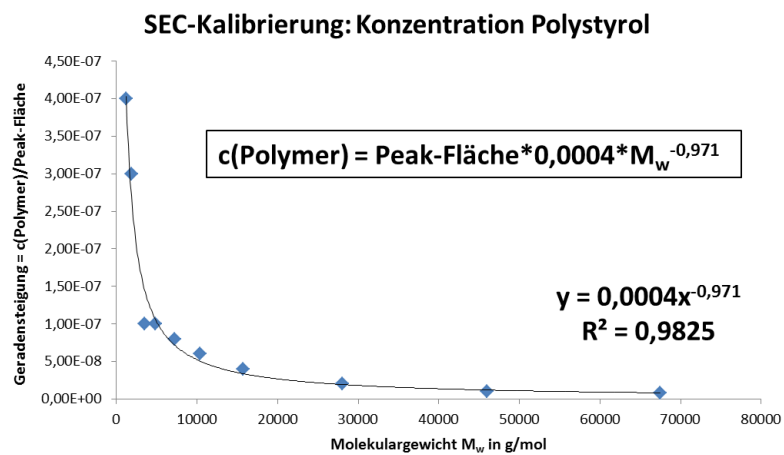


Abbildung 10-6: Kalibrierfunktion für die Berechnung der Polystyrol-Konzentration ($c(\text{Polymer})$ in mol/l) einer bestimmten Fraktion aus der Peak-Fläche und dem Molekulargewicht (M_w in g/mol). Die Geradensteigung (Y-Achse) ergab sich jeweils aus der Auftragung der Peak-Flächen gegen die Konzentration (mol/l) der Verdünnungsreihen für die Polystyrol-Standards ($M_w = 67.500 - 1.220$ g/mol), siehe Tabelle 10.2.

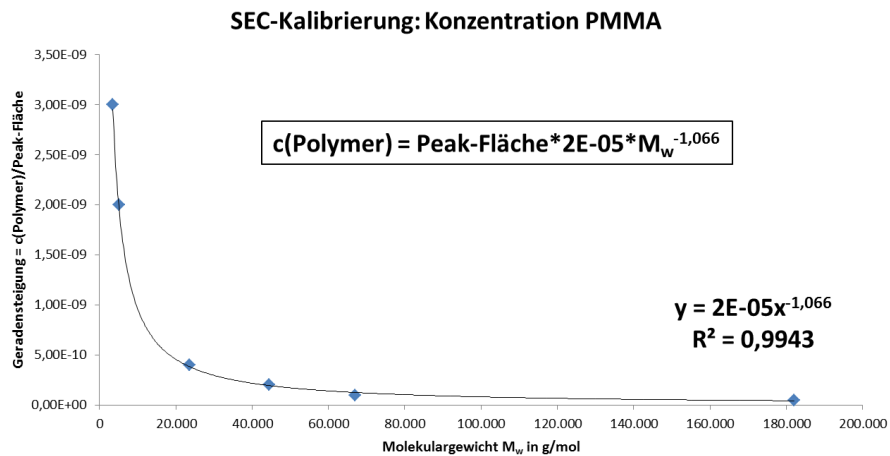


Abbildung 10-7: Kalibrierfunktion für die Berechnung der PMMA-Konzentration ($c(\text{Polymer})$ in mol/l) einer bestimmten Fraktion aus der Peak-Fläche und dem Molekulargewicht (M_w in g/mol). Die Geradensteigung (Y-Achse) ergab sich jeweils aus der Auftragung der Peak-Flächen gegen die Konzentration (mol/l) der Verdünnungsreihen für die PMMA-Standards ($M_w = 182.000 - 3.480$ g/mol), siehe Tabelle 10.2.

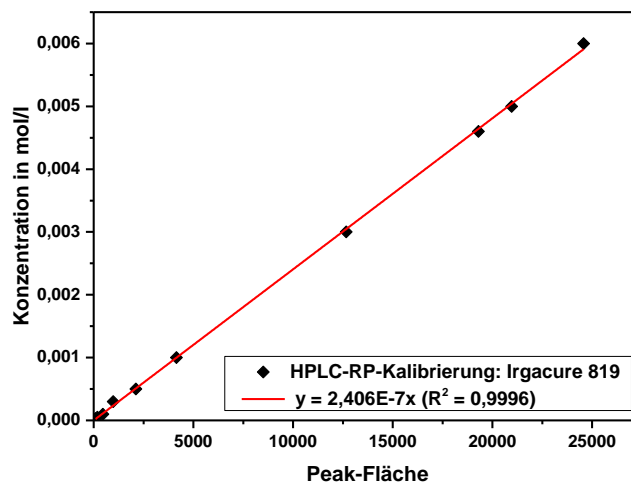


Abbildung 10-8: Kalibriergerade und Bestimmtheitsmaß für die Berechnung der Konzentration (mol/l) aus der Peak-Fläche der HPLC-RP-Analysen von Irgacure 819.

