

Funktionalisierte Latexpartikel

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg - Universität Mainz

vorgelegt von

Kristina Margarit-Puri

geb. in Temeschburg (Rumänien)

Mainz 2001

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2001

Die Wissenschaft gleicht einer Kugel, die ununterbrochen wächst.
In dem Maß wie ihr Umfang zunimmt,
wächst auch die Zahl ihrer Berührungspunkte mit dem Unbekannten.

Blaise Pascal

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	1
SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	5
1 EINLEITUNG	8
2 ZIELSETZUNG	11
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	12
3.1 Grenzflächen- und Oberflächenspannung	12
3.2 Oberflächenspannungsmessung	14
3.3 Tenside	15
3.3.1 Tenside	16
3.3.2 Charakterisierung von Tensiden	20
3.4 Wässrige Polymerdispersionen	22
3.4.1 Emulsionspolymerisation	24
3.4.1.1 Mechanismus der Emulsionspolymerisation	24
3.4.1.2 Polymerisierbare Tenside in der Emulsionspolymerisation	29
3.4.2 Miniemulsionspolymerisation	30
3.4.3 Bestimmung der Größe der Polymerpartikel	31
3.4.3.1 Photonenkorrelationsspektroskopie – Dynamische Lichtstreuung	31
3.4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie	35
3.4.4 Charakterisierung der Teilchenoberfläche. Die Oberflächenladung	38
3.4.4.1 Konduktometrische Titration	39
3.4.4.2 Zetapotential ^[66, 86-88]	43
3.4.4.3 Polyelektrolyttitration	49
3.4.5 Stabilität der Dispersionen – DLVO-Theorie	50
3.5 Funktionalisierung von Carboxyl-Latices	52
3.5.1 Methoden zur Charakterisierung von funktionalisierten Latizes	54
3.5.1.1 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)	55
3.5.1.2 Fluoreszenz – Korrelations – Spektroskopie (FCS)	56

3.6	Latex-Immunoassays	61
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN	64
4.1	Polymerisierbare 5-n-Alkoxyisophthalsäurederivate als Tenside	64
4.1.1	Synthese	65
4.1.1.1	Darstellung der 5-(10-Undecenyloxy)isophthalsäure (ISA-Vinyl) (4)	65
4.1.1.2	Darstellung der Styrylderivate: 5-(11-(4-Vinylphenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (ISA-Sty) (12), 5-(11-(2-(Prop-1-enyl)phenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (ISA-Pr) (13)	66
4.1.1.3	Darstellung der 5-(11-(1-Methacryloxy)undecylen)isophthalsäure ^[20] (ISA-Met) (16)	68
4.1.1.4	Darstellung der 5-(10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen)isophthalsäure (ISA-Bu) (21)	68
4.1.2	Tensideigenschaften und Aggregationsverhalten	69
4.1.3	Zusammenfassung	77
4.2	Emulsionspolymerisation	78
4.2.1	Isophthalate als Surfmere in der Emulsionspolymerisation	79
4.2.1.1	Batch-Emulsionspolymerisation	80
4.2.1.2	Emulsionspolymerisation in einem Batch-Zweistufenprozess	101
4.2.1.3	Emulsionspolymerisation – Zweistufiges Verfahren	107
4.2.2	Zusammenfassung	109
4.3	Oberflächenfunktionalisierung von Latexteilchen	110
4.3.1	Veresterung der Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche	110
4.3.2	Amidierung der Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche	113
4.3.2.1	Reaktion der Carboxyl-Latizes mit Thiol-Aminen (Amidierung)	115
4.3.2.2	Bunte Partikel - Teil I: Reaktionen mit Amino-Farbstoffen (Amidierung)	120
4.4	Anwendung der Latexteilchen bei der Herstellung von Immunoassays	140
4.4.1	Adsorption von Proteinen	141
4.4.2	Chemisorption von Proteinen (Amidierung)	147
4.4.3	Modell eines Latex-Immunoassay	149

4.5	Modifizierung von Oberflächen mit Latexteilchen - Chemisorption auf silanisierten Oberflächen	153
4.6	„Bunte Partikel“ - Teil II: Miniemulsionspolymerisation	159
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	167
6	EXPERIMENTELLER TEIL	172
6.1	Analytische Meßverfahren und –geräte	172
6.1.1	Ringtensiometrie	172
6.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie	172
6.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	173
6.1.4	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	174
6.1.5	Zetapotentialbestimmung	174
6.1.6	Partikelladung	174
6.1.6.1	Partikelladungsdetektor	174
6.1.6.2	Konduktometrische Titration	175
6.1.7	SD-TOF-MS (Spontaneous Desorption Time of Flight Mass Spectrometry)	175
6.1.8	Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS)	175
6.1.9	Dichtebestimmung	176
6.2	Präparationsvorschriften	177
6.2.1	Instrumentelle Analytik	177
6.2.2	Synthese der Tenside	177
6.2.2.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	177
6.2.2.2	Allgemeine Arbeitsanleitungen	178
6.2.2.3	Synthesevorschriften	179
6.3	Emulsionspolymerisation und Miniemulsionspolymerisation	194
6.3.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	194
6.3.2	Emulsionspolymerisation	194
6.3.2.1	Batch-Verfahren	194
6.3.2.2	Semikontinuierliches Verfahren	195
6.3.2.3	Saat-Polymerisation – Zweistufenprozess	195
6.3.3	Miniemulsionspolymerisation	195
6.3.4	Reinigung der Polymerdispersionen	196

Inhaltsverzeichnis

6.3.5	Charakterisierung der Dispersionen	196
6.3.5.1	Feststoffgehalt	196
6.3.5.2	Umsatzbestimmung	197
6.3.5.3	Stabilitätstests	197
6.4	Chemische Modifizierung der Latexoberflächen	197
6.4.1	Veresterung der Carboxyl-Gruppen	197
6.4.2	Amidierung der Carboxyl-Gruppen	198
6.5	Chemisorption auf silanisierten Oberflächen	198
6.6	Modifizierung der Latexoberflächen mit Rinderserumalbumin (RSA)	199
6.7	Immunoassays	200
6.7.1	System Biotin/Avidin	200
7	ANHANG	201
7.1	Fehlerfortpflanzung der Mittelwertfehler	201
7.1.1	Mittelwertfehler des hydrodynamischen Radius ΔR_h	201
7.1.2	Mittelwertfehler des berechneten Diffusionskoeffizienten ΔD_L	202
7.1.3	Mittelwertfehler der Größe N_L (Anzahl der an Partikel gebundenen fluoreszierenden Moleküle) ΔN_L	202
7.1.4	Mittelwertfehler der Größe N_S (Anzahl der nicht gebundenen fluoreszierenden Moleküle) ΔN_S	203
8	LITERATURVERZEICHNIS	204

Symbole und Abkürzungen

a	Kopfgruppenplatzbedarf
Amino-PMI	N-(2,3-Diisopropylphenyl)-9-aminoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid
Amino-Ph-PMI	N-(2,3-Diisopropylphenyl)-9-(4-aminophenyl)perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid
Amino-Ph-BTI	N-(2,3-Diisopropylphenyl)-1,6-(4-isobutylphenoxy)-9-(3-aminophenyl)-benzooilterylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid
CMC	Kritische Mizellare Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
d_h	hydrodynamischer Durchmesser
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie
DMF	N,N-Dimethylformamid
EE	Ethylacetat
EELS	Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie
ESI	Elektronenspektroskopische Abbildung
EtOH	Ethanol
F	Faraday Konstante (96487 C/mol)
FCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
$G(\tau)$	Korrelationsfunktion
HLB	Hydrophilic-Lipophilic-Balance
IR	Infrarotspektroskopie
ISA	5-Hydroxyisophthalsäure
ISA-Bu	5-(10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen)isophthalsäure
ISA-Met	5-(11-(1-Methacryloxy)oxyundecylen)isophthalsäure
ISA-Pr	5-(11-(2-(Prop-1-enyl)phenoxy)undecyloxy)isophthalsäure
ISA-Sty	5-(11-(4-Vinylphenoxy)undecyloxy)isophthalsäure
ISA-Vinyl	5-(10-Undecyloxy)isophthalsäure
k	Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
MeOH	Methanol
N	Aggregationszahl der Tensidmoleküle
N_A	Avogadro-Zahl ($6,023 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol)
NaDS	Natriumdodecylsulfat

Symbole und Abkürzungen

NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
N_p	Anzahl der Partikel
P	kritischer Packungsparameter
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PBMA	Polybutylmethacrylat
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
Q	Ladung / Flächeneinheit
R	Gaskonstante (8,314 J/mol K)
RA	Rheumatische Arthritis
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_h	hydrodynamischer Radius
RSA	Rinderserumalbumin
RT	Raumtemperatur
SD-TOF-MS	Spontaneous Desorption Time of Flight Mass Spectrometry
SNOM	Scanning Near-Field Microscopy
Sty-Ph-PMI	N-(2,3-Diisopropylphenyl)-9-(4-vinylphenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid
Sty-Ph-BTI	N-(2,3-Diisopropylphenyl)-1,6-(4-isobutylphenoxy)-9-(3-vinylphenyl)-benzoterrylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid Sty-Ph-BTI
T	Temperatur (K)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
vis.	Sichtbarer Wellenlängenbereich des Lichtspektrums
V_p	Volumen eines Teilchens

Symbole und Abkürzungen

ε	Dielektrizitätskonstante
γ	Oberflächenenergie
Γ	Oberflächenkonzentration
δ	Dichte
Λ	molare Leitfähigkeit
η	dynamische Viskosität
τ	Diffusionszeit
$v_{\text{Molekül}}$	Molekülvolumen
μ_e	elektrophoretische Mobilität
ζ	Zetapotential
Ψ	elektrisches Potential

1 Einleitung

Polymerdispersionen sind aus dem heutigen Leben praktisch nicht mehr wegzudenken. Die breite Anwendungspalette dieser Systeme beruht auf den speziellen Eigenschaften kolloidaler Systeme und der einfachen Herstellung. Kolloide sind Gemische, in denen kleine Teilchen in einem festen, flüssigen oder gasförmigen Medium fein verteilt sind. Da die Gesamtoberfläche im Vergleich zur Masse der Partikel sehr groß ist, wird verständlich, wieso die meisten Eigenschaften solcher Systeme von der Beschaffenheit der Oberfläche geprägt werden. Kolloidale Systeme, die in der Natur sehr häufig vorkommen wie Milch, Blut, Rauch, Kalkmilch oder Pflanzensäfte wie Naturkautschuk beschäftigen die Naturwissenschaftler seit vielen Jahren. Neben vielen anorganischen Kolloiden haben in der Industrie, wie auch im akademischen Bereich, organische Polymerkolloide eine sehr große Bedeutung. Als wichtigste Herstellungsmethode für Polymerkolloide hat sich in den letzten Jahren die Emulsionspolymerisation etabliert. Die Entwicklung des Verfahrens begann in Deutschland während des Ersten Weltkrieges. Die Idee war, Werkstoffe herzustellen, die dem Naturlatex ähneln. 1932 wurde das erste funktionierende Emulsionspolymerisationsverfahren patentiert.^[1] Ein Lieferstopp von Naturkautschuk an die USA während des Zweiten Weltkrieges führte 1940 zum Bau der ersten großtechnischen Anlage für die Synthesekautschukherstellung.^[2]

Ein Gebiet der heutigen Forschung auf dem Gebiet der Kolloidchemie und -Physik geht in Richtung der Optimierung der Systeme für bestimmte Anwendungen. Eine andere Forschungsrichtung, die vor allem durch die Entwicklung besserer analytischer Methoden vorangetrieben wurde, ist die Änderung makroskopischer Eigenschaften mit der Änderung der Oberflächeneigenschaften der einzelnen Partikel.

Als neueres Verfahren für die Herstellung von Polymerdispersionen ist die Miniemulsionspolymerisation zu erwähnen. Diese Methode fand in den letzten Jahren (die erste Beschreibung des Prozesses wurde 1973^[3] veröffentlicht) eine rasante Entwicklung. Damit ist es sehr einfach möglich, anorganische Materialien in Polymerpartikel einzubauen.^[4]

Die vielen Vorteile der Polymerisationen in dispersen Systemen (guter Wärmetransport während der Reaktion, vollständige Polymerisation der Monomere, hohe Molmassen der Polymere) haben Polymerkolloide für viele industrielle Anwendungen interessant gemacht. So werden z.B. Polymerdispersionen bei der Farbenherstellung,^[5] Klebstofffabrikation oder als

Oberflächenbeschichtungen^[6] eingesetzt. In den letzten 20 Jahren wurden Latizes für immer mehr biomedizinische Anwendungen^[7] genutzt.

Polymerisationen in dispersen Systemen weisen auch einige Nachteile auf. Dem System werden zur Stabilisierung der sehr großen Oberfläche Tenside zugesetzt. Die Emulgatoren, die im System verbleibenden Initiatorfragmente und die während der Polymerisation entstandenen Oligomere sind sehr schwer aus der fertigen Polymerdispersion entfernbar und können bei manchen Anwendungen wie z.B. bei Beschichtungsmitteln störend wirken.^[8, 9] Die Tenside können nach der Trocknung durch Migration hydrophile Bereiche bilden. Diese haben eine schlechtere Korrosionsschutzwirkung an der Oberfläche. Ein möglicher Weg, diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist der Einsatz von reaktiven Tensiden wie Surfmeren, Transurfagentien oder Iniferen. Diese sind Substanzen, die zwei Eigenschaften vereinen:

- die eines Tensides und eines Monomers: die **Surfmere**;
- die eines Initiators und eines Tensids: die **Inifere**;
- die eines Transferreagenz und eines Emulgators: die **Transurfagentien**.^[10]

Mit dem Einsatz dieser Substanzen erreicht man nicht nur bessere Filmbildungseigenschaften, sondern auch eine höhere Stabilität gegenüber Elektrolytlösungen, Gefrier-Tau-Zyklen oder Scherbelastungen, da in diesen Systemen die Migration des Tensids von der Oberfläche des Polymers unterbunden wird. Bei der Nutzung von Iniferen muss berücksichtigt werden, dass eine Änderung der Konzentration im Gesamtsystem eine gravierende Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Im Falle der Transurfagentien wird durch die Mengenänderung die Kettenlänge der Polymere beeinflusst. Mit Hilfe der Surfmerer kann die Größe der Polymerpartikel und bei geladenen Tensiden auch gleichzeitig die Oberflächenladung der Polymerteilchen kontrolliert werden. Da die polymerisierbaren Tenside sehr vielversprechend hinsichtlich der von ihnen induzierten Eigenschaften sind, fand in den letzten Jahren in mehreren Arbeitskreisen in Europa eine intensive Erforschung dieser Substanzen statt.^[11]

Wenig Beachtung fanden die Carboxyl-Surfmerer, obwohl die ersten Emulsionspolymerisationen mit Substanzen dieser Art zum ersten Mal von *B.W. Greene* schon vor 20 Jahren durchgeführt wurden.^[12] Bei den damaligen Untersuchungen lag das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung der Partikel, um sie danach als Modell-Kolloide in Stabilitätsstudien einzusetzen.^[13] 1988 folgte in der Gruppe von *J. Guillot* die Synthese und die Copolymerisation von Natrium Acrylamidoundecanoat mit Styrol und Butylacrylat.^[14] Später

Natrium Acrylamidoundecanoat mit Styrol und Butylacrylat.^[14] Später erforschte der gleiche Arbeitskreis auch die Oberflächenbeschaffenheit der erhaltenen Latizes.^[15] Innerhalb des Europäischen Programms^[11] untersuchten zwei Arbeitskreise die Copolymerisation mit Carboxyl-Surfmeren (Na-Salze des Halbesters der Maleinsäure).^[16, 17] *Guyot*^[18] prüfte später an den Dispersionen die Stabilität gegenüber unterschiedlichen Belastungen wie hohe Salzkonzentration und Scherbelastung. Die Eigenschaften dieser Dispersionen (hergestellt mit den polymerisierbaren Tensiden) wurden danach mit den Charakteristika der Latizes, die mit den nichtpolymerisierbaren-Halbestern bzw. -Halbamiden der Succinsäure hergestellt wurden, verglichen. In einer zweiten Publikation der gleichen Gruppe wurden die Eigenschaften der Filme, die aus den oben genannten Dispersionen hergestellt wurden, publiziert.^[19]

In unserem Arbeitskreis konnte *P. Reb*^[20] zeigen, dass Dikalium-Isophthalate sehr gute Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation sind. Weitere Untersuchungen ergaben, dass Styryl-Derivate dieser Substanzen auch sehr gut mit Styrol copolymerisieren.^[21]

Die einfache Funktionalisierung der carboxyl-modifizierten Polymerpartikel macht diese für viele praktische Anwendungen attraktiv. Eine mögliche Anwendung dieser modifizierbaren Latexpartikel ist die Herstellung von Immunoassays. Dabei können die Carboxylfunktionen an der Partikeloberfläche mit Aminofunktionen eines Antigens oder Antikörpers reagieren. Für die bessere Visualisierung der nachfolgenden Immunreaktion (Antigen + Antikörper) können die Latexpartikel mit Farbstoffen markiert werden.

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von carboxylfunktionalisierten Latexpartikel mit Hilfe der Emulsionspolymerisation und der Miniemulsionspolymerisation. Die Einführung der Carboxylfunktionen an der Oberfläche der Partikel soll mit Hilfe von Surfmern erfolgen. Für die Präparation der Emulgatoren (polymerisierbare Derivate der Alkoxyisophthalsäure) sollen neue, einfache Synthesen entwickelt werden. Vor dem Einsatz als Surfmer werden diese Substanzen hinsichtlich ihrer Tensideigenschaften untersucht. Anschließend soll das Copolymerisationsverhalten dieser funktionalen Monomere mit dem Hauptmonomeren (Styrol und Butylmethacrylat) erforscht werden.

Die hergestellten Carboxyl-Latizes werden anschließend an der Oberfläche funktionalisiert. Zur Visualisierung der Reaktion sollen Fluoreszenzfarbstoffe als Reagenzien eingesetzt werden. Die Charakterisierung der funktionalisierten Partikel wird mit Hilfe der aus der klassischen Analytik bekannten Methoden wie konduktometrische Titration, IR-, UV-Vis- Spektroskopie, aber auch mit Hilfe der Messmethoden, die für kolloidale Systeme spezifisch sind, wie Polyelektrolyttitration, Zetapotentialmessung, PCS (Photonenkorrelationsspektroskopie), TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) und EELS/ESI (Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie / elektronenspektroskopische Abbildung) erfolgen. Außerdem sollen für die Bestimmung des Umsatzes an Farbstoff und der Fluoreszenz an der Oberfläche der Partikel auch einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

Um die Anwendbarkeit dieser Art von Latizes bei der Herstellung von Immunoassays zu testen, sollen Adsorptionsisothermen von Proteinen an der Oberfläche der Partikel aufgenommen werden. Danach soll ein einfacher Latex-Agglutinations-Test mit dem System Biotin-Avidin hergestellt werden.

Mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation bzw. der Funktionalisierung der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel mit Farbstoffen sollen geeignete Systeme für die einzelmolekülspektroskopische Charakterisierung von Rylenefarbstoffen bereitgestellt werden.

3 Theoretische Grundlagen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden viele verschiedene analytische und polymerchemische Methoden benutzt. Für eine bessere Übersichtlichkeit der Ergebnisse sind alle Verfahren und die zugrunde liegenden theoretischen Betrachtungen in dem vorliegenden Kapitel ausführlich erklärt. Zu Beginn des Kapitels (die Abschnitte 3.1, 3.2 und 3.3) werden die Eigenschaften und die Charakterisierungsmethoden der Tenside beschrieben. Anschließend werden die Verfahren für die Herstellung und Charakterisierung von Polymerdispersionen (Abschnitt 3.4) erläutert. Im letzten Teil werden einige Anwendungsmöglichkeiten der Carboxyl-Latizes aufgezeigt (die Abschnitte 3.5 und 3.6), wobei auch in diesem Fall die spezifischen analytischen Methoden dargestellt werden.

3.1 Grenzflächen- und Oberflächenspannung

Die Grenzflächenspannung tritt an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Fluiden auf. Wenn eines der beiden Fluide die Gasphase ist, spricht man von Oberflächenspannung. Die Ursache der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung liegt in den unterschiedlich starken Kräften, die auf die Moleküle der Fluide einwirken. Auf ein Molekül, welches sich im inneren eines Fluides befindet, wirken nach allen Richtungen gleichgroße Kräfte. Deshalb hebt sich ihre Wirkung auf, und das Molekül befindet sich im Gleichgewicht (Abbildung 3-1 A). An der Grenzfläche zwischen den Fluiden kompensiert sich die Wirkung der Kräfte allerdings nicht mehr, und infolge der resultierenden Kraft auf oberflächennahe Moleküle entsteht hier eine freie Grenz- oder Oberflächenenergie, die von der Natur der Fluide abhängt (siehe Abbildung 3-1 B). Die auf die freie Oberfläche bezogene resultierende Kraft wird Grenz- oder Oberflächenspannung (N/m) genannt.^[22]

Da die Oberflächenspannung ein Maß für die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen ist, wird sie mit der Zugabe von verschiedenen Substanzen modifiziert. In wässrigen Systemen sinkt die Oberflächenspannung bei der Zugabe von organischen, wasserlöslichen Substanzen oder von Tensiden und steigt bei der Zugabe von Elektrolyten (Abbildung 3-2). Die Erklärung

dafür ist, dass die organischen Moleküle vorzugsweise an der Luft/Wasser-Grenzfläche adsorbieren, die Ionen des Elektrolyts dagegen von der Luft/Wasser-Grenzfläche abgestoßen werden. Bei der Tensidzugabe wird bis zu einer gewissen Tensidkonzentration die Oberflächenspannung der Lösung erniedrigt, um danach bei einer weiteren Erhöhung relativ konstant zu bleiben.^[23] Auf dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

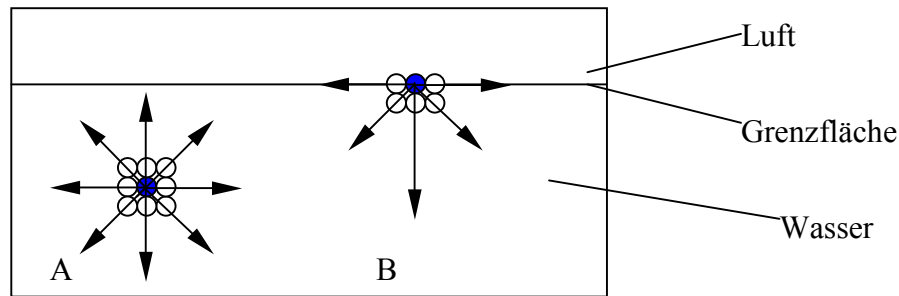


Abbildung 3-1: Kräfte die auf Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche wirken.

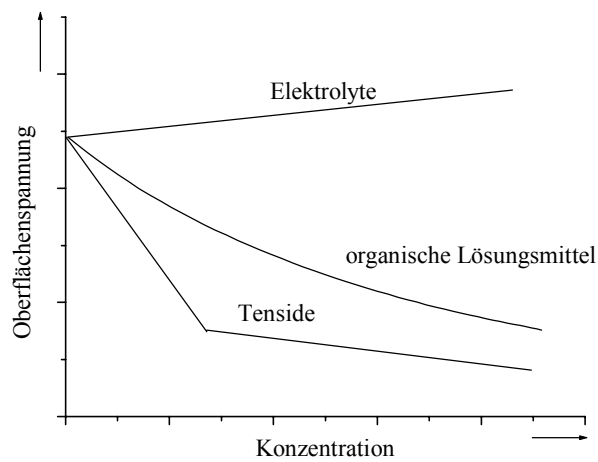


Abbildung 3-2: Änderung der Oberflächenspannung des Wassers bei der Zugabe von unterschiedlichen Substanzen

Die Oberflächenspannung sinkt bei fast allen Flüssigkeiten mit fallender Temperatur um etwa 0,15 bis 0,01 mN / m und wird beim Erreichen der kritischen Temperatur gleich Null.^[24]

3.2 Oberflächenspannungsmessung

Die Oberflächenspannung kann mit mehreren Methoden bestimmt werden. Dazu zählen unter anderem^[25, 26] die Ringmethode nach DuNouy, die Wilhelmi Platte und die Tropfenmethode.

→ Ringmethode nach DuNouy^[27]

Dieses Verfahren, welches eines der meist bekannten Methoden für die Oberflächenspannungsmessung ist, wird in dieser Arbeit für alle Bestimmungen der Oberflächenenergie eingesetzt. Aus diesem Grund wird sie an dieser Stelle ausführlich beschrieben.

Hierbei wird die Kraft gemessen, die an einem Ring angreift, der aus der Flüssigkeit mit einer konstanten Geschwindigkeit gezogen wird. Das Maximum der Kraft wird kurz vor dem Abriss des Flüssigkeitsfilms erreicht (Abbildung 3-3 D). Wenn diese Kraft durch den doppelten Umfang des Rings (die Ringkontaktfläche) geteilt wird, erhält man die Oberflächenspannung (Gleichung 3-1). Das Eigengewicht des Rings wird durch die Einstellung des Nullpunktes für den frei hängenden Ring kompensiert (Abbildung 3-4 A).

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R}$$

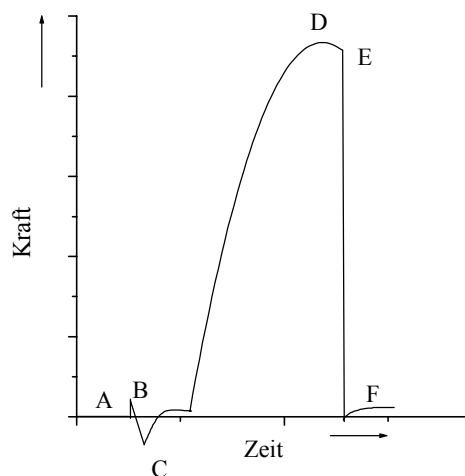
Gleichung 3-1

γ = Oberflächenspannung

F = Kraft, Gewicht

R = Radius des Ringes

Abbildung 3-4: Der Kraftverlauf während der Oberflächenspannungsmessung mit dem



DuNouy Ring

Legende

- A** = der Ring befindet sich oberhalb der Lösung, der Nullpunkt wird eingestellt
- B** = der Ring berührt die Wasseroberfläche, und das Befeuchten des Ringes verursacht eine positive Kraft
- C** = die negative Kraft entsteht beim Durchdringen der Oberfläche. Eine geringe positive Kraft ist anschließend bemerkbar, da die Befestigungsdrähte befeuchtet wurden
- D** = beim Herausziehen des Rings, nach dem die obere Seite des Rings die Oberfläche berührt steigt die Kraft, kontinuierlich bis zum Erreichen des Maximums E
- E** = die maximale Kraft
- F** = das Gewicht des Wassers, welches nach dem Abriss des Flüssigkeitsfilms auf dem Ring haften bleibt

Eine geringe Flüssigkeitsmenge wird mit dem Ring hochgezogen (Abbildung 3-4 F). Deshalb muß der gemessene Wert der Kraft um dieses Gewicht korrigiert werden. Die Korrektur erfolgt mit Hilfe der Tabellenwerte von Huh-Mason.^[28]

Als Ringmaterial wird in der Regel eine Platin-Iridium-Legierung verwendet.

→ **Wilhelmy-Platte**

Bei dieser Methode wird ähnlich wie bei der Ringmethode das Gewicht der auf der Platte hochgezogenen Flüssigkeit gemessen.^[29]

→ **Tropfenmethode**

Bei dieser Messung wird das Gewicht oder das Volumen einer größeren Anzahl von Tropfen, die aus einer Kapillare fallen, bestimmt.^[30]

3.3 Tenside

Ein Teilziel dieser Arbeit ist die Synthese und die Charakterisierung von anionischen Tensiden. Um im Kapitel 4: „Ergebnisse und Diskussionen“ nur auf die Erläuterung der Messergebnisse eingehen zu können, werden in diesem Abschnitt (3.3) einige Grundbegriffe erläutert.

3.3.1 Tenside

Tenside sind amphiphile, oberflächenaktive Substanzen, die aus einem hydrophilen, wasserlöslichen Strukturelement, der „Kopfgruppe“, und einem hydrophoben Molekülteil, der „Schwanzgruppe“, aufgebaut sind. Auf Grund dieser Struktur verdrängen sie Wassermoleküle an der Grenzfläche Wasser/Luft und erniedrigen die Oberflächenspannung. Die schematische Struktur ist in Abbildung 3-5 zu sehen. Nach der Art der Kopfgruppe werden Tenside in anionische, kationische oder nicht polare klassifiziert (Abbildung 3-6). Die hydrophobe Gruppe ist meistens ein langkettiger, verzweigter oder linearer Alkylrest.

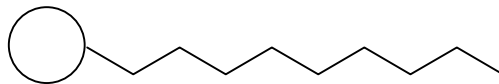


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines Tensidmoleküls

Die meistbenutzten Emulgatoren sind die **anionischen** Tenside. Diese sind Alkyl- oder Arylsulfonate sowie Fettsäuresalze. Das größte Anwendungsgebiet liegt bei den Wasch- bzw. Reinigungsmitteln.

Kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen sowie einige langkettige primäre und tertiäre Amine. Die quartären Ammoniumhalogenide, die „Invertseifen“, sind physiologisch aktive Substanzen und werden als Desinfektionsmittel^[31] oder in Arzneimittel eingesetzt. Sie finden aber auch in Weichspülern, Korrosionsinhibitoren oder Haarbehandlungsmitteln ihre Verwendung.

Zwitterionische Tenside sind starke Elektrolyte mit vollständiger intramolekularer Ladungskompensation über einen sehr weiten pH-Bereich (1 – 12). Typische Vertreter dieser Gruppe sind die Sulfobetaine (Abbildung 3-6). Wegen der Elektroneutralität werden diese Substanzen in der Regel nicht an Ionentauscher gebunden und wandern nicht im elektrischen Feld.^[32] Natürlich vorkommende Vertreter der zwitterionischen Tenside sind die Phospholipide. Die wichtigste Eigenschaft dieser Substanzen ist, dass sie eine geringere denaturierende Wirkung als anionische oder kationische Emulgatoren auf Proteine haben, da der Elektrolytcharakter maskiert vorliegt. Einige Vertreter werden deshalb als Solubilisationsmittel für Membranpro-

teine und andere Biopolymere verwendet. In letzter Zeit haben diese Tenside in der kosmetischen Industrie eine sehr hohe Bedeutung erlangt.

Nichtionische Tenside besitzen keine geladenen Gruppen. Die hydrophile Kopfgruppe wird aus einem Polyether-, Glycerin-, Sorbit-, Saccharose-, oder Hydroxylrest gebildet. Die Hydrophilie dieser Tenside beruht auf die Hydratation der Sauerstoffatome in der Kette. Die nichtionischen Tenside unterscheiden sich von den ionischen in ihrem temperaturabhängigen Löslichkeitsverhalten. Da die Löslichkeit von der Solvatation der Sauerstoffatome abhängt, sinkt sie mit der Erhöhung der Temperatur. Ab einer bestimmten Temperatur trennt sich die Hydrathülle von der Polyethylenoxid-Seitenkette, und es entsteht eine schwere, tensidreiche Phase und eine leichte, tensidarme Phase. Dieser Punkt wird Trübungspunkt genannt.^[33]

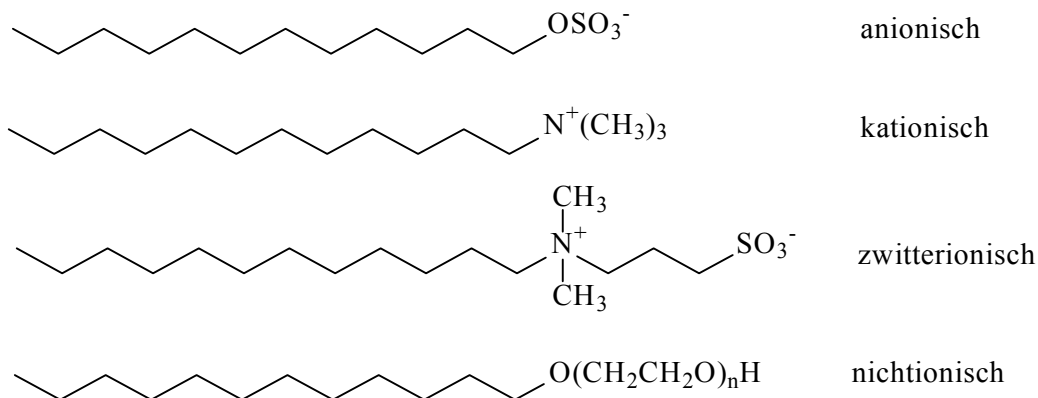


Abbildung 3-6: Tensidklassen mit je einem Beispiel

Wie in Abbildung 3-2 gezeigt sinkt mit steigender Konzentration an Emulgator in einer Lösung die Oberflächenspannung bis zu einem relativ konstanten Wert. Dieses Verhalten wird von der Eigenschaft der Tenside, Aggregate zu bilden, hervorgerufen, das heißt, bei einer kleinen Konzentration an Tensid lagern sich die Moleküle an der Grenzfläche (Luft/Wasser, Wasser/Gefäßwand) an. Nach dem an der Oberfläche eine monomolekulare Schicht gebildet wurde, aggregieren die überschüssigen Moleküle zu Mizellen (Abbildung 3-7). Die Konzentration, bei der die Moleküle aggregieren, wird kritische mizellare Konzentration (**CMC**) genannt. Wie die Abbildung 3-7 zeigt, ordnen sich die Moleküle mit dem hydrophoben Teil in Richtung der Luftoberfläche und mit dem hydrophilen Teil zum Wasser gerichtet an.

Beim Erreichen der **CMC** ändern sich viele Transport- und Gleichgewichtseigenschaften der Tenside. Aus der grafischen Darstellung der Änderung dieser Eigenschaften im Verhältnis zur Konzentration kann die **CMC** bestimmt werden (Abbildung 3-8).

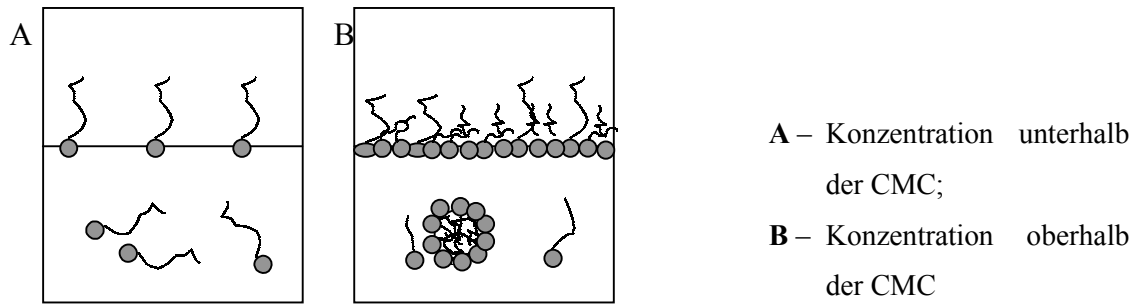


Abbildung 3-7: Anordnung der Tensidmoleküle in Wasser und an der Wasser/Luft-Grenzfläche

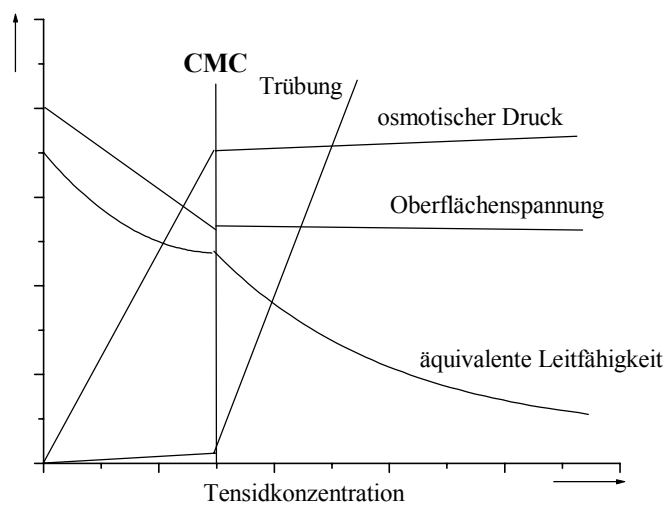


Abbildung 3-8: Bestimmung der CMC mit Hilfe der Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der Emulgatorlösungen^[34]

In den Mizellen ordnen sich die Tensidmoleküle so an, dass der hydrophobe Molekülteil die kleinste Kontaktfläche zum Wasser hat. Bei Konzentrationen, die im Bereich der **CMC** liegen, bilden einfache, ionische Tenside kugelförmige Mizellen, aus deren Inneren das Wasser ausgeschlossen ist. Die Hülle wird von den hydrophilen Kopfgruppen gebildet. Ein großer Teil der Gegenionen bleibt an den Kopfgruppen gebunden, was die lateralen Abstoßungskräfte zwischen den ionischen Gruppen reduziert.^[35] Ein Beispiel einer kugelförmigen Mizelle ist in Abbildung 3-9 dargestellt.

Mit steigender Konzentration an Tensid verändert sich die Form der Mizellen so, dass zylindrische Aggregate bzw. bei einer höheren Konzentration lamellare Aggregate (scheibchenförmige Mizellen) entstehen. Bei sehr hohen Emulgatorkonzentrationen können aus den lamellaren Aggregaten Flüssigkristalle entstehen (Abbildung 3-10). Unter bestimmten Bedingungen

bilden manche Tenside zweidimensionale Membrane, auch Bilayer genannt, welche zwei Regionen des wässrigen Mediums abtrennen. Wenn diese Membranen geschlossen sind, entstehen Vesikel (Abbildung 3-11). Im Unterschied zu den Mizellen zerfallen Vesikel nicht beim Verdünnen ihrer wässrigen Lösungen.^[38]

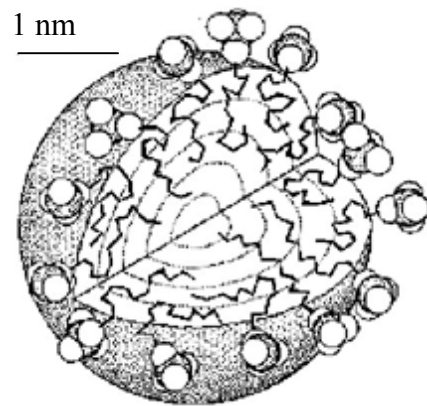


Abbildung 3-9: Modelldarstellung einer Natriumlaurylsulfat Mizelle^[36]

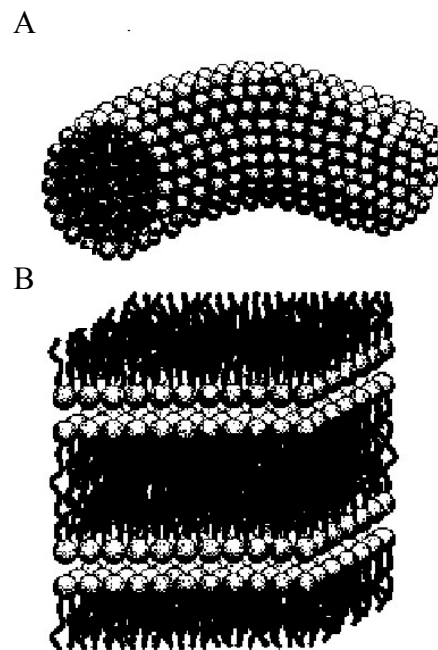


Abbildung 3-10: A – Zylindrische Mizelle, B – lamellare Mizelle^[37]

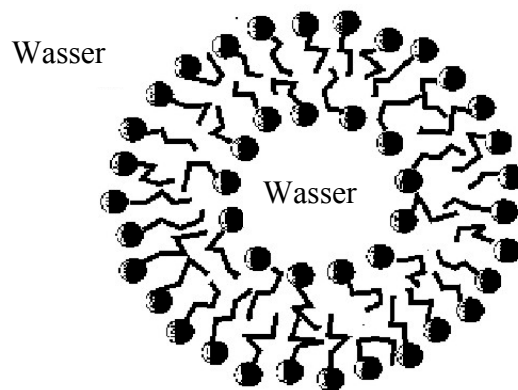


Abbildung 3-11: Vesikel

3.3.2 Charakterisierung von Tensiden

Eine der wichtigsten Kenngrößen der Tenside ist die **CMC**. Diese kann unter bestimmten Bedingungen als Stoffkonstante angesehen werden. Die **CMC** wird von mehreren molekularen Faktoren beeinflusst. Ein wichtiger Faktor ist die Alkylkettenlänge bzw. die Größe des hydrophoben Restes. Dieser Zusammenhang wird mit der *Traubschen Regel*^[39] beschrieben (Gleichung 3-2):

$$\log(\text{CMC}) = A - Bm \quad \text{Gleichung 3-2}$$

A und **B** sind Konstanten, die für den hydrophilen Teil des Tensids charakteristisch sind, und **m** ist die Anzahl der C-Atome im hydrophoben Teil des Moleküls.

Die Aggregationszahl der Tenside kann bei einer bekannten Mizellstruktur sehr einfach bestimmt werden. Bei kugelförmigen Mizellen wird die Aggregationszahl **N** mit Hilfe der Gleichung 3-3 berechnet.

$$N = \frac{4\pi R_h^3}{3v_{\text{Molekül}}} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

R_h = hydrodynamischer Radius der Mizelle

$V_{\text{Molekül}} =$ Volumen des Moleküls, berechnet mit dem Inkrementsystem von van Krevelen^[40]

Der Kopfgruppenplatzbedarf **a** eines Tensids kann mit der Gleichung 3-4 berechnet werden.

$$a = \frac{4\pi}{N} R_h^2 \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der **HLB**-Wert (*hydrophilic-lipophilic-balance*). Dieser Wert wurde von Griffin^[41] für die Unterscheidung von Öl in Wasser (o/w) und Wasser in Öl Emulgatoren eingeführt. Als allgemeine Regel kann man die Tenside mit einem **HLB** < 9 als gute Emulgatoren des Typs Wasser in Öl bezeichnen. Substanzen mit einem **HLB** > 9 werden analog als Öl in Wasser Emulgatoren bezeichnet. Dieser Wert wird auch zur Abschätzung der Hydrophilie bzw. Hydrophobie von Tensiden benutzt. Bei der von Griffin vorgeschlagenen Methode für die Bestimmung des **HLB** wurden die Emulgatoreigenschaften einer bestimmten Substanz gemessen. Anschließend verglich man diese Werte mit einem Standard. Da diese Methode sehr aufwendig war, etablierte sich mit der Zeit das von Davis^[42] vorgeschlagene Inkrementsystem (Gleichung 3-5).

$$HLB = \Sigma \text{hydrophile Gruppennzahlen} + \Sigma \text{hydrophobe Gruppennzahlen} + 7 \quad \text{Gleichung 3-5}$$

In Tabelle 3-1 sind einige Werte für die in Gleichung 3-5 erwähnten Gruppennzahlen aufgelistet.

Gruppe	Gruppennzahl
-CO ₂ K ⁺	21,1
-O-	1,3
-CH ₂ -	-0,475
-CH ₃	-0,475
=CH-	-0,475

Tabelle 3-1: Inkremente für die Bestimmung des **HLB**

Der kritische Packungsparameter **P** beschreibt den Zusammenhang zwischen der Molekülgeometrie und der Form der Mizellen. Dieser wird von dem Volumen des hydrophoben Teils des Moleküls **v**, von der Fläche der Kopfgruppe **a₀** und von der Konturlänge der Alkylkette **l_c** bestimmt (Gleichung 3-6). Abbildung 3-12 zeigt die Skizze des geometrischen Modells eines Tensidmoleküls.

$$P = \frac{v}{a_0 l_c}$$

Gleichung 3-6

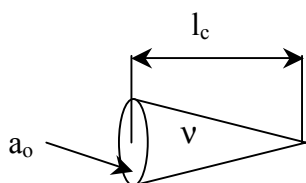


Abbildung 3-12: Geometrisches Modell eines Tensidmoleküls

Aus dem Wert des Packungsparameters können Rückschlüsse auf die Geometrie der Mizellen gezogen werden. Wenn $P < 1/3$ ist, bildet das Tensid sphärische, bei $1/3 < P < 1/2$ nicht sphärische Mizellen, bei $1/2 < P < 1$ Vesikel oder Bilayer und im Falle von $P > 1$ inverse Mizellen.^[43] In diesem einfachen Modell werden aber die Einflüsse der Gegenionen, der Salz- oder der Lösungsmittelzusätze und der Tensidkonzentration vernachlässigt.

3.4 Wässrige Polymerdispersionen

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Carboxyl-Latizes. In diesem Abschnitt (3.4) werden die polymerchemischen Grundlagen für die Synthese von wässrigen Polymerdispersionen sowie die in der Arbeit angewendeten Methoden zur Charakterisierung von Latizes beschrieben.

Dispersionen sind Gemische eines fein verteilten Feststoffes (der dispersen Phase) in einer Flüssigkeit (dem Dispergiermittel). Die wichtigste Herstellungsmethode für wässrige Polymerdispersionen ist die Heterophasenpolymerisation, wobei man von einer Emulsion der Monomere in Wasser startet. Von einer ungeschützten (nicht stabilisierten) Emulsion spricht man, wenn von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten die eine fein verteilt (disperse Phase) in

der anderen (Dispergiermittel) vorliegt. Zur Verhinderung der Entmischung können dem Gemisch Tenside zugefügt werden. Der größte Vorteil einer Heterophasenpolymerisation gegenüber der Bulk- oder der Lösungspolymerisation besteht darin, dass die Polymerisation bei einer relativ geringen Temperatur durchgeführt werden kann (0 bis 80°C) und die Viskosität des Systems während des gesamten Prozesses relativ konstant bleibt. Damit ist auch eine effektive Durchmischung während der Polymerisation gewährleistet. Weitere Vorteile sind die leichte Abgabe der Reaktionswärme an das Medium und die fast vollständige Konversion der Monomere. Es gibt drei Hauptverfahren der Heterophasenpolymerisation: die Emulsions-, die Miniemulsions- und die Mikroemulsionspolymerisation (Abbildung 3-13).

Bei der **Emulsionspolymerisation** werden die Monomertropfen von einem Tensid stabilisiert. Die **Emulsion** erscheint milchig-weiß, da an den ca. 1µm großen Monomertropfen das Licht gestreut wird. Die überschüssigen Tensidmoleküle bilden freie Mizellen. Der Verlauf der Emulsionspolymerisation wird im Kapitel 3.4.1 beschrieben.

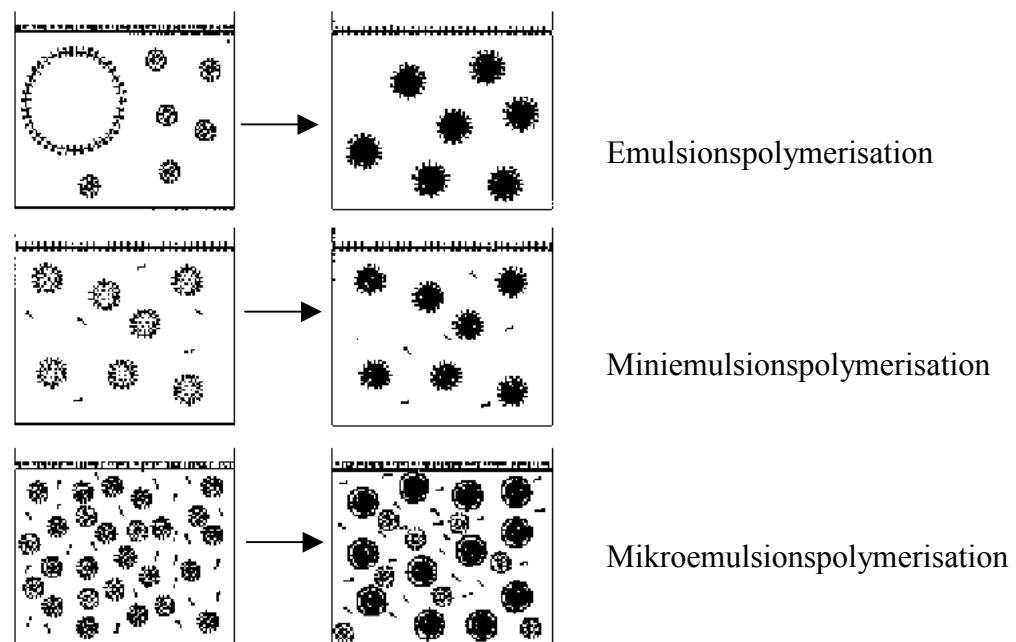


Abbildung 3-13: Schematische Darstellung der Emulsions-, Miniemulsions- und Mikroemulsionspolymerisation^[4]

Im Falle der **Miniemulsion** wird das Monomere nach der Emulgierung in einem Scherprozess in der wässrigen Phase sehr fein verteilt. Die Polymerisation findet in diesen Tröpfchen wie in Minireaktoren statt, da die Diffusion des Monomers in diesem System unterbunden ist. Des-

wegen findet ein 1:1 Kopierprozess der vor der Polymerisation vorhandenen Emulsion statt. Das Prinzip der **Miniemulsionspolymerisation** wird im Kapitel 3.4.2 erläutert.

Die **Mikroemulsionen** sind thermodynamisch sehr stabil und haben deshalb eine sehr hohe Lebensdauer. Da während der **Mikroemulsionspolymerisation** das Monomere durch die wässrige Phase diffundiert, haben die Polymerpartikel einen größeren Durchmesser als die Monomertröpfchen in der Startemulsion. Eine Mikroemulsion liegt dann vor, wenn die Oberflächenspannung Öl/Wasser fast Null ist. Um dieses zu erreichen, muss dem System eine sehr hohe Menge an Tensid zugesetzt werden.

3.4.1 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist anteilmäßig das industriell meist verwendete Verfahren für die Herstellung von Polymerdispersionen. Bei der Herstellung von Dispersionen nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation geht man von einer Emulsion eines in Wasser nicht oder nur sehr wenig löslichen Monomeren aus. Die meistbenutzten Monomere sind 1,3 Butadien, Styrol, Vinylacetat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Acrylnitril, Acrylamid oder Vinylchlorid. Zur Stabilisierung der Monomertröpfchen (Durchmesser = 1- 10 μm) werden dem System Tenside hinzugefügt. Wenn eine Einbindung des Tensids in der Polymerkette erwünscht ist, können polymerisierbare Tenside benutzt werden. Die überschüssigen Tenside lagern sich an der Wasser/Luft Oberfläche an und bilden Mizellen (Durchmesser = 1- 10 nm). Die Polymerisation wird mit einem wasserlöslichen Initiator in der wässrigen Phase gestartet. Als Initiatoren werden Peroxyde, Azoverbindungen oder Redoxsysteme verwendet. Die Initiatorradikale bilden mit den im Wasser gelösten Monomermolekülen Oligomerradikale. Diese diffundieren in die Mizellen, in denen danach die Polymerpartikel wachsen. Nach der Polymerisation erhält man eine Polymerdispersion aus Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 50 – 500 nm.

3.4.1.1 Mechanismus der Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist eine radikalische Polymerisation mit einer **Initiierung**, **Propagation** und **Terminierung**. Das Spezifische für diesen Polymerisationstyp ist, dass die

einzelnen Reaktionszentren diskret in der Emulsion verteilt sind. Deshalb findet in jeder gequollenen Mizelle eine unabhängige Polymerisation statt (Abbildung 3-14).

Die Emulsionspolymerisation kann als **Batch-** oder als **semikontinuierliches Verfahren** geführt werden. Beim Batch-Verfahren werden die Komponenten als Emulsion in den Reaktor zu Beginn des Prozesses vorgelegt. Diese Methode ist sehr gut geeignet für die Herstellung von Homopolymeren oder von nicht strukturierten Partikel. Bei der semikontinuierlichen Reaktionsführung wird ein Teil der Reagenzien am Anfang in den Reaktor geführt. Anschließend werden die restlichen Mengen an Komponenten während einer definierten Zeit kontinuierlich hinzugefügt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit der Herstellung von strukturierten Partikeln.

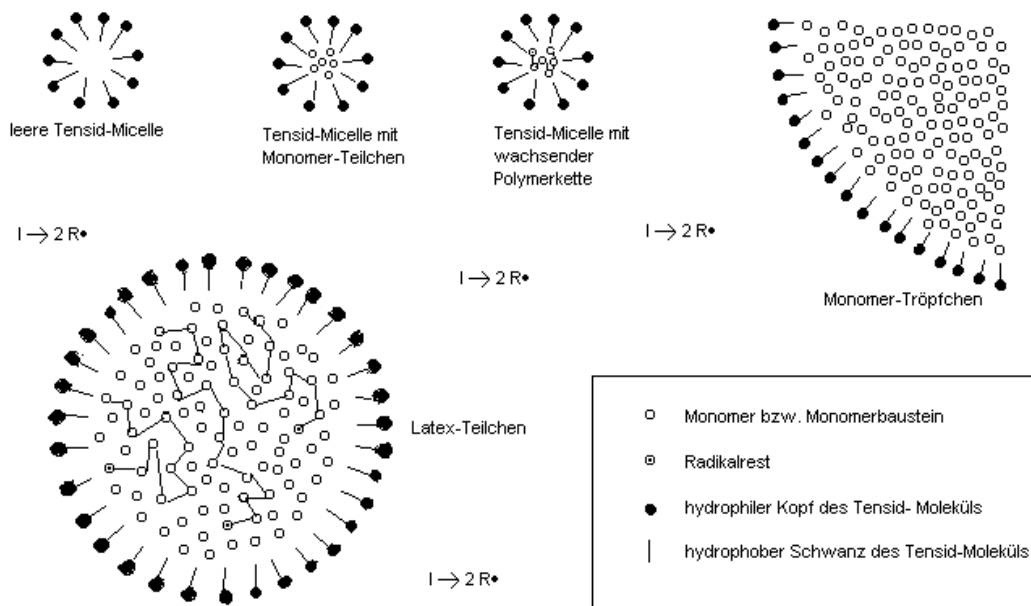


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Verlaufes der Emulsionspolymerisation

Basierend auf der Theorie von *Harkins*^[44] haben *Smith* und *Ewart*^[45] einen Reaktionsmechanismus für die Emulsionspolymerisation vorgeschlagen. Später wurde dieser von *Gardon*^[46] quantifiziert. Der Prozess kann analog zur homogenen, radikalischen Polymerisation in drei Stufen eingeteilt werden: Nukleation, Partikelwachstum und Abbruch.

Nukleation

Nach der Wasserlöslichkeit des Monomeren und nach der Konzentration an zugesetztem Tensid (oberhalb oder unterhalb der **CMC**) unterscheidet man eine **homogene** und eine **mizellare** Nukleation. Während der mizellaren Nukleation (bei einer Tensidkonzentration oberhalb der **CMC**) findet eine Partikelbildung in den im System vorhandenen Emulgatormizellen statt. Die im Wasser gebildeten Initiatorfragmente reagieren mit den im Wasser gelösten Monomermolekülen. Die so gebildeten amphiphilen Oligomere dringen durch Diffusion in die im System vorhandenen Mizellen ein oder sie bilden mit den im Wasser gelösten Tensiden neue Mizellen. In den Mizellen ist die Konzentration an Monomer sehr hoch. Deshalb wächst hier die Polymerkette sehr schnell an. Während der weiteren Polymerisation werden Monomermoleküle aus den Monomertröpfchen in die wachsenden Polymerketten in die Partikel eingebaut. Gleichzeitig können durch Radikaltransfer in dem wachsenden Polymerpartikel auch neue Monomerradikale gebildet werden. Diese desorbieren von der Partikeloberfläche und diffundieren in die wässrige Phase. Dort können sie weitere Ketten starten und in andere Mizellen wandern. Durch das Kettenwachstum wird die Oberfläche der Partikel größer, und freie Emulgatormoleküle werden an die Partikeloberfläche adsorbiert. Die gesamte Oberfläche der Partikel stimmt am Ende dieser Stufe mit der Gesamtoberfläche der Tenside überein.

Die Reaktionskinetik kann mit der Änderung der Hydrophilie des Monomers verändert werden. So erhöhen zum Beispiel wasserlösliche Monomere die Polymerisationsgeschwindigkeit, da diese von den wasserlöslichen Initiatoren schneller angegriffen werden.^[47]

Eine homogene Nukleation beobachtet man bei der Konzentration des Tensids unterhalb der **CMC** oder bei einer sehr hohen Löslichkeit der Monomere. Die amphiphilen Oligomerradikale wachsen in Abwesenheit eines Emulgators im wässrigen Medium, bis sie nicht mehr löslich sind. Die so gebildeten Partikel werden z.B. durch Anionen, die von den Initiatorfragmenten stammen, stabilisiert. Durch die Aufnahme von weiteren Monomermolekülen wachsen die primären Partikel anschließend zu größeren Teilchen an.

Partikelwachstum und Abbruch

Während des Partikelwachstums diffundieren in die der wässrigen Phase gelösten Monomermoleküle in die Partikel. Die Polymerisationsgeschwindigkeit bleibt während dieses Prozesses konstant. Nach dem die Monomertröpfchen aufgebraucht sind, erreicht der Umsatz in den Polymerpartikel zunächst 60 – 70%, wobei sich das gesamte Monomere in den Partikel befindet. Die Partikel erreichen in diesem Stadium ihre Endgröße.

Während des letzten Schrittes polymerisiert das in den Partikel vorhandene Monomere aus. Mit dem Fortschritt der Reaktion wird der Anteil an freiem Monomer geringer, und die Viskosität innerhalb der Partikel steigt sehr stark an. Da ebenfalls weniger Monomerradikale in die wässrige Phase desorbiert werden, gibt es zu diesem Zeitpunkt mehr als ein Makroradikal pro Partikel und die Terminierung durch die Kombination von zwei Makroradikalen ist sehr wahrscheinlich.

Mit dem Verbrauch an Monomer sinkt aber gleichzeitig auch die Kettenabbruchrate, und die Anzahl der Radikale pro Partikel steigt an. Dieses kann zu einer höheren Polymerisationsrate in den Partikel führen (*Tromsdorff* oder *Gel-Effekt*).

Nach dem Erreichen einer Konversionsrate von ca. 90% sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit, weil der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Wanderung der Monomermoleküle durch die Partikel zum Kettenende ist. Am Ende dieses Prozesses entstehen relativ monodisperse Polymerpartikel, die aus Polymeren mit breit verteilten Kettenlängen gebildet sind.

Quantitative Betrachtung der Polymerisationskinetik

Da die Emulsionspolymerisation, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, in einem dispersen System stattfindet, unterscheidet sich deren Kinetik von der Kinetik einer radikalischen Polymerisation in Lösung oder im Volumen. Diese Art von Polymerisation ist viel schneller, und man erhält Polymere mit einer viel höheren Molmasse.

Wenn man kleine Partikel betrachtet, kann angenommen werden, dass sich nur ein Radikal in einem Partikel befindet.^[48] Damit terminiert jedes neue Radikal, welches in das polymerisierende Teilchen eindringt, sofort die wachsende Kette. In diesem Fall kann eine „*null-erste*“ Ordnung Kinetik angewendet werden. Die mittlere Anzahl an Radikalen pro Partikel beträgt 0.5, wenn die Eintrittsrate der Radikale in die Teilchen ρ_a groß genug ist. Dieses ist aber nur für einige Monomere (z.B. Styrol) korrekt.^[49]

Die Wachstumsrate eines Radikals r_p in einem isolierten Partikel kann wie folgt definiert werden:

$$r_p = k_p [M]_p \quad \text{Gleichung 3-7}$$

$[M]_p$ = Gleichgewichtskonzentration an Monomer in den Latexpartikel

k_p = Geschwindigkeitskonstante

$$R_p = \frac{\bar{n} N k_p [M]_p}{N_A} \quad \text{Gleichung 3-8}$$

\bar{n} = mittlere Anzahl an Radikale pro Partikel

N = Anzahl der Latexpartikel

R_p = Reaktionsgeschwindigkeit

N_A = Loschmidtsche Konstante ($6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Die Gleichung 3-8 wurde von *Smith* und *Ewart*^[45] zur Gleichung 3-9 weiterentwickelt. Bei den Berechnungen berücksichtigten sie nicht den Effekt der Ionenstärke des Mediums und die Valenz der Gegenionen (wie später gezeigt wurde beeinflussen diese N ^[50, 51]). Außerdem nahmen sie an, dass die von einem Tensid an der Grenzfläche Polymer – Wasser besetzte Fläche gleich groß ist, mit der Oberfläche die das gleiche Tensid an der Grenzfläche Wasser – Luft besetzt. Wie später^[52] gezeigt werden konnte, war diese Annahme nicht richtig.

$$R_p \propto N \propto [I]^{2/5} [S]^{3/5} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

$[I]$ = Initiatorkonzentration

$[S]$ = Tensidkonzentration

Die Exponenten wurden für Styrol auch experimentell bestätigt.^[53]

Mit Hilfe der Anzahl der Partikel kann der Emulsionspolymerisationsprozess mit 3 Intervallen beschrieben werden.^[54] Im ersten Intervall, während der Partikelnukleation, wächst die Anzahl der Partikel auf Kosten der Monomertröpfchen. In dieser Etappe diffundiert das Monomere in die Partikel und führt so zum Wachstum der Teilchen. N stabilisiert sich auf einer bestimmten Anzahl, typischer Weise ca. 0,1% der Anzahl der ursprünglichen Mizellen. Damit

die wachsenden Partikel stabil bleiben, adsorbieren an die Oberfläche immer mehr gelöste Tensidmoleküle aus dem Wasser. Wenn die Konzentration an Emulgator kleiner wird als die **CMC**, werden die inaktiven Mizellen instabil und lösen sich auf. Am Ende des **I**-ten Intervalls oder auch am Anfang des **II**-ten sind praktisch alle Tensidmizellen aufgelöst. In diesem Stadium werden die Monomermizellen sehr instabil. Das **I**-te Intervall ist das kürzeste und beträgt ca. 2 – 15 % der gesamten Polymerisationszeit. Während des **II**-ten Intervalls bleiben die Anzahl der Partikel und die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant. Dieser Abschnitt endet, wenn alle Monomertröpfchen aufgebraucht sind. Während des folgenden **III**-ten Intervalls sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit wegen des „Gel-“ oder „Trommsdorf-“ Effektes. Der Wert der mittleren Anzahl der Radikale je Partikel hat eine hohe Bedeutung in der theoretischen und quantitativen Beschreibung der Polymerisationsrate.^[55, 56] Wenn dieser Wert 0,5 ist, enthält jedes Teilchen höchstens ein Radikal. Unter diesen Bedingungen startet das erste Radikal, welches in ein Polymerpartikel absorbiert wird, die Polymerisation, und das zweite terminiert die Kette. Die Polymerisationsrate kann als die Kettenwachstumsrate (Gleichung 3-7) dividiert durch die Absorptionsrate der Primärradikale (Gleichung 3-8) definiert werden.

$$\overline{X}_n = \frac{N k_p [M]}{R_i} \qquad \text{Gleichung 3-10}$$

\overline{X}_n = Polymerisationsrate

R_i = Konzentration an Primärradikale

3.4.1.2 Polymerisierbare Tenside in der Emulsionspolymerisation

Tenside werden in sehr großen Mengen hergestellt und in vielen Bereichen eingesetzt. Sie sind Zusätze in Wasch- und Reinigungsmittel, in Dispersionsfarben oder in Pflanzenschutzformulierungen. Meistens gelangen diese Zusatzstoffe in die Abwässer. Hier führen sie zur Erhöhung des **CSB** und **BSB** (chemischer bzw. biologischer Sauerstoffbedarf)^[57] und werden, sofern sie nicht biologisch abbaubar sind, im Klärschlamm angereichert. Aus diesem Grund erlangen Fragen zum Verbleib und zur Wirkung der Tenside in der Umwelt wachsende Bedeutung,^[58] da in den kommunalen Abwässern Emulgatoren den größten Teil der organischen Verunreinigungen darstellen.^[59]

Eine Möglichkeit, die Menge der zu entsorgenden freien Tenside in den Industrieabwässern zu reduzieren, ist die Benutzung von polymerisierbaren Tensiden in der Heterophasenpolymerisation. Diese Substanzen besitzen in der Kopf- oder Schwanzregion eine Doppel- oder Dreifachbindung und können so z.B. während der Emulsionspolymerisation in die Kette des Hauptmonomeren eingebunden werden. Ein weiterer Vorteil der Copolymerisation mit diesen oberflächenaktiven Monomeren ist die Möglichkeit, die Größe der Polymerpartikel und die Beladungsdichte mit funktionellen Gruppen gleichzeitig mit nur einer einzigen Substanz zu kontrollieren. Eine andere Anwendung dieser Art von Molekülen ist die Erzeugung von Vesikeln, die nach der Polymerisation als Mikrokapseln ihre Nutzung finden^[60] können.

Die während dieser Arbeit hergestellten anionischen Tenside (5-Alkoxy-dikaliumisophthalate) sind Vertreter dieser Substanzklasse. Im Hauptteil der Arbeit (Kapitel 4) werden die Ergebnisse der Untersuchung der Copolymerisation dieser Verbindungen mit Hauptmonomeren in einem Emulsionspolymerisationsverfahren untersucht.

3.4.2 Miniemulsionspolymerisation

Die ersten Miniemulsionspolymerisationen wurden von *Ugelstad et al.*^[3] beschrieben. In einem Übersichtsartikel von *Sudol und El-Aasser*^[61] findet man mechanistische und kinetische Betrachtungen zu diesem Verfahren. Um eine Miniemulsion herzustellen, wird das System aus Wasser, Emulgator, Monomer Initiator und einem Hydrophob sehr hohen Scherkräften (Ultraschall) ausgesetzt. Die so entstehende Emulsion ist sehr stabil, da sie nicht allein durch das Tensid, sondern auch durch das Hydrophob stabilisiert wird. Die in der älteren Literatur für das Hydrophob benutzte Bezeichnung Cotensid ist nicht korrekt, da es sich nicht um eine Substanz mit Tensideigenschaften, sondern um eine nicht wasserlösliche Substanz^[62] (z.B. Hexadekan, Hexafluorbenzol, Tetraethylsilan oder Olivenöl) handelt.^[63] Das Hydrophob ist im Inneren der Monomertröpfchen gleichmäßig verteilt und dient der Erhöhung des osmotischen Druckes im Inneren der Aggregate und dadurch zur Reduktion der Diffusionsprozesse. Bei der Miniemulsionspolymerisation wird ein 1:1 Kopierprozess der Monomertröpfchen angestrebt. Dieses konnte auch mit Hilfe der Neutronenstreuung nachgewiesen werden.^[64]

In der Miniemulsionspolymerisation können sowohl anionische oder kationische Tenside benutzt werden. Eine Polymerisation mit polymeren Tensiden konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.^[62]

3.4.3 Bestimmung der Größe der Polymerpartikel

Eine wichtige Kenngröße der Polymerdispersionen ist die Größe und die Größenverteilung der Latexpartikel. Im Laufe dieser Arbeit wurden für die Messung dieser Größe die Photonenkorrelationsspektroskopie (Abschnitt 3.4.3.1) und die Transmissionselektronenmikroskopie (Abschnitt 3.4.3.2) angewendet.

