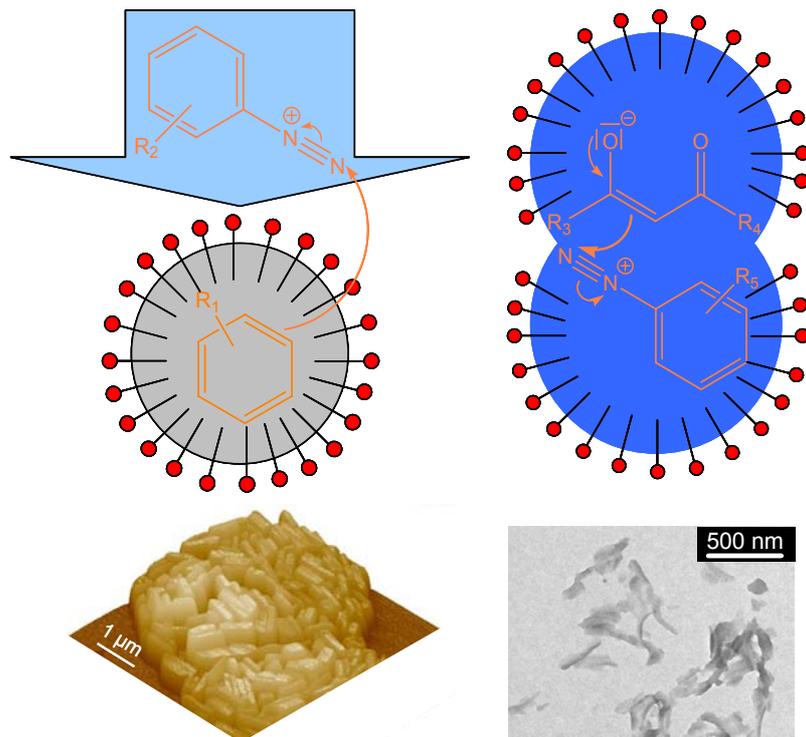




Reaktionen im begrenzten Raum zur Herstellung und Verkapselung von Pigmenten



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Nico Mathias Steiert

aus Freiburg im Breisgau

Ulm an der Donau, 2008

Amtierender Dekan

Herr Prof. Dr. Peter Bäuerle

1. Gutachterin

Frau Prof. Dr. Katharina Landfester

2. Gutachterin

Frau Prof. Dr. Nicola Hüsing

Tag der Promotion

16.12.2008

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie und Grundlagen	5
2.1	Heterophasensysteme	5
2.1.1	Tenside.....	5
2.1.2	Emulsionen.....	6
2.1.2.1	Koaleszenz.....	7
2.1.2.1.1	Elektrostatische Stabilisierung.....	8
2.1.2.1.2	Sterische Stabilisierung.....	9
2.1.2.2	<i>Ostwald</i> -Reifung.....	10
2.1.3	Miniemulsionen.....	11
2.1.3.1	Herstellung.....	11
2.1.3.2	Charakteristische Eigenschaften.....	11
2.1.3.3	Reaktionen in Miniemulsionströpfchen.....	12
2.1.3.4	Grenzflächenreaktionen.....	13
2.2	Azokupplung	14
2.2.1	Diazotierung primärer (hetero)aromatischer Amine.....	14
2.2.2	Reaktionen eines Diazoniumsalzes mit einer Kupplungskomponente (Azokupplung).....	15
2.2.2.1	(Hetero-)Aromatische Kupplungskomponenten.....	15
2.2.2.1.1	Isocyclische aromatische Kupplungskomponenten.....	15
2.2.2.1.2	Heterocyclische aromatische Kupplungskomponenten.....	17
2.2.2.2	Methyl-, methylen- sowie methinaktive Kupplungskomponenten.....	18
2.3	Farbmittel	21
2.3.1	Azofarbstoffe.....	21
2.3.2	Pigmente.....	23
2.3.2.1	Organische Pigmente.....	23
2.3.2.1.1	Azopigmente.....	23
2.3.2.1.2	Chinacridonpigmente.....	25
2.3.2.2	Rußpigmente.....	26
2.3.3	Farbstoff- und Pigmentdispersionen.....	26
2.3.3.1	Dispergierung von Farbstoff- und Pigmentpulver.....	27
2.3.3.2	Azokupplung in Suspension.....	27

2.4	Radikalische Polymerisation	28
2.4.1	Kinetik der radikalischen Polymerisation in Substanz bzw. Lösung.....	29
2.4.2	Kinetik der radikalischen Emulsionspolymerisation.....	30
2.4.3	Kinetik der radikalischen Miniemulsionspolymerisation.....	32
2.4.4	Radikalische Copolymerisation.....	33
2.4.5	Inhibierung und Verzögerung von radikalischen Polymerisationen.....	34
2.5	Verkapselung von Nanopartikeln	34
2.5.1	Verkapselung mittels der konventionellen Emulsionspolymerisation.....	34
2.5.2	Verkapselung mittels der Miniemulsionspolymerisation.....	35
2.6	Herstellung von Lackfilmen	39
3	Messmethoden	41
3.1	Chromatographische Methoden	41
3.1.1	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.....	41
3.1.2	Gelpermeationschromatographie.....	42
3.2	Dynamische Lichtstreuung	43
3.3	Thermogravimetrische Analyse	44
3.4	Kalorimetrische Methoden	45
3.4.1	Dynamische Differentialkalorimetrie.....	45
3.4.2	Reaktionskalorimetrie.....	47
3.5	Oberflächenladungsbestimmung	48
3.5.1	ζ -Potentialmessungen.....	48
3.5.2	Partikelladungsdetektion.....	48
3.6	Grenzflächenspannungsmessung	49
3.7	Ultrazentrifugation	50
3.8	Mikroskopische Methoden	51
3.8.1	Transmissionselektronenmikroskopie.....	51
3.8.2	Atomkraftmikroskopie.....	52
3.9	Röntgendiffraktometrie	53
4	Experimenteller Teil	55
4.1	Synthese des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol in direkter Miniemulsion	55
4.1.1	Diazotierung von 4-Nitroanilin.....	55

4.1.2	Herstellung der N,N-Diethylanilin-Miniemulsion.....	55
4.1.3	Azokupplungsreaktion.....	56
4.1.4	Herstellung des Farbstoffpulvers.....	56
4.2	Reaktionen in inverser Miniemulsion.....	56
4.2.1	Synthese des Azopigments Yellow 180 (PY180).....	56
4.2.1.1	Diazotierung von 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan.....	56
4.2.1.2	Herstellung der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen.....	57
4.2.1.3	Azokupplungsreaktionen.....	57
4.2.1.4	Herstellung des Pigmentpulvers.....	57
4.2.1.5	Redispergierung von PY180 in Wasser bzw. Cyclohexan.....	58
4.2.2	Kinetische Untersuchung der acetatgepufferten Synthese von PY180.....	58
4.2.3	Diffusion in inverser Miniemulsion.....	58
4.2.3.1	Reaktion von Essigsäure bzw. Phthalsäure mit Natriumhydroxid bei der gepufferten Synthese von PY180.....	59
4.2.3.2	Reaktion von Essigsäure mit Natriumhydroxid.....	59
4.2.3.3	Reaktion von Salzsäure mit Natriumhydroxid.....	59
4.2.3.4	Reaktion von Phthalsäure mit Natriumhydroxid.....	59
4.2.3.5	Verteilung von Säure zwischen wässriger Phase und Cyclohexanphase der sauren Miniemulsion.....	60
4.3	Verkapselung organischer Pigment-Nanopartikel mit Polymer.....	60
4.3.1	Dispergierung organischer Pigmente.....	60
4.3.1.1	Herstellung nichtionisch stabilisierter Dispersionen von PY74.....	60
4.3.1.2	Herstellung nichtionisch stabilisierter Dispersionen von PV19.....	61
4.3.1.3	Herstellung kationisch stabilisierter Dispersion von PV19.....	61
4.3.2	Polymerumhüllung organischer Pigmente.....	62
4.3.2.1	Herstellung der Monomer-Miniemulsionen.....	62
4.3.2.2	Pigmentverkapselung mit Polymeren.....	62
4.3.2.3	Synthese der pigmentfreien Polymerlatices.....	62
4.4	Herstellung von mit Ruß pigmentierten polymeren Lackfilmen.....	64
4.4.1	Dispergierung von Ruß S160.....	64
4.4.2	Herstellung von Ruß S160/Polymer-Hybridpartikeln.....	64
4.4.2.1	Herstellung der Monomer-Miniemulsionen.....	65
4.4.2.2	Rußverkapselung mit unterschiedlichen polymeren Materialien.....	65
4.4.2.3	Synthese der pigmentfreien Polymerlatices.....	65
4.4.3	Herstellung pigmentierter Lackfilme auf Polyurethanbasis.....	65
4.5	Geräte und Methoden.....	65

5	Ergebnisse und Diskussion	71
5.1	Reaktionen in Nanotröpfchen bzw. an deren Oberfläche	71
5.1.1	Darstellung einer Nanodispersion des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol in direkter Miniemulsion.....	71
5.1.1.1	Selektive Auswahl der Kupplungspartner.....	72
5.1.1.2	Stabilisierung der Miniemulsion.....	73
5.1.1.3	Hydrogenphosphatpufferung der Diazoniumsalzlösung.....	74
5.1.1.4	Azokupplungsreaktion.....	74
5.1.1.4.1	Umsatz der Azokupplung.....	75
5.1.1.4.2	Regioselektivität der Azokupplung.....	77
5.1.1.5	Physikalische Eigenschaften der Farbstoffpartikel.....	77
5.1.1.5.1	Kristallinität.....	77
5.1.1.5.2	Morphologie.....	78
5.1.1.5.3	Größe(nverteilung).....	79
5.1.2	Darstellung von Pigment Yellow 180 in inverser Miniemulsion.....	80
5.1.2.1	Herstellung der Diazoniumsalzlösung.....	81
5.1.2.2	Stabilisierung der Miniemulsion.....	81
5.1.2.3	Azokupplungsreaktion.....	82
5.1.2.3.1	Umsatz der Azokupplung.....	84
5.1.2.3.2	Identifizierung des Pigments.....	84
5.1.2.3.3	Kinetik der Azokupplungsreaktion.....	86
5.1.2.4	Physikalische Eigenschaften der Pigmentpartikel.....	86
5.1.2.4.1	Kristallstruktur bzw. Kristallinität.....	87
5.1.2.4.2	Morphologie.....	88
5.1.2.4.3	Größe(nverteilung).....	89
5.1.2.5	Diffusionskontrollierte Azokupplungsreaktion.....	90
5.1.2.5.1	Säurediffusion in inverser Miniemulsion.....	91
5.1.2.5.2	Diffusion der Kupplungskomponente in inverser Miniemulsion.....	94
5.2	Verkapselung organischer Pigment-Nanopartikel mittels Miniemulsionspolymerisation	98
5.2.1	Verkapselung der Pigmente mit Polystyrol.....	99
5.2.1.1	Ionische Stabilisierung.....	100
5.2.1.1.1	Monomerumsatz.....	100
5.2.1.1.2	Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess.....	101
5.2.1.1.3	Verkapselungsgüte.....	101
5.2.1.1.4	Kinetik der Miniemulsionspolymerisation in Anwesenheit von Pigment.....	107
5.2.1.2	Nichtionische Stabilisierung.....	111

5.2.1.2.1	Monomerumsatz.....	111
5.2.1.2.2	Stabilität von Dispersionen im Verkapselungsprozess.....	112
5.2.1.2.3	Verkapselungsgüte.....	113
5.2.2	Variation des Monomers im Verkapselungsprozess.....	113
5.2.2.1	Monomerumsatz.....	114
5.2.2.2	Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess.....	114
5.2.2.3	Verkapselungsgüte.....	116
5.2.2.4	Zusammensetzung der Hybridpartikel.....	116
5.2.2.5	Molekulargewichte der Hybridpolymere.....	118
5.2.2.6	Glastemperaturen der Hybridpolymere.....	120
5.3	Herstellung von mit Ruß pigmentierten Lackfilmen auf Polyurethanbasis.....	122
5.3.1	Verkapselung von Rußpigment-Nanopartikeln mit Polymeren.....	122
5.3.1.1	Monomerumsatz.....	124
5.3.1.2	Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess.....	126
5.3.1.3	Verkapselungsgüte.....	126
5.3.2	Herstellung von Ruß/Polymer-Hybridpasten.....	131
5.3.3	Herstellung von pigmentierten Polyurethan-Lackfilmen.....	132
5.3.3.1	Partikelagglomeration während der Lackfilmbildung.....	133
5.3.3.2	Glanz der Lackfilme.....	134
5.3.3.3	Farbton der Lackfilme.....	134
5.3.3.4	Oberflächendefekte der Lackfilme.....	135
6	Zusammenfassung.....	137
7	Summary.....	141
8	Anhang.....	145
8.1	Abkürzungen, allgemein.....	145
8.2	Symbole.....	147
8.3	Chemikalienverzeichnis.....	149
9	Literatur.....	151
	Danksagung.....	159
	Lebenslauf.....	161
	Wissenschaftliche Publikationen.....	162

Erklärung..... 163

1 Einleitung

Nanomaterialien sind Materialien, die aufgrund ihrer Größe im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-6} m einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Die Entwicklung von Nanopartikeln unterschiedlichster Natur nimmt daher einen immer größeren Stellenwert ein. Dabei besitzen Nanopartikel zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Sie können aufgrund ihrer Größe Zellmembrane durchdringen und werden folglich im biomedizinischen Bereich in der Diagnostik, beispielsweise zur Verbesserung der Kontrastierung in der Magnetresonanztomographie (MRT),^[1, 2] der Therapie, beispielsweise zum gezielten Transport von Wirkstoffen,^[3, 4] sowie zur Markierung von Zellen eingesetzt.^[5, 6]

In der Chemie werden Pigment-Nanopartikel vor allem in (Druck-)Farben eingesetzt. Die Partikel von Pigmentdispersionen neigen allerdings aufgrund der häufig starken attraktiven Wechselwirkungen zu Agglomeration, welche zu einer verminderten Lagerstabilität, einer Änderung des Farbtons, dem Verstopfen der Düsen von Tintendruckern sowie einer inhomogenen Verteilung der Partikel auf der Oberfläche, auf die sie aufgetragen werden, führt. Darüber hinaus kommen Pigment-Nanopartikel auch in Lacken zum Einsatz. Lackfilme können Güter wie z.B. Autos oder Möbel nicht nur gegen Witterungseinflüsse bzw. Verschleiß schützen, sondern diesen durch Glanz bzw. Farbigkeit auch eine ansprechende Optik verleihen. Pigmentierte Lackfilme lassen sich dabei unter anderem unter Verwendung von Polymer-Nanopartikeln herstellen. Industriell werden Pigmente häufig in Suspension hergestellt. Suspensionen stellen Dispersionen unlöslicher Feststoffteilchen mit Teilchengrößen bis hinunter zu Nanometerdimensionen in Flüssigkeiten dar. Während Pigmente im Medium, in das sie eingearbeitet werden, praktisch unlöslich sind und daher stets ihren partikulären bzw. kristallinen Charakter beibehalten, lösen sich Farbstoffe in ihrem Anwendungsmedium.^[7] Dispersionen hydrophober wasserunlöslicher Farbstoffe, so genannter Dispersionsfarbstoffe, werden weit verbreitet zum Färben von hydrophoben Textilfasern wie Polyester eingesetzt. Dabei wird die Dispersion direkt auf die Textilie aufgetragen und die Farbstoffpartikel anschließend im so genannten „Thermosolverfahren“ verflüssigt, wobei der Farbstoff mittels Diffusion in das Faserinnere eindringt.^[8, 9] Viele Dispersionsfarbstoffe werden mittels Azokupplung hergestellt. In der Literatur wurden diese bisher stets in wässriger Lösung durchgeführt, wobei der entstehende Farbstoff nach erfolgter Azokupplung spontan ausfällt. Um die Löslichkeit der hydrophoben Kupplungskomponente während der Azokupplung zu gewährleisten, werden dabei anteilig organische Lösungsmittel wie z.B. Methanol, Aceton bzw. Essigsäure verwendet.^[10-13] Um letztlich auf Textilien aufgetragen werden zu können, müssen die gereinigten Dispersionsfarbstoffe zeitaufwendig in wässriger Tensidlösung dispergiert werden.^[11, 13-17]

Die Darstellung von Nanopartikeln kann neben der Dispergierung von Feststoff bzw. der Reaktion in einer Suspension in verschiedensten anderen Systemen erfolgen, so z.B. mittels der Synthese in einer Miniemulsion. Diese wird durch Einsatz hoher Scherkräfte hergestellt

und besteht aus Tröpfchen eines Durchmessers von weniger als 500 nm, der dispersen Phase, welche von einer flüssigen nicht mischbaren kontinuierlichen Phase umgeben ist. In den Tröpfchen, d.h. im begrenzten Raum, können unterschiedlichste Reaktionen und damit die Synthese verschiedenster Materialien durchgeführt werden. So liefert beispielsweise die Polymerisation von Monomertropfen Latexpartikel.

Ferner lassen sich in Miniemulsionen Reaktionen von Verbindungen unterschiedlicher Hydrophilie durchführen. Löst man eine hydrophobe Verbindung in der dispersen sowie einen hydrophilen Reaktionspartner in der kontinuierlichen Phase der Miniemulsion bzw. umgekehrt, so kann deren Reaktion an der Oberfläche der Tröpfchen stattfinden. So lassen sich auf diesem Weg z.B. aus hydrophilen Alkoholen sowie hydrophoben Isocyanaten Nanokapseln bestehend aus einem flüssigen Kern sowie einer Polyurethanhülle herstellen.^[18-21] Ziel dieser Arbeit war es, eine flüssige hydrophobe Verbindung in wässriger Tensidlösung zu miniemulgieren, und durch Zugabe der wässrigen Lösung einer hydrophilen Komponente an der Oberfläche der Tröpfchen zur Reaktion zu bringen. Beispielhaft wurde ein Dispersionsfarbstoff durch Zugabe der wässrigen Lösung eines Diazoniumsalzes zu einer wässrigen Miniemulsion einer hydrophoben Kupplungskomponente mittels Azokupplung in Form einer Nanodispersion hergestellt. Die vorliegende Dissertation beschreibt daher erstmalig die Herstellung einphasiger Nanopartikel mittels einer in Miniemulsion stattfindenden Grenzflächenreaktion. Darüber hinaus wird mittels der Azokupplungsreaktion in einer direkten (Öl-in-Wasser-, oil-in-water-, O/W-)Miniemulsion als lösungsmittelfreies System erstmals ein wasserunlöslicher Farbstoff bereits in Form einer Dispersion hergestellt. Dispergierprozesse zur Auftragung des Farbstoffs auf Textilien entfallen damit. Die Darstellung des Farbstoffs in einer Miniemulsion ist folglich sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus ökologischen Gründen äußerst vorteilhaft.

Reaktionen lassen sich auch durch Scherung einer Mischung zweier Miniemulsionen, deren Tröpfchen separat die Reaktionspartner enthalten, herbeiführen. Die Scherung einer Mischung zweier Heterophasensysteme wird häufig als Co-Sonifizierung bezeichnet. Dabei können die Reaktanten durch scherbedingte Spaltung und anschließende Fusion der Tröpfchen zusammengeführt werden. Dies ermöglicht die Durchführung von Reaktionen zwischen zwei hydrophoben bzw. zwei hydrophilen Verbindungen, welche bereits bei Raumtemperatur ablaufen, in Nanotröpfchen einer direkten bzw. inversen (Wasser-in-Öl-, water-in-oil-, W/O-)Miniemulsion.^[22] Auf diesem Weg sollten in der vorliegenden Arbeit Azopigment-Nanopartikel hergestellt werden. Dazu wurden die wässrige Lösung eines Diazoniumsalzes bzw. einer Kupplungskomponente jeweils separat in Cyclohexan miniemulgiert, wobei die Azokupplungsreaktion mittels Co-Sonifizierung der inversen Miniemulsionen hervorgerufen werden sollte. Von besonderem Interesse war daher die Frage, ob sich die in einer inversen Miniemulsion hergestellten Pigmentpartikel aufgrund des auf die wässrigen Nanotröpfchen beschränkten Reaktionsraumes bzw. des zur Stabilisierung der Tröpfchen notwendigen Einsatzes hoher Tensidmengen in der Kristallmodifikation bzw. -form, der Kristallinität sowie

der Größe von den industriell in Suspension hergestellten Pigmentpartikeln unterscheiden.^[23-25] Diese Pigmentcharakteristiken, welche die technologischen und coloristischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen, hängen bekanntermaßen von den Synthesebedingungen ab.^[23, 26-30]

Mittels der Co-Sonifizierung lassen sich außerdem Pigment-Nanopartikel mit verschiedenen polymeren Materialien verkapseln.^[31] Die Scherung der Mischung einer wässrigen Dispersion der Pigmentpartikel und einer Monomeremulsion sowie die anschließende Polymerisation liefern Hybridmaterialien, die aus einem Pigmentkern sowie einer Polymerhülle bestehen. Auf diesem Weg sollten in der vorliegenden Arbeit organische Pigment-Nanopartikel, welche durch ihre im Allgemeinen hohe Farbstärke überzeugen, mit Polymeren verkapselt werden. Die Hybriddispersionen sollen als (Druck-)Farben, insbesondere im Tintendruckbereich, eingesetzt werden. Die Verkapselung von Pigmentpartikeln mit Polymeren kann Agglomerationsprozesse verhindern. Darüber hinaus schützt die Polymerhülle das Pigment vor unerwünschten Umwelteinflüssen wie z.B. UV-Strahlung oder extremen pH-Werten und bewirkt somit eine erhöhte Licht- sowie Wetterechtheit.^[32, 33] In dem in dieser Arbeit durchgeführten Verkapselungsprozess wurden dabei sowohl die Art des Tensids als auch des Monomers variiert. So wurde zur Stabilisierung der Dispersionen neben ionischen Tensiden ein nichtionischer Vertreter eingesetzt, um eine erhöhte Haftung auf Oberflächen zu erzielen. Durch die selektive Auswahl der Monomere Styrol, Butylacrylat (BA), Butylmethacrylat (BMA) bzw. Methylmethacrylat (MMA) sollte eine Verkapselung mit polymeren Materialien erzielt werden, die hinsichtlich der Anwendung in (Druck-)Farben vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Abschließend wurden in dieser Arbeit mittels der Co-Sonifizierung mit verschiedenen polymeren Materialien verkapselte Rußpigment-Nanopartikel zur Herstellung pigmentierter Lackfilme verwendet. Zu diesem Zweck wurden die Hybriddispersionen eingengt, eine Bindemitteldispersion polymerer Nanopartikel zugegeben und die auf Glasplatten aufgetragenen flüssigen Lacke durch Trocknung zu Filmen verarbeitet. Die Polymerhülle der Rußpartikel sollte dabei im Zuge der Herstellung der Lackfilme auftretende Partikelagglomeration verhindern und dadurch die Bildung möglichst ebener Lackfilmoberflächen ermöglichen, welche durch hohen Glanz charakterisiert sind.

2 Theorie und Grundlagen

2.1 Heterophasensysteme

Heterophasensysteme bestehen aus zwei Komponenten, die sich nicht oder kaum ineinander lösen, wobei eine Komponente, die disperse Phase, in der anderen Komponente, dem Dispergiermittel, verteilt ist. Die Verteilung wird dabei als kolloidal bezeichnet, wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase kleiner als 1 μm ist. Häufig werden solche Systeme durch Dispergiermittel, so genannte Tenside, stabilisiert. Diese werden im folgenden Kapitel eingehend behandelt.

Je nach Aggregatzustand der beteiligten Komponenten unterscheidet man dabei Aerosole wie Nebel bzw. Rauch, in denen flüssige bzw. feste Teilchen in Gas verteilt sind, von Schäumen wie Seifenschaum bzw. Styropor, die grobe Verteilungen von Gasblasen in einer Flüssigkeit bzw. einem Feststoff darstellen. Systeme, welche aus einer festen dispersen Phase sowie einem flüssigen bzw. festen Dispergiermittel bestehen, werden als Dispersionen bzw. feste Dispersionen bezeichnet. Beispiele hierfür sind Dispersionsfarben bzw. Legierungen unmischbarer Metalle oder Polymere. Emulsionen bzw. feste Emulsionen, welche aus einer flüssigen dispersen Phase sowie einem flüssigen bzw. festen Dispergiermittel bestehen, begegnet man unter anderem im Lebensmittelbereich. Bekannte Vertreter stellen hier Milch bzw. Butter dar.^[34] Eine genauere Betrachtung von Emulsionen wird in Kapitel 2.1.2 gegeben.

2.1.1 Tenside

Tenside bestehen aus einer geladenen oder polaren hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest meist langkettiger Kohlenwasserstoffe. Dabei unterscheidet man anionische Tenside wie beispielsweise Natriumdodecylsulfat (SDS) von kationischen wie z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl). Nichtionische Tenside sind häufig polymerer Natur und stellen dabei meist amphiphile Block- bzw. Pfropfcopolymere dar. Beispiele sind das in der Arbeit verwendete amphiphile Blockcopolymer P(B/E-EO), welches einen Poly(butyl-*co*-ethylen)-Block ($M_w = 3700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einem Polyethylenoxid-Block ($M_w = 3300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) aufweist, bzw. Lutensol AT50, das aus einem C₁₆/C₁₈-Fettsäurealkohol und Polyethylenoxid mit einer Ethylenoxid-Blocklänge von etwa 50 Einheiten besteht.

Aufgrund ihres amphiphilen Charakters sind Tenside grenzflächenaktiv. Sie bilden Adsorptionsschichten an Grenzflächen unterschiedlicher Polarität wie z.B. zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten einer Emulsion bzw. den Partikeloberflächen einer Dispersion und senken dadurch die Grenzflächenspannung γ zwischen besagten Phasen. Dadurch wird die zur Schaffung der Grenzfläche A aufzuwendende Arbeit ΔG ,

$$\Delta G = \gamma \cdot A, \quad (2.1)$$

abgesenkt.

Löst man Tensid in Wasser, so lagert sich dieses anteilig an der Oberfläche an, weshalb mit zunehmender Tensidkonzentration die Oberflächenspannung abfällt, bis die Wasseroberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist. Bei Erreichen dieser Tensidkonzentration, welche kritische Mizellbildungskonzentration (engl. critical micell concentration, cmc) genannt wird, kann die Oberflächenspannung nicht mehr abfallen. Oberhalb dieser Konzentration aggregieren Tensidmoleküle zu Mizellen meist kugel- bzw. stäbchenförmiger Natur, in denen die hydrophoben Reste den hydrophoben Kern bilden und die polaren Kopfgruppen sich an der Oberfläche gegen die wässrige Phase ausrichten. Auch in unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Cyclohexan aggregieren Tensidmoleküle oberhalb einer kritischen Mizellbildungskonzentration, wobei in den gebildeten so genannten inversen Mizellen die hydrophoben Reste nach außen gerichtet sind. Dementsprechend bleibt oberhalb der cmc die Grenzflächenspannung zu Wasser konstant.^[35]

2.1.2 Emulsionen

Emulsionen bestehen meist aus einer wässrigen Phase sowie einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit. Dabei sind bei den direkten Emulsionen kleine Tröpfchen der organischen Flüssigkeit in der wässrigen Phase verteilt, bei inversen Emulsionen ist es umgekehrt. Im Allgemeinen stellt dabei jene Phase die kontinuierliche dar, in welcher sich der Emulgator besser löst. Dementsprechend kommen nichtionische Tenside je nach strukturabhängiger Hydrophilie in direkten Systemen, so z.B. Lutensol AT50, bzw. in inversen Systemen, wie beispielsweise der Emulgator P(B/E-EO), zum Einsatz. Die Verwendung ionischer Tenside beschränkt sich hingegen auf direkte Emulsionen.^[36, 37] Darüber hinaus können Emulsionen abhängig von ihrer Herstellung, Stabilität bzw. Tröpfchengröße in Makro-, Mikro- bzw. Miniemulsionen unterteilt werden.

Makroemulsionen, die auch als konventionelle Emulsionen bezeichnet werden, werden durch die Verteilung der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase unter Verrichtung mechanischer Arbeit, in der Regel durch Rühren oder Schütteln, hergestellt. Durch Absenkung von $\gamma_{O/W}$ und folglich der zu verrichtenden Grenzflächenarbeit ΔG ermöglichen zugesetzte Tenside die Emulgierung der dispersen Phase zu Tröpfchen eines durchschnittlichen Durchmessers von üblicherweise 1 μm bis 90 μm . Diese streuen Licht stark und verleihen der hergestellten Makroemulsion ihre milchig-trübe Erscheinung. Makroemulsionen weisen in der Regel eine breite Tröpfchengößenverteilung, d.h. eine hohe Polydispersität, auf. Dabei ist die Tensidkonzentration oft so hoch, dass in der Makroemulsion Tensidmizellen vorliegen.

Im Unterschied zu Makroemulsionen bilden sich Mikroemulsionen aufgrund der extrem niedrigen Grenzflächenspannungswerte im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-6} $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, welche durch Tensidkonzentrationen weit oberhalb der cmc sowie in der Regel durch Zugabe eines

Cotensids realisiert werden, spontan. Cotenside, meist Alkohole mittlerer Kettenlänge wie z.B. *n*-Pentanol, sind oberflächenaktiv, bilden aber selbst keine Mizellen. Im Gegensatz zu Makroemulsionen, die lediglich kinetisch stabil sind, sind sie folglich thermodynamisch stabil. Die Tröpfchendurchmesser liegen dabei im Bereich von etwa 10 bis 200 nm, die nur schwach lichtstreuenden Tröpfchen verleihen den entstandenen Mikroemulsionen häufig Transparenz.^[34, 35]

Miniemulsionen werden durch Energiezufuhr mittels oft durch Ultraschall realisierter Scherung eines Systems aus Öl, Wasser, Tensid sowie einem osmotischen Reagenz, d.h. einem (Ultra-)Hydrophob wie beispielsweise Hexadecan oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe in direkten bzw. einem (Ultra-)Lipophob wie z.B. einem Salz oder Zucker in inversen Systemen, hergestellt. Durch die Scherung sowie den Einsatz eines osmotischen Reagenz weisen die erzeugten Tröpfchen trotz der geringen Tensidkonzentrationen Durchmesser von typischerweise 50 bis 500 nm sowie eine enge Größenverteilung auf. Das erwähnte Hydrophob bzw. Lipophob ist in der dispersen Phase gut, in der kontinuierlichen Phase dagegen sehr schlecht löslich und garantiert somit Stabilität gegenüber der so genannten *Ostwald*-Reifung, welche in Kapitel 2.1.2.2 erläutert wird.^[38-41] Miniemulsionen werden darüber hinaus in Kapitel 2.1.3 noch eingehender behandelt.

Um die Stabilität von Emulsionen zu gewährleisten, muss neben der *Ostwald*-Reifung mit der Koaleszenz ein weiterer Mechanismus, der das Anwachsen der Tröpfchen und letztlich das Brechen der Emulsionen bewirkt, unterdrückt werden (siehe Abbildung 2.1). Wie diese Mechanismen ablaufen bzw. wie sie verhindert werden können, ist Gegenstand der nächsten Kapitel.

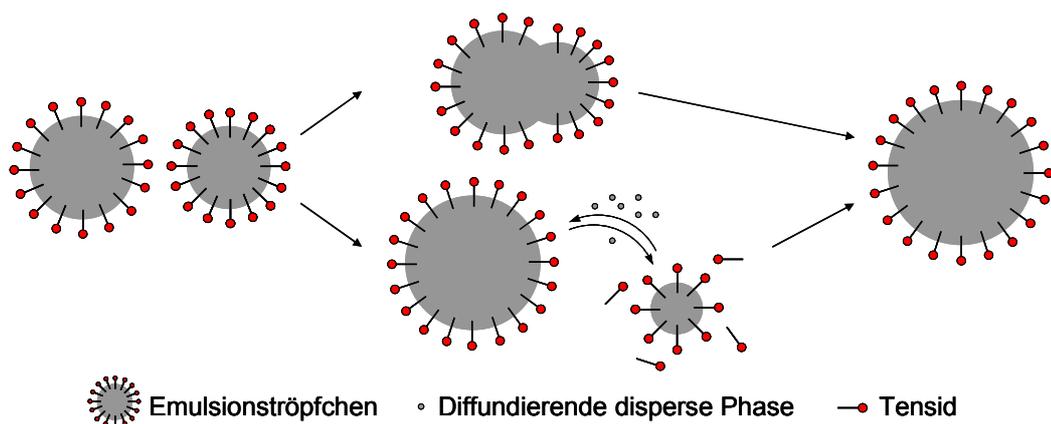


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Koaleszenz (oben) sowie *Ostwald*-Reifung (unten) von Emulsionströpfchen.

2.1.2.1 Koaleszenz

Um die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellte Koaleszenz, d.h. das Zusammenfließen zweier kollidierender Emulsionströpfchen zu einem größeren Tröpfchen, zu verhindern, müssen die Tröpfchen durch abstoßende Kräfte auseinandergelassen werden, wobei dies zum

einen mittels elektrostatischer, zum anderen mittels sterischer Stabilisierung realisiert werden kann.

2.1.2.1.1 Elektrostatische Stabilisierung

Die elektrostatische Stabilisierung direkter Emulsionen wird durch die Verwendung ionischer Tenside erzielt. Dabei ragen die hydrophoben Kohlenstoffketten in die Öltröpfchen sowie die ionischen Kopfgruppen in die kontinuierliche wässrige Phase hinein. Die *Coulomb*-Abstoßung zwischen den an der Oberfläche der einzelnen Tröpfchen lokalisierten ionischen Kopfgruppen bewirkt die Stabilisierung des Systems. Die elektrostatische Stabilisierung kolloidaler Systeme wird in der DLVO-Theorie von *Derjaguin*, *Landau*, *Verveij* und *Overbeek* beschrieben.^[42-45]

Der mögliche Verlauf der Gesamtwechselwirkungsenergie zweier Emulsionströpfchen, welche sich aus den Energien der *Coulomb*-Abstoßung sowie der *Van-der-Waals*-Anziehung zusammensetzt, in Abhängigkeit des Abstandes ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Nähern sich zwei Teilchen aus dem Unendlichen, so nehmen sowohl die *Coulomb*-Abstoßung als auch die *Van-der-Waals*-Anziehung zu. Liegt ein sehr flaches sekundäres Energieminimum vor, so überwiegt bei diesem Abstand die *Van-der-Waals*-Anziehung. Diese wird bei weiterer Annäherung allerdings durch die *Coulomb*-Abstoßung übertroffen. Kommen sich die Teilchen sehr nahe, so überwiegen wiederum die Anziehungskräfte, weshalb ein Energiemaximum entsteht, welches zu kleinen Abständen hin steil abfällt. Da bei direktem Kontakt der Teilchen die *Bornsche* Kernabstoßung wirksam wird, bildet sich ein tief liegendes primäres Energieminimum.

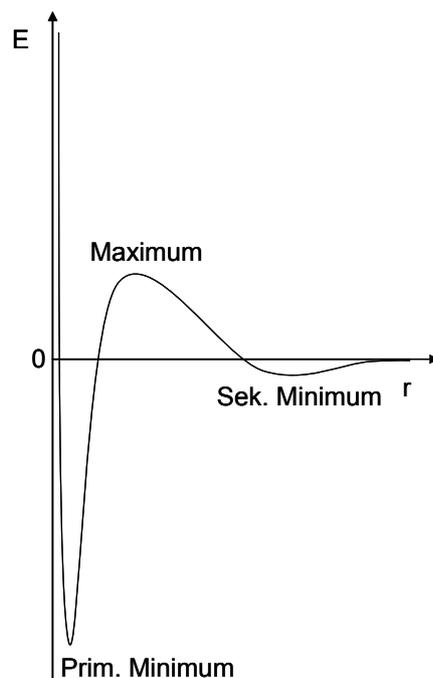


Abbildung 2.2 Möglicher Verlauf der Gesamtwechselwirkungsenergie E der elektrostatischen Stabilisierung von Emulsionströpfchen in Abhängigkeit des Abstandes r .

Da die Potentialtiefe des sekundären Minimums häufig mit der thermischen Energie der Tröpfchen vergleichbar ist, können im sekundären Minimum koagulierte Teilchen oft durch Rühren oder Schütteln des Systems redispersiert werden. Von Bedeutung für die Stabilität einer elektrostatisch stabilisierten Emulsion ist die Höhe des Maximums. Nur wenn dieses die thermische Energie der Teilchen übersteigt, können durch Überwindung der Energiebarriere verursachte irreversible Koagulationen im tiefen primären Minimum verhindert werden. Koagulation von Teilchen kann auch durch Zugabe von Salz verursacht werden, da diese eine Absenkung des Maximums bewirkt.^[34]

2.1.2.1.2 Sterische Stabilisierung

Im Folgenden wird der Mechanismus der sterischen Stabilisierung direkter bzw. inverser Emulsionen durch nichtionische Tenside vorgestellt. Da die in dieser Arbeit eingesetzten nichtionischen Tenside P(B/E-EO) bzw. Lutensol AT50 polymerer Natur sind, wird dabei ausschließlich die stabilisierende Wirkung von Tensiden polymerer Natur erläutert.

Bei der sterischen Stabilisierung einer Emulsion macht man sich die selektive Löslichkeit der Blöcke, aus denen das verwendete Tensid aufgebaut ist, zunutze. Die in der dispersen Phase der Emulsion lösliche Komponente des Tensids ermöglicht dessen Adsorption an der Tröpfchenoberfläche. So bewirken z.B. der C₁₆/C₁₈-Fettsäurealkoholteil des Lutensol AT50 bzw. der Polyethylenoxid-Block des P(B/E-EO) die Adsorption des entsprechenden Tensids an der Oberfläche unpolarer Tröpfchen einer direkten Emulsion bzw. wässriger Tröpfchen einer inversen Emulsion. Die in der kontinuierlichen Phase lösliche polymere knäuelartige Komponente, so z.B. der Polyethylenoxidblock des Lutensol AT50 bzw. der Poly(butyl-*co*-ethylen)-Block des P(B/E-EO), hat dabei die Funktion, die Koagulation von Tröpfchen zu verhindern.

Nach *Napper*^[46, 47] basiert die Stabilität einer solchen Emulsion auf der thermodynamisch ungünstigen Penetration der Polymerknäuel bei der Annäherung zweier Tröpfchen. Die Penetration der Knäuel ist mit einer Entmischung von Polymersegmenten und Lösungsmittel verbunden. Die damit verbundene Änderung der freien Energie, ΔG_P , hängt folglich von der Lösungsmittelgüte ab. Die Knäuelpenetration ist dabei nur dann thermodynamisch ungünstig, wenn die Polymerknäuel in der kontinuierlichen Phase besser löslich sind als im Theta-Lösungsmittel. Die durch den Verlust an Konformationsentropie während der Penetration, die Volumenrestriktion, verursachte Änderung der freien Energie ist dagegen vernachlässigbar.

Entsprechend können sterisch stabilisierte Emulsionen durch Verschlechterung der Lösungsmittelgüte der kontinuierlichen Phase destabilisiert werden. Dies lässt sich durch Änderung der Temperatur bzw. der Zusammensetzung des Lösungsmittels erreichen.^[34]

2.1.2.2 Ostwald-Reifung

Das Anwachsen eines größeren Tröpfchens auf Kosten eines kleineren mittels Diffusion der dispergierten Phase durch die kontinuierliche Phase wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet. Während Koaleszenz durch den Einsatz von Tensiden verhindert werden kann, geht in konventionellen Emulsionen die *Ostwald-Reifung* umso schneller vor sich, je höher die Löslichkeit der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase ist.

Die Triebkraft dieses Alterungsprozesses ist der *Laplace-Druck* der Tröpfchen:

$$P_L = \frac{2 \cdot \gamma}{r}, \quad (2.2)$$

wobei γ die Grenzflächenspannung bzw. r den Tröpfchenradius darstellt.

Da der *Laplace-Druck* eines Tröpfchens und folglich auch dessen chemisches Potential mit abnehmendem Radius ansteigen, ist die Auflösung kleinerer Tröpfchen, welche die Bildung großer Tropfen ermöglicht, thermodynamisch begünstigt. Die *Ostwald-Reifung* führt somit zum Ansteigen der durchschnittlichen Tröpfchengröße sowie zur Vergrößerung der Polydispersität eines Systems (siehe Abbildung 2.1).^[48, 49]

In Miniemulsionen wird die *Ostwald-Reifung* dadurch unterdrückt, dass der dispersen Phase ein osmotisches Reagenz zugegeben wird, das in der kontinuierlichen Phase unlöslich ist. Dadurch entsteht in den Tröpfchen ein osmotischer Druck Π_{Osm} , welcher dem *Laplace-Druck* entgegenwirkt:

$$\Pi_{Osm} = c \cdot R \cdot T, \quad (2.3)$$

wobei R die Gaskonstante, T die Temperatur und c die Konzentration des osmotischen Reagenz ist.

Diffusion von Teilen der flüssigen Tröpfchenkomponenten aus einem kleineren Tröpfchen in ein größeres würde zu einer Anreicherung des osmotischen Reagenz im kleineren Tröpfchen und somit zu einer Änderung der osmotischen Drücke führen (siehe Abbildung 2.3). Das dadurch entstehende Ungleichgewicht der chemischen Potentiale wäre thermodynamisch ungünstig.^[41, 50, 51]

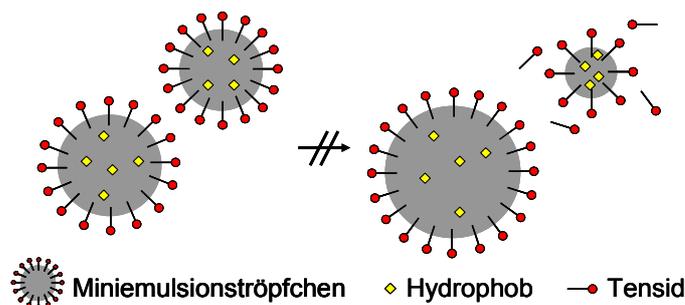


Abbildung 2.3 Schema der Unterdrückung der *Ostwald-Reifung* durch den Aufbau eines osmotischen Druckes in Miniemulsionströpfchen.

2.1.3 Miniemulsionen

2.1.3.1 Herstellung

Mit der Entwicklung der Miniemulsion durch *Vanderhoff*,^[52] *Ugelstad*^[52-55] und *El-Aasser*.^[52] Anfang der 70er Jahre lassen sich Systeme darstellen, welche deutlich kleinere Tröpfchen geringerer Polydispersität als Makroemulsionen aufweisen. Damals wurden Miniemulsionen allerdings noch wie konventionelle Emulsionen hergestellt, wobei bei der Emulgierung durch Zusatz eines Fettsäurealkohols wie z.B. Hexadecanol Tröpfchen einer Größe von typischerweise 0,5 bis 1 µm entstehen. Heutzutage erfolgen die Verkleinerung und die damit einhergehende Homogenisierung der Tröpfchen der Makroemulsion, die durch Rühren eines Systems aus Öl, Wasser, Tensid sowie einem Hydrophob in direkten bzw. einem Lipophob in inversen Systemen hergestellt wird, durch hohe Scherkräfte. Diese werden für kleinere Laboransätze beispielsweise durch vibrierende Ultraschallspitzen bzw. für größere Maßstäbe durch Hochdruckhomogenisatoren erzeugt.

Unter Verwendung einer Ultraschallspitze erzeugte Miniemulsionen werden dadurch hergestellt, dass die Spitze durch ihre permanente schnelle Auf- und Abbewegung in der Flüssigkeit ständig wechselnd Unter- bzw. Überdruckphasen erzeugt. Der erzeugte Unterdruck reicht aus, um die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit zu überwinden, wodurch Kavitation, d.h. die Bildung von kleinen Gas- oder Dampfbläschen durch Zerreißen der Flüssigkeit in akustischen Feldern hoher Intensität, auftritt. In der anschließenden Überdruckphase kollabieren die Bläschen wieder, wobei sich in diesen so genannten „hot spots“ Drücke von einigen 1000 bar entwickeln können. Durch die bei der Kollabierung von Kavitäten in die Umgebung abgegebenen Druckwellen entstehen Flüssigkeitsströmungen hoher Geschwindigkeit.^[56-58] Dadurch werden benachbarte Öltröpfchen zerrissen, wobei die Gesamtoberfläche der neu gebildeten kleineren Tröpfchen nicht schnell genug durch vorhandenes Tensid stabilisiert werden kann. Folglich fließen die Tröpfchen teilweise wieder zusammen. Die Flüssigkeitsströmungen bewirken außerdem eine Durchmischung der Emulsion und unterstützen damit auch die Tensidadsorption an die Tröpfchenoberfläche.^[59] Spaltung und anschließendes Zusammenfließen von Tröpfchen wiederholen sich dabei in sehr schneller Abfolge, wodurch immer kleinere Tröpfchen gebildet und stabilisiert werden können. Nach längerer Scherdauer wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem Tröpfchen mit einer vom Tensid maximal stabilisierbaren Gesamtoberfläche gebildet werden.

2.1.3.2 Charakteristische Eigenschaften

Miniemulsionen sind unter anderem durch die unvollständige Bedeckung ihrer Tröpfchen mit Tensid sowie die Abwesenheit von Mizellen charakterisiert, weshalb in direkten Miniemulsionen Ober- bzw. in inversen Miniemulsionen Grenzflächenspannungen zu Wasser gemessen werden, welche höher sind als die einer entsprechenden Tensidlösung bei Erreichen

der cmc. Miniemulsionen weisen aufgrund des osmotischen Reagenzes vollständige Stabilität gegenüber *Ostwald*-Reifung auf, sind allerdings lediglich „kritisch stabilisiert“ gegenüber Koaleszenz. Letzteres bedeutet, dass Tröpfchen durchaus durch Kollisionen zusammenfließen, die Koaleszenzprozesse allerdings derart langsam verlaufen, dass die Zunahme der Tröpfchengrößen während einer in den Tröpfchen stattfindenden Reaktion im Allgemeinen vernachlässigbar ist.^[39-41]

2.1.3.3 Reaktionen in Miniemulsionströpfchen

Reaktionen von hydrophoben Verbindungen lassen sich in den Öltröpfchen einer direkten Miniemulsion durchführen. Auf diesem Weg können beispielsweise Polyurethane bzw. Polyester mittels Polyadditionsreaktion des hydrophoben 1,12-Dodecandiols mit dem ebenfalls hydrophoben Isophorondiisocyanat (IPDI) bzw. Dodecandisäure hergestellt werden.^[60, 61] Analog dazu können Reaktionen von hydrophilen Verbindungen in den wässrigen Tröpfchen einer inversen Miniemulsion durchgeführt werden.^[39] Da die Tröpfchen einer Miniemulsion als voneinander unabhängige Nanoreaktoren fungieren, lassen sich dabei Teilchen herstellen, welche die gleiche Anzahl und Größe aufweisen wie die Tröpfchen der Miniemulsion, aus welchen sie entstanden sind. Dies konnte am Beispiel der radikalischen Polymerisation von Styroltröpfchen einer Miniemulsion gezeigt werden. Wie bereits die Öltröpfchen weisen dabei auch die hergestellten Latexpartikel eine geringe Polydispersität auf.^[51] Beispielhaft sind in Abbildung 2.4 die Miniemulgierung hydrophoben Monomers in wässriger Tensidlösung sowie die anschließende radikalische Polymerisation der Tröpfchen zu Latexpartikeln dargestellt, wobei die Polymerisation hier durch einen öllöslichen Initiator gestartet wird. Die Kinetik der radikalischen Polymerisation wird in Kapitel 2.4 näher erläutert. Dabei wird in Kapitel 2.4.3 auch der Verlauf einer solchen Reaktion in einer Miniemulsion betrachtet.

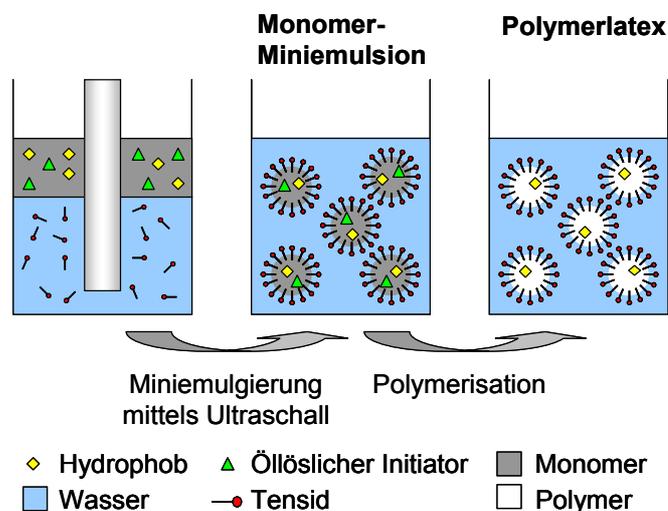


Abbildung 2.4 Herstellung einer direkten Monomerminiemulsion und anschließende Polymerisation.

Co-Sonifizierung

Die ausgeprägte Stabilität von Miniemulsionströpfchen zeigt sich, wenn man inverse Miniemulsionen, deren Tröpfchen separat wässrige Ni^{2+} - bzw. rote Murexid-Lösung enthalten, mischt.^[22] Dabei bleibt die rote Farbe des Systems erhalten, die Bildung des gelben Nickelmurexid-Komplexes findet folglich nicht statt. Dies liegt zum einen an der durch effektiven Einsatz an Tensid bewirkten Stabilität der Nanotröpfchen gegen Koaleszenz. Zum anderen findet zwischen den Tröpfchen kein Massenaustausch zur Angleichung der unterschiedlichen chemischen Potentiale statt. Mizellarer Transport bzw. Diffusion bleiben aufgrund der Abstinenz von Mizellen bzw. der vernachlässigbaren Löslichkeit der Reaktanten in der kontinuierlichen Phase aus.

Die Komplexbildung kann allerdings durch Scherung der zusammengegebenen Miniemulsionen, d.h. durch Co-Sonifizierung, erzielt werden. Dabei können die Reaktanten durch scherbedingte Spaltung und anschließende Fusion der Tröpfchen zusammengeführt und in der Folge zur Reaktion gebracht werden.

2.1.3.4 Grenzflächenreaktionen

Miniemulsionen eignen sich darüber hinaus auch für die Durchführung von Reaktionen eines hydrophilen mit einem hydrophoben Reaktanten. Zum einen kann die Lösung einer hydrophoben Verbindung in einem unpolaren organischen Solvenz in wässriger Tensidlösung miniemulgiert werden und anschließend ein hydrophiler Reaktionspartner zugegeben werden. Weisen die hydrophobe bzw. hydrophile Verbindung eine vernachlässigbare Löslichkeit in der wässrigen bzw. öligen Phase auf, so findet die Reaktion daraufhin an der Grenzfläche zwischen den Öltröpfchen und der wässrigen Phase der direkten Miniemulsion statt.^[62] So lassen sich auf diesem Weg beispielsweise mittels Polyadditionsreaktion von hydrophobem Isophorondiisocyanat (IPDI) und hydrophilen Diolen wie 1,6-Hexandiol bzw. Propantriol Polyurethane herstellen. Aufgrund deren Unlöslichkeit sowohl in der öligen als auch in der Wasserphase entstehen dabei Nanokapseln aus einem Ölkern und einer Polymerhülle.^[18, 19] Grenzflächenreaktionen lassen sich darüber hinaus mittels Miniemulgierung der wässrigen Lösung einer hydrophilen Verbindung in Cyclohexan und darauf folgender Zugabe eines hydrophoben Reaktionspartners auch in inversen Systemen, d.h. an der Oberfläche der wässrigen Tröpfchen, durchführen.^[20, 21]

2.2 Azokupplung

Azokupplungsreaktionen stellen Verknüpfungen von elektrophilen Diazoverbindungen mit einer nucleophilen Komponente dar.

2.2.1 Diazotierung primärer (hetero)aromatischer Amine

Aliphatische Diazoniumsalze sind äußerst instabil - sie werden im Allgemeinen rasch unter Abgabe von Stickstoff in carbokationische Zwischenstufen überführt. Üblicherweise werden die mesomeriestabilisierten und deshalb vergleichsweise stabilen (hetero)aromatischen Diazoniumsalze (ArN_2^+) zur Azokupplung eingesetzt.^[63] Diese werden in der 1858 von *Gries* entdeckten so genannten Diazotierungsreaktion in wässrigem Medium mittels Umsetzung primärer (hetero)aromatischer Amine ($ArNH_2$) mit salpetriger Säure, d.h. im mineralsauren Milieu unter Zugabe von Natriumnitrit, bei Temperaturen von üblicherweise 0-5 °C hergestellt.^[64] Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft die Diazotierung eines Anilinderivats.

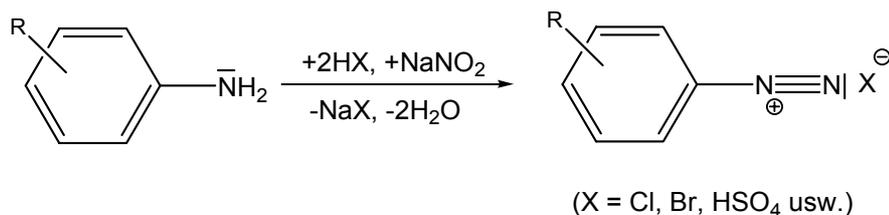


Abbildung 2.5 Diazotierung eines Anilinderivats.

Bei der Diazotierung werden dabei abhängig von der eingesetzten Mineralsäure unterschiedliche Elektrophile wirksam, was aus den in Abbildung 2.6 dargestellten Gleichgewichten erkennbar ist. In Halogenwasserstoffsäuren ist es das jeweilige Nitrosylhalogenid (ONX ; X = Cl, Br), in Schwefelsäure je nach Wassergehalt das Nitrosoacidium-Ion ($H_2NO_2^+$) oder das Nitrosylsulfat-Ion ($ON-OSO_3^-$).

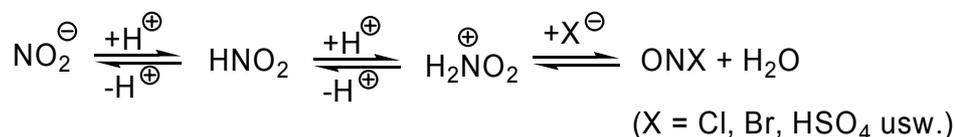


Abbildung 2.6 Bildung des bei der Diazotierung wirksamen Agens.

Häufig wird die Diazotierung in salzsaurem Medium durchgeführt, wobei diese mechanistisch wie in Abbildung 2.7 dargestellt verläuft.^[65] Das primäre Amin reagiert mit Nitrosylchlorid zunächst zu einer Nitrosoverbindung (I), welche sich anschließend in die Isonitrosoform (II), ein Diazohydroxid, umlagert. Dieses spaltet unter den bei der Umsetzung notwendigen sauren Bedingungen unter Aufnahme eines Protons Wasser ab, wodurch sich das Diazoniumkation bildet.^[64]

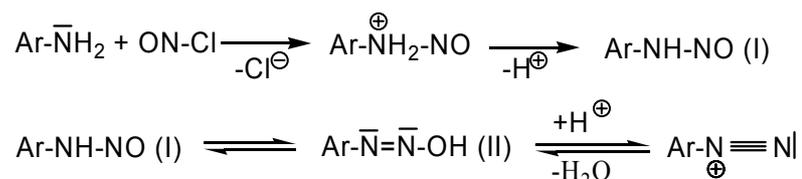


Abbildung 2.7 Mechanismus der in salzsaurem Medium durchgeführten Diazotierung primärer (hetero)aromatischer Amine (ArNH_2).

Die Kühlung während der Diazotierung ist dabei aufgrund der exothermen Natur der Reaktion verbunden mit der Temperaturempfindlichkeit der meisten (hetero)aromatischen Diazoniumsalze in wässrigem Medium erforderlich. Bei Erwärmung zerfallen diese unter Abspaltung von N_2 zum instabilen Arylkation, das anschließend als sehr starkes Elektrophil unmittelbar mit Wasser zu einem Phenolderivat reagiert, weshalb diese Zerfallsreaktion als Phenolverkochung bezeichnet wird.^[66] Da die meisten Diazoniumsalze außerdem im festen Zustand explosiv sind, wird die *in situ* hergestellte Diazoniumsalzlösung im Allgemeinen ohne Aufreinigung direkt zur Azokupplung eingesetzt.^[7]

2.2.2 Reaktion eines Diazoniumsalzes mit einer Kupplungskomponente (Azokupplung)

Üblicherweise werden Azokupplungen dadurch erzielt, dass man *in situ* hergestellte Diazoniumsalzlösung einer die nucleophile Kupplungskomponente, meist ein Aromat bzw. eine methylenaktive Verbindung, enthaltenden gepufferten Mischung zugibt. Dabei werden die Reaktionen aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Diazoniumsalze typischerweise zwischen 5 °C und 10 °C bzw. selten oberhalb von 20 °C durchgeführt.

Mittels Pufferung kann der pH-Wert des Systems trotz der im Zuge der Azokupplung freiwerdenden Säure (siehe Abbildung 2.8) über den gesamten Reaktionsverlauf nahezu konstant gehalten werden. Je nach erforderlichem pH-Bereich kommen dabei häufig Acetat-, (Hydrogen-)Carbonat- bzw. (Hydrogen-)Phosphat-Puffer zum Einsatz. Für die erfolgreiche Durchführung von Azokupplungsreaktionen ist die Einstellung des jeweiligen Systems auf einen geeigneten pH-Bereich von großer Bedeutung.^[7, 10-13, 24, 25, 67-75]

2.2.2.1 (Hetero-)Aromatische Kupplungskomponenten

Aromatische Kupplungskomponenten lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, die isocyclischen bzw. die heterocyclischen Aromaten.

2.2.2.1.1 Isocyclische aromatische Kupplungskomponenten

Chrysoidin wurde 1875 von *Caro* und *Witt* als erster Azofarbstoff mittels Kupplung eines aromatischen Diazoniumsalzes mit einer isocyclischen aromatischen Kupplungskomponente synthetisiert.^[7] Mechanistisch stellen solche Reaktionen dabei eine elektrophile aromatische

Substitution (Ar-S_{E}) dar. Im ersten Schritt greift das Diazoniumion am nucleophilen Kohlenstoffzentrum der aromatischen Kupplungskomponente an, weshalb die Reaktion auch C-Kupplung genannt wird. Dabei wird unter Aufgabe dessen Aromatizität ein substituiertes Cyclohexadienyl-Kation gebildet, welches man auch als σ -Komplex bezeichnet. Der Übergangszustand dieses geschwindigkeitsbestimmenden reversiblen Schritts ist dabei aufgrund dessen endergonischen Charakters dem σ -Komplex sehr ähnlich. Im zweiten exergonischen irreversiblen Schritt erfolgt die Rearomatisierung mittels Abspaltung eines Protons (siehe Abbildung 2.8).

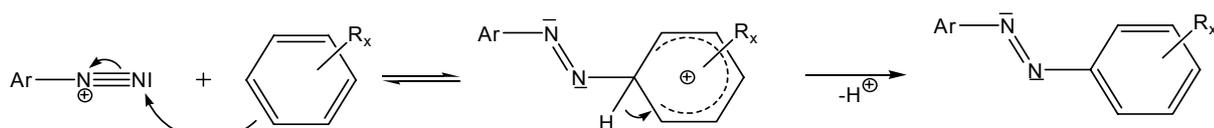


Abbildung 2.8 Reaktionsmechanismus der Kupplung eines (hetero)aromatischen Diazoniumions mit einem Benzolderivat.