10.2 T-MEP vs. P-MEP mittels V59

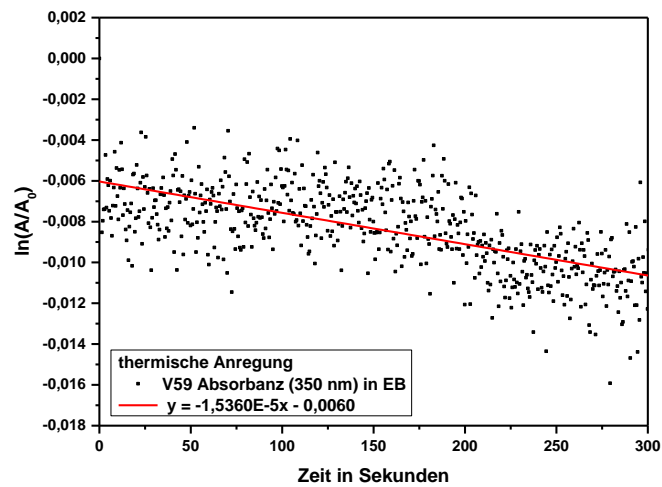


Abbildung 10-9: Anpassung der linearisierten Auftragung (Kinetik 1. Ordnung) der Absorbanz-Abnahme von V59 (350 nm) unter thermischer Anregung bei 70°C, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Zerfall von V59 in EB.

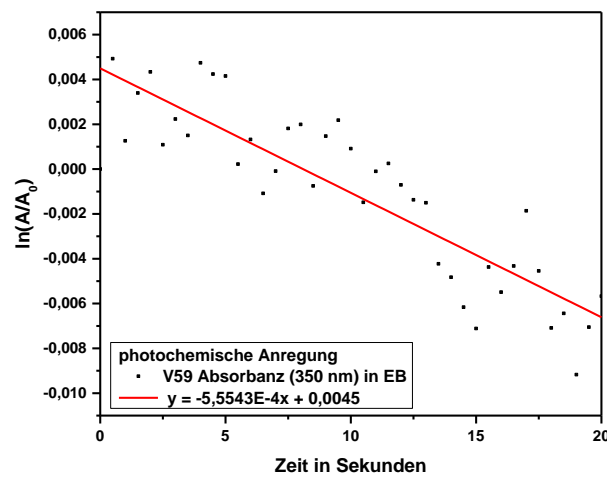


Abbildung 10-10: Anpassung der linearisierten Auftragung (Kinetik 1. Ordnung) der Absorbanz-Abnahme von V59 (350 nm) unter photochemischer Anregung bei 365 nm, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Zerfall von V59 in EB.

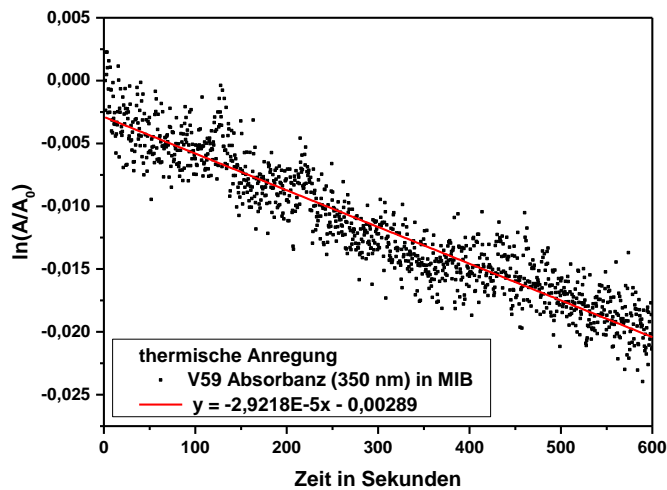


Abbildung 10-11: Anpassung der linearisierten Auftragung (Kinetik 1. Ordnung) der Absorbanz-Abnahme von V59 (350 nm) unter thermischer Anregung bei 70°C, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Zerfall von V59 in MIB.

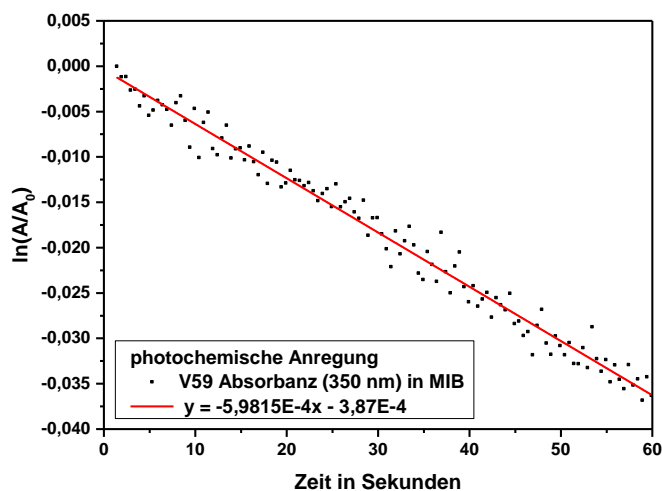


Abbildung 10-12: Anpassung der linearisierten Auftragung (Kinetik 1. Ordnung) der Absorbanz-Abnahme von V59 (350 nm) unter photochemischer Anregung bei 365 nm, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Zerfall von V59 in MIB.