3.4.3.1 Photonenkorrelationsspektroskopie – Dynamische Lichtstreuung

Die Photonenkorrelationsspektroskopie ist eine Methode zur Teilchengrößenbestimmung im Bereich unterhalb von 1 μm . Sie basiert auf der Bestimmung der *Brownschen Molekularbewegung* und ermittelt daraus den durchschnittlichen Partikeldurchmesser.

Die erste Theorie der Lichtstreuung wurde von *Rayleigh* 1871 aufgestellt. Nach den Aussagen dieser Theorie verhalten sich kleine Teilchen (mit einem Durchmesser $\mathbf{D} < \lambda/10$) in Bezug auf elektromagnetische Strahlung isotrop, das heißt sie streuen nach allen Richtungen (innerhalb der Streuebene) mit der gleichen Intensität. Die wichtigsten Schlussfolgerungen der *Rayleigh*-Theorie sind, dass die Intensität des Streulichtes proportional mit einem Term \mathbf{R}^6 (Radius des Partikel) und indirekt proportional mit λ^4 (Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes) ist.

Für Teilchen die die Bedingungen der *Rayleigh*-Theorie nicht mehr erfüllen, entwickelten *Debye* (1915) und *Gans* (1921) eine neue Theorie. Diese wird angewendet bei der Bestimmung der Streuintensität an Teilchen mit einem Radius (\mathbf{R}): $\lambda/5 < \mathbf{R} < \lambda$. Das Kernstück dieser Theorie besagt, dass die Streuintensität nicht mehr isotrop ist.

Für Partikel mit einer bekannten Form, deren Dimensionen im Bereich der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes liegen, also für Teilchen, bei denen die Absorption des Lichtes im Inneren nicht mehr vernachlässigt werden kann, stellte *Mie* 1908 eine Gleichung auf. Die wichtigste Näherung dieser Theorie besagt, dass der Brechungsindex einer Substanz eine komplexe Zahl ist. Der reelle Teil dieser Zahl ist der Brechungsindex, wie wir ihn bisher kennen, und der imaginäre Teil quantifiziert die Absorption.

Bei der Messung der Teilchengröße mit der Photonenkorrelationsspektroskopie wird Streulicht analysiert, welches wegen der *Brownschen* Bewegung der Teilchen zeitabhängigen Intensitätsschwankungen unterliegt (*Doppler-Verbreiterung* – die Frequenz des Lichts welches von einer bewegten Strahlungsquelle ausgestrahlt wird, verändert sich relativ zu einem stehenden Beobachter). Es ist möglich, das Frequenzspektrum aufzunehmen, jedoch ist dieses für die Bestimmung der Dimensionen der Partikel nicht effizient. Die beste Möglichkeit, die Messwerte zu analysieren, ist die Benutzung eines Korrelators. Dieser vergleicht Signale, das heißt, er vergleicht die Intensität eines Signals zu zwei verschiedenen Zeitpunkten zum Beispiel $t_1 = \tau$ und $t_2 = \tau + \delta\tau$. Wenn $\delta\tau$ eine sehr kurze Zeit darstellt, besteht zwischen den beiden Signalen eine sehr gute Korrelation. Setzt man die Signalvergleiche fort, so kann man feststellen, dass für monodisperse Partikel die Korrelationsfunktion G in exponentieller Form von τ bis Unendlich abfällt.^[65] Diese Funktion erhält man nach der Multiplikation der Intensitäten zum Zeitpunkt τ und $\tau + n(\delta\tau)$ und dem Summieren über das gemessene Zeitintegral (Gleichung 3-11).^[66]

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^n C_i \exp(-T_i \tau) \qquad \text{Gleichung 3-11}$$

$G(\tau)$ = Korrelationsfunktion

c_i = Intensitätsanteil der Partikelart i

$$T = Dq^2 \qquad \text{Gleichung 3-12}$$

D = translatorischer Diffusionskoeffizient

$$q = \frac{4\pi m_l}{\lambda_0} \sin \frac{\Theta}{2} \qquad \text{Gleichung 3-13}$$

m_l = Brechungsindex der Lösung

λ_0 = Wellenlänge des Lasers

Θ = Streuwinkel

Mathematisch kann man die Bewegungsgeschwindigkeit der Teilchen mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 3-14) für den Diffusionskoeffizienten **D** beschreiben, aus der sich der hydrodynamische Durchmesser oder auch *Stokes*-Durchmesser **d_h** bestimmen lässt.

$$D = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_h} \quad \Rightarrow \quad d_h = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad \text{Gleichung 3-14}$$

D = Diffusionskoeffizient

η = dynamische Viskosität

k = Boltzmann-Konstante, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

d_h = hydrodynamischer Durchmesser

T = absolute Temperatur

Aus der Kombination der Gleichungen 3-11 - 3-14 folgt, dass die Änderung des Signals von großen Teilchen langsam ist, das heißt dass die Korrelationsfunktion langsam abfällt. Kleine Partikel bewegen sich schneller, und die Korrelationsfunktion fällt schnell ab.

Die einfachste Methode, aus der abfallenden Korrelationsfunktion eine Partikelgröße zu bestimmen, ist die *Kumulantenanalyse*. Dafür wird der halblogarithmische Plot der Funktion linear angefitet. Der Anstieg dieses Plots liefert den mittleren, intensitätsgewichteten Partikeldurchmesser. Dieses Ergebnis hat aber nur dann einen absoluten Wert, wenn die Probe monomodal ist (*Rayleigh*-Näherung). Wenn die Probe nicht monodispers ist, weicht $\log(G) = f(t)$ von der Linearität ab. In solchen Fällen kann man mit der Erhöhung der Fit-Ordnung die experimentellen Daten besser beschreiben. Praktisch wird maximal ein Fit 5-ter Ordnung verwendet (Gleichung 3-15).

$$\text{Log}(G) = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 + ft^5 \dots \quad \text{Gleichung 3-15}$$

ct^2, dt^3 = zweiter bzw. dritter Kumulant

Die Abweichung zwischen der Autokorrelationsfunktion und der theoretisch angepassten Korrelationsfunktion wird mit dem Polydispersitätsindex (kurz: Poly-Index, **PI**) beschrieben, der auch als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung angesehen werden kann^[67] (Gleichung 3-16).

$$PI = \frac{2c}{b^2} = \sigma^2 \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Für eine monomodale Verteilung wird gewöhnlich ein quadratischer Fit benutzt. Bei einer breiten Verteilung ist dieser Fit relativ schlecht. Deshalb wurden für polydisperse Proben weitere Methoden entwickelt. So arbeitet die von Dr. Steven *Provencher* ^[68] entwickelte Contin-Methode iterativ. Das Verfahren produziert mehrere mögliche Lösungen für die Verteilung. Dargestellt wird danach die Lösung mit dem besten Fit und mit der einfachsten Verteilung.

3.4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Partikelgröße der Latizes ist die Transmissionselektronenmikroskopie.^[69, 70] Vom Prinzip her ist ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vergleichbar mit einem optischen Durchlichtmikroskop (Abbildung 3-15), wobei im Elektronenmikroskop anstatt der Photonen Elektronen die Probe passieren. Wegen der unterschiedlichen Elektronenstrahldichte der Probenatome werden die Primärelektronen beim Passieren der Probe ungleich gestreut. Das Linsensystem im TEM ist aus magnetischen Felder gebildet, da Elektronen in elektrischen bzw. magnetischen Felder gebeugt, reflektiert bzw. fokussiert werden.

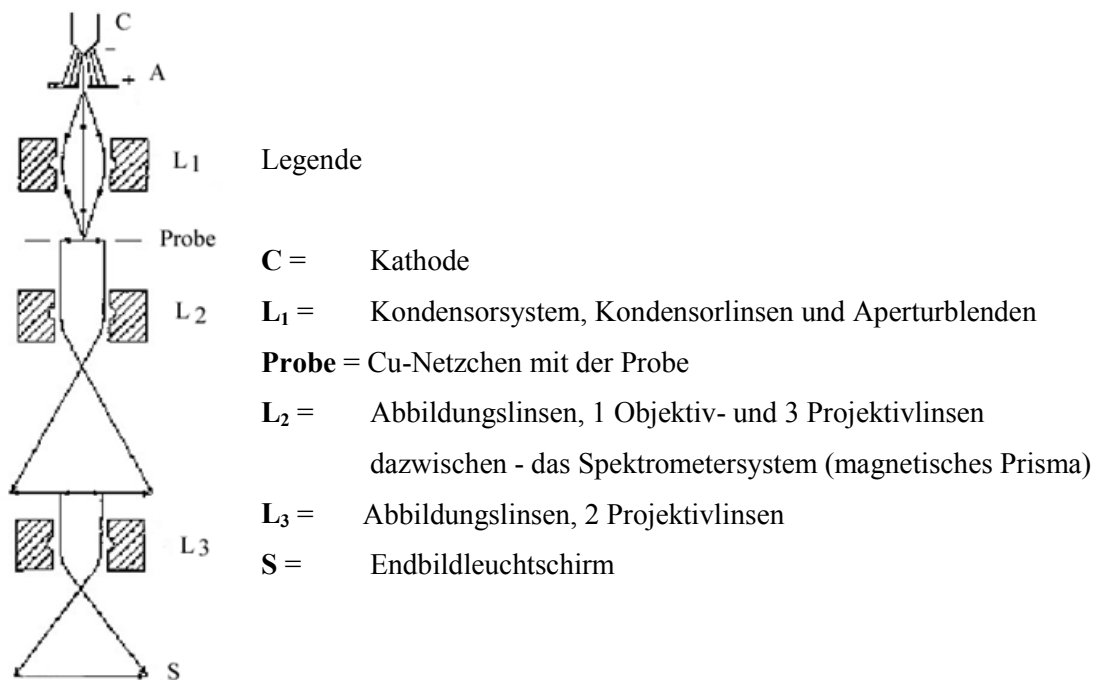


Abbildung 3-15: Funktionsschema eines TEM^[71]

Der Elektronenstrahl (Abbildung 3-15) wird in einer erhitzten W-Kathode erzeugt. Danach werden die Elektronen auf dem Weg zur Anode beschleunigt. Als nächstes passiert der Elektronenstrahl das Kondensorsystem. Dieses besteht aus zwei Kondensorlinsen, die den Strahl verdichten. Die Kondensorlinsen sind mit Aperturblenden ausgestattet. Diese haben Abmessungen zwischen 100 – 400 µm, schützen die Probe vor zu vielen Streuelektronen, die zur Erwärmung der Probe beitragen können, und reduzieren die Röntgenstrahlen. Die wichtigste

Funktion des Kondensorsystems und der Aperturblenden ist die Bestimmung des Aperturwinkels. Wenn ein kleiner Aperturwinkel eingestellt wird (kleine Kondensoraperturblende und defokussierte Kondensorblenden), wird die breite des Elektronenstrahls kleiner und die Strahlkohärenz größer. Dieses führt zu einer höheren Auflösung.

Die Objektivlinse ist die wichtigste Linse des Abbildungssystems. Da sie als erste das Objekt vergrößert, werden alle Fehler dieser Linse mit den folgenden Linsen vergrößert. Die Probe wird über eine Luftschleuse in die Objektebene der Objektivlinse eingeführt. Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe treten mehrere Effekte auf, und zwar: Beugung, elastische Streuung und unelastische Streuung (Abbildung 3-16). Diese führen alle zur Bildgebung im TEM bei.

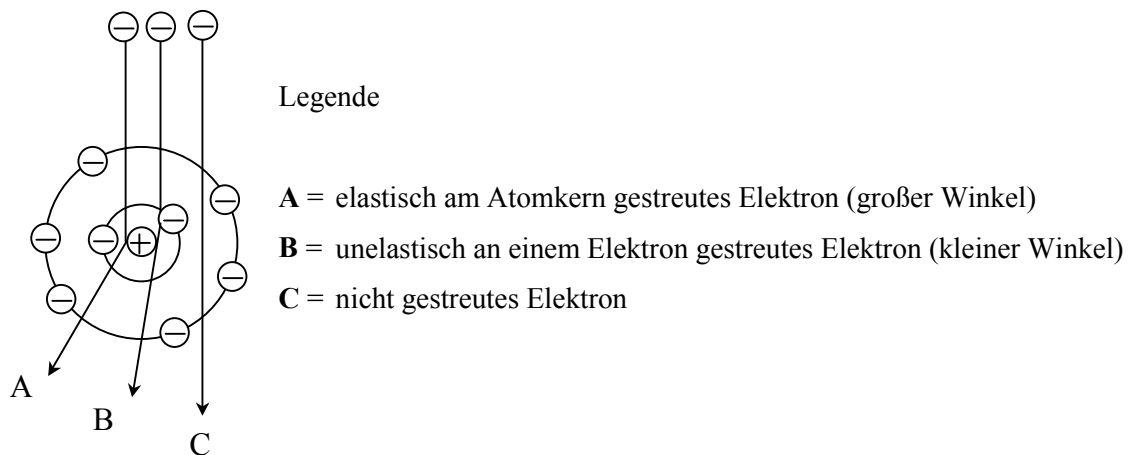


Abbildung 3-16: Wechselwirkung zwischen einem Probenatom und dem Elektronenstrahl

Beim Passieren der Probe können die Elektronen in Bereichen mit Atomen hoher Ordnungszahl oder von Teilen der Probe absorbiert werden. Wenn zu viele Elektronen in einem kleinen Bereich der Probe absorbiert werden, kann dieses zum Aufheizen und zu einer Probenverzerrung oder -zerstörung führen. Die Absorption von Elektronen führt also nicht zur Bildgebung und Kontrasterhöhung, sondern zur Einführung von Artefakte in die Probe.

Die Elektronen des Primärstrahls werden an den Atomkernen der Probe elastisch gestreut. Dabei werden sie sehr stark aus ihrer Bahn ausgelenkt, verlieren dabei aber keine oder nur sehr wenig Energie (Abbildung 3-16). Elastisch gestreute Elektronen tragen zum Amplituden- und Beugungskontrast im **TEM**-Bild bei.

Aus der Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Elektronen der Atomhülle der Probe resultieren die unelastisch gestreuten Elektronen mit einem geringen Energieverlust und einer

kleinen Abweichung von ihrer Bahn. Bei dieser Wechselwirkung werden die Probenatome angeregt oder bei sehr hohen Energien der Primärstrahlelektronen sogar ionisiert. Die unelastisch gestreuten Elektronen sind wichtig bei der Darstellung von Atomen mit einer geringen Ordnungszahl, weil sie in diesen Proben zur Reduzierung der chromatischen Aberration und zum Phasenkontrast beitragen.

Die Objektivlinse ist ebenfalls mit Aperturblenden ausgestattet. Diese führen zur Kontrasterhöhung, da sie die meisten unelastisch und einige der elastisch gestreuten Elektronen aus dem Bild entfernen (kleine Objektivaperturblende bedeutet einen hohen Kontrast, die Verringerung der sphärischen Aberration aber gleichzeitig auch eine Verringerung der Auflösung, da auch die numerische Apertur der Linse verkleinert wird).

Unterhalb der Objektivlinse befinden sich die Beugungslinse, die Zwischenlinse und anschließend die Projektionslinse. Die Beugungs- und die Zwischenlinse sind schwache Linsen. Mit der Zwischenlinse wird die Vergrößerung des Endbildes gesteuert, da der Stromfluss in dieser Linse variiert werden kann.

Das Bild, welches die Projektionslinse auf dem Leuchtschirm abbildet, ist ein zweidimensionales Bild der Probe (Abbildung 3-18 A). In vielen Fällen interessiert aber die Oberflächentopografie einer Probe. Zu diesem Zweck wird die Bedampfung mit Metallatomen (Au, Pt, Pd, Ni oder Cr) eingesetzt. Dabei werden Metallatome in einem bestimmten Winkel auf die Probe aufgedampft (Abbildung 3-17). Da so die Elektronendurchlässigkeit des Materials verändert wird, entstehen helle bzw. dunkle Felder. Das Auge interpretiert diese anschließend in Höhe. Aus der „Schatten-Länge“ kann bei bekanntem Bedampfungswinkel die Höhe der Partikel bestimmt werden (Abbildung 3-18 B).

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie kann neben der Größenbestimmung auch die Morphologie der Polymerpartikel untersucht werden. So kann durch bestimmte Kontrastierungsmethoden eine Kern-Schale-Morphologie erkannt werden,^[72, 73] oder es können funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Latizes erkannt werden zum Beispiel unter Verwendung von Uranylacetat zum Nachweis von **COOH** und **COO⁻** Gruppen.^[8] Eine nach dem gleichen Prinzip funktionierende Methode (Neutralisierung der **COOH**-Gruppen mit einem Metallkation mit einer höheren Elektronendichte) wurde von *Kirsch et al* beschrieben.^[74] Die Latices werden mit einer verdünnten **CsOH**-Lösung behandelt. Die **Cs⁺**-Ionen, die an der Oberfläche der Partikel mit den **COOH**-Gruppen reagiert haben, sind danach sichtbar im TEM (Abbildung 3-19).

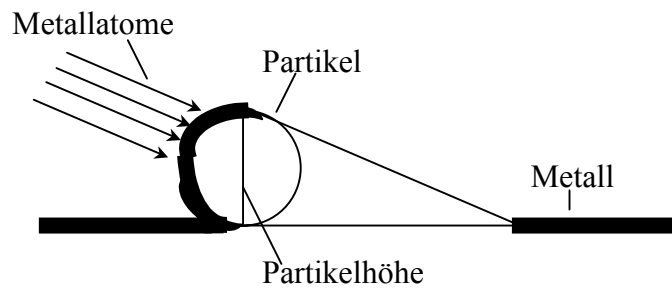


Abbildung 3-17: Metall-Bedampfung auf Partikel als TEM-Probenpräparation

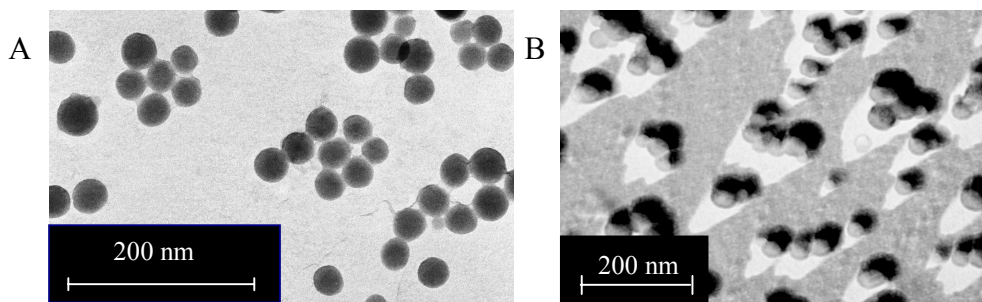


Abbildung 3-18: TEM-Bild einer Latex-Dispersion ohne (A) bzw. mit (B) Pt-Bedampfung

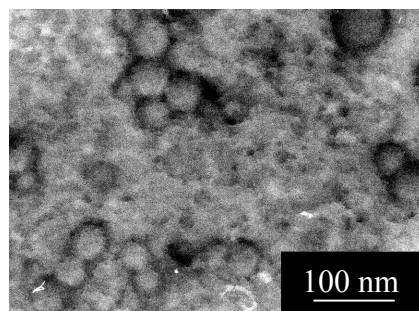


Abbildung 3-19: TEM-Bild eines mit CsOH-kontrastierten Latex

3.4.4 Charakterisierung der Teilchenoberfläche. Die Oberflächenladung

Die Partikel, die mit Hilfe der Emulsions- bzw. Miniemulsionspolymerisation synthetisiert werden, haben eine geladene Oberfläche. Diese Ladung kann von den Initiatorfragmenten (z.B.: Sulfatanionen), von den Comonomeren (Carboxylanionen, Amoniumsalze) oder von den polymerisierbaren Emulgatoren (polymerisierbare anionische oder kationische Tenside) stammen. Zur Bestimmung der Ladung auf der Oberfläche stehen zwei Methoden zur Verfü-

gung: die Titrimetrie und die Messung der Mobilität bzw. des Zetapotentials. Die in dieser Arbeit hergestellten Polymerpartikel wurden mit diesen Methoden untersucht. Die Kombination der Messergebnisse der beiden Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Oberflächenladung und somit der Menge an oberflächengebundenem Surfer.

Wenn die Menge an kovalent gebundenen Ladungsträgern bestimmt werden soll, müssen die Polymerdispersionen vor der Messung sehr intensiv gereinigt werden, damit alle an der Oberfläche physikalisch gebundenen Substanzen (Oligomere, Monomerfragmente, Salze, nicht gebundene Tensidmoleküle) entfernt werden. Für die Reinigung können grundsätzlich mehrere Methoden wie Dialyse,^[75, 76] Ultrafiltration,^[77] Diafiltration,^[78, 79] Ionentauscher,^[80] Centrifugation^[81] u.a. angewendet werden, wobei jede der Methoden ihre Vor- und Nachteile hat.

Da in dieser Arbeit in den meisten Fällen die Ultrafiltration angewendet wurde, wird diese Methode in diesem Abschnitt beschrieben. Die Latexdispersionen werden in Ultrafiltrationseinheiten, die eine Seitenwand aus einer semipermeablen Membran haben, eingefüllt. Die treibende Kraft für die Filtration ist der hydrostatische Druck, welcher das Serum (Wasser mit niedermolekularen Verunreinigungen) durch die Membran presst. Dadurch werden die Dispersionen konzentriert und aufgereinigt. Der konzentrierte Filterkuchen wird danach erneut mit Wasser verdünnt und zentrifugiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das abgetrennte Serum eine konstante Leitfähigkeit besitzt. Der Vorteil dieser Methode ist die sehr schnelle Reinigung der Latizes. Der Nachteil besteht darin, dass die Dispersionen mit einer geringen Menge verdünnter Säure behandelt werden müssen, um im Falle von anionischen Partikel neutrale Teilchen zu erhalten (bzw. mit einer Base bei kationischen Partikel).

Eine andere in dieser Arbeit benutzte Methode zur Reinigung von Dispersionen ist die Behandlung mit Ionentauschern.^[82] Sie ist sehr effektiv für die Entfernung von ionischen Verunreinigungen, versagt aber bei der Entfernung von unreaktierten Monomeren oder von polymeren Elektrolyten. Ein weiterer Nachteil ist die irreversible Koagulation, die bei der Behandlung mit den Mischbettionentauscher auftreten kann.

3.4.4.1 Konduktometrische Titration

Die wässrige Lösung einer Substanz hat eine bestimmte elektrische Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist physikalisch als der reziproke elektrische Widerstand definiert (Gleichung 3-17).

Die Leitfähigkeit einer Lösung ist abhängig von der Menge der Ladungsträger, der Art der Ionen, dem Lösungsmittel und der Temperatur des Systems. Wenn die Ionenart, die Temperatur und das Lösungsmittel konstant gehalten werden, kann aus der Leitfähigkeit einer Lösung die Konzentration der Ionen berechnet werden (Gleichung 3-18).

$$G = \frac{1}{R} \qquad \text{Gleichung 3-17}$$

R = Widerstand

G = Leitwert

$$\Lambda = \frac{\text{Leitfähigkeit}}{\text{äquivalente Stoffmengenkonzentration}} = \frac{G \cdot k_{\text{Zelle}}}{c_{\text{äq}}} \qquad \text{Gleichung 3-18}$$

Λ = molare Leitfähigkeit

k_{Zelle} = Zellkonstante

Der Ablauf einer konduktometrischen Titration eines Gemisches zweier Säuren (eine starke und eine schwache) mit einer starken Base zeigt den in Abbildung 3-20 abgebildeten Kurvenverlauf. Dabei entspricht der starke Leitfähigkeitsabfall im Kurvenast 1 der Neutralisation der starken Säure (im Falle der Polymerlatizes in dieser Arbeit sind das Initiatorfragmente). Die H^+ -Ionen der starken Säure werden durch Metallionen der Base ersetzt. Da die Ionenäquivalentleitfähigkeit der H^+ -Ionen ($315 \text{ Scm}^2/\text{mol}$) sehr viel höher ist als die der Metall-Ionen, sinkt die Leitfähigkeit proportional zum Fortschritt der Titration, da sich weniger freie H^+ -Ionen in der Lösung befinden.

Der langsame Anstieg in Abschnitt 2 zeigt die Neutralisation der schwachen Säure (im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Latizes sind das die Carboxylsäuregruppen des Surfmers an der Oberfläche der Partikel) dessen Dissoziationsgrad von der Konzentration der Base abhängt. Der steile Anstieg im dritten Kurvenast zeigt den Überschuss an im Wasser vollständig dissoziierter starker Base. Bei der Titration von Latexteilchen muss berücksichtigt werden, dass eine Dispersion ein Zweiphasengemisch und die Neutralisationsreaktion deshalb kinetisch kontrolliert ist. Aus diesem Grund muss die Titration langsam durchgeführt werden.^{[83,}

84]

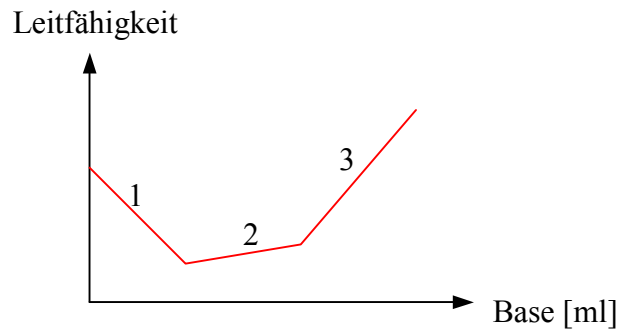


Abbildung 3-20: Titration einer Polymerdispersion mit carboxylfunktionalisierten Partikel

Mathematisch lässt sich die aus der konduktometrischen Titration bestimmte Menge an oberflächengebundenen Säuregruppen (oder auch Basegruppen) als Äquivalent pro Gramm Polymer (mol/g) durch die folgende (Gleichung 3-19) ausdrücken.^[85]

$$\frac{\ddot{A}q}{\text{Gewichtseinheit}} = \frac{V \cdot c}{m_L \cdot S_L} \quad \text{Gleichung 3-19}$$

V = Volumen der Titrierlösung für die Neutralisation der oberflächengebundenen Säure [ml]

c = Normalität der Titrierlösung [mol/ml]

m_L = Masse der Latex-Probe [g]

S_L = Feststoffgehalt der Latex-Probe

Für die Charakterisierung der Polymerteilchen ist die Ladungsmenge auf der Oberflächeneinheit von Interesse. Dafür wird als Erstes die Gesamtoberfläche der Latexpartikel in der Probe berechnet:

$$O_{fl.} = N_p O_p \quad \text{Gleichung 3-20}$$

O_{fl.} = Gesamtoberfläche der Latexpartikel in der Probe

N_p = Anzahl der Teilchen in der Probe

O_p = Oberfläche eines Partikels

$$O_p = \pi \cdot D^2 \quad \text{Gleichung 3-21}$$

$D =$ Durchmesser eines Teilchens

Die Anzahl der Teilchen in der Polymerprobe kann mit Hilfe der Polymerdichte und des Feststoffgehaltes bestimmt werden:

$$N_p = \frac{m_L \cdot S_L}{\rho} \cdot \frac{1}{V_p} = \frac{m_L \cdot S_L}{\rho} \cdot \frac{6}{\pi \cdot D^3} \quad \text{Gleichung 3-22}$$

$\delta =$ Dichte des Polymers

$V_p =$ Volumen eines Teilchens

$$V_p = \frac{\pi D^3}{6} \quad \text{Gleichung 3-23}$$

Die Anzahl der Gruppen pro Flächeneinheit n lässt sich aus Gleichung 3-24 berechnen:

$$n = \frac{\ddot{A}q}{\text{Oberflächeneinheit}} = \frac{V \cdot c}{N_p \cdot O_p} = V \cdot c \frac{d \cdot \rho}{6 m_L S_L} \quad \text{Gleichung 3-24}$$

Mit Hilfe der *Faraday*-Konstante kann man aus der errechneten Anzahl der Ladungsträger pro Flächeneinheit n die oberflächenbezogene Ladung Q [C/Oberflächeneinheit] eines Teilchens bestimmen:

$$Q = F \cdot n \quad \text{Gleichung 3-25}$$

$F =$ 96487 C/mol

Mit Hilfe der konduktometrischen Titration kann die Gesamtladung an der Oberfläche der Partikel bestimmt werden. Diese berücksichtigt nicht die kolloidalen Eigenschaften der Dispersionen. Deshalb werden mit dieser Methode alle im System befindlichen Ladungsträger erfasst. In den Abschnitten 3.4.4.2 und 3.4.4.3 werden zwei weitere Methoden für die Bestimmung der Ladung an der Oberfläche der Partikel beschrieben. Bei diesen beiden letztgenannten Messverfahren stehen die Kolloideigenschaften der Latizes im Vordergrund.

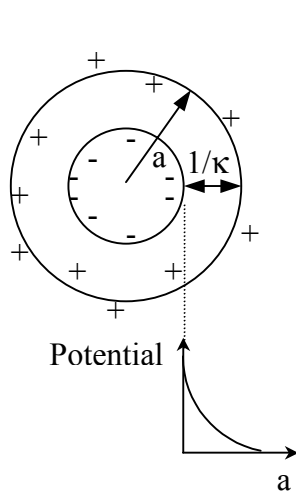
3.4.4.2 Zetapotential^[66, 86-88]

Theorie der elektrochemischen Doppelschicht

Geladene kolloidale Partikel haben ein Potential an der Oberfläche (*Nernst-Potential*), welches höher ist als das Potential an einem Punkt außerhalb der Oberfläche. Durch die Adsorption von Ionen aus dem Wasser oder aus einer Elektrolytlösung wird dieses Potential auf den Wert des *Sternpotentials* Ψ_s verändert.^[89]

Da die polymeren Partikel, die in dieser Arbeit synthetisiert und untersucht wurden, anionische Gruppen an der Oberfläche haben, wird im folgenden Abschnitt die elektrochemische Doppelschicht, die an einer negativ geladenen Oberfläche entsteht, beschrieben.

Werden negativ geladene Partikel in Wasser dispergiert, so sind sie von Gegenionen umgeben. Um die Teilchen befindet sich die sogenannte „diffuse Schicht“ und die Partikel erscheinen nach außen hin ungeladen. Durch die Kompensation der Ladung kommt es innerhalb der diffusen Schicht zu einem Potentialabfall. Diese Beschreibung entspricht dem Modell von *Gouy*^[90, 91] und *Chapman*^[92] (Abbildung 3-21).



Legende

κ = Debye-Hückel Parameter

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} I^{1/2} \quad \text{Gleichung 3-26}$$

I = Ionenstärke der Elektrolytlösung,

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{Gleichung 3-27}$$

c_i = Konzentration des Ions i

z_i = Wertigkeit des Ions i

Abbildung 3-21: Ladungsverteilung und Potentialverlauf um ein sphärisches Partikel mit einer negativen Oberflächenladung

Das Modell in Abbildung 3-21 berücksichtigt aber nicht, dass sich in elektrolytarmeden Medien auch die Wasserdipole um geladene Teilchen anordnen. Ebenfalls nicht erklärt bleibt auch das Verhalten von geladenen Teilchen in elektrolythaltigen Medien. Um dieses Phänomen zu erklären stellte Stern^[93] ein neues Modell auf (Abbildung 4-22), aus dem im vorigen Abschnitt beschriebenen *Gouy-Chapman*-Modell und dem von *Helmholtz*^[94] postulierten Zwei-Schichtenmodell (Adsorption von Ionen in einer fest fixierten Doppelschicht analog zu einem Plattenkondensator) besteht.

Nach der Dispergierung kommt es zur Adsorption von negativen Ionen auf der Oberfläche der negativ geladenen Partikel. Dieser Vorgang ist möglich, da die *Van der Waals*-Wechselwirkungen in geringen Abständen über die elektrostatischen Wechselwirkungen dominieren und die Anionen in der Regel eine geringere Hydrathülle als die positiven Ionen haben (sie sind deshalb weniger gegen die *Van der Waals*-Kräfte abgeschirmt). Diese dehydratisierten, adsorbierten Ionen bilden die innere Helmholtz-Schicht. Der absolute Wert des Potentials dieser Schicht (Ψ_i Potential der inneren Helmholtzschicht) ist höher als der absolute Wert des Potentials der Oberfläche (Nernst-Potential Ψ_0). Auf dieser Lage bildet sich eine Monoschicht aus hydratisierten Gegenionen (Kationen). Diese so genannte äußere Helmholtzschicht wird auf Grund von elektrostatischen und *Van der Waals*-Wechselwirkungen gebildet, wobei letztere auf Grund der Entfernung nicht sehr stark sind. Das Potential an der äußeren Helmholtz-Schicht wird Stern-Potential Ψ_s genannt und ist im Betrag geringer als das Potential der inneren Helmholtz-Schicht. Die innere und äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet man als Stern-Doppelschicht.

Da die positiven Ionen aus der äußeren Helmholtz-Schicht hydratisiert sind, haben sie einen höheren Raumbedarf als die nicht hydratisierten Ionen in der inneren Schicht und als die Ladungen an der Oberfläche der Partikel. Aus diesem Grund kann nicht die gesamte Ladung kompensiert werden. Die erforderlichen Gegenionen befinden sich in einer diffusen Schicht, ähnlich zum *Gouy-Chapman* Modell. Diese Ionen sind nicht fixiert und können frei diffundieren. Ihre Konzentration nimmt mit dem Abstand zum Partikel ab und erreicht am Rande der diffusen Schicht die gleiche Konzentration wie in der Elektrolytlösung. Die Dicke der diffusen Schicht wird von zwei gegenläufigen Faktoren beeinflusst: die thermische Bewegung und die elektrostatische Anziehung. Im Gleichgewichtszustand wird das Verhältnis durch den *Boltzmannfaktor* bestimmt.^[95] Das Potential sinkt innerhalb der diffusen Schicht exponentiell

von innen nach außen ab. Am Ende der diffusen Schicht nähert sich das Potential asymptotisch gegen Null (Abbildung 4-22).

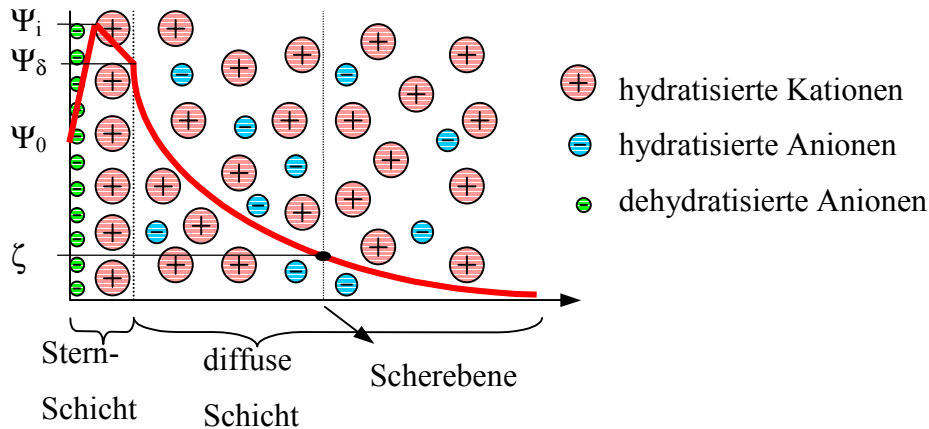


Abbildung 3-22: Schichtaufbau und Potentialverlauf um ein negativ geladenes Partikel in einer Elektrolytlösung

Das diffusionskontrollierte Zetapotential

Die diffuse Schicht ist nicht an der Partikeloberfläche fixiert. Durch die Diffusionsbewegung können die Teilchen einen Teil der inneren, diffusen Schicht verlieren. Somit fehlt dem Partikel ein Teil der Gegenionen, die für die Elektroneutralität notwendig sind. Deshalb herrscht der Scherebene, an der die Ionen der diffusen Schicht abgestreift werden, nicht mehr Elektroneutralität, und es baut sich eine Potentialdifferenz auf. Dieses Potential wird als diffusionskontrolliertes Zetapotential bezeichnet ζ_{Diff} . Während der Diffusionsbewegung bauen sich die abgestreiften Teile der diffusen Schicht immer wieder auf und ab. Dieses Phänomen wird Relaxationseffekt genannt und erklärt auch, warum sich geladene Teilchen im elektrischen Feld bewegen, obwohl sie auf Grund der diffusen Schicht eigentlich keine Nettoladung tragen.

Die Elektrophorese

Während der Elektrophorese bewegen sich geladene Teilchen in der stationären Phase beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Die Partikel einer Polymerdispersion bewegen sich in einem von außen angelegten, elektrischen Feld in Richtung der entgegengesetzt geladenen

Elektrode, da die Teilchen wegen des Relaxationseffektes an der Scherebene eine Potentialdifferenz ζ_{Diff} aufweisen oder auch da auf Grund des elektrischen Feldes eine Ladungsver-schiebung auftreten kann und somit ein Dipol-Effekt induziert wird. Bei der elektrophoretischen Bewegung wirken auf ein sphärisches Partikel vier Kraftkomponenten, die aufsummiert die resultierende Kraft F_{eff} bilden.^[96, 97]

$$F_{\text{eff}} = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \quad \text{Gleichung 3-28}$$

$F_1 =$ ist die treibende Komponente, führt zur Beschleunigung eines Partikel (mit der Ladung q) im elektrischen Feld der Feldstärke E

$$F_1 = E \cdot q \quad \text{Gleichung 3-29}$$

$F_2 =$ ist die Stokessche Reibungskraft, die der Bewegung des Teilchens entgegenwirkt

$$F_2 = 6 \cdot \pi \cdot \nu \cdot r \cdot \eta \quad \text{Gleichung 3-30}$$

$\nu =$ Geschwindigkeit des Teilchens im elektrischen Feld

$r =$ Radius des Teilchens

$\eta =$ Viskosität der Flüssigkeit

$F_3 =$ elektrophoretische Retardation - die hydratisierten Gegenionen in der diffusen Schicht drängen nach dem Anlegen des elektrischen Feldes in die der Partikelbewegung entgegengesetzte Richtung und wirken deshalb bremsend auf die Bewegung

$F_4 =$ Relaxationseffekt - die Ionenwolke reagiert mit einer gewissen Verspätung auf die Partikelbewegung, und deshalb verlagert sich das Ionenzentrum der mit dem Teilchen wandernden Ionenwolke

Verglichen mit der Reibungskraft sind aber die beiden letztgenannten Kräfte verschwindend klein. Unter dieser Annahme erreicht das Teilchen eine gleichförmige Bewegung, wenn die *Stokessche* Reibungskraft und die Kraft des elektrischen Feldes gleich sind. In diesem Fall ist die Ionenwolke fast vollständig abgestreift.

$$F_1 = F_2$$

Gleichung 3-31

Wenn in die Gleichung 3-31, die Gleichung 3-29 und die Gleichung 3-30 eingesetzt werden, erhält man die Bruttoladung für die Teilchenoberfläche q . Diese Ladung wird von den Gegenionen in der Flüssigkeit kompensiert.

$$q = \frac{6\pi r v \eta}{E}$$

Gleichung 3-32

Laut der Näherung von *Debye* und *Hückel*^[98] wird die Raumladungsdichte der Ionenwolke ρ , die ein Teilchen umgibt, mit dem folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\rho \approx -\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 \Psi$$

Gleichung 3-33

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante des Mediums

Ψ = elektrisches Potential

$1/\kappa$ = effektive Dicke der elektrochemischen Doppelschicht

Entsprechend den von *Gouy*,^[91] *Chapman*^[92] und *Stern*^[93] beschriebenen Modellen für die elektrochemische Doppelschicht fällt der Betrag des Potentials vom Wert des *Nernst*-Potentials Ψ_0 exponentiell ab.

$$\Psi = \Psi_0 \frac{r}{a} \exp[-\kappa(a-r)]$$

Gleichung 3-34

a = vom Partikelmittelpunkt nach außen verlaufende Ortokoordinate

Für die Oberflächenladung einer Kugel gilt:^[89]

$$q = 4\pi \epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 \int_r^\infty a^2 \Psi(a) da$$

Gleichung 3-35

Durch Substitution von Ψ und Integration erhält man für die Bruttoladung der Teilchenoberfläche:

$$q = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r (1 + \kappa r) \Psi_0$$

Gleichung 3-36

Das Zetapotential

Das Nernst-Potential ist messtechnisch nicht zugänglich. Mit der Elektrophorese kann aber das Zetapotential bestimmt werden. Da aber immer $|\Psi_0| > |\zeta|$ ist, muss beim Ersetzen von Ψ_0 durch ζ in Gleichung 3-36 eine Korrekturfunktion f eingeführt werden. Diese berücksichtigt den Krümmungsradius der Kolloidpartikel und somit auch die Deformation der elektrochemischen Doppelschicht.^[99, 100]

$$(1 + \kappa r) \Psi_0 = \zeta f(\kappa r)$$

Gleichung 3-37

Nach dem Ersetzen und Umformen wird die allgemeine *Henry*-Gleichung (Gleichung 3-38) für die elektrophoretische Mobilität erhalten:

$$\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta f(\kappa r)}{3\eta}$$

Gleichung 3-38

$\mu_e =$ elektrophoretische Mobilität

Die Gleichung 3-38 lässt sich für folgende Grenzfälle lösen.

→ Für große Teilchen gilt:

$$\begin{aligned} \kappa r &\gg 1 \\ \lim_{a \rightarrow \infty} (f[r\kappa]) &= 1,5 \end{aligned}$$

Gleichung 3-39

Damit erhält man aus der *Henry*-Gleichung die *Smoluchowski*-Gleichung (Gleichung 3-40).^[101]

$$\mu_e = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \quad \text{Gleichung 3-40}$$

→ Für kleine Teilchen gilt:

$$\kappa r < 1 \quad \lim_{a \rightarrow 0} (f[r\kappa]) = 1 \quad \text{Gleichung 3-41}$$

Damit erhält man aus der *Henry*-Gleichung die *Hückel*-Gleichung (Gleichung 3-42).^[98]

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \quad \text{Gleichung 3-42}$$

Wie bei der elektrophoretischen Zetapotentialmessung wird auch die elektrophoretische Mobilität eines Teilchens unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes gemessen. Aus der Gleichung 3-40 und der Gleichung 3-42 kann danach, unter Berücksichtigung der *Smoluchowski*- bzw. der *Hückel*-Näherung, das ζ -Potential errechnet werden. Die Geschwindigkeit der Teilchen in einem elektrischen Feld wird mit Hilfe der *Laser-Doppler*-Anemometrie bestimmt. Dieses Verfahren ist eine Kombination der Elektrophorese mit der dynamischen Lichtstreuung. Aus diesem Grund wird die Zeitkorrelation nicht nur von der Diffusionsbewegung, sondern auch von der Elektrophorese beeinflusst.

3.4.4.3 Polyelektrolyttitration

Die Erzeugung eines Strömungspotentials ist mit verschiedenen Methoden möglich. Eine Variante ist das Anlegen eines elektrischen Feldes, wie im vorigen Kap. 3.4.4.2 beschrieben. Eine andere Methode ist die Bewegung zweier Oberflächen gegeneinander. Das letztgenannte Verfahren wird in dem Partikelladungsdetektor benutzt. Das Kernstück des Gerätes besteht aus einer zylindrischen Messzelle und einem darin eingepassten Verdrängerkolben. An der Oberfläche dieser Teile werden durch die Einwirkung von *Van der Waals* Kräften höhermolekulare, kolloidale Ladungsträger adsorbiert.^[102, 103] Durch die Bewegung des Verdrängerkolbens entlang der Messzelle wird eine Strömung erzeugt (Abbildung 3-23).

Die diffuse Gegenionenwolke wird von den Partikel abgeschert (Abbildung 3-24), und dadurch wird ein Strömungspotential induziert. Um aber aus diesem Strömungspotential eine

Information über die Ladung an der Oberfläche der Partikel zu gewinnen, werden die Oberflächenladungen der Partikel bis zum Neutralisieren mit einem Polyelektrolyt titriert. Dieser Ladungsneutralpunkt entspricht dem Endpunkt der Titration. Daraus lassen sich mit der Gleichung 3-19 die $\bar{A}q$ /Gewichtseinheit, mit der Gleichung 3-24 die Anzahl der $\bar{A}q$ /Oberflächeneinheit n und aus der Gleichung 3-25 die Ladung an der Oberfläche der Partikel Q bestimmen.

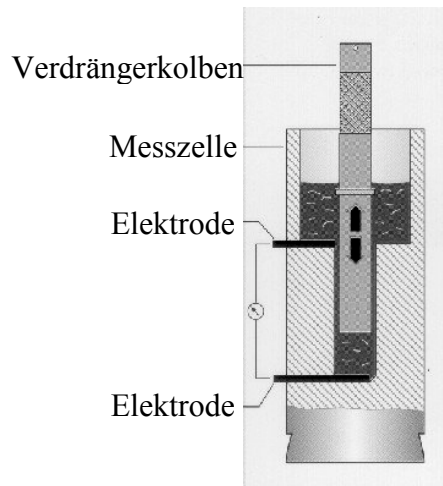


Abbildung 3-23: Aufbau des Partikelladungsdetektors

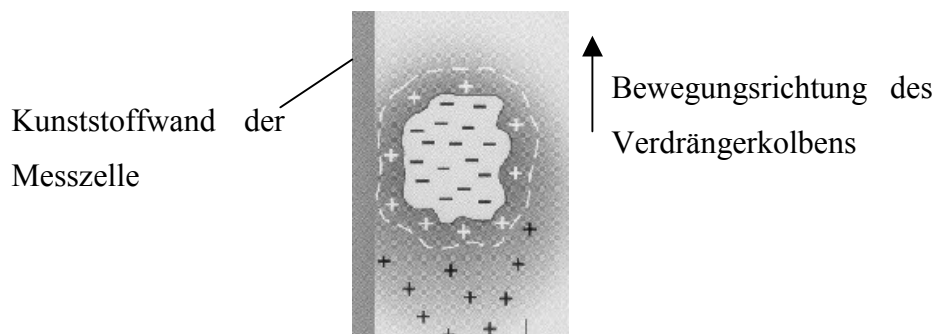


Abbildung 3-24: Adsorbiertes Partikel mit verzerrter, diffuser Ladungswolke

3.4.5 Stabilität der Dispersionen – DLVO-Theorie

Eine der Eigenschaften, die die Anwendung von Polymerdispersionen beeinflusst, ist die Stabilität. Ein disperses System ist wegen der sehr großen inneren Oberfläche thermodynamisch instabil. Solche Systeme werden gegen Koagulation – d.h. Aggregation der im Disper-

sionsmittel fein verteilten Partikel – mit ionischen oder nichtionischen Tensiden stabilisiert. Durch die kovalente Anbindung der Tenside an die Oberfläche der Partikel wird eine Erhöhung der Stabilität dieser kolloidalen Systeme induziert.

Nach der Theorie von *Derjaguin, Landau, Verwey* und *Overbeek* (sog. *DLVO-Theorie*)^[104, 105] ist die Stabilität der Dispersionen eine Funktion der Resultierenden aus der *Van der Waals*-Anziehung (destabilisierend) und der elektrostatischen Abstoßung (stabilisierend). Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei kugelförmigen Partikel wird mit der folgenden Funktion beschrieben:

$$U(x) = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r \Psi_0^2 e^{-\frac{\kappa r(x-1)}{x}} - \frac{H}{12} x \quad \text{Gleichung 3-43}$$

- H = Hamaker Konstante, der Wert liegt für Latexdispersionen zwischen $0,3 - 1 \cdot 10^{-13}$ erg
(1 erg = 1 dyn * cm = 10^{-5} N * 10^{-2} m = 10^{-7} Joule = $6,24 \cdot 10^{11}$ eV)
- x = a / r
- a = Teilchenabstand
- r = Teilchenradius

Der Verlauf der Funktion **U(x)** wird in Abbildung 3-25 dargestellt. Bei sehr kleinen Entfernungen der Partikel voneinander, in der Größenordnung des Durchmessers der Partikel, durchläuft das Wechselwirkungspotential ein Minimum. Ursache dafür sind die über kleine Entfernungen wirksamen *Van der Waals*-Kräfte. Wegen der sehr starken Abstoßung der Oberflächenatome der Partikel wird dieses Energieminimum nicht unendlich klein. Dieses Potentialtief ist für die irreversible Koagulation von Dispersionen verantwortlich.

Unter bestimmten Bedingungen, abhängig von der Höhe der Abstoßungsenergie, kann es zu einem sekundären Minimum des Wechselwirkungspotentials in einer größeren Entfernung der Teilchen voneinander kommen. Die Teilchen koagulieren und werden so in einem bestimmten Abstand voneinander fixiert. Auf Grund der Energiebarriere können sich die aggregierten Partikel nicht weiter annähern. Auf diese Weise geflockte Systeme können durch mechanisches Rühren redispersiert werden. Das sekundäre Minimum ist verantwortlich für die Koagulation von Suspensionen. Die Stabilität einer Dispersion hängt im wesentlichen von der Höhe der Energiebarriere zwischen den beiden Minima ab. Die Dispersionen sind also um so stabiler je höher ihr Oberflächenpotential ist.

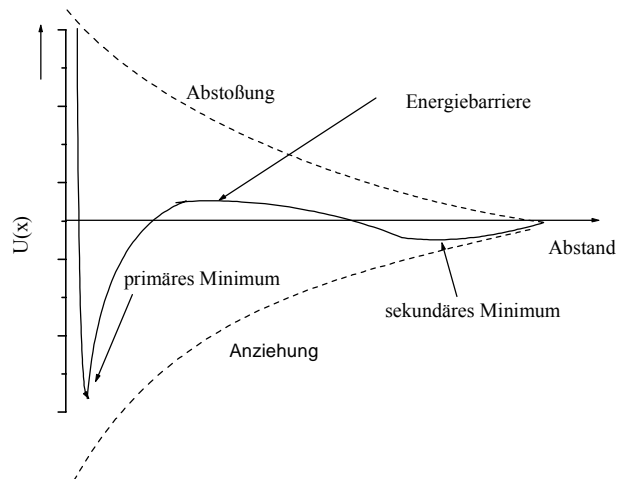


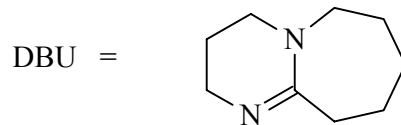
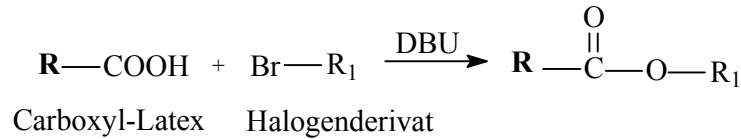
Abbildung 3-25: Wechselwirkungspotential zwischen zwei Partikeln nach der *DLVO-Theorie*

Mit Hilfe der *DLVO-Theorie* kann auch erklärt werden, wieso bei einer erhöhten Elektrolytkonzentration die Stabilität von Dispersionen herabgesetzt wird. Die Ionenstärke einer Lösung hängt von ihrer Konzentration und von der Ladung der gelösten Ionen ab (Gleichung 3-27). Mit der Erhöhung der Ionenstärke einer Lösung wird aber die Dicke der diffusen Schicht herabgesetzt (Gleichung 3-26), die elektrostatische Abstoßung reduziert, und die Partikel können sich stärker annähern und koagulieren. Die Ionenstärke kann durch die Anreicherung der Lösung mit Elektrolyt oder durch den Einsatz von Ionen mit einer höheren Wertigkeit erhöht werden. Letzteres wird auch *Schulze-Hardy-Regel* genannt.^[86]

3.5 Funktionalisierung von Carboxyl-Latices

Die Anwendung von Polymerdispersionen wird von den Eigenschaften der Grenzfläche Polymer – Flüssigkeit bestimmt. Um die Oberfläche der Partikel passend zur anvisierten Anwendung zu ändern, stehen mehrere Möglichkeiten zu Verfügung. Eine Variante ist die Benutzung von Comonomeren, die während des Polymerisationsprozesses in die Partikel zusammen mit dem Hauptmonomeren eingebaut werden. Ein Teil der funktionellen Gruppen dieser Moleküle bleibt an der Oberfläche der Partikel und kann die Hydrophilie oder das Oberflächenpotential der Partikel verändern. Eine zweite Methode, die während des Polymerisationsprozesses eingesetzt werden kann, ist die Benutzung von polymerisierbaren Tensiden. Diese verbleiben an der Oberfläche der Partikel und führen so zu einer dauerhaften Mo-

Eine weitere in der vorliegenden Arbeit angewendete Methode ist die Veresterung der Carboxylgruppe unter der Nutzung von sterisch gehinderten Stickstoffbasen wie z.B. 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecen (**DBU**) (**22**)^[115] (Schema 3-2) als Katalysatoren.



Schema 3-2: Veresterung der Carboxyl-Gruppe an der Oberfläche der carboxylfunktionalisierten Polymerpartikel

3.5.1 Methoden zur Charakterisierung von funktionalisierten Latizes

Der qualitative Nachweis der Reaktionen an der Oberfläche der synthetisierten Latexpartikel gelingt mit Hilfe der aus der Organischen Chemie bekannten Methoden wie IR-Spektroskopie oder im Falle von Reaktionen mit Farbstoffen durch Fluoreszenz- bzw. UV-Vis-Spektroskopie.

Die semi-quantitative Bestimmung der Menge an funktionalisierten Gruppen gelingt mit Hilfe der pH-abhängigen Zetapotentialbestimmung (Kap. 3.4.4.2). Dabei kann das ζ -Potential der Dispersion mit fallendem pH-Wert gemessen werden. Bei sauren pH's sind mehr **COO**⁻-Gruppen an der Oberfläche der Latexpartikel neutralisiert, und die Ladung an der Oberfläche ist geringer. Der Betrag des ζ -Potentials ist reduziert. Bei einem bestimmten pH-Wert sind alle Ladungen an der Oberfläche der Partikel neutralisiert. Dieser pH-Wert markiert den isoelektrischen Punkt des Teilchens, d.h. Ladungsdichte = 0 C/m², ζ -Potential = 0 V. Ähnlich wie bei der Polyelektrolyttitration (Kap. 3.4.4.3) ist dieser Punkt für höhere Ladungsdichten gegen kleinere pH-Werte verschoben. Somit kann aus der Modifikation des isoelektrischen Punktes die Ladungsmenge an der Oberfläche der Partikel semi-quantitativ bestimmt werden. Quantitative Bestimmungen sind mit Hilfe der Polyelektrolyttitration (Kap. 3.4.4.3) oder mit der konduktometrischen Titration (Kap. 3.4.4.1) möglich, wobei beide Methoden auf die Ermittlung der Differenz an Ladungsträgern vor und nach der Reaktion beruhen. Des weiteren wurden in dieser Arbeit auch zwei spezielle Methoden für die Untersuchung der Oberflächen-

reaktionen benutzt: die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) (Kap. 3.5.1.1) und die Fluoreszenz – Korrelations – Spektroskopie (FCS) (Kap. 3.5.1.2).

3.5.1.1 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)

Eien der Speziellen Oberflächensensitiven Methoden ist die EELS. Diese Methode ist sowohl eine analytische wie auch ein Abbildungsmodus im TEM.^[69]

In einem EELS-Spektrum wird das Energiespektrum der Elektronen die eine dünne Probe passieren aufgenommen. Wie in Abschnitt 3.4.3.2 gezeigt, werden die Primärelektronen an den Elektronen der Probenatome inelastisch gestreut. Dieses verursacht bei den Primärelektronen einen Energieverlust, der identisch ist mit der Ionisierungsenergie der Probenatome. Diese Energien sind elementspezifisch und können deshalb zur Identifizierung der Atome genutzt werden. Bei der elektronenspektroskopischen Abbildung (ESI) macht man sich dieses Phänomen zunutze. In Abbildung 3-26 wird der Strahlengang durch ein Elektronen-Energie-Verlust-Spektrometer dargestellt. Mit Hilfe eines Magnetprismas und eines elektrostatischen Spiegels kann ein beliebiger Energiebereich der von der Probe transmittierten Elektronen ausgesucht werden. Damit ist es möglich, quasi-monochromatische Bilder zu erzeugen.^[117] Die in der Probe nicht gestreuten Elektronen werden im magnetischen Feld des Prismas um 90° umgelenkt, auf dem Spiegel reflektiert und danach auf die optische Achse des Mikroskops zurückgelenkt. Die Auslenkung der gestreuten Elektronen der Energie $E \pm \Delta E$ im Prisma ist stärker. Diese Elektronen bewegen sich hinter dem Spektrometer außeraxial, und werden von der Spektrometerspaltblende aufgefangen. Damit bestimmt die Breite des Spektrometerspalts die Energiebandbreite im Endbild. Wenn Bilder der Elektronen mit dem Elektronenverlust ΔE zur Bildgebung beitragen sollen, wird die Beschleunigungsspannung des Mikroskops auf $E + \Delta E$ erhöht. Damit gelangen alle Elektronen die gerade die Energie ΔE verloren haben, mit der Energie E zum Prisma und können somit die Bildebene erreichen, und man erhält eine elektronenspektroskopische Abbildung. Wenn aber in der Endbildebene ein Elektronendetektor vorhanden ist und die Beschleunigungsspannung kontinuierlich erhöht wird, kann die Elektronenintensität aufgenommen werden, das EELS-Spektrum.

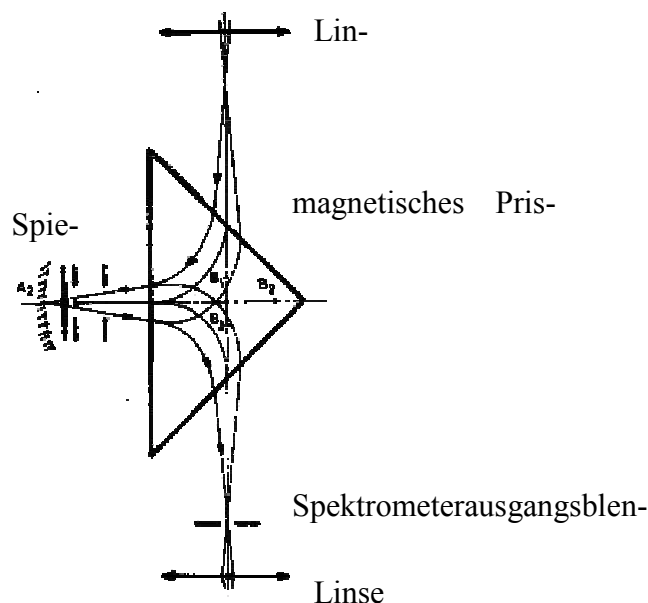


Abbildung 3-26: Darstellung des Elektronen-Energie-Verlust-Spektrometers^[116]

3.5.1.2 Fluoreszenz – Korrelations – Spektroskopie (FCS)

Die FCS findet in der letzten Zeit eine breite Anwendung in der Untersuchung von biophysikalischen Systemen,^[118] aber auch in der Charakterisierung von kolloidalen Suspensionen.^[119, 120] Bei dieser Methode wird die Zeit-Auto-Korrelation der Fluoreszenz-Intensität Molekülen oder Teilchen in einem sehr kleinen Messvolumen (ca. 0,02 fl) aufgenommen. Damit werden die Diffusionskoeffizienten und die Anzahl der Partikel im Messvolumen mit Hilfe einer Autokorrelationsfunktion (siehe auch PCS, Kap. 3.4.3.1) bestimmt. Da im Messvolumen nur die mit Farbstoff funktionalisierten Partikel fluoreszieren, können mit dieser Methode die Anzahl der fluoreszenzmarkierten Partikel gemessen werden. Damit ist es möglich, bei bekannten Anfangskonzentrationen der Reaktanden die Ausbeute der Reaktion zu errechnen. Mit Hilfe dieser Methode wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Umsatz an Farbstoff bei der Reaktion zwischen carboxylfunktionalisierten Latexpartikeln und Farbstoffmolekülen bestimmt (siehe Abschnitt 4.3.2.2).

Die Fluktuation der Intensität des emittierten Lichts erfolgt unter der Annahme, dass keine chemischen Umwandlungen in der Zeit des Experiments stattfinden. Die Schwankungen der Intensität entstehen allein auf Grund der Anzahlfluktuationen der Partikel im Messvolumen. Da das emittierte Licht inkohärent ist, verursacht die Änderung der Position der Partikel nur

dann eine Lichtfluktuation, wenn das Probenvolumen nicht gleichmäßig ausgeleuchtet ist.^[120] Diese Bedingung wird von Lasern erfüllt. - In den zur Zeit gängigen Theorien wird einem Laser-Strahl ein 3D-*Gauss*-Intensitätsprofil zugeschrieben.^[121] - Mit diesen Annahmen wird nun die Autokorrelationsfunktion g_2 für eine Dispersion berechnet (Gleichung 3-44).^[122]

$$g_2 = \int_0^\infty C(\tau) \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1} \left(1 + \frac{t}{p^2 \tau}\right)^{-\frac{1}{2}} d\tau + 1 \quad \text{Gleichung 3-44}$$

$t =$ Zeit (s)

$\tau =$ Diffusionszeit (s)

$p =$ Strukturparameter des Anregungslaserstrahles, $p = \omega_{xy}/\omega_z$

$\omega_{xy} =$ Radius des Lasers in der x,y-Ebene

$\omega_z =$ Radius des Lasers in der z-Richtung

Die Größe $C(\tau)$ hängt von der Anzahl der im Messvolumen vorhandenen Partikel und von der Fluoreszenzintensität der Partikel ab. Im allgemeinen findet man:

$$C(\tau) = \frac{i^2(\tau)n(\tau)}{\left(\int_0^\infty i(\tau)n(\tau)d\tau\right)^2} \quad \text{Gleichung 3-45}$$

Aus der Gleichung 3-44 folgt nach der Umformulierung mittels der Methode der Histogramme, bei der das gesamte Integral in M Intervalle der Breite $\Delta\tau$ aufgeteilt wird, die Gleichung 3-46:

$$g_2 = \sum_{i=1}^M c_i \left(1 + \frac{t}{\tau_i}\right)^{-1} \left(1 + \frac{t}{p^2 \tau_i}\right)^{-1/2} + 1 \quad \text{Gleichung 3-46}$$

mit

$$\sum_{i=1}^M c_i = m \quad \text{und} \quad c_i = C(\tau)\Delta\tau_i$$

Im diskreten Fall ergibt sich daraus:

$$c_i = \left(\frac{I_i}{I} \right)^2 \frac{1}{N_i} \quad \text{Gleichung 3-47}$$

Mit der Autokorrelationsfunktion für den Zeitpunkt $\mathbf{G}(0)$ berechnet man die Anzahl der fluoreszierenden Partikel im Messvolumen N .

$$\frac{G(0)}{\langle i \rangle^2} = \frac{1}{N} \quad \text{Gleichung 3-48}$$

Mit der gemessenen Diffusionszeit wird der Diffusionskoeffizient D_{exp} berechnet (Gleichung 3-49).^[123] Mit diesem Wert wird unter Anwendung der *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 3-14) der hydrodynamische Radius der fluoreszierenden Partikel errechnet.^[120]

$$D_{\text{exp}} = \frac{r_0^2 + R^2}{4\tau} = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad \text{Gleichung 3-49}$$

D_{exp} = Diffusionskoeffizient

r_0 = 0,167 μm , Tailenradius des Laserstrahls, er wurde bei dem in dieser Arbeit benutzten Messsystem mit Rhodamin 6G bestimmt ($D = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[120])

R = hydrodynamischer Radius der Partikel

k = Boltzman-Konstante, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

T = absolute Temperatur

η = dynamische Viskosität des umgebenden Mediums

Durch Umformen erhält man:

$$\left(\frac{R}{r_0} \right)^3 + \left(\frac{R}{r_0} \right) - \frac{2\tau kT}{3\pi\eta r_0^3} = 0 \quad \text{Gleichung 3-50}$$

Nach dem Substituieren von $(R/r_0) = x$, ergibt sich:

$$x^3 + x - \frac{2\tau k T}{3\pi \eta r_0^3} = 0 \quad \text{Gleichung 3-51}$$

Wir führen Δ als die Diskriminante einer Gleichung dritten Grades (Gleichung 3-51) ein:

$$\Delta = \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{\tau k T}{3\pi \eta r_0^3}\right)^3 > 0 \quad \text{Gleichung 3-52}$$

Wenn $\Delta > 0$ ist hat die Gleichung eine einzige reelle Lösung die mit der Gleichung 3-53 berechnet werden kann.

$$x = \sqrt[3]{\frac{\tau k T}{3\pi \eta r_0^3} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{\frac{\tau k T}{3\pi \eta r_0^3} - \sqrt{\Delta}} = \frac{R_h}{r_0} \quad \text{Gleichung 3-53}$$

Aus der Gleichung 3-53 kann der numerische Wert des hydrodynamischen Radius R_h der fluoreszierenden Partikel bestimmt werden.

Die Gesamtintensität des von der Probe emittierten Lichtes setzt sich zusammen aus der Fluoreszenzintensität der freien Farbstoffmoleküle und der modifizierten Partikel (Gleichung 3-54):

$$I = I_L + I_S \quad \text{Gleichung 3-54}$$

$I =$ Gesamtintensität

$I_L =$ Fluoreszenzintensität der Partikel (*long-time diffusive mode*) im Messvolumen

$I_S =$ Fluoreszenzintensität der Farbstoffmoleküle (*short-time diffusive mode*) im Messvolumen

$$i_L = i_S = i_0 \quad \text{Gleichung 3-55}$$

$i_S =$ Fluoreszenzintensität eines freien Farbstoffmoleküls

$i_L =$ Fluoreszenzintensität eines an einem Partikel gebundenen Farbstoffmoleküls

$i_0 =$ 2,44 Counts per Molekül (kHz), gemessene Fluoreszenzintensität für ein **Amino-PMI-**Molekül (der in dieser Untersuchung genutzte Farbstoff)

Damit kann man schreiben:

$$I_L = N_L i_0 \quad \text{Gleichung 3-56}$$

N_L = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an Partikel gebunden sind

und

$$I_S = N_S i_0 \quad \text{Gleichung 3-57}$$

N_S = Anzahl der freien (nicht an Partikel gebundenen) Farbstoffmolekülen

Unter diesen Voraussetzungen folgt:

$$I = (N_L + N_S) i_0 \quad \text{Gleichung 3-58}$$

Dieses Modell ist aber nur dann anwendbar, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Die Polymerteilchen haben keine Eigenfluoreszenz. I_L wird nur von den gebundenen Farbstoffmolekülen bestimmt (Gleichung 3-58)
- Bei der Anbindung der Farbstoffmoleküle an die Oberfläche der Partikel findet kein Fluoreszenzintensitätsverlust (*Quenching*) statt (Gleichung 3-55).