- **Stereoselektivität**

Bei dieser folglich kinetisch kontrollierten Reaktion wird jenes Produkt bevorzugt gebildet, das aus dem stabilsten σ -Komplex hervorgeht. Die *trans*-Konfiguration der Azogruppe ist im σ -Komplex aufgrund der sperrigen Substituenten aus sterischen Gründen energetisch wesentlich günstiger als die *cis*-Konfiguration, weshalb letztlich ausschließlich das *trans*-Produkt gebildet wird.^[66, 76]

- **Regioselektivität**

Da Diazoniumsalze aufgrund der Delokalisierung der positiven Ladung ziemlich schwache Elektrophile sind, müssen die Kupplungskomponenten aktiviert sein, üblicherweise durch eine Amino- ($-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$), Alkoxy- bzw. Hydroxylgruppe. Aufgrund der mäßigen Elektrophilie der Diazoniumsalze ist die Azokupplungsreaktion vermutlich jene elektrophile aromatische Substitution mit der größten freien Enthalpie und somit gemäß dem *Hammond*-Postulat dem spätesten Übergangszustand bei der Ausbildung des σ -Komplexes. Daraus ergeben sich ausgeprägte Regioselektivitäten. Azokupplungen erfolgen lediglich in der *ortho*- bzw. *para*-Position zur aktivierenden Gruppe, wo die Elektronendichte besonders hoch ist. Eine *meta*-Substitution wurde dagegen nie beobachtet.^[63, 66]

Azokupplungen von N,N-Dimethylanilin mit verschiedensten Diazoniumsalzen verlaufen sogar ausschließlich in *para*-Position zur Dimethylaminogruppe, was vermutlich auf die sterisch recht anspruchsvolle Dimethylaminogruppe zurückzuführen ist.^[77] Abbildung 2.9 zeigt beispielhaft die *para*-selektive Kupplung von N,N-Dimethylanilin mit diazotiertem *p*-Nitroanilin zum Azofarbstoff 4-N,N-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol.

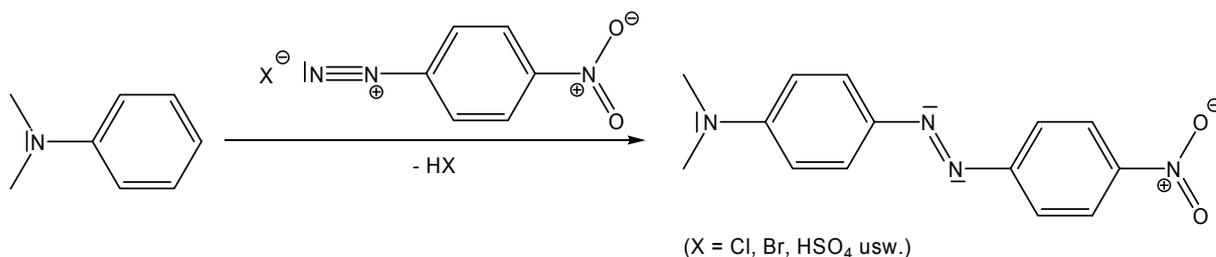


Abbildung 2.9 Azokupplung von N,N-Dimethylanilin mit diazotiertem *p*-Nitroanilin zum Azofarbstoff 4-N,N-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol.

- **Chemoselektivität**

In Azokupplungsreaktionen primärer aromatischer Amine wie z.B. Anilin bzw. sekundärer aliphatisch-aromatischer Amine wie z.B. N-Methylanilin kann neben der C-Kupplung, die Aminoazoverbindungen liefert, eine reversible N-Kupplung auftreten. Dabei greift das Diazoniumion am nucleophilen Stickstoffzentrum der aromatischen Kupplungskomponente an, das gebildete Triazeniumkation reagiert anschließend unter Abspaltung eines Protons zur entsprechenden Diazoaminoverbindung, einem 1,3-diarylsubstituierten Triazen (siehe Abbildung 2.10).^[63, 67, 68]

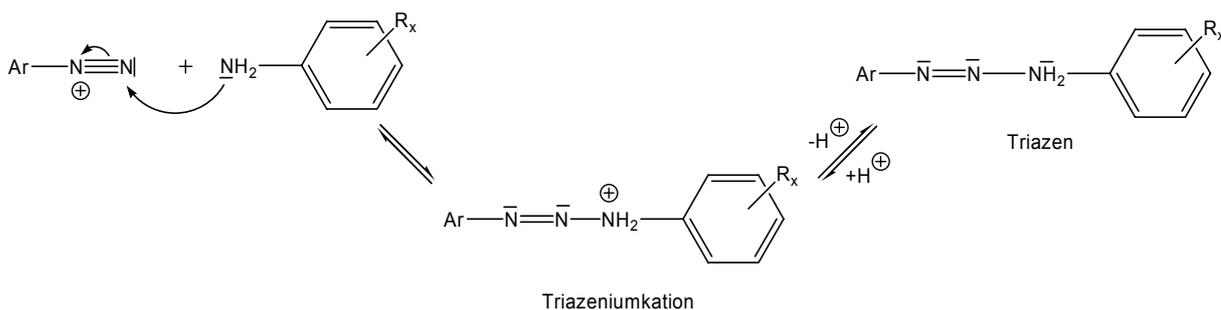


Abbildung 2.10 N-Kupplung eines (hetero)aromatischen Diazoniumions mit einem Anilinderivat zum Triazeniumkation, das mittels Abgabe eines Protons in das entsprechende Triazen überführt wird.

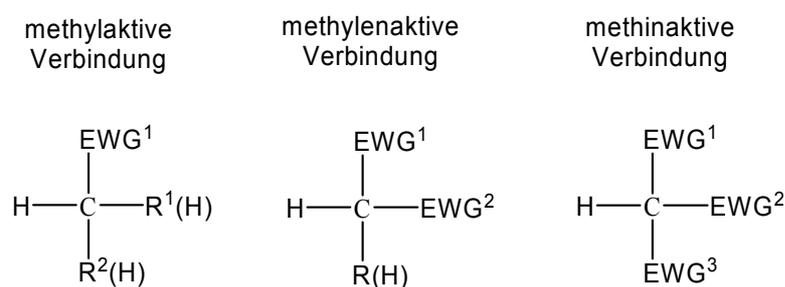
Besagte N-Kupplung zu einer Diazoaminoverbindung kann bei Kupplungen tertiärer Amine wie N,N-Dimethylanilin nicht erfolgen. Zwar kann die Bildung von Triazeniumkationen im Gleichgewicht nicht ausgeschlossen werden, allerdings sollte dessen Konzentration aufgrund seines kationischen Charakters und der damit verbundenen geringen Stabilität minimal sein.^[69]

2.2.2.1.2 Heterocyclische aromatische Kupplungskomponenten

Auch Heteroaromaten, die Elektronenüberschuss bzw. aktivierende Substituenten aufweisen, wie z.B. Pyrrole, Indole, Aminopyridine bzw. -thiophene, können mittels Ar-S_E-Reaktion mit (hetero)aromatischen Diazoniumsalzen koppeln.^[63]

2.2.2.2 Methyl-, methylen- sowie methinaktive Kupplungskomponenten

Diazoniumsalze können nicht nur mit aromatischen Kohlenstoffatomen kuppeln, sondern auch mit aliphatischen, vorausgesetzt diese sind nucleophil genug, d.h. weisen eine ausreichend hohe Elektronendichte auf. Gängigerweise werden dabei methyl-, methylen- bzw. methinaktive Verbindungen als Kupplungspartner eingesetzt. Diese weisen eine, zwei bzw. drei Elektronenakzeptorsubstituenten mit jeweils starkem (mesomerem) –M-Effekt, üblicherweise Acyl- bzw. Nitrogruppen, in α -Stellung zu mindestens einem am aktivierten Kohlenstoffzentrum gebundenen H-Atom, welches folglich acide ist, auf (siehe Abbildung 2.11).



(EWG = electron withdrawing group (Elektronenakzeptorsubstituent))

Abbildung 2.11 Chemische Struktur methyl-, methylen- bzw. methinaktiver Verbindungen.

- **Reagierende Form der Kupplungskomponenten**

Die reagierende Spezies ist dabei im Allgemeinen die nucleophilere, mittels Deprotonierung des aktivierten Kohlenstoffs erzeugte, konjugierte Base, die ein mesomeriestabilisiertes Carbanion darstellt. Der Anteil der im Gleichgewicht gebildeten deprotonierten Form hängt dabei von der Säurestärke der entsprechenden Verbindung, welche von der Natur der Elektronenakzeptorsubstituenten bestimmt wird, bzw. dem pH-Wert des Systems ab.

Deprotoniert man beispielsweise ein Acetessigsäureanilid, das eine industriell häufig in Azokupplungen eingesetzte methylenaktive Verbindungsklasse zur Herstellung der Hansagelb-Pigmente darstellt, die in Lösung anteilig in der Keto- bzw. der Enolform vorliegt, so lassen sich für die resultierende konjugierte Base drei mesomere Grenzformeln formulieren (siehe Abbildung 2.12). Enolat-Grenzformel III ist dabei wichtiger als die carbanionische Grenzformel II, da Sauerstoff die negative Ladung besser zu stabilisieren vermag als Kohlenstoff, bzw. Enolat-Grenzformel I, da die Resonanzstabilisierung der C=O-Doppelbindung eines Fragments R-C(=O)-NR₂ größer ist als jene eines Fragments R-(C=O)-Alk, wobei Alk einem Alkylrest entspricht.^[63, 66]

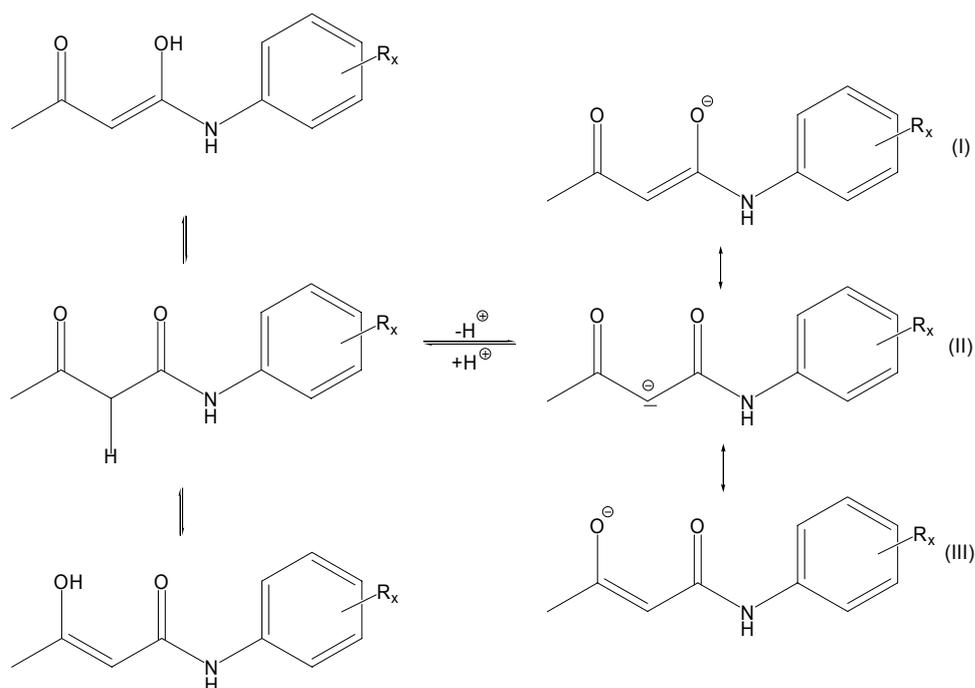


Abbildung 2.12 Chemische Struktur eines Acetessigsäureranilids und dessen konjugierter mesomeriestabilsierter Base.

- **Stereoselektivität**

Eine anschließende exergonische irreversible Kupplung mit (hetero)aromatischen Diazoniumsalzen liefert Azoverbindungen, die sowohl in der Keto- als auch in der Enolform vorliegen können (siehe Abbildung 2.13). Dabei weist die Azogruppe jeweils eine *trans*-Konfiguration auf, wodurch sterisch die Einnahme der coplanaren räumlichen Struktur der Enolform, welche durch maximale Mesomerieenergie charakterisiert ist, erleichtert wird.

- **Azo-Hydraxon-Tautomerie**

Wie Röntgenstrukturanalysen gezeigt haben, tautomerisieren die hergestellten Azoverbindungen allerdings unmittelbar nach erfolgter Kupplung in deren energetisch günstigere Ketohydraxonform (siehe Abbildung 2.13). Diese weisen im Allgemeinen nahezu eine Planarität auf, um eine maximale Delokalisierung der π -Elektronen zu bewirken. Dabei sind sie räumlich außerdem derart aufgebaut, dass maximale Wechselwirkung mittels intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht wird.^[7, 23, 63, 78]

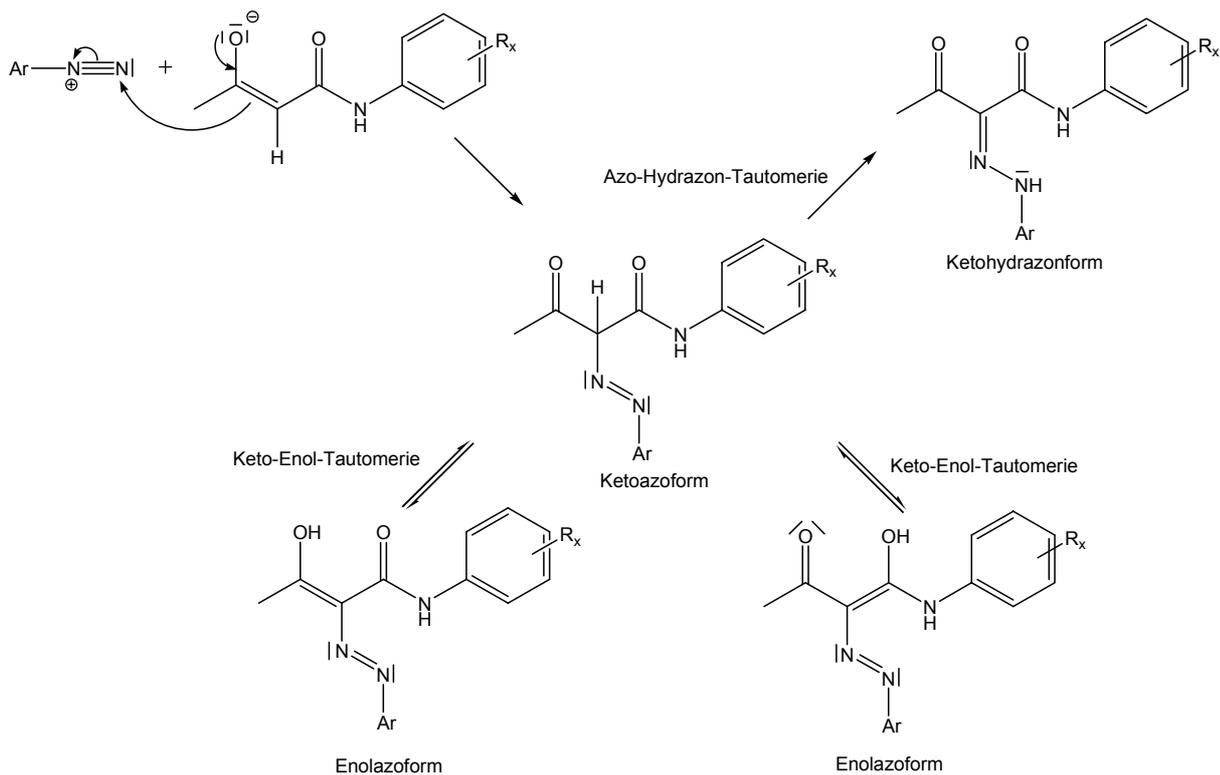


Abbildung 2.13 Azokupplung eines (hetero)aromatischen Diazoniumions mit dem Enolat eines Acetessigsäureanilids.

Abbildung 2.14 zeigt beispielhaft die Azokupplung von diazotiertem 1,2-Bis(2-Aminophenoxy)ethan mit 5-Acetoacetyl-amino-Benzimidazol zu Pigment Yellow 180.

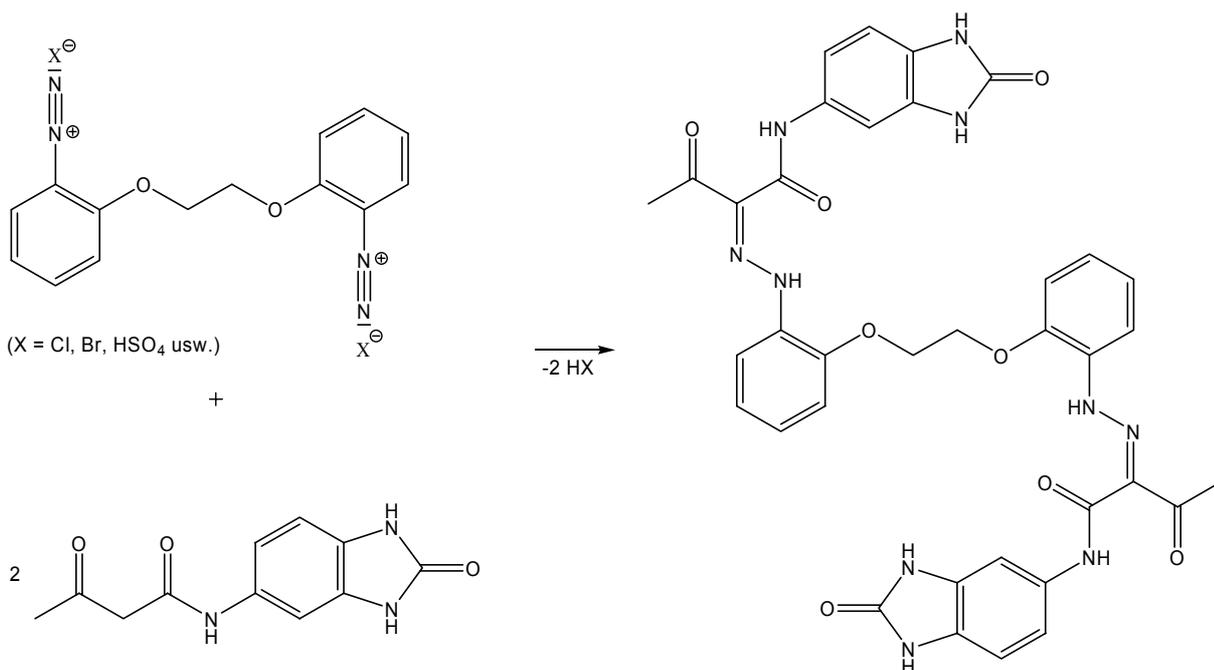


Abbildung 2.14 Synthese von Pigment Yellow 180 (PY180) aus diazotiertem 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan und 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazol.

2.3 Farbmittel

Farbstoffe und Pigmente werden unter dem Begriff „Farbmittel“ zusammengefasst und weisen oft die gleiche chemische Grundstruktur auf. Die Unlöslichkeit der Pigmente lässt sich durch den Ausschluss löslich machender Gruppen, wie z.B. langkettigen Alkylen, Alkoxiden oder Alkylaminosubstituenten, die Einführung von die Löslichkeit herabsetzenden Gruppen, wie z.B. Carbonsäureamidgruppen, sowie durch die Bildung unlöslicher Salze von Carbon- und insbesondere Sulfonsäuren bzw. von Metallkomplexen erreichen.^[7]

Die Farbigekeit liegt in der selektiven Absorption in einem gewissen Wellenbereich des sichtbaren Teils des Spektrums (400-800 nm) begründet. Sie kommt in der Regel dadurch zustande, dass ein Elektron aus dem höchstbesetzten (HOMO, highest occupied molecular orbital) in das tiefste unbesetzte (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) Molekülorbital angehoben wird, was einem π - π^* -Übergang entspricht. Dabei entspricht die wahrgenommene Farbe der jeweiligen Komplementärfarbe des absorbierten Spektralbereichs. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen wird mit zunehmender Delokalisierung der π -Elektronen kleiner, wodurch die Wellenlänge des absorbierten Lichts ansteigt (bathochromer Effekt, Farbvertiefung). Durch die Einführung von chromophoren Gruppen (gr. chroma = Farbe, phoron = Träger), d.h. π -Bindungssystemen wie z.B. $>C=O$, $>C=N-$, $>C=C<$, $-N=O$ bzw. $-N=N-$, besonders in Konjugation, lassen sich Absorptionsbanden beispielsweise vom UV- zum sichtbaren Bereich des Spektrums verschieben.^[7, 65]

2.3.1 Azofarbstoffe

Die heute weltweit über 1000000 t produzierten Farbstoffe lassen sich über die Chromophore in zahlreiche Klassen wie z.B. Azo- bzw. Triarylmethan-Farbstoffe einteilen. Im Folgenden sollen Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsbereiche der für diese Arbeit relevanten Azofarbstoffe vorgestellt werden.

Die durch das Vorliegen einer oder mehrerer chromophorer Azogruppen, $-N=N-$, gekennzeichneten Azofarbstoffe werden wie andere Farbstoffklassen zum Färben von Textilien, Nahrungsmitteln, Papier sowie Kosmetika verwendet. Mit etwa der Hälfte der Weltproduktion an organischen Farbstoffen stellen sie die bedeutendste Farbstoffklasse dar. Dies lässt sich einerseits durch ihre außerordentlich hohen Farbstärken, d.h. ihr hohes Vermögen, sichtbares Licht zu absorbieren, erklären. Andererseits lassen sich durch die Variationsbreite der Edukte der Azokupplungsreaktionen, mittels derer sie hergestellt werden, von gelb bis blau-rot fast alle Farbnuancen einstellen und die meisten Textilfasern anfärben.^[65, 79] Azofarbstoffe werden meist durch Kupplung eines (hetero)aromatischen Diazoniumsalzes mit einem aktivierten isocyclischen Aromaten hergestellt, wobei Derivate des Azobenzols (siehe Abbildung 2.15) entstehen. In seltenen Fällen werden außerdem methylenaktive bzw. heteroaromatische Kupplungskomponenten eingesetzt.

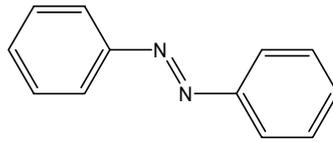


Abbildung 2.15 Chemische Struktur von Azobenzol, der Stammverbindung der Azofarbstoffe.

Das rote Azobenzol als Stammverbindung der Azofarbstoffe ist zwar farbig, jedoch kein Farbstoff, da von Farbstoffen verlangt wird, dass sie andere Stoffe wie Baumwolle oder Chemiefasern möglichst licht- und waschecht färben können. Dies wird allerdings erst durch die Einführung von Auxochromen (gr. *auxesis* = Zunahme) wie den Elektronendonatorgruppen $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$ sowie $-OCH_3$ in den aromatischen Teil des farbigen Moleküls erreicht. Neben ihrer Funktion als Bindeglied zwischen Farbstoff und Faser rufen sie als Teil des konjugierten Systems meist auch eine Farbvertiefung hervor. Letztere kann auch durch die Einführung von π -Elektronenakzeptoren wie $-NO_2$, $-COOH$, $-COOR$, $-SO_2$ oder $-SO_2Ar$ verursacht werden.^[7, 65]

Als Push-Pull-Chromophor bezeichnete Derivate des Azobenzols, die aufgrund einer Donator- sowie Akzeptorendgruppe über ein hohes Dipolmoment verfügen - so besitzt beispielsweise der Farbstoff 4-N,N-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol ein Dipolmoment von ungefähr $\mu = 8 \text{ D}^{[80]}$ - werden aufgrund ihrer ausgeprägten Hyperpolarisierbarkeit häufig bei der Herstellung von nichtlinear optischen (NLO) Polymeren eingesetzt. Diese werden in Datenträgern, Leuchtdioden oder im Photovoltaik-Bereich verwendet.^[10, 81-88]

Wässrige Dispersionen hydrophober Azofarbstoffe werden zum Färben von Polyester als die wasserabweisendste unter den gebräuchlichen Textilfasern verwendet.^[11, 13-17, 89] Zu diesem Zweck werden die polymeren Textilien bei einem kontrollierten Temperaturprogramm in der jeweiligen Farbstoffdispersion gebadet. Beim anschließenden so genannten „Thermosolverfahren“ werden die getrockneten Textilien, deren Farbstoffpartikel lose auf der Faseroberfläche liegen, für etwa 1 min bei 190-220 °C mit Heißluft behandelt. Die in diesem Temperaturbereich üblicherweise in flüssiger Form vorliegenden Azofarbstoffe - so weist der Farbstoff 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol einen Schmelzpunkt von 150 °C auf - dringen nun mittels Diffusion in das Faserrinnere ein. Durch das Erhitzen des Polyesters weit über dessen Glasatemperatur T_g hinaus, welche typischerweise bei etwa 70-80 °C liegt, steigt außerdem das freie Volumen des Polyesters und folglich die dem Farbstoff zugängliche Faseroberfläche drastisch an, was letztlich eine homogene Verteilung des Farbstoffs in der Faser fördert. Ein Schmelzen der Faser wird dabei durch die kurze Dauer der Hitzebehandlung verhindert. Nach dem Abkühlen liegt eine feste Lösung des Farbstoffs in der polymeren Faser vor, der Farbstoff ist somit fixiert.^[8, 9] Abhängig von ihrer Struktur weisen Dispersionsfarbstoffe hervorragende Wasch- bzw. Trockenhitzeechtheit sowie akzeptable Lichtechtheit auf.

2.3.2 Pigmente

Neben Farbstoffen sind auch Pigmente für den Standort Deutschland von zentraler Bedeutung. So wurden 1993 hierzulande ca. 927000 t anorganischer Pigmente sowie ca. 200000 t organischer Pigmente hergestellt. Im Folgenden sollen die Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsbereiche von einigen für diese Arbeit relevanten Pigmenten, genauer gesagt von Azo-, Chinacridon- sowie Rußpigmenten, vorgestellt werden.

2.3.2.1 Organische Pigmente

Die meist hergestellten organischen Pigmente sind die Azopigmente bzw. polycyclische Vertreter wie z.B. Phthalocyanin- bzw. Chinacridonpigmente. Sie werden vor allem zur Färbung von Kunststoffen, in der Druckindustrie sowie bei der Herstellung von Farben und Lacken verwendet.^[7, 90]

Organische Pigmente weisen im Allgemeinen hohe Farbstärken auf, wobei diese sich durch Zunahme der Elektronendelokalisation des π -Systems weiter erhöhen lassen. Abhängig von der chemischen Struktur eines Pigments lassen sich außerdem ausgeprägte Stabilitäten gegenüber verschiedensten Umwelteinflüssen wie Wetter, Licht, Hitze oder Lösungsmittel erzielen. Obwohl das ideale Pigment gemäß seiner Definition unlöslich in seinem Anwendungsmedium ist, können Pigmente je nach chemischer Struktur, dem Lösungsmittel und anderen Bedingungen wie z.B. der Temperatur eine gewisse Löslichkeit aufweisen.

2.3.2.1.1 Azopigmente

Die Azopigmente, die üblicherweise mittels Kupplung eines (hetero)aromatischen Diazoniumsalzes mit einem Acetessigsäurearylid, einem 2-Hydroxynaphthalin-Derivat bzw. einem 1-Aryl-5-pyrazolon-Derivat hergestellt werden, stellen die bedeutendste Gruppe unter den organischen Pigmenten dar. Aufgrund der Vielzahl an einsetzbaren leicht zugänglichen Kupplungspartnern weisen sie unterschiedlichste Eigenschaften, wie z.B. Farbtöne von grünlich-gelb bis zu rot, auf.^[7]

Die bekanntesten Gelbpigmente unter ihnen, die so genannten Hansagelb-Pigmente, werden mittels Azokupplung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Acetessigsäureanilid-Kupplungskomponenten hergestellt. Sie zeichnen sich durch strahlend gelbe Farben sowie aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrücken, welche die Chromophore elektronisch bzw. sterisch gegen photochemischen Abbau schützen, durch gute Licht- und Wetterechtheit aus. Sie sind allerdings meist empfindlich gegenüber organischen Lösungsmitteln, da die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall im Allgemeinen lediglich auf schwachen *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen beruhen, und kommen deshalb vor allem bei der Herstellung von wässrigen Dekorationsfarben, Lacken sowie Druckfarben zum Einsatz.^[7, 23]

Mittels Variation des Anilids bzw. des Diazoniumsalzes können die Eigenschaften der

resultierenden Azoverbindungen wie beispielsweise Farbtone und -stärke bzw. Stabilität gegenüber verschiedensten Umwelteinflüssen gezielt verbessert werden.^[24]

So ist die überdurchschnittliche Licht- bzw. Wetterechtheit des grünlich-gelben Pigments Yellow 74 (PY74, siehe Abbildung 2.16) auf die elektronenziehende Nitrogruppe der Diazo- sowie die elektronendonierende Methoxygruppe des Phenylrests der Kupplungskomponente zurückzuführen. Da PY74 unter den Hansagelb-Pigmenten eine der höchsten Farbstärken aufweist, allerdings empfindlich gegenüber organischen Lösungsmitteln ist, besitzt es vor allem bei der Herstellung von lösemittelfreien Druckfarben kommerzielle Bedeutung.^[7]

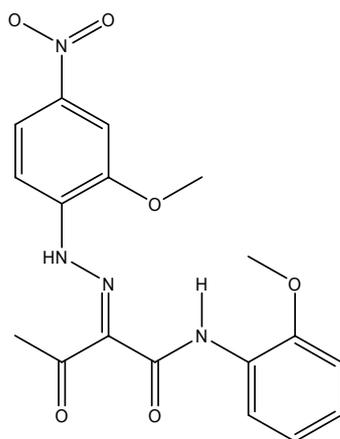


Abbildung 2.16 Chemische Struktur des gelben Monoazopigments PY74.

Wird hingegen als Kupplungskomponente ein Anilinderivat, an das der Harnstoffrest -NH-CO-NH- kondensiert ist und das somit einen Benzimidazolring enthält, verwendet, so lassen sich Benzimidazolpigmente wie das grünlich-gelbe Disazopigment Yellow 180 (PY180, Abbildung 2.14) herstellen. Diese weisen aufgrund der Befähigung der Benzimidazolgruppe zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen eine vernachlässigbare Löslichkeit in organischen Medien auf und können folglich auch in lösemittelhaltigen Lacken bzw. Druckfarben eingesetzt werden.^[7, 78]

Lösen sich Teile eines Pigments im Anwendungsmedium, so kann sich dessen Farbton ändern. Erfolgt darüber hinaus die Herstellung bzw. Verarbeitung eines pigmentierten Kunststoffes bei deutlich höherer Temperatur als dessen Anwendung, so entsteht bei der Abkühlung auf Anwendungstemperatur eine übersättigte Lösung des Pigments im Polymer. Überschüssig gelöstes Pigment kann nicht nur im Inneren des polymeren Mediums kristallisieren, sondern auch durch die Polymermatrix an dessen Oberfläche diffundieren, wo es eine Schicht von Pigmentkristallen bildet, bzw. in ein farbloses oder anders gefärbtes angrenzendes Medium. Wenn die Anwendungstemperatur des pigmentierten Kunststoffes oberhalb dessen Glasübergangstemperatur liegt, treten diese Migrationsprozesse verstärkt auf.^[7]

Da PY180 aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen neben Lösemittel- sowie Migrationsechtheit in zahlreichen polymeren Medien thermische Stabilität bis fast 300 °C

aufweist, wird es darüber hinaus zur Pigmentierung von Thermoplasten wie beispielsweise Polyethylen, -propylen, -styrol, -ester bzw. -amid bei hohen Temperaturen verwendet.^[7] Thermoplasten sind aus linearen bzw. schwach verzweigten Polymerketten aufgebaut. Sie weisen im eingefrorenen Zustand hohe Formstabilität auf, wobei die Beweglichkeit der Kettensegmente durch physikalische Wechselwirkungen verhindert wird, und gehen beim Erwärmen über die Glasatemperatur in einen leicht verformbaren „plastischen“ Zustand über (gr. *thermos* = heiß; *plastein* = formen). Dieser ist von der Ordnung der Moleküle her als flüssig, vom rheologischen Verhalten her dagegen als viskoelastisch zu bezeichnen.^[91]

2.3.2.1.2 Chinacridonpigmente

Lineares *trans*-Chinacridon, auch als Pigment Violet 19 (PV19) bekannt, ist mit einer Produktion von jährlich mehreren Tausend Tonnen das industriell bedeutendste Pigment rot-violetten Farbtons. Die letzte Stufe des industriell meistangewendeten Herstellungsverfahrens stellt eine in Polyphosphorsäure bei 120-140 °C durchgeführte intramolekulare *Friedl-Crafts*-Acylierung dar (siehe Abbildung 2.17).

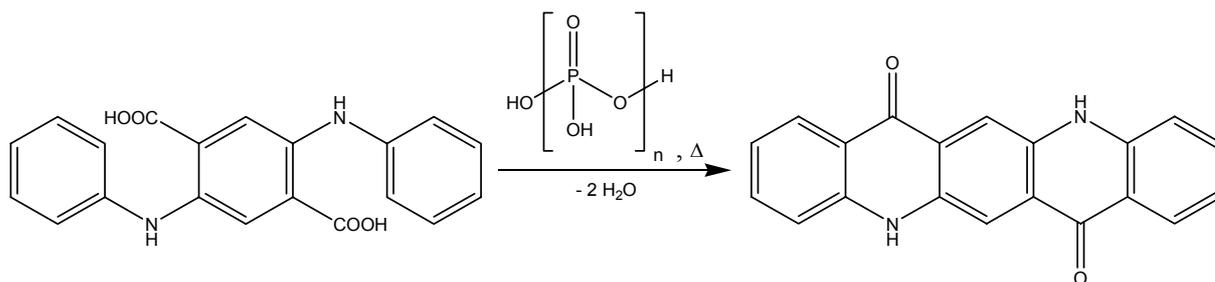


Abbildung 2.17 Intramolekulare *Friedl-Crafts*-Acylierung, die letzte Stufe des Produktionsprozesses von Pigment Violet 19.

Wird die anschließende Hydrolyse der Säure mit überschüssigem Wasser durchgeführt, so entsteht die violette β -Modifikation des kristallinen Pigments, bei Verwendung von lediglich geringen Wassermengen die rote γ -Modifikation. Beide Pigmentmodifikationen zeichnen sich durch hohe Licht- bzw. Wetterechtheit aus und werden deshalb zur Herstellung von hochwertigen Druck- und Industriefarben eingesetzt. Außerdem weisen sie hervorragende Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Migration sowie Hitze aus. Dies liegt in der Kombination von starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, π -Orbital-Wechselwirkungen sowie *Van-der-Waals*-Kräften begründet, welche eine hohe Gitterenergie des Kristalls bewirken. Folglich werden sie bei der Erzeugung von Auto- bzw. Pulverlacken eingesetzt. Die in dieser Arbeit eingesetzte γ -Modifikation ist in vielen polymeren Medien bis über 300 °C thermisch stabil und wird deshalb zum Färben von Thermoplasten wie Polyethylen, -propylen, bzw. -urethan bei hohen Temperaturen verwendet.^[7, 27]

2.3.2.2 Rußpigmente

Das anorganische Pigment mit der größten industriellen Bedeutung stellt der im Gigatonnenmaßstab produzierte Ruß dar. Ruße sind aufgrund ihrer Fähigkeit, als Füllstoff Elastomere wie beispielsweise Kautschuk zu verstärken, Bestandteil von Autoreifen. Sie zeichnen sich darüber hinaus durch ihre Unlöslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln, Resistenz gegenüber den meisten Chemikalien sowie hohe Lichtechtheit, Farbtiefe bzw. Farbstärke aus und werden daher auch bei der Herstellung von Lacken bzw. (Druck-)Farben eingesetzt.

Ruß ist ein Allotrop des Kohlenstoffs, welches durch unvollständige Verbrennung („Verbrennungsruß“) oder thermische Zersetzung („Spaltruß“) von Kohlenwasserstoffen entsteht. Industriell hergestellte Ruße werden dabei im englischen Sprachgebrauch als *Carbon Black* bezeichnet. Unter den Verbrennungsrüßen entfällt der größte Produktionsanteil auf den Furnaceruß, der durch Verbrennung von Erdöl und anschließende Abschreckung der Verbrennungsgase mit Wasser produziert wird, und den Gasruß, der durch Abscheidung des in einer leuchtenden Anthracenölflamme gebildeten Kohlenstoffs an gekühlten Eisenflächen entsteht. Ausgangsmaterial für die Spaltrußgewinnung ist Erdgas, Methan bzw. Acetylen.

Ruße sind lockere Aggregate kugelähnlicher Teilchen eines mittleren Durchmessers von üblicherweise 5 bis 100 nm, weshalb sie große spezifische Oberflächen typischerweise der Größenordnung von $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweisen. Sie bestehen aus graphitisch kristallisierten Bereichen von bis zu 3 nm in Schicht- bzw. 2 nm senkrecht zur Schichtrichtung, wobei die Schichten im Vergleich zu Graphit einen erweiterten Abstand von etwa 344 pm aufweisen und ungeordnet gegeneinander verdreht bzw. verschoben sind. Die Teilchen entstehen dadurch, dass sich bei der hohen Verbrennungstemperatur von etwa 2000 °C entstandene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe an Kondensationskeimen mit ihren breiten Flächen anlagern, um dann zusammenzukondensieren.^[92, 93]

Je nach Anwendung werden Ruße als Pulver, Granulate oder Rußpräparationen, d.h. als staubfreies Arbeiten gewährleistende flüssige, pastenförmige bzw. feste Ruß-Lösungsmittel-Mischungen, in welchen der Ruß gleichmäßig dispergiert ist, eingesetzt.^[90]

2.3.3 Farbstoff- bzw. Pigmentdispersionen

Um industriell einsetzbar zu sein, müssen Pigment- bzw. Farbstoffpartikel hinsichtlich ihrer colorististischen bzw. technologischen Eigenschaften, wie Farbton und -stärke, Glanz, Licht-, Wetter-, Lösungsmittel- bzw. Migrationsechtheit, Hitzebeständigkeit, Schmelzpunkt, Dampfdruck bzw. Dispergierbarkeit, überzeugen. Diese werden neben der chemischen Struktur auch von den physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Partikel, wie Kristallstruktur und -form, Kristallinität, Oberflächenstruktur, Partikelgröße(nverteilung) bzw. spezifische Oberfläche, beeinflusst.^[7, 23, 27, 28, 30, 94-96]

Da die Eigenschaften eines Farbmittels entscheidend von dessen Partikelgrößenverteilung im Anwendungsmedium abhängen,^[7] soll im folgenden Kapitel die Dispergierung von Farbstoff- bzw. Pigmentpulver behandelt werden. Anschließend soll anhand der Herstellung von Azopigmentdispersionen mittels Kupplung in Suspension gezeigt werden, dass Farbmittel mittels Synthese in einer Suspension auch auf direktem Weg in Form einer Dispersion erhalten werden können.

2.3.3.1 Dispergierung von Farbstoff- bzw. Pigmentpulver

Die Dispergierung von Farbmitteln ist ein industriell häufig durchgeführtes Verfahren. So stellen die Dispergierung von Pigmenten beispielsweise bei der Herstellung von Lacken bzw. Druckfarben sowie jene von Dispersionsfarbstoffen beim Färben von Textilien den ersten Schritt dar.^[7, 14-17, 96] In Farbstoff- bzw. Pigmentpulver liegt das Farbmittel im Allgemeinen in Form von Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten vor. Als Primärpartikel bezeichnet man die kleinsten Teilchen, die bei der Herstellung der Farbmittel anfallen. Sie stellen Einkristalle beispielsweise würfel-, platten- bzw. stäbchenförmiger Natur oder aber auch unregelmäßiger Form dar. Als Aggregate bezeichnet man Teilchen, die aus mehreren irreversibel über ihre Flächen miteinander verwachsenen Primärpartikeln zusammengesetzt sind. Unter einem Agglomerat versteht man Primärpartikel bzw. Aggregate, welche reversibel mittels attraktiver Wechselwirkungen lose über ihre Ecken, Kanten bzw. Flächen zusammengehalten werden.^[96] Die Vorgänge bei der Dispergierung in einer Lösung von Tensid in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel lassen sich in drei eng miteinander verbundene Schritte unterteilen, die Benetzung des Farbmittels, die Zerteilung der Agglomerate sowie die Stabilisierung der entstandenen Dispersion. Bei der Benetzung wird die Luft von der Oberfläche des Farbmittels durch Flüssigkeit verdrängt, wobei an der Farbmitteloberfläche adsorbiertes Tensid die Benetzung durch Absenkung der Grenzflächenspannung unterstützt. Da die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Primärpartikeln bzw. Aggregaten meist beträchtlich sind, sind starke Scherkräfte - beispielsweise erzeugt in einer (Kugel-)Mühle, einem (Hochdruck-)Homogenisator bzw. an einer vibrierenden Ultraschallspitze - erforderlich, um die Agglomerate zu zerteilen, wobei die neu geschaffenen Oberflächen unmittelbar benetzt werden. Um den erreichten Verteilungszustand der kolloidalen Dispersionen zu stabilisieren, muss Reagglomeration durch Einsatz ausreichender Mengen eines geeigneten ionischen bzw. nichtionischen Tensids verhindert werden.

2.3.3.2 Azokupplung in Suspension

Azopigmente werden üblicherweise mittels Zugabe wässriger Diazoniumsalzlösung zu einer Aufschlämmung der hydrophoben Kupplungskomponente in wässriger Pufferlösung hergestellt. Die Löslichkeit der Kupplungskomponente kann dabei durch Zugabe von beispielsweise Ethanol oder Essigsäure erhöht werden.^[24] Häufig wird die

Kupplungskomponente in Form einer feinen Suspension eingesetzt. Diese erhält man, wenn man die Kupplungskomponente in Natronlauge löst und in Anwesenheit von Tensid mittels Zugabe von beispielsweise Essig- oder Phosphorsäure fällt, wodurch das System gleichzeitig gepuffert wird.^[7] So wird beispielsweise bei der industriellen Synthese von Pigment Yellow 180 (PY180) die Kupplungskomponente 5-Acetoacetylaminobenzimidazol in Form des Enolats in Natronlauge gelöst und anschließend unter Anwesenheit von maximal 6 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, wie beispielsweise einem Polyglykolether eines aliphatischen Alkohols bzw. eines Phosphorsäureesters, bezogen auf die Kupplungskomponente mittels Zugabe von Essigsäure gefällt. Die eingesetzte Suspension ist dabei derart fein, dass durch die anschließende Azokupplung, die typischerweise bei etwa 20 °C durchgeführt wird, Pigmentpartikel einer durchschnittlichen Größe von unter 200 nm hergestellt werden können.^[25]

2.4 Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation ist die großtechnisch am häufigsten verwendete Polymerisationsmethode. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass sich mittels dieser Methode verschiedenste vinylische Monomere polymerisieren lassen, so z.B. Styrol bzw. Acrylate und Methacrylate wie z.B. Methylmethacrylat. Dabei ermöglicht die radikalische Polymerisation auch die Herstellung einer Fülle von Copolymeren unterschiedlichster Zusammensetzung. Zum anderen ist sie im Vergleich zu anderen Polymerisationsarten wie z.B. der anionischen bzw. kationischen Polymerisation unempfindlich gegenüber Verunreinigungen und der Anwesenheit von Wasser. So werden Polymerisationen in wässriger Emulsion häufig radikalisch durchgeführt. Außerdem sind die eingesetzten Initiatoren einfach handhabbar. Die radikalische Polymerisation weist allerdings auch Nachteile auf. So entstehen dabei Polymere relativ breiter Molmassenverteilung, welche bei verhältnismäßig hohen Reaktionstemperaturen aufgrund mangelnder Stereokontrolle im Wesentlichen ataktisch sind.

Wie bei allen Kettenreaktionen unterteilt man die radikalische Polymerisation in die Elementarschritte Initiierung, Wachstumsreaktion (auch Propagation genannt) sowie Abbruchreaktion (auch Terminierung genannt).

Bei der Initiierung zerfällt der Initiator I in Radikale R·. Die Radikale werden häufig thermisch erzeugt, wobei als Radikalbildner dabei vorwiegend Peroxide wie beispielsweise der wasserlösliche Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS, $K_2S_2O_8$) bzw. Azoverbindungen wie beispielsweise die öllöslichen Initiatoren 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V-59) bzw. 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN), deren Strukturformeln in Abbildung 2.18 gezeigt sind, eingesetzt werden. Die Polymerisationen in Miniemulsion werden dabei bei Temperaturen durchgeführt, die etwas oberhalb der 10 h-Halbwertszeit des Zerfalls liegen, im Falle von AIBN bzw. V-59 gängigerweise bei 72 °C. Daneben kommen auch Photoinitiatoren bzw.

Redoxinitiatoren wie z.B. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ zum Einsatz, wobei letztere die Durchführung von Polymerisationen bei niedrigen Temperaturen ermöglichen.^[97]

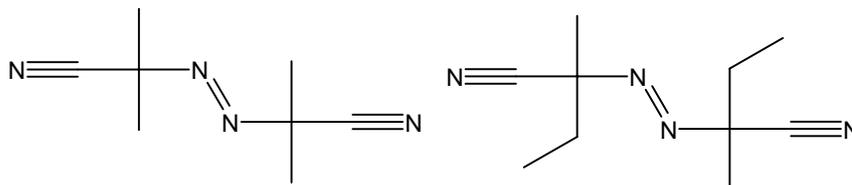


Abbildung 2.18 Strukturformel der Azoinitiatoren AIBN (links) bzw. V-59 (rechts).

Die Radikale $\text{R}\cdot$ reagieren anschließend in der so genannten Startreaktion mit der Doppelbindung des Monomers M , wobei neue Radikale $\text{RM}\cdot$ entstehen. Diese reagieren im Zuge der Wachstumsreaktion anschließend mit einer Vielzahl an weiteren Monomermolekülen und bilden dadurch Polymerketten. Die Kettenreaktion wird durch die Rekombination oder Disproportionierung zweier Radikale abgebrochen.

2.4.1 Kinetik der radikalischen Polymerisation in Substanz bzw. Lösung

Abhängig davon, ob die radikalische Polymerisation eines Monomers mit einem Initiator in Abwesenheit oder Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt wird, spricht man von einer Substanz- (engl. *bulk*) bzw. Lösungspolymerisation.

Bereits kurze Zeit nach Polymerisationsbeginn stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem so viele Radikale durch Initiatorzerfall gebildet wie durch Terminierung verbraucht werden. Daher sind bereits nach wenigen Sekunden vollständige Polymerketten ausgebildet, weshalb die Molekulargewichte schon bei kleinen Umsätzen sehr hoch sind. Außerdem bleibt die Konzentration der Radikale fortan konstant. Die Reaktionsgeschwindigkeit v der Polymerisation im stationären Zustand beträgt:

$$v = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_i}{k_t}} \cdot \sqrt{[\text{I}]} \cdot [\text{M}] \quad (2.4)$$

Dabei stellt $[\text{M}]$ die Monomerkonzentration, k_p die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion, k_t die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion, k_i die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung und $[\text{I}]$ die Initiatorkonzentration dar; f ist die Radikalausbeute, wobei $0 < f \leq 1$ ist. Der Parameter gibt an, welcher Anteil der durch Initiatorzerfall entstehenden Radikale tatsächlich polymerisationsaktiv ist. Schließlich rekombiniert ein Teil der Radikale wieder und geht somit der Startreaktion verloren.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt von der Initiator- sowie der Monomerkonzentration ab und ist somit gut steuerbar. Während der Polymerisation sinkt sie dabei aufgrund der direkten Abhängigkeit von der Monomerkonzentration oberhalb von typischerweise 5-10% Umsatz entsprechend der Abnahme der Monomerkonzentration

exponentiell. Wird die Polymerisation in Substanz oder in konzentrierter Lösung durchgeführt, so steigt die Viskosität η der Polymerlösung mit dem Umsatz stark an. Dies führt im Bereich hoher Umsätze zu einer deutlichen Verminderung der Diffusion von Polymerradikalen, wodurch die Anzahl an Abbruchreaktionen sinkt. Dabei werden mittels Initiatorzerfall weiterhin Radikale nachgeliefert. Aufgrund des starken Anstiegs der Polymerisationsgeschwindigkeit ist eine Beschleunigung der Polymerisation zu beobachten. Dieser Effekt wird *Trommsdorff-Norrish-Effekt* bzw. Geleffekt genannt.^[98, 99] Dieser Effekt kann durch schlechte Wärmeabführung zusätzlich verstärkt werden, wobei die Mischung bei extremer Temperaturerhöhung schließlich explodieren kann. Dieser Effekt lässt sich durch Arbeiten in verdünnter Lösung vermeiden. Bei weiter steigendem Umsatz wird die Mischung derart viskos, dass sogar die Beweglichkeit der kleinen Monomermoleküle deutlich eingeschränkt ist, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit wieder abnimmt.

2.4.2 Kinetik der radikalischen Emulsionspolymerisation

Die konventionelle Emulsionspolymerisation stellt einen technisch bedeutenden Prozess zur Herstellung von Polymeren dar. So können nahezu wasserunlösliche Monomere in direkten Emulsionen radikalisch polymerisiert werden, wobei sich die Polymerisationswärme problemlos über die wässrige Phase abführen lässt. Die Polymerisation hydrophiler Monomere in inverser Emulsion ist dagegen von vergleichsweise geringer Bedeutung.^[100]

In der direkten Emulsion liegen pro cm^3 etwa 10^{10} Monomertröpfchen eines Durchmessers von über $1 \mu\text{m}$ sowie etwa 10^{18} Mizellen eines Durchmessers von typischerweise 4 nm vor. Letztere sind anteilig mit Monomer gefüllt, da Monomermoleküle aus den Monomertröpfchen über ihre geringe Wasserlöslichkeit in viele Mizellen diffundieren.

Nach *Harkins* lässt sich die Reaktion kinetisch wie in Abbildung 2.19 dargestellt in drei Intervalle einteilen.^[101] In Intervall I reagieren aus dem Zerfall wasserlöslichen Initiators hervorgehende Radikale mit in der wässrigen Phase gelöstem Monomer zu Oligoradikalen. Diese diffundieren nach und nach in die mit Monomer gefüllten Mizellen und starten dort die Polymerisation, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Dieser Vorgang wird mizellare Nukleierung genannt und ist in Abbildung 2.20 schematisch dargestellt. Die Polymerisation in Monomertröpfchen ist dagegen vernachlässigbar, da die Zahl der Mizellen und damit deren Gesamtoberfläche sehr viel größer sind. Der Radikaleintritt in Mizellen ist folglich wahrscheinlicher. Da die wachsenden Teilchen die freien Emulgatormoleküle inklusive jene der unbelegten Mizellen verbrauchen, sinkt die Tensidkonzentration unter die cmc, was einen Anstieg der Grenzflächenspannung verursacht. Letztlich wächst unabhängig voneinander in jeder Mizelle eine Kette, bis ein zweites Radikal eindringt und beide Radikale rekombinieren. Daher enthält jede Mizelle entweder kein oder genau ein Radikal, die durchschnittliche Zahl der Radikale, \bar{n} , beträgt damit 0,5. In Intervall II wachsen die gebildeten Latexteilchen weiter an, wobei die Monomerkonzentration in den Teilchen und

folglich die Polymerisationsgeschwindigkeit v aufgrund von Diffusion weiteren Monomers aus den Tröpfchen, welche als Monomerreservoir dienen, konstant ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei von der Anzahl polymerisationsaktiver Latexteilchen bestimmt, welche mit der Konzentration an Initiator bzw. Emulgator zunimmt. Sie lässt sich daher über die eingesetzte Menge an Initiator bzw. Emulgator gut steuern. In Intervall III ist sämtliches Monomer in den Tröpfchen aufgebraucht. Da nun kein Monomer mehr nachdiffundieren kann, sinkt fortan dessen Konzentration in den Latexteilchen, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit exponentiell abnimmt. Abhängig von der Teilchengröße tritt in diesem fortgeschrittenen Stadium der Reaktion, wie bereits bei der Substanzpolymerisation beobachtet, manchmal ein Gelpeak auf (Intervall IV), da \bar{n} aufgrund der hohen Viskosität größer als 0,5 werden kann. Letztlich entstehen Partikel der Größenordnung von 100 nm.

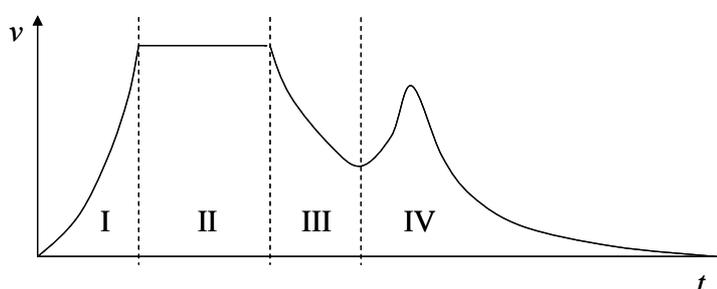


Abbildung 2.19 Zeitlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der radikalischen Emulsionspolymerisation (I: Start der Reaktion durch mizellare Nukleierung, II: Polymerisation monomerhaltiger Teilchen unter Monomerdiffusion, III: Abnahme der Monomerkonzentration, IV: Gelpeak).

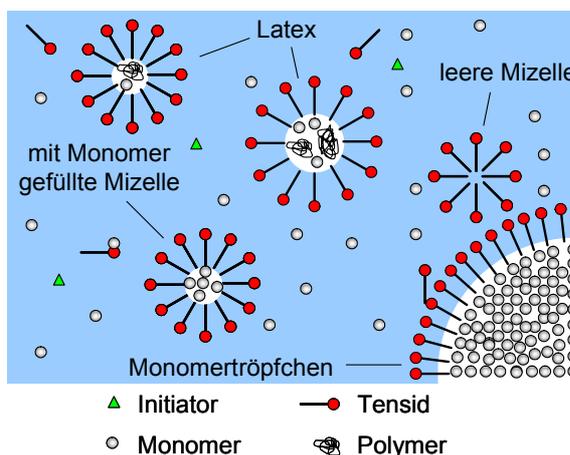


Abbildung 2.20 Schema der Emulsionspolymerisation.

Insbesondere solange Monomer von den Tröpfchen in die Latexteilchen diffundiert, kann außerdem homogene Nukleierung auftreten. Dabei stellen die in der wässrigen Phase vorliegenden Oligoradikale Polymerisationskeime dar, deren Reaktion mit diffundierendem Monomer zur Bildung von Latexpartikeln führt. Die Bedeutung dieses Nukleierungsmechanismus hängt von der Wasserlöslichkeit des Monomers sowie der Tensidkonzentration ab.

2.4.3 Kinetik der radikalischen Miniemulsionspolymerisation

Radikalische Polymerisationen nahezu wasserunlöslicher Monomere können in direkter Miniemulsion durchgeführt werden. Die Tröpfchennukleierung stellt dabei den vorherrschenden Nukleierungsmechanismus dar.^[102] Nachdem aus dem Zerfall wasserlöslichen Initiators wie z.B. KPS hervorgehende Radikale mit in der wässrigen Phase gelöstem Monomer zu Oligoradikalen reagiert haben, treten diese in die Monomertröpfchen ein und starten dort die Polymerisation. Mizellare Nukleierung kann dagegen ausgeschlossen werden, da Miniemulsionen Oberflächenspannungen aufweisen, welche die einer gesättigten Tensidlösung übersteigen, und folglich keine Mizellen enthalten.

Aus den unterschiedlichen Nukleierungsmechanismen der radikalischen Polymerisation in Miniemulsion und Makroemulsion ergeben sich voneinander abweichende Reaktionskinetiken. So weist die Kinetik der Miniemulsionspolymerisation verglichen mit der Polymerisation in Makroemulsion ebenfalls die Intervalle I, III sowie teilweise IV auf, während Intervall II mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit mangels Diffusion weiteren Monomers in die polymerisationsaktiven Monomertröpfchen entfällt. In Intervall I, welches durch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisiert ist, wird durch Nukleierung der Tröpfchen ein Gleichgewicht eingestellt, im dem die durchschnittliche Anzahl an aktiven Radikalen pro Tröpfchen, \bar{n} , letztlich 0,5 beträgt. In Intervall III wird das Monomer nach und nach verbraucht, wobei die Monomerkonzentration in den Teilchen und folglich die Polymerisationsgeschwindigkeit exponentiell abnehmen. Außerdem kann auch bei der Miniemulsionspolymerisation aufgrund der Viskositätszunahme in den Teilchen und der dadurch erschwerten Radikalrekombination abhängig von der Teilchengröße ein Gelpeak auftreten (Intervall IV). Die Geschwindigkeit der Miniemulsionspolymerisation wird dabei von der Anzahl an Monomertröpfchen bestimmt. Diese hängt nicht von der Initiator-, jedoch von der Tensidkonzentration ab. Je mehr Tensid eingesetzt wird, desto kleinere Tröpfchen lassen sich stabilisieren und desto größer ist folglich die Anzahl polymerisierbarer Monomertröpfchen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit lässt sich daher über die Emulgatormenge einstellen.^[40, 103]

Wie in der Makroemulsionspolymerisation kann auch in der Miniemulsionspolymerisation homogene Nukleierung auftreten, wobei diese für äußerst unpolare Monomere wie z.B. Styrol von geringer Bedeutung ist. Grundsätzlich lässt sich homogene Nukleierung mittels Substitution eines wasser- durch einen öllöslichen Initiator wie AIBN oder V-59 zurückdrängen. Dadurch wird die Polymerisation in den Tröpfchen initiiert, wobei die Diffusion unpolarer Radikale äußerst unwahrscheinlich ist. Erfolgen Nukleierung und Wachstum ausschließlich in den Tröpfchen, so spricht man von einer idealen Miniemulsion.^[104, 105]

2.4.4 Radikalische Copolymerisation

Unter einer Copolymerisation versteht man die Polymerisation von mindestens zwei verschiedenen Monomeren, wobei die verwendeten Monomere ihre Polymereigenschaften in das Copolymer einbringen. Die Zusammensetzung eines Copolymers als Funktion des Mischungsverhältnisses zweier Monomere liefert die *Mayo*-Gleichung:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2} \quad (2.5)$$

Dabei entsprechen F_i bzw. f_i dem Molenbruch der Komponente i im Polymer bzw. in der Monomermischung, sowie r_i dem r -Parameter der Komponente i . r_i stellt den Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{ii} bzw. k_{ij} der Addition eines Monomermoleküls i bzw. j an eine reaktive Kette, deren Ende einen Monomerbaustein i trägt, dar, d.h.:

$$r_i = \frac{k_{ii}}{k_{ij}} \quad (2.6)$$

r beschreibt damit das Reaktivitätsverhältnis von Homo- zu Heteroaddition an eine reaktive Kette. Die r -Parameter gelten immer nur für einen bestimmten Typ von reaktiven Zentren, d.h. sie können für die radikalische, kationische oder anionische Copolymerisation stark variieren. Dies liegt in unterschiedlichen Monomerreaktivitäten begründet, die auf Resonanzstabilisierung, Polarität und sterischen Effekten beruhen. Berücksichtigt werden muss außerdem, dass sich aus der *Mayo*-Gleichung die Zusammensetzung gerade entstehenden Polymers ergibt. Dies ist nicht notwendigerweise die Endzusammensetzung, da sich die Konzentrationen der Monomere i und j während der Reaktion ständig ändern können.

Radikalische Copolymerisationen können nicht nur in Substanz^[106-108] oder Lösung,^[106, 108-112] sondern auch in Emulsionen durchgeführt werden. So sind entsprechende Reaktionen in Makroemulsion^[113-117], Mikroemulsion^[114, 115, 118-120] sowie Miniemulsion^[105, 121, 122] bekannt.

