

Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Polystyrol- und Polyvinylchlorid-Dispersionen mit der Scheibenzentrifuge*

Von JEAN MÜLLER, WERNER STAUFFER und KURT MOSER

Forschungslaboratorium der LONZA AG, Freiburg (Schweiz)

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The particle size and distribution of monodisperse polystyrene and technical poly(vinylchloride) latices in the micron and submicron range are determined by the measurement of the sedimentation time in a disc centrifuge. A comparison of the results determined by centrifugation and electron microscopy is given. The results are in good agreement. The possibilities and limitations of the method for a quantitative determination are discussed.

1. Einleitung

Die Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilung (τ_{CV}) von wäßrigen Dispersionen haben einen großen Einfluß auf verschiedene, anwendungstechnische Eigenschaften. Um diese wichtigen Charakteristiken der Dispersionen zahlenmäßig möglichst quantitativ erfassen zu können, braucht man eine Meßmethodik, die ohne großen Arbeitsaufwand bei relativ einfacher Auswertung zu aussagekräftigen Resultaten führt und gegebenenfalls auch eine schnelle Fabrikationskontrolle ermöglicht. Die konventionellen Methoden, wie z. B. die Untersuchungen im Licht- oder Elektronenmikroskop, Lichtstreuungsmessungen und Ultrazentrifugation sind meist apparativ recht aufwendig, und die Auswertung und Beurteilung der Resultate ist schwierig. Im Vergleich zu diesen Methoden ist die Bestimmung der τ_{CV} mit der Scheibenzentrifuge wesentlich einfacher und schneller und demnach auch für Routineuntersuchungen in Forschung und Fabrikation gut geeignet. Die Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Resultate ist gut, wie der nachfolgend durchgeführte Vergleich mit den elektronenmikroskopischen Bestimmungen zeigt. Um Aussagen über die Verlässlichkeit der Messungen machen zu können, sind definierte, monodisperse Polystyrol-Dispersionen hergestellt und untersucht worden.

2. Prinzip der Scheibenzentrifuge

Die Sedimentation der Dispersionspartikel erfolgt in einer Trägerflüssigkeit innerhalb einer rotierenden, hohlen Scheibe nach dem Prinzip der Zonenzentrifugation. Die schweren Teilchen sedimentieren infolge der auf sie wirkenden größeren Zentrifugalkraft schneller als die leichten Partikel. RANGNES und PALMGREN¹ konnten zeigen, daß die Verwendung eines Trägerflüssigkeitsgemisches mit einem Dichtegradienten eine gleichmäßigere Sedimentation der Teilchen erlaubt. Ferner ver-

hindert ein solches Vorgehen Turbulenzerscheinungen, welche die Messung stören und damit verfälschen können. Die Sedimentation und die damit verbundene Auftrennung der verschiedenen Partikel nach Gewicht bzw. Größe wird über ein Photosedimentometersystem gemessen. Dieser Detektor ist in einem gegebenen Abstand vom Zentrum der Scheibe befestigt.

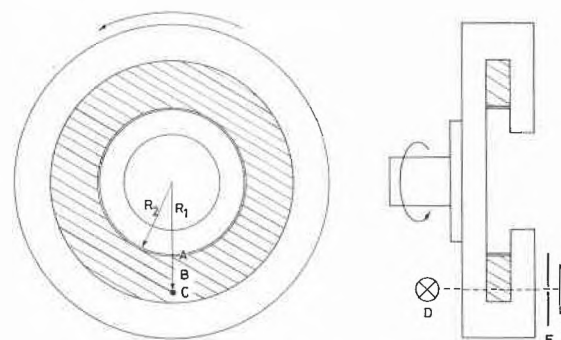


Abb. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung (A Pufferzone, B Trägerflüssigkeit mit Dichtegradient, C Photosedimentometer mit Lichtquelle D, Photozelle E und Blende F)

Die durch die Sedimentation der Dispersionspartikel in der Trägerflüssigkeit verursachte Trübung kann mit dieser Meßvorrichtung laufend verfolgt werden, indem die Lichtintensität als Funktion der Sedimentationszeit mit einem Schreiber registriert wird (scheinbare τ_{CV}).