| Experiment-Nr. | Bestrahlungszeit in Minuten | Bestrahlungsstärke in % | V59- Konzentration in Gew.-% |
|-----------------------|--|------------------------------------|---|
| EN 01 | 10 | 25 | 0,5 |
| EN 02 | 240 | 25 | 0,5 |
| EN 03 | 10 | 25 | 5,0 |
| EN 04 | 240 | 25 | 5,0 |
| EN 05 | 10 | 25 | 2,0 |
| EN 06 | 240 | 25 | 2,0 |
| EN 07 | 240 | 25 | 3,5 |
| EN 08 | 87 | 25 | 0,5 |
| EN 09 | 87 | 25 | 5,0 |
| EN 10 | 163 | 25 | 5,0 |
| EN 11 | 240 | 50 | 5,0 |
| EN 12 | 10 | 50 | 2,0 |
| EN 13 | 10 | 50 | 3,5 |
| EN 14 | 163 | 50 | 0,5 |
| EN 15 | 87 | 50 | 5,0 |
| EN 16 | 240 | 75 | 5,0 |
| EN 17 | 10 | 75 | 3,5 |
| EN 18 | 240 | 75 | 2,0 |
| EN 19 | 87 | 75 | 0,5 |
| EN 20 | 163 | 75 | 0,5 |
| EN 21 | 10 | 100 | 0,5 |
| EN 22 | 10 | 100 | 0,5 |
| EN 23 | 240 | 100 | 0,5 |
| EN 24 | 240 | 100 | 0,5 |
| EN 25 | 10 | 100 | 5,0 |
| EN 26 | 10 | 100 | 5,0 |
| EN 27 | 240 | 100 | 5,0 |
| EN 28 | 240 | 100 | 3,5 |
| EN 29 | 163 | 100 | 5 |

| Experiment-Nr. | Bestrahlungszeit in Minuten | Bestrahlungsstärke in % | V59- Konzentration in Gew.-% |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| EN 30 | 240 | 100 | 2,3 |
| EN 31 | 125 | 100 | 2,8 |
| EN 32 | 125 | 100 | 2,8 |
| EN 33 | 125 | 100 | 2,8 |

Tabelle 10.3: Versuchsplan nach dem D-Optimal Design für die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation von Styrol bzw. MMA mittels V59.

| Zielgröße | R ² | Q ² | Validität | Reproduzierbarkeit |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------|--------------------|
| RIC | 0,5870 | 0,5208 | 0,7924 | 0,6375 |
| RMC | 0,7950 | 0,7406 | 0,8787 | 0,7546 |
| c(PolymerS) | 0,8510 | 0,6891 | 0,9943 | 0,5627 |
| c(PolymerL) | 0,9603 | 0,9300 | 0,3732 | 0,9880 |
| M _w (PolymerL) | 0,9574 | 0,8275 | -0,2 | 0,9999 |
| RIC | 0,7709 | 0,7290 | -0,2 | 0,9853 |
| RMC | 0,9810 | 0,9465 | 0,4060 | 0,9950 |
| c(PolymerM) | 0,9718 | 0,8889 | 0,3607 | 0,9879 |
| c(PolymerL) | 0,8838 | 0,8018 | 0,9937 | 0,6954 |

Tabelle 10.4: Fehlerstatistik aus MODDE nach der Response-Surface-Methode für die Zielgrößen: RIC (Rest-V59-Gehalt), RMC (Rest-Monomer-Gehalt), c(Polymer) (Konzentration des Polymers S, M bzw. L), M_w (Molekulargewicht des Polymer) der P-MEP von Styrol (oberer Tabellenteil) bzw. MMA (unterer Tabellenteil).

| Koeff. in % | {t} | {I} | {Konz} | {t*t} | {I*I} | {Konz* Konz} | {t*I} | {t* Konz} | {I* Konz} |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|-----------------|---------|--------------|--------------|
| RIC | -3,7782 | -5,8507 | - | - | - | - | - | - | - |
| RMC | -13,972 | -2,2888 | - | - | - | - | -3,9107 | - | - |
| c(Poly merS) | -4,5241 | -2,864 | 13,632 | -4,9841 | 5,7742 | - | - | -5,3249 | -5,1028 |
| c(Poly merL) | 22,81 | 6,1148 | -4,8538 | - | - | - | 3,9671 | - | - |
| M _w (Pol ymerL) | 23,216 | 25,130 | -30,562 | -9,434 | 21,806 | - | - | 20,715 | - |

| Koeff. in % | {t} | {I} | {Konz} | {t*t} | {I*I} | {Konz*Konz} | {t*I} | {t*Konz} | {I*Konz} |
|-------------|---------|---------|---------|---------|-------|-------------|-------|----------|----------|
| RIC | -4,9001 | -1,5027 | - | - | - | - | - | - | - |
| RMC | -28,039 | -5,8131 | -4,2079 | 13,935 | - | - | - | - | 2,3757 |
| c(PolymerM) | 47,482 | 12,614 | 8,0967 | -22,037 | - | -18,52 | - | 4,3377 | -4,876 |
| c(PolymerL) | 16,997 | - | -14,5 | -6,9821 | - | - | - | -10,131 | - |

Tabelle 10.5: Skalierte und gemittelte Koeffizienten der Modellierung zur P-MEP von Styrol (oberer Tabellenteil) bzw. MMA (unterer Tabellenteil) mittels V59. Die Werte entsprechen der prozentualen Änderung der jeweiligen Response, wenn der zugehörige Faktor von 0 auf 1 erhöht wird, während alle anderen Faktoren konstant gehalten werden.