Mit diesen Vereinfachungen kann die Gleichung 3-47 umgeschrieben werden zu:

$$C_L = \frac{i_0^2 N_L}{I^2} = \frac{N_L}{(N_L + N_S)^2} = \frac{a_L}{N} \quad \text{Gleichung 3-59}$$

$$C_S = \frac{i_0^2 N_S}{I^2} = \frac{N_S}{(N_L + N_S)^2} = \frac{a_S}{N} \quad \text{Gleichung 3-60}$$

a_L = Messwert, Amplitude des langsamen Abfalls

a_S = Messwert, Amplitude des schnellen Abfalls

Aus den beiden letztgenannten Gleichungen kann N_L bestimmt werden. Mit diesem Wert kann danach die Ausbeute der Amidierungsreaktion- des Farbstoffumsatz - berechnet werden.

$$U_R = \frac{N_L}{n_F} \qquad \text{Gleichung 3-61}$$

U_R = Ausbeute der Reaktion

n_F = Anzahl der eingesetzten Farbstoffmoleküle

3.6 Latex-Immunossays

Eine wichtige Anwendung von Polymerdispersionen ist die Verwendung in der medizinischen Diagnostik in Agglutinationstests. Dabei macht man sich die spezifische Reaktion zwischen einem Antigen und dem dazugehörigen Antikörper zunutze. Durch die Fixierung eines der Reaktanden auf Polymerpartikel wird die Empfindlichkeit bzw. die Nachweisgrenze (wie in Kap. 3.4.3.1 erwähnt ist die Intensität des Streulichtes proportional mit dem [Partikeldurchmesser]⁶⁾ und die Handhabung des Tests erhöht. Der erste Agglutinationstest, der auf Latex-Partikeln basierte, wurde von *Singer* und *Plotz* 1956^[124] entwickelt und diente dem Nachweis von Rheumatischer Arthritis (**RA**). Dabei wurde ein Polystyrol-Latex verwendet, auf dem Antigene der Krankheit gebunden waren. Diese Partikel wurden anschließend mit RA-Antikörper agglutiniert.

Um die Empfindlichkeit und die Stabilität der Latex-Agglutinations-Tests zu erhöhen, entwickelte man ausgehend von den ersten Immunoassays, in denen die Antigene bzw. die Antikörper nur an der Oberfläche physisorbiert waren, neue Systeme, in denen die Antikörper oder die Antigene kovalent an der Oberfläche der Partikel gebunden sind. Um Partikel mit reaktiven Gruppen herzustellen, werden in der aktuellen Entwicklung Monomere mit den gewünschten funktionellen Gruppen für die Emulsionspolymerisation benutzt. Diese funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche haben der Vorteil, dass sie auch die unspezifischen Wechselwirkungen mit indifferenten Proteinen aus dem Test-System (z.B. mit den Plasmaproteinen) reduzieren können.^[125]

Mit Hilfe der in dieser Arbeit hergestellten Latexpartikel wurde ein einfacher Latex-Immunoassay hergestellt. An die carboxylfunktionalisierten Partikel wurde Biotin gebunden. Diese modifizierten Partikel koagulieren in Gegenwart von Avidin. Weitere Beispiele für

die Anwendung von Latexpartikel in der medizinischen Diagnostik sind Antigen-Latizes für die Herstellung von Antikörpern in Tieren, fluoreszente Partikel als Zellmarker für die Mikroskopie und magnetische Latizes für die Zelltrennung.^[126, 127]

Für den Nachweis der Immunreaktion können optische Methoden wie z.B. die Turbidimetrie,^[128] Photonenkorrelationsspektroskopie,^[129] visuelle Beurteilung oder Nephelometrie^[130] eingesetzt werden. Bei gefärbten Partikeln werden colorimetrische und bei mit radioaktiven Isotopen markierten Partikeln radiochemische Nachweismethoden genutzt.

Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten, Partikel-Immunoassays herzustellen. In dem ersten Latex-Immunoassay, dem schon erwähnten RA-Test,^[124] war die Polymerdispersion mit dem menschlichen Immunoglobulin G (**IgG**) als Antigen beladen. Die Proben wurden in einer Verdünnungsreihe mit Patientenserum inkubiert. Bei Anwesenheit des spezifischen Antikörpers auf **RA** agglutinierte das Latex (Abbildung 3-27 A). Das Verfahren funktioniert in ähnlicher Weise auch mit Antigen-funktionalisierten Partikeln (Abbildung 3-27 B).

Um die Nachweisgrenze zu erniedrigen bzw. die Sensitivität der Tests zu erhöhen, werden die Antikörper bzw. Antigene mit Enzymen, radioaktiven Isotopen oder Fluoreszenzfarbstoffen markiert. Dabei bindet man z.B. an einem Antigen ein Enzym. Nach der Reaktion mit den Antikörper-funktionalisierten Latex-Partikel entfernt man das überschüssige Antigen. Das nicht gebundene Antigen verursacht die Oxidation eines Chromogens zum Farbstoff. Daraus kann die Menge an Enzym bzw. Antigen quantitativ bestimmt werden (ELISA – Enzyme-Linked-Immunsorbent-Assay).^[7]

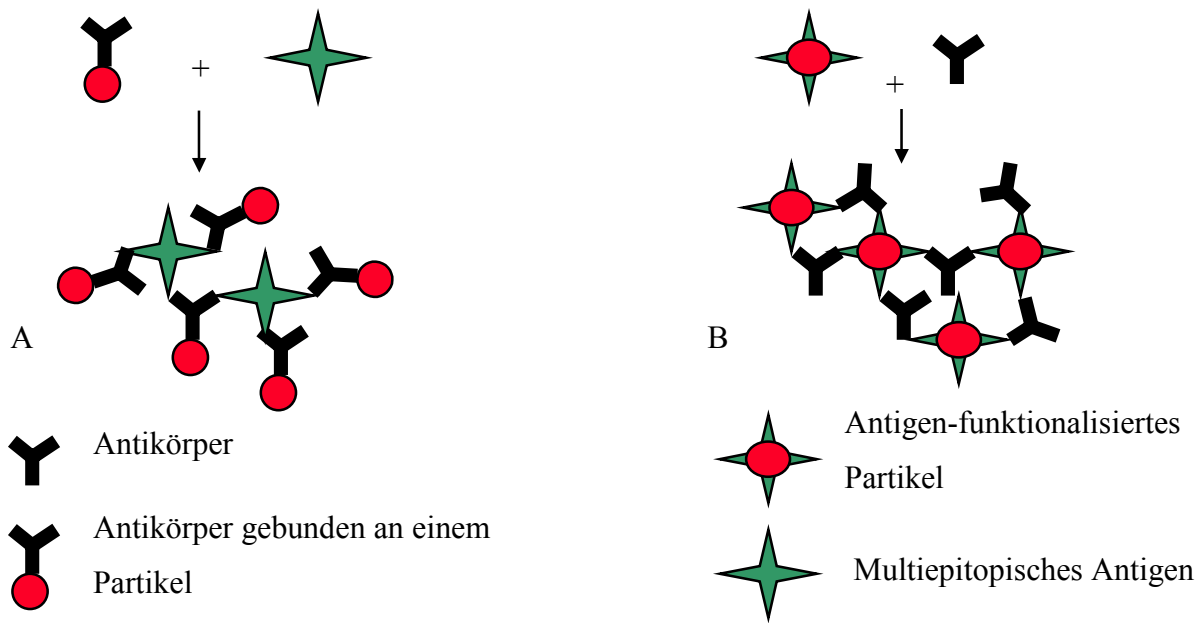


Abbildung 3-27: Funktionsweise eines Latex-Immunoassays^[131]

4 Ergebnisse und Diskussionen

4.1 Polymerisierbare 5-n-Alkoxyisophthalsäurederivate als Tenside

Die Überstrukturen der Isophthalsäure im Kristall, in der 2D-Adsorbat-Monolage^[132] und in Lösung wurden in unserem Arbeitskreis während der letzten Jahre intensiv erforscht.^[20, 133, 134] Das rege wissenschaftliche Interesse an den Derivaten der 5-n-Alkoxy-Isophthalsäure **C_nISA** (**n** = Anzahl der C-Atome in der aliphatischen Kette) beruht auf dem amphiphilen Charakter der Moleküle. So konnte gezeigt werden, dass die Überstrukturen dieser Substanzen im Festkörper sehr stark von der Kettenlänge des Alkylrestes abhängen.^[132, 135] Im Kristall bilden **C_nISA**-Moleküle mit mittellangen Ketten ($6 \leq n \leq 10$) Hexamere, während **C_nISA**-Moleküle mit kurzen oder langen Alkylketten zu einer lamellaren Struktur mit interkalierten Alkylketten führen.^[136] Bei der Cokristallisation dieser Substanzen mit polaren protischen Molekülen wie Wasser, Ethanol oder Methanol bilden die hydrophilen Säure-Kopfgruppen im Kristall ein lineares Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster.^[137] In wässrigen alkalischen Lösungen hingegen ordnen sich partiell neutralisierte C₁₈-ISA-Moleküle zu faserförmigen Aggregaten an.^[138] Wie gezeigt wurde,^[20] können die Dikaliumsalze der **C_nISA** wegen ihres amphiphilen Charakters als Tenside in der Emulsionspolymerisation genutzt werden. Die CMC's der homologen Reihe sind vergleichbar mit denen der Kalium-n-Akyl-malonate.

Die Nutzung von polymerisierbaren Tensiden als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation gewinnt mit wachsendem Umweltbewusstsein und der Forderung nach stabilen Dispersionen immer mehr an Bedeutung.^[139, 140] In unserem Arbeitskreis konnte in Vorarbeiten^[20] gezeigt werden, dass die Nutzung von polymerisierbaren Kalium-5-Alkoxy-Isophthalaten die Herstellung von sehr stabilen Latizes ermöglicht. Polymerisierbare Tenside können auch zu Polyseifen homopolymerisiert werden.^[141] Das Interessante an diesen Polymeren ist, dass sie Mikrodomänen bilden können, die sich wie Mizellen verhalten. Eine weitere Anwendung der polymerisierbaren Tenside ist die Copolymerisation mit wasserlöslichen oder nicht wasserlöslichen Monomeren zur Ausbildung von Vesikeln,^[142] Bilayern^[143] oder Mikroemulsionen.^[144] die in der Pharma- und der Kosmetischen Industrie eine wachsende Bedeutung haben.^[145]

Die Synthese und einige der mizellaren Eigenschaften (CMC und Aggregationsverhalten in wässrigen alkalischen Lösungen) der polymerisierbaren 5-Alkoxy-Isophthalsäuren, die in der

Arbeit als Emulgatoren in der Heterophasenpolymerisation zum Einsatz kommen, werden in dem folgenden Kapitel beschrieben.

4.1.1 *Synthese*

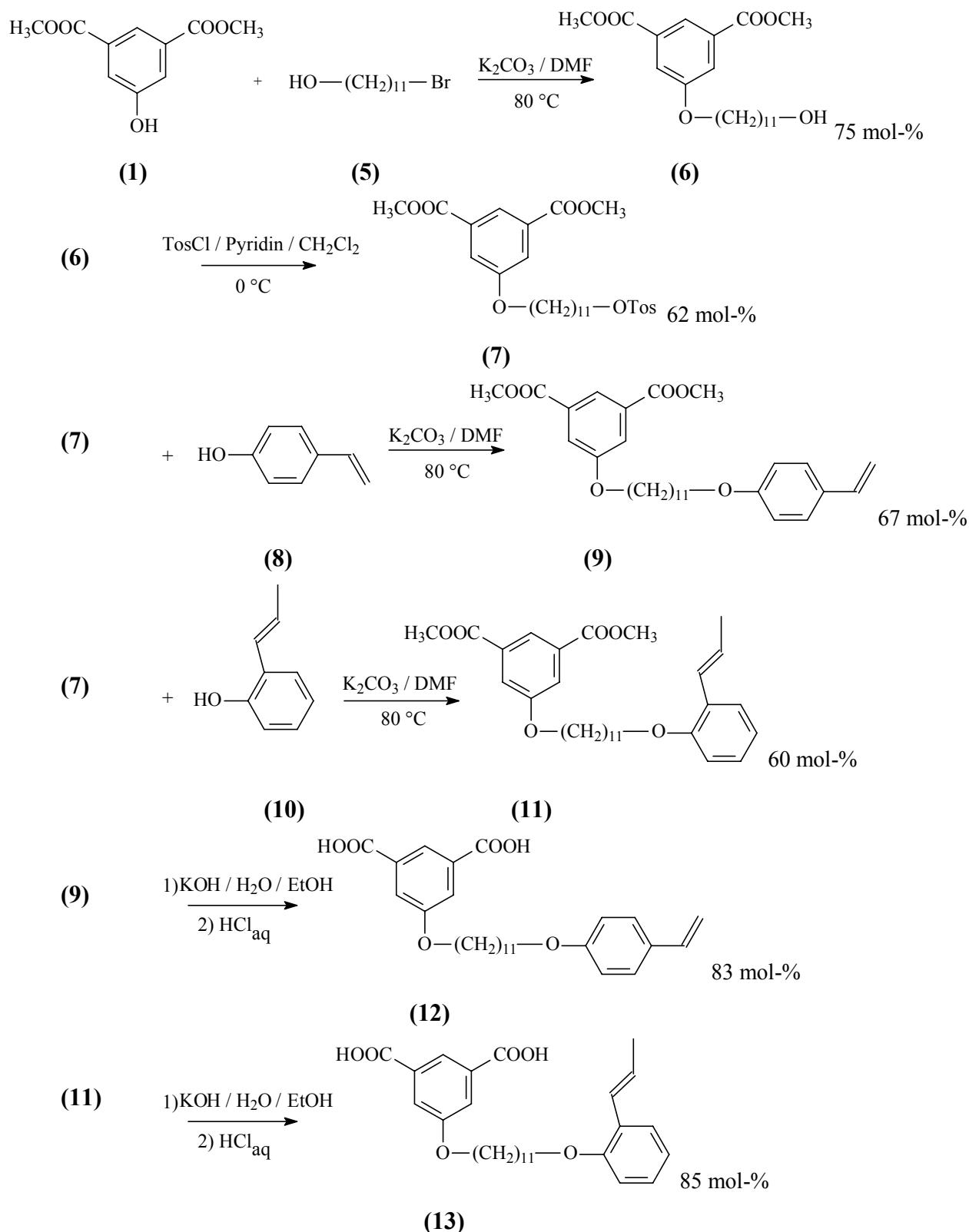
Bei der Darstellung der Surfmere werden zwei unterschiedliche Wege verfolgt. Als erste Stufe beider Verfahren wird in einer *Williamson*-Ethersynthese eine aliphatische lineare Kohlenwasserstoffkette an die 5-Akoxy-Isophthalsäure gebunden. Mit Hilfe einer Substitution am Kettenende des Kohlenwasserstoffrestes wird je nach funktioneller Gruppe eine Veretherung oder eine Veresterung durchgeführt. Die Verseifung der polymerisierbaren Dimethyl-5-Akoxy-Isophthalsäuren, in denen die polymerisierbare Gruppe über eine Esterbindung an das Molekül gebunden ist, erfolgt über eine Eschenmoser-Entschützung^[146], während bei den restlichen Surfmern in dieser Arbeit für die Entfernung der Methyl-Schutzgruppen eine einfache alkalische Hydrolyse angewendet wird.

Da Voruntersuchungen^[20, 21] gezeigt haben, dass es möglich ist, mittels mit 5-Alkoxy-Isophthalsäuren mit einer Alkylkettenlänge zwischen 16 – 18 Kohlenstoffatome stabile Polymerdispersionen herzustellen, wurde versucht, Surfmere zu synthetisieren die ähnlich lange hydrophobe Ketten verfügen und deshalb ähnliche HLB-Werte haben. Da aber bei den Tensiden die Herstellung sehr einfach sein sollte, sollten aufwendige Mehrstufensynthesen zu vermeiden. Aus diesen beiden angestrebten Gründen müssen die ausgewählten Substanzen als Kompromisslösungen zwischen der Funktionalität und dem Präparationsaufwand angesehen werden.

4.1.1.1 *Darstellung der 5-(10-Undecenyl-oxy)isophthalsäure (ISA-Vinyl) (4)*

Für die Darstellung der ISA-Vinyl wird in einer ersten Stufe die Phenolkupplung von Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**1**) mit 1-Brom-10-undecen (**2**) nach der Claisen-Variante der *Williamson*-Ethersynthese^[147] durchgeführt. Die Verseifung des Dimethyl-5-(10-undecenyl-oxy)isophthalats (**3**) ergibt die **ISA-Vinyl (4)** (Schema 4-1).

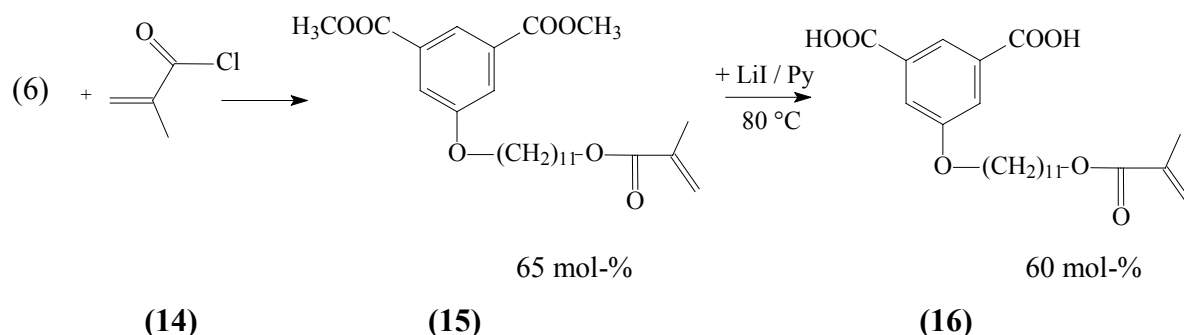
Der Vorteil dieses Surfmers liegt in seiner einfachen Synthese, mit einer guten Gesamtausbeute - von 76,5 mol-% der Theorie bezogen auf Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**1**). Als



Schema 4-2: Darstellung der Styrylderivate, **ISA-Sty (12)** und **ISA-Pr (13)** (Die mol-% Angaben sind die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte bezogen auf die theoretisch berechnete Menge)

4.1.1.3 Darstellung der 5-(11-(1-Methacryloxy)undecylen)isophthalsäure^[20] (**ISA-Met**) (**16**)

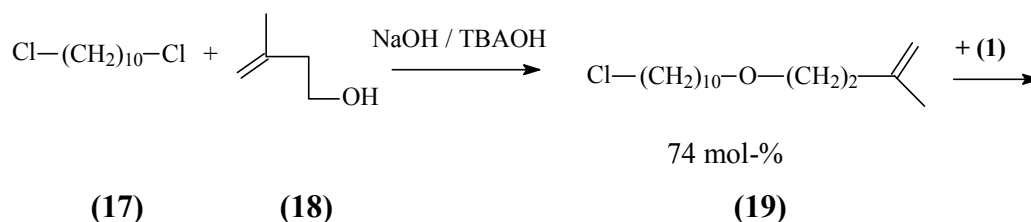
Für diese Synthese wird das Dimethyl-5-(11-hydroxyundecyloxy)isophthalat (**6**) mit Methacrylchlorid (**14**) verestert. Anschließend wird das Dimethyl-Isophthalat (**15**) in einer selektiven Verseifung^[148] entschützt und man erhält das gewünschte Produkt **ISA-Met** (**16**) (Schema 4-3) mit einer Gesamtausbeute des Prozesses von 29,3 mol-% der Theorie bezogen auf das eingesetzte Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**1**).

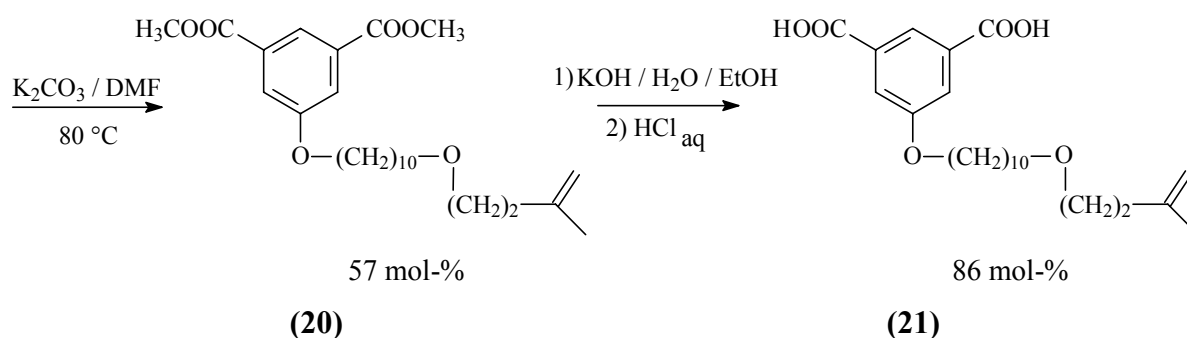


Schema 4-3: Darstellung des Methacrylderivates, **ISA-Met** (**16**) (Die mol-% Angaben sind die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte bezogen die theoretisch berechnete Menge)

4.1.1.4 Darstellung der 5-(10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen)isophthalsäure (**ISA-Bu**) (**21**)

Für die Synthese dieser Säure wird in einer ersten Reaktionsstufe das Alkylierungsreagenz, 10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-chlorodecan (**19**), mittels Phasentransferkatalyse (Tetrabutylammoniumhydroxid – TBAOH) aus 1,10 Dichlorodecan (**17**) und 3-Methyl-3-buten-1-ol (**18**) hergestellt.^[149] Anschließend wird (**19**) in einer Phenolkupplung zum Diester (20) umgewandelt. Nach der Entschützung entsteht die gewünschte **ISA-Bu** (**21**) mit einer Gesamtausbeute von 36,3 mol% der Theorie bezogen auf das eingesetzte Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (**1**).





Schema 4-4: Darstellung des Methylbutenderivates, **ISA-Bu (21)** (Die mol-% Angaben sind die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte bezogen die theoretisch berechnete Menge)

Bei der Synthese des Alkylierungsreagens (**19**) wird aus den gleichen Gründen, wie im Absatz 4.1.1.2 erläutert (Preis und Länge der Alkylkette), das 1,10 Dichlordecan eingesetzt.

4.1.2 Tensideigenschaften und Aggregationsverhalten

Wie im Abschnitt 4.1.1 gezeigt, können sehr leicht Derivate der 5-Alkoxyisophthalsäure mit unterschiedlichen polymerisierbaren Gruppen synthetisiert werden. Die K^+ und Na^+ Salze dieser Verbindungen sind wasserlöslich und haben wegen des amphiphilen Charakter der Moleküle Tensideigenschaften.

Eine der wichtigsten Kenngrößen der Tenside ist, wie schon im Abschnitt 3.3.1 erwähnt, die **CMC**. Eine der Methoden, die **CMC** zu bestimmen, ist die Auftragung der Oberflächenspannung γ gegen die Konzentration an oberflächenaktive Substanz. In Abbildung 4-1 wird exemplarisch die Kurve, die bei der Bestimmung der **CMC** der **ISA-Bu** erhalten wurde, dargestellt. Bei der Zugabe von Tensid sinkt die Oberflächenspannung kontinuierlich ab. Ab einer gewissen Konzentration an oberflächenaktiver Substanz bleibt dieser Wert konstant. Diese Konzentration ist die **CMC** des Tensids.

Nach dieser Methode kann auch die minimale Oberflächenspannung einer Tensidlösung bestimmt werden. Dieser Wert wird auch Sättigungswert der Oberflächenspannung γ_{sat} genannt, da sich die Oberflächenspannung auch bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration an oberflächenaktive Substanz nicht mehr verändert. Unter der Anwendung der Gibbs'schen Gleichung (Gleichung 4-1) auf die Kurve $\gamma = f(\text{Konz.})$ kann die Oberflächenkonzentration $\Gamma^{[150, 151]}$ und der Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids $a_{\text{Molek}}^{[152, 153]}$ berechnet werden. Für die grafische Berechnung der Oberflächenkonzentration trägt man γ als Funktion von $\log c$ auf.

Die Tangente der Kurve in einem Punkt liefert die zu bestimmende Oberflächenkonzentration in dem Punkt.

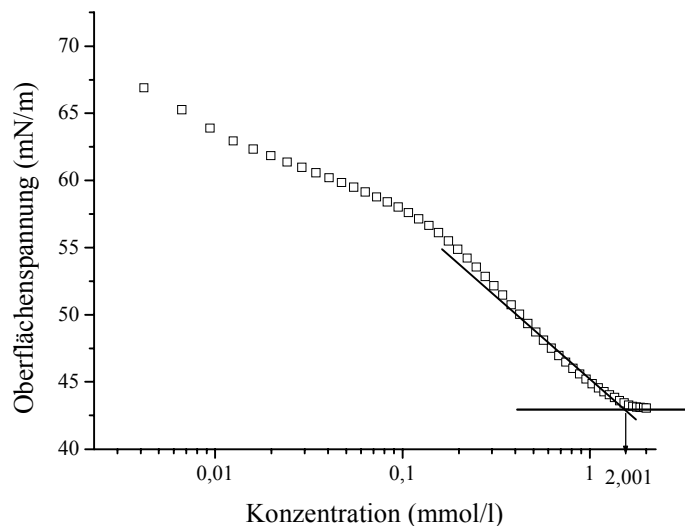


Abbildung 4-1: Oberflächenspannung vs. Konzentration an **ISA-Bu**, $\gamma = f(\text{Konz.})$

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\gamma}{d \log c} \right)_T \quad \text{Gleichung 4-1}$$

$$a_{\text{Molek}} = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

R = Gaskonstante (8,31441 J / K mol)

T = Temperatur [K]

c = Konzentration an Tensid [mol/l]

γ = Oberflächenspannung [mN/m]

N_A = Avogadro-Konstante ($6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Γ = Oberflächenkonzentration [mol/m²] eines ionischen Tensids

a_{Molek} = Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids [m²]

Für die in dieser Arbeit synthetisierten 5-Alkoxy-Isophthalsäure-Derivate können diese Kenngrößen aus der Tabelle 4-1 entnommen werden. Die Werte für den Sättigungswert der Oberflächenspannung γ_{sat} , den Sättigungswert der Oberflächenkonzentration Γ_{sat} und der Kopfgruppenplatzbedarf bei der Sättigungskonzentration a_{Molek} wurden mit Hilfe der experi-

mentell bestimmten Oberflächenspannungen berechnet. Zur Neutralisation der **COOH**-Gruppen wurde eine 1N **NaOH** Lösung benutzt.

Säure	CMC (mmol/l)	CMC (mg/l)	γ_{sat} (mN/m)	Γ_{sat} (mol/m ²)	a_{Molek} (Å ² /Molekül)
ISA-Vinyl	3,06	1024,78	34,95	$2,87 \cdot 10^{-6}$	57,90
ISA-Met	2,01	846,77	34,91	$2,67 \cdot 10^{-6}$	62,16
ISA-Bu	2,00	812,79	43,06	$3,29 \cdot 10^{-6}$	50,44
ISA-Sty	1,16	528,39	36,71	$2,55 \cdot 10^{-6}$	64,34
ISA-Pr	1,70	797,68	40,57	$3,02 \cdot 10^{-6}$	48,94
NaDS*	9,00	2400,00 ^[154]	35,00 ^[155]	$3,53 \cdot 10^{-6}$	47,00

Tabelle 4-1: Kenngrößen der synthetisierten Tenside, * = Dodecylsulfat mit Na⁺ als Gegenion, Literaturwerte zum Vergleich mit den gemessenen **ISA**-Kenngrößen

Obwohl die **CMC** für **NaDS** (9,0 mmol/l) größer als die der **ISA-Tenside** (zwischen 1,16 und 3,06 mmol/l) ist, liegen die Werte der Γ_{sat} (zwischen $2,55 \cdot 10^{-6}$ und $3,29 \cdot 10^{-6}$ mol/m²) für diese Substanzen im gleichen Größenordnungsbereich. Das bedeutet, dass die Emulgatoren ähnliche Packungsverhalten an der Grenzschicht Luft/Wasser aufweisen, obwohl sie unterschiedliche hydrophile Gruppen haben. Damit spielt auch für die **ISA-Tenside**, wie in der Literatur bekannt,^[156] der Effekt der höheren Hydrophobie des oleophilen Teils bei Packung der Moleküle die entscheidende Rolle.

Beim Vergleich der Isophthalate untereinander fällt auf, dass die Einführung einer zweiten Ether-Verknüpfung (**ISA-Bu**) anstatt der Estergruppe (**ISA-Met**) keine Änderung der **CMC** (beide 2,0 mmol/l), aber eine Modifikation der Γ_{sat} ($3,29 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2,67 \cdot 10^{-6}$ mol/m²) bzw. des Kopfgruppenplatzbedarfes bei der Sättigungskonzentration a_{Molek} (50,44 bzw. 62,16 Å²/Molekül) verursacht. Das heißt, dass die Erhöhung der relativen Hydrophilie der hydrophoben Ketten durch das Vorhandensein eines zweiten O-Atoms einen großen Einfluss auf das Packungsverhalten hat. Da das Carbonylsauerstoffatom in Wechselwirkung mit zusätzlichen Lösungsmittelmolekülen tritt, sind diese Moleküle von mehr Wassermolekülen umgeben. Wegen der höheren Solvataion dieses Molekülteils haben die **ISA-Met** Moleküle ein schlechteres Packungsverhalten als die **ISA-Bu** Moleküle.

Wenn die **ISA-Derivate** mit je 2 Ether-Verknüpfungen untereinander verglichen werden, erhält man die in der Literatur bekannte Abhängigkeit:^[157, 158] mit der Erhöhung der Kettenlänge sinkt Γ_{sat} (von $3,29 \cdot 10^{-6}$ zu $2,55 \cdot 10^{-6}$ mol/m²), und die entsprechende a_{Molek} (von 50,44 zu 64,34 Å²/Molekül) steigt an. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist, dass isolierte n-Alkylketten die Eigenschaft haben, unregelmäßige Konformationen auszubilden^[159] und somit das Packungsverhalten mit der höheren Kettenlänge verschlechtern.

Beim Vergleich der Tenseigenschaften von **ISA-Sty** mit **ISA-Pr** beobachtet man trotz der Erhöhung der Anzahl der C-Atome einen Anstieg der Γ_{sat} (von $2,55 \cdot 10^{-6}$ zu $3,02 \cdot 10^{-6}$ mol/m²) und eine Reduzierung des a_{Molek} (von 64,34 zu 48,94 Å²/Molekül), wobei die Werte der Kenngrößen für **ISA-Pr** fast gleich mit denen für **ISA-Bu** ($3,29 \cdot 10^{-6}$ mol/m² bzw. 50,44 Å²/Molekül) sind. Eine mögliche Erklärung für das bessere Packungsverhalten von **ISA-Pr** im Vergleich zu **ISA-Sty** kann auf Grund der Struktur der hydrophoben Kette aufgestellt werden. Im Falle der **ISA-Pr** liegt der Propenylrest in o-Position zu der Etherbrücke. Damit wird die absolute Länge des Moleküls um die Dimension der Doppelbindung kürzer. Außerdem wirkt die Kettenverzweigung auch unmittelbar auf das effektive Volumen der hydrophoben Kette.^[160]

In vorangegangenen Arbeiten^[20, 21] konnte in unserem Arbeitskreis an einer Reihe homologer 5-n-Alkoxyisophthalsäuren gezeigt werden, dass die CMC's dieser Substanzen die *Traubsche* Regel^[161] (Gleichung 3-2) erfüllen. Die Werte für die Konstanten sind: A = 0,42 und B = 0,186.

$$\text{Log CMC} = 0,42 - 0,186 m$$

Gleichung 4-3

Berechnet man nun **m** für die **ISA-Surfmere** mit den gemessenen CMC's, erhält man die in Tabelle 4-2 unter „**m-gemessen**“ aufgeführten Werte. In der Spalte „**m - theoretisch**“ wird die theoretisch ermittelte Anzahl an C-Atomen aufgelistet, wobei die aromatischen Ringe mit 3,5 C-Atome und die Doppelbindung mit ca. 1,5 angerechnet werden.^[162]

	ISA-Vinyl	ISA-Met	ISA-Bu	ISA-Sty	ISA-Pr
m - gemessen	16	17	17	18	17
m - theoretisch	14	17	18	19,5	20,5

Tabelle 4-2: Anwendung der Traubschen Regel

Die einfache Regel für die Berechnung von **CMC** - Werten berücksichtigt nicht den Effekt der Sauerstoff-Atome in der hydrophoben Kette. Deshalb können die so berechneten **CMC**'s nur als grobe Richtwerte angesehen werden. Somit ist die Abweichung für den berechneten **ISA-Vinyl**-Wert (m-theoretisch = 14 zu m-gemessen = 16) verständlich, da der Effekt des O-Atoms groß im Vergleich zur relativ kurzen Kette ist. Ebenfalls nicht einkalkuliert bleiben die Kettenverzweigungen. Folglich kann auch die Abweichung des gemessenen = 17 zum theoretischen = 20,5 Wert für **ISA-Pr** relativiert werden. Mit der Einführung der Doppelbindung in dem hydrophoben Molekülteil wird von einigen Autoren eine Erhöhung der CMC beschrieben, die einer Verkürzung der Kohlenstoffatomkette um eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe entspricht.^[163, 164] In den Berechnungen wurden aber mathematisch nur 0,5 einer $-\text{CH}_2$ -Gruppe abgezogen.^[162]

Eine weitere wichtige Kenngröße für die Charakterisierung von Tensiden ist der **HLB**-Wert, der mit der Gleichung 4-5 mit Hilfe des von Davis etablierten Inkrementsystem^[42] (Tabelle 3-1) berechnet werden kann. In Tabelle 4-3 sind die berechneten **HLB**-Werte für die **ISA-Surfmere** aufgelistet.

	ISA-Vinyl	ISA-Met	ISA-Bu	ISA-Sty	ISA-Pr
HLB-berechnet	42,425	41,825	41,825	39,925	39,450

Tabelle 4-3: **HLB**-Werte der **ISA-Surfmere**

Da alle **HLB**-Werte größer als 9 sind, kann man diese Tenside als gute Öl-in-Wasser Emulgatoren bezeichnen. Die so erhaltenen Zahlenwerte können aber nur als Richtwerte angesehen werden, da verschiedene Strukturelemente wie z.B. der aromatische Ring unberücksichtigt bleiben.

Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, ist die Form der Tensidaggregate von den intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Die Struktur wird von der Wahl des Gegenions oder der Konzentration an oberflächenaktiven Substanzen gesteuert. Bei der Untersuchung des Aggregationsverhalten der 5-n-Isophthalate werden die Säuregruppen mit einer 1N **KOH** Lösung neutralisiert. Die Analyse der ausgebildeten mizellaren Strukturen fand mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) statt.

Für die theoretische Einschätzung der Form der Mizellen wird der Packungsparameter **P** berechnet (Gleichung 3-6) Bei der Berechnung der maximalen Konturlänge des hydrophoben Molekülteils wird eine all-tans-Konformation angenommen. Wie man der Tabelle 4-4 entnehmen kann sind die Packungsparameter der untersuchten **ISA-Surfmere** keiner als 1/3. Nach *Israelchvili*^[43] bedeutet dieses, dass die Tenside sphärische Mizellen bilden.

	ISA-Vinyl	ISA-Met	ISA-Bu	ISA-Sty	ISA-Pr
v_{Hydrophob}* (Å ³ /Molekül)	258,7	323,7	331,3	365,9	386,6
l_c (Å)	25,5	34,2	34,2	36,9	35,2
P	0,17	0,19	0,15	0,15	0,20

Tabelle 4-4 Packungsparameter **P** = $v_{\text{Hydrophob}} / (l_c * a_{\text{Molek}})$ der 5-n-ISA-Surfmere, ^{*}**v_{Hydrophob}** – Volumen des hydrophoben Teils des Moleküls ohne Gegenion berechnet mit dem Inkrementsystem von *van Krevelen*,^[40] **l_c** - Konturlänge der Alkylkette, **a_{Molek}** - Kopfgruppenplatzbedarf bei der Sättigungskonzentration (Tabelle 4-1)

Die Messung der hydrodynamischen Radien **R_h** der Mizellen, in einer Lösung, mit einer Konzentration oberhalb der **CMC** (ca. 3 Gew%) ergibt, dass die ausgebildeten Strukturen eine bi- oder multimodale Verteilung aufweisen (Tabelle 4-5). In der Lösung liegen mehrere Spezies in einem dynamischen Gleichgewicht vor. Die einen haben einen Durchmesser, der in dem Größenordnungsbereich der einfachen kugelförmigen Mizelle liegt (1,7 bis 2,6 nm und 15,6 bis 20,6), wohingegen die anderen mit Radien zwischen 85 und 65 nm eher größere Aggregate darstellen. Diese Aussage steht in einem scheinbaren Widerspruch zu den Voraussetzungen des berechneten Packungsparameters (Tabelle 4-4). Diese Tatsache kann damit erklärt werden, dass bei der Berechnung des Volumens des hydrophoben Molekülteiles **v_{Hydrophob}** die Kettenverzweigungen unberücksichtigt bleiben. Ebenfalls unberücksichtigt sind die Wechselwirkungen „zweiten Grades“^[165, 166] wie z.B. Verbrückung zweier Moleküle durch Ionen, die Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder die Hydratisierung von Molekülteilen.

	ISA-Vinyl	ISA-Met	ISA-Bu	ISA-Sty	ISA-Pr
R_{h1} (nm)	65,4	77,1	65,5	70,7	83,6
R_{h2} (nm)	9,9	20,6	16,1	15,6	-

R_{h3} (nm)	-	2,6	-	1,7	2,3
----------------------------	---	-----	---	-----	-----

Tabelle 4-5: Die gemessenen hydrodynamischen Radien der Mizellen

R_{h3} Gleichung 3-3) kann zur Bestimmung der Aggregatzahl **N** und des Kopfgruppenplatzbedarfes **a** (Gleichung 3-4) des Isophthalats in dieser mizellaren Struktur genutzt werden (Tabelle 4-6).

	ISA-Vinyl	ISA-Met	ISA-Bu	ISA-Sty	ISA-Pr
v_{Molekül}[*], (nm³/Molekül)	289,05	361,70	354,10	396,30	417,00
N (für R_{h3})	14,06	103,4	48,3	40,1	-
a (für R_{h3}) (nm²/Molekül)	-	0,21	-	1,05	0,12

Tabelle 4-6: Aggregatzahlen und Kopfgruppenplatzbedarf, ^{*}v_{Molekül}– Volumen des Moleküls ohne Gegenion berechnet mit dem Inkrementsystem von van Krevelen^[40]

Die Aggregate in Lösungen mit einer 0,2 Gew-% Konzentration an Tensid wurden auch mit Hilfe der PCS vermessen. Diese ergaben einen R_h von ca. 60 nm im Falle von ISA-Vinyl bei einer sehr hohen Polydispersität. Diese Messungen sind, wie im Abschnitt 3.4.3.1 erläutert, nicht genau für polydisperse Proben, da große Aggregate eine höhere Streuintensität haben als kleine (Streuintensität ist direkt Proportional mit R_h⁶).

Die großen Aggregate konnten bei der Abbildung von gefriergetrockneten Proben im TEM visualisiert werden. Zur Probenherstellung wurde ein Tropfen einer 3 Gew% Lösung des Emulgators (**ISA-Vinyl** bzw. **ISA-Pr**) auf ein Cu-Netzchen aufgetragen, in flüssigem Propan eingefroren und anschließend gefriergetrocknet. Die so vorbereiteten Proben konnten im TEM abgebildet werden (Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3).

In Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 sind die Aggregate der Isophthalate zu sehen. Die Strukturen, die von ISA-Pr ausgebildet werden, wirken im TEM Bild monodispers, da die laterale Auflösung bei diesen Aufnahmen nicht ausreicht, um die einfachen kugelförmigen Mizellen (R_h = 2,3 nm) zu visualisieren. Deutlich ist in allen 4 Bildern zu erkennen, dass in den Lösungen große mizellaren Strukturen (Durchmesser der **ISA-Vinyl**-Mizellen beträgt ca. 20 - 30

bzw. 100 - 120 nm und der der **ISA-Pr**-Mizellen ca. 15 – 30 und 100 – 120 nm) ausgebildet werden. Ebenfalls gut zu erkennen ist die Polydispersität der Aggregate.

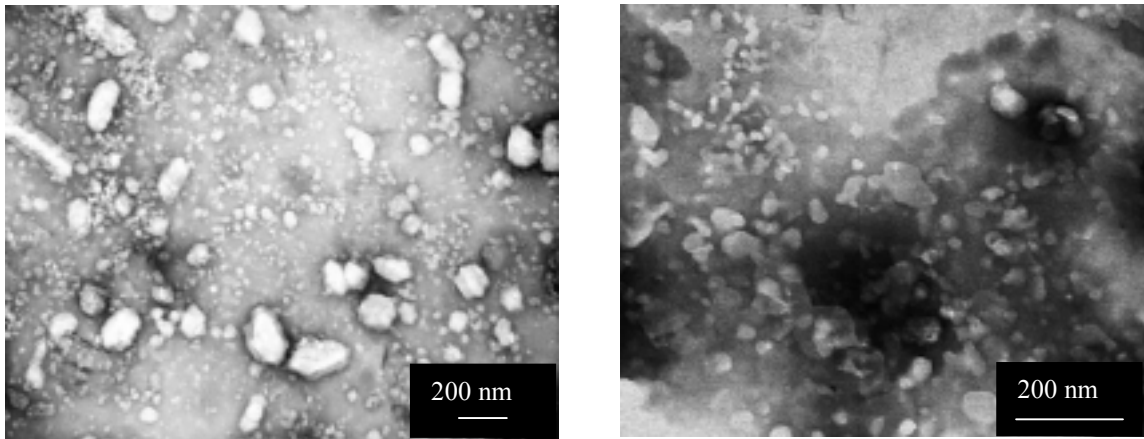


Abbildung 4-2: Abbildung der gefriergetrockneten ISA-Vinyl-Mizellen im TEM

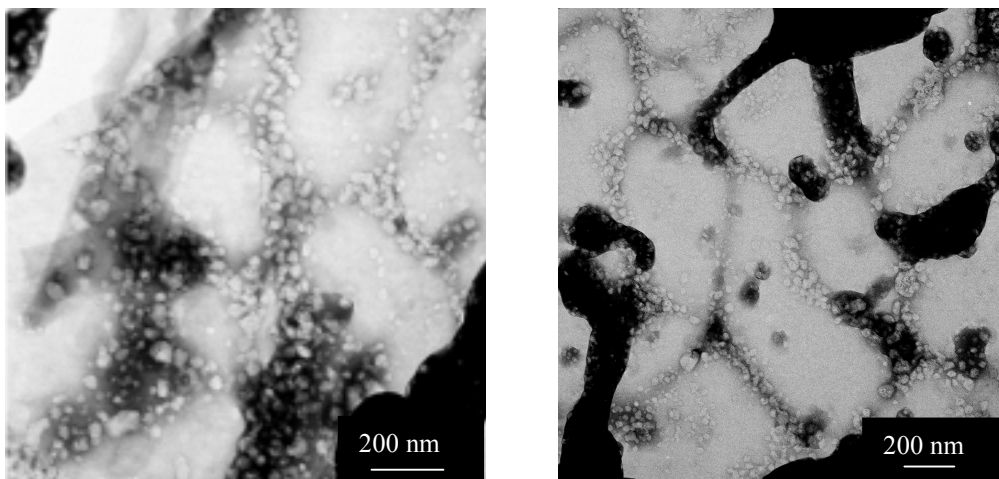


Abbildung 4-3: Abbildung der gefriergetrockneten ISA-Pr-Mizellen im TEM

4.1.3 Zusammenfassung

Wie in Kap. 4.1.1 beschrieben, gelingt die Synthese der polymerisierbaren Isophthalate mit guten Ausbeuten. Der Vorteil der in dieser Arbeit beschriebenen Methoden ist, dass die Synthese sehr einfach geändert werden kann, um Tenside mit einer längeren oder kürzeren Alkylkette zwischen der polymerisierbaren Funktion und der hydrophilen Kopfgruppe zu erhalten. In diesem System kann die polymerisierbare Funktion je nach Anforderung sehr einfach variiert werden.

Aus den Dimensionen der hydrodynamischen Radien und den TEM-Bilder kann auf größere Aggregate geschlossen werden. Ein weiterer Ansatz für die Bestimmung der Aggregatstruktur wäre die Polymerisation dieser labilen Systeme (Mizellen), um sie so für weitere Untersuchungen zu stabilisieren.^[167-169] Die **CMC**'s und die **HLB**-Werte dieser Tenside erlauben die Nutzung dieser Substanzen als Stabilisatoren in der Heterophasenpolymerisation.

Wie in den nächsten Kapitel gezeigt wird können die synthetisierten ISA-Surfmerer in der Emulsionspolymerisation angewendet werden. Damit werden carboxylfunktionalisierte Latexpartikel hergestellt. Eine weitere mögliche Anwendung der Tenside ist die Bildung von stabilen Hohlkugeln, in denen inerte Substanzen stabilisiert werden können. Ein Beispiel dafür ist die Copolymerisation von **ISA-Met** mit einer geringen Menge an Diisopropenylbenzol und Styrol um inerte Miniemulsionströpfchen aus Ethylbenzol. Dabei konnten Hohlkugeln mit einem Durchmesser von 200 nm, mit Wänden von ca. 2 nm Dicke aufgebaut werden.^[170]

4.2 Emulsionspolymerisation

Wie in der Einleitung beschrieben, ist die Emulsionspolymerisation ein wichtiges Verfahren für die Herstellung von Polymerdispersionen. An die Latexdispersionen werden je nach Anwendung unterschiedliche Anforderungen gestellt. Für die Modifizierung der Eigenschaften der Polymerpartikel können grundsätzlich mehrere Methoden eingesetzt werden. Eine Möglichkeit ist die Variation der Monomere bzw. des Monomergemisches. So können z.B. aus Isoprenderivaten Elastomere hergestellt werden, wohingegen aus Vinylchlorid ein thermoplastisches Polymer entsteht. Eine andere Möglichkeit ist die Änderung des Initiators und damit die Modifizierung der Ladung bzw. der Ladungsmenge an der Oberfläche der Partikel. Eine in letzter Zeit erforschte Methode ist die Copolymerisation mit funktionellen Monomeren. Zu dieser Gruppe gehören Surfmerer, Transurfs, aber auch Inifere.

Eine wichtige Klasse von modifizierten Polymerdispersionen sind Carboxyl-Latices. Die Carboxylgruppen an der Oberfläche der Latexpartikel verleihen den Dispersionen eine ausgezeichnete mechanische und chemische Stabilität,^[171, 172] eine hohe Kompatibilität mit Pigmenten^[173] und eine hohe Beständigkeit gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen.^[171] Die konventionelle Methode zur Herstellung dieser Art von Substanzen ist die Copolymerisation mit Carboxyl-Monomeren (z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure)^[174] oder mit Initiatoren, die Carbo-

xylgruppen tragen (z.B. V501 – 4,4'-Azobis[4-cyanovaleriansäure]). Ein weiteres Herstellungsverfahren ist die chemische Modifizierung eines bestehenden Polymers.^[175]

Wie in Kapitel 2 erläutert, ist die Motivation dieser Arbeit die Herstellung von Carboxyl-Latizes unter der Anwendung von Surfmeren. Als Surfmerer dienen die polymerisierbaren 5-Alkoxy-Isophthalate deren Synthesen und mizellaren Eigenschaften im Vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden (Abschnitt 4.1)

4.2.1 *Isophthalate als Surfmerer in der Emulsionspolymerisation*

Im Hinblick auf die Nutzung der Polymerdispersionen in Immunoassays wurde als Hauptmonomeres in einer ersten Untersuchungsreihe Styrol benutzt. Polystyrol hat den Vorteil einer hohen Glasübergangstemperatur T_g und einen guten Eigenkontrast im TEM. Die Surfmerer, die keine gute (vollständige) Copolymerisation mit Styrol zeigten, wurden in einer zweiten Untersuchungsreihe mit n-Butylmethacrylat copolymerisiert.

Die Polymerisation des Surfmeren mit dem Hauptmonomeren findet in einer ersten Näherung wie eine Emulsions-Copolymerisation statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Wasserlöslichkeit oder der Hydrophobie der Moleküle und auch von der Reaktivität der Monomere beeinflusst. Im allgemeinen stehen für die Abschätzung der Reaktivität zweier Monomere in einer radikalischen Copolymerisation Literaturdaten zur Verfügung.^[154] Im Falle von Monomerkombinationen, für die keine experimentellen Daten verfügbar sind, kann die Reaktivität mit Hilfe der Alfrey und Price Gleichung abgeschätzt werden^[154] (Gleichung 4-4).

$$Q_2 = \left(\frac{Q_1}{r_1} \right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Die Q und e Werte charakterisieren die Reaktivität bzw. Polarität, und r_1 ist das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation k_{11} , und der Copolymerisation k_{12} (Gleichung 4-5). Mit dem aus Gleichung 4-4 bestimmten Wert für r_1 kann danach r_2 berechnet werden (Gleichung 4-6). Für die in dieser Arbeit verwendeten Surfmerer konnten mit Hilfe dieser Gleichungen die in Tabelle 4-7 aufgelisteten Werte für die Reaktivitäten berechnet werden.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

Gleichung 4-5

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

Gleichung 4-6

ISA	Reaktivität	Monomer	Reaktivität	Bemerkung
Vinyl	0,007	Styrol	7,217	berechnet mit den Q und e Werten für 1-Hexen und Styrol ^[154]
	0,008	Butylmethacrylat	28,027	berechnet mit den Q und e Werten für 1-Hexen und Butylmethacrylat ^[154]
Met	0,30	Styrol	0,53	Werte für Dodecylmethacrylat mit Styrol ^[176]
Bu	0,014	Styrol	59,875	berechnet mit den Q und e Werten für Isobutylen und Styrol ^[154]
	0,005	Butylmethacrylat	23,556	berechnet mit den Q und e Werten für Isobutylen und Styrol ^[154]
Sty	0,71	Styrol	0,98	Werte für p-Methoxystyrol mit Styrol ^[177]
Pr	0,05	Styrol	0,96	Werte für α -Methylstyrol mit Styrol ^[178]

Tabelle 4-7: Reaktivitäten der Surfmerer (Literaturwerte)

In den nächsten Abschnitten wird anhand der durchgeführten Experimente der Einfluss der unterschiedlichen Reaktivitäten auf die Eigenschaften der Polymerdispersionen bzw. auf die Oberflächenladung diskutiert.

4.2.1.1 Batch-Emulsionspolymerisation

Die einfachste Methode für die Herstellung von Polymerdispersionen ist die Batch-Emulsionspolymerisation. Dabei werden alle Komponenten in einem Reaktionsgefäß gemischt und auspolymerisiert. Die Synthesen in dieser Arbeit erfolgten in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und einer Argon-Einleitung. Das Wasser - Monomer-Verhältnis wurde so berechnet, dass eine Dispersion mit ca. 12-18 Gew-% Feststoffanteil

entsteht. Die Konzentration an Tensid lag oberhalb der CMC. Die Initiierung fand mit Kaliumperoxodisulfat (0,5 mol% bezogen auf das Monomere) statt.

Um den Einfluss der Emulatormenge auf die Teilchengröße und die Oberflächenkonzentration an Carboxylgruppen zu untersuchen, wurde die Konzentration an Surfmer von 1 mol% bis zu 5 mol% bezogen auf das Monomere variiert. Die Neutralisation der Carboxylgruppen der Isophthalsäure fand mit je 1,25 Äquivalent Kaliumhydroxid statt. Wegen des Kaliumhydroxidüberschusses konnte auf die Zugabe von Puffer verzichtet werden, da der pH-Wert der Emulsion bzw. Dispersion auch nach der Initiatorzersetzung im basischen Bereich blieb. Die genauen Mengenangaben und die Reaktionstemperaturen können der Tabelle 4-8 entnommen werden. Die Polymerisationstemperatur wurde in einigen Fällen nach 6 h erhöht, um mehr Surfmer zu polymerisieren. Die Reaktionen wurden nach 24 h gestoppt.

ISA-	Latex Lx-	Mol% (mg) ISA	Styrol (g)	Feststoff- gehalt	Temperatur zu Beginn	Temperatur nach 6 h
Vinyl	35	1 (311)	10,24	19	80	80
	37	3 (954)	10,78	17	80	80
	41	5 (820)	5,20	15	80	90
	48	10 (3250)	10,30	10	60	90
Met	19	3 (611)	5,38	18	55	55
	20	4 (770)	4,62	11	55	55
Bu	81	1 (197)	5,13	16	70	90
	82	2 (392)	5,15	16	70	90
	83	3 (586)	5,17	16	70	90
Sty	77	1 (219)	5,20	16	70	90
	78	2 (437)	5,14	15	70	90
	52	3 (661)	5,26	15	60	60
	79	4 (874)	5,34	16	70	90
	80	5 (1090)	5,11	16	70	90
Pr	70	1 (226)	5,23	16	70	90
	74	2 (450)	4,98	16	70	90

Tabelle 4-12: Beschriftung auf der nächsten Seite

ISA-	Latex	Mol% (mg) ISA	Styrol	Feststoff-	Temperatur	Temperatur
	Lx-		(g)	gehalt	zu Beginn	nach 6 h
Pr	46	3 (675)	5,01	16	70	90
	75	4 (900)	5,08	15	70	90
	76	5 (1127)	5,02	15	70	90

Tabelle 4-8: Formulierung der Batch-Emulsionspolymerisationen mit Styrol als Hauptmonomer und den **ISA**-Derivaten als Surfmere und die Prozesstemperaturen (zu Beginn der Polymerisation und nach 6 Stunden)

In der Tabelle 4-9 werden einige Charakteristika der hergestellten Polymerdispersionen (für die Bezeichnung der Latizes siehe Tabelle 4-8) aufgelistet. Dieses sind die mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) gemessenen Partikeldurchmesser **D** und Polydispersitätsindices **PDI**, die Anzahl der Partikel die in einem kg Dispersion N_P enthalten sind, die Oberflächenspannung γ der Dispersion nach Beendigung der Polymerisation, die Konversion des Surfmers am Ende des Polymerisationsprozesses und die abgeschätzte Nukleationszeit. Der Umsatz an Tensid wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Aus dem Verhältnis der Signal-Integrale der Methylen-H-Atome Ar-O-CH_2 - oder des ArC_1H (zwischen den beiden COO^- - Gruppen) verglichen mit den Signalen der H-Atome an den C-Atomen der Doppelbindung kann der Umsatz des Surfmers berechnet. Die Konversion des Hauptmonomeren wurde gravimetrisch bestimmt.

Für die Bestimmung der Anzahl der Partikel N_P wurde die Gleichung 3-22 benutzt. Für die Abschätzung der Nukleationszeit wurden der Partikeldurchmesser **D** und der Polydispersitätsindex **PDI** der Polymerpartikel in bestimmten Zeitabständen gemessen. Das Ende der Nukleation zeichnet sich dadurch aus, dass der Durchmesser der vorhandenen Partikel von da an wächst, ohne dass weitere Polymerpartikel entstehen und dann der **PDI** infolge der Reduktion der Monomertropfengröße sinkt. In einigen Fällen war der Einsatz dieser einfachen Methode nicht möglich, da mit der Photonenkorrelationsspektroskopie keine Änderung des **D** oder des **PDI** auf der Zeitskala der Untersuchung detektiert werden konnte (**Lx 35, 41, 48, 19, 78, 52, 79** und **74**).

Lx	D (nm)	PDI	N _P /kg Dis- persion * 10 ¹²	Oberflächen- spannung (mN/m)	Konversion Surfmers nach 24 h	Nukleation- zeit
35	155	0,017	92	64,5	25	-
37	61	0,042	1356	60,3	15	10
41	56	0,025	1544	59,3	19	-
48	52	0,035	1326	52,0	21	-
19	134	0,049	132	66,0	100	-
20	117	0,018	126	64,7	100	10 - 20
81	89	0,023	401	68,2	94	10 - 20
82	77	0,057	618	58,6	63	10 - 20
83	61	0,043	1269	59,6	33	10 - 20
77	58	0,055	1461	69,9	100	10 - 20
78	61	0,064	1240	68,2	100	-
52	60	0,063	1248	65,8	98	-
79	49	0,043	2514	64,2	97	-
80	43	0,058	3583	64,7	98	10
70	78	0,033	603	72,2	100	10
74	54	0,028	1810	72,0	100	-
46	52	0,044	2118	72,0	100	10
75	47	0,060	2586	65,0	56	10
76	44	0,049	3363	65,5	48	10

Tabelle 4-9: Charakteristika der Polystyroidispersionen

Eine erste Abschätzung des Anteils an polymerisiertem Tensid gelingt nach der Messung der Oberflächenspannung γ des Systems. Wenn γ der Dispersion ca. 68 - 72 mN/m ($\gamma_{\text{Wasser}} = 72$ mN/m) erreicht, ist das gesamte Surfmere einpolymerisiert – d.h. es befinden sich keine freien Emulgatormoleküle an der Luft/Wasser Grenzfläche.^[17, 140] Bei $\gamma > 68$ mN/m wird in der folgenden Diskussion eine vollständige Polymerisation des Surfmers angenommen.

Wenn man nun die Werte für γ aus der Tabelle 4-9 mit den aus den NMR-Daten bestimmten Umsätzen vergleicht, fällt auf, dass im Falle der **ISA-Met** ein 100%-iger Umsatz bestimmt wurde, der auch mit den in der Literatur bekannten Daten für die Copolymerisation von Styrol mit Methacrylaten übereinstimmt (Tabelle 4-7). Dennoch liegt am Ende der Polymerisation die Oberflächenspannung der Dispersion bei 65 mN/m. Dieses kann mit der geringen Hydrolysestabilität des **ISA-Met**-Esters im alkalischen Medium bei erhöhten Temperaturen erklärt werden. Somit können sich die Dikalium-5-(11-hydroxyundecyloxy)isophthalat-Moleküle (**6**) an der Wasseroberfläche anlagern und die Oberflächenenergie erniedrigen. Ein zweiter zeitgleicher Vorgang ist die sehr hohe Homopolymerisationsrate dieses Surfmers. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein Großteil des Tensids in den Mizellen bereits zu Beginn des Polymerisationsprozesses reagiert und somit im Inneren der Polymerkugeln bleibt. Diese beiden Annahmen werden durch die relativ hohen Partikelgrößen unterstützt. In Vorversuchen, die bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden, konnten die polymerisierten Mizellen (aus **ISA-Met** und einigen Molekülen Styrol) im TEM visualisiert werden (Abbildung 4-4). Dafür wurde ein Tropfen der Emulsion kurz nach der Initiierung aus dem Reaktionsgefäß entnommen, mit Wasser verdünnt, auf ein Glasobjektträger aufgetragen und getrocknet. Nach der C-Bedampfung wurde der Film auf ein Cu-Netzchen übertragen und im TEM abgebildet.

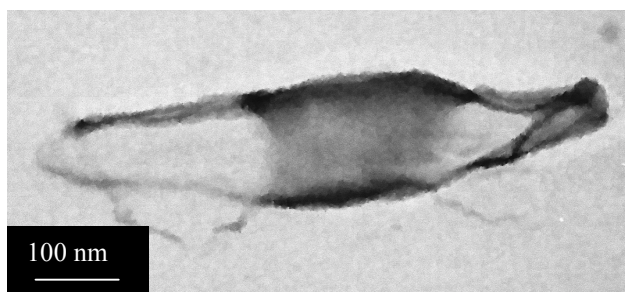


Abbildung 4-4: TEM-Abbildung einer **ISA-Met**-Mizelle nach der Copolymerisation mit einer geringen Menge Styrol

Da wegen der Hydrolyse und der Homopolymerisation (die Homopolymerisation ist schneller als die Nukleation) effektiv weniger **ISA-Met** Moleküle zur Stabilisierung der wachsenden Polymerpartikel vorhanden sind, ist N_P (Tabelle 4-9) kleiner. Der Zeit-Umsatz des Hauptmonomeren ist geringer im Vergleich zu Systemen, welche mit der gleichen Menge (in mol%) eines anderen Surfmers (z.B. **ISA-Vinyl**) stabilisiert wurden. In Abbildung 4-5 wird dieser Sachverhalt grafisch dargestellt. Der Umsatz an Hauptmonomer (Styrol) in den Systemen **Lx 37** (3 mol% **ISA-Vinyl**), **Lx 19** (3 mol% **ISA-Met**) und **Lx 20** (4 mol% **ISA-Met**) wurde in

der Grafik gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Trotz der höheren **CMC** der **ISA-Vinyl** ist für **Lx 37** die Polymerisation des Hauptmonomeren nach 50 min praktisch abgeschlossen. Im Vergleich dazu ist die Polymerisation des Hauptmonomeren bei **Lx 19** und **Lx 20** auch nach 400 min noch nicht beendet.

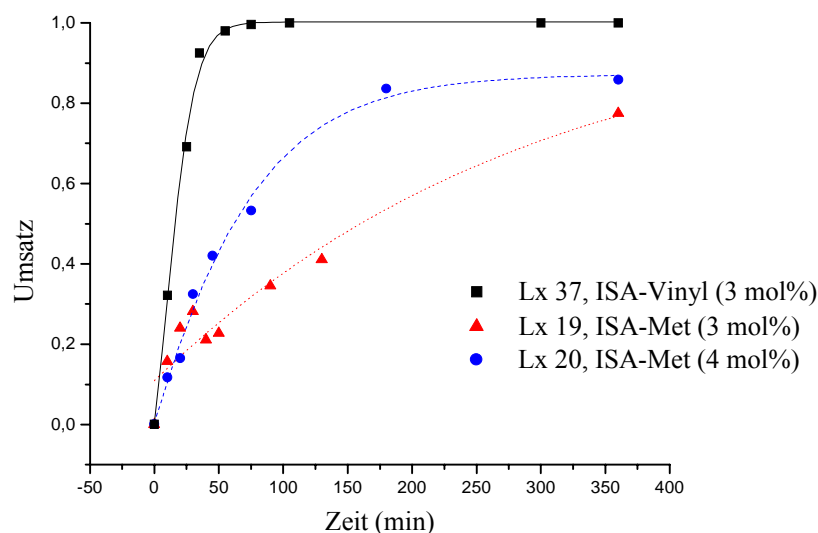


Abbildung 4-5: Umsatz des Hauptmonomeren – Styrol - während der Copolymerisation mit den Surfmern **ISA-Met** bzw. **ISA-Vinyl**

Die Größe der Partikel der Dispersionen wurden mit Hilfe der PCS bestimmt und im TEM bestätigt. Exemplarisch werden in Abbildung 4-6 TEM-Bilder der mit **CsOH** kontrastierten Dispersion **Lx 20 (ISA-Met)** präsentiert. In der Abbildung 4-6 A sind Partikel ohne Reinigung nach der Kontrastierung abgebildet. Mit Hilfe des **CsOH** werden auch diejenigen Säuregruppen sichtbar, die in der wässrigen Phase gelöst sind (Oligomere, Homopolymere der **ISA-Met** und Mizellen). Die Dispersion aus Abbildung 4-6 B wurde nach der Kontrastierung gereinigt. Die in der wässrigen Phase vorhandenen Oligomere, Homopolymere und auch Mizellen werden so aus dem Gemisch entfernt, und man kann nur die kontrastierten Partikel beobachten.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch von *M. J. Unzue et. al.*^[17, 179] bei der Anwendung von 11-Methacryl-undecan-1-natriumsulfat [$\text{NaSO}_4\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$] erhalten. Die Autoren betrachten als Hauptvorgang während der Emulsionspolymerisation die Bildung von Polyelektrolyten bzw. von tensidreichen Polymeren in der wässrigen Phase. Sie kommen zu dem

Schluss, dass diese Polymere zu einer verbrückenden Koagulation des Systems führen. Damit erklären sie die geringe Stabilität der von ihnen hergestellten Dispersionen.

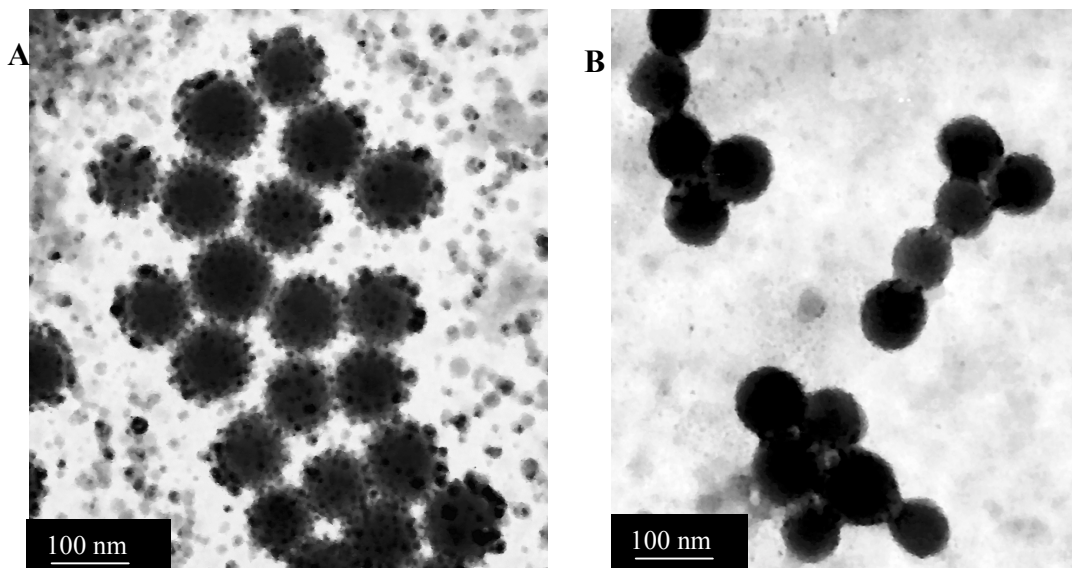


Abbildung 4-6: Lx 20 kontrastiert mit CsOH; A: ungereinigt, B: gereinigt

Mit **ISA-Met** durchgeführte Vorversuche bei höheren Polymerisationstemperaturen führten ebenfalls zu instabilen Systemen. Wie in der Literatur vorhergesagt, ist wahrscheinlich die Bildung von Polyelektrolyten in diesen Fällen der Hauptvorgang, an dem die Tensidmoleküle teilnehmen. Dieses konnte im TEM visualisiert werden. In Abbildung 4-4 wird eine mit wenig Styrol stabilisierte Mizelle dargestellt. In Abbildung 4-7 sind Dispersionen abgebildet, in denen die Surfmer-Polyelektrolyte als Hülle um die Polymerpartikel liegen und so zur Destabilisierung des Systems durch Verbrückung führen können.

Im Gegensatz dazu konnte im Fall der **ISA-Met**-Dispersionen, die bei tieferen Temperaturen hergestellt wurden, keine verminderte Stabilität festgestellt werden (Tabelle 4-11). Allerdings ist die Menge der anionischen Gruppen, die an der Oberfläche der Partikel mit Hilfe der Polyelektrolyttitration bestimmt wurden, sehr gering (**Lx 19** = 0,044 mmol/g und **Lx 20** = 0,073 mmol/g Polymer). Trotzdem ist die Ladung an der Scherebene ausreichend für die Stabilisierung der Partikel (**Lx 19** = 16,61 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bzw. **Lx 20** = 8,80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), da die Partikel sehr groß sind (die Gesamtoberfläche ist deshalb klein).