3. Experimentelles

3.1. Herstellung der Polystyrol-Dispersionen

Die Polystyrol-Dispersionen mit Teilchengrößen im Bereich von technischen PVC-Dispersionen sind nach Angaben von DEZELIC *et al.*² durch Polymerisation mit Latexvorlage wie folgt hergestellt worden:

Ansatz zur Herstellung einer Polystyrol-Dispersion mit sehr kleiner Teilchengröße (M_1):

Monomeres (M):	Styrol, redestilliert	20	%
Emulgator (E):	Dihexylbernsteinsäure-Natriumsalz	1	%
Initiator (I):	$K_2S_2O_8$	0,1	%
Puffer (R):	$NaHCO_3$	0,125	%
Wasser:		ad 100	%
Reaktionsbedingungen: 50 °C, 24 h. unter ständigem Umrühren, N_2 -Atmosphäre			

Ansatz zur Herstellung der Polystyrol-Dispersionen M_2 , M_3 , M_4 und M_5 : Die Herstellung erfolgt in zwei Etappen. Zuerst werden die Latexvorlagen zubereitet, wobei die Disper-

* Eingegangen am 21. Dezember 1972.

sionen mit den kleineren Teilchen als Keime für Dispersionen mit größeren Teilchen dienen (Beispiel: M_1 dient als Keim zur Herstellung von M_2). Anschließend erfolgt die eigentliche Polymerisation.

A) Keimbildung:

Monomeres (M):	Styrol, redestilliert	10 bis 20	%
Polymeres (P):	Dispersion M_n	2 bis 8	%
Emulgator (E):	Dihexylberstein- säure-Natriumsalz	0,02 bis 0,08%	
Wasser:		80	%
		vom Endvolumen	

Tabelle 1. Versuchsbedingungen

Dispersion	{M} %	Keim- dispersion	{M}/[P]	{E} %
M_2	20	M_1	9,8	0,075
M_3	10	M_2	1,86	0,069
M_4	10	M_3	1,50	0,054
M_6	10	M_4	1,38	0,035

Reaktionsbedingungen: 20°C, 20 h. unter ständigem Umrühren, N_2 -Atmosphäre

B) Polymerisation:

Zur gemäß A) hergestellten Latexvorlage werden zugefügt:

Initiator (I):	$K_2S_2O_8$	0,2 %
Puffer (R):	$NaHCO_3$	0,25%
Wasser:		ad 100 %

Reaktionsbedingungen: 70°C, 7 h. unter ständigem Umrühren, N_2 -Atmosphäre

3.2. Elektronenmikroskopie

Die Teilchengrößen der Dispersionen sind mit einem Elektronenmikroskop AEI (Typ EM6B) bestimmt worden:

Die zu untersuchende Dispersion wird in einer Konzentration von 0,2 bis 0,5% direkt auf ein 100-«Mesh»-Gitter (Film: Parlodion) versprüht. Anschließend wird bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Kontrastierung erübrigt sich bei dieser Präparationsart.

3.3. Scheibenzentrifuge

Die τ_{CV} ist mit einer Joyce-Loebl-Scheibenzentrifuge mit Photosedimentometerzusatz wie folgt durchgeführt worden:

Die Trägerflüssigkeit (0,5 g Glycerin in 20 ml Wasser) wird in die Hohlplatte der Zentrifuge eingefüllt und vorsichtig mit 1 ml 30% Äthanol (mit 0,01‰ Eosin gefärbt) überschichtet. Durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Tourenzahl wird ein Dichtegradient und durch Zugabe von 1 ml 30% Äthanol eine Pufferzone erzeugt. Nachher erfolgt automatisch eine Synchronisation der Tourenzahl auf den gewünschten Wert. Für die Messung werden je 0,1 bis 0,25 ml einer 0,1prozentigen wässrigen Dispersion eingespritzt. Bei starker Neigung zu Agglomeratbildung wird vorgängig mit Ultraschall (21,5 kHz) behandelt.