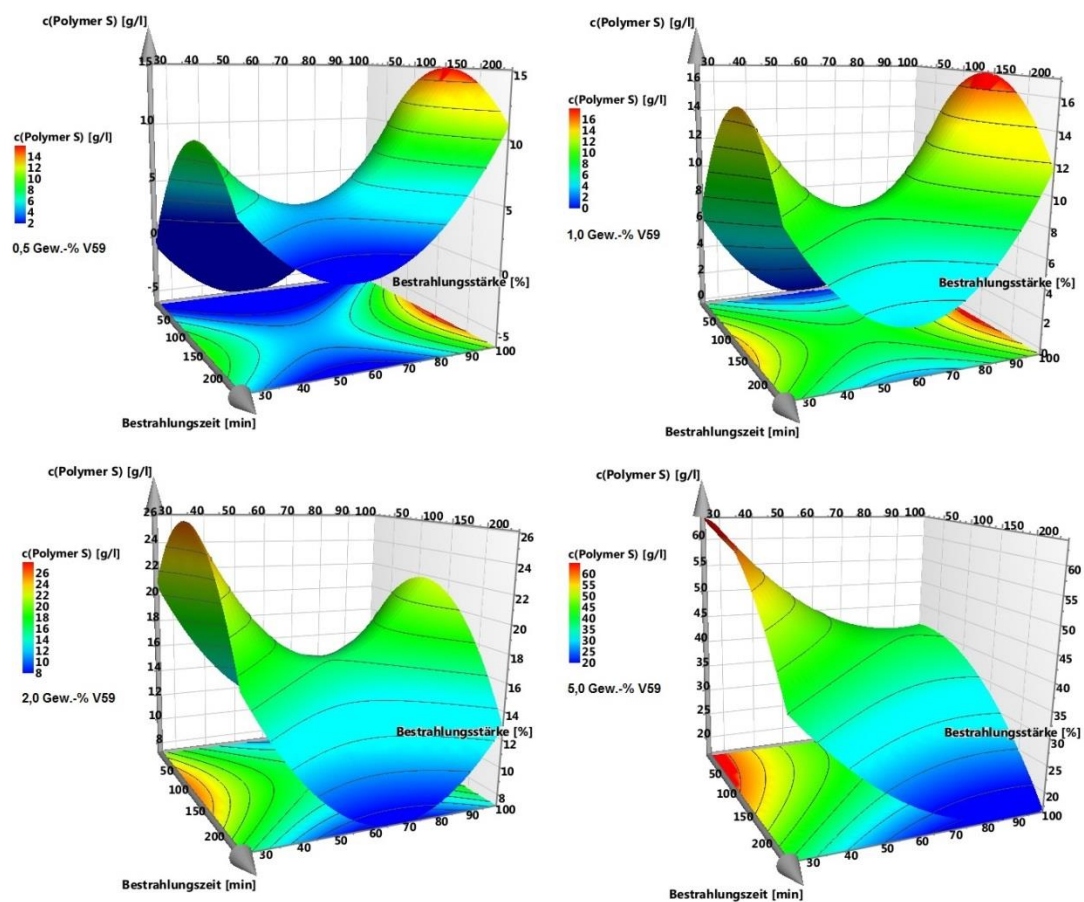


Abbildung 10-13: Oberflächendiagramme für die Konzentration an Polystyrol mit ca. 480 g/mol ($c(\text{PolymerS})$ in g/l) als Response in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit und der Bestrahlungsstärke, mit konstanter V59-Konzentration (0,5 / 1,0 / 2,0 / 5,0 Gew.-%) je Diagramm, für die P-MEP von Styrol; variierende Farbskalierung. Die Projektionen dieser Oberflächen in die $(t-I)$ -Ebene entspricht den Konturdiagrammen aus Abbildung 5-30 (obere Zeile).

10.3 P-MEP@ μ F-on-LHS: Proof of Concept

| Experiment-Nr. | Bestrahlungszeit in Sekunden | Bestrahlungsstärke in % | Irgacure 819 Konzentration in Gew.-% | Kanalhöhe in μ m | RMC in % |
|----------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------|
| EN 01 | 43 | 25 | 0,5 | 200 | 0,3 |
| EN 02 | 27 | 25 | 3,0 | 200 | 1,1 |
| EN 03 | 10 | 50 | 0,5 | 200 | 17,1 |
| EN 04 | 60 | 50 | 2,5 | 200 | 0,4 |
| EN 05 | 60 | 75 | 3,0 | 200 | 0,3 |
| EN 06 | 10 | 75 | 1,3 | 200 | 7,7 |
| EN 07 | 10 | 100 | 3,0 | 200 | 12,1 |
| EN 08 | 60 | 100 | 0,5 | 200 | 0,2 |
| EN 09 | 35 | 100 | 1,8 | 200 | 0,3 |
| EN 10 | 10 | 25 | 2,2 | 500 | 38,0 |
| EN 11 | 60 | 25 | 1,3 | 500 | 13,1 |
| EN 12 | 43 | 50 | 3,0 | 500 | 0,8 |
| EN 13 | 27 | 75 | 0,5 | 500 | 1,0 |
| EN 14 | 10 | 25 | 0,5 | 1000 | 70,0 |
| EN 15 | 10 | 25 | 3,0 | 1000 | 74,2 |
| EN 16 | 60 | 25 | 0,5 | 1000 | 11,8 |
| EN 17 | 60 | 25 | 3,0 | 1000 | 9,9 |
| EN 18 | 35 | 50 | 1,8 | 1000 | 20,1 |
| EN 19 | 10 | 75 | 2,2 | 1000 | 69,0 |
| EN 20 | 10 | 100 | 0,5 | 1000 | 62,0 |
| EN 21 | 10 | 100 | 3,0 | 1000 | 66,1 |
| EN 22 | 60 | 100 | 0,5 | 1000 | 16,1 |
| EN 23 | 60 | 100 | 3,0 | 1000 | 17,4 |

| Experiment-Nr. | Bestrahlungszeit in Sekunden | Bestrahlungsstärke in % | Irgacure 819 Konzentration in Gew.-% | Kanalhöhe in μm | RMC in % |
|----------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------|
| EN 24 | 35 | 100 | 1,8 | 1000 | 32,7 |
| EN 25 | 35 | 100 | 1,8 | 1000 | 33,4 |
| EN 26 | 35 | 100 | 1,8 | 1000 | 26,4 |