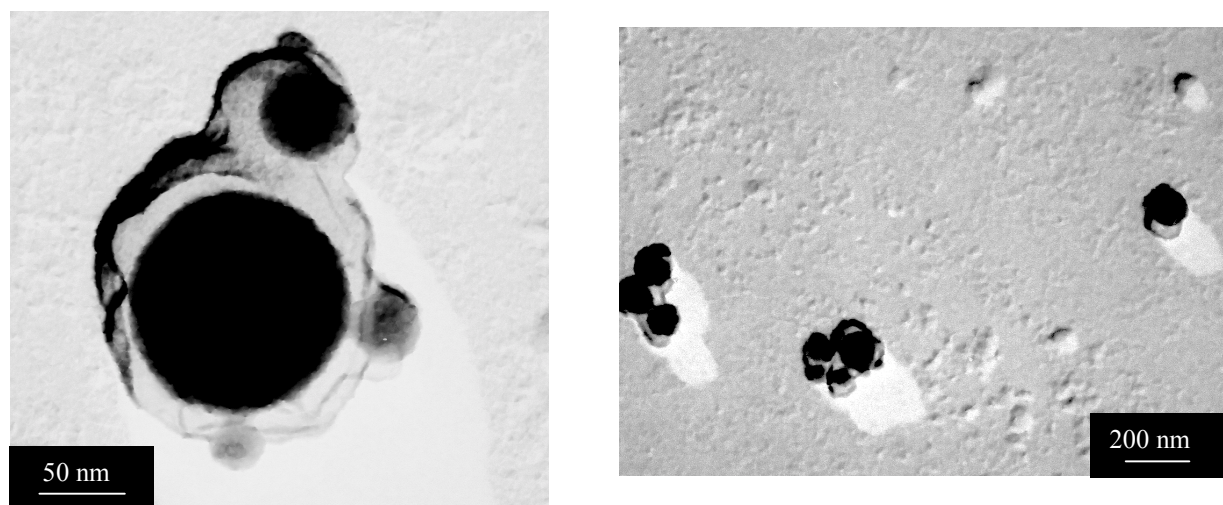


Abbildung 4-7: TEM-Abbildung der Latices aus den Vorversuchen mit **ISA-Met** – gut sichtbar ist die Polyelektrolyt-Hülle die zur Koagulation der Partikel führt

Die Reaktivität der **ISA-Met**-Surfmere ist viel zu hoch, als dass eine hohe Ladungsdichte an der Oberfläche der Partikel erzielt werden könnte. Deshalb ist diese Art von Emulgator ungeeignet für die Herstellung von Polystyrol-Partikel mit einer hohen Beladung an Carboxylgruppen an der Oberfläche.

Für die restlichen Surfmere (**ISA-Vinyl**, **-Bu**, **-Sty**, **-Pr**) stimmen die aus der Oberflächenspannungsmessung abgeschätzten Konversionen (am Ende des Polymerisationsprozesses) mit denen überein, die mit Hilfe der NMR-Spektren bestimmt wurden (Tabelle 4-9). Da aber für den Einbau von Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel das Verhältnis des zeitabhängigen Umsatzes von Surfmere und Hauptmonomer entscheidend ist, wurde auch für diese polymerisierbaren Emulgatoren der Umsatz vs. Zeit aufgetragen (Abbildung 4-8).

Wie auch **ISA-Met** polymerisiert **ISA-Sty** schneller als das Hauptmonomere. Dennoch bleibt die Menge an gebildetem Polyelektrolyt sehr gering, was auf die schlechte Wasserlöslichkeit und eine hohe Hydrophobie der „Schwanz“-Gruppe zurückzuführen ist (Polyelektrolyte werden nur bei hohen **ISA**-Konzentrationen gebildet). Außerdem ist die mit den Literaturwerten berechnete Reaktivität des **ISA-Sty** ein wenig kleiner als die des Styrols. Das führt dazu, dass nach dem Anfangsstadium, wenn die örtliche Konzentration an Tensid in den Mizellen sehr hoch ist, die Wahrscheinlichkeit der Copolymerisation höher wird als die der Homopolymerisation des Tensids. Wegen der hohen Reaktivität des Tensids und der hohen örtlichen Konzentration an Surfmere in den Mizellen polymerisiert sehr viel dieser Substanz im An-

fangsstadium des Prozesses. Dieses am Anfang polymerisierte Tensid verbleibt im Inneren der Partikel und führt nicht zur Stabilisierung oder zur Erhöhung der Oberflächenladung der Partikel bei.

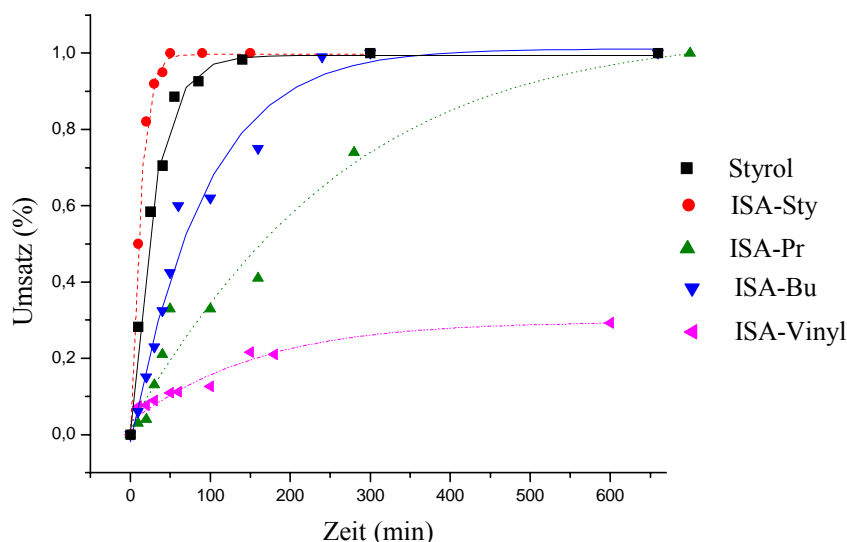


Abbildung 4-8: Umsatz des Monomeren bzw. des Surfmers (1 mol%) während der Batch-Emulsionspolymerisationen

Im Gegensatz dazu ist die Reaktivität von **ISA-Vinyl** für eine quantitative Copolymerisation mit Styrol viel zu gering, obwohl die berechneten Copolymerisationskonstanten der beiden Substanzen die in der Literatur^[179] angegebenen Richtwerte für ideale Surfmer erfüllen: $0,5 < r_{\text{Hauptmonomer}} < 10$ und $r_{\text{Surfmer}} \sim 0$ (Tabelle 4-7). Wie in Abbildung 4-8 dargestellt wird, beträgt der Umsatz an **ISA-Vinyl** nach 6 h nur 25 mol%. Eine mögliche Erklärung dafür ist die sehr hohe Löslichkeit des Surfmers. Diese ist auch die Ursache dafür, dass für die eigentliche mizellare Polymerisation anteilmäßig nicht so viele Moleküle zur Verfügung stehen. Diese Hypothese wird auch durch die relativ hohe Menge an copolymerisiertem Emulgator im Falle der Dispersion **Lx 48** (21 mol% des zugesetzten **ISA-Vinyl** in einem Ansatz in dem 10 mol% **ISA-Vinyl** zum Styrol benutzt wurden) unterstützt.

Für die bisher beschriebenen Surfmer verlaufen die Umsatz vs. Zeit-Kurven für **ISA-Bu** und **ISA-Pr** fast ideal (Abbildung 4-8). Wenn man nur die aus Literaturwerten berechneten Reaktivitäten betrachtet (Tabelle 4-7), überrascht es, dass die beiden Monomere überhaupt mit Styrol copolymerisieren. Eine Homopolymerisation des **ISA-Bu**-Tensides kann ausgeschlos-

sen werden, da Favrese^[149] feststellte, dass bei der Homopolymerisation (in mizellaren Systemen) von Surfmeren mit der gleichen polymerisierbaren Gruppe wie **ISA-Bu** höchstens ein Umsatz von 5 mol% erreicht werden konnte. Ähnliches ist auch von Diisopropenylbenzol bekannt.^[180] Bei der Polymerisation dieser Emulgatoren (**ISA-Bu** bzw. **ISA-Pr**) mit Styrol können demzufolge ausschließlich Copolymere entstehen. Die berechneten Reaktivitäten von **ISA-Pr / Styrol** spiegeln auch diesen Sachverhalt ($r_{\text{ISA-Pr}} = 0,05$; $r_{\text{Sty}} = 0,96$). Die Werte für **ISA-Bu / Styrol** ($r_{\text{ISA-Bu}} = 0,014$; $r_{\text{Sty}} = 59,9$) liegen aber so, dass man eigentlich annehmen müsste, dass die Copolymerisation nicht stattfinden kann (da die Reaktivität der **ISA-Bu** viel zu gering ist). In der Abbildung 4-9 sind die Umätze vs. Zeit für **ISA-Bu** und Styrol und in Abbildung 4-10 die für **ISA-Pr** und Styrol aufgetragen.

Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass nur eine begrenzte Menge an Tensid mit dem Hauptmonomeren reagieren kann. Am Anfang, wenn viel Styrol vorhanden ist, copolymerisieren die **ISA-Derivate** mit dem Hauptmonomeren. Wenn weniger Hauptmonomer im System vorhanden ist, findet die Polymerisation der Surfmer viel langsamer statt, da die Reaktion in diesem Stadium diffusionskontrolliert ist - dieses erklärt auch die Erhöhung der Konversion an Surfmer bei der Erhöhung der Polymerisationstemperatur (z.B. **Lx 46** von einem Umsatz an Surfmer nach 6 h von ca. 50 % auf 100 % nach 24 h) – die Diffusionsgeschwindigkeit der Surfmermoleküle zu den Polymerkettenenden wird dadurch erhöht. Da aber der Emulgator insgesamt langsamer als das Styrol polymerisiert und so gut wie keine Homopolymerisation eingeht, ist bei einer höheren Menge an Tensid, das Hauptmonomere vor dem Surfmer verbraucht. In diesen Fällen kann nicht das gesamte Tensid polymerisiert werden. Die Schlussfolgerung davon ist, dass pro Gramm Hauptmonomer in einem Batch-Prozess nur eine begrenzte Menge an Tensid in die Polymerpartikel eingebaut werden kann. Für **ISA-Bu** sind das 0,092 mmol/g und für **ISA-Pr** 0,230 mmol/g Styrol. Der Wert für **ISA-Vinyl** ist konzentrationsabhängig. So beträgt er für **Lx 48** (10 mol% **ISA-Vinyl**) 0,198 mmol/g und für **Lx 41** (5 mol% **ISA-Vinyl**) 0,089 mmol/g.

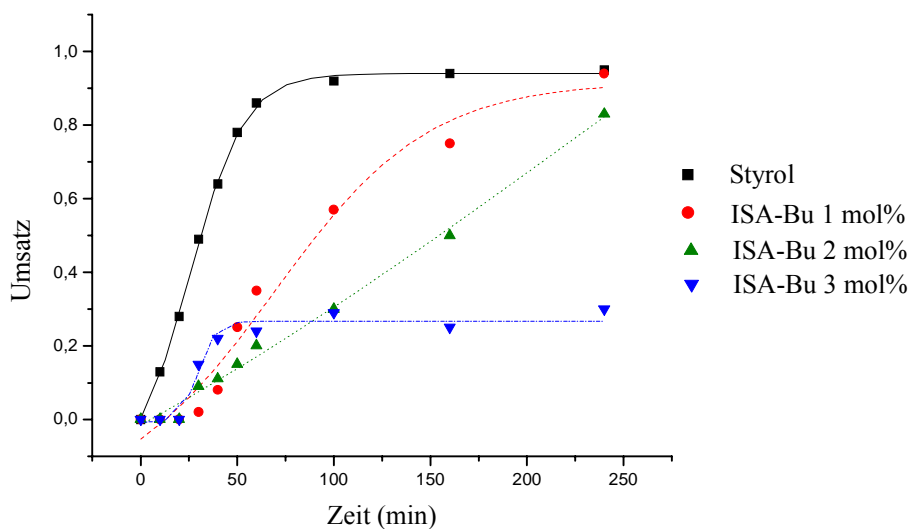


Abbildung 4-9: Umsatz Kurven für die Polymerisation von Styrol mit **ISA-Bu**

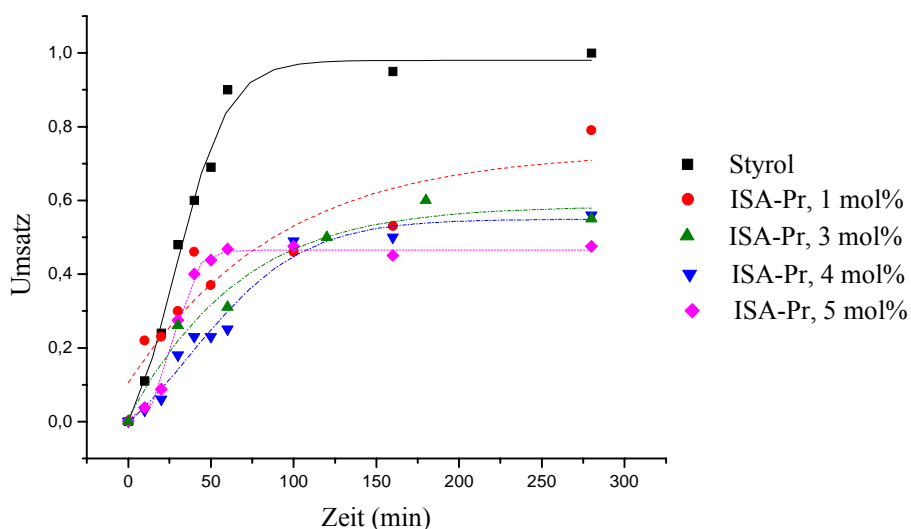


Abbildung 4-10: Umsatz Kurven für die Polymerisation von Styrol mit **ISA-Pr**

Ein weiterer Nachweis für diese Hypothese ist die Oberflächenladungsdichte (Tabelle 4-10) der Partikel. Nach der Diskussion der Copolymerisationsraten der Surfmerer folgt, dass die Menge an Carboxylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel im Falle der **ISA-Vinyl** (Abbildung 4-11) von der Anfangskonzentration abhängig ist und dass für **ISA-Bu, -Pr und -Sty** (Abbildung 4-12) eine maximale Oberflächenladungsdichte erreicht wird. Die maximal erreichbare Ladungsdichte hängt von der **CMC**, der Löslichkeit und von der Reaktivität des

Surfmern ab. Sehr reaktive Surfmerer wie **ISA-Met** oder **ISA-Sty** polymerisieren am Anfang des Prozesses und bleiben im Inneren der Partikel. Dieses erklärt die geringere Ladungsdichte der Polymerpartikel (z.B. **Lx 80** = $70 \cdot 10^{-6}$ C/cm² für **ISA-Sty** – 5 Mol% zum Styrol). Demgegenüber stehen aber Emulgatoren, die eine niedrige Reaktivität haben und deshalb nur langsam mit dem Hauptmonomeren polymerisieren (z.B. **Lx 76** = $141 \cdot 10^{-6}$ C/cm² für **ISA-Pr** – 5 Mol% zum Styrol).

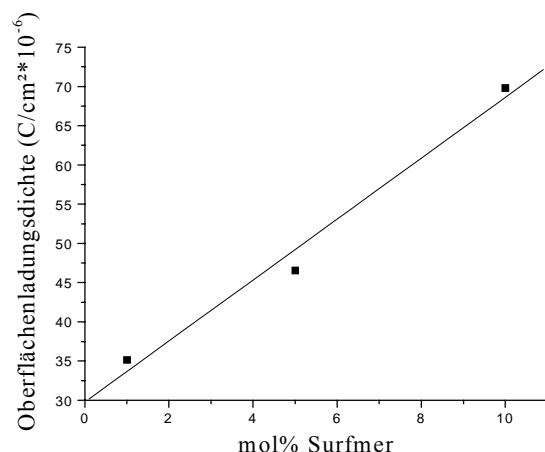


Abbildung 4-11: Oberflächenladungsdichte an der Latexpartikeloberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration (mol% **ISA-Vinyl** bezogen auf das Hauptmonomere) an der für die Batch-Emulsionspolymerisation mit Styrol

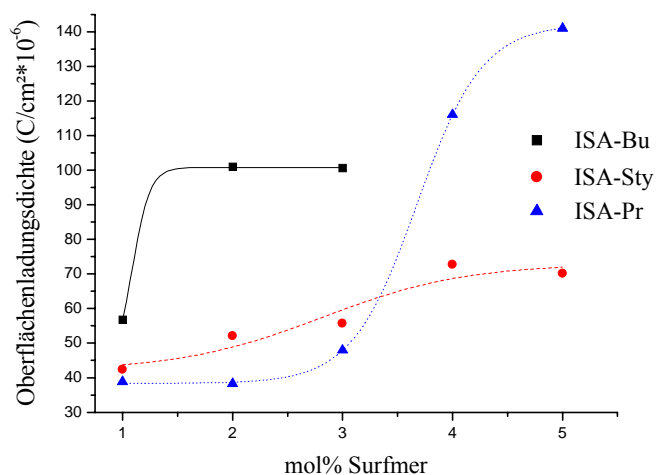


Abbildung 4-12: Oberflächenladungsdichte an der Latexpartikeloberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration (mol% Surfmer bezogen auf das Hauptmonomere) an **ISA-Surfmer**, der für die Batch-Emulsionspolymerisation mit Styrol eingesetzt wurde

Die Quantifizierung der an der Oberfläche der Partikel eingebauten Surfmermoleküle gelingt mit Hilfe der Polyelektrolyttitration (PCD) (Abschnitt 3.4.4.3) bzw. der konduktometrischen Titration (Abschnitt 3.4.4.1). In der Tabelle 4-10 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgelistet.

Lx	PCD (mmol/g)	PCD (mmol/cm ² x 10 ⁻⁶)	PCD (C/cm ² * 10 ⁻⁶)	Titration (mmol/g)	Titration (mmol/cm ² * 10 ⁻⁶)	Tiration (C/cm ² * 10 ⁻⁶)	COO ⁻ Gruppenplatz- bedarf Å ²
37	0,253	0,270	26,11	0,341	0,364	35,15	45,57
41	0,317	0,306	29,53	0,500	0,483	46,56	36,37
48	0,394	0,358	34,57	0,795	0,723	69,80	22,96
81	0,150	0,228	21,98	0,390	0,882	56,75	18,82
82	0,236	0,320	30,91	0,779	1,047	101,00	14,43
83	0,247	0,261	25,22	0,993	1,043	100,61	15,92
77	0,167	0,168	16,23	0,438	0,439	42,32	37,85
78	0,314	0,332	32,04	0,514	0,539	52,00	30,81
52	0,426	0,446	42,90	0,553	0,576	55,62	28,80
79	0,586	0,499	48,16	0,891	0,753	72,67	22,04
80	0,668	0,501	48,39	0,975	0,726	70,02	22,88
70	0,095	0,128	12,36	0,290	0,401	38,72	41,37
74	0,254	0,238	22,99	0,426	0,396	38,22	41,92
46	0,261	0,233	22,44	0,551	0,496	47,89	33,45
75	0,280	0,231	22,33	1,468	1,202	116,02	13,81
76	0,278	0,216	20,85	1,897	1,461	141,00	11,36

Tabelle 4-10: Charakteristika der Partikeloberflächen; die Oberflächenladungsdichte wurde mit der Polyelektrolyttitration (PCD) und der konduktometrischen Titration (Titration) bestimmt

Bei der Analyse der Messwerte in Tabelle 4-10 fällt auf, dass die Oberflächenladung, die mit Hilfe der Polyelektrolyttitration bestimmt wurde, kleiner ist als die die mit der konduktometrischen Titration gemessen wurde. Dieses ist aber erklärbar, wenn man in Betracht zieht, dass bei der Polyelektrolyttitration eigentlich die Ladung an der Scherebene bestimmt wird, wäh-

rend man bei der konduktometrischen Titration die absolute Menge der COO^- -Gruppen an der Oberfläche der Partikel bestimmt (Kap. 4.4.4).^[181]

In Abbildung 4-13 werden exemplarisch TEM-Bilder zweier nach unterschiedlichen Verfahren kontrastierter Dispersionen gezeigt. Für die Abbildung 4-13 A wurde das ungereinigte **Lx 48 (ISA-Vinyl 10 Mol% zum Styrol)** mit **CsOH** behandelt. Dadurch werden die Partikel, und auch die relativ hohe Konzentration an nicht gebundenem Tensid, visualisiert. Für die Aufnahme der Abbildung 4-13 B wurde die getrocknete Dispersion mit einem C/Pt-Film bedampft. Aus der Analyse des Bildes kann die Größe und die Polydispersität der Partikel bestimmt werden.

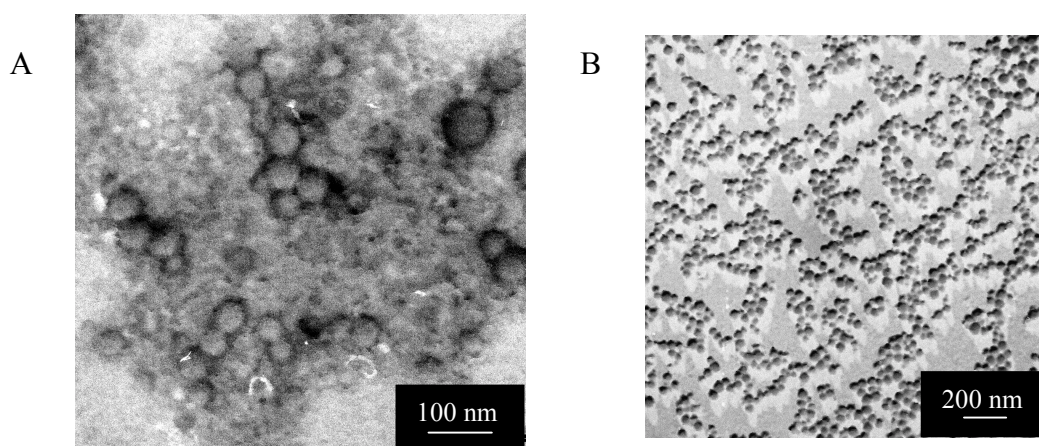


Abbildung 4-13: TEM-Abbildungen der Batch-Polystyrollatizes: **A** - Nicht gereinigtes Latex **Lx 48** (10 mol% **ISA-Vinyl**) - kontrastiert mit **CsOH**; **B** - **Lx 75** (4 mol% **ISA-Pr**) – kontrastiert mit **Pt/C**

Da für die meisten Anwendungen der Latex-Partikel die Stabilität der Dispersionen gegenüber Elektrolyten oder Gefrier-Tau-Zyklen relevant ist, wurden auch diese Kenngrößen bestimmt (Tabelle 4-11). Alle Dispersionen sind stabil gegenüber Lösungen einwertiger Ionen. Die geringere Stabilität gegenüber zweiwertigen Ionen hat folgende Ursachen: zweiwertige Ionen können je zwei anionische Gruppen an der Oberfläche der Partikel stabilisieren und auch zur verbrückenden Aggregation von je zwei Partikel führen. Dispersionen mit einer hohen Beladung an Carboxylgruppen sind auch während Gefrier-Tau-Zyklen stabil. Eine sehr wichtige Eigenschaft der letztgenannten Latizes ist die Redispersierbarkeit nach der Gefriertrocknung. Eine vollständige Redispersierbarkeit nach der Gefriertrocknung deutet auf eine homogene Verteilung der Surfmere an der Oberfläche der Partikel.

4 Ergebnisse und Diskussionen

Lx	KCl (N)			CaCl ₂ (N)			Gefrier-Tau Zyklen*
	2	1	0,1	0,1	0,01	0,001	
35	+	+	+	-	-/+	+	+/+/+
37	+	+	+	-	-/+	+	-
41	+	+	+	-	-	-	+/-
48	+	+	+	-	-	-	+/+/+
19	+	+	+	-	-	+	+/+/+
20	+	+	+	-	-	+	+/-
81	+	+	+	-	-	+/-	-
82	+	+	+	-	-	+/-	+/-
83	+	+	+	-	-	-	+/-
77	-	+/-	+	-	+/-	+	-
78	+	+	+	-	-	+/-	+/-
52	+	+	+	-	+/-	+	+/-
79	+	+	+	-	-	+/-	+/+/+
80	+	+	+	-	-	+/-	+/+/+
70	+/-	+	+	-	+/-	+	+/-
74	+	+	+	-	-	+/-	-
46	+	+	+	+/-	+	+	-
75	+	+	+	-	-	+/-	+/-
76	+	+	+	-	-	+/-	+/-

Tabelle 4-11: Stabilitäten der Polymerdispersionen gegenüber Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration und gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen (+ = stabil, - = koaguliert, instabil; *: nach 1, 2, bzw. 3 Gefrier-Tau-Zyklen)

In einer zweiten Untersuchungsreihe wurde als Monomeres in der Batch-Emulsionspolymerisation n-Butylacrylat eingesetzt. Dieses Monomere wurde verwendet, da die Gruppe der Acryl-Monomere in der Industrie ein sehr breites Anwendungsspektrum hat (Farben und Lacke oder Klebstoffe). Die Copolymerisationsexperimente wurden mit **ISA-Vinyl** oder **ISA-Bu** durchgeführt, da für diese Surfmere eine geeignete Reaktivität zum n-Butylacrylat erwar-

tet wurde (Tabelle 4-7). **ISA-Sty** und **ISA-Pr** haben im Gegensatz dazu eine viel zu hohe Reaktivität in der Copolymerisation mit n-Butylacrylat.

In der Tabelle 4-12 werden die Mengen und die Temperaturen für die Herstellung der Latizes angegeben. Die Temperatur während der Polymerisation wurde relativ niedrig gehalten, um die Hydrolyse des Acrylesters zu verhindern. Auch in diesen Experimenten wurde der pH-Wert des Systems während der gesamten Polymerisation, da bei der Neutralisation der COO^- Gruppen in den **ISA**'s ein **KOH** Überschuss verwendet wurde, basisch. Die Polymerisationsdauer betrug 24 h.

ISA-	Latex Lx-	Mol% (mg) ISA	n-Butylmeth- acrylat (g)	Feststoff- gehalt (%)	Temperatur zu Beginn	Temperatur nach 6 h
Vinyl	87	1 (119)	5,12	15	55	70
	61	2 (240)	5,00	14	55	60
	88	3 (353)	5,00	16	55	70
Bu	89	1 (144)	5,17	16	55	70
	90	2 (285)	5,20	16	55	70
	91	3 (427)	4,98	15	55	70

Tabelle 4-12: Formulierung der Batch-Emulsionspolymerisationen mit n-Butylmethacrylat als Hauptmonomer und **ISA-Vinyl** bzw. **ISA-Bu** als Surfmer und die Prozesstemperaturen (zu Beginn der Polymerisation und nach 6 Stunden)

Ähnlich wie für die vorher beschriebenen Polymerisationen wurde auch für diese Reaktionen der Umsatz an Hauptmonomer und der Umsatz an Surfmer bestimmt. In der Tabelle 4-13 sind die Größe der Partikel und die Umsatzdaten aufgestellt.

ISA-Vinyl hat mit diesem Monomeren (n-Butylacrylat) eine bessere Reaktivitäten als mit Styrol (Umsatzdaten für **Lx 61, 87, 88**). Dennoch findet auch hier nur eine relativ geringe Copolymerisation statt. Der Umsatz des Surfmers liegt zwischen 75 mol% und 35 mol% der Gesamtmenge. Die Begründung für diesen geringen Umsatz ist wahrscheinlich die hohe Wasserlöslichkeit des Tensids. Da aber die Reaktivität zum n-Butylmethacrylat höher ist, gelingt es, mehr Surfmer an die Oberfläche der PBMA-Partikel als an die Oberfläche der

Polystyrol-Partikel (maximaler Umsatz 25 mol%) zu binden. Die Umsatz gegen die Zeit Kurven dieser Polymerisationen sind in Abbildung 4-14 dargestellt.

Lx	D (nm)	PDI	N _P /kg Dispersion x 10 ¹²	Oberflächen- spannung (mN/m)	Conversion Surfmers nach 24 h	Nukleations- zeit
87	140	0,069	101,48	61,2	75	10
61	127	0,055	125,38	61,8	36	10 - 20
88	100	0,087	283,93	47,9	35	10 - 20
89	87	0,075	431,45	54,7	100	10 - 20
90	74	0,095	736,14	58,6	100	10 - 20
91	61	0,125	1198,82	55,8	96	10 - 20

Tabelle 4-13: Charakterisierung der Polybutylmethacrylat-Dispersionen

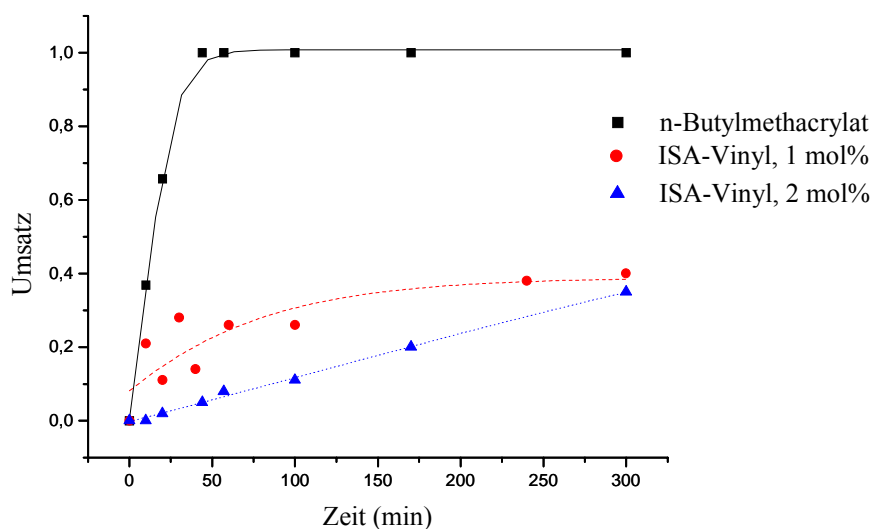


Abbildung 4-14: Umsatz gegen Zeit Kurven für die Polymerisation von n-Butylmethacrylat und von ISA-Vinyl in einer Batch-Emulsionscopolymerisation bei unterschiedlichen Surfmerkonzentrationen

Der Gesamtumsatz des ISA-Vinyl-Surfmers von 75 mol% (Tabelle 4-13) wird nur nach einer Polymerisationszeit von 24 h erreicht. Da, wie schon erwähnt, das Surfmer praktisch nicht homopolymerisiert, bedeutet die Erhöhung des Umsatzes von ca. 40 mol% nach 5 h auf 75 mol% nach 24 h, dass am Ende des Prozesses die Polymerisation des Emulgators sehr lang-

sam - da diffusionskontrolliert - ist (die Surfmermoleküle müssen an die Polymerkettenenden wandern um zu reagieren).

Die Untersuchung der Copolymerisation eines Surfmers $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-SO}_3\text{Na}^+]$ mit der gleichen polymerisierbaren Gruppe wie **ISA-Bu** mit Acrylmonomeren zeigte, dass der maximal erreichbare Tensidumsatz bei ca. 50 mol% lag.^[182] Die Empfehlung der Autoren - A. Laschwesky et al. - war, einen Emulgator mit einer niedrigeren CMC und der gleichen polymerisierbaren Gruppe (CMC des oben genannten Tensids ist 2 g/l) einzusetzen. Die Autoren erklärten die geringe Inkorporation mit der hohen Löslichkeit der Substanz im wässrigen Medium.

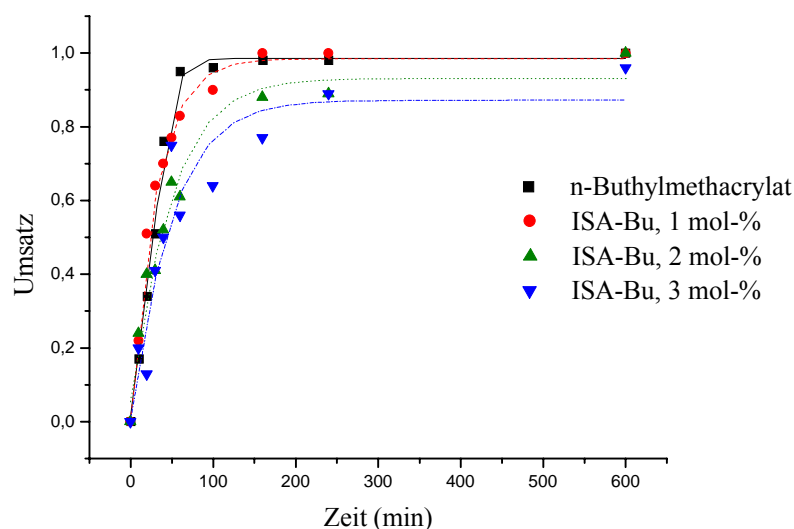


Abbildung 4-15: Umsatz/Zeit Kurven für die Polymerisation von n-Butylmethacrylat und **ISA-Bu** während der Batch-Emulsionscopolymerisation bei unterschiedlichen Surfmernkonzentrationen

Die Copolymerisation von **ISA-Bu** mit n-Butylmethacrylat ergab, dass die Reaktivität dieses Tensids im Unterschied zu den im vorigen Abschnitt erwähnten Literaturdaten sehr hoch ist (ähnlich wie im Falle **ISA-Sty** mit Styrol) (Abbildung 4-15). Da aber dieses Tensid praktisch keine Homopolymerisate bildet,^[149] können die niedrigen Oberflächenspannungen der Dispersionen (zwischen 55 und 59 mN/m) am Ende des Polymerisationsprozesses (Tabelle 4-13) nur mit der Bildung von oberflächenaktiven Copolymeren (mit dem Hauptmonomeren) erklärt werden. Dieser Vorgang findet vermutlich im wässrigen Medium statt. Im Gegensatz dazu kann dieses im System Styrol und **ISA-Sty** ausgeschlossen werden, da die Löslichkeit des

Hauptmonomeren n-Butylmethacrylat höher ist als die des Styrols (Styrol = 0,03 g / 100 g H₂O bei 40°C; n-Butylmethacrylat = 0,1 g / 100 g H₂O bei 25°C^[154]) und außerdem hat **ISA-Sty** eine kleinere **CMC** als **ISA-Bu**. Diese oberflächenaktiven Oligomere werden an der Oberfläche der Partikel physikalisch adsorbiert, während der Polymerisation an die Partikel kovalent fixiert oder sie lagern sich an die Grenzfläche Wasser / Luft an und reduzieren so die Grenzflächenspannung.

Die im vorigen Abschnitt aufgestellte Hypothese (bezüglich der amphiphilen Oligomere) kann auch mit den titrimetrisch erhaltenen Ergebnissen bestätigt werden. Bei der konduktometrischen Titration werden je nach Titrand unterschiedliche Volumina bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht. Da der Bedarf an HCl höher ist als der an KOH, ist die Anzahl der titrierbaren Gruppen, je nach pH des Mediums, unterschiedlich hoch (Tabelle 4-14). Eine Erklärung dieses Phänomens liefert das von Hoy^[183] vorgeschlagene Modell. Jedes Partikel wird von einer hydrophilen Hülle umgeben (Abbildung 4-16). Diese ist aus mehreren Lagen Säuregruppen gebildet. Da die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ketten nach der Reaktion mit Base hoch ist, können nach und nach auch die Säuregruppen im Inneren der Grenzschicht in Anionen umgewandelt werden. Aus diesem Grund reagieren bei der Titration mit HCl alle in der hydrophilen Hülle der Partikel vorhandenen anionischen Gruppen. Bei der Titration mit Base werden die im Inneren liegenden Gruppen auf der Zeitskala der Titration nicht angegriffen.

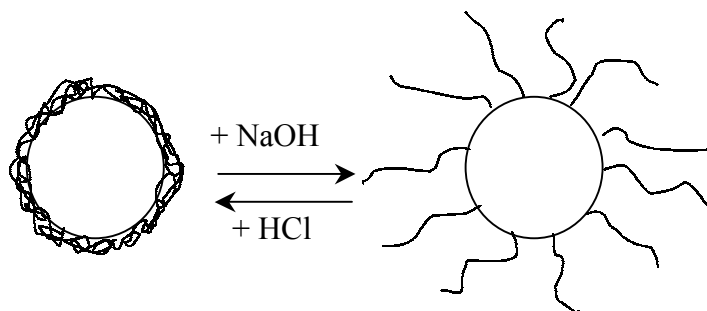


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung eines Carboxyl-Teilchens in unterschiedlichen Medien: linke Seite des Gleichgewichtes - saures Medium – die Polyelektrolytketten in der Mantelregion haben keine Ladung; rechte Seite - basisches Medium – die Säuregruppen sind neutralisiert und die Ketten stoßen sich elektrostatisch ab.

Da trotz der milden Polymerisationsbedingungen ein Teil der Acrylestergruppen hydrolysiert, können die Oberflächenladungen dieser Partikel nicht mit denen der Polystyrol-Latices verglichen werden. Dennoch lässt sich der gleiche Trend erkennen, dass die Beladung an Carbo-

xylgruppen für ein bestimmtes Surfmerer bis zu einer maximalen Oberflächenladungsdichte, die von der CMC beeinflusst wird (für ISA-Vinyl bei ca. $158 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$, bzw für ISA-Bu bei $71 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$), ansteigt.

Lx	PCD (mmol/ g)	PCD (mmol/cm ² * 10 ⁻⁶)	PCD (C/cm ² * 10 ⁻⁶)	Titration (mmol/g) KOH/HCl	Titration (mmol/cm ² * 10 ⁻⁶) KOH/HCl ¹	Tiration (C/cm ² * 10 ⁻⁶) KOH/HCl ¹	Molekül- platzbe- darf (Å ²) KOH/HCl
87	0,075	0,181	17,48	0,669	1,624	156,71	10,22
61	0,123	0,268	28,84	0,744	1,614	155,74	10,29
88	0,114	0,198	19,13	0,908	1,638	158,04	10,14
89	0,116	0,175	16,85	0,419/ 0,838	0,633/ 1,265	61,05/ 122,10	26,24/ 13,12
90	0,288	0,370	35,71	0,542/ 0,722	0,696/ 0,927	67,11/ 89,48	23,87/ 17,90
91	0,463	0,490	47,25	0,705/ 1,127	0,740/ 1,183	71,35/ 114,16	22,45/ 14,03

Tabelle 4-14: Charakteristika der Partikeloberflächen; die Oberflächenladungsdichte wurde mit der Polyelektrolyttitration (PCD) und der konduktometrischen Titration (Titration) bestimmt (¹ = Menge an COO⁻- Gruppen oder Ladung an der Oberfläche der Partikel die bei der Titration mit der KOH- bzw. der HCl-Lösung bestimmt wurden)

In der Abbildung 4-17 wird exemplarisch das TEM-Bild der Partikel der Dispersion Lx 61 dargestellt. Darauf erkennbar sind die enge Verteilung der Partikeldurchmesser (Polydispersitätsindex bestimmt mit der PCS = 0,055) und die gute Übereinstimmung der so gemessenen Partikeldurchmesser mit den durch dynamische Lichtstreuung bestimmten (von ca. 127 nm).

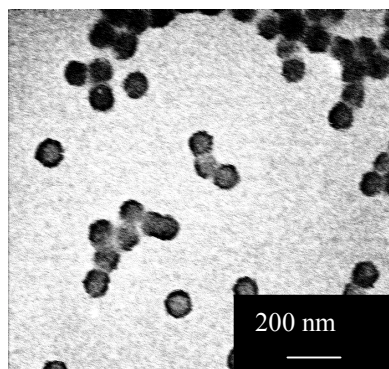


Abbildung 4-17: TEM-Bild der mit Phosphorwolframsäure kontrastierten Polymerpartikel der Dispersion Lx 61

Die Stabilitäten der Polybutylacrylatdispersionen (Tabelle 4-15) sind ähnlich wie die der Polystyroldispersionen (Tabelle 4-11). Der Unterschied im Verhalten während der Gefrier-Tau-Zyklen ist mit der Filmbildung des Hauptpolymeren erklärbar. Während des Einfrierens der Proben steigt die lokale Konzentration an Polymerpartikel, was dazu führt, dass diese verfilmen (T_g – Poly-n-Butylmethacrylat = 20 °C; T_g – Polystyrol = 100 °C^[154]). Die verklebten Partikel sind nach dem Auftauen nicht mehr redispersierbar. Die geringere Stabilität (im Vergleich zu den Polystyrol-Partikel) gegenüber zweiwertigen Kationen kann mit der hohen Carboxylgruppenbeladung der Teilchenoberfläche erklärt werden, welche die Wahrscheinlichkeit der verbrückenden Koagulation^[184] erhöht.

Lx	KCl (N)			CaCl ₂ (N)			Gefrier-Tau*
	2	1	0,1	0,1	0,01	0,001	
87	-	-	+	-	² -	+/-	-
61	+	+	+	-	-	+/-	-
88	-	+	+	-	-	-	-
89	-	-	+	-	-	-	-
90	+	+	+	-	-	-	-
91	+	+	+	-	-	-	-

Tabelle 4-15: Stabilitäten der Polymerdispersionen gegenüber Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration und gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen (+ = stabil, - = koaguliert, instabil; * = nach einem Gefrier-Tau-Zyklus)

Mit den in diesem Abschnitt 4.2.1.1 durchgeführten Batch-Emulsionspolymerisationen konnte eine gute Charakterisierung der Umsätze der Surfmere in Gegenwart von verschiedenen Hauptmonomeren (Styrol und n-Butylacrylat) erreicht werden. An den hier untersuchten Polymerisationen wird ersichtlich, dass die Reaktivitäten der Monomere bzw. Surfmere wichtige Parameter bei der Vorhersage des Copolymerisationsablaufs der Substanzen sind. Dennoch können bei der Vorhersage des Verhaltens während einer Copolymerisation die für disperse Systeme spezifischen Kenngrößen wie z.B. die **CMC** des Tensids, die Partikelstabilisierung oder Stabilisierung der Mizellen nicht unberücksichtigt bleiben.

4.2.1.2 Emulsionspolymerisation in einem Batch-Zweistufenprozess

Wie in der Einleitung (Kap. 1) beschrieben, kann die Emulsionspolymerisation in einem Batch, einem kontinuierlichen oder einem semikontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Neben diesen Hauptvarianten gibt es aber auch die Möglichkeit, diesen Prozess zweistufig zu führen. Dabei werden in einer ersten Stufe die Monomere und eventuell die Tenside bis zu einem gewissen Polymerisationsgrad auspolymerisiert und anschließend das zweite Surfmere zugefügt. Dadurch verspricht man sich eine gezieltere Kontrolle der Oberflächeninkorporation der Tenside.

Die Untersuchung der Batch-Polymerisationen des **ISA-Met**-Emulgators mit Styrol ergab, dass dieses Tensid viel zu schnell homopolymerisiert und zudem hydrolyseempfindlich ist. In einem Zweistufenprozess ist es möglich, diese Probleme zu umgehen. In einem ersten Versuch wurde zu Beginn der Emulsionspolymerisation ein nicht polymerisierbares Tensid, und zwar Natriumdodecylsulfat (**NaDS**) und in der zweiten Stufe **ISA-Met**, dem Polymerisationssystem zugeführt. In einer zweiten Untersuchungsreihe wurde **ISA-Vinyl** eingesetzt, da es mit Methacrylaten besser und schneller als mit Styrol copolymerisiert.

In der Tabelle 4-16 ist die Formulierung dieser Dispersionen beschrieben. In der ersten Spalte ist das am Anfang, in der zweiten das in der zweiten Stufe hinzugefügte Tensid angegeben. Der zweite Emulgator wurde als wässrige Lösung zu dem Gemisch nach der, in der vorletzten Spalte angegebenen, Zeit zugegeben. Damit wird auch der Feststoffgehalt der Dispersion verändert. Die Temperatur wurde nach 6 h Gesamtreaktionszeit bis zu dem in der Tabelle 4-16 angegebenen Wert erhöht und bis zu einer Gesamtreaktionszeit von 24 h beibehalten.

1	Lsg 2 ISA-	La- tex Lx-	Tensid 1 mol% (mg)	ISA-Met mol%, (mg)	Styrol (g)	Feststoffgehalt (%), Anfang / nach der 2-ten Zugabe	Zu- gabe Lsg 2 nach	Tempe- ratur Anfang/ nach 6 h
NaDS	Met	44	431,0	3 (608,5)	5,11	16 / 14	2 h	55/55
ISA- Vinyl	Met	60	1 (163,4)	1 (205,1)	5,11	16 / 12	40 min	50 / 60
		55	3 (482,6)	1 (201,0)	5,09	15 / 12	40 min	50 / 60
		59	2 (330,1)	2 (404,1)	5,12	15 / 11	40 min	50 / 60
		53	3 (481,5)	2 (403,6)	5,00	15 / 12	40 min	50 / 60
		56	3 (489,2)	3 (604,1)	5,50	16 / 13	40 min	50 / 60

Tabelle 4-16: Formulierung der Batch-Zweistufen-Emulsionspolymerisationen mit Styrol als Hauptmonomer und ISA-Derivaten als Surfmere; die Prozesstemperaturen (zu Beginn der Polymerisation und nach 6 Stunden) und die Zeit bei der zweite Emulgators zugegeben wurde

Diese Dispersionen wurden mit den gleichen Methoden wie die bisher beschriebenen untersucht (4.2.1.1). In der Tabelle 4-17 sind die Eigenschaften der Dispersionen aufgelistet. Die Oberflächenspannung der Dispersion Lx 44 ist am Ende der Polymerisation sehr gering, da das SDS nicht mit dem Monomeren polymerisieren kann. Die Oberflächenspannung der anderen Dispersionen entspricht dem Umsatz des ISA-Vinyl, welches nicht zu 100% polymerisiert (Tabelle 4-17). Die PDI (Polydispersitätsindex) dieser Dispersionen haben einen höheren Wert als die der Batch-Emulsionspolymerisate (Tabelle 4-9). Dieses wird auch in dem TEM-Bild der Dispersion Lx 53 ersichtlich (Abbildung 4-18). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei der Zugabe des zweiten Tensids (ISA-Met in diesem Fall) neue Mizellen entstehen. Diese neu gebildeten Mizellen können als Startpunkt für neue Polymerpartikel dienen. Die zweite Nukleation führt dazu, dass die erhaltenen Dispersionen einen bimodalen oder multimodalen Charakter haben. Um dieses zu vermeiden, kann der Prozess semikontinuierlich im „starved feed“-Modus geführt werden (siehe auch Abschnitt 4.2.1.3).

Lx	D (nm)	PDI	N _P (1)/kg Dispersion * 10 ¹²	N _P (2)/kg Dispersion * 10 ¹²	Oberflächen- spannung (mN/m)	Konversion ISA-Vinyl nach 24 h	Nuklea- tionszeit
44	70	0,066	872,87	764,69	44,6	-	<10
60	86	0,062	443,82	338,87	62,0	60	10
55	92	0,051	357,62	279,60	59,6	30	10
59	77	0,066	609,18	447,03	61,0	55	10
53	71	0,071	759,76	606,29	55,0	50	10
56	60	0,106	1343,13	1071,98	60,1	60	10

Tabelle 4-17: Charakteristika der Polystyroldispersionen die in einer Batch-Zweistufen-Emulsionspolymerisation hergestellt wurden

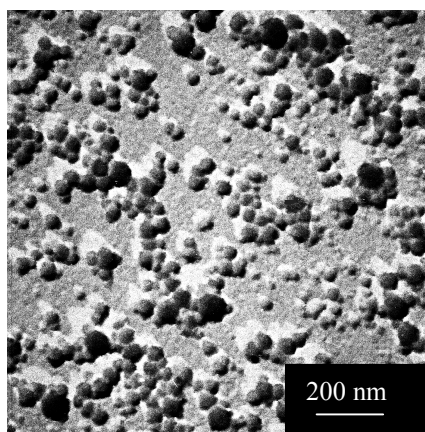


Abbildung 4-18: TEM-Bild der Partikel der Dispersion Lx 53 kontrastiert mit Pt/C – sehr gute Visualisierung der breiten Verteilung des Partikelrurchmessers

Da die Partikel eine sehr breite Größenverteilung aufweisen, sind die im Verlauf dieses Kapitels angegebenen Oberflächeneigenschaften über eine gemittelte Partikelgröße berechnet. In der Tabelle 4-18 werden die Oberflächeneigenschaften der Partikel aufgelistet. Die Carboxylgruppen-Oberflächenkonzentration steigt mit der Menge an copolymerisiertem **ISA-Met** und **ISA-Vinyl**. Interessant ist die gleiche Oberflächenladungsdichte der Dispersionen Lx 60 und Lx 55 bzw. Lx 59 und Lx 53. Das lässt vermuten, dass die Menge an eingebauten Carboxylgruppen direkt proportional zur Menge an **ISA-Met** ist. Eine mögliche Erklärung dafür kann die Reaktivität der beiden Tenside liefern. **ISA-Met** ist sowohl in der Copolymerisation

mit Styrol als auch in der Homopolymerisation sehr reaktiv. **ISA-Vinyl** homopolymerisiert praktisch nicht und reagiert auch sehr langsam mit Styrol (Abschnitt 4.2.1). Mit Hilfe der berechneten Reaktivitätsdaten (Tabelle 4-7) kann man schließen, dass die beiden Tenside sehr schnell miteinander copolymerisieren. Aus diesem Grund ist der Umsatz an **ISA-Vinyl**, die an der Oberfläche der Partikel polymerisiert, praktisch direkt proportional zur Menge an **ISA-Met** (Abbildung 4-19).

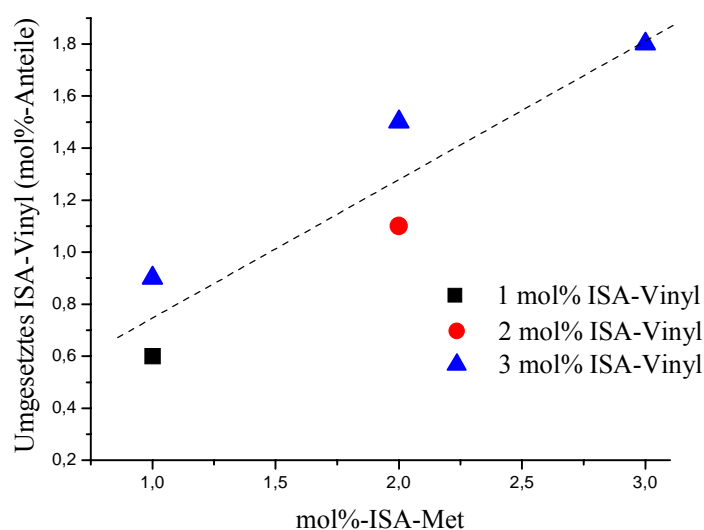


Abbildung 4-19: Umgesetztes **ISA-Vinyl** (mol%-Anteile) vs. eingesetztem **ISA-Met** (mol%) bei der Emulsionspolymerisation von Styrol in einem Batch-Zweistufenprozess

Dass in den Partikeln beide Tenside eingebaut werden, kann auch aus dem Vergleich der Oberflächenladungsdichte der Partikel der Dispersion **Lx 44** = $88,9 \cdot 10^6$ C/cm² mit denen der Dispersion **Lx 56** = $143,8 \cdot 10^6$ C/cm² entnommen werden (Tabelle 4-18). Bei der Präparation der Latizes wurde die gleiche Menge an **ISA-Met** eingesetzt, und die Partikelgrößen liegen in der gleichen Größenordnung. **Lx 56** hat aber eine höhere Oberflächenladungsdichte, die nur mit dem Einbau von **ISA-Vinyl** an der Oberfläche der Partikel erklärt werden kann. Mit Hilfe der Polyelektrolyt- und der konduktometrischen Titration (Tabelle 4-18) konnte gezeigt werden, dass die Ladungsdichte an der Scherebene und an der Oberfläche der Partikel der verschiedenen Dispersionen nur von der Menge an **ISA-Met** abhängt.

Lx	PCD (mmol/ g)	PCD (mmol/ cm ² * 10 ⁻⁶)	PCD (C/cm ² * 10 ⁻⁶)	Titration (mmol/ g)	Titration (mmol/cm ² * 10 ⁻⁶)	Titration (C/cm ² * 10 ⁻⁶)	Molekül- platzbedarf (Å ²)
44	0,719	0,888	85,65	0,747	0,922	88,92	18,02
60	0,202	0,305	29,41	0,622	0,950	91,69	17,47
55	0,202	0,323	31,16	0,592	0,947	91,38	17,53
59	0,241	0,329	31,72	0,809	1,104	106,50	15,04
53	0,347	0,407	39,27	0,939	1,101	106,23	15,08
56	0,424	0,445	43,00	1,419	1,490	143,81	11,14

Tabelle 4-18: Charakteristika der Partikeloberflächen; die Oberflächenladungsdichte wurde mit der Polyelektrolyttitration (PCD) und der konduktometrischen Titration (Titration) bestimmt

Ein weiteres Experiment, welches dieses bestätigt, ist die Zetapotentialbestimmung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Wie in Abschnitt 3.4.4.2. erläutert, hat das Zetapotential den Wert 0 beim isoelektrischen Punkt, wenn alle Ladungen neutralisiert sind. In der Abbildung 4-20 werden die Zetapotentiale der Dispersionen Lx 60 und Lx 55 vs. pH dargestellt.

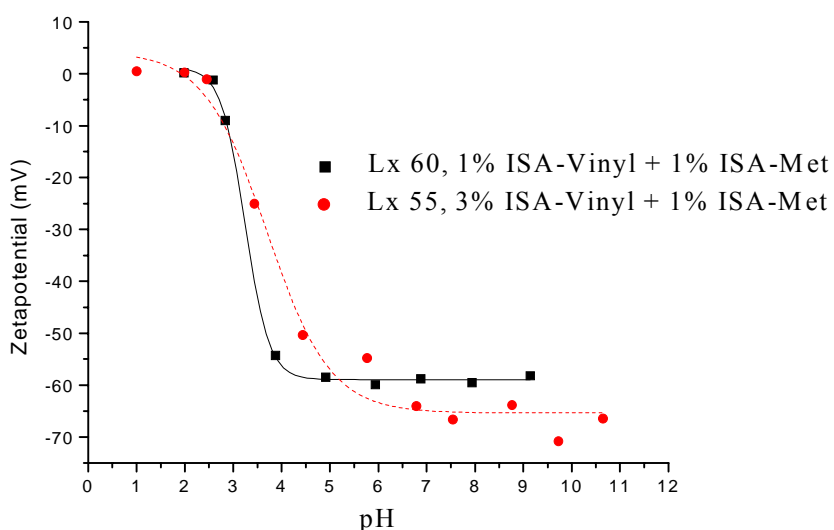


Abbildung 4-20: Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert für Lx 60 und Lx 55 – der isoelektrische Punkt liegt für beide Dispersionen bei pH ~ 2,5

Im basischen Bereich haben die Dispersionen unterschiedliche Zetapotentiale, da das Dispergiermedium während der Messung unterschiedliche Ionenstärken hatte (für **Lx 60** = 0,308 mS/cm; **Lx 55** = 1,301 mS/cm).^[181] Beide Latizes erreichen aber den isoelektrischen Punkt bei ähnlichen pH-Werten (der geringe Unterschied kann wegen der Größenunterschiede der Partikel^[185] entstehen). Daraus resultiert, dass die Partikel an der Oberfläche oder besser gesagt an der Scherebene gleich große Ladungsdichten haben.

Die Stabilitäten der Dispersionen, die in einem Zweistufenprozess hergestellt sind, gegenüber unterschiedlichen Elektrolyten und gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen wurden ebenfalls untersucht. Diese Dispersionen haben wie die bisher beschriebenen Polymerlatizes mit steigender Oberflächenladungsdichte eine bessere Stabilität (elektrostatische Stabilisierung). Latizes mit Ladungsdichten höher als 10^{-6} mmol/cm² sind stabil gegenüber mindestens drei Gefrier-Tau-Zyklen. Dennoch ist, wie bei allen anderen bisher in dieser Arbeit beschriebenen Polymerdispersionen, die Stabilität gegenüber Lösungen zweiwertiger Ionen wegen der hohen Carboxylgruppenkonzentration gering.

Lx	KCl (N)			CaCl ₂ (N)			Gefrier-Tau*
	2	1	0,1	0,1	0,01	0,001	
44	+/-	+	+	+	+	+	-
60	+	+	+	-	-	+/-	+/-
55	+	+	+	-	-	-	+/-
59	+	+	+	-	-	+/-	+/+/+
53	+	+	+	-	-	+/-	+/+/+
56	+	+	+	-	-	-	+/+/+

Tabelle 4-19: Stabilitäten der Polymerdispersionen gegenüber Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration und gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen (+ = stabil, - = koaguliert, instabil; *: nach 1, 2, bzw. 3 Gefrier-Tau-Zyklen)

Mit Hilfe der zweistufigen Synthese ist es möglich, das nicht reaktive Tensid **ISA-Vinyl** an Polystyrolpartikel zu binden und das sehr reaktive **ISA-Met** nur an die Oberfläche der Polymerpartikel zu polymerisieren. Als problematisch erwies sich allerdings die Bildung von sekundären Nukleationspunkten, was zu polydispersen Latizes führte. Bei weiteren Experi-

menten dieser Art sollte daher eine Polymerisation im so genannten „starved-feed“-Verfahren durchgeführt werden. Dabei muss die Zugabegeschwindigkeit der Monomere geringer als die Polymerisationsgeschwindigkeit sein. In einem solchen Prozess ist wegen der hohen Polymerkonzentration in den Partikeln die Reaktion diffusionskontrolliert. Das Verfahren erlaubt auch die Synthese von strukturierten Partikeln. So konnten z.B. von Hoy^[183, 186] Partikel mit einem Konzentrationsgradienten mit Hilfe dieser Methode hergestellt werden.

4.2.1.3 Emulsionspolymerisation – Zweistufiges Verfahren

In einer zweistufigen Emulsionspolymerisation können strukturierte oder sehr große Partikel hergestellt werden. Am Anfang werden monodisperse Saat-Partikel vorgelegt. Anschließend werden die Monomere, der Initiator und das Tensid langsam und kontinuierlich dem Gemisch zugeführt.

Die bekanntesten strukturierten Partikel sind Kern-Schale-Polymerpartikel. Dafür werden ein zweites Monomere bzw. Monomergemisch ab einem bestimmten Zeitpunkt nach Beginn der Polymerisation des ersten Monomeren zugefügt. Die wichtigste Anwendung der Kern-Schale-Partikel liegt im Bereich der Farben und Schutzüberzüge (harter Kern, weiche Schale). Die weiche Schale erlaubt die Verfilmung bzw. die Deformation und Interpenetration der Partikel. Der harte Kern verleiht der Schicht die gewünschten mechanischen Eigenschaften. Die Bildung der unterschiedlichen Morphologien wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Die wichtigsten sind die Hydrophilie und die Löslichkeiten der Monomere und Polymere,^[187, 188] die Verträglichkeit der Polymere,^[189] die Menge und Art des verwendeten Initiators,^[190] die Geschwindigkeit der Monomerzugabe,^[191] die Größe der Kernpartikel,^[192] und die Polymerisationstemperatur.^[193]

Da für die nach dieser Methode synthetisierten Latizes nicht die Struktur, sondern der Durchmesser der Partikel im Vordergrund stand, wurde sowohl für die Saat-Partikel als auch für die Schale Styrol als Monomeres eingesetzt.^[61] Für die Saat-Partikel wurde als polymerisierbares Tensid **ISA-Pr** verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Dispersion **Lx 93** sind in der Tabelle 4-20 zusammengefasst.

Feststoff- gehalt (%)	D (nm), PDI	N _p /kg Dispersion x 10 ¹²	Oberflächen- spannung (mN/m)	PCD/Titra- tion (mmol/g)	PCD/Titra- tion (mmol / cm ² x 10 ⁻⁶)	PCD/Titra- tion (C / cm ² x 10 ⁻⁶)
15,93	67 / 0,065	963,39	71,1	0,095/0,208	0,117/0,242	10,78/23,33

Tabelle 4-20: Charakteristika der Saat-Dispersion **Lx 93**, der Partikeldurchmesser (D) und der Polydispersitätsindex (PDI) wurden mit der PCS, die Oberflächenladungsdichte wurde mit der Polyelektrolyttitration (PCD) und der konduktometrischen Titration (Titration) bestimmt

Zwei Gramm dieser Dispersion (**Lx 93**) wurden mit Wasser verdünnt und als Saat für die zweite Stufe der Polymerisation eingesetzt. Zu diesem Gemisch wurden durch einen Zulauf eine Lösung aus 150 mg K₂S₂O₈, 25 ml Wasser, 510 mg **ISA-Pr** (1,4 mol% zum Styrol) und 4,1 g KOH (1N) und durch einen anderen Zulauf 8,16 g Styrol zugetropft. Die Geschwindigkeit der Zugabe (nach 5 h beendet) wurde so eingestellt, dass der Prozess im „starved-feed“-Verfahren verlief. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 80 °C eingestellt. In der Tabelle 4-21 sind die Eigenschaften der Dispersion **Lx 94** aufgelistet.

Fest- stoff- gehalt (%)	D (nm), PDI	N _p /kg Dispersion x 10 ¹²	Ober- flächen- spannung (mN/m)	PCD Titration (mmol/g) KOH / HCl ¹	PCD Titration (mmol/cm ² x10 ⁻⁶) KOH / HCl ¹	PCD Titration (C/cm ² x 10 ⁻⁶) KOH / HCl ¹
14,43	172 0,020	52,19	61,3	0,084 0,276 / 0,355	0,251 0,818 / 1,052	24,26 78,93 / 101,47

Tabelle 4-21: Charakteristika der in einem Zweistufenprozess hergestellten Dispersion **Lx 94**, der Partikeldurchmesser (D) und der Polydispersitätsindex (PDI) wurde mit der PCS, die Oberflächenladungsdichte wurde mit der Polyelektrolyttitration (PCD) und der konduktometrischen Titration (Titration) bestimmt; ¹ = Titration mit einer 1 N KOH-Lösung und Rücktitration mit einer 1N HCl-Lösung

In diesem zweistufigen Prozess konnten Partikelgrößen von 172 nm (PCS) erreicht werden. Dabei verhalten sich die Saat-Partikel wie die in der Nukleierungsphase der Batch-Polymerisation gebildeten Primärteilchen. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit des Monomeren viel höher ist als die Zugabegeschwindigkeit, kann man von einem „starved-feed“-

Verfahren sprechen. Wie schon im vorigen Abschnitt (4.2.1.2) erwähnt können so monodisperse Latizes erzeugt werden. Die zugefügten Monomermoleküle werden im Wasser zu Oligoradikalen umgewandelt. Wegen ihrer Hydrophobie diffundieren sie in die Polymerpartikel und reagieren dort mit den vorhandenen Ketten.

Nach der Polymerisation beträgt die Oberflächenspannung 61 mN/m. Das gesamte Tensid hat demnach nicht copolymerisiert. Die Ursache dafür ist die Reaktionsführung. Der Polymerisationsprozess wurde drei Stunden nach der Beendigung der Zugabe der Reaktanden abgebrochen. Wie in dem vorigen Abschnitt (4.2.1.2) gezeigt, reicht diese Zeit nicht aus, um das reaktionsträge **ISA-Pr** zu polymerisieren.

Die Oberflächenladung ist dennoch groß und mit der Oberflächenladung des **Lx 75** (4 mol% **ISA-Pr**) vergleichbar. Die Carboxyl-Gruppen befinden sich aber nicht alle an der Oberfläche der Partikel, sondern sind über eine gewisse Grenzschicht verteilt. Der Beweis dafür ist die unterschiedliche Anzahl an titrierbaren Gruppen (Tabelle 4-21) bei der konduktometrischen Titration mit HCl bzw. KOH.

4.2.2 Zusammenfassung

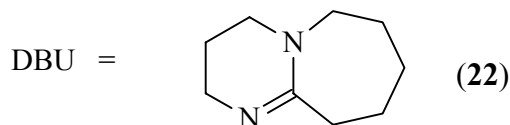
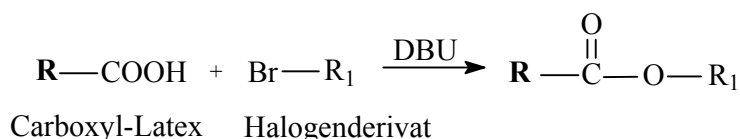
In den vorherigen Abschnitten (4.2.1.1, 4.2.1.2 und 4.2.1.3) konnte gezeigt werden, dass die Alkoxyisophthalate gute Surfmere in der Emulsionspolymerisation sind. Bei der Copolymerisation des Hauptmonomeren mit diesen Tensiden können carboxylierte Polymerpartikel, deren Ladungen nur an der Oberfläche konzentriert sind, synthetisiert werden. Durch die Wahl der entsprechenden Verfahren (Batch oder zweistufig) oder Monomere (Styrol oder n-Butylacrylat) können die Partikelgröße und die Oberflächenbeladung an Carboxyl-Gruppen kontrolliert werden. Mit diesen Emulsionspolymerisationen erhält man Latizes, die sehr stabil gegenüber den Lösungen einwertiger Elektrolyte und gegenüber Gefrier-Tau Zyklen sind. Dennoch ist die Stabilität gegenüber zweiwertiger Elektrolytlösungen wegen der hohen Carboxylgruppenbeladung und somit der Möglichkeit einer verbrückenden Koagulation nicht so gut.

4.3 Oberflächenfunktionalisierung von Latexteilchen

Für die Oberflächenfunktionalisierung von Carboxyl-Latizes stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Da in dieser Arbeit die Veresterung und die Amidierung der Carboxylgruppen angewandt wurden, befassen sich die weiteren Abschnitte mit der Beschreibung dieser Reaktionen.

4.3.1 Veresterung der Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche

Eine Methode für die Veresterung von Carboxyl-Latizes stellt die Reaktion mit Alkylhalogeniden unter der Nutzung von sterisch gehinderten N-Basen wie z.B. 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecen (**DBU**) (**22**)^[115, 194] (Schema 4-5) als Katalysatoren dar. (Das Carboxylatanion hat eine höhere Reaktivität mit dem protonierten **DBU**-Kation.) Der entstandene Ester wird nicht von **DBU**, wohl aber von NaOH oder KOH als Base hydrolysiert.^[195] Dieses erklärt auch die relativ schlechten Ausbeuten dieser Reaktion, da die Partikel vor der Reaktion nur mit Hilfe der Diafiltration gereinigt wurden und die Säuregruppen im System als COO⁻ Ionen (mit einer sehr geringen Elektrophilie) vorliegen. In der Tabelle 4-22 sind die Mengen an Reagenzien und die Oberflächenbeladung an Carboxylgruppen vor und nach der Reaktion angegeben.



