

Stabilisierung oberflächenfunktionalisierter Sulfidpartikel durch multifunktionale Copolymerstrukturen

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

vorgelegt von
Lena Petrozziello, geb. Krug
geboren in Frankfurt am Main
Mainz, 2021

1. Berichtstatter [REDACTED]

2. Berichtstatter [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2017 bis Januar 2021 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von [REDACTED] [REDACTED] angefertigt.

Abstract

Die Funktionalisierung von Sulfidpartikeln spielt eine wesentliche Rolle in diversen technischen Anwendungen, wie in der Erzförderung, Erdölindustrie und Halbleitertechnik, sowie in verschiedenen biochemischen Prozessen wie den Fe-S-Clustern. Zur Steuerung der Anwendungsmöglichkeiten wird in dieser Arbeit untersucht, inwiefern die Kristallstruktur und der Dispergierungsvorgang in wässrigen Medien beeinflusst werden kann.

Ziel ist es *in-situ* erzeugte Sulfidpartikel mit unterschiedlichen, synthetischen anionischen Polyelektrolytstrukturen und Polyampholytstrukturen im wässrigen Medium zu dispergieren und den Einfluss unterschiedlicher Copolymere und verschiedener Ionenstärken auf den Dispergierungsmechanismus zu untersuchen. Dabei soll der kinetische und thermodynamische Verlauf des Dispergierungsvorgangs beschrieben und die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe charakterisiert werden. Hierbei kann gezeigt werden, dass die stabilste Dispergierung mit AB-Diblockcopolymeren erfolgt. In Abhängigkeit vom Molekulargewicht und der Polyelektrolytart kann die Stabilität polymermodifizierter Partikel gesteuert werden und durch verschiedene Polymerstrukturen gezielt deren Dispergier- und Agglomerationsverhalten beeinflusst werden.

The functionalization of sulfide particles plays an essential role in various technical applications, such as in ore mining, the petroleum industry and semiconductor technology, as well as in various biochemical systems like Fe-S-clusters. In order to control aqueous target systems, this thesis includes the investigation and control of the obtained crystal structures and the dispersion process in aqueous media.

The aim is to disperse *in-situ* generated sulfide particles with different, synthesized anionic polyelectrolyte structures and polyampholyte structures in the aqueous medium and to assess the influence of different copolymers and different ionic strengths on the dispersion mechanism. The aim is to describe the kinetic and thermodynamic course of the dispersion process and to characterize the resulting polymer-particle complexes. It can be shown that the most stable dispersion occurs with AB-diblock copolymers. Depending on the molecular weight and the type of polyelectrolyte, the stability can be controlled and the dispersion and agglomeration behavior can be specifically influenced by various polymer structures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
1.1	Eigenschaften und Nutzen von Nanopartikeln	- 1 -
1.2	Kompatibilisierung von Nanopartikeln.....	- 4 -
2	Zielsetzung der Arbeit	- 7 -
3	Synthese unterschiedlicher Copolymerstrukturen für die Sulfidpartikeldispersierung	- 10 -
3.1	Einleitung	- 10 -
3.2	Diskussion der Sulfidpartikeldispersierung mit unterschiedlichen Copolymerstrukturen.....	- 12 -
3.2.1	Untersuchung unterschiedlicher Comonomere zur Wechselwirkung mit Sulfidpartikeln	- 12 -
3.2.2	RAFT-Agentien zur Synthese Blockcopolymerstrukturen..	- 38 -
3.2.3	Synthese unterschiedlicher Copolymerstrukturen für die Sulfidpartikeldispersierung	- 62 -
3.3	Zusammenfassung	- 100 -
4	Partikelbildung und Charakterisierung der Polymer-Partikel-Komplexe-	102 -
4.1	Einleitung	- 102 -
4.2	Diskussion der Partikelbildung und Partikelcharakterisierung....	- 104 -
4.2.1	Einfluss der Copolymerstruktur auf die Sulfidpartikeldispersierung	- 104 -
4.2.2	Identifikation der Sulfidpartikel	- 115 -
4.2.3	Charakterisierung Polymer-Partikel-Komplexe.....	- 124 -
4.3	Zusammenfassung	- 156 -
5	Quantifizierung Interaktionen innerhalb der <i>in-situ</i> erzeugten Polymer-Partikel-Komplexe	- 160 -
5.1	Einleitung	- 160 -
5.2	Diskussion Quantifizierung Interaktion von Partikel und Polymer-	161 -
5.2.1	Bestimmung der thermodynamischen Wechselwirkungen innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe	- 161 -
5.2.2	Untersuchung des Adsorptionsverhaltens unterschiedlicher Copolymerstrukturen an Sulfidoberflächen	- 184 -
5.3	Zusammenfassung	- 193 -
6	Zusammenfassung und Ausblick	- 196 -

7	Experimenteller Teil	- 201 -
7.1	Materialien	- 201 -
7.2	Methoden	- 201 -
7.2.1	GPC.....	- 201 -
7.2.2	NMR.....	- 201 -
7.2.3	Dispergierungstest	- 202 -
7.2.4	ITC.....	- 205 -
7.2.5	QCM-D	- 206 -
7.3	Synthesevorschriften	- 207 -
7.3.1	Fällungspolymerisation	- 207 -
7.3.2	Lösungspolymerisation	- 207 -
7.3.3	Copolymerisationsparameter	- 208 -
7.3.4	RAFT-Polymerisation.....	- 209 -
7.3.5	Synthese RAFT-Agentien	- 210 -
7.4	Polymere	- 213 -
7.4.1	Nomenklatur Polymere	- 213 -
7.4.2	Fällungspolymere.....	- 214 -
7.4.3	Lösungspolymere.....	- 225 -
7.4.4	AB-Diblockcopolymere.....	- 227 -
7.4.5	BAB-Triblockcopolymere	- 231 -
8	Literaturverzeichnis	- 237 -
9	Publikationsliste	- 246 -
10	Curriculum Vitae	- 247 -
11	Danksagung.....	- 248 -

Abkürzungen

A	Agens
AAPTAC	(3-Acrylamidopropyl) trimethylammoniumchlorid
ACN	Acetonitril
AEMA	2-Aminoethylmethacrylat
AGE	Allylglycidylether
AM	Acrylamid
AMA	Allylmethacrylat
AMPS	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
ATRP	metallkatalysierte radikalische Polymerisation, <i>engl. atom transfer radical polymerization</i>
b	block
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Boc ₂ O	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
BW	Blindwert
bzw.	beziehungsweise
CDCl ₃	Deuteriertes Chloroform
CMC	Kritische Mizellenkonzentration, <i>engl. critical micell concentration</i>
CP	Copolymer
CRP	Kontrollierte radikalische Polymerisation, <i>engl. controlled radical polymerization</i>
CuS	Kupfersulfid
Cu(II)S	Kupfer(II)sulfid
CVD	chemische Dampfd deposition (CVD, <i>engl. chemical vapour deposition</i>)
D	Diffusionskoeffizient
Da	Dalton (Einheit des Molekulargewichts)
DADMAC	Diallyldimethylammoniumchlorid

DC	Dünnschichtchromatographie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLP	Dilaurylperoxid
DMAEA	N,N-Dimethylaminoethylacrylat
DMAPAA	N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid
DMAPMAM	N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DOSY	Diffusion-ordered spectroscopy (NMR)
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
ELSD	Verdampfungslichtstredetektor, <i>engl. evaporating light scattering detector</i>
Fe(II)S	Eisen(II)sulfid
FeS ₂	Eisendisulfid, Pyrit
Fmoc	Fluorenylmethylenoxycarbonyl
FmocSuc	9-Fluorenylmethylsuccinimidylcarbonat
FRP	Freie radikalische Polymerisation, <i>engl. free radical polymerization</i>
G	Freie Gibbs Energie
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Enthalpie
H ₂ O	Wasser
HPLC	High pressure liquid chromatography
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie, <i>engl. high resolution mass spectrometry</i>
ICP-OES	Plasma-Emissionsspektrometrie, <i>engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
IR	Infrarot
ISTD	Interner Standard

ITC	Isotherme Titrationskalorimetrie, <i>engl. isothermal titration calorimetry</i>
K_a	Adsorptionskonstante
K_d	Desorptionskonstante
kDa	Kilodalton
KI	Kaliumiodid
LAM	Weniger aktivierte Monomere, <i>engl. less activated monomer</i>
LALLS	Kleinwinkellichtstredetektor, <i>engl. low angle laser light scattering detector</i>
LC	Flüssigchromatographie, <i>engl. liquid chromatography</i>
LMA	Laurylmethacrylat
M	Monomer
M_M	Molekulargewicht Monomer
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
$M_{n,th}$	theoretischen Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
M_z	Zentrifugemittel des Molekulargewichts
MALLS	Mehrwinkellichtstredetektor, <i>engl. multi angle laser light scattering detector</i>
MAM	Mehr aktivierte Monomere, <i>engl. more activated monomer</i>
MAPTAC	(3-Methacrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
MWD	Molekulargewichtsverteilung, <i>engl. molecular weight distribution</i>
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
NaCl	Natriumchlorid
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat
Na_2HPO_4	Dinatriumhydrogenphosphat
NaOH	Natriumhydroxid
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy

NMP	Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation, <i>engl. nitroxide mediated radical polymerization</i>
NVCap	N-Vinylcaprolactam
NVF	N-Vinylformamid
NVP	N-Vinylpyrrolidon
P	Polymer
PAA	Polyacrylsäure
PDI	Polydispersitätsindex
PS	Polystyrol
PVP	Poly(2-vinylpyridin)
QCM-D	Quarzkristall-Mikrobalancewaage mit Dissipationsmessung, <i>engl. quartz crystal microbalance with dissipation</i>
R	Rest
R	Allgemeine Gaskonstante
R_g	Gyrationsradius (Trägheitsradius)
R_h	Hydrodynamischer Radius
r_i	Copolymerisationsparameter
$R(\theta)$	Streuintensität, Rayleigh Verhältnis
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
RALLS	Rechtwinkellichtstredetektor, <i>engl. right angle laser light scattering detector</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RID	Brechungsindexdetektor, <i>engl. refractive index detector</i>
S	Entropie
SAED	Selected area electron diffraction
SEC	Größenausschlusschromatographie, <i>engl. size exclusion chromatography</i>
SI	Signalintensität
SLS	Statische Lichtstreuung

stat	statistisch
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
V_h	Hydrodynamisches Volumen
VBTMAC	Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid
VE	Vollentsalzt
VIS	Visuell
η	Intrinsische Viskosität

1 Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit der Stabilisierung von Metallsulfid Nanopartikeln mittels einer Oberflächenfunktionalisierung durch multifunktionale Copolymerstrukturen. Die Stabilisierung der untersuchten Sulfidpartikel soll im wässrigen Medium erfolgen. Im Nachfolgenden sind die Eigenschaften, die Klassifizierung sowie die industrielle Bedeutung von Nanopartikeln erläutert und die Möglichkeiten einer Oberflächenfunktionalisierung dargestellt, um eine Kompatibilisierung und stabile Dispergierung von Nanopartikeln zu ermöglichen.

1.1 Eigenschaften und Nutzen von Nanopartikeln

Als Nanopartikel werden Teilchen bezeichnet, welche eine Größe von 1 bis 100 nm aufweisen ^[1,2]. Hierbei können diese Partikel in der Natur vorkommen, wie z.B. durch Aerosole in der Umwelt, oder auch synthetisch gezielt hergestellt werden. Nanopartikel zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Bulkmaterialien ein verändertes Eigenschaftsprofil, welches gezielt genutzt werden kann. Hierbei kann insbesondere durch die unterschiedliche morphologische Beschaffenheit, wie Größe, spezifische Oberfläche, Kristallstruktur und Beständigkeit ^[3], aber auch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften, wie Oberflächenladung, Hydrophobie und Adsorptionsvermögen, das Eigenschaftsprofil der Nanopartikel bestimmt werden ^[4]. In Abhängigkeit vom Material können Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, optische und thermische Eigenschaften sowie chemische Reaktivität ^[5], vorkommen, welche eine Vielzahl von Anwendungen ermöglichen ^[6,7].

Nanopartikel nehmen eine zunehmend wichtige Bedeutung in der Industrie ein ^[7]. Neben dem Einbau in Verbundwerkstoffe ^[8], dienen die Nanopartikel aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften auch als essentieller Füllstoff in einer Vielzahl industrieller Anwendungen. Hierzu gehören sowohl der Kosmetik- ^[9,10] als auch Beschichtung- und Lacksektor ^[11,12]. Die große Oberfläche ermöglicht Anwendungen im Bereich der Katalyse ^[13]. Im medizinischen Sektor zeigen Nanopartikel beim Wirkstofftransport ^[14,15] in Zellen ein großes Anwendungsgebiet ebenso wie in der Diagnostik ^[16]. Dabei können z.B. die halbleitenden Eigenschaften genutzt werden, um eine gezielte Identifizierung von Tumoren oder Zellbildung zu ermöglichen ^[17,18].

Die Klassifizierung erfolgt in organische, anorganische und kohlenstoffbasierte Nanopartikel [4,19]. Im nachfolgenden Abschnitt sind die unterschiedlich klassifizierten Nanopartikel mit einigen wesentlichen Vertretern sowie Anwendungen aufgezeigt.

Organische Nanopartikel können u.a. Dendrimere [20], Mizellen [21] und Liposomen [22,23] sein. Im Falle von bioabbaubaren Strukturen eignen sie sich insbesondere für den gezielten Wirkstofftransport und Zellaufnahme im Körper [14,23] wie zum Beispiel zur Tumor-Immuntherapie [24,18].

Anorganische Nanopartikel umfassen metallbasierte Materialien, insbesondere Metalloxide, unlösliche Metallsalze und Silikate. Reine Metallpartikel können aus nahezu jedem Metall synthetisiert werden [19]. Einige wichtige Vertreter im Bereich der Biomedizin oder Katalyse sind Nanopartikel aus Gold (Au) [25], Silber (Ag) [26], Eisen (Fe) [27], Zink (Zn) [28] und Aluminium (Al) [29]. Hierbei können z.B. aufgrund der antibakteriellen Eigenschaften von Silber und Zink, diese als Nanopartikeln in Desinfektionsmitteln bzw. Konservierungsmittel eingesetzt werden [28,30]. Goldpartikel können aufgrund der elektrochemischen und optischen Eigenschaften im Bereich der Katalyse und Sensorik als z.B. Minielektroden genutzt werden [25].

Metalloxid Nanopartikel werden genutzt, da sie gegenüber den reinen Metallen eine höhere Reaktivität aufzeigen. Neben verschiedenen katalytischen Anwendungen spielen Metalloxidpartikel [31,32] eine wichtige Rolle im Bereich der Kosmetik [10] und Beschichtungen [12]. Wichtige Metalloxide und deren Einsatzgebiet sind Eisenoxid (Fe_2O_3) [27] aufgrund der katalytischen Aktivität, Aluminiumoxid (Al_2O_3) [29] als Nanokomposit für Verpackungsmaterial und Siliziumdioxid (SiO_2) [33] durch die hohe Stabilität und geringe Toxizität im Bereich des Wirkstofftransports und zur optischen Bildgebung. Im Bereich der Kosmetik können z.B. Titandioxid (TiO_2) [34,5] und Zinkoxid (ZnO) [35,36] aufgrund der UV-Absorption als Wirkstoff in Sonnencremes eingesetzt werden. Als Weißpigment und Füllstoff wird außerdem TiO_2 in Beschichtungen und Lacken genutzt [37]. Metalloxide wie TiO_2 , Silberoxid (Ag_2O), Siliziumoxid SiO_2 sowie Zinkoxid ZnO können sowohl in der Katalyse [13,32], Photovoltaik [39], zur Wasserstofflagerung und in der Sensorik sowie in biologischen Anwendungen genutzt werden [31]. In der Landwirtschaft und zum Pflanzenschutz spielen u.a. Gold und Kupfer Nanopartikel sowie TiO_2 und ZnO ebenfalls eine wichtige Rolle [38], um die Keimung zu unterstützen oder die Dispergierung und Benetzbarkeit zu verbessern.

Des Weiteren zeigen Metallsulfid Nanopartikel wie Cadmiumsulfid (CdS) [40] und Kupfersulfid (CuS) aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit ein großes Anwendungsspektrum im Bereich der Halbleiterindustrie [41,19] und können in LED Displays, Solarzellen und Photovoltaikanlagen als halbleitendes Nanokompositmaterial [42] sowie aufgrund ihrer Licht absorbierenden Eigenschaften Anwendung finden [19].

Kohlenstoffbasierte Nanopartikel bestehen aus rein kohlenstoffhaltigen Systemen, wie Fullereene [43], Nanotubes [44], Graphen [45] oder auch Carbon Black [46]. Deren Anwendungsgebiete umfassen nanomedizinische und biosensorische sowie bioelektronische Anwendungen [46], aber auch industrielle Anwendungen von Carbon Blacks als Füllstoff und Schwarzpigment [47].

Die synthetische Herstellung von Nanopartikeln kann über unterschiedliche Methoden erfolgen, wobei sich diese in sogenannte „bottom-up“ bzw. „top-down“ Ansätze unterteilen [2,48,19,41,46]. Bei den „top-down“ Ansätzen werden Nanopartikel ausgehend von größeren Molekülen über verschiedene destruktive Techniken wie Fräsen, Photolithographie oder Laserstrahlabtragung, Sputtern oder thermische Zersetzung hergestellt [48,19]. Bei den „bottom-up“ Verfahren werden die Nanopartikel ausgehend von einzelnen Atomen über Cluster gebildet. Das am häufigsten genutzte Verfahren ist die sogenannte Sol-Gel Methode. Hierbei setzt sich die Methode aus kolloidalen, suspendierten Feststoffen in einer Lösung (Sol) und einer gequollenen Polymerlösung (Gel) zur Steuerung des Partikelwachstums zusammen [19]. Des Weiteren sind verschiedene nasschemische Verfahren bekannt, bei welchen in Fällung oder inverser Emulsion die Partikel kontrolliert synthetisiert werden [19,48]. Weitere Methoden sind die chemische Dampfdeposition (CVD, *engl. chemical vapour deposition*) oder Biosynthese [48].

Aufgrund ihrer Größe können Nanopartikel sowohl für die Umwelt als auch für den Menschen Risiken bedeuten [41]. Deshalb müssen mögliche Expositionspfade der Organismen hinsichtlich toxischen Auswirkungen, Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation beurteilt werden, um Risiken abzuleiten [49]. Um diese Risiken zu vermeiden, kann eine Strategie sein, die Kompatibilität im Anwendungsmedium zu erhöhen und so Nanokomposite oder Verbundstoffe herzustellen. Dazu ist eine Verkapselung oder Funktionalisierung der Nanopartikel notwendig [50].

1.2 Kompatibilisierung von Nanopartikeln

Um die neuen Eigenschaften von Nanopartikeln zu nutzen, müssen diese in das Anwendungsmedium eingearbeitet werden ^[50]. Durch eine entsprechende Oberflächenfunktionalisierung kann eine Kompatibilisierung erreicht werden. Werden die Nanopartikel in polymere Matrizen eingearbeitet, wird von sogenannten Nanokompositen ^[51] gesprochen. Bei einer Stabilisierung in einem flüssigen Medium wird zur Kompatibilisierung ein kolloid-disperses System ^[52] hergestellt.

Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln

Die Eigenschaften von Nanopartikeln werden stark über ihre Größe, Form und Kristallstruktur beeinflusst ^[3–5]. Des Weiteren ermöglicht eine gezielte Oberflächenfunktionalisierung die Kompatibilisierung ^[53] mit dem entsprechenden Medium.

Funktionale Polymere werden zur Hydrophobierung ^[50] und Hydrophilierung von anorganischen Partikeln bei der Oberflächenfunktionalisierung genutzt, um gezielt Eigenschaften zu steuern und die Partikel so für Zielsysteme kompatibel zu gestalten ^[54,39]. Dabei werden diese Polymere auch zur Partikelerzeugung selbst in Kombination mit strukturdirigierenden Agentien zur Kontrolle des Kristallisationsprozesses eingesetzt ^[53,6].

Zur Steuerung der Partikelform und Oberflächenmodifizierung müssen die Polymere mit den Nanopartikeln in Wechselwirkung treten. Hierbei können sowohl elektrostatische Interaktionen als auch kovalente Bindungen von Interesse sein. Der entsprechende Adsorptionsmechanismus kann die Stabilität in dem Medium beeinflussen. Hierbei werden durch die Oberflächenmodifizierung die Nanopartikel sterisch abgeschirmt, um eine Aggregation der Partikel zu verhindern. Die sogenannte Physisorption kann durch weitere Faktoren wie Ionenstärke, Lösungsmittel oder wechselwirkende Gruppen beeinflusst werden ^[55]. Eine kovalente Funktionalisierung kann über verschiedene Methoden erfolgen. Hierbei spielen Pfropfmethoden, die „grafting-from“ bzw. „grafting-to“ Ansätze eine wesentliche Rolle ^[56]. Die Effektivität der Funktionalisierung bei den Pfropfmethoden kann durch die mögliche Oberflächenbelegung limitiert sein. Über ein Emulsionsverfahren oder in Fällung kann die Oberfläche direkt während der Partikelbildung modifiziert werden ^[54,36,57–59].

Hierbei können jedoch Nebenprodukte während der Synthese eingeschlossen werden und so das Eigenschaftsprofil beeinflussen. In Abhängigkeit vom gewünschten Anwendungsbereich und der Beschaffenheit der Kompositmaterialien ist die Art der Oberflächenmodifizierung zu wählen.

Kompatibilisierung als Nanokomposite

Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen und die des Ausgangsmaterials beizubehalten, ist eine gleichmäßige Einarbeitung der Nanopartikel in Nanokompositen ^[51] erforderlich. Durch eine entsprechende Oberflächenmodifizierung sollen Agglomerationen verhindert werden und Ausbluten der Materialien vermieden werden. Ziel der Einarbeitung von Nanopartikeln in polymere Materialien ist die Vereinigung der positiven Eigenschaften dieser Materialien und die gleichzeitige Verbesserung des Polymers. Dadurch können z.B. die polymeren Materialien eine höhere Festigkeit und Schlagzähigkeit aufweisen als die reinen Materialien, aber auch weitere Eigenschaften wie UV-Absorbanz oder elektrische Leitfähigkeit ermöglichen ^[51].

Da die meisten Nanopartikel eine hydrophile Oberfläche aufweisen, müssen diese so funktionalisiert werden, dass sie mit der hydrophoben Matrix kompatibel sind.

Stabilisierung von Partikeln als kolloid-disperses System

Die Dispergierung von Partikeln in einer kontinuierlichen Phase wird als stabiles, kolloid-disperses System bezeichnet. Hierzu werden funktionale Polymere, wie Polyelektrolyte, verwendet ^[60,61]. Die Stabilität wird durch die Anziehungs- und Abstoßungskräfte der kolloidalen Partikel beeinflusst. Die Abstoßung wird durch die elektrochemische Doppelschicht der Partikel, welche sich um die Partikel in Form von Ionenwolken aufbaut, verursacht. Die elektrochemische Doppelschicht kann durch Elektrolytzusatz beeinflusst werden. Mit steigender Ionenstärke durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration wird die Doppelschicht komprimiert. Mit geringerer diffuser Doppelschicht dominiert die Anziehungskraft zwischen den kolloidalen Teilchen, wodurch das System instabil wird und zur Koagulation neigt ^[52,60,55].

Eine Stabilisierung des kolloid-dispersen Systems oder gezielte Destabilisierung kann durch Tenside oder funktionale Polymere wie Polyelektrolyte erreicht werden. Die Stabilisierung des Systems beruht auf der elektrostatischen oder sterischen Stabilisierung.

Bei der elektrostatischen Stabilisierung weisen alle Partikel die gleiche Ladung auf, wodurch sich diese elektrostatisch abstoßen und so ein kolloid-disperses System entsteht. Die Ladung kann durch Tensidmoleküle, welche auf der Oberfläche der Teilchen adsorbiert werden, hervorgerufen werden. Bei der sterischen Stabilisierung werden funktionale Polymere auf der Oberfläche adsorbiert und dienen als Barriere. Dadurch kann die elektrochemische Doppelschicht der jeweiligen Partikel nicht mit der Doppelschicht anderer Partikel überlappen. Die Partikel sind somit sterisch stabilisiert. Bei der sterischen Stabilisierung kann es zur Interaktion der langen Polymerketten miteinander kommen. Dadurch werden die Partikel miteinander überbrückt, wodurch die Teilchen Agglomerate bilden und so ausflocken. Somit können funktionale Polymere sowohl als Dispergierhilfsmittel als auch als Flockungsmittel fungieren [52,60,55].

Werden geladene funktionale Polymere verwendet, beruht der Stabilisierungsvorgang auf elektrosterischen Vorgängen. Begünstigt wird die Stabilisierung mittels funktionaler Polymere durch die Solvatisierung der Polymerketten in der kontinuierlichen Phase. Somit weist der Adsorptionsvorgang sowohl Enthalpie durch die Interaktion zwischen Partikeloberfläche und Polymer als auch Entropie durch die Solvatisierung als Triebkraft zur Stabilisierung auf [52,60,55].

2 Zielsetzung der Arbeit

Vorhergehende Arbeiten des Arbeitskreises im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln ^[53,58,57] haben sich intensiv mit der Herstellung von Nanopartikeln aus Metalloxiden über inverse Emulsion beschäftigt, sowie deren Kompatibilisierung für Nanokomposite untersucht. Ein Schwerpunkt dieser Arbeiten waren die anorganischen Nanopartikeln Zinkoxid und Titandioxid ^[62,63]. In dieser Arbeit sollen verstärkt die Erzeugung und Stabilisierung von Metallsulfiden untersucht werden, da diese ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der Photovoltaik, Sensorik und Halbleiterindustrie aufweisen.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Bildung und Stabilisierung von Sulfidpartikeln. Wasserlösliche, oberflächenaktive Polymere können die Funktionalität und Eigenschaften von Sulfidpartikeln beeinflussen ^[64,65]. Um Rückschlüsse auf die Struktur-Wirkungsbeziehung ziehen zu können, soll der Einfluss unterschiedlicher Polymerstrukturen, Polymerzusammensetzungen und Molekulargewichte auf die Partikelbildung und Interaktion zwischen Partikel und Polymer untersucht werden.

Sulfide spielen eine wesentliche Rolle im Bereich der Erzförderung ^[66,63], der Inhibierung von Ablagerungen bei der Erdölförderung ^[67,68], der Halbleiterindustrie ^[69] aber auch in der Biomineralisierung und in der Biomedizin ^[70,71]. In Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ist es von Interesse, die Sulfidpartikel in definierten Kristallstrukturen zu stabilisieren oder diese zu isolieren, um in einem weiteren Verarbeitungsschritt die reinen Metalle gewinnen zu können. Cadmiumsulfid (CdS) gehört zu den vielseitig untersuchten Nanopartikeln aus dem Bereich der Halbleitertechnik u.a. für Solarzellen ^[69,72]. Daneben kann auch Kupfersulfid (CuS) als Halbleiter ^[73] verwendet werden. Um diese Metalle nutzen zu können, müssen diese aus Erzen gewonnen werden. Es treten sulfidische Erze, oxidische Erze sowie silikatische Erze in der Erdkruste auf, welche bei der Erzförderung aufgearbeitet werden, um die Metalle zu gewinnen. Bei den sulfidischen Erzen handelt es sich zum Beispiel um Chalkosin (Cu₂S), Chalkopyrite (CuFeS₂), Galenit (PbS) und Sphalerit (ZnS) ^[66]. Durch Hilfsmittel zum Flokkulieren müssen die gewünschten Erze von anderen Bestandteilen abgetrennt werden, um eine Aufkonzentration und Gewinnung der Reinsubstanzen zu ermöglichen. Die zugesetzten Hilfsmittel müssen dazu mit den Sulfidoberflächen in Wechselwirkung treten, um eine Separation zu ermöglichen.

Im Bereich der Erdölförderung bilden sich durch ein hohes Sulfidvorkommen schwerlösliche Metallsulfide wie Eisensulfid (FeS), Bleisulfid (PbS) und Zinksulfid (ZnS), welche durch Ablagerungen die Ölförderung erschweren ^[74,68]. In diesen Bereichen ist es von Interesse die Sulfidpartikel zu dispergieren bzw. zu funktionalisieren, um eine kontinuierliche Förderung zu garantieren ^[74–76].

Neben diesen technischen Anwendungen spielt das Verständnis von Eisensulfid Strukturen in der Biomedizin eine wichtige Rolle. Sogenannte Fe-S-Cluster fungieren als Cofaktoren bei diversen Enzymreaktionen in Mitochondrien und Mitosomen ^[77,71,70].

Im Fokus dieser Arbeit liegt die Kompatibilisierung der gebildeteren Metallsulfidpartikel im wässrigen Medium. Hierbei soll die Dispergierung von Sulfidpartikeln mit Eisensulfid Fe(II)S und Kupfersulfid Cu(II)S untersucht werden. Die Dispergierung dieser Partikel soll mithilfe von Copolymerstrukturen erfolgen. Zunächst liegt der Fokus auf Eisen- und Kupfersulfid. Um mögliche Wechselwirkungen dieser Partikel mit den Copolymeren zu untersuchen und Rückschlüsse auf Struktur-Wirkungsbeziehung zu erhalten, müssen die gebildeten Partikel und die verschiedenen Copolymere untersucht werden.

Eisensulfid weist neben amorphen Strukturen eine Vielzahl unterschiedlicher Kristallstrukturen auf, welche einen Einfluss auf die Löslichkeit, Oberflächenaktivität und Stabilität der gebildeten Partikel ausübt ^[78,79]. Das Löslichkeitsprodukt von Eisensulfid liegt bei $6 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ^[78].

Die am häufigsten vorkommenden natürlichen Eisensulfid Strukturen sind Pyrit und Greigit. Zunächst bildet sich jedoch Mackinawit, welches eine reaktive Oberfläche aufweist ^[80]. Durch Alterung dieser Partikel wird die Kristallstruktur zu Greigit und Pyrit umgewandelt und dadurch stabiler, weniger löslich und weniger reaktiv ^[79].

Kupfer(II)sulfid Cu(II)S weist ebenfalls unterschiedliche, metastabile Phasen auf. Einige Strukturen können als p-Typ Halbleiter verwendet werden, welche aufgrund des Elektronenmangels positive geladene Löcher aufweisen und somit leitfähig sind. Insbesondere in der Solarzellentechnik sind diese neben Cadmiumsulfid (CdS) von Bedeutung ^[81].

Um die genauen Anwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften definieren bzw. ermöglichen zu können, muss ein generelles Verständnis erlangt werden, wie die Sulfidpartikel gebildet und stabilisiert werden können. Des Weiteren kann ein verbessertes Verständnis der Partikelbildung und Wechselwirkung gezielte Einstellung von Eigenschaften ermöglichen. Die Untersuchungen in dieser Arbeit umfassen die Synthese unterschiedlicher Copolymerstrukturen, die Evaluierung der Funktionalitäten, die Quantifizierung der thermodynamischen und kinetischen Interaktionen sowie die Charakterisierung der Partikelbildung am Beispiel von Eisensulfid und Kupfersulfidpartikeln in wässrigen Systemen unterschiedlicher Ladungsstärke.

Es sollen neue Copolymerstrukturen entwickelt werden, um die Dispergierung der Sulfidpartikel zu stabilisieren und steuern zu können. Neben unterschiedlichen Arten von Polyelektrolyten, welche durch die Copolymerisation unterschiedlich aktiver und funktionaler Monomere erfolgen, sollen verschiedene Polymerstrukturen synthetisiert werden, um den Dispergierungsmechanismus der Sulfidpartikel in wässrigen Systemen zu beschreiben.

Ziel der Funktionalisierung ist somit der Fe(II)S und Cu(II)S Partikel im wässrigen Medium zu steuern, um deren zeitliche Entwicklung studieren zu können. Dabei soll der Einfluss von unterschiedlichen Polymerstrukturen und Ionenstärken auf eine Steuerung der Eigenschaften und der Dispergierung untersucht und beurteilt werden.

Um die Steuerung des Dispergierungsvorgangs zu ermöglichen, soll zunächst die grundsätzliche Stabilität der Dispergierung und die *in-situ* gebildeten Polymer-Partikel-Komplexe beschrieben werden. Auf Basis dieser Ergebnisse sind detaillierte Studien hinsichtlich der Ausbildung und zeitlichen Stabilität dieser Polymer-Partikel-Komplexe geplant. Dabei sollen die thermodynamischen und kinetischen Verläufe des Adsorptionsvorgangs der Polymere auf den Sulfidpartikeln untersucht werden. Aus diesen Experimenten und den unterschiedlichen Untersuchungen soll ein ganzheitliches Verständnis erlangt werden, inwieweit der Dispergierungsmechanismus durch unterschiedliche Polyelektrolytarten, Copolymerstrukturen und Ionenstärken beeinflussbar und die Partikelmorphologie einstellbar ist, und die Funktionalisierung der Metallsulfidpartikel erfolgen kann.

3 Synthese unterschiedlicher Copolymerstrukturen für die Sulfidpartikeldispersierung

3.1 Einleitung

Ziel ist die Stabilisierung von Sulfidpartikeln in wässriger Lösung durch Polymere als Dispergierhilfsmittel ^[60,52], was eine besondere Bedeutung im Bereich der Erzgewinnung und Erdölförderung hat. Hierbei soll der Einfluss unterschiedlicher Polymerstrukturen untersucht werden. Die zur Dispergierung verwendeten Polymere sollen über radikalische Polymerisation ^[61] in Fällung und Lösung synthetisiert werden. Zusätzlich sollen die Monomere, welche mit den Sulfidpartikeln in Wechselwirkung treten, über kontrollierte radikalische Polymerisation ^[82] umgesetzt werden, um unterschiedliche Blockcopolymerstrukturen und deren Einfluss auf die Partikelbildung und Dispergierung zu untersuchen.

Die Dispergierung von Sulfidpartikeln kann durch eine Oberflächenfunktionalisierung erzielt werden. Dies erfolgt laut Literatur ^[53,83–87,74,88–92,75,93,94,76] mit aminischen und amidischen Strukturen, welche mit der Sulfidoberfläche der *in-situ* erzeugten Eisensulfid Fe(II)S und Kupfersulfid Cu(II)S Partikel wechselwirken können. Die Stabilisierung der Dispergierung im wässrigen Medium selbst erfolgt über die anionische, hydrophile Monomereinheit A, hier 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), welche mit Monomer B copolymerisiert wird ^[95,76,74]. Für Monomer B sollen unterschiedliche primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Aminstruktureinheiten sowie Amidstrukturen verwendet werden. Um das Comonomer B zu identifizieren, welches als Copolymer die höchste Dispergierleistung erzielt, sollen über die freie radikalische Fällungspolymerisation in *tert*-Butanol das jeweilige Monomer B mit AMPS copolymerisiert werden. Es werden zunächst die Fällungspolymere synthetisiert, da hierbei weniger verzweigte Strukturen erhalten werden.

In Abbildung 3-1 sind die unterschiedlichen AB-Copolymerstrukturen, sowie deren möglicher Dispergierungsmechanismus der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe dargestellt.

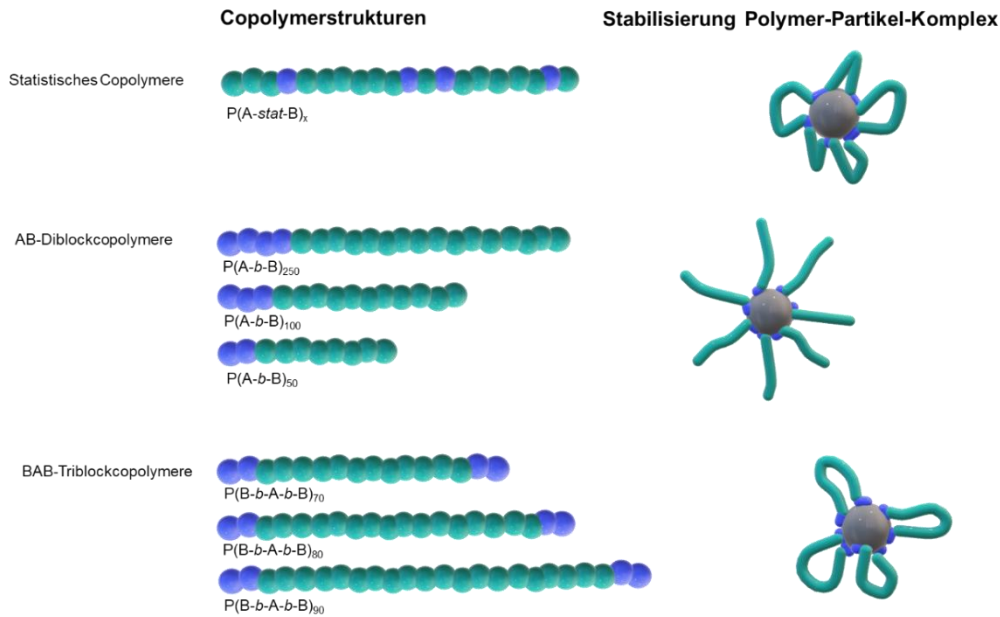


Abbildung 3-1: Dispergierungsmechanismus unterschiedlicher Copolymerstrukturen.

Die Ausbildung und Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe soll mit unterschiedlichen Copolymerstrukturen untersucht werden. Die schematische Modelldarstellung der Dispergierung ist für die verschiedenen Polymer-Partikel-Komplexe mit den unterschiedlichen Copolymerensystemen dargestellt [52]. Es wird angenommen, dass sich die statistischen Copolymeren um die Sulfidpartikel herumlagern, wohingegen die AB-Diblockcopolymeren sternförmig an die Partikel adsorbieren und so eine Dispergierung ermöglichen [53,54]. Mit den BAB-Triblockcopolymeren soll überprüft werden, welchen Einfluss die Blocklänge A auf die elektrostatische Stabilisierung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe ausübt. Diese flower-like Morphologien, welche durch BAB-Triblockcopolymeren ermöglicht werden, sind von Interesse, da keine Polymerendgruppen nach außen stehen, jedoch eine Vernetzung von Partikeln prinzipiell möglich ist, Ziel ist es, zu überprüfen, welcher Dispergierungsmechanismus die stabilsten Polymer-Partikel-Komplexe ausbildet.

Aufbauend auf der Literaturrecherche sollen neue AB-Copolymerstrukturen synthetisiert werden, um Sulfidpartikel im wässrigen Medium zu stabilisieren. Dazu werden im nachfolgenden Kapitel die Synthese und die auftretende Polymerstruktur der statistischen Copolymeren, AB-Diblockcopolymeren und BAB-Triblockcopolymeren sowie der Einfluss der unterschiedlichen Comonomere B auf die Sulfidpartikeldispersierung dargestellt und diskutiert.

3.2 Diskussion der Sulfidpartikeldispersierung mit unterschiedlichen Copolymerstrukturen

3.2.1 Untersuchung unterschiedlicher Comonomere zur Wechselwirkung mit Sulfidpartikeln

Ziel ist die Entwicklung neuer Systeme, um Sulfidpartikel im wässrigen Medium zu dispergieren. Dazu werden zunächst unterschiedliche statistische Copolymere synthetisiert, um die Auswirkung auf die Stabilisierung zu untersuchen.

Hierbei werden die statistischen Copolymere über die klassische, freie radikalische Polymerisation synthetisiert. Bei einer freien radikalischen Polymerisation (FRP, *engl. free radical polymerization*) handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion [60]. Diese Kettenwachstumsreaktion verläuft in drei Schritten, der Startreaktion, der Kettenwachstumsreaktion sowie der Abbruchreaktion. Hierbei werden Monomere mit einer C,C-Doppelbindung addiert.

In Abbildung 3-2 ist der Ablauf einer radikalischen Polymerisation dargestellt.

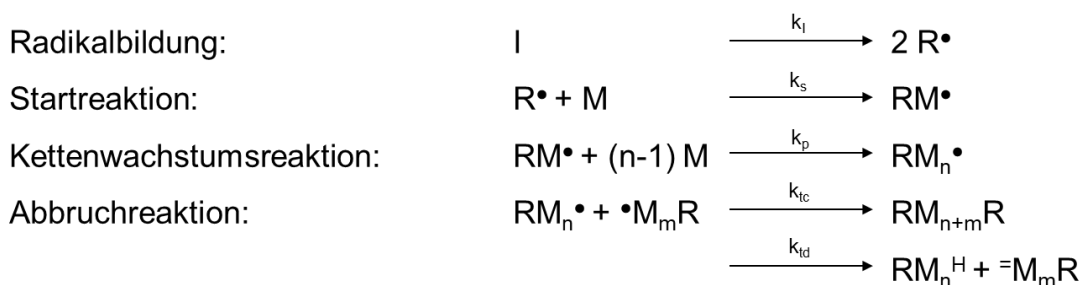


Abbildung 3-2: Ablauf radikalische Polymerisation nach Koltzenburg [60].

Die freie radikalische Polymerisation kann sowohl in homogener als auch heterogener Phase durchgeführt werden. Substanz- und Lösungspolymerisation zählen zu den Reaktionen in homogener Phase. Polymerisationen in heterogener Phase sind Suspensions-, Fällungs- und Emulsionspolymerisation. Die hier verwendete Fällungspolymerisation zeichnet sich darin aus, dass die entstehenden Polymerketten im Reaktionsmedium nicht löslich sind und ausfallen. Heterogene Systeme bieten die Möglichkeit die Wärmeentwicklung und den Viskositätsanstieg des Reaktionssystems im Gegensatz zu homogenen Systemen besser zu steuern [96,61,60].

3.2.1.1 Statistische Copolymerstrukturen mit unterschiedlichen Monomeren zur Sulfidpartikeldispersierung

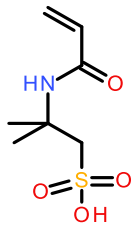
Eine stabile Dispersierung von Sulfidpartikeln wird durch die Wechselwirkung mit aminischen und amidischen Strukturen ermöglicht [53,83–87,74,88–92,75,93,94,76]. Die zu untersuchenden Comonomere B sind demnach für die Wechselwirkung mit der Sulfidoberfläche und Stabilisierung des Polymer-Partikel-Komplexes verantwortlich. Die *in-situ* erzeugten Sulfidpartikel weisen durch freie Thiolgruppen eine reaktive Oberfläche und eine partiell negative Ladung auf [79,80]. Die Wechselwirkung kann somit durch elektrostatische Wechselwirkung, Dipol-Dipol Interaktionen und Wasserstoffbrückenbindungen verursacht werden.

Der entstehende Polymer-Partikel-Komplex muss in wässriger Lösung dispersiert werden. Dies wird durch das anionische, hydrophile Monomer AMPS (hier Monomer A) ermöglicht, welches die Sulfidpartikel durch die enthaltene Sulfonsäuregruppe in wässriger Lösung stabilisiert. Vorhergehende Untersuchungen zeigen, dass die sterischen Eigenschaften und elektrostatischen Wechselwirkungen der Sulfonsäuregruppe des AMPS diese Dispersierung ermöglichen, jedoch Vinylsulfonsäure oder andere Sulfonsäure-haltigen Monomere eine Stabilisierung der Dispersion nicht verursachen [97,95,88]. Aus diesem Grund wird AMPS als Monomer A zur Dispersierung des entstehenden Polymer-Partikel-Komplexes verwendet und lediglich der Einsatz unterschiedlicher Comonomere B untersucht.

Um die genaue Struktureinheit zu definieren, welche die stärkste Wechselwirkung mit den Sulfidpartikeln verursacht, werden verschiedene Acrylate mit primären, sekundären, tertiären bzw. quaternären Aminen und entsprechenden Amidinen als Monomere B eingesetzt. Die Auswahl der Monomere bezieht sich überwiegend auf unterschiedliche Acrylat- und Acrylamid-Derivate, da diese gut radikalisch polymerisierbar sind. Als primäres Amin wird 2-Aminoethylmethacrylat (AEMA) und als primäres Amid Acrylamid (AM) ausgetestet. Bei den ausgetesteten sekundären Aminen und Amidinen handelt es sich um N-Vinylpyrrolidon (NVP), N-Vinylcaprolactam (NVCap), welche unter sauren Bedingungen durch eine Ringöffnung zu sekundären Aminen werden, sowie N-Vinylformamid (NVF).

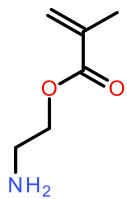
Die tertiäre Aminogruppe wird mit den Monomeren N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA), N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid (DMPAA) und N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid (DMPMAM) untersucht. DMPAA und DMPMAM weisen zusätzlich eine sekundäre Amidogruppe auf und unterscheiden sich in der zusätzlich Methylgruppe an der Doppelbindung. Bei den quaternären Aminen werden Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid (AAPTAC), (3-Methacrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), sowie das aromatische Monomer Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid (VBTMAC) copolymerisiert. AAPTAC und MAPTAC weisen ebenfalls eine zusätzliche sekundäre Amidogruppe auf und unterscheiden sich in der zusätzlich Methylgruppe an der Doppelbindung. Die Strukturformeln der untersuchten Monomere A und B sind in Schema 3-1 dargestellt.