Tabelle 10.6: Versuchsplan nach dem D-Optimal Design für die photochemisch initiierte Miniemulsionspolymerisation von Styrol mittels Irgacure 819. Die letzte Spalte enthält die experimentell ermittelten Ergebnisse der Response RMC in % (Rest-Styrol-Gehalt).

| Koeff. in % | {t} | {I} | {h} | {t*t} | {I*I} | {h*t} |
|-------------|---------|-----|--------|--------|--------|---------|
| RMC | -16,479 | - | 15,583 | 12,641 | 6,7324 | -11,141 |

Tabelle 10.7: Skalierte und gemittelte Koeffizienten der Modellierung zur P-MEP von Styrol mittels Irgacure 819. Die Werte entsprechen der prozentualen Änderung der Response (RMC), wenn der zugehörige Faktor von 0 auf 1 erhöht wird, während alle anderen Faktoren konstant gehalten werden.

10.4 P-MEP@ μ F und Post-Polymerisation

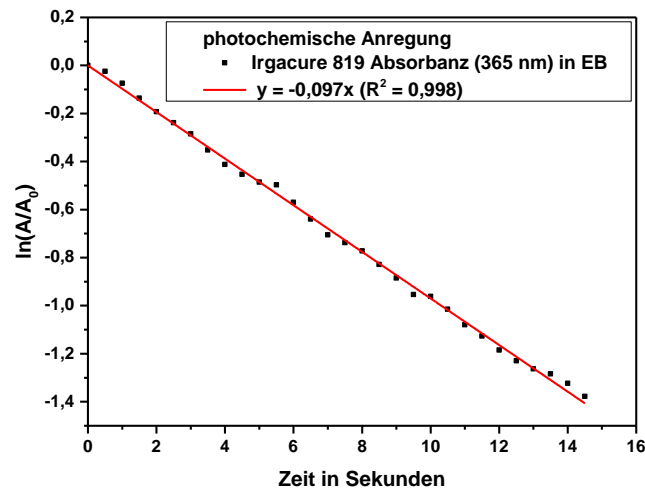


Abbildung 10-14: Anpassung der linearisierten Auftragung (Kinetik 1. Ordnung) der Absorbanzabnahme von Irgacure 819 (365 nm) unter photochemischer Anregung bei 365 nm, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Zerfall von Irgacure 819 in EB.

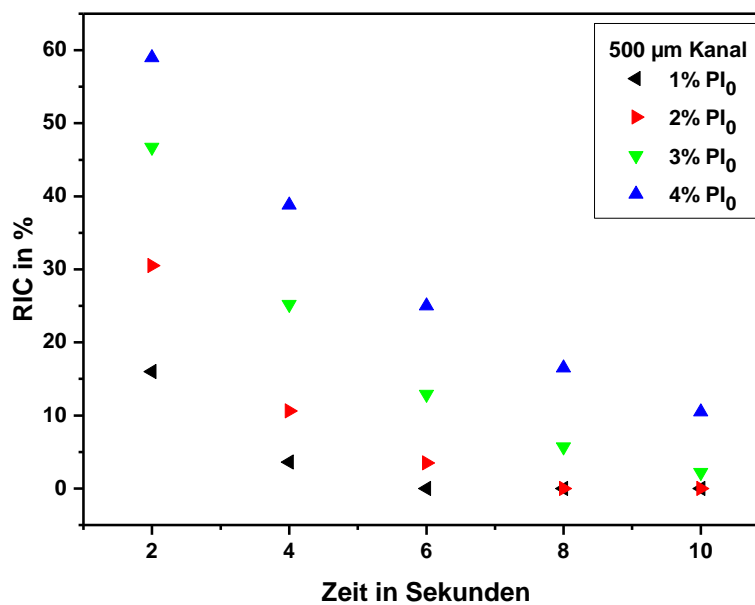


Abbildung 10-15: Zeitlicher Verlauf der Rest-Irgacure 819-Konzentration (RIC in %) bezüglich der jeweils eingesetzten Konzentration von 1% PI_0 (schwarze Dreiecke), 2% PI_0 (rote Dreiecke), 3% PI_0 (grüne Dreiecke) und 4% PI_0 (blaue Dreiecke) bei der P-MEP@ μ F (395 nm, 8 mW/cm²) im 500 μ m Kanal.