4. Auswertungen

Aus den mit der Scheibenzentrifuge bestimmten Sedimentationszeiten t_i können die Durchmesser d_i der Teilchen i unter Benutzung des Stokes'schen Gesetzes wie folgt berechnet werden:

$$d_i^2 = \frac{6,299 \cdot 10^9 \eta}{\omega^2 (\rho_2 - \rho_1) t_i} \log \frac{R_1}{R_2}$$

d_i	Durchmesser der Teilchen i in μ
η	Viskosität der Trägerflüssigkeit in Poise
ω	Tourenzahl U/min
ρ_1	Dichte der Trägerflüssigkeit in g/cm ³
ρ_2	Dichte der Teilchen in g/cm ³
t_i	Sedimentationszeit (min) der Teilchen i zwischen R_1 und R_2
R_1	Meßradius in cm
R_2	Einspritzradius in cm

Diese Beziehung gilt im Prinzip nur für unendlich kleine Konzentrationen. Um diesen Konzentrationseinfluß durch eine Extrapolation von C gegen O zu eliminieren, sind mehrere Messungen bei verschiedenen, möglichst kleinen Ausgangskonzentrationen notwendig. Bei breiten τ_{CV} ist der Konzentrationseinfluß vernachlässigbar klein, da die Dispersion bei der Auftrennung durch Sedimentation in der Scheibenzentrifuge durch die Trägerflüssigkeit verdünnt wird.

Die durch Lichtintensitätsmessung bestimmte Trübung τ_i ist nicht direkt proportional zur Konzentration einer bestimmten Teilchensorte i , da nach der Mie'schen Theorie⁴ der Proportionalitätsfaktor vom Brechungsindex und von der Teilchengröße abhängt. Die Trübungsmessung ergibt demnach keine reale, sondern eine scheinbare τ_{CV} , falls die Einflüsse vor allem der Teilchengröße nicht entsprechend berücksichtigt werden. Experimentelle Untersuchungen³ haben gezeigt, daß bei der Bestimmung der Konzentration durch Trübungsmessung die feinteiligen Partikel zu schwach, die gröberen zu stark wiedergegeben werden. Diese Effekte können bei engen τ_{CV} in den meisten Fällen vernachlässigt werden, hingegen müssen sie bei breiten τ_{CV} durch Eichung und Einführung entsprechender Korrekturfaktoren beachtet werden.

In Analogie zu den Bestimmungen der Molekulargewichte kann als Maß für die Breite der Verteilung der sogenannte Uneinheitlichkeitsfaktor U aus Zahlenmittel d_n und Gewichtsmittel d_w der Teilchendurchmesser bestimmt werden.

Für kugelförmige Teilchen gelten folgende Beziehungen⁸:

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}}$$

$$d_w = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^3}}$$

$$U = d_w^3 / d_n^3$$

Die Teilchendurchmesser d_i lassen sich aus den Sedimentationszeiten berechnen, n_i erhält man näherungsweise unter Berücksichtigung der Teilchendurchmesser aus den Lichtintensitätsmessungen, und somit ergeben sich die beiden Größen d_n und d_w . Analog zu den Bestimmungen der τ_{CV} mit der Scheibenzentrifuge sind auch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen durch Ausmessen der Teilchendurchmesser d_i und Auszählen der Anzahl Teilchen n_i ausgewertet worden.

5. Diskussion der Resultate

5.1. Polystyrol-Dispersionen

In Abb. 2 sind die Sedimentationszeiten von Polystyrol-Dispersionen mit mittleren Teilchengrößen im Bereich zwischen $0,16$ und $2,5 \mu$ für verschiedene Tourenzahlen dargestellt.