Comonomer A

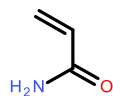


AMPS

Comonomer B

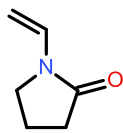


AEMA

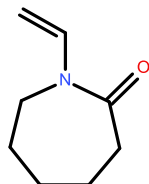


AM

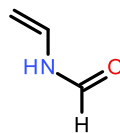
primäre Amine/Amide



NVP

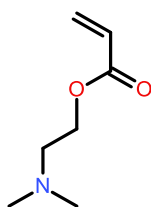


NVCap

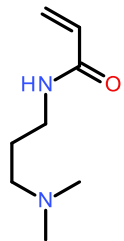


NVF

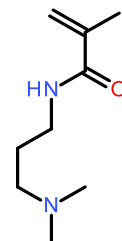
sekundäre Amine/Amide



DMAEA

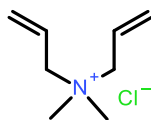


DMAPAA

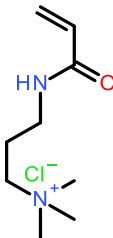


DMAPMAM

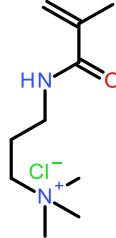
tertiäre Amine



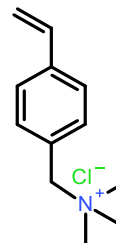
DADMAC



AAPTAC



MAPTAC

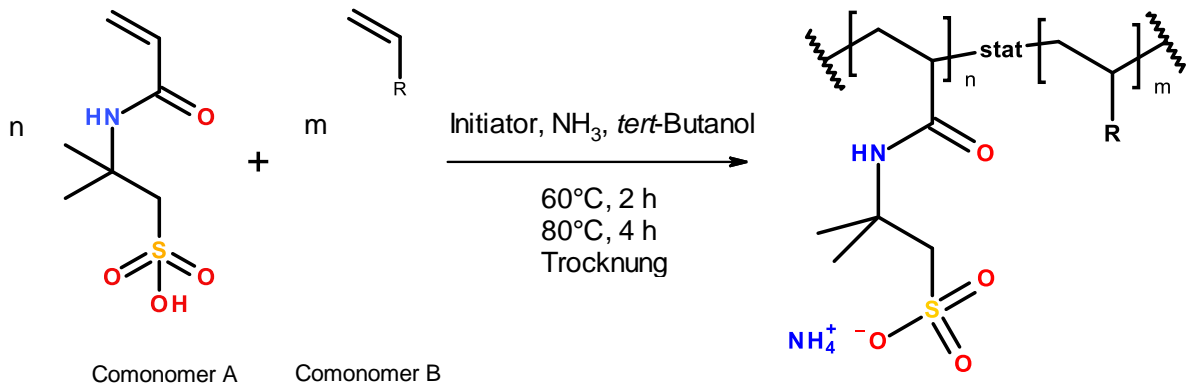


VBTMAC

quaternäre Amine

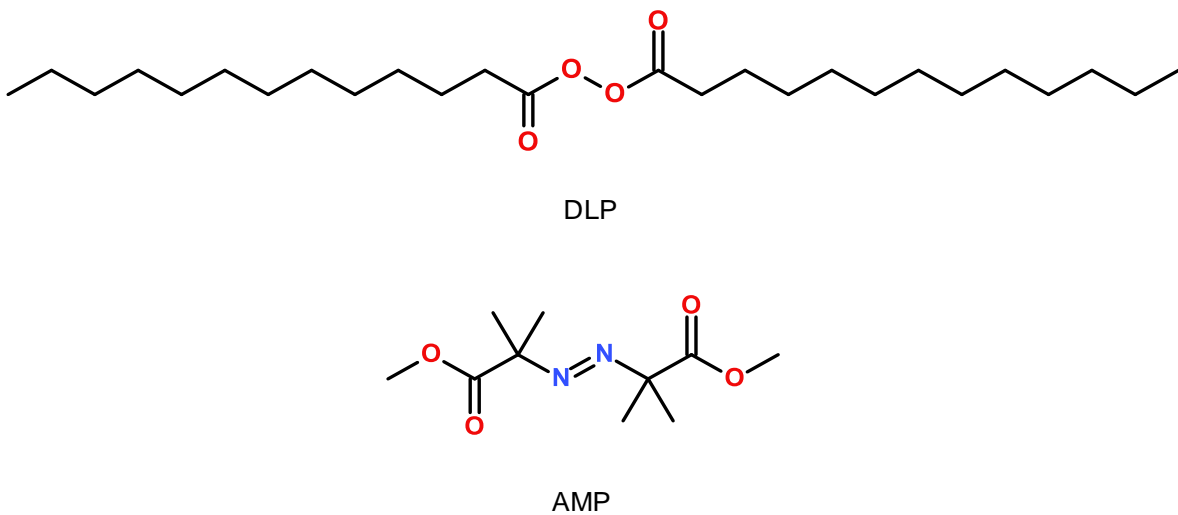
Schema 3-1: Untersuchte Monomere A und B für die Copolymer-synthese zur Sulfidpartikeldispersierung.

Die Überprüfung der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Monomeren B und den Sulfidpartikeln erfolgt über die synthetisierten Fällungspolymere in *tert*-Butanol mit AMPS und dem jeweiligen Monomer B analog dem Schema 3-2.



Schema 3-2: Copolymerisation des geschützten AEMAs mit AMPS zum Polymer **P26**.

Um den Einfluss des Initiators auf den Polymerisationsgrad und die Polymerstruktur, insbesondere den Einfluss auf die Polymerendgruppen zu betrachten, werden der Peroxidinitiator Dilaurylperoxid (DLP) und der Azoinitiator Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) (AMP) verwendet.



Schema 3-3: Verwendete Initiatoren zur Fällungspolymerisation.

Die über Fällungspolymerisation synthetisierten Copolymere **P1** bis **P24** werden über den Dispergierungstest (s. Kapitel 4.2.1) auf die Stabilität des dispergierten Polymer-Partikel-Komplexes in Abhängigkeit der verwendeten aminischen und amidischen Monomere untersucht. Dies dient zunächst als Vorarbeit, um die wechselwirkenden Comonomere B zu identifizieren, um anschließend definierte Copolymerstrukturen synthetisieren zu können (s. Kapitel 3.2.3). In Tabelle 3-1 ist die Charakterisierung der statistisch verteilten Fällungspolymere dargestellt.

Tabelle 3-1: Übersicht wirksame statistische Copolymere zur Fe(II)S Dispergierung.

Polymere ¹	Molarer Anteil Monomer B ²	M _n in Da ³	PDI ³	Dispergierleistung in % nach		
				2 h	24 h	
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AEMA) _a	P1	0,12	17.100	10,3	<1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AEMA) _b	P2	0,20	108.700	3,0	2	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AM) _a	P3	0,12	96.600	4,3	6	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AM) _b	P4	0,20	69.900	5,5	1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _a	P5	0,17	201.000	2,0	2	3
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b	P6	0,18	112.900	3,4	96	98
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVCap) _a	P7	0,13	69.900	5,5	1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVCap) _b	P8	0,18	42.000	6,0	1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF) _a	P9	0,22	163.000	2,4	98	94
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	0,21	110.900	3,4	99	96
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF- <i>stat</i> -LMA) _b	P10-1	0,13	142.600	1,9	<1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DMAEA) _a	P11	0,18	65.800	3,7	<1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DMAEA) _b	P12	0,19	32.700	7,8	1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DMAPAA) _a	P13	0,20	153.000	2,5	46	24
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DMAPAA) _b	P14	0,15	111.400	3,1	10	0
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DMAPMAM) _a	P15	0,19	134.000	2,5	16	6
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DMAPMAM) _b	P16	0,17	82.400	3,5	3	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _a	P17	0,16	138.000	2,4	91	81
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _b	P18	0,17	122.000	4,6	95	37
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _a	P19	0,16	96.300	3,2	1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _b	P20	0,23	98.800	4,0	5	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -MAPTAC) _a	P21	0,12	73.300	3,0	<1	<1

Polymere ¹	Molarer Anteil Monomer B ²	M _n in Da ³	PDI ³	Dispergierleistung in % nach	
				2 h	24 h
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -MAPTAC) _b P22	0,24	70.600	3,1	2	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -VBTMAC) _a P23	0,16	79.300	2,4	<1	<1
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -VBTMAC) _b P24	0,17	82.700	2,6	<1	<1

¹ Subskript: a: Initiierung mit DLP, Subskript b: Initiierung mit AMP

² Berechnung des molaren Anteils an Comonomer B über Bestimmung des Schwefelgehalts

³ Molekulargewichtsbestimmung relativ zu PAA analog entwickelter GPC-Methode (s. Kapitel 7.2.1). Der sehr hohe PDI wird durch fehlerhafte Bestimmungen des Zahlenmittels M_n verursacht, da Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Weitere Diskussionen der GPC-Methode sind Kapitel 7.2.1 zu entnehmen.

Um die Dispergierungseigenschaften der synthetisierten Copolymere P(A-*stat*-B) zu beurteilen, wird ein Dispergierungstest (s. Kapitel 4.2.1) verwendet. Hierbei werden *in-situ* die Metallsulfidpartikel aus Eisen bzw. Kupfer in Gegenwart des zu untersuchenden Copolymers erzeugt. Ist die Bindungsenergie sowie Stabilisierung zwischen den Polymeren und den Sulfidpartikel im wässrigen Medium nicht ausreichend, können die Partikel nicht dispergiert in Lösung gehalten werden und setzen sich ab. Somit kann der Metallgehalt über Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES, *engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) in der Lösung bestimmt werden, welches einen Rückschluss auf die Dispergierleistung der Polymere gibt.

Die Auswertung der Dispergierleistung erfolgt über nachfolgende Formel. Der Dispergierungstest ist in Kapitel 7.2.3 erläutert.

$$[\text{Dispergierleistung}] \% = \frac{(\text{Metallgehalt Probe}) - (\text{Metallgehalt BW})}{(\text{Metallgehalt Kontrolle}) - (\text{Metallgehalt BW})} \times 100 \quad \text{Gl. 1}$$

Mittels dieses Tests wird die Monomereinheit bestimmt, welche die stärkste Wechselwirkung mit den Sulfidpartikeln aufzeigt. Ebenso sollen die Dispergierleistungen der einzelnen Copolymere untereinander verglichen werden. Um die Dispergierfähigkeit zu beurteilen, wird der Anteil der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe nach einer Messdauer von 2 h bestimmt. Die Dispergierleistung nach 24 h ist eine Indikation für die Langzeitstabilität der Dispergierung und die Stärke der Wechselwirkung zwischen Monomer B und den Sulfidpartikeln.

In Abbildung 3-3 ist die Dispergierleistung der statistisch verteilten Fällungspolymere nach einer Messzeit von 2 h dargestellt, welche zur Beurteilung der Dispergierfähigkeit der synthetisierten Copolymere dient. Um die Fähigkeit Sulfidpartikel zu dispergieren, beurteilen zu können, wird zunächst die Partikelbildung von Fe(II)S Partikeln betrachtet. Die Dispergierung anderer Metallsulfidpartikel wird in Kapitel 4 und 5 weiter untersucht.

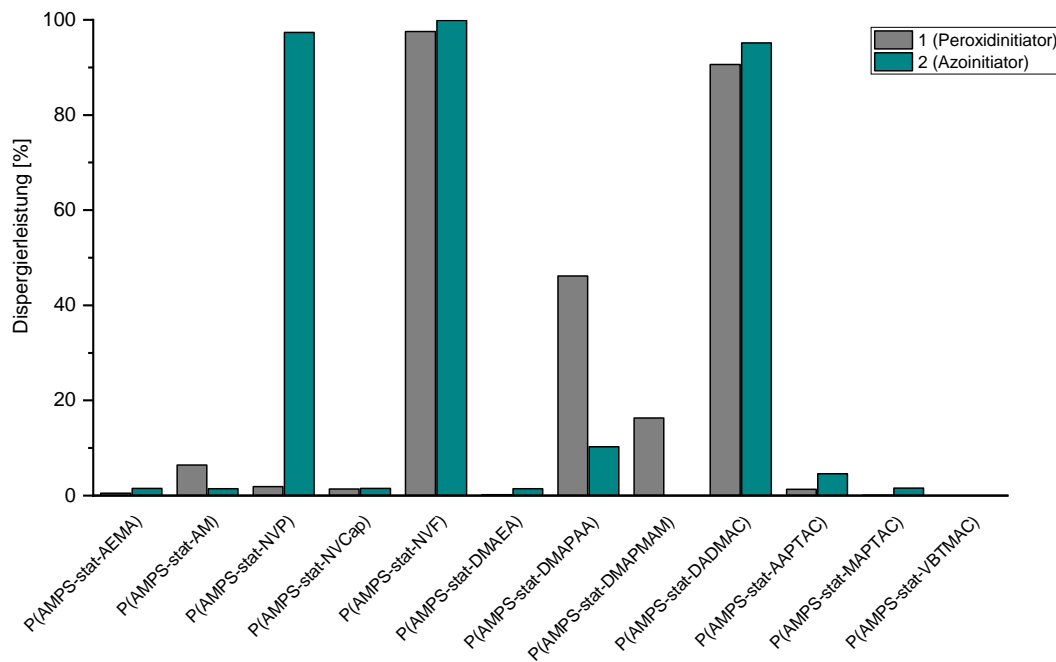


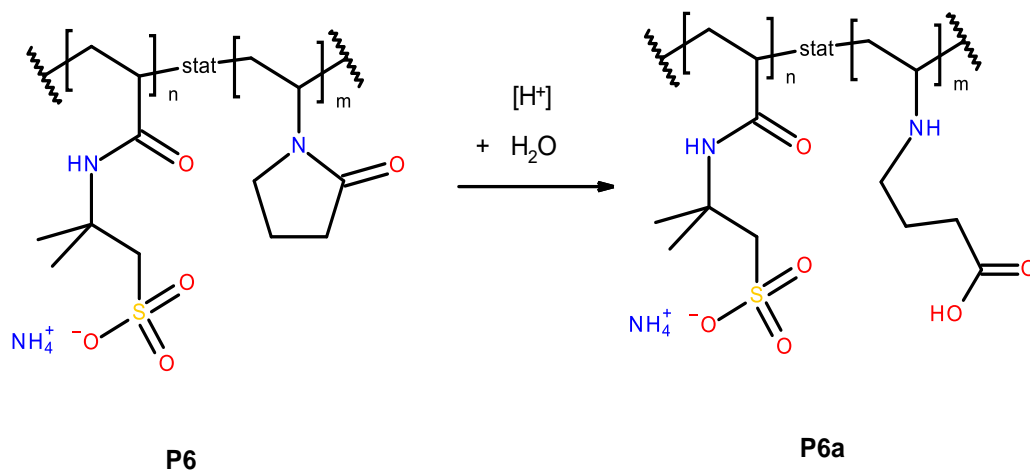
Abbildung 3-3: Dispergierleistung statistischer Copolymerstrukturen mit unterschiedlichen Comonomeren B.

Die eingebauten Monomere (s. Schema 3-1) weisen primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Amin- sowie entsprechende Amidstrukturen auf. In den meisten Fällen zeigen die mit dem Azoinitiator hergestellten Copolymere (Subskript a) eine höhere Dispergierleistung im Vergleich zu den mit Peroxid hergestellten Copolymeren auf. Die Ursache hierfür liegt in dem etwas höheren Molekulargewicht, sowie den weniger hydrophoben Kettenenden im Vergleich zu den vom Peroxidinitiator eingeführten Laurylfunktionalitäten. Vorherige Projektarbeiten ^[98] zeigen, dass Polymere mit einem zugesetzten Kettenüberträger, welcher das Molekulargewicht reduziert, eine geringere Dispergierleistung aufweisen. Die Wirkung des Peroxidinitiators wird durch die Polymerisation von AMPS, NVF und Laurylmethacrylat (LMA) überprüft.

Das Terpolymer P(AMPS-*stat*-NVF-*stat*-LMA)_b **P10-1** weist ein Molekulargewicht M_n von 143 kDa auf. Die Dispergierleistung des Polymer **P10-1** liegt bei kleiner 10 %. Durch den verwendeten Peroxidinitiator führt der Laurylanteil im Polymer **P10-1** demnach zu einer geringeren Dispergierleistung als das vergleichbare Polymer **P10**. Dies könnte auf die sterisch abgeschirmten Polymerketten zurückzuführen sein, wodurch die elektrostatischen Wechselwirkungen im wässrigen Medium gestört werden.

Bei den Copolymeren **P13** und **P14** mit DMAPAA und **P17** und **P18** mit DADMAC wird eine leicht stärkere Dispergierleistung mit dem Peroxidinitiator im Vergleich zum Azoinitiator erzielt. Dies kann jedoch auf eine bessere Radikalübertragung zurückzuführen sein. Im Folgenden sollen die Wechselwirkungen und die Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe charakterisiert werden. Dazu wird das betrachtete System möglichst einheitlich gehalten, um lediglich die Polyelektrolyteigenschaften in den kolloidal-dispersen System zu analysieren. Deshalb werden die verwendeten Copolymere mit dem Azoinitiator AMP synthetisiert, um eine Hydrophobierung der Polyelektrolyte zu vermeiden.

Die statistischen Copolymere mit den Monomeren NVP **P6**, NVF **P9** und **P10** und DADMAC **P17** und **P18** zeigen mit mehr als 90 % die höchsten Dispergierleistungen nach einer Messdauer von 2 h. Die Langzeitstabilität nach 24 h zeigt, dass DADMAC **P17/P18** im Vergleich zu NVP **P6** und NVF **P9/P10** eine geringere Stabilität des Polymer-Partikel-Komplexes aufweist und demnach eine geringere Wechselwirkung auftritt. Durch die Ringöffnung unter sauren Bedingungen entsteht bei dem Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP) **P6** eine sekundäre Aminogruppe analog dem nachfolgendem Schema 3-4, welche die Interaktion mit den Sulfidpartikeln verursacht ^[95].

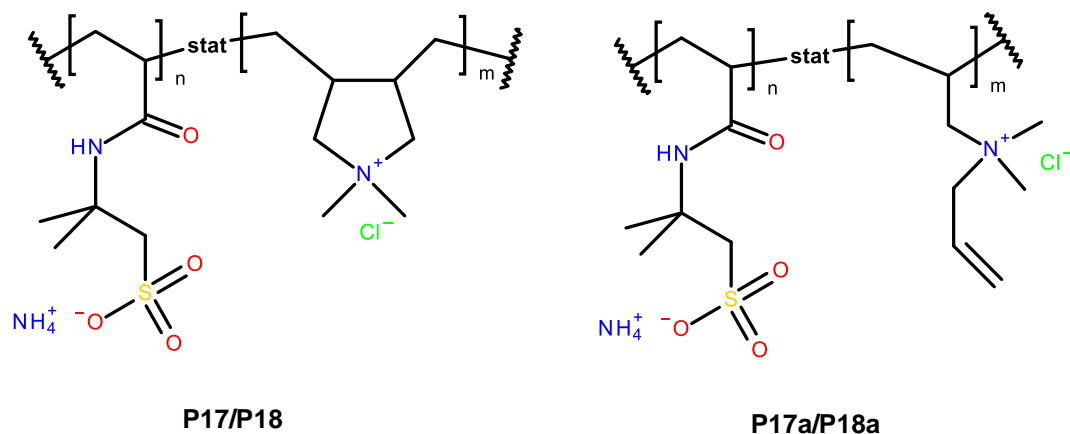


Schema 3-4: Ringöffnung des Comonomers NVP im Polymer P(AMPS-*stat*-NVP) **P6**.

Mit den Copolymeren P(AMPS-*stat*-DADMAC)_a **P17** und P(AMPS-*stat*-DADMAC)_b **P18** wird eine gute Fe(II)S Dispergierung von größer 90 % erreicht.

Im Vergleich zu den sekundären Aminogruppen ist jedoch eine größere Menge an Polymer von 150 mg/L anstelle von 100 mg/L nötig, um vergleichbare Langzeitstabilitäten über einen Messzeitraum von 24 h zu erhalten. Dies kann auf die geringere Basizität der quaternären Aminogruppe oder eine andere Dipol-Dipol Wechselwirkung zurückzuführen sein.

In der Literatur ^[99] ist beschrieben, dass DADMAC als Konkurrenzreaktion zum 5-Ringschluss offen einpolymerisiert werden kann und somit eine freie Allylgruppe aufweist (s. Schema 3-5 Struktur **P17a** und **P18a**).



Schema 3-5: Polymerisationsverhalten des Monomers DADMAC.

Die zunächst gebildete Kristallstruktur des Fe(II)S ist Mackinawit^[80]. Diese weist eine hohe Oberflächenaktivität mit freien Thiolgruppen auf. Durch eine Thiol-En-, „Klick“-Reaktion der Fe(II)S-Thiolgruppe mit der freien Allylgruppe des P(AMPS-*stat*-DADMAC) **P17a/P18a** kann ein kovalent verbundener Polymer-Partikel-Komplex entstehen^[100]. Die ringoffene Spezies **P17a/P18a** des einpolymerisierten DADMACs liegt jedoch laut Literatur^[99,101] nur bei 3 %. Der molare Anteil der freien Allylgruppen liegt bei den Copolymeren **P17a/P18a** somit bei maximal 0,6 mol%. Der molare Anteil der quaternären Aminogruppe liegt bei 20 mol%. Im Vergleich zu den Copolymeren **P17/P18** liegt der molare Anteil der wechselwirkenden funktionellen Gruppe der Polymere **P17a/P18a** mit 0,6 mol% deutlich geringer, weshalb die resultierende Dispersierleistung geringer ausfallen würde. Um zu beurteilen, ob die Dispersierleistung über die Allylgruppe erzielt wird, muss bestimmt werden, ob die auftretende freie Allylgruppe zum restlichen Monomer oder dem ringoffenen Polymer **P17a/P18a** gehört. Mithilfe eines Diffusion-ordered Spectroscopy (DOSY) NMR Experiments (s. Abbildung 3-4) kann eine Auftrennung der Signale der auftretenden freien Allylgruppe ($\delta = 3,8$ ppm, rot) erreicht werden. Mittels DOSY-NMR-Spektroskopie kann die chemische Strukturinformation mit der Größe der zu analysierenden Moleküle korreliert werden. DOSY NMR zählt zu den zweidimensionalen NMR Experimenten. Hierbei werden die auftretenden Signale nach ihrem Diffusionskoeffizienten aufgetrennt. Große Moleküle bewegen sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung langsamer als kleine Moleküle. Der Diffusionskoeffizient großer Moleküle ist im Vergleich zu kleinen Molekülen somit geringer. Über die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten können die verschiedenen, auftretenden Spezies in einer Probe entsprechend voneinander abgetrennt und zugeordnet werden. Das Messprinzip beruht hierbei auf der räumlichen Codierung und dessen gezielter Auslesung von NMR Signalen durch Feldgradientenpulse, in welchem die Moleküle aufgrund ihres unterschiedlichen Diffusionsverhalten getrennt werden^[102,103].

Die Identifikation und Zuordnung der Spezies beruht an der Stelle auf der Bestimmung der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten, welche logarithmiert gegen die chemische Verschiebung aufgetragen werden^[102].



Abbildung 3-4: DOSY NMR von Copolymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-DADMAC})_b$ **P18** (Diffusionsbereich blau: Polymer, schwarz: Monomer, rot: Signal freie Allylgruppe).

Ein hoher Diffusionskoeffizient entspricht folglich kleineren, sich schneller bewegend Komponenten wie Monomere oder Lösungsmittelmoleküle. Die freie Allylgruppe kann über ein entsprechendes DOSY Experiment (s. Abbildung 3-4) dem restlichen Monomer (schwarzer Bereich) zugeordnet werden und ist somit kein Bestandteil des Polymers (blauer Bereich). Für die Interaktion mit den Sulfidpartikeln, verursacht durch die Allylgruppe, spricht dennoch, dass die Copolymere aus AMPS mit AAPTAC, MAPTAC bzw. VBTMAC keine Interaktion aufweisen. Diese Monomere weisen ebenfalls eine quaternäre Aminogruppe wie DADMAC auf, jedoch keine Allylgruppen.

Die Copolymere $P(\text{AMPS-}stat\text{-DMAPMAM})_a$ **P15** und $P(\text{AMPS-}stat\text{-DMAPAA})_a$ **P13** weisen eine schwache Dispergierleistung von 16 % bzw. 46 % auf. Im Gegensatz zu diesen Polymeren, jeweils copolymerisiert mit einem tertiären Amin, zeigen die Copolymere $P(\text{AMPS-}stat\text{-DMAEA})$ **P11** und **P12** keine Dispergierleistung. Diese Copolymere mit den tertiären Aminen als Comonomer B unterscheiden sich in der zusätzlichen sekundären Amidogruppe beim DMAPAA und DMAPMAM.

Folglich wird die schwache Dispergierleistung durch die sekundäre Amidogruppe verursacht. Die Interaktion ist geringer als vergleichbare Strukturen mit sekundären Amino- und sekundären Amidogruppen, da diese vom restlichen Dimethylaminopropylanteil sterisch abgeschirmt wird. Die höchste Interaktion wird folglich durch sekundäre Amino- und sekundäre Amidogruppen sowie Allylgruppen verursacht. Die hohe Aktivität der sekundären Aminogruppen ist auf die, im Vergleich zu tertiären und quaternären Aminogruppen und Amidogruppen, stärkere Basizität zurückzuführen. Diese beruht auf der erhöhten Elektronendichte am Stickstoffatom (+I-Effekt der Methylgruppen) und den nicht delokalisierten Elektronen (-M-Effekt der Amidogruppe). Die sekundäre Aminogruppe weist im Vergleich zur tertiären Aminogruppe eine leicht erhöhte Basizität auf, da die tertiäre Gruppe sterisch gehindert wird ^[104].

Des Weiteren kann gezeigt werden, dass durch den Einsatz von den Copolymeren **P1** und **P2** mit dem primären Amin AEMA keine stabile Dispersion von Sulfidpartikeln erzielt werden kann. Auch die Copolymere **P3** und **P4** mit dem primären Amid AM weisen keine Dispergierleistung auf. Die Amidogruppe des AMs ist aufgrund der Mesomerie (-M-Effekt) weniger basisch als NVF und NVP und zeigt somit vermutlich weniger Interaktion mit Sulfidoberflächen.

Die Interaktion von diesen Copolymeren mit Sulfidpartikeln erfolgt demnach insbesondere durch die sekundären und quaternären Amine. Aufgrund der unterschiedlichen Befunde mit den Monomeren, welche quaternäre Amine enthalten, muss geprüft werden, ob die Interaktion mit Sulfidpartikeln möglicherweise über freie Allylgruppen anstelle der quaternären Aminogruppe verursacht wird. Um die wechselwirkende funktionelle Gruppe innerhalb der statistischen Copolymere zu bestätigen, werden in Kapitel 3.2.1.2 Modifizierungen der synthetisierten Polymere vorgenommen. Dazu werden selektiv Schutzgruppen sowie Allylgruppen eingeführt, um die Aktivität der sekundären und quaternären Aminogruppe sowie die Aktivität der Allylgruppe zu überprüfen und zu bestätigen.

3.2.1.2 Identifikation der wechselwirkenden funktionellen Gruppe im Monomer

Die bisherigen Ergebnisse aus Kapitel 3.2.1 zeigen, dass die Interaktion zwischen Polymer und Sulfidpartikel durch sekundäre und quaternäre Amine und möglicherweise freie Allylgruppen hervorgerufen wird. Um den Effekt der besseren Dispergierleistung den spezifischen Monomerfunktionalitäten zuordnen zu können, werden die oben aufgeführten funktionellen Gruppen durch selektive Einführung von Schutzgruppen deaktiviert. Anschließend wird die Dispergierleistung der Copolymere mit eingeführten Schutzgruppen bestimmt und mit den statistischen Copolymeren verglichen.

Sekundäre Aminogruppe

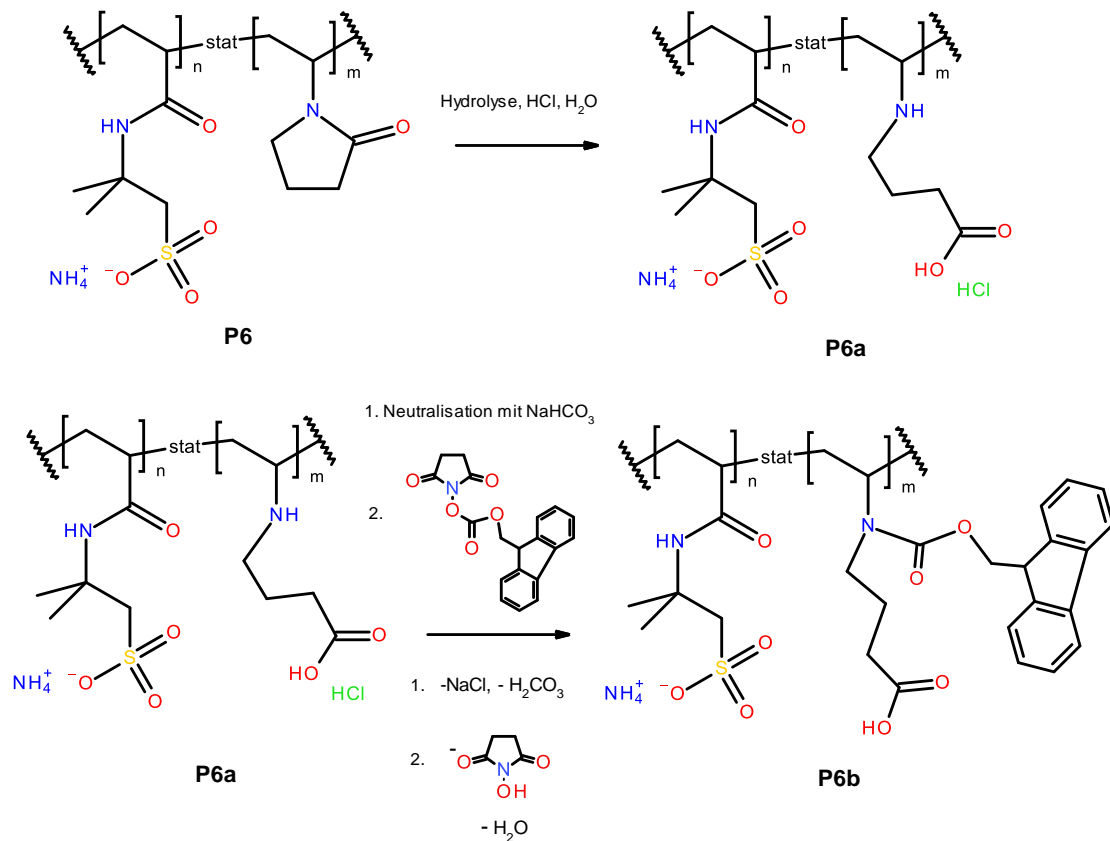
Durch die Ringöffnung unter sauren Bedingungen entsteht bei dem Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP)_a **P5** und P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** eine sekundäre Aminogruppe, welche die Interaktion mit den Sulfidpartikeln verursacht. Ob die auftretende Wechselwirkung auf die Amin- oder Carboxylstruktureinheit zurückzuführen ist, wird über die Einführung von Schutzgruppen untersucht. Dazu wird das Polymer P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** direkt, nach Hydrolyse **P6a** und nach Einführung von Schutzgruppe **P6b** für die Carboxyl- und Aminogruppe überprüft.

Das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** wird hydrolysiert und anschließend zur Einführung der Schutzgruppen verwendet. Nach Hydrolyse des Copolymers **P6** kann die freie Carboxylgruppe des Copolymers **P6a** zum *tert*-Butyl- oder Benzylester umgesetzt werden ^[105].

Dadurch soll der Einfluss der sekundären Aminofunktionalität des NVPs auf die Fe(II)S Partikel untersucht werden. Die Veresterung der Carboxylgruppe des NVP ist jedoch nicht möglich, da das Polymer lediglich in Wasser löslich ist. Das Einführen einer entsprechenden Schutzgruppe ist somit nicht durchführbar, da das Gleichgewicht der Reaktion nach dem Prinzip von Le Chatelier durch den hohen Wasseranteil als Lösungsmittel auf der Seite der Edukte liegt. Die Dispergierleistung von dem Copolymer, welches nur die sekundäre Aminogruppe und keine Carboxylgruppe enthält, kann daher nicht bestimmt werden. Durch Schützen der sekundären Aminogruppe kann der Einfluss der Carboxylgruppe untersucht werden.

Das entsprechende Ergebnis gibt Rückschluss, welche Gruppe für die Interaktion mit den Sulfidpartikel verantwortlich ist. Die Aminogruppe kann u.a. mit *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) oder Fluorenylmethylenoxycarbonyl (Fmoc) geschützt werden. Die Fmoc Schutzgruppe ist an dieser Stelle zu bevorzugen, da diese über einen größeren pH-Bereich stabil ist ^[105].

Die durch Ringöffnung entstehende sekundäre Aminogruppe des Copolymers P(AMPS-*stat*-NVP)_b wird geschützt und die Wechselwirkung des resultierenden Polymers charakterisiert. Für den Nachweis, dass die sekundäre Aminogruppe mit den Sulfidpartikeln in Wechselwirkung tritt, wird das Polymer nach Hydrolyse selektiv mit 9-Fluorenylmethylsuccinimidylcarbonat (FmocSuc) geschützt und der Dispergierungstest durchgeführt. Die Umsetzung erfolgt im wässrigen Medium bei 0 °C nach Zugabe von NaHCO₃. FmocSuc wird nach Neutralisation hinzudosiert analog der Vorschrift von Flores-Sanchez et al. ^[106]. Das Reaktionsschema ist nachfolgend dargestellt.



Schema 3-6: Einführung der Fmoc-Schutzgruppe zur Bestätigung der wechselwirkenden funktionellen Gruppe im Copolymer **P6**.

Zum Schutz der sekundären Aminogruppe wird das Copolymer **P6** mit FmocSuc in Wasser in Gegenwart von NaHCO₃ umgesetzt ^[105]. Zur Isolation des Produkts **P6b** wird die Reaktionslösung durch Dialyse vom Salz befreit und die Lösung getrocknet. Die erfolgte Einführung der Schutzgruppe wird über die GPC-Messung über die Signalintensität des Absorptionsmaximums der Fmoc-Gruppe bei der Wellenlänge von 254 nm im Vergleich zur RI Spur (s. Abbildung 3-5) sowie über ¹H-NMR bestimmt. Das Polymer P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** weist bei 254 nm keine UV-Absorption auf (s. linke Grafik in Abbildung 3-5).

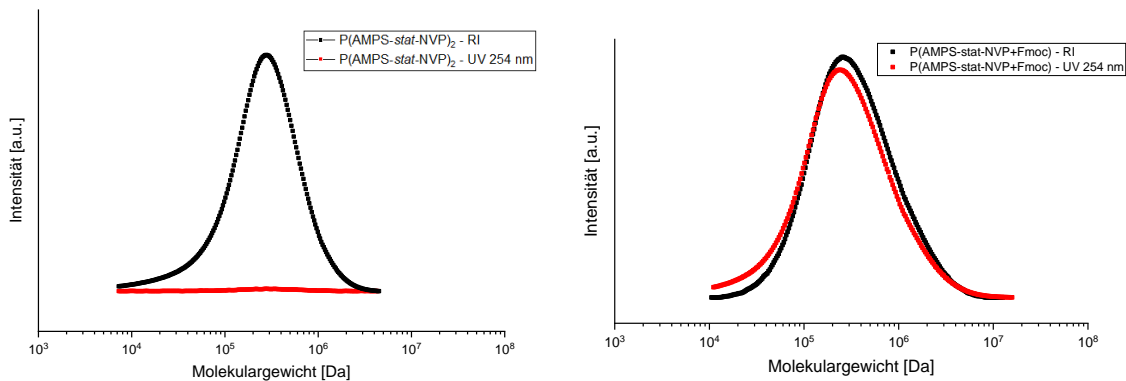


Abbildung 3-5: Molekulargewichtsverteilung des Copolymers $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVP})_6$ **P6** und des modifizierten Polymers $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVP+Fmoc})_6$ **P6b**.

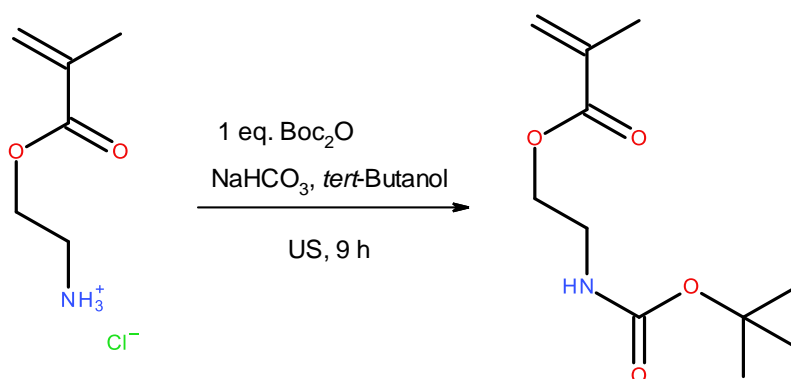
Das UV-Signal bei 254 nm zeigt eine gleichmäßige Absorption über den gesamten Molekulargewichtsbereich in der Molekulargewichtsverteilung des mit Fmoc geschützten Copolymers **P6b** (rechte Grafik in Abbildung 3-5). Demnach sind molekulargewichtsunabhängig in den Polymerketten Fmoc-Schutzgruppen enthalten. Das beweist, dass das sekundäre Amin anteilig entsprechend geschützt ist. Über ¹H-NMR kann berechnet werden, dass die Aminogruppe zu 74 % geschützt vorliegt. In den Dispergierungstests zeigt sich, dass durch den Einsatz des geschützten Polymers $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVP+Fmoc})_6$ **P6b** keine stabilen Sulfidpartikeldispersionen erhalten werden. Die Wechselwirkung des Copolymers mit der Sulfidoberfläche ist durch die Einführung der Schutzgruppe gehindert, wodurch sich kein stabiler Polymer-Partikel-Komplex ausbilden kann. Die durch Hydrolyse entstehende Carboxylgruppe im Copolymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVP})_6$ **P6a** wechselwirkt demnach nicht mit der Sulfidoberfläche.

Die Überprüfung der Dispergierleistung zeigt, dass die sekundäre Aminogruppe die stärkste Interaktion mit der Sulfidoberfläche eingeht und für eine hohe Dispersionsstabilität verantwortlich ist.

Primäre Aminogruppe

Da sekundäre Aminogruppen eine hohe Interaktion mit Fe(II)S aufweisen, sind ebenfalls Wechselwirkungen zwischen dem primären Amin AEMA und Fe(II)S zu erwarten.

Das Copolymer P(AMPS-*stat*-AEMA)_b **P2** zeigt jedoch eine Dispergierleistung von unter 10 %. Primäre Amine weisen eine geringere Basizität als sekundäre Amine auf. Dennoch sollte die Basizität ausreichend sein, um Wasserstoffbrückenbindungen mit der Sulfidoberfläche einzugehen. Grund für das unerwartete Fehlen der Wechselwirkungen können die Isomerisierung zum Amid, bzw. die als Konkurrenzreaktion auftretende Michael-Addition während der Polymerisation zum Copolymer P(AMPS-*stat*-AEMA)_b **P2** sein. Um diese Nebenreaktionen zu vermeiden und zu prüfen, ob die primäre Aminfunktion keine Stabilisierung des Polymer-Partikel-Komplexes verursacht, wird zum einen ausgetestet, ob die Polymerisation in saurer Lösung (**P25**) durchführbar ist, da im sauren Milieu die Michael-Addition unterbunden wird. Zum anderen wird das Monomer AEMA mit *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) geschützt, einpolymerisiert und anschließend die Schutzgruppe abgespalten, um die Dispergierungswirkung zu beurteilen. Die Umsetzung mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc₂O) erfolgt analog dem nachfolgend dargestellten Reaktionsschema (s. Schema 3-7) in *tert*-Butanol im Ultraschallbad (US) für 9 h [105,107].



Schema 3-7: Einführung Boc-Schutzgruppe beim Monomer AEMA.

Die Umsetzung wird über ¹H-NMR Spektroskopie verfolgt. Der Umsatz wird über das Signalverhältnis der Methylengruppen der Doppelbindung des AEMAs ($\delta = 6,2$ ppm) im Vergleich zu geschütztem AEMA ($\delta = 6,1$ ppm), wie in Abbildung 3-6 dargestellt, bestimmt. Eine entsprechende Umsatzkurve ist in Abbildung 3-7 zu sehen.

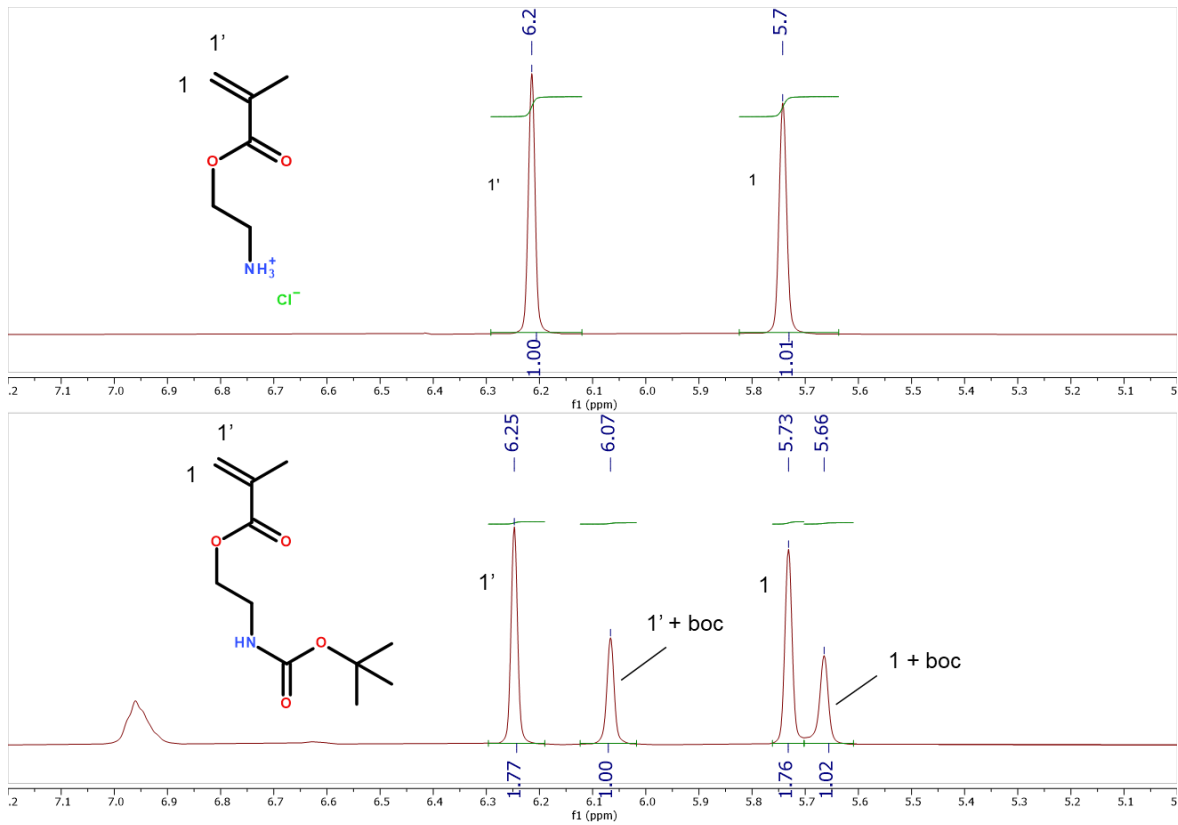


Abbildung 3-6: ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, d₆-DMSO) von AEMA und AEMA-boc (geschützt zu 36 % nach 2 h).

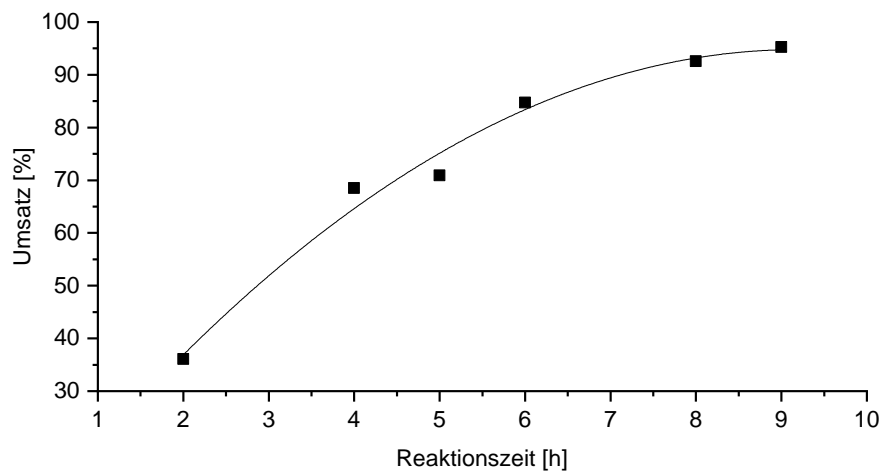


Abbildung 3-7: Umsatzkurve der Schutzgruppeneinführung zur Synthese des geschützten Monomers AEMA-boc.

Nach 9 h Reaktion im Ultraschallbad beträgt der Umsatz 95 %. In Abbildung 3-8 ist das entsprechende Spektrum des aufgereinigten Produktes dargestellt.

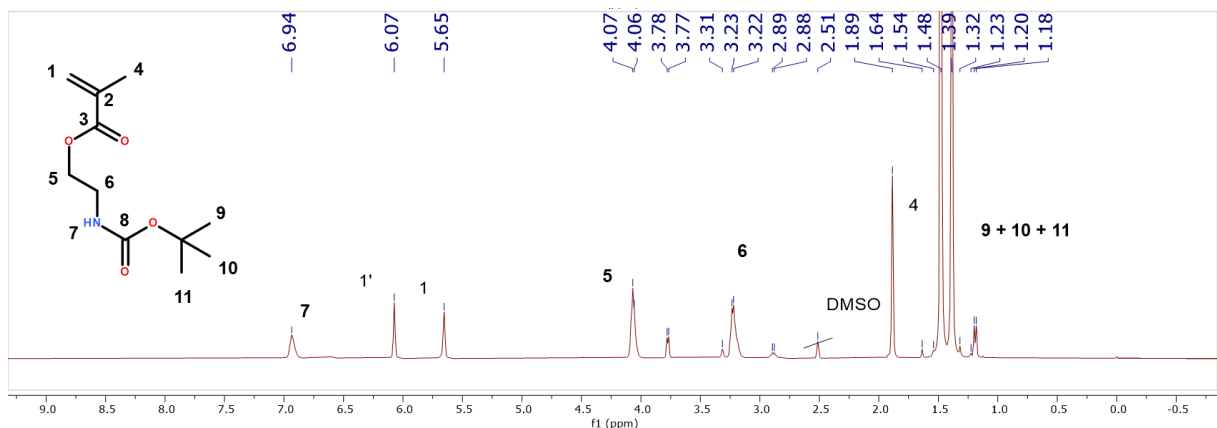
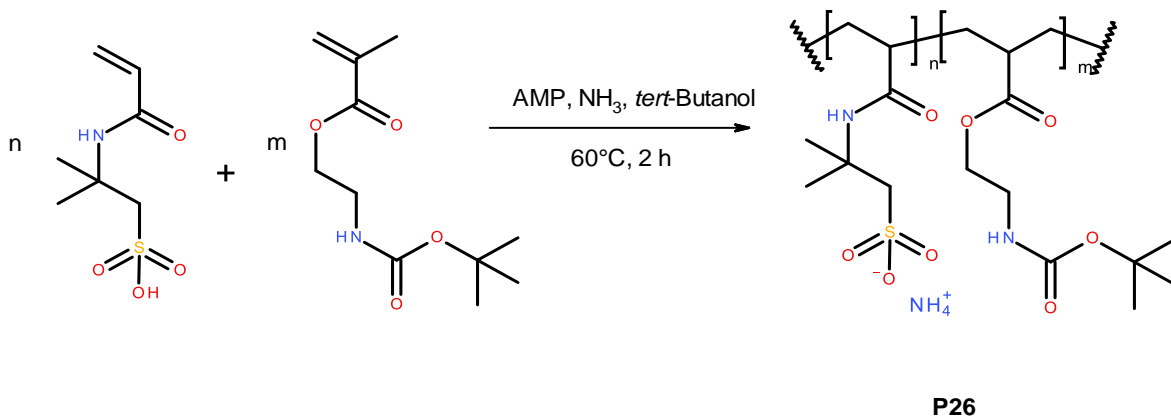


Abbildung 3-8: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, d_6 -DMSO) AEMA-boc.