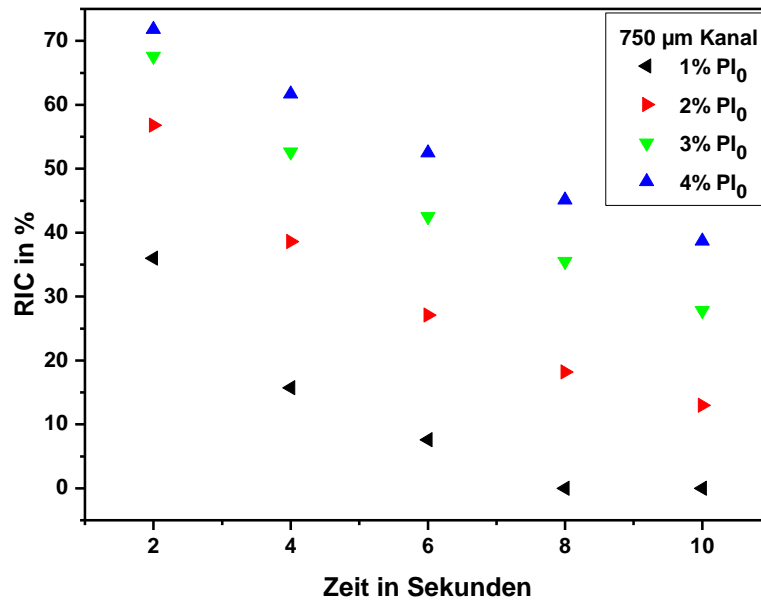


Abbildung 10-16: Zeitlicher Verlauf der Rest-Irgacure 819-Konzentration (RIC in %) bezüglich der jeweils eingesetzten Konzentration von 1% PI₀ (schwarze Dreiecke), 2% PI₀ (rote Dreiecke), 3% PI₀ (grüne Dreiecke) und 4% PI₀ (blaue Dreiecke) bei der P-MEP@µF (395 nm, 8 mW/cm²) im 750 µm Kanal.

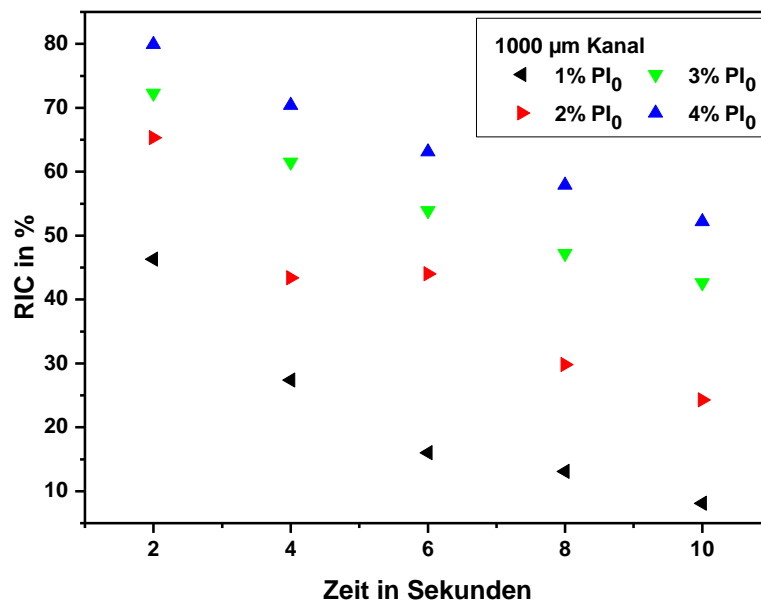


Abbildung 10-17: Zeitlicher Verlauf der Rest-Irgacure 819-Konzentration (RIC in %) bezüglich der jeweils eingesetzten Konzentration von 1% PI₀ (schwarze Dreiecke), 2% PI₀ (rote Dreiecke), 3% PI₀ (grüne Dreiecke) und 4% PI₀ (blaue Dreiecke) bei der P-MEP@µF (395 nm, 8 mW/cm²) im 1000 µm Kanal.

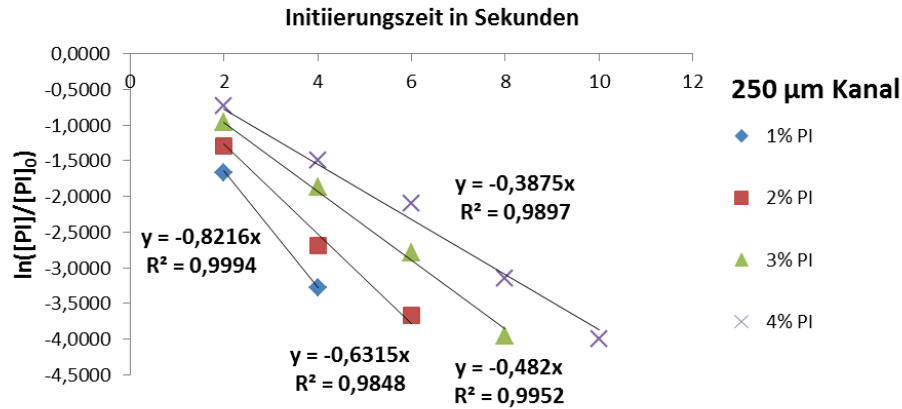


Abbildung 10-18: Anpassung der linearisierten Auftragung der Konzentrations-Zeit-Verläufe des Photoinitiatorabbaus aus Abbildung 7-6 nach Gleichung (7-6) für $PI_0 = 1, 2, 3, 4\%$ im 250 µm Kanal.