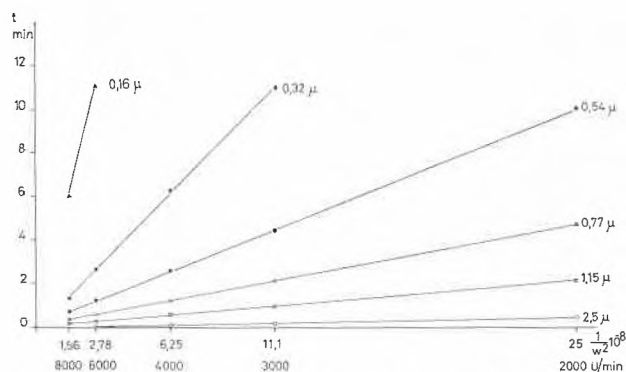


Abb. 2. Sedimentationszeiten in Abhängigkeit von der Tourenzahl

Der lineare Zusammenhang zwischen t_i und $1/w^2$ zeigt die Gültigkeit der in Kapitel 4 behandelten Auswertungsgrundlagen. Während Teilchen von $2,5 \mu$ auch bei kleinen Tourenzahlen (2000 U/min) schon nach weniger als einer Minute sedimentiert sind, können Partikel kleiner als $0,1 \mu$ auch bei 8000 U/min kaum mehr während einer vernünftigen Zeit gemessen werden. Es hat sich gezeigt, daß bei Dispersionen mit breiter τ_{GV} keine optimal günstigen Versuchsbedingungen für den ganzen Bereich gefunden werden können. Für die Charakterisierung eines Produktes mit breiter τ_{GV} sind Messungen bei unterschiedlichen Tourenzahlen empfehlenswert. Die günstigsten Versuchsbedingungen können Abb. 2 entnommen werden.

Die nach einer Vorschrift von DEZELIC *et al.*² für diese Messungen hergestellten Polystyrol-Dispersionen M_2 bis M_5 sind elektronenmikroskopisch und mit der Scheibenzentrifuge untersucht worden und haben die in Abb. 3 bis

5 zusammengestellten Resultate ergeben. Zur statistischen Auswertung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ungefähr 500 Teilchen ausgemessen und ausgezählt und der Prozentsatz gleicher Größe in einem Histogramm (Abb. 4) graphisch dargestellt.

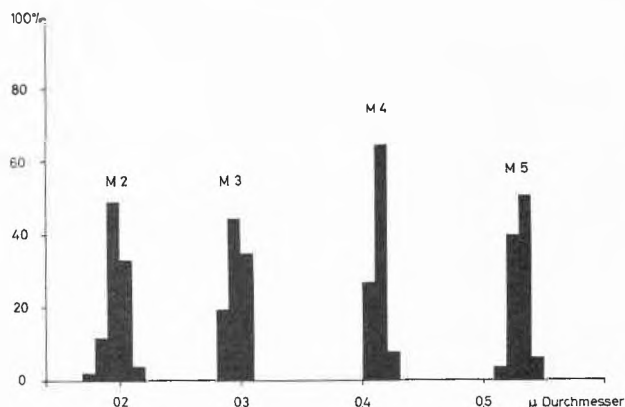


Abb. 4. Histogramme der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Polystyrol-Dispersionen M_2 bis M_5

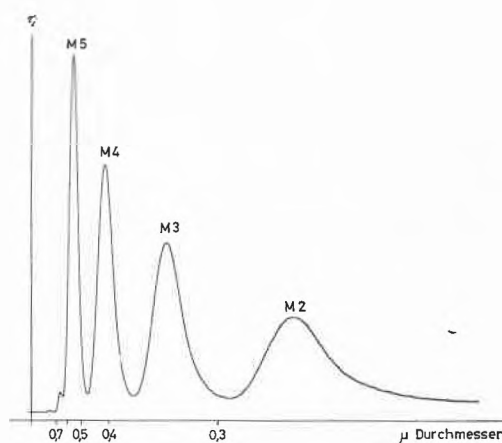


Abb. 5. Bestimmung der τ_{GV} eines Gemisches der Polystyrol-Dispersionen M_2 bis M_5 (gleiche Konzentrationen) mit der Scheibenzentrifuge (Tourenzahl: 8000 U/min)