Das geschützte AEMA Monomer wird mit AMPS in Fällungspolymerisation in *tert*-Butanol analog dem Schema 3-8 copolymerisiert.



Schema 3-8: Copolymerisation des geschützten AEMAs mit AMPS zum Polymer **P26**.

Das synthetisierte Polymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-AEMA+boc})_b$ **P26** wird in Wasser gelöst, um im sauren Milieu die Boc-Schutzgruppe zu entfernen. Nach Neutralisation wird die Wechselwirkung des Copolymers $P(\text{AMPS-}stat\text{-AEMA-boc, entschützt})$ **P26a** über den Dispergierungstest ermittelt. Es kann weder durch das geschützte Polymer **P26** noch durch das ungeschützte Polymer **P26a** eine stabile Dispergierung der Sulfidpartikel erhalten werden. Die Dispergierleistung bleibt unter 10 %.

In Abbildung 3-9 sind die Molekulargewichtsverteilungen der unterschiedlichen AEMA-Copolymere dargestellt. Die dazugehörigen Molekulargewichtskennzahlen sind Tabelle 3-2 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Übersicht wirksame statistische Copolymere zur Fe(II)S Dispergierung.

Polymere ¹	M_n in kDa ²	M_w in kDa ²	PDI ²	Dispergierleistung in % nach 2 h
$P(\text{AMPS-}stat\text{-AEMA, sauer})_c$ P25	29	570	20	< 10
$P(\text{AMPS-}stat\text{-AEMA+boc})_b$ P26	35	820	23	< 10
$P(\text{AMPS-}stat\text{-AEMA-boc, entschützt})_b$ P26a	100	1.560	16	< 10

¹ Subskript: Subskript b: Initiierung mit AMP, Subskript c: Initiierung mit VA-044 in Wasser.

² Molekulargewichtsbestimmung relativ zu PAA analog entwickelter GPC-Methode (s. Kapitel 7.2.1). Der sehr hohe PDI wird durch fehlerhafte Bestimmungen des Zahlenmittels M_n verursacht, da Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Weitere Diskussionen der GPC-Methode sind Kapitel 7.2.1 zu entnehmen.

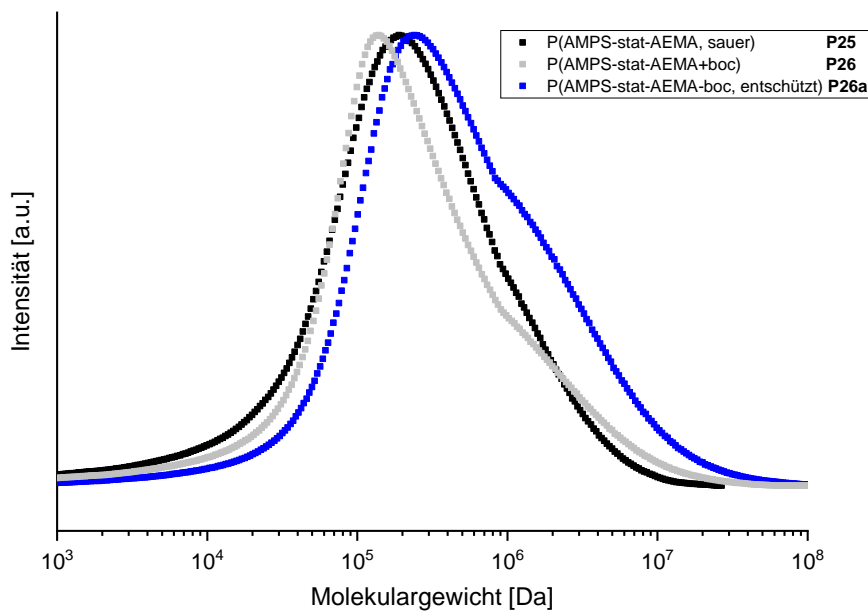


Abbildung 3-9: Molekulargewichtsverteilung der verschiedenen statistischen Copolymere mit dem primären Amin AEMA.

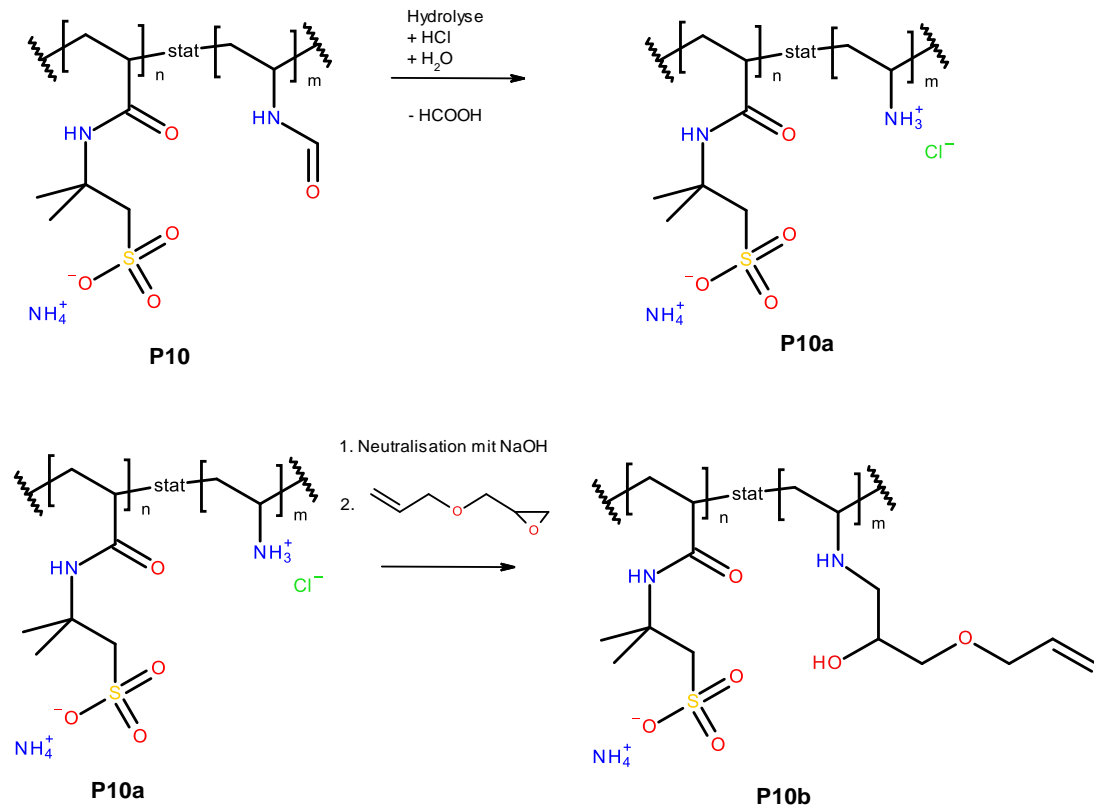
Die geringe Dispergierleistung nach dem Entfernen der Schutzgruppe ist nicht auf eine Reduzierung des Molekulargewichts zurückzuführen, wie Tabelle 3-2 zu entnehmen ist. Das Polymer P(AMPS-*stat*-AEMA-boc, entschützt) **P26a** weist ein Molekulargewicht M_w von 1.560 kDa auf. Im Vergleich zum geschützten Polymer P(AMPS-*stat*-AEMA+boc) **P26**, welches ein Molekulargewicht M_w von 820 kDa zeigt, ist sogar ein Molekulargewichtsanstieg und eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zu sehen. Dies ist auf das veränderte hydrodynamische Volumen des Polymers zurückzuführen. Durch das Entschützen ist das Polymer **P26a** hydrophiler und kann Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Eluenten eingehen oder in Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial treten. Die Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die Salzladung aufgrund des enthaltenen Acetonitrils auf 3,5 M reduziert ist, um die Löslichkeit zu gewährleisten. Die auftretende Wechselwirkung wird auch in der Schulter der MWD beim P(AMPS-*stat*-AEMA-boc, entschützt) **P26a** deutlich. Dies führt zu einem größeren hydrodynamischen Volumen und somit scheinbar größeren Molekulargewichten gegenüber dem geschützten Polymer. Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Entschützen das Polymer intakt bleibt. Deshalb scheidet Zersetzung nach dem Entschützen als Ursache für die nicht vorhandenen Wechselwirkungen aus.

Auch das in saurer wässriger Lösung synthetisierte Polymer P(AMPS-*stat*-AEMA, sauer)_c **P25** zeigt keine Wechselwirkung mit den Sulfidpartikeln. Das Molekulargewicht M_w liegt bei 570 kDa. Die Polymerstruktur kann durch unterschiedliche Reaktionsmedien nicht beeinflusst werden, sodass eine Wechselwirkung der primären Aminogruppe mit der Sulfidoberfläche ermöglicht wird. Demnach ist die primäre Aminofunktionalität als Ankergruppe für die Partikelinteraktion nicht geeignet.

Freie Allylgruppen

Um zu prüfen, ob die Wechselwirkung durch die freie Allylgruppe oder das quaternäre Amin hervorgerufen wird, werden weitere Copolymere aus AMPS und Allylmethacrylat (AMA) synthetisiert. Da die Allylgruppe des AMA während der Polymerisation quervernetzte, konnte das synthetisierte Polymer **P27** nicht beurteilt und eingesetzt werden. Das entstandene Polymer **P27** vergelte und war somit unlöslich.

Zur weiteren Bestätigung der aktiven Einheit des DADMACs wird die Allylfunktionalität über Allylglycidylether (AGE) ^[108] eingeführt. Hierzu wird das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** hydrolysiert und anschließend **P10a** mit AGE zu **P10b** umgesetzt, analog dem Schema 3-9, um die Wechselwirkung von Fe(II)S mit einer freien Allylgruppe zu beurteilen.



Schema 3-9: Umsetzung $P(\text{AMPS}\text{-stat}\text{-NVF})_b$ **P10** mit AGE zu **P10b**.

Zur Überprüfung der Einführung der Allylfunktionalität wird ein DOSY-NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 3-10 vom Produkt **P10b** nach Umsetzung mit AGE dargestellt. Das Produkt **P10b** wurde nicht aufgereinigt.

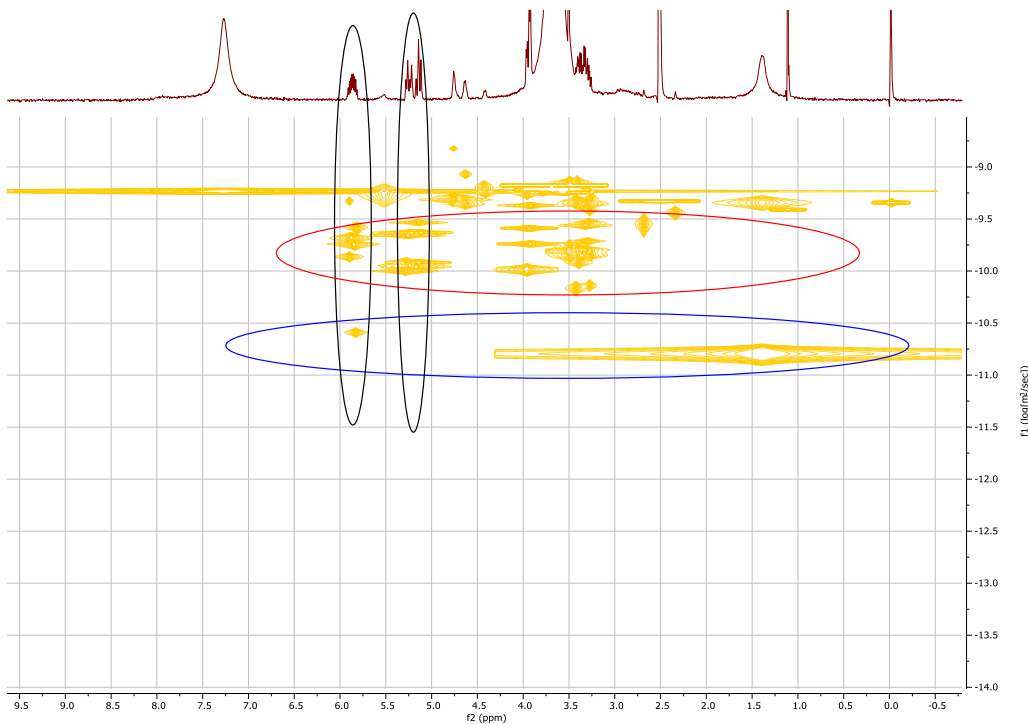


Abbildung 3-10: DOSY-NMR Spektrum (400 MHz, d_6 -DMSO) von P(AMPS-*stat*-NVF+AGE) **P10b**.

Die freie Allylgruppe ist bei 5,1 und 5,9 ppm eindeutig zu erkennen. Im DOSY Spektrum ist jedoch lediglich ein geringer Anteil der Allylgruppe im Diffusionsbereich der Polymerspezies zu sehen. Der größte Anteil liegt bei einem Diffusionskoeffizienten von $10^{-9,5}$ bis 10^{-10} m^2/sec , welcher kleineren Molekülen zugeordnet wird. Die Umsetzung erfolgt in wässriger Lösung, weshalb der Hauptanteil des AGE mit Wasser umgesetzt wurde. Da der molare Anteil der freien Allylgruppen bei den Copolymeren **P17a/P18a** auch maximal bei 0,6 mol% liegen kann, sind die Copolymeren **P17a/P18a** und **P10b** miteinander vergleichbar.

Das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF+AGE) **P10b** zeigt, mit weniger als 2 % Dispergierleistung, keine Stabilisierung der Fe(II)S Partikel. Da keine verbesserte Dispergierung erzielt wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Allylgruppe nicht mit der Sulfidoberfläche reagiert und der Polymer-Partikel-Komplex nicht über eine kovalente Bindung stabilisiert werden kann.

Durch die Einführung der Schutzgruppen wird gezeigt, dass die beste Dispergierleistung durch die Wechselwirkung der Sulfidpartikel mit sekundären Aminogruppen erfolgt. Eine geringere Wechselwirkung wird mit quaternären Aminogruppen hervorgerufen.

Die Dispergierleistung mit quaternären Aminogruppen ist nach 24 h um ca. 60 % geringer als die Langzeitstabilität nach 24 h von Copolymeren mit sekundären Aminogruppen. Bei verschiedenen Monomeren, welche eine quaternäre Aminogruppe enthalten, wird keine Dispergierung der Sulfidpartikel erzielt. Wie zuvor diskutiert, könnte die auftretende Wechselwirkung beim DADMAC durch die Allylgruppe hervorgerufen werden. Da die freie Allylgruppe jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe über die Interaktion mit der quaternären Aminogruppe erfolgt. Die fehlende Dispergierleistung bei den Copolymeren mit AAPTAC und MAPTAC könnte an der Polymerstruktur des statistisch verteilten Copolymers liegen und einen Einfluss auf die Dispergierung ausüben.

Die Untersuchung des Einflusses der Polymerstruktur auf die Dispergierleistung wird entsprechend der diskutierten Ergebnisse weitergeführt. Hierzu wird die Struktur-Wirkungsbeziehung von Blockcopolymeren aus AMPS mit NVP, NVF bzw. DADMAC beurteilt, da diese eine hohe Affinität zur Sulfidoberfläche der Partikel aufweisen und, ausgehend von den vorherigen Ergebnissen, diese Comonomere die beste Dispergierleistung zeigen. Zusätzlich wird AAPTAC mit AMPS copolymerisiert, um den Einfluss der quaternären Aminogruppe bei den Blockstrukturen untersuchen zu können. AAPTAC wird ausgewählt, da dieses im Vergleich zu den untersuchten quaternären Aminen DADMAC und MAPTAC aktiver ist und somit besser kontrolliert radikalisch polymerisiert werden kann als MAPTAC und DADMAC. Die kontrollierte radikalische Polymerisation ist erforderlich, um die gewünschten Blockcopolymerstrukturen zu synthetisieren.

3.2.2 RAFT-Agentien zur Synthese Blockcopolymerstrukturen

Um den Einfluss der Polymerstruktur auf den Dispergierungsmechanismus der Sulfidpartikel zu verstehen, sollen neben den statistischen Copolymerstrukturen von den ermittelten wechselwirkenden Monomereinheiten unterschiedliche Blockcopolymerstrukturen synthetisiert werden.

Neben der klassischen, freien radikalischen Polymerisation zur Synthese der statistischen Copolymere sind zur Synthese von Blockcopolymerstrukturen lebende Polymerisationen notwendig, da hier ein sequenzieller Aufbau der verschiedenen Monomere ermöglicht wird. Als lebende Polymerisation werden die ionische Polymerisation sowie die kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP, *engl. controlled radical polymerization*) bezeichnet ^[61]. Diese zeichnen sich darin aus, dass Abbruch- und Übertragungsreaktionen nicht stattfinden bzw. zurückgedrängt werden, wodurch das Kettenwachstum durch die Initiierungsgeschwindigkeit dominiert wird. Hierbei wird ein linearer Anstieg des Polymerisationsgrades mit dem Monomerumsatz beobachtet. Mit diesen Methodiken können engverteilte Molekulargewichtsverteilungen mit einem Polydispersitätsindex nahe 1 erzielt werden ^[61].

Ionische Polymerisationen erfolgen durch Dissoziation von Ionen, durch welche das Kettenwachstum kationisch oder anionisch initiiert wird. Mechanismen und weitere Abläufe der ionischen Polymerisation ist entsprechender Fachliteratur ^[60,61] zu entnehmen, da sie in dieser Arbeit keine Anwendung findet.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation zeichnet sich dadurch aus, dass ein reversibler Kettenabbruch erfolgt. Dabei bildet sich ein Gleichgewicht eines Dissoziations-Kombination-Mechanismus zwischen der aktiven Polymerradikalspezies und einer schlafenden Spezies aus. Dies wird erreicht durch Zusatz eines stabilen Radikals, welches selbst keine radikalische Polymerisation starten kann. Dieses stabile Radikal kann reversibel von der Polymerradikalspezies abgespalten werden, sodass eine weitere Monomeraddition erfolgen kann.

Die CRP kann über verschiedene Methoden erfolgen, welche sich in der Verwendung der Kettentransferagentien, welche zur Ausbildung der stabilen Radikale verantwortlich sind, unterscheiden.

Die CRP kann über metallkatalysierte radikalische Polymerisation (ATRP, *engl. atom transfer radical polymerization*)^[109], Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (NMP, *engl. nitroxide mediated radical polymerization*)^[110] oder Reversible Additions-Fragmentierung Kettenübertragungspolymerisation (RAFT, *engl. reversible addition-fragmentation chain transfer*)^[111,82] erfolgen. Zur Kontrolle des Kettenwachstums werden zur Ausbildung der stabilen Radikale bei ATRP Übergangsmetallkomplexe, bei NMP N-Oxid-Radikale und bei RAFT Dithioester eingesetzt. Im Gegensatz zur ionischen Polymerisation sind mittels CRP über diese Technologien einfach Blockcopolymerstrukturen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung synthetisierbar, jedoch sind diese Techniken sehr langsam, teuer und führen zu farbigen, teils geruchsintensiven Produkten. Die genauen Mechanismen und verwendeten Agentien sind entsprechender Fachliteratur^[96,112–115,60,116a,109,116b,111,82,117,110,61] zu entnehmen. Abhängig von der beabsichtigten Endanwendung des Polymers weist jede CRP Technik Einschränkungen auf. Das Vorhandensein von Übergangsmetallen wie Kupfer, Nickel oder Eisen in ATRP-Polymeren macht diese für kosmetische und biologische Anwendungen ungeeignet bzw. müssen einer Aufreinigung unterzogen werden^[109,117]. Andererseits können RAFT-Polymere aufgrund von Thiocarbonat-Endgruppen farbige Polymere liefern^[82,112]. Für wasserbasierte Blockcopolymer-systeme sind polare Monomere mit säurefunktionellen Gruppen sehr attraktiv. Die CRP solcher Monomere ist jedoch auf RAFT beschränkt^[111], weshalb die Blockcopolymerstrukturen in dieser Arbeit über RAFT-Polymerisation erzielt werden.

RAFT-Polymerisation

Bei der RAFT-Polymerisation werden Kettentransferagentien auf Basis von Thiocarbonylthioverbindungen eingesetzt. Die RAFT-Agentien bestehen neben der Thiocarbonylthioverbindung aus einer Z-Gruppe und R-Gruppe. In Abhängigkeit der Auswahl dieser Gruppen kann die Reaktivität und somit die Kontrolle über die radikalische Polymerisation unterschiedlich aktivierter und reaktiver Monomere gesteuert werden. Die Z-Gruppe ist hierbei für die Reaktivität der C=S Bindung und somit für den Additionsschritt und Stabilisierung des intermediären Radikals verantwortlich. Dithioester (Z = Phenyl) sowie Trithiocarbonatstrukturen (Z = S-Alkyl) werden zur Polymerisation von sogenannten mehr aktivierten Monomeren (MAM, *engl. more activated monomers*), wie Acrylamiden und Acrylaten, eingesetzt.

Xanthogenate ($Z = \text{O-Alkyl}$) oder Dithiocarbamate ($Z = \text{N-Alkyl}$) werden bei sogenannten weniger aktivierten Monomeren (LAM, *engl. less activated monomers*), wie N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder DADMAC, verwendet [118,112,113,115,82].

Die R-Gruppe der RAFT-Agentien ist die Abgangsgruppe, welche als freies Radikal vorliegt, und muss die Polymerisation wieder reinitiiieren können. In Summe muss die R-Gruppe ein stabiles Radikal ausbilden können, jedoch gleichzeitig reaktiv genug sein, um ein Monomer addieren zu können [82,111]. Eine genaue Auswahl verschiedener Z- und R-Gruppen kann entsprechender Fachliteratur [111,82,119,115] entnommen werden.

In Abbildung 3-11 ist der Mechanismus der CRP mittels RAFT dargestellt.

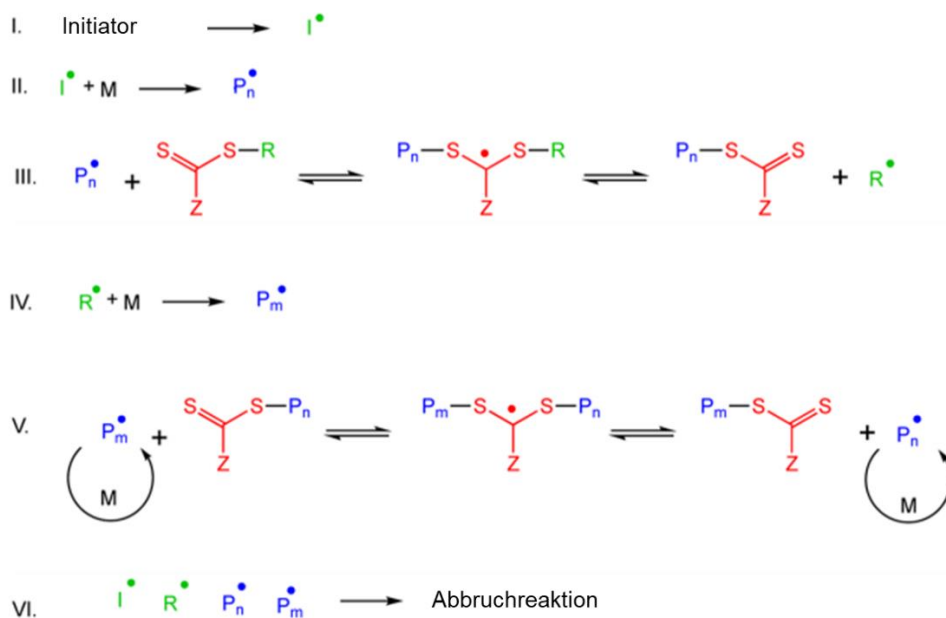


Abbildung 3-11: Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation mittels RAFT [82].

Der Mechanismus beruht auf dem Gleichgewicht zwischen aktiven und schlafenden Ketten. Zunächst wird mit herkömmlichen Initiatoren die Polymerisation durch Bildung eines Initiator Radikals gestartet (Schritt I und II). Das entstehende Radikal wird an das RAFT-Agens addiert, welches nun im Gleichgewicht zwischen der aktiven und schlafenden Spezies vorliegt (Schritt III und V). Durch die Abspaltung der reaktiven R-Gruppe wird die Polymerisation reinitiiert. Beendet wird die Polymerisation durch Rekombination aktiver Radikale (Schritt VI) [82,111,120,61,60].

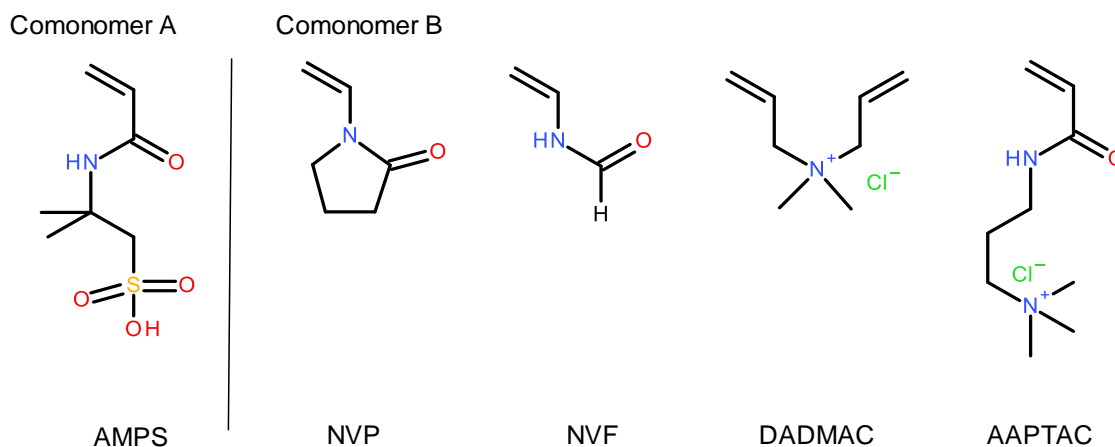
3.2.2.1 Verwendete RAFT-Agentien

Die erforderlichen RAFT-Agentien zur Synthese der gewünschten AB-Diblockcopolymeren und BAB-Triblockcopolymeren sind nachfolgend diskutiert.

Monofunktionelle RAFT-Agentien

Die Synthese der AB-Diblockcopolymeren sowie der BAB-Triblockcopolymeren erfolgt mit unterschiedlichen RAFT-Agentien. In Abhängigkeit von der Aktivität der Monomere wird das entsprechende RAFT-Agens verwendet, welches sowohl mehr aktivierte Monomere (MAMs, *engl. more activated monomers*) als auch weniger aktivierte Monomere (LAMs, *engl. less activated monomers*) synthetisieren kann ^[82].

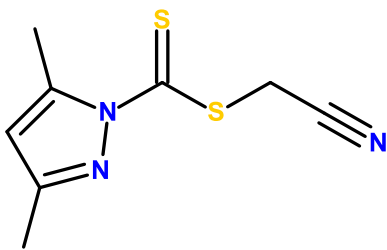
Die vorherigen Ergebnisse (s. Kapitel 3.2.1) zeigen, dass die stärkste Interaktion zwischen Sulfidpartikeln und Copolymeren mit sekundären und quaternären Aminstruktureinheiten hervorgerufen werden. Aus diesem Grund werden die Blockstrukturen als Copolymeren aus AMPS mit NVF, NVP, DADMAC und AAPTAC hergestellt. Diese sind in Schema 3-10 dargestellt.



Schema 3-10: Comonomere zur Synthese der Blockcopolymerstrukturen.

AMPS und AAPTAC zählen zu den MAMs, wohingegen NVF, NVP und DADMAC zu den LAMs zählen ^[82,111]. Es werden verschiedene RAFT-Agentien getestet, um MAMs und LAMs polymerisieren zu können. Nicht jedes RAFT-Agens ist geeignet, die ausgewählten Monomere zu polymerisieren. Für Monomere wie z.B. DADMAC ist kein RAFT-Agens kommerziell verfügbar, weshalb hierfür ein entsprechendes synthetisiert wird, um ein kontrolliertes Kettenwachstum zu ermöglichen.

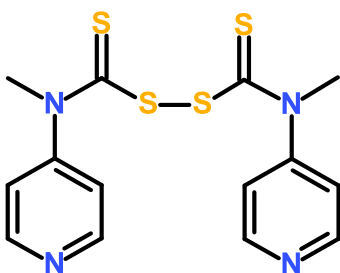
Für die AB-Diblockcopolymeren muss folglich ein monofunktionelles, einseitiges RAFT-Agens genutzt werden, welches sowohl MAMs als auch LAMs kontrolliert radikalisch polymerisieren kann. Dies ist lediglich mit einem Pyrazol-Derivat als Z-Gruppe möglich [114,82]. Zur Synthese der Blockcopolymeren P(AMPS-*b*-NVP), P(AMPS-*b*-NVF) und P(AMPS-*b*-AAPTAC) wird Cyanomethyl-3,5-dimethylpyrazole-1-carbodithioat **A1** verwendet. Die Struktur ist nachfolgend in Schema 3-11 dargestellt.



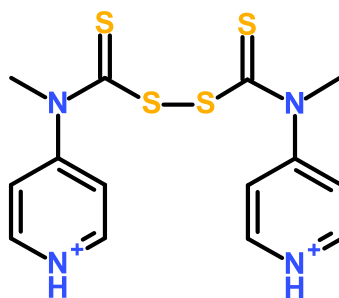
A1

Schema 3-11: Monofunktionelles RAFT-Agens **A1** zur CRP von LAMs und MAMs.

Eine weitere Möglichkeit Diblockcopolymeren aus Monomeren unterschiedlicher Reaktivität herzustellen, ist die Verwendung von schaltbaren RAFT-Agenten [114], welche jedoch nicht in dieser Arbeit ausgetestet wurden, da die CRP mit **A1** möglich ist. Durch Einstellung des pH-Werts kann die Elektronendichte der Abgangsgruppen des N,N'-Dimethyl N,N'-di(4-pyridinyl)thiuram disulfids **A2a/b** variiert werden, sodass **A2a** selektiv MAMs und **A2b** selektiv LAMs polymerisiert.



A2a

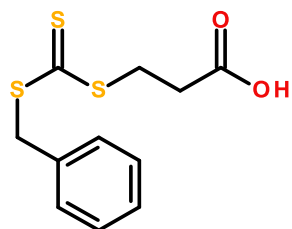


A2b

Schema 3-12: Schaltbares RAFT-Agens **A2a/b** zur CRP von LAMs und MAMs.

Das Monomer DADMAC zählt wie NVF und NVP zu den LAMs. Im Gegensatz zu den Monomeren NVF und NVP kann die CRP jedoch nicht mit einem RAFT-Agens auf Pyrazolbasis wie **A1** (s. Schema 3-11) erfolgen. Die Polymerisation von DADMAC läuft über einen Ringschluss der Allylgruppen ab ^[121].

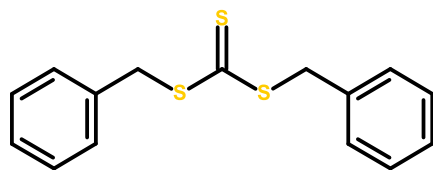
Dies ist mit dem RAFT-Agens **A1** nicht möglich ^[82]. Die Blockcopolymerere P(AMPS-*b*-DADMAC) können somit nicht mit diesem RAFT-Agens synthetisiert werden. In der Literatur konnte eine entsprechende Cyclopolymerisation mit dem RAFT-Agens **A3** (s. Schema 3-13), mit einem Benzyl- bzw. Propionsäurerest als Abgangsgruppe, dargestellt werden ^[121,122].



A3

Schema 3-13: RAFT-Agens **A3** zur CRP von DADMAC.

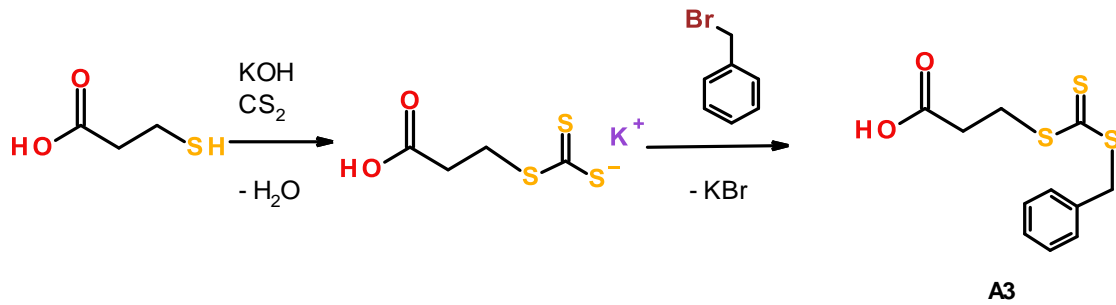
Da 3-Benzyltrithiocarbonylpropionsäure **A3** nicht kommerziell verfügbar ist, wird zunächst die ringschließende RAFT-Synthese mit einer ebenfalls über ein Benzylradikal kontrollierten Abgangsgruppe durchgeführt. Dazu wird das RAFT-Agens S,S-Dibenzyltrithiocarbonat **A4** (s. Schema 3-14) getestet.



A4

Schema 3-14: RAFT-Agens **A4** zur CRP von DADMAC.

Das RAFT-Agens **A4** ist kommerziell verfügbar. Im folgenden Kapitel 3.2.2.2 wird diskutiert, warum keine Polymerisation mit DADMAC über das RAFT-Agens **A4** erfolgt. Deshalb wird das RAFT-Agens 3-Benzyltrithiocarbonylpropionsäure **A3** analog der Vorschrift von ^[122] aus 3-Mercaptopropionsäure und Benzylbromid synthetisiert.



Schema 3-15: Synthese monofunktionelles RAFT-Agens **A3** zur CRP von DADMAC.

Die Reaktionskontrolle erfolgt über Dünnschichtchromatographie (DC) (R_f -Wert vom Produkt = 0,31). Nach Aufarbeitung über eine Kieselgelsäule kann eine Ausbeute von 70 % erzielt werden. In nachfolgender Abbildung ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des aufgearbeiteten RAFT-Agens **A3** dargestellt. Die Protonensignale der Methylengruppen 6 ($\delta = 4,6$ ppm, s, 2H) und 7 ($\delta = 3,6$ ppm, t, 2H) weisen die chemische Verschiebung entsprechend der benachbarten Trithiocarbonatgruppe auf.

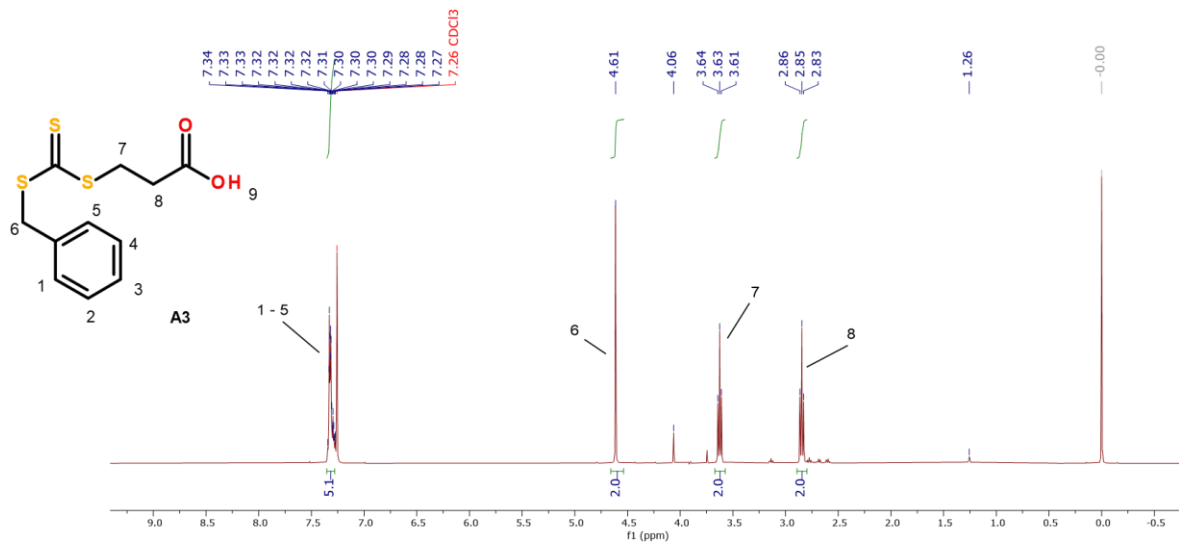


Abbildung 3-12: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, CDCl_3) RAFT-Agens **A3**.

Symmetrische, bifunktionelle RAFT-Agentien

Zur Synthese von BAB-Triblockcopolymeren müssen symmetrische RAFT-Agentien verwendet werden. Die zu untersuchende Triblockcopolymerstruktur soll einen mittleren Block A aus AMPS zur Dispergierung der Polymer-Partikel-Komplexe und zwei äußere Blöcke B zur Interaktion mit den Sulfidpartikeln aufweisen.

Hierbei muss beachtet werden, dass das Kettenwachstum bei einer kontrollierten radikalischen Polymerisation nur von mehr aktivierten zu weniger aktivierten Monomeren ablaufen kann ^[82]. Da AMPS im Vergleich zu anderen vinylischen Monomeren aufgrund der Acrylamidgruppe aktivierter ist, muss zuerst der Mittelblock A synthetisiert werden. Die weniger aktivierten Comonomere B werden anschließend an die lebenden Kettenenden polymerisiert.

Kommerziell verfügbare symmetrische RAFT-Agentien weisen als Radikal übertragende Gruppe eine Trithiocarbonatverbindung auf, wie das RAFT-Agens S,S-Dibenzyltrithiocarbonat **A4** (s. Schema 3-14). Bei den Trithiocarbonatverbindungen erfolgt die Insertierung in der Mitte der wachsenden Polymerkette. Schematisch ist der Aufbau dieser Triblockcopolymerstrukturen in Abbildung 3-13 dargestellt.

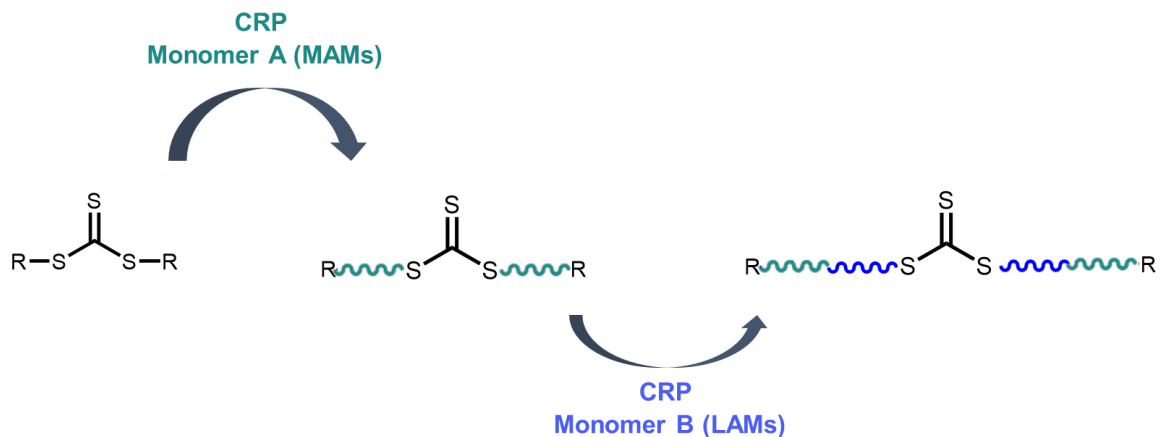


Abbildung 3-13: Schematische ABA-Triblockcopolymerisation mit Trithiocarbonatstrukturen als RAFT-Agenten.

Mit den Trithiocarbonatstrukturen als RAFT-Agenten führt die sequenzielle CRP der Monomere A und B zu einer ABA-Triblockcopolymerstruktur. Die verwendeten Comonomere müssen aufgrund ihrer Aktivität in dieser Reihenfolge umgesetzt werden. Das führt somit nicht zu der gewünschten BAB-Triblockcopolymerstruktur. Deshalb wird hierfür eine entsprechende Struktur eines symmetrischen RAFT-Agenten **A5** erarbeitet, welches sowohl LAMs als auch MAMs polymerisieren kann. Das symmetrische RAFT-Agenten soll, wie das RAFT-Agenten **A1**, ein Pyrazolderivat als Z-Gruppe aufweisen.

Des Weiteren ist eine Insertierung an den Kettenenden notwendig, um die gewünschten BAB-Triblockcopolymeren zu synthetisieren. Der sequenzielle Aufbau der entsprechenden Triblockcopolymerstrukturen ist schematisch in Abbildung 3-14 dargestellt.

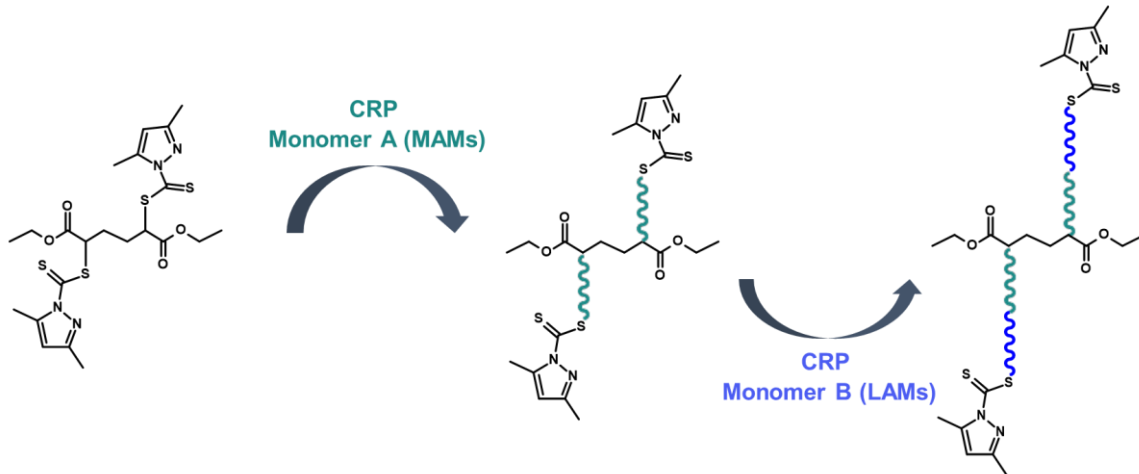
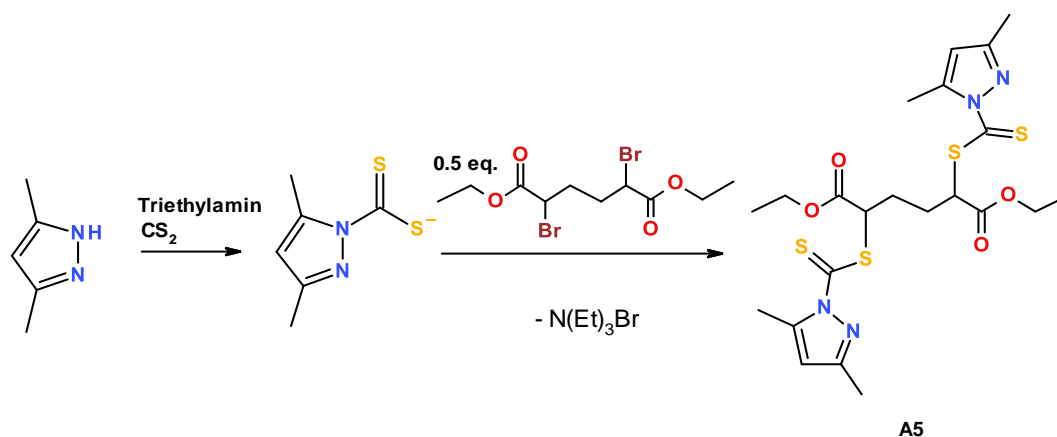


Abbildung 3-14: Schematische BAB-Triblockcopolymerisation mit dem symmetrischen RAFT-Agens **A5**.

Mit dem symmetrischen RAFT-Agens **A5** sollte eine BAB-Triblockcopolymerisation aus MAMs und LAMs erfolgen. Die Beurteilung der Effektivität des RAFT-Agens **A5** wird im folgenden Kapitel 3.2.2.2 diskutiert. Die Synthese des neuen, symmetrischen Agens auf Pyrazolbasis **A5** erfolgt analog den Synthesevorschriften zur Synthese entsprechender RAFT-Agentien aus der Literatur ^[114,123]. Um die neue, symmetrische Struktur zu erhalten, wird 3,5-Dimethylpyrazol zum Nucleophil mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit 2,6-Dibromheptansäuredimethylester umgesetzt.



Schema 3-16: Synthese symmetrisches RAFT-Agens **A5** auf Pyrazolbasis.