Bei Copolymerisationen in Substanz bzw. Lösung können Reaktivitätsunterschiede der Monomere eine inhomogene Zusammensetzung des Copolymerisats verursachen. Werden die gleichen Reaktionen in Emulsionen durchgeführt, so weist gebildetes Copolymerisat darüber hinaus auch dann Inhomogenitäten auf, falls die Zusammensetzung der Monomermischung am Polymerisationsort von der eingesetzten Mischung abweicht. Dies ist genau dann der Fall, wenn sich Monomere in den verschiedenen Phasen des Reaktionsmediums unterschiedlich verteilen. Dementsprechend unterscheiden sich r -Parameter von in Emulsion bzw. Substanz durchgeführten Copolymerisationen häufig. Weisen z.B. bei einer in einer Makroemulsion durchgeführten Copolymerisation die Monomere unterschiedliche Wasserlöslichkeiten auf, so diffundieren diese unterschiedlich schnell von den Monomertröpfchen zu den polymerisationsaktiven Latexpartikeln.^[123] Daneben ist bei der in einer Mikroemulsion durchgeführten Copolymerisation von Styrol mit Methylmethacrylat^[119] das

Gewichtsverhältnis von Styrol/MMA am Ort der Polymerisation, den Mikroemulsionströpfchen, aufgrund der beachtlichen Wasserlöslichkeit von MMA höher als eingesetzt. Dementsprechend weichen die r -Parameter mit $r_{STY} = 0.74 \pm 0.09$ bzw. $r_{MMA} = 0.38 \pm 0.04$ deutlich von jenen in Bulk,^[106] welche $r_{STY} = 0,520 \pm 0,026$ bzw. $r_{MMA} = 0,460 \pm 0,026$ betragen, ab. Führt man eine Copolymerisation in einer idealen Miniemulsion durch, so reflektiert die Zusammensetzung der Copolymer-Partikel jene der entsprechenden Monomere in den ursprünglichen Tröpfchen.^[105, 121] Dies liegt an der ausschließlich in den Monomertröpfchen stattfindenden Nukleierung. Allerdings können sich auch hier durch die Wasserlöslichkeit eines der Monomere Abweichungen der gemessenen r -Parameter vom entsprechenden Bulksystem und damit Inhomogenitäten in der Zusammensetzung des Copolymers ergeben.

2.4.5 Inhibierung und Verzögerung von radikalischen Polymerisationen

Die Kinetik einer radikalischen Polymerisation kann durch die Anwesenheit von Verbindungen wie beispielsweise chinoiden Substanzen, deren bekanntester Vertreter Benzochinon darstellt,^[124-131] Nitroaromaten,^[124, 128, 132, 133] Phenolen^[124, 126, 131] bzw. polycyclischen Aromaten^[128, 131, 134] beeinflusst werden. Diese wirken als Radikalfänger, die selbst inaktive Radikale hoher Stabilität bilden und daher radikalische Polymerisationen inhibieren oder verzögern. Dabei erzeugen Inhibitoren eine ausgeprägte Inhibierungsperiode, innerhalb der (nahezu) keine Polymerisation erfolgt. Sobald der Inhibitor verbraucht ist, erfolgt die Polymerisation mit der gleichen Geschwindigkeit wie ohne Zusatz. Verzögerer bewirken dagegen keine Inhibierungsperiode, die Polymerisation setzt sofort ein. Allerdings verläuft die Reaktion hier deutlich langsamer als ohne Zusatz.

2.5 Verkapselung von Nanopartikeln

Innerhalb der letzten 20 Jahre wurden viele Techniken zur Verkapselung von Nanopartikeln mit hydrophoben Polymeren entwickelt, z.B. die konventionelle Emulsions- bzw. die Miniemulsionspolymerisation. Einen Überblick liefert ein Artikel von *Bourgeat-Lami*.^[135] Da die in dieser Arbeit durchgeführten Verkapselungen organischer Pigmente mit verschiedenen polymeren Materialien unter Anwendung der radikalischen Polymerisation erzielt wurden, wird im Folgenden ausschließlich die Darstellung von Hybridpartikeln beschrieben, deren hydrophobe Polymermaterialien ebenfalls radikalisch synthetisiert wurden.

2.5.1 Verkapselung mittels der konventionellen Emulsionspolymerisation

Eine verbreitete Methode zur Verkapselung von Nanopartikeln aus beispielsweise kolloidalem Silika,^[136, 137] Titandioxid,^[138, 139] Eisenoxid^[139] bzw. Silber^[140] mit Polymeren

ist die konventionelle Emulsionspolymerisation. Die Verkapselung der hydrophilen Partikel mit Polymer wird dabei jeweils durch Hydrophobisierung der Partikeloberfläche ermöglicht. Diese kann beispielsweise durch Adsorption bestimmter Verbindungsklassen erzielt werden. So adsorbieren kationische Initiatoren wie 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AIBA·2HCl) stark an negativ geladene Oberflächen wie beispielsweise von Titandioxid- bzw. Silika-Partikeln und können dort anschließend die Polymerisation von beispielsweise Styrol bzw. Methylmethacrylat initiieren.^[136, 138] Da Carbonsäuren eine hohe Affinität zur oxidierten Oberfläche von Silberpartikeln aufweisen, können letztere in Anwesenheit von Ölsäure mit Polymer verkapselt werden. Die Polymerisation von Styrol bzw. Methacrylsäure findet dabei in der vermutlich gebildeten Ölsäure-Doppelschicht statt, in deren hydrophobem Inneren Monomere gut löslich sind.^[140]

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung ist die Beschichtung mit einem hydrophoben Kupplungsagenz wie 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (MPS) mittels oberflächenchemischer Reaktion, wie von *Espiard* und *Guyot* durchgeführt, welche MPS-funktionalisiertes Silika mit Polyethylacrylat verkapselten.^[137] MPS verbessert die Adsorption unpolarer Monomere und/oder Polymere an der Oberfläche des Minerals und beinhaltet außerdem eine polymerisierbare Olefingruppe, welche die Bildung kovalent an die Partikeloberfläche angebundener Polymerketten ermöglicht.

Die Herstellung von Hybridpartikeln mittels der Emulsionspolymerisation birgt allerdings einige Nachteile. Zum einen ist es schwierig, die Stabilität dispergierter Partikel in der wässrigen Phase vor der Polymerisation zu kontrollieren, wodurch sich häufig große Agglomerate bilden.^[139] Zum anderen führt die Komplexität des Nukleierungsmechanismus von Makroemulsionspolymerisationen oft zu unzureichenden Verkapselungseffizienzen. Zwar gibt es, wie eben gezeigt wurde, mehrere Möglichkeiten, die Polymerisation bevorzugt an der Oberfläche der Nanopartikel stattfinden zu lassen. Allerdings können daneben mittels homogener Nukleierung Polymerisation in der wässrigen Phase bzw. mittels mizellarer Nukleierung Polymerisation in mit Monomer gefüllten Mizellen auftreten, wodurch neben Hybridpartikeln stets auch unpigmentierte Polymerpartikel gebildet werden.^[136]

2.5.2 Verkapselung mittels der Miniemulsionspolymerisation

Neben der konventionellen Emulsionspolymerisation können Nanopartikel auch mittels der Miniemulsionspolymerisation mit Polymeren verkapselt werden. So können verschiedene Partikel wie Phthalocyanin,^[33] Titandioxid,^[141-143] Magnetit,^[144] kolloidales Silika^[145], Ruß^[39] bzw. Calciumcarbonat^[39] in der Monomerphase dispergiert und die erhaltene Mischung anschließend in wässriger Tensidlösung miniemulgiert werden. Eine Polymerisation des Systems liefert das Hybridmaterial. Nanopartikel, die wie das Monomer von hydrophober Natur sind, können dabei ohne vorherige Oberflächenfunktionalisierung in der Monomerphase dispergiert werden, was anhand der Polystyrolverkapselung von

Phthalocyaninpigmenten^[33] bzw. Ruß-Partikeln^[39] bewiesen werden konnte. Hydrophile Nanopartikel wie Calciumcarbonat,^[39] Titandioxid,^[141-143] Magnetit^[144] oder Silika^[145] müssen dagegen vor oder während der Einführung in die hydrophobe Monomerphase funktionalisiert werden. Dabei werden als Agenz häufig Tenside bzw. deren konjugierte Säure eingesetzt, die an der Partikeloberfläche adsorbieren und dadurch die bei der Dispergierung der Partikel in der Monomerphase erforderliche Arbeit ΔG zur Schaffung der Grenzfläche $A_{P/M}$,

$$\Delta G = A_{P/M} \cdot \gamma_{P/M}, \quad (2.7)$$

durch Absenkung der Grenzflächenspannung $\gamma_{P/M}$ zwischen den Partikeln und dem Monomer verringern. So lassen sich Titandioxid,^[141] Calciumcarbonat^[39] bzw. Magnetit^[144] unter Verwendung von Lubrizol U, einem Pentamin des Polyisobutylensuccinimids, Stearinsäure bzw. Oleoylsarcosinsäure erfolgreich mit Polystyrol (PS) verkapseln. Negativ geladene Silikaoberflächen können vor der Einarbeitung in hydrophobe Monomere durch das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) hydrophobisiert werden.^[145]

Die Verkapselung mittels der Miniemulsionspolymerisation bietet im Vergleich zur Emulsionspolymerisation einige Vorteile. Erfolgt die Dispergierung der Partikel im Monomer durch hohe Scherkräfte, beispielsweise durch vibrierende Ultraschallspitzen, so lassen sich eventuell bestehende Agglomerate effektiv zerteilen.^[141] Der entscheidende Vorteil ist allerdings sicherlich die Nukleierung in den Tröpfchen. Da zwischen diesen aufgrund des zur Verhinderung der *Ostwald*-Reifung enthaltenen Hydrophobs kein gravierender Massenaustausch stattfindet, behalten sie während der Polymerisation ihre jeweilige Identität bei. Daher können mittels der Miniemulsionspolymerisation hohe Verkapselungseffizienzen erzielt werden.^[33] Die homogene Nukleierung, die zur Bildung unpigmentierter Polymerpartikel führt, kann dabei durch die Verwendung eines öllöslichen Initiators verhindert werden.^[104]

Nachteil dieser Verkapselungsmethode ist allerdings, dass dadurch Hybridpartikel äußerst geringen Anteils an anorganischem Material entstehen, wobei dessen Verteilung in der Polymermatrix gewöhnlich inhomogen ist. Um homogene Hybride höheren Gehalts an anorganischem Material herzustellen, wurde deshalb ein neues Verkapselungsverfahren entwickelt, das ebenfalls auf der Miniemulsionspolymerisation beruht.^[31, 146]

Bei diesem in Abbildung 2.21 dargestellten Verfahren werden eine wässrige Dispersion der zu verkapselnden Partikel und eine Monomerminiemulsion zusammengegeben und die Mischung hohen Scherkräften, welche beispielsweise durch eine vibrierende Ultraschallspitze erzeugt werden, ausgesetzt. Durch diese Co-Sonifizierung werden die Monomertröpfchen gespalten sowie eventuell vorhandene Partikelagglomerate aufgebrochen. Die auseinandergerissenen Monomertröpfchen adsorbieren anschließend an der Oberfläche der Partikel, wo sie einen dünnen Monomerfilm bilden. Dieser Vorgang wird als Heteroaggregation bezeichnet.^[31] Das Zusammenfließen von Monomertröpfchen resultiert

dagegen lediglich in flüssigen Einheiten, die unverzüglich wieder zerteilt werden. Wie bereits von Monomertröpfchen bekannt, kann der Austausch von Monomer zwischen den an der Oberfläche der Partikel adsorbierten Monomerschichten durch ein osmotisches Reagenz unterdrückt werden. Daher kann die anschließende Polymerisation, welche die polymerhaltigen Hybridmaterialien liefert, als Polymerisation in einer adsorbierten Monomerschicht, die wie eine Miniemulsion dargestellt bzw. stabilisiert wird (engl. „*ad-miniemulsion polymerization*“), beschrieben werden.

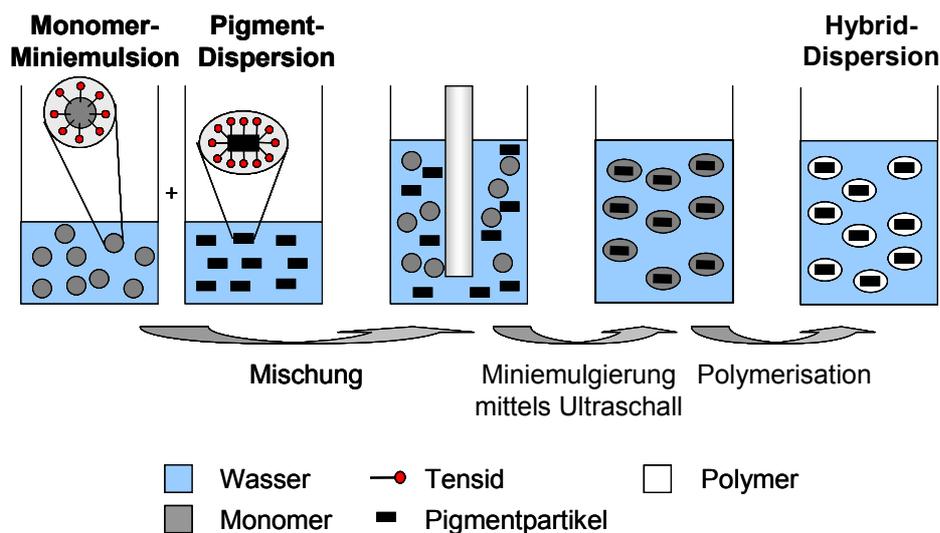


Abbildung 2.21 Prinzip der Verkapselung von Pigmentpartikeln mit Polymer. Die Partikel werden durch Scherung einer Mischung der Pigmentdispersion und Monomerminiemulsion (Co-Sonifizierung) mit einer Monomerschicht umhüllt. Eine anschließende Polymerisation liefert die Pigment/Hybrid-Partikel.

Unter Anwendung dieser Methode lassen sich beispielsweise hydrophobe Ruß-Partikel sehr effizient mit Polystyrol verkapseln, wobei das Verhältnis von Pigment zu Polymer über einen weiten Bereich variiert werden kann.^[31] Die Güte der Verkapselung hängt allerdings von der eingesetzten Monomermenge ab. So führt zu hoher Monomereinsatz zur Bildung dicker Monomerschichten, wobei sich überschüssiges Monomer durch die Scherung des Systems wieder von den Pigmentpartikeln ablöst und in der Bildung reiner Polymerpartikel mündet. Die Verwendung zu geringer Mengen an Monomer führt dagegen zur Bildung von Partikeln, die unvollständig mit Polymer verkapselt sind. Daneben lassen sich mittels dieser Verkapselungsmethode äußerst homogene Hybridpartikel aus hydrophobisiertem Magnetit sowie Polystyrol eines Magnetitanteils von bis zu 40 Gew.-% herstellen. Um homogene Hybridpartikel zu erhalten, ist es dabei aus statistischen Gründen vorteilhaft, Partikel und Miniemulsionströpfchen ähnlicher Größe zu scheren.^[146]

Thermodynamische Kontrolle der Verkapselung

Voraussetzung für die Umhüllung der Partikel mit Monomer ist allerdings, dass diese Morphologie die thermodynamisch stabilste darstellt, schließlich unterliegt der Aufbau des

gescherten Systems thermodynamischer Kontrolle.^[147] *Torza* und *Mason* beschreiben am Beispiel einer ternären Emulsion zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten in Wasser den Einfluss der verschiedenen Grenzflächenspannungen des Systems auf die Tröpfchenmorphologie, wobei im Gleichgewicht jeweils der Zustand minimaler freier Grenzflächenenergie G eingenommen wird.^[148] Da die aufgestellten Regeln auch für das ternäre System Nanopartikel/Monomer/Wasser gelten sollten, hängt dessen freie Grenzflächenenergie G über:

$$G = \gamma_{P/M} \cdot A_{P/M} + \gamma_{P/W} \cdot A_{P/W} + \gamma_{M/W} \cdot A_{M/W} \quad (2.8)$$

von den Grenzflächenspannungen $\gamma_{P/M}$ zwischen den Partikeln und dem Monomer, $\gamma_{P/W}$ zwischen den Partikeln und der wässrigen Phase sowie $\gamma_{M/W}$ zwischen dem Monomer und der wässrigen Phase und den entsprechenden Grenzflächen $A_{P/M}$, $A_{P/W}$ sowie $A_{M/W}$ ab. Die Grenzflächenspannungen werden dabei im Wesentlichen durch die Hydrophobie von Pigment bzw. Monomer sowie die Art und Menge der verwendeten Tenside bestimmt.

Hybridpartikel stellen nun genau dann die thermodynamisch stabilste Morphologie dar, wenn:

$$\gamma_{P/W}, \gamma_{M/W} > \gamma_{P/M} \quad (2.9)$$

gilt. Ansonsten liegen Partikel und Monomer nach der Scherung separat vor. Partikel wie Ruß, welche von Natur aus hydrophob sind, weisen zu einer ebenfalls hydrophoben Monomerphase eine geringe Grenzflächenspannung $\gamma_{P/M}$ auf und sind daher prädestiniert für die Hybridbildung,^[31] während hydrophile Partikel wie Magnetit vor der Verkapselung mit Polymer erst hydrophobisiert werden müssen.^[146] Übersteigt die Hydrophobie der Partikel dabei die des Monomers, so gilt:

$$\gamma_{P/W} > \gamma_{M/W}, \quad (2.10)$$

die Pigmentpartikel werden folglich durch Scherung des Systems vom Monomer umhüllt.

2.6 Herstellung von Lackfilmen

Auf den Oberflächen von vielen erzeugten Gütern werden zum Schutz gegen Witterungseinflüsse bzw. Verschleiß, zur Verleihung von Farbe bzw. Glanz oder zur Ausstattung mit Spezialeigenschaften wie z.B. elektrischer Isolation Lackfilme aufgetragen. Dabei handelt es sich meist um eine Polymerschicht der Dicke von 1-100 μm .

In der Industrie werden Lackfilme meist durch Auftragen von Lösungen bzw. wässrigen Dispersionen eines Polymers, dem Bindemittel, auf dem Substrat sowie anschließende Trocknung hergestellt. Erfolgt diese oberhalb der Mindestfilmbildetemperatur T_f , die wenige Kelvin über der Glasatemperatur T_g des Polymers liegt, so lassen sich zusammenhängende mechanisch stabile Filme erhalten.

Bei der Herstellung von Lackfilmen spielen lösungsmittelfreie Polymerdispersionen sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus ökologischen Gründen eine zunehmende Rolle. Deren Partikel, die in der Regel zwischen 0,05 μm und 5 μm groß sind, bilden bei Verdunstung von Wasser erst eine dichte Packung und koaleszieren anschließend oberhalb T_f zu einem zusammenhängenden Film. Abhängig davon, aus welchem polymeren Material ein Lackfilm besteht, weist dieser unterschiedliche Eigenschaften auf.

Lackfilme, die keine Farbmittel enthalten, werden als Klarlacke bezeichnet. Dagegen enthalten Decklacke dispergierte Pigmente bzw. in seltenen Fällen in der Polymermatrix lösliche Farbstoffe und können dadurch das Substrat maskieren. Darüber hinaus enthalten Lackfilme häufig preiswerte Füllstoffe wie z.B. Titandioxid oder Calciumcarbonat, die als Streckmittel dessen Herstellung verbilligen und dessen Festigkeit erhöhen können.^[91]

3 Messmethoden

Im Folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit angewandten Analysemethoden beschrieben. Dabei werden jeweils der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Apparaturen erklärt.

3.1 Chromatographische Methoden

Chromatographische Methoden, darunter die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC) bzw. Gelpermeationschromatographie (GPC bzw. size exclusion chromatography, SEC), ermöglichen die Auftrennung verschiedener Verbindungen, so dass sie im Anschluss einzeln detektiert werden können.

3.1.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die HPLC ist aufgrund ihrer Empfindlichkeit und einfachen Eignung für quantitative Bestimmungen zahlreicher Verbindungsklassen, darunter von Restmonomergehalten bei Polymerisationen^[149, 150] oder unumgesetzten Reaktionspartnern bei Azokupplungen,^[151, 152] sowie zur Trennung nichtflüchtiger oder thermisch instabiler Verbindungen die meistverwendete analytische Trenntechnik überhaupt. Sie stellt ein Trennverfahren dar, bei dem die Probensubstanzen mittels einer mobilen flüssigen Phase, dem Eluent, unter hohem Druck über die stationäre Phase, die Trennsäule, transportiert werden. Die Trennung nichtionischer Verbindungen niedrigen bis mittleren Molekulargewichts ($M < 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) erfolgt dabei am besten mittels verteilungschromatographischer Methoden.

Zur Durchführung einer Verteilungschromatographie wird oberflächenbeschichtetes Trägermaterial verwendet. Die Trägermaterialien fast aller Packungen werden aus festem Kieselgel oder Kieselgelabkömmlingen hergestellt, wobei als Basis poröse mechanisch stabile Teilchen mit einem Durchmesser von 3, 5 oder 10 μm verwendet werden. Eine Reaktion der hydrolysierten Oberfläche mit Organochlorsilanen führt zur Bildung von chemisch an die Kieselgelpartikel gebundenen Siloxanen als stationäre Phase. In Packungen mit chemisch gebundenen Normalphasen enthält der organische Rest des Siloxans polare funktionelle Gruppen wie z.B. Cyano-, Diol-, Amino- oder Dimethylaminogruppen. Von größerer Bedeutung sind in der RP-Chromatographie (RP: reversed phase) eingesetzte chemisch gebundene Umkehrphasen, wobei das Siloxan durch unpolare organische Reste, meist *n*-Octyl oder *n*-Octadecyl, modifiziert ist. In dieser Phase sind die langkettigen Kohlenwasserstoffreste parallel nebeneinander und senkrecht zur Teilchenoberfläche angeordnet und verhalten sich wie ein flüssiges Kohlenwasserstoffmedium.

Die Elution wird mit Hilfe einer stark polaren mobilen Phase wie z.B. einer wässrigen Lösung herbeigeführt, die Lösungsmittel wie Methanol oder Acetonitril enthält. Die zu trennenden Substanzen sind, abhängig von ihrer Polarität, unterschiedlich zwischen der mobilen und

stationären Phase verteilt, wobei die polarste Komponente als erste eluiert, da sie in der mobilen Phase am besten löslich ist. Bei isokratischer Arbeitsweise ist die Zusammensetzung des Eluenten während des Trennvorganges konstant, im Falle von Gradientenelution wird der Eluent während des Trennvorgangs variabel zusammengesetzt, wobei sich die Trennzeit erheblich verringert, ohne dass die Auflösung der ersten Peaks darunter leidet.

Die Detektion der Verbindungen erfolgt meist durch spektroskopische Methoden wie die Messung der UV-Absorption oder Fluoreszenz bzw. durch die Messung der Brechungsindizes (RI, refractive index), aufgetragen als Funktion der Retentionszeit. Da das erhaltene Detektorsignal, d.h. die Peakfläche bzw. Peakhöhe, eines zu quantifizierenden Stoffes einer Probe neben der Konzentration von speziellen Stoffeigenschaften abhängt, so beispielsweise das UV-Signal vom Extinktionskoeffizienten, muss für jede quantitative Analyse eine Kalibrierung vorgenommen werden. Dabei werden die Detektorsignale von Lösungen unterschiedlicher bekannter Konzentration der zu quantifizierenden Substanz ermittelt und gegen die Konzentration aufgetragen, wodurch sich eine Kalibriergerade ergibt. Der schematische Aufbau eines HPLC-Geräts ist in Abbildung 3.1 gezeigt.^[153, 154]

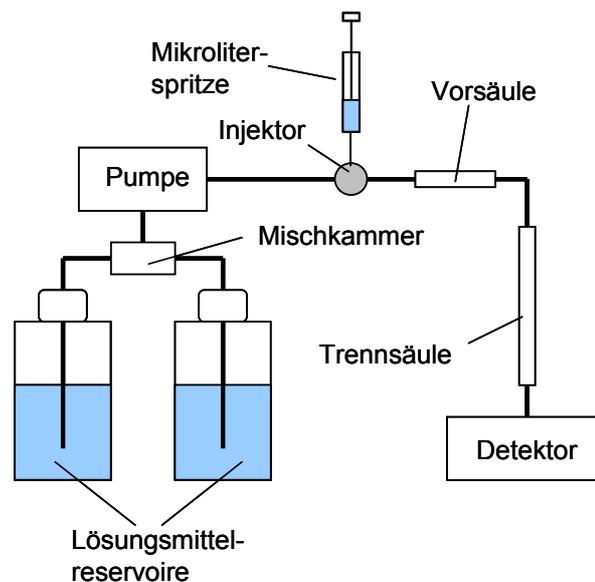


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau eines HPLC-Geräts.

3.1.2 Gelpermeationschromatographie

Die GPC stellt ein weiteres flüssigkeitschromatographisches Verfahren dar, welches sich zur Trennung von Substanzen mit Molmassen von über $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eignet, weshalb es zur Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren eingesetzt wird.

Die Packung der stationären Phase besteht dabei aus kleinen Kieselgel- oder Polymerteilchen der Größenordnung $10 \text{ }\mu\text{m}$, die ein Netzwerk aus meist zwischen 5 nm und 500 nm großen Poren enthalten, in welche die gelösten Polymermoleküle sowie das Solvenz

hineindiffundieren können. Im Unterschied zu anderen chromatographischen Verfahren erfolgt keine chemische oder physikalische Wechselwirkung zwischen den Analyten und der stationären Phase.

Bei einer angenommenen knäuelartigen kugelförmigen Gestalt weisen die polymeren Moleküle abhängig von ihrem hydrodynamischen Volumen, dem effektiven Volumen, das sie bei vollständiger Solvataion durch das Lösungsmittel einnehmen, unterschiedlich ausgeprägte Retentionen in den Poren auf. Die Knäuel werden mit abnehmender Größe zunehmend von den Poren zurückgehalten, was ansteigende Elutionsvolumina zur Folge hat. Da das Volumen eines Polymerknäuels mit steigender Molmasse zunimmt, erscheinen die Moleküle im Eluat in der Reihenfolge abnehmenden Molekulargewichts, wobei zwischen dem Elutionsvolumen und dem Logarithmus der Molmasse eine lineare Beziehung besteht. Allerdings hängt das Elutionsvolumen neben der Molmasse auch von der Art bzw. Konstitution des Polymers, dem Lösungsmittel, der Temperatur sowie der Trennsäule ab, weshalb zur Molekulargewichtsbestimmung eine Kalibrierung mit Eichproben bekannten Molekulargewichts vorgenommen werden muss. Die Konzentration der Makromoleküle im austretenden Eluat wird dabei wie in der HPLC meist über die Brechungsindices oder die Ultraviolettabsorption gemessen.^[153, 155]

3.2 Dynamische Lichtstreuung

Über die dynamische Lichtstreuung (DLS) lässt sich die Größenverteilung von Teilchen in kolloidalen Systemen, wie z.B. von (Mini-)Emulsionströpfchen oder dispergierten Partikeln, bestimmen.

Durchläuft die Strahlung eines Lasers als kohärente und intensive Lichtquelle ein kolloidchemisches System, das sich in einer durchsichtigen Küvette befindet, so kann die Zahl der in einem bestimmten Winkel ν gestreuten Photonen, welche der Intensität I des Streulichts proportional ist, mittels eines Photomultipliers gemessen werden (Abbildung 3.2). Die Phase des an Teilchen gestreuten Lichts hängt dabei von deren jeweiliger Position ab. Aufgrund der *Brownschen* Bewegung der Teilchen verändern diese permanent ihre Positionen zueinander, wodurch auch die relativen Phasen des an ihnen gestreuten Lichts mit der Zeit variieren. Somit fluktuiert auch die vom Detektor gemessene Intensität I .

Betrachtet man ein kolloidales System monodisperser Kugeln beliebiger Größe, so lässt sich aus der zeitlichen Veränderung der Intensität I des Streulichts mittels der so genannten normierten Autokorrelationsfunktion:

$$C(x) = B \cdot \exp(-D \cdot q^2 \cdot x); \quad q = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda_0} \right) \cdot \sin\left(\frac{\nu}{2}\right) \quad (3.2)$$

der Diffusionskoeffizient D der Teilchen ermitteln. Dabei ist B eine Konstante, n der Brechungsindex des Probenmediums, λ_0 die Wellenlänge des Laserlichts sowie ν der

Streuwinkel. Die Korrelationsfunktion wird aus Messungen der Intensität I in Abhängigkeit von der Zeit t berechnet, wobei diese Aufgabe in DLS-Apparaturen von speziell konstruierten Prozessoren, so genannten Korrelatoren, übernommen wird (Abbildung 3.2). Hierfür wird zuerst die Intensität I in Zeitabständen von $t = \tau$ vom Korrelator gespeichert, wobei die Zeitabstände den Intensitätsfluktuationen angepasst werden, die abhängig von der Teilchengröße im Mikro- bis Millisekundenbereich liegen. Anschließend werden die Intensitäten aufeinander folgender Zeitpunkte, $I(t)$ und $I(t+\tau)$, miteinander multipliziert, wobei diese Prozedur 10^5 bis 10^7 mal wiederholt wird. Ebenso werden die Produkte $I(t) \cdot I(t+2\tau)$, $I(t) \cdot I(t+3\tau)$ usw. gespeichert. Die gemittelten Produkte $\overline{I(t) \cdot I(t+j \cdot \tau)}$, nehmen exponentiell mit j ab. Die Wertepaare $x = j \cdot \tau$; $y = C(x) = \overline{I(t) \cdot I(t+j \cdot \tau)}$ bilden nun die Autokorrelationsfunktion ab.^[35]

Den hydrodynamischen Radius R_H der als kugelförmig angenommenen Streuzentren liefert letztlich die *Stokes-Einstein-Gleichung*:

$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (3.3)$$

Dabei ist k_B die *Boltzmann-Konstante*, T die Temperatur und η die Viskosität der Dispersion.^[158]

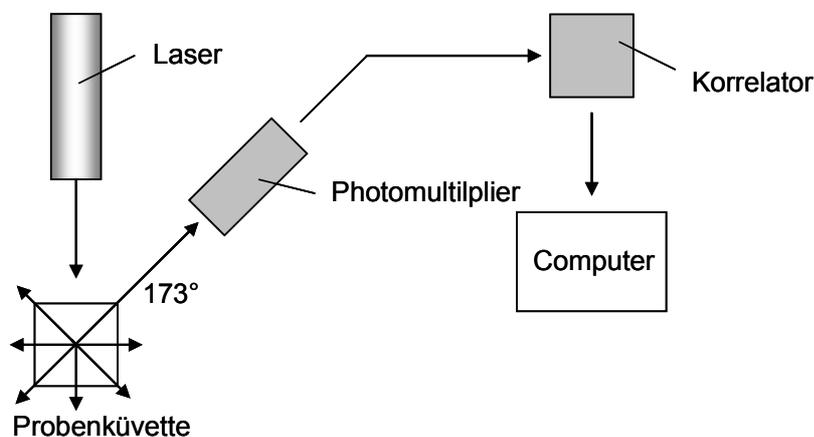


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau einer Vorrichtung zur Teilchengrößenbestimmung mithilfe der dynamischen Lichtstreuung. (Schema basierend auf Malvern Zetasizer Nano-ZS ZEN 360).

3.3 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse einer Probe in einer kontrollierten Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff oder Sauerstoff, kontinuierlich in Abhängigkeit von der in der Regel linear mit der Zeit ansteigenden Temperatur aufgezeichnet.

Moderne Geräte für die Thermogravimetrie bestehen aus einem in einen Ofen eingebauten Probenhalter, wobei die Probe letztlich in einem darauf platzierten feuerfesten inerten Tiegel erhitzt wird, einer daran gekoppelten Analysenwaage, einem Gasspülsystem zur Erzeugung einer inerten (oder manchmal auch reaktiven) Atmosphäre und einem Mikrocomputer zur Steuerung der Apparatur sowie zur Datenerfassung und -wiedergabe (siehe Abbildung 3.3).

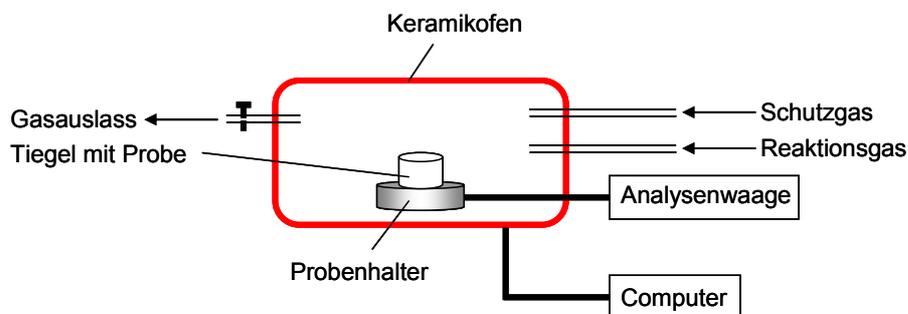


Abbildung 3.3 Schematischer Aufbau einer TGA-Messapparatur.

Beim Erhitzen kann die Probe durch Zersetzungsreaktionen sowie physikalische Prozesse wie Verdampfung, Sublimation und Desorption flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung durch Oxidationen Reaktionspartner aufnehmen. Diese Prozesse gehen mit einer Gewichtsabnahme bzw. -zunahme bei bestimmter Temperatur einher und können spezifisch für eine enthaltene Verbindung sein. Die Masse bzw. Massenprozentage als eine Funktion der Temperatur, Thermogramm oder thermische Zersetzungskurve genannt, kann dementsprechend Informationen über die Zusammensetzung einer Probe, in der vorliegenden Arbeit beispielsweise von Hybridsystemen wie polymerverkapselten Pigmentpartikeln, liefern.

3.4 Kalorimetrische Methoden

Unter Kalorimetrie versteht man Messmethoden, mit denen man Wärmeströme zwischen zwei Systemen messen kann, so z.B. die Dynamische Differentialkalorimetrie bzw. Reaktionskalorimetrie.

3.4.1 Dynamische Differentialkalorimetrie

Bei der Dynamischen Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) werden die Unterschiede im Wärmestrom zur Probensubstanz und zu einer Referenzsubstanz, ΔQ , als Funktion der Probentemperatur gemessen, während die beiden Substanzen einem Temperaturprogramm ausgesetzt sind.

Die DSC-Apparatur beinhaltet zu diesem Zweck zwei unabhängige miniaturisierte Heizplatten, auf denen sich, in der Regel in Aluminiumtiegel, zum einen die Probe, zum anderen eine Bezugsprobe (Referenzmaterial oder leerer Tiegel) befindet. Beide Tiegel

werden durch Wärmezufuhr mit der gleichen konstanten Rate $\beta = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ aufgeheizt, wobei sich über den Heizplatten die Proben- und Referenzhalter befinden, an denen Widerstandsthermometer aus Platin angebracht sind, um die Temperaturen der beiden Materialien kontinuierlich zu messen. Wird dabei beiden Heizplatten die gleiche Wärmemenge zugeführt, so differieren die Temperaturen von Probe und Referenz geringfügig, wobei diese Differenz sofort durch Zufuhr von Wärme ΔQ in den kühleren Tiegel kompensiert wird (siehe Abbildung 3.4).^[153] Der meist daran anschließende Abkühlvorgang verläuft normalerweise mit selbiger konstanter Rate, wobei auch hier gemessen wird, welcher Wärmeflussunterschied notwendig ist, um beide Proben gleichermaßen abzukühlen.

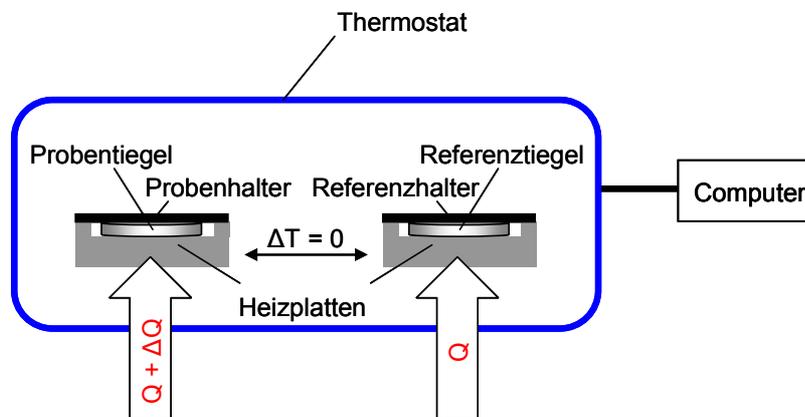


Abbildung 3.4 Vereinfachte Funktionsweise einer DSC-Apparatur.

Die Messung liefert die Änderung der zugeführten Wärme ΔQ mit der Zeit t , $\frac{d\Delta Q}{dt}$, die gegen die Temperatur aufgetragen wird. $\frac{d\Delta Q}{dt}$ entspricht dabei dem Unterschied in der Heizleistung beider Heizplatten, ΔP :

$$\frac{d\Delta Q}{dt} = \Delta P = P_{\text{Probe}} - P_{\text{Referenz}} \quad (3.4)$$

Positive Peaks zeigen endotherme Vorgänge wie Schmelzen oder endotherme chemische Reaktionen an, negative Peaks werden durch exotherme Prozesse wie Kristallisation oder exotherme chemische Reaktionen erzeugt: schließlich werden diese beim Erwärmen bzw. Abkühlen der Probe auftretenden Effekte durch Zunahme bzw. Abnahme der Leistung P kompensiert. Neben Phasenübergängen erster Ordnung wie Schmelz- oder Kristallisationsprozesse lassen sich mittels DSC auch Phasenübergänge zweiter Ordnung wie z.B. der Glasübergang eines Polymers ermitteln. Aufgrund der an diesem Übergang auftretenden Diskontinuität der Wärmekapazität C_p ist entsprechend im DSC-Diagramm eine

Stufe zu beobachten. Der Glasübergang ist keine echte thermodynamische Umwandlung, da kein Gleichgewicht zu beiden Seiten der Glastemperatur besteht. Folglich wird die Lage dieses Übergangs durch die Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst. Abbildung 3.5 zeigt ein mögliches DSC-Diagramm eines Polymers.^[158]

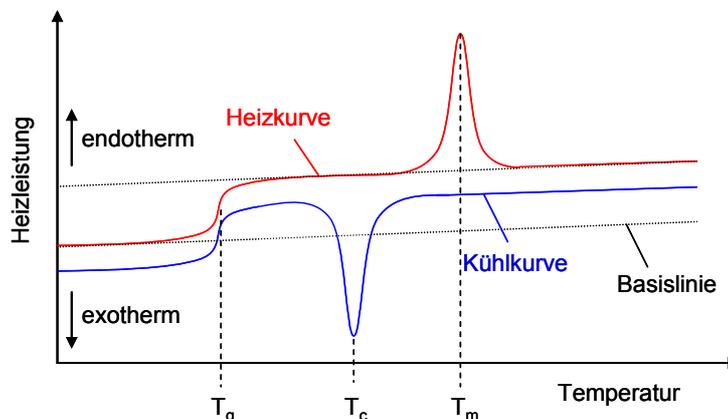


Abbildung 3.5 Mögliches DSC-Diagramm eines Polymers. (T_g Glasübergang, T_c Kristallisationsübergang, T_m Schmelzübergang).

3.4.2 Reaktionskalorimetrie

In Reaktionskalorimetern können der zeitliche Verlauf der Geschwindigkeit sowie die Gesamtwärme einer Reaktion, z.B. einer Polymerisation, bestimmt werden. In adiabatischen Kalorimetern ist der Austausch thermischer Energie zwischen Messzelle und Umgebung vernachlässigbar. Dies wird dadurch realisiert, dass die Umgebung die Temperaturänderung gut geregelt exakt mitvollzieht. Die Leistung sowie Gesamtwärme einer Reaktion werden dabei aus dem Temperaturverlauf ermittelt. Allerdings sind adiabatisch lediglich schnell ablaufende Reaktionen messbar, weshalb man sich bevorzugt isothermer Reaktionskalorimeter bedient.^[159-162] Diese weisen außerdem den Vorteil auf, dass im Gegensatz zu adiabatischen keine zusätzlichen Messungen der spezifischen Wärmen der Reaktanten und Produkte benötigt werden. Das Prinzip der isothermen Kalorimetrie besteht in der Konstanzhaltung der Temperatur des Messgefäßes mit seinem Inhalt über den gesamten Verlauf der Reaktion unter gleichzeitiger Messung der dafür aufzuwendenden kompensierenden Leistung im Vergleich zu einer Referenzprobe, welche auf selbiger Temperatur gehalten wird. Isotherme Wärmeflusskalorimeter weisen dementsprechend einen ähnlichen Aufbau auf wie DSC-Apparaturen (siehe Abbildung 3.4). Im Reaktionskalorimeter befindet sich allerdings zusätzlich ein Magnetrührer unter den Heizblöcken, um Inhomogenitäten der sich in einem Glasgefäß befindlichen Reaktionsmischung während der Reaktion zu vermeiden. Als Referenzprobe dient ein Glasgefäß, das entweder leer oder mit einem unreaktiven Referenzmaterial, wie z.B. Wasser, gefüllt ist. Zur Temperaturmessung in den beiden Zellen kommen dabei neben Widerstandsthermometern aus Metall, Keramik oder Halbleitern auch Thermoelement-Säulen zum Einsatz.^[160, 163]

3.5 Oberflächenladungsbestimmung

Um Aussagen über die Ladung der Oberfläche kolloidaler Teilchen wie z.B. Pigmentpartikeln machen zu können, können an den entsprechenden Dispersionen ζ -Potentialmessungen bzw. Partikelladungsdetektionen durchgeführt werden.

3.5.1 ζ -Potentialmessungen

Das Zetapotential ζ von geladenen Teilchen einer Dispersion lässt sich aus deren Wanderungsgeschwindigkeit in einem elektrischen Wechselfeld berechnen. Je höher die Ladung der Partikel und somit auch das Potential an ihrer Oberfläche ist, desto höher ist ihre Geschwindigkeit im elektrischen Feld. Letztere lässt sich unter Verwendung der Lasertechnik bestimmen. Wird ein Laserstrahl an den wandernden Teilchen gestreut, so weist das gestreute Licht aufgrund des Laser-Doppler-Effekts eine andere Frequenz auf. Aus dieser Frequenzänderung kann schließlich die Geschwindigkeit der Partikel berechnet werden. Bei ihrer Wanderung entlang der kontinuierlichen Phase der Dispersion bleibt immer eine gewisse Flüssigkeitsschicht mit ihren Ladungen an der Partikeloberfläche haften, weshalb das Potential an dieser Scherebene, elektrokinetisches Potential oder Zetapotential ζ genannt, betragsmäßig geringer ist als das Potential ψ_0 an der Partikeloberfläche. Da die Scherebene häufig nahe der Sternschicht liegt, wird angenommen, dass das Zetapotential näherungsweise dem Sternpotential ψ_d an der Grenze zur diffusen Ionenschicht entspricht. Unter Verwendung der *Helmholtz-Smoluchowski*-Näherung,

$$\zeta = \frac{v}{\eta \cdot \varepsilon \cdot E}, \quad (3.5)$$

kann nun aus der Teilchengeschwindigkeit v im elektrischen Feld das ζ -Potential berechnet werden. Dabei ist η die Viskosität des Mediums, ε die Dielektrizitätskonstante sowie E die elektrische Feldstärke.^[34]

3.5.2 Partikelladungsdetektion

Mittels der Partikelladungsdetektion (PLD bzw. particle charge detection, PCD) lässt sich die genaue Konzentration an Ladungen auf der Partikeloberfläche ermitteln. Der Partikelladungsdetektor besteht aus einer zylindrischen Teflonmesszelle mit zwei an ihrer inneren Wand angebrachten Elektroden, in welche Probenlösung eingefüllt werden kann. Bewegt sich darin ein motorbetriebener zylindrischer Kolben aus Teflon oder Polypropylen mit einer Frequenz von einigen Hertz (meist 5 Hz) auf und ab (siehe Abbildung 3.6), wobei der Spalt zwischen Messzelle und Kolben lediglich eine Größe von etwa 0,1 mm aufweist, fließt das Dispersionsmedium unter Druck an den an der Gefäßwand adsorbierten Teilchen vorbei. Dadurch werden die Ionen der elektrischen Doppelschicht dieser Teilchen abgeschert. Der erzeugte Ionenfluss wird als Wechselstrom mit den beiden Elektroden gemessen, die

Apparatur liefert letztlich nach Ausbildung eines Gleichgewichts das so genannte Strömungspotential, wobei dessen Vorzeichen der Ladung der Partikel entspricht.

Zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte von kolloidalen Teilchen wird ein entgegengesetzt geladener Polyelektrolyt zutitriert, um die Oberflächenladungen durch die Ladungen des Polyelektrolyten zu kompensieren. So eignet sich 0,001 M wässrige Lösung von Natriumpolyethylensulfonat für positiv geladene und Poly(diallyldimethylammonium)chlorid (PDADMAC, siehe Abbildung 3.7) für negativ geladene Teilchen. Das Potential nimmt mit zunehmendem Verbrauch der Polyelektrolytlösung betragsmäßig ab und wechselt schließlich das Vorzeichen. Aus dem Verbrauch der Titrierlösung bis zum Nulldurchgang des Potentials kann die Oberflächenladungsdichte berechnet werden.^[34]

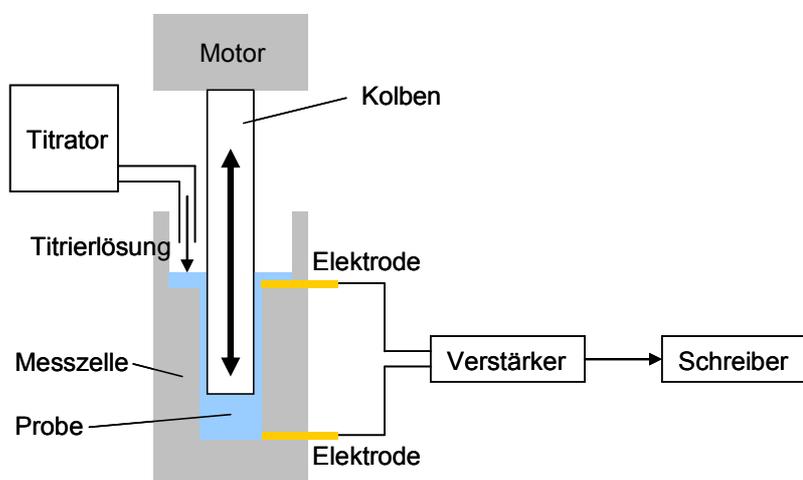


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau eines Partikelladungsdetektors.

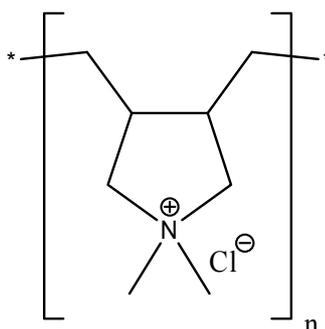


Abbildung 3.7 Strukturformel des Polyelektrolyten PDADMAC.

3.6 Grenzflächenspannungsmessung

Die Spannung an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer übersichteter Flüssigkeiten wird am Tensiometer beispielsweise mittels der *Du-Noüy*-Ringmethode bestimmt. Dazu wird ein Ring aus einer Platin-Iridium-Legierung an einem Kraftmesser aufgehängt und anschließend unter die Grenzfläche der Flüssigkeiten gebracht. Der Ring hebt beim langsamen Herausziehen eine ringförmige zweiseitige Flüssigkeitsschicht aus der Grenzfläche (siehe

Abbildung 3.8).

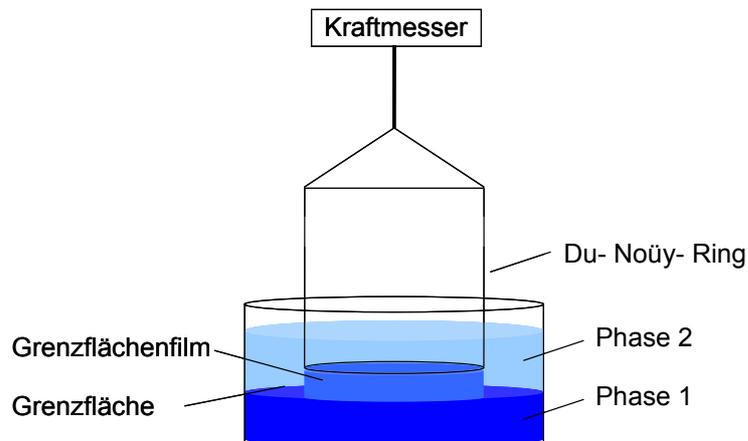


Abbildung 3.8 Experimentelle Bestimmung der Grenzflächenspannung γ zwischen zwei flüssigen Phasen mittels der *Du-Noüy*-Ringmethode.

Die dafür erforderliche Kraft F ist über:

$$F = \frac{4 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma}{\beta} \quad (3.6)$$

mit der Grenzflächenspannung γ verbunden. Sie ist außerdem proportional zur Länge des Grenzflächenfilms. Diese Länge entspricht dem doppelten Ringumfang $4 \cdot \pi \cdot r$, da auf beiden Seiten des Rings ein Grenzflächenfilm gebildet wird, wobei r dem Ringradius entspricht. Der Korrekturfaktor β berücksichtigt dabei nicht-vertikale Torsionskräfte des Ringes sowie die komplexe Form der Flüssigkeiten beim Herausziehen aus der Grenzfläche und hängt folglich von den Ringabmessungen und der Natur, genauer gesagt den Dichten, der übereinander geschichteten flüssigen Phasen ab.^[164]

Mittels der *Du-Noüy*-Ringmethode wurden in der vorliegenden Arbeit Grenzflächenspannungen zwischen inversen Miniemulsionen und Wasser bestimmt, um zu überprüfen, ob in den Miniemulsionen Mizellen vorliegen.^[35]

3.7 Ultrazentrifugation

Mittels Ultrazentrifugation unter Verwendung eines Dichtegradienten können z.B. Makromoleküle bzw. dispergierte Partikel nach ihrer Dichte getrennt werden. Der Gradient kann beispielsweise dadurch aufgebaut werden, dass man in Ultrazentrifugationsröhrchen Saccharoselösungen abnehmender Konzentration überlagert, wobei die unterste Schicht aus gesättigter Saccharoselösung und die oberste aus Wasser besteht (siehe Abbildung 3.9). Gibt man hierauf einige Tropfen der zu untersuchenden wässrigen Dispersion und zentrifugiert mit hoher Umdrehungszahl wie z.B. $41000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, sedimentieren die Partikel aufgrund der Fliehkräfte abhängig von ihrer Dichte so lange in

Richtung des Zentrifugalfeldes F_Z , bis die Dichte der Umgebung jener der Partikel entspricht.^[165]

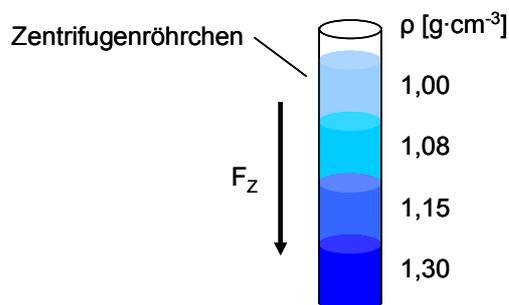


Abbildung 3.9 Darstellung eines Ultrazentrifugenröhrchens mit übereinander geschichteten Zuckerlösungen abnehmender Konzentration (Dichtegradient).

3.8 Mikroskopische Methoden

Mikroskope ermöglichen die vergrößerte Ansicht von Objekten, deren Größe unterhalb der Auflösung des menschlichen Auges liegt. So können mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bzw. Atomkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) Partikel im Nanometerbereich betrachtet werden.

3.8.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Das TEM weist einen ähnlichen Aufbau auf wie das Lichtmikroskop (siehe Abbildung 3.10). Die Lichtquelle wird durch eine Elektronenquelle ersetzt, wobei eine erhitzte Wolframdrahtspitze Elektronen emittiert, die im Folgenden durch Anlegen einer positiven Spannung fast auf Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden können. Außerdem werden im TEM anstelle optischer Linsen elektromagnetische Spulen verwendet. So dient der Kondensator der Bündelung des Elektronenstrahls, der anschließend auf das Objekt trifft. Das Bild entsteht aufgrund der elastischen Streuung der Elektronen an den Atomkernen der Probe. Gestreute Elektronen werden von einer Blende unter dem Präparat abgefangen. Folglich gelangen an Stellen hoher Massendicke (Dichte x Dicke) der Probe weniger Elektronen durch das Objektiv sowie das Projektiv, durch deren Hilfe man sowohl fokussiert als auch die Endvergrößerung einstellt, auf den Fluoreszenzschirm. Auf dem Schirm erscheinen materiereiche Stellen dementsprechend dunkel, Stellen mit wenig Materie erscheinen hell. Das TEM wird unter Hochvakuum betrieben, da Luftmoleküle den Elektronenstrahl durch Zusammenstöße ablenken würden.^[166]

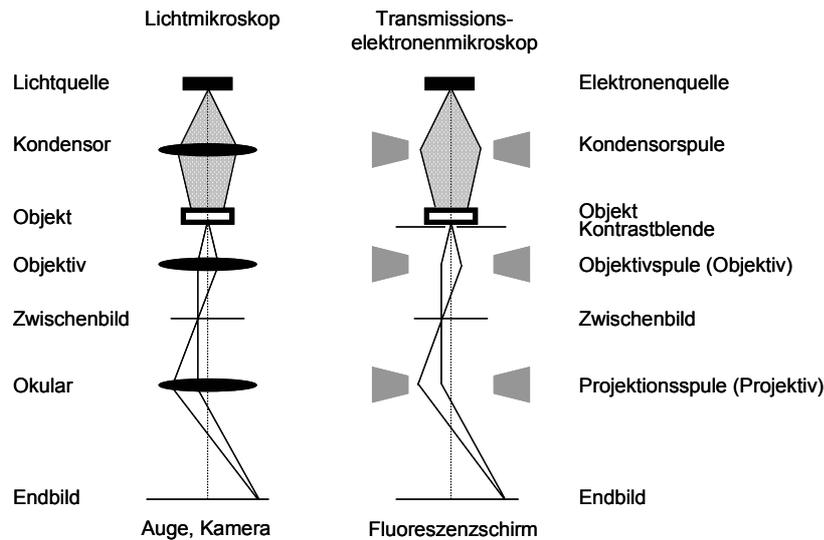


Abbildung 3.10 Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops sowie eines Lichtmikroskops zum Vergleich.

Transmissionselektronenmikroskope ermöglichen aufgrund der weitaus besseren Auflösung gegenüber Lichtmikroskopen stärkere Vergrößerungen. Elektronen besitzen Welleneigenschaften, wobei die Wellenlänge nach *de Broglie* $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ beträgt. Dabei ist h

das *Plancksche* Wirkungsquantum, m die Ruhemasse und v die Geschwindigkeit des Elektrons.^[167] Werden Elektronen durch Anlegen einer Spannung von üblicherweise der Größenordnung 100 kV beschleunigt, so lassen sich damit Wellenlängen des Elektronenstrahls von deutlich unter 0,1 Å erzielen. Gemäß der *Abbéschen* Formel,

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}, \quad (3.7)$$

wobei d dem Auflösungsvermögen, λ der Wellenlänge des Elektronenstrahls, n dem Brechungsindex des Mediums zwischen Objektiv und Probe sowie α dem Öffnungswinkel entspricht, sind damit Auflösungen von bis zu 0,1 nm sowie Vergrößerungen von über 100000 möglich. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie können mittels TEM folglich Nanopartikel für das Auge sichtbar abgebildet werden.

3.8.2 Atomkraftmikroskopie

Die Atomkraftmikroskopie ermöglicht die Untersuchung der Oberflächentopographie von beliebigen Materialien, d.h. unabhängig von deren Leitfähigkeit, bis in den atomaren Bereich. Zum Abrastern der Festkörperoberfläche wird dabei eine sehr scharfe konische bzw. pyramidale Nadel, die meist aus Silizium oder Si_3N_4 besteht, verwendet. Wird die vertikal zur Probe orientierte Nadel, die auf einem Federelement (Cantilever) sitzt, in die Nähe der Oberfläche gebracht, so wirken zwischen den Atomen der Nadelspitze und einigen

Probenatomen, die sich in unmittelbarer Nähe befinden, Kräfte. Im Kontaktmodus beträgt der Abstand deutlich unter 0,5 nm, so dass sehr starke repulsive Kräfte zwischen Nadel und Probe wirken, im Tapping-Modus dagegen mehr als 1 nm, wobei attraktive Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche wirken. Die dadurch verursachte Biegung (Kontaktmodus) bzw. Änderung der Resonanzeigenschaften (Tapping-Mode) des Federelements, deren Ausprägung jeweils von der Kraft und damit auch vom Abstand abhängt, kann gemessen werden. Beim Abrastern der Probe ermöglicht dabei ein Regelungssystem, dass die eben genannten Messgrößen konstant gehalten werden können, indem die Spitze stets den gleichen Abstand zur Oberfläche Probenoberfläche einnimmt. Damit folgt die Nadel in ihrer Bewegung letztlich der Topographie der Oberfläche, wodurch ein Höhenprofil entsteht, welches bildlich dargestellt werden kann. Die laterale Auflösung wird dabei entscheidend vom Spitzenradius beeinflusst, wobei moderne Spitzen bereits einen Radius von weniger als 10 nm aufweisen.^[168]

3.9 Röntgendiffraktometrie

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und die Gitterkonstanten der Kristalle von der gleichen Größenordnung sind, können die Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden, was formal auch als Reflexion an einer Schar paralleler äquidistanter Netzebenen betrachtet werden kann (Abbildung 3.11). Treffen zwei monochromatische sich in Phase befindliche Röntgenstrahlen auf Netzebenen des Abstands d , und werden an diesen reflektiert, so hängt der Gangunterschied Γ zwischen den reflektierten Strahlen gemäß $\Gamma = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ vom Glanzwinkel θ ab. Da konstruktive Interferenz nur dann auftritt, wenn Γ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist, ergeben sich damit Interferenzmaxima, wenn gilt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

Dieser Zusammenhang ist als *Braggsche Gleichung* bekannt.

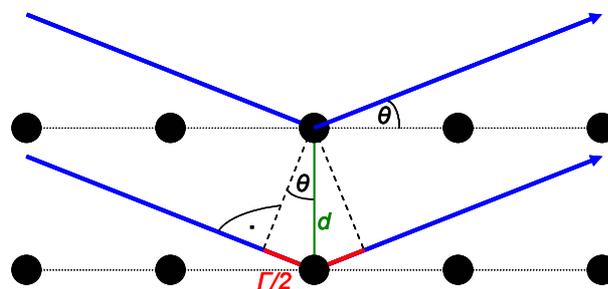


Abbildung 3.11 Beugung zweier Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristalls.

Beim *Debye-Scherrer-Verfahren* wird ein feines Kristallpulver mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Da die Kristallite statistisch verteilt sind, ist eine große Zahl von Kristallen so orientiert, dass eine bestimmte Netzebenenschar mit den Röntgenstrahlen jenen

Glanzwinkel bildet, der gemäß der *Braggschen* Gleichung zu konstruktiver Interferenz führt. Die von dieser Netzebenenschar reflektierten Strahlen liegen auf dem Mantel eines Kegels mit Öffnungswinkel 4θ , welcher mittels einer zylindrisch um das Pulverpräparat lokalisierten Kamera ermittelt werden kann. Da sich aus den Winkeln, bei denen konstruktive Interferenz auftritt, gemäß der *Braggschen* Gleichung die Abstände sämtlicher Netzebenenscharen eines Kristalls ermitteln lassen, können mittels dieses Verfahrens Kristallstrukturen bestimmt werden. Amorphe Materialien erscheinen im so genannten Diffraktogramm, bei dem die Intensität der reflektierten Strahlung gegen den Winkel 2θ aufgetragen wird, im Gegensatz zu kristallinen Substanzen nicht in Form scharfer Signale, sondern als Bande, da sie über keine Fernordnung verfügen.^[169]

Beim Vorliegen unendlich vieler übereinander liegenden Netzebenen addieren sich die an ihnen reflektierten Röntgenquanten nur dann zu einer messbaren Intensität auf, wenn die Gangunterschiede an benachbarten Netzebenen reflektierter Strahlen genau $n \cdot \lambda$ betragen. Ansonsten interferiert ein an einer Netzebene reflektiertes Röntgenquantum stets destruktiv mit an bestimmten entfernten Netzebenen reflektierten Quanten, die Quanten löschen sich somit aus. Kristallite bestehen allerdings aus einer endlichen Zahl an Netzebenen, weshalb messbare Interferenzen auch dann auftreten, wenn besagte Gangunterschiede geringfügig von $n \cdot \lambda$ abweichen. Je kleiner Kristallite sind, je weniger parallele Netzebenen also vorliegen, desto stärker darf die Abweichung vom Glanzwinkel θ der *Braggschen* Gleichung sein, bei der noch messbare Interferenzen auftreten, desto breiter werden folglich die Signale im Diffraktogramm. Aufgrund der Divergenz des verwendeten $\text{CuK}\alpha_1$ -Primärstrahls verursacht dabei auch das Messgerät an sich eine Signalverbreiterung von üblicherweise $0,05$ - $0,15^\circ$. Die Substanz-Halbhöhenbreite β des Signals lässt sich bei angenommener *Gauß*-Form aus:

$$HB^2 = b^2 + \beta^2 \quad (3.9)$$

ermitteln, wobei HB der gemessenen Halbhöhenbreite und b der Geräte-Halbhöhenbreite entspricht. Die Kristallitdicke L liefert letztlich die von *Scherrer*, *Bragg & Bragg* aufgestellte Gleichung:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (3.10)$$

wobei K eine kristallformabhängige Konstante ist.^[170]

Mittels Röntgendiffraktometrie lassen sich somit beispielsweise der kristalline Anteil und die Kristallstruktur sowie -größe von Pigmenten bzw. Farbstoffen bestimmen.