Schema 4-5: Veresterung von der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Latizes (**R** = Latex-Partikel)

Lx	Menge Lx (Feststoff)	Br-Derivat (R-Br)	Menge R-Br	Menge DBU	mmol COO ⁻ /g Polymer vor der Reaktion	mmol COO ⁻ /g Polymer nach der Reaktion
29 ISA- Vinyl	2,5 g (0,393 g)	Ethylbromid (23)	146 mg (1,3398 mmol)	50 mg (0,3284 mmol)	Lx 29 = 1,661 (kond. Titr) 0,640 (PCD)	Lx 29a = 0,760/ 1,140 (kond. Titr) 0,550 (PCD)
30 ISA- Pr	5,0 g (0,834 g)	m- und p- Vinyl- benzyl- chlorid (24)	92 mg (0,6028 mmol)	50 mg (0,3284 mmol)	Lx 30 = 0,859/ 0,953 (kond. Titr) 0,250 (PCD)	Lx 30b = 0,672/ 0,627 (kond. Titr) 0,186 (PCD)

Tabelle 4-22: Veresterung der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel, Menge an Edukte; Oberflächenladung der Partikel vor und nach der Reaktion (PCD = Polyelektrolyttitration, kond. Titr. = konduktometrische Titration)

Die Ausbeuten dieser Reaktionen sind trotz eines hohen Überschusses an Reaktand nicht gut. Es wird nur ein geringer Anteil an Carboxylgruppen funktionalisiert. Die Modifizierung der Oberflächenladung kann in einer pH-abhängigen Zetapotentialbestimmung gezeigt werden. Die Wanderung des isoelektrischen Punktes gegen höhere pH-Werte ist in beiden Fällen trotz der geringen Anzahl der funktionalisierten Carboxylgruppen signifikant (Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22). Beim isoelektrischen Punkt ist die Ladung an der Scherebene der Partikel gleich Null. Je höher der pH-Wert, bei dem das Zetapotential gleich Null ist, desto weniger anionische Gruppen befinden sich an der Oberfläche der Partikel. Deshalb kann die pH-abhängige Zetapotentialbestimmung (3.4.4.2) als semiquantitative Methode für die Bestimmung der Oberflächenladung von Polymerpartikel genutzt werden.

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist die pH-abhängige Zetapotentialbestimmung nur eine semiquantitative Methode für die Bestimmung der Oberflächenladung. Das kleinere Zetapotential im basischen pH für **Lx 30b** im Vergleich zu **Lx 30** kann mit den unterschiedlich hohen Potentialen der inneren Helmholz-Schicht (3.4.4.2) erklärt werden. Die Zetapotentiale der Dispersionen **Lx 30** und **Lx 30b** können nicht mit denen der **Lx 29** und **Lx 29a** verglichen werden, da diese die Messungen in Lösungen mit unterschiedlichen Ionenstärken durchgeführt wurden (**Lx 30** bzw. **30b** bei einer Leitfähigkeit von 0,66 mS/cm und **Lx 29** bzw. **29a** bei 0,90 mS/cm). Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität von der Fremdionenkonzentration ist ein schon seit langem untersuchtes und in der Literatur doku-

mentiertes Phänomen.^[196-198] Berechnungen des Sternpotentials für Kolloide ergaben ein Maximum des Zetapotentials bei einer Salzkonzentration (1:1 Elektrolyte) von 10^{-2} bis ca. 10^{-3} mol/l.^[199] Bei Partikeln mit einem Durchmesser im gleichen Größenordnungsbereich wie der der untersuchten Partikel **Lx 29** (51 nm) und **Lx 30** (79 nm) tritt dieses Maximum bei ca. 10^{-3} mol/l auf.^[88]

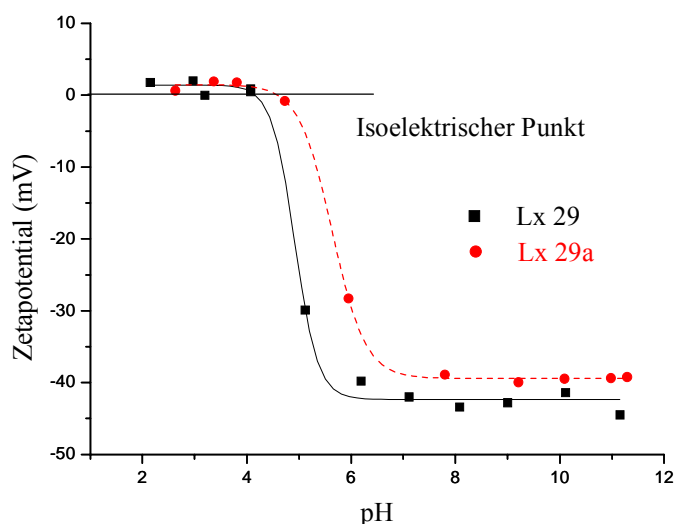


Abbildung 4-21: pH-abhängiger Zetapotentialverlauf für **Lx 29** vor und nach der Funktionalisierung **Lx 29a** - der isoelektrische Punkt verschiebt sich von pH ~ 4,5 für **Lx 29** auf pH ~ 5 für **Lx 29a**

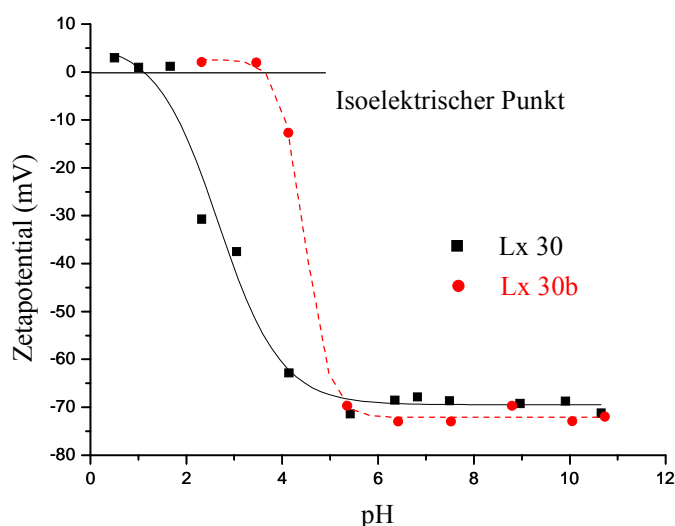


Abbildung 4-22: pH-abhängiger Zetapotentialverlauf für **Lx 30** vor und nach der Funktionalisierung **Lx 30b** - der isoelektrische Punkt verschiebt sich von pH ~ 1,25 für **Lx 30** auf pH ~ 4 für **Lx 30b**

Die Veresterung der Carboxylgruppen konnte auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Ester zeigt spezifische Banden bei: 1714 cm^{-1} C=O – Valenzschwingung; 1201 cm^{-1} C-O-C – Valenzschwingung (Abbildung 4-23).

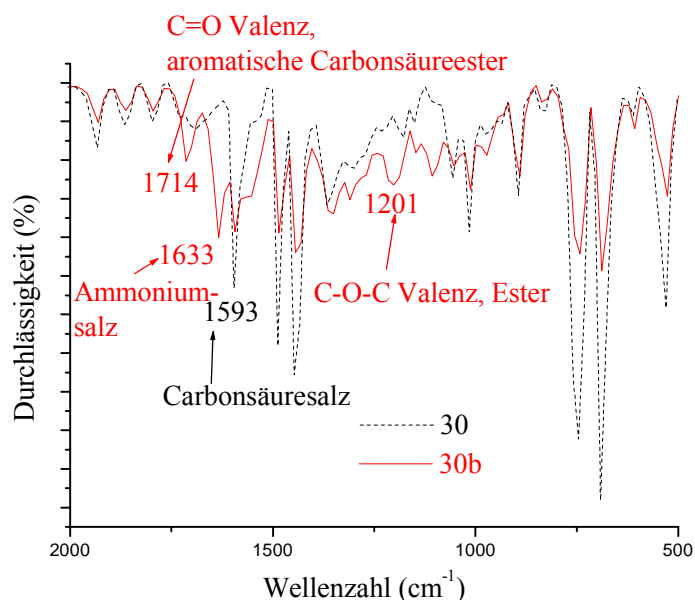


Abbildung 4-23: IR-Spektrum des funktionalisierten **Lx 30b** und des nicht funktionalisierten Latex **Lx 30**

Obwohl die Veresterung mit geringen Ausbeuten verläuft, kann diese Reaktion den Weg für weitere Funktionalisierungen eröffnen. So können nach diesem Verfahren z.B. Partikel mit Doppelbindungen an der Oberfläche als Vernetzer in weiteren Polymerisationen dienen. Die Funktionalisierung mit Acetalen an der Oberfläche ermöglicht die Nutzung in Dispersionsfarben.^[200] Ebenfalls denkbar ist die Anwendung der Nanopartikel in einer Pfropf-Polymerisation, wobei die Polymer-Ketten an der Oberfläche unterschiedliche Funktionalitäten tragen (z.B. PEO-Ketten als Flockungshilfsmittel in der Papierherstellung^[201]).

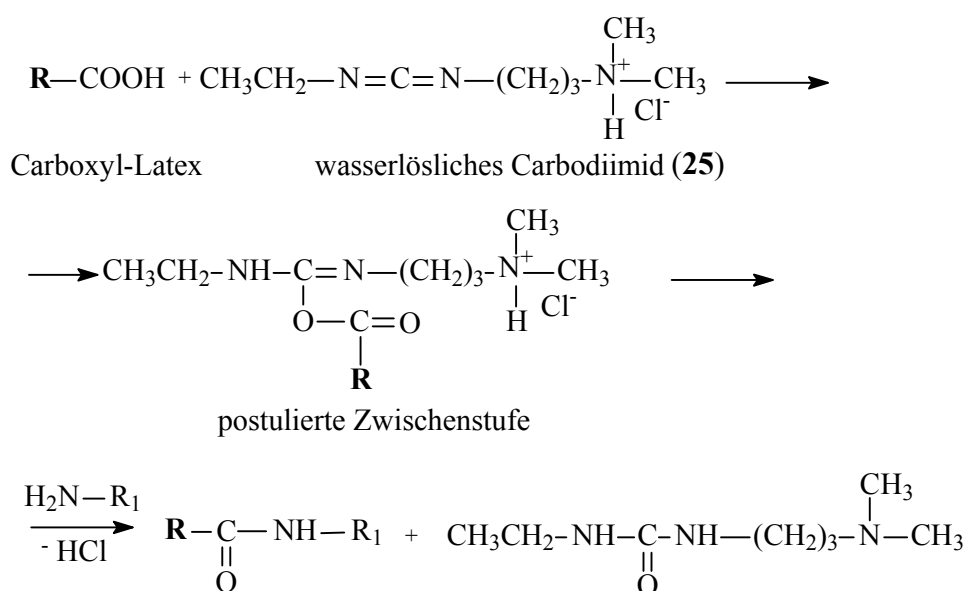
4.3.2 Amidierung der Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche

Eine der Methoden, die am häufigsten zur Funktionalisierung von Carboxyl-Latices angewandt wird, ist die Amidierung der Carboxylgruppen unter dem Einsatz von wasserlöslichen

Carbodiimiden.^[108] Diese Reagenzien bilden mit der Säure eine reaktive Zwischenstufe, die in einem zweiten Schritt mit dem Amin zum gewünschten Amid reagiert (Schema 4-6).

In der Literatur werden als Reaktionsmedium Wasser wie auch Gemische aus organischen Lösungsmittel und Wasser^[202] bei einem pH, der von stark sauer, über neutral, bis zu schwach basisch^[203] geht, angegeben. Ein Vorteil dieser Reaktion ist die Möglichkeit, die Umsetzung bei RT zu führen. Die milden Reaktionsbedingungen haben dazu geführt, dass diese Synthese in der Bio-Organischen Chemie bevorzugt angewendet wird.^[204] Bei der Nutzung von Carboxyl-Latizes für bio-medizinische Anwendungen ist das Carbodiimid-Verfahren die Methode der Wahl für die Funktionalisierung der Partikeloberflächen mit Proteinen, Antigenen, Antikörper oder biochemischen Wirkstoffen.^[205, 206]

Anhand einiger Beispiele wird in den nächsten Abschnitten die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel mit Aminen aufgezeigt. Für den Nachweis der Oberflächenmodifizierung wurden außer den bisher erwähnten Methoden (konduktometrische- und Polyelektrolyt-Titration, IR-Spektroskopie und pH-abhängige Zetapotentialmessung) für die Charakterisierung der Partikeloberflächen auch UV-Vis- und Fluoreszenzspektren gemessen, EELS-Spektren bzw. ESI-Bilder im TEM aufgenommen. Weiterhin wurden FCS- und SNOM-Messungen durchgeführt (für die Beschreibung der Methoden siehe Kap. 3).

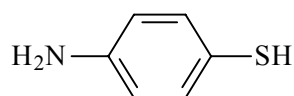


Schema 4-6: Amidierung der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Latexpartikel unter dem Einsatz von N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimidhydrochlorid **EDC (25)**

4.3.2.1 Reaktion der Carboxyl-Latizes mit Thiol-Aminen (Amidierung)

Im vorherigen Abschnitt wurden einige Methoden beschrieben, die für den Nachweis von Reaktionen an der Oberfläche von Polymerpartikel eingesetzt werden. Um aber die modifizierten Carboxylgruppen zu visualisieren, kann man sich auch der ESI bedienen. Mit Hilfe dieser Methode können Elemente (z.B. Stickstoff oder Sauerstoff) an der Oberfläche der Latex-Partikel sicher gemacht werden. Mit der EELS-Spektroskopie sind diese Atome auch auch spektroskopisch nachweisbar (Kap. 3).

Um die N-Atome an der Oberfläche der Partikel im ESI/EELS zu visualisieren und weil nach der Reaktion die Thiogruppe an der Oberfläche der Partikel verbleibt wurde als Reagenz für die ersten Amidierungsexperimente Thioanilin (**26**) gewählt. Die so gebildeten thiofunktionierten Partikel werden auf Goldoberflächen chemisorbiert^[207] und in einem SD-TOF-MS (Spontaneous Desorption Time of Flight Mass Spectrometry) untersucht.



(26)

Für die Funktionalisierung wurden Polystyrolpartikel mit **ISA-Sty** als Surfmer eingesetzt. Der Durchmesser der Partikel beträgt 37 nm. In der Tabelle 4-23 sind die Mengen an Latex, N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid-hydrochlorid (**EDC**) und Thioanilin aufgelistet. Da möglichst viele Carboxylgruppen funktionalisiert werden sollten, wurde zur zusätzlichen Stabilisierung der Dispersion vor der Aktivierung mit Carbodiimid eine geringe Menge eines weiteren Tensids (Natriumdodecylsulfat **NaDS**) hinzugefügt. Nach der Reinigung wurden die Partikel untersucht. Die Beladung an Carboxylgruppen ist in der Tabelle 4-23 angegeben. Die Titration ergab einen Verlust an Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel (bzw. Ladung) wegen der Reaktion mit dem Amin.

Lx	Menge Lx (Feststoff)	Menge Thioanilin	Menge EDC	mmol COO ⁻ /g Polymer vor der R	mmol COO ⁻ /g Polymer nach der R
38	2,2 g (0,393 g)	34,05 mg	52,21 mg	0,852(kond. Titr) 0,791(PCD)	0,536(kond. Titr) 0,575 (PCD)

Tabelle 4-23: Amidierung der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel mit Thioanilin, Menge an Edukte; Oberflächenladung der Partikel vor und nach der Reaktion (PCD = Polyelektrolyttitration, kond. Titr. = konduktometrische Titration)

Um die neu gebildete funktionelle Gruppe (Amid) an der Oberfläche der Partikel nachzuweisen, wurden auch spezielle oberflächensensitive Charakterisierungsmethoden angewendet.

Die Untersuchung der funktionalisierten Partikel im Transmissionselektronenmikroskop (**ESI** und **EELS**) erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. G. Lieser am MPI für Polymerforschung Mainz. Dafür wurden die Dispersionen auf mit C-Filmen beschichtete Cu-Netzchen übertragen. In der Abbildung 4-24 ist das Spektrum des funktionalisierten Latex dargestellt. Die **K**-Kante des **N**-Atoms (401,6 eV) ist deutlich zu sehen. Als Referenz wurde das Spektrum eines Bornitrid-Films^[208] abgebildet. Da in den Latizes die Konzentration an N-Atomen nicht so hoch ist, ist die N-Kante im Probenspektrum nicht so scharf wie im Bornitrid (BN).

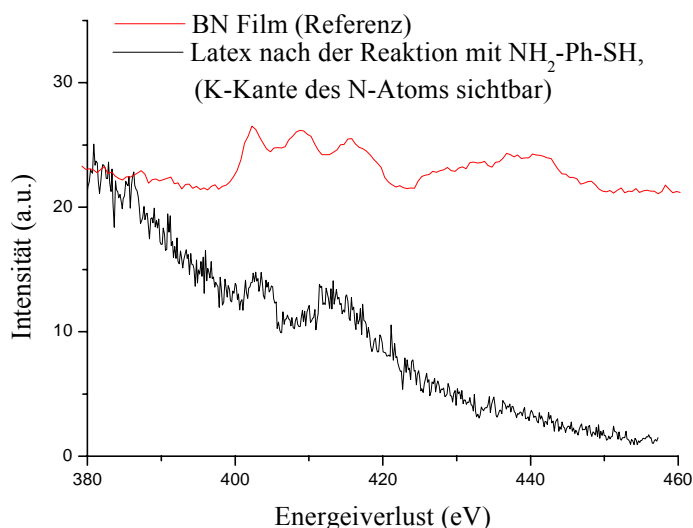


Abbildung 4-24: Energieverlustspektrum des Thiol-funktionalisierten Latex

Mit der gleichen Probe wurden anschließend auch ESI-Bilder aufgenommen. Die Bild-Serie in Abbildung 4-25 stellt die gleiche Probe im Hellfeld (A) und danach im unelastischen Bildgebungsmodus (B, C und D) dar. Um die elementspezifischen Aufnahmen im TEM zu realisieren (Abbildung 4-25), wurde die Beschleunigungsspannung im TEM um den Wert ΔE (Tabelle 4-24) erhöht. Damit gelangen zum Prisma, und somit zum bildgebenden System, nur die Elektronen, die genau diese Energie wegen der unelastischen Streuung an den Atomen des Präparates verloren haben (3.5.1.1)

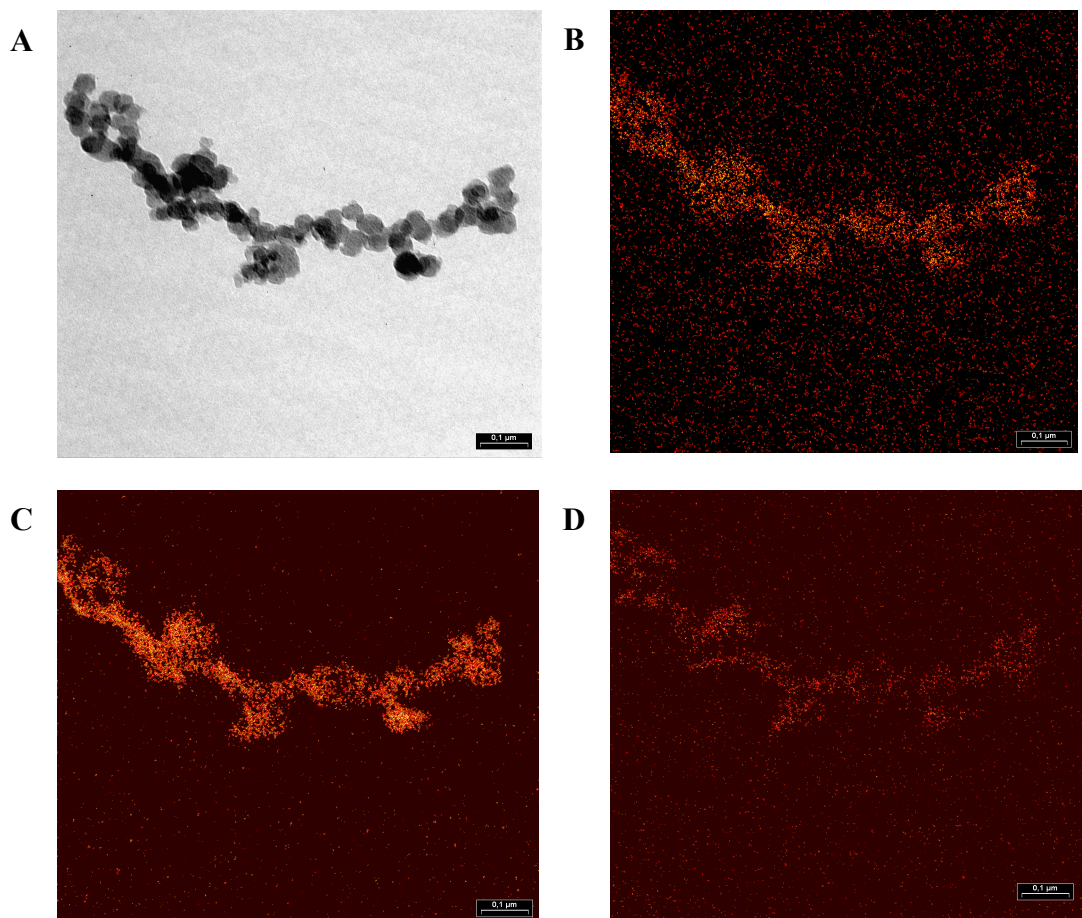


Abbildung 4-25: Elementverteilungsbilder eines mit Thioanilin funktionalisierten Latex, **A:** Abbildung der Latizes als Übersicht im Hellfeld, **B:** Sauerstoff-, **C:** Schwefel-, **D:** Stickstoffverteilung (Legende in Tabelle 4-24)

Abbildung 4-25 Bild	Element	ΔE , Bereich für die Aufnahme (eV)	Ionisation, bzw. Anregungsenergie ^[208] (eV)
A	Hellfeldabbildung	0	-
B	Sauerstoff	480 - 554	K-Kante = 532,0
C	Schwefel	137 - 200	L _{2,3} Kante = 164,8
D	Stickstoff	350 - 420	K-Kante = 401,6

Tabelle 4-24: Legende für Abbildung 4-25

Bei der Analyse der Bilder wird ersichtlich, dass die N-Atome an den Partikel genau dort gebunden sind, wo auch O-Atome vorhanden sind. Das weist darauf hin, dass die Aminofunktion des Thioanilins mit der Carboxylgruppe des Isophthalats reagiert hat. Der Schwefel an der Oberfläche der Partikel stammt von den Initiatorfragmenten und von der Thiogruppe des Reaktanden. Die Intensität der S-Atome in der ESI-Abbildung ist höher als die der beiden anderen Atome, da in den meisten EELS-Systemen eine absolute Energiekalibration unmöglich ist.^[208] Dennoch können diese Abbildungen einen qualitativen Nachweis der Amidfunktion an der Oberfläche der Partikel liefern.

Eine weitere Charakterisierungsmethode der modifizierten Partikel stellt die Aufnahme von SD-TOF-MS Spektren dar. Diese Aufnahmen wurden in Zusammenarbeit mit S. Krämer am MPI für Polymerforschung Mainz durchgeführt. Vor der Untersuchung wurden die funktionalisierten Partikel auf einen mit Gold bedampften Objektträger chemisorbiert.^[209-211] In der Abbildung 4-26 ist das Spektrum der Probe dargestellt. Die Signale, die dem Thiolamin (321 u), bzw. dem zugehörigen Amid (349 u) entsprechen, sind in dem abgebildeten Massenbereich zu sehen.

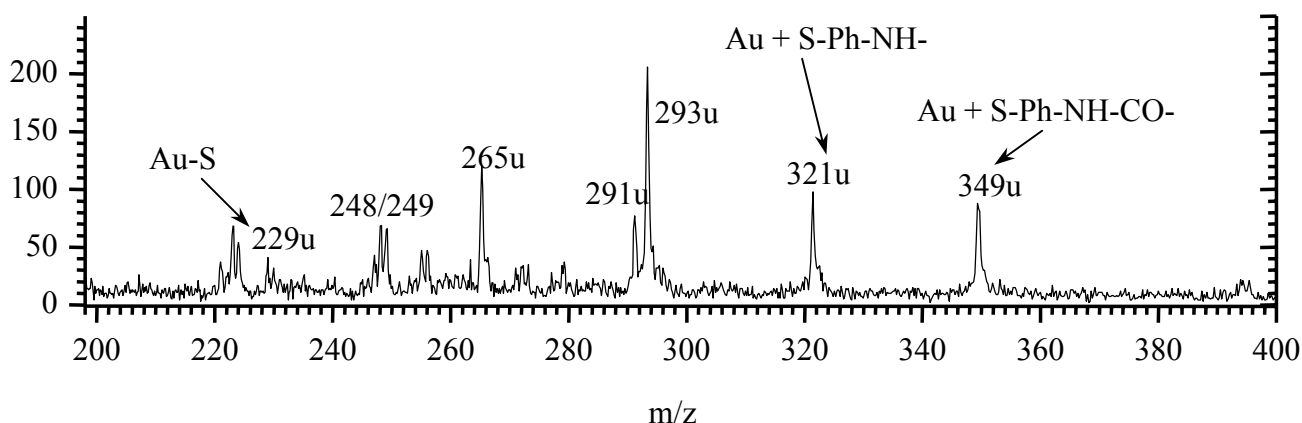


Abbildung 4-26: SD-TOF-MS der funktionalisierten, an einer Goldoberfläche chemisorbier-ten Latizes

Anhand einer einfachen Reaktion (Amidierung) wurde unter Zuhilfenahme der ESI/EELS und der SD-TOF-MS die Funktionalisierung der Carboxylgruppen mit Thioanilin an der Oberfläche der Polymerpartikel visualisiert. Mit Hilfe der titrimetrischen Methoden (Polyelektrolyt- und konduktometrischen Titration) konnte der Verlust an Ladung an der Oberfläche der Partikel nachgewiesen werden.

Die Funktionalisierung mit Thioaminen ist eine gute Methode zur Herstellung von mit SH-Gruppen funktionalisierten Partikeln. Da aber wegen des hohen Anteils an modifizierten Carboxylgruppen, wie in diesem beschriebenen Experiment gezeigt, die Ladung an der Oberfläche reduziert wird, sind die Teilchen recht instabil. Deshalb ist bei der Modifizierung von mehr als 50 % der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Latexpartikel eine zusätzliche Stabilisierung mit einem zweiten Tensid (in diesem Experiment **NaDS**) notwendig. Dieses schränkt aber die Anwendungsmöglichkeiten der Dispersionen ein, da die Tenside eine negative Wirkung auf Chemisorptionsvorgänge an Oberflächen haben. Die behinderte Chemisorption konnte in einem Vorversuch nachgewiesen werden. Bei diesem Experiment wurde die Dispersion nach der Reaktion mit Thioanilin (**26**) (in Gegenwart von **NaDS**) nicht vor der Chemisorption auf die Gold-Oberfläche gereinigt. Nach einer Woche Beschichtung nach der Eintauchmethode konnten keine Polymer-Partikel auf der behandelten Oberfläche nachgewiesen werden.

Mit Thiolen funktionalisierte Gold-Oberflächen können ihre Anwendung in der Untersuchung der Selbstorganisation von Polymerpartikel an metallischen Substraten^[212, 213] oder wegen er hohen spezifischen Oberfläche in Sensorsystemen^[210] finden. Nach der Anbindung an Metall-

oberflächen können die Polymerpartikel sehr einfach mit spezifischen Proteinen funktionalisiert werden. Diese Systeme können danach je nach Protein als Ankerpunkte für Zellen während der *in vitro* Aufzucht von Neuronen dienen.^[214]

4.3.2.2 Bunte Partikel - Teil I: Reaktionen mit Amino-Farbstoffen (Amidierung)

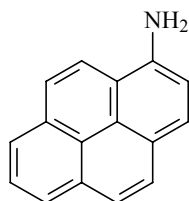
Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, ist ein großes Anwendungsgebiet der Latexpartikel in der Grundlagenforschung angesiedelt. Modifizierte Polymer-Partikel, an deren Oberfläche fluoreszierende Moleküle angebunden sind, können mit Hilfe von Fluoreszenz-Korrelations-Spektren (FCS - Fluorescence Correlation Spectroscopy) untersucht werden. Mit dieser Methode können für kleine fluoreszierende Partikel die Diffusionskoeffizienten und damit der Partikelradius bestimmt werden.^[120] Ein weiteres Anwendungsgebiet der fluoreszierenden Partikel ist die Einzelmolekülspektroskopie. Das Ziel dieser Art von Untersuchungen ist, den Übergang zwischen Einzelmolekül und Ensembleverhalten der Farbstoffmoleküle an der Partikeloberfläche zu bestimmen. Die Fluoreszenzintensität eines Einzelmoleküls zeigt mit der Bestrahlungsdauer abrupte Sprünge, was in der Literatur „An-Aus“ Verhalten oder „Blinken“ genannt wird. Bei einem Vielmolekülsystem wird ein exponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität mit der Zeit gemessen.^[215]

Das Interesse an farbstoffmarkierten Partikel liegt aber nicht nur im akademischen Bereich. Die unzähligen Patente,^[216-223] in denen die Herstellung von farbstoffmarkierten Polymerpartikel beschrieben wird, zeigen den hohen praktischen Wert dieser Art von Systeme. So finden diese Partikel hauptsächlich ihre Anwendung in der bio-chemischen und medizinischen Analytik. Die Methoden, nach denen Farbstoffe in Polymerpartikel eingeführt werden können, sind:

- die Reaktion einer funktionellen Gruppe an der Oberfläche der Partikel mit einem reaktiven Farbstoff,^[224, 225]
- Adsorption eines öllöslichen Farbstoffes an der Partikeloberfläche,^[226]
- die Copolymerisation mit fluoreszenzmarkierten Farbstoffen.^[227, 228]

Da die kovalente Anbindung von Farbstoffen an die Polymere eine migrationstabile Einfärbung der Polymerpartikel gewährleistet, wurde diese Methode in dieser Arbeit angewendet. Die mit Hilfe der Emulsionspolymerisation hergestellten Partikel konnten mit unterschiedlichen Farbstoffen an der Oberfläche markiert werden. In dem folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

Für die ersten Untersuchungen wurde als Farbstoff 1-Aminopyren (**27**) ausgewählt. Die Amidierung erfolgte an einem Polystyrol-ISA-Vinyl-Latex **Lx 32** (bei der Herstellung dieser Latizes wurden 32 mol% ISA-Vinyl bezogen auf Styrol eingesetzt). In diesem Versuch galt es zu bestimmen, ob die Reaktion mit den hydrophoben Farbstoffen, im wässrigen Medium stattfinden kann. Deshalb fokussierte die Charakterisierung auf die qualitative Bestimmung des Reaktionsproduktes. Die Partikel wurden während der Reaktion mit einem zusätzlichen Tensid (**NaDS**) stabilisiert. Die genauen Mengenangaben können der Tabelle 4-23 entnommen werden.



(27)

Menge Latex	Feststoffgehalt	EDC	Menge NaDS	Ladung Latex Lx 32	Ladung modifizierter Latex
3 g	1,4 %	9 mg, 0,05 mmol	30 mg	$7,31 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm ²	$0,25 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm ²

Abbildung 4-27: Funktionalisierung der Latexpartikel mit **Amino-Pyren**, Menge an Edukte, Ladung an der Partikeloberfläche vor und nach der Reaktion (PCD)

In den ersten Analysen wurden die photophysikalischen Eigenschaften der funktionalisierten Dispersion bestimmt. Das UV-Spektrum des funktionalisierten Latex zeigt nach der intensiven Reinigung (Diafiltration) bei 356 nm eine neue Absorptionsbande, die dem angebondenen

1-Aminopyren (**27**) zugeordnet werden kann (Abbildung 4-28). Analog dazu zeigt das Fluoreszenzspektrum des funktionalisierten und gereinigten Latex die für (**27**) charakteristische Emissionsbande bei 396 nm (Abbildung 4-29).

Mit Hilfe der abgebildeten Spektren kann der qualitative Nachweis des Farbstoffes in der Dispersion erbracht werden. Dennoch sagen diese Messungen noch nichts über die Reaktion an der Oberfläche der Partikel aus, da die sehr oleophilen Farbstoffmoleküle auch nur auf Grund der Hydrophobie in die Partikel eindiffundieren können. Aus diesem Grund wurde neben der Polyelektrolyttitration (Tabelle 4-23) auch das IR-Spektrum des getrockneten, gereinigten, funktionalisierten Polymeren aufgenommen. In diesem können die charakteristischen Amidbanden bei 1642 und 1534 cm^{-1} identifiziert werden (Abbildung 4-30).

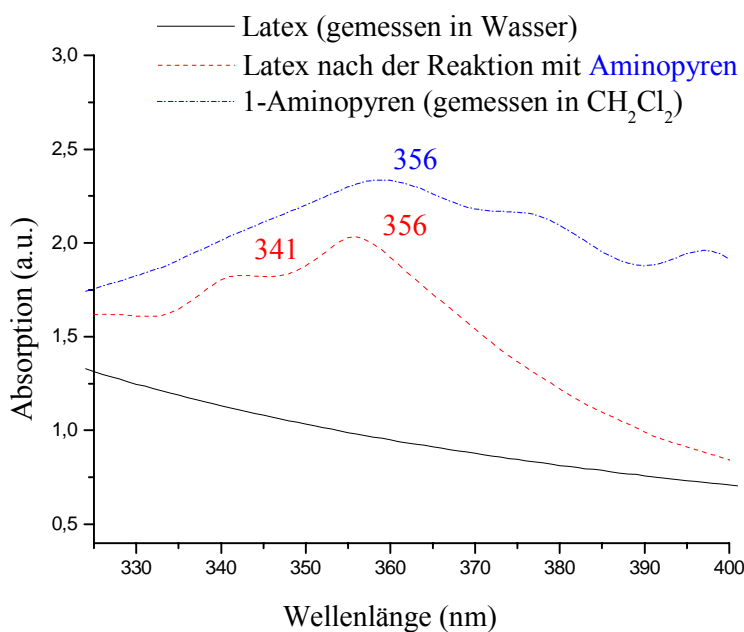


Abbildung 4-28: UV-Absorptionsspektrum der Polymerdispersion vor und nach der Funktionalisierung mit 1-Aminopyren (**27**)

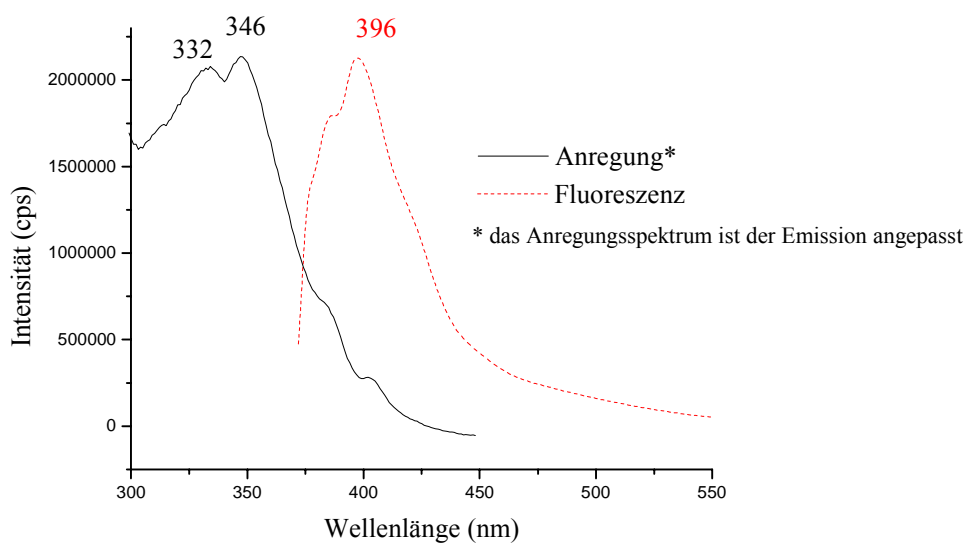


Abbildung 4-29: Fluoreszenzspektrum des mit 1-Aminopyren (**27**) funktionalisierten Latex

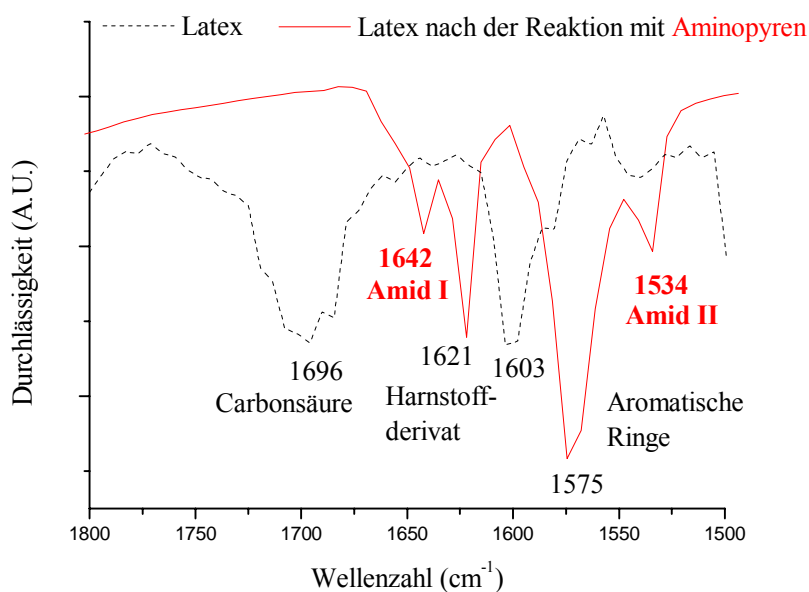
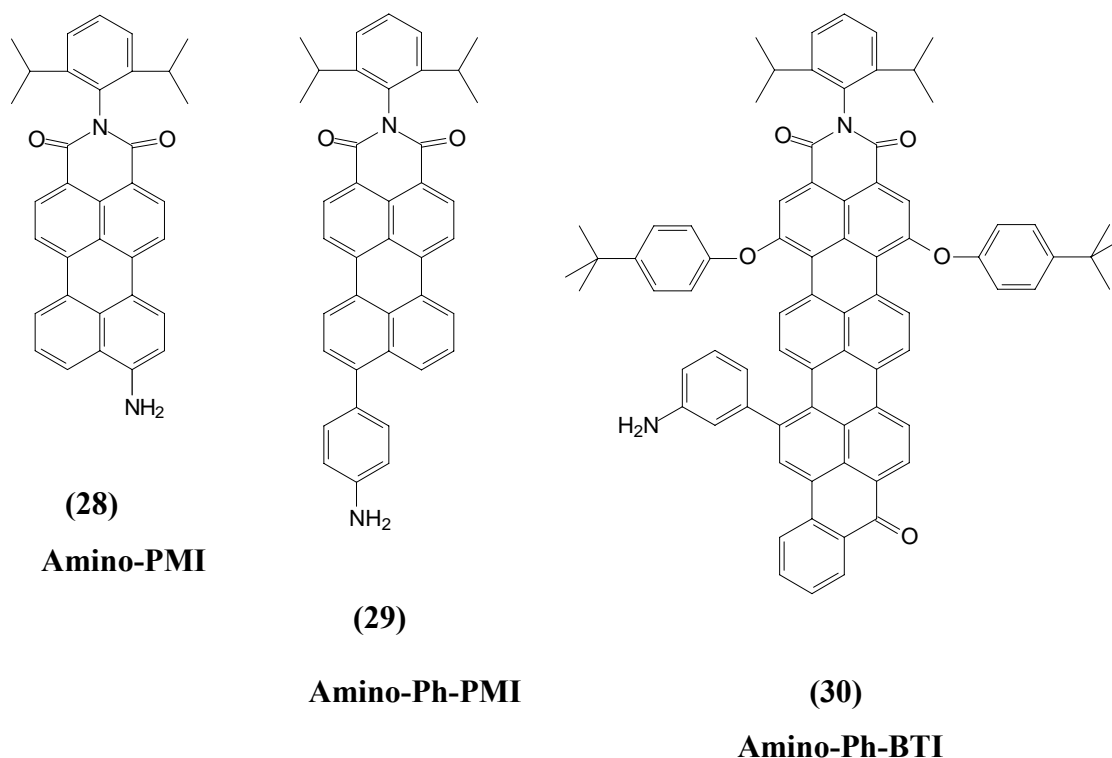


Abbildung 4-30: IR-Spektrum des mit (**27**) funktionalisierten bzw. des nicht funktionalisierten Polymeren

Ergänzend zu den qualitativen Bestimmungen zeigte die Polyelektrolyttitration als quantitative analytische Bestimmungsmethode, dass die Anzahl der geladenen Gruppen an der Scher-

ebene der Partikel vor der Reaktion $7,31 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm² und nach der Reaktion nur noch $2,51 \cdot 10^{-8}$ mmol/cm² beträgt.

Zur Anfärbung der Oberfläche der Latexpartikel wurden als weitere Farbstoffe Rylene eingesetzt. Das chromogene System dieser Substanzen ist aus in der peri-Position verknüpften Naphthalineinheiten aufgebaut. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch eine sehr hohe thermische, chemische und photochemische Stabilität aus.^[229, 230] Auf Grund der intensiven Fluoreszenz und der hohen Fluoreszenzquantenausbeute werden diese Substanzen als selbstleuchtende Signalfarben in Druckfarben, Lacken und Kunststoffen eingesetzt. Die aminofunktionalisierten Rylenderivate die zur Anfärbung der Latexpartikel eingesetzt wurden, sind in unserem Arbeitskreis von S. Becker **(28)**^[231] und A. Herrmann **(29)** und **(30)**^[232] synthetisiert worden.



Schema 4-7: Strukturen und Bezeichnungen der Amino-Rylemmonoimide die für die Farbstoffdotierung der Latexpartikel eingesetzt wurden

Die oben genannten Farbstoffe N-(2,3-Diisopropylphenyl)-9-aminoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **Amino-PMI (28)**, N-(2,3-Diisopropylphenyl)-9-(4-aminophenyl)perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **Amino-Ph-PMI (29)** und **Amino-Ph-BTI** N-(2,3-Diisopropylphenyl)-1,6-(4-isobutylphenoxy)-9-(3-aminophenyl)benzoilterylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **(30)** sind viel hydrophober als 1-Aminopyren **(27)** und deshalb praktisch unlöslich

in Wasser. Daher galt es festzustellen, ob eine derartige Zwei-Phasen-Reaktion (die wässrige Dispersion mit den Polymerpartikel und die im Reaktionsmedium dispergierten Farbstoffe) möglich ist. Dafür wurden **Amino-Ph-PMI** und **Amino-Ph-BTI** mit einem **ISA-Pr-Latex** (mit 3,8 mol% **ISA-Pr** bezogen auf Styrol und einem Partikeldurchmesser von 50 nm) **Lx 21** zur Reaktion gebracht. Die genauen Mengenangaben für die Reaktion können der Tabelle 4-25 entnommen werden.

Menge Latex	Feststoffgehalt	EDC	Farbstoff	Ladung Latex	Ladung modifizierter Latex
2 g	2,1 %	1,29 mg, 6,74 mmol	Amino-Ph-PMI 3,68 mg, 2,25 mmol	$1,18 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm ²	$7,56 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm ²
2 g	2,1 %	1,29 mg, 6,74 mmol	Amino-Ph-BTI 6,88 mg, 6,66 mmol	$1,18 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm ²	$9,71 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm ²

Tabelle 4-25: Funktionalisierung der Latexpartikel mit **Amino-Ph-PMI** und **Amino-Ph-BTI**, Menge an Edukte, Ladung an der Partikeloberfläche vor und nach der Reaktion (konduktometrische Titration)

Nach der Reinigung wurden die Partikel konduktometrisch titriert, um die Ladung an der Oberfläche der Partikel zu bestimmen. Die Werte sind in Tabelle 4-25 aufgeführt. Die Anzahl der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel nach der Reaktion mit den Farbstoffen ist geringer als vor der Reaktion (auf ca. 64 % - nach der Reaktion mit **Amino-Ph-PMI** - bzw. ca. 82 % - nach der Reaktion mit **Amino-Ph-BTI** - des Anfangswertes gesunken).

Diese Tatsache konnte auch mit Hilfe der pH-abhängigen Zetapotentialbestimmung bestätigt werden. Der isoelektrische Punkt der Dispersionen verschiebt sich für eine geringere Anzahl an geladenen Gruppen an der Oberfläche der Partikel gegen höhere pH-Werte (Abbildung 4-31). Der isoelektrische Punkt des mit **Amino-Ph-PMI** funktionalisierten Latex liegt bei pH ~ 6,75 bzw. bei ~ 4,75 nach der Reaktion mit **Amino-Ph-BTI**. Dieses entspricht der Tatsache, dass bei einer höheren Oberflächenladungsdichte der isoelektrische Punkt gegen höhere pH-Werte verschoben ist. (3.4.4.2)

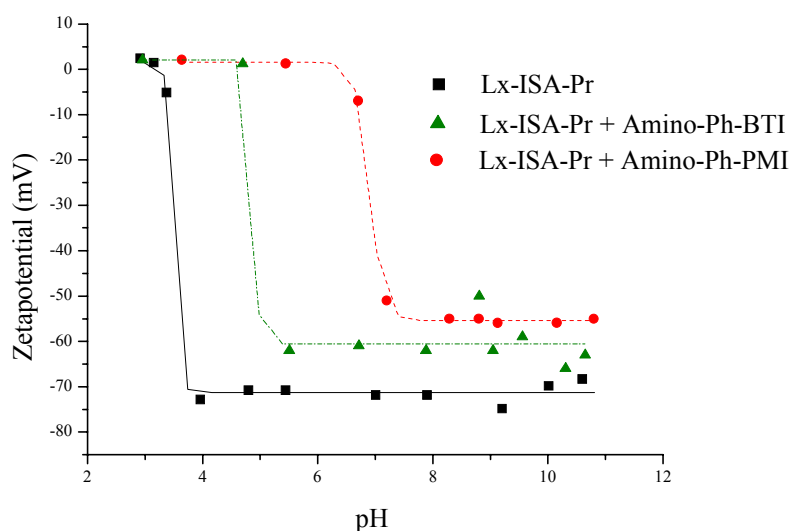


Abbildung 4-31: pH-abhängige Zetapotentialmessung der farbstoffmarkierten Polymerdispersion, Verschiebung des isoelektrischen Punktes von pH \sim 3,5 für **Lx-ISA-Pr** vor der Reaktion auf \sim 4,75 nach der Reaktion mit **Amino-Ph-BTI** und \sim 6,75 nach der Reaktion mit **Amino-Ph-PMI**

Für die Bereitstellung von Partikeln für die einzelmolekülspektroskopische Untersuchung der Farbstoffmoleküle an der Polymer-Partikeloberfläche wurden in einer weiteren Reaktionsreihe vernetzte Polystyrolpartikel **Lx 28** (mit **ISA-Pr** als Surfmer in einem Anteil von 5 mol% im Verhältnis zu der Menge an Monomere in mol, ca. 10 mol% Divinylbenzol - im Verhältnis zur Menge an Styrol - als Vernetzungsreagenz und einem Durchmesser der Partikel von 33 nm) zur Reaktion mit **Amino-Ph-PMI** bzw. **Amino-Ph-BTI** gebracht. Diese Partikel sollen von K. Jeuris im Arbeitskreis Prof. F.C. De Schryver in Belgien untersucht werden. Die Charakteristika der für diese Untersuchung hergestellten Partikel sind in Tabelle 4-26 aufgelistet. Zusätzlich zur Polyelektrolyttitration (PCD) wurde auch für diese Partikel der isoelektrische Punkt bestimmt. Dieser wandert von pH 5,25 beim nicht funktionalisierten Latex auf ca. 6,5 für die Latizes nach der Reaktion mit den Farbstoffen. Wie auch in den vorangegangenen Experimenten wurden die UV-Vis- (Abbildung 4-33) und Fluoreszenz-Spektren (Abbildung 4-34) der modifizierten Latizes aufgenommen. In diesen sind die für die Farbstoffe spezifischen Absorptionsbanden bzw. das charakteristische Fluoreszenz-Spektrum der Farbstoffe zu erkennen.

Menge Latex	Feststoffgehalt	EDC	Farbstoff	Ladung Latex (PCD)	Ladung modifizierter Latex (PCD)
5 g	14 %	4,76 mg, 24,8 mmol	Amino-Ph-PMI 18,5 mg, 37,25 mmol	$1,48 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm ²	$4,35 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm ²
5 g	14 %	4,76 mg, 24,8 mmol	Amino-Ph-BTI 25,37 mg, 24,58 mmol	$1,48 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm ²	$4,31 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm ²

Tabelle 4-26: Funktionalisierung der vernetzten Latexpartikel mit **Amino-Ph-PMI** und **Amino-Ph-BTI**, Menge an Edukte, Ladung an der Partikeloberfläche vor und nach der Reaktion (PCD = Polyelektrolyttitration)

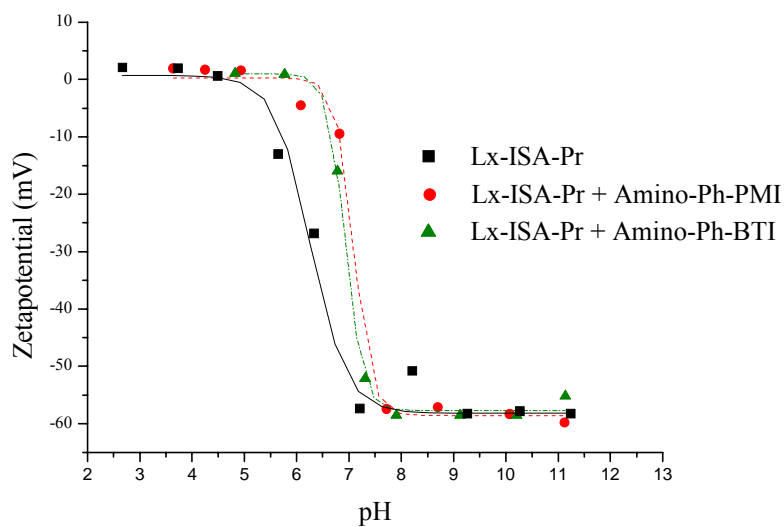


Abbildung 4-32: pH-abhängige Zetapotentialbestimmung der vernetzten Latizes vor und nach der Reaktion mit den Amino-Farbstoffen (**28**) und (**30**), isoelektrischer Punkt des nicht funktionalisierten Latex bei pH ~ 5,25, Lx-ISA-Pr nach der Reaktion bei pH ~ 6,5

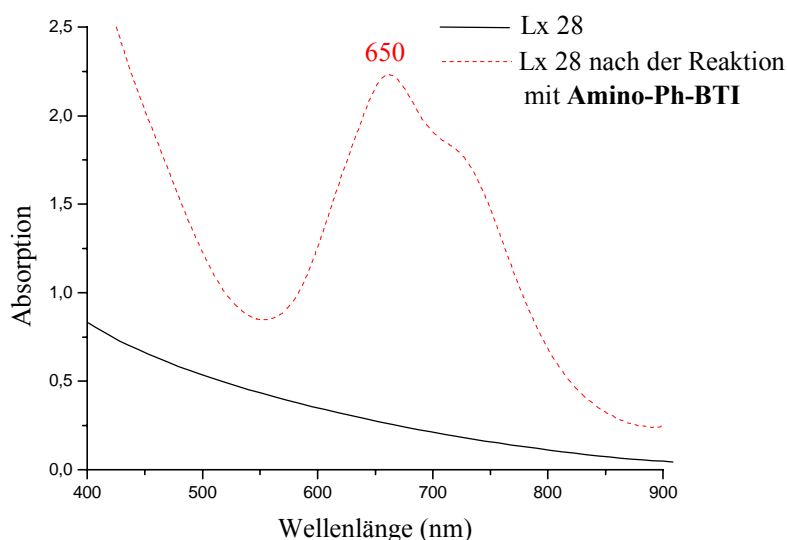


Abbildung 4-33: UV-Spektrum der Dispersion vor und nach der Reaktion mit **Amino-Ph-PMI** (λ_{Max} reiner Farbstoff in Wasser = 660 nm)

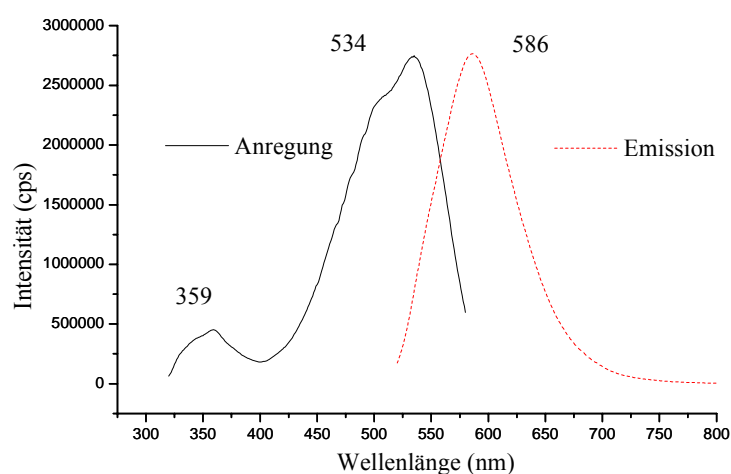


Abbildung 4-34: Fluoreszenzspektrum der Dispersion nach der Reaktion mit **Amino-Ph-PMI** (das Emissionsspektrum ist der Anregung angepasst)

Mit Hilfe dieser Charakterisierungsmethoden konnte die Reaktion der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel mit der Amino-Gruppe der Farbstoffe qualitativ (UV und Fluoreszenzspektren), semiquantitativ (pH-abhängige Zetapotentialbestimmung) und quantitativ (Polyelektrolytreaktion, konduktometrische Titration) nachgewiesen werden. Da die Ergeb-

nisse der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen bei dem Erstellen dieser Arbeit noch nicht vorlagen, wird dafür auf die Dissertation von K. Jeuris^[233] verwiesen.

Eine weitere interessante Untersuchungsmethode für fluoreszierende Partikel ist die NSOM (Scanning Near-Field Microscopy). Mit Hilfe dieser Methode gelang ein Fluoreszenz-Mapping von mit Coumarin markierten Partikel, die in einer Poly(vinylalkohol)-Matrix (PVA) eingebettet waren.^[234] Das Interessante an dieser Methode ist, dass bei Einsatz von geeigneten Blenden die Auflösung des Mikroskops höher als $\lambda/2$ ist.^[235]

Die SNOM Messungen wurden von K. Jeuris im Arbeitskreis Prof. F.C. De Schryver an der Universität Leuven durchgeführt. Eine **Amino-PMI**-funktionalisierte Dispersion (**Lx 9**, 2 mol% **ISA-Sty** als Surfmer, die Anzahl der Carboxylgruppen vor, bzw. nach der Reaktion wurde nicht bestimmt) wurde in einer PVA-Matrix eingebracht und unter dem Mikroskop betrachtet. Die Anregungswellenlänge betrug 514 nm. Dabei erhielt man Bilder, in denen fluoreszierende Spots zu sehen sind. Bei dem Abtasten der Oberfläche des Filmes, stellt man fest, dass das Abbild des Höhenprofils mit dem Fluoreszenzbild übereinstimmt (Abbildung 4-35). Dieses lässt darauf schließen, dass die Farbstoffmoleküle als fluoreszierende Spezies nur da zu finden sind wo auch Partikel vorhanden sind.

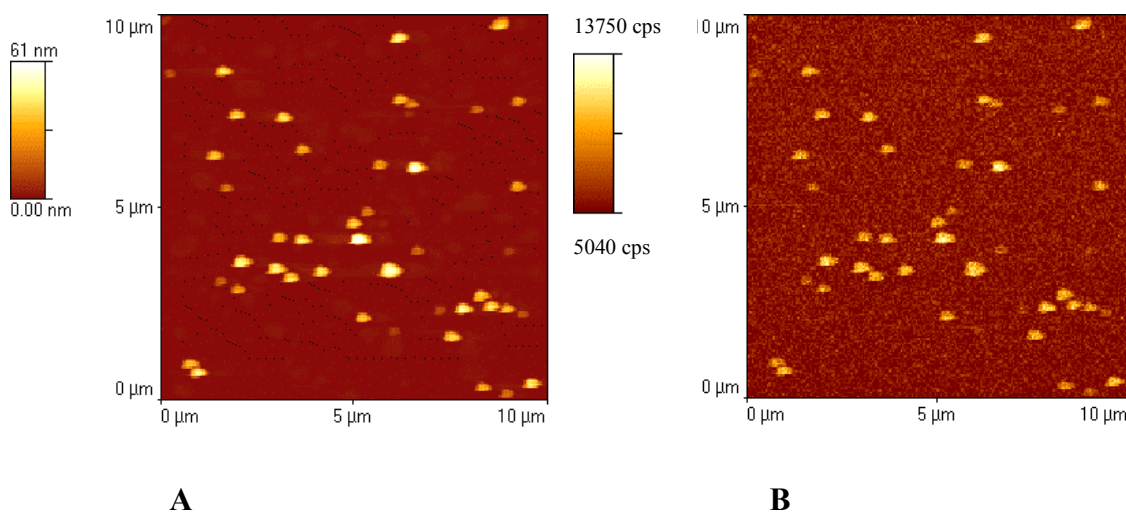


Abbildung 4-35: SNOM-Bilder der mit **Amino-PMI** modifizierten Latizes, **A:** Topographie, **B:** Fluoreszenz

Die Abtastung des Höhenprofils (Abbildung 4-36) zeigt Partikel mit einem Durchmesser zwischen 40 und 60 nm. Diese Größenverteilung der funktionalisierten Partikel konnte auch im TEM (Abbildung 4-37) nachgewiesen werden.

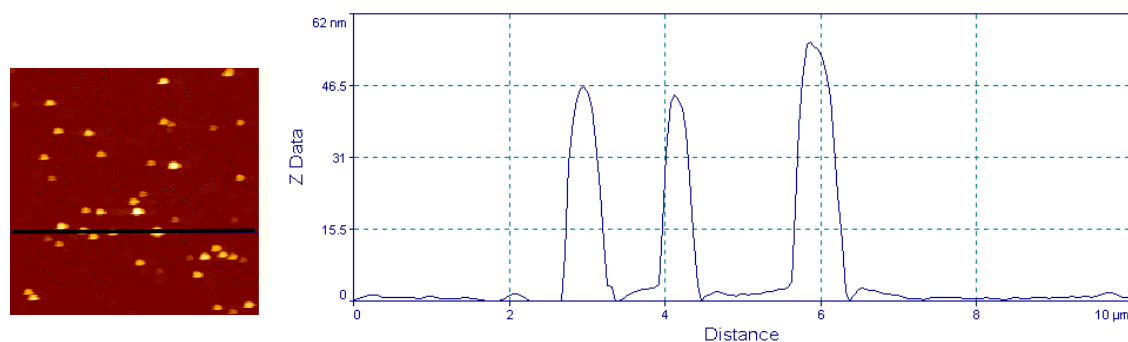


Abbildung 4-36: Topografischer Linienscan des PVA-Filmes mit den modifizierten Latexteilchen, Darstellung des Höhenprofils einer Horizontalen in dem Fluoreszenzbild

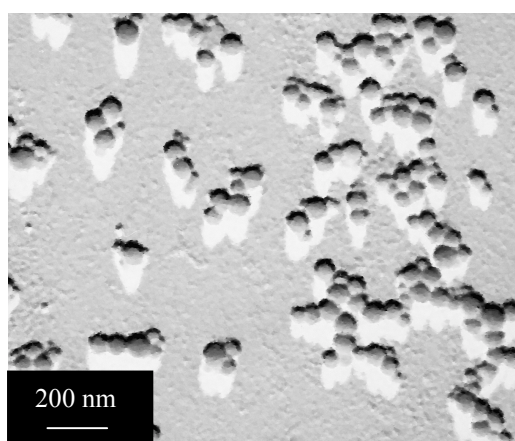


Abbildung 4-37: TEM-Bild der funktionalisierten Latexpartikel nach der Kontrastierung mit C/Pt

Die Auswertung der SNOM-Messungen ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Über dieses Verfahren soll neben der Bestimmung des Überganges zwischen Ensemble- und Einzelmolekülverhalten auch die Anzahl der Farbstoffmoleküle an der Oberfläche eines einzelnen Partikel abgeschätzt werden. Dabei werden die Fluoreszenzintensitäten der mit Hilfe der Dendrimersynthese hergestellten multichromophoren Systeme^[232] mit den Polymer-Partikeln verglichen.

Wie im 3.5.1.2 erwähnt, können mit einem konfokalen Mikroskop auch Fluoreszenz-Korrelations-Spektren (FCS) aufgenommen werden. Dafür wird mittels eines Lasers die Fluoreszenz angeregt. Das emittierte Licht wird in einem Detektor aufgenommen. Dieser

wandelt die Lichtintensität in elektrische Signale um. In einem Korrelator wird aus diesen Signalen eine Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität berechnet.^[119]

Das Ziel der Untersuchung war, die Ausbeute - Umsatz des Farbstoffes – in der Reaktion zwischen den Farbstoffmolekülen und den aktivierten Latexpartikel zu bestimmen. Zur Erinnerung: bei der Bestimmung der Anzahl der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Partikel kann nur die Anzahl der modifizierten Ladungen bestimmt werden, nicht aber die tatsächliche Anzahl der Farbstoffmoleküle, die an der Oberfläche der Partikel gebunden sind Abschnitt 3.5.1.2. Die FCS Experimente wurden am Max-Planck Institut für Polymerforschung in Mainz in Zusammenarbeit mit Dr. D. Lumma und A. Best durchgeführt.

Für die Messung wurden mehrere Proben der Dispersion **Lx 74** (2 mol% **ISA-Pr** und Styrol als Hauptmonomer, hydrodynamischer Durchmesser – PCS = 54 nm) hergestellt und mit einer steigenden Anzahl von Farbstoffmolekülen **Amino-PMI** (n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden können bei 100 % Umsatz) an der Oberfläche funktionalisiert. Die Dispersion wurde so weit verdünnt, dass nur ca. 1 Teilchen in 0,02 fl vorhanden ist. Um die störenden Einflüsse des nicht reagierten Farbstoffes zu vermeiden, wurden die Proben nach der Reaktion mit Hilfe von Diafiltrationseinheiten gereinigt. Wie während der Untersuchung festgestellt wurde, konnten mit dieser Methode nicht alle Farbstoffmoleküle entfernt werden (Abbildung 4-38). Bei der Berechnung der Korrelationsfunktionen wurde auf Seiten der Auswertung der Ansatz von **Gleichung 3-44** für ein Zwei-Komponentensystem (zwei fluoreszierende Spezies) verwendet. Dieser Ansatz liegt **Gleichung 3-59** und **Gleichung 3-60** bereits zugrunde.

In dem hier vermessenen System identifizieren wir die nicht reagierten **Amino-PMI**-Moleküle als die fluoreszierenden Spezies N_S (Tabelle 4-27 und Abbildung 4-38) mit den schnellen Diffusionszeiten (ca. 38 μsec). Bei der Analyse der Kurve beobachtet man, dass bei geringen Farbstoffkonzentrationen der berechnete Wert für N_S ca. 1 ist. Dieses Phänomen kann mit dem schlechten Signal – Rausch – Verhältnis erklärt werden. Bei einer geringen Konzentration an fluoreszierenden Spezies ist die Signalintensität im Vergleich zum Fluoreszenzhintergrund, welcher von der Eigenfluoreszenz des Mediums und dem Detektorrauschen bestimmt wird, sehr gering.^[236]

n_F (Moleküle / Partikel)	N_S (Moleküle / V _{eff})	ΔN_S (Moleküle / V _{eff})	ΔN_S
0,001	1,89	0,27	14%
0,002	0,46	0,167	35%
0,01	0,53	0,24	46%
0,02	0,39	0,10	26%
0,1	0,92	0,20	21%
0,2	1,51	0,31	21%
1	1,39	0,55	40%
2	4,78	0,53	11%
10	7,28	1,31	18%
20	16,43	2,34	14%
100	148,32	40,03	27%
200	185,51	28,82	16%
1000	201,17	53,47	27%

Tabelle 4-27: Anzahl der nicht gebundenen Farbstoffmoleküle die nach der Reinigung im System verbleiben N_S mit dem Mittelwertfehler ΔN_S , n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle pro Partikel bei 100 % Umsatz.

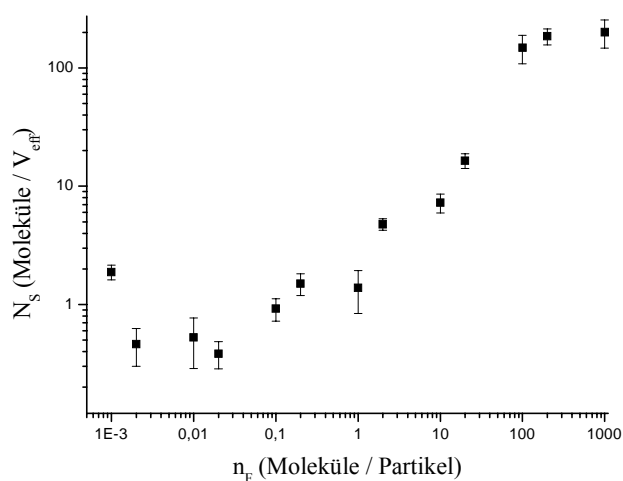


Abbildung 4-38: Anzahl der Farbstoffmoleküle N_S die nach der Reinigung im Messvolumen verblieben sind, n_F Anzahl der Farbstoffmoleküle je Partikel die zur Reaktion eingesetzt wurden.

Die funktionalisierten Latexteilchen werden in dem vermessenen System als die Spezies mit den langen Diffusionszeiten (zwischen 1500 – 2000 μs) (Abbildung 4-39) identifiziert. Mit steigender Konzentration an Farbstoffmolekülen wird die Diffusionszeit der Partikel länger (Abbildung 4-39). Dieses entspricht einem kleineren Diffusionskoeffizienten und somit einem größeren hydrodynamischen Radius (Gleichung 3-53) (Tabelle 4-28 und Abbildung 4-40). Diese Vergrößerung des hydrodynamischen Radius (um ca. 20%) kann mit dem höheren effektiven hydrodynamischen Widerstand eines Partikels bei einer höheren Funktionalisierung erklärt werden.^[120]

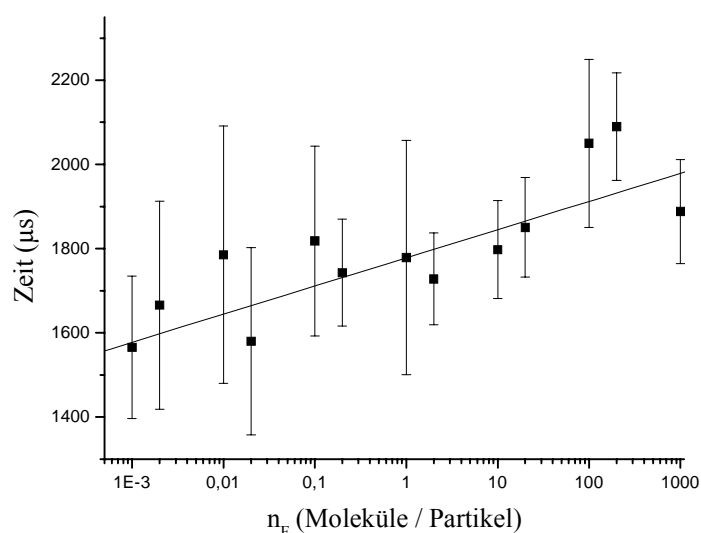


Abbildung 4-39: Diffusionszeit der langsamen fluoreszierenden Spezies (funktionalisierte Latexpartikel), n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden können bei 100 % Umsatz.

n_F (Moleküle / Partikel)	R_h (nm)	ΔR_h (nm)	ΔR_h
0,001	52,67	6,96	13%
0,002	56,89	10,69	19%
0,01	62,27	14,26	23%

Tabelle 4-28: Beschriftung auf der nächsten Seite

n_F (Moleküle / Partikel)	R_h (nm)	ΔR_h (nm)	ΔR_h
0,02	53,28	9,20	17%
0,1	63,83	10,77	17%
0,2	60,31	5,76	10%
1	61,94	12,92	21%
2	59,64	4,89	8%
10	62,82	5,47	9%
20	65,39	5,79	9%
100	76,2	12,17	16%
200	78,7	8,32	11%
1000	67,25	6,24	9%

Tabelle 4-28: Mit Hilfe der **Gleichung 3-49** berechneter hydrodynamischer Radius R_h und der Mittelwertfehler dieser Größe ΔR_h , n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden bei 100 % Umsatz.