Die Synthese des RAFT Agens **A5** erfolgt in zwei Stufen. In Stufe 1 wird das Nucleophil in Gegenwart einer Base bei 3 - 5 °C hergestellt. Anschließend erfolgt die nucleophile Substitution des Halogenids, um das entsprechende RAFT-Agens zu erhalten. Analog der Literaturvorschrift ^[114,123] wird Triethylamin als Base verwendet. Nach dieser Vorschrift wird jedoch lediglich ein Umsatz von 5 % des gewünschten Produktes **A5** erzielt.

Zur Bestätigung der Struktur wird das Produkt **A5** über eine LC-Kopplungstechnik mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HR-MS/MS) untersucht. Neben dem gewünschten Hauptprodukt **A5** ($m/z = 543$) kann das einfach substituierte Produkt mit einer exakten Masse von 450,03 g/mol ($m/z = 451$) vorliegen. In Abbildung 3-15 ist das Chromatogramm der Probe mit den MS Spektren der Hauptkomponente (grüne Markierung) sowie der Nebenkompenten (blaue Markierung) dargestellt.

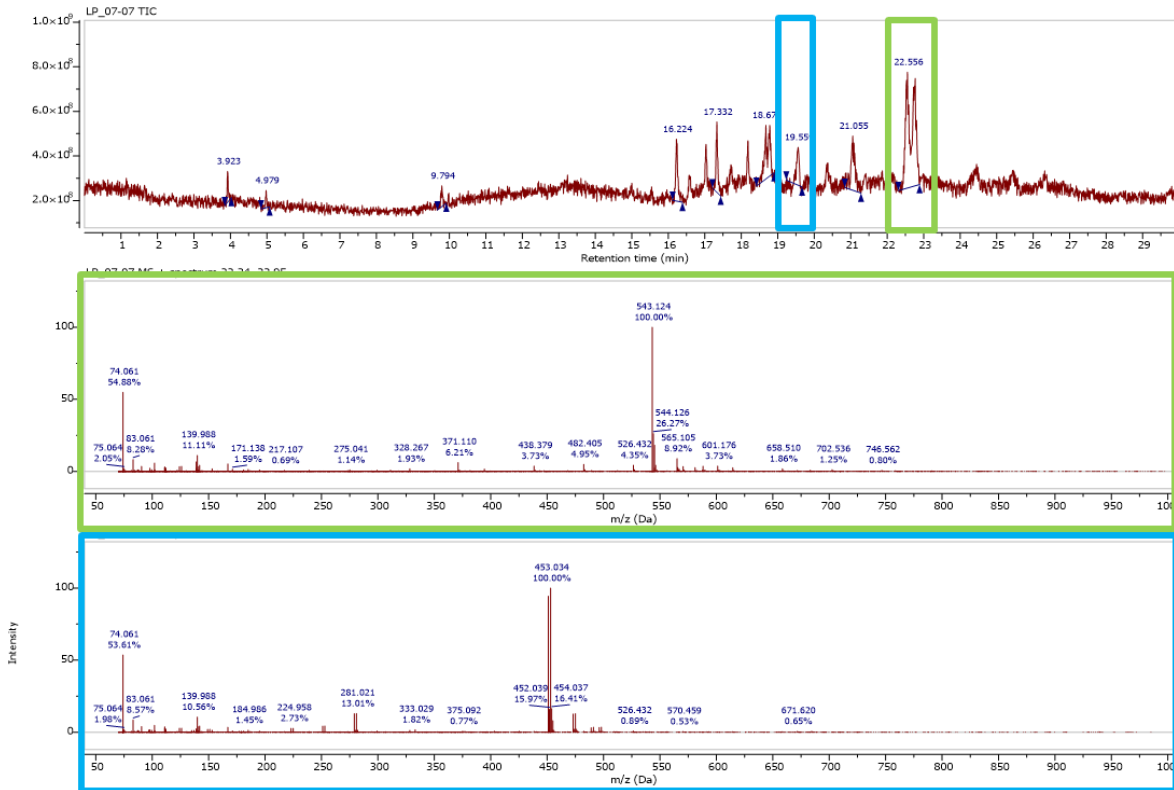


Abbildung 3-15: HR-LC/MS Kopplungsexperiment mit MS/MS Spektrum Produkt **A5** ($m/z = 543$) und Nebenprodukt ($m/z = 451$).

Der Doppelpeak des Hauptproduktes ist auf die Diastereomerie des Eduktes 2,5-Dibromhexansäurediethylester zurückzuführen. Die neben diesen beiden Komponenten auftretenden Signale sind Nebenprodukten, sowie Lösungsmittelresten aus der Synthese zuzuordnen. Diese werden nicht weiter charakterisiert.

In der nachfolgenden Abbildung ist der ermittelte Fragmentierungsmechanismus zur Bestätigung der Struktur des RAFT-Agens **A5** über eine HR-MS/MS dargestellt.

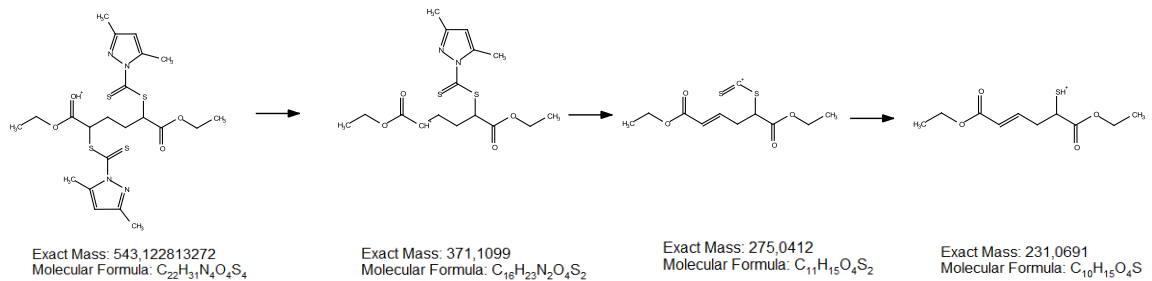
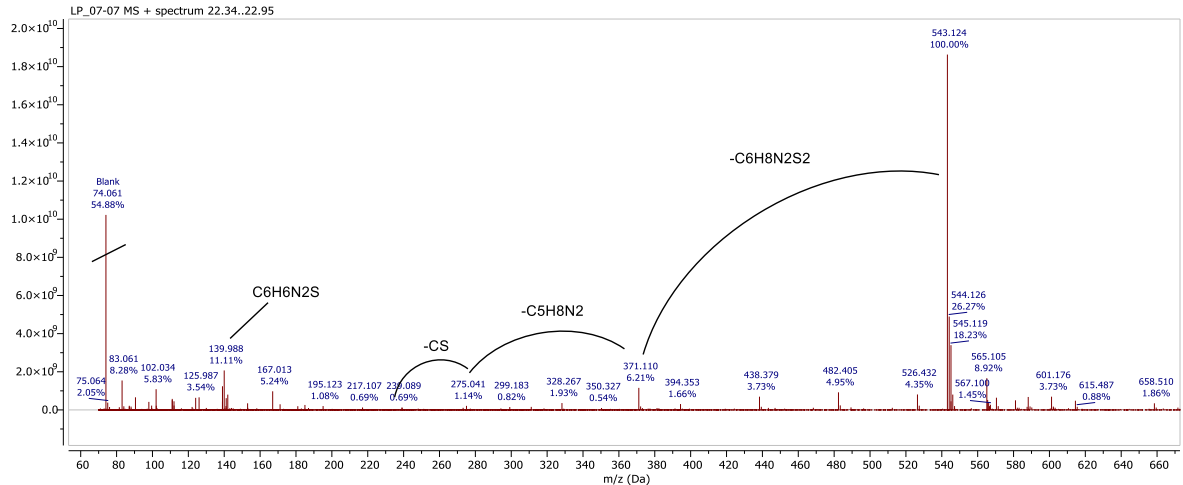


Abbildung 3-16: Bestimmung des Fragmentierungsmechanismus über HR-MS/MS zur Strukturbestätigung des RAFT-Agens **A5**.

Zur weiteren Identifizierung des RAFT-Agens **A5** wurde dieses durch Fraktionierung über HPLC aufgereinigt und über ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Signaluordnung zur Strukturbestätigung ist in Abbildung 3-17 dargestellt.

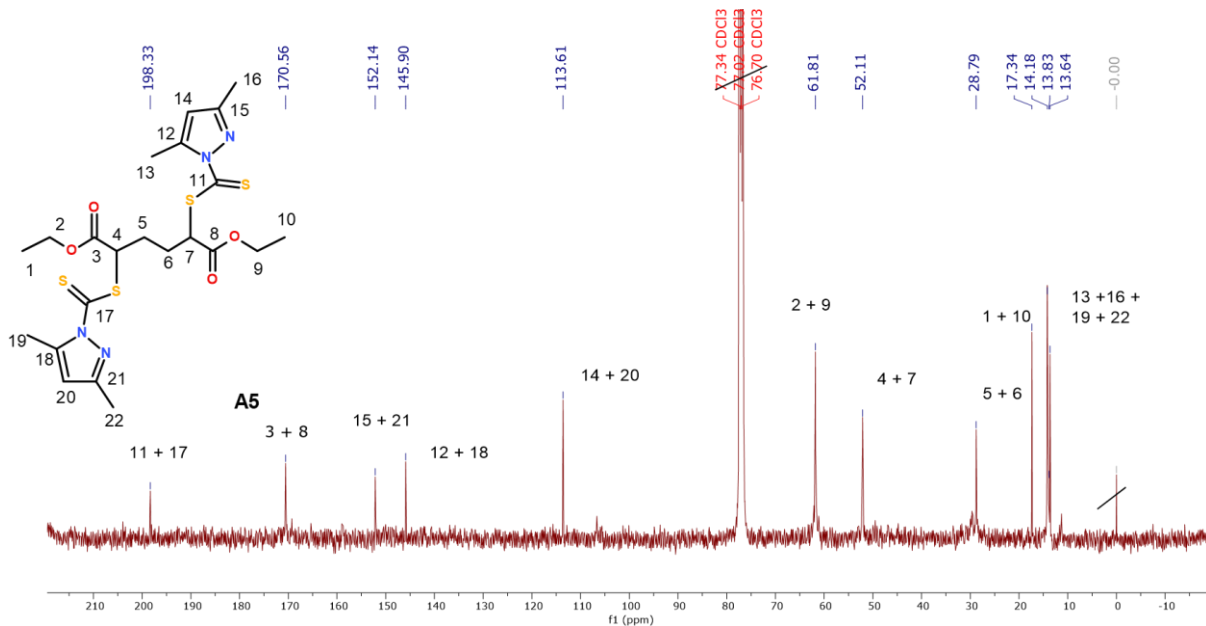


Abbildung 3-17: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3) der RAFT-Agens **A5** zur Strukturbestätigung.

Um die nucleophile Substitution und entsprechend die Ausbeute des RAFT-Agens **A5** zu verbessern, werden Base sowie Lösungsmittel variiert.

Anstelle von Triethylamin wird NaOH verwendet. Das entstehende NaBr ist in Aceton nicht löslich und ermöglicht dadurch die Verschiebung des Gleichgewichts, sodass die Substitution begünstigt wird. Des Weiteren wird durch die Zugabe von Kaliumiodid die Umsetzung aufgrund des Finkelstein Austauschs ^[124] katalysiert. Die beschleunigte Umsetzung erfolgt, da Iodid die bessere Abgangsgruppe ist. Zusätzlich wird das Lösungsmittel gegen Tetrahydrofuran (THF) getauscht und das entstehende suspendierte Produkt der Stufe 1 abfiltriert und für Stufe 2 in Wasser gelöst.

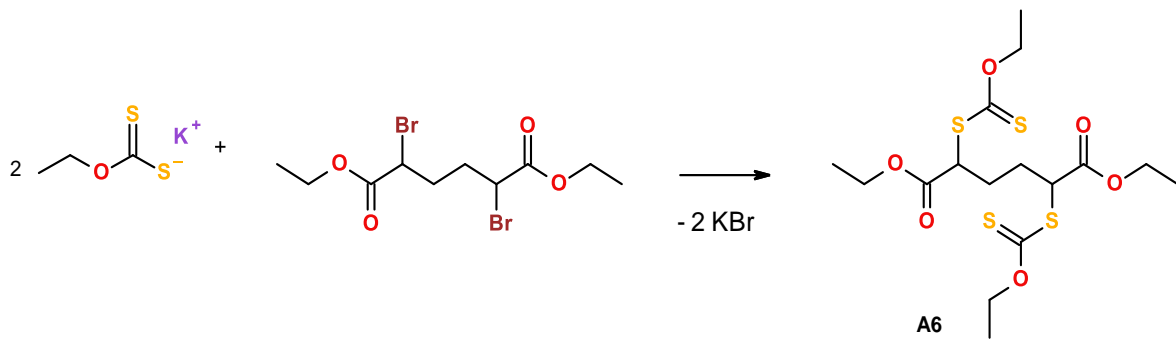
In der nachfolgenden Tabelle sind die veränderten Reaktionsbedingungen und der Umsatz des symmetrischen RAFT-Agens **A5** (m/z 543,12) sowie des monosubstituierten RAFT-Agens (m/z 451,03) dargestellt. Der Umsatz wird über Flächenprozent der UV-Spur der LC-HR-MS/MS Methode ermittelt.

Tabelle 3-3: Reaktionsbedingungen Herstellung RAFT-Agens **A5** auf Pyrazolbasis.

	Lösungsmittel	Base + Zusatz	Hauptprodukt $C_{22}H_{31}N_4O_4S_4$ m/z 543,12	Nebenprodukt $C_{16}H_{23}BrN_2O_4S_2$ m/z 451,03
A5 V1	Aceton	Triethylamin	1,5 %	0,6 %
A5 V2	Aceton	NaOH 50%	62,6 %	0,8 %
A5 V3	Aceton	NaOH 50% KI	1,7 %	< 0,1%
A5 V4	THF (Stufe 1)	KOH	14,0 %	23,1 %
	Wasser (Stufe 2)	KI		

Die Übersicht in Tabelle 3-3 zeigt, dass in Gegenwart von NaOH ein Umsatz von 63 % bei Synthese **A5 V2** erreicht wird. Die Umsetzung V3 mit Zugabe von Kaliumiodid (KI) erfolgt analog der vorherigen Synthese, jedoch ist keine Verbesserung der Ausbeute zu vermerken. Durch das veränderte Lösungsmittel von Aceton zu THF (V4) kann bei der Herstellung des Nucleophils bereits in Stufe 1 ein Umsatz von 83 % erzielt werden. Jedoch liegt im abfiltrierten Produkt ein hoher Anteil nicht umgesetzter 2,5-Dibromhexansäurediethylester vor und das monosubstituierte RAFT-Agens entsteht zu einem höheren Anteil. Der höchste Umsatz kann folglich mit Aceton und NaOH als Base erzielt werden. Für die CRP der Triblockcopolymer wird das RAFT-Agens ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Um das Triblockcopolymer aus AMPS und DADMAC herzustellen, können die auf Pyrazol basierenden Agentien nicht genutzt werden. Zur CRP von DADMAC kann, neben dem synthetisierten, monofunktionellen RAFT-Agens **A3**, eine Umsetzung mit einem RAFT-Agens auf Xanthogenat Basis erfolgen ^[122]. Um das Triblockcopolymer aus DADMAC und AMPS herzustellen, wird ein symmetrisches RAFT-Agens aus Kaliummethylxanthogenat und 2,5-Dibromhexansäurediethylester, analog dem nachfolgendem Schema 3-17, synthetisiert.



Schema 3-17: Synthese symmetrisches RAFT-Agens **A6** auf Xanthogenatbasis.

In nachfolgender Abbildung ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des synthetisierten RAFT-Agens **A6** dargestellt und zur Strukturbestätigung die Signale zugeordnet.

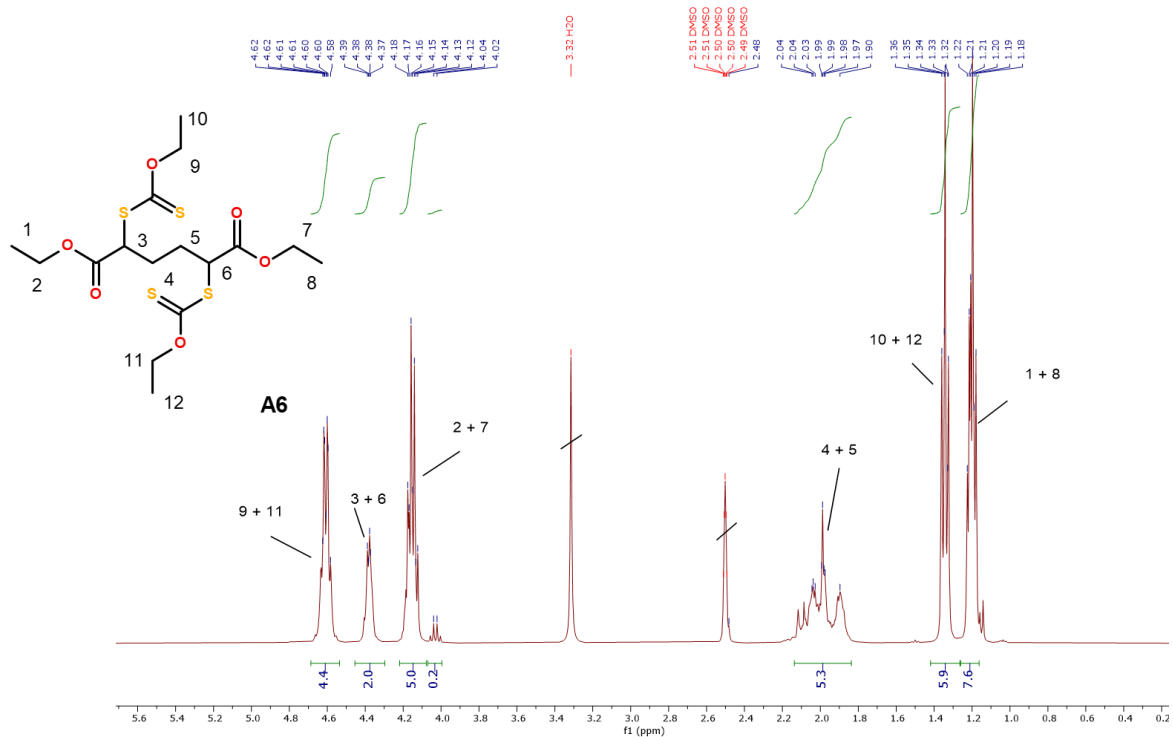


Abbildung 3-18: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, $d_6\text{-DMSO}$) des RAFT-Agens **A6**.

Über das Verhältnis der CH_2 -Gruppen des Esters (2 + 7) zu den Methingruppen (3 + 6) kann der Umsatz berechnet werden. Nach Aufarbeitung kann eine Ausbeute von 65,4 % mit einer Reinheit von 80,2 % erzielt werden.

3.2.2.2 Beurteilung der Effektivität der RAFT-Agentien

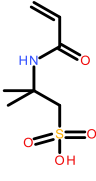
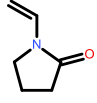
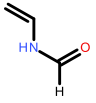
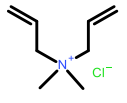
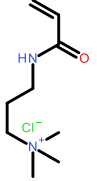
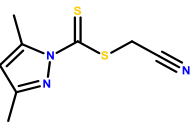
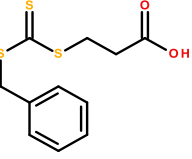
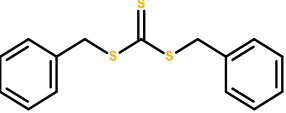
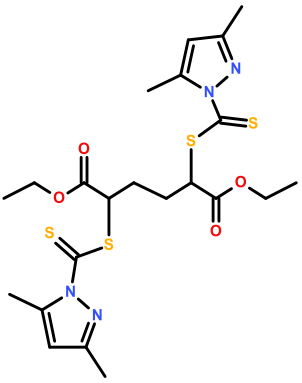
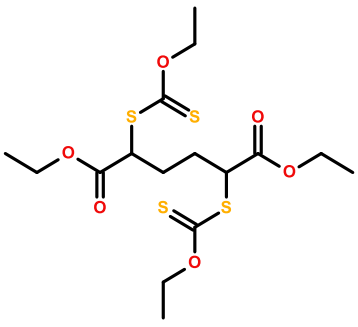
Zur Untersuchung von verschiedenen Blockcopolymerstrukturen werden die Monomere über RAFT-Polymerisation synthetisiert. Die Auswertung des Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n im Verhältnis zum theoretischen Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_{n,th}$ gibt die Effektivität der kontrollierten radikalischen Polymerisation an. Das $M_{n,th}$ kann analog nachfolgender Gleichung berechnet werden. Hierbei stehen die Terme $[M]_0$, $[RAFT]_0$ für die Anfangskonzentration der Monomere $[M]$ und des RAFT-Agens $[RAFT]$, sowie p für den Monomerumsatz ^[82].

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 p M_M}{[RAFT]_0} + M_{RAFT} \quad \text{Gl. 2}$$

Um die entsprechenden AB-Diblock- und BAB-Triblockcopolymerstrukturen herzustellen, wird zunächst die Aktivität der verschiedenen RAFT-Agentien getestet. Dazu werden die zu untersuchenden Monomere AMPS, NVP, NVF, DADMAC und AAPTAC als Homopolymer über CRP synthetisiert. Die synthetisierten RAFT-Agentien werden hinsichtlich ihrer Effektivität und des Polymerisationsgrades der unterschiedlich aktivierten Monomere ausgetestet.

In der nachfolgenden Tabelle ist zusammenfassend eine Übersicht der verwendeten RAFT-Agentien und die Fähigkeit die verwendeten Monomere zu polymerisieren dargestellt.

Tabelle 3-4: Ergebnisübersicht Effektivität verwendeter RAFT-Agentien.

					
	AMPS	NVP	NVF	DADMAC	AAPTAC
	A1 ++	+	+	-	++
	A3 ++	n.b.	n.b.	+	n.b.
	A4 ++	n.b.	n.b.	-	n.b.
	A5 ++	+	+	-	++
	A6 +	+	+	+	+

++ CRP erfolgt mit guter Kontrolle und hohem Umsatz.

+ CRP erfolgt, jedoch mit geringen Umsätzen bzw. schlechterer Kontrolle.

- Keine CRP möglich.

Im Nachfolgenden sind die Überprüfungen der synthetisierten RAFT-Agentien zur Beurteilung ihrer Reaktivität dargestellt.

Monofunktionelle RAFT-Agentien

Zur Synthese der Blockcopolymere mit DADMAC wird zunächst geprüft, ob das kommerziell verfügbare RAFT-Agens S,S-Dibenzyltrithiocarbonat **A4** DADMAC kontrolliert radikalisch polymerisiert. Das Zielmolekulargewicht liegt bei 100 kDa.

Die verschiedenen Ansätze mit dem RAFT-Agens **A4** sind mit den jeweiligen Befunden in nachfolgender Tabelle zusammenfassend dargestellt.

*Tabelle 3-5: CRP mit RAFT-Agens **A4**.*

		Prozessoptimierung	Umsatz [%]	$M_{n,th}$ [Da]	M_n [Da]
$P(DADMAC)_{A4, 1}$	P28	pH 8,2	<1	99.400	n.b.
$P(DADMAC)_{A4, 2}$	P29	pH 3,8	<1	98.400	n.b.
$P(DADMAC)_{A4, 3}$	P30	pH 3,6, längere Inertisierung mit Stickstoff	<1	103.000	n.b.
$P(DADMAC)_{A4, 4}$	P31	pH 3,7, Initiierung mit Ammoniumpersulfat	<1	101.000	n.b.
$P(AMPS)_{A4}$	P32	Initiierung mit VA-044	72	73.000	44.300

Die Versuche mit DADMAC zeigen, dass unabhängig von pH-Wert, Initiator und Inertisierungszyklus das Monomer mit dem RAFT-Agens **A4** nicht kontrolliert radikalisch polymerisiert werden kann. Die Versuchsbedingungen werden mit dem Monomer AMPS überprüft, das problemlos polymerisiert (**P32**). Hierbei kann ein Umsatz von 72 % mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 44,3 kDa erzielt werden. Werden das gemessene Zahlenmittel M_n und das theoretische Zahlenmittel $M_{n,th}$ verglichen, zeigt sich, dass M_n niedriger ist. Die vermeintlich geringe Effizienz der RAFT-Polymerisation ist auf die GPC-Methode zurückzuführen, da es sich zum einen um eine relative Auswertung gegen PAA Standards handelt und wie zuvor diskutiert, Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial nicht ausgeschlossen werden können.

Die Auswertung erfolgt relativ, wodurch das hydrodynamische Volumen im Vergleich zu den Kalibrierstandards nicht berücksichtigt wird und zu Abweichungen führt. Aus anderen Resultaten (s. Kapitel 3.2.3.1) ist bekannt, dass die absoluten Molekulargewichte höher sind als über die relative Auswertung zu einem Kalibrierstandard bestimmt. Da hier jedoch lediglich die Fähigkeit betrachtet wird, mittels der untersuchten RAFT-Agentien eine kontrollierte radikalische Polymerisation zu ermöglichen, sind die relativen Molekulargewichtsbestimmungen ausreichend.

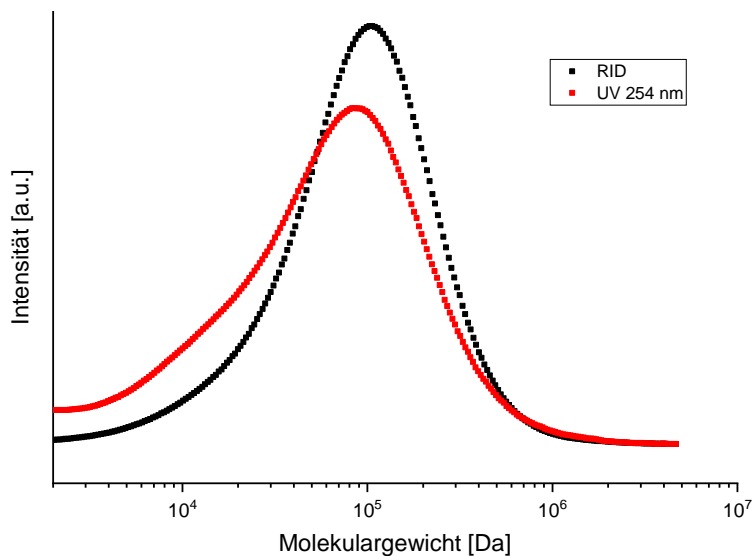


Abbildung 3-19: Molekulargewichtsverteilung $P(AMPS)_{A4} P32$.

Das RAFT-Agens **A4** weist im Gegensatz zum reinen Polymer eine UV-Absorption bei 254 nm auf. Die Auswertung des UV-Signals der Molekulargewichtsverteilung im Verhältnis zur RI-Spur zeigt, dass entsprechend des Konzentrationsverhältnisses RAFT-Agens zur Kettenlänge über die gesamte Verteilung hinweg eine gleichmäßige UV-Absorption vorliegt. Da immer ein RAFT-Fragment pro Polymerkette eingebaut wird, erscheint bei niedrigen Molekulargewichten eine, gegenüber hohen Molekulargewichten, relativ hohe UV-Intensität. AMPS kann entsprechend mit einem Benzylradikal als Abgangsgruppe kontrolliert radikalisch polymerisiert werden. Dieses RAFT-Agens **A4** ist für aktivierte Monomere wie AMPS geeignet. Jedoch ist es zu stabil, um Radikale auf DADMAC zum Kettenwachstum zu übertragen.

Demnach ist die Benzylgruppe keine effektive Abgangsgruppe Z des RAFT-Agens 3-Benzyltrithiocarbonylpropionsäure **A3**, welche die kontrollierte radikalische Polymerisation von DADMAC kontrolliert, sondern die CRP wird über die Propionsäure als Abgangsgruppe kontrolliert. Aus diesem Grund wird analog der Literatur ^[121,122] das RAFT-Agens **A3** synthetisiert (s. Kapitel 3.2.2.1) und in weiteren Versuchen getestet. Analog der Literaturvorschrift ist über CRP mit dem RAFT-Agens **A3** keine Polymerisation des Homopolymers P(DADMAC) **P33** erfolgt. Durch Verbesserung der Löslichkeit des RAFT-Agens, Austausch des Initiators und Optimierung des Verhältnisses von Initiator zu RAFT-Agens kann eine kontrollierte radikalische Polymerisation von DADMAC erfolgen. In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse der CRP von DADMAC mit dem RAFT-Agens **A3** dargestellt.

Tabelle 3-6: Versuchsübersicht CRP mit RAFT-Agens **A3**.

	Prozessänderung	Umsatz [%]	M _{n,th} [Da]	M _n [Da]
<i>P(DADMAC)</i> _{A3, 1} P33	Analog Literatur	< 1	34.200	n.b.
<i>P(DADMAC)</i> _{A3, 2} P34	Zugabe Isopropanol zur Lösung des RAFT-Agens	7	2.700	1.000
<i>P(DADMAC)</i> _{A3, 4} P35	Initiierung mit 0,2 mmol VA-044	< 1	34.200	n.b.
<i>P(DADMAC)</i> _{A3, 5} P36	Initiierung mit 0,2 mol Ammoniumpersulfat	11	4.000	1.400
<i>P(DADMAC)</i> _{A3, 6} P37	Initiierung mit 0,2 mmol V50	8	3.000	2.300
<i>P(DADMAC)</i> _{A3, 7} P38	Initiierung mit 2 mmol VA-044 und 2 mmol RAFT-Agens A3	53	2.100	740

Die veränderten Reaktionsbedingungen ermöglichen eine Polymerisation von DADMAC. Der Umsatz, bestimmt über ¹H-NMR-Spektroskopie, ist jedoch sehr gering und kann nur durch einen erhöhten Anteil an Initiator/RAFT-Agens verbessert werden. Dies führt jedoch zu einem sehr geringen Molekulargewicht von lediglich 740 Da bei der Polymerisation von **P38**.

Für die Synthese der Diblockcopolymeren wird ein entsprechend geringerer Anteil gewählt, um die gewünschten Zielmolekulargewichte zu erreichen.

Symmetrische, bifunktionelle RAFT-Agentien

Im Nachfolgenden wird die Effektivität der beiden unterschiedlichen symmetrischen RAFT-Agentien **A5** und **A6** beurteilt. Dazu werden die verschiedenen aktivierten Monomere mit den RAFT-Agentien **A5** bzw. **A6** kontrolliert radikalisch polymerisiert. Diese RAFT-Agentien sollen genutzt werden, um die gewünschten BAB-Triblockcopolymerstrukturen zu synthetisieren.

Das RAFT-Agens **A5** auf Pyrazolbasis wird analog den Versuchen zur AB-Blockcopolymerensynthese zur CRP der Monomere NVF, NVP, AAPTAC und AMPS verwendet. Da das monofunktionelle RAFT-Agens **A1**, welches ebenfalls als Z-Gruppe 3,5-Dimethylpyrazol aufweist, die ringschließende Polymerisation des DADMACs nicht ermöglicht, wird DADMAC nicht mit diesem RAFT-Agens **A5** kontrolliert radikalisch polymerisiert.

In Tabelle 3-7 sind die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung sowie der Umsatz dargestellt.

Tabelle 3-7: Überprüfung CRP mit RAFT-Agens **A5** zur Synthese der wechselwirkenden Monomere.

		Umsatz ¹ [%]	M _{n,th} [Da]	M _n [Da]	PDI
<i>P(AMPS)</i> _{A5}	P39	93	40.200	10.500 ²	4,1 ²
				37.100 ³	1,5 ³
<i>P(NVP)</i> _{A5}	P40	25	8.700	5.280	1,2
<i>P(NVF)</i> _{A5}	P41	15	5.600	3.000	1,2
<i>P(AAPTAC)</i> _{A5}	P42	43	19.900	43.000 ⁴	1,4

¹ Umsatz über ¹H-NMR-Spektroskopie berechnet.

² Molekulargewichtsbestimmung relativ zu PAA.

³ Absolute Molekulargewichtsbestimmung über GPC Tripeldetektion (RID, MALLS, Visco).

⁴ Molekulargewichtsbestimmung relativ zu PVP.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n zeigt bei den Polymeren **P39**, **P40** und **P41** einen geringeren Wert als das theoretische Zahlenmittel des Molekulargewichts M_{n,th}.

Lediglich beim Polymer **P42** liegt das bestimmte Molekulargewicht mit 43 kDa deutlich über dem theoretischen Zahlenmittel von 13,2 kDa. Die geringeren Molekulargewichte sind auf die Molekulargewichtsbestimmung über GPC relativ zu einem Kalibrierstandard zurückzuführen. Das hydrodynamische Volumen im Eluenten unterscheidet sich, sodass geringere Molekulargewichte resultieren. Für das Polymer $P(\text{AMPS})_{\text{A5}}$ ist zusätzlich die absolute Molekulargewichtsbestimmung über Tripeldetektion mit RID, MALLS und Viskosimetrie durchgeführt. Das M_n mit 37,1 kDa ist unwesentlich geringer als das $M_{n,\text{th}}$ mit 40,2 kDa. Ebenfalls liegt der PDI bei 1,5. Des Weiteren ist in Abbildung 3-20 die Molekulargewichtsverteilung des Polymers $P(\text{AMPS})_{\text{A5}}$ **P39** detektiert über RID und UV bei 254 nm. Das RAFT-Agens **A5** weist bei dieser Wellenlänge eine UV-Absorption auf, wohingegen das reine AMPS-Polymer bei 254 nm UV-inaktiv ist. Es ist zu sehen, dass die UV-Intensität entsprechend der Molekulargewichtsanteile gleichmäßig verteilt vorliegt. Die Ergebnisse zeigen, dass mittels des RAFT-Agens **A5** eine kontrolliert radikalische Polymerisation von AMPS mit einem hohen Polymerisationsgrad von 92 % erfolgt.

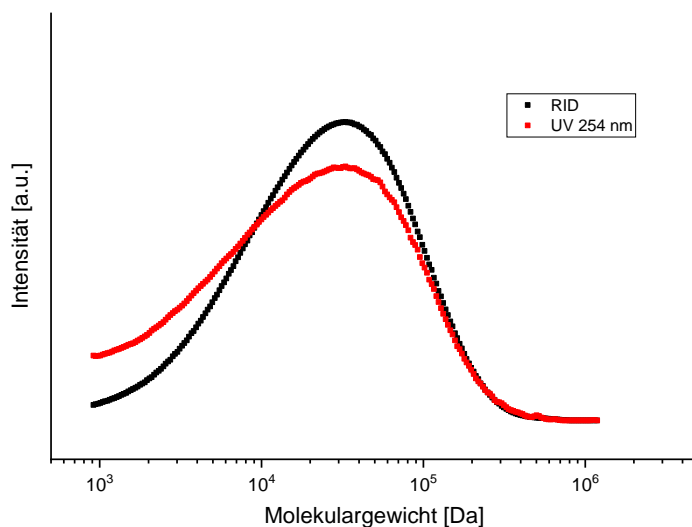


Abbildung 3-20: Molekulargewichtsverteilung $P(\text{AMPS})_{\text{A5}}$ **P39**.

AAPTAC zählt wie AMPS zu den MAMs und kann mittels RAFT-Agens **A5** umgesetzt werden, jedoch liegt ein höheres Molekulargewicht vor als bei $P(\text{AMPS})$ **P39**. Dieser Befund kann auf eine schlechtere Kontrolle des Monomers AAPTAC hindeuten.

Da der PDI bei 1,4 liegt, ist die Ursache des hohen Molekulargewichts eher in der relativen Auswertung zum PVP Kalibrierstandard begründet. Die LAMs NVP und NVF zeigen ein geringeres M_n im Vergleich zum $M_{n,th}$ auf, dies kann jedoch ebenfalls auf die GPC Methode zurückzuführen sein. Somit ist das symmetrische RAFT-Agens **A5** geeignet, um sowohl LAMs als auch MAMs kontrolliert radikalisch zu polymerisieren. Wobei der Polymerisationsgrad bei den MAMs höher ist. Die weniger aktivierten Monomere NVF und NVP lassen sich kontrolliert radikalisch polymerisieren, jedoch ist der Umsatz sehr gering. Prinzipiell ist die BAB-Triblockcopolymerisation somit möglich und wird im wässrigen Medium mit einer Wasser/Isopropanol Mischung durchgeführt (s. Kapitel 3.2.3.3).

Neben dem auf Pyrazol basierendem, symmetrischen RAFT-Agens wird die Effektivität des synthetisierten, symmetrischen RAFT-Agens **A6** auf Xanthogenatbasis in einer Wasser/Isopropanol Mischung ausgetestet, da die Literatur ^[122] für monofunktionelle RAFT-Agentien eine kontrollierte radikalische Polymerisation erwarten lässt. Das RAFT-Agens **A6** eignet sich, aufgrund der Xanthogenatgruppe als Abgangsgruppe Z zur Synthese von weniger aktivierten Monomeren wie NVF, NVP und DADMAC. Ebenfalls können MAMs wie AMPS und AAPTAC kontrolliert radikalisch polymerisiert werden, jedoch mit einer geringeren Kontrolle im Vergleich zu LAMs. Die geringere Kontrolle äußert sich in einer breiteren Molekulargewichtsverteilung als der von NVF, NVP und DADMAC.

In der nachfolgenden Tabelle 3-8 sind Umsatz sowie die resultierenden Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n dargestellt, welches bei den Homopolymeren über CRP mit dem RAFT-Agens **A6** synthetisiert sind.

Tabelle 3-8: Überprüfung CRP mit RAFT-Agens **A6** zur Synthese der wechselwirkenden Monomere.

		Umsatz ¹ [%]	M _{n,th} [Da]	M _n [Da]	PDI
<i>P</i> (AMPS) _{A6}	P43	86	89.600	35.800 ²	4,7
				115.800 ⁴	1,5 ⁴
<i>P</i> (NVP) _{A6}	P44	64	28.900	700 ²	3,4
<i>P</i> (NVF) _{A6}	P45	18	5.600	900 ²	4,1
<i>P</i> (DADMAC) _{A6}	P46	4	4.100	1.700 ³	3,0
<i>P</i> (AAPTAC) _{A6}	P47	> 99	83.100	39.600 ³	2,5

¹ Umsatz über ¹H-NMR-Spektroskopie berechnet.

² Molekulargewichtsbestimmung relativ zu PAA.

³ Molekulargewichtsbestimmung relativ zu PVP.

⁴ Molekulargewichtsbestimmung über Lichtstreuung.

Zur Überprüfung der CRP mit dem RAFT-Agens **A6** sind die Zahlenmittel des Molekulargewichts relativ zu einem Kalibrierstandard über GPC bestimmt. Die starke Abweichung zum theoretischen Zahlenmittel ist auf die unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina im Eluenten zurückzuführen und nicht auf ineffiziente CRP und einen geringen Umsatz. Exemplarisch ist für *P*(AMPS)_{A6} **P43** die Molekulargewichtsbestimmung sowohl relativ gegen PAA als auch absolut über Lichtstreuung ausgewertet, wodurch die starke Abweichung bestätigt wird. Das höhere Molekulargewicht im Vergleich zum M_{n,th} kann auf eine schlechtere Kontrolle hindeuten, welche bei MAMs wie AMPS auftritt.

Die MAMs AMPS und AAPTAC weisen einen hohen Umsatz und einen entsprechend guten Polymerisationsgrad auf. Die weniger aktivierten Monomere NVF, NVP und DADMAC zeigen einen geringeren Umsatz sowie ein signifikant geringeres Molekulargewicht. Prinzipiell sind die Monomere polymerisierbar, jedoch muss für die Synthese der Triblockcopolymeren eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Die BAB-Triblockcopolymeren werden mit dem symmetrischen, bifunktionellen RAFT-Agens **A6** synthetisiert, da alle Monomere einen Umsatz und einen entsprechenden Molekulargewichtsanstieg aufzeigen. Lediglich NVP und NVF weisen einen Umsatz von kleiner 20 % auf, welches auf eine schlechtere Polymerisation zurückzuführen ist. Dennoch wird geprüft, ob diese Monomere als zweiter Block polymerisiert werden können (s. Kapitel 3.2.3.3).

3.2.3 Synthese unterschiedlicher Copolymerstrukturen für die Sulfidpartikeldispersierung

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen der statistischen Copolymeren, sowohl in Lösung als auch in Fällung, der AB-Diblockcopolymeren und die BAB-Triblockcopolymeren beschrieben, welche für die Sulfidpartikeldispersierung untersucht werden sollen.

3.2.3.1 Statistische Copolymeren

Um den Einfluss der Polymerstruktur auf die Sulfidpartikeldispersierung zu untersuchen, werden über freie radikalische Polymerisation (FRP) die statistischen Copolymeren aus AMPS mit den zuvor bestimmten, wechselwirkenden Comonomeren B synthetisiert. Hierzu werden die Copolymeren mit NVF, NVP, DADMAC bzw. AAPTAC sowohl in Lösung als auch in Fällung polymerisiert.

Die statistischen Copolymeren werden hinsichtlich ihrer Struktur über die absolute Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert und über die Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Aufbau des Polymers ermittelt. Die Ergebnisse der Synthese der statistischen Copolymeren polymerisiert in Lösung und Fällung sind nachfolgend dargestellt.

Zur Untersuchung des Einflusses des Polymerisationsprozesses auf die Polymerstruktur werden die Monomere mit der stärksten Wechselwirkung als statistische Lösungspolymeren in einer Wasser/Isopropanol-Mischung und die Fällungspolymeren in *tert*-Butanol hergestellt. Die Copolymerisation erfolgt mit NVP, NVF, DADMAC und AAPTAC mit AMPS.

Polymercharakterisierung

Zur Charakterisierung von Polymeren werden die Molekulargewichtsmittelwerte sowie deren Verteilung als wesentliche Kenngrößen herangezogen. Dabei kann das Molekulargewicht über sogenannte Absolut- oder Relativmethoden ermittelt werden. Bei Relativmethoden ist im Gegensatz zu den Absolutmethoden die Umrechnung des Messwertes in das Molekulargewicht über eine Kalibrierung mittels Proben mit bekanntem Molekulargewicht möglich [125,126,60].

Nachfolgend sind die Ergebnisse der absoluten Molekulargewichtsbestimmung inklusive der Polymerstrukturinformationen zu den statistischen Copolymeren dargestellt. Die Bestimmung der absoluten Molekulargewichte erfolgt über Tripeldetektion mit einem Brechungsindexdetektor (RID, engl. *refractive index detector*), statischem Lichtstreuendetektor (MALLS, engl. *multi angle laser light scattering detector*) und einem Viskosimeter. Molekulargewichte kleiner 10.000 Da sind in der Lichtstreuung nicht auswertbar. Ist ein Anteil kleiner 10.000 Da enthalten, wird das Molekulargewicht in diesem Bereich mittels Extrapolation gefittet. Zudem ist die Auswertung mittels Lichtstreuendetektion unabhängig vom Elutionsvolumen und somit auch von eventuell auftretenden Wechselwirkungen zwischen Polymer und stationärer Phase. Der kleine Molekulargewichtsbereich beeinflusst das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n deutlich stärker als das Gewichtsmittel M_w . Die verschiedenen Auswertungsmethoden (absolute Molekulargewichte/relative Molekulargewichte) können daher zu erheblichen Unterschieden im Bereich des Zahlenmittels M_n im Vergleich zum Gewichtsmittel und somit zu deutlich unterschiedlichen PDIs führen. In Abbildung 3-21 ist die Molekulargewichtsverteilung über Tripeldetektion exemplarisch für das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** zur Bestimmung der absoluten Molekulargewichte dargestellt.

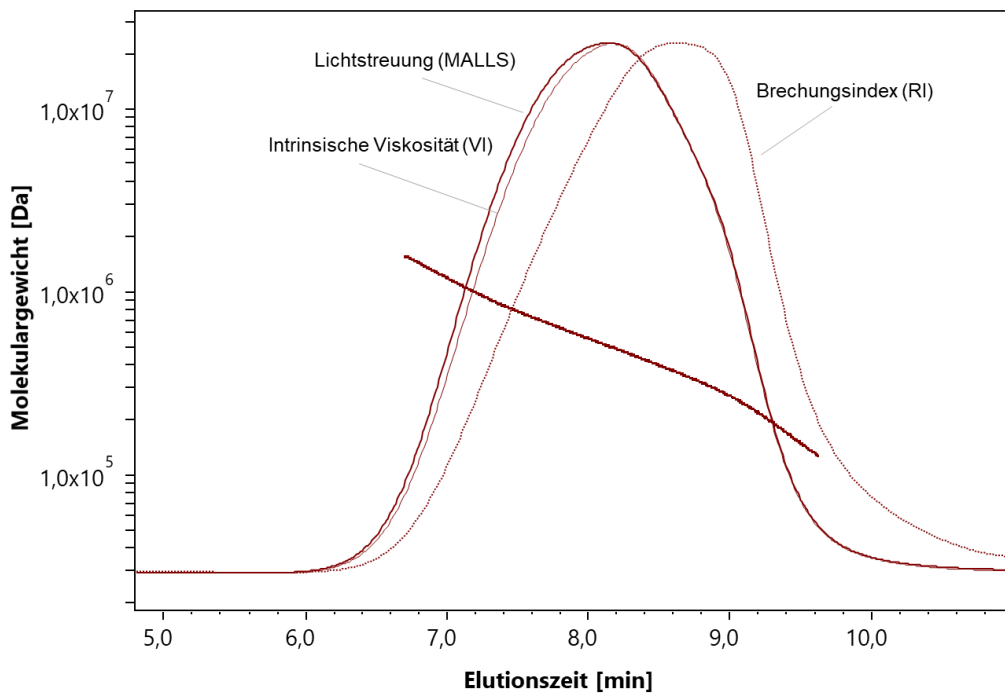


Abbildung 3-21: Absolute Molekulargewichtsverteilung über Tripeldetektion des Polymer $P(\text{AMPS-stat-NVF})_0 \text{P10}$.

Über das Viskosimeter wird die intrinsische Viskosität η der Polymere bestimmt. Über die Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung kann entsprechend die Polymerkonformation ermittelt werden.

$$[\eta] = K * M^\alpha \quad \text{Gl. 3}$$

Der Exponent α beschreibt hierbei die Konformation des Polymers in Lösung. Mit Hilfe der mittels Viskosimeter bestimmten intrinsischen Viskosität η und dem aus der Lichtstreuung ermittelten Molekulargewicht M wird der sogenannte Mark-Houwink-Sakurada-Plot erstellt. Über die resultierende Steigung kann α ermittelt werden. Weisen die Polymere eine gut durchspülte Knäuelstruktur auf, liegt der Wert zwischen 0,5 und 0,8. Ist $\alpha = 0$ weist das Polymer in Lösung die Struktur einer harten Kugel auf, wohingegen bei einem Wert von 2 die Struktur einem starren Stäbchen gleicht.