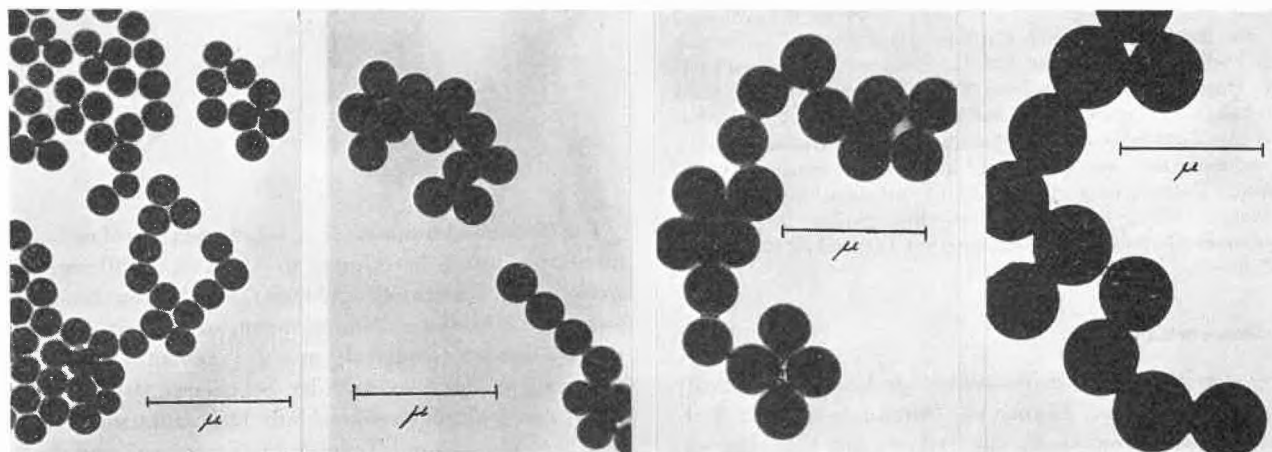


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Polystyrol-Dispersionen M_2 bis M_5

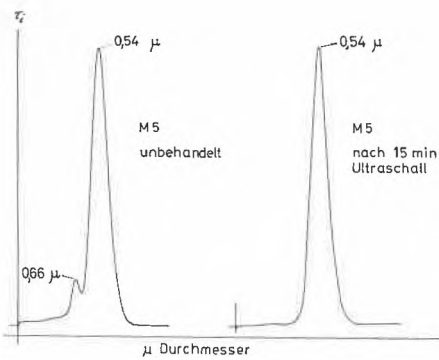


Abb. 6. τ_{cv} der unbehandelten bzw. mit Ultraschall behandelten Dispersion M_5 (Tourenzahl: 8000 U/min)

Abb. 5 zeigt zusätzlich zu den nach der elektronenmikroskopischen Auswertung erwarteten vier Hauptpeaks ein Nebenmaximum bei etwa $0,66 \mu$. Es ist vermutet worden, daß bei der Herstellung oder Lagerung Agglomerationen auftreten. Das Nebenmaximum verschwindet nach der Behandlung mit Ultraschall.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und die Bestimmungen der τ_{cv} mit der Scheibenzentrifuge sind nach den in Kapitel 4 beschriebenen Grundlagen ausgewertet worden.