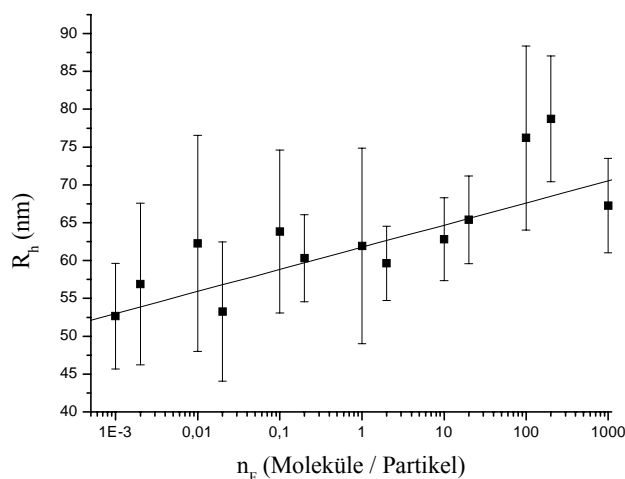


Abbildung 4-40: Hydrodynamischer Radius der funktionalisierten Partikel, n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle je Partikel bei 100 % Umsatz.

Mit Hilfe der PCS wurde für diese Partikel ein hydrodynamischer Radius von (27 nm) bestimmt. Der Unterschied zwischen den mit Hilfe der FCS berechneten (Tabelle 4-28 und Abbildung 4-40) und dem mit Hilfe PCS bestimmten hydrodynamischen Radius kann dadurch erklärt werden, dass die Proben während der Messung bei unterschiedlichen Tempera-

turen temperiert wurden (PCS = 25°C, FCS = unbekannt). Damit wären auch bei Partikeln mit identischem Durchmesser die Diffusionsgeschwindigkeiten unterschiedlich. Eine Korrektur dieses Effekts durch eine veränderte effektive Viskosität ist leider nicht möglich. Weitere ursächliche Faktoren sind die Ionenstärke des Mediums und die Partikelkonzentration im Messvolumen. Bei einer hohen Salzkonzentration (PCS im Vergleich zur FCS) ist die Breite der diffusen Schicht der Partikel kleiner und daher auch die Scherebene näher an der Partikeloberfläche. Partikel, die sich in einem Medium mit einer geringen Salzkonzentration befinden, haben zudem einen höheren Quellungsgrad, und dieses heißt, dass der hydrodynamische Radius größer ist.

Mit dem Wert für den hydrodynamischen Radius kann auch der Diffusionskoeffizient der funktionalisierten Latexpartikel D_L berechnet werden Gleichung 3-49. Die Werte für D_L sind in Tabelle 4-29 aufgelistet. Wie erwähnt ist bei einer längeren Diffusionszeit τ der Diffusionskoeffizient D_L kleiner und der hydrodynamische Radius R_h größer. Dieses wird auch beim Vergleich der Abbildung 4-39 und Abbildung 4-40 mit der Abbildung 4-41 deutlich.

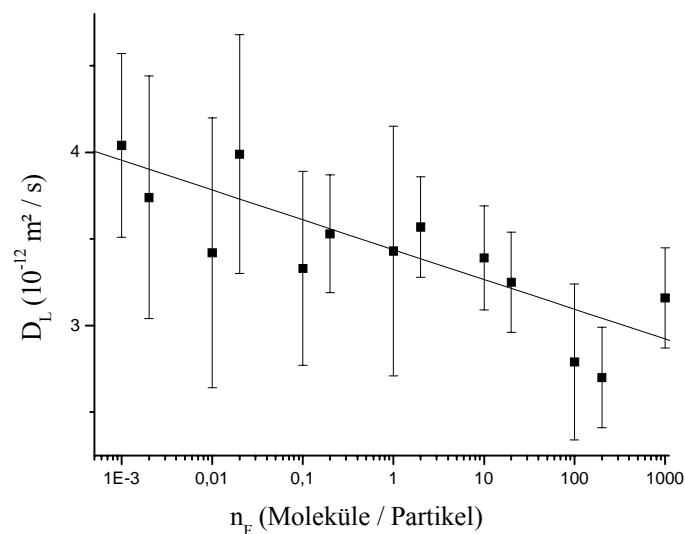


Abbildung 4-41: Diffusionskoeffizient der funktionalisierten Latexpartikel, n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden bei 100 % Umsatz.

n_F (Moleküle / Partikel)	$D_L * 10^{-12}$ (m ² / s)	$\Delta D_L * 10^{-12}$ (m ² / s)	ΔD_L
0,001	4,04	0,53	13%
0,002	3,74	0,70	19%
0,01	3,42	0,78	23%
0,02	3,99	0,69	17%
0,1	3,33	0,56	17%
0,2	3,53	0,34	10%
1	3,43	0,72	21%
2	3,57	0,29	8%
10	3,39	0,30	9%
20	3,25	0,29	9%
100	2,79	0,45	16%
200	2,70	0,29	11%
1000	3,16	0,29	9%

Tabelle 4-29: Mit Hilfe der **Gleichung 3-49** berechneter Diffusionskoeffizient der funktionalisierten Latexpartikel D_L und der Mittelwertfehler dieser Größe ΔD_L , n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden bei 100 % Umsatz.

Für die Berechnung der Reaktionsausbeute $U_{\text{Amino-PMI}}$ (**Gleichung 3-61**) wird die aus der **Gleichung 3-59** bestimmte Anzahl der fluoreszenten Moleküle N_L , die an Partikel gebunden sind und im Messvolumen detektiert werden (Abbildung 4-42) und die Anzahl der Farbstoffmoleküle - **Amino-PMI**-Moleküle - die im Messvolumen vor der Reaktion vorhanden sind n_F^* . Das Verhältnis N_L / n_F^* ist der Umsatz an Farbstoff in der hier untersuchten Zwei-Phasenreaktion an der Oberfläche der Partikel.

n_F (Moleküle / Partikel)	N_L (Moleküle / V_{eff})	ΔN_L (Moleküle / V_{eff})	ΔN_L
0,001	1,69	0,24	14%
0,002	0,76	0,24	32%
0,01	0,96	0,40	41%
0,02	0,88	0,16	18%
0,1	2,24	0,33	15%
0,2	3,84	0,46	12%
1	3,36	0,83	25%
2	5,01	0,55	11%
10	21,09	1,74	8%
20	45,87	3,43	7%
100	614,96	59,04	10%
200	1221,46	55,56	5%
1000	969,55	85,94	9%

Tabelle 4-30: Anzahl der gebundenen Farbstoffmoleküle die im Messvolumen detektiert werden N_L , der Mittelwertfehler ΔN_L , n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden bei 100 % Umsatz.

Bei den kleinen Konzentrationen an fluoreszierenden Molekülen an der Partikeloberfläche (entsprechend einer Anfangskonzentration an Farbstoffmolekülen $n_F < 1$ Molekül / Partikel) verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis, da die Anzahl der markierten Polymerpartikel sehr gering ist. Der Fluoreszenzhintergrund, der durch die Autofluoreszenz des Mediums und das Detektorrauschen bestimmt wird, bleibt hingegen konstant. Es ist bekannt, dass dieser Effekt zu einem Abflachen der effektiv gemessenen Konzentration führt.^[236] Die erhaltenen Werte für N_L sowie das Abflachen der Kurve in Abbildung 4-42 bei hohen Farbstoffkonzentrationen (entsprechend $n_F \geq 100$ Moleküle / Partikel) können mit der an der Oberfläche der Partikel auftretenden Fluoreszenzauslöschung „*Quenching*“, der nahe aneinander liegenden Farbstoffmoleküle erklärt werden.

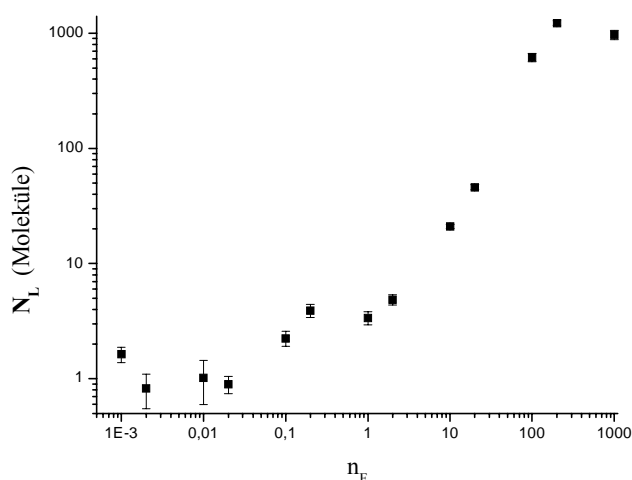


Abbildung 4-42: Anzahl der gebundenen Farbstoffmoleküle die im Messvolumen detektiert werden N_L , n_F = Anzahl der Farbstoffmoleküle die an einem Partikel gebunden werden bei 100 % Umsatz.

Aus diesem Grund können für die Berechnung der Ausbeute der Reaktion zwischen den Farbstoffmolekülen und den Carboxylgruppen an der Oberfläche der Latexpartikel nur die Werte für N_L verwendet werden für die die Bedingung $0,1 < n_F < 100$ Moleküle / Partikel erfüllt ist. Da die Größen N_L und n_F nicht absolut sind (Anzahl der fluoreszierenden Spezies im Messvolumen bzw. die Anzahl der Farbstoffmoleküle die pro Partikel eingesetzt wurden) müssen diese vor der Berechnung der Reaktionsausbeute normiert werden. Da die Volumenkonzentration an Polymerteilchen bekannt ist, kann damit die Anzahl an Farbstoffmoleküle im Messvolumen n_F^* berechnet werden. Für Bestimmung des V_{eff} wurde eine reine Farbstofflösung mit einer bekannten Konzentration vermessen. Die Diffusionszeit der Farbstoffmoleküle in dieser Lösung betrug $38 \mu s$. Im einfachsten Fall ist V_{eff} gleich mit:

$$V_{eff}^* = \frac{N}{Konz.}$$

Gleichung 4-7

V_{eff}^* = konzentrationsabhängiges Messvolumen (l)

N = Anzahl der fluoreszierenden Spezies im Messvolumen (Moleküle)

Konz. = Konzentration an fluoreszierenden Spezies (Moleküle / l)

Das mit Hilfe der Gleichung 4-7 berechnete V_{eff} stimmt aber in der Regel nicht mit dem von der Software des Messsystems verwendeten V_{eff} überein. Die Gründe für diese Abweichung sind zur Zeit noch nicht geklärt.^[237] Das Volumen V_{eff} kann mit der Gleichung 4-8 bestimmt werden und es beträgt $V_{\text{eff}} = 0,244$ fl.

$$V_{\text{eff}} = \pi^{3/2} \omega_{xy}^2 \omega_z \quad \text{Gleichung 4-8}$$

mit

$$\omega_z / \omega_{xy} = P$$

P = Strukturparameter des Anregungslaserstrahles

ω_z = Radius des Laserstrahles in der Z-Ebene

ω_{xy} = Radius des Laserstrahles in der x.y-Ebene

V_{eff} = vom Messsystem bei den Berechnungen verwendetes Messvolumen (l)

In der Tabelle 4-31 sind die umgerechneten Werte für n_F^* und der Farbstoffumsatz während der Reaktion zwischen den **Amino-PMI**-Molekülen und den Carboxylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel aufgelistet. Der Mittelwert beträgt 21,04% der Theorie und ist die Steigung der Gerade, die bei der Auftragung der Anzahl der gebundenen Farbstoffmoleküle N_L gegen die Anzahl der Moleküle n_F^* entsteht (Abbildung 4-43). Im Vergleich mit einer Reaktion in Lösung ist die Ausbeute dieser Reaktion eher gering. Dennoch muss berücksichtigt werden, dass ein sehr hydrophober Farbstoff mit den im Wasser dispergierten Latexpartikel reagiert haben.

n_F (Moleküle / Partikel)	n_F^* (Moleküle / V_{eff})	N_L (Moleküle / V_{eff})	Farbstoffumsatz $U_{\text{Amino-PMI}}$
1	12,2	3,36	0,2757
2	24,4	5,01	0,2052
10	122,0	21,09	0,1729
20	244,0	45,87	0,1880

Tabelle 4-31: Farbstoffumsatz während der Amidierung der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel

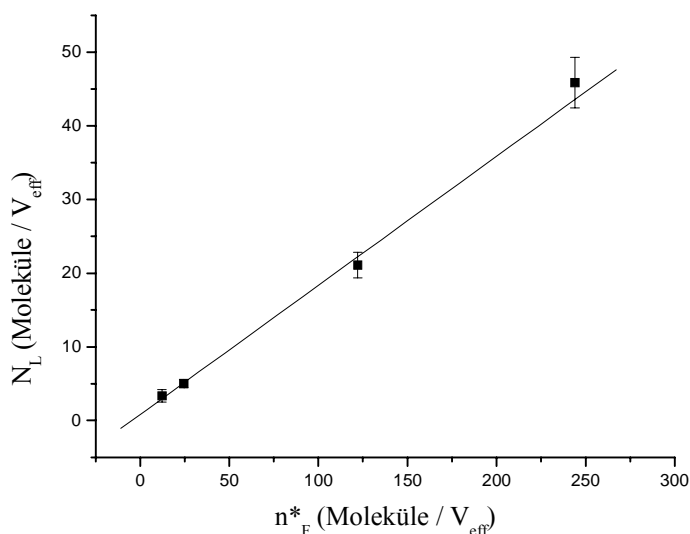


Abbildung 4-43: Farbstoffumsatz während der Amidierung der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die FCS eine gute Methode zur Charakterisierung der Reaktionen an der Oberfläche von Latexpartikeln ist. Allgemein gesprochen müssen bei der Nutzung der FCS Messsysteme einige Details beachtet werden:

- Bei der analytischen Berechnung der Korrelationsfunktionen werden die diffundierenden Partikel in der Literatur häufig als punktförmige Teilchen angesehen. Da aber das Verhältnis zwischen dem Tailenradius des Lasers (in dem hier benutzten Messsystem 167 nm) und dem Radius der Partikel einen endlichen Wert hat, kann bei der Nutzung dieser Näherung ein Fehler auftreten.^[120] Durch die Nutzung der Gleichung **Gleichung 3-49** wird dieser Effekt weitestgehend berücksichtigt.
- Die Verteilung der Fluorophore auf der Oberfläche der Partikel kann für die funktionelle Form der Autokorrelation von Bedeutung sein.^[238]

4.4 Anwendung der Latexteilchen bei der Herstellung von Immunoassays

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist eines der Anwendungsgebiete von Latexteilchen die bio-medizinische Analytik. Mit Antigenen oder Antikörper markierte Partikel kön-

nen in Latex-Agglutinationstests oder als Zellmarker eingesetzt werden.^[239] Bei der Präparation eines Immunoassays werden in einer ersten Etappe die geeigneten Bedingungen für die Bindung des Immunglobulins an die Oberfläche der Partikel bestimmt. Das Protein kann physikalisch an die Oberfläche adsorbiert^[240] oder chemisch gebunden werden.^[241] Die kovalente Anbindung der Proteine an die Oberfläche der Partikel ist viel stabiler gegenüber der Änderung des Mediums als die einfache physikalische Adsorption. Außerdem stellte man bei Untersuchungen, die in letzter Zeit durchgeführt wurden, fest, dass die kovalent gebundenen Proteine eine höhere Immunoaktivität als die physikalisch adsorbierten haben.^[242] Um zu testen, ob eine Dispersion für die Herstellung eines Immunoassay geeignet ist, muss gewährleistet sein, dass die Partikel nicht in dem Reaktionsmedium koagulieren und keine unspezifische Adsorption der Proteine aus dem zu untersuchenden System stattfindet.

In dem folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Versuche zur physikalischen Adsorption von Rinderserumalbumin **RSA** als Modellprotein an die Oberfläche der Partikel in Gegenwart unterschiedlicher Puffersysteme präsentiert. Zusätzlich dazu wurde **RSA** an mit **EDC** aktivierten Partikel kovalent gebunden. Die Konzentration an oberflächengebundenem **RSA** wurde UV-Spektroskopisch bestimmt (Absorptionsmaximum für **RSA** bei 280 nm). Als Beispiel eines Immunoassays wurde mit den in dieser Arbeit untersuchten Polymerpartikel ein System für den Nachweis von Streptavidin hergestellt.

4.4.1 Adsorption von Proteinen

Bei der Entwicklung von Agglutinations-Immunoassays spielt die Wechselwirkung zwischen Polymerpartikeln und Antigenen bzw. Antikörpern eine wichtige Rolle. Dieses erklärt auch die intensive Erforschung der Adsorption von Proteinen an Polymerpartikel.^[243-248] Dennoch sind nur einige dieser Untersuchungen systematisch. Deshalb gibt es in den Veröffentlichungen auch mehrere Modelle, die die Adsorption der Proteine an die Partikeloberfläche erklären. Eine Theorie besagt, dass die hydrophobe Wechselwirkung zwischen dem Polymeren und den Proteinmolekülen der Hauptgrund für die Adsorption an der Partikeloberfläche ist. Damit hat eine höhere Oberflächenladungsdichte eine schlechtere Adsorption als Folge.^[243, 245, 249] Eine weitere Erklärung ist, dass die Adsorption vorwiegend auf Grund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Säuregruppen an der Partikeloberfläche und den Protein-Carboxylgruppen stattfindet.^[243, 247] Eine andere Theorie besagt, dass zusätzlich zu den oben erwähnten Wechselwirkungen Konformationsänderungen des Proteins die Adsorp-

tion beeinflussen.^[244] Für geladene Partikel gibt es auch elektrostatische Wechselwirkungen, die da die Proteine ebenfalls eine geladene Oberfläche besitzen, nicht vernachlässigbar sind.^[250] Bei der Wechselwirkung zwischen carboxylfunktionalisierten Latexpartikel und Proteinmolekülen treten je nach Medium all diese Kräfte auf.^[251]

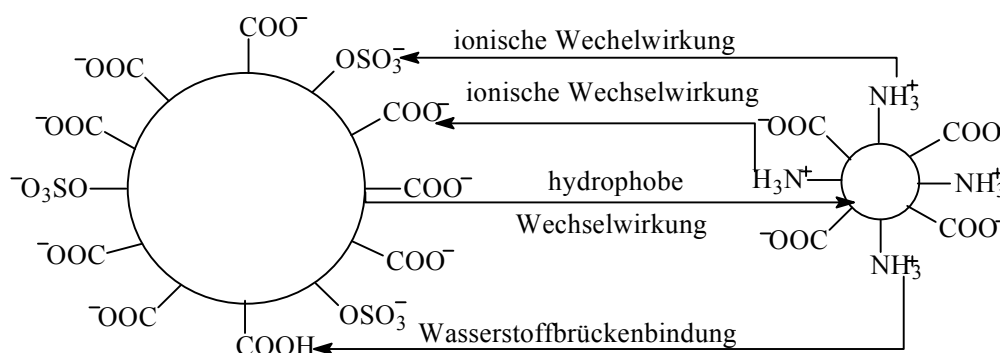


Abbildung 4-44: Schematische Darstellung der potentiellen Wechselwirkungen zwischen einem Latexpartikel und einem Proteinmolekül^[252]

Wie in der Abbildung 4-44 dargestellt, sind die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Proteinmolekülen und Partikeln vorwiegend für Teilchen mit einer relativ geringen Oberflächenladungsdichte wichtig. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind im Falle einer hohen Oberflächenladungsdichte die treibende Kraft für die Anbindung der Proteinmoleküle an die Oberfläche.^[253] Die Oberflächenladung der Partikel kann aber in wässrigen Systemen auch mit der Konzentration an Gegenionen verändert werden. Die Ionenstärke des Mediums beeinflusst also ebenfalls die Adsorption von Proteinen an der Oberfläche der Polymerpartikel.^[248, 254]

Die unterschiedlichen Ergebnisse, die bei der Erforschung der Adsorption der Proteine auf Polymeroberflächen für verschiedene Latizes erhalten wurden, führen zu der Vermutung, dass sich die oben dargestellten Wechselwirkungen nicht ausschließen. Jedoch führt die Änderung der Struktur des Proteins, der Oberfläche der Partikel oder des Mediums zu unterschiedlichen Verhältnissen dieser Kräfte zueinander.

Für die Untersuchung der Adsorptionsisothermen wurde als Modellprotein Rinderserumalbumin (**RSA**) ausgewählt. Um nach Möglichkeit viele der Wechselwirkungstypen zu berücksichtigen, fand die Untersuchung mit Polystyrolpartikeln mit unterschiedlichen Ladungsdichten (Tabelle 4-32) bei unterschiedlichen pH-Werten und unterschiedlichen Ionenstärken des Mediums statt (Tabelle 4-33). Als Vergleich zu den Polystyrol dispersionen wurde eine

Polybutylmethacrylatdispersion mit Partikel mit einer höheren Oberflächenladungsdichte benutzt. Die Oberflächenladungsdichten und die Bezeichnungen der Dispersionen können der Tabelle 4-32 entnommen werden.

Bezeichnung	Polymer	Durchmesser (nm)	Oberflächenladungsdichte (mmol/cm ²)		funktionelle Gruppen/nm ² (Carboxylgruppen/nm ²)	
			PCS	PCD	Kond. Tit.	PCD
Lx 93	PS	67	1,17*10 ⁻⁷	2,42*10 ⁻⁷	7,05	14,58
Lx 70	PS	78	1,28*10 ⁻⁷	4,01*10 ⁻⁷	7,71	24,15
Lx 46	PS	52	2,33*10 ⁻⁷	4,96*10 ⁻⁷	14,03	29,87
Lx 61	PBMA	127	2,68*10 ⁻⁷	6,14*10 ⁻⁷	16,14	36,98

Tabelle 4-32: Oberflächeneigenschaften der in den Adsorptionsexperimenten als Träger benutzten Polymerpartikel (PCD = Polyelektrolyttitration, kond. Tit. = Konduktometrische Titration; PCS = Photonenkorrelationsspektroskopie), **Lx 46, Lx 70, Lx 93** wurden mit **ISA-Pr** und **Lx 61** mit **ISA-Vinyl** als Surfmer hergestellt.

pH	5,5	6,5	7,5
Ionenstärke	0,05	0,1	0,2

Tabelle 4-33: In den Adsorptionsexperimenten eingesetzte Puffer

Die Konzentration an Protein in den Lösungen wurde so gewählt, dass bei der Einstellung des Gleichgewichtes mindestens eine Monoschicht an der Oberfläche der Partikel gebildet werden kann. Da **RSA** die Form eines Elipsoides hat ($2a = 14$ nm bzw. $2b = 4$ nm), kann die theoretische maximale Oberflächenkonzentration der dichtesten Packung der Moleküle berechnet werden.^[255] Diese Konzentration beträgt $8,6$ mg/m² bei einer „Ende-an“- bzw. $2,5$ mg/m² bei einer „Seite-an“-Packung.^[246] Allerdings können diese Konzentrationen nur bei einem pH-Wert (ca. 4) nahe des isoelektrischen Punktes erreicht werden, da dann die Ladung an der Oberfläche des Proteins Null ist und die Moleküle sich nicht elektrostatisch abstoßen.

Die Konzentration an adsorbiertem **RSA** wurde UV-spektroskopisch nach der Abtrennung der Polymerpartikel bestimmt. Die dabei erhaltenen Kurven sind in Abbildung 4-45 exemplarisch für **Lx 46** bei **pH 7,5** dargestellt. Die Oberflächen-Gleichgewichtskonzentration C_{RSA} für

RSA kann aus diesen Graphen abgelesen werden. Die Werte der gemessenen Oberflächen-Gleichgewichtskonzentrationen können der Tabelle 4-34 entnommen werden.

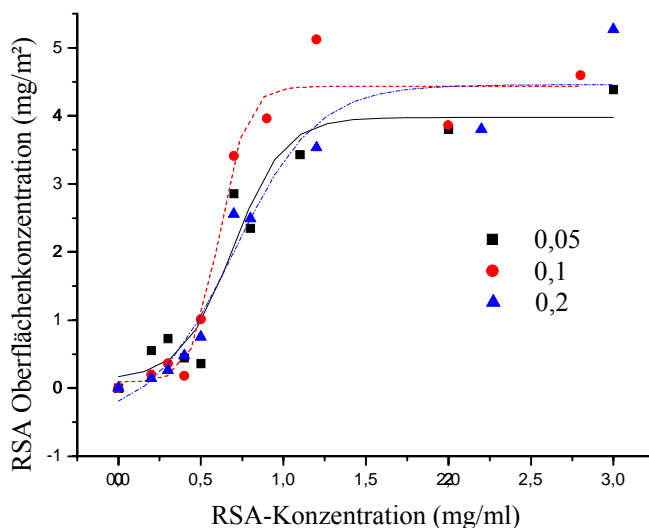


Abbildung 4-45: Adsorptionsisothermen für **RSA** an den Partikel der Dispersion **Lx 46**, bei **pH 7,5** in Systemen mit unterschiedlichen Ionenstärken

	Oberflächenkonzentration C_{RSA} (mg/m^2)								
	pH = 5,5			pH = 6,5			pH = 7,5		
Dispersion	Ionenstärke								
	0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2
Lx 93	8,02	5,50	5,08	5,77	5,32	6,65	7,42	7,31	7,87
Lx 70	2,83	4,75	2,82	4,14	3,56	3,74	3,28	3,31	3,53
Lx 46	7,70	4,95	4,95	6,38	6,38	4,93	3,98	4,43	3,78
Lx 61	6,68	6,59	7,91	6,20	5,11	6,87	6,61	4,56	7,27

Tabelle 4-34: Aus den Adsorptionsisothermen bestimmte Gleichgewichts-Oberflächenkonzentrationen an **RSA**

Für alle untersuchten Partikel lässt die C_{RSA} auf eine gemischte „Seite-an-“ und „Ende-an-“ Adsorption schließen. Es konnten keine eindeutigen Trends bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den **RSA**-Molekülen erkannt werden. Die Polystyrol-Partikel mit der geringsten Oberflächenladungsdichte **Lx 93** weisen die höchste C_{RSA} auf. Dieses lässt den Schluss zu, dass für diese Partikel die hydrophoben Wechselwirkungen überwiegen. Ab einer

bestimmten Oberflächenladungsdichte beginnen aber die elektrostatischen Wechselwirkungen zu überwiegen. Dieser Wechsel (hydrophob – elektrostatisch) findet wahrscheinlich bei einer Oberflächenladungsdichte ähnlich der von **Lx 70** (diese Dispersion hat die geringsten C_{RSA}). Eine weitere Beobachtung, die diese Schlussfolgerung bestätigt ist, dass die Adsorptionsrate von **RSA** auf **Lx 46** viel niedriger ist als auf **Lx 93** (Abbildung 4-46). Außerdem ist die C_{RSA} für die Ionenstärken 0,05 und 0,1 auf den Partikel mit einer höheren Ladungsdichte **Lx 46** höher als auf die mit einer kleineren **Lx 93**. Das gleiche Phänomen wurde auch von J.-Y. Yoon^[256] beobachtet. Die Adsorption, die von den elektrostatischen Wechselwirkungen verursacht wird, ist höher, aber die Adsorptionsrate ist geringer. Dass bei einer hohen Ionenstärke eine Inversion stattfindet, ist auch ein Effekt der höheren Ladungsdichte. Bei der höheren Ionenstärke des Mediums können mehr Ladungen an die Oberfläche der Partikel mit den in der Lösung befindlichen Ionen neutralisiert werden. Diese auf der Oberfläche befindlichen Gegenionen schirmen aber die Partikeloberfläche ab, und dadurch ist die Adsorption nicht mehr so effektiv.^[257]

Wie der Tabelle 4-34 zu entnehmen ist, hat die C_{RSA} für **Lx 61** ähnliche Werte wie für **Lx 46**. In diesem Fall überwiegen ebenfalls die elektrostatischen Wechselwirkungen. Da aber die C_{RSA} über alle untersuchten Ionenstärken hoch ist, werden wahrscheinlich zusätzlich zu der elektrostatischen Wechselwirkung auch Wasserstoffbrückenbindungen^[251] zwischen dem Polymeren (**PBMA**) und den **RSA**-Molekülen gebildet.

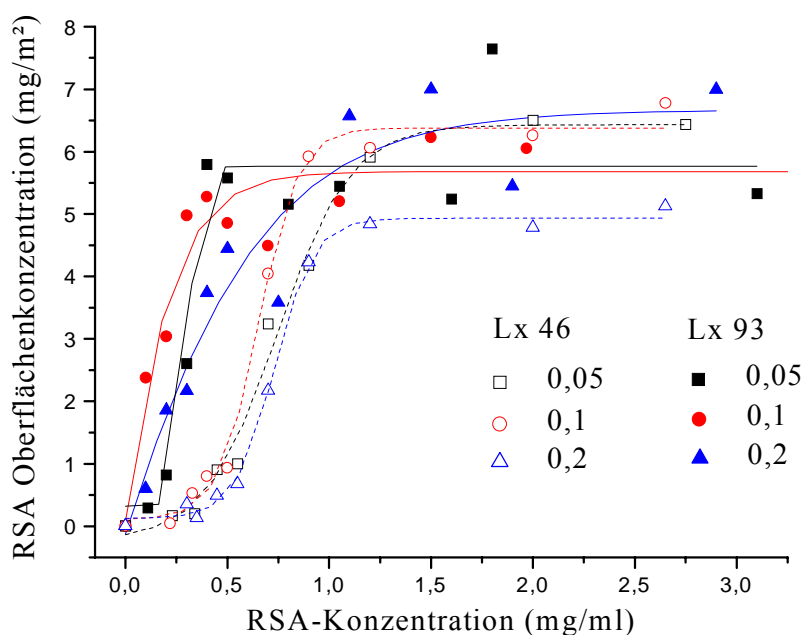


Abbildung 4-46: RSA-Adsorptionsisothermen an Lx 46 und Lx 90 bei pH 6,5 in Lösungen mit unterschiedlichen Ionenstärken

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente haben gezeigt, dass an den in dieser Arbeit untersuchten Latexpartikeln ohne ein zusätzliches Tensid eine sehr hohe unspezifische Proteinadsorption an der Oberfläche stattfindet. Deshalb wurden für **Lx 93** Adsorptionsversuche mit einem zusätzlichen nicht ionischem Tensid (**Tween® 20**) durchgeführt. Die damit erhaltenen C_{RSA} sind in der Tabelle 4-35 aufgelistet.

pH	Ionenstärke	Oberflächenkonzentration C_{RSA} (mg/m ²)
5,5	0,05	5,03
	0,1	5,03
	0,2	3,41
6,5	0,05	3,61
	0,1	2,79
	0,2	4,10

Tabelle 4-35: Beschriftung auf der nächsten Seite

pH	Ionenstärke	Oberflächenkonzentration C_{RSA} (mg/m ²)
7,5	0,05	5,36
	0,1	4,61
	0,2	5,92

Tabelle 4-35: Gleichgewichts-Oberflächenkonzentration an **RSA** an den Partikel der Dispersion **Lx 93** in Gegenwart von **Tween® 20**

Da mit dem Einsatz von **Tween® 20** die Konzentration an unspezifisch adsorbiertem RSA sinkt, wird bei der Anwendung dieser Art von Latexpartikel in Immunoassays der Einsatz eines Tensids (welches die Proteinmoleküle nicht denaturiert – z.B. ein nichtionisches Tensid wie **Tween® 20**) empfohlen.

4.4.2 Chemisorption von Proteinen (Amidierung)

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, spielen Polymerpartikel, die an der Oberfläche mit Proteinen funktionalisiert sind, eine wichtige Rolle in der biomedizinischen Forschung.^[7] Die ersten immunologischen Nachweisreaktionen für Proteine wurden mit physikalisch adsorbierten Molekülen durchgeführt.^[124] Das grundsätzliche Problem der physikalisch adsorbierten Proteine ist die Verschiebung des Adsorptions-Gleichgewichtes bei der Änderung des Mediums. Dabei wird bei der Änderung des pH's oder der Ionenstärke auch die Gleichgewichtskonzentration auf der Oberfläche der Partikel geändert. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden in den letzten Jahren die Antigen- oder Antikörper-Moleküle direkt an die Partikel kovalent gebunden.^[258-262] Einige Untersuchungen ergaben, dass z.B. die Konformation des kovalent gebundenen Immunglobulin G (**IgG**) die Agglutinationsreaktion mit anti-Immunglobulin beschleunigt, bzw. dass die kovalente Anbindung die Immunaktivität des **IgG** erhöht.^[263]

Die kovalente Anbindung von **RSA** an Polymerpartikel wurde im Rahmen dieser Arbeit an **Lx 93** in Gegenwart von **Tween® 20** ausgeführt. Die Reaktion wurde bei einer Ionenstärke von **0,1** und einem pH-Wert von **6,5** bzw. von **7,5** durchgeführt. Für die Amidierung der Carboxylgruppen der Polymerpartikel fand die Aktivierung der Polymerpartikel mit **EDC (25)** statt. Vor der **RSA**-Funktionalisierung wurden die aktivierten Latexpartikel mit Diafiltra-

tion gereinigt. In beiden Lösungen (**pH 7,5** bzw. **6,5**) ist die Oberflächenkonzentration an gebundenem Protein nach der kovalenten Anbindung höher als nach der physikalischen Adsorption. Wie auf der Abbildung 4-47 bzw. der Abbildung 4-48 zu erkennen, ist die Oberflächenkonzentration an **RSA** nach der kovalenten Anbindung (bei **pH = 6,5** sowie bei **pH = 7,5**) um etwa 1 mg/m^2 höher als im Falle der Physisorption.

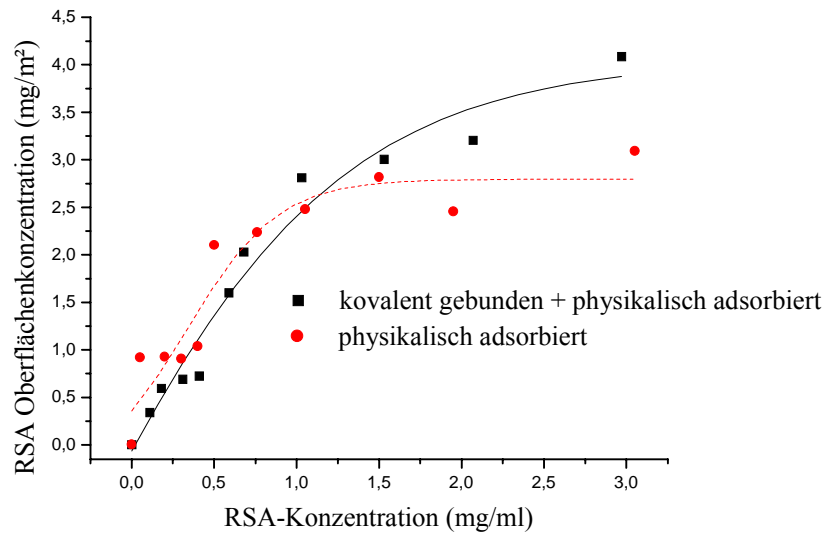


Abbildung 4-47: Kovalente Anbindung und physikalische Adsorption von **RSA** an die Oberfläche der Partikel der Dispersion **Lx 93** bei **pH 6,5** und der Ionenstärke **0,1**

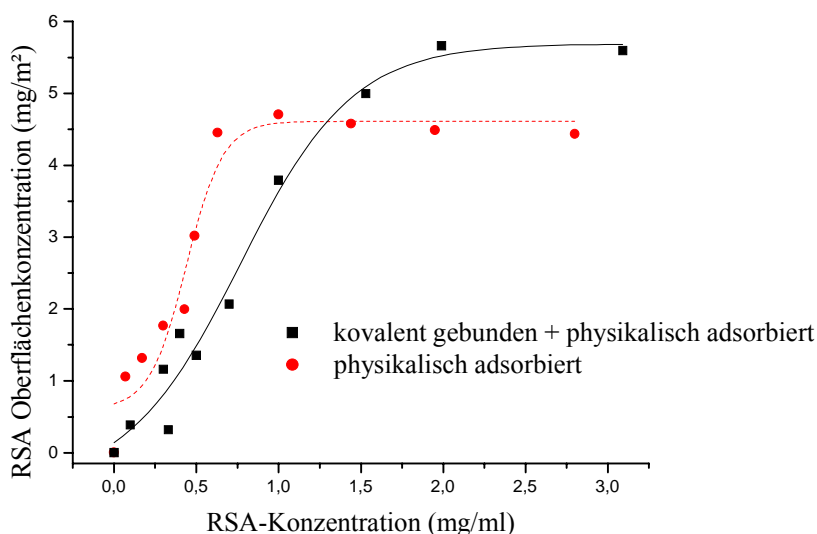


Abbildung 4-48: Kovalente Anbindung und physikalische Adsorption von **RSA** an die Oberfläche der Partikel der Dispersion **Lx 93** bei **pH 7,5** und der Ionenstärke **0,1**

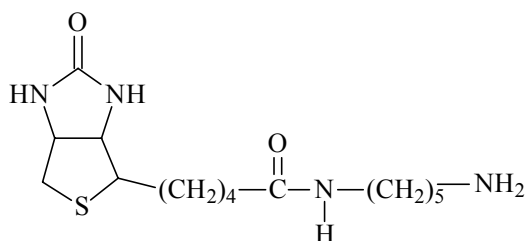
Mit den kovalent funktionalisierten Partikeln wurde versucht, eine Agglutination in Gegenwart von anti-RSA (Monoclonales Anti-BSA, Sigma-Aldrich - Lot 129H4874) als Antigen durchzuführen. Bei der visuellen Beurteilung der Agglutination konnte in dem hier genutzten Konzentrationsbereich (10 $\mu\text{g/ml}$) des Antigens keine Koagulation nachgewiesen werden. Damit ist die Sensitivität dieses so hergestellten Immunoassays mit der visuellen Beurteilung geringer als die Angaben des Anti-RSA-Herstellers.^[264] Die in dem präsentierten System nicht erreichte Nachweisgrenze könnte aber mit der Nutzung einer empfindlicheren Nachweismethode wie z.B. PCS (siehe auch das Beispiel in Abschnitt 4.4.3) unterschritten werden.^[131]

4.4.3 Modell eines Latex-Immunoassay

Um die Sensitivität der Latex-Agglutinationstests zu erhöhen, setzt man immer bessere apparative Methoden ein. In den Tests, in denen die Agglutination nur visuell beurteilt wird^[265], ist die Nachweisgrenze nicht sehr hoch, und die Methoden sind nur semiquantitativ. Niedrigere Nachweisgrenzen und eine bessere Quantifizierung der Ergebnisse bieten die Nephelometrie

– Turbidimetrie,^[266] die Zetapotentialmessung,^[129] die Partikelzählmethode,^[267] und die Photonenkorrelationsspektroskopie(PCS).^[268-270] Da die PCS auch zur Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Partikel eingesetzt wurde, kommt diese Methode auch zum Nachweis der Latex-Koagulate zur Anwendung.

Um die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit synthetisierten Latizes bei der Herstellung von Immunoassays zu ermitteln, wurde als einfache Modellsubstanz als „Antigen“, ein Biotin-Derivat, 5-(Biotinamido)-pentylamin (31), an die Partikeloberfläche gebunden und als „Antikörper“ Avidin eingesetzt. Die Nutzung dieses Systems als Modellreaktion wird in der Literatur vielfach für die Optimierung neuer Immunoassays angewendet.^[271, 272]



(31)

Die Auswahl dieser Substanzen (Biotin und Avidin) erfolgte, da das aminofunktionalisierte Biotin sehr leicht an die Partikeloberfläche kovalent gebunden werden kann. Der Vorteil des Systems Biotin – Avidin ist die sehr hohe Affinität der beiden Moleküle füreinander ($K_a = 10^{15} \text{ M}$).^[273] Außerdem können die Avidinmoleküle mit ihren vier Bindungsstellen für Biotinmoleküle die Biotin-Latexpartikel sehr leicht koagulieren. Diese Koagulation kann als Nachweis für eine erfolgreiche Biotin-Avidin-Koordination vermessen werden (Abbildung 4-49).

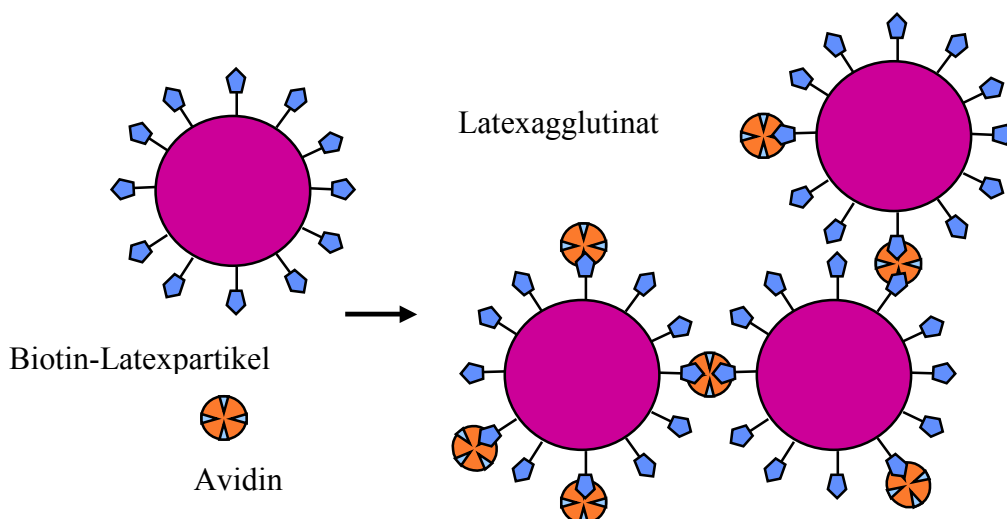


Abbildung 4-49: Funktionsweise des Immunoassays Biotin-Latex / Avidin

Für die Untersuchung wurden Partikel der Dispersion **Lx 74** mit einer unterschiedlichen Anzahl an Biotin-Molekülen (31) auf der Oberfläche funktionalisiert. Nach der Reinigung wurden die Latizes mit einer geringen Menge **Tween® 20** versetzt und mit einer steigenden Menge an Avidin in Kontakt gebracht. Für den Nachweis der Agglutination wurde anschließend die Änderung des Partikeldurchmessers während einer halben Stunde im PCS-Messsystem kontinuierlich erfasst. Die Partikel galten als aggregiert, wenn sich der hydrodynamische Durchmesser und der Polydispersitätsindex um mindestens 50 % verändert hatte. In allen Versuchen wurde die gleiche Anzahl an Partikeln eingesetzt: $2 \cdot 10^{13}$ Partikel, entsprechend $0,18 \text{ m}^2$ aktiver Polymeroberfläche.

In der Tabelle 4-36 sind die theoretische Oberflächenkonzentration an Biotin und die dazugehörige Avidinkonzentration, bei der die Aggregation stattfindet, aufgelistet.

Probenbezeichnung	Biotinmoleküle/Partikel (Moleküle/Partikel)	Avidinkonzentration (mg/ml)
Lx 74-8	1000	$3,87 \cdot 10^{-2}$
Lx 74-9	2000	$3,32 \cdot 10^{-2}$
Lx 74-10	5000	$3,14 \cdot 10^{-2}$
Lx 74-11	10000	$2,48 \cdot 10^{-2}$
Lx 74-12	20000	$2,21 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4-36: Latex-Immunoassay für das System **Biotin/Avidin** – geringste Avidinkonzentration, bei der eine Koagulation stattfindet

Wie man der Tabelle 4-36 entnehmen kann, wird bei steigender Konzentration an Antigen, in diesem Fall Biotin, die Sensitivität des Assays erhöht, und die Koagulation wird schon von einer geringen Konzentration an Antikörper, in diesem Fall Avidin, verursacht. Für jedes Assay wird für eine bestimmte Messmethode eine Sensitivitätsgrenze erreicht. Außerdem existiert für jedes System ein Beladungsoptimum an Antigen an der Partikeloberfläche. Das bedeutet, dass eine höhere Beladungsdichte der Latexpartikel nicht zu einer merklichen Erniedrigung der Nachweisgrenze führt – zu z.B. in dem untersuchten System. Bei 10000 Moleküle Biotin/Partikel liegt die Nachweisgrenze bei einer Avidinkonzentration von $2,48 \cdot 10^{-2}$ mg/ml und bei 20000 bei $2,21 \cdot 10^{-2}$ mg/ml.^[274] In Abbildung 4-50 werden für die in dieser Untersuchung angewendeten Latexpartikel die Nachweisgrenzen der Avidinkonzentration aufgezeigt.

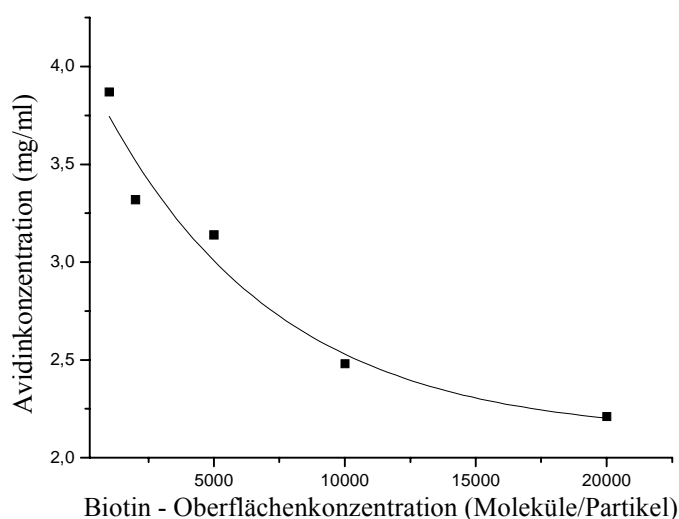


Abbildung 4-50: Avidin-Nachweisgrenzen für Latex-Partikel mit unterschiedlicher Biotin-Oberflächenkonzentration

Mit Hilfe dieser Experimente konnte gezeigt werden, dass die carboxylfunktionalisierten Partikel, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, bei der Herstellung von Immunoassays angewendet werden können. Die in diesen Experimenten ermittelte Avidin-Nachweisgrenze ist nur für dieses dargestellte System gültig. Bei der Nutzung anderer Messsysteme oder anderer Polymerpartikel (mit einer anderen Partikelgröße oder Oberflächenladung) können andere Nachweisgrenzen erreicht.

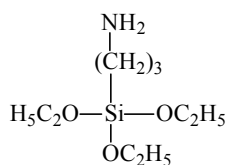
In der biochemischen Analytik wird das System Avidin-Biotin vorwiegend für die selektive Anbindung von biotinyliertem DNA an Avidin-funktionalisierte Partikel genutzt.^[275-278]

4.5 Modifizierung von Oberflächen mit Latexteilchen - Chemisorption auf silanierten Oberflächen

Im vorherigen Abschnitt wurde über die Anwendung von Latexpartikel bei der Herstellung Immunoassays berichtet. Eine weitere interessante Anwendung der Polymerdispersionen ist die Modifizierung von Substraten. Dabei können strukturierte Oberflächen hergestellt werden. Je nach Anordnung der Partikel können so antireflektierende Materialien oder photonische Kristalle erzeugt werden. Eine andere Anwendung der fixierten Partikel ist als Träger für Katalysatoren oder als Substanzen, die die chromatographische Trennung erleichtern.^[279] Die Polymerpartikel können mit Hilfe der Physisorption oder der Chemisorption an Oberflächen gebunden werden.^[280] Um für die praktische Anwendungen eine gute Bindungsstabilität zu erreichen, ist die Chemisorption zu bevorzugen, da die Partikel kovalent und damit irreversibel an die Oberfläche gebunden werden.

Die Untersuchung der Chemisorption von Latexpartikeln auf silanierten Oberflächen fand in Zusammenarbeit mit C. Krüger (Herstellung der mit Aminen modifizierten Oberflächen)^[281] und G. Glaser (Aufnahme der REM-Bilder) am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz statt.

Die Oberfläche der Silizium-Wafer wurde mit Aminopropyltriethoxysilan (**APS**) (**32**) funktionalisiert.^[282] Mit Hilfe der Ellipsometrie wurde die Dicke der **APS**-Schichten bestimmt (0,6 nm). AFM-Messungen ergaben eine gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Substratoberfläche.



(32)

Die Reaktion der Aminofunktionen der **APS**-Wafer mit den Carboxylgruppen auf der Oberfläche der Latizes erfolgt nach der Aktivierung der Latexpartikel mit **EDC (25)**. Die Chemisorption wird nach der *Drop-Coating*- (Tropfen-Verfahren) und der *Dip-Coating*-Methode (Eintauch-Methode) durchgeführt. Bei der *Dip-Coating*-Methode werden die Amino-Si-Wafer in einer verdünnten, mit **EDC** aktivierten Dispersion (ca. 1 % Feststoffgehalt) für längere Zeit (ca. 1 Woche) eingetaucht. Bei der *Drop-Coating*-Methode trägt man einen Tropfen (ca. 250 μl) der verdünnten Dispersion auf den **APS**-Wafer auf. Danach wird der so präparierte Wafer in einer Kristallisierschale für 24 Stunden aufbewahrt. Nach einer intensiven Reinigung (mit Wasser und einer wässrigen Tensidlösung) werden die Proben im REM untersucht. Die benutzten Latizes werden mit Hilfe der Miniemulsions- bzw. der Emulsionspolymerisation hergestellt und haben unterschiedliche Partikelgrößen und Oberflächenladungsdichten. Vor dem Auftragen auf die Amino-Si-Wafer werden ca. 50 - 60 % der Carboxylgruppen an der Oberfläche der Latexpartikel mit **EDC (25)** aktiviert. Zu allen Versuchen werden Kontrollexperimente mit nicht aktivierten Dispersionen durchgeführt. Auf die so präparierten Wafer sind nach der Reinigung keine Partikel gebunden.

In einem ersten Experiment soll festgestellt werden, ob die Anbindung an die **APS**-Wafer möglich ist. Dafür werden Partikel (**Lx 40**, hergestellt mit 3 mol-% **ISA-Vinyl** als polymerisierbares Tensid, Miniemulsionspolymerisation) in einem *Drop-Coating*-Prozess auf die Amino-Silan-Oberfläche chemisorbiert. Die Oberflächenladungsdichte der Partikel vor der Aktivierung beträgt $0,98 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm² (bestimmt mit der konduktometrischen Titration) und der Partikeldurchmesser 125 nm. Nach 24 h Reaktionszeit kann mit bloßem Auge eine Modifizierung der Substrates beobachtet werden. An der Stelle, an der der Tropfen aufgetragen wurde, hat sich eine Kontur gebildet, an der das Licht nicht mehr reflektiert wird. Die Untersuchung im REM ergibt, dass ausschließlich entlang der Kontur Partikel an der Waferoberfläche liegen (Abbildung 4-51). Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass am Rand die lokale Konzentration an aktivierten Partikeln wegen der Verdampfung des Wassers und der langsamen Diffusion der Teilchen höher ist als im Inneren des aufgetragenen Tropfens. Die relativ kurze Reaktionszeit (24 h), auf der Zeitskala der an der Oberfläche der Wafer stattfindenden Reaktion, erlaubt die Anbindung nur dort, wo eine konzentriertere Dispersion als die eingesetzte vorliegt.

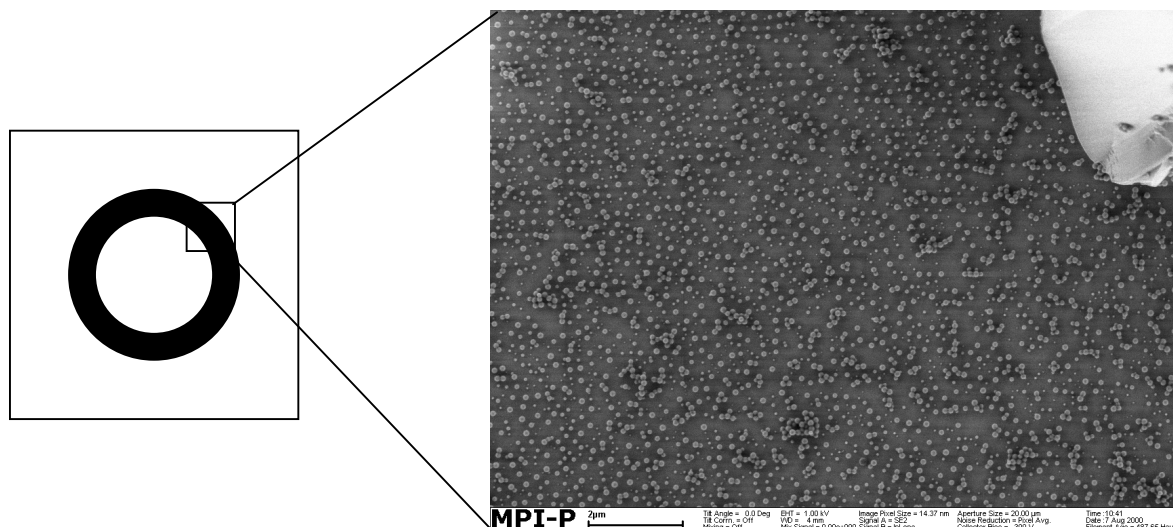


Abbildung 4-51: Abbildung der Waferoberfläche nach der Chemisorption mit Latexpartikel nach der *Drop-Casting*-Methode (auf dem REM-Bild ist die Randzone des aufgetragenen Tropfens visualisiert)

Nachdem in diesem Versuch festgestellt wurde, dass die permanente Anbindung an die Waferoberfläche möglich ist, werden die weiteren Versuche über eine längere Reaktionszeit nach dem *Dip-Coating*-Verfahren durchgeführt. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Oberflächenkonzentration der Dispersion über die Zeit und über die gesamte Kontaktfläche während des Experiments konstant ist.

Im nächsten Versuch werden Poly(Styrol-n-Butylmethacrylat)-Partikel (**Lx 50**, mit 95 mol% Styrol und 5 mol% **BMA**, 5 mol% **ISA-Vinyl** als copolymerisiertes Tensid) mit einer höheren Oberflächenladungsdichte vor der Aktivierung ($1,07 \cdot 10^{-6}$ mmol/cm², konduktometrische Titration) und einem Partikeldurchmesser von 59 nm (PCS) eingesetzt. Die Partikel werden in einem *Dip-Coating*-Verfahren auf die Oberfläche 48 h chemisorbiert und danach im REM untersucht (Abbildung 4-52). Auf dem REM-Bild sind chemisorbierte Partikel zu erkennen. Dennoch ist die Oberflächenkonzentration der Partikel sehr gering. Ein Grund dafür kann die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der Partikel untereinander sein. Wegen dieser Kraft können sich die Partikel nicht sehr stark aneinander nähern. Ein weiterer Grund kann auch in der relativ kurzen Reaktionszeit liegen.

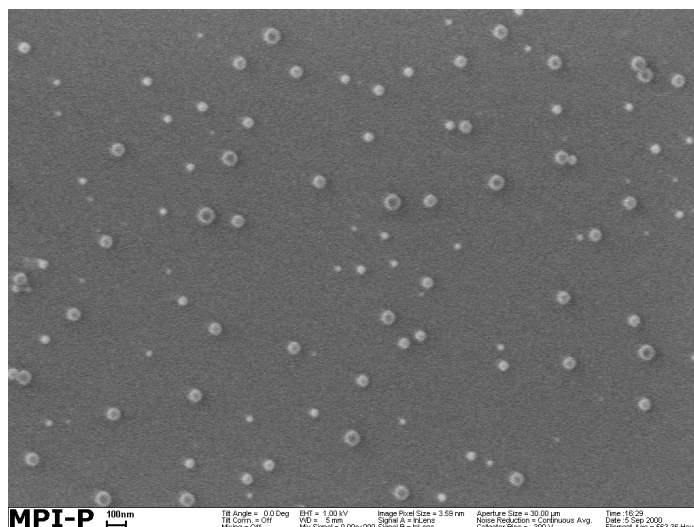


Abbildung 4-52: REM-Bild der chemisorbierten Partikel auf der Waferoberfläche nach 48 h Reaktionszeit im *Dip-Coating*-Verfahren

Als nächster Schritt werden die Versuche nach dem *Dip-Coating*-Verfahren mit Partikeln mit einer geringeren Oberflächenladungsdichte und während einer Reaktionszeit von einer Woche durchgeführt. Die aktivierten Polystyrolpartikel **Lx 70** und **Lx 77** (hergestellt mit 1 mol% **ISA-Pr** bzw. 1 mol% **ISA-Sty** als polymerisierbare Emulgatoren) haben ähnliche Oberflächenladungsdichten ($4,01 \cdot 10^{-7}$ bzw. $4,39 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm², bestimmt mit Hilfe der konduktometrischen Titration), aber unterschiedliche Partikeldurchmesser, 78 nm bzw. 58 nm (PCS). Nach einwöchiger Chemisorption werden die Wafer im REM untersucht. Mit beiden Dispersionen erhält man an der Waferoberfläche eine zusammenhängende Schicht aus Polymerteilchen.

Die Schicht, die **Lx 70** auf die Waferoberfläche bildet, ist nicht homogen über die gesamte Oberfläche. Wie man Abbildung 4-53 entnehmen kann, findet man Bereiche, in denen Multilag (Abbildung 4-54) bzw. Bereiche in denen Monolagen (Abbildung 4-55) ausgebildet werden. Die Schicht, die **Lx 77** auf die APS-Wafer-Oberfläche ausbildet, ist demgegenüber relativ homogen (Abbildung 4-56).

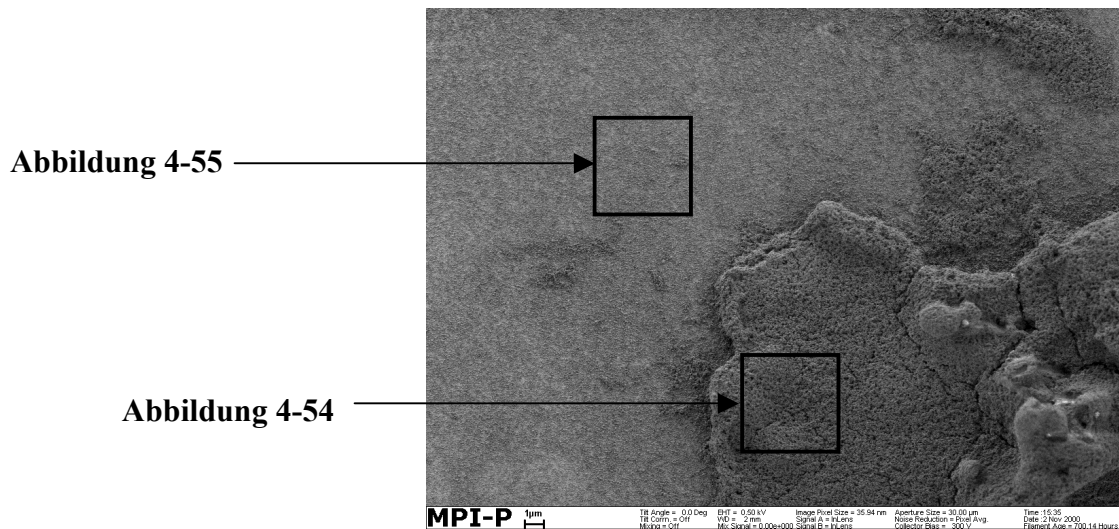


Abbildung 4-53: REM-Überblicksansicht der chemisorbierten Dispersion **Lx 70**, auf dem Bild sind die Monolagen- und Multilagen-Bereiche zu sehen. Vergrößerte Ausschnitte sind in der **Abbildung 4-54** (Multilagen) und in der **Abbildung 4-55** (Monolage) dargestellt

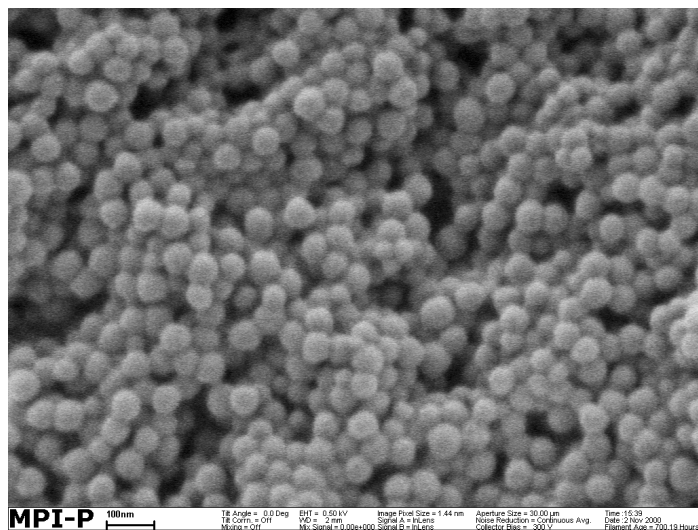


Abbildung 4-54: Chemisorbiertes **Lx 70**, vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit Multilagen

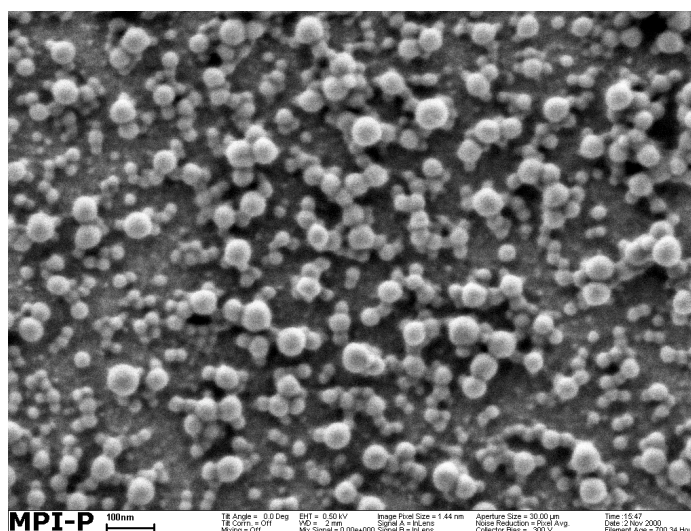


Abbildung 4-55: Chemisorbiertes Lx 70, vergrößerter Ausschnitt der Monolage

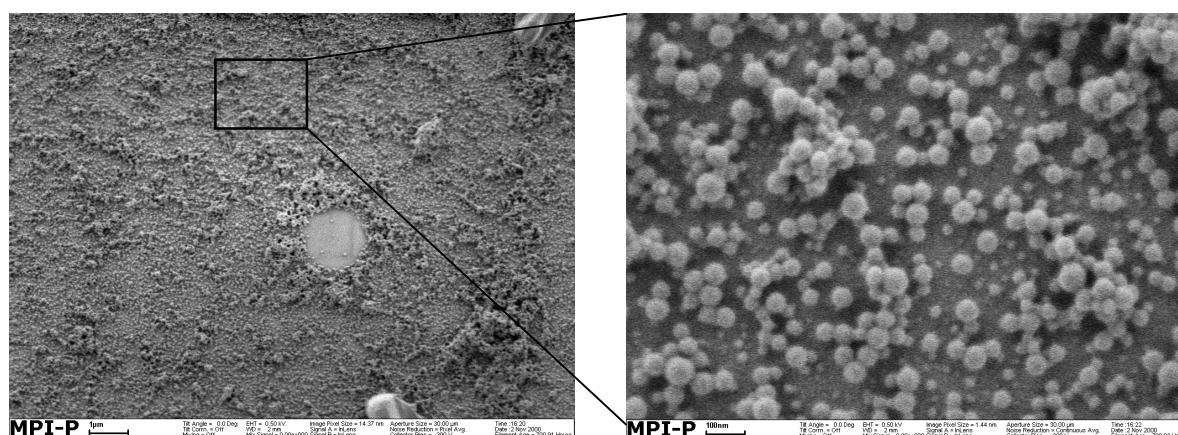


Abbildung 4-56: Chemisorbiertes Lx 77 – Ausbildung einer relativ homogenen Monolage, auf der linken Abbildung ist eine Übersicht abgebildet und in der rechten die Vergrößerung eines Ausschnittes

Eine möglicher Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Dispersionen ist die kleinere Oberflächenladungsdichte der Partikel in Lx 70 (mit $4,01 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm) verglichen zu denen im Lx 77 (mit $4,39 \cdot 10^{-7}$ mmol/cm). Dadurch sind diese (Lx 70) schlechter elektrostatisch stabilisiert als die Teilchen in Lx 77 und können leichter irreversibel aggregieren. Des Weiteren haben die Partikel, die mit ISA-Sty hergestellt wurden, wahrscheinlich eine breitere Oberflächenschicht, in der die Carboxylgruppen verteilt sind. Da aber dieses Verhalten titrimetrisch nicht nachgewiesen werden konnte, beträgt die Schale vermutlich nur wenige Nanometer. Die hydrophile Hülle, die von mehreren Wassermolekülen hydratisiert werden

kann, verleiht den **Lx 77** Partikel eine zusätzliche sterische Stabilisierung. Deshalb ist bei diesen Teilchen die Ausbildung der Partikelaggregate erschwert, d.h. die Dispersion ist (auch nach der Aktivierung) stabiler.

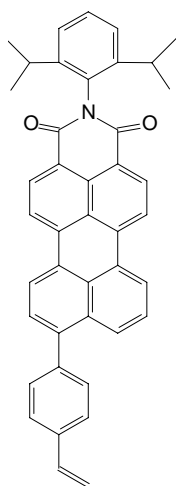
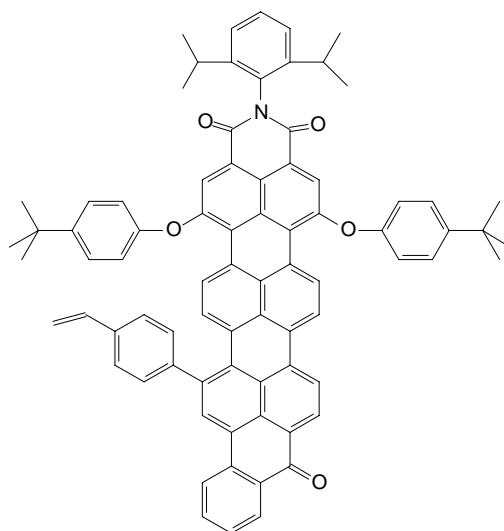
Mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass Polymerpartikel an modifizierten Trägeroberflächen chemisorbiert werden können. Die Carbodiimidkupplung ist eine interessante Methode für die dauerhafte Anbindung von Latizes auf Oberflächen, da sie in Wasser und bei RT durchgeführt werden kann. Die Methode kann auch auf industriell hergestellte Dispersionen angewendet werden. Für die Herstellung von strukturierten Oberflächen (mit einer hohen Ordnung) müssen aber die Bedingungen der Chemisorption optimiert werden, da man nach dieser Methode bisher keine organisierte Strukturen erhalten konnte. Denkbar ist eine Anwendung dieser Oberflächen bei der Herstellung von Immunoassays, in denen an die aktivierten Partikel in einem ersten Schritt das Antigen gebunden wird. In einem zweiten Schritt können dann die aktivierten und funktionalisierten Partikel auf die Wafer gebunden werden. Die spezifisch für jedes Protein aufbereiteten Träger adsorbieren aus einem Gemisch nur das Ziel-Protein und entfernen es dadurch aus dem Reaktionsmedium. Dieses Verfahren kann zum Nachweis aber auch zur Reinigung des Ziel-Proteins dienen.