[60,125,127,128,126]

Die Molekulargewichtsergebnisse für die statistischen Copolymere sind in Tabelle 3-9 dargestellt.

Tabelle 3-9: Ergebnisübersicht der statistischen Copolymere (Auswertung über Lichtstreuung).

Polymere ¹		Molarer Anteil Monomer B ²	M _n [Da] ³	PDI ³	α ³
P(AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b	P6	0,18	471.400	1,3	0,80
P(AMPS- <i>stat</i> -NVP) _c	P48	0,18	2.000.600	1,1	0,64
P(AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	0,21	427.900	1,3	0,82
P(AMPS- <i>stat</i> -NVF) _c	P49	0,18	1.369.500	1,3	0,73
P(AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _b	P18	0,17	710.800	1,8	0,71
P(AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _c	P50	0,29	1.178.400	1,3	0,65
P(AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _b	P20	0,20	662.600	1,6	0,72
P(AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _c	P51	0,17	1.351.500	1,5	0,70

¹ Subskript b: Fällungspolymerisation, Subskript c: Lösungspolymerisation

² Berechnung des molaren Anteils an Comonomer B über Bestimmung des Schwefelgehalts (ICP-OES)

³ Molekulargewichtsbestimmung über GPC absolut Methode (Tripeldetektion RID, MALLS, Visko). Ermittlung der Strukturinformationen über MHS-Plot aus Lichtstreuung.

Die über Lösungspolymerisation (Subskript c) hergestellten statistischen Copolymere weisen im Vergleich zu den Fällungspolymeren (Subskript b) ein signifikant höheres Molekulargewicht auf (s. Tabelle 3-9).

Das resultierende hohe Molekulargewicht ist auf den Polymerisationsprozess zurückzuführen, bei welchem die in Lösung gehaltenen Polymerketten weiterwachsen sowie Verzweigungsreaktionen auftreten können. Durch den Fällungsprozess werden die entstehenden Polymerketten dem Kettenwachstum entzogen, wodurch kürzere und weniger verzweigte Ketten auftreten. Die Molekulargewichtsverteilungen weisen einen Polydispersitätsindex (PDI) kleiner 2 auf. Die schmale Verteilung kann auf die Auswertungsmethode zurückzuführen sein. Ein hoher Anteil an niedermolekularen Bestandteilen (< 10.000 Da) kann zu einem verfälschten Zahlenmittel des Molekulargewichts führen. Zusätzlich übt das Brechungsindexinkrement dn/dc einen starken Einfluss auf die erhaltenen Molekulargewichte aus. Da nicht für jedes System das dn/dc bestimmt werden kann, wird ein Wert von 0,14 mL/g angenommen. Dieser wird für ausgewählte Systeme experimentell überprüft (s. Kapitel 4.2.3.3).

In Tabelle 3-10 sind die Molekulargewichte der statistischen Copolymere, ausgewertet über die universelle Kalibrierung, dargestellt.

Tabelle 3-10: Ergebnisübersicht der statistischen Copolymere (Auswertung über universelle Kalibrierung).

Polymere ¹		Molarer Anteil Monomer B ²	M _n [Da] ³	PDI ³	α ³
P(AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b	P6	0,18	97.300	6,6	0,80
P(AMPS- <i>stat</i> -NVP) _c	P48	0,18	42.600	40,9	0,64
P(AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	0,21	80.700	6,5	0,82
P(AMPS- <i>stat</i> -NVF) _c	P49	0,18	52.700	29,8	0,73
P(AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _b	P18	0,17	69.200	11,7	0,71
P(AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _c	P50	0,29	85.900	17,9	0,65
P(AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _b	P20	0,20	110.900	8,9	0,72
P(AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _c	P51	0,17	89.100	21,7	0,70

¹ Subskript b: Fällungspolymerisation, Subskript c: Lösungspolymerisation

² Berechnung des molaren Anteils an Comonomer B über Bestimmung des Schwefelgehalts (ICP-OES)

³ Molekulargewichtsbestimmung über GPC absolut Methode (Tripeldetektion RID, MALLS, Visiko). Auswertung über universelle Kalibrierung.

Die Molekulargewichte über die universelle Kalibrierung weisen deutlich geringere Werte als die Ergebnisse über Lichtstreuung (s. Tabelle 3-9) auf. Während für eine korrekte Auswertung der absoluten Molekulargewichte mittels Lichtstreuung das dn/dc für jedes System bekannt sein muss, wird für die universelle Kalibrierung dieser Wert nicht benötigt.

Mittels der über die Viskosimetrie ermittelten intrinsischen Viskosität kann eine universelle Kalibrierung erfolgen. Diese ist eine erste Annäherung an die absoluten Molekulargewichte ausgehend von einer relativen Kalibrierung. Hierzu wird das hydrodynamische Volumen aller Proben normalisiert, indem die ermittelten Molekulargewichte ins Verhältnis zu ihrer intrinsischen Viskosität gesetzt werden.

Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ beschreibt dabei die über die Konzentration normalisierte Viskosität der Proben in Lösung in einer infiniten Verdünnung. Dies entspricht der Grenzviskosität bei der Konzentration $c = 0$. Das Produkt aus intrinsischer Viskosität $[\eta]$ und Molekulargewicht M ist proportional zum hydrodynamischen Volumen V_h . Bei der Darstellung der universellen Kalibrierung wird das Elutionsvolumen gegen den Logarithmus aus dem Produkt der intrinsischen Viskosität und dem Molekulargewicht $\log(M[\eta])$ aufgetragen [60,125,127,128,126].

Die Molekulargewichte sind somit über die intrinsische Viskosität normalisiert, um Unterschiede aufgrund des hydrodynamischen Volumens auszuschließen. Zusätzlich weisen die Molekulargewichtsverteilungen der Lösungspolymere (Subskript c) ein PDI von größer 15 auf, wohingegen die PDI der Fällungspolymere zwischen 6 und 12 liegen. Die Auswertung über die universelle Kalibrierung zeigt, dass die in Lösung durchgeführte Polymerisation ein weniger kontrolliertes Kettenwachstum aufweist als die Fällungspolymerisation.

Die auftretende, signifikant breitere Verteilung, ermittelt über die universelle Kalibrierung im Vergleich zur Lichtstreuung, ist zusätzlich ein Artefakt der GPC-Methode. Um die unterschiedlichen Polymere über eine Methode charakterisieren zu können, ist für diese Polymere eine spezielle GPC-Methode entwickelt worden. Der Eluent enthält neben dem Na_2HPO_4 Puffersystem 20 % Acetonitril, um Wechselwirkungen der Polymere untereinander und mit dem Säulenmaterial zu unterbinden. Der organische Anteil reduziert jedoch den molaren Anteil an Na_2HPO_4 , wodurch, abhängig vom Polymer, keine vollständige Abschirmung des Polyelektrolytsystems vorliegt. Das führt dazu, dass Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial nicht restlos ausgeschlossen werden können, wodurch kationische oder polare Einheiten der polymeren Bestandteile, welche Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, später von der Säule eluieren und so der niedermolekulare Anteil scheinbar erhöht wird. Im Gegensatz zur Bestimmung über Lichtstreuung wird dieser niedermolekulare Anteil über die universelle Kalibrierung stärker gewichtet. Im Vergleich zur relativen Kalibrierung sollten die Ergebnisse über die absolute Molekulargewichtsbestimmung mittels Lichtstreuung besser der Realität entsprechen.

Dennoch weisen beide Verfahren Ungenauigkeiten auf, die nicht zufriedenstellend korrigiert werden können. Die weitere Auswertung der Molekulargewichte wird über Lichtstreuung durchgeführt, da die Verfälschung der Ergebnisse durch auftretende Wechselwirkung bei der universellen Kalibrierung als stärker angenommen wird als der Fehler über ein ungenaues Brechungsindexinkrement.

In der nachfolgenden Abbildung 3-22 sind die MHS-Plots der unterschiedlichen, statistischen Copolymersysteme dargestellt.

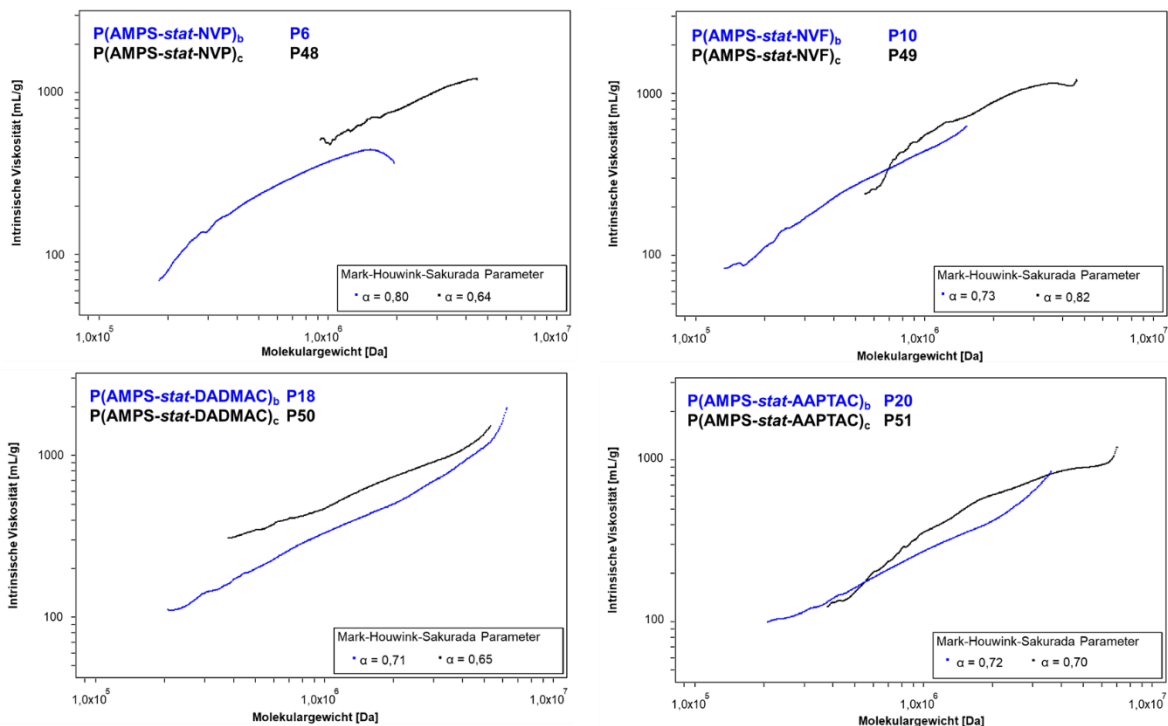


Abbildung 3-22: MHS-Plot der statistischen Copolymere in Fällungspolymerisation (Subskript b, blau) und Lösungspolymerisation (Subskript c, schwarz).

Der Mark-Houwink-Koeffizient α zeigt, dass die Polymere eine gut durchspülte Knäuelstruktur ($0,5 < \alpha < 1,0$) aufweisen. Die über Lösungspolymerisation synthetisierten Copolymere (s. Tabelle 3-10) weisen ebenfalls eine durchspülte Knäuelstruktur auf. Somit hat der Polymerisationsprozess keinen Einfluss auf die Knäuelstruktur (s. Abbildung 3-22), es ändert sich lediglich die intrinsische Viskosität. Die intrinsische Viskosität der Fällungspolymere (s. Abbildung 3-22 blaue Kurven) ist im Gegensatz zu den Lösungspolymeren (s. Abbildung 3-22 schwarze Kurven) niedriger bei vergleichbarem Molekulargewicht.

Die Fällungspolymere weisen demnach eine kompaktere Struktur auf. Wie bei den Lösungspolymeren unterscheiden sich die intrinsischen Viskositäten der unterschiedlichen Polyelektrolytsysteme auch bei den Fällungspolymeren. Bei vergleichbarem Molekulargewicht weisen die Copolymere $P(\text{AMPS-}i\text{stat-DADMAC})_b$ **P18** und $P(\text{AMPS-}i\text{stat-AAPTAC})_b$ **P20** im Vergleich zu den Copolymeren $P(\text{AMPS-}i\text{stat-NVF})_b$ **P10** und $P(\text{AMPS-}i\text{stat-NVP})_b$ **P6** eine kompaktere Knäuelstruktur auf. Dies ist auf intramolekulare Wechselwirkung der anionischen und kationischen Ladung im Polyelektrolytsystem des $P(\text{AMPS-}i\text{stat-DADMAC})_b$ **P18** und $P(\text{AMPS-}i\text{stat-AAPTAC})_b$ **P20** zurückzuführen. Die Copolymere bestehend aus NVF bzw. NVP weisen gleichseitige, anionische Ladungen auf, wodurch sich die Wiederholungseinheiten abstoßen und die Polymerkette streckt.

Copolymerstruktur

Anhand der Konformationsinformationen können keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Polymerstruktur festgestellt werden. Um das Einbauverhältnis der Monomere zu verstehen, werden die Copolymerisationsparameter für ein anionisches Polyelektrolyt und ein Polyampholytsystem bestimmt. Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Monomersysteme $P(\text{AMPS-NVF})$ bzw. $P(\text{AMPS-AAPTAC})$ erfolgt in einer Wasser/Isopropanol-Mischung nach der Fineman-Ross Methode.

In Abhängigkeit der Monomerkonzentration sowie der unterschiedlichen Reaktivität der Comonomere A und B wird die Copolymerstruktur bei der freien radikalischen Polymerisation beeinflusst. Die Copolymerisation kann durch die vier Wachstumsgeschwindigkeiten v_{ij} und mit den vier Wachstumskonstanten k_{ij} als Copolymerisationsgleichung beschrieben werden. Über die Copolymerisationsgleichung können die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 für die Comonomere ermittelt werden. Anhand der Copolymerisationsparameter kann die Polymerstruktur und Zusammensetzung abgeleitet werden, um einen Rückschluss auf den Dispergierungsmechanismus zu erhalten.

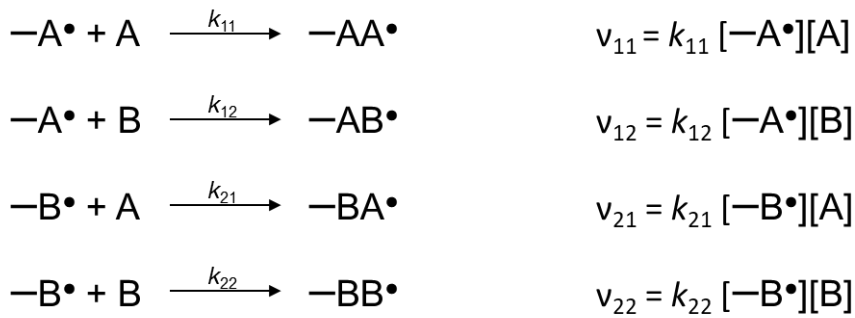


Abbildung 3-23: Kettenwachstumsschritte mit den Geschwindigkeitskonstanten v_{ij} bei der radikalischen Copolymerisation der Monomer A und B.

Um die Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis aufzustellen, werden die Geschwindigkeitsgesetze der in Abbildung 3-23 dargestellten Kettenwachstumsschritte formuliert. Das Kettenwachstum wird durch die zeitliche Abnahme der Monomerkonzentration A bzw. B bestimmt. Daraus ergeben sich die nachfolgenden Gleichungen.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11}[-A^\bullet][A] + k_{21}[-B^\bullet][A] \quad \text{Gl. 4}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[-A^\bullet][B] + k_{22}[-B^\bullet][B] \quad \text{Gl. 5}$$

Unter Annahme des Bodenstein'schen Quasistationaritätsprinzips^[60] kann durch Umformen der Geschwindigkeitsgleichungen das Verhältnis der chemischen Zusammensetzung der momentan gebildeten Copolymere $d[A]/d[B]$ erhalten werden. Die genaue Herleitung ist entsprechender Fachliteratur^[60,61] zu entnehmen. Mit Einführung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 , welche die Reaktivitätsverhältnisse der Radikale gegenüber den Monomeren A und B angeben, wird die nachfolgende Copolymerisationsgleichung nach Mayo-Lewis erhalten.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} * \frac{r_1[A]+[B]}{r_2[B]+[A]} \quad \text{Gl. 6}$$

Mit $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$

Über die Copolymerisationsparameter lässt sich das Einbauverhältnis der Comonomere bestimmen. Hierbei gelten folgende Zusammenhänge in Bezug auf die resultierenden Copolymerart:

$r_i = 0$	alternierendes Copolymer
$r_i = 1$	ideal statistisches Copolymer
$r_i < 1$	statistisches Copolymer
$r_i > 1$	blockartiges Copolymer
$r_i = \infty$	Homopolymer

Die Copolymerisationsparameter sind zur Abschätzung der Polymerzusammensetzung wichtig und können experimentell bestimmt werden. Mit fortlaufender Reaktion kommt es jedoch in Abhängigkeit der Reaktivität der Monomere zu einer Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse der Monomere. Mit der in Gleichung 6 dargestellten Copolymerisationsgleichung kann in guter Näherung das Copolymerisationsverhalten bei geringen Umsätzen von bis zu 5 bis 10 % beschrieben werden.

Zur experimentellen Bestimmung werden die Konzentrationsverhältnisse der Monomere $F = [A]/[B]$ sowie die Zusammensetzung der gebildeten Copolymere $f = d[A]/d[B]$ bestimmt. Werden diese Terme in die Copolymerisationsgleichung Gl. 6 eingesetzt, kann eine Gerade mit der Steigung r_1 und einem Achsenabschnitt mit $-r_2$ aufgestellt werden. Diese Auftragung ergibt die Copolymerisationsgleichung nach Fineman und Ross.

$$\frac{F*(f-1)}{f} = r_1 * \frac{F^2}{f} - r_2 \quad \text{Gl. 7}$$

Durch Auftragung der x,y-Wertepaare können Steigung und Achsenabschnitt ermittelt werden.

Weitere Möglichkeiten sind die Bestimmung nach der Mayo-Lewis-Gleichung, bei welcher einzelne Geraden für die jeweilige Monomer und Copolymerzusammensetzung aufgestellt werden, sowie die Bestimmung nach Kelen und Tüdös, bei welcher eine Gleichverteilung der Gewichtung der einzelnen Werte erzielt wird und die Methode auch bei höheren Umsätzen angewendet werden kann [60,61].

Wegen ihrer experimentellen Robustheit wird in dieser Arbeit die Fineman und Ross-Methode verwendet, um die Polymerstruktur der Copolymere in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess zu beurteilen. Hierfür wird sowohl in Lösungspolymerisation in einer Wasser/Isopropanol Mischung als auch in Fällungspolymerisation in *tert*-Butanol das Einbauverhältnis von AMPS und NVF sowie AMPS und AAPTAC ermittelt. Es werden diese Comonomere ausgesucht, da Copolymere mit AMPS und NVF die besten Dispergierleistungen zeigen und Copolymere mit AMPS und AAPTAC in Abhängigkeit der Polymerisationsmethode die größten Unterschiede aufweisen (s. Kapitel 4.2.1).

Die Monomere werden im Verhältnis von 10:90 mol% bis 90:10 mol% bis zu einem maximalen Umsatz von 10 % polymerisiert. Der Umsatz sowie der Einbau der Monomere werden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Berechnung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 , welche einen Rückschluss auf das Verhältnis des Monomereinbaus geben, werden über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Homo- und Kreuzkettenwachstums bestimmt.

Die Berechnung des Umsatzes sowie die Polymerzusammensetzung erfolgt über die Auswertung der Monomersignale im ¹H-NMR-Spektrum im Verhältnis zum Signal des Internen Standards (ISTD) 1,3,5-Trioxan ($\delta = 5,13$ ppm). In Abbildung 3-24 sind exemplarisch die ¹H-NMR-Spektren einer Probe aus einer Copolymerisation von A (AMPS) und B (AAPTAC bzw. NVF) nach 120 sec dargestellt.

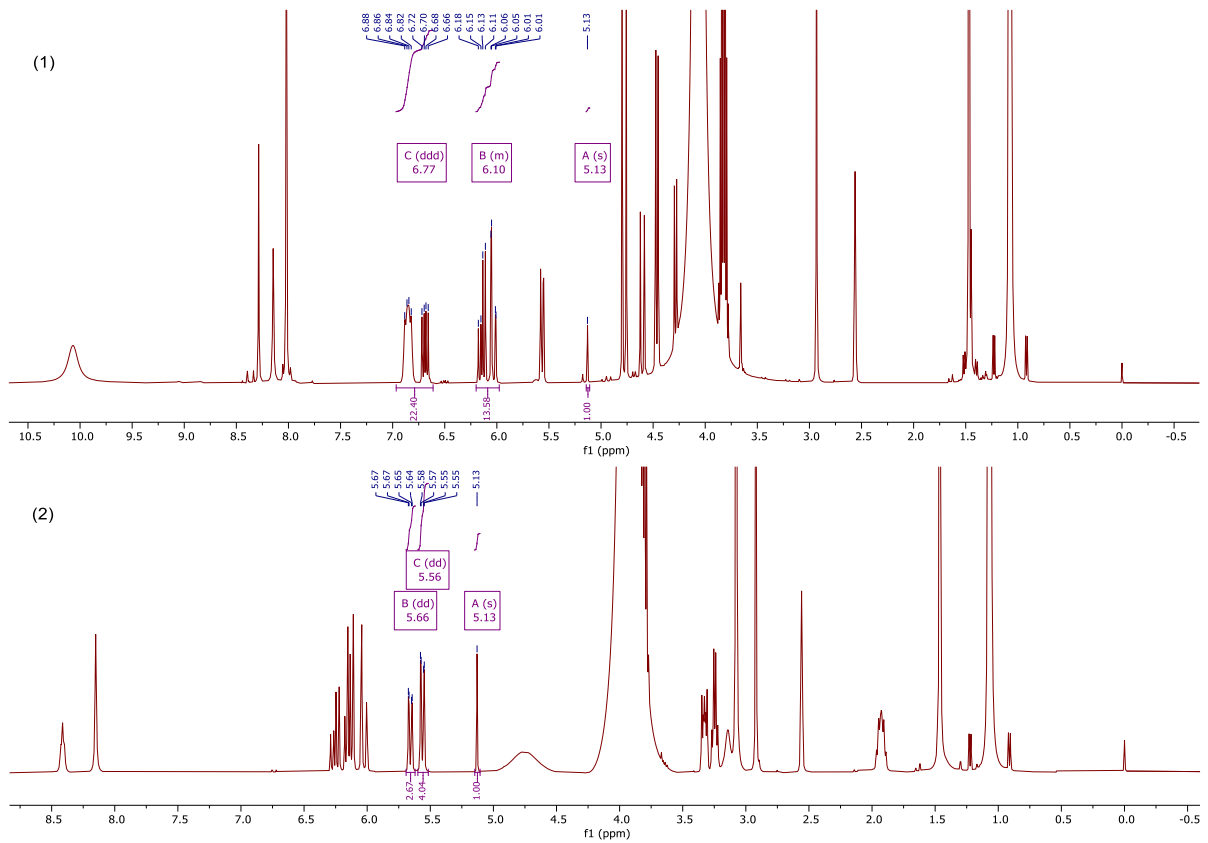


Abbildung 3-24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, d_6 -DMSO, δ , ppm) der Polymerisationslösung mit ISTD ($\delta = 5,13$ ppm, s) nach 120 sec. (1) AMPS ($\delta = 6,10$ ppm, dd) und NVF ($\delta = 6,77$ ppm, m). (2) AMPS ($\delta = 5,56$ ppm, dd) und AAPTAC ($\delta = 5,66$ ppm, dd).

In den nachfolgenden Tabellen sind die eingesetzten Monomerverhältnisse, Umsätze sowie resultierenden Anteile von AMPS im Copolymer von AMPS/NVF (s. Tabelle 3-11) und AMPS/AAPTAC (s. Tabelle 3-12) dargestellt.

Tabelle 3-11: Reaktionsparameter der Copolymerisation von AMPS mit NVF in Wasser/Isopropanol als Lösungspolymerisation.

	[A] in mol%	F = [A]/[B]	Umsatz in % ¹	d[A] in mol% ¹	f = d[A]/d[B]
P(AMPS-NVF) _{c, 90}	87,6	7,04	96	92,5	12,3
P(AMPS-NVF) _{c, 80}	80,6	4,15	84	79,3	3,82
	80,2	4,05	94	65,3	1,88
P(AMPS-NVF) _{c, 70}	70,7	2,41	95	70,9	2,43
P(AMPS-NVF) _{c, 60}	59,9	1,49	96	67,1	2,05
P(AMPS-NVF) _{c, 50}	45,4	0,83	92	43,4	0,77
	47,8	0,92	94	46,7	0,87
P(AMPS-NVF) _{c, 40}	39,9	0,66	91	36,7	0,58
P(AMPS-NVF) _{c, 30}	29,9	0,43	94	31,1	0,45
P(AMPS-NVF) _{c, 20}	20,3	0,25	95	42,5	0,74
P(AMPS-NVF) _{c, 10}	10,0	0,11	93	17,8	0,22

[A] - AMPS Anteil in Monomermischung, d[A] - AMPS Anteil in Copolymer

F – Monomerverhältnis, f – Copolymerzusammensetzung

¹ Berechnung über ¹H-NMR.

Tabelle 3-12: Reaktionsparameter der Copolymerisation von AMPS mit AAPTAC in Wasser/Isopropanol als Lösungspolymerisation.

	[A] in mol%	F = [A]/[B]	Umsatz in % ¹	d[A] in mol% ¹	f = d[A]/d[B]
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 90}	89,0	8,08	90	77,9	3,53
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 80}	79,8	3,94	97	50,1	1,01
	80,4	4,09	89	73,8	2,81
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 70}	70,3	2,36	85	38,3	0,61
	66,3	1,97	91	66,2	1,96
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 60}	59,2	1,45	86	50,8	1,03
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 50}	49,0	0,96	53	52,2	1,09
	49,1	0,96	78	45,7	0,84
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 40}	36,0	0,56	89	51,7	1,07
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 30}	30,5	0,44	96	41,5	0,71
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 20}	20,3	0,25	78	16,9	0,20
P(AMPS-AAPTAC) _{c, 10}	9,0	0,10	73	8,4	0,09

[A] - AMPS Anteil in Monomermischung, d[A] - AMPS Anteil in Copolymer

F – Monomerverhältnis, f – Copolymerzusammensetzung

¹ Berechnung über ¹H-NMR.

Um die Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross zu bestimmen, werden die Verhältnisse der beiden Monomere in der Reaktionsmischung (F) sowie im Polymer (f) berechnet und, wie zuvor in Gleichung 7 aufgezeigt, die Geschwindigkeitsgesetze aufgelöst. Für jede Monomierzusammensetzung wird ein Wertepaar gebildet, welches gegeneinander aufgetragen wird. Die entsprechenden Diagramme sind nachfolgend für AMPS/NVF (s. Abbildung 3-25) und AMPS/AAPTAC (s. Abbildung 3-26) dargestellt. Die Steigung sowie der Achsenabschnitt ergeben die Copolymerisationsparameter. In der Literatur sind lediglich die Copolymerisationsparameter für AMPS und NVF in wässriger Lösung bei 45 °C zu finden ^[129]. Die Copolymerisationsparameter werden zur Überprüfung der selbst bestimmten Werte genommen, da das System vergleichbar, jedoch nicht identisch ist.

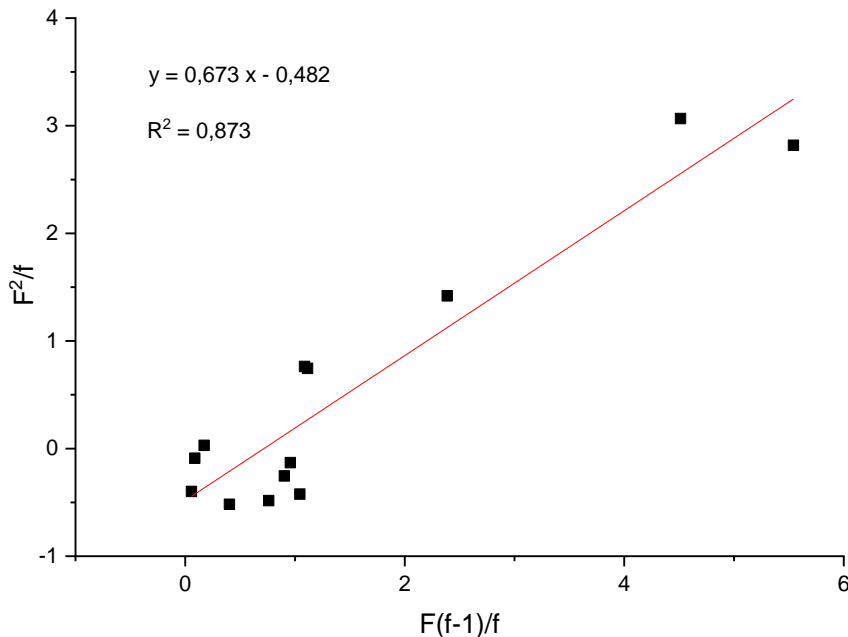


Abbildung 3-25: Auswertung Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross von AMPS/NVF in Wasser/Isopropanol (4:1) als Lösungspolymerisation bei 60 °C.

Zur Verbesserung und Überprüfung der linearen Fitfunktion zur Berechnung der Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross sind die Versuche verschiedener Wertepaare wiederholt worden.

Die Berechnungen ergeben die Copolymerisationsparameter r_1 (AMPS) von $0,67 \pm 0,09$ und r_2 (NVF) von $0,48 \pm 0,06$. Die Regression R^2 der Trendlinie beträgt 87%. Der so erhaltene Fehler der Copolymerisationsparameter übt keinen signifikanten Einfluss auf die Änderung der Werte aus, sodass sich der Typ des Einbauverhältnisses der Monomere nicht verändert. Die zur Überprüfung der Methode verwendeten Copolymerisationsparameter ^[129] mit r_1 (AMPS) = 0,39 und r_2 (NVF) 0,32 sind niedriger als die in dieser Arbeit bestimmten Werte, führen jedoch zu einem vergleichbaren Ergebnis bezüglich des Einbauverhältnisses der Copolymerstruktur. Demnach ist die hier gewählte Methode inklusive der Fehler genau genug, um die Copolymerstrukturen zu beurteilen.

Beide Parameter weisen einen Wert von $r_i < 1$ auf. Das bedeutet, dass beim Kettenwachstum die Monomere bevorzugt alternierend eingebaut werden.

Das radikalische Kettenwachstum ist jedoch nicht streng alternierend ($r_i = 0$). Die in Lösung polymerisierten Produkte weisen demnach einen gleichmäßigen Einbau der Monomere auf, bei welchen es keine blockartigen Kettensegmente von AMPS oder NVF gibt. Die Dispergierung des Polymer-Sulfidpartikel-Komplexes wird bei den Lösungspolymerisaten aus AMPS/NVF folglich nicht durch ein blockartiges Kettensegment von AMPS stabilisiert.

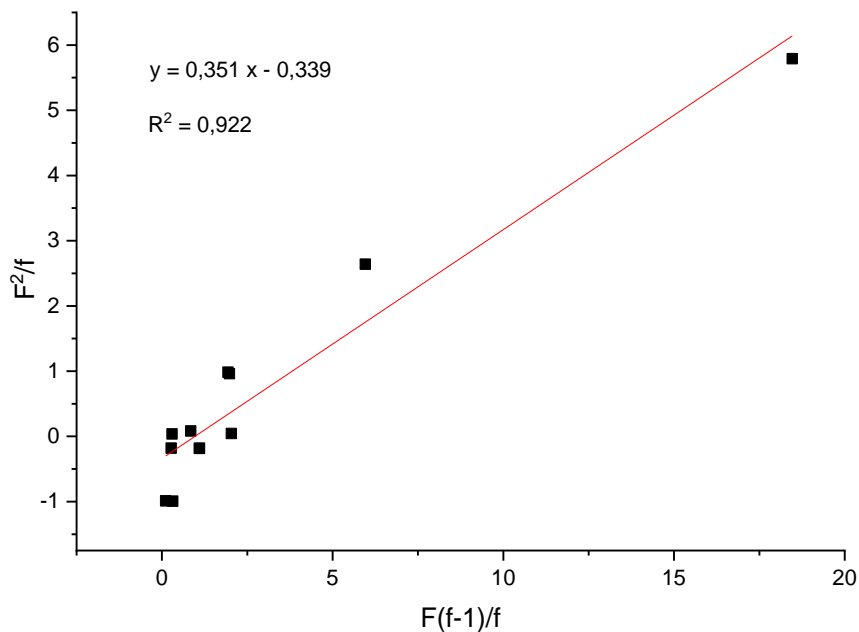


Abbildung 3-26: Auswertung Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross von AMPS/AAPTAC in Wasser/Isopropanol (4:1) als Lösungspolymerisation bei 60 °C.

Die Regression der Trendlinie beträgt 92 %. Die Ungenauigkeit der Werte bewirkt ebenfalls keine Veränderungen der Copolymerisationsparameter bezüglich des Einbauverhältnisses. Der Copolymerisationsparameter r_1 (AMPS) beträgt $0,35 \pm 0,03$ und r_2 (AAPTAC) $0,34 \pm 0,03$. Auch bei diesem System werden die Monomere bevorzugt alternierend eingebaut.

In Abbildung 3-27 sind die Copolymerisationsdiagramme der Monomermischungen AMPS/NVF (1) und AMPS/AAPTAC (2) dargestellt.

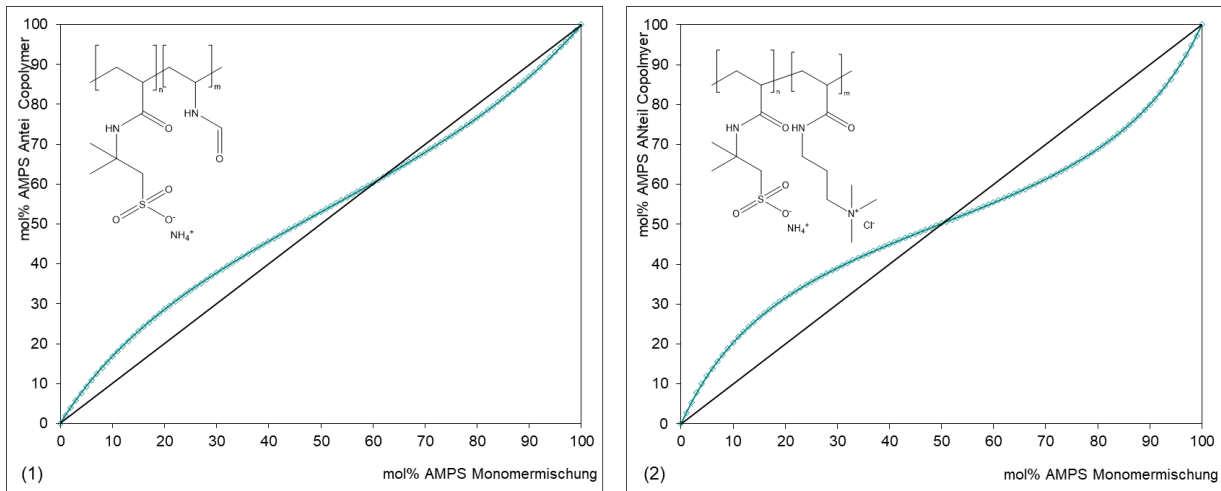


Abbildung 3-27: Copolymerisationsdiagramm Copolymer $P(\text{AMPS-NVF})$ (1) und $P(\text{AMPS-AAPTAC})$ (2) in Wasser/Isopropanol (4:1) als Lösungspolymerisation bei 60 °C.

Die Kurvenverläufe zeigen bei beiden Systemen ein Azeotrop. Beim System AMPS/NVF (1) liegt der azeotrope Punkt bei ca. 60 mol% AMPS (s. Abbildung 3-27 links). Beim System AMPS/AAPTAC (2) liegt dieser bei ca. 50 mol% AMPS (s. Abbildung 3-27 rechts). Bei einer Erhöhung des AMPS-Anteils auf über 60 mol% (AMPS/NVF) bzw. 50 mol% (AMPS/AAPTAC) wird AMPS im Verhältnis zur Monomerkonzentration weniger häufig im resultierenden Copolymer eingebaut.

Um den Monomereinbau in der Fällungspolymerisation zu beurteilen, werden die Monomere im Verhältnis von 10:90 mol% bis 90:10 mol% bis zu einem maximalen Umsatz von 10 % in *tert*-Butanol polymerisiert. In Abbildung 3-28 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach 120 sec beider Polymerisationslösungen dargestellt.

Tabelle 3-13: Reaktionsparameter der Copolymerisation von AMPS mit NVF in tert-Butanol als Fällungspolymerisation.

	[A] in mol%	F = [A]/[B]	Umsatz in % ¹	d[A] in mol% ¹	f = d[A]/d[B]
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 90}	88,6	7,77	98	87,8	7,19
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 80}	79,8	3,95	94	96,4	26,67
	78,3	3,60	97	82,8	4,81
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 70}	70,1	2,34	98	80,3	4,07
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 60}	59,9	1,49	98	69,9	2,32
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 50}	50,0	1,00	98	72,7	2,66
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 40}	40,5	0,68	98	84,0	5,23
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 30}	30,1	0,43	99	37,4	0,60
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 20}	20,1	0,25	99	29,4	0,42
<i>P</i> (AMPS-NVF) _{b, 10}	10,0	0,11	99	20,7	0,26

[A] - AMPS Anteil in Monomermischung, d[A] - AMPS Anteil in Copolymer

F – Monomerverhältnis, f – Copolymerzusammensetzung

¹ Berechnung über ¹H-NMR.

Tabelle 3-14: Reaktionsparameter der Copolymerisation von AMPS mit AAPTAC in tert-Butanol als Fällungspolymerisation.

	[A] in mol%	F = [A]/[B]	Umsatz in % ¹	d[A] in mol% ¹	f = d[A]/d[B]
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 90}$	90,0	9,03	99	87,2	6,83
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 80}$	80,0	4,01	99	77,7	3,48
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 70}$	68,3	2,15	99	76,4	3,29
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 60}$	60,4	1,53	98	62,1	1,64
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 50}$	49,5	0,98	98	60,0	1,50
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 40}$	38,5	0,63	98	23,5	0,31
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 30}$	30,1	0,43	98	30,1	0,43
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 20}$	19,6	0,24	99	17,9	0,21
$P(\text{AMPS-AAPTAC})_{b, 10}$	9,9	0,11	99	84,1	5,26

[A] - AMPS Anteil in Monomermischung, d[A] - AMPS Anteil in Copolymer

F – Monomerverhältnis, f – Copolymerzusammensetzung

¹ Berechnung über ¹H-NMR.

Die Copolymerisationsparameter werden nach Fineman-Ross analog den vorherigen Versuchen bestimmt und aufgetragen. Die entsprechenden Diagramme sind nachfolgend für AMPS/NVF (s. Abbildung 3-29) und AMPS/AAPTAC (s. Abbildung 3-30) dargestellt. Die Steigung sowie der Achsenabschnitt ergeben die Copolymerisationsparameter.

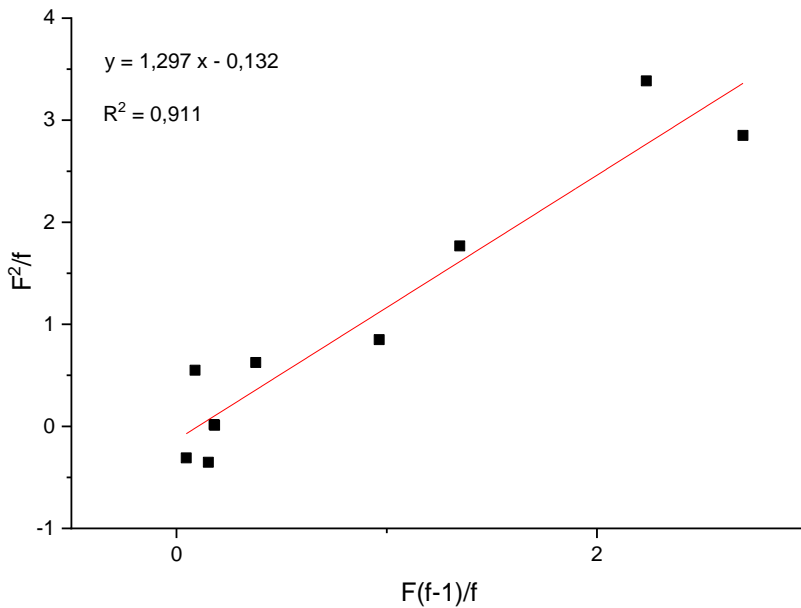


Abbildung 3-29: Auswertung Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross von AMPS/NVF in tert. Butanol als Fällungspolymerisation bei 60 °C.

Die Regression der Trendlinie beträgt 91 %. Die Ungenauigkeit der Werte hat keinen Einfluss auf die bestimmten Copolymerisationsparameter und übt somit keine Änderung auf das berechnete Einbauverhältnis aus. Der Copolymerisationsparameter r_1 (AMPS) beträgt $1,30 \pm 0,12$ und r_2 (NVF) $0,13 \pm 0,01$. Im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation in Lösung wird in Fällung das Monomer AMPS bevorzugt gegenüber NVF eingebaut ($r_1 > 1$). Der Copolymerisationsparameter r_2 (NVF) ist kleiner 1, d.h. es wird nach einem Monomer NVF bevorzugt ein Monomer AMPS eingebaut. Dadurch entstehen Polymere mit AMPS-reichen Domänen, das zu einer blockartigen Polymerstruktur führt.

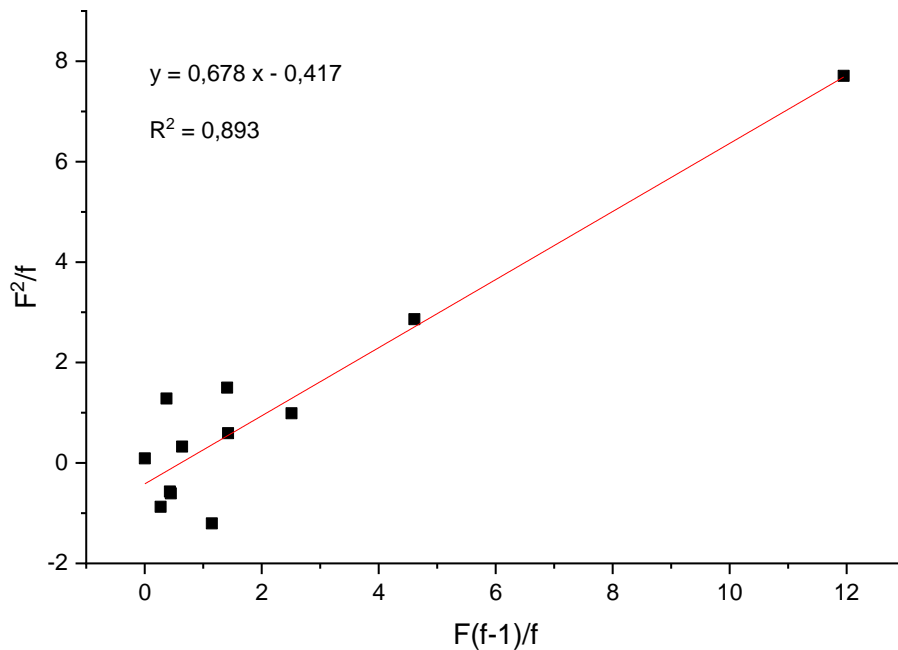


Abbildung 3-30: Auswertung Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross von AMPS/AAPTAC in *tert*-Butanol als Fällungspolymerisation bei 60 °C.

Die Regression der Trendlinie beträgt 89 %. Die Ungenauigkeit der Werte hat keinen Einfluss auf die bestimmten Copolymerisationsparameter und übt somit keine Änderung auf das berechnete Einbauverhältnis aus. Der Copolymerisationsparameter r_1 (AMPS) beträgt $0,68 \pm 0,07$ und r_2 (AAPTAC) von $0,42 \pm 0,04$. Dieses Monomersystem baut in Fällung ebenso wie in Lösung bevorzugt das jeweilige anderen Monomer ein, wodurch keine blockartigen Domänen auftreten. Hier ist im Gegensatz zu NVF kein Unterschied im Polymerwachstum in Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess zu vermerken.

In Abbildung 3-31 sind die Copolymerisationsdiagramme der Monomermischungen AMPS/NVF (1) und AMPS/AAPTAC (2) dargestellt.

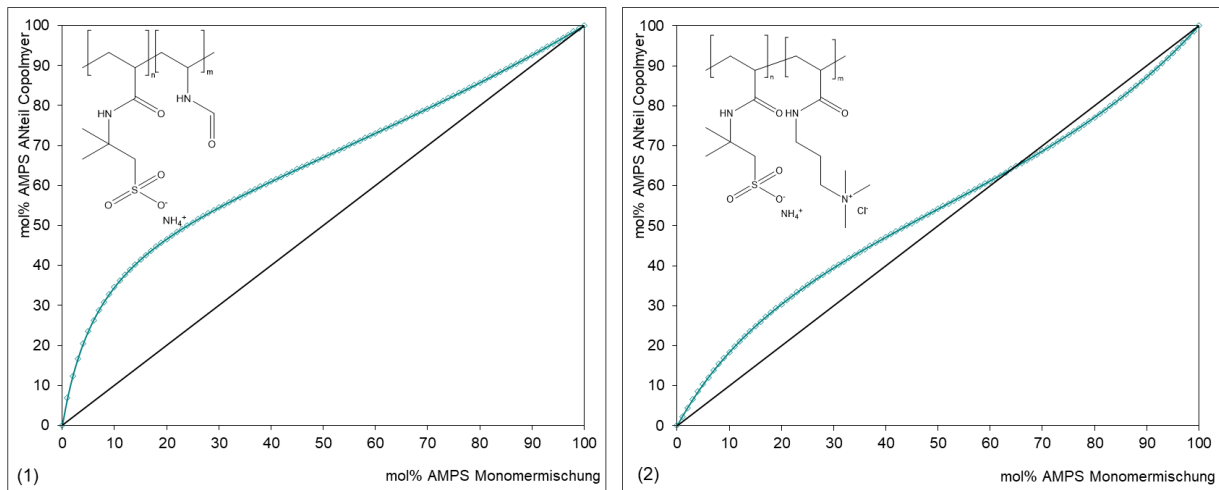


Abbildung 3-31: Copolymerisationsdiagramm Copolymer AMPS/NVF (1) und AMPS/AAPTAC (2) in *tert*-Butanol als Fällungspolymerisation bei 60 °C.