4 Experimenteller Teil

Zuerst wird die Durchführung von Azokupplungsreaktionen in direkter bzw. inverser Miniemulsion zur Herstellung von Farbstoff- bzw. Farbpigment-Nanopartikeln beschrieben. Anschließend werden die Verkapselung organischer Pigment-Nanopartikel mit verschiedenen Polymermaterialien sowie die Herstellung eines polymeren Lackfilms auf Basis von Ruß S160 vorgestellt. Zuguterletzt werden die in dieser Arbeit eingesetzten Analysegeräte bzw. -methoden vorgestellt.

Pigmentgehalte von Dispersionen beziehen sich jeweils auf die Gesamtformulierung, Tensidgehalte werden bezogen auf das Pigment angegeben. Bei der Dispergierung von Pigmenten durchgeführte Vorhomogenisierungsprozesse wurden mittels eines Ultraturrax (IKA-Ultra-Turrax T25 basic, Achsentyp S25 N-18G) vorgenommen. Sofern nicht anders erläutert, wurden sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Scherprozesse zur Miniemulgierung bzw. Dispergierung von Pigmenten unter Zuhilfenahme eines Branson Digital Sonifier 450-D (Spitze: ½“) durchgeführt. Dabei sollten Puls-Modus (jeweils Wechsel von 5 s Puls und 10 s Pause) sowie Eiskühlung die Erwärmung der jeweiligen Probe gering halten, um Polymerisation bzw. Zerfall temperaturempfindlicher Verbindungen, wie beispielsweise von Diazoniumsalzen, während der Ultraschallbehandlung zu vermeiden. Die angegebene Scherdauer beinhaltet dabei jeweils ausschließlich die Pulsphasen.

4.1 Synthese des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol in direkter Miniemulsion

4.1.1 Diazotierung von 4-Nitroanilin

Zu 20 g Wasser und 5,52 g (40,0 mmol) 4-Nitroanilin wurden bei 70 °C 11,98 g (101,9 mmol) 31% iger Salzsäure gegeben, wobei die Base als Hydrochlorid in Lösung geht. Die Diazotierung erfolgte durch Zugabe von 17,38 g (44,0 mmol) 17,5% Natriumnitrit-Lösung innerhalb von 10 min bei 0-5 °C, gefolgt von 30 min Rühren bei 0 °C, um eine vollständige Reaktion zu erzielen. Überschüssiges Nitrit wurde durch Zugabe von 480 mg (5,0 mmol) Amidosulfonsäure entfernt. Dann wurde die Diazoniumsalz-Lösung gepuffert. Dazu wurde der pH-Wert einer Lösung von 1,51 g (11,1 mmol) Kaliumdihydrogenphosphat und 3,87 g (22,2 mmol) Dikaliumhydrogenphosphat in 50 g Wasser durch Zutropfen von 1 M Natronlauge auf $pH = 7,5$ eingestellt und diese Pufferlösung zu 9,27 g (6,70 mmol) der klaren Diazoniumsalzlösung gegeben.

4.1.2 Herstellung der N,N-Diethylanilin-Miniemulsion

Eine Lösung von 42 mg Hexadecan in 1,00 g (6,70 mmol) N,N-Diethylanilin wurde in einer Lösung von 400 mg Lutensol AT50 in 9 g Wasser miniemulgiert (3 min, 90% Amplitude).

4.1.3 Azokupplungsreaktion

Die gepufferte Diazoniumsalz-Lösung wurde zur Miniemulsion, welche die Kupplungskomponente enthält, gegeben, wobei spontan eine intensive Rotfärbung auftritt (Probe NS33). Die Dispersion wurde über Nacht gerührt. Die Systeme wurden vor dem Zusammengeben bzw. während der Reaktion auf 20 °C temperiert.

4.1.4 Herstellung des Farbstoffpulvers

Aufgereinigtes Farbstoffpulver wurde durch mehrfaches Waschen der gefriergetrockneten Azofarbstoff-Dispersion sowohl mit Wasser zur Entfernung von Salzen und des Tensids Lutensol AT50 als auch mit Cyclohexan zur Entfernung von Hexadecan erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 1,25 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, CH₂CH₃), 3,48 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H, CH₂CH₃), 6,73 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 7,89 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 7,90 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, 2-H, 6-H), 8,31 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H).

4.2 Reaktionen in inverser Miniemulsion

Sämtliche Reaktionen in inverser Miniemulsion wurden bei 20 °C durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Miniemulsionen, welche die jeweiligen Reaktionspartner in separaten Tröpfchen enthielten, sowohl vor dem Zusammengeben als auch während der Reaktion auf 20 °C temperiert.

4.2.1 Synthese des Azopigments Yellow 180 (PY180)

Die Herstellung von Nanopartikeln des PY180 in inverser Miniemulsion wurde im acetatgepufferten bzw. phthalatgepufferten Milieu durchgeführt.

4.2.1.1 Diazotierung von 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan

Zu 10 g Wasser und 2,44 g (10,0 mmol) 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan wurden bei 70 °C 2,32 g (19,7 mmol) 31%iger Salzsäure zugegeben, wobei die Base als Hydrochlorid in Lösung geht. Nach Zugabe weiterer 3,67 g (31,2 mmol) 31%iger Salzsäure und 5 g Wasser wurde die Mischung auf 0-5 °C gekühlt. Die Diazotierung wurde mittels Zugabe von 3,79 g (22,0 mmol) 40%iger Natriumnitrit-Lösung innerhalb von 10 min durchgeführt, wobei die Temperatur nicht über 18 °C ansteigen darf, gefolgt von 30 min Rühren bei 10 °C, um die Vollständigkeit der Reaktion zu erreichen. Überschüssiges Nitrit wurde durch Zugabe von 240 mg (2,5 mmol) Amidosulfonsäure entfernt. Das System wurde durch Zugabe einer Lösung von 2,72 g (20 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 3,00 g (50,0 mmol) Essigsäure und 2,52 g Wasser acetatgepuffert bzw. durch Zugabe einer Lösung von 4,85 g (20 mmol) Dikaliumphthalat und 10,21 g (50,0 mmol) Kaliumhydrogenphthalat in 150 g Wasser phthalatgepuffert.

4.2.1.2 Herstellung der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen

Zur Herstellung der acetatgepufferten Diazoniumsalz-Miniemulsion wurden 1,74 g acetatgepuffertes Diazoniumsalzlösung, die 0,5 mmol diazotiertes 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan enthielten, in einer Lösung von 174 mg des amphiphilen Blockcopolymers P(B/E-EO), das aus einem Poly(butylen-*co*-ethylen)-Block ($M_w = 3700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einem Polyethylenoxid-Block ($M_w = 3300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) besteht, in 15,66 g Cyclohexan dispergiert (3 min, lediglich 70% Amplitude, um den thermischen Zerfall des Diazoniumsalzes zu verhindern).

Zur Herstellung der phthalatgepufferten Diazoniumsalz-Miniemulsion wurden 9,63 g phthalatgepufferte Diazoniumsalzlösung, die 0,5 mmol diazotiertes 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan enthielten, in einer Lösung von 964 mg P(B/E-EO) in 43,32 g Cyclohexan dispergiert (5 min, lediglich 70% Amplitude, um den thermischen Zerfall des Diazoniumsalzes zu verhindern).

Zur Herstellung der die Kupplungskomponente enthaltenden Miniemulsion wurden zuerst 1,92 g (8,24 mmol) 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazol in einer Lösung von 898 mg (22,4 mmol) Natriumhydroxid in 13,82 g Wasser gelöst. Anschließend wurden 2,08 g davon, die 1,03 mmol Enolat enthalten, in einer Lösung von 208 mg P(B/E-EO) in 18,72 g Cyclohexan miniemulgiert (5 min, 90% Amplitude).

4.2.1.3 Azokupplungsreaktion

Bei Probe NS20US wurde nach dem Mischen der acetatgepufferten Diazoniumsalz-Miniemulsion sowie der die Kupplungskomponente enthaltenden Miniemulsion erneut geschert (3 min, lediglich 70% Amplitude, um die thermische Zersetzung des Diazoniumsalzes zu vermeiden). Die Miniemulsion wurde anschließend über Nacht gerührt.

Bei Probe NS20 bzw. NS64 wurde nach dem Mischen der acetatgepufferten Diazoniumsalz-Miniemulsion bzw. der phthalatgepufferten Diazoniumsalz-Miniemulsion sowie der die Kupplungskomponente enthaltenden Miniemulsion auf erneute Scherung verzichtet, die Dispersion wurde jeweils über Nacht gerührt.

4.2.1.4 Herstellung des Pigmentpulvers

Pigmentpulver kann durch mehrfaches Waschen der gefriergetrockneten pigmenthaltigen Miniemulsion sowohl mit Cyclohexan, um das Tensid P(B/E-EO) zu entfernen, als auch mit Methanol, um unumgesetztes Acetolon auszuwaschen, bzw. mit Wasser zur Entfernung von Salzen erhalten werden.

^{13}C -CP/MAS-NMR δ [ppm]: 24,5; 68,2; 101,3; 108,2; 113,0; 121,5; 125,0; 127,1; 129,7; 131,3; 146,7; 157,4; 162,8; 201,0.

4.2.1.5 Redispergierung von PY180 in Wasser bzw. Cyclohexan

Eine wässrige Dispersion von PY180 wurde hergestellt, indem eine Lösung von 200 mg (20,0 Gew.-%) Natriumdodecylsulfat (SDS) in 8,8 g Wasser zu 1 g (10 Gew.-%) Pigmentpulver gegeben wurde und die Mischung anschließend gerührt (1 h, 1000 U·min⁻¹) sowie geschert (90 min, 90% Amplitude) wurde.

Das Pigmentpulver kann außerdem in Cyclohexan mittels Rühren der Mischung (1 h, 1000 U·min⁻¹) und anschließender mehrtätiger Scherung im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H (Bandelin electronic), Frequenz: 35 kHz, Leistung: 320 W) redispergiert werden.

4.2.2 Kinetische Untersuchung der acetatgepufferten Synthese von PY180

Um die Kinetik der acetatgepufferten Azokupplungsreaktion in inverser Miniemulsion zu untersuchen, sollte die Menge an gebildetem Pigment in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestimmt werden. Dazu wurde sowohl die Kupplungsreaktion analysiert, welche nach bloßem Mischen der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen auftritt (Probe NS20), als auch jene, die unter zusätzlicher Scherung des Systems stattfindet (Probe NS20US). Zu diesem Zweck wurden zu bestimmten Zeitpunkten jeweils etwa 1,5 g Miniemulsion mit flüssigem Stickstoff eingefroren, um die Kupplungsreaktion zu stoppen, und anschließend gefriergetrocknet. Das erhaltene Pulver wurde mehrfach mit 1 M Salzsäure gewaschen, um Salze, darunter unreaktiertes Bisdiazoniumsalz, zu entfernen. Anschließend wurde das Pulver mehrfach mit 1 M Natronlauge gewaschen, um unumgesetztes Acetolon zu entfernen, sowie mit Wasser bzw. Methanol zur Entfernung von Natriumhydroxid bzw. von potentiell während dem Gefriertrocknungsprozess phenolverkohtem Diazoniumsalz. Das letztlich erhaltene Pulver setzte sich aus Pigment und dem Tensid P(B/E-EO) zusammen, wobei der Pigmentgehalt mittels Elementaranalyse bestimmt werden konnte.

4.2.3 Diffusion in inverser Miniemulsion

Es sollte untersucht werden, auf welchem Weg die Kupplungspartner bei der in Kapitel 4.2.1.3 beschriebenen Azokupplung nach bloßem Mischen der inversen Miniemulsionen zusammengeführt werden. Zu diesem Zweck wurden essigsäure, salzsäure bzw. Kaliumhydrogenphthalat-haltige wässrige Phase sowie Säure-Base-Indikator enthaltende basische wässrige Phase separat in Cyclohexan dispergiert, die hergestellten Miniemulsionen zusammengegeben und die Säure-Base-Reaktion jeweils mit dem bloßen Auge anhand der farblichen Veränderung mit der Zeit beobachtet (siehe Kapitel 4.2.3.1-4.2.3.4).

4.2.3.1 Reaktion von Essigsäure bzw. Phthalsäure mit Natriumhydroxid bei der gepufferten Synthese von PY180

Die Miniemulsion, welche acetatgepufferte bzw. phthalatgepufferte wässrige Lösung von diazotiertem 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan enthielt, sowie die Miniemulsion, welche in Natronlauge gelöstes 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazol enthielt, wurden wie in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben hergestellt. Allerdings beinhalten die basischen Tröpfchen 0,1 Gew.-% Orange I. Die pinkfarbene Enolatminiemulsion wurde zur acetatgepufferten bzw. phthalatgepufferten Diazoniumsalzminiemulsion gegeben, wobei die Pinkfärbung spontan bzw. innerhalb von etwa 5 min kontinuierlich zu gelb umschlägt (Probe NS40 bzw. NS65). Anschließend wurde die Miniemulsion einige Minuten nachgerührt.

4.2.3.2 Reaktion von Essigsäure mit Natriumhydroxid

Die saure Miniemulsion wurde mittels Dispergierung (5 min netto, 90% Amplitude) einer Lösung von 41 mg Natriumchlorid in 828 mg (0,83 mmol) 1 M Essigsäure in einer Lösung von 87 mg P(B/E-EO) in 7,82 g Cyclohexan hergestellt. Die pinkfarbene basische Miniemulsion wurde mittels Dispergierung (5 min netto, 90% Amplitude) von 750 mg (0,72 mmol) 1 M Natronlauge, welche 0,1 Gew.-% Orange I enthielt, in einer Lösung von 75 mg P(B/E-EO) in 6,75 g Cyclohexan hergestellt und zur farblosen essigsäuren Miniemulsion gegeben, wobei die Farbe spontan zu gelb umschlägt (Probe NS38). Anschließend wurde die Miniemulsion einige Minuten nachgerührt.

4.2.3.3 Reaktion von Salzsäure mit Natriumhydroxid

Die saure Miniemulsion wurde mittels Dispergierung (4 min netto, 90% Amplitude) einer Lösung von 42 mg Natriumchlorid in 846 mg (0,83 mmol) 1 M Salzsäure in einer Lösung von 89 mg P(B/E-EO) in 7,99 g Cyclohexan hergestellt. Die basische Miniemulsion wurde mittels Dispergierung (5 min netto, 90% Amplitude) von 754 mg (0,72 mmol) 1 M Natronlauge, welche 0,5 Gew.-% Lackmus enthielt, in einer Lösung von 75 mg P(B/E-EO) in 6,79 g Cyclohexan hergestellt. Die Lackmuslösung wurde dabei durch Extraktion von 75 mg Lackmus in 15,0 g 1 M Natronlauge hergestellt, wobei der Feststoff anschließend abfiltriert wurde. Die blaue basische Miniemulsion wurde zu der farblosen sauren Miniemulsion gegeben, wobei die Farbe innerhalb von etwa 3 min kontinuierlich zu rosa umschlägt (Probe NS29). Anschließend wurde die Miniemulsion einige Minuten nachgerührt.

4.2.3.4 Reaktion von Phthalsäure mit Natriumhydroxid

Die saure Miniemulsion wurde mittels Dispergierung (4 min netto, 90% Amplitude) einer Lösung von 42 mg Natriumchlorid in 850 mg (0,083 mmol) 0,1 M wässriger Kaliumhydrogenphthalatlösung in einer Lösung von 89 mg P(B/E-EO) in 7,99 g Cyclohexan hergestellt. Die pinkfarbene basische Miniemulsion wurde mittels Dispergierung (5 min netto,

90% Amplitude) einer Lösung von 36 mg Natriumchlorid in 721 mg (0,072 mmol) 0,1 M Natronlauge, die 0,1 Gew.-% Orange I enthielt, in einer Lösung von 76 mg P(B/E-EO) in 6,81 g Cyclohexan hergestellt und zur farblosen sauren Miniemulsion gegeben, wobei die Farbe innerhalb von etwa 4 min kontinuierlich zu gelb umschlägt (Probe NS63). Anschließend wurde die Miniemulsion einige Minuten nachgerührt.

4.2.3.5 Verteilung von Säure zwischen wässriger Phase und Cyclohexanphase der sauren Miniemulsion

Die Verteilung der in den sauren Miniemulsionen aus Kapitel 4.2.3.1-4.2.3.4 enthaltenen Essig-, Salz- bzw. Phthalsäure zwischen deren wässriger Phase und deren Cyclohexanphase sollte bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die saure wässrige Phase nicht wie in Kapitel 4.2.3.1-4.2.3.4 beschrieben in einer Lösung von P(B/E-EO) in Cyclohexan miniemulgiert, sondern mit der gleichen Menge an Cyclohexan überschichtet, wobei das System im Folgenden geschüttelt wurde. Der Anteil an Säure, welcher dann in der organischen Phase lokalisiert war, wurde drei Mal in jew. 50 mL Wasser ausgeschüttelt und die vereinten wässrigen Phasen anschließend mit 0,1 M Natronlauge titriert.

4.3 Verkapselung organischer Pigment-Nanopartikel mit Polymer

Nanopartikel des gelben Azopigments Yellow 74 (PY74) sowie des magentafarbenen Chinacridon-Pigments Violet 19 (PV19) sollten mit Polymer verkapselt werden. Dabei wurden mittels SDS anionisch stabilisierte Nanodispersionen von PY74 bzw. PV19 wie von Clariant bereitgestellt eingesetzt (siehe Tabelle 4.1). Die ebenfalls zu verkapselnden mittels Lutensol AT50 nichtionisch stabilisierten Nanodispersionen von PY74 bzw. PV19 sowie die mittels Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) kationisch stabilisierte Nanodispersion von PV19 wurden wie im Folgenden beschrieben hergestellt.

4.3.1 Dispergierung organischer Pigmente

4.3.1.1 Herstellung nichtionisch stabilisierter Dispersionen von PY74

Nichtionisch stabilisierte Dispersionen von PY74 mit Lutensol AT50-Gehalten zwischen 30 und 100 Gew.-% (siehe Tabelle 4.1) wurden mittels Lösung verschiedener Mengen von weiterem Lutensol AT50 in einer von Clariant zur Verfügung gestellten Pigmentdispersion bestehend aus 10 Gew.-% PY74 und 15 Gew.-% Lutensol AT50 hergestellt.

4.3.1.2 Herstellung nichtionisch stabilisierter Dispersionen von PV19

Nichtionisch stabilisierte Dispersionen von PV19 mit Lutensol AT50-Gehalten zwischen 30 und 100 Gew.-% (siehe Tabelle 4.1) wurden durch Zugabe von 90 g verschieden konzentrierter wässriger Lösungen von Lutensol AT50 zu jeweils 10 g (10 Gew.-%) Pigment, Rühren der Mischungen bei 800 U·min⁻¹ über Nacht, Vorhomogenisierung (15 min, 24000 U·min⁻¹) und anschließender Scherung (90 min, 90% Amplitude) hergestellt.

4.3.1.3 Herstellung kationisch stabilisierter Dispersion von PV19

Eine kationisch stabilisierte Dispersion von PV19 (siehe Tabelle 4.1) wurde durch Zugabe einer Lösung von 3,75 g (25 Gew.-%) Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) in 131 g Wasser zu 15 g (10 Gew.-%) PV19, Rühren der Mischung bei 800 U·min⁻¹ über Nacht, Vorhomogenisierung (15 min, 24000 U·min⁻¹) und anschließender Scherung (90 min, 90% Amplitude) hergestellt.

Tabelle 4.1 Eigenschaften der für die Verkapselung mit verschiedenen Polymeren eingesetzten Pigmentdispersionen.

Farbe	Typ	Pigment				Tensid	
		Dichte	Partikeldurchmesser ^{a)}	PDI ^{a)}	Anteil ^{b)}	Typ	Anteil ^{c)}
		g·cm ⁻³	nm	-	Gew.-%		Gew.-%
Gelb	PY74	1,41	132	0,316	17,0	SDS	8,8
					9,9		30,0
Gelb	PY74	1,41	143	0,242	9,8	Lutensol AT50	40,0
					9,7		50,0
					9,2		100,0
Magenta	PV19	1,47	89	0,181	20,0	SDS	17,5
Magenta	PV19	1,47	99	0,254	10,0	CTMA-Cl	25,0
					10,0		30,0
Magenta	PV19	1,47	94	0,211	10,0	Lutensol AT50	40,0
					10,0		50,0
					10,0		100,0
Schwarz	Ruß S160	1,70-1,90	129	0,221	9,1	Lutensol AT50	18,5

^{a)}Bestimmt mittels DLS; ^{b)}bezogen auf die Gesamtformulierung; ^{c)}bezogen auf das Pigment.

4.3.2 Polymerumhüllung organischer Pigmente

Anionisch, kationisch bzw. nichtionisch stabilisierte Nanopartikel der Pigmente PY74 bzw. PV19 sollten mit verschiedenen Polymeren verkapselt werden. Als Monomer wurden hierfür Styrol, verschiedene (Meth-)Acrylate (Butylmethacrylat, Butylacrylat bzw. Methylmethacrylat) sowie Mischungen aus 50 Gew.-% Styrol und 50 Gew.-% Butylmethacrylat, Butylacrylat bzw. Methylmethacrylat eingesetzt (siehe Tabelle 4.2).

4.3.2.1 Herstellung der Monomer-Miniemulsionen

Zur Herstellung der Miniemulsionen wurden eine Ölphase, bestehend aus 6 g Monomer, 250 mg Hexadecan und 250 mg des öllöslichen Azoinitiators AIBN bzw. V-59, und eine Tensidlösung von 72 mg SDS, 72 mg CTMA-Cl bzw. 600 mg Lutensol AT50 in 24 g Wasser zusammengegeben. Nach Rühren der Mischungen zur Voremulgierung (1 h, $1500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$) wurde jeweils miniemulgiert (2 min, 90% Amplitude).

4.3.2.2 Pigmentverkapselung mit Polymeren

Zur Verkapselung der Pigmentpartikel mit verschiedenen Polymeren wurde zu 25 g der jeweiligen Pigmentdispersion jene Menge Monomer-Miniemulsion gegeben, die dem Gewichtsverhältnis von Pigment zu Monomer von 80:20 entspricht. Die zugegebene Miniemulsion wurde dabei jeweils durch das gleiche Tensid stabilisiert wie die Pigmentdispersion.

Die Dispersionen wurden anschließend bei $1500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 30 min gerührt, für 2 min bei 50% Amplitude geschert, erneut bei $1500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 40 min gerührt und nochmals für 2 min bei 70% Amplitude geschert. Die Polymerisation wurde dann bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht durchgeführt. Da vollständiger Umsatz der Polymerisationen angestrebt wurde, wurde der Gasraum der Reaktionskolben minimiert.

4.3.2.3 Synthese der pigmentfreien Polymerlatices

Sämtliche SDS-stabilisierten Monomer-Miniemulsionen, die in den in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Verkapselungen eingesetzt wurden, wurden in separaten Experimenten in Abwesenheit von Pigment bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht polymerisiert (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2 Verkapselung von Pigmentdispersionen mit verschiedenen polymeren Materialien sowie Herstellung pigmentfreier Polymerlatices.

Probenname (Pigment/Polymer- Hybriddispersion)	Pigmentdispersion			Monomer-Miniemulsion			Probenname (Pigmentfreie Polymerlatex)	
	Pigmenttyp	Tensid	Anteil (Tensid) ^{a)} Gew.-%	Monomer	Anteil (Monomer) ^{b)} Gew.-%	Comonomer		Anteil (Comonomer) ^{b)} Gew.-%
NS250	PY74	SDS	8,8	Styrol	100	-	-	NS204
NS255C	PY74	Lutensol AT50	30,0	Styrol	100	-	-	-
NS255D	PY74	Lutensol AT50	40,0	Styrol	100	-	-	-
NS255E	PY74	Lutensol AT50	50,0	Styrol	100	-	-	-
NS263A	PY74	Lutensol AT50	100,0	Styrol	100	-	-	-
NS183	PV19	SDS	17,5	Styrol	100	-	-	NS204
NS230	PV19	SDS	17,5	BMA	100	-	-	NS236
NS242	PV19	SDS	17,5	BA	100	-	-	NS245
NS238	PV19	SDS	17,5	MMA	100	-	-	NS237
NS219	PV19	SDS	17,5	BMA	50	Styrol	50	NS216
NS227	PV19	SDS	17,5	BA	50	Styrol	50	NS223
NS224	PV19	SDS	17,5	MMA	50	Styrol	50	NS222
NS265B	PV19	CTMA-Cl	25,0	Styrol	100	-	-	-
NS259A	PV19	Lutensol AT50	30,0	Styrol	100	-	-	-
NS262A	PV19	Lutensol AT50	40,0	Styrol	100	-	-	-
NS259B	PV19	Lutensol AT50	50,0	Styrol	100	-	-	-
NS259E	PV19	Lutensol AT50	100,0	Styrol	100	-	-	-

^{a)}Bezogen auf das Pigment; ^{b)}bezogen auf die Gesamtmonomermenge.

4.4 Herstellung von mit Ruß pigmentierten polymeren Lackfilmen

Ruß S160 sollte in wässriger Lösung von Lutensol AT50 dispergiert und die Rußpartikel mit verschiedenen polymeren Materialien verkapselt werden. Die entstandenen Hybridpartikel wurden anschließend zur Herstellung pigmentierter Lacke auf Polyurethanbasis herangezogen.

4.4.1 Dispergierung von Ruß S160

Eine nichtionisch stabilisierte Dispersion von Ruß S160 (siehe Tabelle 4.1) wurde durch Zugabe einer Lösung von 1,7 g (18,5%) Lutensol AT50 in 90 g Wasser zu 9,2 g (9,1%) Ruß S160, Rühren der Mischung bei $800 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ über Nacht, Vorhomogenisierung (2 min, $24000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) und anschließende Scherung (3 min, 90% Amplitude) hergestellt.

4.4.2 Herstellung von Ruß S160/Polymer-Hybridpartikeln

Bei der Verkapselung der Rußpartikel mit Polymer wurden als Monomer Styrol, Butylmethacrylat bzw. Methylmethacrylat sowie verschiedene Monomermischungen eingesetzt (siehe Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3 Zur Polymerverkapselung von Ruß S160 eingesetzte Monomere bzw. Monomermischungen.

Probenbezeichnung	Anteil Styrol ^{a)}	Anteil BMA ^{a)}	Anteil MMA ^{a)}
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
NS227A	0	100	0
NS227B	25	75	0
NS227C	50	50	0
NS227D	75	25	0
NS227E	100	0	0
NS228B	0	75	25
NS228C	0	50	50
NS228D	0	25	75
NS228E	0	0	100

^{a)}Bezogen auf die Gesamtmonomermenge.

4.4.2.1 Herstellung der Monomer-Miniemulsionen

Zur Herstellung der Miniemulsionen wurden eine Ölphase, bestehend aus 6 g Monomer, 250 mg Hexadecan und 250 mg des öllöslichen Azoinitiators V-59, und eine Tensidlösung von 100 mg Lutensol AT50 in 24 g Wasser zusammengegeben. Nach Rühren der Mischungen zur Voremulgierung (1 h, $1500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) wurde miniemulgiert (2 min, 90% Amplitude).

4.4.2.2 Rußverkapselung mit unterschiedlichen polymeren Materialien

Die Verkapselung von Ruß mit verschiedenen Polymeren wurde wie in 4.3.2.2 beschrieben durchgeführt.

4.4.2.3 Synthese der pigmentfreien Polymerlatices

Sämtliche Monomer-Miniemulsionen, welche in den in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Verkapselungen eingesetzt wurden, wurden in separaten Experimenten in Abwesenheit von Pigment bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht polymerisiert.

4.4.3 Herstellung pigmentierter Lackfilme auf Polyurethanbasis

Die Dispersionen der Ruß/Polymer-Hybridpartikel wurden bei Raumtemperatur unter Rühren bei $500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem offenen Becherglas durch Verdampfung von Wasser auf Feststoffgehalte von 30% bis 40% eingedickt. Anschließend wurde jeweils jene Menge Bindemitteldispersion U9160, einer Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 32-34 Gew.-% sowie einer Mindestfilmbildetemperatur von etwa $45 \text{ }^\circ\text{C}$, mit dem Spatel in die hergestellten Pigmentpasten eingerührt, welche dem Gewichtsverhältnis von polymerem Bindemittel zu Feststoff (Rußpaste) von 10:1 entspricht. Das Bindemittel wurde dabei jeweils in zwei Portionen von zuerst 25%, dann 75% eingerührt. Um homogene Mischungen zu erhalten, wurde jeweils nachgerührt (5 min , $500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$). Mittels einer Rakel wurden $0,2 \text{ mm}$ dicke Filme auf Glasplatten aufgetragen, wobei die Lackfilmbildung durch Trocknung der Filme im Ofen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min erfolgte. Zum Vergleich wurde mit wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben hergestellter Rußdispersion analog verfahren.

4.5 Geräte und Methoden

Partikelladungsdetektion

Die Oberflächenladungsdichten von Dispersionen bei verschiedenem pH wurden mittels eines Partikelladungstektors PCD 02 (Mütek) mit angeschlossenem Titriergerät 702 SM Titrino (Metrohm) ermittelt. Dazu wurden 100 mg reine bzw. mit Polystyrol verkapselte Dispersion von PV19 oder 200 mg reine bzw. mit Polystyrol verkapselte Dispersion von Ruß S160 mit salzsaurem Wasser von $pH = 3$ oder mit Natriumhydroxid enthaltendem Wasser von $pH = 9$

auf 100,0 g Lösung verdünnt, was Partikelkonzentrationen von etwa 0,02 Gew.-% entspricht, und anschließend 10 mL davon mit 1 mM Lösung von Poly(diallyldimethylammonium)chlorid titriert (5 Wiederholungen).

Bestimmung des Feststoffgehaltes

Die Feststoffgehalte der hergestellten Dispersionen wurden mittels eines RH 120-3 Gravimeters (Kern) ermittelt.

Tensiometrie

Grenzflächenspannungsmessungen wurden an einem DCAT 11 Tensiometer (DataPhysics) unter Verwendung der *Du-Noüy*-Ringmethode bei 20 °C durchgeführt (10 Wiederholungen). Durchmesser bzw. Dicke des Pt-Ir-Rings RG11 betragen 18,7 mm bzw. 0,37 mm.

Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

Zur Bestimmung von Kristallinitäten bzw. Kristallstrukturen pulverartiger Verbindungen wurden an einem X Pert MPD Pro (PANalytical) bei Raumtemperatur unter Verwendung von Cu-K_α - Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm) die Streuintensitäten im Bereich zwischen 5° und 110° gemessen. Die Kristallitdicken L wurden aus den Halbwertsbreiten von aus statistischen Gründen jeweils drei Signalen bestimmt, wobei die Konstante K - wie bei unbekannter Kristallitform üblich - zu $K = 0,9$ gesetzt wurde.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionen wurden mittels eines UV/Vis-Spektrometers Lambda 16 (Perkin-Elmer) bei 20 °C untersucht. Die Absorption von inversen Miniemulsionen zwischen 200 nm und 800 nm wurde nach Verdünnung mit Cyclohexan gemessen. Reaktionen in inverser Miniemulsion wurden mittels Absorptionsmessung unverdünnter Systeme bei konstanter Wellenlänge gegen die Reaktionszeit untersucht.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Flüssig-¹H-NMR-Spektren in deuteriertem Chloroform (CDCl₃) wurden an einem DRX400-Spektrometer (Bruker, 400,13 MHz) aufgenommen, wobei das Lösungsmittelsignal als Referenz diente ($\delta_{\text{H}}(\text{CHCl}_3) = 7,26$ ppm).

¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren von Pigmentpulver wurden an einem DSX400 Spektrometer (Bruker, 400 MHz) bei einer Rotationsfrequenz von 13 kHz und Protonen-Breitband-Entkopplung bei einer Leistung von 200 W aufgenommen, wobei Glycin als externer Standard ($\delta_{\text{C}} = 176,0$ ppm (1H, COOH)) diente.

Thermogravimetrische bzw. Elementaranalyse

Die quantitative Zusammensetzung von gefriergetrockneten Proben wurde mittels Elementaranalyse (C,H,N) bzw. thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt. Die Elementaranalysen wurden dabei an einem Vario EL (Elementar) durchgeführt. Das thermische Verhalten wurde mit einem TGA/SDTA851e (Mettler-Toledo) analysiert, wobei mit einer Rate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Stickstoffatmosphäre (Gasfluss: $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) aufgeheizt wurde.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden an einem EM 400 Elektronenmikroskop (Philips) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV (Auflösung: 5 nm) durchgeführt. Dazu wurden verdünnte Dispersionen jeweils auf ein 400 mesh Kupfernetz aufgetragen und trocken gelassen. Polybutylmethacrylat-haltige Hybriddispersionen wurden nach dem Trocknen mit Kohlenstoff beschichtet, um das Schmelzen des Polymers zu verhindern. Es wurde keine zusätzliche Kontrastierung vorgenommen. Um die Azofarbstoff-Nanopartikel zu analysieren, wurde die entsprechende Dispersion vorher mittels mehrfacher Zentrifugation in einem $100000 \text{ Membranfilter}$ (Ausschlussvolumen: $100000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) für jeweils 5 min bei $2500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ dialysiert, wobei sowohl die anorganischen Salze als auch das Tensid entfernt wurden.

Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Atomkraftmikroskopie (AFM) der Azofarbstoff-Nanopartikel wurde am im Tapping-Modus operierenden Multi Mode SPM Mikroskops (Digital Instruments), das mit einem aluminiumbeschichteten Olympus Si-Cantilever (Olympus, Kraftkonstante etwa $2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, Resonanzfrequenz etwa 70 kHz , monolithische pyramidenförmige Silikonspitze mit einem Radius von weniger als 10 nm) ausgestattet war, durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden $10 \text{ }\mu\text{L}$ der analog der TEM-Preparation dialysierten Dispersion auf ein Glimmer-Substrat (Plano) aufgetragen und mittels Rotationsbeschichtung (engl. *spin-coating*) für 2 min bei $2000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ an einem WS-400A-6TFM (Laurell Technologies Corporation) eine dünne Partikelschicht erzeugt.

Reaktionskalorimetrie

Die Kinetik verschiedener Polymerisationen wurde mittels eines μRC -Mikroreaktionskalorimeters (Thermal Hazard Technology) bestimmt. Dazu wurden 1 g Dispersion bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert. Die Reaktionszeit startete, als die Probe in die vorgeheizte Zelle des Kalorimeters gegeben wurde.

Dynamische Lichtstreuung (DLS) und ζ -Potentialmessungen

Die Teilchendurchmesser und das ζ -Potential wurden an einem Zetasizer Nano-ZS ZEN 360 (Malvern) mit einem roten Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) und einem Streuwinkel von 173° gemessen.

Zur Bestimmung der Teilchendurchmesser wässriger Systeme wurde ein Tropfen mit 1-1,5 mL destilliertem Wasser, welches bei der Analyse von direkten Miniemulsionen zur Stabilisierung gegen Kollisionen 3 Gew.-% Lutensol AT50 enthielt, verdünnt und bei 25°C gemessen. Enthielten Systeme Cyclohexan als kontinuierliche Phase, so wurde entsprechend mit Cyclohexan verdünnt und bei 20°C gemessen. DLS-Messungen liefern ein Z-Average, d.h. einen Intensitätsmittelwert des Durchmessers, sowie einen Polydispersitätsindex, PDI, welcher Informationen über die Breite der Teilchengrößenverteilung liefert.

Zur Messung des ζ -Potentials wurden die Dispersionen mit 10^{-3} M KCl-Lösung auf Konzentrationen von etwa 0,1 Gew.-% verdünnt.

Präparative Ultrazentrifugation

Mittels Ultrazentrifugation wurden Informationen über die Verkapselungseffizienz erhalten. Dazu wurde die Menge an Dispersion polymerverkapselter Pigmente, welche 2,5 mg Polymer enthält, in ein Ultrazentrifugationsröhrchen gegeben, das einen aus vier übereinander geschichteten Saccharose-Lösungen mit Dichten zwischen $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $1,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufgebauten Dichtegradienten enthält. Anschließend wurde in einer L8-M-Ultrazentrifuge (Beckmann) zentrifugiert. Als Referenz wurde mit einer pigmentfreien Polymerlatex, die 2,5 mg des gleichen Polymermaterials enthielt, analog verfahren.

Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Glasübergangstemperaturen von Polymeren wurden mittels DSC bestimmt. Dabei wurden gefriergetrocknete Proben in einem DSC 7 (Perkin Elmer) mit einer Rate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von -50°C auf $+180^\circ\text{C}$, bzw. bei Polymeren, welche anteilig bzw. ausschließlich aus Butylacrylat hergestellt wurden, von -140°C auf $+50^\circ\text{C}$, bei einem Stickstofffluss von $20,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgeheizt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichte \overline{M}_w sowie die Polydispersität $\text{PD} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ der Polymere wurden mittels GPC ermittelt. Dazu wurden 10 mg gefriergetrocknete Probe in 2 mL CHCl_3 gelöst und filtriert (Spritzenfilter: PTFE-Membran, Porengröße: $5 \mu\text{m}$). Die GPC-Anlage bestand aus einer P580 Pumpe (Dionex), zwei SDV-Säulen (PSS, $5 \mu\text{m}$ Partikelgröße, mixed bed-Säule, Molmassentrennleistung: $200\text{-}2\cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einem RI 410 Detektor (Waters) bzw. UV 486 Detektor (Waters, $\lambda = 254 \text{ nm}$). Zur Ermittlung der Molekulargewichte wurden dabei

Polystyrol- bzw. Polymethylmethacrylat (PMMA)-Kalibrierkurven verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Messungen zur Bestimmung des Umsatzes von Diazotierungs- und anschließenden Azokupplungsreaktionen sowie von Polymerisationen wurden an einer HPLC-Anlage bestehend aus einer HPG 680 A Pumpe (Dionex), einer Acclaim120-Säule (Dionex, Umkehrphase, C18, 4,6 mm Durchmesser, 150 mm Länge, 5 µm Partikelgröße, 120 Å Porengröße) und einem UVD170U-Detektor (Dionex) durchgeführt. Zur Probenfiltration wurden Teflon-Spritzenfilter (Schleicher & Schuell, 0,45 µm Porengröße), zur Herstellung der mobilen Phase Wasser (HPLC Gradient grade) bzw. Essigsäure (Suprapur) verwendet.

Zur Analyse von Azofarbstoffdispersion wurden 500 mg davon mit Methanol auf 10 mL aufgefüllt und nach 15 min 20 µL mittels Filtration vom Flockulat befreiter Lösung injiziert. Nach isokratischer Auftrennung (mobile Phase: 70% Methanol, 30% gepuffertes Wasser von pH = 5,0, hergestellt durch Lösen von 1,344 g (22,38 mmol) Essigsäure und 3,28 g (40 mmol) Natriumacetat in 2 L Wasser; Fließgeschwindigkeit: 1,0 mL·min⁻¹) wurde N,N-Diethylanilin UV-detektiert bei $\lambda = 210$ nm bzw. *p*-Nitroanilin und *p*-Nitrophenol bei $\lambda = 300$ nm.

Zur Analyse von Azopigmentminiemulsion wurden 50 mg mittels Gefriertrocknung erhaltenem Pigmentpulver mit Methanol auf 10 mL aufgefüllt, für 15 min in einem Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H (Bandelin electronic), Frequenz: 35 kHz, Leistung: 320 W) extrahiert und anschließend 20 µL mittels Filtration vom Pigment befreiter Lösung injiziert. Nach Gradiententrennung (mobile Phase: Mischung aus Methanol und wie oben beschrieben hergestelltem acetatgepuffertem Wasser von pH = 5,0, wobei der Wassergehalt nach 2,5 min von 70% innerhalb von 2,5 min linear auf 40% abgesenkt und anschließend konstant gehalten wurde; Fließgeschwindigkeit: 1,0 mL·min⁻¹) wurde 1,2-Bis-(2-amino-phenoxy)ethan UV-detektiert bei $\lambda = 210$ nm sowie 5-Acetoaceticamino-benzimidazolone bei $\lambda = 254$ nm.

Zur Bestimmung von bei Polymerisationsreaktionen unumgesetztem Monomer wurden 2 g Dispersion mit Methanol auf 10 mL aufgefüllt und nach 15 min 20 µL mittels Filtration vom Flockulat befreiter Lösung injiziert. Nach Gradiententrennung (mobile Phase: Mischung aus Methanol und Wasser, das 0,1 Gew.-% Essigsäure enthält, wobei der Wassergehalt innerhalb von 5 min linear von 60% auf 40% abgesenkt und anschließend konstant gehalten wurde; Fließgeschwindigkeit: 1,0 mL·min⁻¹) wurden die Monomere UV-detektiert bei $\lambda = 210$ nm.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Durchführung von Reaktionen im beschränkten Raum. Dabei kann es sich um Tröpfchen einer Miniemulsion handeln (siehe Kapitel 5.1) oder aber um an der Oberfläche von Nanopartikeln adsorbierten Schichten (siehe Kapitel 5.2 bzw. 5.3).

5.1 Reaktionen in Nanotröpfchen bzw. an deren Oberfläche

In dieser Arbeit sollte eine in wässriger Tensidlösung miniemulgierte flüssige hydrophobe Verbindung durch Zugabe einer hydrophilen Komponente an der Grenzfläche der Tröpfchen zur kontinuierlichen Phase zur Reaktion gebracht und dabei einphasige Nanopartikel erzeugt werden. In Kapitel 5.1.1 wird beispielhaft gezeigt, dass sich auf diesem Weg die Dispersion eines hydrophoben Farbstoffs darstellen lässt.

Darüber hinaus lassen sich Reaktionen zwischen hydrophilen Verbindungen in den Tröpfchen einer inversen Miniemulsion herbeiführen. Reaktionen, die bereits bei Raumtemperatur ablaufen, lassen sich dabei in Miniemulsionen durchführen, indem man zuerst inverse Miniemulsionen herstellt, deren Tröpfchen separat die Reaktionspartner enthalten, und diese nach dem Zusammengeben schert. Im Zuge der Co-Sonifizierung der Miniemulsionen werden die Reaktanten durch scherbedingte Spaltung und anschließende Fusion der Tröpfchen zusammengeführt. Die Reaktion findet daraufhin spontan in den neu gebildeten Nanotröpfchen, d.h. im begrenzten Raum, statt.^[22] Kapitel 5.1.2 beschreibt beispielhaft die Herstellung von Pigment-Nanopartikeln.

5.1.1 Darstellung einer Nanodispersion des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol in direkter Miniemulsion

Es war die Absicht, Tröpfchen einer direkten Miniemulsion durch Zugabe einer Komponente von außen zur Reaktion zu bringen. So wurde in dieser Arbeit beispielhaft ein hydrophober wasserunlöslicher Farbstoff, d.h. ein Dispersionsfarbstoff, durch Zugabe der wässrigen Lösung eines Diazoniumsalzes zu einer aus Tröpfchen einer hydrophoben aromatischen Kupplungskomponente in Wasser bestehenden Miniemulsion mittels Azokupplung in Form einer Nanodispersion dargestellt (siehe Abbildung 5.1).

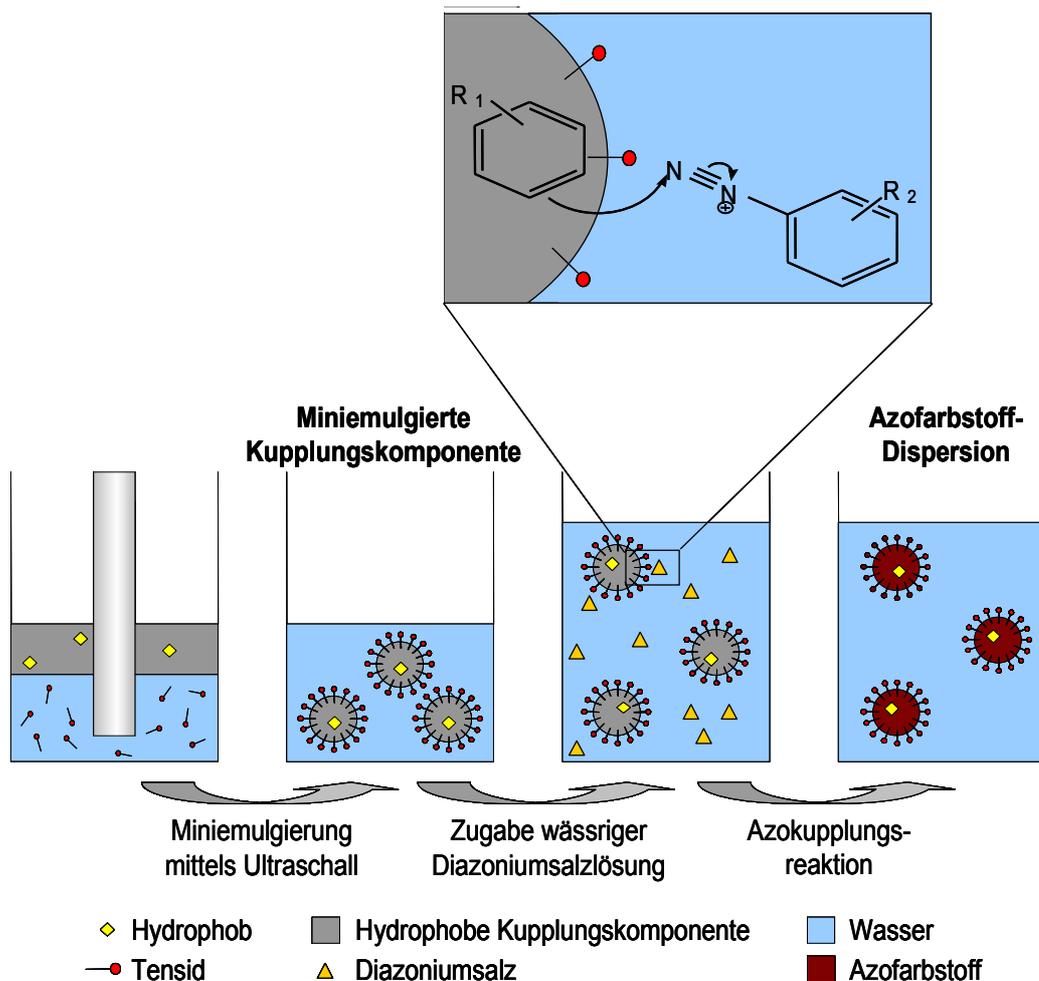


Abbildung 5.1 Herstellung eines Dispersionsfarbstoffs durch Azokupplung an der Oberfläche von Miniemulsionströpfchen.

5.1.1.1 Selektive Auswahl der Kupplungspartner

Aus mehreren Gründen wurden zur Herstellung des hydrophoben Azofarbstoffs als Diazoniumsalz bzw. Kupplungskomponente diazotiertes *p*-Nitroanilin bzw. *N,N*-Diethylanilin eingesetzt:

- *N,N*-Diethylanilin weist bei der Reaktionstemperatur der durchzuführenden Azokupplung von 20 °C eine recht geringe Löslichkeit in Wasser von lediglich 0,2 g·L⁻¹ auf, weshalb die Kupplungskomponente quasi ausschließlich in den Öltröpfchen der Miniemulsion (siehe Abbildung 5.2) lokalisiert sein sollte. Dies stellt in Aussicht, dass die Azokupplung nach Zugabe der Diazoniumsalzlösung (siehe Abbildung 5.2) an der Grenzfläche der Tröpfchen zur wässrigen kontinuierlichen Phase stattfindet.
- Da das verwendete Diazoniumsalz aus einer ebenfalls nur geringfügig wasserlöslichen Verbindung hervorgeht - die Wasserlöslichkeit von *p*-Nitroanilin beträgt bei 20 °C 0,5 g·L⁻¹ - sollten aus der Grenzflächenreaktion Nanopartikel des wasserunlöslichen Farbstoffs hervorgehen.

- N,N-Diethylanilin stellt aufgrund des Diethylaminosubstituenten ferner einen aktivierten Aromaten dar, wodurch im Allgemeinen mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit ablaufende Azokupplungen in Aussicht gestellt werden können.^[63] Azokupplungsreaktionen des strukturell verwandten N,N-Dimethylanilins verlaufen bei Verwendung von im Vergleich zu diazotiertem unsubstituiertem Anilin unreaktiven Diazoniumsalzen, beispielsweise solchen, die einen mesomeriestabilisierenden *p*-Alkoxy substituenten enthalten, allerdings derart langsam, dass als Konkurrenzreaktion ein ausgeprägter Zerfall des Diazoniumsalzes zu beobachten ist. Bei Verwendung diazotierten *p*-Nitroanilins verläuft die Azokupplungsreaktion dagegen mit weit höherer Geschwindigkeit, weshalb ein Zerfall des Diazoniumsalzes in diesem Fall nicht zu beobachten ist. Diazotiertes *p*-Nitroanilin stellt aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppe ein äußerst elektrophiles und folglich reaktives Diazoniumsalz dar. N,N-Diethylanilin kann als tertiäres Amin keine N-Kupplungen als Nebenreaktion eingehen,^[69] wobei dessen C-Kupplungen aufgrund des sterisch anspruchsvollen Aminosubstituenten vermutlich ausschließlich in *para*-Position zur Diethylaminogruppe stattfinden. Diese Regioselektivität ist bei Azokupplungsreaktionen von N,N-Dimethylanilin mit unterschiedlichsten Diazoniumsalzen zu beobachten.^[77]
- Ein weiterer Vorteil der Verwendung diazotierten *p*-Nitroanilins ist die kristallisationsfördernde Wirkung der Nitrogruppe.^[74] Auf die Bedeutung von Kristallinität bzw. Kristallstruktur und -form für die coloristischen bzw. technologischen Eigenschaften der hergestellten Farbstoffpartikel wird noch umfassend eingegangen.



Abbildung 5.2 Hydrogenphosphatgepufferte Lösung diazotierten 4-Nitroanilins (links) bzw. direkte Miniemulsion der Kupplungskomponente N,N-Diethylanilin (rechts).

5.1.1.2 Stabilisierung der Miniemulsion

In wässriger Lösung von Lutensol AT50 miniemulgiertes N,N-Diethylanilin enthielt zur Unterdrückung der *Ostwald*-Reifung Hexadecan. Zur Stabilisierung der Miniemulsion, welche einen dispersen Anteil von 10 Gew.-% aufweist, gegen Koaleszenz wurde nichtionisches Tensid verwendet, da die Tröpfchen einer mittels Natriumdodecylsulfat (SDS) ionisch stabilisierten Miniemulsion bei Zugabe von Diazoniumsalzlösung aufgrund deren hohen Ionenstärke koagulieren. Zwar kann Salzzugabe durch Herabsetzung der

Lösungsmittelgüte auch die stabilisierende Wirkung eines nichtionischen Tensids verringern, allerdings lassen sich elektrostatisch stabilisierte Tröpfchen durch Salzzugabe wesentlich leichter destabilisieren.^[34]

5.1.1.3 Hydrogenphosphatpufferung der Diazoniumsalzlösung

Die Lösung diazotierten *p*-Nitroanilins wurde vor deren Zugabe zur N,N-Diethylanilin-Miniemulsion mit Dikaliumhydrogenphosphat/Kaliumdihydrogenphosphat auf $pH = 7,0$ gepuffert. Auf die Bedeutung der Pufferung dieser Azokupplungsreaktion wird bei der Diskussion des Reaktionsumsatzes noch näher eingegangen.

5.1.1.4 Azokupplungsreaktion

Gibt man die gepufferte Diazoniumsalzlösung bei 20 °C zur miniemulgierten Kupplungskomponente, tritt eine spontane intensive Rotfärbung auf. Dabei wird eine Dispersion wasserunlöslicher roter Azofarbstoff-Partikel erhalten (Probe NS33, siehe Abbildung 5.3).



Abbildung 5.3 Dispersion des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol.

Zur Stabilisierung des Heterophasensystems wurden etwa 20 Gew.-% Lutensol AT50 bezogen auf den produzierten Azofarbstoff eingesetzt. Wie mittels dynamischer Lichtstreuung gezeigt werden konnte, sind die Tröpfchen der miniemulgierten Kupplungskomponente 278 nm groß, während die daraus hervorgehenden Farbstoffpartikel mit 296 nm einen etwas höheren Durchmesser aufweisen (siehe Tabelle 5.1). Geringere Mengen an verwendetem Tensid führten zu ausgeprägter Koagulation der Teilchen während der Azokupplung. Offensichtlich ist eine ausreichend dichte Belegung der Partikeloberfläche Voraussetzung für eine wirksame sterische Stabilisierung der Farbstoffdispersion. Die unzureichende Belegung von Partikeln mit polymerem nichtionischem Tensid kann zu deren Koagulation führen, wenn Tensidmoleküle durch laterale Verschiebung während der Annäherung zweier Teilchen aus der Kontaktzone abgedrängt werden und die Teilchen sich anschließend weiter nähern, bis die *Van-der-Waals*-Wechselwirkung einsetzt.^[34]

Tabelle 5.1 Größe der Tröpfchen der N,N-Diethylanilin-Miniemulsion bzw. der Partikel des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol.

Heterophasensystem	$D^{a)b)}$	PDI ^{b)}	$L^{c)d)}$	$s(L)^{c)e)}$	$B^{c)d)}$	$s(B)^{c)e)}$	$H^{c)d)}$	$s(H)^{c)e)}$
	nm	-	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Miniemulsion	278	0,306	-	-	-	-	-	-
Farbstoffdispersion	296	0,224	577	129	116	31	409	110

^{a)} D = Durchmesser; ^{b)}bestimmt mittels DLS; ^{c)} L = Länge, B = Breite, H = Höhe; ^{d)}arithmetisches Mittel, bestimmt durch Abmessung der in der dreidimensionalen AFM-Aufnahme aus Abbildung 5.8 sichtbaren Farbstoffpartikel; ^{e)} s = Standardabweichung der Stichprobe.

5.1.1.4.1 Umsatz der Azokupplung

p-Nitroanilin und N,N-Diethylanilin wurden bei der Azokupplungsreaktion stöchiometrisch eingesetzt. Die mittels HPLC-Analyse bestimmte Menge an unumgesetztem *p*-Nitroanilin bzw. N,N-Diethylanilin ist mit 0,2% bzw. 1,0% vernachlässigbar, sowohl die Diazotierung als auch die Azokupplung verlaufen damit quasi vollständig. Dabei unterliegen während der Farbstoffsynthese, wie ebenfalls mittels HPLC ermittelt werden konnte, nur 0,1% des *p*-Nitroanilins der Phenolverkochung zu *p*-Nitrophenol. Entscheidend für den vollständigen Umsatz der Azokupplungsreaktion ist deren hohe Reaktionsgeschwindigkeit, welche an der spontan auftretenden intensiven Rotfärbung beim Zusammengeben der Kupplungspartner ersichtlich ist. Die Azokupplung verläuft mit einer derart hohen Geschwindigkeit, dass die Kinetik kalorimetrisch nicht einfach ermittelt werden kann. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Kupplungsreaktion nach höchstens einer Minute abgeschlossen ist. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist der Zerfall des temperaturempfindlichen Diazoniumsalzes vernachlässigbar, folglich findet nahezu jedes N,N-Diethylanilin-Molekül einen Reaktionspartner. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit kann zum einen dadurch erklärt werden, dass diazotiertes *p*-Nitroanilin durch dessen elektronenziehende Nitrogruppe ein äußerst elektrophiles und folglich reaktives Diazoniumsalz darstellt. Dagegen bleiben bei der Kupplung 25% des eingesetzten Diethylanilins unumgesetzt, wenn man stattdessen vergleichsweise unreaktives diazotiertes 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan, d.h. ein *ortho*-alkoxy-substituiertes und folglich mesomeriestabilisiertes Diazoniumsalz, verwendet. In diesem Fall findet als Konkurrenzreaktion zur Azokupplung Phenolverkochung statt, was an der zunehmenden Braunfärbung der Dispersion während der Azokupplung ersichtlich ist. Zum anderen konnte der pH-Wert des Systems durch die Hydrogenphosphatpufferung der eingesetzten Diazoniumsalzlösung bei $pH = 7,0$ trotz der im Zuge der Azokupplung freiwerdenden Säure über den gesamten Verlauf der Azokupplungsreaktion nahezu konstant gehalten werden. Der pH-Wert betrug nach erfolgter Kupplung $pH = 6,6$. C-Kupplungen aromatischer Diazoniumsalze mit durch eine Aminogruppe aktivierten aromatischen Kupplungskomponenten sind nach *Beranek* und *Vecera*^[69] durch eine ausgeprägte

pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisiert. Das Diazoniumsalz reagiert dabei stets mit der nucleophilen basischen Form der Kupplungskomponente, d.h. dem freien Amin. Dessen Konzentration und damit auch die Kupplungsgeschwindigkeit k nimmt bis kurz vor Erreichen des pK_s -Wertes des protoniertenamins mit steigendem pH um eine Zehnerpotenz pro pH-Einheit zu. So steigt beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit k von Azokupplungen des *N,N*-Dimethylanilins, dessen protonierte Form in 20%igem Ethanol bei 20 °C einen pK_s -Wert von 5,29 aufweist, bis etwa $pH = 4,5$ um Faktor 10 pro pH-Einheit an. Anschließend flacht die Kupplungsgeschwindigkeit immer mehr ab und bleibt schließlich bei pH-Werten von über 6,5 konstant, da hier der Anteil an unreaktivem protoniertem Amin bereits vernachlässigbar klein ist. Da nun die protonierte Form des in dieser Arbeit eingesetzten Diethylanalogons einen vergleichbaren pK_s -Wert aufweisen sollte, ist davon auszugehen, dass *N,N*-Diethylanilin bei der durchgeführten hydrogenphosphatgepufferten Azokupplung im Bereich von $pH = 6,6-7,0$ nahezu vollständig in der unprotonierten reaktiven Form vorliegt. Außerdem tritt eine reversible Umwandlung des Diazoniumions in dessen korrespondierendes Diazotat-Anion (ArN_2O^-), das äußerst reaktiv ist, aber aufgrund seiner ausgeprägten Nucleophilie keine Azokupplungsreaktionen eingeht, nach Wittwer und Zollinger^[72] erst im alkalischen Milieu auf. Dabei nimmt das Diazoniumion ein Hydroxid-Ion auf, wobei das entstehende instabile Diazohydroxid sofort mit einem zweiten Hydroxid-Ion unter Bildung des Diazotat-Anions reagiert (siehe Abbildung 5.4).