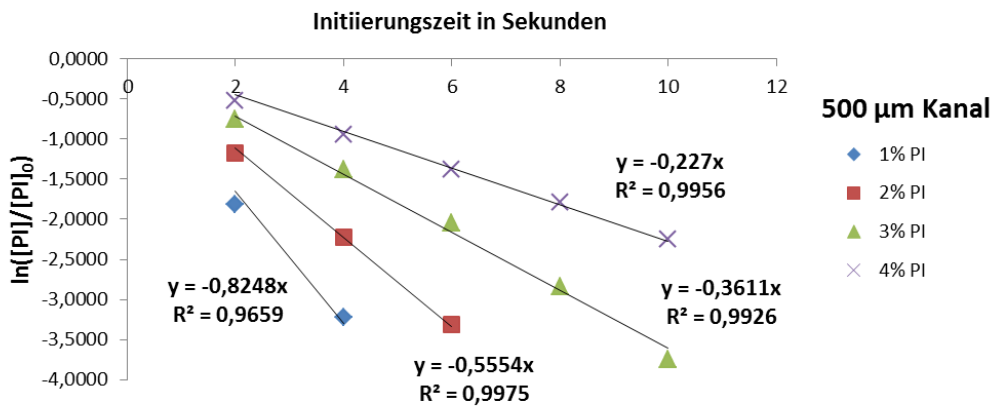


Abbildung 10-19: Anpassung der linearisierten Auftragung der Konzentrations-Zeit-Verläufe des Photoinitiatorabbaus aus Abbildung 10-15 nach Gleichung (7-6) für $PI_0 = 1, 2, 3, 4\%$ im 500 µm Kanal.

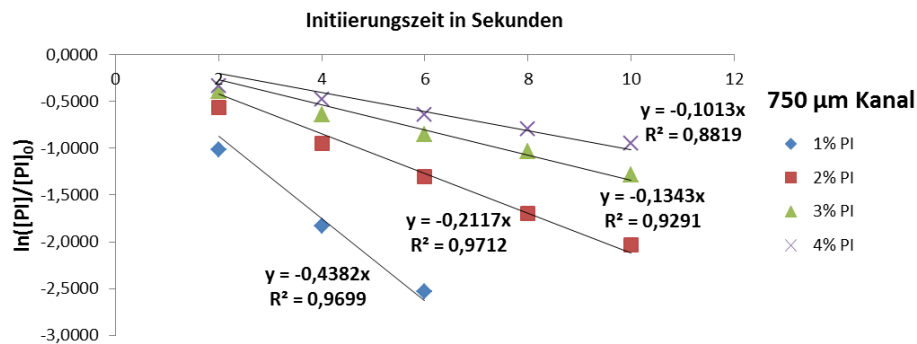


Abbildung 10-20: Anpassung der linearisierten Auftragung der Konzentrations-Zeit-Verläufe des Photoinitiatorabbaus aus Abbildung 10-16 nach Gleichung (7-6) für $PI_0 = 1, 2, 3, 4\%$ im 750 µm Kanal.

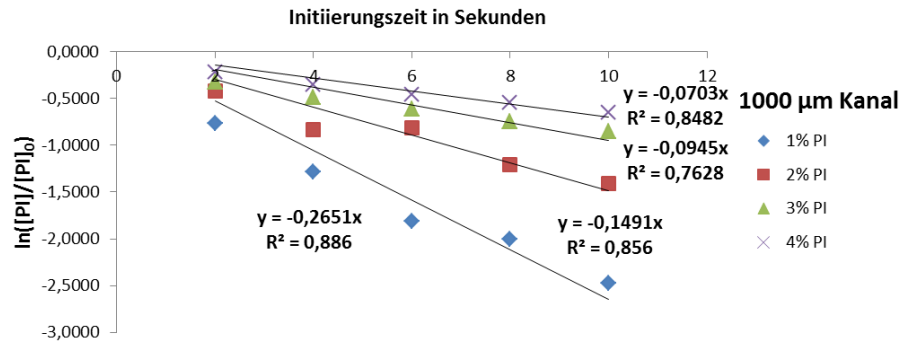


Abbildung 10-21: Anpassung der linearisierten Auftragung der Konzentrations-Zeit-Verläufe des Photoinitiatorabbaus aus Abbildung 10-17 nach Gleichung (7-6) für $PI_0 = 1, 2, 3, 4\%$ im $1000 \mu\text{m}$ Kanal.

| Initiierungszeit t_i in Sekunden | [Irgacure 819] ₀ in Gew.-% | Kanalhöhe in μm | Initiierungsrate in $\text{mol/l}\cdot\text{s}$ |
|---------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| 2 | 1 | 250 | $6,74 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 1 | 250 | $1,32 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 2 | 250 | $1,43 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 2 | 250 | $3,62 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 2 | 250 | $1,26 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 3 | 250 | $2,28 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 3 | 250 | $9,07 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 3 | 250 | $3,56 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 3 | 250 | $1,10 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 4 | 250 | $2,90 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 4 | 250 | $1,37 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 4 | 250 | $7,50 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 4 | 250 | $2,64 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 4 | 250 | $1,11 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 1 | 500 | $5,28 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 1 | 500 | $1,31 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 2 | 500 | $1,30 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 2 | 500 | $4,53 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 2 | 500 | $1,52 \cdot 10^{-4}$ |

| Initiierungszeit t_i in Sekunden | [Irgacure 819] ₀ in Gew.-% | Kanalhöhe in μm | Initiierungsrate in mol/l·s |
|---------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|
| 2 | 3 | 500 | $2,05 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 3 | 500 | $1,13 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 3 | 500 | $5,73 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 3 | 500 | $2,57 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 3 | 500 | $9,53 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | 4 | 500 | $2,16 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 4 | 500 | $1,42 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 4 | 500 | $9,23 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 4 | 500 | $6,05 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 4 | 500 | $3,87 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 1 | 750 | $6,44 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 1 | 750 | $2,77 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 1 | 750 | $1,38 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 2 | 750 | $9,56 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 2 | 750 | $6,60 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 2 | 750 | $4,52 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 2 | 750 | $3,09 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 2 | 750 | $2,18 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 3 | 750 | $1,10 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 3 | 750 | $8,73 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 3 | 750 | $7,01 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 3 | 750 | $5,83 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 3 | 750 | $4,60 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 4 | 750 | $1,19 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 4 | 750 | $9,94 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 4 | 750 | $8,54 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 4 | 750 | $7,29 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 4 | 750 | $6,30 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 1 | 1000 | $4,99 \cdot 10^{-4}$ |