Ein Vergleich der Resultate zeigt, daß die aus der scheinbaren τ_{cv} mit der Scheibenzentrifuge ermittelten

Tabelle 2. Vergleich der Teilchengrößen und Uneinheitlichkeiten U der Polystyrol-Dispersionen M_2 bis M_5

		M_2	M_3	M_4	M_5
Elektronenmikroskopie	\bar{d}	0,198	0,297	0,413	0,531
	d_n	0,198	0,297	0,413	0,531
	d_w	0,199	0,298	0,413	0,531
	U	1,02	1,01	1,00	1,00
Scheibenzentrifuge	d_{Max}	0,242	0,342	0,341	0,599
	d_n	0,235	0,334	0,429	0,585
	d_w	0,238	0,338	0,431	0,593
	U	1,05	1,04	1,03	1,03

\bar{d} Arithmetisches Mittel

d_{Max} Teilchengröße im Maximum der Verteilungskurve

Teilchendurchmesser und die Uneinheitlichkeitsfaktoren U generell etwas höher liegen als die aus EM-Untersuchungen erhaltenen Daten. Durch die Einführung von Korrekturfaktoren (Berechnung der realen τ_{cv}) lassen sich die nach beiden Methoden bestimmten Werte anpassen³. Auf die Durchführung solcher Rechnungen wird an dieser Stelle verzichtet, da der Rechenaufwand recht groß und für Routineuntersuchungen vielfach nicht lohnend ist. In der Praxis genügt meistens der Vergleich der scheinbaren τ_{cv} zur Charakterisierung der Produkte.

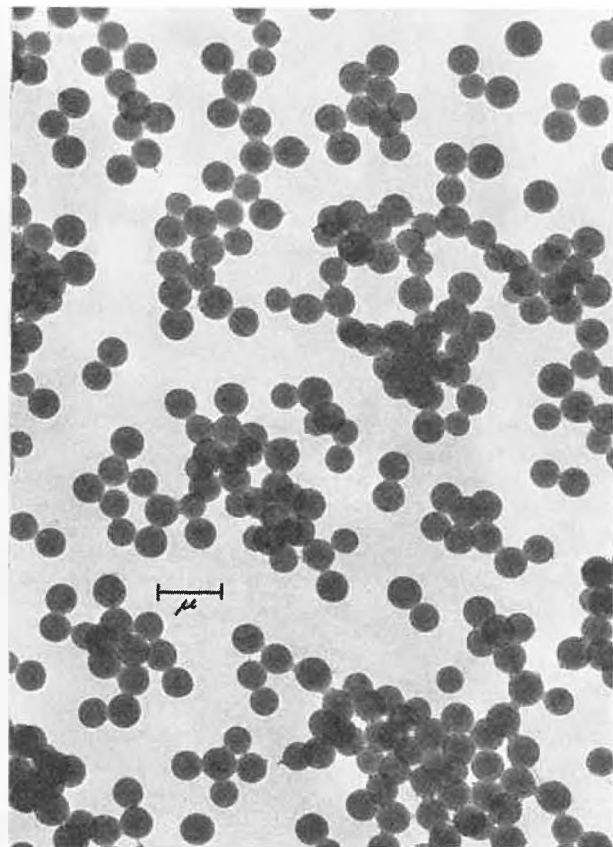
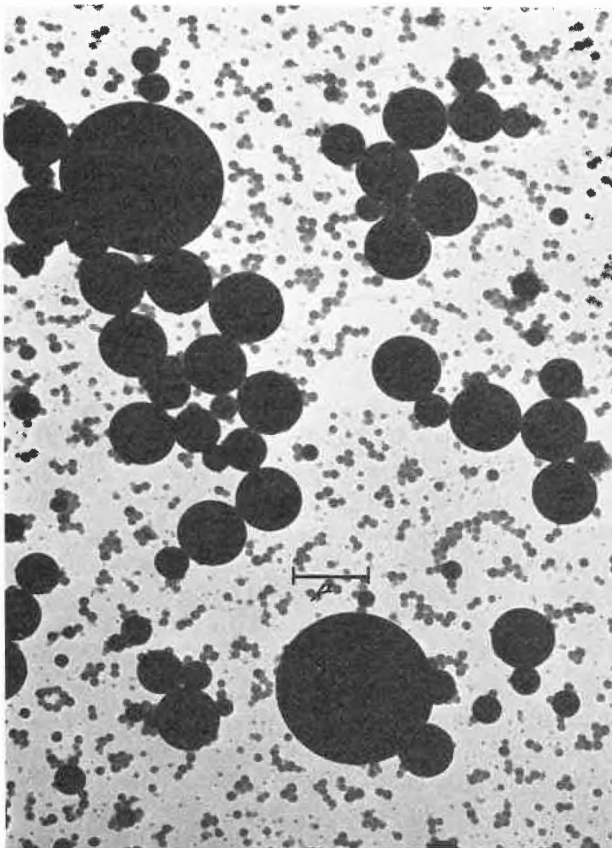