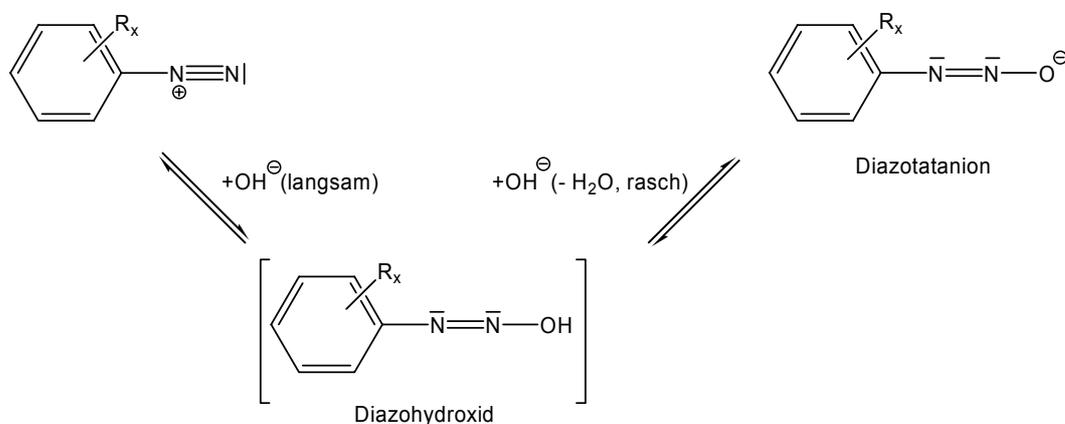


Abbildung 5.4 Reaktion eines diazierten Benzolderivats zum korrespondierenden Diazotat im alkalischen Milieu.

Zwar findet die Azokupplung nicht in Lösung, sondern in einer Miniemulsion statt, d.h. die Reaktion kann ausschließlich an der Grenzfläche der Tröpfchen zur kontinuierlichen Phase stattfinden, aber die in einem cm^3 Miniemulsion enthaltenen *N,N*-Diethylanilin-Tröpfchen haben eine Oberfläche von etwa $1,2 m^2$. Die hohe Geschwindigkeit der Azokupplungsreaktion wird daher auch durch die große Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern ermöglicht.

5.1.1.4.2 Regioselektivität der Azokupplung

Zur Bestimmung der Regioselektivität der Kupplungsreaktion von N,N-Diethylanilin mit diazotiertem *p*-Nitroanilin wurde das in Abbildung 5.5 gezeigte aufgereinigte Farbstoffpulver mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Das Pulver wurde durch mehrfaches Waschen der gefriergetrockneten Azofarbstoff-Dispersion sowohl mit Wasser zur Entfernung von bei der Azokupplung entstandenem Natriumchlorid, der Puffersalze Kaliumdihydrogenphosphat bzw. Dikaliumhydrogenphosphat und des Tensids Lutensol AT50 als auch mit Cyclohexan zur Entfernung von Hexadecan erhalten. Die Azokupplungsreaktion findet ausschließlich in *para*-Position zur Diethylaminogruppe statt. Der aufgereinigte Farbstoff enthält - wie mittels Integration der Peaks im Spektrum ermittelt werden konnte - etwa 1,5 Gew.-% Tensid.



Abbildung 5.5 Aufgereinigtes Pulver des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol.

5.1.1.5 Physikalische Eigenschaften der Farbstoffpartikel

Wie bereits erwähnt, werden die technologischen und coloristischen Eigenschaften von Partikeln von deren physikalischen Eigenschaften beeinflusst.^[7] Im Folgenden werden daher Kristallinität, Morphologie bzw. Größe der hergestellten Farbstoffpartikel analysiert.

5.1.1.5.1 Kristallinität

Die Kristallinität eines Farbmittels hängt von den Synthesebedingungen ab. So verschlechtern beispielsweise während einer Azokupplung im System vorliegende Tenside häufig die Kristallisationsbedingungen.^[29] Anhand des Röntgendiffraktogramms konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit mittels Azokupplungsreaktion in direkter Miniemulsion hergestellten Farbstoffpartikel trotz des Einsatzes verhältnismäßig hoher Tensidmengen zur Stabilisierung der entstandenen Dispersion einen hohen kristallinen Anteil aufweisen (siehe Abbildung 5.6). Dies sollte sich positiv auf deren technologische und coloristische Eigenschaften auswirken. So besitzen kristalline Farbmittel eine geringere Gitterenergie als amorphe, was erhöhte Lösungsmittelechtheit bewirkt. Außerdem weisen Kristalle im Vergleich zu (teilweise) amorphen Partikeln aufgrund der geringeren spezifischen Oberfläche niedrigere Neigung zu Agglomeration auf bzw. lassen sich leichter dispergieren. Dies wirkt sich positiv auf die (Langzeit-)Stabilität von hergestellten Dispersionen bzw. die Redispergierbarkeit daraus gewonnenen Pulvers aus.^[7]

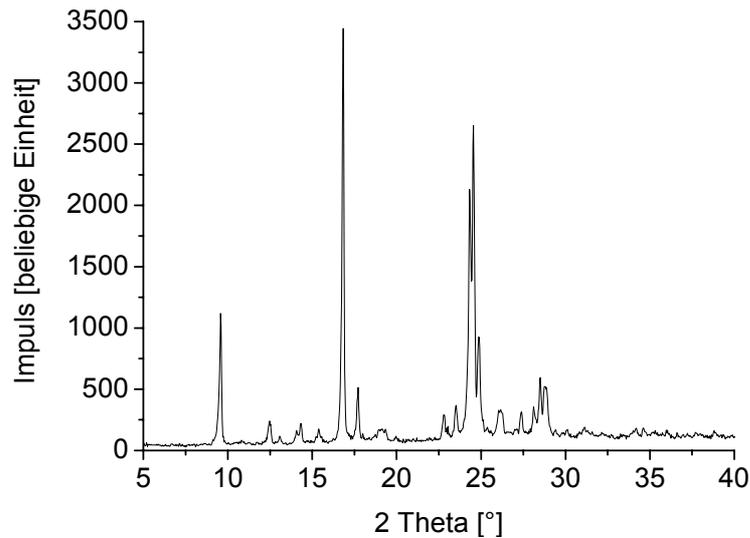


Abbildung 5.6 Röntgendiffraktogramm des Dispersionsfarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol.

5.1.1.5.2 Morphologie

TEM- bzw. AFM-Aufnahmen zeigen die Farbstoffpartikel als backsteinartige Kristalle, welche eine Länge von mehreren Hundert nm aufweisen (siehe Abbildung 5.7). Darüber hinaus zeigen sie annähernd kugelförmige Partikel mit Durchmessern von unter 100 nm. Offensichtlich enthält die Farbstoffdispersion nach der im Zuge der Probenpräparation durchgeführten Dialyse zur Entfernung von bei der Azokupplung entstandenem Natriumchlorid, der Puffersalze Kaliumdihydrogenphosphat bzw. Dikaliumhydrogenphosphat und des Tensids Lutensol AT50 noch geringe Mengen an Salz. Diese bilden beim Trocknen der dialysierten Dispersion auf dem jeweiligen Substrat Kristalle aus. Zu häufiges Dialysieren führt allerdings durch das jeweilige Auswaschen von Tensid zu umfangreicher Partikelagglomeration.

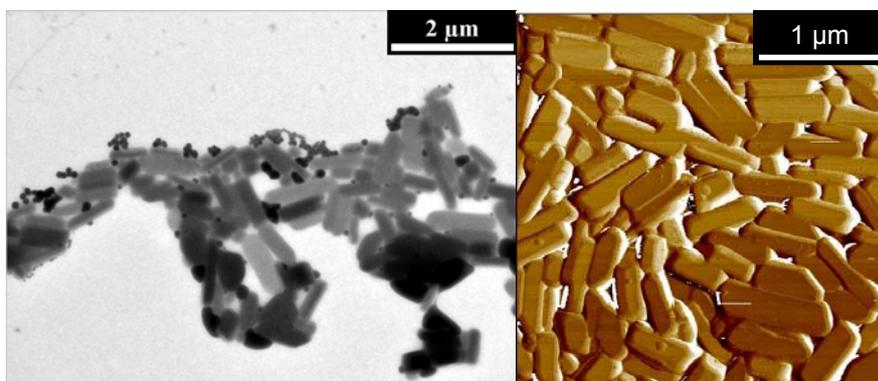


Abbildung 5.7 TEM-Aufnahme (links) bzw. typische AFM-Aufnahme (rechts) der Partikel des Dispersionsfarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol.

Die Morphologie der Partikel ist einer dreidimensionalen AFM-Aufnahme eindeutig zu entnehmen (siehe Abbildung 5.8). Es handelt sich um Platten, welche durch ebene Flächen und scharfe Kanten charakterisiert sind. Aufgrund ihrer kleineren zu stabilisierenden spezifischen Oberfläche neigen kompaktere Kristallmorphologien wie Platten weniger zu Partikelaggregation sowie -agglomeration bzw. lassen sich leichter dispergieren als beispielsweise nadelförmige.^[7, 28]

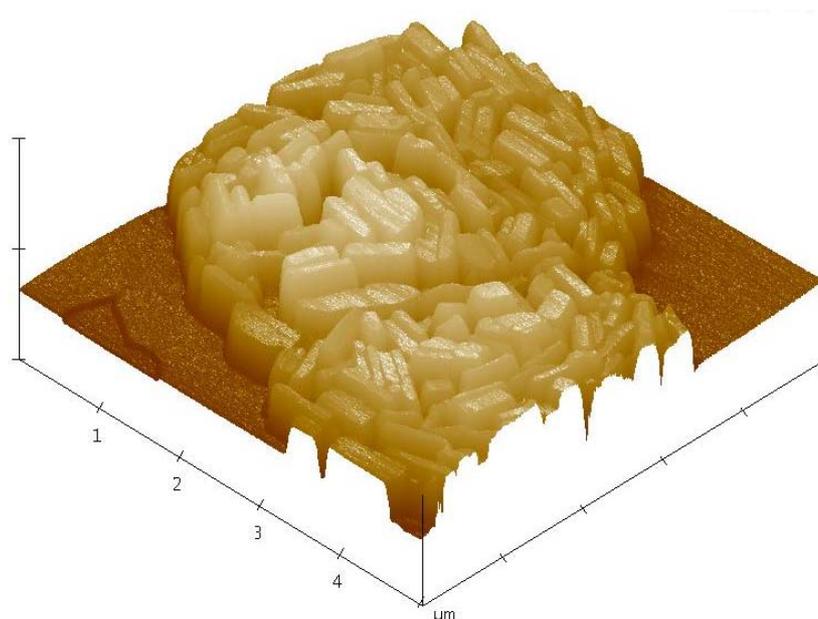


Abbildung 5.8 Dreidimensionale AFM-Aufnahme der Farbstoffpartikel.

5.1.1.5.3 Größe(nverteilung)

Zur Bestimmung der Abmessungen der plattenartigen Farbstoffpartikel in den verschiedenen Raumrichtungen wurde die dreidimensionale AFM-Aufnahme aus Abbildung 5.8 herangezogen, wobei die Länge, Breite bzw. Höhe von etwa 200 Kristallen gemessen wurde. Im Durchschnitt sind Länge bzw. Höhe der Partikel etwa 4 bis 5 mal so groß wie deren Breite (siehe Tabelle 5.1). Da die durchschnittliche Breite allerdings mehr als 100 nm beträgt, weisen die Platten eine äußerst kompakte Form auf. Die Kristalle weisen keine unregelmäßigen flächigen Verwachsungen auf, was vermuten lässt, dass bei der in direkter Miniemulsion durchgeführten Azokupplung ausschließlich Einkristalle entstehen. Dies kann allerdings mittels Röntgendiffraktometrie nicht abgeklärt werden. Die röntgendiffraktometrische Bestimmung der Kristallitdicke scheitert an den zu großen Abmessungen der Farbstoffkristalle. Grundsätzlich lässt sich die mittlere Korngröße eines Pulvers mittels dieser Methode nur bestimmen, wenn diese unter der Größenordnung von 100 nm liegt. Schließlich nimmt mit steigender Kristallitgröße der Beitrag der Substanz-Halbhöhenbreite β an den gemessenen Halbhöhenbreiten HB der Signale im Diffraktogramm mehr und mehr ab, bis schließlich deren Abweichung gegenüber der Gerätehalbhöhenbreite unterhalb der Messgenauigkeit liegt.^[170]

Die geringen Abmessungen der Farbstoffpartikel sollten sich positiv auf die Langzeitstabilität der Dispersion auswirken. So weisen Farbstoff- bzw. Pigmentpartikel nach Schäfer^[96] im Allgemeinen bei Durchmessern von 50 bis 500 nm vielversprechende Licht- bzw. Wetterechtheit auf. Eine denkbare industrielle Anwendung der hergestellten Dispersion stellt dabei das Färben von hydrophoben Textilfasern wie Polyester mittels des Thermosolverfahrens dar. In der Literatur wurden Dispersionsfarbstoffe bisher stets in lösungsmittelhaltigen Systemen hergestellt und dabei große Partikel im μm -Bereich erhalten,^[10-17] insofern stellen die in Miniemulsion hergestellten Farbstoff-Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Größe eine gleichmäßigere Verteilung des Farbstoffs in der Faser in Aussicht.

5.1.2 Darstellung von Pigment Yellow 180 in inverser Miniemulsion

In dieser Arbeit sollten zwei Verbindungen, die getrennt voneinander jeweils in den wässrigen Tröpfchen einer inversen Miniemulsion vorliegen, mittels Co-Sonifizierung zur Reaktion gebracht werden. Beispielhaft wurden wässrige Lösungen von Azokupplungspartnern, d.h. von diazotiertem 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan sowie vom Enolat des 5-Acetoacetylaminobenzimidazolons, einem Acetessigsäureanilid, zuerst getrennt voneinander in Cyclohexan miniemulgiert. Anschließend wurden die erhaltenen inversen Miniemulsionen zusammengegeben und am Ultraschallstab geschert, wobei mittels der Azokupplungsreaktion Nanopartikel des Hansagelb-Pigments Yellow 180 (PY180) hergestellt werden sollten (siehe Abbildung 5.9). Die Herstellung eines Hansagelb-Pigments in einer inversen Miniemulsion ist in Abbildung 5.10 schematisch dargestellt.

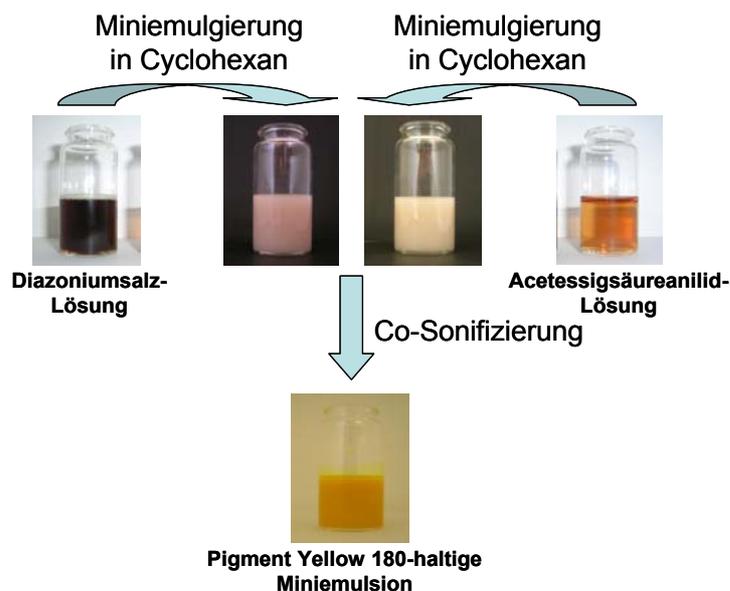


Abbildung 5.9 Herstellung von PY180 durch Miniemulgierung der wässrigen Lösungen der Kupplungspartner und anschließende Co-Sonifizierung der Miniemulsionen.

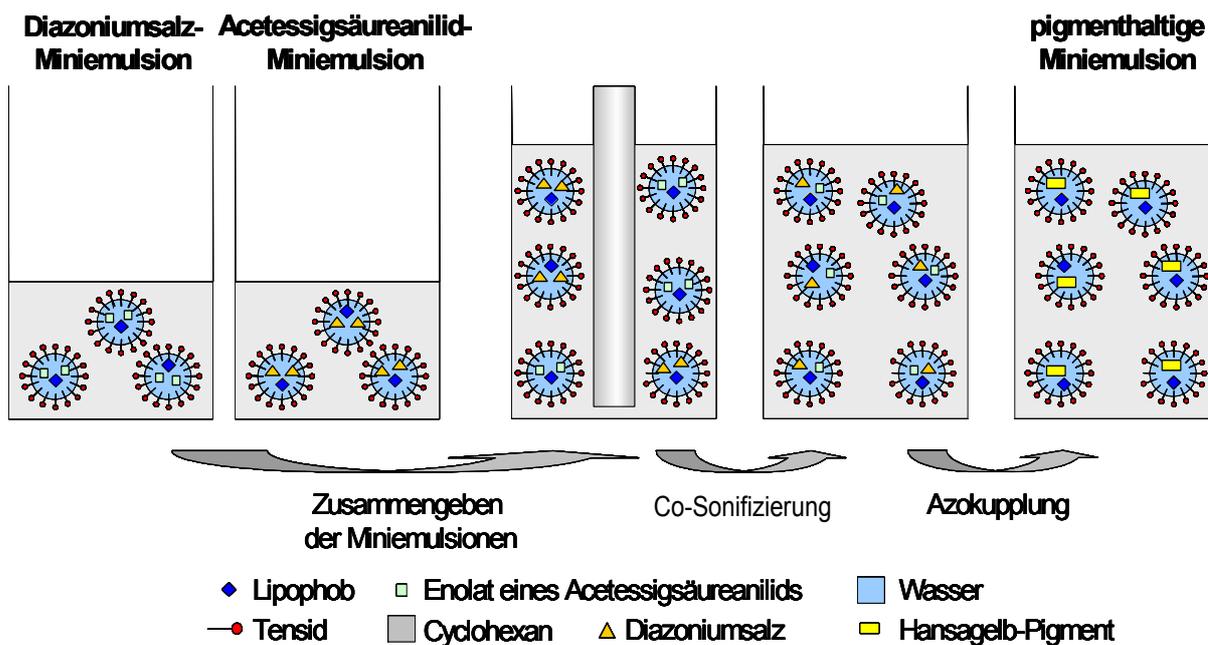


Abbildung 5.10 Herstellung eines Hansagelb-Pigments durch Azokupplung eines Diazoniumsalzes mit dem Enolat eines Acetessigsäureanilids in den Tröpfchen einer inversen Miniemulsion.

5.1.2.1 Herstellung der Diazoniumsalzlösung

Wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit werden Diazoniumsalze typischerweise bei Temperaturen von 0-5 °C hergestellt, so auch das in dieser Arbeit zur Herstellung des Azofarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitrobenzol eingesetzte diazotierte *p*-Nitroanilin. Die Diazotierung von 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan, einem *ortho*-alkoxy-substituierten Anilinderivat, als erste Stufe der Herstellung von PY180 konnte in der vorliegenden Arbeit dagegen annähernd bei Raumtemperatur vorgenommen werden. Dies liegt daran, dass die thermische Stabilität eines Diazoniumions nach *Herbst* und *Hunger*^[7] wesentlich von der Substitution des jeweiligen aromatischen Ringsystems abhängt. So destabilisieren Elektronenakzeptoren wie z.B. Halogenatome oder Nitrogruppen das Diazoniumion. Dagegen stabilisieren Elektronendonatoren wie Alkyl- und insbesondere Alkoxygruppen dieses, so dass einige Amine sogar bei bis zu 50 °C diazotiert werden können.

5.1.2.2 Stabilisierung der Miniemulsionen

Die wässrigen Lösungen des Diazoniumsalzes bzw. des Acetessigsäureanilids wurden in Cyclohexan mit Hilfe des Emulgators P(B/E-EO) miniemulgiert. Sie enthielten bedingt durch ihre Synthese bereits größere Mengen an Natriumchlorid bzw. -hydroxid, weshalb zur Unterdrückung der *Ostwald*-Reifung die Zugabe weiteren Ultraliphobes als osmotisches Reagenz nicht notwendig war.

Verwendet man zur Stabilisierung der Miniemulsionen anstelle von P(B/E-EO) den ebenfalls in inversen Systemen einsetzbaren Emulgator Lubrizol U, ein Pentamin des

Polyisobutylsuccinimids, so ist eine Phasenseparation der Diazoniumsalz-haltigen Miniemulsion zu beobachten. Dies ist auf das saure Milieu der zur Miniemulgierung eingesetzten acetatgepufferten Diazoniumsalzlösung zurückzuführen.^[171] In diesem pH-Bereich sind die Aminogruppen der hydrophilen Pentamin-Kopfgruppe des Lubrizols bereits anteilig protoniert, weshalb sich die Kopfgruppen des Tensids elektrostatisch abstoßen. An der Oberfläche mittels Scherung erzeugter Tröpfchen wässrigen Diazoniumsalzes lokalisierte Tensidmoleküle sind folglich nicht dicht genug gepackt, um Koaleszenz zu vermeiden.^[34]

5.1.2.3 Azokupplungsreaktion

Gibt man die die Kupplungspartner enthaltenden inversen Miniemulsionen bei 20 °C zusammen und schert das System anschließend, so ist die Bildung von Pigment an der zunehmenden Gelbfärbung während des Scherprozesses ersichtlich.

Um nach erfolgter Kupplungsreaktion eine stabile die Pigmentpartikel enthaltende Miniemulsion zu erhalten, wurden jeweils 10 Gew.-% P(B/E-EO) bezogen auf die disperse Phase verwendet. Zwar lassen sich bereits bei Einsatz deutlich geringerer Tensidmengen, beispielsweise von nur 5 Gew.-% P(B/E-EO), stabile die Kupplungspartner enthaltende Miniemulsionen herstellen. Allerdings liegt dabei die Größe der wässrigen Tröpfchen nach erfolgter Azokupplungsreaktion, wie DLS-Messungen zeigen, im μm -Maßstab. Darüber hinaus sind eine ausgeprägte Agglomeration sowie eine Niederschlagsbildung von Pigmentpartikeln zu verzeichnen. Diese Tensidmenge reicht folglich nicht aus, um den starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Benzimidazolpigment-Partikeln erfolgreich entgegenzuwirken.

Unter Einsatz von 10 Gew.-% P(B/E-EO) weisen sowohl die Reaktantenminiemulsionen als auch die daraus nach erfolgter Azokupplungsreaktion erhaltene pigmentierte Miniemulsion (Probe NS20US, siehe Abbildung 5.9) eine enge Teilchengrößenverteilung auf. Der Tröpfchendurchmesser steigt im Zuge der Azokupplung etwa von 170 nm auf 250 nm an (siehe Tabelle 5.2). Die Scherung erzeugt eine Miniemulsion, deren pigmentierte Tröpfchen um 80 nm größer sind als die Tröpfchen der eingesetzten Reaktantenminiemulsionen, d.h. eine geringere vom Tensid stabilisierbare Gesamtoberfläche aufweisen. Offensichtlich ist zur Stabilisierung der pigmentierten Tröpfchen aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Benzimidazolpigment-Partikeln eine dichtere Belegung deren Oberfläche mit Tensid notwendig.

Tabelle 5.2 Charakteristik der inversen Miniemulsionen, welche die Kupplungspartner enthalten (Reaktantenminiemulsionen) sowie der entsprechenden Miniemulsionen nach erfolgter Azokupplung (Produktminiemulsionen). Analytische Daten der ebenfalls in inversen Miniemulsionen durchgeführten Neutralisierungen sind ebenfalls aufgeführt.

Probenname	Reaktantenminiemulsion 1				Reaktantenminiemulsion 2				US ^{e)} Produktminiemulsion					
	Inhalt	$D^{a(b)}$	PDI ^{b)}	$\gamma^{c)}$	Inhalt	$D^{a(b)}$	PDI ^{b)}	$\gamma^{c)}$	Indikator	$\lambda_{max}^{d)}$	$D^{a(b)}$	PDI ^{b)}	$\gamma^{c)}$	$\lambda_{max}^{d)}$
		nm	-	mN·m ⁻¹		nm	-	mN·m ⁻¹		nm	nm	-	mN·m ⁻¹	nm
NS20US	Diazoniumsalz, Acetatpuffer	165	0,102	25,7	Acetessigsäureanilid, Natriumhydroxid	170	0,069	25,5	-	-	ja	253	0,152	24,8
NS20	Diazoniumsalz, Acetatpuffer	165	0,102	25,7	Acetessigsäureanilid, Natriumhydroxid	170	0,069	25,5	-	-	nein	278	0,160	25,6
NS40	Diazoniumsalz, Acetatpuffer	165	0,102	25,7	Acetessigsäureanilid, Natriumhydroxid	175	0,075	25,4	Orange I	520	nein	270	0,174	25,5
NS38	Essigsäure	193	0,058	24,4	Natriumhydroxid	233	0,144	23,9	Orange I	515	nein	215	0,078	25,0
NS29	Salzsäure	222	0,187	25,2	Natriumhydroxid	223	0,132	25,8	Lackmus	615	nein	218	0,121	26,5
NS63	Kalium- hydrogenphthalat	221	0,174	25,0	Natriumhydroxid	242	0,209	24,5	Orange I	515	nein	226	0,114	24,8
NS64	Diazoniumsalz, Phthalatpuffer	214	0,184	25,5	Acetessigsäureanilid, Natriumhydroxid	170	0,069	25,5	-	-	nein	195	0,109	25,2
NS65	Diazoniumsalz, phthalatgepuffert	214	0,184	25,5	Acetessigsäureanilid, Natriumhydroxid	175	0,075	25,4	Orange I	520	nein	198	0,115	25,6

^{a)} D = Durchmesser; ^{b)}bestimmt mittels DLS; ^{c)}Grenzflächenspannung zwischen Miniemulsion und Wasser; ^{d)}Wellenlänge maximaler Absorption der Säure-Base-Indikatoren; ^{e)}zusätzlicher Scherprozess nach dem Zusammengeben der Miniemulsionen.

5.1.2.3.1 Umsatz der Azokupplung

Nach erfolgter Kupplung konnte mittels HPLC-Analyse kein 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan detektiert werden. Die Menge an unreaktiertem 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazolone entspricht mit 3% dem eingesetzten Überschuss und kann durch Reinigung der gefriergetrockneten Miniemulsion mit Methanol vollständig entfernt werden. Sowohl die Diazotierung des Anilin-Derivats als auch die anschließende Kupplungsreaktion mit dem Acetessigsäureanilid verlaufen damit vollständig. Das verwendete Acetessigsäureanilid stellt daher eine deutlich reaktivere Kupplungskomponente als N,N-Diethylanilin dar. Wie in dieser Arbeit bereits gezeigt werden konnte, beträgt der Umsatz der Azokupplung von N,N-Diethylanilin mit diazotiertem 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan lediglich 75%, da aufgrund der ausgeprägten Mesomeriestabilisierung des Diazoniumsalzes als Konkurrenzreaktion eine ausgeprägte Phenolverkochung stattfindet. Wie bereits bei der in Suspension durchgeführten industriellen Synthese des Pigments^[25] wird auch in dieser Arbeit die Kupplungskomponente im Überschuss eingesetzt. Dadurch steht dem mesomeriestabilisierten Diazoniumsalz über den gesamten Verlauf der Reaktion eine ausreichende Menge des methylenaktiven Kupplungspartners zur Verfügung. Ein Zerfall des Diazoniumsalzes tritt somit nicht auf.

Die Durchführung einer Azokupplungsreaktion bei einem geeigneten pH-Wert ist für deren Gelingen von entscheidender Bedeutung. Würde man bei der in dieser Arbeit durchgeführten Azokupplungsreaktion diazotierten 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethans mit 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazolone ungepufferte Diazoniumsalzlösung einsetzen, so wäre der pH-Wert der nach dem Zusammengeben der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen sowie der anschließenden Scherung erhaltenen wässrigen Tröpfchen stark alkalisch. Dies liegt daran, dass die das Acetessigsäureanilid beinhaltenden wässrigen Tröpfchen fast 3 Äquivalente Natriumhydroxid enthalten, um die methylenaktive Verbindung vollständig in deren lösliche Enolatform zu überführen. In der Folge läge das Diazoniumsalz nach der Scherung vollständig als Diazotat vor,^[72, 73] was bedeutet, dass keine Azokupplungsreaktion stattfinden könnte. Daher wurde in dieser Arbeit die Diazoniumsalzlösung vor ihrem Einsatz zur Azokupplung gepuffert. Damit die Azokupplungsreaktion mit einer Geschwindigkeit abläuft, welche hoch genug ist, um gleichzeitigen Zerfall von Diazoniumsalz und damit die unvollständige Bildung von PY180 zu vermeiden, wurde die Pigmentsynthese dabei wie bereits dessen industrielle Synthese^[25] unter Acetatpufferung durchgeführt. Die Kupplungsgeschwindigkeit methylenaktiver Verbindungen hängt vom Anteil ihrer kupplungsaktiven deprotonierten Form ab und steigt daher mit zunehmender Säurestärke der Verbindung bzw. zunehmendem pH-Wert des Systems an.

5.1.2.3.2 Identifizierung des Pigments

Die Bildung des Disazopigments kann mittels ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie von aufgereinigtem Pigment gezeigt werden. Dieses wurde durch mehrfaches Waschen der

gefriergetrockneten pigmenthaltigen Miniemulsion NS20US sowohl mit Cyclohexan, um das Tensid P(B/E-EO) zu entfernen, als auch mit Methanol, um nicht umgesetztes Acetolon auszuwaschen, bzw. mit Wasser zur Entfernung von Salzen erhalten. Das Pigment besitzt den gleichen Farbton wie das industriell von Clariant in Suspension hergestellte Referenzpigment (siehe Abbildung 5.11). Das Spektrum des in dieser Arbeit unter Anwendung der inversen Miniemulsionstechnik hergestellten Pigments entspricht dem Spektrum des in Suspension hergestellten Pigments. Die zusätzlichen Signale im Spektrum des in Miniemulsion hergestellten Pigments um $\delta = 30$ ppm bzw. bei $\delta = 70,8$ ppm können dem hydrophoben Poly(ethylen-*co*-butylen)-Block bzw. dem hydrophilen Polyethylenoxid-Block des Tensids P(B/E-EO) zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.12). Der auf das Pigment bezogene P(B/E-EO)-Anteil wurde nach der Aufreinigung mittels Elementaranalyse anhand des Stickstoffanteils des Pulvers auf etwa 30 Gew.-% bestimmt. Offensichtlich adsorbieren Teile des P(B/E-EO), welches zur Stabilisierung der inversen Miniemulsion verwendet wurde, so stark an der Pigmentoberfläche, dass eine Desorption nicht möglich ist. Es ist davon auszugehen, dass der Polyethylenoxid-Block des Tensids mit dem Pigment über Wasserstoffbrücken, für deren Ausbildung Benzimidazolpigmente bekannt sind, stark wechselwirkt.



Abbildung 5.11 Pulver von Pigment Yellow 180, erhalten durch Azokupplung in inverser Miniemulsion (links) bzw. Suspension (rechts).

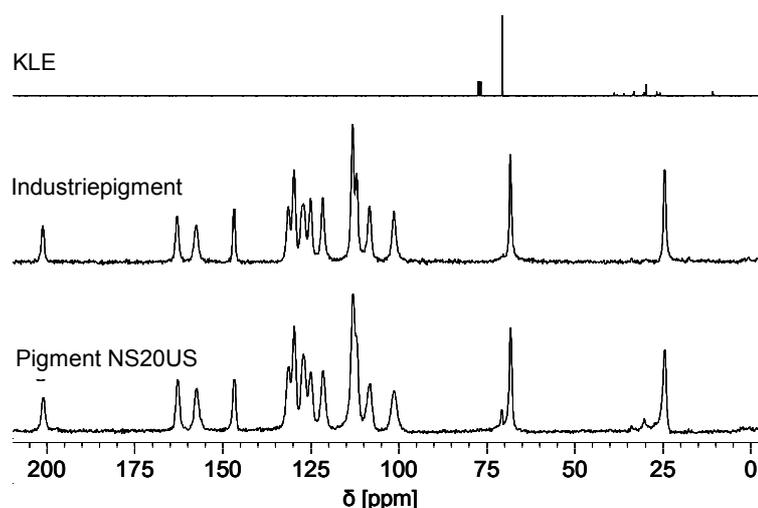


Abbildung 5.12 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von in inverser Miniemulsion hergestelltem PY180 (Pigment NS20US). Als Referenz werden das analoge Spektrum des in Suspension hergestellten PY180 sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum von P(B/E-EO) in CDCl_3 ebenfalls gezeigt.

5.1.2.3.3 Kinetik der Azokupplungsreaktion

Zur Bestimmung des Umsatzes der Azokupplung in Abhängigkeit der Reaktionszeit wurde zu bestimmten Zeitpunkten eine definierte Menge Miniemulsion mit flüssigem Stickstoff eingefroren, um die Reaktion zu stoppen, gefriergetrocknet und das erhaltene Pulver zur Entfernung von Salzen, darunter unreaktiertem Bisdiazoniumsalz, mehrfach mit 1 M Salzsäure gewaschen. Die Aufreinigung bei $pH = 0$ verhindert dabei merkliches Fortschreiten der Azokupplungsreaktion.^[70, 172] Nicht umgesetztes Acetolon bzw. potentiell während des Gefriertrocknungsprozesses phenolverkochtes Diazoniumsalz wurden anschließend durch mehrfache Reinigung mit 1 M Natronlauge bzw. Methanol entfernt und das erhaltene Pulver gewogen. Dessen P(B/E-EO)-Anteil wurde mittels Elementaranalyse herausgerechnet. Wie die Umsatz-Zeit-Kurve zeigt, ist die Reaktion bereits nach etwa 5 min, d.h. noch während der im Puls-Modus durchgeführten Scherung der zusammengegebenen Miniemulsionen, welche sich inklusive der „Pause-Zyklen“ über einen Zeitraum von 9 min erstreckt, abgeschlossen (siehe Abbildung 5.13). Die Kupplungspartner reagieren offensichtlich mit hoher Geschwindigkeit miteinander, sobald sie mittels scherbedingtem Auseinanderreißen sowie durch Kollisionen hervorgerufenen Fusionen der Miniemulsionströpfchen zueinander geführt werden.

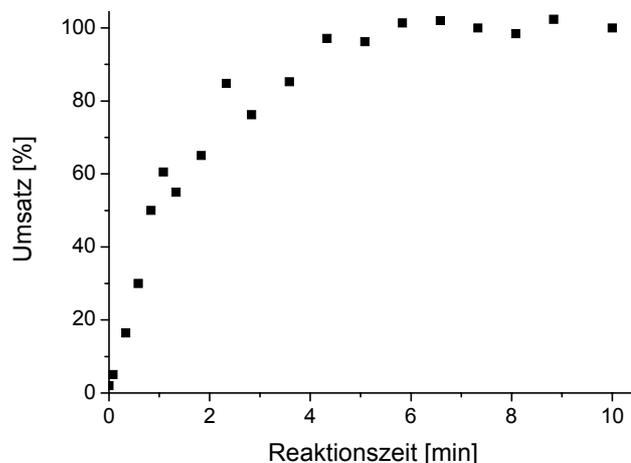


Abbildung 5.13 Umsatz-Zeit-Kurve der nach dem Mischen der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen mittels zusätzlicher Scherung verursachten Azokupplungsreaktion.

5.1.2.4 Physikalische Eigenschaften der Pigmentpartikel

Das aufgereinigte Pulver von PY180 wurde zur Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften der Pigmentpartikel NS20US herangezogen. Im Folgenden werden die Kristallstruktur bzw. Kristallinität, die Morphologie sowie die Größe der Pigmentpartikel analysiert. Im Vordergrund steht dabei die Frage, ob sich das in inverser Miniemulsion hergestellte Pigment in diesen Eigenschaften vom in Suspension hergestellten Referenzpigment der Clariant unterscheidet.

5.1.2.4.1 Kristallstruktur bzw. Kristallinität

Mittels Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass die in inverser Miniemulsion hergestellten Pigmentpartikel NS20US trotz unterschiedlicher Synthesebedingungen die gleiche Kristallmodifikation aufweisen wie die aus der Azokupplung in Suspension hervorgehenden Referenzpartikel (siehe Abbildung 5.14). Wie der Vergleich mit dem Diffraktogramm des Tensids P(B/E-EO) zeigt, können die Signale bei etwa $2\theta = 19^\circ$ und 23° P(B/E-EO) zugeordnet werden. Diese Signale sind dabei auf dessen kristallinen Polyethylenoxid-Block zurückzuführen.^[173] Das Diffraktogramm des in inverser Miniemulsion hergestellten Pigments weist im Gegensatz zum Referenzpigment eine ausgeprägte amorphe Bande auf. Diese ist teilweise dem Tensid zuzuordnen, welches - wie aus dessen Diffraktogramm ermittelt werden konnte - einen amorphen Anteil von etwa 60% aufweist. Zieht man nun vom Gesamtsignal der Partikel NS20US das vom adsorbierten teilkristallinen Tensid hervorgerufene Signal ab, ergibt sich der kristalline Anteil des eigentlichen Pigments zu 45% (Tabelle 5.3). Die geringe Kristallinität des in Miniemulsion hergestellten Pigments könnte durch die Anwesenheit hoher Mengen an Tensid P(B/E-EO) während der Azokupplung hervorgerufen werden. Bei Azokupplungen im reagierenden System vorliegende Tenside verschlechtern häufig die Kristallisationsbedingungen von hergestelltem Pigment.^[29]

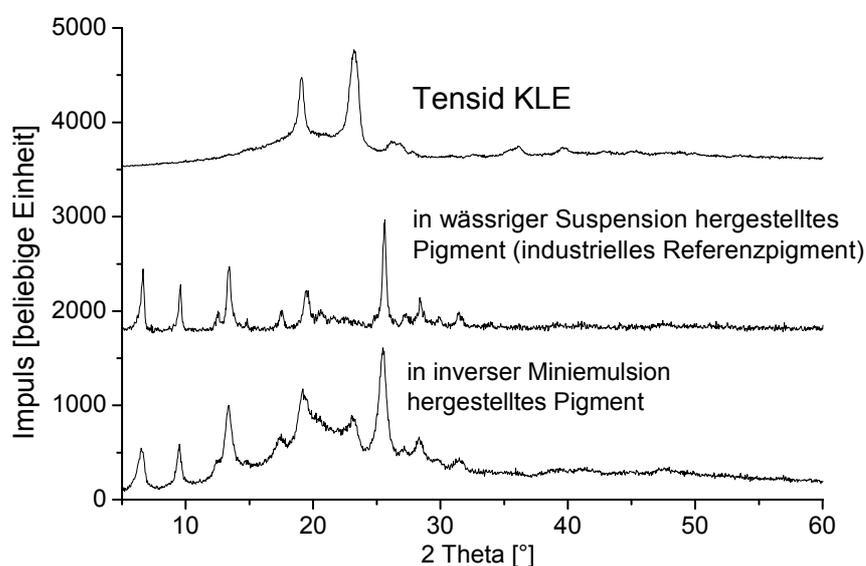


Abbildung 5.14 Röntgendiffraktogramm von in inverser Miniemulsion synthetisiertem PY180 (NS20US) verglichen mit in Suspension hergestelltem Referenzpigment sowie P(B/E-EO).

Tabelle 5.3 Vergleich von in inverser Miniemulsion hergestellten PY180-Partikeln mit Referenzpartikeln, die in Suspension hergestellt wurden.

Pigment	US ^{a)}	kristalliner Anteil ^{b)}	$L^{b(c)}$	$s(L)^{b(d)}$	in Cyclohexan dispergiertes Pigment		in SDS-Lösung dispergiertes Pigment	
					$D^{e(f)}$	PDI ^{f)}	$D^{e(f)}$	PDI ^{f)}
		%	nm	nm	nm	-	nm	-
NS20US	ja	45 ^{g)}	15	2	81	0,208	77	0,200
NS20	nein	54 ^{g)}	14	2	102	0,134	106	0,168
Referenz-Pigment	-	100	29	4	-	-	132	0,146

^{a)}Zusätzlicher Scherprozess nach dem Zusammengeben der Miniemulsionen; ^{b)}bestimmt anhand des Röntgendiffraktogramms; ^{c)} L = Kristallitdicke; ^{d)} s = Standardabweichung des Mittelwerts; ^{e)} D = Durchmesser; ^{f)}bestimmt mittels DLS; ^{g)}Signal von an der Partikeloberfläche adsorbiertem P(B/E-EO) wurde vorher abgezogen.

5.1.2.4.2 Morphologie

Zur transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung der Partikelmorphologie von Pigment NS20US wurde das gereinigte Pigmentpulver in Cyclohexan mittels Scherung im Ultraschallbad redispergiert (siehe Tabelle 5.3). Für die Redispergierung ist dabei keine weitere Tensidzugabe erforderlich, da das an der Oberfläche der Pigmentpartikel adsorbierte P(B/E-EO) bereits ausreichende sterische Stabilisierung der Partikel im organischen Medium ermöglicht. Offensichtlich adsorbiert der Polyethylenoxidblock des Tensids an der Pigmentoberfläche, während der hydrophobe, in Cyclohexan lösliche Poly(ethylen-*co*-butylen)-Block eine Wechselwirkung mit der kontinuierlichen Phase ermöglicht. Die Poly(ethylen-*co*-butylen)-Ketten verschiedener Partikel können nicht penetrieren und verhindern somit eine Reagglomeration des Pigments. Die TEM-Aufnahme des in Suspension hergestellten Referenzpigments wurde von deren Hersteller Clariant bereitgestellt, bei dem in Diethylether dispergiertes Pigment analysiert wurde.

Die TEM-Aufnahmen zeigen jeweils Partikel vorwiegend länglicher Form (siehe Abbildung 5.15). Da in inverser Miniemulsion hergestelltes PY180 die gleiche Kristallstruktur wie das in Suspension hergestellte Referenzpigment aufweist, überrascht es nicht, dass die jeweiligen Partikel auch in ihrer Morphologie übereinstimmen.^[169]

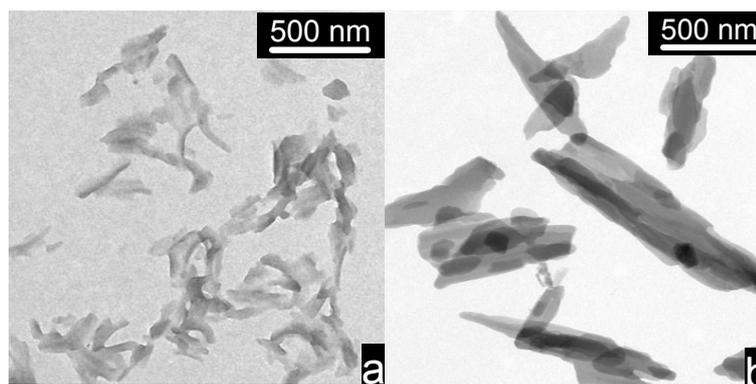


Abbildung 5.15 TEM-Aufnahme von **a.** in inverser Miniemulsion hergestellten PY180-Partikeln (Pigment NS20US); sowie **b.** in Suspension hergestelltem Referenzpigment.

5.1.2.4.3 Größe(nverteilung)

Die Partikelgröße der Pigmentpartikel NS20US bzw. der Referenzpartikel wurde mittels DLS-Messung von jeweils in wässriger SDS-Lösung durch Scherung am Ultraschallstab redispergiertem Pigmentpulver ermittelt. Mit einem Durchmesser von etwa 80 nm sind die Pigmentpartikel NS20US deutlich kleiner als die Referenzpartikel, welche einen Durchmesser von etwa 130 nm aufweisen (siehe Tabelle 5.3). Darüber hinaus sind in der TEM-Aufnahme der Pigmentpartikel NS20US von Abbildung 5.15 keine Partikel zu sehen, deren Länge den Durchmesser der wässrigen Tröpfchen überschreitet, in denen sie gebildet wurden. Offensichtlich führt der auf Nanotröpfchen beschränkte Reaktionsraum der Azokupplung in inverser Miniemulsion im Vergleich zu in wässriger Suspension hergestelltem Referenzpigment zwar nicht zu einer Änderung der Kristallstruktur, wohl aber zu einer Abnahme der Partikelgröße.

Die Durchführung der Azokupplung in inverser Miniemulsion stellt vermutlich eine Möglichkeit dar, PY180-Partikel überzeugender coloristischer Eigenschaften zu erzeugen, welche damit ein hohes Anwendungspotential bei der Herstellung hochwertiger Lacke bzw. Druckfarben besitzen. So weisen Pigmentpartikel wie die hergestellten Partikel NS20US, deren Durchmesser lediglich 100 nm oder weniger beträgt, im Allgemeinen eine optimale Farbstärke bzw. Glanz auf.^[28, 30] Die Absorption sichtbaren Lichts, und damit die Farbstärke, steigt mit sinkender Teilchengröße und der damit verbundenen zunehmenden spezifischen Oberfläche an.^[7, 28] Wie die Farbstärke nimmt auch der Glanz mit sinkender Teilchengröße zu. Der Glanz einer Schicht, wie beispielsweise einem Druck oder einem Lackfilm, steigt mit dem Quotienten aus dem gerichtet reflektierten und dem diffus reflektierten, d.h. gestreuten, Anteil des auf sie fallenden Lichtstroms an, und ist deshalb von der Partikelgröße abhängig. Je kleiner die Partikel sind, desto ebener ist dabei die Oberfläche. Je rauer eine Oberfläche ist, desto größer ist der gestreute Anteil des einfallenden Lichts und folglich desto geringer der Glanz. Glänzende Flächen zeichnen sich dadurch aus, je nach Beleuchtungs- und Beobachtungsrichtung unterschiedliche Helligkeitseindrücke hervorzurufen.^[7, 167, 174]

Neben der Partikelgröße wurde außerdem die durchschnittliche Kristallitdicke L der Primärpartikel in inverser Miniemulsion bzw. Suspension hergestellten PY180 röntgendiffraktometrisch zu 15 nm bzw. 29 nm bestimmt (siehe Tabelle 5.3). Die deutlich größeren Pigmentpartikel setzen sich folglich jeweils aus mehreren aggregierten Primärteilchen zusammen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Kristallitdicke direkt aus den gemessenen Halbhöhenbreiten HB der Signale des jeweiligen Diffraktogramms, d.h. ohne Berücksichtigung der unbekanntem vom Glanzwinkel θ abhängigen Geräte-Halbhöhenbreiten b , ermittelt wurde. Es ist infolge dessen davon auszugehen, dass die tatsächliche Kristallitdicke etwas größer ist.

5.1.2.5 Diffusionskontrollierte Azokupplungsreaktion

Bereits nach bloßem Mischen der die Kupplungspartner enthaltenden inversen Miniemulsionen zeigt sich eine zunehmende Gelbfärbung des Systems. Auch unter Verzicht auf die anschließende Scherung des Systems wird eine stabile Pigmentpartikel beinhaltende Miniemulsion erhalten (Probe NS20), deren Tröpfchengrößenverteilung jener von Probe NS20US sehr ähnlich ist (siehe Tabelle 5.2). Die Herstellung von PY180 mit vollständigem Umsatz konnte dabei mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie sowie HPLC-Analytik bewiesen werden. Wie bereits die Pigmentpartikel NS20US weisen auch die Partikel NS20 bei einem amorphen Anteil von etwa 50% dieselbe Kristallmodifikation und mit etwa 100 nm deutlich kleinere Durchmesser als die in Suspension hergestellten Referenzpartikel auf. Die durchschnittliche Kristallitdicke L des Pigments wurde zu 14 nm bestimmt (siehe Tabelle 5.3), die Partikel setzen sich erneut aus mehreren aggregierten Primärteilchen zusammen. Die Azokupplungsreaktion findet daher auch unter Verzicht auf die Scherung der zusammengegebenen Miniemulsionen statt.

Dabei stellt sich die Frage, wie die Kupplungspartner in diesem System zueinander finden. Die Vereinigung der Kupplungspartner durch Zusammenfließen der Tröpfchen kann ausgeschlossen werden, da die Reaktantenminiemulsionen durch effektiven Einsatz an Tensid eine ausgeprägte Stabilität gegen Koaleszenz aufweisen. So ist die Änderung deren Tröpfchengröße selbst nach 24 h vernachlässigbar. Dass die Azokupplung auch ohne zusätzliche Scherung des Systems abläuft, bedeutet folglich, dass Massenaustausch zwischen den die Kupplungspartner enthaltenden Tröpfchen stattfinden muss, wodurch sich deren chemische Potentiale angleichen.

Die Grenzflächenspannungen sowohl der Reaktantenminiemulsionen als auch der mittels Azokupplung erhaltenen pigmentierten Miniemulsion zu Wasser sind mit etwa $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (siehe Tabelle 5.2) deutlich höher als die einer Lösung des Tensids P(B/E-EO) in Cyclohexan bei Erreichen der kritischen Mizellkonzentration, die $\gamma = 15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ beträgt.^[175] Die Miniemulsionen enthalten daher charakteristischerweise keine Mizellen,^[40, 176] womit ausgeschlossen werden kann, dass die Kupplungspartner mittels mizellaren Transports zueinander finden. Um zu überprüfen, ob der Massenaustausch stattdessen auf der Diffusion

mindestens eines der Kupplungspartner durch die kontinuierliche Phase basiert, muss gezeigt werden, wie schnell sich die pH-Werte der wässrigen Tröpfchen beim Zusammengeben der Reaktantenminiemulsionen verändern.

5.1.2.5.1 Säurediffusion in inverser Miniemulsion

Im Folgenden wird gezeigt, dass die basischen Tröpfchen der die Kupplungskomponente enthaltenden Miniemulsion durch Mischen mit miniemulgierter acetatgepuffertes Diazoniumsalzlösung spontan sauer werden. Des Weiteren wird bewiesen, dass dieses Phänomen auf der Diffusion überschüssiger Essigsäure von den sauren Tröpfchen durch die kontinuierliche Phase in die basischen Tröpfchen, wo es anschließend mittels Reaktion mit Natriumhydroxid Acetatpufferung hervorruft, beruht.

- **Reaktion von Essigsäure mit Natriumhydroxid bei der acetatgepufferten Synthese von PY180**

Die Änderung des pH-Werts lässt sich durch die Platzierung von 0,1 Gew.-% des in Wasser löslichen, in Cyclohexan dagegen unlöslichen Säure-Base-Indikators Orange I (siehe Abbildung 5.16), welcher zwischen $pH = 7,6$ und $pH = 8,9$ einen Farbumschlag von gelb zu pink aufweist,^[177] in den basischen Tröpfchen zeigen.

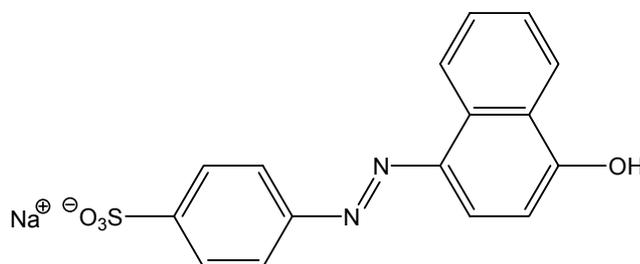


Abbildung 5.16 Chemische Struktur des Säure-Base-Indikators Orange I.

Gibt man die pinkfarbene basische Miniemulsion zur sauren Miniemulsion, so wechselt die Farbe spontan zu gelb (Probe NS40, siehe Tabelle 5.2). Beim Zusammengeben der Miniemulsionen wird daher Essigsäure im Überschuss von den sauren Tröpfchen zu den basischen Tröpfchen transportiert und bewirkt dort die Neutralisierung von Natriumhydroxid. Um zu überprüfen, ob der beobachtete Transport von Essigsäure auf dessen Diffusion durch die kontinuierliche Phase basieren könnte, wurde die Verteilung der Säure zwischen der wässrigen Phase und der Cyclohexanphase der Miniemulsion bestimmt. Die Verteilung einer Säure zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase einer Miniemulsion wurde in dieser Arbeit jeweils durch Überschichtung der sauren wässrigen Phase mit Cyclohexan, Schütteln des Systems, anschließendes Ausschütteln des in der organischen Phase lokalisierten Anteils an Säure in Wasser sowie Titration mit 0,1 M Natronlauge ermittelt. Die Essigsäurekonzentration in der kontinuierlichen Phase der acetatgepufferte

Diazoniumsalzlösung enthaltenden Miniemulsion beträgt $0,76 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, d.h. etwa 8% der Essigsäure sind nicht in den wässrigen Tröpfchen der Miniemulsion, sondern in deren Cyclohexanphase lokalisiert. Die merkliche Löslichkeit von Essigsäure in Cyclohexan legt nahe, dass die beobachtete Neutralisierung der basischen Tröpfchen durch Diffusion von Essigsäure durch die kontinuierliche Phase ermöglicht wird.

- **Reaktion von Essigsäure mit Natriumhydroxid**

Um zu beweisen, dass der beobachtete Transport von Essigsäure mittels Diffusion stattfindet, wurden weitere Säure-Base-Reaktionen in inverser Miniemulsion durchgeführt, wobei als kontinuierliche Phase erneut jeweils Cyclohexan bzw. als Tensid P(B/E-EO) verwendet wurde.

Gibt man eine pinkfarbene inverse Miniemulsion, deren Tröpfchen aus 1 M Natronlauge sowie 0,1 Gew.-% Orange I bestehen, zu einer farblosen inversen Miniemulsion, deren Tröpfchen 1 M Essigsäure im Überschuss sowie Natriumchlorid als Ultralipophob zur Unterdrückung der *Ostwald*-Reifung enthalten, so ist erneut ein spontaner Farbumschlag zu gelb zu beobachten. Die Neutralisierung von Natriumhydroxid tritt erwartungsgemäß unmittelbar ein (Probe NS38, siehe Tabelle 5.2 bzw. Abbildung 5.17). Die Essigsäurekonzentration in der kontinuierlichen Phase der sauren Miniemulsion beträgt $0,25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$. Mit etwa 5% ist damit erneut ein merklicher Anteil der Essigsäure in der Cyclohexanphase lokalisiert.

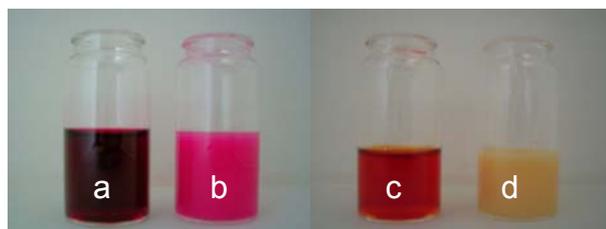


Abbildung 5.17 Orange I-Lösung **a.** in 1 M Natronlauge; bzw. **c.** nach deren Neutralisierung mit überschüssiger 1 M Essigsäure; sowie inverse Miniemulsion **b.**, welche Tröpfchen basischer Orange I-Lösung (1 M NaOH) enthält; bzw. **d.** nach deren Neutralisierung mit farbloser inverser Miniemulsion 1 M essigsaurer Tröpfchen.

- **Reaktion von Salzsäure mit Natriumhydroxid**

Darüber hinaus sollten NaOH-haltige Tröpfchen einer inversen Miniemulsion mit Salzsäure neutralisiert werden, wobei die Änderung des pH-Werts der basischen Tröpfchen erneut durch Zusatz eines Säure-Base-Indikators beobachtet wurde. Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von Orange I in salzsaurer Lösung, in der dessen Sulfonatgruppe in der protonierten Form vorliegt, wurde Lackmus eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen in Wasser löslichen, in Cyclohexan dagegen unlöslichen, Indikator, der zwischen $pH = 4,5$ und $pH = 8,3$ einen Farbumschlag von rot über gelborange nach blau aufweist.

Gibt man eine blaue inverse Miniemulsion, deren Tröpfchen 1 M Natronlauge sowie 0,5 Gew.-% Lackmus enthalten, zu einer farblosen inversen Miniemulsion, deren Tröpfchen 1 M Salzsäure im Überschuss sowie Natriumchlorid als Ultralipophob zur Unterdrückung der *Ostwald*-Reifung enthalten, so läuft der Farbwechsel zu rosa nicht spontan ab, sondern erstreckt sich auf einen Zeitraum von etwa 3 min (Probe NS29, siehe Tabelle 5.2 bzw. Abbildungen 5.18 und 5.19).

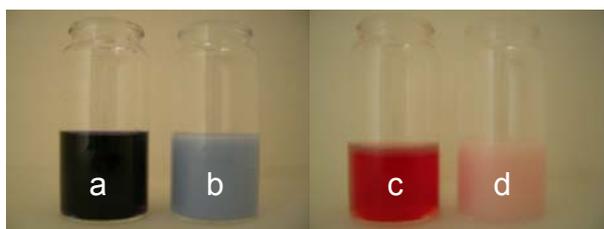


Abbildung 5.18 Lackmuslösung **a.** in 1 M Natronlauge; bzw. **c.** nach deren Neutralisierung mit überschüssiger 1 M Salzsäure; sowie inverse Miniemulsion **b.**, welche Tröpfchen alkalischer Lackmuslösung (1 M NaOH) enthält; bzw. **d.** nach deren Neutralisierung mit farbloser inverser Miniemulsion 1 M salzsaurer Tröpfchen.



Abbildung 5.19 Kontinuierliche Farbänderung von blau nach rosa nach Zugabe blauer inverser Miniemulsion, welche Tröpfchen basischer Lackmuslösung (1 M NaOH) enthält, zu farbloser inverser Miniemulsion 1 M salzsaurer Tröpfchen (Neutralisierungsreaktion). Die Reaktionszeit ist jeweils in s angegeben.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit der zeitabhängigen Messung der Absorption des reagierenden Systems bei 615 nm, der Wellenlänge maximaler Absorption von Lackmus im alkalischen Milieu (siehe Abbildung 5.20). Die Absorption nimmt kontinuierlich ab und beträgt nach 3 min nur noch etwa 10% im Vergleich zum Beginn der Neutralisierungsreaktion, was bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt bereits 90% des Lackmus im sauren Milieu vorliegen, in dem die Wellenlänge maximaler Absorption von Lackmus 510 nm beträgt. Die Abnahme der Absorption erreicht dabei nach etwa 80-90 s ein Maximum.

Offensichtlich verläuft die Säure-Base-Reaktion langsamer, wenn man Essigsäure durch Salzsäure ersetzt. Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass die Neutralisierung der basischen Tröpfchen jeweils durch Säurediffusion ermöglicht wird. Dass die Diffusion von Salzsäure durch die kontinuierliche Phase zu den alkalischen Tröpfchen langsamer verläuft als die von Essigsäure, liegt daran, dass in der essigsauren Miniemulsion etwa 5% der Säure in der kontinuierlichen Phase lokalisiert sind. Dagegen ist der Anteil an in der kontinuierlichen Phase lokalisierter Säure in der salzsauren Miniemulsion nicht messbar und damit vernachlässigbar gering. Die deutlich geringere Löslichkeit in Cyclohexan von

Salzsäure im Vergleich zu Essigsäure kann durch dessen höhere Polarität erklärt werden.

Dass sich die Farbe des Systems im Gegensatz zur Neutralisierungsreaktion in Lösung nicht abrupt, sondern kontinuierlich ändert, liegt daran, dass die Miniemulsionströpfchen als unabhängige Nanoreaktoren fungieren.^[41, 51] Möglicherweise hängt die Geschwindigkeit der Neutralisierung eines Tröpfchens von dessen Größe ab. So könnte der Zeitpunkt der eintretenden Neutralisierung eines Tröpfchens proportional zum Quotienten aus dessen Volumen V und dessen Oberfläche S , $\frac{V}{S}$, und somit proportional zu dessen Radius r sein. Je größer die basischen Tröpfchen sind, desto später würden sie daher durch diffundierende Salzsäure neutralisiert. Die Kurvenform der gegen die Reaktionszeit aufgetragenen Absorption bei 615 nm könnte demzufolge durch die Tröpfchengrößenverteilung erklärt werden, welche näherungsweise einer Gaußverteilung entspricht. So würden im Zeitraum maximaler Abnahme der Neutralisierung die am häufigsten vorkommenden Tröpfchen neutralisiert.