Im Gegensatz zu den Polymerisationsprozessen in Lösung und AMPS/AAPTAC in Fällung tritt bei der Copolymerisation von AMPS/NVF in Fällung kein Azeotrop auf (s. Abbildung 3-31 links).

In nachfolgender Tabelle sind die jeweiligen Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 in Abhängigkeit vom Monomersystem und Polymerisationsprozess gegenübergestellt.

Tabelle 3-15: Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit vom Monomersystem und Polymerisationsprozess.

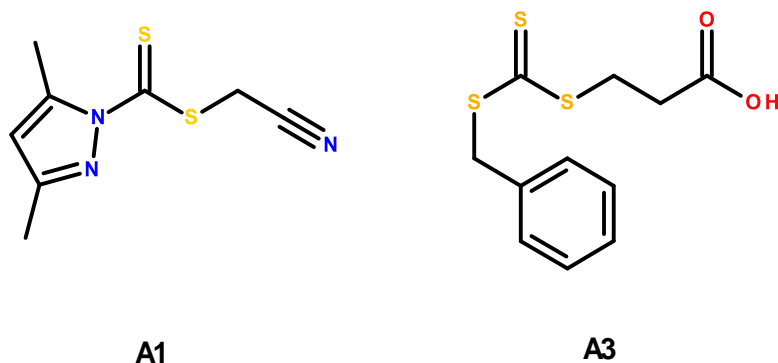
r_1 (AMPS)	r_2 (Comonomer)	Comonomer	Lösungsmittel
$0,67 \pm 0,09$	$0,48 \pm 0,06$	NVF	Wasser/Isopropanol (4:1)
$1,30 \pm 0,12$	$0,13 \pm 0,01$	NVF	<i>tert</i> -Butanol
$0,35 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,03$	AAPTAC	Wasser/Isopropanol (4:1)
$0,68 \pm 0,07$	$0,42 \pm 0,04$	AAPTAC	<i>tert</i> -Butanol

Wie zuvor diskutiert, zeigen die Copolymerisationsparameter, dass die Copolymere aus AMPS und NVF in Lösung eine statistisch verteilte Struktur aufweisen. Im Gegensatz dazu wird in Fällung eine blockartige Struktur synthetisiert. Die Copolymere aus AMPS und AAPTAC hingegen sind sowohl in Lösung als auch in Fällung polymerisiert statistisch verteilte Copolymere. Der Einfluss dieser unterschiedlichen Polymerstrukturen wird über den Dispergierungstest in Kapitel 4.2.1 betrachtet.

3.2.3.2 AB-Diblockcopolymerere

Um den Einfluss der Polymerstruktur auf deren Dispergierleistung in Bezug auf Sulfidpartikel zu untersuchen, werden von den vier Monomeren, welche als Copolymerere die höchste Dispergierleistung erzielen (s. Kapitel 3.2.1), die jeweiligen Blockcopolymerere (AB) sowie Triblockcopolymerere (BAB) (s. Kapitel 3.2.3.3) über RAFT synthetisiert.

Die Ergebnisse der RAFT-Synthese der AB-Diblockcopolymerere mit dem RAFT-Agens **A1** mit 3,5-Dimethylpyrazol als Abgangsgruppe sind im nachfolgenden diskutiert. Das Blockcopolymerere P(AMPS-*b*-DADMAC) ist mit diesem RAFT-Agens **A1** nicht synthetisierbar, da die Zugabe von DADMAC die Reaktion direkt stoppt. Aus diesem Grund wird, wie im Kapitel 4.3.2.2 diskutiert, das RAFT-Agens **A3** verwendet, um entsprechende AB-Diblockcopolymerere kontrolliert radikalisch zu polymerisieren. Die Struktur der verwendeten RAFT-Agentien ist nachfolgend in Schema 3-18 dargestellt.



Schema 3-18: Verwendete RAFT-Agentien zur AB-Diblockcopolymerere synthese.

Vorherige Untersuchungen zeigen, dass eine stabile Dispergierung von Sulfidpartikeln molekulargewichtsabhängig ist. Um die Abhängigkeit von unterschiedlichen Molekulargewichten zu untersuchen, werden AB-Diblockcopolymerere mit einem Zielmolekulargewicht von 50 kDa, 100 kDa und 250 kDa synthetisiert, um den Einfluss auf die Stabilität der Dispergierung zu beurteilen. Der molare Anteil, des mit der Sulfidoberfläche wechselwirkenden Monomers B, beträgt 20 mol%.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der AB-Diblockcopolymerere synthese aufgezeigt.

Tabelle 3-16: Ergebnisse der AB-Diblockcopolymeren über CRP.

Polymer ¹		Molarer Anteil Monomer B ²	$M_{n,th}$ ³ [Da]	M_n ⁴ [Da]	PDI	α^4
$P(AMPS-b-NVP)_{A1, 50}$	P52	0,14	49.900	70.000	1,4	0,68
$P(AMPS-b-NVP)_{A1, 100}$	P53	0,29	98.700	110.700	1,4	0,73
$P(AMPS-b-NVP)_{A1, 250}$	P54	0,17	240.300	367.200	1,6	0,73
$P(AMPS-b-NVF)_{A1, 50}$	P55	0,20	49.300	66.600	1,4	0,72
$P(AMPS-b-NVF)_{A1, 100}$	P56	0,20	96.200	150.600	1,4	0,78
$P(AMPS-b-NVF)_{A1, 250}$	P57	0,19	243.200	413.900	1,2	0,85
$P(AMPS-b-DADMAC)_{A3, 50}$	P58	0,18	39.900	16.300	1,3	0,77
$P(AMPS-b-DADMAC)_{A3, 100}$	P59	0,18	91.600	33.000	1,4	0,86
$P(AMPS-b-DADMAC)_{A3, 250}$	P60	0,17	19.600	23.000	1,5	0,83
$P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 50}$	P61	0,15	50.200	96.100	1,1	1,26
$P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 100}$	P62	0,16	100.200	175.100	1,2	1,29
$P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 250}$	P63	0,21	239.700	431.100	1,2	1,25

¹ Subskript entspricht dem verwendeten RAFT-Agens sowie dem Zielmolekulargewicht in kDa.

² Berechnung des molaren Anteils an Comonomer B über Bestimmung des Schwefelgehalts (ICP-OES)

³ $M_{n,th}$ ist das theoretischen Zahlenmittel des Molekulargewichts in Da und wird analog Gleichung 2 berechnet.

⁴ Molekulargewichtsbestimmung über absolut Methode (Tripeldetektion RID, MALLS, Visko).
Ermittlung der Strukturinformationen aus MHS-Plot über Lichtstreuung.

Das Zahlenmittel der anionischen Polyelektrolyt Blockcopolymeren P(AMPS-*b*-NVP) und Blockcopolymeren P(AMPS-*b*-NVP) ist, unabhängig vom Zielmolekulargewicht, größer als das jeweilige theoretische Zahlenmittel. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt über Lichtstreuung. Wie bereits diskutiert, kann die Erhöhung durch ein ungenaues dn/dc hervorgerufen werden. Insbesondere bei dem größten Zielmolekulargewicht von 250 kDa liegt jedoch das Verhältnis von $M_n/M_{n,th}$ bei größer 150 %. Für die großen Molekulargewichte scheint demnach zusätzlich eine schlechtere Kontrolle der RAFT-Polymerisation vorzuliegen.

Für die weitere Überprüfung der Sulfidpartikeldispersierung ist lediglich die Ausbildung einer Blockcopolymerstruktur notwendig. Eine bessere Kontrolle der RAFT-Polymerisation ist somit nicht im Fokus dieser Arbeit. Die Ausbildung der Blockstruktur wird im Nachfolgenden über das Vergleichen des Molekulargewichts der jeweiligen Blöcke sowie der Auswertung der DOSY-NMR-Spektren überprüft.

Bei den Polyampholyt Blockcopolymeren P(AMPS-*b*-AAPTAC) und P(AMPS-*b*-DADMAC) ist ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten zu sehen. Bei den Blockcopolymeren P(AMPS-*b*-AAPTAC) liegt das Verhältnis von $M_n/M_{n,th}$ bei ca. 180 %. Die schlechtere Kontrolle ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei beiden Monomeren um MAMs handelt. Das verwendete RAFT-Agens **A1** hat aufgrund des Pyrazols als Z-Gruppe eine geringere Kontrolle bei der CRP von MAMs. Dennoch sind entsprechende Blockstrukturen mit diesem RAFT-Agens und Monomeren synthetisierbar. Zur Synthese der Blockcopolymeren P(AMPS-*b*-DADMAC) wird das RAFT-Agens **A3** verwendet. Mit den gewählten Reaktionsbedingungen kann das Zielmolekulargewicht von 250 kDa nicht erreicht werden. Das resultierende Molekulargewicht M_n liegt deutlich unterhalb dem theoretischen Zahlenmittel. Die Blockcopolymeren mit einem Zielmolekulargewicht von 50 bzw. 100 kDa weisen ein $M_n/M_{n,th}$ Verhältnis von ca. 40 % auf. Es ist somit eine kontrollierte radikalische Polymerisation dieser Strukturen möglich, jedoch sind keine großen Molekulargewichte erreichbar.

Über das Viskosimeter wird der entsprechenden Mark-Houwink-Sakurada-Koeffizient α bestimmt. In den nachfolgenden Abbildungen sind die MHS-Plots der jeweiligen Copolymerensysteme zur Ermittlung des Knäuelverhaltens dargestellt.

In Abbildung 3-32 sind die MHS-Parameter der verschiedenen Copolymerstrukturen aus AMPS und NVF bzw. NVP zu sehen.

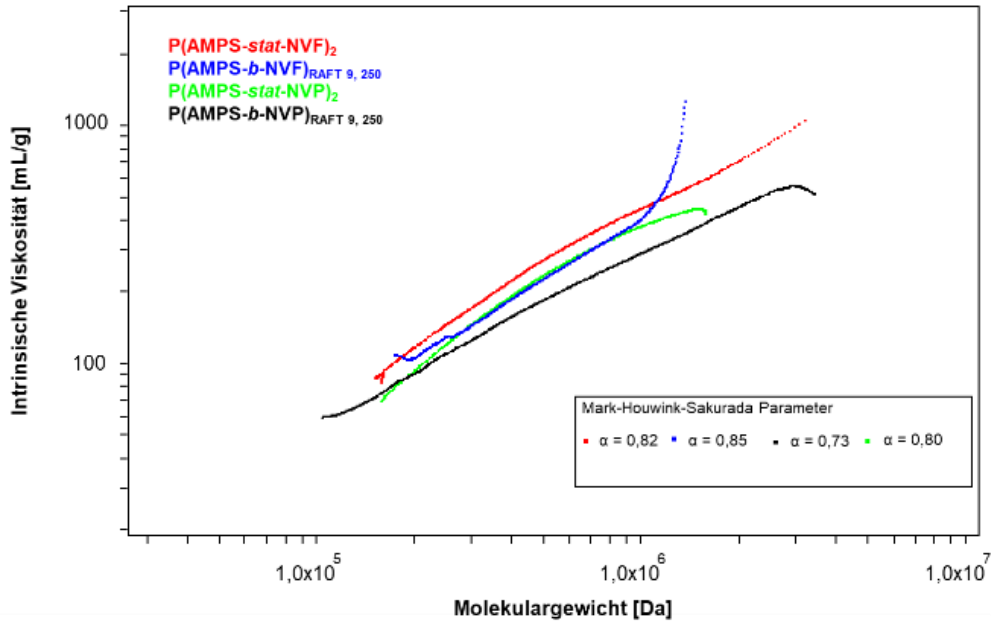


Abbildung 3-32: MHS-Plot verschiedener AMPS/NVF bzw. AMPS/NVP-Copolymerstrukturen.

Die Copolymere aus AMPS/NVF und AMPS/NVP weisen unabhängig von der Polymerstruktur und dem Verfahren eine durchspülte Knäuelstruktur ($0,5 < \alpha < 1,0$) auf. Die anionische Ladung entlang der Polymerkette führt zu intramolekularer Abstoßung, wodurch ein durchspültes Knäuel vorliegt. Das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF) weist eine blockartige Struktur auf, was über die Copolymerisationsparameter ermittelt wurde. Das Knäuelverhalten der über FRP synthetisierten Polymere ähnelt folglich den über CRP synthetisierten Blockstrukturen, da es sich um vergleichbare Polymerstrukturen handelt.

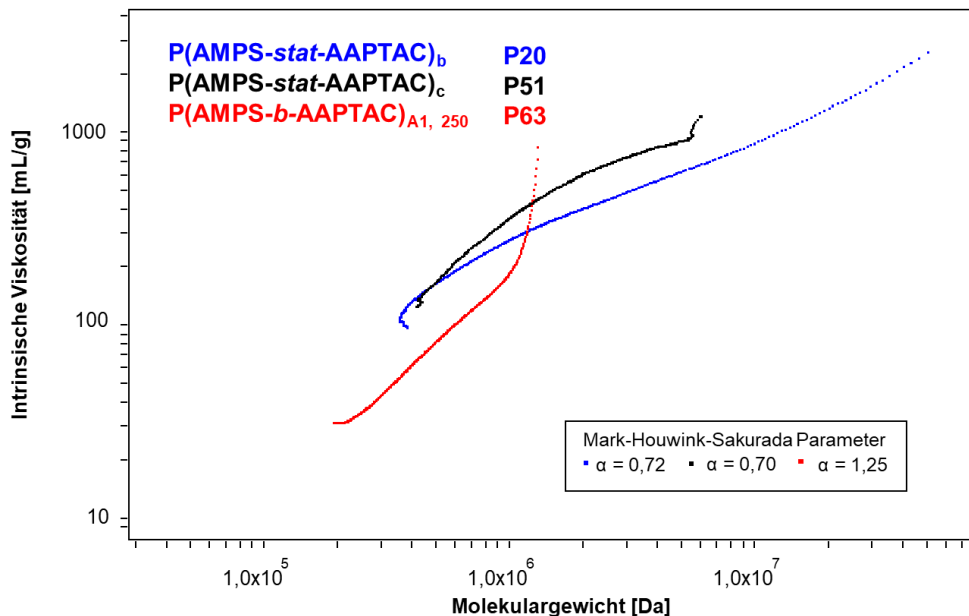


Abbildung 3-33: MHS-Plot verschiedener AMPS-AAPTAC-Copolymerstrukturen.

Der MHS-Koeffizient α zeigt, dass die AB-Diblockcopolymeren P(AMPS-*b*-AAPTAC) sich von den anderen Copolymeren mit AAPTAC und den anionischen Polyelektrolytsystemen (s. Abbildung 3-32) signifikant unterscheiden. Der α Wert liegt größer 1, das bedeutet, dass die Konformation der Knäuelstruktur einem semiflexiblen Stäbchen ähnelt. Dies ist auf die zusätzliche kationische Ladung des AAPTAC zurückzuführen. Bei den Polymeren handelt es sich aufgrund der positiven und negativen Ladung um einen Polyampholyten. Durch intramolekulare Wechselwirkung streckt sich die Polymerkette und es bildet sich ein intramolekularer Polymerkomplex. Da dieser Effekt nicht bei den statistisch verteilten Copolymeren aus AMPS und AAPTAC, hergestellt über FRP, auftritt, wird erneut bestätigt, dass eine unterschiedliche Polymerstruktur vorliegt. Wie über die Copolymerisationsparameter ermittelt, weisen die Copolymeren aus AMPS und AAPTAC sowohl in Lösung als auch in Fällung eine statistisch verteilte Polymerstruktur auf. Dies führt zur Knäuelbildung.

In Abbildung 3-34 sind die MHS-Parameter der AMPS/DADMAC Copolymerstrukturen dargestellt.

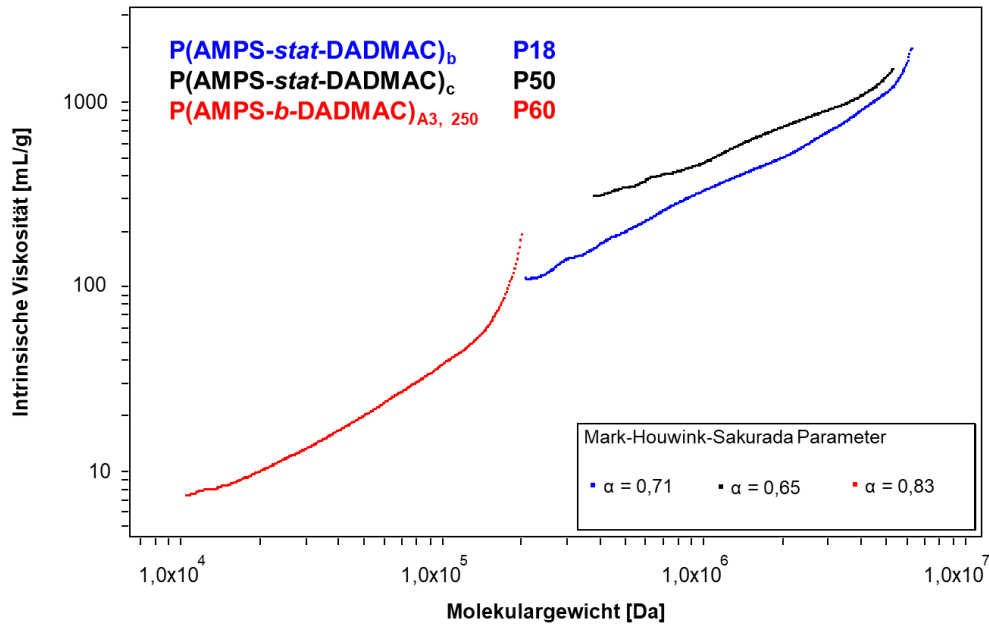


Abbildung 3-34: MHS-Plot verschiedener AMPS-DADMAC-Copolymerstrukturen.

Die AB-Diblockcopolymeren aus AMPS und DADMAC weisen wie die über FRP synthetisierten Copolymeren eine durchspülte Knäuelkonformation auf. Der MHS-Koeffizient liegt bei diesem Blockcopolymer mit 0,8 etwas oberhalb der statistischen Copolymeren, was auf ein stärker durchspültes Knäuel schließen lässt.

Zur Bestätigung, dass entsprechende Diblockcopolymerstrukturen polymerisiert sind, ist in der nachfolgenden Abbildung die Überlagerung der Molekulargewichtsverteilungen des ersten Blocks A (schwarze MWD) mit dem entstehenden AB-Diblockcopolymer (blaue MWD) gezeigt.

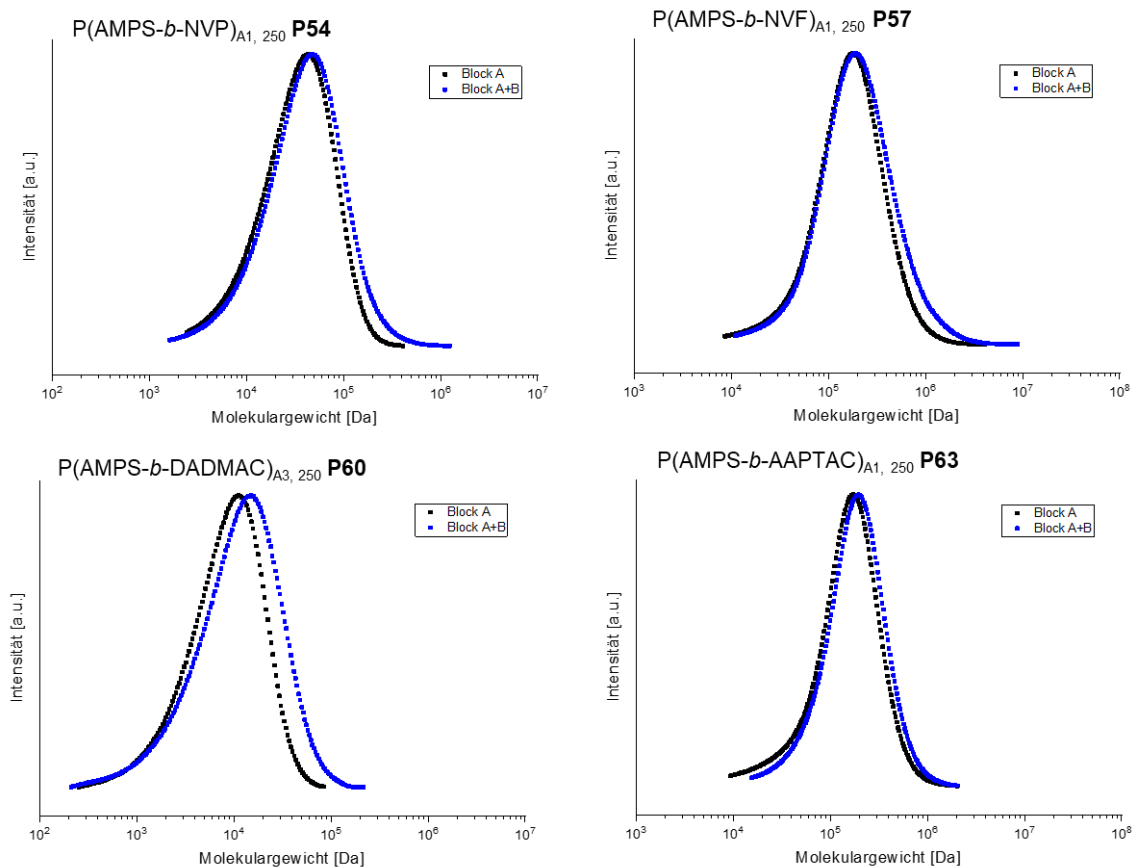


Abbildung 3-35: Überlagerung der Molekulargewichtsverteilung von AB-Diblockcopolymeren Block A und Block A + B.

Die Überlagerungen zeigen, dass durch die sequenzielle Zugabe von 20 mol% Monomer B das Molekulargewicht leicht ansteigt. Somit ist ein Blockcopolymer aus AMPS mit dem entsprechenden Comonomer B entstanden. Über DOSY-NMR wird bestätigt, dass das ansteigende Molekulargewicht auf einen kontrolliert radikalisch wachsenden zweiten Block zurückzuführen ist und dieser Block B nicht neben dem ersten Polymerblock copolymerisiert.

Dazu sind in Abbildung 3-36 die DOSY-NMR-Spektren der AB-Diblockcopolymeren dargestellt. Der Bereich des Diffusionskoeffizienten der Copolymeren ist blau und der Monomere schwarz hinterlegt. Die relevanten Signale des Monomer A, AMPS, sind grün markiert. Die entsprechenden Signale des Comonomers B rot.

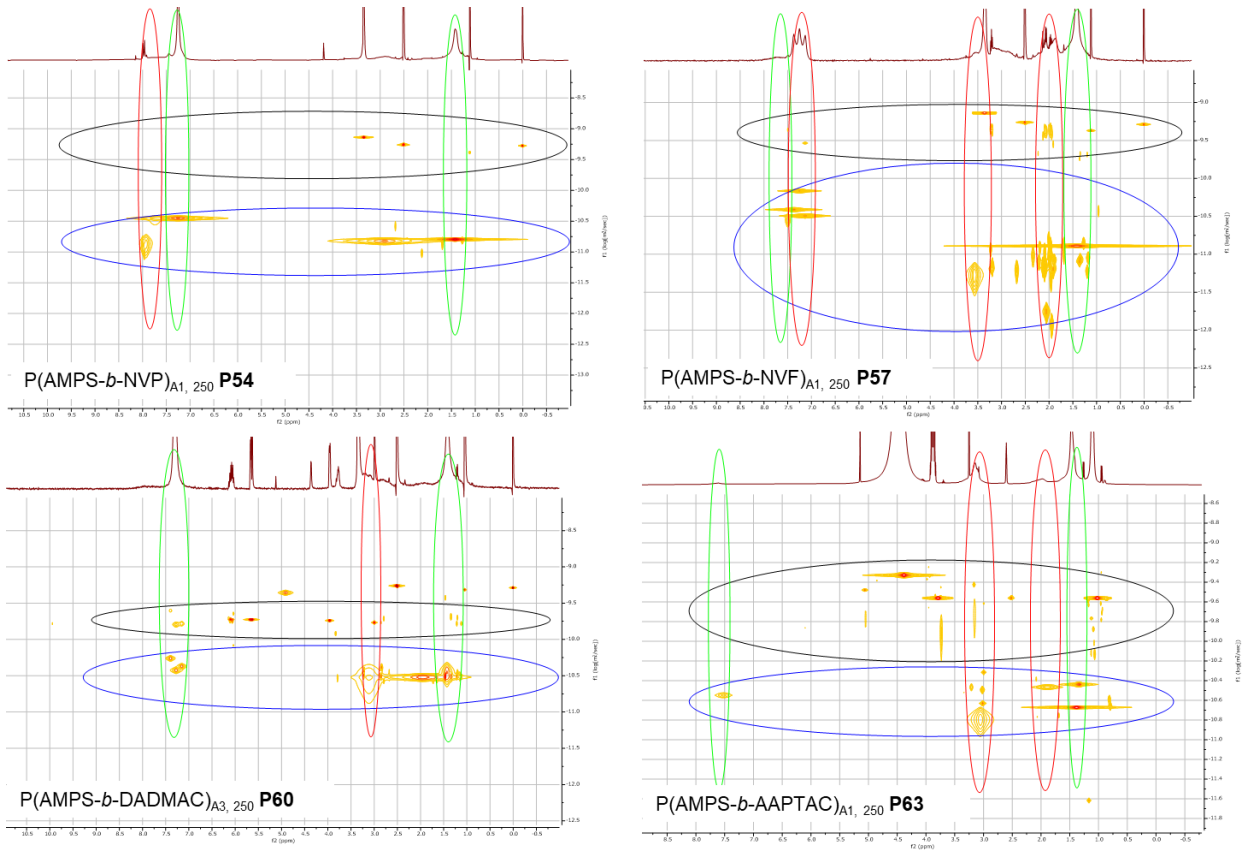


Abbildung 3-36: DOSY-NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO) AB-Diblockcopolymere.

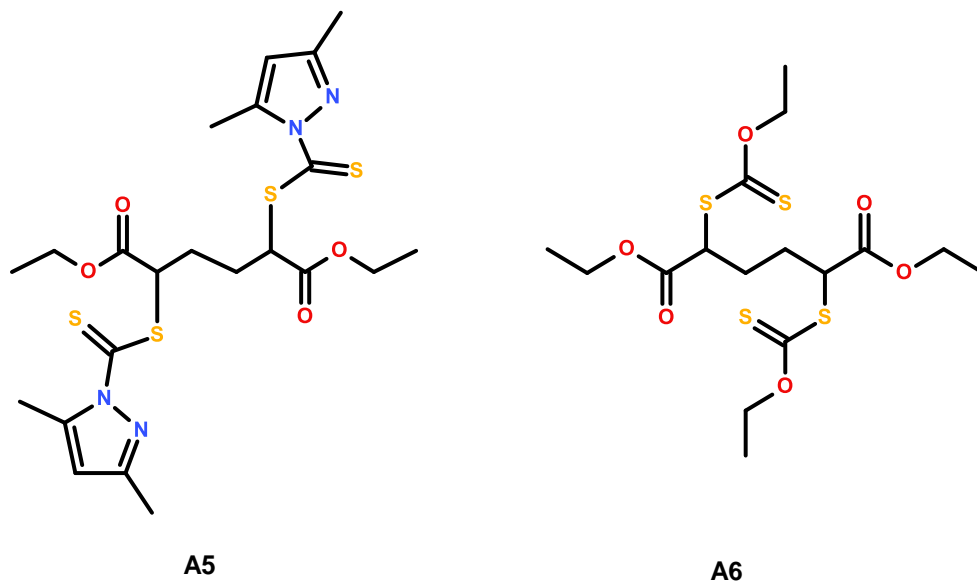
Die Spektren bestätigen, dass es sich um Blockcopolymere handelt. Die Signale der Comonomere B liegen im Diffusionsbereich der Polymere (blau) und sind deutlich von den Diffusionswerten der Monomere (schwarz) abgetrennt. Teils treten mehrere Diffusionskoeffizienten für eine Spezies auf. Dies ist auf Signale aus der Seiten-
gruppe zurückzuführen, welche sich im Vergleich zur Hauptkette schneller bewegen.

In weiterer Arbeit (s. Kapitel 4 und 5) werden diese AB-Diblockcopolymerstrukturen hinsichtlich ihrer Dispergierleistung sowie deren Wechselwirkung mit Sulfidpartikel beurteilt.

3.2.3.3 BAB-Triblockcopolymerere

Die Untersuchung der Dispergiereigenschaften der BAB-Triblockcopolymerere soll zeigen, welchen Einfluss der hydrophile, anionische Block A auf die Art der Dispergierung ausübt. Hierfür werden verschiedene Triblockcopolymerstrukturen unterschiedlicher mittlerer Blocklängen mit je 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% AMPS (Monomer A) synthetisiert. Die Stoffmenge von Monomer B, welches mit der Sulfidoberfläche wechselwirkt, bleibt, ebenso wie die Menge RAFT-Agens, konstant, sodass sich lediglich die mittlere Blocklänge verändert.

Zur CRP der Triblockcopolymerstrukturen werden die nachfolgend dargestellten symmetrischen RAFT-Agentien auf Pyrazolbasis **A5** und Xanthogenatbasis **A6** verwendet.



Schema 3-19: Symmetrische RAFT-Agentien **A5** und **A6** zur BAB-Triblockcopolymerersynthese.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der BAB-Triblockcopolymerersynthese aufgezeigt.

Tabelle 3-17: Ergebnisse der BAB-Triblockcopolymeren über CRP.

Polymer ¹		Molarer Anteil Monomer B ²	M _{n,th} ³ [Da]	M _n ⁴ [Da]	PDI ⁴	α ⁴
<i>P(NVP-b-AMPS-b-NVP)</i> _{A5, 70}	P64	0,28	8.900	884.200	1,1	0,88
<i>P(NVP-b-AMPS-b-NVP)</i> _{A5, 80}	P65	0,18	43.800	33.400	1,7	0,85
<i>P(NVP-b-AMPS-b-NVP)</i> _{A5, 90}	P66	0,09	100.200	28.800	1,7	0,85
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)</i> _{A5, 70}	P67	0,27	24.700	24.200	1,8	0,86
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)</i> _{A5, 80}	P68	0,17	33.000	48.100	1,8	0,82
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)</i> _{A5, 90}	P69	0,11	99.300	49.300	1,6	0,85
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)</i> _{A6, 70}	P70	0,26	28.800	127.600	1,5	0,94
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)</i> _{A6, 80}	P71	0,18	40.900	37.900	1,6	0,90
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)</i> _{A6, 90}	P72	0,12	102.100	38.300	1,8	0,85
<i>P(DADMAC-b-AMPS-b-DADMAC)</i> _{A6, 70}	P73	0,31	31.500	25.500	1,8	0,92
<i>P(DADMAC-b-AMPS-b-DADMAC)</i> _{A6, 80}	P74	0,19	40.000	28.600	1,6	0,89
<i>P(DADMAC-b-AMPS-b-DADMAC)</i> _{A6, 90}	P75	0,10	94.500	27.700	1,8	0,86
<i>P(AAPTAC-b-AMPS-b-AAPTAC)</i> _{A5, 70}	P76	0,26	26.400	28.100	1,5	0,82
<i>P(AAPTAC-b-AMPS-b-AAPTAC)</i> _{A5, 80}	P77	0,18	47.800	26.800	1,5	0,58
<i>P(AAPTAC-b-AMPS-b-AAPTAC)</i> _{A5, 90}	P78	0,09	95.600	36.200	1,9	0,66

¹ Subskript entspricht dem verwendeten RAFT-Agens und dem molaren Anteil am mittleren Block A (AMPS) in mol%.

² Berechnung des molaren Anteils an Comonomer B über Bestimmung des Schwefelgehalts (ICP-OES)

³ M_{n,th} ist das theoretischen Zahlenmittel des Molekulargewichts in Da und wird analog Gleichung 2 berechnet.

⁴ Molekulargewichtsbestimmung über absolute Methode (Tripeldetektion RID, MALLS, Visko). Ermittlung der Strukturinformationen aus MHS-Plot über Lichtstreuung.

In der Tabelle 3-17 sind die Triblockcopolymeren dargestellt, welche synthetisiert werden konnten. Die Triblockcopolymeren aus AMPS mit NVF, NVP bzw. AAPTAC sind mit dem RAFT-Agens **A5** auf Pyrzolbasis kontrolliert radikalisch synthetisiert.

Die BAB-Triblockcopolymerisation kann über das RAFT-Agens **A6** mit Xanthogenat als Z-Gruppe lediglich für die Monomere AMPS mit DADMAC und AMPS mit NVF erfolgen. Bei den BAB-Triblockcopolymeren mit 90 mol% AMPS liegt das gemessene M_n bei kleiner 50 % des theoretischen Zahlenmittels $M_{n,th}$ unabhängig vom RAFT-Agens. Die verwendeten symmetrischen RAFT-Agentien zeigen eine Limitierung bei der CRP von MAMs wie AMPS.

Bei der Synthese der Triblockcopolymerstrukturen mit NVF ist zu sehen, dass die CRP mit dem RAFT-Agens **A5** gute Ergebnisse erzielt. Das gemessene und das theoretische Zahlenmittel stimmen bei den geringeren Anteilen von AMPS von 70 mol% gut überein. Bei 80 mol% AMPS liegt das M_n deutlich über dem $M_{n,th}$. Die schlechtere Kontrolle der Polymerisation ist auf den höheren Anteil an MAM zurückzuführen, welche durch das auf Pyrazol basierende RAFT-Agens verursacht wird. Mit dem RAFT-Agens **A6** wird lediglich bei einem Anteil von 80 mol% das theoretische Zahlenmittel mit 37,9 kDa erzielt. Bei 70 mol% AMPS liegt das gemessene M_n mit ca. 128 kDa signifikant über dem $M_{n,th}$, welches auf ein unkontrolliertes Wachstum hindeutet. Aus diesem Grund werden für die weiteren Untersuchungen die mit dem RAFT-Agens **A5** synthetisierten Triblockcopolymeren P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF) verwendet.

Das Triblockcopolymer P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP)_{A5, 80} **P65** weist eine gute Übereinstimmung der Zahlenmittel auf. Mit zunehmendem Anteil an AMPS sinkt die gewünschte Kontrolle. Lediglich bei dem Triblockcopolymer **P64** mit 70 mol% AMPS liegt ein unkontrolliertes Kettenwachstum vor.

Die Triblockcopolymeren P(DADMAC-*b*-AMPS-*b*-DADMAC) weisen im Gegensatz zu den anderen Triblockcopolymerensystemen eine stärkere Limitierung im Molekulargewicht auf. Es kann lediglich ein M_n von 28,6 kDa erzielt werden. Dennoch passen die Zahlenmittel M_n und $M_{n,th}$ gut zusammen. Bei 90 mol% AMPS kann jedoch lediglich ein Drittel des theoretischen Molekulargewichts erreicht werden.

Bis auf die Triblockcopolymeren P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP)_{A5, 70} und P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF)_{A6, 70} können alle Polymere über eine kontrollierte radikalische Polymerisation synthetisiert werden.

Um den Einfluss der Polymerkonformation auf das Dispergierverhalten der Sulfidpartikel zu verstehen, werden die MHS-Koeffizienten der verschiedenen Polymerstrukturen bestimmt. Die entsprechenden MHS-Plots für die jeweiligen Comonomersysteme sind in Abbildung 3-37 dargestellt.

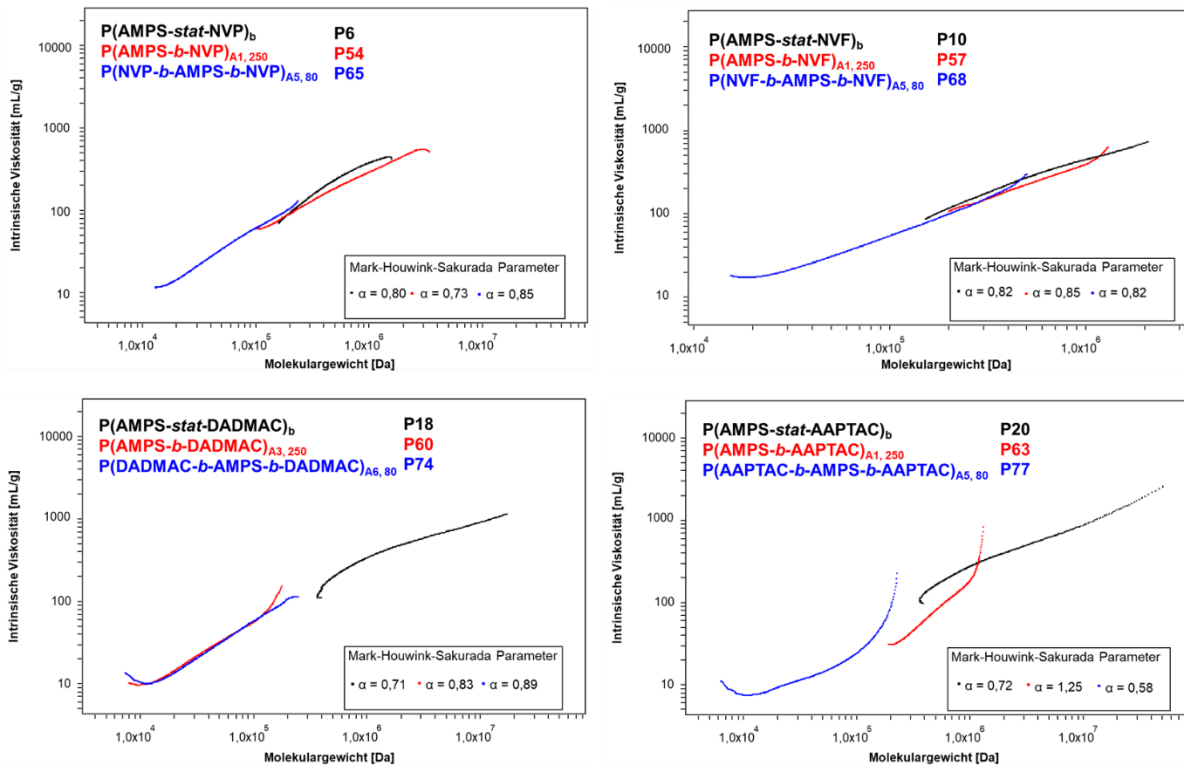


Abbildung 3-37: MHS-Plots der unterschiedlichen Polymerstrukturen.

Im Gegensatz zu den AB-Diblockcopolymeren weisen bei den Triblockcopolymerstrukturen alle Copolymere eine vergleichbare Polymerstruktur auf. Die Triblockcopolymere entsprechen einem durchspülten Knäuel ($\alpha = 0,6$ bis $0,9$). Die Triblockcopolymere $P(\text{AAPTAC-}b\text{-AMPS-}b\text{-AAPTAC})_{A5}$ weisen ein α von $0,6$ auf. Im Gegensatz zu den entsprechenden AB-Diblockcopolymeren wie **P63**, welche einem semi-flexiblen Stäbchen entsprechen, liegen bei diesen Triblockcopolymeren keine intramolekularen Wechselwirkungen vor.

Zur Bestätigung, dass entsprechende Triblockcopolymerstrukturen synthetisiert wurden, sind nachfolgend die Überlagerungen der Molekulargewichtsverteilung der BAB-Triblocksysteme exemplarisch für anionische Polyelektrolyten und ein Polyampholyt dargestellt.

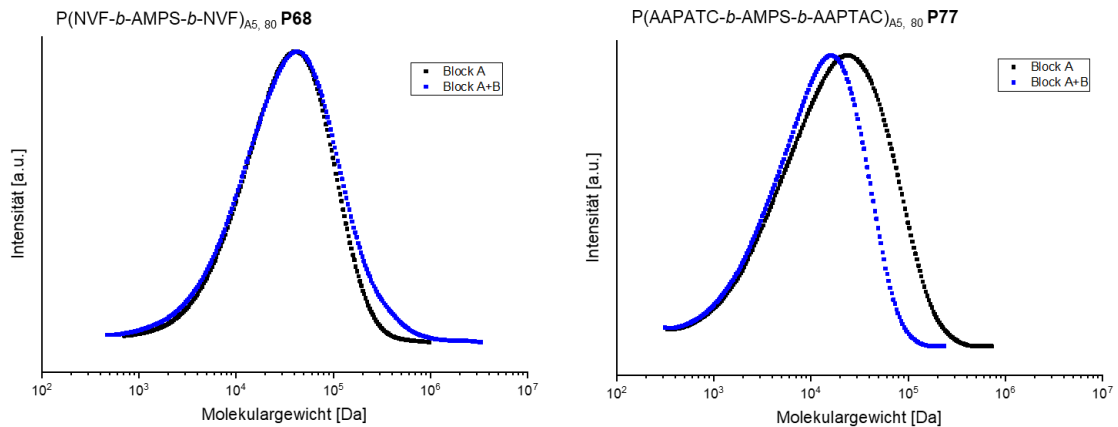


Abbildung 3-38: Überlagerung Molekulargewichtsverteilung BAB-Triblocksysteme mit Block A (schwarz) und Block A + B (blau).

Bei dem Triblockcopolymer P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF) ist nach der sequenziellen Zugabe des Block B ein Anstieg des Molekulargewichts zu sehen. Bei dem Polymer P(AAPTAC-*b*-AMPS-*b*-AAPTAC) hingegen ist kein Anstieg, tatsächlich sogar eine Verringerung des Molekulargewichts zu sehen. Dies ist auf die Veränderung des hydrodynamischen Volumens, bedingt durch die veränderte Knäuelstruktur, zurückzuführen. Durch die kationische Ladung des AAPTAC wird die intrinsische Viskosität verringert, da sich Blöcke der Polymerketten durch die enthaltene positive und negative Ladung anziehen. Daher wird das hydrodynamische Volumen verringert und somit scheinbar ein reduziertes Molekulargewicht gegenüber dem Standard über GPC ausgegeben. In Abbildung 3-39 sind die MHS-Plots der Polymere P(AAPTAC-*b*-AMPS-*b*-AAPTAC) **P77** und P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF) **P68** dargestellt, um die Konformation von Block A mit dem jeweiligen Block B zu vergleichen.

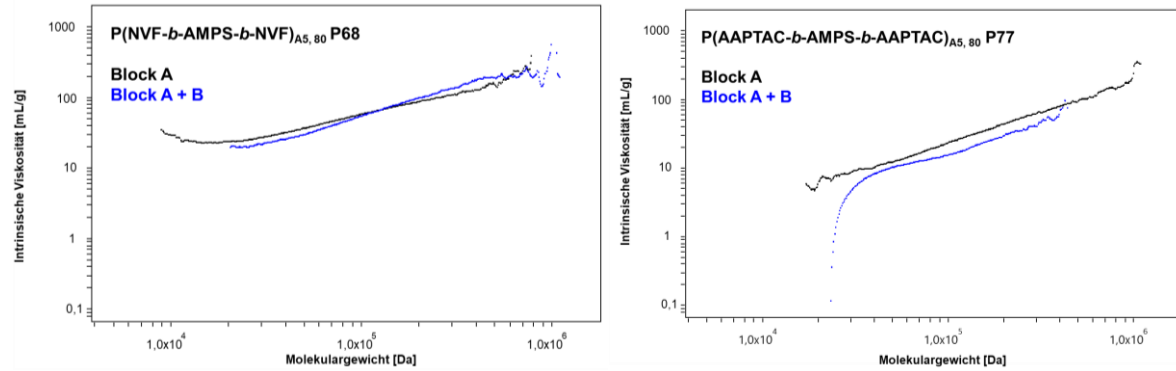


Abbildung 3-39: MHS-Plots Vergleich Block A und Block A+B der Polymer **P68** (links) und **P77** (rechts).

Der MHS-Plot in Abbildung 3-39 bestätigt, dass sich die intrinsische Viskosität zwischen Block A und Block B beim Triblockcopolymer $P(\text{AAPTAC}-b\text{-AMPS}-b\text{-AAPTAC})$ verändert, wohingegen keine Änderung beim Triblockcopolymer $P(\text{NVF}-b\text{-AMPS}-b\text{-NVF})$ zu sehen ist. Die Verringerung des Molekulargewichts beim Polymer $P(\text{AAPTAC}-b\text{-AMPS}-b\text{-AAPTAC})$ ist somit auf das veränderte hydrodynamische Volumen zurückzuführen. Bei gleichem Molekulargewicht wird, nach Synthese des AAPTAC-Blocks, die Polymerstruktur kompakter, wodurch das Molekulargewicht scheinbar sinkt.

Zur weiteren Bestätigung der BAB-Triblockcopolymerstrukturen sind die synthetisierten Polymere über DOSY-NMR untersucht und in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Die Triblockcopolymerstrukturen sind bestätigt, wenn die spezifischen Signale der Monomere A (grüne Markierung) und Comonomere B (rote Markierung) einen Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung im polymeren Bereich (blaue Markierung) aufweisen.