4.6 „Bunte Partikel“ - Teil II: Miniemulsionspolymerisation

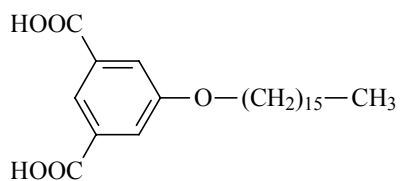
Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Einfärbung von Polymeren mit migrationsstabilen Farbstoffen ein in der Praxis mit großem Interesse verfolgtes Ziel. In Abschnitt 4.3.2.2 wurden einige Methoden für das Einfärben von Polymerpartikeln aufgezählt werden. Die Einfärbung der Polymerpartikel einer Dispersion gelingt während einer einfachen Emulsionspolymerisation nur dann, wenn die Farbstoffe eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen, um aus den Monomertröpfchen zu den Mizellen diffundieren zu können. Da die Emulsionspolymerisation fast ausschließlich in den Mizellen stattfindet, ist diese Methode ungeeignet für die Inkorporation von Farbstoffen die sehr hydrophob sind. Diese Schwierigkeiten lassen sich mit dem Verfahren der Miniemulsionspolymerisation umgehen. Bei dieser Methode findet während der Polymerisation ein Kopierprozess der während der Emulgierung hergestellten Tröpfchen statt. Damit können auch polymerisierbare sehr hydrophobe Farbstoffe in die Partikel einpolymerisiert werden. Dieses Konzept wurde in unserem Arbeitskreis von U. Rohr in Zusammenarbeit mit der BASF AG umgesetzt.^[228] Es fanden auch Versuche statt, die so

erhaltenen Farbpartikel als „Nanofarbmittel“ in Druckfarben für Tintenstrahldrucker einzusetzen.

Die mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation hergestellten „bunten Partikel“ = farbstoffdotierte Polymerpartikel sollen in einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen angewendet werden. Somit können die optischen Eigenschaften, der Farbstoffmoleküle, gebunden an der Oberfläche der Polymerpartikel mit denen, die innerhalb der Partikel gleichmäßig verteilt sind (Miniemulsionspolymerisation), verglichen werden. Die bei der Polymerisation benutzten Farbstoffe sind die polymerisierbaren Rylenderivate: N-(2,3-Diisopropylphenyl)-9-(4-vinylphenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid **Sty-Ph-PMI (33)** und N-(2,3-Diisopropylphenyl)-1,6-(4-isobutylphenoxy)-9-(3-vinylphenyl)-benzooilterylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **Sty-Ph-BTI (34)**. Die Substanzen wurden von A. Herrmann am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz synthetisiert.^[232]

**(33)****(34)**

Um zu überprüfen, ob eine Copolymerisation der Farbstoffe **(33)** und **(34)** mit Styrol in einer Miniemulsionspolymerisation möglich ist, wurde zu erst je eine Polymerisation mit einem nicht polymerisierbaren Emulgator 5-Hexadecanoxyisophthalsäure **(35)** durchgeführt.^[20]

**(35)**

Die Zusammensetzung der Miniemulsion vor der Polymerisation kann der Tabelle 4-37 entnommen werden.

Emulgator (35)	468 mg
Hydrophob (n-Hexadecan)	1 ml
Monomer	4 g
Wasser	50 ml
KOH	168 mg
Initiator (AIBN)	120 mg
Farbstoff (33), bzw. (34) jeweils in 1 ml n-Hexan	20,0 mg Sty-Ph-PMI für Lx 25 20,5 mg Sty-Ph-PMI für Lx 26

Tabelle 4-37: Formulierung der Miniemulsionen mit dem nicht polymerisierbaren Emulgator (35)

Die Größe der Partikel wurde mit Hilfe der PCS bestimmt. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt ca. 60 nm. Diese Messungen wurden auch im TEM bestätigt (Abbildung 4-57).

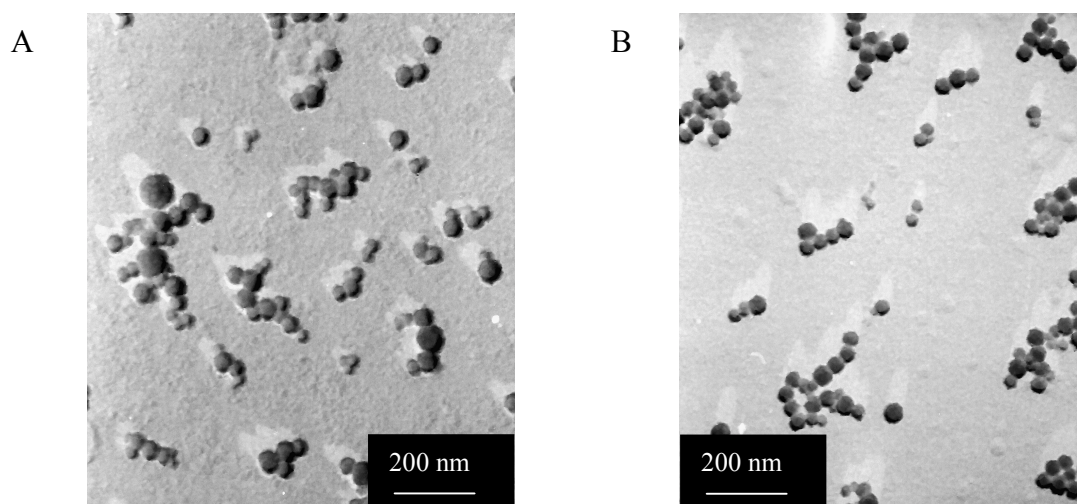


Abbildung 4-57: TEM-Bilder der Dispersionen, **A: Lx 26**; **B: Lx 25**, kontrastiert mit Pt/C

Nach der Polymerisation wurden die Dispersionen gereinigt (Diafiltration) und spektroskopisch untersucht. Die UV-Vis Spektren sind in der Abbildung 4-58 abgebildet. Die Absorpti-

onsbanden der farbstoffdotierten Dispersionen (Absorptionsmaxima der reinen Farbstoffe in Chloroform: **Sty-Ph-PMI** = 502, 519 nm und **Sty-Ph-BTI** = 651; 704 nm), stimmen mit denen der nicht polymerisierten reinen Farbstoffe überein. Exemplarisch wird das Fluoreszenzspektrum der Dispersion **Lx 25** in Abbildung 4-59 dargestellt. Das Emissionsspektrum des mit **ISA-Vinyl** in Wasser emulgierten Farbstoffes hat ein Emissionsmaximum bei 603 nm.

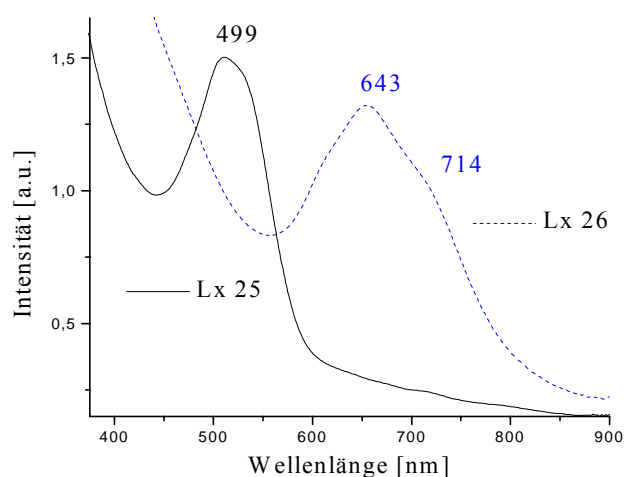


Abbildung 4-58: UV-Vis Spektrum der farbstoffmarkierten Dispersionen **Lx 25** und **Lx 26**

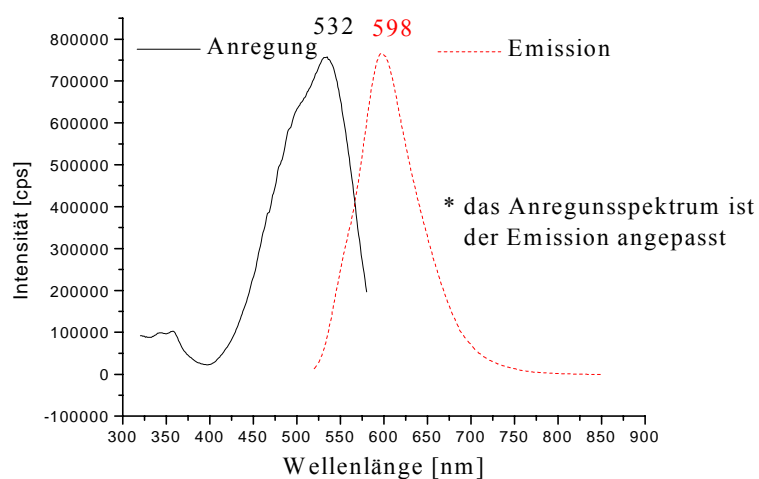


Abbildung 4-59: Fluoreszenzspektrum der Dispersion **Lx 25**

Um für die tatsächliche Anbindung des polymerisierbaren Farbstoffes an die Polystyrolkette einen weiteren Nachweis zu erbringen, wurden die Polymere (**Lx 25** und **Lx 26**) aus Methanol ausgefällt und danach in Dichlormethan aufgelöst. Nach der erneuten Fällung in Methanol und Lösung in Dichlormethan wurden UV-Vis-Spektren der Polymere aufgenommen. Die Polymerlösungen zeigten die gleichen Absorptionsmaxima wie die Polymerdispersionen. Damit kann man schließen, dass der Farbstoff kovalent an die Polymerketten gebunden ist.

Wie bei der Charakterisierung der an der Oberfläche mit Farbstoffen funktionalisierten Partikel wurden auch an den Partikel der Dispersionen **Lx 25** und **Lx 26** SNOM-Messungen durchgeführt. Die Untersuchung wurde von K. Jeuris in der Arbeitsgruppe von Prof. DeSchryver durchgeführt. Die Bilder in Abbildung 4-60 sind die SNOM Aufnahmen der Dispersion **Lx 25** eingebettet in einer Polyvinylalkoholmatrix. Beim Vergleich des topografischen- mit dem Fluoreszenz-Bild fällt auf, dass nur dort Fluoreszenz aufgenommen wird, wo auch im topographischen Höhenprofil ein Partikel vorhanden ist. Mit Hilfe der einzelmolekülspektroskopischen Messungen der Miniemulsionspolymerisate kann die Beladungsdichte mit Farbstoffmolekülen im Inneren der Partikel bestimmt werden. Dafür sollen die aus der Dendrimersynthese bekannten multichromophoren Systeme^[232] als Standard benutzt werden.

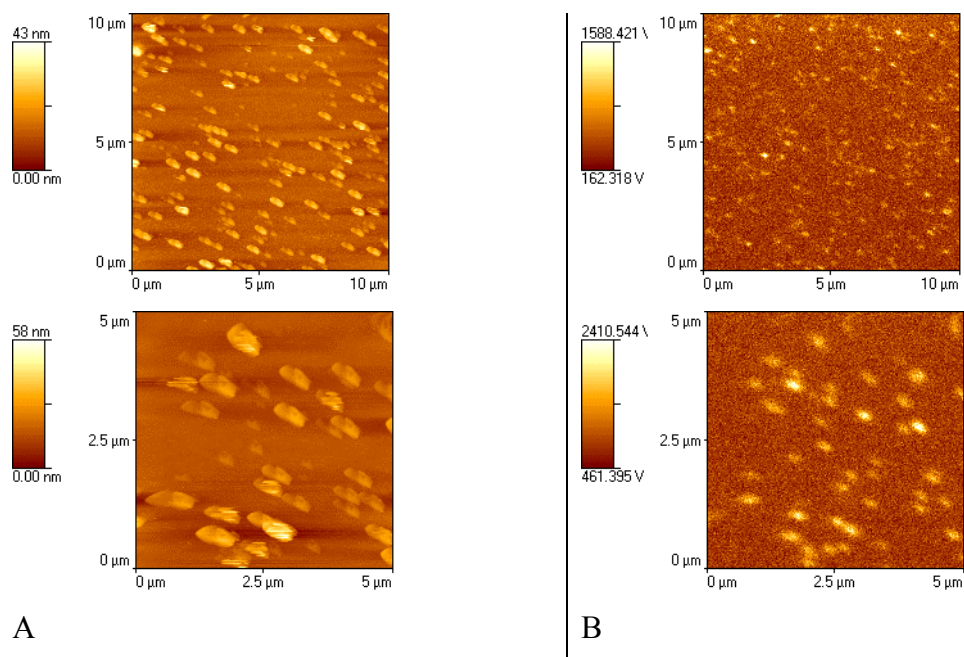


Abbildung 4-60: SNOM-Aufnahmen der Dispersion **Lx 25** eingebettet in einer Polyvinylalkoholmatrix - das Höhenprofil stimmt mit dem Fluoreszenz-Bild überein; **A:** Darstellung der Topografie; **B:** Fluoreszenz-Bild

Während der ersten einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen von farbstoffdotierten Polymerpartikel wurde nachgewiesen, dass die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle untereinander im Inneren der Polymerpartikel nicht zu vernachlässigen sind. Deshalb wurden für die weiteren Untersuchungen Dispersionen bereitgestellt, die eine sehr geringe Anzahl von Farbstoffmolekülen enthalten (ca. 10 – 20 Moleküle / Partikel). Damit wird die durchschnittliche Entfernung zwischen den Farbstoffmolekülen / Partikel größer. Eine weitere Möglichkeit, die bei der Synthese angewendet wurde, um die Entfernung zwischen den Farbstoffmolekülen zu ändern, ist die Modifizierung des Partikeldurchmessers bei einer konstanten Anzahl von Farbstoffmolekülen. Als Vergleichs-Systeme wurden für diese Untersuchungsreihe Latexpartikel unterschiedlicher Durchmesser mit einer steigenden Anzahl **Amino-Ph-PMI**-Molekülen an der Oberfläche hergestellt (von ca. 1 bis 100 Farbstoffmoleküle pro Partikel).

Eine der Methoden, den Partikeldurchmesser (in der Miniemulsionspolymerisation) zu erhöhen, bestand darin die Menge an Tensid zu erniedrigen.^[283] Um aber trotz einer geringen Tensidmenge stabile Partikel zu erhalten, wurde ein polymerisierbares Tensid (**ISA-Vinyl**) anstatt des Emulgators (**35**) benutzt. Der bei dieser Untersuchung eingesetzte Farbstoff ist **Sty-Ph-PMI (33)**.

In Tabelle 4-38 ist die Formulierung der Miniemulsionen und der Durchmesser der Polymerpartikel aufgelistet. Jeder Miniemulsion wurde 1 ml n-Hexadecan als Hydrophob und **KOH** (je 1,25 Äquivalente pro **COOH**-Gruppe des Surfmers) für die Neutralisierung der Carboxylgruppen sowie der Farbstoff gelöst in n-Hexan-Lösung hinzugefügt.

Be- zeich-	Farbstoff (Moleküle/ Partikel)	Farbstoff (mg) + n- Hexan (ml)	Mono- mer (g)	Wasser (ml)	AIBN (mg)	Surfmer (mg)	Partikel- durchmesser
Lx 22	0,31	0,010 + 1,00	4	50	120	464	60
Lx 65	1,25	0,013 + 1,00	4	50	36	256	88
Lx 97	0,08	0,620*10 ⁻³ + 0,96	10	32	160	64	130
Lx 99	1,16	4,000*10 ⁻³ + 0,50	4	13	64	25,6	127

Tabelle 4-38: Legende auf der nächsten Seite

Be- zeich-	Farbstoff (Moleküle/ Partikel)	Farbstoff (mg) + n- Hexan (ml)	Mono- mer (g)	Wasser (ml)	AIBN (mg)	Surfmer (mg)	Partikel- durchmesser
Lx 100	1,74	0,011 + 0,40	4	13	64	25,6	105
Lx 101	2,53	0,021 + 0,80	4	13	64	25,6	95
Lx 102	14,97	0,060 + 0,15	4	13	64	25,6	121
Lx 103	29,19	0,150 + 0,15	4	13	64	25,6	111
Lx 104	56,20	0,300 + 0,30	4	13	64	25,6	110

Tabelle 4-38: Formulierung der farbstoffmarkierten Miniemulsionen für die Einzelmolekülspektroskopie, Mengenangaben der Edukte und der durchschnittliche Durchmesser der Polymerteilchen (bestimmt mit der PCS)

Lx 99 – 104 bildeten nach der Polymerisation reversible Koagulate. Diese konnten nach der Verdünnung der Dispersion, der Zugabe eines zusätzlichen Tensids (Natriumdodecylsulfat) und einer sehr intensiven Rührung redispersiert werden. Die Größe der Polymerpartikel wurde nach der Redispersierung vermessen.

Diese Miniemulsionspolymerisate sollen mit funktionalisierten LATexpartikel, an Oberfläche die Farbstoffe als Amid gebunden sind, verglichen werden. Die Farbstoffkonzentration und die Bezeichnungen der funktionalisierten Dispersionen können der Tabelle 4-39 entnommen werden. Für die Funktionalisierung mit **Amino-Ph-PMI**-Molekülen wurden Emulsionspolymerisate polymerisierbarer Isophthalate als Surfmerer genutzt. Die Partikel wurden nicht nach der eingesetzten **ISA** ausgewählt, sondern nach der Partikelgröße, und deshalb wird die Art des Tensids hier nicht explizit erwähnt. Die Reaktionen an der Oberfläche wurden, wie in Abschnitt 4.3.2.2 beschrieben, durchgeführt. Diese vergleichenden Untersuchungen werden zur Zeit in der Arbeitsgruppe von Prof. DeSchryver durchgeführt.

Bezeichnung	Farbstoff (Moleküle/Partikel)	Durchmesser (nm)
Lx 46 a	1710	51
Lx 9 m	18	61
Lx 50 a1	6620	76
Lx 50 a2	12	76
Lx 14 a	48	76
Lx 40 b	2	123
Lx 94-2	2	160
Lx 94-3	4	160
Lx 94-4	9	160
Lx 94-5	18	160
Lx 94-6	35	160
Lx 94-1	88	160

Tabelle 4-39: Bezeichnung der Polymerdispersionen die mit **Amino-Ph-PMI** an der Oberfläche der Partikel funktionalisiert wurden

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation Farbstoff-dotierte Partikel hergestellt werden können. Die Farbstoffkonzentration kann sehr einfach in einem weiten Bereich variiert werden (von ca. 2 % - zum Hauptmonomeren bis zu ca. einem Molekül/Partikel). Diese Polymerpartikel sind gute und sehr leicht zugängliche Systeme für die einzelmolekülspektroskopische Untersuchung der Farbstoffmoleküle.

Farbstoffdotierte Miniemulsionspolymerisate, die mit Surfmern hergestellt wurden, können auch als Zellmarker oder in Immunoassays ihre Anwendung finden. Die migrationstabilen Farbstoffe machen diese Partikel sehr gut mit Fluoreszenzmessungen nachweisbar. Wenn als Hydrophob Wirkstoffe in die Partikel eingelagert werden, ist es möglich, diese Substanzen in lebenden Organismen bis zu den gewünschten Zellen zu führen und gleichzeitig den Transportweg zu visualisieren.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung neuer auf der Isophthalsäure basierender Emulgatoren carboxylfunktionalisierte Latexpartikel hergestellt und charakterisiert. Diese Emulgatoren haben den Vorteil, dass sie die Monomer-Tröpfchen stabilisieren und gleichzeitig funktionelle Gruppen an die Oberfläche der Polymerpartikel binden. Neben der einfachen Zugänglichkeit besitzen diese Emulgatoren eine polymerisierbare Gruppe, die eine stabile Anbindung der Emulgatoren an die Latexpartikel erzwingt. Aufgrund der Kombination Emulgator und Monomer werden solche Tenside Surfmerer genannt. Die Dispersionen wurden mit Hilfe der Emulsions- bzw. der Miniemulsionspolymerisation hergestellt und anschließend funktionalisiert.

Um den Einfluss der polymerisierbaren Gruppe auf die Copolymerisation des Surfmerer mit unterschiedlichen Monomeren zu bestimmen, wurden im ersten Teil dieser Arbeit Surfmerer mit unterschiedlichen polymerisierbaren Gruppen hergestellt. Als Startsubstanz wurde in allen Synthesen die 5-Hydroxy-Isophthalsäure (**ISA**) eingesetzt. Diese Säure hat den Vorteil, dass sie als hydrophilen „Kopf“ zwei Carboxylgruppen in das Molekül des Emulgators einbringt und damit den amphiphilen Charakter der Substanz verstärkt. Für die Einführung des hydrophoben „Schwanzes“ wurde die phenolische **OH**-Gruppe in 5-Position des Startmoleküls so modifiziert, dass die polymerisierbaren Gruppen am Ende einer linearen Alkylkette direkt oder über eine Ester- bzw. Ethergruppe mit dem Isophthalsäurebaustein verknüpft sind. Bei der Synthese der 5-(10-Undecenyloxy)isophthalsäure (**ISA-Vinyl**) (**4**) wurde die Phenolgruppe mit 1-Brom-10-undecen (**2**) verethert. Für die Herstellung der Styrylderivate der 5-(11-(4-Vinylphenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (**ISA-Sty**) (**12**) und der 5-(11-(2-Prop-1-enyl)phenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (**ISA-Pr**) (**13**) wurde in einer ersten Stufe die Alkylkette an die Isophthalsäure gebunden – die Reaktion mit 11-Bromundecanol – und anschließend der primäre Alkohol am Kettenende mit dem polymerisierbaren Phenolat verethert. Die Veresterung des primären Alkohols des Dimethyl-5-(11-hydroxyundecyloxy)isophthalats führte zur Herstellung der 5-(11-(1-Methacryloxy)undecylen)isophthalsäure (**ISA-Met**) (**16**). Für die Synthese der 5-(10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen)isophthalsäure (**ISA-Bu**) (**21**) wurde in einer ersten Stufe die polymerisierbare Gruppe – 3-Methyl-3-buten-1-ol (**18**) – an die n-Alkylkette – 1,10 Dichlordecan (**17**) – in einer phasentransferkatalysierten Reaktion gebunden. In der zweiten Stufe wurde in einer *Williamson*-Ethersynthese das Tensid gebildet. In der

Abbildung 5-1 sind die Strukturformeln der im Laufe dieser Arbeit synthetisierten Tenside dargestellt. Die Synthesen der Tenside haben gezeigt, dass mit sehr einfachen Reaktionen, die mit guten Ausbeuten verlaufen, polymerisierbare Tenside hergestellt werden können. Der Vorteil dieser Herstellungsverfahren ist, dass sie sehr leicht modifiziert werden können, um Emulgatoren mit einer längeren Alkylkette oder einer anderen polymerisierbaren Gruppe als die hier vorgestellten zu erhalten.

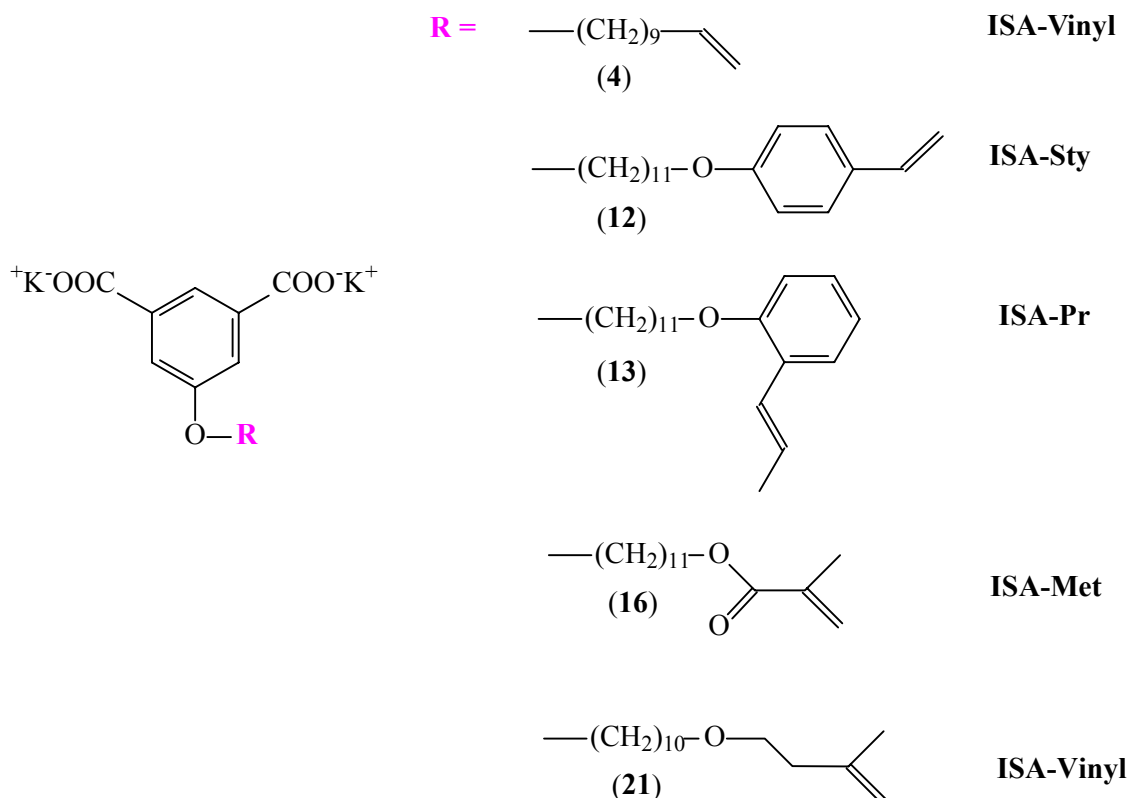


Abbildung 5-1: Im Laufe der Arbeit synthetisierte und angewendete Surfmere

Die Surfmere wurden im zweiten Abschnitt dieser Arbeit hinsichtlich ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften und ihres Aggregationsverhalten untersucht. Zunächst wurden die kritischen mizellaren Konzentrationen (**CMC**) dieser Tenside bestimmt. Der Zahlenwert dieser Kenngröße ist etwas kleiner als der der homologen n-Alkylmalonate und viel kleiner als der des Natriumdodecylsulfates. Der Vergleich der **CMC**'s der untersuchten **ISA**'s untereinander zeigte, dass die **CMC** mit der steigenden Anzahl an Kohlenstoffatomen sinkt und dass die Erhöhung der Hydrophilie des „Schwanzes“ die **CMC** erhöht. Der Sättigungswert der Oberflächenspannung dieser Tenside liegt zwischen 35 und 40 mN/m bei einem Kopfgruppenplatzbedarf von 25 bis 32 Å²/Molekül. Die Struktur der mizellaren Aggregate konnte nicht

vollständig geklärt werden. Dennoch zeigten die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, dass diese Tenside größere Aggregate mit hydrodynamischen Radien von ca. 70 nm bilden.

In dem dritten Teil dieser Arbeit wurden die Surfmere mit Styrol oder n-Butylacrylat copolymerisiert. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Bestimmung des Einflusses der Reaktivität der polymerisierbaren Gruppe auf die Eigenschaften der Polymerdispersion bzw. auf die Oberflächenladungsdichte der Polymerpartikel. In der ersten Untersuchungsreihe wurden die Tenside mit Styrol copolymerisiert. Wegen der sehr hohen Reaktivität des **ISA-Met** entstehen durch die Homopolymerisation Polyelektrolyte. Infolge dessen ist eine Copolymerisation dieser Substanz mit Styrol sehr schwierig. Erschwerend kommt hinzu, dass bei den ausgewählten Polymerisationsbedingungen ein Teil der Tensidmoleküle unter Abspaltung des n-Butylacrylats verseift. Die Reaktivität des **ISA-Sty** entspricht mit der des Hauptmonomers, deshalb polymerisiert dieses Surfmere statistisch mit dem Hauptmonomeren. Aus diesem Grund konnten nicht alle Carboxylgruppen der Tensidmoleküle an der Oberfläche der Polymerpartikel gebunden werden. Im Gegensatz dazu ist die Reaktivität des **ISA-Vinyl** sehr gering, was dazu führt dass die Copolymerisation nur sehr langsam verläuft. Die beiden anderen Tenside **ISA-Bu** und **ISA-Pr** weisen während der Copolymerisation mit Styrol fast ideale Verläufe der Zeit/Umsatz-Kurven auf. Die Menge an polymerisiertem Tensid steigt langsam bis zum Erreichen einer maximalen Oberflächenkonzentration an Carboxylgruppen. Bei der Copolymerisation von **ISA-Bu** bzw. **ISA-Vinyl** mit n-Butylmethacrylat konnten diese Ergebnisse bestätigt werden. Die Beladung mit Carboxylgruppen an der Oberfläche der Polymerpartikel erreichte für jedes Tensid einen bestimmten Maximalwert. An einem Beispiel konnte gezeigt werden, dass mit **ISA-Pr** als Surfmere größere Latexpartikel (150 nm) aufgebaut werden können. Die Polymerpartikel, die mit Hilfe der Emulsionspolymerisation hergestellt wurden, zeigten alle eine sehr gute Stabilität gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen sowie gegenüber Lösungen einwertiger Ionen. Die Stabilität gegenüber Lösungen zweiwertiger Ionen ist aber wegen der möglichen verbrückenden Koagulation nicht so gut.

Die mit Hilfe der **ISA**-Surfmere hergestellten Polymerpartikel wurden anschließend im dritten Teil der Arbeit an der Oberfläche funktionalisiert. Die Carboxylgruppen wurden mit Halogenderivaten verestert oder mit primären Aminen amidiert. Zur Charakterisierung der Ester bzw. der Amide wurden neben den titrimetrischen Verfahren (Polyelektrolyttitration und

konduktometrischer Titration) die IR- und UV-Spektroskopie, die Transmissionselektronenmikroskopie, die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie angewendet. Mit Hilfe dieser Methoden konnte gezeigt werden, dass die Reaktanden kovalent an der Partikeloberfläche gebunden werden. Als Anwendungsmöglichkeiten dieser modifizierten Partikel können die Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von kovalent gebundenen Farbstoffmolekülen in Betracht gezogen werden.

Weiterhin wurde auf die Anwendung der im dritten Teil der Arbeit synthetisierten Polymerpartikel bei der Herstellung von Immunoassays eingegangen. Als Erstes wurden Adsorptionsisothermen von Rinderserumalbumin in verschiedenen Medien ermittelt. Damit konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von Proteinen an der Partikeloberfläche je nach Medium und Oberflächenladung von den ionischen Wechselwirkungen, den hydrophoben Wechselwirkungen oder der Tendenz, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, dominiert wird. Die Adsorptionsisothermen zeigten, dass eine hohe Menge an Rinderserumalbumin an die Partikeloberfläche physikalisch gebunden werden kann. Deshalb wurde in den weiteren Untersuchungen ein zusätzliches nichtionisches Tensid der Dispersion hinzugefügt. Somit konnte die unspezifische Anbindung von Proteinen an der Polymeroberfläche reduziert werden. Des Weiteren wurde Rinderserumalbumin in Gegenwart des nichtionischen Tensids an der Oberfläche der carboxylmodifizierten Polymerpartikel angebunden. In dieser Arbeit wurde ein einfaches Immunoassay hergestellt. Dafür wurde Biotin an die Partikeloberfläche gebunden. Anschließend wurde die Koagulation der Biotin-Dispersion in Gegenwart von Avidin nachgewiesen und die Avidin-Nachweisgrenzen für unterschiedliche Biotin-Oberflächenkonzentrationen bestimmt.

Eine weitere Anwendung der in dieser Arbeit hergestellten Surfmere ist die Stabilisierung von Miniemulsionen für die Miniemulsionspolymerisation. Der Vorteil dieser Polymerisationsmethode besteht darin, dass Farbstoffe in den Partikel kovalent gebunden werden und dass die Konzentration an Farbstoff in den Partikel sehr einfach variiert werden kann. Im Laufe dieser Arbeit konnten Rylenefarbstoffe in Polystyrolpartikel stabilisiert werden. Diese „bunten“ – fluoreszenten Polymerpartikel werden bei der Einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung der Farbstoffmoleküle zusammen mit Polymerpartikeln, deren Oberfläche mit Rylenefarbstoffen modifiziert wurde, eingesetzt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die polymerisierbaren 5-n-Akoxyisophtalate eine neue Klasse von anionischen Surfmeren darstellen. Die Synthese dieser Substanzen ist sehr einfach, verläuft mit guten Ausbeuten und kann sehr einfach modifiziert werden, um unterschiedliche polymerisierbare Gruppen anzubinden. Die Anwendung dieser Substanzen in der Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation eröffnet einen sehr einfachen Weg für die Herstellung von carboxylfunktionalisierten Latexpartikeln. Der Vorteil der **ISA**-Surfmere besteht darin, dass mit nur einer einzigen Substanz sowohl der Partikelradius als auch die Oberflächenladungsdichte kontrolliert werden können. Dieses bietet einen Ansatzpunkt für weitere Synthesearbeiten, um für unterschiedliche Monomersysteme das **ISA**-Surfmere mit der geeigneten polymerisierbaren Gruppe herzustellen.

Die Funktionalisierung der **ISA**-Latexpartikel an der Oberfläche gelingt mit einfachen Methoden im wässrigen Medium. Wie an einem einfachen Beispiel gezeigt werden könnte, ist es möglich, mit Hilfe dieser Partikel Immunoassays herzustellen. Damit ist ein Anhaltspunkt für weitere Forschungsthemen gegeben, da es für jedes Antigen/Antikörper-Paar eine optimale Oberflächenkonzentration des gebundenen Partners gibt, bei der die Nachweiskonzentration des anderen Partners minimal ist.

Die Funktionalisierung der **ISA**-Polymerpartikel im Inneren ist mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation sehr einfach durchzuführen. Unter Einsatz dieser Methode können sehr einfach polymerisierbare Farbstoffe einzelmolekülspektroskopisch untersucht werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Analytische Meßverfahren und –geräte

6.1.1 Ringtensiometrie

Die Messung der Oberflächenspannung der Polymerdispersionen wurde mit einem Tensiometer KSV Sigma 703 der Firma Krüss bei RT durchgeführt.

Die Bestimmung der **CMC** der Tenside erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. K. Landfester am Max-Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung Golm, mit einem Prozesstensiometer K12 der Firma Krüss. Die logarithmische Zugabe der Tensidlösungen (1 g/l) in ein Vorlagevolumen von 50 ml erfolgte mit einem Dosimaten der Firma Metrohm. Nach jeder Zugabe wurde die Lösung 120 s gerührt. Anschließend wurde jede Konzentration zehnmal vermessen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

Die Tenside und die Polymerdispersionen wurden mit der DuNöuy-Ringmethode im korrigierten Modus untersucht.

6.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Bilder der Tensidmizellen und Latexteilchen wurden im Hellfeld an einem Gerät der Firma Zeiss, Modell EM 902 aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV.

Die Visualisierung der Tensidmizellen erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. G. Lieser am Max-Planck Institut für Polymerforschung Mainz. Dafür wurden Lösungen einer Konzentration oberhalb der **CMC** (ca. 4 Gew%) hergestellt. Ein Tropfen der Lösung wurde auf 600 Mesh-Kupfernetzchen mit Kohlenstofffilm aufgetragen. Die Probe wurde dann in flüssigem Propan eingefroren und anschließend in einer Hochvakuumgefrieretrocknungsanlage getrocknet. Die so präparierten Netzchen wurden anschließend sofort im TEM untersucht, um die Umordnung der Tensidmoleküle wegen der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Für die Messung der Größe der Einzelteilchen der Polystyrol-Latices wurden die Dispersionen 5000-fach verdünnt und auf Glasobjektträger aufgetragen. Danach wurden diese Proben bei Raumtemperatur getrocknet, in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (Balzers 250T)

mit **Pt/C** (das **Pt** wurde von Kohleelektroden verdampft) unter einem Winkel von 20° beschattet und anschließend mit Kohlenstoff in einem Winkel von 90° bedampft. Die so hergestellten Filme wurden auf **Cu**-Netzchen übertragen.

Für die Kontrastierung der Polybutylmethacrylat-Latices mit Phosphorwolframsäure wurden 10 Tropfen des zu untersuchenden Latex mit 40 ml **H₂O** versetzt. Ein Tropfen dieser verdünnten Dispersion wurde zu 1 ml Phosphorwolframsäurelösung (2 Gew%) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 min – 1 h wurde ein Tropfen dieser Mischung auf ein mit einem Kohlenstofffilm bedecktes **Cu**-Netz aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet.^[284]

Für die selektive Visualisierung der Carboxyl-Gruppen wurden 10 Tropfen des gereinigten Latex (mit Ionentauscher oder durch Ultrafiltration wobei bei dem letzten Spülvorgang eine sehr verdünnte **HCl**-Lösung - ca. 10⁻³ N - zum Latex hinzugefügt wurde) mit 40 ml Wasser versetzt. Ein Tropfen dieser verdünnten Dispersion wurde zu 1 ml Cäsiumhydroxidlösung (2 Gew%) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von ca. 1 h wurde eine Tropfen dieser Mischung auf ein mit einem **C**-Film bedecktes **Cu**-Netz aufgetragen und getrocknet.^[74]

In Zusammenarbeit mit Dr. G. Lieser am Max-Planck Institut für Polymerforschung Mainz wurden EELS Spektren an einem Gerät der Firma Zeiss, Modell EM 912 W, aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 100 kV.

Die Thiol-Funktionalisierten Latizes wurden 5000fach verdünnt und auf ein mit einem dünnen Kohlefilm (2-3 Å) bedecktes Glimmer-Plättchen aufgetropft. Danach wurde dieses bei RT getrocknet und der Kohlenstofffilm mit den getrockneten Latizes wurde auf ein **Cu**-Netzchen (600 Mesh) übertragen.

6.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die auf silanisierten Oberflächen chemisorbierten Latexteilchen wurden in Zusammenarbeit mit G. Glaßer am Max-Planck Institut für Polymerforschung in einem Niederspannungs-Hochauflösungs-Rasterelektronenmikroskop mit Feldelektronentransmission (LEO 1530 Gemini REM) untersucht. Der Vorteil dieses Gerätes besteht darin, dass die Proben ohne Metallbeschichtung direkt beobachtet werden können. Die Proben werden für die Untersuchung auf einen Aluminiumprobenteller aufgeklebt.

6.1.4 *Dynamische Lichtstreuung (DLS)*

Der hydrodynamische Radius der Tensidmizellen wurde mit einem Krypton-Ionenlaser (Spectra Physics Model 2025, $\lambda = 647,1$ nm) Goniometer ALV-SP81, Korrelator ALV-3000 und dem Auswerteprogramm Odil bestimmt. Die vermessenen Lösungen hatten eine Tensidkonzentration von 1,5% (m/m).

Die Routinemessung der Polymerteilchengröße erfolgte mit einem Zetasizer 5000 der Firma Malvern. Das Gerät arbeitet mit einem He-Ne-Laser und 62 Korrelationskanälen. Die Messungen wurden bei 25 °C unter einem Messwinkel von 90 °C durchgeführt. Die angegebenen Werte sind intensitätsgemittelte Daten. Die Proben wurden dafür 100fach mit Wasser verdünnt und mindestens zwei mal durch einen Spritzenvorfilter Millex®-HA (0,45 μm) filtriert und anschließend vermessen.

6.1.5 *Zetapotentialbestimmung*

Die Bestimmung der Zetapotentiale erfolgte mit einem Zetasizer 5000 der Firma Malvern. 50 μl einer gereinigten Dispersion (Ultrafree®-15 Centrifugen-Einheiten von Millipore) wurden mit 5 ml einer **KCl**-Lösung (0,001 N) verdünnt und anschließend mit 1 ml einer **KOH**-Lösung (ca. 1% m/m) versetzt. Die Einstellung des pH's erfolgte mit einer 1% **HCl**-Lösung. Die **KCl** Lösung diente dazu, eine weitgehend einheitliche Ionenstärke der Messlösungen zu gewährleisten.^[86]

6.1.6 *Partikelladung*

6.1.6.1 *Partikelladungsdetektor*

Die Titration der gereinigten Polymere (50 – 500 μl , je nach Feststoffgehalt der Probe) erfolgte mit einer Poly-diallyldimethylammoniumchlorid Lösung (0,001 mol/l) in einem Partikelladungsdetektor PCD 03 pH von Müttek. Der Titrand wurde mit einem Titrino 702 der Firma Metrohm hinzugefügt.

6.1.6.2 *Konduktometrische Titration*

Zur konduktometrischen Titration wurden ein Konduktometer 660, mit einer **Pt**-Elektrode, ein Titrierstand mit einem Dosimat 655 und ein Potentiograph E 536 von Metrohm benutzt.

1,0 – 1,5 g gereinigte Polymerdispersion wurden auf ca. 5 ml mit H₂O verdünnt. Diese Lösung wurde mit einer Spatelspitze **KCl** auf eine Leitfähigkeit von ca. 2,5 – 3,0 mS/cm und mit 0,1 N **KOH** (Titrisol®) auf einen pH von 12 eingestellt. Nach dem das Gemisch ca. 1 Stunde mit N₂ gespült wurde, wurde die Dispersion mit 0,1 N **HCl** (Titrisol®) unter einem leichten N₂ Durchfluß titriert. Die Rücktitration erfolgte mit 0,1 N **KOH** (Titrisol®). Für jedes Polymer wurden mindestens zwei Proben titriert. Die Titrierzyklen (Säure und danach Base) wurden mindestens 2 mal wiederholt. Die Titrationsgeschwindigkeit betrug 0,1 ml/min.

6.1.7 *SD-TOF-MS (Spontaneous Desorption Time of Flight Mass Spectrometry)*

Die SD-TOF-MS Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit S. Krämer am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz an einem MAIERL-Flugzeit-Massenspektrometer.^[285, 286]

Die Thiol-funktionalisierten Latizes (1,5 % Feststoff) wurden auf einer Gold-Oberfläche (Glas-Objektträger auf den Gold aufgedampft wurde) adsorbiert (Beschichten nach der Eintauchmethode – die Objektträger wurden für eine Woche in der Dispersion eingetaucht). Danach wurden die funktionalisierten Gold-Schichten im MAIERL-Flugzeit-Massenspektrometer (im SD-Modus) untersucht. Als Nullprobe diente eine Gold-Oberfläche, die mit einer nicht-funktionalisierten Polymerdispersion mit dem gleichen Feststoffgehalt wie die Thiol-funktionalisierte behandelt wurde.

6.1.8 *Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS)*

Die Durchführung der FCS Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. D. Lumma und A. Best am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz an einem LSM 510 Mikroskop der Firma Zeiss mit einer Confocor 2 Einheit für die Fluoreszenzkorrelationsfunktionen. Die Anregungswellenlänge betrug 514 nm. Die Auswertung der experimentell erhaltenen Korrelationsfunktion **G(τ)** wurde mit einer von Evotec entwickelten Software durchgeführt.

Das Probenvolumen (für die Messung) betrug 100 µl. Die gemessenen Dispersionen hatten eine Konzentration von ca. 1 Teilchen / $0,02 \cdot 10^{-15}$ l. Die Reaktionen vor der Messung wurden in 5 ml Reaktionsvolumen durchgeführt. Für die Reaktion wurden in Polystyrolreaktionsgefäße 171.65 µl Dispersion - **Lx 74** (Feststoffgehalt 12,33 %) - mit 0,719 mg **EDC** und Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 5 ml vermengt. Danach wurden die Gemische für eine Stunde bei RT geschüttelt. Zu den aktivierten Latizes wurden nach dieser Zeit je 250 µl Farbstofflösung, mit derjenigen **Amino-PMI**-Konzentration, um an der Partikeloberfläche höchstens 0,001; 0,002; 0,01; 0,02; 0,1; 0,2; 1; 2; 10; 20; 100; 200 oder 1000 Farbstoffmoleküle zu binden, hinzugefügt. Für die Amidierung wurden die Proben 15 h bei RT gerüttelt. Um den nicht reagierten Farbstoff zu entfernen, wurden die Gemische danach in Ultrafree®-15 Zentrifugen-Einheiten von Millipore (je zwei Zentrifugenzyklen) gereinigt. Nach der Zentrifugation wurde das Volumen der Gemische mit Wasser erneut auf 5 ml aufgefüllt. Anschließend wurden die Proben vermessen.

6.1.9 Dichtebestimmung

Die Dichte der Copolymerpartikel (bei 20 °C) wurde mit einem Dichteschwinger DMA 601 der Firma Anton Paar KG bestimmt. Es wurden mehrere Proben durch das Verdünnen des Ausgangslatex hergestellt. Mit dem Gerät wurde anschließend das Gewicht eines bestimmten Volumens gemessen (Dichte = Masse / Volumen).

Mit Gleichung 6-1^[287] kann daraus die Dichte des Polymers berechnet werden.

$$\rho_{\text{Latex}} = \rho_{\text{Wasser}} + c \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

ρ_{Latex} =	die gemessene Dichte der Dispersion
ρ_{Wasser} =	Dichte des Wassers unter den Messbedingungen
c =	Feststoffgehalt der Probe
ρ =	die zu bestimmende Dichte des Polymers

6.2 Präparationsvorschriften

6.2.1 Instrumentelle Analytik

Schmelzpunktbestimmung	Büchi Schmelzpunktapparatur. Die Werte sind unkorrigiert und wurden in offenen Kapillaren bestimmt
^1H und ^{13}C -NMR-Spektren	Bruker AMX 300
FD-Massenspektren	ZAB2-SE-FPD
Fluoreszenzspektren	SPEX Fluorolog 2 mit Xe-Bogenlampe Osram XBO 450 W, Emissionsdetektor Hamamatsu PMT R508
IR-Spektren	Nicolet FT-IR 320 (KBr -Presslinge)
UV-Spektren	Perkin-Elmer Lambda 15

6.2.2 Synthese der Tenside

6.2.2.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Lösungsmittel: Alle Lösungsmittel wurden in p.A.-Qualität eingesetzt und falls erforderlich nach den gängigen Methoden absolutiert. **THF** wurde über Kalium getrocknet und anschließend destilliert. **DMF** und Pyridin wurden über Molsieb 4Å für mehrere Tage getrocknet.

Inertbedingungen: Die Apparaturen wurden im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt.

Chromatographie: Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgelbeschichteten Fertigfolien 60 F 254 der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte über die Fluoreszenzlöschung des Leuchtindikators bei 254 nm, beziehungsweise anhand der Eigenfluoreszenz bei 366 nm oder nach der Behandlung mit einer Lösung aus 1 ml p-Anisaldehyd, 20 ml

Essigsäure, 210 ml **EtOH** und 10 ml **H₂SO₄** (98%) und der thermischen Entwicklung der DC-Platten. Für die säulenchromatografische Trennung wurde Kieselgel der Größe 0,04 – 0,063 mm (Fa.Fluka) verwendet.

Reagenzien: Die Ausgangssubstanzen für die Synthesen wurden in den kommerziell erhältlichen Qualitäten verwendet oder falls nötig gereinigt.

6.2.2.2 Allgemeine Arbeitsanleitungen

AA1: Allgemeine Arbeitsvorschrift für Phenolkupplungen

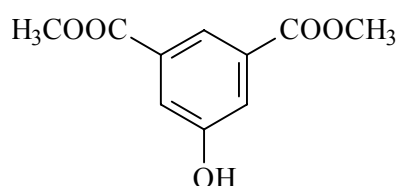
Ein Äquivalent des Phenols wird mit 2 Äquivalenten K₂CO₃ je phenolischer OH-Gruppe in DMF eingetragen (ca. 10% Gewicht) und unter Argonatmosphäre 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Danach wird 1 Äquivalent des Alkylierungsreagenz zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz (unter DC-Kontrolle) weitergerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert, und die erhaltene organische Phase wird 3 mal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie oder Umkristallisation gereinigt.

AA2: Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verseifungen von aromatischen Carbonsäureestern

Ein Äquivalent der aromatischen Säure wird mit 2 Äquivalenten KOH je Carbonsäureestergruppe in wässrigem Ethanol (EtOH:H₂O = 1:1 Volumen) gelöst. Die 10%-ige Lösung wird bei 80 °C vollständig verseift (DC-Kontrolle). Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel weitgehend im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit konzentrierter HCl auf pH 1 angesäuert. Die ausgefallene Säure wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus EtOH oder MeOH gereinigt.

6.2.2.3 Synthesevorschriften

Angaben der chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ) erfolgen in parts per million (ppm). Es wird gegen das Signal der Protonen aus dem Restgehalt an nichtdeutერიertem Lösungsmittel referenziert.^[288]

Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (1)

Zu einer Lösung aus 30 g (0,165 mol) 5-Hydroxyisophthalsäure in 180 ml MeOH werden 2 ml konzentrierte H_2SO_4 zugetropft. Die Lösung wird 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird 2 mal aus MeOH umkristallisiert.^[289] 32,95 g (95% d. Th.) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (1) werden als weißer Feststoff isoliert.

Schmelztemperatur: 150 °C

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, Aceton)

δ = 8.05 (s, 1H, C_2ArH), 7.64 (s, 2H, C_4ArH), 3.88 (s, 6H, CO_2CH_3).

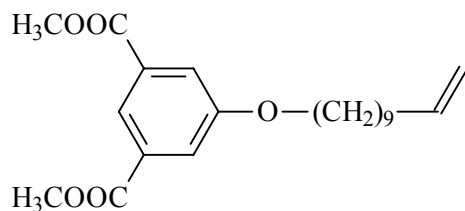
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, Aceton)

δ = 165.9 (CO_2CH_3), 157.9, 132.3, 121.6, 120.5 (Phenyl), 52.1 (CO_2CH_3).

Elementaranalyse

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (210,18): berechnet (%): C 57.14, H 4.80,

gefunden (%): C 57.26, H 4.82

Dimethyl-5-(10-undecenyl)isophthalat (3)

7,31 g (34,8 mmol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat (1) werden mit 9,66 g (70 mmol) K_2CO_3 in 100 ml DMF eine Stunde bei 80 °C gerührt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 8,12g (34,8 mmol) 1-Brom-10-undecen (2) in 30 ml DMF zugetropft und die Reaktion wird gemäß AA1 durchgeführt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird aus MeOH umkristallisiert. Man erhält 10,72 g (85 % d. Th.) (3) als weißen Feststoff.^[20]

Schmelztemperatur: 30 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_3$)

δ = 8.11 (s, 1H, C_2ArH), 7.60 (s, 2H, C_4ArH), 5.75 (ddt, 1H, $CH=CH_2$, $^3J_{H-H \text{ trans}} = 16,9$ Hz, $^3J_{H-H \text{ cis}} = 10,3$ Hz) 4.93 – 4.80 (m, 2H, $CH=CH_2$), 3.90 (t, 2H, $-O-CH_2-$, $^3J_{H-H} = 6.3$ Hz) 3.83 (s, 6H, CO_2CH_3), 1.94 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 1.69 (m, 2H, $-OCH_2CH_2$), 1.40 – 1.10 (m, 12H, CH_2)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$)

δ = 165.8 (CO_2CH_3) 159.0, 131.4, 122.5, 119.5 (Phenyl), 138.8, 113.9 ($CH=CH_2$), 68.3 ($-O-CH_2-$) 52.0 (CO_2CH_3), 33.6 ($CH_2CH=CH_2$), 25.9 – 29.5 (Alkyl)

FD-Massenspektrum

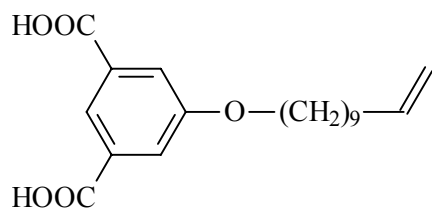
m/z [ue^{-1}] = 362,5 (100%, M^+)

Elementaranalyse

$C_{21}H_{30}O_5$ (362,47)

berechnet (%): C 69.59, H 8.34

gefunden (%): C 69.62, H 8.51

5-(10-Undecenyl)isophthalsäure (4)

Nach der Vorschrift AA2 werden 10 g (27,59 mmol) (3) mit 6,2 g (110,36 mmol) KOH in 100 ml wässrigem Ethanol verseift. Nach der Aufarbeitung erhält man 8,3 g (90% d. Th.) 5-(10-Undecenyl)isophthalsäure (4) als weißen Feststoff.

Schmelztemperatur: 180 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, THF)

δ = 8.26 (s, 1H, C₂ArH), 7.76 (s, 2H, C₄ArH), 5.82 (ddt, 1H, CH=CH₂, J_{H-H trans} = 16,9 Hz, J_{H-H cis} = 10,3 Hz), 5.04 – 4.92 (m, 2H, CH=CH₂), 4.09 (t, 2H, -O-CH₂-, J_{H-H} = 6.3 Hz), 2.07 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 1.84 (m, 2H, -OCH₂CH₂), 1.40 – 1.20 (m, 12H, CH₂).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, THF)

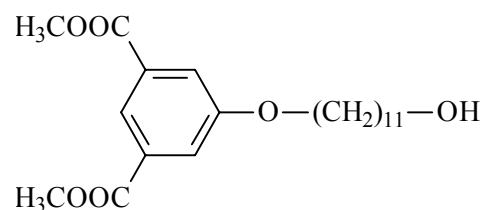
δ = 166.2 (CO₂CH₃) 158.0, 132.5, 122.5, 118.9 (Phenyl), 138.6, 114.2 (CH=CH₂), 68.0 (-O-CH₂-), 32.9 (CH₂CH=CH₂), 25.9 – 29.5 (Alkyl).

FD-Massenspektrum

m/z [ue⁻¹] = 334,2 (100%, M⁺)

Elementaranalyse

C ₁₉ H ₂₆ O ₅ (334,41)	berechnet (%): C 68.24, H 7,84
	gefunden (%): C 68.62, H 7.82

Dimethyl-5-(11-hydroxyundecyloxy)isophthalat (6)

15 g (71,42 mmol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat werden nach der Vorschrift AA1 mit 19,74 g (143 mmol) K_2CO_3 in 300 ml DMF bei 80 °C suspendiert. Nach der Phenolatbildung werden 17,98 g (71,57 mmol) 11-Bromundecanol (5) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird danach 12 h bei 80 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung und der Umkristallisation aus EtOH erhält man 20,38 g (53,56 mmol) DC-reines Produkt (6).^[147]

Schmelztemperatur: 69 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_3$)

δ = 8.26 (s, 1H, C_2ArH), 7.74 (s, 2H, C_4ArH), 4.04 (t, 2H, Ar-O- CH_2 -, $^3J_{H-H}$ = 6.3 Hz), 3.94 (s, 6H, CO_2CH_3), 3.64 (t, 2H, HO- CH_2 -, $^3J_{H-H}$ = 6. Hz), 1.80 (m, 2H, Ar-O CH_2CH_2), 1.65 – 1.20 (m, 16H, CH_2)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$)

δ = 166.22 (CO_2CH_3), 159.22, 131.68, 122.73, 119.83 (Phenyl), 68.3 (Ar-O- CH_2 -), 63.0 (HO- CH_2), 52.0 (CO_2CH_3), 32.79 – 25.71 (CH_2)

FD-Massenspektrum

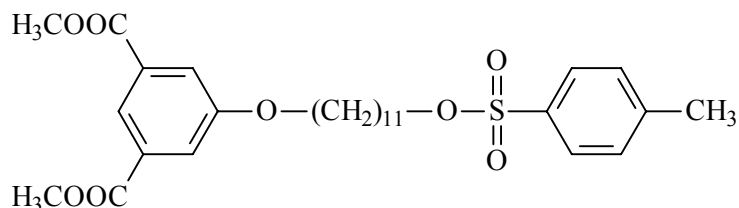
m/z [ue^{-1}] = 380,2 (100%, M^+)

Elementaranalyse

$C_{21}H_{32}O_6$ (380,48)

berechnet (%): C 66.29, H 8.48

Gefunden (%): C 65.77, H 8.69

3,5-Bis(methoxycarbonyl)phenoxy-11-undecyl-4-toluolsulfonat (7)

4,55 g (11,95 mmol) **(6)** werden in 75 ml CH_2Cl_2 unter Inertgasatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,83 g (35,85 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und es werden unter Eiskühlung 5,8 ml (71,7 mmol) trockenes Pyridin zugetropft. Die Reaktion wird nach 12 h durch die Zugabe von eiskalter wässriger HCl (10 g Eis und 5 ml konz. HCl) abgebrochen. Das Zweiphasengemisch wird 1 h bei RT gerührt und anschließend im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Danach wird die organische Phase zwei mal mit je 100 ml einer 1 N HCl-, 2 mal mit je 20 ml einer 2 N NaOH-Lösung und drei mal mit je 30 ml H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und eindampfen der organischen Phase wird das Rohprodukt (7,4 g) säulenchromatographisch an 700 g Kieselgel (PE/EE=5/1) gereinigt. Man erhält 3,96 g (62% d. Th.) des Produktes **(7)** als weißen Feststoff.^[133]

Schmelztemperatur: $75\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3)

$\delta = 8.26$ (s, 1H, C_2ArH), 7.79 (d, 2H, ArH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}$), 7.73 (s, 2H, C_4ArH), 7.33 (d, 2H, ArH), 4.03 (t, 2H, Ar-O- CH_2 -, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5\text{ Hz}$), 3.93 (s, 6H, CO_2CH_3), 2.45 (s, 3H, Ar CH_3), 1.80 (m, 2H, Ar-O CH_2CH_2), $1.65 - 1.20$ (m, 16H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CDCl_3)

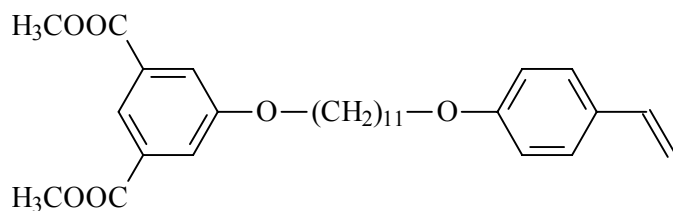
$\delta = 166.17$ (CO_2CH_3) 159.21 , 144.55 , 133.30 , 131.68 , 129.74 , 127.83 , 122.71 , 119.83 , 111.18 (Phenyl), 70.65 , 68.3 (Ar-O- CH_2 -), 52.0 (CO_2CH_3), $29.42 - 25.71$ (CH_2).

FD-Massenspektrum

m/z [ue^{-1}] = 534.5 (100%, M^+)

ElementaranalyseC₂₈H₃₈O₈S (534.67) berechnet (%): C 62.90, H 7.16

gefunden (%): C 62.81, H 7.18

Dimethyl-5-(11-(4-vinylphenoxy)undecyloxy)isophthalat (9)

Nach der Vorschrift **AA1** werden 2,89 g (24 mmol) 4-Vinylphenol (8)^[290] in 50 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,85 g (48 mmol) K₂CO₃ hinzugefügt. Das Gemisch wird 1 h bei 70 °C gerührt. Danach werden der Suspension 12,83 g (24 mmol) (7), gelöst in 20 ml DMF, hinzugefügt. Das Gemisch wird 15 h bei 70 °C gerührt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (12 g) wird säulenchromatographisch (CH₂Cl₂/PE = 1/9) gereinigt. Man erhält 7,72 g (67% d. Th.) des Zielmoleküls Dimethyl-5-(11-(4-vinylphenoxy)undecyloxy)-isophthalat (9) als weißen Feststoff.

Schmelztemperatur: 45 °C¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃)

δ = 8.23 (s, 1H, C₂ArH), 7.71 (s, 2H, C₄ArH), 7.32 (d, 2H, ArH, J_{H-H}=8.4 Hz), 6.65 (d, 2H, ArH, ³J_{H-H}=8.0 Hz), 6.01 (dd, 1H, Ph-CH=CH_{cis}H_{trans}, ³J_{H-H} = 11.0, 17.5 Hz), 5.57 (dd, 1H, Ph-CH=CH_{cis}H_{trans}, ³J_{H-H} = 18.7 Hz), 5.02 (dd, 1H, Ph-CH=CH_{cis}H_{trans}, ³J_{H-H} = 11.4 Hz), 4.03 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 4.01 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 3.96 (s, 6H, CO₂CH₃), 1.70 – 1.20 (m, 18H, CH₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃)

δ = 166.23 (CO₂CH₃) 159.28, 136.31, 131.74, 130.28, 127.34, 122.76, 119.87, 114.54, 111.37 (Phenyl), 68.66, 68.09 (Ar-O-CH₂-), 52.34 (CO₂CH₃), 29.52 - 25.96 (CH₂).

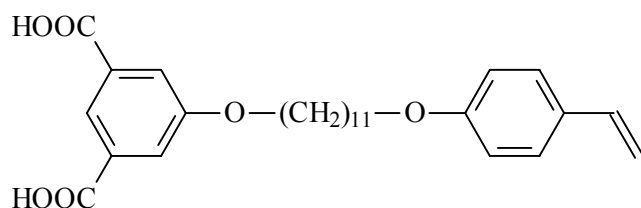
FD-Massenspektrum

$m/z [ue^{-1}] = 482,4 (100\%, M^+)$

Elementaranalyse

$C_{29}H_{38}O_6$ (482.61) berechnet (%): C 72.17, H 7.94

gefunden (%): C 71,57, H 8,05

5-(11-(4-Vinylphenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (12)

Nach der Vorschrift AA2 werden 7 g (14,4 mmol) Dimethyl-5-(11-(4-vinylphenoxy)-undecyloxy)isophthalat (**9**) in wässrigem Ethanol verseift. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus EtOH werden 5,45 g (83% d. Th.) Produkt 5-(11-(4-Vinylphenoxy)-undecyloxy)isophthalsäure (**12**) erhalten.

Schmelztemperatur: 110 °C

 1H -NMR-Spektrum (300 MHz, THF)

$\delta = 8.24$ (s, 1H, C_2ArH), 7.72 (s, 2H, C_4ArH), 7.32 (d, 2H, ArH, $^3J_{H-H}=8.8$ Hz), 6.81 (d, 2H, ArH, $^3J_{H-H}=8.8$ Hz), 6.63 (dd, 1H, Ph-CH=CH_{cis}H_{trans}, $^3J_{H-H} = 10.7, 17.9$ Hz), 5.57 (dd, 1H, Ph-CH=CH_{cis}H_{trans}, $^3J_{H-H} = 18.7$ Hz), $5,18$ (dd, 1H Ph-CH=CH_{cis}H_{trans}, $^3J_{H-H} = 11.8$ Hz), 4.05 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, $^3J_{H-H} = 6.0$ Hz), 3.94 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, $^3J_{H-H} = 6.0$ Hz), 1.80 (m, 4H, Ar-OCH₂CH₂), $1.65 - 1.20$ (m, 18H, CH₂)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, THF)

$\delta = 166.48$ (CO_2H) $159.82, 137.06, 133.07, 130.76, 127.65, 123.43, 119.82, 114.76, 110.66$ (Phenyl), $68.77, 68.17$ (Ar-O-CH₂-), $30.12 - 25.94$ (CH₂)

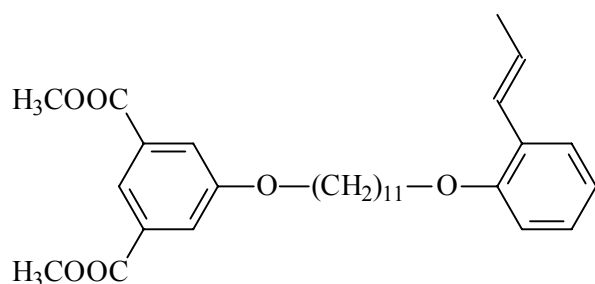
FD-Massenspektrum

m/z [ue^{-1}] = 454,0 (100%, M^+)

Elementaranalyse

$C_{27}H_{34}O_6$ (454.56) berechnet (%): C 71.34, H 7.54

gefunden (%): C 71,27, H 7,31

Dimethyl-5-(11-[2-(prop-1-enyl)phenoxy]undecyloxy)isophthalat (11)

Nach der Vorschrift AA1 werden 3,22 g (24 mmol) 2-Propenylphenol (cis/trans Gemisch) **(10)** in 50 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,85 g (48 mmol) K_2CO_3 hinzugefügt. Das Gemisch wird 1 h bei 70 °C gerührt. Danach werden der Suspension 12,83 g (24 mmol) **(7)** gelöst in 20 ml DMF hinzugefügt. Das Gemisch wird 15 h bei 70 °C gerührt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (12 g) wird säulenchromatographisch ($CH_2Cl_2/PE = 1/9$) gereinigt. Man erhält 7,15 g (60% d. Th.) des Zielmoleküls Dimethyl-5-(11-[2-(prop-1-enyl)phenoxy]undecyloxy)isophthalat **(11)** als öligen Rückstand, der nach einiger Zeit kristallisiert.

Schmelztemperatur: 29 °C

 1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$)

δ = 8.24 (s, 1H, C_2 -ISA-H), 7.71 (s, 2H, C_4 -ISA-H), 7.37 (dd, 1H, ArC_3H , $^3J_{H-H} = 8.4, 1.6$ Hz), 7.12 (m, 1H, ArC_5H , $^3J_{H-H} = 6.3, 9.1$ Hz), 6.84 (m, 2H, $ArC_{4,6}H$, $^3J_{H-H} = 7.9, 8.22$ Hz), 6.70 (dd, 1H, $Ph-CH_{trans}=C$, $^3J_{H-H} = 17.3$ Hz), 6.55 (dd, 1H, $Ph-CH_{cis}=C$, $^3J_{H-H} = 13.8$ Hz), 6.22 (m, 1H, $=CH_{trans}CH_3$, $^3J_{H-H} = 2.5, 6.6, 6.7$ Hz), 5.79 (m, 1H, $=CH_{cis}CH_3$, $^3J_{H-H} = 6.9, 4.75, 1.95$ Hz), 4.03 (t, 2H, $Ar-O-CH_2-$, $^3J_{H-H} = 6.5$ Hz), 4.01 (t, 2H, $Ar-O-CH_2-$, $^3J_{H-H} = 6.5$ Hz), 3.92 (s, 6H, CO_2CH_3), 1.87 (dd, 3H, $=CH-CH_3$, $^3J_{H-H} = 1.6, 5.05$ Hz), 1.70 – 1.20 (m, 18H, CH_2)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3)

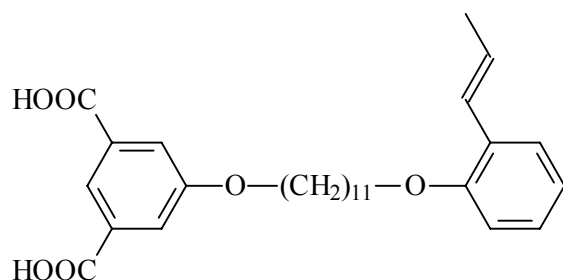
$\delta = 166.15$ (CO_2CH_3) 159.22, 155.93, 131.68, 130.01, 127.40, 126.32, 126.02, 125.80, 122.70, 120.43, 119.80, 111.94 (Phenyl), 68.59, 68.33 (Ar-O- CH_2 -), 52.30 (CO_2CH_3), 29.50 - 25.92 (CH_2), 18.90 ($=\text{C}-\text{CH}_3$).