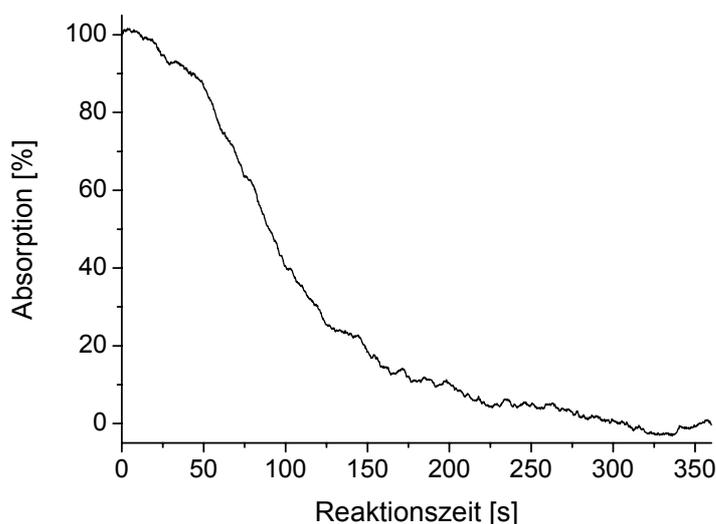


Abbildung 5.20 Messung der Absorption ($\lambda = 615$ nm) blauer inverser Miniemulsion, die Tröpfchen basischer Lackmuslösung (1M NaOH) enthält, nach deren Zugabe zu farbloser inverser Miniemulsion 1M salzsaurer Tröpfchen. Dabei wurde die Absorption bei $t = 0$ auf 100% gesetzt.

5.1.2.5.2 Diffusion der Kupplungskomponente in inverser Miniemulsion

Im vorigen Kapitel wurde erläutert, dass die basischen Tröpfchen der die Kupplungskomponente enthaltenden inversen Miniemulsion nach deren Zugabe zu miniemulgierter Diazoniumsalzlösung durch Diffusion von Essigsäure spontan einer Acetatpufferung unterliegen.

Dass die in diesem System beobachtete Azokupplung durch Diffusion der ungeladenen Keto- bzw. Enolform der Kupplungskomponente in die Diazoniumsalz-haltigen Tröpfchen ermöglicht wird, soll im Folgenden gezeigt werden. Zu diesem Zweck werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der bisher beschriebenen acetatgepufferten Azokupplung und

deren phthalatgepufferten Variante vergleichend gegenüber gestellt.

- **Acetatgepufferte Azokupplung**

Bereits unmittelbar nach dem Zusammengeben der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen ist eine rasche Gelbfärbung zu beobachten (Probe NS20, siehe Abbildung 5.21).

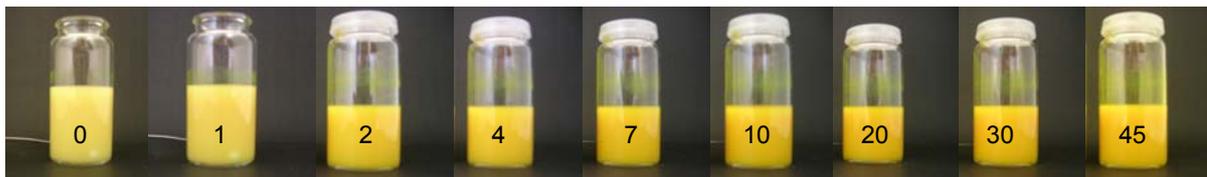


Abbildung 5.21 Inverse Miniemulsion, in welcher die Synthese von PY180 mittels acetatgepuffertes Azokupplung stattfindet, zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten (jeweils angegeben in min).

Der Umsatz der Azokupplung in Abhängigkeit der Reaktionszeit konnte wie bereits bei Probe NS20US mittels Quantifizierung der Menge an zu bestimmten Zeitpunkten gebildetem Pigment ermittelt werden. Wie das Umsatz-Zeit-Diagramm zeigt, ist die acetatgepufferte Azokupplungsreaktion nach etwa 90 min abgeschlossen (Abbildung 5.22). Bei zusätzlicher Scherung des Systems (Co-Sonifizierung) ist die Azokupplungsreaktion bereits nach etwa 5 min abgeschlossen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der acetatgepufferten Azokupplung wird folglich dadurch kontrolliert, wie schnell die Kupplungspartner zusammengeführt werden. Es liegt nahe, dass die nach dem bloßen Mischen der Miniemulsionen stattfindende Azokupplungsreaktion durch Diffusion der in Cyclohexan offensichtlich eine ausreichend hohe Löslichkeit aufweisenden ungeladenen Keto- bzw. Enolform der methylenaktiven Kupplungskomponente in die Diazoniumsalz-haltigen Tröpfchen ermöglicht wird. Da Acetessigsäureanilide in Wasser abhängig von der Substitution des aromatischen Rings typischerweise pK_s -Werte zwischen 9 und 11 aufweisen,^[75] liegt die Kupplungskomponente aufgrund der spontanen Acetatpufferung der basischen Tröpfchen nach dem Zusammengeben der Miniemulsionen von Beginn an praktisch vollständig in der ungeladenen Form vor. Obwohl diese wasserunlöslich ist, kann sie über die komplette Dauer der Azokupplungsreaktion in den wässrigen Tröpfchen der Miniemulsion gehalten werden.

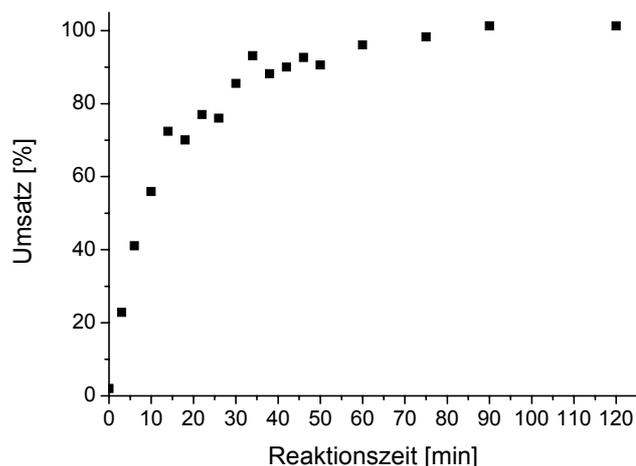


Abbildung 5.22 Umsatz-Zeit-Kurve der nach bloßem Mischen der die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen stattfindenden acetatgepufferten Azokupplungsreaktion.

- **Phthalatgepufferte Azokupplung**

Um zu verifizieren, dass die nach dem bloßen Mischen der Miniemulsionen stattfindende Azokupplungsreaktion durch Diffusion der ungeladenen Form des Acetessigsäureanilids ermöglicht wird, wurde die zur Azokupplungsreaktion eingesetzte Diazoniumsalzlösung in einem weiteren Versuch anstelle von Essigsäure/Natriumacetat mit Kaliumhydrogenphthalat/Dikaliumphthalat gepuffert. Da der pK_s -Wert von Kaliumhydrogenphthalat bei 25 °C 5,51 beträgt,^[178] weisen Phthalatpuffer leicht höhere pH-Werte als Acetatpuffer auf. Die Konzentrationen an Natriumchlorid, Kaliumhydrogenphthalat bzw. Dikaliumphthalat machten eine Zugabe weiteren Ultralipophobs zur Stabilisierung der mittels Miniemulgierung der Diazoniumsalzlösung in einer Lösung des Tensids P(B/E-EO) in Cyclohexan erhaltenen wässrigen Tröpfchen gegenüber *Ostwald*-Reifung überflüssig. Gibt man die die Kupplungspartner enthaltenden Miniemulsionen zusammen, so ist in den ersten Minuten lediglich eine geringfügige Gelbfärbung des Systems zu beobachten, die Reaktionsgeschwindigkeit der phthalatgepufferten Azokupplung ist zu Beginn daher vernachlässigbar (Probe NS64, siehe Tabelle 5.2 bzw. Abbildung 5.23).

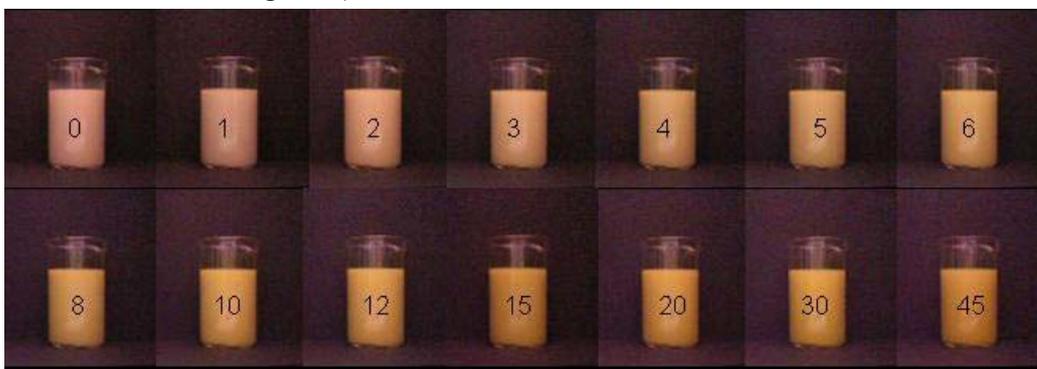


Abbildung 5.23 Inverse Miniemulsion, in der die Synthese von PY180 mittels phthalatgepuffertter Azokupplung stattfindet, zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten (jeweils angegeben in min).

Setzt man bei der phthalatgepufferten Kupplungsreaktion Orange I-haltige basische Tröpfchen ein, so erstreckt sich der Farbwechsel von pink zu gelb nach dem Zusammengeben der Miniemulsionen auf einen Zeitraum von etwa 5 min (Probe NS65, siehe Tabelle 5.2 bzw. Abbildung 5.24). Kaliumhydrogenphthalat steht im Säure-Base-Gleichgewicht mit Dikaliumphthalat und Phthalsäure. Da lediglich letztere Form ungeladen ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um die Spezies handelt, welche durch die unpolare kontinuierliche Phase diffundiert und damit die Neutralisierung der 5-Acetoacetylaminobenzimidazol-haltigen basischen Tröpfchen hervorruft. Dass die Neutralisierung der basischen Tröpfchen mit Phthalsäure deutlich langsamer abläuft als mit Essigsäure, kann dadurch erklärt werden, dass Phthalsäure deutlich langsamer durch die Cyclohexanphase diffundiert. So ist die Phthalsäurekonzentration in der Cyclohexanphase nicht messbar und damit vernachlässigbar.



Abbildung 5.24 Kontinuierliche Farbänderung von pink nach gelb nach dem Mischen der die Kupplungspartner enthaltenden inversen Miniemulsionen. Die die Kupplungskomponente enthaltenden Tröpfchen enthielten zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des pH-Werts Orange I. Die Reaktionszeit ist jeweils in s angegeben.

Die gleiche Beobachtung wird bei der Neutralisierung einer alkalischen inversen Miniemulsion, deren Tröpfchen aus Orange I-haltiger 0,1 M Natronlauge bestehen, durch Zugabe einer inversen Miniemulsion gemacht, deren Tröpfchen 0,1 M Kaliumhydrogenphthalatlösung enthalten. Hier ändert sich die Farbe der Miniemulsion innerhalb von etwa 4 min kontinuierlich von pink nach gelb (Probe NS63, siehe Tabelle 5.2 bzw. Abbildung 5.25). Dabei müssen sowohl die sauren als auch die basischen Tröpfchen aufgrund ihrer geringen Salzkonzentration durch Zugabe von Natriumchlorid gegen *Ostwald-Reifung* stabilisiert werden.



Abbildung 5.25 Kontinuierliche Farbänderung von pink nach gelb nach Zugabe pinkfarbener inverser Miniemulsion, welche Tröpfchen basischer Orange I-Lösung (0,1 M NaOH) enthält, zu farbloser inverser Miniemulsion 0,1 M Kaliumhydrogenphthalat-haltiger Tröpfchen (Neutralisierungsreaktion). Die Reaktionszeit ist jeweils in s angegeben.

Aufgrund der im Vergleich zu Essigsäure äußerst langsamen Neutralisierung der basischen Tröpfchen mit Phthalsäure liegt die Kupplungskomponente bei der phthalatgepufferten

Azokupplungsreaktion erst nach einigen Minuten vollständig in der protonierten ungeladenen Keto- bzw. Enolform vor. Die deutlich geringere Anfangsgeschwindigkeit der phthalatgepufferten Azokupplung im Vergleich zur acetatgepufferten Reaktion lässt sich damit dadurch erklären, dass die durch die kontinuierliche Phase in die Diazoniumsalzhaltigen Tröpfchen diffundierende ungeladene Form der methylenaktiven Kupplungskomponente, wo sie die Azokupplung auslöst, im phthalatgepufferten System erst innerhalb von etwa 5 min gebildet wird, im acetatgepufferten System allerdings spontan entsteht. Die im basischen Milieu vorliegende Enolatform der Kupplungskomponente kann dagegen aufgrund ihrer Ladung offensichtlich nicht durch die Cyclohexanphase diffundieren. Dass die durch Änderung des Puffersystems hervorgerufene Absenkung der Geschwindigkeit der Azokupplungsreaktion auf den unterschiedlichen pK_s -Werten der entsprechenden Puffersäure basiert, kann dabei ausgeschlossen werden. Schließlich müsste demzufolge die Azokupplung im phthalatgepufferten Milieu aufgrund dessen geringfügig höheren pH-Werts schneller verlaufen als im acetatgepufferten System.

Rückblickend wurde in Kapitel 5.1 am Beispiel der Herstellung eines Dispersionsfarbstoffs erörtert, dass einphasige Nanopartikel mittels einer an der Oberfläche der Tröpfchen einer Miniemulsion stattfindenden Reaktion von Verbindungen unterschiedlicher Hydrophilie dargestellt werden können. Außerdem wurden Azopigment-Nanopartikel durch Co-Sonifizierung zweier Miniemulsionen, deren Tröpfchen separat die Kupplungspartner enthalten, dargestellt. Aufgrund des auf Nanotröpfchen beschränkten Reaktionsraumes lassen sich dabei kleinere Partikel darstellen als mittels der Synthese in Suspension. Die Azokupplungsreaktion kann - wenn auch mit deutlich niedrigerer Geschwindigkeit - alternativ durch das bloße Zusammengeben der besagten Miniemulsionen hervorgerufen werden. Dies wird durch die Diffusion der Kupplungskomponente durch die kontinuierliche Phase ermöglicht, welche die Geschwindigkeit der Kupplung bestimmt.

5.2 Verkapselung organischer Pigment-Nanopartikel mittels Miniemulsionspolymerisation

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als (Druck-)Farben, insbesondere im Tintendruckbereich, sollten die Nanopartikel der organischen Pigmente PY74 sowie PV19 zum Schutz gegen Agglomeration bzw. verschiedene unerwünschte Umwelteinflüsse mit einer polymeren Schicht umhüllt werden. Dies sollte durch Scherung (Co-Sonifizierung) einer Mischung der entsprechenden Nanopartikel-Dispersionen und einer direkten Miniemulsion, deren Tröpfchen hydrophobes Monomer enthalten, sowie anschließend in den adsorbierten Monomerschichten stattfindender radikalischer Polymerisation realisiert werden (siehe Abbildung 2.21).^[32, 33]

Aufgrund ihres hydrophoben Charakters wurden die Pigmentpartikel dabei ohne zusätzliche Funktionalisierung zur Verkapselung eingesetzt. Unter Anwendung der Co-Sonifizierung

wurden bereits hydrophobe Ruß-Partikel sehr effizient mit Polystyrol verkapselt.^[31] BET-Messungen zeigten dabei, dass die vollständige Verkapselung, d.h. ganzflächige Bedeckung, des Pigments mit Polymer unter Verwendung von lediglich 20 Gew.-% Monomer erreicht werden konnte. Darüber hinaus ließ sich die Güte der Verkapselung durch zweimalige Scherung der Mischung aus der Pigmentdispersion und der Monomerminiemulsion im Vergleich zu einmaliger Scherung verbessern. Dies konnte anhand von TEM-Analysen, Ultrazentrifugationsexperimenten sowie den Adsorptionisothermen gezeigt werden. Deshalb wurden in dieser Arbeit sämtliche Verkapselungen organischer Pigmente unter Einsatz von Pigment und Monomer im Gewichtsverhältnis von 80:20 sowie unter zweimaliger Scherung der Mischung durchgeführt. Die Polymerisation erfolgte dabei jeweils bei 72 °C, wobei die öllöslichen Initiatoren AIBN bzw. V-59 verwendet wurden, um homogene Nukleierung und damit die Bildung unpigmentierter Polymerpartikel zu verhindern.

5.2.1 Verkapselung der Pigmente mit Polystyrol

Die Pigmente PY74 sowie PV19 sollten mit Polystyrol verkapselt werden. Polystyrol, das eine hohe Glasübergangstemperatur aufweist, verleiht Hybridpartikeln eine erhöhte mechanische Stabilität. Dabei kamen neben Pigmentdispersionen, die mittels des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) bzw. des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) elektrostatisch stabilisiert wurden, auch mittels des nichtionischen Tensids Lutensol AT50 sterisch stabilisierte Dispersionen zum Einsatz. Abbildung 5.26 zeigt beispielhaft durch SDS stabilisierte Dispersionen der Pigmente PV19 bzw. PY74.



Abbildung 5.26 Mittels SDS stabilisierte Dispersionen der Pigmente PV19 (links) bzw. PY74 (rechts).

Die über dynamische Lichtstreuung bestimmten Partikeldurchmesser der verwendeten Dispersionen liegen im Bereich von 100 nm und weisen im Allgemeinen PDI-Werte von 0,2-0,3 auf, welche im Vergleich zur durch Miniemulsionspolymerisation hergestellten Polystyrol-latex breite Partikelgrößenverteilungen anzeigen (siehe Tabelle 4.1). Die zugegebene Styrol-Miniemulsion wurde dabei jeweils durch das gleiche Tensid stabilisiert wie die Pigmentdispersion. Als Initiator der radikalischen Polymerisation wurde stets das hydrophobe AIBN verwendet, um eine Reaktion in der Wasserphase zu minimieren.

5.2.1.1 Ionische Stabilisierung

Die hergestellten ionisch stabilisierten Pigment/Polystyrol-Hybriddispersionen wurden auf ihren Gehalt an nicht umgesetztem Monomer, die Partikelgrößen sowie ihre Verkapselungsgüte hin untersucht. Darüber hinaus wurde analysiert, inwieweit die organischen Pigmente die Kinetik der radikalischen Miniemulsionspolymerisation von Styrol bei der Herstellung der Hybriddispersionen beeinflussen.

5.2.1.1.1 Monomerumsatz

Die Feststoffgehalte der Hybriddispersionen geben einen Hinweis auf hohe Monomerumsätze. Die Menge an Restmonomer, d.h. bei der Polymerisation nicht umgesetztem Styrol, konnte mittels HPLC-Analyse bestimmt werden. Sie ist mit 0,1-0,5% jeweils vernachlässigbar gering, die Polymerisation verläuft damit vollständig (siehe Tabelle 5.4). Im Hinblick auf einen möglichen Einsatz der verkapselten Dispersionen als (Druck-)Farben ist die vollständige Umsetzung des Monomers unerlässlich. Viele Monomere, darunter auch Styrol, sind gesundheitsschädlich und fungieren darüber hinaus als Weichmacher von Polymeren, wobei sie deren physikalische Eigenschaften durch Absenkung der Glasstemperatur bzw. Verringerung der Härte verändern.

Tabelle 5.4 Charakteristik der ionisch stabilisierten Dispersionen von PY74 bzw. PV19 vor und nach deren Verkapselung mit Polystyrol sowie der unpigmentierten SDS-stabilisierten Polystyrolatex (NS204).

Dispersion	Vor der Verkapselung				Nach der Verkapselung			
	Pigment	$D^{a,b)}$	PDI ^{b)}	Tensid	$D^{a,b)}$	PDI ^{b)}	FG ^{c)}	Reststyrol ^{d)}
		nm	-		nm	-	%	%
NS204	-	-	-	SDS	95	0,058	19,6	0,0
NS250	PY74 (17,0 Gew.-%) ^{e)}	132	0,316	SDS (8,8 Gew.-%) ^{f)}	169	0,300	19,5	0,1
NS260B	PY74 (17,0 Gew.-%) ^{e)}	132	0,316	SDS (17,6 Gew.-%) ^{f)}	148	0,263	20,3	0,1
NS183	PV19 (20,0 Gew.-%) ^{e)}	89	0,181	SDS (17,5 Gew.-%) ^{f)}	88	0,169	22,5	0,1
NS265B	PV19 (10,0 Gew.-%) ^{e)}	99	0,254	CTMA-Cl (25,0 Gew.-%) ^{f)}	100	0,243	12,4	0,5

^{a)} D = Partikeldurchmesser; ^{b)}bestimmt mittels DLS; ^{c)}FG = Feststoffgehalt; ^{d)}bestimmt mittels HPLC; ^{e)}bezogen auf die Gesamtformulierung; ^{f)}bezogen auf das Pigment.

5.2.1.1.2 Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess

Setzt man zur Verkapselung mit Polystyrol eine anionisch stabilisierte PY74-Dispersion ein, die einen SDS-Gehalt von lediglich 8,8 Gew.-% bezogen auf das Pigment aufweist, so steigt der mittels DLS-Messung bestimmte Durchmesser der Partikel nach der Verkapselung von 130 auf 170 nm an (Probe NS250, siehe Tabelle 5.4). Erhöht man den Tensidgehalt der zur Verkapselung eingesetzten PY74-Dispersion von 8,8 auf 17,6 Gew.-%, so kann der Durchmesser der entstehenden Hybridpartikel auf weniger als 150 nm verringert werden (Probe NS260B), was nahezu der Größe der eingesetzten PY74-Partikel entspricht. Die Verkapselung einer PV19-Dispersion, die einen SDS-Gehalt von 17,5 Gew.-% (Probe NS183) bzw. einen CTMA-Cl-Gehalt von 25,0 Gew.-% (Probe NS265B) aufweist, mit Polystyrol liefert Hybridpartikel, deren Größe bzw. Größenverteilung den eingesetzten Pigmentpartikeln entspricht. Zusammengefasst reichen etwa 20 Gew.-% ionischen Tensids offensichtlich aus, um die Dispersionen gegenüber der Agglomeration von Partikeln während dem Verkapselungsprozess zu stabilisieren.

5.2.1.1.3 Verkapselungsgüte

Dass während bzw. nach der Polymerisation keine Agglomeration von Hybridpartikeln beobachtet wird, kann als erster Hinweis für eine vollständige Verkapselung der Pigmentpartikel mit Polymer betrachtet werden. Unvollständig verkapselte Partikel neigen aufgrund attraktiver Wechselwirkungen zwischen den Pigmentpartikeln zu Agglomeration.^[31, 141]

Da das Pigment und das Monomer jeweils im Gewichtsverhältnis von 80:20 zur Verkapselung eingesetzt wurden, ist die Polymerschicht, welche das Pigment der hergestellten Hybridpartikel umhüllt, unter der Voraussetzung vollständiger und gleichmäßiger Verkapselung theoretisch weniger als 10 nm dick. Da der Fehler bei der DLS-Messung bei ca. 5-10 nm liegt, kann auf Grundlage dieser Messmethode keine Schlussfolgerung über die Dicke der Polymerschicht getroffen werden. Aufgrund der vermutlich geringen Dicke der Polymerhülle ist eine Verkapselung der Pigmentpartikel mittels lediglich einer einzigen Methode schwierig nachzuweisen. Es war daher in dieser Arbeit von besonderem Interesse, Informationen über die Verkapselungsgüte zu erhalten, wobei man sich folglich einer Kombination mehrerer Analysemethoden bediente. So wurden die Hybriddispersionen und - zum Vergleich - die entsprechenden Dispersionen der unverkapselten Pigmente mittels der Ultrazentrifugation, verschiedener mikroskopischer Analysen, der Partikelladungsdetektion sowie der Messung der Zeta-Potentiale näher untersucht.

• Ultrazentrifugation

Informationen über die Verkapselungseffizienz sollten anhand von Sedimentationsexperimenten in einer präparativen Ultrazentrifuge erhalten werden. Zu diesem Zweck wurde eine geringe Menge der verschiedenen Pigment/Polystyrol-Hybriddispersionen auf übereinander geschichtete Zuckerlösungen verschiedener Dichte aufgetragen, wobei ein Dichtegradient von 1,00 bis 1,30 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufgebaut wurde. Mittels der anschließenden Ultrazentrifugation lassen sich reine Polystyrolpartikel geringer Dichte von Pigmentpartikeln hoher Dichte sowie von verkapselten Spezies verschiedener Dichte separieren.

Aufgrund der Dichte von Polystyrol ($\rho = 1,054 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[179] sind reine Polystyrolpartikel zwischen der Wasserphase ($\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und der Zuckerlösung der Dichte $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ lokalisiert, was sich in Form eines weißen Rings zeigt (siehe Abbildung 5.27a, 2,5 mg Polystyrol wurden verwendet). Die unpigmentierten SDS-stabilisierten Polystyrolpartikel dienen als Referenzprobe (NS204, siehe Tabelle 5.4).

Die anionisch stabilisierten Partikel von Pigment Yellow 74 (ρ (PY74) = 1,41 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (siehe Abbildung 5.27b) bzw. Pigment Violet 19 (ρ (PV19) = 1,47 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (siehe Abbildung 5.27d) sind vorwiegend am Boden der Ultrazentrifugenröhrchen lokalisiert, einige außerdem in der gesättigten Zuckerlösung ($\rho = 1,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) oder weiter oben, was durch kleinere mit Tensid bedeckte Pigmentpartikel erklärt werden kann.

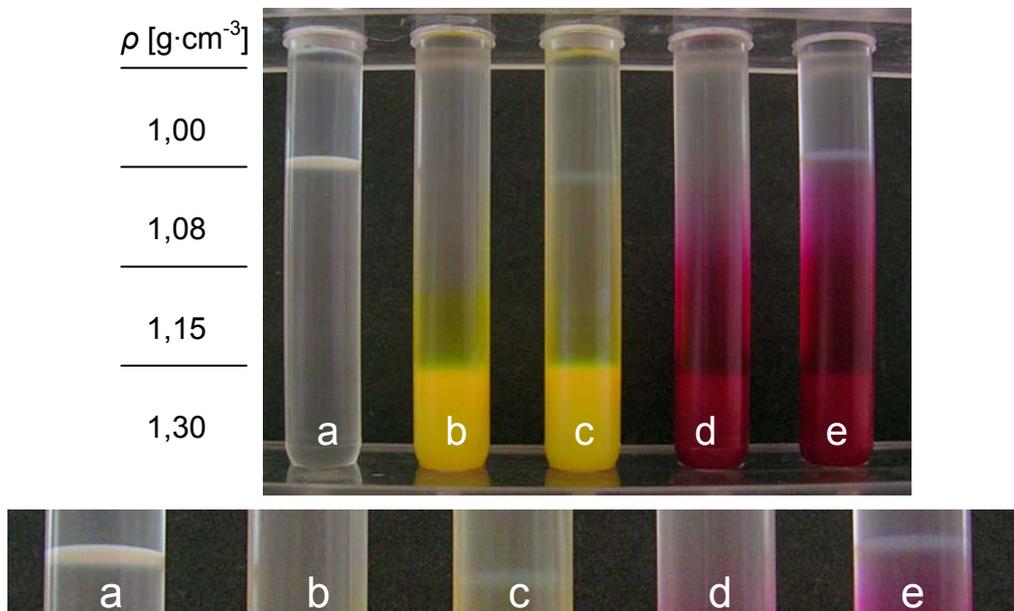


Abbildung 5.27 Oben: Dichteverteilung folgender Dispersionen: **a.** Polystyrollatex (NS204, 2,5 mg Polystyrol); **b.** Dispersion von PY74; **c.** Dispersion polystyrolverkapselten PY74 (NS250); **d.** Dispersion von PV19; **e.** Dispersion polystyrolverkapselten PV19 (NS183). **Unten:** vergrößerter Polymer enthaltender Bereich der Zentrifugenröhrchen: **a.** Polystyrollatex (NS204); **b.** Dispersion von PY74; **c.** Dispersion des polystyrolverkapselten PY74 (NS250); **d.** Dispersion von PV19; **e.** Dispersion des polystyrolverkapselten PV19 (NS183).

Ultrazentrifugiert man jeweils jene Menge der anionisch stabilisierten Pigment/Polystyrol-Hybriddispersionen von PY74 (Probe NS250, siehe Abbildung 5.27c) bzw. PV19 (Probe NS183, siehe Abbildung 5.27e), welche mit 2,5 mg die gleiche Menge an Polystyrol enthalten wie die ultrazentrifugierten reinen Polystyrolpartikel der Referenzprobe (Probe NS204, siehe Abbildung 5.27a), so wird eine deutlich geringere Intensität des weißen Polymerrings beobachtet. Dies zeigt, dass das Polymer größtenteils an der Pigmentoberfläche lokalisiert ist. Um den Anteil an separaten Polystyrolpartikeln in den Hybriddispersionen näherungsweise quantifizieren zu können, wurde der Polymerring der Hybriddispersionen außerdem mit dem Ring verglichen, der durch Ultrazentrifugation jener Menge der Referenzprobe NS204 entsteht, die mit 0,25 mg Polystyrol nur noch 1/10 des Hybridpolymers enthält (nicht gezeigt). Da der Polymerring der Hybriddispersionen immer noch etwa halb so intensiv ist wie der Ring der Referenzprobe, kann man annehmen, dass die Menge an Polymer, welche nicht an der Oberfläche der Pigmentpartikel lokalisiert ist, jeweils etwa 5% beträgt. Die Verteilung der Hybridpartikel im Gradient entspricht dabei nahezu jener der entsprechenden reinen Pigmentpartikel, lediglich die Zuckerlösung der Dichte $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist jeweils etwas stärker gefärbt. Die hergestellten Hybride enthalten durchschnittlich lediglich 20 Gew.-% Polymer und weisen somit im Vergleich zu reinen Pigmentpartikeln im Allgemeinen nur geringfügig niedrigere Dichten auf.

Ultrazentrifugiert man die kationisch stabilisierte PV19/Polystyrol-Hybriddispersion (Probe NS265B, nicht gezeigt), so wird die gleiche Verkapselungseffizienz beobachtet

- **Mikroskopische Analysen**

Die Ultrazentrifugationsexperimente zeigen, dass bei der Verkapselung Hybridpartikel gebildet werden. Allerdings kann durch diese Messmethode eine vollständige Verkapselung, d.h. eine ganzflächige Bedeckung, der Pigmentpartikel PY74 bzw. PV19 mit Polymer nicht bewiesen werden. Darüber hinaus kann die Existenz unverkapselter Pigmentpartikel auf diesem Wege nicht ausgeschlossen werden. Daher wurden die Partikel der Pigment/Polystyrol-Hybriddispersionen NS250 bzw. NS183 des Weiteren mittels mikroskopischer Methoden analysiert.

Bereits während meiner Diplomarbeit^[180] wurden verschiedene Pigment-Nanopartikel für eine mögliche Anwendung in Tintendruckpatronen mit Polystyrol verkapselt. Neben dem Schwarzpigment Black 7 (PB7), einem Rußpigment, dem Magentapigment Red 122 (PR122), einem Chinacridonpigment, sowie dem cyanblauen Pigment Blue 15:3 (PB15:3), einem Phthalocyaninpigment, kam dabei bereits das Gelbpigment PY74 zum Einsatz. Um Informationen über die Güte der Verkapselung dieses Gelbpigments zu erhalten, wurden dabei die Hybriddispersion NS250 sowie - zum Vergleich - die anionisch stabilisierte Dispersion von PY74 mittels der Atomkraftmikroskopie (AFM), der Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Die AFM- sowie REM-Aufnahmen der PY74-Partikel (siehe Abbildungen 5.28

bzw. 5.29) zeigten neben kleinen annähernd kugelförmigen Partikeln große eckige Partikel einer Länge von mindestens 100 nm. Die Partikel NS250 schienen im Vergleich dazu weniger scharfe Ecken bzw. Kanten zu besitzen, was die Adsorption von Polymer an der Oberfläche der Partikel andeutete.

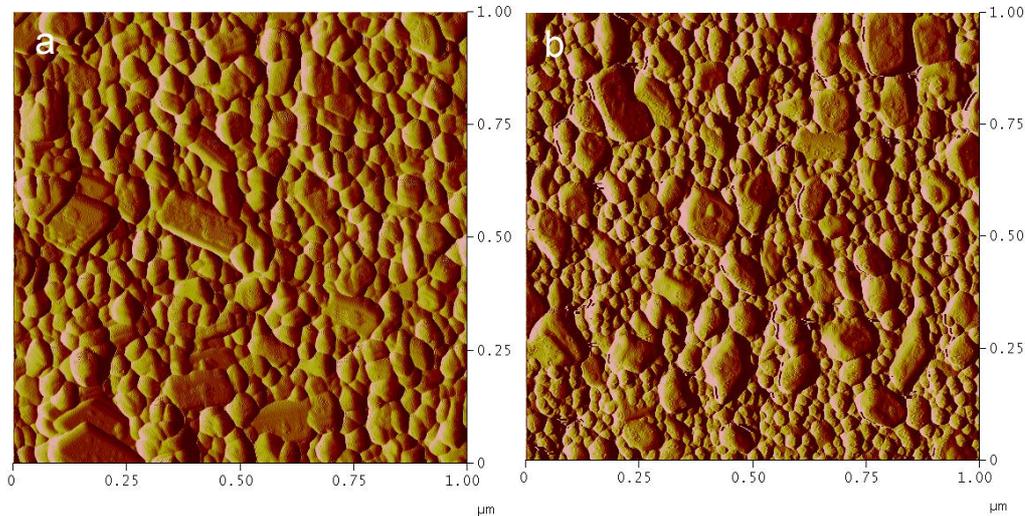


Abbildung 5.28 AFM-Aufnahmen von **a.** unverkapselten PY74-Partikeln; sowie **b.** PY74/Polystyrol-Hybridpartikeln NS250.^[180]

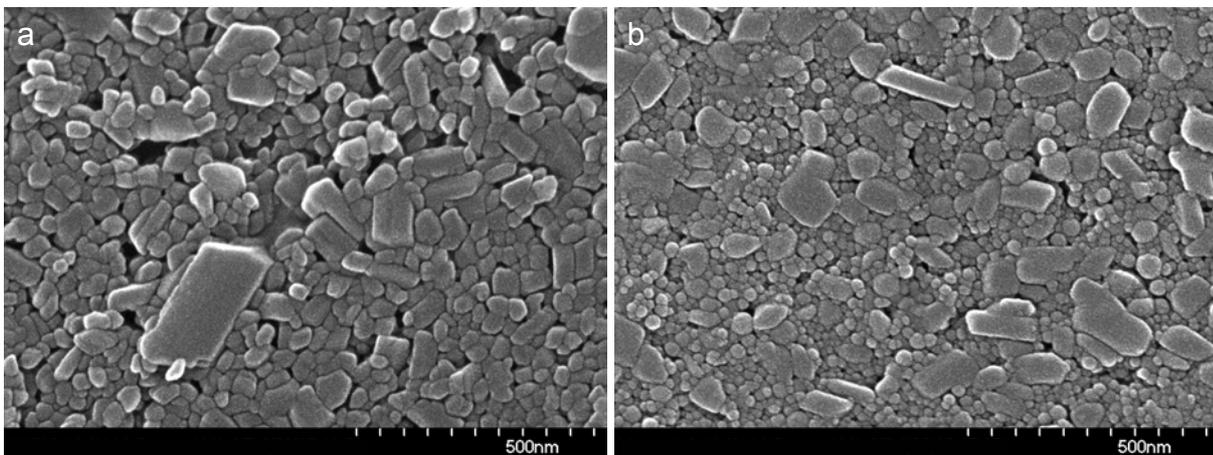


Abbildung 5.29 REM-Aufnahmen von **a.** unverkapselten PY74-Partikeln; sowie **b.** PY74/Polystyrol-Hybridpartikeln NS250.^[180]

Betrachtete man die Partikel NS250 unter dem TEM, so waren keine unpigmentierten Polymerpartikel sichtbar, während zahlreiche Pigmentpartikel zu sehen waren, die mit einer Schicht geringerer Massendichte, welche dem Polymer entspricht, bedeckt waren (siehe Abbildung 5.30).

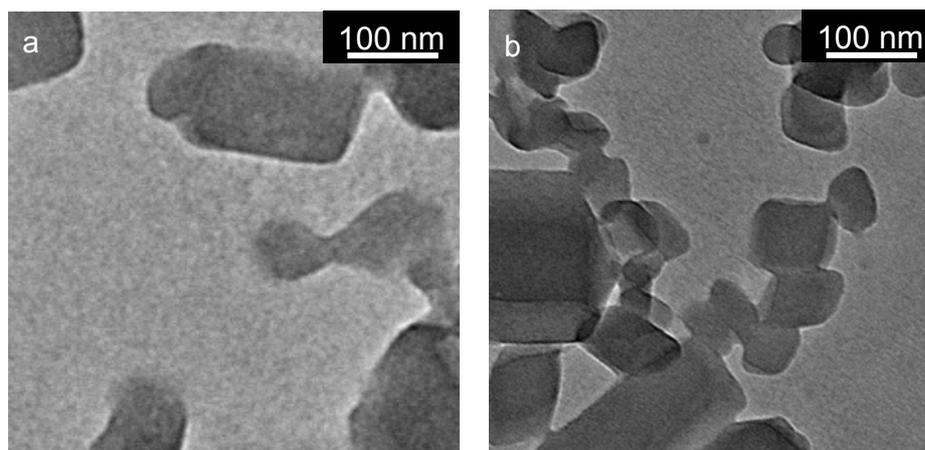


Abbildung 5.30 TEM-Aufnahmen von **a.** unverkapselten PY74-Partikeln; sowie **b.** PY74/Polystyrol-Hybridpartikeln NS250.^[180]

In dieser Arbeit sollte nun die Güte der Verkapselung der Partikel von PV19 mit Polystyrol näher untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die Partikel der Hybriddispersion NS183 sowie als Vergleich die Partikel der anionisch stabilisierten Dispersion von PV19 bzw. der Polystyrolatex NS204 mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Die Aufnahme des Pigments PV19 zeigt kantige Partikel einer Länge von im Allgemeinen weniger als 100 nm (siehe Abbildung 5.31a), jene von NS204 runde Polystyrolpartikel (siehe Abbildung 5.31b). Unter den Partikeln in Probe NS183 waren zahlreiche mit einer Polystyrolschicht geringerer Massendichte bedeckte Pigmentpartikel zu sehen, dagegen keine separaten Polystyrolpartikel (siehe Abbildung 5.31c).

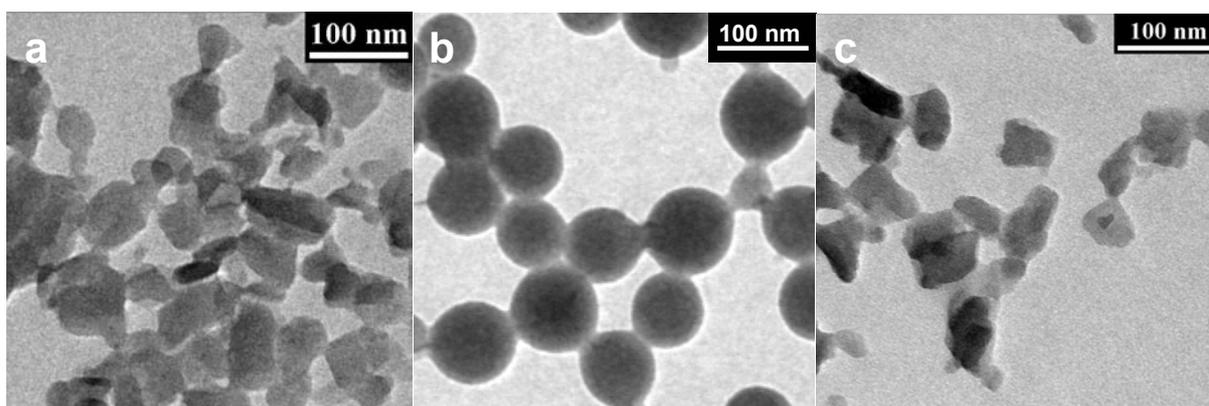


Abbildung 5.31 TEM-Aufnahmen von **a.** unverkapselten PV19-Partikeln; **b.** Polystyrolpartikeln NS204; sowie **c.** PV19/Polystyrol-Hybridpartikeln NS183.

Wie bereits die Ultrazentrifugationsexperimente geben damit auch die mikroskopischen Analysen der Hybriddispersionen NS250 bzw. NS183 einen guten Hinweis darauf, dass sich mittels Scherung der Mischung der Pigmentdispersion PY74 bzw. PV19 und einer Styrolminiemulsion sowie anschließender Polymerisation Pigment/Polystyrol-Hybridpartikel herstellen lassen. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Polymerschicht, welche die Pigmentpartikel umgibt, an vielen Stellen mit wenigen nm zu dünn ist, um unter dem

Transmissionselektronenmikroskop detektiert werden zu können. Daher kann die ganzflächige Bedeckung der Pigmentpartikel mit Polymer auch mittels TEM nicht eindeutig nachgewiesen werden. Um die vollständige Verkapselung der Partikel mit Polystyrol zu beweisen, bediente man sich daher der Partikelladungsdetektion sowie der Messung der Zeta-Potentiale.

- **Partikelladungsdetektion**

Um die vollständige Verkapselung der PV19-Partikel mit Polystyrol nachzuweisen, kann man sich die Eigenschaft dieser aus *trans*-Chinacridon bestehenden Partikel zunutze machen, eine Oberfläche zu besitzen, die aufgrund des Herstellungsprozesses einige Carbonsäuregruppen aufweist. So stellt die letzte Stufe des Herstellungsprozesses eine intramolekulare *Friedl-Crafts*-Acylierung in Polyphosphorsäure bei hohen Temperaturen dar (siehe Abbildung 2.17).^[27] Beim dabei erfolgenden Ringschluss zwischen dem aromatischen System und der Carboxylgruppe verbleiben Spuren der Säuregruppe unreaktiert. Dementsprechend weist eine mittels Lutensol AT50 nichtionisch stabilisierte Dispersion von PV19 (Pigmentgehalt bezogen auf die Gesamtformulierung: 10,0 Gew.-%, Tensidgehalt bezogen auf das Pigment: 30,0 Gew.-%) infolge deprotonierter Carbonsäuregruppen ein negatives Zetapotential von $\zeta = -15$ mV auf.

Führt man nun Strömungspotentialtitrationen einer verdünnten SDS-stabilisierten Dispersion von PV19 mit 0,001 M PDADMAC, welches das Chlorid eines positiv geladenen Polymers ist, bei $pH = 3$ sowie $pH = 9$ durch, so ist der Verbrauch an PDADMAC-Lösung im basischen Milieu höher als im sauren (siehe Tabelle 5.5). Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei Erhöhung des pH-Wertes von $pH = 3$ auf $pH = 9$ an der Partikeloberfläche lokalisierte Carboxylgruppen deprotoniert werden und damit die Dichte der negativen Oberflächenladungen ansteigt.

Tabelle 5.5 Verbrauch der 1:1000 verdünnten SDS-stabilisierten Dispersionen von PV19 bzw. Dispersion NS183 an 0,001 M PDADMAC bei der Strömungspotentialtitration zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte, welche jeweils bei $pH = 3$ und $pH = 9$ durchgeführt wurde.

Dispersion	pH	Verbrauch	s (Verbrauch) ^{a)}	Oberflächenladungsdichte	s (Oberflächenladungsdichte) ^{a)}
	-	μL	μL	$-e \cdot \text{nm}^{-2}$	$-e \cdot \text{nm}^{-2}$
PV19	3	755	24	4,96	0,16
PV19	9	865	15	5,68	0,10
NS183	3	835	15	4,91	0,09
NS183	9	835	11	4,91	0,06

a) s = Standardabweichung des Mittelwerts.

Im Gegensatz dazu ist der Verbrauch an PDADMAC-Lösung bei der Titration verdünnter PV19/Polystyrol-Hybriddispersion NS183 bei $pH = 3$ und $pH = 9$ identisch (siehe Tabelle 5.5), was bedeutet, dass die Oberflächenladungsdichte der Hybridpartikel nicht vom pH -Wert der Dispersion abhängt. Im Falle einer unvollständigen Verkapselung der Pigmentpartikel mit Polymer wären nach wie vor einige Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel lokalisiert, wodurch die Oberflächenladungsdichte und in der Folge auch der PDADMAC-Verbrauch der Strömungspotentialtitration mit dem pH ansteigen würden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Pigmentpartikel vollständig mit Polystyrol bedeckt sind.

Theoretisch sollte die vollständige Verkapselung der PV19-Partikel mit Polystyrol auch durch die Messung der Zetapotentiale der SDS-stabilisierten PV19-Dispersion sowie der Hybriddispersion NS183 bei $pH = 3$ sowie $pH = 9$ nachgewiesen werden können. Allerdings sind dafür die Standardabweichungen bei den Messungen der Zetapotentiale zu groß.

Zusammengefasst wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass mittels der Kombination mehrerer Analysemethoden sich ergänzende Informationen zur Güte der Verkapselung der Pigmentpartikel mit Polymer erhältlich sind. Hinweise auf das Vorliegen von Hybridpartikeln lieferte die Analyse der hergestellten Dispersionen mittels der Ultrazentrifugation sowie verschiedener mikroskopischer Methoden, d.h. der Atomkraftmikroskopie (AFM), der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Darauf, dass die Pigmentpartikel dabei vollständig mit Polymer bedeckt werden, lässt die Untersuchung der Hybridsysteme mittels der Partikelladungsdetektion schließen.

5.2.1.1.4 Kinetik der Miniemulsionspolymerisation in Anwesenheit von Pigment

Der Reaktionsverlauf der radikalischen Miniemulsionspolymerisation von Styrol in den Hybrid-Miniemulsionen mit Pigment PY74 (Probe NS250) sowie Pigment PV19 (Probe NS183) wurde mittels kalorimetrischer Messungen verfolgt (siehe Abbildung 5.32). Dabei ist der Einfluss der Pigmente auf die Kinetik der an der Oberfläche der Pigmentpartikel stattfindenden Polymerisationen von besonderem Interesse. Zum Vergleich wurde eine Miniemulsionspolymerisation von Styrol in Abwesenheit von Pigment (NS204) durchgeführt. Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Durchführung der Verkapselung von PY74 bzw. PV19 mit Polystyrol sollte außerdem die Polymerisationszeit der in Anwesenheit von Pigment stattfindenden Miniemulsionspolymerisationen bestimmt werden.

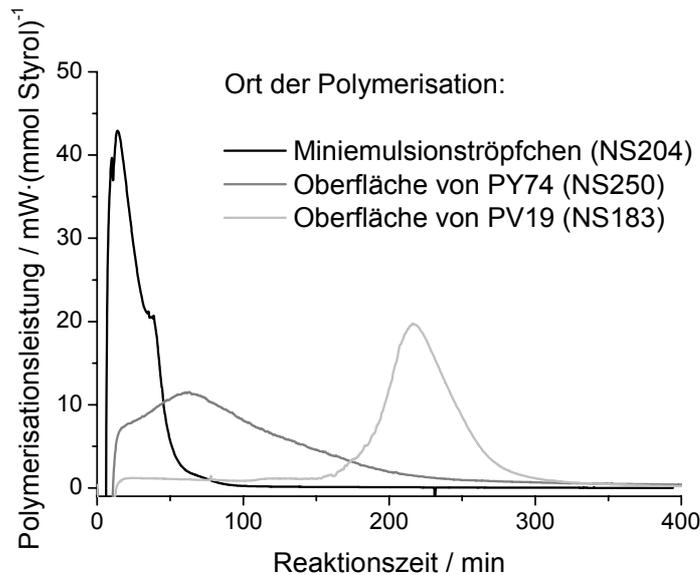


Abbildung 5.32 Kalorimetrische Kurven von Styrolpolymerisationen, welche an der Oberfläche der Pigmentpartikel PY74 (NS250) bzw. PV19 (NS183) stattfinden, sowie Vergleich mit der Kinetik einer typischen Styrolpolymerisation in unpigmentierter Miniemulsion (NS204).

- **Polymerisation in unpigmentierten Miniemulsionströpfchen**

Erwartungsgemäß lässt sich der Reaktionsverlauf der Miniemulsionspolymerisation in Abwesenheit von Pigment in drei Phasen unterteilen. In der ersten Phase steigender Polymerisationsgeschwindigkeit, dem Tröpfchennukleierungsintervall, startet die Polymerisation unverzüglich und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird nach weniger als 15 min erreicht. Die zweite Phase weist aufgrund des kontinuierlichen Monomerverbrauchs in den Tröpfchen eine exponentiell abnehmende Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Nach etwa 40 min, d.h. im fortgeschrittenen Stadium der Polymerisation, erscheint aufgrund der mittlerweile hohen Viskosität der Latexpartikel ein schwacher Gelpeak. Die Reaktion ist nach etwa 100 min beendet.

- **Polymerisation an der Oberfläche von PY74-Partikeln**

Führt man die Miniemulsionspolymerisation von Styrol dagegen an der Oberfläche der PY74-Partikel durch, so startet diese zwar erneut unverzüglich, verläuft allerdings mit deutlich geringerer Geschwindigkeit. So ist das Tröpfchennukleierungsintervall steigender Polymerisationsgeschwindigkeit erst nach etwa 60 min, dem Maximum der Kurve, abgeschlossen. Wie bereits bei der Polymerisation der unpigmentierten Styrolminiemulsion schließt sich eine Phase exponentiell abnehmender Polymerisationsgeschwindigkeit an, die sich allerdings über einen deutlich längeren Zeitraum erstreckt. So ist die Polymerisation erst nach etwa 8 h beendet. Die wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit kann auf die Existenz des Nitrobenzolfragments der PY74-Moleküle zurückgeführt werden. Nitroaromaten

fungieren bei der radikalischen Polymerisation von Styrol bekanntermaßen als Verzögerer.^[124, 132] Dabei konkurrieren der Nitroaromat und das Monomer um die Addition an die wachsende Polymerkette. Der Nitroaromat wird dabei vom polymeren Radikal nicht an der Nitrogruppe, sondern am aromatischen Kern angegriffen. Die *para*-selektive Kupplung einer aktiven Polymerkette Pol· mit Nitrobenzol zeigt Abbildung 5.33. Dass Nitroaromaten diese Kupplung im Gegensatz zu unsubstituiertem Benzol überhaupt eingehen, beruht auf der durch die Nitrogruppe verursachten erhöhten Resonanzstabilisierung des entstehenden Additionsprodukts, schließlich beteiligt sich die Nitrogruppe an der Mesomerie des entstandenen Cyclohexadienylradikals. Die erhöhte Resonanzstabilisierung fördert außerdem auch die beobachtete Inaktivität des Additionsprodukts gegenüber der Addition weiterer Monomere, d.h. gegenüber weiterem Kettenwachstum. Letztlich erfolgt Rearomatisierung des Additionsprodukts, indem eine weitere aktive Polymerkette ein Wasserstoffradikal abstrahiert, was einer Disproportionierung entspricht. Pro Molekül Nitroaromat werden daher zwei Polymerradikale verbraucht.

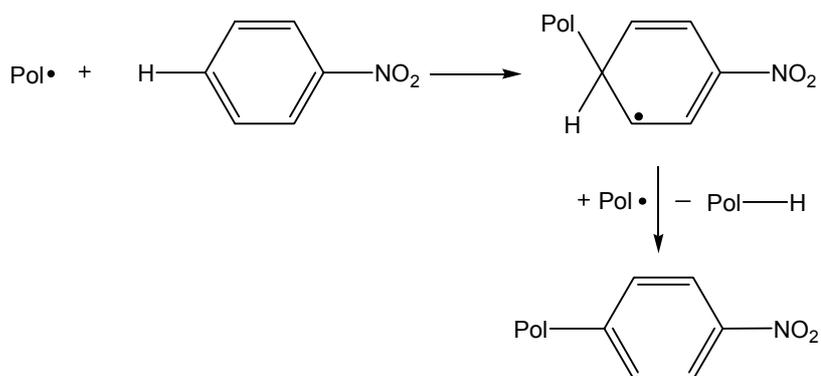


Abbildung 5.33 Addition von Nitrobenzol an eine aktive Polymerkette sowie anschließende Rearomatisierung des Additionsprodukts mittels Abstraktion eines Wasserstoffradikals durch eine weitere aktive Polymerkette.

In der an der Oberfläche der PY74-Partikel stattfindenden Miniemulsionspolymerisation bewirkt das Nitrobenzolfragment des Pigments daher eine Absenkung der durchschnittlichen Anzahl polymerisationsaktiver Radikale pro Tröpfchen, da eine wachsende Polymerkette ihre Aktivität frühzeitig durch Addition an das Nitrobenzolfragment und nicht erst durch Kombination mit einem weiteren Radikal verlieren kann. Dies erklärt die beobachtete Verzögerung der Polymerisation.

- **Polymerisation an der Oberfläche von PV19-Partikeln**

Polymerisiert man Styrol an der Oberfläche der PV19-Partikel, so startet die Polymerisationsreaktion erst nach einer Inhibierungsperiode von etwa 2 h 30 min. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt nun während der Tröpfchennukleierung kontinuierlich an und erreicht nach weiteren etwa 60 min ein Maximum. Daran schließt sich aufgrund des kontinuierlichen Monomerverbrauchs in den Tröpfchen eine Phase exponentiell abnehmender

Polymerisationsgeschwindigkeit an, welche sich mit etwa 100 min über einen ähnlichen Zeitraum erstreckt wie bei der entsprechenden Polymerisation in Abwesenheit von Pigment. Der beobachtete Reaktionsverlauf der Styrolpolymerisation an der Oberfläche von PV19 kann dabei wie bereits für PY74 beobachtet erneut durch die molekulare Struktur des Pigments erklärt werden. PV19 weist als unsubstituiertes *trans*-Chinacridon eine strukturelle Ähnlichkeit zu chinoiden Verbindungen wie z.B. Benzochinon auf, welche bei der radikalischen Polymerisation von Styrol im Allgemeinen starke Inhibitoren darstellen.^[124, 125] Benzochinon wird von Radikalen $R\cdot$ an dessen Carbonyl-Kohlenstoff angegriffen, wodurch ein mesomeriestabilisiertes polymerisationsinaktives Radikal entsteht (siehe Abbildung 5.34). Da Benzochinon im Vergleich zu Styrol eine Addition an aus dem Zerfall von AIBN hervorgehenden Radikale $CMe_2\cdot CN$ etwa um Faktor 3500 sowie eine Addition an ein Polystyrolradikal etwa um Faktor 230 bevorzugt, findet nahezu kein Kettenwachstum statt, bis das Benzochinon vollständig aufgebraucht ist.^[125] Anschließend läuft die Polymerisation mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit ab wie in Abwesenheit eines Inhibitors.

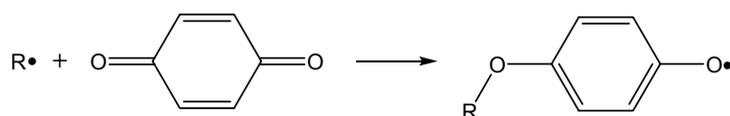


Abbildung 5.34 Addition von Benzochinon an ein Radikal.

Vermutlich lässt sich daher die Inhibierungsphase der Polymerisation von Styrol an der Oberfläche von PV19-Partikeln durch die Addition von *trans*-Chinacridon über dessen Carbonyl-Kohlenstoffzentren an Radikale erklären, wobei mesomeriestabilisierte Radikale entstehen, die keine Reaktion mit Styrol eingehen (siehe Abbildung 5.35).

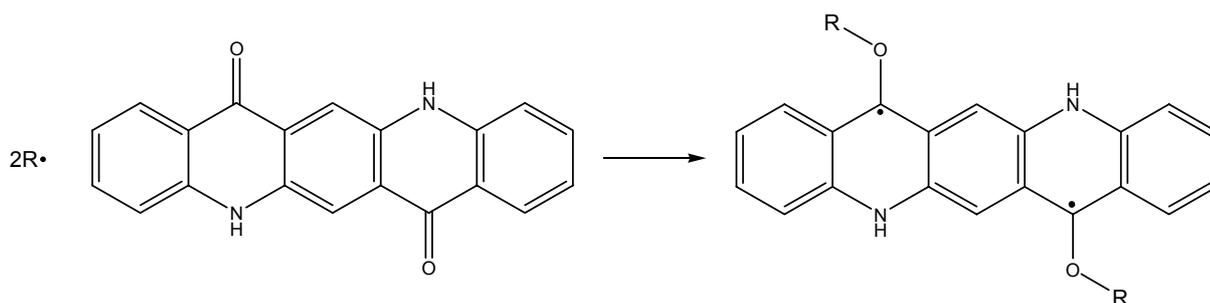


Abbildung 5.35 Addition von *trans*-Chinacridon an ein Radikal.

Dass *trans*-Chinacridon die Polymerisation ähnlich wie Benzochinon während der Inhibierungsphase nahezu vollständig zu unterdrücken vermag, beweist außerdem, dass es wie Benzochinon verglichen mit Styrol wesentlich schneller an Radikale addiert, d.h. einen effektiven Inhibitor darstellt. Offensichtlich addieren $CMe_2\cdot CN$ -Radikale bzw. durch Addition weniger Styrolbausteine entstandene Oligoradikale spontan mit den Carbonyl-Kohlenstoffzentren des Pigments, sobald sie an dessen Oberfläche diffundiert sind. Dass die anschließende Tröpfchennukleierungsphase einen deutlich längeren Zeitraum beansprucht als

in Abwesenheit von Pigment, kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass die monomerbeschichteten Pigmentpartikel als voneinander unabhängige Nanoreaktoren fungieren. So sollte die Polymerisation in jedem Pigment/Monomer-Hybridpartikel unterschiedlich lange inhibiert werden. Je größer dabei das Verhältnis der Grenzfläche zwischen einer Monomerschicht und dem Pigment zum Volumen der Monomerschicht ist, desto später sollte an der Grenzfläche lokalisiertes *trans*-Chinacridon vollständig an Radikale addiert sein, und desto später sollte folglich die Polymerisation in der Monomerschicht starten. Dass die Polymerisation in der anschließenden Abklingphase mit einer ähnlichen Geschwindigkeit erfolgt wie in Abwesenheit von Pigment, lässt sich dadurch begründen, dass an der Pigmentoberfläche lokalisiertes *trans*-Chinacridon mittlerweile (nahezu) vollständig an Radikale addiert ist.

Die Kinetik der Miniemulsionspolymerisationen, die an der Oberfläche der Pigmentpartikel stattfindet, wird nicht nur durch die bloße Existenz der Pigmentpartikel, sondern insbesondere durch deren molekulare Struktur, die eine Verzögerung bzw. eine Inhibierung der Polymerisation verursachen kann, beeinflusst. Der Einfluss des Pigments auf den Reaktionsverlauf der Polymerisation kann dabei als weiterer Hinweis auf die Existenz adsorbierter Monomerschichten und damit letztlich auch auf die Verkapselung von Pigment mit Polymer angesehen werden.

5.2.1.2 Nichtionische Stabilisierung

Neben ionisch stabilisierten Partikeln wurden auch mittels des Tensids Lutensol AT50 stabilisierte Partikel der Pigmente PV19 und PY74 mit Polystyrol verkapselt. Die Polyethylenoxid-Kopfgruppe dieses nichtionischen Tensids bewirkt vermutlich mittels der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine stärkere Haftung der entstehenden Pigment/Polymer-Hybridpartikel auf polaren Oberflächen wie z.B. Papier. Dies ist bei einer Verwendung der Hybriddispersion als (Druck-)Farben, insbesondere im Tintendruckbereich, von Vorteil. Im Folgenden werden die Restmonomergehalte, Partikelgrößen sowie die Verkapselungsgüte der nichtionisch stabilisierten Hybriddispersionen vorgestellt.