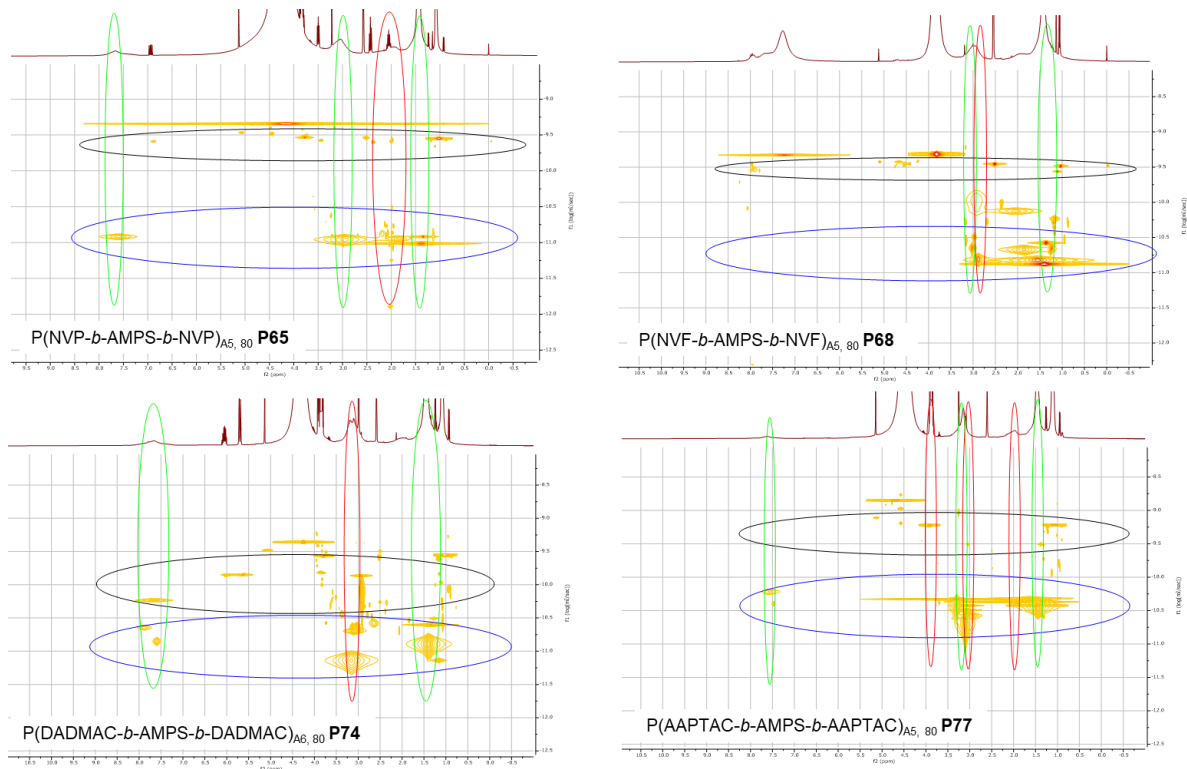


Abbildung 3-40: DOSY-NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) BAB-Triblockcopolymerer.

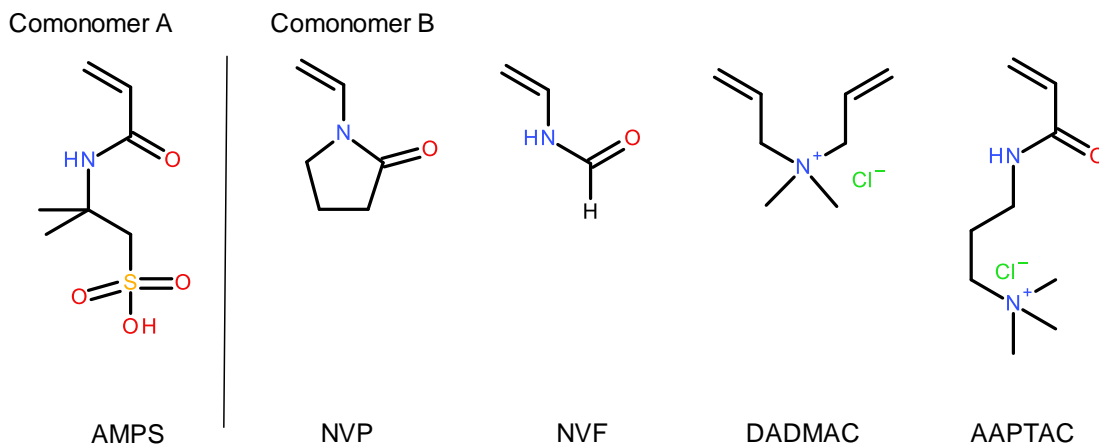
Die DOSY-Spektren bestätigen, dass es sich um eine polymere Spezies (blaue Markierung) handelt, da die markierten Signale der jeweiligen Comonomere im selben Bereich des Diffusionskoeffizienten liegen wie die entsprechenden AMPS-Signale (grüne Markierung). Die Abweichung des Protonensignals der Amidogruppe des AMPS ($\delta = 7,7$ ppm, grüne Markierung) ist auf die freiere Beweglichkeit der Seiten-Gruppe des AMPS zurückzuführen.

Mittels der synthetisierten bifunktionellen, symmetrischen RAFT-Agentien können die gewünschten BAB-Triblockcopolymerstrukturen aus AMPS mit NVF, NVP, DADMAC sowie AAPTAC synthetisiert werden. Diese werden im Vergleich zu den AB-Diblockcopolymerstrukturen und statistischen Copolymeren zur Partikelbildung in Kapitel 4 und Quantifizierung der Stabilität der Polymer-Partikel-Komplexe in Kapitel 5 untersucht.

3.3 Zusammenfassung

Die Dispergierung von Eisensulfid- und Kupfersulfidpartikeln kann durch die Wechselwirkung mit Aminofunktionalitäten in Copolymeren erzielt werden. Das systematische Prüfen verschiedener Aminofunktionalitäten in verschiedenen Monomereinheiten ergab, dass insbesondere sekundäre und quaternäre Amine für die Wechselwirkung mit Fe(II)S und Cu(II)S verantwortlich sind. Durch die selektive Einführung von Schutzgruppen und entsprechende Funktionalitäten sowie Beurteilung der Dispergierleistung dieser Copolymere konnten diese wechselwirkenden Einheiten bestätigt werden.

Um die Dispergierleistung unterschiedlicher Copolymerstrukturen von Fe(II)S bzw. Cu(II)S Partikeln zu beurteilen, wurden statistische Copolymere in Fällung und Lösung, AB-Diblockcopolymere sowie BAB-Triblockcopolymere mit den wechselwirkenden Comonomeren B und AMPS synthetisiert. Die, für die Interaktion mit der Sulfidoberfläche verantwortlichen, Comonomere B sind N-Vinylpyrrolidon (NVP), N-Vinylformamid (NVF), Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid (AAPTAC). Die Strukturen sind nachfolgend dargestellt.



Schema 3-20: Verwendete Monomere zur Synthese unterschiedlicher Copolymerstrukturen.

Bei den synthetisierten Copolymerstrukturen handelt es sich um zwei anionische Polyelektrolytsysteme P(AMPS-NVP) und P(AMPS-NVF), sowie zwei Polyampholytsysteme P(AMPS-DADMAC) und P(AMPS-AAPTAC).

Für die Synthese der Blockcopolymerstrukturen wurden entsprechend synthetisierte monofunktionelle bzw. symmetrische, bifunktionelle RAFT-Agentien verwendet, um die gewünschten Blockcopolymerstrukturen zu erhalten.

Um die Dispergiereigenschaften der Copolymerstrukturen zu untersuchen, wurden neben den drei unterschiedlichen Copolymerstrukturen unterschiedliche Molekulargewichte bei den AB-Diblockcopolymeren, sowie unterschiedliche AMPS Blocklängen bei den BAB-Triblockcopolymeren hergestellt, sodass eine Beurteilung der Copolymerstruktur möglich ist.

Bei den anionischen Polyelektrolytsystemen weisen alle Copolymerstrukturen eine durchspülte Knäuelkonformation auf. Bei den statistischen Copolymeren zeigen die Lösungspolymere, aufgrund des Verfahrens, eine breitere Molekulargewichtsverteilung sowie ein höheres Molekulargewicht als die entsprechenden Fällungspolymere. In Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess liegt jedoch bei dem Copolymer P(AMPS-NVF) eine unterschiedliche Comonomerabfolge im statistischen Copolymer vor. Das in Lösung polymerisierte Copolymer weist einen zufällig alternierenden Einbau der Comonomere auf, wohingegen das entsprechende Fällungspolymer blockartige Domänen der jeweiligen Comonomere aufweist.

Bei den Polyampholytstrukturen liegen, mit Ausnahme der AB-Diblockcopolymer P(AMPS-*b*-AAPTAC), bei den Copolymerstrukturen durchspülte Knäuelkonformationen vor. Die unterschiedlich großen AB-Diblockcopolymere P(AMPS-*b*-AAPTAC) weisen eine Polymerkonformation eines semiflexiblen Stäbchens auf. Diese Konformation ist auf die intramolekulare Interaktion des Polyampholyten zurückzuführen. Im Gegensatz zu diesen Copolymeren weisen die entsprechenden Triblockcopolymere, sowie die AB-Diblockcopolymere P(AMPS-*b*-DADMAC) keine starke intramolekulare Wechselwirkung auf, welches zu einer Streckung der Polymerkette führt. Bei den statistischen Copolymeren P(AMPS-*stat*-AAPTAC) liegt, unabhängig vom Polymerisationsprozess, ein statistischer Einbau der Comonomere vor.

4 Partikelbildung und Charakterisierung der Polymer-Partikel-Komplexe

4.1 Einleitung

In der weiteren Arbeit wird der Einfluss der zuvor synthetisierten Copolymerstrukturen auf die Dispergierleistung sowie den möglichen Dispergiermechanismus untersucht. Hierbei soll betrachtet werden, inwiefern der Comonomereinbau bei den statistischen Copolymeren Auswirkung auf die Dispergierleistung ausübt. Des Weiteren sollen die Unterschiede zwischen den anionischen Polyelektrolytsystemen und dem Polyampholytsystemen analysiert werden.

Ziel der Untersuchung der Sulfidpartikel ist die Charakterisierung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe hinsichtlich Morphologie und Zusammensetzung. Hierbei sollen die unterschiedlichen Einflüsse von Polymerstruktur und Polymerzusammensetzung sowie Salzkonzentrationen, welche das Polyelektrolytverhalten und die kolloidalen Eigenschaften beeinflussen, analysiert werden. Anhand dieser Ergebnisse sollen vertiefte Erkenntnisse über den Dispergierungsmechanismus gewonnen werden.

Zunächst soll die Stabilität und Fähigkeit der unterschiedlichen Copolymerstrukturen, die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S bzw. Cu(II)S dispergiert in Lösung zu halten, beurteilt werden. Dies wird mit dem bereits eingeführten Dispergierungstest untersucht, über welchen in Kapitel 3.2.1 die unterschiedlichen Comomere B hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Sulfidpartikeln beurteilt wurden.

Des Weiteren sollen die Sulfidpartikel identifiziert und anschließend die Charakterisierung der Partikelmorphologie über Röntgenbeugung und durch bildgebende Mikroskopieverfahren gekoppelt mit einer Röntgenanalyse durchgeführt werden.

Dazu werden die *in-situ* erzeugten Sulfidpartikel über Rasterelektronen- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) betrachtet. Um die unterschiedlichen Einflüsse auf das Dispergierverhalten zu verstehen und um erste Eindrücke der entstehenden Sulfidpartikel zu erhalten, werden Messungen mit einem TEM mit einer Auflösung von 80 kV durchgeführt. Um die Kristallstruktur der Sulfidpartikel zu charakterisieren, sind Messungen mit einem hochauflösenden TEM geplant. Des Weiteren sollen die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe charakterisiert werden.

Dazu werden von ausgewählten Systemen Cryo-TEM Messungen mit einer Auflösung von 300 kV durchgeführt. Mittels Cryo-TEM ist eine Bestimmung der Primärpartikel und der vorliegenden Polymer-Partikel-Komplexe möglich. Dadurch können die Morphologie der Partikel ausgewertet und Rückschlüsse auf den Dispergierungsmechanismus gezogen werden.

Neben der Identifikation der Partikel sowie deren Morphologie ist es interessant, die Zusammensetzung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe zu charakterisieren. Zu einem tiefergehenden Verständnis der Polymer-Partikel-Komplexe soll ein Rückschluss auf die Polymerbelegung sowie auf den Aufbau dieser Komplexe gezogen werden, wodurch der Mechanismus der Dispergierung beschrieben werden kann. Dazu sind statische und dynamische Lichtstreuungsmessungen (SLS und DLS) geplant, um das Partikelwachstum, den Dispergierungs- und den Aggregationsmechanismus zu verstehen. Mit SLS kann der Formfaktor der entstehenden Partikel ermittelt werden. Mit den zeitabhängigen DLS Messungen können die Partikelbildung, Partikeloberflächenbelegung und Partikelgrößenverteilung analysiert werden. Um den Polymeranteil der Polymer-Partikel-Komplexe zu ermitteln, werden die hydrodynamischen Radien der Polymere in unterschiedlichen Salzkonzentrationen sowie die Fe(II)S und Cu(II)S in reinem Wasser und wässriger Lösung mit 5 %iger NaCl-Lösung bestimmt.

Die untersuchten Polymerstrukturen umfassen unterschiedlich stark wechselwirkende statistische Copolymere sowie die entsprechenden AB-Diblock- und BAB-Triblockcopolymerstrukturen.

4.2 Diskussion der Partikelbildung und Partikelcharakterisierung

4.2.1 Einfluss der Copolymerstruktur auf die Sulfidpartikeldispersierung

Um den Einfluss der Copolymerstruktur auf die Dispersierung unterschiedlicher Sulfidpartikel wie Cu(II)S und Fe(II)S zu bestimmen, werden die synthetisierten Copolymere (s. Kapitel 3.2.3) auf ihre Dispersierleistung untersucht.

Um weit über dem Grenzwert der Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen zu liegen, wird für alle Experimente eine Salzkonzentration von 5 % NaCl gewählt, sodass die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen überwiegen und die Polyelektrolyte vollständig abgeschirmt vorliegen.

Dazu werden die jeweiligen Sulfidpartikel in Gegenwart des zu untersuchenden Copolymers *in-situ* erzeugt. Um die Dispersierleistung zu beurteilen, wird die jeweilige Metallkonzentration, welche dispergiert als Sulfidpartikel in der wässrigen Lösung vorliegt, über ICP-OES bestimmt.

ICP-OES beruht hierbei auf dem Messprinzip der thermischen Anregung durch eine induktiv gekoppelte Plasmafackel, wodurch die Analytatomene in ein angeregtes Energieniveau steigen. Die anschließende spontane Emission elektromagnetischer Strahlung durch Rückkehr in den Grundzustand ist elementspezifisch und proportional zur Konzentration, wodurch das Element quantifiziert werden kann ^[130].

Die Bestimmung der Dispersierleistung des Polymers erfolgt im Verhältnis zu einer Probe *in-situ* erzeugten Partikeln ohne Dispersierhilfsmittel (Blindwert) und der reinen Metall-Ionenlösung (Kontrolle). In der Blindwertmessung setzen sich alle *in-situ* erzeugten Fe(II)S bzw. Cu(II)S Partikel ab, da die Partikel nicht durch ein Polymer als Dispersierhilfsmittel stabilisiert sind. Die Blindwertmessung (BW) wird als Korrekturfaktor eingesetzt, sollten sich nicht alle Metallionen als entsprechende Sulfidpartikel absetzen. Als Referenzwert wird die Kontrolllösung verwendet, bei welcher die maximale Metallkonzentration vorliegt, da hier durch die fehlenden Sulfidionen keine Metallsulfidpartikel gebildet werden. Die Auswertung der Dispersierleistung erfolgt über nachfolgende Formel:

$$[\text{Dispersierleistung}] \% = \frac{(\text{Metallgehalt Probe}) - (\text{Metallgehalt BW})}{(\text{Metallgehalt Kontrolle}) - (\text{Metallgehalt BW})} \times 100 \quad \text{Gl. 1}$$

In der nachfolgenden Abbildung sind die unterschiedlichen, synthetisierten Copolymerstrukturen (s. Kapitel 3.2.3) und deren erwarteter Dispergierungsmechanismus zur Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe dargestellt.

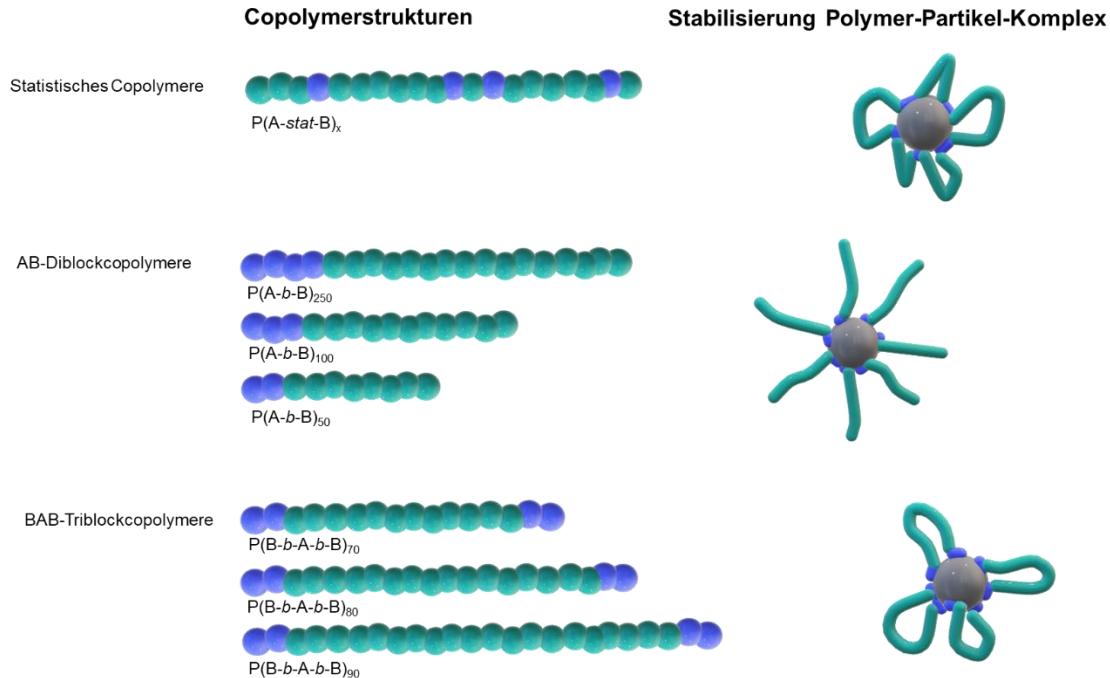


Abbildung 4-1: Konzeptionelle Vorstellung des Dispergiermechanismus mit unterschiedlichen Copolymerstrukturen.

Über den Dispergierungstest wird untersucht, inwiefern sich die synthetisierten Copolymerstrukturen eignen, die Cu(II)S und Fe(II)S Partikel dispergiert in Lösung zu halten. Zunächst wird die *in-situ* Sulfidpartikelerzeugung in 5 %iger NaCl-Lösung durchgeführt, da hier eine nahezu vollständige Abschirmung der Polyelektrolyte und Sulfidpartikel vorliegt und lediglich die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikel und der Dispergierungsvorgang selbst eine Rolle spielen. Von ausgewählten Polymersystemen wird der Einfluss unterschiedlicher Ionenstärken beurteilt.

Die Dispergierleistung wird von den statistischen Copolymeren $P(A-stat-B)$, den AB-Diblockcopolymeren $P(A-b-B)$ sowie den BAB-Triblockcopolymeren $P(B-b-A-b-B)$ bestimmt. Es wird angenommen, dass in Abhängigkeit der Polymerstruktur unterschiedliche Dispergierungsmechanismen vorliegen, durch welche die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe stabil in Lösung gehalten werden. Bei den statistischen Copolymeren wird angenommen, dass sich diese in Schlaufen um die Sulfidpartikel lagern.

Bei den die AB-Diblockcopolymeren wird jedoch angenommen, dass diese sternförmig an der Partikeloberfläche adsorbiert sind und so die Polymer-Partikel-Komplexe stabilisiert werden [52,53]. Mit den Triblockcopolymerstrukturen soll überprüft werden inwieweit einzeln adsorbierte Schlaufen die Partikel in Abhängigkeit von der Schlaufenlänge dispergieren.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Dispergierleistungen der jeweiligen Copolymerensysteme dargestellt. Es werden für das jeweilige Polyelektrolyt- bzw. Polyampholytensystem die unterschiedlichen Copolymerstrukturen und deren Einfluss auf die Dispergierung der Fe(II)S sowie Cu(II)S Partikel bestimmt.

Anionische Polyelektrolytsysteme

In Abbildung 4-2 sind die Dispergierleistungen des anionischen Polyelektrolytsystems P(AMPS-NVP) dargestellt.

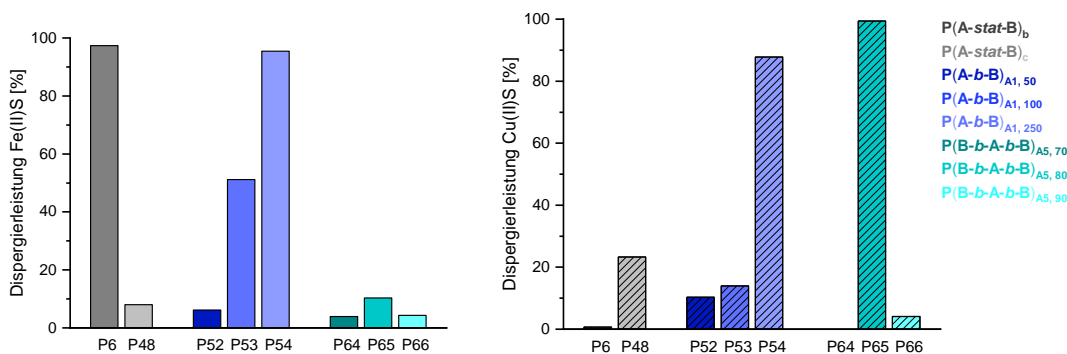


Abbildung 4-2: Dispergierleistung unterschiedlicher Polymerstrukturen des anionischen Polyelektrolytsystems P(AMPS-NVP) mit Fe(II)S (links) und Cu(II)S (rechts) Partikeln.

Bei den Fe(II)S Partikeln liegt die Dispergierleistung des statistischen Fällungspolymeren P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** bei 96 %. Im Gegensatz dazu zeigt **P6** keine stabile Dispergierung der Cu(II)S Partikel. Hier liegt die Dispergierleistung kleiner 1 %. Mit dem, in Lösung synthetisierten, statistischen Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP)_c **P48** liegt die Dispergierleistung der Fe(II)S Partikel bei 10 % und bei den Cu(II)S Partikeln bei 23 %. Die geringere Dispergierleistung des Lösungspolymeren **P48** im Vergleich zum Fällungspolymeren **P6** kann an der kompakteren Struktur (s. MHS-Plots) und dem höheren Molekulargewicht der Lösungspolymeren liegen, wodurch eine elektrostatische Stabilisierung nicht ermöglicht wird.

Bei den AB-Diblockcopolymeren P(AMPS-*b*-NVP) **P52**, **P53** und **P54** ist mit zunehmendem Molekulargewicht eine Verbesserung der Dispergierleistung bei beiden Sulfidpartikelsystemen zu beobachten. Hierbei liegt die Dispergierleistung der AB-Diblockcopolymeren bei den Fe(II)S Partikeln im Vergleich zu den Cu(II)S Partikeln höher, das auf eine stärkere Interaktion zwischen dem Comonomer NVP und der Fe(II)S Oberfläche hindeutet.

Die Dispergierleistung der BAB-Triblockcopolymeren P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP) **P64**, **P65** und **P66** ist beim Fe(II)S im Vergleich zu den AB-Diblockcopolymeren signifikant schwächer. Bei den Triblockcopolymeren zeigt das Copolymer **P65**, welches 80 mol% AMPS enthält, die höchste Dispergierleistung mit 10 %. Die Ursache der schwächeren Dispergierleistung der Triblockcopolymeren könnte an der Anordnung und Adsorption auf der Sulfidoberfläche liegen. In der Modellvorstellung wird angenommen, dass sich die Triblockcopolymeren als einzelne Schlaufen an den Sulfidpartikeln anlagern. Durch die Abschirmung aufgrund der hohen Ionenstärke kann es, durch die an beiden Seiten vorhandenen wechselwirkenden B-Blöcke aus NVP, zu Überbrückung zwischen den einzelnen Sulfidpartikeln kommen. Durch die geringere Doppelschicht aufgrund der hohen Ionenstärke führt dies zur Koagulation und somit geringerer Dispergierleistung. Bei den Cu(II)S Partikeln liegt bei dem Copolymer **P65** eine Dispergierleistung von 99 % vor. Dies ist mit dem geringen Zetapotential von -13 mV im Vergleich zu -20 mV der Fe(II)S Partikel zu erklären. Die Cu(II)S Partikel weisen eine größere Doppelschicht auf, wodurch bei Überbrückung diese nicht sofort zum Ausflocken neigen. Die Dispergierleistung der BAB-Triblockcopolymeren mit NVP ist unabhängig von der AMPS-Blocklänge.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert, weist das Comonomer NVP die höchste Wechselwirkung mit den Fe(II)S Partikeln auf. In Abbildung 4-3 sind die Fe(II)S sowie Cu(II)S Dispergierleistungen der verschiedenen Polymerstrukturen des Copolymer-systems P(AMPS-NVP) dargestellt.

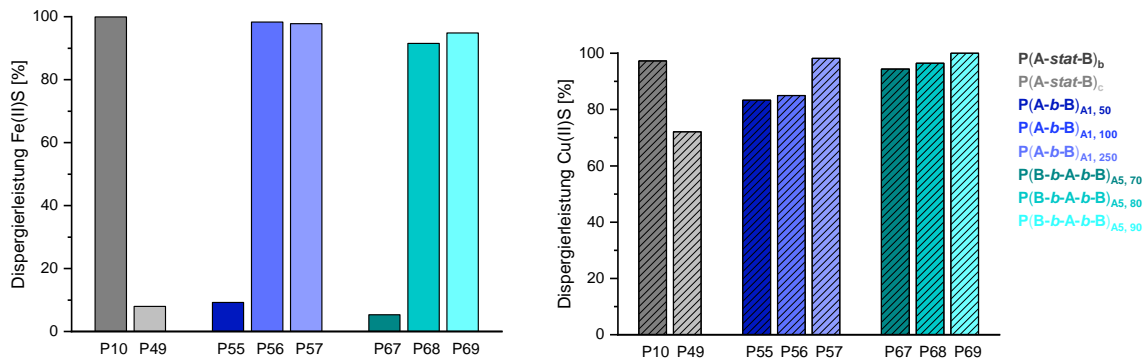


Abbildung 4-3: Dispergierleistung unterschiedlicher Polymerstrukturen des anionischen Polyelektrolytsystems P(AMPS-NVF) mit Fe(II)S (links) und Cu(II)S (rechts) Partikeln.

Das statistische Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** weist sowohl bei den Fe(II)S als auch den Cu(II)S Partikeln eine Dispergierleistung größer 95 % auf. Im Vergleich dazu zeigt das entsprechende Lösungspolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_c **P49** keine Stabilisierung der Fe(II)S Partikel in wässriger Lösung. Lediglich die Cu(II)S Partikel können mit dem Polymer **P49** dispergiert werden. Die Ursache für die geringere Dispergierleistung des Lösungspolymers **P49** im Vergleich zu dem Fällungspolymer **P10** liegt in der Copolymerstruktur, welche über die Copolymerisationsparameter (s. Kapitel 3.2.3.1) bestimmt wurde. Die Copolymerstruktur des in Fällung synthetisierten Copolymers **P10** weist blockartige Domänen des jeweiligen Comonomers auf, wohingegen die Lösungspolymerisation zu statistisch verteilten Copolymeren führt. Die entsprechenden AB-Diblockcopolymeren **P55**, **P56** und **P57** weisen hohe Dispergierleistungen der Fe(II)S Partikel von größer 95 % auf. Die Cu(II)S Partikel werden mit einer Dispergierleistung größer 80 % stabilisiert. Lediglich das Copolymer **P55** zeigt eine geringe Dispergierleistung der Fe(II)S Partikel von 9 %. Dies ist auf die Molekulargewichtsabhängigkeit zurückzuführen. Durch eine größere AMPS-Kette kann die vorliegende anionische Ladung die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe im wässrigen Medium elektrosterisch stabilisieren. Die Ergebnisse des Dispergierungstest der Copolymerstrukturen **P55**, **P56** und **P57** zeigen, dass Blockcopolymeren die Fe(II)S und Cu(II)S Partikel dispergieren können. Die Stabilität der Dispergierung wird mit zunehmendem Molekulargewicht erhöht. Die hohe Dispergierleistung der AB-Diblockcopolymeren bestätigt, dass eine stabile Dispergierung durch eine sternförmige Anordnung der Polymere auf der Sulfidoberfläche ermöglicht wird.

Dieser Befund zeigt, dass mit dem in Lösung polymerisierte statistische Copolymer **P49** keine stabile Dispergierung aufgrund der Comonomerabfolge möglich ist, da hier keine blockartige Struktur vorliegt. Im Gegensatz zu den Triblockcopolymeren P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP) **P64**, **P65** und **P66** kann mit den Triblockcopolymeren P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF) **P67**, **P68** und **P69** eine Dispergierung der Sulfidpartikel von größer 95 % erzielt werden. Mit steigendem AMPS-Anteil wird die Stabilität der Polymer-Partikel-Komplexe erhöht. Bei den Fe(II)S Partikeln kann lediglich mit dem Polymer P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP)_{A5, 70} **P64** keine stabile Dispergierung (< 10 %) erreicht werden. Durch die starke Interaktion des NVF Monomers mit der partiell negativ geladenen Fe(II)S Oberfläche und den kurzen AMPS-Blöcken von **P64** könnte es zu einer verminderten Schlaufenbildung kommen.

Es wird vermutet, dass mehrere Sulfidpartikel überbrückt werden, indem NVF mit der Sulfidoberfläche in Wechselwirkung tritt. Durch die Annäherung der Partikel kommt es zur Überlagerung der Doppelschichten, die zu einer Koagulation führt. Da die Cu(II)S Partikel im Vergleich zu den Fe(II)S Partikeln eine geringere Oberflächenladung aufweisen, werden durch die Wechselwirkung mit dem NVF-Anteil die Partikel nicht so stark angezogen. Die Cu(II)S Partikel neigen deshalb weniger zum Ausflocken und können einfacher dispergiert in Lösung gehalten werden.

Anhand der diskutierten Dispergierleistungen kann bei den anionischen Polyelektrolytstrukturen davon ausgegangen werden, dass blockartige Copolymerstrukturen eine sternförmige, stabile Dispergierung der *in-situ* erzeugten Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und Cu(II)S ermöglichen. Hierbei ist eine Molekulargewichtsabhängigkeit zu vermerken. Mit zunehmendem Molekulargewicht werden die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe besser elektrosterisch stabilisiert. Triblockcopolymeren führen eher zu Überbrückung, anstatt einzelne Schlaufen zu bilden. Inwieweit die durch Überbrückung entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe stabil dispergiert vorliegen, wird über DLS in Kapitel 4.2.3.3 untersucht.

Polyampholytsysteme

Neben den sekundären Aminogruppen sind in Kapitel 3.2.1 die quaternären Aminogruppen als weitere wechselwirkende funktionelle Gruppe identifiziert worden. In Abbildung 4-4 ist die Dispergierleistung eines entsprechenden Polyampholytsystems P(AMPS-DADMAC) dargestellt.

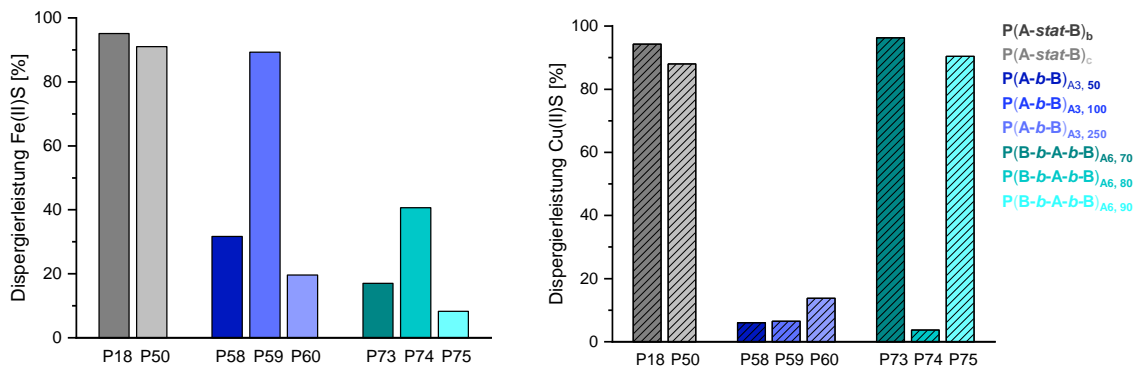


Abbildung 4-4: Dispergierleistung unterschiedlicher Polymerstrukturen des Polyampholytsystems P(AMPS-DADMAC) mit Fe(II)S (links) und Cu(II)S (rechts) Partikeln.

Die Dispergierleistung der beiden statistischen Copolymere P(AMPS-*stat*-DADMAC) **P18** und **P50** liegt bei den Fe(II)S und Cu(II)S Partikeln unabhängig vom Polymerisationsprozess bei größer 90 %. Trotz der statistischen Copolymerstruktur kann hierbei eine stabile Dispergierung erzielt werden. Dies kann auf den sterischen Effekt der Polymerkette des Ringschlusses des DADMAC Monomers zurückzuführen sein, wodurch die Comonomereinheit B einen größeren Raum einnimmt. Bei den AB-Diblockcopolymeren **P58**, **P59** und **P60** wird eine höhere Dispergierung bei den Fe(II)S Partikeln als bei den Cu(II)S Partikeln erzielt. Mit zunehmendem Molekulargewicht steigt die Dispergierleistung beim Polymer **P58** und **P59**. Lediglich beim Polymer P(AMPS-*b*-DADMAC)_{A3,250} **P60** liegt die Dispergierleistung der Sulfidpartikel-Komplexe bei 18 % und somit deutlich geringer als bei dem kürzeren Copolymer P(AMPS-*b*-DADMAC)_{A3,100} **P59** mit 91 %. Dies kann jedoch auf die unvollständige Polymerisation und das geringere Molekulargewicht zurückzuführen sein, da eine CRP bei diesen hohen Zielmolekulargewichten nicht möglich ist. Die BAB-Triblockcopolymerstrukturen **P73**, **P74** und **P75** zeigen die Fähigkeit die Polymer-Partikel-Komplexe der Fe(II)S und Cu(II)S Partikel dispergiert in Lösung zu halten.

Bei den Fe(II)S Partikeln kann mit 80 mol% AMPS bei dem Polymer **P74** die höchste Dispergierleistung von 41 % erzielt werden. Im Gegensatz hierzu wird bei den Cu(II)S Partikeln mit diesem Polymer **P74** die geringste Dispergierung mit kleiner 10 % erzielt. Die Triblockcopolymeren **P73** und **P75** weisen hingegen bei den Cu(II)S Partikeln eine Dispergierleistung von größer 90 % auf. Dies könnte bei den Cu(II)S Partikeln an Überbrückungen und dadurch stabilisierten Partikeln liegen. Beim Polymer **P74** könnten sich im Gegensatz zu den Polymeren mit kürzerem AMPS-Block **P73** und längerem AMPS-Block **P75** Schlaufen bilden, welche die Cu(II)S Partikel nicht stabilisieren. Das deutet daraufhin, dass beim Cu(II)S keine einzeln vorliegenden Polymer-Partikel-Komplexe auftreten. Die entstehenden Komplexe werden in Kapitel 4.2.3.3 über dynamische Lichtstreuung näher untersucht.

Die Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe weist demnach ebenfalls eine Molekulargewichtsabhängigkeit auf. Das Comonomer DADMAC scheint einen sterischen Einfluss auf die Interaktion und Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe auszuüben. Im Gegensatz zu den anionischen Polyelektrolyten ist die Dispergierleistung von den Cu(II)S Partikeln verringert, welches durch eine Erhöhung der Ladungsdichte verursacht sein könnte.

In Abbildung 4-5 sind die Dispergierleistungen eines weiteren Polyampholytsystems P(AMPS-AAAPTAC) dargestellt.

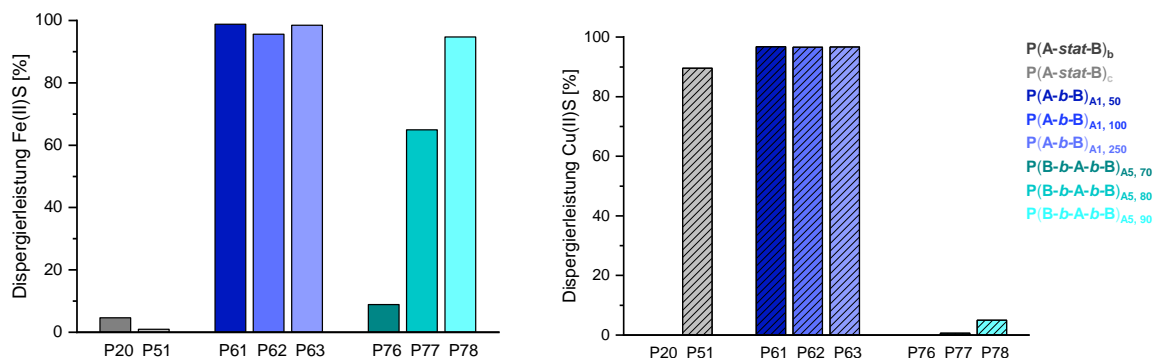


Abbildung 4-5: Dispergierleistung unterschiedlicher Polymerstrukturen des Polyampholytsystems P(AMPS-AAAPTAC) mit Fe(II)S (links) und Cu(II)S (rechts) Partikeln.

Die statistischen Copolymeren P(AMPS-*stat*-AAAPTAC) **P20** und **P51** bilden keine stabil dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe aus.

Die bestimmten Copolymerisationsparameter (s. Kapitel 3.2.3.1) ergeben, dass unabhängig vom Polymerisationsprozess in Lösung oder Fällung bei dem Copolymeresystem P(AMPS-*stat*-AAPTAC) eine statistisch verteilte Copolymerstruktur vorliegt. Im Gegensatz zu den statistischen Copolymeren **P20** und **P51** weisen die AB-Diblockcopolymeren P(AMPS-*b*-AAPTAC) **P61**, **P62** und **P63** molekulargewichtsunabhängig eine sehr gute Dispergierleistung der Fe(II)S und Cu(II)S Partikel von mehr als 95 % auf. Die molekulargewichtsunabhängige Dispergierleistung kann auf die Polymerkonformation eines semiflexiblen Stäbchens ($\alpha > 1$) zurückzuführen sein. Dies streckt im Gegensatz zu den anderen AB-Diblockcopolymeren die Kette, wodurch eine ausreichende elektrosterische Stabilisierung vorliegt. Demnach hat die Polymerstruktur einen signifikanten Einfluss auf die Dispergierleistung.

Der Unterschied in der Dispergierleistung indiziert einen sternförmigen Dispergiermechanismus zur Ausbildung stabiler Polymer-Partikel-Komplexe, verursacht durch die resultierende unterschiedliche Polymerstruktur.

Bei den BAB-Triblockcopolymeren **P76**, **P77** und **P78** kann keine Dispergierung der Cu(II)S Partikel erreicht werden. Die Fe(II)S Partikel können hingegen ab einem AMPS-Blockanteil von 80 mol% stabil dispergiert werden. Mit steigendem AMPS-Anteil wird eine stabilere Dispergierung erzielt. Im Gegensatz zu den AB-Diblockcopolymeren P(AMPS-*b*-AAPTAC) **P61**, **P62** und **P63** weisen die Triblockcopolymeren eine durchspülte Knäuelstruktur auf. Die bessere Dispergierung im Gegensatz zu den anderen Triblocksystemen kann darauf beruhen, dass keine Überbrückung, sondern Schlaufenbildung auf einem Sulfidpartikel vorliegt. Im Gegensatz zu der Cu(II)S Oberfläche weist die partiell negativere Sulfidoberfläche der Fe(II)S Partikel eine höhere Wechselwirkungen mit der quaternären Aminogruppe auf. Das führt dazu, dass die Fe(II)S Partikel mit den Triblockcopolymeren **P76**, **P77** und **P78** stabil dispergiert in Lösung gehalten werden können und die Cu(II)S Partikel nicht.

Die Beurteilung der Dispergierleistung der Polyampholytsysteme zeigt, dass eine Blockstruktur der Copolymeren essenziell für eine Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe ist. Abhängig von der Polymerstruktur neigen die Cu(II)S Partikel bei den Polyampholyten stärker zur Koagulation als mit den anionischen Polyelektrolyten. Dies kann durch die erhöhte Ladungsdichte verursacht sein.

Einfluss der Ionenstärke auf die Dispergierleistung

Neben den unterschiedlichen Copolymersystemen wird der Einfluss der Ionenstärke durch Variation der Salzkonzentration auf die Dispergierleistung der Polymer-Partikel-Komplexe untersucht. Um den Einfluss verschieden stark wechselwirkender Comonomere B darzustellen, werden hierzu die statistischen Copolymere P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** und P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** untersucht. Des Weiteren werden die AB-Diblockcopolymere P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 250} **P57** mit P(AMPS-*b*-AAPTAC)_{A1, 250} **P63** verglichen, um die Unterschiede eines anionischen Polyelektrolyten mit einem Polyampholyten zu untersuchen. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der sternförmigen Stabilisierung wird anhand des Polymers P(AMPS-*b*-AAPTAC)_{A1, 100} **P62** untersucht. In Tabelle 4-1 und in Tabelle 4-2 sind die Dispergierleistungen der untersuchten Copolymere von Fe(II)S Partikeln bzw. Cu(II)S Partikeln bei unterschiedlichen Ionenstärken dargestellt.

Tabelle 4-1: Dispergierleistung verschiedener Copolymere von Fe(II)S Partikeln bei unterschiedlicher Ionenstärke.

Polymer		Dispergierleistung [%] von Fe(II)S Partikeln in				
		0 % NaCl	0,5 % NaCl	0,9 % NaCl	2 % NaCl	5 % NaCl
<i>P(AMPS-<i>stat</i>-NVP)_b</i>	P6	34 %	93 %	92 %	100 %	97 %
<i>P(AMPS-<i>stat</i>-NVF)_b</i>	P10	56 %	5 %	94 %	96 %	99 %
<i>P(AMPS-<i>b</i>-NVF)_{A1, 250}</i>	P57	52 %	91 %	90 %	97 %	99 %
<i>P(AMPS-<i>b</i>-AAPTAC)_{A1, 100}</i>	P62	67 %	54 %	97 %	95 %	96 %
<i>P(AMPS-<i>b</i>-AAPTAC)_{A1, 250}</i>	P63	38 %	32 %	96 %	95 %	99 %

Unabhängig von der Copolymerstruktur werden die Fe(II)S Partikel in 0,9 %iger, 2 %iger und 5 %iger NaCl-Lösung stabil dispergiert mit einer Dispergierleistung von größer 90 %. Die Dispergierleistung der statistischen Copolymere nimmt bei geringerer Ionenstärke ab, da die Abschirmung der Partikel geringer ist. Durch die Verteilung des Comonomers B innerhalb der Polymerkette kann mit den statistischen Copolymeren keine stabile Dispergierung erfolgen. Die Ursache könnte in der aufgeweiteten Knäuelstruktur liegen, wodurch eine Interaktion sterisch verhindert wird.

Dieser Effekt tritt bei dem AB-Diblockcopolymer **P57** erst bei einer Salzkonzentration von 0 % NaCl auf. Bei den Polyampholyten **P62** und **P63** ist eine vergleichbare Verringerung der Dispergierleistung zu sehen. Dies ist jedoch auf die intramolekulare Wechselwirkung innerhalb des Polyampholyten zurückzuführen. Durch die geringere Abschirmung ziehen sich die Polymerblöcke an und können nicht mit der Sulfidoberfläche in Wechselwirkung treten. Dadurch ist keine elektrosterische Stabilisierung möglich.

Tabelle 4-2: Dispergierleistung verschiedener Copolymere von Cu(II)S Partikeln bei unterschiedlicher Ionenstärke.

Polymer		Dispergierleistung [%] von Cu(II)S Partikeln in				
		0 % NaCl	0,5 % NaCl	0,9 % NaCl	2 % NaCl	5 % NaCl
<i>P(AMPS-stat-NVP)_b</i>	P6	19 %	16 %	95 %	100 %	1 %
<i>P(AMPS-stat-NVF)_b</i>	P10	87 %	95 %	93 %	98 %	97 %
<i>P(AMPS-b-NVF)_{A1, 250}</i>	P57	97 %	96 %	96 %	96 %	98 %
<i>P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 100}</i>	P62	97 %	98 %	97 %	94 %	97 %
<i>P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 250}</i>	P63	93 %	98 %	97 %	97 %	97 %

Bei den Cu(II)S Partikeln wird unabhängig von der Ionenstärke und Polymerstruktur mit den Copolymeren eine Dispergierleistung von größer 90 % erzielt. Lediglich beim statistischen Copolymer *P(AMPS-stat-NVP)_b* **P6** wird bei Salzkonzentrationen größer 2 % sowie kleiner 0,5 % keine stabile Dispergierung erzielt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Comonomer NVP mit der Cu(II)S Oberfläche schwächer in Wechselwirkung tritt. Bei hoher Ionenstärke werden die Sulfidpartikel nicht daran gehindert durch Überlappung der Doppelschicht zu koagulieren, da mit dem Copolymer **P6** keine elektrosterische Stabilisierung erfolgt. Bei geringerer Ionenstärke sind die anionischen Polyelektrolyte nicht vollständig abgeschirmt und verursachen selbst die Überbrückung.

Die Untersuchungen des Einflusses der Ionenstärke zeigen, dass bei geringerer Ionenstärke weitere Wechselwirkungen auftreten, welche die Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe beeinflussen. Aus diesem Grund werden die weiteren Untersuchungen in 5 %iger NaCl-Lösung, um ein vollständig abgeschirmtes System zu betrachten, sowie ohne Salzzusatz durchgeführt, um die Partikelbildung unbeeinflusst von Elektrolytkonzentrationen zu beurteilen.

4.2.2 Identifikation der Sulfidpartikel

Neben der Dispergierleistung unterschiedlicher Polyelektrolytsysteme wird untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Polymerstrukturen auf die Morphologie und Partikelbildung von Eisensulfid Fe(II)S und Kupfersulfid Cu(II)S Partikeln ausüben.