| Initiierungszeit t_i in Sekunden | [Irgacure 819] ₀ in Gew.-% | Kanalhöhe in μm | Initiierungsrate in mol/l·s |
|---------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|
| 4 | 1 | 1000 | $2,97 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 1 | 1000 | $1,69 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 1 | 1000 | $1,39 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 1 | 1000 | $9,12 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | 2 | 1000 | $7,32 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 2 | 1000 | $5,34 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 2 | 1000 | $5,18 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 2 | 1000 | $3,38 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 2 | 1000 | $2,75 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 3 | 1000 | $8,40 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 3 | 1000 | $7,10 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 3 | 1000 | $6,22 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 3 | 1000 | $5,54 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 3 | 1000 | $5,00 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 4 | 1000 | $8,81 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 4 | 1000 | $7,80 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 4 | 1000 | $7,06 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 4 | 1000 | $6,61 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 4 | 1000 | $5,99 \cdot 10^{-4}$ |

Tabelle 10.8: Zusammenfassung aller diskutierten Parameterkombinationen des Full-Factorial-Screenings der P-MEP@ μF aus Kapitel 7 mit der jeweils experimentell ermittelten Initiierungsrate.

10.5 Emissionsspektren der Strahlungsquellen

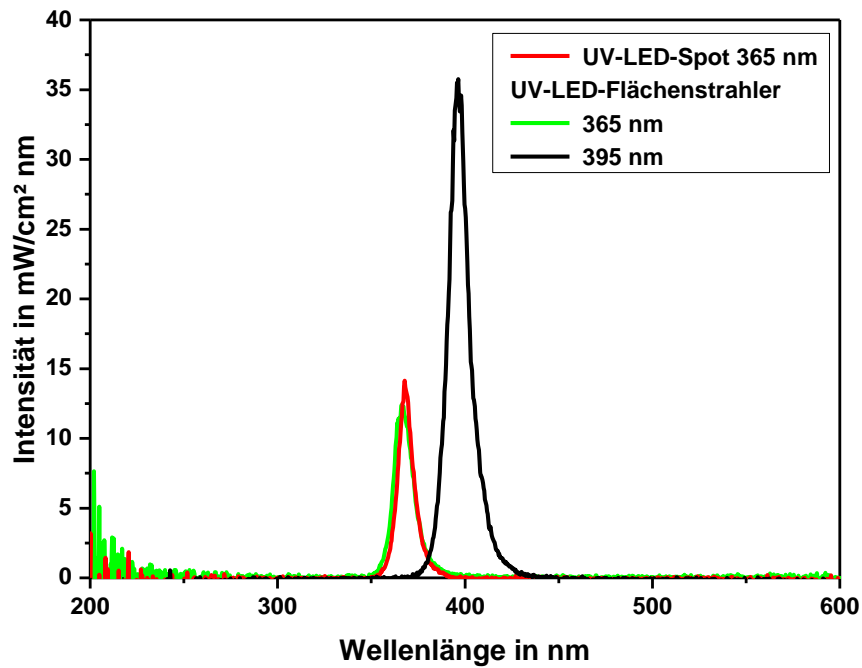


Abbildung 10-22: Emissionsspektren der verwendeten Strahlungsquellen: UV-LED-Spot mit 365 nm in Kapitel 6; UV-Flächenstrahler mit 365 nm in Kapitel 5; UV-Flächenstrahler mit 395 nm in Kapitel 7.

10.6 Verwendete Chemikalien

| Substanz | Summenformel | CAS-Nr. | Hersteller | Reinheit |
|-------------------|---|------------|------------------|--|
| Styrol | C ₈ H ₈ | 100-42-5 | Sigma-Aldrich | ≥ 99% |
| Methylmethacrylat | C ₅ H ₈ O ₂ | 80-62-6 | Sigma-Aldrich | 99% |
| V59 | C ₁₀ H ₁₆ N ₄ | 13472-08-7 | Sigma-Aldrich | ≥ 98,0% |
| n-Hexadekan | C ₁₆ H ₃₄ | 544-76-3 | Alfa Aesar | 99% |
| Methylisobutyrat | C ₅ H ₁₀ O ₂ | 547-63-7 | Sigma-Aldrich | 99% |
| Ethylbenzol | C ₈ H ₁₀ | 100-41-4 | Sigma-Aldrich | ≥ 99,5% |
| SDS | C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S | 151-21-3 | Alfa Aesar | 95% |
| Lutensol AT 50 | RO(CH ₂ CH ₂ O) ₅₀ H | - | BASF | k.a. |
| Irgacure 819 | C ₃₄ H ₃₅ O ₃ P | - | BASF | k.a. |
| Ethanol | C ₂ H ₆ O | 64-17-5 | Roth | ≥ 99,9% |
| THF | C ₄ H ₈ O | 109-99-9 | Roth | ≥ 99,9% |
| Acetonitril | C ₂ H ₃ N | 75-05-8 | Roth | ≥ 99,9% |
| Wasser | H ₂ O | | ELGA LabWater | PURELA BUltra, Reinheit Typ 1 |