5.2.1.2.1 Monomerumsatz

Wie bereits bei der Verkapselung der ionisch stabilisierten Pigmentpartikel PY74 bzw. PV19 mit Polystyrol deuten die Feststoffgehalte der hergestellten Hybriddispersionen hohe Polymerisationsumsätze an. Dies konnte durch die mittels HPLC-Analyse bestimmte Menge an bei der Polymerisation nicht umgesetztem Styrol verifiziert werden, die mit 0,1-0,2% jeweils vernachlässigbar gering ist (siehe Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6 Charakteristik Lutensol AT50-stabilisierter Dispersionen von PY74 bzw. PV19 unterschiedlichen Tensidgehalts vor und nach deren Verkapselung mit Polystyrol.

Dispersion	Vor der Verkapselung				Nach der Verkapselung			
	Pigment	$D^{a)b)}$	PDI ^{b)}	Tensid- Gehalt ^{c)}	$D^{a)b)}$	PDI ^{b)}	FG ^{d)}	Rest- styrol ^{e)}
		nm	-	Gew.-%	nm	-	%	%
NS255C				30,0	273	0,245	12,9	0,1
NS255D	PY74	143	0,242	40,0	247	0,252	14,1	0,1
NS255E				50,0	244	0,275	15,1	0,2
NS263A				100,0	229	0,279	18,9	0,1
NS259A				30,0	215	0,224	13,0	0,2
NS262A	PV19	94	0,211	40,0	205	0,211	14,0	0,1
NS259B				50,0	177	0,197	16,9	0,2
NS259E				100,0	168	0,196	21,4	0,1

^{a)} D = Partikeldurchmesser; ^{b)}bestimmt mittels DLS; ^{c)}bezogen auf das Pigment; ^{d)}FG = Feststoffgehalt; ^{e)}bestimmt mittels HPLC.

5.2.1.2.2 Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess

Setzt man zur Verkapselung mit Polystyrol Pigmentpartikel ein, die mittels Lutensol AT50 nichtionisch stabilisiert sind, so tritt bei Verwendung von weniger als 30 Gew.-% Tensid bezogen auf das Pigment während der Polymerisation eine ausgeprägte Koagulation auf. Verglichen mit ionischen Tensiden wie SDS bzw. CTMA-Cl sind daher höhere Mengen an Lutensol AT50 einzusetzen, um Dispersionen von PY74 bzw. PV19 während des Verkapselungsprozesses zu stabilisieren. Die geringere Effizienz nichtionischer Tenside wie Lutensol AT50 im Vergleich zu den erwähnten ionischen Spezies hinsichtlich ihres Gewichtsanteils kann auf die sterische Stabilisierung zurückgeführt werden.

Selbst unter Einsatz von 30 Gew.-% Lutensol bzw. mehr ist während der Verkapselung immer noch ausgeprägte Agglomeration zu verzeichnen, wie die Zunahme der Partikelgröße zeigt. Je höher der Tensidgehalt der eingesetzten Dispersion dabei ist, d.h. je höher die Dichte des stabilisierenden Tensids an der Partikeloberfläche ist, desto weniger Agglomeration tritt auf (siehe Tabelle 5.6). Dass selbst bei Tensidgehalten von 100 Gew.-% während der Verkapselung noch ausgeprägte Agglomeration zu verzeichnen ist, legt die Vermutung nahe, dass die stabilisierenden Tensidmoleküle nicht fest genug an der Partikeloberfläche adsorbiert sind. Sie können daher während einer Partikelkollision durch laterale Verschiebung oder Desorption aus der Kontaktzone gedrängt werden, was die Koagulation der Partikel bewirken könnte.^[34]

Die Agglomeration ist ferner bei der Verkapselung von PV19 (Proben NS259A, B, E, NS262A) ausgeprägter als bei jener von PY74 (Proben NS255C-E, NS263A). Dies kann auf die geringeren Partikeldurchmesser und deshalb größere spezifische Oberfläche von PV19 im Vergleich zu PY74 zurückgeführt werden, die während dem Verkapselungsprozess durch Tensid stabilisiert werden muss. Möglicherweise sind darüber hinaus die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den PV19-Partikeln größer als zwischen den PY74-Partikeln.

5.2.1.2.3 Verkapselungsgüte

Die Verkapselungseffizienz wurde jeweils mittels Ultrazentrifugation jener Menge an Hybriddispersion, die 2,5 mg Polystyrol enthält, analysiert. Als Referenz wurde mit verschiedenen Mengen des unpigmentierten Polystyrollatexes NS204 analog verfahren. Unabhängig vom Lutensolgehalt enthalten sämtliche PY74/Polystyrol-Hybriddispersionen fast keine separaten Polystyrolpartikel. Der Anteil an nicht an der Pigmentoberfläche adsorbiertem Polymer beträgt jeweils etwa 1%. Dagegen nimmt der Anteil separater Polystyrolpartikel bei der Verkapselung von PV19 mit abnehmendem Tensidgehalt von 1% (NS259E) auf 10% (NS262A, NS259B) zu. Verwendet man lediglich 30 Gew.-% Tensid bezogen auf das Pigment (NS259A), so liegen deutlich mehr als 10% des Polymers nicht an der Partikeloberfläche vor. Je ausgeprägter die Partikelagglomeration während der Verkapselung ist, desto schlechter ist offensichtlich auch die Verkapselungsgüte.

5.2.2 Variation des Monomers im Verkapselungsprozess

Pigment Violet 19 wurde neben Polystyrol auch mit den Polyacrylaten Polybutylmethacrylat (PBMA) (Probe NS230), Polybutylacrylat (PBA) (Probe NS242) sowie PMMA (Probe NS238) verkapselt. Durch die Verkapselung mit diesen polymeren Materialien sollten Hybridpartikel hergestellt werden, welche hinsichtlich der Anwendung in (Druck-)Farben vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. So ermöglichen Polymere niedriger Glasübergangstemperatur wie Polybutylacrylat bzw. Polybutylmethacrylat die Bildung eines zusammenhängenden pigmentierten Films.^[181, 182] Das vergleichsweise hydrophile PMMA erhöht die Polarität der Partikeloberfläche und sollte dadurch eine stärkere Haftung des Pigments auf polaren Substraten bewirken. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung im Tintendruckbereich sollen die Partikel dadurch stärker mit im Wesentlichen aus Cellulose bestehendem Papier wechselwirken. PV19 wurde darüber hinaus mit verschiedenen Copolymeren, die aus 50 Gew.-% Styrol sowie 50 Gew.-% Butylmethacrylat (Probe NS219), Butylacrylat (Probe NS227) bzw. Methylmethacrylat (Probe NS224) hergestellt wurden, verkapselt, um die Eigenschaften von Polystyrol mit jenen der entsprechenden Polyacrylate zu kombinieren. Im Verkapselungsprozess wurden dabei sowohl die Dispersion von PV19 als auch die Monomer-Miniemulsionen mittels SDS anionisch stabilisiert. Als Initiator wurde zur Herstellung der Copolymere das öllösliche AIBN verwendet, während bei der Homopolymerisation der Acrylate Butylmethacrylat, Butylacrylat bzw. Methylmethacrylat der öllösliche Initiator V-59

eingesetzt wurde. Letzterer ist in den genannten Acrylaten besser löslich.

Die hergestellten Hybriddispersionen wurden auf ihre Restmonomergehalte, die Partikelgröße, die Verkapselungseffizienz, die Zusammensetzung der Partikel sowie das Molekulargewicht bzw. die Glasübergangstemperatur des Hybridpolymers hin untersucht.

5.2.2.1 Monomerumsatz

Wie bereits bei der Verkapselung von PV19 mit Polystyrol (Probe NS183) deuten die Feststoffgehalte der hergestellten Hybriddispersionen hohe Umsätze während der Polymerisation an. Dies konnte durch die mittels HPLC-Analyse bestimmte Menge an bei der Polymerisation nicht umgesetztem Monomer verifiziert werden, welche mit maximal 1% jeweils vernachlässigbar gering ist (siehe Tabelle 5.7).

5.2.2.2 Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess

Mit Ausnahme der PV19/PMMA-Hybridpartikel (Probe NS238), die fast den doppelten Durchmesser aufweisen wie die zur Verkapselung eingesetzten Pigmentpartikel, besitzen die hergestellten Hybridpartikel etwa die gleiche Größe bzw. Größenverteilung wie die reinen Pigmentpartikel (siehe Tabelle 5.7). Wie bereits bei der Hybridbildung von PV19 mit Polystyrol (Probe NS183) reichen auch bei der Hybridbildung mit den verschiedenen Polyacrylaten bzw. Copolymeren etwa 20 Gew.-% ionischen Tensids offensichtlich aus, um die Dispersionen gegenüber der Agglomeration von Partikeln während des Verkapselungsprozesses zu stabilisieren.

Die Partikelagglomeration, welche bei der Verkapselung des Pigments mit PMMA auftritt, kann durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den polaren Methylmethacrylatschichten, die an der Oberfläche der Pigmentpartikel adsorbiert sind, erklärt werden. Diese Wechselwirkungen können durch 1:1-Verdünnung der PV19-Dispersion mit Wasser vor deren Einsatz zur Verkapselung, woraus sich ein Pigmentgehalt von lediglich 10 Gew.-% ergibt, verhindert werden. Auf diese Weise können Hybride einer durchschnittlichen Partikelgröße von 91 nm hergestellt werden (Probe NS246).

Tabelle 5.7 Analytische Daten verschiedener PV19/Polymer-Hybriddispersionen, welche durch Verkapselung einer mittels SDS stabilisierten Dispersion von PV19^{a)} mit unterschiedlichen Polymeren erhalten wurden.

Polymermaterial	PV19/Polymer-Hybriddispersion						Unpigmentierte Polymerlatex		
	Dispersion	$D^{b(c)}$	PDI ^{c)}	FG ^{d)}	Reststyrol ^{e)}	Restacrylat ^{e)}	Dispersion	$D^{b(c)}$	PDI ^{c)}
Polystyrol	NS183	88	0,169	22,6	0,1	-	NS204	95	0,058
Polybutylmethacrylat	NS230	94	0,163	23,5	-	0,2	NS236	90	0,034
Polybutylacrylat	NS242	100	0,187	22,8	-	0,6	NS245	115	0,258
Polymethylmethacrylat	NS238	167	0,181	22,9	-	0,5			
Polymethylmethacrylat ^{f)}	NS246	91	0,184	12,5	-	0,7	NS237	88	0,035
Poly(BMA-co-styrol)	NS219	89	0,176	22,9	0,1	0,2	NS216	88	0,086
Poly(BA-co-styrol)	NS227	90	0,169	23,2	0,0	1,0	NS223	89	0,072
Poly(MMA-co-styrol)	NS224	93	0,160	22,8	0,1	0,4	NS222	81	0,090

^{a)}Partikeldurchmesser: 89 nm, PDI: 0,181, Pigmentgehalt: 20,0 Gew.-%, Tensidgehalt: 17,5 Gew.-%; ^{b)} D = Partikeldurchmesser; ^{c)}bestimmt mittels DLS; ^{d)}FG = Feststoffgehalt; ^{e)}bestimmt mittels HPLC; ^{f)}Einsatz von 1:1 mit Wasser verdünnter PV19-Dispersion (Pigmentgehalt = 10,0 Gew.-%) zur Verkapselung.

5.2.2.3 Verkapselungsgüte

Die Verkapselungsgüte wurde jeweils mittels Ultrazentrifugation jener Menge an Hybriddispersion, die 2,5 mg Polymer enthält, sowie, zum Vergleich bzw. zur groben Quantifizierung separaten Polymers, verschiedener Mengen einer unpigmentierten Latex des gleichen polymeren Materials analysiert. Die Latices wurden durch Polymerisation der bei der Verkapselung der anionisch stabilisierten Dispersion von PV19 mit verschiedenen polymeren Materialien eingesetzten SDS-stabilisierten Monomer-Miniemulsionen erhalten (siehe Tabelle 5.7).

Die Partikel der unpigmentierten Polymerlatex sind im Fall von Polystyrol (Probe NS204), Polybutylmethacrylat (Probe NS236), Polybutylacrylat (Probe NS245), Poly(butylmethacrylat-*co*-styrol) (Probe NS216) bzw. Poly(butylacrylat-*co*-styrol) (Probe NS223) an der Grenzfläche zwischen der Wasserphase ($\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und der Zuckerlösung der Dichte $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ lokalisiert. Polymethylmethacrylat- (Probe NS237) bzw. Poly(methylmethacrylat-*co*-styrol)-Partikel (Probe NS222) lagern sich an der Grenzfläche zwischen den Schichten der Dichte $1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ an. Reines PMMA weist eine Dichte von etwa $\rho = 1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20 °C) auf.^[179] Die geringfügig geringere Dichte der synthetisierten PMMA-Partikel kann durch den Einfluss des Hexadecans ($\rho = 0,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 20 °C) bzw. des Tensids erklärt werden.

Die Menge separater Polymerpartikel, die nicht an der Pigmentoberfläche adsorbiert sind, liegt bei den PV19/Homopolymer-Hybriddispersionen NS183, NS230, NS238, NS242 bzw. NS246 bei etwa 5%, sowie bei den PV19/Copolymer-Hybriddispersionen NS219, NS224 bzw. NS227 bei etwa 1%. Die hohen Verkapselungseffizienzen lassen vermuten, dass PV19, welches als Chinacridon einen π -Elektronen-Überschuss-Aromaten darstellt, mit Styrol bzw. den verwendeten Acrylaten ausgeprägte attraktive Wechselwirkungen in Form von π -Komplexen bzw. *Van-der-Waals*-Kräften ausbildet. Diese wirken sich günstig auf die Enthalpie der Monomeradsorption an die Pigmentoberfläche aus, welche die Verkapselungsgüte entscheidend beeinflusst.^[31]

5.2.2.4 Zusammensetzung der Hybridpartikel

Mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) wurde die Zusammensetzung der PV19/Polymer-Hybridpartikel bestimmt. Die Thermogramme der gefriergetrockneten Hybriddispersionen weisen drei Stufen auf: die erste bei 230 °C entspricht der Zersetzung von Hexadecan bzw. SDS, die zweite bei etwa 400 °C der Zersetzung vom Polymer (siehe Tabelle 5.8) sowie die dritte bei 565 °C der Zersetzung vom Pigment. Beispielhaft zeigt Abbildung 5.36 die thermische Zersetzungskurve von PV19/Polystyrol-Hybridpartikeln NS183 sowie, zum Vergleich, von Polystyrolpartikeln NS204 bzw. Pigmentpartikeln PV19.

Tabelle 5.8 Thermische Zersetzung der Hybridpolymere von mit verschiedenen polymeren Materialien verkapselten PV19-Partikeln und, zum Vergleich, der entsprechenden unpigmentierten Polymerpartikel.

Polymermaterial	PV19/Polymer-Hybride			Unpigmentierte Polymerpartikel	
	Dispersion	Wende-	Massen-	Dispersion	Wende-
		punkt ^{a)}	verlust ^{a)}		punkt ^{a)}
		°C	%		°C
Polystyrol	NS183	420	16	NS204	417
Polybutylmethacrylat	NS230	385	17	NS236	338
Polybutylacrylat	NS242	388	14	NS245	399
Polymethylmethacrylat	NS238	418	17	NS237	372
Poly(BMA- <i>co</i> -styrol)	NS219	394	15	NS216	426
Poly(BA- <i>co</i> -styrol)	NS227	393	14	NS223	406
Poly(MMA- <i>co</i> -styrol)	NS224	409	14	NS222	401

^{a)}Polymerzersetzung, ersichtlich anhand der Zersetzungskurve, die mittels TGA-Analyse erhalten wird.

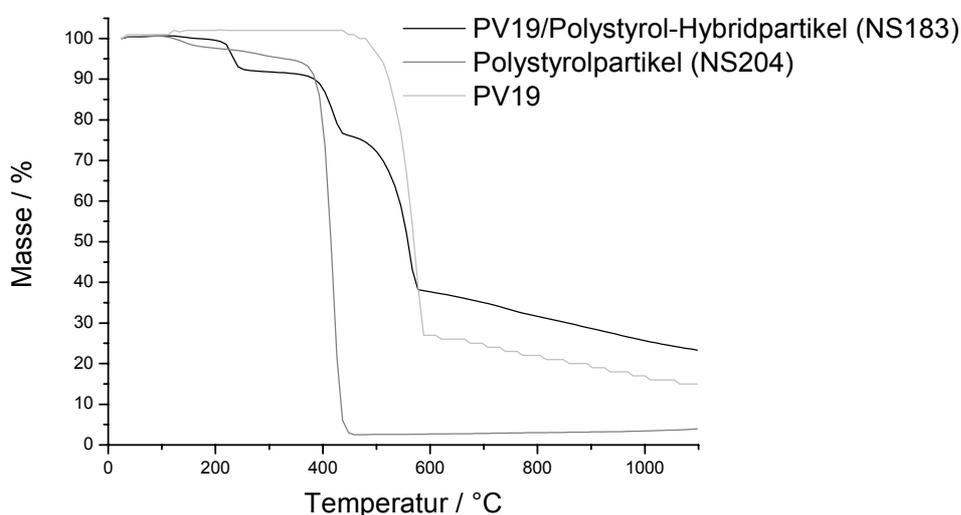


Abbildung 5.36 Thermische Zersetzungskurve von PV19/Polystyrol-Hybridpartikeln NS183 sowie, zum Vergleich, von Polystyrolpartikeln NS204 bzw. Pigment Violet 19.

Die TGA-Analyse liefert Polymergehalte der Hybride von 14-17% (siehe Tabelle 5.8), was näherungsweise dem theoretischen Gehalt von 17% entspricht, der sich auf der Basis der Verkapselungsvorschrift sowie dem thermischen Verhalten der einzelnen Komponenten der Hybride ergibt. Neben der Höhe der Zersetzungsstufe der Hybridpolymere fällt auch jene des Hybridpigments etwas niedriger als erwartet aus bei entsprechend unerwartet hohem Anteil an

Rückstand, wobei es sich vermutlich im Wesentlichen um Kohlenstoff handelt (siehe Abbildung 5.36). Die Abweichungen von den errechneten Werten können durch vermutlich vorliegende ausgeprägte attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Chinacridonpigment und den Polymeren in Form von π -Komplexen bzw. *Van-der-Waals*-Kräften erklärt werden. Die Wechselwirkungen erhöhen offensichtlich die thermische Stabilität an der Phasengrenze der Hybridpartikel lokalisierten Pigments bzw. Polymers, wodurch das thermische Verhalten der Hybrids von dem einer einfachen Mischung seiner Bestandteile abweicht. Darauf, dass zwischen dem Chinacridonpigment und den Polymeren bzw. den Monomeren, aus denen sie hervorgehen, starke attraktive Wechselwirkungen bestehen, deutet neben den hohen Verkapselungseffizienzen auch die Tatsache hin, dass die Hybridpolymere anteilig derart fest an der Pigmentoberfläche adsorbiert sind, dass sie sich durch Chloroform nicht vom Pigment abtrennen lassen. Rührte man z.B. eine gefriergetrocknete PV19/Polystyrol-Hybriddispersion NS183 in Chloroform, so enthielt der nach der Zentrifugation vorliegende Überstand lediglich etwa 90% der theoretisch erwarteten Menge an Polystyrol. Dies konnte mittels Abwiegen sowie TGA-Analyse des gefriergetrockneten Überstands ermittelt werden, der neben Polystyrol SDS sowie Hexadecan enthielt. Etwa 10% des Polymers lassen sich damit aufgrund von Adsorption an die Partikeloberfläche nicht vom Pigment abtrennen. Möglicherweise wird die thermische Stabilität der Hybride darüber hinaus durch die Addition von Initiatorradikalen bzw. von nach der Addition weniger Monomerbausteine entstandenen Oligoradikalen an Chinacridonmoleküle der Pigmentoberfläche, welche während der Inhibierungsphase der Polymerisation stattfindet, erhöht. Rückblickend kann daher angenommen werden, dass das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Polymer der hergestellten Hybride mit etwa 80:20 nahezu dem eingesetzten Verhältnis von Pigment zu Monomer entspricht.

5.2.2.5 Molekulargewichte der Hybridpolymere

Das Molekulargewicht der Hybridpolymere sollte mittels GPC bestimmt werden. So beträgt das Molekulargewicht jenes Anteils an Hybridpolystyrol, der durch Rühren der gefriergetrockneten PV19/Polystyrol-Hybriddispersion NS183 in Chloroform von der Pigmentoberfläche abgelöst werden konnte, $\overline{M}_w = 185200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit entspricht es näherungsweise dem Molekulargewicht der gefriergetrockneten unpigmentierten Polystyrolatex NS204 von $\overline{M}_w = 251600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (siehe Tabelle 5.9).

Die Molekulargewichte der Hybrid-Polyacrylate bzw. Hybrid-Copolymere wurden durch GPC-Messung der Molekulargewichtsverteilungen der entsprechenden gefriergetrockneten unpigmentierten Polymerlatices abgeschätzt. So liegen die Molekulargewichte der Polyacrylate NS236, NS237 bzw. NS245 im Bereich von einer Million sowie jene der Copolymere NS216, NS222 bzw. NS223 zwischen 250000 und 400000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Polydispersität liegt in der Regel zwischen 3 und 4 (siehe Tabelle 5.10).

Tabelle 5.9 Polymeranalytische Daten der PV19/Polystyrol-Hybride sowie, zum Vergleich, der unpigmentierten Polystyrolpartikel.

Probe		Anteil	\overline{M}_w ^{a)}	PD ^{a)}	T_g ^{b)}
		%	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	°C
NS183	Hybridpolymer	100	-	-	86
NS183	davon adsorbiertes Polymer	11	-	-	120
NS183	davon gelöstes Polymer	89	185200	3,4	81
NS204	unpigmentierte Polymerpartikel	-	251600	2,9	82

^{a)}Bestimmt mittels GPC unter Verwendung eines RI-Detektors sowie Polystyrol als Kalibrierstandard; ^{b)}bestimmt mittels DSC.

Tabelle 5.10 Molekulargewichte unpigmentierter Polymerpartikel.^{a)}

Dispersion	Polymermaterial	RI-Detektion		UV-Detektion		$\overline{M}_w(UV)/\overline{M}_w(RI)$
		\overline{M}_w	PD	\overline{M}_w	PD	
		$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	
NS236	Polybutylmethacrylat	1470000 ^{b)}	3,6 ^{b)}			
		1366000 ^{c)}	3,5 ^{c)}			
NS245	Polybutylacrylat	1477000 ^{b)}	8,0 ^{b)}			
		1365000 ^{c)}	7,8 ^{c)}			
NS237	Polymethylmethacrylat	867700 ^{c)}	3,0 ^{c)}			
NS216	Poly(BMA- <i>co</i> -styrol)	328100 ^{b)}	3,8 ^{b)}	328000 ^{b)}	3,7 ^{b)}	1,000
NS223	Poly(BA- <i>co</i> -styrol)	262000 ^{b)}	4,2 ^{b)}	266800 ^{b)}	3,6 ^{b)}	1,018
NS222	Poly(MMA- <i>co</i> -styrol)	381900 ^{b)}	3,5 ^{b)}	382400 ^{b)}	3,5 ^{b)}	1,001

^{a)}Bestimmt mittels GPC; ^{b)}Polystyrol als Kalibrierstandard; ^{c)}PMMA als Kalibrierstandard.

Die GPC-Messung der Molekulargewichtsverteilungen der Copolymere wurde dabei sowohl mittels UV- als auch RI-Detektion durchgeführt. Da sich bei der Messung der UV-Absorption der hergestellten Copolymere lediglich die Styroleinheiten detektieren lassen, sollte der Vergleich Hinweise zu deren Homogenität liefern.

Daraus, dass die mittels Messung der UV-Absorption bzw. des Brechungsindex ermittelten Molekulargewichtsverteilungen der Copolymere nahezu identisch sind (siehe Tabelle 5.10), kann man schließen, dass diese eine hohe Homogenität bezüglich der Verteilung der Monomereinheiten aufweisen. Homopolymere liegen dementsprechend nicht vor.

Die hohe Homogenität der aus 50 Gew.-% Styrol und 50 Gew.-% der Acrylate BMA, BA bzw. MMA gebildeten Copolymere lässt sich dadurch erklären, dass die r -Parameter der Monomere jeweils von der gleichen Größenordnung sind. So liegen die r -Parameter bei der Copolymerisation von Styrol mit den in dieser Arbeit eingesetzten Acrylaten in Bulk für die Copolymerisation mit Butylmethacrylat bei $r_{STY} = 0,56$ bzw. $r_{BMA} = 0,40$,^[107] für die Copolymerisation mit Butylacrylat bei $r_{STY} = 0,698 \pm 0,033$ bzw. $r_{BA} = 0,164 \pm 0,017$ ^[108] sowie für die Copolymerisation mit Methylmethacrylat bei $r_{STY} = 0,520 \pm 0,026$ bzw. $r_{MMA} = 0,460 \pm 0,026$,^[106] wodurch statistische Copolymere gebildet werden.

5.2.2.6 Glastemperaturen der Hybridpolymere

Die Glastemperaturen der Hybridpolymere wurden mittels DSC-Messung der gefriergetrockneten Hybriddispersionen ermittelt. Zum Vergleich wurde mit den unpigmentierten Latices der entsprechenden polymeren Materialien analog verfahren. Abhängig von der Art des bei der Verkapselung von PV19 eingesetzten Monomers bzw. der eingesetzten Monomermischung kann die Glastemperatur des Polymers zwischen -47 °C und $+106$ °C variiert werden (siehe Tabelle 5.11). Die Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Hybrid- bzw. unpigmentierten Polyacrylate stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Im Fall von Polystyrol sind die Glastemperaturen der hergestellten Polymere NS183 bzw. NS204 fast 20 K niedriger als in der Literatur.^[179] Verzichtet man bei der Synthese der unpigmentierten Polystyrollatex auf das Hydrophob Hexadecan unter ansonsten gleichen Bedingungen, so kann die Glastemperatur auf $T_g = 98$ °C erhöht werden, was sich gut mit dem theoretischen Glaspunkt von in Bulk hergestelltem Polystyrol deckt. Hexadecan fungiert folglich als Weichmacher von Polystyrol. Die Glastemperaturen der verschiedenen Hybrid- (NS219, NS224, NS227) bzw. unpigmentierten Copolymere (NS216, NS222, NS223) liegen zwischen denen der entsprechenden Homopolymere.

Die Hybridpolymere weisen tendenziell leicht höhere Glastemperaturen auf als die polymeren Materialien der entsprechenden unpigmentierten Latices (siehe Tabelle 5.11). Beispielsweise liegt die Glastemperatur des Hybridpolystyrols mit $T_g = 86$ °C etwas über der des Polystyrols der unpigmentierten Latex, welche $T_g = 82$ °C beträgt. Dabei entspricht die Glastemperatur jenes Anteils an Hybridpolystyrol, der durch Rühren der gefriergetrockneten PV19/Polystyrol-Hybriddispersion NS183 in Chloroform von der Pigmentoberfläche abgelöst werden konnte, mit $T_g = 81$ °C quasi der des Polystyrols der unpigmentierten Latex. Die Glastemperatur des nicht ablösbaren stark an der Pigmentoberfläche haftenden Polystyrols ist mit $T_g = 120$ °C dagegen deutlich erhöht (siehe Tabelle 5.9). Die ermittelten Werte können durch den kristallinen Charakter der PV19-Partikel erklärt werden. Die Kristallinität des Pigments, welche mittels Röntgendiffraktometrie bewiesen werden konnte (siehe Abbildung 5.37), bewirkt eine Erhöhung der Glastemperatur adsorbierten Polymers. Aus der Literatur ist bekannt, dass amorphe Bereiche semikristalliner Polymere aufgrund der

benachbarten Kristallite, welche die molekulare Bewegung durch sterische Hinderung einschränken können, im Vergleich zu ihren nichtkristallinen Analoga häufig erhöhte Glasktemperaturen aufweisen. Die Erhöhung der Glasktemperatur steigt dabei mit dem kristallinen Anteil des Polymers an.^[183-185]

Tabelle 5.11 Glasktemperaturen T_g verschiedener Polymermaterialien. Zu diesem Zweck wurden verschiedene PV 19/Polymer-Hybride sowie die entsprechenden unpigmentierten Polymerpartikel mittels DSC analysiert.

Polymer	PV19/Polymer-Hybride		Unpigmentierte Polymerpartikel	
	Probe	T_g (Polymer)	Probe	T_g (Polymer)
		°C		°C
Polystyrol	NS183	86	NS204	82
Polybutylmethacrylat	NS230	35	NS236	30
Polybutylacrylat	NS242	-45	NS245	-47
Polymethylmethacrylat	NS238	106	NS237	103
Poly(BMA- <i>co</i> -styrol)	NS219	48	NS216	49
Poly(BA- <i>co</i> -styrol)	NS227	29	NS223	20
Poly(MMA- <i>co</i> -styrol)	NS224	95	NS222	83

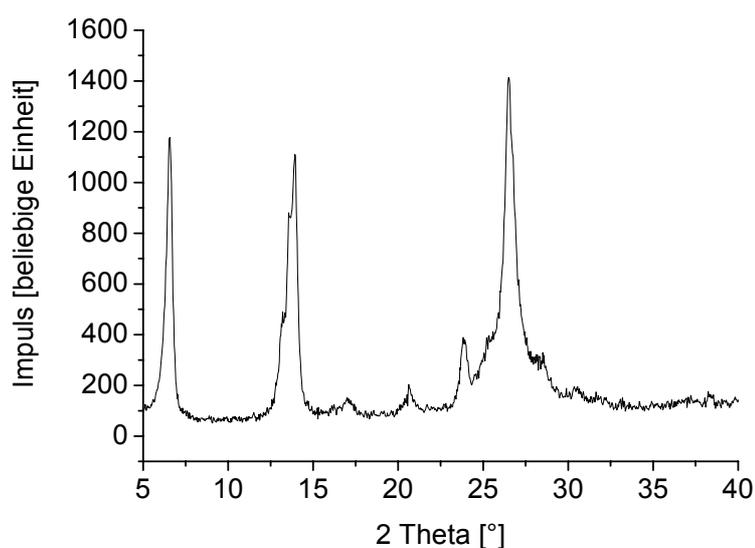


Abbildung 5.37 Röntgendiffraktogramm von Pigment Violet 19.

Rückblickend wurde in Kapitel 5.2 gezeigt, dass sich die Nanopartikel der organischen Pigmente PY74 sowie PV19 mittels der Co-Sonifizierung einer Mischung der entsprechenden Nanopartikel-Dispersionen und einer direkten Monomer-Miniemulsion sowie anschließender radikalischer Polymerisation mit verschiedenen polymeren Materialien verkapseln lassen.

5.3 Herstellung von mit Ruß pigmentierten Lackfilmen auf Polyurethanbasis

In diesem Kapitel wird die Verkapselung der Nanopartikel von Ruß S160 mit verschiedenen polymeren Materialien mittels der Miniemulsionspolymerisation vorgestellt. Die Ruß/Polymer-Hybriddispersionen wurden anschließend auf Feststoffgehalte von 30-40% eingeeignet und nach Zugabe einer polymeren Bindemitteldispersion sowie Auftragung der Mischungen auf Glasplatten durch Trocknung zu Lackfilmen verarbeitet. Die Polymerhülle der Rußpartikel sollte bei der Herstellung der Lackfilme auftretende Agglomerationsprozesse verhindern, die zur Bildung rauer Lackfilmoberflächen und damit der Verminderung von Glanz führen. Verglichen mit anderen Nanopartikeln, wie z.B. Polymerpartikeln, sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Primärpartikeln bzw. Aggregaten von Ruß äußerst stark, wodurch insbesondere Rußpartikel zu ausgeprägter Agglomeration neigen.^[31]

Als Bindemitteldispersion wurde in dieser Arbeit die Polyurethandispersion U9160 VP (Alberdingk-Boley) eingesetzt. Lackfilme aus Polyurethan besitzen sehr gute Haftungseigenschaften auf Kunststoff-, Holz- bzw. Metalluntergründen sowie eine hohe Beständigkeit gegen Chemikalien wie z.B. Lösungsmittel oder Weichmacher bzw. gegen Witterungseinflüsse. Sie können dabei zur Beschichtung verschiedenster Güter wie z.B. von Autos oder von Möbeln eingesetzt werden. U9160 VP ist eine lösungsmittelfreie anionisch stabilisierte Dispersion (Partikeldurchmesser: 65 nm, PDI: 0,132) eines aliphatischen Polyester-Polyurethans, deren Partikel einen Durchmesser von 65 nm sowie mit einem PDI von 0,132 eine enge Verteilung aufweisen. Die Partikel wurden aus einem Diisocyanat sowie einem Hydroxy-Endgruppen aufweisenden Polyester hergestellt. Die Polyester-Ketten erhöhen die Glasatemperatur T_g des Polyurethans, so dass U9160 VP eine Mindestfilmbildetemperatur von $T_f \approx 45 \text{ °C}$ aufweist. Unter Verwendung der Polyurethandispersion U9160 VP hergestellte Lackfilme sind daher bei Raumtemperatur formstabil.

5.3.1 Verkapselung von Rußpigment-Nanopartikeln mit Polymeren

Nanopartikel des Rußes S160 sollten durch Scherung (Co-Sonifizierung) der Mischung einer mittels Lutensol AT50 stabilisierten Rußdispersion (siehe Abbildung 5.38) und einer ebenfalls über Lutensol AT50 stabilisierten direkten Miniemulsion, deren Tröpfchen ein hydrophobes Monomer bzw. eine hydrophobe Monomermischung enthalten, sowie anschließender radikalischer Polymerisation mit verschiedenen Polymeren verkapselt werden

(siehe Abbildung 2.21). Das System wurde bei der Verkapselung mittels des nichtionischen Tensids Lutensol AT50 stabilisiert, da dieses aufgrund seiner polymeren Natur im Vergleich zu niedermolekularen Tensiden wie Natriumdodecylsulfat (SDS) ein hohes Molekulargewicht aufweist. Dadurch soll eine ausgeprägte Migration von Tensid an die Oberfläche herzustellender Lackfilme vermieden werden. Vorversuche haben gezeigt, dass unter Einsatz von SDS-stabilisierten Ruß/Polymer-Hybridpartikeln hergestellte Lackfilme aufgrund von Tensidmigration an dessen Oberfläche innerhalb weniger Tage einen Schmierfilm aus ausgeschwitztem Tensid aufweisen.



Abbildung 5.38 Mittels Lutensol AT50 stabilisierte Dispersion des Rußpigments S160.

Aufgrund ihres hydrophoben Charakters wurden die Rußpartikel ohne zusätzliche Funktionalisierung zur Verkapselung eingesetzt. Die Partikel der verwendeten Rußdispersion weisen dabei, wie mittels DLS ermittelt werden konnte, einen Durchmesser von 129 nm und eine leicht verbreiterte Partikelgrößenverteilung auf (PDI = 0,221). Durch den Einsatz von Monomermischungen verschiedener Anteile an Styrol, Butylmethacrylat bzw. Methylmethacrylat (siehe Tabelle 4.3) sollte eine Verkapselung mit polymeren Materialien erzielt werden, welche als Bestandteil der herzustellenden polymeren Lackfilme vorteilhafte Eigenschaften aufweisen sollten. So weist Polystyrol eine ausgeprägte mechanische Stabilität sowie gute elektrische Isoliereigenschaften auf. Polymethylmethacrylat überzeugt vor allem durch seine hohe Kratzfestigkeit. Wie PMMA ist auch Polybutylacrylat durch eine hohe Witterungs- bzw. Alterungsbeständigkeit charakterisiert. Durch die Copolymerisation von Styrol bzw. Methylmethacrylat mit Butylmethacrylat als Comonomer können ferner Polymere deutlich geringerer Sprödigkeit hergestellt werden.^[90,91]

Wie bereits die in Kapitel 5.2 dargestellten Verkapselungen der organischen Pigmentpartikel PV19 bzw. PY74 erfolgten auch die Verkapselungen der Rußpartikel S160, wenn nicht anders erwähnt, unter Einsatz von Pigment und Monomer im Gewichtsverhältnis von 80:20 sowie zweimaliger Scherung der Mischung, da Rußpigmente nach *Tiarks*^[31] bereits unter Verwendung von lediglich 20 Gew.-% Monomer vollständig verkapselt werden konnten und sich die Verkapselungsgüte durch zweimalige Co-Sonifizierung verbessern ließ. Die Polymerisation erfolgte dabei jeweils bei 72 °C, wobei zur Verhinderung von homogener Nukleierung in der Wasserphase der öllösliche Initiator V-59 verwendet wurde.

5.3.1.1 Monomerumsatz

Die Feststoffgehalte der Hybriddispersionen deuten hohe Umsätze der Monomere an. Wie mittels der HPLC-Analyse bestimmt werden konnte, blieben je nach Monomer(mischung) etwa 1-8% des Monomers unumgesetzt. Besonders hoch waren dabei mit etwa 7-8% die Gehalte an unreaktiertem Methylmethacrylat (siehe Tabelle 5.12). Die hohen Restmonomergehalte können durch den ausgeprägten Einfluss der Rußpartikel auf die Polymerisationskinetik erklärt werden. So konnte von *Rummler*^[186] gezeigt werden, dass Miniemulsionspolymerisationen von Styrol bzw. Butylmethacrylat durch Ruß S160 sowohl stark inhibiert als auch merklich verzögert werden, d.h. die Polymerisationen verlaufen nach einer Inhibierungsperiode jeweils deutlich langsamer als in Abwesenheit von Pigment. Offensichtlich befindet sich an der Oberfläche der Rußpartikel eine große Menge die Reaktionskinetik beeinflussender funktioneller Gruppen. Der Einfluss von Rußpigmenten auf die Kinetik radikalischer Polymerisationen ist in der Literatur weitläufig bekannt. So kann Ruß Polymerisationen abhängig von der Art des verwendeten Monomers bzw. der funktionellen Gruppen, die an der Pigmentoberfläche vorliegen, entweder inhibieren oder verzögern.^[130, 187] Je nach Herstellungsweise enthalten Ruße 0,0-1,5% Sauerstoff bei Furnacerußen, welche im Luftunterschuss synthetisiert werden, bzw. bis 5% Sauerstoff bei Gasrußen wie beim verwendeten S160, die im Luftüberschuss hergestellt werden.^[90] Dementsprechend zeigt die TGA-Messung von Ruß S160, dass das Pigment durch Erwärmung auf 900 °C etwa 5% seines Gewichts verliert, was auf Sauerstoff-haltige funktionelle Gruppen zurückzuführen ist. In Rußen liegt der Sauerstoff zum größten Teil in Form von Oberflächenoxiden vor. Die Oberfläche eines Rußpartikels kann abhängig von der Herstellungsmethode unter anderem Carbonsäuregruppen, Chinone, Phenole, Lactone, Aldehyde, Arylether bzw. cyclische Anhydride enthalten. Außerdem sind meist geringe Mengen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, die aus dem jeweiligen Rohstoff durch unvollständige Pyrolyse hervorgegangen sind, fest an der Oberfläche adsorbiert.^[90, 188] So verzögern Chinone bzw. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Anthracen die radikalische Polymerisation von z.B. MMA^[127, 130] bzw. inhibieren jene von Styrol,^[125, 130] wohingegen andere kondensierte Aromaten wie beispielsweise 1,2,3,4-Dibenzpyren eine radikalische Polymerisation von Styrol verzögern.^[134]

Tabelle 5.12 Analytische Daten verschiedener Ruß/Polymer-Hybriddispersionen, die durch Verkapselung einer Dispersion von Ruß S160^{a)} mit unterschiedlichen Polymeren erhalten wurden, sowie der durch Einengung der Hybriddispersionen erzeugten Hybridpasten.

Dispersion	Polymermaterial	Anteil BMA ^{b)}	Ruß/Polymer-Hybriddispersion				Ruß/Polymer-Hybridpaste				
			D ^{c)}	PDI ^{d)}	FG ^{e)}	Rest-BMA ^{f)}	Reststyrol ^{f)}	Rest-MMA ^{f)}	D ^{c)}	PDI ^{d)}	FG ^{e)}
		Gew.-%	nm	-	%	%	%	%	nm	-	%
NS227A	Polybutylmethacrylat	100	194	0,271	12,6	2,2	-	-	178	0,245	38,2
NS227B	Poly(BMA-co-styrol)	75	195	0,199	12,8	1,7	1,8	-	194	0,231	39,2
NS227C	Poly(BMA-co-styrol)	50	196	0,284	12,2	2,1	4,4	-	177	0,250	35,4
NS227D	Poly(BMA-co-styrol)	25	216	0,209	12,6	4,5	6,9	-	222	0,231	38,1
NS227E	Polystyrol	0	208	0,259	12,4	-	6,2	-	187	0,224	32,9
NS228B	Poly(BMA-co-MMA)	75	205	0,283	12,4	0,7	-	6,6	190	0,275	38,0
NS228C	Poly(BMA-co-MMA)	50	170	0,249	12,0	0,7	-	7,0	218	0,272	29,8
NS228D	Poly(BMA-co-MMA)	25	161	0,272	12,5	3,2	-	8,6	186	0,265	39,1
NS228E	Polymethylmethacrylat	0	184	0,251	12,2	-	-	7,5	174	0,235	34,0

^{a)}Partikeldurchmesser: 129 nm, PDI: 0,221, Pigmentgehalt: 9,1 Gew.-%, Tensidgehalt: 18,5 Gew.-%; ^{b)}bezogen auf die Gesamtmonomermenge; ^{c)}D = Partikeldurchmesser; ^{d)}bestimmt mittels DLS; ^{e)}FG = Feststoffgehalt; ^{f)}bestimmt mittels HPLC.

5.3.1.2 Stabilität der Dispersionen im Verkapselungsprozess

Unter Verwendung von 18,5 Gew.-% Lutensol AT50 bezogen auf das Rußpigment ließ sich eine stabile Rußdispersion herstellen, wobei während der Verkapselung mit den verschiedenen Polymeren eine Zunahme der Teilchengrößen von 129 nm um durchschnittlich etwa 50% auf 200 nm auftrat, jedoch keine Sedimentation beobachtet wurde (siehe Tabelle 5.12). Verwendete man hingegen geringere Mengen an Tensid, so war bereits bei der Herstellung der Rußdispersion stets ein Bodensatz an Pigment zu verzeichnen. Offensichtlich können die durch Scherkräfte zerteilten Pigmentagglomerate dabei nicht mehr ausreichend durch Tensid benetzt werden, wodurch ausgeprägte Reagglomeration der Rußpartikel stattfindet. Die hergestellten Ruß/Polymer-Hybriddispersionen sollten möglichst wenig Tensid enthalten, um die Bildung von Mikroschaum durch Lufteintrag bei deren späterer Einarbeitung in die polymere Bindemitteldispersion zu minimieren. Durch Mikroschaum bleiben im Lackfilm ganze Luftblasen als Hohlräume erhalten, bzw. können Kanäle, die durch das langsame Aufsteigen der Blasen entstehen, nicht mehr zufließen, wodurch so genannte Pinholes entstehen. An diesen Fehlstellen ist die Lackschicht sehr dünn oder fehlt sogar gänzlich, wodurch der ungeschützte Untergrund korrodieren kann.^[96]

5.3.1.3 Verkapselungsgüte

Um Informationen zur Effizienz der Verkapselung des Rußpigments S160 mit verschiedenen polymeren Materialien zu erhalten, wurden die Hybriddispersionen mittels Ultrazentrifugation, Transmissionselektronenmikroskopie sowie Partikelladungsdetektion untersucht.

- **Ultrazentrifugation**

Die Verkapselungsgüte wurde jeweils mittels Ultrazentrifugation jener Menge an Hybriddispersion, die 2,5 mg Polymer enthält, sowie, zum Vergleich bzw. zur groben Quantifizierung separaten Polymers, verschiedener Mengen einer unpigmentierten Latex analysiert. So dienten die SDS-stabilisierten Latices aus Polybutylmethacrylat (Probe NS236), Poly(butylmethacrylat-co-styrol) (Probe NS216), Polystyrol (Probe NS204) bzw. Polymethylmethacrylat- (Probe NS237) als Referenz für die Hybriddispersionen NS227A/NS228B, NS227C-E, NS227E bzw. NS228C, D, E. Abbildung 5.39b bzw. 5.39e zeigt beispielhaft die Anlagerung der Polystyrol- bzw. Polybutylmethacrylat-Partikel NS204 bzw. NS236 zwischen der Wasserphase ($\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und der Zuckerlösung der Dichte $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, wobei jeweils 2,5 mg Polymer verwendet wurden.

Die mittels Lutensol AT50 stabilisierten Partikel des Rußpigments S160 (ρ (PY74) = 1,70-1,90 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (siehe Abbildung 5.39a) liegen vorwiegend am Boden der Ultrazentrifugenröhrchen vor, einige außerdem in der gesättigten Zuckerlösung ($\rho = 1,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Dies kann durch kleinere mit Tensid bedeckte Rußpartikel erklärt werden.

Bei den Hybriddispersionen NS227A, B bzw. NS228B, C, deren polymere Hülle zu 50-100 Gew.-% aus BMA-Einheiten hergestellt wurde, liegt die Menge separater Polymerpartikel, die nicht an der Pigmentoberfläche adsorbiert sind, bei etwa 10%. Dies ist in Form eines weißen Polymerrings ersichtlich, der an der Grenzfläche zwischen der Wasserphase und der Zuckerlösung der Dichte $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Proben NS227A, NS227B bzw. 228B) bzw. zwischen den Schichten der Dichte $1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (NS228C) vorliegt. Die ultrazentrifugierten Hybriddispersionen NS227C-E sowie NS228D, E, deren polymere Hülle hauptsächlich aus Styrol- bzw. MMA-Einheiten hergestellt wurde, lassen keinen Polymerring erkennen, es liegen daher keine separaten Polymerpartikel vor. Abbildung 5.39c bzw. 5.39f zeigt beispielhaft die ultrazentrifugierten Ruß/Polystyrol- bzw. Ruß/Polybutylmethacrylat-Hybriddispersionen NS227E bzw. NS227A. Die Verteilung der Hybridpartikel im Gradient stimmt dabei mit jener der entsprechenden reinen Pigmentpartikel überein. Die hergestellten Hybride enthalten durchschnittlich lediglich 20 Gew.-% Polymer und besitzen somit im Vergleich zu reinen Pigmentpartikeln im Allgemeinen nur geringfügig niedrigere Dichten.

Die hohen Verkapselungseffizienzen sind vermutlich auf attraktive Wechselwirkungen der graphitischen Rußoberfläche in Form von *Van-der-Waals*-Kräften mit den verwendeten Monomeren zurückzuführen. Da die Miniemulsionspolymerisation von Monomermischungen hohen Styrol- bzw. MMA-Anteils dabei Ruß/Polymer-Hybriddispersionen besonders hoher Verkapselungsgüte entstehen lässt, ist offensichtlich die Enthalpie der Adsorption dieser beiden Monomere an die Pigmentoberfläche besonders günstig.

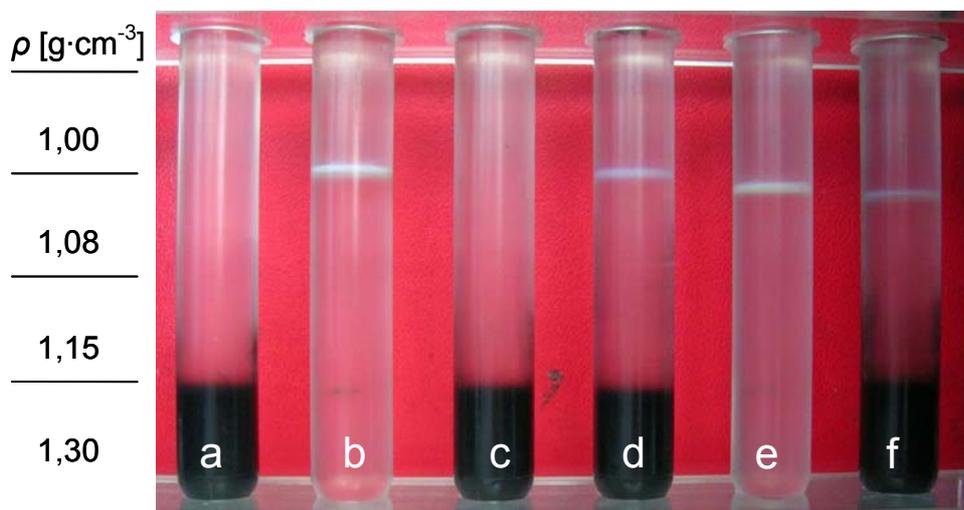


Abbildung 5.39 Dichteverteilung folgender Dispersionen: **a.** Dispersion von Ruß S160; **b.** Polystyrollatex (NS204, 2,5 mg Polystyrol); **c.** Ruß S160/Polystyrol-Hybriddispersion NS227E (Ruß:Polystyrol = 80:20); **d.** Ruß S160/Polystyrol-Hybriddispersion (Ruß:Polystyrol = 70:30); **e.** Polybutylmethacrylatlatex (NS236, 2,5 mg Polybutylmethacrylat); **f.** Ruß S160/Polybutylmethacrylat-Hybriddispersion NS227A.

- **TEM-Analyse**

Die Ultrazentrifugationsexperimente zeigen, dass bei der Verkapselung Hybridpartikel gebildet werden. Am Beispiel der Ruß/Polybutylmethacrylat-Hybriddispersion NS227A sowie der Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion NS227E sollte mittels TEM-Analyse darüber hinaus überprüft werden, ob die Pigmentpartikel vollständig, d.h. ganzflächig, mit Polymer verkapselt sind. Zum Vergleich wurde die Dispersion von Ruß S160 entsprechend analysiert. Die Aufnahme des Rußpigments zeigt Aggregate kugelähnlicher Teilchen, die einen mittleren Durchmesser von lediglich etwa 20 nm und damit eine große spezifische Oberflächen aufweisen. Unter den Partikeln NS227A bzw. NS227E waren keine separaten Polymerpartikel zu sehen, weshalb das Polymer an der Pigmentoberfläche adsorbiert sein muss (siehe Abbildung 5.40). Da die Primärpartikel von Ruß S160 einen Durchmesser von lediglich etwa 20 nm aufweisen bzw. das Rußpigment und das Monomer jeweils im Gewichtsverhältnis von 80:20 zur Verkapselung eingesetzt wurden, ist die Polymerschicht, welche das Pigment der hergestellten Hybridpartikel umhüllt, unter der Voraussetzung vollständiger und gleichmäßiger Verkapselung theoretisch allerdings weniger als 2 nm dick. Sie ist damit zu dünn, um unter dem Transmissionselektronenmikroskop detektiert werden zu können.

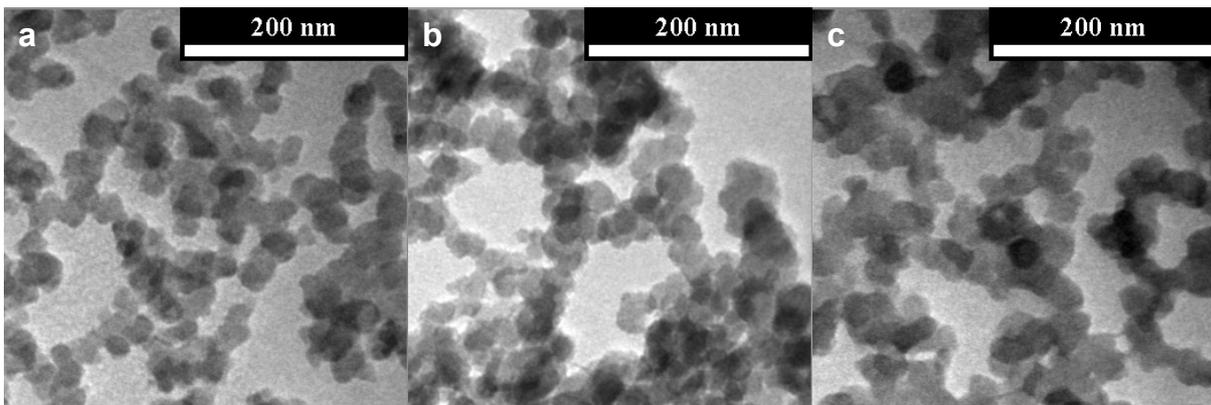


Abbildung 5.40 TEM-Aufnahmen von **a.** Ruß S160-Partikeln; **b.** Ruß S160/Polybutylmethacrylat-Hybridpartikeln NS227A; sowie **c.** Ruß S160/Polystyrol-Hybridpartikeln NS227E.

- **Partikelladungsdetektion**

Mittels der PCD-Methode sollte am Beispiel der Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion NS227E überprüft werden, ob die Ruß-Partikel der hergestellten Hybriddispersionen vollständig, d.h. ganzflächig, von den verschiedenen polymeren Materialien umhüllt sind. Die zur Verkapselung eingesetzte mittels Lutensol AT50 stabilisierte Rußdispersion ist durch ein negatives Zetapotential von $\zeta = -25$ mV charakterisiert. Offensichtlich sind an der Oberfläche der Rußpartikel einige Säuregruppen lokalisiert, wobei es sich vermutlich um Carbonsäuregruppen handelt. Folglich sollte der PDADMAC-Verbrauch bei der Strömungspotentialtitration der Rußdispersion bei $pH = 9$ größer sein als bei $pH = 3$, wobei

der Differenzverbrauch der Menge an Säuregruppen entspricht. Dagegen sollte der entsprechende Verbrauch der Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion NS227E im Falle von vollständiger Umhüllung der Rußpartikel mit dem Polymeren pH-unabhängig sein.

Bei der Strömungspotentialtitration der nichtionisch stabilisierten Rußdispersion konnte bei $pH = 3$ allerdings kein Endpunkt gefunden werden. Offensichtlich liegen die Säuregruppen der Rußoberfläche bei diesem pH-Wert nahezu vollständig in der protonierten Form vor, wodurch die Oberflächenladungsdichte zu gering ist, um mittels Partikelladungsdetektion bestimmt werden zu können. Daher wurden in der Folge eine Rußdispersion sowie eine Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion, die unter Verwendung von SDS jeweils anionisch stabilisiert wurden, mittels PCD analysiert. Die SDS-stabilisierten Dispersionen wurden in enger Zusammenarbeit im Rahmen der Diplomarbeit von *Rummler*^[186] hergestellt. Die Rußdispersion wurde dabei anstatt durch 1,7 g Lutensol AT50 durch 1,84 g Tensid, d.h. 20 Gew.-% bezogen auf das Pigment, stabilisiert. Die ebenfalls zu analysierende Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion wurde mittels Miniemulsionspolymerisation hergestellt, wobei der Ruß und das Monomer im Verkapselungsprozess im Gewichtsverhältnis von 80:20 eingesetzt wurden.

Führt man nun Strömungspotentialtitrationen der verdünnten SDS-stabilisierten Dispersion von Ruß S160 mit 0,001 M PDADMAC bei $pH = 3$ sowie $pH = 9$ durch, so ist der Verbrauch an PDADMAC-Lösung im basischen Milieu höher als im sauren (siehe Tabelle 5.13). Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei Erhöhung des pH-Wertes von $pH = 3$ auf $pH = 9$ an der Partikeloberfläche lokalisierte Säuregruppen deprotoniert werden und damit die Dichte der negativen Oberflächenladungen ansteigt.

Auch bei der Strömungspotentialtitration der verdünnten SDS-stabilisierten Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion (Gewichtsverhältnis von Pigment:Polymer = 80:20) ist der Verbrauch an PDADMAC bei $pH = 9$ höher als bei $pH = 3$ (siehe Tabelle 5.13), allerdings steigt die Oberflächenladungsdichte der Hybridpartikel bei Erhöhung des pH-Wertes deutlich geringer an als die der unverkapselten Rußpartikel. Dies deutet darauf hin, dass die Rußpartikel zwar nicht vollständig, aber weitgehend mit Polystyrol bedeckt zu sein scheinen. Aus den gemessenen Oberflächenladungsdichten lässt sich der Bedeckungsgrad zu etwa 80% bestimmen.

Im Gegensatz dazu ist der Verbrauch an PDADMAC-Lösung bei der Titration einer verdünnten SDS-stabilisierten Ruß/Polystyrol-Hybriddispersion, die ebenfalls von *Rummler*^[186] mittels Miniemulsionspolymerisation unter Einsatz von Ruß und Monomer im Gewichtsverhältnis von 70:30 hergestellt wurde, bei $pH = 3$ und $pH = 9$ identisch (siehe Tabelle 5.13), die Rußoberfläche der Hybridpartikel scheint daher vollständig mit Polystyrol bedeckt zu sein. Allerdings liegen, wie mittels Ultrazentrifugation der Hybriddispersion ermittelt werden konnte, etwa 30% des Polymers in Form von separaten Polymerpartikeln vor (siehe Abbildung 5.39d).

Tabelle 5.13 Verbrauch der 1:500 verdünnten SDS-stabilisierten Ruß S160-Dispersion bzw. Ruß S160/Polystyrol-Dispersionen (Gewichtsverhältnis von Pigment: Polymer = 80:20 bzw. 70:30) an 0,001 M PDADMAC bei der Strömungspotentialtitration zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte, die jeweils bei $pH = 3$ und $pH = 9$ durchgeführt wurde.

Probe	Gewichtsverhältnis (Pigment:Polymer)	$D^{(a)}$ ^(b) nm	PDI ^(b)	pH	PDADMAC- Verbrauch		s (Verbrauch) ^(c) μL	Oberflächenladungsdichte s (Oberflächenladungsdichte) ^(c) $-e \cdot \text{nm}^{-2}$	s (Oberflächenladungsdichte) ^(c) $-e \cdot \text{nm}^{-2}$
					μL	μL			
Ruß S160-Dispersion	-	123	0,215	3	719	20	8,78	0,24	
				9	823	12	10,04	0,14	
Ruß S160/Polystyrol- Dispersion	80:20	123	0,228	3	772	5	7,36	0,04	
				9	800	8	7,62	0,07	
Ruß S160/Polystyrol- Dispersion	70:30	160	0,235	15	776	16	14,44	0,30	
				21	781	9	14,52	0,17	

^{a)} D = Partikeldurchmesser; ^{b)}bestimmt mittels DLS; ^{c)} s = Standardabweichung des Mittelwerts.

5.3.2 Herstellung von Ruß/Polymer-Hybridpasten

Industrieunternehmen stellen Pigmentpasten im Allgemeinen in möglichst konzentrierter Form her. So besitzen auf dem Markt platzierte Rußpasten typischerweise abhängig von der Partikelgröße Feststoffgehalte von 20-50%. Dies ermöglicht einen günstigen Transport der Pasten zu Produzenten pigmentierter Lackfilme. Dort muss nach deren Zugabe zu einer Bindemitteldispersion und der Auftragung auf das Substrat bei der finalen Trocknung zum Lackfilmen weniger Wasser verdampft werden, was ebenfalls ökonomisch vorteilhaft ist. Aus diesem Grund wurden die hergestellten Ruß/Polymer-Hybriddispersionen vor der Einarbeitung in die polymere Bindemitteldispersion auf Feststoffgehalte von 30-40% eingeeengt.

Die Partikelgröße der durch Einengung der Dispersion von Ruß S160 erhaltenen Paste sollte mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die Rußpaste vor der Teilchengrößenbestimmung wieder verdünnt. Die Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 210 nm, wobei die Größenverteilung bimodal ist. Neben Rußpartikeln der Größe von 50 nm-1 µm enthält die Paste außerdem Partikel, deren Durchmesser im µm-Bereich liegt. Vor deren Einengung beträgt der mittlere Partikeldurchmesser der Dispersion von Ruß S160 129 nm, wobei die Größenverteilung bei Durchmessern von etwa 30 nm bis maximal 600 nm monomodal ist (siehe Tabelle 5.14). Offensichtlich findet bei der Einengung der Rußdispersion zu Paste aufgrund der starken attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Rußpartikeln ausgeprägte Partikelagglomeration statt.

Tabelle 5.14 Partikelgrößen der Dispersion von Ruß S160 sowie der Ruß/Polymer-Hybriddispersionen vor bzw. nach der Eindickung zu Pasten.