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Polyvinylchlorid-Dispersionen PVC 1 und PVC 2

5.2. Polyvinylchlorid-Dispersionen

An zwei unterschiedlich hergestellten Polyvinylchlorid-Dispersionen soll kurz gezeigt werden, daß sich die Scheibenzentrifuge auch für die schnelle und reproduzierbare Untersuchung der τ_{GV} von technischen Produkten gut eignet.

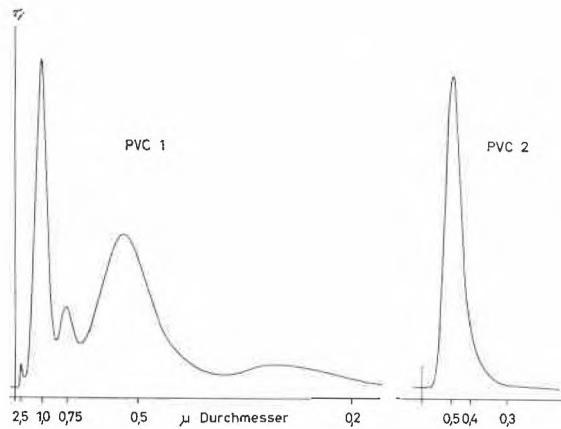


Abb. 8. τ_{GV} der Polyvinylchlorid-Dispersionen PVC 1 und PVC 2

Die beiden Produkte unterscheiden sich nicht nur im mittleren Teilchendurchmesser, sondern vor allem auch in der Breite der τ_{GV} , was aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich, in den Sedimentationskur-

ven jedoch noch mit mehr Einzelheiten zum Ausdruck kommt. Die Berechnungen zeigen, daß auch die Uneinheitlichkeitsfaktoren U erwartungsgemäß recht unterschiedlich sind (PVC 1: $U = 4,4$, PVC 2: $U = 1,17$).

Die Differenzen der mittleren Teilchendurchmesser, bestimmt mit den beiden Methoden, liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Polystyrol-Dispersionen.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. P. SPRUMONT (Anatomisches Institut der Universität Fribourg/Schweiz) für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und den Herren Dr. R. NICOLET und Dr. M. BRUNOLD für die Bereitstellung der Dispersionen.

Literatur

- 1 P. RANGNES und O. PALMGREN, *J. Polymer Sci.* 33 (1971) 181.
- 2 N. DEZELIC, J. J. PETERS und G. J. DEZELIC, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 242 (1970) 1142.
- 3 W. SCHOLTAN und H. LANGE, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 250 (1972) 782.
- 4 G. MIE, *Ann. Physik* 25 (1908) 377.
- 5 J. B. NICHOLS, E. D. BAILEY und E. O. KRAMER, *84th Meeting of the Amer. Chem. Soc., Division of Colloid Chemistry, Denver 1932.*
- 6 H. W. McCORNICK, *J. Coll. Sci.* 19 (1964) 173.
- 7 H. J. CANTOW, *Makromol. Chem.* 70 (1964) 130.
- 8 G. J. DEZELIC, M. WRISCHER, Z. DEVIDE und J. P. KRATOHOVIL, *Kolloid-Z.* 171 (1960) 42.
- 9 W. HELLER und W. PANGONIS, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 498.