FD-Massenspektrum

m/z [ue^{-1}] = 496,2 (100%, M^+)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (496.64) berechnet (%): C 72.55, H 8.12
 gefunden (%): C 72,31, H 8,94

5-(11-(2-(Prop-1-enyl)phenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (13)

Nach der Vorschrift AA2 werden 7 g (14,1 mmol) Dimethyl-5-(11-[2-(prop-1-enyl)phenoxy]-undecyloxy)isophthalat (11) in wässrigem Ethanol verseift. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus EtOH werden 5,61 g (85% d. Th.) Produkt (**13**) erhalten.

Schmelztemperatur: 115 °C

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, THF)

$\delta = 8.24$ (s, 1H, C_2 -ISA-H), 7.72 (s, 2H, C_4 -ISA-H), 7.35 (dd, 1H, ArC_3H , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.1, 1.53$ Hz), 7.07 (m, 1H, ArC_5H , $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 1.53, 6.9, 8.8$ Hz), 6.85 (m, 2H, $\text{ArC}_{4,6}\text{H}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.6, 7.6, 8.8$ Hz), 6.72 (dd, 1H, $\text{Ph}-\text{CH}_{\text{trans}}=\text{C}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 1.89, 14.1$ Hz), 6.53 (dd, 1H, $\text{Ph}-\text{CH}_{\text{cis}}=\text{C}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 1.5, 9.9$ Hz), 6.20 (m, 1H, $=\text{CH}_{\text{trans}}\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.7, 6.4, 6.5$ Hz), 5.71 (m, 1H, $=\text{CH}_{\text{cis}}\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} =$

7.2, 4.6, 2.3 Hz), 4.05 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 3.95 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.85 (dd, 3H, =CH-CH₃, ³J_{H-H} = 1.9, 4.95 Hz), 1.70 – 1.20 (m, 18H, CH₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, THF)

δ = 166.31 (CO₂H) 159.62, 156.27, 132.88, 130.06, 127.77, 126.47, 126.30, 125.13, 123.23, 120.45, 119.61, 112.06 (Phenyl), 68.56, 68.33 (Ar-O-CH₂-), 29.92 - 25.95 (CH₂), 18.46 (=C-CH₃).

FD-Massenspektrum

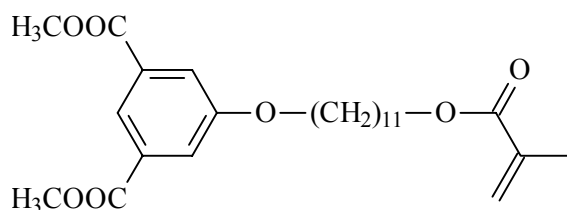
m/z [ue⁻¹] = 468,2 (100%, M⁺)

Elementaranalyse

C₂₈H₃₆O₆ (468.58) berechnet (%): C 71.77, H 7.74

 gefunden (%): C 71,24, H 7,82

Dimethyl-5-(11-(1-methacryloxy)oxyundecylen)isophthalat (15)



Zu einer Lösung aus 4 g (10,52 mmol) (6) in 20 ml trockenem THF werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss 1,7 ml (21,04 mmol) trockenes Pyridin eingetragen. Das Gemisch wird unter Ar auf 0 °C gekühlt. Danach wird eine Lösung aus 2,05 ml (21,04 mmol) Methacrylchlorid und 20 ml trockenem THF langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und danach 12 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch vorsichtig mit eisgekühlter HCl (1N) auf pH = 1 angesäuert und in einem Scheidetrichter mit 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird noch 2 mal mit je 50 ml 1N HCl-Lösung und ein mal mit 50 ml einer wässrigen NaHCO₃-Lösung gewaschen. Danach wird die Lösung mit MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird aus MeOH umkristallisiert. Man erhält 3,07 g (65 % d. Th.) Dimethyl-5-(11-(1-methacryloxy)oxyundecylen)isophthalat (15) als weißen Feststoff.^[20, 291]

Schmelztemperatur: 40 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃)

δ = 8.26 (s, 1H, C₂ArH), 7.70 (s, 2H, C₄ArH), 6.06 (s, 1H, O-CO(CH₃)=CH_{cis}H_{trans}), 5.51 (s, 1H O-CO(CH₃)=CH_{cis}H_{trans}), 4.10 (t, 2H, CH₂-O-CO, ³J_{H-H} = 6.5), 4.00 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 3.90 (s, 6H, CO₂CH₃), 1.95 (s, 3H, -O-CO(CH₃)=), 1.77 (m, 2H, CH₂-CH₂-O-CO, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.64 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.50 – 1.20 (m, 14H, CH₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃)

δ = 167.52 (-O-CO-C=), 166.21 (CO₂CH₃), 159.28, 131.74, 122.76, 119.87 (Phenyl), 136.53 (-O-CO-C=), 125.00 (-O-CO-C=CH₂), 68.66 (Ar-O-CH₂-), 64.85 (CH₂-O-CO), 52.34 (CO₂CH₃), 29.52 - 25.96 (CH₂), 18,33 (-O-CO-C(CH₃)=)

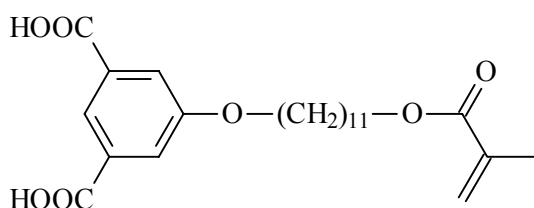
¹H-NMR- FD-Massenspektrum

m/z [ue⁻¹] = 448,0 (100%, M⁺)

Elementaranalyse

C₂₅H₃₆O₇ (448.55) berechnet (%): C 66.94, H 8.09
 gefunden (%): 67.14 C, 8.17 H

5-(11-(1-Methacryloxy)oxyundecylen)isophthalsäure (16)



Unter Rückfluss werden unter Argonatmosphäre 7,09 g (53 mmol) wasserfreies LiI in 50 ml Pyridin gelöst. Anschließend werden 2,34 g (5,3 mmol) (15) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch gekühlt

und das Pyridin im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml (2N) HCl gelöst und 3 mal mit je 50 ml EE extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (EE/PE/Essigsäure = 3/7/0,5) gereinigt. Man erhält 1,3 g (60 % d. Th.) (16) als weißes Pulver.^[146, 292]

Schmelztemperatur: 80 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₃OD)

δ = 8.22 (s, 1H, C₂ArH), 7.72 (s, 2H, C₄ArH), 6.06 (s, 1H, O-CO(CH₃)=CH_{cis}H_{trans}), 5.58 (s, 1H O-CO(CH₃)=CH_{cis}H_{trans}), 4.13 (t, 2H, CH₂-O-CO, ³J_{H-H} = 6.5), 4.06 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.91 (s, 3H, -O-CO(CH₃)=), 1.74 (m, 2H, CH₂-CH₂-O-CO, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.65 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 1.50 – 1.30 (m, 14H, CH₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₃OD): δ = 168.92 (CO₂H), 168.72 (-O-CO-C=), 160.58, 133.64, 124.11, 120.70 (Phenyl), 137.89 (-O-CO-C=), 125.79 (-O-CO-C=CH₂), 69.66 (Ar-O-CH₂-), 65.85 (CH₂-O-CO), 20.52 - 26.96 (CH₂), 18,43 (-O-CO-C(CH₃)=).

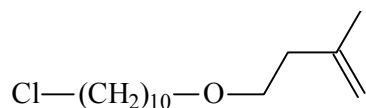
¹H-NMR- FD-Massenspektrum

m/z [ue⁻¹] = 420,2 (100%, M⁺)

Elementaranalyse

C₂₃H₃₂O₇ (420,50) berechnet (%): C 65.70, H 7.67
 gefunden (%): C 65.60, H 7.59

10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-chlorodecan (19)



1,08 g (12,5 mmol) 3-Methyl-3-buten-1-ol (18) und 10,56 g (50 mmol) 1,10-Dichlorodecan (17) werden mit 0,803 g Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (40 Gew%) gemischt. Die

Lösung wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 5 g einer 50 Gew%-igen NaOH unter sehr heftigem Rühren versetzt. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt und weitere 16 h gerührt. Das Gemisch wird anschließend in einem Scheidetrichter gebracht, die organische Phase mit 20 ml CH₂Cl₂ verdünnt und 3 mal mit ca. 50 ml H₂O gewaschen. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird über ca. 350 g Kieselgel säulenchromatographisch (PE/CH₂Cl₂ = 9,2/0,8) gereinigt. Man erhält 2,42 g (74% d. Th.) Produkt 10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-chlorodecan (**19**) als eine transparente Flüssigkeit.^[149]

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃)

δ = 4.71 (d, 2H, =CH₂), 3.75 (m, 4H, CH₂-O-CH₂, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 3.6 (t, 4H, CH₂-Cl, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 2.25 (t, 2H, CH₂-C=), 1.99 – 1.90 (m, 5H, CH₂-CH₂-Cl, CH₃-C=), 1.62 – 1.30 (m, 14H, CH₂)

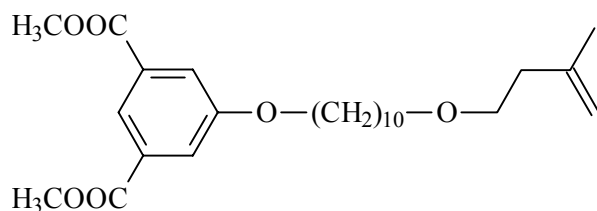
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CHCl₃)

δ = 142.93 (-C=), 111.18 (=CH₂), 70.91, 69.28 (CH₂-O-CH₂), 44.98 (CH₂-Cl), 37.78 (=C-CH₂), 32.60, 29.66, 29.40, 29.35, 26.82, 26.12 (CH₂), 22.68 (=C-CH₃)

Elementaranalyse

C₁₅H₂₉ClO (260,84) berechnet (%): C 69.07, H 11.21
 gefunden (%): C 69.07, H 11.19

Dimethyl-5-[10-(3-methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen]isophthalat (20)



Nach der Vorschrift AA1 werden 1,95 g (9,28 mmol) Dimethyl-5-hydroxyisophthalat in 50 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden 2,57 g (18,56 mmol) K₂CO₃ hinzugefügt. Das Gemisch wird 1 h bei 80 °C gerührt. Danach werden der Suspension 2,42 g (9,28 mmol) 10-

(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-chlorodecan (**19**) gelöst in 20 ml DMF hinzugefügt. Das Gemisch wird 15 h bei 80 °C gerührt. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wird aus EtOH umkristallisiert. Man erhält 2,30 g (57% d. Th.) des Zielmoleküls Dimethyl-5-[10-(3-methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen]isophthalat (**20**) als weißen Feststoff.

Schmelztemperatur: 39 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃)

δ = 8.23 (s, 1H, C₂ArH), 7.71 (s, 2H, C₄ArH), 4.71 (d, 2H, =CH₂), 4.01 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 3.91 (s, 6H, CO₂CH₃), 3,5 (m, 4H, CH₂-O-CH₂, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 3,4 (t, 4H, CH₂-Cl, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 2.28 (t, 2H, CH₂-C=), 1.78 – 1.55 (m, 5H, CH₂-CH₂-O-Ar, CH₃-C=), 1.45 – 1.18 (m, 14H, CH₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CHCl₃)

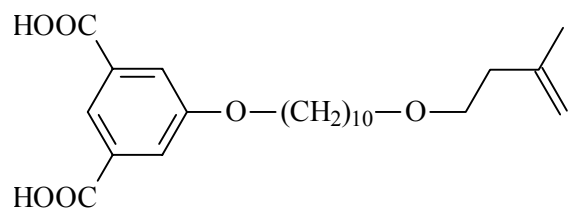
δ = 166.15 (CO₂CH₃), 143.08 (-C=), 159.8, 133.08, 123.02, 119.80, 111.03 (Phenyl), 111.18 (=CH₂), 70.91, 69.28, 68.76 (CH₂-O-CH₂, CH₂-O-Ar), 37.78 (=C-CH₂), 32.60, 29.66, 29.40, 29.35, 26.82, 26.12 (CH₂), 22.68 (=C-CH₃)

¹H-NMR- FD-Massenspektrum

m/z [ue⁻¹] = 434,2 (100%, M⁺)

Elementaranalyse

C ₂₅ H ₃₈ O ₆ (434,57)	berechnet (%): C 69.10, H 8.81
	gefunden (%): C 69.10, H 8.96

5-[10-(3-Methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen]isophthalsäure (21)

Nach der Vorschrift **AA2** werden 2,31 g (5,29 mmol) Dimethyl-5-[10-(3-methylbut-3-enyl)oxy-1-oxydecylen]isophthalat (20) in wässrigem Ethanol verseift. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus EtOH werden 1,85 g (86% d. Th.) Produkt (21) als weißer Feststoff erhalten.

Schmelztemperatur: 98 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃)

δ = 8.24 (s, 1H, C₂ArH), 7.72 (s, 2H, C₄ArH), 4.67 (d, 2H, =CH₂), 4.05 (t, 2H, Ar-O-CH₂-, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 3.46 (m, 4H, CH₂-O-CH₂, ³J_{H-H} = 6.1 Hz), 3.36 (t, 4H, CH₂-Cl, ³J_{H-H} = 6.5 Hz), 2.24 (t, 2H, CH₂-C=), 1.82 – 1.78 (m, 5H, CH₂-CH₂-O-Ar, CH₃-C=), 1.45 – 1.18 (m, 14H, CH₂)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CHCl₃)

δ = 167.18 (CO₂H), 144.51 (-C=), 160.52, 133.76, 124.12, 120.50, 111.73 (Phenyl), 111.18 (=CH₂), 71.79, 70.61, 69.46 (CH₂-O-CH₂, CH₂-O-Ar), 39.09 (=C-CH₂), 31.89, 30.83, 30.74, 30.62, 30.41, 27.52, 27.23 (CH₂), 23.29 (=C-CH₃)

¹H-NMR- FD-Massenspektrum

m/z [ue⁻¹] = 406,2 (100%, M⁺)

Elementaranalyse

C₂₃H₃₄O₆ (406,51)

berechnet (%): C 67.96, H 8.43

gefunden (%): C 66.92, H 8.46

6.3 Emulsionspolymerisation und Miniemulsionspolymerisation

6.3.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Monomere:	werden vor der Polymerisation für die Entfernung der Inhibitoren destilliert und anschließend im Kühlfach gelagert
Wasser:	aufbereitet mit einer Millipore-Anlage CPMQIK05D2 MilliQ Plus 185
Schutzgas:	Argon
Initiator:	$K_2S_2O_8$, wurde ohne Vorreinigung eingesetzt AIBN, wurde aus Diethylether umkristallisiert

6.3.2 Emulsionspolymerisation

6.3.2.1 Batch-Verfahren

Die Emulsionspolymerisation wird in einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einer Argoneinleitung, KPG-Rührer und einem Rückflusskühler, durchgeführt. Variierende Mengen an Tensid werden mit 1,25 mol KOH - als wässrige 1 N Lösung - pro **COOH**-Gruppe neutralisiert. Diese Lösung wird mit der entsprechenden Menge H_2O (bis zu Feststoffgehalt der Polymerdispersion von ca. 13-14%) verdünnt. Unter einer schwachen Ar-Spülung wird das Gemisch 30 min bei 600 rot/min gerührt. Danach wird die entsprechende Menge Monomer hinzugefügt und die sich bildende Emulsion wird auf die in Abschnitt **4.2.1.1** angegebene Temperatur (50 – 80°C) temperiert. Anschließend (ca. 30 min nach der Monomerzugabe) wird der in 2-3 ml sauerstofffreiem Wasser gelöste Initiator (0,5 mol% bezogen auf das Monomere) sehr schnell unter Argongegenstrom hinzugefügt. Die Polymerisation wird nach 24 h gestoppt und die Dispersion über einen Faltenfilter filtriert.

6.3.2.2 *Semikontinuierliches Verfahren*

Die Vorgehensweise bleibt die gleiche wie im vorigen Abschnitt mit dem Unterschied, dass nach einer Zeit von 40 min ab der Initiierung das zweite Tensid als wässrige Lösung mit der angegebenen Konzentration (Abschnitt 4.2.1.2) hinzugefügt wird.

6.3.2.3 *Saat-Polymerisation – Zweistufenprozess*

2 g gereinigte Dispersion **Lx 93** (Feststoffgehalt 17,37%) wird in 20 ml Wasser in einem doppelwandigen Glasreaktor mit KPG-Rührer, Gaseinleitung und Kühler eingetragen. Das Gemisch wird 30 min unter Schutzgas auf 80 °C temperiert. Danach wird eine Lösung aus 4,1 g KOH (1N), 150 mg K₂S₂O₄, 510 mg 5-(11-(2-(Prop-1-enyl)phenoxy)undecyloxy)isophthalsäure (**13**) und 5 g entgastem Wasser während einer Zeit von 5 h mit Hilfe einer Spritzenpumpe unter Ar-Gegenstrom dazugegeben. Über eine zweite Zuleitung (ebenfalls eine Spritzenpumpe) werden 8,16 g Styrol gleichzeitig und über den gleichen Zeitraum (5 h) zudosiert. Nach dem die Zugabe über die beiden Spritzenpumpen beendet ist, wird das Gemisch weitere 3 h bei der gleichen Temperatur gerührt. Anschließend wird die Polymerisation durch Abkühlen gestoppt. Die Dispersion wird nach dem Abkühlen, über einen ~~Dialysierapparat~~ ^{Diälysefilter} geleitet. wurde in Zusammenarbeit mit U. Pawelzik am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz durchgeführt.

6.3.3 *Miniemulsionspolymerisation*

Aus Styrol, AIBN, Farbstofflösung (in n-Hexan) und n-Hexadecan wird in einem Kolben eine Lösung hergestellt. In einem Becherglas wird aus dem Tensid (Abschnitt 4.6), der KOH-Lösung und Wasser eine zweite Lösung vorbereitet. Die Tensidlösung wird zu der Monomerlösung hinzugefügt, und das Gemisch wird eine Stunde unter einem leichten Inertgas-Strom intensiv gerührt.

Das so hergestellte Gemisch wird 10 Minuten (70% Intensität, 2 sec Puls, 0,2 sec Pause) mit einem Ultraschallstab der Firma Branson in einem Eisbad in einem Scherprozess miniemulgiert. Die Miniemulsion wird eine Stunde mit einem Magnetrührer bei RT homogenisiert.

Anschließend wird sie erneut für 10 min mit dem Ultraschallstab (70% Intensität, 2 sec Puls, 0,2 sec Pause) in einem Eisbad miniemulgiert. Die Miniemulsion wird dann 5 Stunden bei 80 °C unter Schutzgas auspolymerisiert. Die Dispersion wird nach dem Abkühlen über einen Faltenfilter filtriert.

6.3.4 Reinigung der Polymerdispersionen

Die Reinigung der Latizes erfolgt durch Diafiltration und durch Behandlung mit Ionentauscher.^[293, 294] Die Latizes in dieser Arbeit gelten als sauber wenn die Oberflächenspannung der Dispersion mindestens 68 mN/m beträgt.

Zur Diafiltration werden Zentrifugaleinheiten von Millipore (Ultrafree®-15, MW 100000 g/mol) benutzt. Die Einheiten werden mit 15 ml Probe befüllt und 60 min bei 1800 Rot/min zentrifugiert. Danach wird das Filtrat entfernt und sauberes Wasser bis auf ein Gesamtvolumen von 15 ml hinzugefügt. Dieser Zyklus wird 4 mal wiederholt. Um festzustellen, ob in der wässrigen Phase nicht polymerisiertes Tensid vorhanden ist, wird das Filtrat getrocknet und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Dispersionen, die nach diesem Verfahren nicht sauber geworden sind (die Oberflächenspannung der Dispersion > 68 mN/m), werden mit einem Mischbettionentauscher gereinigt. Die Ionentauscher (Dowex 1-X4 und 50W-X4, vorher gereinigt^[295]) werden zu der sehr verdünnten Polymerdispersion (ca. 1% Feststoff) hinzugefügt (Oberfläche zu reinigendes Latex/Oberfläche Ionentauscherharz = 1/10). Das Gemisch wird danach 24 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird das Ionentauscher-Harz abfiltriert und die Oberflächenspannung der Dispersion erneut gemessen.

6.3.5 Charakterisierung der Dispersionen

6.3.5.1 Feststoffgehalt

Zur Feststoffgehaltbestimmung werden geringe Mengen der Dispersionen gefriergetrocknet und gewogen.

6.3.5.2 Umsatzbestimmung

Die Bestimmung des Umsatzes an Hauptmonomer erfolgt gravimetrisch. In definierten Zeitabständen werden 1 ml Probe mit Hilfe einer Kanüle entnommen. Diese werden dann mit wenig verdünnter HCl-Lösung (1 Gew%) neutralisiert und gefriergetrocknet. Um Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Nukleation zu ziehen, werden 50 - 100 μl der Umsatzproben in H_2O verdünnt und dann die Größe der im Wasser dispergierten Teilchen bestimmt. Der Umsatz an Tensid wird mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Aus den gefriergetrockneten Proben werden ca. 10 mg entnommen und in deuteriertem THF gelöst. Aus dem Intensitätsvergleich der Signale der Methylen-H-Atome ($\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$) oder des ArC_1H (zwischen den beiden COO^- Gruppen) mit den Signalen der H-Atome an den C-Atomen der Doppelbindung kann die Polymerisationsgeschwindigkeit des Surfmers ermittelt werden.

6.3.5.3 Stabilitätstests

Um die Stabilität gegen Elektrolytlösungen (KCl und CaCl_2) zu testen, werden 50 μl der nicht gereinigten Dispersionen mit 1 ml Salzlösung unterschiedlicher Konzentration (für KCl : 0,1; 1,0; 2,0 N und für CaCl_2 : 0,1; 0,01 bzw. 0,001 N) versetzt. Diese Proben werden 24 h bei RT gelagert und anschließend visuell beurteilt.

Um die Stabilität während Gefrier-Tau-Zyklen zu beurteilen, werden 1 ml der Dispersionen im Gefrierschrank bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h gelagert und anschließend aufgetaut. Dieser Zyklus wird drei mal wiederholt. Die Stabilität wird visuell nach jedem Auftauvorgang beurteilt.

6.4 Chemische Modifizierung der Latexoberflächen

6.4.1 Veresterung der Carboxyl-Gruppen

In einem Reagenzglas wird die gewünschte Menge an Polymerdispersion (vorher auf ca. 2 Gew% mit Wasser verdünnt) mit der entsprechenden Menge eines Gemisches aus Halogen-

Derivat und **DBU (22)** versetzt (für die genauen Mengenangaben siehe **Tabelle 4-22**). Anschließend wird das Gemisch 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wird die modifizierte Dispersion mit Hilfe der Diafiltration gereinigt.

6.4.2 *Amidierung der Carboxyl-Gruppen*

In einem Reagenzglas wird die entsprechende Menge an Polymerdispersion mit einer 20 Gew% wässrigen **EDC**-Lösung bei RT eine Stunde versetzt (für die Mengenangaben siehe Abschnitt **4.3.2.2**). Die Menge an **EDC (25)** ist im 10fachen Überschuss im Vergleich zum Amin. Anschließend wird das Amin (vorher in einer geringen Menge THF oder MeOH suspendiert) langsam zu den aktivierten Latexkugeln hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 12 h bei RT gerührt. Nach der Reaktion wird die modifizierte Dispersion mit Hilfe der Diafiltration gereinigt.

In den Fällen, in denen ein sehr hoher Anteil an Oberflächengruppen modifiziert werden soll, wird eine geringe Menge eines zusätzlichen Tensids (**NaDS** oder **Tween® 20**) vor der Reaktion mit **EDC (25)** zu der Dispersion hinzugefügt.

6.5 Chemisorption auf silanisierten Oberflächen

Während der Chemisorption mit Hilfe der Eintauch-Methode werden die amino-funktionalisierten Wafer^[281] in einer Dispersion (ca. 1% Feststoffgehalt) aus aktivierten Latex-Partikeln – ca. 60 % der Carboxylgruppen sind aktiviert, (Kap. 6.4) (nur vor der Aktivierung gereinigt, nicht aber nach der Reaktion mit **EDC**) für 48 h langsam auf einer Schüttelbank bewegt. Für die Tropfen-Methode wird auf die Waferoberfläche ein Tropfen der aktivierten Polymerdispersion (ca. 0,5% Feststoffgehalt, nur vor der Aktivierung gereinigt, nicht aber nach der Reaktion mit **EDC**) aufgetragen. Die Probe wird danach in einer Kristallisierschale 24 h aufbewahrt. Anschließend werden die Wafer (aus beiden Verfahren) mit Wasser gespült. Nach dem Spülvorgang werden die Proben in 50 ml einer ca. 0,1 Gew% **Tween® 20** Lösung ca. 30 min und 3 mal mit je 50 ml Wasser jeweils 30 min im Ultraschallbad gereinigt. Die so funktionalisierten Wafer werden getrocknet und im SEM analysiert.

6.6 Modifizierung der Latexoberflächen mit Rinderserumalbumin (RSA)

Für die Proteinadsorption wird eine konstante Polymeroberfläche von 0,1273 m² je Probe benutzt. Zu dem Polymer wird **RSA** entsprechend einer Konzentration je Probe von: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0 bzw. 3,0 mg/ml dazugegeben. Die Gemische werden mit Puffer mit pH = 5,5 (Acetat-Puffer), 6,5 oder 7,5 (Phosphat-Puffer) in den Ionenstärken 0,05; 0,1 bzw. 0,2 auf ein Gesamtvolumen von 5 ml aufgefüllt. Die Polymer-**RSA** Gemische werden 12 h bei RT sehr langsam (um die Dimerisierung des Proteins zu vermeiden) auf einer Schüttelbank horizontal bewegt. Anschließend werden die Proben in einer Ultrazentrifuge (Beckmann) bei 40.000 Rot/min für 60 min zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen und die Konzentration an nichtadsorbiertem **RSA** wird UV-Spektroskopisch bestimmt (Absorptionsmaximum bei 280 nm). Alle Experimente werden mindestens 3 mal wiederholt. Zur Bestimmung der Adsorptionskonstante wird ein „Blindversuch“ (ohne Polymerdispersion) bei den in den Versuchen benutzten pH-Werten und einer Ionenstärke von 0.1 durchgeführt.

Für die Bestimmung der Adsorptionsisotherme in Gegenwart eines Tensids wird der gleiche Versuch, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt. Dabei werden jeder Probe auch 10 µl einer **Tween® 20** - Lösung (1 Gew%) hinzugefügt.

Für die Proteinchemisorption werden 2 ml einer Polymerdispersion (**Lx 93**) mit einem Feststoffgehalt von 15,26 % mit 10 ml Wasser verdünnt und mit 20 mg **NaDS** versetzt. Danach werden dem Gemisch 260,3 mg **EDC** hinzugefügt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird die Dispersion gereinigt (Ultrafiltration), um das Tensid und das überschüssige **EDC** zu entfernen. Die aktivierten Latexteilchen werden bis zur Benutzung im Kühlschrank gelagert. Die Reaktion mit **RSA** fand in 2 Versuchsreihen, eine bei einem pH von 7,5 und einer Ionenstärke von 0,1 und die zweite bei einem pH von 6,5 und einer Ionenstärke von 0,1 statt. Jede Probe (5 ml) enthielt Polymerteilchen mit einer Gesamtoberfläche von 0,1273 m², 10 µl einer **Tween® 20** - Lösung (1 Gew%) und **BSA** entsprechend einer Gesamtkonzentration von 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0 bzw. 3,0 mg/ml. Die so vorbereiteten Proben werden 12 h bei RT sehr langsam auf einer Schüttelbank horizontal bewegt. Anschließend werden die Proben in einer Ultrazentrifuge (Beckmann) bei 40.000 Rot/min für 60 min zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen, und die Konzentration an nichtchemisorbiertem **RSA** wird UV-

Spektroskopisch bestimmt (Absorptionsmaximum bei 280 nm). Der Rückstand wird wie in Abschnitt 6.6 beschrieben, weiterverwendet.

Die Acetat-Pufferlösungen wurden nach dem Nomogramm von Boyd aus ^[296] bzw. die Phosphat-Pufferlösungen nach dem Nomogramm von Boyd aus ^[297] hergestellt.

6.7 Immunoassays

6.7.1 System Biotin/Avidin

Für die Immunoaggregation Biotin-Latex – Avidin werden Partikel mit unterschiedlichen Beladungen an Biotin mit Avidin in Kontakt gebracht. Für die Herstellung der Biotin-Latexteilchen werden 5 Proben aus je 100 µl der Dispersion **Lx 74** (Feststoffgehalt 12,33 %, Partikeldurchmesser 53,6 nm, $5,3 \cdot 10^{-7}$ mmol COO⁻/cm²) und 1,0 ml Puffer (pH 7,5 und Ionenstärke 0,1) hergestellt. Diese werden mit je 200 µl einer **EDC**-Lösung ($15,16 \cdot 10^{-3}$ mol/l) behandelt. Nach einer Stunde werden die Dispersionen mit 0,011; 0,022; 0,11; 0,22 bzw. 0,3 mg 5-(Biotinamido)pentylamin (**31**) versetzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit werden jeder Probe 10 µl Ethylamin hinzugefügt. Nach weiteren 2 h Reaktionszeit werden die Proben gereinigt (Ultrafiltration, 2 Zentrifugationszyklen). Die konzentrierten Dispersionen werden in je 3 ml Pufferlösung (pH 7,5 und 0,1 Ionenstärke) aufgenommen und im Kühlschrank bis zur Benutzung aufbewahrt.

Zu 1 ml der filtrierten (Millipore Spritzenvorfilter 0,45 µm) und mit Biotin funktionalisierten Dispersion werden 10 µl einer Tween® 20 - Lösung (1%) zur Verhinderung der unspezifischen Adsorption von Avidin hinzugefügt. Die so hergestellte Mess-Probe wird danach bis zu einer messbaren Größen- und Polydispersitätsänderung mit je 100 µl einer **FITC**-Avidin-Lösung (1 mg auf 15 ml Puffer - pH = 7,5; Ionenstärke 0,1) versetzt. Nach jeder Zugabe werden der Polydispersitätsindex und die Partikelgröße während der nächsten 30 min kontinuierlich gemessen. Bei der Verdoppelung des Wertes des Polydispersitätsindex und der durchschnittlichen Partikelgröße um ca. 50% gelten die Partikel als aggregiert. Die Aggregation der Biotin-funktionalisierten Partikel in Gegenwart von Avidin wurde im Zetasizer 5000 (Malvern) im Analysenmodus CONTIN verfolgt.

7 Anhang

7.1 Fehlerfortpflanzung der Mittelwertfehler

Die allgemeine Formel nach der die Fehlerfortpflanzung der Mittelwertfehler berechnet wird ist:^[298]

$$\overline{\Delta f(x_0, y_0)} = \sqrt{\left(\left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_{x_0, y_0} \overline{\Delta x} \right)^2 + \left(\left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_{x_0, y_0} \overline{\Delta y} \right)^2} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

- $f(x, y)$ = Funktion nach der die Größe f berechnet wird
 x, y = Variable, Messwerte
 Δx = Mittlerer Fehler des Mittelwertes der Messgröße x
 Δy = Mittlerer Fehler des Mittelwertes der Messgröße y

Mit dieser Formel können die Mittelwertfehler des hydrodynamischen Radius ΔR_h , des Diffusionskoeffizienten ΔD_L , der Anzahl der Farbstoffmoleküle die an Partikel gebunden sind ΔN_L und der Anzahl der freien (ungebundenen) Farbstoffmoleküle ΔN_S berechnet werden.

7.1.1 Mittelwertfehler des hydrodynamischen Radius ΔR_h

In der Gleichung für die Bestimmung des hydrodynamischen Radius ist die Diffusionszeit τ die einzige Variable:

$$R_h = r_0 \left(\sqrt[3]{\frac{\tau k T}{3 \pi \eta r_0^3} + \sqrt{\frac{1}{27} + \left(\frac{\tau k T}{3 \pi \eta r_0^3} \right)^3}} + \sqrt[3]{\frac{\tau k T}{3 \pi \eta r_0^3} - \sqrt{\frac{1}{27} + \left(\frac{\tau k T}{3 \pi \eta r_0^3} \right)^3}} \right)$$

Gleichung 3-53

Um die Berechnung zu erleichtern wird in dieser **Gleichung 3-51** die Konstante k_1 eingeführt:

$$k_1 = \frac{k T}{3 \pi \eta r_0^3} \quad \text{Gleichung 7-2}$$

Damit kann die Gleichung 3-53 zur Gleichung 7-3 umgeschrieben werden.

$$R_h = r_0 \left(\sqrt[3]{\tau k_1 + \sqrt{\frac{1}{27} + (\tau k_1)^3}} + \sqrt[3]{\tau k_1 - \sqrt{\frac{1}{27} + (\tau k_1)^3}} \right) \quad \text{Gleichung 7-3}$$

Die Formel nach der der Mittelwertfehler des hydrodynamischen Radius ΔR_h bestimmt wird, ist, nach der Anwendung der Gleichung 7-1:

$$\overline{\Delta R_h} = \sqrt{r_0^2 \left[\frac{1}{3} \left(\tau k_1 + \sqrt{\frac{1}{27} + (\tau k_1)^3} \right)^{\frac{2}{3}} \left(k_1 + \frac{3}{2} \frac{\tau^2 k_1^3}{\sqrt{\frac{1}{27} + (\tau k_1)^3}} \right) + \frac{1}{3} \left(\tau k_1 - \sqrt{\frac{1}{27} + (\tau k_1)^3} \right)^{\frac{2}{3}} \left(k_1 - \frac{3}{2} \frac{\tau^2 k_1^3}{\sqrt{\frac{1}{27} + (\tau k_1)^3}} \right) \right]}$$

Gleichung 7-4

7.1.2 Mittelwertfehler des berechneten Diffusionskoeffizienten ΔD_L

Nach der Bestimmung des hydrodynamischen Radius kann aus der Gleichung 3-49 der Diffusionskoeffizient der modifizierten Latexpartikel D_L berechnet werden. Da in dieser Gleichung als einzige Variable der hydrodynamische Radius R_h eingeht kann für den Mittelwertfehler ΔD_L nach der Anwendung der Gleichung 7-1 geschrieben werden:

$$\overline{\Delta D_L} = \overline{\Delta R_h} \frac{1}{R_h^2} \frac{kT}{6\pi\eta} \quad \text{Gleichung 7-5}$$

7.1.3 Mittelwertfehler der Größe N_L (Anzahl der an Partikel gebundenen fluoreszierenden Moleküle) ΔN_L

Die Gleichung 3-59 mit Hilfe der N_L bestimmt wird, enthält drei Variable. Dieses sind die Gesamtintensität der Fluoreszenz I , die Amplitude für den langsamen Abfall a_L und die gemessene Anzahl an fluoreszierenden Spezies N .

$$N_L = \frac{I^2}{i_0^2} C_L = \frac{I^2 a_L}{i_0^2 N}$$

Gleichung 3-59

Nach der Anwendung der Gleichung 7-1 schreiben wir für den Mittelwertfehler ΔN_L :

$$\overline{\Delta N_L} = \sqrt{\left(\overline{\Delta I} \frac{2I a_L}{N i_0^2}\right)^2 + \left(\overline{\Delta a_L} \frac{I^2}{N i_0^2}\right)^2 + \left(\overline{\Delta N} \frac{I^2 a_L}{N^2 i_0^2}\right)^2}$$

Gleichung 7-6

7.1.4 Mittelwertfehler der Größe N_S (Anzahl der nicht gebundenen fluoreszierenden Moleküle) ΔN_S

Analog zu den Überlegungen in Abschnitt 7.1.2 der Mittelwertfehler ΔN_S nach der Gleichung 7-7 berechnet werden.

$$\overline{\Delta N_S} = \sqrt{\left(\overline{\Delta I} \frac{2I a_S}{N i_0^2}\right)^2 + \left(\overline{\Delta a_S} \frac{I^2}{N i_0^2}\right)^2 + \left(\overline{\Delta N} \frac{I^2 a_S}{N^2 i_0^2}\right)^2}$$

Gleichung 7-7

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Luther, C. Hueck, *US Pat. 1,864,078* 1932.
- [2] D. C. Blackley, *Emulsion Polymerisation*, Applied Science, London, 1975.
- [3] J. Ugelstad, M. S. El-Asser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Lett* 1973, *11*, 503.
- [4] B. z. Putlitz, *Dissertation*, Golm - Universität Potsdam, 2000.
- [5] G. A. Vandezande, A. Rudin, *J. Coat. Technol.* 1994, *66*, 99.
- [6] T. Yanagihara, *Progr. Org.Coat.* 1983, *11*, 205.
- [7] J. M. Singer, *Future Directions in Polymer Colloids*, Martinus Nyhoff, Dodrecht, 1987.
- [8] D. Distler, G. Kanig, *Colloid Polym. Sci.* 1978, *252*, 1052.
- [9] J. Dickstein, *Polym. Preprints* 1986, *27*, 427.
- [10] C. Pichot, B. Charleux, M.-T. Charreyre, J. Revilla, *Macromol. Symp.* 1994, *88*, 71.
- [11] *Research Network: "Reactive Surfactants in Hetreophase Polymerization"*, EU. Programm: "Human Capital and Mobility", CHRXCT 930159.
- [12] B. W. Greene, D.P.Sheetz, T. D. Filler, *J. Coll. Interf. Sci.* 1970, *32*, 90.
- [13] B. W. Greene, F. L. Saunders, *J. Coll. Interf. Sci.* 1970, *33*, 393.
- [14] J. L. Guillaume, C. Pichot, J. Guillot, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1988, *26*, 1937.
- [15] J. L. Guillaume, C. Pichot, J. Guillot, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, *28*, 137.
- [16] T. Hamaide, A. Ziemanis, C. Monnet, A. Guyot, *Polym. Bull.* 1994, *33*, 133.
- [17] M. J. Unzue, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, A. Montoya-Goni, D. Sherrington, K. Stähler, K. H. Goebel, M. Sjoberg, K. Holmberg, *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, *66*, 1803.
- [18] S. Abele, C. Graillat, A. Zicmanis, A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.* 1999, *10*, 301.
- [19] S. Abele, C. Gauthier, C. Graillat, A. Guyot, *Polymer* 2000, *41*, 1147.
- [20] P. Reb, *Dissertation*, Universite Louis Pasteur de Strasbourg, 1999.
- [21] P. Reb, K. Margarit-Puri, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* 2000, *33*, 7718.
- [22] K. L. Wolf, R. Wolf, *Oberflächenspannung und Oberflächenaktivität, Vol. III, Teil 1*, Georg Thieme, Stuttgart, 1955.

-
- [23] B. Jönsson, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley Sons, Chirchester.
- [24] J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1972, 1, 841.
- [25] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley and Sons, New York, 1990.
- [26] M. J. Schwuger, F. H. Hägel, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Thieme, Stuttgart, 1996.
- [27] P. L. DuNouy, *J. Gen. Physiol* 1919, 1, 521.
- [28] *Sigma 703 Instruction Manual*.
- [29] L. Wilhelmi, *Ann. Phys. Chem.* 1863, 29, 177.
- [30] W. D. Harkins, F. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1919, 41, 499.
- [31] F. Devinski, I. Lacko, D. Mlynarcik, V. Racansky, L. Krasnec, *Tenside / Detergents* 1985, 22, 10.
- [32] R. Ernst, E. J. Miller, in *Amphoteric Surfactants* (Ed.: C. L. H. B.R. Bluestein),: Dekker, New York, 1982, p. 71.
- [33] H. Schott, A. E. Royce, *J. Pharm. Sci.* 1984, 73, 793.
- [34] B. Lindman, H. Wennerström, *Topics in Current Chemistry* 1980, 87, 1.
- [35] R. J. Hunter, *Foundation of Colloid Science*, University Press, Oxford, 2001.
- [36] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1985.
- [37] D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, Wiley VCH, New York, 1999.
- [38] D. J. Crommelin, E. M. v. Brommel, *Pharmaceutical Res.* 1984, 159.
- [39] H. B. Klevens, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1953, 30, 74.
- [40] D. W. v. Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [41] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1949, 1, 311.
- [42] U. Pfüller, *Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen*, Springer, Berlin, 1986.
- [43] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1976, 72, 1525.
- [44] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1428.
- [45] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Che. Phys.* 1948, 16, 592.
- [46] J. L. Gardon, *J. Polym. Sci.* 1968, 6, 623.
- [47] G. W. Poehlein, *Macromol. Symp.* 1995, 92, 179.
- [48] R. N. Haward, *J. Polym Sci.* 1949, 4, 273.
- [49] I. A. Penboss, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. C. S. Faraday Transactions I.* 1986, 82, 2247.

-
- [50] A. S. Dunn, Z. F. Said, *Polymer* 1982, 23, 1172.
- [51] D. C. Blackley, A. R. D. Sebastian, *Br. Polym. J.* 1989, 21, 313.
- [52] I. Piirma, S. R. Chen, *J. Coll. Interf. Sci.* 1980, 74, 90.
- [53] E. Bartholome, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, *Z. Elektrochem.* 1956, 60, 334.
- [54] J. L. Gardon, *Polymerization Process*, Wiley-Interscience, New York, 1977.
- [55] M. Nomura, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, New York, 1982.
- [56] J. Ugelstad, F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technol.* 1976, 49, 536.
- [57] K. Kozuka, S. Kobayashi, A. Watanabe, Y. Iki, Y. Masaai,, 1975.
- [58] M. J. Schwuger, *Tenside Surf. Detergents* 1990, 27, 420.
- [59] F. Malz, *Tenside Surf. Detergents* 1987, 24, 354.
- [60] W. Reed, L. Guterman, P. Tundo, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1897.
- [61] E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- [62] K. Landfester, N. Bechtold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* 1999, 32, 2679.
- [63] J. Delgado, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym Sci., Polym. Sci. Ed.* 1986, 24, 861.
- [64] K. Landfester, N. Bechtold, S. Förster, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 82.
- [65] R. J. Hunter, *Foundation of Colloid Science*, University Press, Oxford, 2001.
- [66] R. Nitzsche, *Malvern Short Course - Zetapotential*.
- [67] J. v. Stamm, *GIT Laborfachzeitschrift* 1998, 3.
- [68] *Malvern Betriebsanleitung Zetasizer 5000*.
- [69] H. Fleger, Klompares, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum, Akademischer Verlag.
- [70] R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, University Press, Oxford, 2001.
- [71] L. Silvermann, C. E. Billings, M. W. First, *Particle Size Analysis in Industrial Hygiene*, Academic Press, New York, 1971.
- [72] Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Macromolecules* 1991, 24, 3779.
- [73] Y. C. Chen, V. Dimonie, O. L. Shaffer, M. S. El-Aasser, *Polym. Int.* 1993, 30, 185.
- [74] S. Kirsch, K. Landfester, O. Shaffer, M. S. El-Asser, *Acta Polym* 1999, 50, 347.
- [75] M. Antonietti, L. Vorweg, *Colloid Polym. Sci.* 1997, 275, 883.
- [76] L. S. Su, S. Jayasurya, R. M. Fitch, *Polym. Int.* 1993, 30, 221.
- [77] J. Zahka, L. Min, *Chem. Eng. Prog.* 1977, 53.
- [78] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [79] M. E. Labib, A. R. Robertson, *J. Coll. Interf. Sci.* 1978, 67, 1978.

-
- [80] H. J. v. d. Hul, J. W. Vanderhoff, *J. Coll. Interf. Sci.* 1968, 28, 336.
- [81] I. H. Harding, T. W. Healy, *J. Coll. Interf. Sci.* 1982, 89, 185.
- [82] J. W. Vanderhoff, H. J. V. D. Hull, R. J. M. Tausk, H. G. Overbeek, *The preparation of monodisperse latexes with well-characterised surfaces*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- [83] H. Tamai, M. Hasegawa, T. Susawa, *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38, 403.
- [84] C. Krüger,, 1999.
- [85] J. Hen, *J. Coll. Interf. Sci.* 1974, 49, 425.
- [86] R. H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1996.
- [87] R. Nitzsche, F. Simon, *Technisches Messen* 1997, 64, 106.
- [88] K. Tertsch, *Diss*, Technische Hochschule Aachen, 1993.
- [89] R. J. Hunter, *Zetapotential in Colloid Science*, Academic Press, New York, 1981.
- [90] G. Gouy, *J. Phys.* 1910, 9, 457.
- [91] G. Gouy, *Ann. Phys.* 1917, 7, 129.
- [92] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* 1913, 25, 75.
- [93] O. Stern, *Z. Elektrochem.* 1924, 30, 508.
- [94] H. Helmholtz, *Ann. Phys.* 1879, 7, 337.
- [95] G. Lagaly,, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1984.
- [96] J. T. G. Overbeek, *Colloid Sci.* 1952, 1, 194.
- [97] J. T. G. Overbeek, P. H. Wiersema, *Elektrophoresis, Vol. II*, Academic Press, New York, 1967.
- [98] P. Debye, E. Hückel, *Z. f. Physik* 1923, 24, 305.
- [99] D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London* 1931, A133, 106.
- [100] C. G. Sumner, D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London* 1931, A133, 130.
- [101] M. Smoluchowski, *Elektrische Endosmose und Strömungsströme, Vol. II*, 1921.
- [102] W. F. Gerdes, in *12-th Natl. Analysis Instr. Sym.*, Houston, 1966.
- [103] M. L. Elicker, J. J. Resta, J. W. Hunt, S. K. Dentel, *Chemical Water and Wastewater Treatment, Vol. II*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [104] E. J. W. Verwey, J. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam - New-York, 1948.
- [105] P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New-York, 1977.
- [106] R. O. James, *Adsorption from Solution - Part I*, Elsevier, New York, 1985.

-
- [107] T. F. Tandros, *Adsorption from Solution - Part II*, Elsevier, New York, 1985.
- [108] R. Pelton, *Chemical Reactions at the Latex - Solution Interface*, Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [109] J. E. Crane, *Am. Biotechnol. J.* 1987, 5, 34.
- [110] G. Ley, E. Penzel, W. Rebafka,, 1979.
- [111] M. Koch, *Dissertation*, Universität Mainz, 2001.
- [112] T. L. Goodfriend, L. Levine, G. D. Fasman, *Science* 1964, 144, 1344.
- [113] R. Timkovici, *Annal. Biochem.* 1977, 79, 135.
- [114] G. T. Hermanson, *Biocaojugate Techniques*, Academic Press, New York, 1996.
- [115] T. Nishikubo, T. Iizawa, A. Takahashi, T. Shimokawa, *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, 28, 105.
- [116] M. M. Disko, in *Transmission Electron Energy - Loss Spectrometry in Materials Science* (Ed.: C. C. A. M.M. Disko, B. Fultz), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1992, p. 1.
- [117] F. Hofer, P. Warbichler, W. Grogger, *Spektrum der Wissenschaft* 1998, Oktober.
- [118] M. Eigen, R. Riegler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1994, 91, 5740.
- [119] D. Horn, J. Klinger, W. Schorf, K. Graf, *Progr. Coll. Polym. Sci.* 1998, 111, 27.
- [120] K. Starchev, J. Zhang, J. Buffle, *J. Coll. Interf. Sci.* 1998, 203, 189.
- [121] S. R. Aragon, R. Pecora, *J. Chem. Phys.* 1975, 64, 1791.
- [122] K. Starchev, J. Buffle, E. Perez, *J. Coll. Interf. Sci.* 1999, 213, 479.
- [123] P. W. Wiseman, J.A.Squier, M. H. Ellisman, K. R. Wilson, *J. of Microscopy* 2000, 200, 14.
- [124] J. M. Singer, C. M. Plotz, *Am. J. Med.* 1956, 21, 888.
- [125] B. L. Konigs, E. G. Pelssers, A. J. Verhoeven, K. M. Kamps, *Coll. and Surf. B: Biointerfaces* 1993, 1, 69.
- [126] J. G. Treleavan, J. Ugelstad, T. Philip, F. M. Gibson, A. Rembaum, G. D. Caine, J. T. Kemshead, *Lancet* 1984, 1, 70.
- [127] J. Ugelstad, P. C. Mork, R. Schmid, T. Ellingsen, A. Berge, *Polymer Intern.* 1993, 30, 157.
- [128] J. T. Whicher, C. P. Price, K. Spencer, *CRC Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 1982, 18, 213.
- [129] G. K. v. Schulthess, R. J. Cohen, G. B. Benedek, *Immunochemistry* 1976, 13, 963.
- [130] J. Kusnetz, H. P. Mansberg, *Optical Considerations: Nephelometry, Vol. 1*, Marcel Dekker, New York, 1978.

-
- [131] C. P. Price, D. J. Newman, *Light-scattering Immunoassay*, Macmillan Reference LTD, London, 1997.
- [132] G. Moessner, *Dissertation*, Universität Mainz, 1997.
- [133] C. Meiners, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998.
- [134] M. Sieffert, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- [135] V. Enkelmann, S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen, *Supramolecular Science* 1995, 2, 3.
- [136] S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, G. Moessner, K. Müllen, *Macromol. Symp.* 1996, 102, 165.
- [137] P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rücker, S. D. Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19636.
- [138] C. Meiners, S. D. Feyter, G. Lieser, J. v. Stam, A. Soltermann, H. Berghmans, F. C. D. Schryver, K. Müllen, *Langmuir* 1999, 15, 3374.
- [139] C. M. Paleos, A. J. Malliaris, *Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1988, C28, 403.
- [140] A. Guyot, C. Tauer, *Adv. Polym. Sci.* 1994, 111, 45.
- [141] G. Tuin, F. Candau, R. Zana, *Coll. Surf. A* 1998, 131, 303.
- [142] T. Kunitake, M. Nagai, H. Yanangi, K. Takarabe, N. Nakashima, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 1984, 21, 1237.
- [143] T. Kunitake, N. Nakashima, M. Kunitake, *Macromolecules* 1989, 22, 3544.
- [144] J. E. Puig, S. Corona-Galvan, A. Maldonado, P. C. Schuz, B. E. Rodriguez, E. W. Kaler, *J. Coll. Interf. Sci.* 1990, 137, 308.
- [145] J. L. Rodriguez, J. F. A. Soltero, J. E. Puig, P. C. Schuz, M. L. Espinoza-Martinez, O. Pieroni, *Colloid Polym. Sci.* 1999, 277, 1215.
- [146] R. F. Borch, C. V. Grudzinskas, D. A. Peterson, L. D. Weber, *J. Org. Chem.* 1972, 37, 1141.
- [147] H. Feuer, J. Hooz, *The Chemistry of the Ether Linkage*, Wiley, New York, 1999.
- [148] P. Magnus, T. Gallagher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 389.
- [149] P. Favresse, A. Laschewsky, *Colloid Polym. Sci.* 1999, 277, 792.
- [150] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [151] L. Möhle, S. Opitz, U. Ohlerich, *Tenside / Detergents* 1993, 30.
- [152] S. Abele, A. Zicmanis, C. Graillat, C. Monnet, A. Guyot, *Langmuir* 1999, 15, 1033.
- [153] M. J. Rosen, *J. Coll. Interf. Sci.* 1976, 56, 320.

-
- [154] *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [155] B. z. Putlitz, H. P. Hentze, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* 2000, 16, 3214.
- [156] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [157] K. Lunkenheimer, K. Haage, R. Miller, *Coll. and Surf.* 1987, 22, 215.
- [158] K. Lunkenheimer, K. Haage, R. Hirte, *Langmuir* 1999, 15, 1052.
- [159] M. J. Vold, *J. Coll. Interf. Sci.* 1984, 100, 224.
- [160] E. Ruckenstein, R. Nagarajan, *Micellization, Solubilization, Microemulsion*, Plenum Press, New York, 1977.
- [161] I. Traube, *Liebigs Ann. Chem.* 1891, 265, 27.
- [162] D. Atwood, A. T. Florence, *Surfactant Systems*, Chapman and Hall, New York, 1985.
- [163] E. D. Sprague, D. C. Duecker, C.E.Larrabec, *J. Coll. Interf. Sci.* 1983, 92, 416.
- [164] B. Durairaj, F. D. Blum, *Polym. Preprints* 1985, 26, 239.
- [165] J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*, Chapman and Hall, New York, 1992.
- [166] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- [167] D. Cochin, F. Candau, R. Zana, *Macromolecules* 1993, 26, 5755.
- [168] D. Cochin, F. Candau, R. Zana, Y. Talmon, *Macromolecules* 1992, 25, 4220.
- [169] S. R. Kline, *Langmuir* 1999, 15, 2726.
- [170] M. Antonietti, K. Landfester, in *persönliche Mitteilung*, 1999.
- [171] K. Sakota, T. Okaya, *J. of Appl. Polymer Sci.* 1976, 20, 1735.
- [172] B. W. Greene, D.P.Sheetz, *J. Coll. Interf. Sci.* 1970, 32, 96.
- [173] G. L. Meier,, 1971.
- [174] D. C. Blackley, *High Polymer Latices*, Maclaren, London, 1966.
- [175] F. B. F. Goodrich, 1954.
- [176] T. Otsu, T. Ito, M.Isoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* 1966, 69, 986.
- [177] D. Braun, W. Czerwinski, G. Disselhoff, F. Tudos, T. Kelen, B. Turcsany, *Angew. Makromol. Chem.* 1984, 125, 161.
- [178] J. P. Fischer, *Makromol. Chem.* 1972, 155, 211.
- [179] H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzue, O.-J. Beck, J. M. Asua, A. Montoya-Goni, D. Sherrington, *Macromolecules* 1997, 30, 6024.
- [180] K. Landfester, in *persönliche Mitteilung*, 1999.
- [181] G. Tuin, J. H. J. E. Senders, H. N. Stein, *J. Coll. Interf. Sci.* 1996, 179, 522.

-
- [182] S. Roy, P. Favresse, A. Laschewsky, J. C. d. l. Cal, J. M. Asua, *Macromolecules* 1999, 32, 5967.
- [183] K. L. Hoy, *J. Coat. Technol.* 1979, 51, 27.
- [184] H. Wiese, R. Rupaner, *Colloid Polym. Sci.* 1999, 277, 372.
- [185] L. Vorweg, M. Antonietti, K. Tauer, *Coll. and Surf., A: Physicochem. and Eng. Aspects* 1999, 150, 129.
- [186] D. R. Basset, K. L. Hoy, *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerisation, Vol. 165*, 1981.
- [187] M. Okubo, A. Yamada, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1980, 16, 3219.
- [188] S. Muroi, H. Hashimoto, K. Hosoi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1984, 22, 1365.
- [189] M. Okubo, K. Kanaida, T. Matsumoto, *Coll. Polymer Sci.* 1987, 265, 876.
- [190] I. Cho, K. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, 30, 1903.
- [191] M. Okubo, M. Seike, M. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 383.
- [192] M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuada, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1981, 19, 404.
- [193] S. Lee, A. Rudin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1992, 30, 2211.
- [194] T. Shimokawa, T. Nishikubo, *Kobunshi Ronbunshu* 1987, 44, 641.
- [195] T. Nishikubo, A. Kameyama, Y. Yamada, Y. Yoshida, *J. Polym. Sci.* 1995, 34, 3531.
- [196] R. H. Ottewill, J. N. Shaw, *Elektroanal. Chem.* 1972, 37, 133.
- [197] B. R. Midmore, R. J. Hunter, *J. Coll. Interf. Sci.* 1988, 122, 521.
- [198] R. Hidalgo-Alvarez, F. J. d. l. Nieves, A. J. v. d. Linde, B. H. Bijsterbosch, *Coll. and Surf.* 1986, 21, 259.
- [199] J. J. Spitzer, *Coll. Polymer Sci.* 1992, 270, 1147.
- [200] K. Kjellqvist, J. Rassing, B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 57, 1381.
- [201] T. Nemnich,, 2000.
- [202] H. Huang, T. Kowalewski, E. E. Remsen, R. Gertzmann, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11653.
- [203] N. Nakajima, Y. Ikada, *Bioconjugate Chem.* 1995, 6, 123.
- [204] R. S. Molday, *Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy, Vol. 5*, Van Nostrand/Reinhold, New York, 1976.
- [205] D. Bastos-Gonzales, J. L. Ortega-Vinuesa, F. J. D. L. Nieves, R. Hidalgo-Alvarez, *J. Coll. Interf. Sci.* 1995, 176, 232.

-
- [206] J. L. Ortega-Vinuesa, D. Bastos-Gonzalez, R. Hidalgo-Alvarez, *J. Coll. Interf. Sci.* 1995, 176, 240.
- [207] J. Spinke, M. Liley, H.-J. Guder, L. Angermaier, W. Knoll, *Langmuir* 1993, 9, 1821.
- [208] C. C. Ahn, O. I. Krivanek, *EELS-Atlas*, 1983.
- [209] G. Schmid, S. Peschel, T. Sawitowski, *Zanorg. allg. Chem.* 1997, 623, 719.
- [210] M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Thin Solid Films* 1996, 273, 66.
- [211] M. Bartz, J. Küther, G. Nelles, N. Weber, R. Seshdri, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1121.
- [212] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* 1997, 13, 1558.
- [213] W. Knoll, M. Liley, D. Piscevic, J. Spinke, M. J. Tarlov, *Adv. Biophys.* 1997, 34, 231.
- [214] W. Knoll, M. Matsuzawa, A. Offenhäuser, J. Rühle, *Israel J. of Chemistry* 1996, 36, 357.
- [215] T. Gensch, J. Hofkens, J. v. Stam, H. Faes, S. Creutz, K. Tsuda, R. Jerome, H. Mashara, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8440.
- [216] Patent, *US 4419453*.
- [217] Patent, *US 4138383*.
- [218] Patent, *US 4745075*.
- [219] Patent, *EP 0105057*.
- [220] Patent, *EP 0293779*.
- [221] Patent, *EP 0566448*.
- [222] Patent, *WO 95/02635*.
- [223] Patent, *WO 99/30131*.
- [224] Y.-J. Shih, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, in *US 4487855*, 1984.
- [225] S. W. Cheung, in *US 5132242*, 1992.
- [226] S. Imai, Y. Konda, T. Nishihara, M. Kinoshita, in *US 5266497*, 1993.
- [227] A. S. Tse, Z. Wu, S. A. Asher, *Macromolecules* 1995, 28, 6533.
- [228] U. Rohr, *Dissertation*, Universität Mainz, 1999.
- [229] Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* 1984, 5, 171.
- [230] A. Rademacher, S. Merkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* 1982, 115, 2927.
- [231] S. Becker, *Dissertation*, Universität Mainz, 2001.
- [232] A. Herrmann, *Dissertation*, Universität Mainz, 2000.
- [233] K. Jeuris, *Dissertation*, Universität Leuven, Belgien, 2001.
- [234] M. Rücker, P. Vannoppen, F. C. D. Schryver, J. J. T. Horst, J. Hotta, M. Masuhara, *Macromolecules* 1995, 28, 7530.

-
- [235] K. Jeuris, P. Vanoppen, F. C. D. Schryver, *Macromolecules* 1998, *31*, 8579.
- [236] J. Langowski, M. Wachsmuth, K. Rippe, M. Tewes, *Publication CNRS, Vol. 2*, Paris, 2000.
- [237] D. Lumma, in *persönliche Mitteilung*, 2001.
- [238] K. Starchev, J. Ricka, J. Buffle, *J. Coll. Interf. Sci.* 2001, *233*, 50.
- [239] E. P. Diamandis, T. K. Christopoulos, *Immunoassay*, Academic Press, New York, 1996.
- [240] M. Lück, B.-R. Paulke, W. Schröder, T. Blunk, R. H. Müller, *J. Biomed. Mater. Res.* 1998, *39*, 478.
- [241] J. M. Peula, R. Hidalgo-Alvarez, F. J. d. l. Nieves, *J. Coll. Interf. Sci.* 1998, *201*, 132.
- [242] J. M. Peula, R. Hidalgo-Alvarez, F. J. d. l. Nieves, *J. Coll. Interf. Sci.* 1998, *201*, 139.
- [243] T. Suzawa, T. Murakami, *J. Coll. Interf. Sci.* 1980, *78*, 266.
- [244] B. D. Fair, A. M. Jamieson, *J. Coll. Interf. Sci.* 1980, *77*, 525.
- [245] W. Norde, J. Lyklema, *J. Coll. Interf. Sci.* 1978, *66*, 257.
- [246] T. Suzawa, H. Shirahama, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 1991, *35*, 139.
- [247] T. Suzawa, H. Shirahama, T. Fujimoto, *J. Coll. Interf. Sci.* 1982, *86*, 144.
- [248] A. V. Elgersma, R. L. J. Zsom, W. Norde, J. Lyklema, *J. Coll. Interf. Sci.* 1990, *138*, 145.
- [249] H. Shirahama, T. Shikuma, T. Suzawa, *Colloid Polym. Sci.* 1989, *267*, 587.
- [250] F. Galisteo-Gonzalez, J. Puig, A. Martin-Rodriguez, J. Serra-Domenech, R. Hidalgo-Alvarez, *Coll. and Surf. B: Biointerfaces* 1994, *2*, 435.
- [251] J. D. Andrade, *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers - Protein Adsorption, Vol. 2*, Plenum Press, New York, 1985.
- [252] J.-Y. Yoon, H.-Y. Park, J.-H. Kim, W.-S. Kim, *J. Coll. Interf. Sci.* 1996, *177*, 613.
- [253] J. L. Ortega-Vinuesa, R. Hidalgo-Alvarez, *Biotechnol. Bioeng.* 1995, *47*, 633.
- [254] N. L. Burns, K. Holmberg, C. Brink, *J. Coll. Interf. Sci.* 1996, *178*, 116.
- [255] T.-H. Chiu, E. Nyilas, D. M. Lederman, *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs* 1976, *22*, 498.
- [256] J.-Y. Yoon, J.-H. Kim, W.-S. Kim, *Coll. and Surf., A: Physicochem. and Eng. Aspects* 1999, *153*, 413.
- [257] W. Norde, J. Lyklema, *J. Coll. Interf. Sci.* 1978, *66*, 277.
- [258] C.-F. Lee, T.-H. Young, Y.-H. Huang, W.-Y. Chiu, *Polymer* 2000, *41*, 8565.
- [259] A. Rembaum, S. P. S. Yen, E. Cheong, S. Wallace, R. S. Molday, I. L. Gordon, W. J. Dreyer, *Macromolecules* 1976, *9*, 328.

-
- [260] R. S. Molday, W. J. Dreyer, A. Rembaum, S. P. S. Yen, *Nature* 1974, 249, 81.
- [261] C. Pichot, T. Delair, A. Elaissari, *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1997.
- [262] R. Arshady, *Biomaterials* 1993, 14, 5.
- [263] J. A. Molina-Bolivar, F. Galisteo-Gonzalez, R. Hidalgo-Alvarez, *J. Biomater. Sci. Polymer Ed.* 1998, 9, 1103.
- [264] *Datenblatt: Monoclonales Anti-BSA; Sigma-Aldrich*,.
- [265] K. E. Hechemy, E. E. Michaelson, *Lab. Management* 1984, 22, 26.
- [266] E. A. Medcalf, D. J. Newmann, A. Gilboa, E. G. Gorman, C. P. Price, *J. Immunol. Meth.* 1990, 129, 97.
- [267] D. Collett-Cassard, C. G. M. Magnusson, J. G. Radcliffe, C. L. Cambiaso, P. L. Masson, *Clin. Chem.* 1981, 27, 64.
- [268] G. K. v. Schulthess, M. Giglio, D. S. Canell, G. B. Bendek, *Mol. Immunol.* 1980, 17, 81.
- [269] C. P. Price, K. Spencer, J. Whicher, *Ann. Clin. Biochem.* 1983, 20, 1.
- [270] J. L. Ortega-Vinuesa, J. A. Molina-Bolivar, J. M. Peula, R. Hidalgo-Alvarez, *J. Immunol. Meth.* 1997, 205, 151.
- [271] T. Buranda, G. M. Jones, J. P. Nolan, J. Keij, G. P. Lopez, L. A. Sklar, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3399.
- [272] M. B. Gonzalez-Garcia, A. Costa-Garcia, *Biosensors and Bioelectronics* 2000, 15, 663.
- [273] M. Wilchek, E. W. Bayer, *Avidin - Biotin Technology, Vol. 184*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [274] D. J. Newman, H. Henneberry, C. P. Price, *Ann. Clin. Biochem.* 1992, 29, 22.
- [275] Patent, *US 5795719*.
- [276] Patent, *US 5374516*.
- [277] F. Kohen, Y. Amir-Zaltsman, C. J. Strasburger, E. A. Bayer, M. Wilchek, *Complementary Immunoassays*, John Wiley, 1988.
- [278] P. Vilja, *Dissertation*, University of Tampere, 1994.
- [279] C. S. Effenhauser, *Microsystem Technology in Chemistry and Life Science*, Springer, Berlin, 1999.
- [280] B. Tieke, K.-U. Fulda, A. Kampes, *Nano-Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [281] C. Krüger, *Dissertation*, Universität Mainz, 2001.

- [282] T. Vossmeier, S. Jia, E. Delonno, M. R. Diehl, S.-H. Kim, X. Peng, A. P. Alivisatos, J. R. Heath, *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 3664.
- [283] K. Landfester, N. Bechtold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* 1999, 32, 5222.
- [284] O. L. Shaffer, M. S. El-Asser, J. W. Vanderhoff, in *41st Annu. Mtg EMSA* (Ed.: G. W. Bailey), San Francisco Press, Phoenix, 1983.
- [285] P. Wohlfart, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen - Nürnberg, 1993.
- [286] P. Wohlfart, *Dissertation*, Universität Mainz, 1997.
- [287] B. Jirgensons, M. E. Straumanis, *A Short Textbook of Colloid Chemistry*, 1954.
- [288] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [289] H. Becker, e. al., *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990.
- [290] e. a. Corson, *J. Org. Chem.* 1958, 23, 544.
- [291] H. Becker, et.al., *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990.
- [292] P. D. Dean, T. G. HAlsall, M. W. Whitehouse, *J. Pharm. Pharmacol.* 1967, 19, 682.
- [293] M. S. El-Aasser, *Methods of Latex Cleaning, Vol. E68*, NATO ASI Series, Hague, 1983.
- [294] M. C. Wilkinson, J. Hearn, P. A. Steward, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 1999, 81, 77.
- [295] H. J. v. d. Hul, J. W. Vanderhoff, *J. Electroanal. Chem* 1972, 37, 161.
- [296] W. C. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* 1945, 67, 1035.
- [297] W. C. Boyd, *J. Biol. Chem.* 1965, 240, 4097.
- [298] H. Stöcker, *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*, Harri Deutscher, Frankfurt am Main, 1993.

Forschung ist was ich tue, wenn ich nicht weiss was ich tue.

Werner von Braun