Probe	$D^{a)b)}$	PDI ^{b)}	minimaler	maximaler	FG ^{c)}
	nm		Durchmesser ^{b)}	Durchmesser ^{b)}	
	nm	-	nm	nm	%
Ruß-Dispersion	129	0,221	30	600	10,8
Ruß-Paste	210	0,391	50	7000	32,0
Ruß/Polymer-Dispersionen ^{d)}	161 - 216	0,199 - 0,284	50 - 80	600 - 1000	12,0 - 12,8
Ruß/Polymer-Pasten ^{d)}	177 - 222	0,224 - 0,275	40 - 70	500 - 1000	29,8 - 39,2

^{a)} D = Partikeldurchmesser; ^{b)}bestimmt mittels DLS; ^{c)}FG = Feststoffgehalt; ^{d)}NS227A-E bzw. NS228B-E.

Die Partikelgrößenverteilungen der Ruß/Polymer-Hybridpasten sind monomodal und entsprechen in guter Näherung denen der Hybriddispersionen, aus denen sie durch Einengung hervorgegangen sind. So beträgt der mittlere Partikeldurchmesser jeweils etwa 200 nm, wobei die Partikel Größen im Bereich von etwa 60 nm bis maximal 1 µm besitzen (siehe Tabellen 5.12 sowie 5.14). Die bei der Einengung der Dispersion von Ruß S160 stattfindende Partikelagglomeration lässt sich offensichtlich durch vorherige Verkapselung der Pigmentpartikel mit verschiedenen polymeren Materialien verhindern.

5.3.3 Herstellung von pigmentierten Polyurethan-Lackfilmen

Zur Herstellung von Rußpigment-haltigen Polyurethan-Lackfilmen wurde jeweils jene Menge Bindemitteldispersion U9160 VP in die verschiedenen Ruß/Polymer-Hybridpasten bzw., zum Vergleich, in die Rußpaste eingerührt, die dem Gewichtsverhältnis von polymerem Bindemittel zu Feststoff (Rußpaste) von 10:1 entspricht. Mittels einer Rakel wurden 0,2 mm dicke Filme auf Glasplatten aufgetragen und durch Trocknung für 30 min bei 80 °C zu zusammenhängenden Lackfilmen verarbeitet (siehe Abbildung 5.41).



Abbildung 5.41 Aus den Ruß/Polymer-Hybridpasten NS227C bzw. NS228D, E hervorgehende polymere Lackfilme (von links nach rechts).

Eine Trocknung der Filme bei 60 °C bzw. 70 °C führte zur Bildung von Lackfilmen, welche einige Fehlstellen in Form von Rissen aufweisen. Um zusammenhängende pigmentierte Lackfilme herzustellen, müssen die Filme offensichtlich deutlich oberhalb der etwa 45 °C betragenden Mindestfilmbildetemperatur des Polyurethan-Bindemittels getrocknet werden, was durch deren Rußgehalt begründet werden kann. So kann ein auf eine Glasplatte aufgetragener Film der Bindemitteldispersion U9160 VP in Abwesenheit des Rußpigments bereits bei einer Trocknungstemperatur von 60 °C zu einem homogenen Lackfilm verarbeitet werden. Die hergestellten Lackfilme wurden anschließend im Rahmen eines Aufenthalts beim Kooperationspartner Evonik näher analysiert.

5.3.3.1 Partikelagglomeration während der Lackfilmbildung

Mit dem bloßen Auge lassen sämtliche pigmentierten Lackfilme, d.h. sowohl der reine Rußpartikel enthaltende Lackfilm als auch die Ruß/Polymer-Hybridpartikel enthaltenden Lackfilme, keine Pigmentpartikel erkennen. Dies bedeutet, dass die Filme keine Pigmentagglomerate enthalten, deren Durchmesser etwa 100 µm oder mehr beträgt.

Mittels der Analyse der pigmentierten Lackfilme unter einem Auflichtmikroskop der Auflösung von etwa 1 µm wurde untersucht, ob diese Pigmentagglomerate beinhalten, deren Durchmesser zwischen ca. 1 µm und 100 µm liegt. Bei der mikroskopischen Betrachtung des unverkapselte Rußpartikel enthaltenden Lackfilms sind Rußagglomerate unterschiedlichsten Durchmessers von bis zu 60 µm sichtbar (siehe Abbildung 5.42a). Die Agglomeration unverkapselter Rußpartikel findet offensichtlich nicht nur bei der Einengung der Rußdispersion zu einer Paste statt, sondern auch bei deren anschließenden Einarbeitung in die polymere Bindemitteldispersion bzw. der Trocknung zum Lackfilm. Die Agglomerationsprozesse sind daher möglicherweise neben den starken attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Rußpartikeln durch eine Unverträglichkeit zwischen Ruß S160 und der Bindemitteldispersion U9160 VP zu erklären.

Während die Partikel der Ruß/Polymer-Hybridpasten NS227A, B sowie NS228B, C, deren polymeres Material zu 50-100 Gew.-% aus BMA-Einheiten hergestellt wurde, wie die der Hybriddispersionen, aus denen sie durch Einengung hervorgegangen sind, Durchmesser von etwa 60 nm bis maximal 1 µm aufweisen, sind bei der mikroskopischen Analyse der daraus hergestellten Lackfilme erneut Rußagglomerate zu sehen. Diese weisen etwa die gleichen Größen auf wie die des unverkapselte Rußpartikel enthaltenden Lackfilms. Die Agglomerationsprozesse sind daher vermutlich überwiegend durch eine Unverträglichkeit der genannten polymeren Materialien und der Bindemitteldispersion U9160 VP zu erklären.

Im Gegensatz dazu sind in den mikroskopischen Aufnahmen der Lackfilme, die Ruß/Polymer-Hybridpartikel NS227C, deren Polymerhülle aus Styrol und BMA im Gewichtsverhältnis von 50:50 hergestellt wurde, bzw. NS228D, E, deren polymeres Material zu 75 Gew.-% bzw. 100 Gew.-% aus Methylmethacrylat hergestellt wurde, enthalten, nahezu keine Partikel zu sehen. Abbildung 5.42b zeigt beispielhaft eine lichtmikroskopische Aufnahme des Lackfilms NS227C. Ruß S160-Partikel können durch diese polymeren Materialien offensichtlich nicht nur bei der Eindickung der entsprechenden Hybriddispersionen zu Pasten, sondern auch bei deren anschließenden Einarbeitung in die polymere Bindemitteldispersion bzw. der Trocknung zu Lackfilmen gegen ausgeprägte Agglomeration geschützt werden. Die genannten polymeren Materialien verhindern durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Rußpartikeln hervorgerufene ausgeprägte Agglomerationsprozesse, und scheinen darüber hinaus eine hohe Verträglichkeit gegenüber der verwendeten Bindemitteldispersion U 9160 VP zu besitzen.

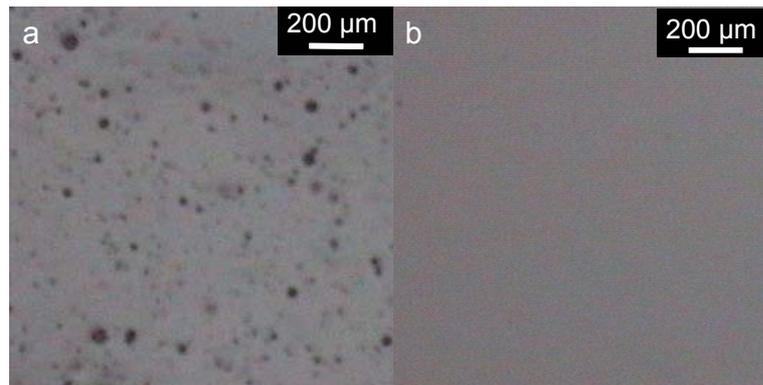


Abbildung 5.42 Mikroskopische Aufnahmen eines **a.** unverkapselte Rußpartikel enthaltenden Lackfilms; sowie **b.** eines Ruß/Polymer-Hybridpartikel NS227C enthaltenden Lackfilms.

5.3.3.2 Glanz der Lackfilme

Der Glanz der hergestellten Rußpartikel- bzw. Ruß/Polymer-Hybridpartikel-haltigen Lackfilme wurde mit dem bloßen Auge beurteilt. Ein mattes Erscheinungsbild weisen die Lackfilme auf, welche aus den Pasten unverkapselten Rußes S160 bzw. den Ruß/Polymer-Hybridpasten NS227A, B sowie NS228B, C hervorgehen. Durch hohen Glanz sind die aus den Ruß/Polymer-Hybridpasten NS228D bzw. NS228E sowie insbesondere aus Paste NS227C hervorgehenden Lackfilme charakterisiert (siehe Abbildung 5.43). Erwartungsgemäß weisen damit Lackfilme, deren Pigmentpartikel in der Polymermatrix feiner verteilt vorliegen, d.h. eine ebenere Filmoberfläche aufweisen, einen höheren Glanz auf.



Abbildung 5.43 Spiegelung der Digitalkamera am aus der Ruß/Polymer-Hybridpaste NS227C hervorgehenden Lackfilm.

5.3.3.3 Farbton der Lackfilme

Pigmentierte Lackfilme besitzen bekanntermaßen bei feiner Verteilung des Pigments in der Matrix einen Blaustich, bzw. im Falle einer mäßigen Stabilisierung des Pigments einen Braunstich. Daher sollte beispielhaft eine Analyse des Farbtons des unverkapselte Rußpartikel enthaltenden Lackfilms sowie der Lackfilme NS227C, NS228B bzw. NS228D, E weitere Informationen über die Güte der Pigmentstabilisierung in den Filmen liefern. Der Farbton wurde mittels einer coloristischen Messung über den DMcy-Wert quantifiziert (siehe Tabelle 5.15). Dabei entsprechen positive Werte einem Blaustich, d.h. einer feinen Verteilung

des Pigments, bzw. negative Werte einem Braunstich, d.h. einer mäßigen Stabilisierung. Es zeigte sich, dass der unverkapselte Rußpartikel enthaltende Lackfilm sowie der Lackfilm 228B deutlich niedrigere DMCy-Werte und damit einen geringeren Blaustich aufweisen als die Lackfilme NS228D, E sowie insbesondere NS227C. Die mittels mikroskopischer Analyse der Lackfilme beobachtete Güte der Rußpigmentstabilisierung in der Polyurethanmatrix spiegelt sich offensichtlich nicht nur im Glanz, sondern auch im Farbton der Filme wieder. Mit 9,2 weist Lackfilm NS227C den höchsten DMCy-Wert und damit die feinste Verteilung des Pigments in der Polymermatrix auf. Dies erklärt, warum Lackfilm 227C den höchsten Glanz aufweist.

Tabelle 5.15 Farbton von Rußpartikel bzw. Ruß/Polymer-Hybridpartikel enthaltenden Polyurethan-Lackfilmen.

Lackfilm	Partikeltyp	Anteil BMA ^{a)}	DMCy
		%	-
-	Ruß	-	6,0
NS227C	Ruß/Poly(BMA- <i>co</i> -styrol)	50	9,2
NS228B	Ruß/Poly(BMA- <i>co</i> -MMA)	75	4,8
NS228D	Ruß/Poly(BMA- <i>co</i> -MMA)	25	7,7
NS228E	Ruß/Polymethylmethacrylat	0	8,8

^{a)}Bezogen auf die Gesamtmonomermenge.

5.3.3.4 Oberflächendefekte der Lackfilme

Um einer Oberfläche neben Glanz auch Schutz gegen Witterungseinflüsse zu verleihen, sollten applizierte Lackfilme nach Möglichkeit keine Oberflächendefekte aufweisen. Daher wurden die in dieser Arbeit hergestellten Rußpigment-haltigen Lackfilme auf solche Defekte hin untersucht. Die Zahl der in den pigmentierten Lackfilmen eingeschlossenen mit dem bloßen Auge sichtbaren Luftblasen bzw. kraterartigen Pinholes ist vernachlässigbar gering. Bei der Analyse der pigmentierten Lacke unter dem Auflichtmikroskop waren wenige Oberflächendefekte sichtbar. Abbildung 5.44 zeigt beispielhaft einige unter dem Mikroskop sichtbare Pinholes eines mit unverkapseltem Ruß S160 pigmentierten Lackfilms. Offensichtlich wurde bei der Einarbeitung der Pasten in die polymere Bindemitteldispersion aufgrund der minimierten Menge an Lutensol AT50 nur eine äußerst geringe Menge an Mikroschaum gebildet. Bei der industriellen Herstellung von Lackfilmen lassen sich solche Oberflächendefekte durch die Zugabe von geeigneten Entschäumern bzw. Entlüftern verhindern, welche die Koaleszenz der winzigen Luftblasen bewirken. Diese können dadurch schnell aus der Dispersion bzw. dem trocknenden Lackfilm herausgeführt werden.^[96]



Abbildung 5.44 Oberflächendefekte eines mit Ruß S160 pigmentierten Lackfilms in Form von Pinholes.

Zusammengefasst konnte in Kapitel 5.3 am Beispiel der Herstellung Rußpigment S160-haltiger Lackfilme auf Polyurethanbasis gezeigt werden, dass sich bei der Herstellung pigmentierter Lackfilme polymerer Natur auftretende ausgeprägte Pigmentagglomeration durch vorherige Verkapselung des Pigments mit Polymer verhindern lässt. Dies ermöglicht die Bildung von pigmentierten Lackfilmen, die durch einen hohen Glanz charakterisiert sind.

6 Zusammenfassung

In dieser Dissertation konnte gezeigt werden, dass in einer Miniemulsion verschiedenste Reaktionen durchgeführt werden können: diese können nicht nur in den Tröpfchen, deren Größe auf den nm-Bereich begrenzt ist, sondern im Fall von Reaktionspartnern unterschiedlicher Hydrophilie auch an deren Oberfläche erfolgen. So wurden mit der Herstellung eines Dispersionsfarbstoffs in einer direkten Miniemulsion erstmals einphasige Nanopartikel mittels in einer Miniemulsion stattfindender Grenzflächenreaktion dargestellt. Reaktionen von Verbindungen ähnlicher Hydrophilie, die bereits bei Raumtemperatur ablaufen, lassen sich durch Co-Sonifizierung zweier Miniemulsionen, deren Tröpfchen separat die Reaktionspartner enthalten, herbeiführen. So wurden in der vorliegenden Arbeit auf diesem Weg in einer inversen Miniemulsion Azopigment-Nanopartikel aus hydrophilen Kupplungspartnern hergestellt. Mittels der Co-Sonifizierung einer wässrigen Dispersion hydrophoben Pigments und einer Miniemulsion hydrophoben Monomers sowie anschließender Polymerisation lassen sich Pigment-Nanopartikel mit Polymer verkapseln. Der Reaktionsraum beschränkt sich dabei auf die an der Pigmentoberfläche adsorbierten Monomerschichten. So wurde in dieser Dissertation die Verkapselung zweier organischer Pigmente, eines Azopigments und eines Chinacridonpigments, sowie eines Rußpigments mit verschiedenen polymeren Materialien beschrieben. Die hergestellten Hybridpartikel können anschließend bei der Herstellung eines pigmentierten Lackfilms eingesetzt werden. So wurden die Ruß/Polymer-Hybridpartikel zur Darstellung eines schwarzen polymeren Lackfilms eingesetzt.

Mittels der Miniemulgierung einer hydrophoben Flüssigkeit in wässriger Tensidlösung und der Zugabe eines wasserlöslichen Reaktionspartners lassen sich in einer Miniemulsion durch Reaktion an der Grenzfläche der Tröpfchen aus Verbindungen unterschiedlicher Hydrophilie Nanopartikel darstellen. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der Darstellung des roten Dispersionsfarbstoffs 4-N,N-Diethylamino-4'-nitroazobenzol mittels *para*-selektiver Azokupplung der hydrophoben Kupplungskomponente N,N-Diethylanilin mit diazotiertem *p*-Nitroanilin gezeigt werden. Die hohe Geschwindigkeit der Reaktion wird dabei neben dem Einsatz eines sehr reaktiven Diazoniumsalzes sowie der Pufferung des Systems auch durch die große Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern ermöglicht. Es entstehen plattenartige Farbstoffkristalle, deren Abmessungen im nm-Bereich liegen. Die Partikelcharakteristika sollten sich dabei positiv auf deren technologische und coloristische Eigenschaften auswirken. So weisen kompakte Kristallmorphologien wie die erwähnten Platten aufgrund ihrer geringen spezifischen Oberfläche bekanntermaßen eine hohe Stabilität gegen Agglomeration auf. Da sie außerdem im Vergleich zu in lösungsmittelhaltigen Systemen hergestellten Dispersionsfarbstoffen, deren Größe im μm -Bereich liegt, eine geringere Größe aufweisen, stellen sie beim Färben von Textilien mittels des Thermosolverfahrens eine gleichmäßigere Verteilung des Farbstoffs in der Faser in Aussicht.

Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit am Beispiel der Herstellung von Nanopartikeln des Azopigments Yellow 180 (PY180) gezeigt werden, dass sich Reaktionen zwischen hydrophilen Verbindungen, die bereits bei Raumtemperatur ablaufen, durch Co-Sonifizierung zweier inverser Miniemulsionen, deren wässrige Tröpfchen separat die Reaktionspartner enthalten, in den Nanotröpfchen einer Miniemulsion durchführen lassen. Die Kupplungspartner, diazotiertes 1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan bzw. das Enolat des methylenaktiven 5-Acetoacetylamo-benzimidazolons, reagieren dabei mit hoher Geschwindigkeit miteinander, sobald sie mittels scherbedingtem Auseinanderreißen sowie durch Kollisionen hervorgerufenen Fusionen der Miniemulsionströpfchen zueinander geführt werden. Die in einer Miniemulsion durchgeführte Kupplungsreaktion resultiert in länglichen Pigmentpartikeln eines mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelten Durchmessers von etwa 80 nm, welche bei einem kristallinen Anteil von 45% die gleiche Kristallstruktur aufweisen wie industriell in wässriger Suspension hergestellte Pigmentpartikel eines Durchmessers von etwa 130 nm. Offensichtlich führt der auf Nanotröpfchen beschränkte Reaktionsraum der Azokupplung in inverser Miniemulsion im Vergleich zu in wässriger Suspension hergestelltem Referenzpigment zwar nicht zu einer Änderung der Kristallstruktur, aber zu einer Abnahme der Größe der Partikel. Die geringe Kristallinität könnte dabei durch die hohe Menge während der Reaktion zur Stabilisierung des Systems anwesenden Tensids hervorgerufen werden. Da Pigmentpartikel eines Durchmessers von lediglich 100 nm oder weniger im Allgemeinen eine optimale Farbstärke bzw. Glanz aufweisen, stellt die Durchführung der Azokupplung in inverser Miniemulsion eine Möglichkeit dar, PY180-Partikel überzeugender coloristischer Eigenschaften zu erzeugen, die damit ein hohes Anwendungspotential bei der Herstellung hochwertiger Lacke bzw. Druckfarben besitzen. Das Pigment lässt sich alternativ durch bloßes Mischen der die Kupplungspartner enthaltenden inversen Miniemulsionen herstellen. Der dafür erforderliche Massenaustausch zwischen den Tröpfchen erfolgt mittels Diffusion der methylenaktiven Kupplungskomponente, welche im acetatgepufferten Milieu in der ungeladenen Keto- bzw. Enolform vorliegt, in die Diazoniumsalz-haltigen Tröpfchen.

In der vorliegenden Arbeit konnte ferner gezeigt werden, dass sich organische Pigment-Nanopartikel durch Co-Sonifizierung der entsprechenden Pigmentdispersion und einer Monomerminiemulsion sowie anschließende Polymerisation effizient mit verschiedenen polymeren Materialien verkapseln lassen. Dabei wurden das Pigment und das Monomer jeweils im Gewichtsverhältnis von 80:20 eingesetzt. So konnte am Beispiel der Verkapselung des Azopigments Yellow 74 (PY74) sowie des Chinacridonpigments Violet 19 (PV19) mit Polystyrol mittels der Ultrazentrifugation in einem Dichtegradienten sowie mikroskopischer Methoden bewiesen werden, dass durch diese Verkapselungsmethode Hybriddispersionen hergestellt werden können, die nahezu keine separaten Polymerpartikel enthalten. Hinweise auf eine vollständige, d.h. ganzflächige, Bedeckung der Pigmentpartikel mit Polymer lieferte die Analyse der Hybridsysteme mittels der Partikelladungsdetektion. Die Polymerhülle soll

den Pigmentpartikeln ausgeprägten Schutz gegen Agglomeration sowie gegen unerwünschte Umwelteinflüsse verleihen, was insbesondere im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung der Hybriddispersionen als (Druck-)Farben von Interesse ist. Vergleicht man die Reaktionskinetik einer typischen Polymerisation von Styrol in einer Miniemulsion mit den entsprechenden Polymerisationen, welche an der Oberfläche von PY74 bzw. PV19 ablaufen, so wird ein Einfluss der Pigmente beobachtet, der auf ihre jeweilige molekulare Struktur zurückzuführen ist.

Die Chinacridon-Pigmentpartikel wurden neben Polystyrol erfolgreich mit den Polyacrylaten Polymethylmethacrylat, Polybutylacrylat und Polybutylmethacrylat verkapselt. Diese Hybridpartikel weisen hinsichtlich der Anwendung in (Druck-)Farben vorteilhafte Eigenschaften auf. Das im Vergleich zu Polystyrol hydrophile Polymethylmethacrylat erhöht die Polarität der Partikeloberfläche und sollte dadurch eine stärkere Haftung des Pigments auf polaren Substraten wie z.B. Papier bewirken. Die Glasstemperatur des Hybridpolymers kann durch die Auswahl des zu polymerisierenden Monomers sehr gut eingestellt werden. So ermöglichen Polymere niedriger Glasstemperatur wie Polybutylacrylat bzw. Polybutylmethacrylat die Bildung eines zusammenhängenden pigmentierten Films.

Abschließend wurden in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung von ebenfalls mittels der Co-Sonifizierung effizient mit verschiedenen polymeren Materialien verkapselten Nanopartikeln von Ruß S160 pigmentierte Polyurethan-Lackfilme hergestellt. Ein unter Einsatz einer Dispersion von unverkapselten Ruß S160-Nanopartikeln hergestellter polymerer Lackfilm weist aufgrund der starken attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Rußpartikeln sowie möglicherweise einer Unverträglichkeit zwischen dem Pigment und der Polyurethan-Bindemitteldispersion hochagglomeriertes Pigment auf. Die Filmoberfläche ist daher rau, was geringen Glanz zur Folge hat. Während der Lackfilmherstellung auftretende Agglomeration lässt sich durch den Einsatz von Rußpartikeln, die mit einer aus Styrol und BMA im Gewichtsverhältnis von 50:50 bzw. weitgehend aus Methylmethacrylat gebildeten Polymerschicht verkapselt sind, verhindern. Dadurch lassen sich Lackfilme einer vergleichsweise ebenen Oberfläche herstellen, welche sich durch einen hohen Glanz auszeichnen.

Zusammenfassend liefert die vorliegende Dissertation einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten, Reaktionen im begrenzten Raum einer Miniemulsion durchzuführen.

7 Summary

In this PhD thesis, it could be shown that various reactions can be conducted in a miniemulsion: they cannot only take place in the miniemulsion droplets, whose size is in the nm range, but in case of reaction partners that are characterized by a different hydrophilicity also on their surface. The described production of a dispersion dye in a direct miniemulsion for the first time displays the formation of single-phase nanoparticles by an interfacial reaction in miniemulsion. Reactions of substances of similar hydrophilicity that already take place at room temperature can be triggered by co-sonication of two miniemulsions, whose droplets separately contain the reaction partners. In this way, azo pigment nanoparticles were produced in an inverse miniemulsion from hydrophilic coupling partners. Co-sonicating an aqueous dispersion of a hydrophobic pigment and a direct miniemulsion that contains hydrophobic monomer droplets and subsequent polymerization deliver pigment nanoparticles that are encapsulated by polymer. Thereby, the reaction geometry is limited to the monomer layers being adsorbed on the pigment surface. This dissertation describes the encapsulation of two organic pigments, an azo pigment and a quinacridone pigment, as soon as of a carbon black pigment with different polymer materials. The built hybrid particles can subsequently be used for the production of a pigmented coating. Accordingly, the carbon black/polymer-hybrid particles were used for the formation of a black polymer coating.

By the miniemulsification of a hydrophobic liquid in an aqueous solution of surfactant and subsequent addition of a water-soluble reaction partner, nanoparticles can be built from substances being characterized by a different hydrophilicity by means of a reaction on the surface of the miniemulsion droplets. This could be shown on the example of the synthesis of the red dispersion dye 4-N,N-diethylamino-4'-nitroazobenzene via *para*-selective diazo coupling of the hydrophobic coupling component N,N-diethylaniline with diazotized *p*-nitroaniline. Next to the usage of a very reactive diazonium salt and the buffering of the system, the high reaction rate is enabled by the large contact area between the reaction partners. The coupling reaction delivers plate-like dye crystals, whose dimensions are in the nm range. The characteristics of the particles should positively influence their technological and coloristic properties. As is known, compact crystal morphologies like the mentioned plates exhibit high stability against agglomeration due to their low specific surface. As they furthermore possess a smaller size compared to dispersion dyes being produced in solvent-containing systems, a more uniform distribution of the dye in the fibre is expected when using them for the thermosol dyeing of textiles.

Furthermore, it could be shown on the example of the production of nanoparticles consisting of azo pigment yellow 180 (PY180) that reactions between hydrophilic substances already taking place at room temperature can be conducted in the nanodroplets of a miniemulsion by means of co-sonication of two inverse miniemulsions, whose aqueous droplets separately contain the reaction partners. The coupling partners, diazotized

1,2-bis(2-aminophenoxy)ethane and the enolate of the active methylene 5-acetoacetylaminobenzimidazolone, thereby react with a high rate as soon as they are united by ultrasound fission and collision induced fusion of the droplets. The coupling reaction that is conducted in miniemulsion results in elongated pigment particles of an average size of about 80 nm, as could be determined by dynamic light scattering. The particles possess a crystallinity of 45% and are characterized by the same crystal structure as the industrial reference pigment. The latter is produced in an aqueous suspension and possesses a diameter of about 130 nm on average. Obviously, compared to the reference pigment, the reaction space of the diazo coupling that is limited to the nanodroplets of the inverse miniemulsion does not deliver particles of another crystal structure, but of a smaller size. Thereby, the low crystallinity could be caused by the high amount of surfactant that is present in order to stabilize the system during the reaction. As pigment particles of a diameter of merely 100 nm or less generally are characterized by an optimal color strength and gloss, respectively, the performance of a diazo coupling in an inverse miniemulsion describes a possibility to form PY180 particles of convincing coloristic properties that have a high application potential for the production of high-value coatings and (printing) colors, respectively.

Alternatively, the pigment can be produced by simply mixing the miniemulsions that contain the coupling partners. The required mass exchange between the droplets takes place by diffusion of the active methylene coupling component that is existent in the unloaded keto and enol form, respectively, under acetate buffering to the droplets that contain the diazonium salt.

Moreover, it could be shown, that organic pigment nanoparticles can be efficiently encapsulated with various polymer materials by co-sonication of the corresponding pigment dispersion and a monomer miniemulsion as well as subsequent polymerization. Thereby, pigment and monomer were used in the weight ratio of 80:20 in each case. On the example of the encapsulation of the azo pigment yellow 74 (PY74) and the quinacridone pigment violet 19 (PV19) with polystyrene, it could be proven by means of ultracentrifugation in a density gradient and different microscopic methods that this encapsulation method can deliver hybrid dispersions that contain nearly no separate polymer particles. The analysis of the hybrid systems by means of particle charge detection gives a hint on complete that means all over coverage of the pigment particles with polymer. The polymeric shell shall grant the pigment particles widespread protection against agglomeration and unwished environmental impacts, what is especially of interest in view of a possible industrial application of the hybrid dispersions as (printing) colors. Comparing the reaction kinetics of a typical miniemulsion polymerization of styrene with that taking place on the surface of PY74 and PV19, respectively, an influence of the pigment is noticed that is reduced to its particular molecular structure.

Next to polystyrene, the quinacridone pigment particles were successfully encapsulated with the polyacrylates poly(methyl methacrylate), poly(butyl acrylate) and poly(butyl methacrylate). In consideration of an application in (printing) colors, these hybrid

particles are characterized by advantageous properties. Poly(methyl methacrylate) that is more hydrophilic than polystyrene increases the polarity of the particle surface and therefore should cause a stronger adhesion of the pigment on polar substrates like paper. The glass temperature of the hybrid polymer can be adjusted by the selection of the monomer used for the polymerization without any difficulty. Polymers of low glass temperature like poly(butyl acrylate) or poly(butyl methacrylate) enable the formation of a cohesive film.

Finally, in the existent work, pigmented polyurethane coatings were produced using nanoparticles of carbon black S160 that were preliminarily encapsulated with different polymer materials with high efficiency by co-sonication. A polymeric coating that was produced under the usage of a dispersion of pure carbon black particles contains highly agglomerated pigment. This is caused by the strong attractive forces between the carbon black particles and possibly by an incompatibility between the pigment and the polyurethane binder dispersion. The surface of the coating therefore is rough, what causes low gloss. Agglomeration that takes place during the production of the coating can be prevented by the usage of carbon black particles that are encapsulated with a polymer shell built from styrene and butyl methacrylate in the weight ration of 50:50 and to a large extent from methyl methacrylate, respectively. Thus, coatings of a comparably even surface, and consequently of high gloss, can be created.

Retrospectively, this dissertation provides an overview on the varied possibilities to conduct reactions in the limited room of a miniemulsion.

8 Anhang

8.1 Abkürzungen, allgemein

AIBA	Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid
Ar-	Aryl-
Ar-S _E	elektrophile aromatische Substitution
AFM	Atomkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration (engl. critical micell concentration)
CP	Kreuzpolarisationstechnik (engl. cross polarization)
d	Dublett
DLS	dynamische Lichtstreuung
DSC	dynamische Differentialkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
FG	Feststoffgehalt
GPC	Gelpermeationschromatographie (engl. size exclusion chromatography, SEC)
HOMO	oberstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography)
IPDI	Isophorondiisocyanat
LUMO	unterstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
M	Monomer
M-Effekt	mesomerer Effekt
MAS	Rotation um den magischen Winkel (engl. magic angle spinning)
MPS	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat
NLO	nichtlineare Optik
ONX	Nitrosylhalogenid
O/W	Öl-in-Wasser (engl. oil-in-water)
<i>p</i> -	para-
PBA	Polybutylacrylat
PBMA	Polybutylmethacrylat
PD	Polydispersität
PDI	Polydispersitätsindex
PLD	Partikelladungsdetektion (engl. particle charge detection, PCD)
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K _s
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
q	Quartett
RI	Brechungsindex (engl. refractive index)
RP	reversed phase

SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl. small-angle neutron scattering)
t	Triplett
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
US	Ultraschall
UV	ultraviolet
vis	visuell
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung (engl. wide angle X-ray scattering)
W/O	Wasser-in-Öl (engl. water-in-oil)

8.2 Symbole

A	Grenzfläche
α	Öffnungswinkel
b	Geräte-Halbhöhenbreite
β	Heizrate, Substanz-Halbhöhenbreite
c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
d	Auflösungsvermögen, Abstand
D	Diffusionskoeffizient, Partikeldurchmesser
δ	chemische Verschiebung
E	elektrische Feldstärke
f	Radikalausbeute
f_i	Molenbruch der Komponente i in der Monomermischung
F	Kraft
F_i	Molenbruch der Komponente i im Polymer
G	freie Energie
γ	Grenzflächenspannung
h	<i>Plancksches</i> Wirkungsquantum
HB	gemessene Halbhöhenbreite
η	Viskosität
I	Intensität
[I]	Initiatorkonzentration
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion (Propagationskonstante)
k_t	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion
L	Kristallitdicke
λ	Wellenlänge
m	Masse
M	Molarität
M	Molekulargewicht
\overline{M}_w	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung
[M]	Monomerkonzentration
μ	magnetisches Moment
n	Brechungsindex
\bar{n}	durchschnittliche Zahl der Radikale pro Partikel
P	Heizleistung

P_L	Laplace-Druck
Π_{Osm}	Osmotischer Druck
ψ	Potential
ψ_d	Sternpotential
Q	Wärmemenge
r	Radius, r -Parameter (der Copolymerisation)
R	Gaskonstante
R_H	hydrodynamischer Radius
ρ	Dichte
s	Standardabweichung
S	Oberfläche
t, τ	Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
T	Temperatur
T_f	Mindestfilmbildetemperatur
T_g	Glastemperatur
Γ	Gangunterschied
θ	Glanzwinkel, Öffnungswinkel
v	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Volumen
ν	Streuwinkel, Teilchengeschwindigkeit
w	Gewichtsanteil
ζ	Zetapotential

8.3 Chemikalienverzeichnis

Chemische Bezeichnung	Summenformel nach Hill	Abkürzung	Herkunft	Reinheit
5-Acetoacetylamino-benzimidazon	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃	Acetolon	Clariant	> 99,5%
Amidosulfonsäure	H ₃ NO ₃ S	-	Merck	> 99%
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	C ₁₀ H ₁₆ N ₄	V-59	Wako	-
2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)	C ₈ H ₁₂ N ₄	AIBN	Aldrich	98%
Bindemittel U9160 VP	-	-	Alberdingk-Boley	-
1,2-Bis(2-aminophenoxy)ethan	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	Kühne-Base	Clariant	97,7%
Butylacrylat	C ₇ H ₁₂ O ₃	BA	Merck	> 99%
Butylmethacrylat	C ₈ H ₁₄ O ₂	BMA	Aldrich	99%
Cetyltrimethylammoniumchlorid	C ₁₉ H ₄₂ ClN	CTMA-Cl	Fluka	> 98%
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	-	Merck	> 99%
Chloroform	CHCl ₃	-	Merck	> 99,0%
Chloroform-d ₁	CDCl ₃	-	Deutero	99,9%
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	-	Merck	> 99%
Dikaliumhydrogenphosphat	HK ₂ O ₄ P	-	Merck	> 99%
Dikaliumphthalat	C ₈ H ₄ K ₂ O ₄	-	Merck	> 96%
Essigsäure (Eisessig)	C ₂ H ₄ O ₂	-	Merck	> 99,7%
Essigsäure (Suprapur)	C ₂ H ₄ O ₂	-	Merck	99,8%
Ethanol	C ₂ H ₆ O	-	Merck	> 99,5%
Hexadecan (99%+, Merck)	C ₁₆ H ₃₄	HD	Merck	> 99%
Kaliumdihydrogenphosphat	H ₂ KO ₄ P	-	Merck	> 99,5%
Kaliumhydrogenphthalat	C ₈ H ₅ KO ₄	-	Merck	> 99,8%
Lackmus	-	-	Fluka	p.a.
Lutensol AT50	C ₁₁₆ H ₂₃₄ O ₅₀	-	BASF	-
Methanol (Analytical reagent grade)	CH ₄ O	-	Fisher Scientific	99,99%
Methylmethacrylat	C ₅ H ₈ O ₂	MMA	Merck	> 99%
Natriumchlorid	NaCl	-	Merck	> 99,5%
Natriumdodecylsulfat	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	SDS	Lancaster	99%
Natriumhydroxid	HNaO	-	Merck	99%

Chemische Bezeichnung	Summenformel nach Hill	Abkürzung	Herkunft	Reinheit
Natriumnitrit	NaNO ₂	-	Merck	> 99%
Natronlauge (1M)	HNaO	-	Merck	-
<i>p</i> -Nitroanilin	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	-	Merck	> 98%
<i>p</i> -Nitrophenol	C ₆ H ₅ NO ₃	-	Merck	> 99,5%
N-Methylformamid	C ₂ H ₅ NO	NMF	ABCR	99%
Pigment Violet 19	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂	PV19	Clariant	-
Pigment Violet 19-Dispersion, SDS-stabilisiert	-	PV19-Dispersion	Clariant	-
Pigment Yellow 74-Dispersion, Lutensol-stabilisiert	-	PY74-Dispersion	Clariant	-
Pigment Yellow 74-Dispersion, SDS-stabilisiert	-	PY74-Dispersion	Clariant	-
Pigment Yellow 180	C ₃₆ H ₃₂ N ₁₀ O ₈	PY180	Clariant	-
Polybutylacrylat	-	PBA	-	-
Poly(butylen- <i>co</i> -ethylen)- <i>b</i> -polyethylenoxid	-	P(B/E-EO)	*	-
Polybutylmethacrylat	-	PBMA	-	-
Poly(diallyldimethylammonium)chlorid (0,001 M)	-	PDADMAC	Merck	-
Polymethylmethacrylat	-	PMMA	-	-
Polystyrol	-	PS	-	-
Ruß S160	-	-	Degussa	-
Salzsäure (1M)	HCl	-	Merck	-
Salzsäure rauchend (37%)	HCl	-	Merck	-
Styrol	C ₈ H ₈	-	Merck	> 99%
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	THF	Merck	> 99,8%
Wasser (HPLC Gradient grade)	H ₂ O	-	Fisher Scientific	99,99%

* Der Blockcopolymer-Emulgator P(B/E-EO), ein Poly(ethylen-*co*-butylen)-*b*-polyethylenoxid, das aus einem Poly(ethylen-*co*-butylen)-Block ($M_w = 3700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einem Polyethylenoxid-Block ($M_w = 3300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) besteht, wurde ausgehend von in THF gelöstem Kraton liquid L-1203 (Kraton Polymers Japan Ltd.) durch Zugabe von Ethylenoxid unter den typischen Bedingungen der anionischen Polymerisation hergestellt.^[189]

Die Monomere BA, BMA, MMA und Styrol wurden vor der Verwendung destillativ gereinigt. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde für alle Experimente, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden, demineralisiertes Wasser verwendet.

9 Literatur

- [1] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.
- [2] C. H. Reynolds, N. Annan, K. Beshah, J. H. Huber, S. H. Shaber, R. E. Lenkinski, J. A. Wortman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8940.
- [3] E. Fattal, M. Youssef, P. Couvreur, A. Andremont, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1989**, *33*, 1540.
- [4] A. R. Bender, H. von Briesen, J. Kreuter, I. B. Duncan, H. Rübsamen-Waigmann, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1996**, *40*, 1467.
- [5] M. C. Daniel, D. Astrue, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- [6] C. K. Weiss, M. R. Lorenz, K. Landfester, V. Mailänder, *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 883.
- [7] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3. Auflage, Wiley-VCH, **2004**.
- [8] J. R. Aspland, *Text. Chem. Color.* **1993**, *25*, 21.
- [9] A. Haus, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 41.
- [10] H. Q. Xie, Z. H. Liu, X. D. Huang, J. S. Guo, *Europ. Polym. J.* **2001**, *37*, 497.
- [11] K. H. Sunwoo, D. C. Kim, K. J. Shin, K. H. Yoo, D. J. Kim, S. W. Park, *Dyes and Pigments* **1999**, *41*, 19.
- [12] H. Adams, R. W. K. Allen, J. Chin, B. O'Sullivan, P. Styring, L. R. Sutton, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, o289.
- [13] K. Gharanjig, M. Arami, H. Bahrami, B. Movassagh, N. M. Mahmoodi, S. Rouhani, *Dyes and Pigments* **2008**, *76*, 684.
- [14] G. Hallas, A. D. Towns, *Dyes and Pigments* **1997**, *33*, 215.
- [15] K. Iwata, S. Koike, *Patentanmeldung JP61118474*, **1986**.
- [16] K. Iwata, S. Koike, *Patentanmeldung JP61118476*, **1986**.
- [17] J. Koh, A. J. Greaves, *Dyes and Pigments* **2001**, *50*, 117.
- [18] L. Torini, J. F. Argillier, N. Zydowicz, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3225.
- [19] H. Johnsen, R. B. Schmid, *J. Microencapsulation* **2007**, *24*, 731.
- [20] D. Crespy, M. Stark, C. Hoffmann-Richter, U. Ziener, K. Landfester, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3122.
- [21] N. Jagielski, S. Sharma, V. Hombach, V. Mailänder, V. Rasche, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2229.
- [22] K. Landfester, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 765.
- [23] R. Christie, J. Hill, G. Rosair, *Dyes and Pigments* **2006**, *71*, 194.
- [24] S. M. Parmerter, *Org. React.* **1959**, *10*, 1.
- [25] I. Hashimoto, N. Tsuda, H. Ohsawa, T. Okazaki, M. Shiga, K. Ohtsuki, *Patentanmeldung US6706863*, **2003**.
- [26] R. B. McKay, *Jocca* **1992**, *75*, 177.
- [27] E. F. Paulus, F. J. J. Leusen, M. U. Schmidt, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 131.
- [28] T. W. Apperley, *J. Soc. Dyers Colourists* **1969**, *85*, 562.

- [29] I. R. Gulinkina, Z. I. Ezhkova, T. S. Kozlova, L. I. Konysheva, G. M. Makarovskaya, T. V. Silina, *J. Appl. Chem. Ussr* **1980**, *53*, 73.
- [30] R. B. McKay, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.* **1988**, *71*, 7.
- [31] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 51.
- [32] E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, in *Functional Coatings* (Ed.: S. K. Ghosh), Wiley-VCH, **2006**.
- [33] S. Lelu, C. Novat, C. Graillat, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami, *Polym. Int.* **2003**, *52*, 542.
- [34] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, **1997**.
- [35] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag, **2002**.
- [36] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* **1913**, *17*, 501.
- [37] E. Ruckenstein, *Langmuir* **1996**, *12*, 6351.
- [38] M. S. El-Aasser, C. M. Miller, in *Polymeric Dispersions: Principles and Applications* (Ed.: J. M. Asua), NATO Adv. Study Inst., **1997**.
- [39] N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Symp.* **2000**, *151*, 549.
- [40] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.
- [41] K. Landfester, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 171.
- [42] H. K. Christenson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 1933.
- [43] B. Derjaguin, *Progr. Surf. Sci.* **1993**, *43*, 1.
- [44] B. Derjaguin, L. Landau, *Z. Eksp. I, Teor. Fiziki* **1945**, *15*, 663.
- [45] E. J. W. Vervey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, **1948**.
- [46] D. H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *58*, 390.
- [47] D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, Acad Press, **1983**.
- [48] N. A. Mishchuk, S. V. Verbich, S. S. Dukhin, O. Holt, J. Sjoblom, *J. Dispersion Sci. Techn.* **1997**, *18*, 517.
- [49] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495.
- [50] K. Fontenot, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 633.
- [51] K. Landfester, N. Bechthold, S. Forster, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 81.
- [52] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. Ed.* **1973**, *11*, 503.
- [53] J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki, E. Sund, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *26*, 121.
- [54] J. Ugelstad, H. Flogstad, F. K. Hansen, T. Ellingsen, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. Ed.* **1973**, *42*, 473.
- [55] J. Ugelstad, F. K. Hansen, S. Lange, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 507.
- [56] C. Bondy, K. Sollner, *Trans. Farad. Soc.* **1935**, *31*, 0835.
- [57] T. J. Mason, *Ultrasonics* **1992**, *30*, 192.
- [58] W. Lauterborn, C. D. Ohl, *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 65.

- [59] S. Brösel, H. Schubert, *Chem. Eng. Process.* **1999**, *38*, 533.
- [60] M. Barrère, K. Landfester, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5119.
- [61] M. Barrère, K. Landfester, *Polymer* **2003**, *44*, 2833.
- [62] C. Scott, D. Wu, C.-C. Ho, C. Carlos, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4160.
- [63] I. Szele, H. Zollinger, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *112*, 1.
- [64] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, **2001**.
- [65] W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Auflage, S. Hirzel Verlag, **2004**.
- [66] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, **1996**.
- [67] V. Beránek, M. Večeřa, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 3402.
- [68] V. Beránek, P. Vetešník, M. Večeřa, H. Kořínková, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 282.
- [69] V. Beránek, M. Večeřa, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1969**, *34*, 2753.
- [70] V. Macháček, J. Panchartek, V. Štěřba, M. Večeřa, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 844.
- [71] V. Macháček, J. Panchartek, V. Štěřba, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 3410.
- [72] C. Wittwer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 1954.
- [73] H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 1070.
- [74] S. Hünig, O. Boes, *Annalen Chem.* **1953**, *579*, 28.
- [75] Y. Hashida, Kobayash.M, K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2506.
- [76] H. Zollinger, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 335.
- [77] J. A. Miller, E. C. Miller, *J. Exp. Med.* **1948**, *87*, 139.
- [78] K. Hunger, E. F. Paulus, D. Weber, *farbe+lack* **1982**, *88*, 453.
- [79] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp-Lexikon Chemie*, Band 1, 10. Auflage, Thieme-Verlag, **1996**.
- [80] M. H. Charlton, R. Docherty, D. J. McGeein, J. O. Morley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1671.
- [81] G. R. Meredith, J. G. Vandusen, D. J. Williams, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1385.
- [82] M. Chen, L. Yu, L. R. Dalton, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5421.
- [83] D. Winoto, S. H. Carr, *Polymer* **1995**, *36*, 4561.
- [84] V. E. Campbell, P. Paoprasert, J. D. Mykietyn, I. In, D. J. McGee, P. Gopalan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3166.
- [85] H. Saadeh, A. Gharavi, D. Yu, L. P. Yu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5403.
- [86] Y. Q. Tu, Y. Luo, H. Agren, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8971.
- [87] X. Zhang, P. Wang, P. W. Zhu, C. Ye, F. Xi, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1853.
- [88] Y. K. Han, B. C. Kim, B. S. Ko, J. H. Kim, H. S. Na, K. M. Hong, *Patentanmeldung US6743567*, **2003**.

- [89] S. Koike, K. Iwata, *Patentanmeldung JP61118475*, **1986**.
- [90] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp-Lexikon Chemie*, Band 4, 10. Auflage, Thieme-Verlag, **1998**.
- [91] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 4: *Anwendungen von Polymeren*, 6. Auflage, Wiley-VCH, **2003**.
- [92] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, **2007**.
- [93] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, Teubner Verlag, **2007**.
- [94] S. J. Maginn, J. F. Bullock, R. Docherty, *Dyes and Pigments* **1993**, 23, 159.
- [95] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733.
- [96] D. Schäfer, *Tego Coating & Ink Additives*, 2. Ausgabe, Degussa, **2002**.
- [97] H.-G. Elias, *Makromoleküle; Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Auflage, Wiley-VCH, **1999**.
- [98] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **1942**, 150, 336.
- [99] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, 1, 169.
- [100] D. Hunkeler, F. Candau, C. Pichot, A. E. Hemielec, T. Y. Xie, J. Barton, V. Vaskova, J. Guillot, M. V. Dimonie, K. H. Reichert, *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 112, 115.
- [101] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1428.
- [102] J. Reimers, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 1833.
- [103] N. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* **2000**, 33, 4682.
- [104] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, 32, 2679.
- [105] K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 820.
- [106] F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1519.
- [107] T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1965**, 3, 113.
- [108] G. Kaszás, T. Földes-Bereznich, F. Tüdös, *Europ. Polym. J.* **1984**, 20, 395.
- [109] K. F. Odriscoll, J. F. Huang, *Europ. Polym. J.* **1989**, 25, 629.
- [110] K. F. Odriscoll, L. T. Kale, L. H. G. Rubio, P. M. Reilly, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1984**, 22, 2777.
- [111] F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1701.
- [112] J. H. Bradbury, H. W. Melville, *Proc. Royal Soc.* **1954**, 222, 456.
- [113] J. M. Goldwasser, A. Rudin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1982**, 20, 1993.
- [114] G. V. R. Reddy, V. S. Joseph, K. C. Mani, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 398.
- [115] X. L. Xu, X. W. Ge, Z. C. Zhang, M. W. Zhang, *Polymer* **1998**, 39, 5321.
- [116] R. G. Fordyce, G. E. Ham, *J. Polym. Sci.* **1948**, 3, 891.
- [117] E. Mendizabal, R. Rodriguez-Ruvalcaba, V. Rabelero, J. E. Puig, R. Velazquez, V. Castano, *J. Polym. Mater.* **1995**, 30, 167.
- [118] G. V. R. Reddy, *J. Sci. Ind. Research* **1999**, 58, 678.
- [119] L. M. Gan, K. C. Lee, C. H. Chew, S. C. Ng, L. H. Gan, *Macromolecules* **1994**, 27,

- 6335.
- [120] K. C. Lee, L. M. Gan, C. H. Chew, S. C. Ng, *Polymer* **1995**, *36*, 3719.
- [121] V. S. Rodriguez, M. S. El-Aasser, J. M. Asua, C. A. Silebi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 3659.
- [122] H. Huang, H. Zhang, J. Li, S. Cheng, F. Hu, B. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 2029.
- [123] E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (Eds.: P. A. Lovell, M. S. El-Aasser), J. Wiley & Sons, **1997**.
- [124] S. G. Foord, *J. Chem. Soc.* **1940**, 48.
- [125] J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2822.
- [126] C. Ampelli, D. Di Bella, G. Maschio, A. Russo, *J. Loss Prev. Process Ind.* **2006**, *19*, 419.
- [127] J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville, *Trans. Farad. Soc.* **1955**, *51*, 946.
- [128] K. S. Bagdasar'ian, Z. A. Sinitsina, *J. Polym. Sci.* **1961**, *52*, 31.
- [129] A. F. Bickel, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1764.
- [130] K. Ohkita, N. Tsubokawa, E. Saitoh, *Carbon* **1978**, *16*, 41.
- [131] A. S. Kertes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, *21*, 163.
- [132] C. C. Price, D. A. Durham, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 757.
- [133] G. S. Hammond, P. D. Bartlett, *J. Polym. Sci.* **1951**, *6*, 617.
- [134] J. L. Ihrig, S. P. Sood, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1965**, *3*, 1573.
- [135] E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotech.* **2002**, *2*, 1.
- [136] J. L. Luna-Xavier, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 82.
- [137] P. Espiard, A. Guyot, *Polymer* **1995**, *36*, 4391.
- [138] Y. Haga, T. Watanabe, R. Yosomiya, *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *189*, 23.
- [139] P. Viala, E. Bourgeat-Lamy, A. Guyot, P. Legrand, D. Lefebvre, *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 651.
- [140] L. Quaroni, G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10642.
- [141] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4419.
- [142] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4431.
- [143] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4441.
- [144] D. Hoffmann, K. Landfester, M. Antonietti, *Magnetohydrodynamics* **2001**, *37*, 217.
- [145] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, *17*, 5775.
- [146] L. P. Ramirez, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 22.
- [147] K. Landfester, in *Functional Coatings* (Ed.: S. K. Ghosh), Wiley-VCH, **2006**.
- [148] S. Torza, S. G. Mason, *Kolloid-Z., Z. Polym.* **1971**, *246*, 593.
- [149] C. Blaszk, J. Grunitz, M. N. Möller, W. Pauer, H.-U. Moritz, C. Schwede, *Macromol.*

- Symp.* **2007**, 259, 348.
- [150] E. K. Viljanen, S. Langer, M. Skrifvars, P. K. Vallittu, *Dent. Mater.* **2006**, 22, 845.
- [151] M. C. Garcia-Meijide, C. Bravo-Diaz, L. S. Romsted, *Int. J. Chem. Kinetics* **1998**, 30, 31.
- [152] V. Dlask, J. Plocek, *Dyes and Pigments* **1995**, 27, 71.
- [153] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4. Auflage, Springer-Verlag, **1996**.
- [154] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 9. Auflage, Wiley-VCH, **2004**.
- [155] P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker Incorporation, **1984**.
- [156] Canet, *NMR-Konzepte und Methoden*, Springer, **1994**.
- [157] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organische Chemie*, 6. Auflage, Thieme, **2002**.
- [158] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 2: *Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6. Auflage, Wiley-VCH, **2001**.
- [159] W. Köhler, O. Riedel, H. Scherer, *Chemie-Ing.-Techn.* **1972**, 44, 1216.
- [160] W. Köhler, O. Riedel, H. Scherer, *Chemie-Ing.-Techn.* **1973**, 45, 1289.
- [161] A. Zogg, F. Stoessel, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Thermochimica Acta* **2004**, 419, 1.
- [162] D. J. Lamb, C. M. Fellows, B. R. Morrison, R. G. Gilbert, *Polymer* **2005**, 46, 285.
- [163] W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, **1979**.
- [164] D. J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, **2000**.
- [165] W. Mächtle, L. Börger, *Analytical Ultracentrifugation*, Springer-Verlag, **2006**.
- [166] W. Nagl, *Elektronenmikroskopische Laborpraxis*, Springer-Verlag, **1981**.
- [167] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, **2000**.
- [168] P. Samorì, *Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging*, Wiley-VCH, **2006**.
- [169] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, **1987**.
- [170] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, **2003**.
- [171] A. Taden, M. Antonietti, A. Heilig, K. Landfester, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5081.
- [172] H. Kropáčová, J. Panchartek, V. Štěřba, K. Valter, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1970**, 35, 3287.
- [173] S. Z. D. Cheng, S. S. Wu, J. H. Chen, Q. H. Zhuo, R. P. Quirk, E. D. Vonmeerwall, B. S. Hsiao, A. Habenschuss, P. R. Zschack, *Macromolecules* **1993**, 26, 5105.
- [174] J. Falbe, M. Regitz, *Römp-Lexikon Chemie*, Band 2, 10. Auflage, Thieme Verlag, **1997**.
- [175] M. A. Willert, Dissertation: *Prinzipien und Anwendungsmöglichkeiten nichtwässriger und inverser Miniemulsionen*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung Golm, **2001**.
- [176] K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* **2000**, 33, 2370.
- [177] J. B. Müller, L. Blangey, H. E. Fierz-David, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2579.
- [178] D. R. Lide, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 72. Auflage, CRC Press, **1991**.

- [179] J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook*, 3. Auflage., J. Wiley & Sons, **1989**.
- [180] N. Steiert, Diplomarbeit: *Polymerverkapselung von Farbpigment-Nanopartikeln unter Anwendung der Miniemulsionstechnik*, Universität Ulm, **2005**.
- [181] V. I. Eliseeva, *Progr. Org. Coat.* **1985**, *13*, 195.
- [182] M. J. Devon, J. L. Gardon, G. Roberts, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 2119.
- [183] R. F. Boyer, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Ed.: N. M. Bikales), 2. Auflage, J. Wiley & Sons, **1977**.
- [184] B. G. Ranby, K. S. Chan, H. Brumberger, *J. Polym. Sci.* **1962**, *58*, 545.
- [185] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3. Auflage, J. Wiley & Sons, **2001**.
- [186] M. Rummler, Diplomarbeit: *Polymerverkapselung verschiedener Kohlenstoffmodifikationen mittels der Miniemulsionspolymerisation*, Universität Ulm, **2007**.
- [187] Y. Almog, M. Levy, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, *21*, 163.
- [188] W. M. Prest, J. Mosher, R. A. Mosher, *ACS Symposium Series* **1982**, *1200*, 225.
- [189] H. Schlaad, H. Kukula, J. Rudloff, I. Below, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4302.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Katharina Landfester für die interessante Aufgabenstellung, die stets gute Betreuung sowie die weitestgehende Handlungsfreiheit bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Außerdem danke ich:

Frau Prof. Dr. Nicola Hüsing für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

den Firmen Clariant GmbH im Industriepark Frankfurt-Höchst sowie Evonik in Hanau für die gute Zusammenarbeit und die Finanzierung meiner Arbeit, wobei ein besonderer Dank Herrn Dr. Gerald Engel, Herrn Dr. Carsten Plueg sowie Herrn Lothar Balzer für das stete Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit gilt.

Herrn Dr. Ulrich Ziener für die Abteilungsorganisation sowie einige sehr hilfreiche fachliche Gespräche.

den Technikern Marlies Fritz, Mike Wendel, Elvira Kaltendecker, Dr. Carola Hoffmann-Richter und Dr. Wolfgang Röhlke für ihren Einsatz bei der Messung bzw. Herstellung zahlreicher Proben, sowie Herrn Schmid und Herrn Weih für die Unterstützung am Elektronenmikroskop.

den Technikern Magdalene Zimmermann und Günther Weber für ihr Engagement bei zahlreichen Bestellungen und der Herstellung von Tensid. Aber auch aufgrund zahlreicher netter Gespräche über Gott und die Welt gilt euch beiden besonderer Dank.

meinen Praktikantinnen und Praktikanten Christoph Hauser, Stefan Haid, Franziska Graf, Benjamin Baumgärtner und Mirjam Löbert für ihre fleißige Mitarbeit und die zahlreichen Ergebnisse, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Hendrik Frank, Marcel Ruppert, Eyk Schreiber, Max Siebert und Anke Ziegler für die fröhlichen gemeinsamen Abende. Besonderer Dank gilt hier Anke Ziegler für ihre herzliche Art und Max Siebert für die netten Gespräche bei einem Feierabendbier. Ihr habt mit eurer offenen Art sicherlich frischen Wind in die Abteilung gebracht.

allen Angehörigen der OC3, die hier nicht namentlich genannt sind, für ein meist gutes Arbeitsklima.

Andreas Schatzinger, Sonja und Bastian Theisinger und Marissa Volz danke ich für die vielen netten Abende. Marissa, bei dir möchte ich mich ganz besonders für die Unterstützung über fast acht Jahre Uni und ein stets offenes Ohr bedanken. Sonja, insbesondere du hast mit deiner aufgeschlossenen Art dafür gesorgt, dass die Zeit in Ulm doch eine nette Zeit war. Andreas, bei dir möchte ich mich an dieser Stelle noch für deinen Einsatz bei der Bewältigung von Computerproblemen bedanken.

Lieber Douglas, lieber Seppi und lieber Oli, bei euch möchte ich mich an dieser Stelle für Eure Freundschaft bedanken.

Letztendlich gilt mein persönlicher Dank meinem Bruder Patrick und insbesondere meinen Eltern, für so vieles, was ich hier gar nicht alles auflisten kann.

Lebenslauf

Nico Mathias Steiert
Erminger Weg 78
89077 Ulm



geboren am 05. Mai 1980
in Freiburg im Breisgau

Hochschule

- 09/2005 - 10/2008 **Promotion an der Universität Ulm**
 Institut für Organische Chemie III, Prof. Dr. Katharina Landfester
Thema der Dissertation: Reaktionen im begrenzten Raum zur
 Herstellung und Verkapselung von
 Pigmenten
- 04/2003 - 07/2005 **Studium der Wirtschaftschemie an der Universität Ulm**
 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie III, Prof. Dr.
 Katharina Landfester
Thema der Diplomarbeit: Polymerverkapselung von Farbpigment-
 Nanopartikeln unter Anwendung der
 Miniemulsionstechnik
 Abschluss: Diplom (Note 1,3)
- 10/2000 - 03/2003 **Studium der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**
 10/2002 Vordiplom (Note 1,0)

Praktika

- 02/2008 Patentanwaltskanzlei Pfenning, Meinig & Partner GbR in München
 09/2004 - 12/2004 Rhodia Acetow GmbH in Freiburg, Abteilung Forschung &
 Entwicklung

Schule

- 09/1990 - 06/1999 Wentzinger-Gymnasium in Freiburg
 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note 1,3)

Wissenschaftliche Publikationen

Veröffentlichungen

N. Steiert, K. Landfester, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 1111:
„*Encapsulation of Organic Pigment Particles Via Miniemulsion Polymerization*“

N. Steiert, B. Baumgärtner, M. Löbert, K. Landfester, **eingereicht**:
"Diazo Coupling in Miniemulsion"

N. Steiert, K. Landfester, **in Vorbereitung**:
"Production of Polymeric Coatings Containing Carbon Black"

Poster

M. Volz, E. Schreiber, N. Steiert, A. Ethirajan, O. Ghazy, U. Ziener, K. Landfester:
„*Encapsulation of Organic and Inorganic Substances via the Miniemulsion Process*“, GDCh-
Jahrestagung, 17/09/2007-19/09/2007, Ulm, Deutschland.

Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von September 2005 bis Oktober 2008 am Institut für Organische Chemie III - Makromolekulare Chemie und Organische Materialien der Universität Ulm erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ulm, den 06.10.08

Nico Steiert