Die Untersuchung der Morphologie wird zunächst an *in-situ* erzeugten Fe(II)S in 5 %iger Natriumchlorid (NaCl) Lösung untersucht. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm ist nachfolgend dargestellt.

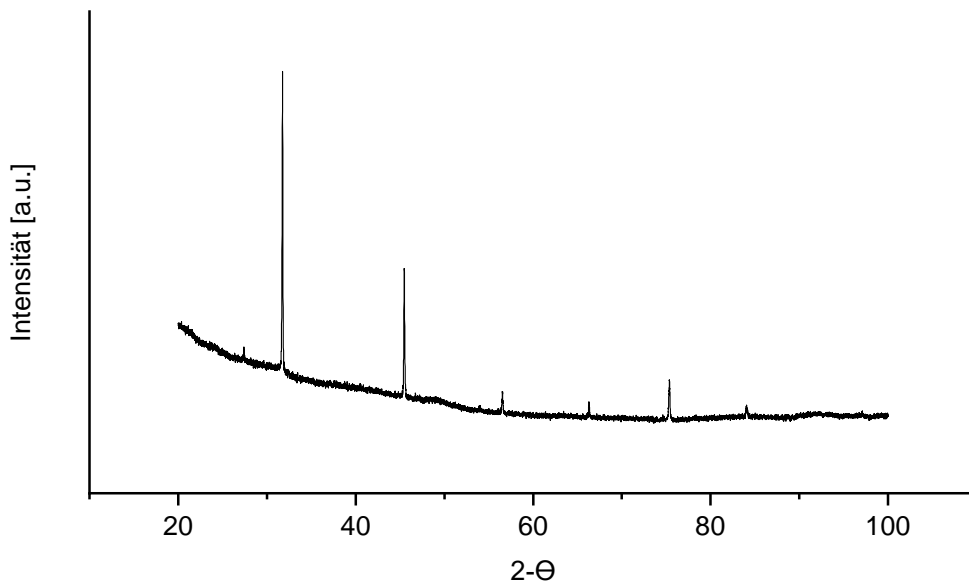


Abbildung 4-6: Röntgendiffraktogramm nicht dispergierter Fe(II)S Partikel (mit dest. Wasser gewaschen).

Trotz Waschen der Partikel mit destilliertem Wasser sind nach wie vor Reflexe von NaCl (31° (200); 46° (220) $2-\theta$) im Röntgendiffraktogramm zu sehen.

Der Anstieg der Basislinie ab ca. 50° könnte auf amorphes, nicht geordnetes Makinawit hindeuten. Die Bildung dieser oberflächenaktiven Kristallstruktur als primär gebildete Struktur, wird mehrfach in der Literatur beschrieben [79,65,80]. Eine Aufreinigung und Aufkonzentration dispergierter Sulfidpartikel ist nicht möglich, da die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe eine stabile Dispergierung aufweisen. Demnach ist die Röntgenbeugung nicht geeignet, die Kristallstruktur der erzeugten, dispergierten Partikel zu charakterisieren.

Zur Identifikation der Sulfidpartikel muss deshalb auf die bildgebenden Mikroskopieverfahren, die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zurückgegriffen werden. Bei diesen bildgebenden Mikroskopieverfahren REM und TEM handelt es sich um Elektronenmikroskope. Bei REM wird durch die Verwendung eines Elektronenstrahls die Probe abgerastert, sodass die Wechselwirkungen der Elektronen ein Bild erzeugen. REM ermöglicht die Analyse der Oberflächenbeschaffenheit, wohingegen die Elektronen bei der TEM Analyse die Partikel durchstrahlen. Beide Verfahren sind mit einer Röntgenanalyse (EDX) koppelbar, wodurch die Charakterisierung der Elementzusammensetzung möglich ist, um die Sulfidpartikel zu identifizieren. Das Messprinzip beruht hierbei auf dem Heraus schlagen eines Elektrons aus dem Probenmaterial durch den Elektronenstrahl.

Durch die Besetzung mit einem energiereicheren Elektron wird eine elementspezifische Röntgenstrahlung freigesetzt und detektiert. In Abhängigkeit der Spannung des Elektronenstrahls können unterschiedliche Auflösungen erreicht werden, wodurch eine Analyse bis auf Netzabstandsebene der Partikel möglich wird. Durch die Auswertung der Elektronenbeugungsmuster (SAED) kann die Kristallstruktur anhand der Netzabstände bestimmt werden. Diese experimentelle Technik wird während der TEM Messung durchgeführt und beruht auf der linearen Ausrichtung des Elektronenstrahls und Aufnahme der Beugungsreflexe, welche durch die Beugung des Elektronenstrahls an der Kristallstruktur auftreten.

Die Analyse der Proben erfolgt sowohl im REM als auch im TEM im Hochvakuum. Beim TEM werden die Proben auf beschichteten Netzen, in der Regel Kupfernetzen, aufgetragen und nach vollständiger Trocknung vermessen. Um entsprechende Trockenartefakte wie Agglomerate oder Instabilität der Proben zu vermeiden, kann ein Cryo-TEM verwendet werden.

Bei einem Cryo-TEM wird die Probe im flüssigen Zustand auf das Kupfernetz aufgetragen und in flüssigem Ethan eingefroren. Dadurch wird die Bildung von Wasserkristallen, welche die Messung stören könnten, vermieden und es können wässrige Systeme einfach untersucht werden [131].

Zur Identifikation der Kristallstruktur werden die jeweiligen d-Werte der Beugungsreflexe zur Auswertung der Kristallstruktur bei den TEM-Messungen sind aus der RRUFF™ Mineraliendatenbank [132] entnommen.

Die Kristalle von Mackinawit (a) lagern sich schichtweise in einer tetragonalen Kristallstruktur mit den Gitterparametern $a = 3,67 \text{ \AA}$ und $c = 5,03 \text{ \AA}$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle zusammen. Pyrit (b) hingegen weist eine kubische Kristallstruktur mit einem Gitterparameter $a = 5,42 \text{ \AA}$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle auf wie nachfolgend dargestellt. Die Kristallstruktur von Cu(II)S weist eine hexagonale Kristallstruktur auf mit den Gitterparametern $a = 3,79 \text{ \AA}$ und $c = 16,33 \text{ \AA}$ [132].

Die in Salzlösung erzeugten Fe(II)S Partikel werden mittels REM analysiert. In nachfolgender Abbildung sind die ersten REM-Analysen aufgezeigt. Die *in-situ* erzeugten Partikel sind direkt aufgetragen, getrocknet und mit einer 10 nm dicken Platinschicht zur Verbesserung der Leitfähigkeit vermessen.

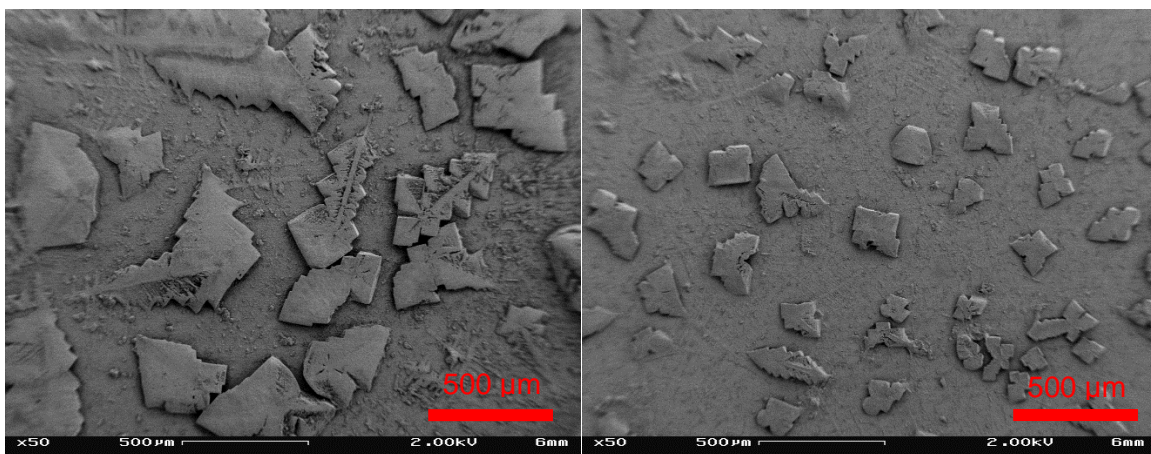


Abbildung 4-7: REM-Aufnahme von Fe(II)S Partikel ohne (links) und mit (rechts) P(AMPS-stat-NVF)_b P10 als Dispergierhilfsmittel.

Die in Abbildung 4-7 gezeigten Kristalle sind überwiegend NaCl Kristalle und überlagern die gebildeten Fe(II)S Partikel.

Die REM-Aufnahme mit dem Dispergierhilfsmittel **P10** (s. Abbildung 4-7 rechts) weist deutlich kleinere Kristalle auf als die Aufnahme ohne Dispergierhilfsmittel (links). Durch die Verwendung des Polymers P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** kann die Bildung der NaCl Kristalle zu kleineren Kristallen beeinflusst werden.

Durch Waschen und Aufkonzentrieren der Partikel können die reinen Fe(II)S Partikel, wie in nachfolgender Abbildung zu sehen, analysiert werden. Zur Bestätigung, dass es sich in der Mikroskopieaufnahme um Fe(II)S Partikel handelt, ist die Messung in Kombination mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Die EDX ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung durch Detektion der, vom Elektronenstrahl hervorgerufenen, elementspezifischen Röntgenstrahlung.

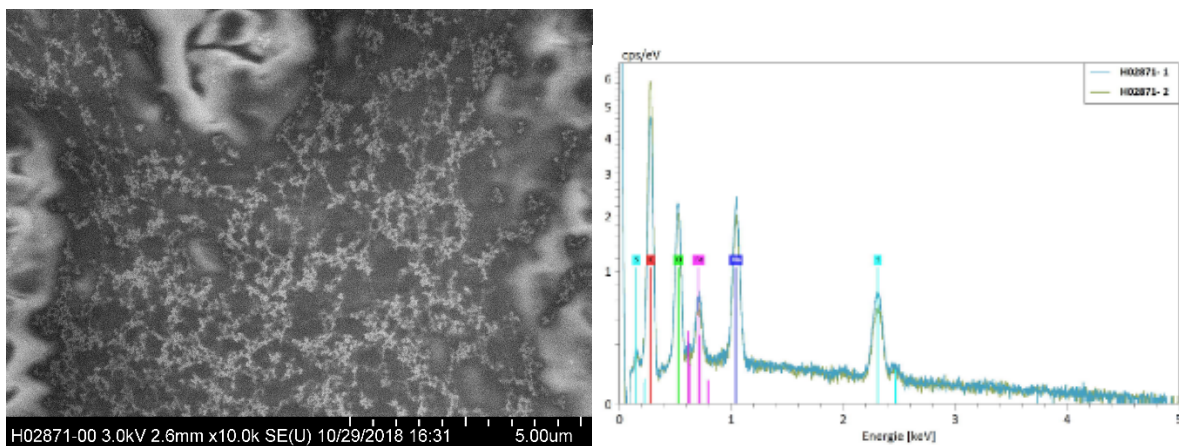


Abbildung 4-8: REM-EDX Aufnahme reiner, nicht dispergierter Fe(II)S Partikel.

Die reinen Fe(II)S Partikel weisen hierbei eine Agglomeratstruktur auf. Über EDX kann in dieser Agglomeratstruktur (s. Abbildung 4-8 rechts) sowohl Eisen mit 0,7 keV und Schwefel mit 2,3 keV nachgewiesen werden. Ebenso werden Natrium, Kohlenstoff und Sauerstoff detektiert. Bei der Struktur handelt es sich demnach um agglomerierte Fe(II)S Partikel. Kohlenstoff und Sauerstoff sind Bestandteile des Trägers. Die auftretenden Röntgenstrahlen von Natrium sind auf Einschlüsse des Natriumchlorids innerhalb der Fe(II)S Partikelschichten zurückzuführen. Bei reinen, nicht dispergierten Fe(II)S Partikeln sind keine Primärpartikel identifizierbar, da ohne Polymerzusatz das Eisensulfid sofort agglomeriert. Die gemessene Dispergierleistung ist mit kleiner 1 % faktisch nicht vorhanden.

Die *in-situ* erzeugten Sulfidpartikel agglomerieren, wodurch diese zu groß werden, um durch die Brownsche Molekularbewegung in Schwebelösung gehalten zu werden. Die Partikel neigen zur Agglomeration, da durch den hohen Salzgehalt von 5 % NaCl die Ionenstärke so stark erhöht ist, dass die Partikel stärker abgeschirmt sind als in destilliertem Wasser. Die diffuse Doppelschicht der Partikel ist schmaler als in destilliertem Wasser. Daher können sich die Partikel stärker aneinander annähern und neigen zum Ausflocken. Die Partikel können somit nicht durch elektrostatische Abstoßung dispergiert bleiben.

Bei erhöhter Salzkonzentration ist ein Polymerzusatz notwendig, um die Sulfidpartikel dispergiert in Lösung zu halten. In Abbildung 4-9 ist die REM-EDX Analyse der Fe(II)S Partikel dispergiert mit dem Polymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** dargestellt. Die Dispergierleistung liegt bei 96 %.

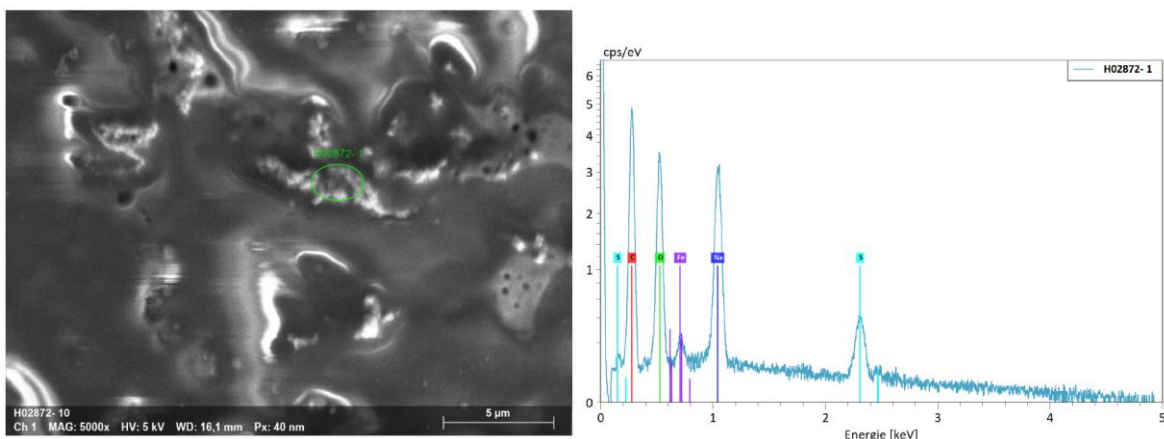


Abbildung 4-9: REM-EDX Aufnahme Fe(II)S Partikel dispergiert mit Polymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10**.

Die Struktur der dispergierten Fe(II)S Partikel kann über die REM-EDX Messung nicht eindeutig identifiziert werden, da durch die Polymerumhüllung keine Ableitung der Energie erfolgt. Über EDX kann Eisen und Schwefel (s. grüne Markierung in Abbildung 4-9) nachgewiesen werden, jedoch ist eine genauere Analyse der Partikelstruktur nicht möglich. Es ist lediglich zu erkennen, dass keine großflächigen Agglomeratstrukturen vorliegen, sondern die Partikel deutlich kleiner sind als die entstehenden Polymeragglomerate ohne Dispergierhilfsmittel wie in Abbildung 4-8 dargestellt.

Zur Analyse der Primärpartikel werden die Sulfidpartikel über TEM-EDX Messung charakterisiert, da hier aufgrund der Transmission der Kontrast der Partikel relevant ist und die Polymerumhüllung diesen nicht negativ beeinflusst.

Hierzu werden die Fe(II)S Partikel zunächst in Lösung erzeugt, auf das Kupfernetz aufgetragen, getrocknet und analysiert. Um den Einfluss des Polymers zu beurteilen, wird sowohl mit Polymer dispergiertes Fe(II)S als auch reines Fe(II)S analysiert. In nachfolgender Abbildung ist eine Dunkelfeldaufnahme mit TEM und gekoppelter EDX-Messung dargestellt.

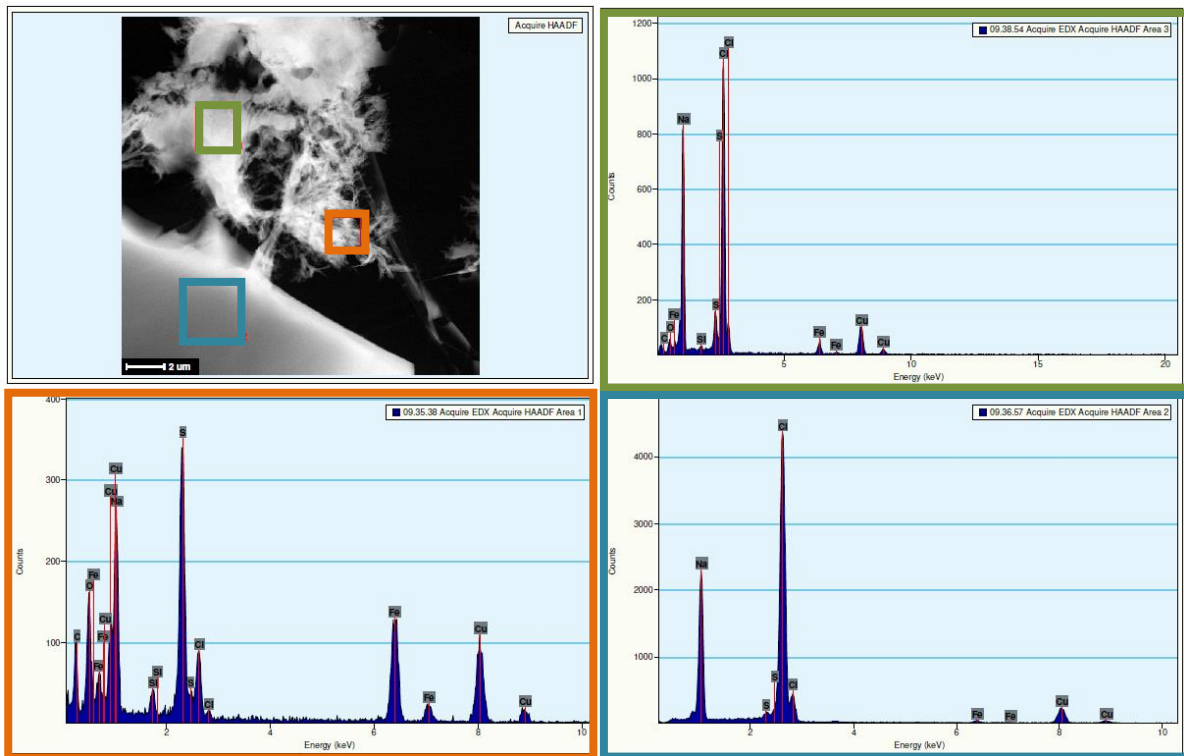


Abbildung 4-10: TEM-EDX Dunkelfeldaufnahme von reinem, in-situ erzeugtem Fe(II)S in 5 %iger NaCl-Lösung.

Es ist zu sehen, dass das Fe(II)S an einem NaCl Kristall (blauer Bereich) kristallisiert und feinverzweigt zu einem größeren Agglomerat (oranger Bereich) wächst. Durch das schnelle Ausfällen der Fe(II)S Partikel aufgrund des geringen Löslichkeitsproduktes werden NaCl Kristalle in der Fe(II)S Struktur eingelagert (grüner Bereich). Durch das Trocknen während der Probenvorbereitung kristallisiert das NaCl aus und ist neben den Fe(II)S Strukturen zu sehen.

Die Fe(II)S Strukturen zeigen ein Agglomeratnetzwerk, welches in Abbildung 4-11 als Dunkelfeldaufnahme dargestellt ist.

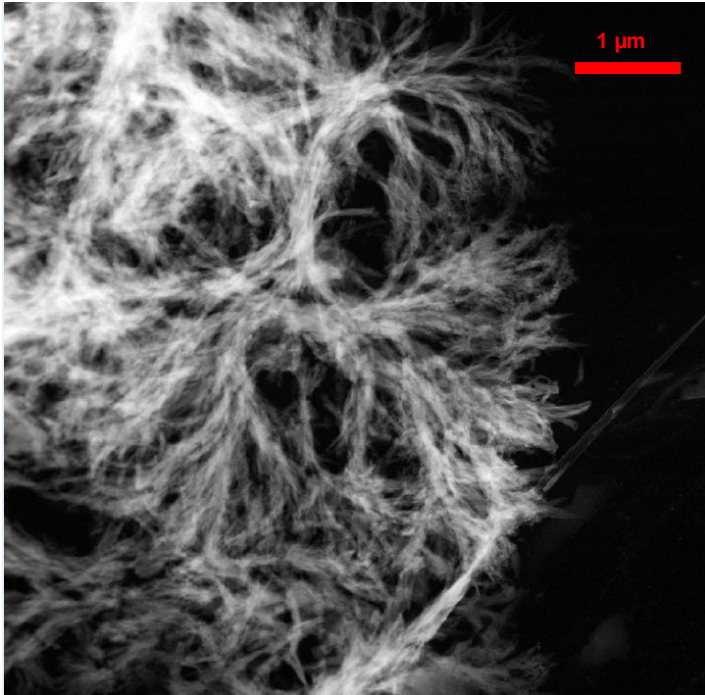


Abbildung 4-11: Agglomeratstruktur von *in-situ* erzeugtem, reinem Fe(II)S in 5 %iger NaCl-Lösung (TEM Dunkelfeldaufnahme, Skalierung 500 nm).

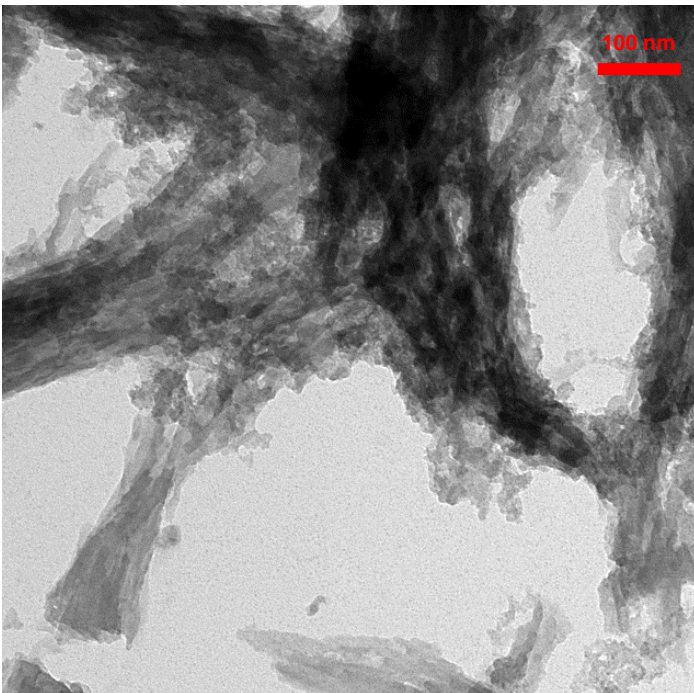


Abbildung 4-12: TEM Aufnahme von *in-situ* erzeugten Fe(II)S Partikeln in 5 %iger NaCl-Lösung mit Zusatz von P(AMPS-stat-NVF)_b P10 (Skalierung 100 nm).

In Gegenwart von aktivem Polymer werden die Fe(II)S Partikel durch eine gleichmäßigere Kristallisation feiner dispergiert. Die entstehenden verzweigten Baumstrukturen (s. Abbildung 4-12) zeigen jedoch, dass keine Primärpartikel isoliert werden können. Durch die EDX-Analyse wird diese Struktur eindeutig dem Fe(II)S zugeordnet. Ob es sich hier um ein durch Polymer geleitetes Kristallwachstum oder lediglich um Agglomeratstrukturen handelt, kann über diese Probenvorbereitung nicht bestimmt werden. Durch das Auftragen auf das Kupfernetz und anschließende Trocknen wird vermutet, dass die dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe kollabieren und agglomerieren, wodurch keine Primärpartikel identifiziert werden können. Aus diesem Grund ist es von Interesse die Partikelbildung und das Partikelwachstum mittels Cryo-TEM und dynamischer Lichtstreuung zu charakterisieren (s. Kapitel 4.2.3). Diese Messungen werden in Kooperation mit der TU Eindhoven sowie als Auftragsanalytik bei der Fa. Wyatt Technology Europe GmbH durchgeführt.

Durch hochauflösende TEM-Aufnahmen kann die Kristallstruktur der Fe(II)S Agglomerate näher charakterisiert werden (s. Abbildung 4-13). Die verschiedenen Beugungsbilder sind in Abbildung 4-14 dargestellt.

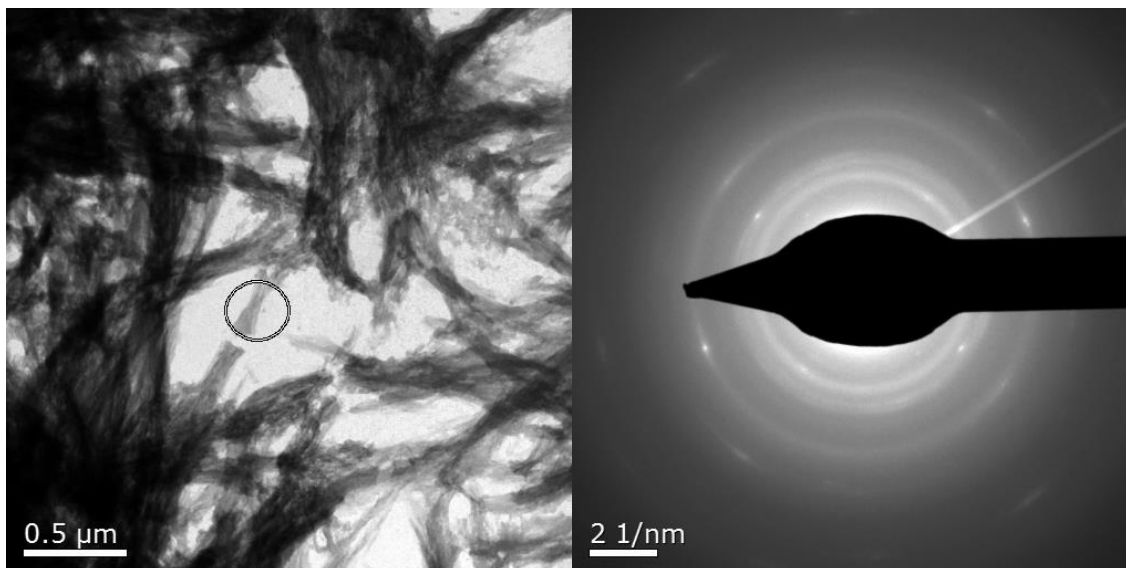


Abbildung 4-13: Beugungsbild aus TEM-Aufnahme der Fe(II)S Agglomeratstruktur von in-situ erzeugten Fe(II)S Partikeln in 5 %iger NaCl-Lösung mit Zusatz von P(AMPS-stat-NVF)₆ P10.

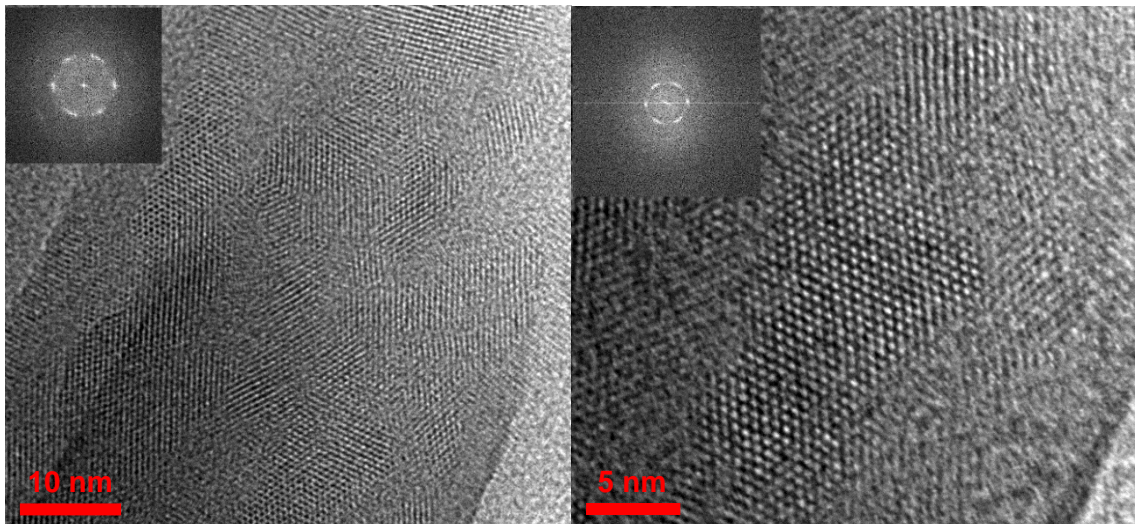


Abbildung 4-14: Beugungsbilder unterschiedlicher Kristallstrukturen aus Fe(II)S Agglomeratstruktur von in-situ erzeugten Fe(II)S Partikeln in 5 %iger NaCl-Lösung mit Zusatz von P(AMPS-stat-NVF)_b.

Die Auswertung erfolgt über die Berechnung der Verhältnisse der Radien der auftretenden Reflexe und dem Vergleich mit den hkl Werten der möglichen Strukturen. Als Referenzdaten werden zunächst Pyrit, Mackinawit und Halit (NaCl) betrachtet ^[132].

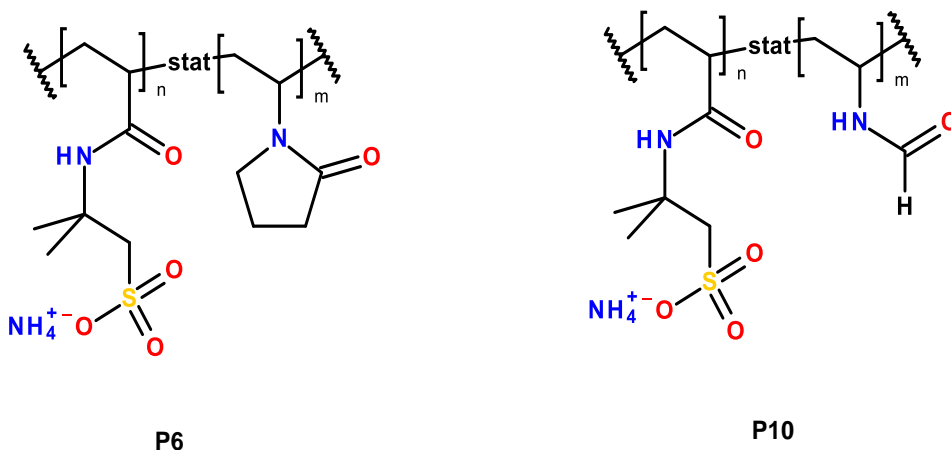
Das Beugungsbild in Abbildung 4-13 kann nicht eindeutig identifiziert werden, da eine zu hohe Ungenauigkeit aufgrund der unterschiedlichen Spezies auftritt. Da hier überwiegend Sichern der sogenannten Debye-Scherrer-Ringe zu sehen sind, handelt es sich um verschiedene Kristalldomänen. In Abbildung 4-14 sind zwei Beugungsbilder nach einer erhöhten Vergrößerung und einer verkleinerten Blende des Elektronenstrahls dargestellt. Auf Größe des Elektronenstrahl lässt sich eine gewisse Restordnung von ca. 50 % der Kristallstruktur erkennen. Das linke Beugungsbild in Abbildung 4-14 ist NaCl zuzuordnen. Das rechte Beugungsbild in Abbildung 4-14 entspricht der Kristallstruktur Pyrit von Fe(II)S, welche als relativ monodisperse Kugeln in der TEM-Aufnahme zu erkennen sind. Um die Interferenzen mit NaCl Kristallen zu vermeiden, sind Cryo-TEM Messungen der klassischen (trockenen) TEM-Methode vorzuziehen, da durch das Einfrieren in flüssigem Ethan NaCl als dissoziierte Ionen weiterhin vorliegen und somit keine störenden Bragg-Reflexe von NaCl verursachen.

Über TEM-EDX können die zu sehenden Agglomeratstrukturen eindeutig den Fe(II)S Partikeln zugeordnet werden. Wie oben bereits diskutiert, ist eine eindeutige Bestätigung der Kristallstruktur im dispergierten Zustand nicht möglich. Mittels verschiedener TEM-Techniken (s. Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.2) und dynamischer Lichtstreuung (s. Kapitel 4.2.3.3) wird die Partikelbildung und das Partikelwachstum in Abhängigkeit der unterschiedlichen Polymerstrukturen charakterisiert.

4.2.3 Charakterisierung Polymer-Partikel-Komplexe

4.2.3.1 Beurteilung Sulfidpartikeldispersierverhalten bei unterschiedlicher Ionenstärke

Um den Einfluss unterschiedlicher Polymere sowie den Einfluss von NaCl auf die Partikelbildung zu beurteilen, werden *in-situ* erzeugte Fe(II)S und Cu(II)S Partikel über TEM analysiert. Die Messungen erfolgen an dem Transmissionselektronenmikroskop TEM EM 900 der Firma Zeiss mit einer Hochspannung von 80 kV. Zur Verifizierung der Einflüsse von Ionenstärke und Copolymer bei der Partikelbildung werden neben Fe(II)S auch Cu(II)S Partikel charakterisiert. Die zur Partikeldispersierung verwendeten Copolymere sind zwei statistische Copolymere P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** und P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** mit unterschiedlich starker Dispersierleistung.



Schema 4-1: Untersuchte statistische Copolymere.

Tabelle 4-3: Zusammensetzung untersuchter Polymere zur Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe.

Polymerstruktur	Molarer Anteil Monomer B	M _n [Da]
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b P6	0,18	471.400
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b P10	0,21	427.900

Die verwendete Polymerkonzentration zum Dispergieren und Stabilisieren der Sulfidpartikel beträgt 100 mg/L. Die Partikel werden in vollentsalztem (VE) Wasser bzw. 5 %ige NaCl-Lösung *in-situ* erzeugt. In nachfolgender Tabelle ist eine qualitative Beurteilung der untersuchten Partikelsysteme hinsichtlich ihres Dispergierverhaltens dargestellt.

Tabelle 4-4: Qualitative Beurteilung der *in-situ* erzeugten Sulfidpartikel in Gegenwart unterschiedlicher Dispergierhilfsmittel und Salzkonzentration.

Polymer	Lösungsmittel	0,9 mM Cu(II)S	0,9 mM Fe(II)S
-	Wasser	abgesetzt	dispergiert
P6	Wasser	abgesetzt	dispergiert
P6	Wasser	dispergiert	dispergiert
-	5 %ige NaCl-Lösung	abgesetzt	abgesetzt
P10	5 %ige NaCl-Lösung	abgesetzt	dispergiert
P10	5 %ige NaCl-Lösung	dispergiert	dispergiert

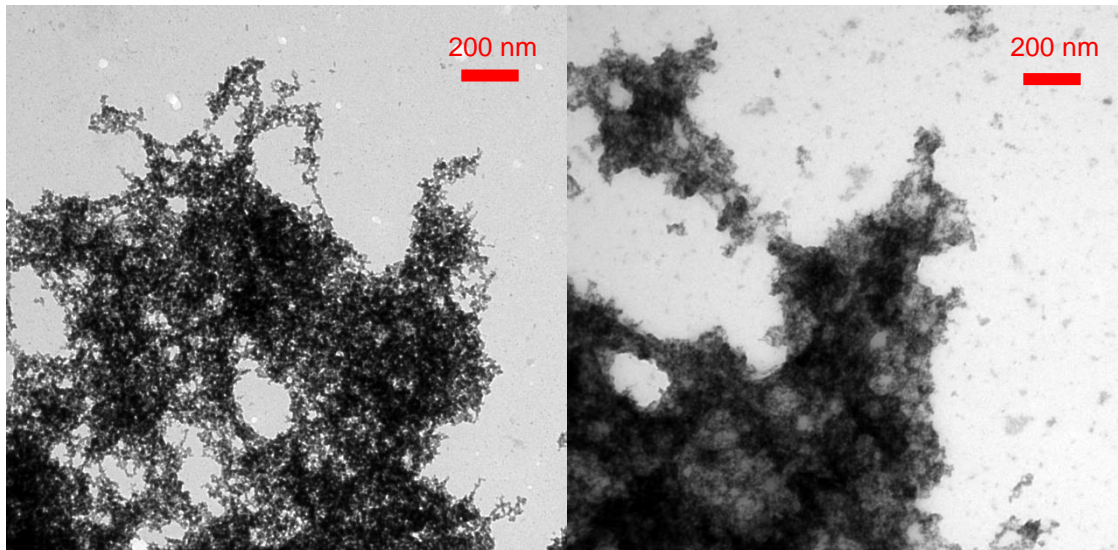


Abbildung 4-15: TEM-Aufnahme *in-situ* erzeugter Cu(II)S Partikel in H₂O (links) und in 5 %iger NaCl-Lösung (rechts), Skalierung 100 nm.

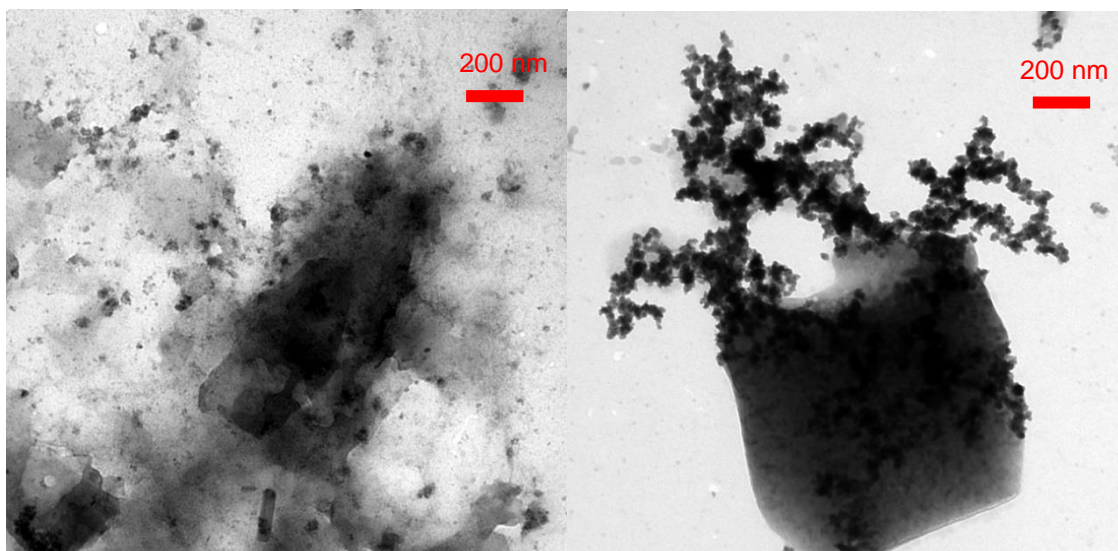


Abbildung 4-16: TEM-Aufnahme *in-situ* erzeugter Fe(II)S Partikel in H₂O (links) und in 5 %iger NaCl-Lösung (rechts), Skalierung 100 nm.

Die Cu(II)S und Fe(II)S Partikel entstehen durch das geringe Löslichkeitsprodukt direkt bei der *in-situ* Erzeugung durch Ausfällen. Sie zeigen jedoch ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Wie in Abbildung 4-15 zu sehen, neigt Cu(II)S ohne Polymer, unabhängig von der Salzkonzentration, zum Agglomerieren, sodass sich die gebildeten Primärpartikel unmittelbar nach Erzeugung absetzen. Fe(II)S hingegen bleibt fein dispergiert bei einer geringen Ionenstärke im rein wässrigen Medium (s. Abbildung 4-16 links).

In Gegenwart von NaCl kristallisiert Fe(II)S an NaCl-Kristalle (s. Abbildung 4-16 rechts). Diese Cokristallisation ist ein Artefakt der Trocknung während der Proben-
vorbereitung, bei welchem die Fe(II)S Partikel an NaCl agglomerieren. Die Stabilisie-
rung der Fe(II)S Partikel in Wasser ist auf die partiell negative Oberflächenladung
zurückzuführen. Das Zetapotential der Fe(II)S Partikel in VE-Wasser liegt bei -20 mV.
Durch elektrostatische Abstoßung bleiben die Primärpartikel voneinander entfernt,
wodurch es zu keiner Überlagerung der elektrischen Doppelschichten der Partikel
und dementsprechend zu keiner Agglomeratbildung kommt. Durch Erhöhung der
Salzkonzentration werden die Partikel abgeschirmt, wodurch die elektrostatische Ab-
stoßung abgeschwächt wird. Das Zetapotential der Fe(II)S Partikel liegt in 5 %iger
NaCl-Lösung nun bei 3 mV. Die Partikel können sich dann im wässrigen Medium
annähern, agglomerieren und sind nicht mehr stabilisiert. Da Cu(II)S eine geringere
negative Oberflächenladung im Vergleich zu Fe(II)S aufweist, wirken hier zur Stabili-
sierung im rein wässrigen Medium keine elektrostatischen Abstoßungskräfte. Das
Zetapotential der Cu(II)S Partikel in VE-Wasser liegt bei -13 mV und ist somit geringer
als das Zetapotential von Fe(II)S. In 5 %iger NaCl-Lösung liegt das Zetapotential der
Cu(II)S Partikel bei 1 mV. Die Cu(II)S Partikel agglomerieren direkt und setzen sich
unabhängig von der Ionenkonzentration im wässrigen Medium ab.

In den nachfolgenden Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18 ist der Einfluss von Poly-
mer und Salzkonzentration auf das Partikelbildungsverhalten von Cu(II)S und Fe(II)S
dargestellt.

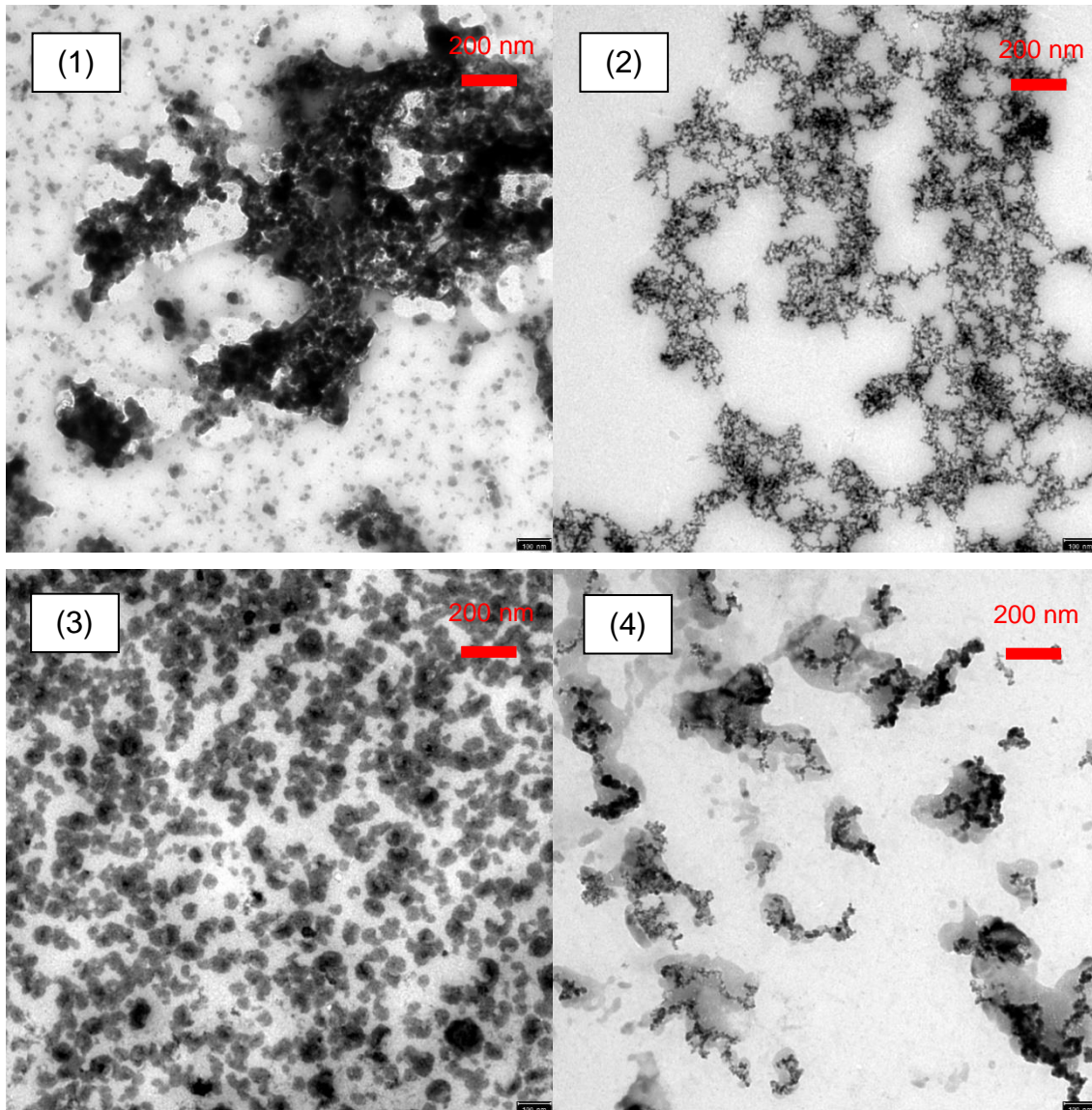


Abbildung 4-17: TEM-Messung 0,9 mM Cu(II)S Partikel mit P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** (1) und P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** (2) in H₂O und P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** (3) und P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** (4) in 5 %iger NaCl-Lösung (Skalierung 100 nm).

Cu(II)S wird durch das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** (Abbildung 4-17 (2) und (4)) dispergiert und stabil in Lösung gehalten. Die entstehenden Partikel sind deutlich kleiner und gleichmäßiger verteilt im Vergleich zu den mit P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** dispergierten Cu(II)S Partikeln (Abbildung 4-17 (1) und (3)). Das Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** hält Cu(II)S nicht dispergiert in Lösung. Die Cu(II)S Partikel neigen zur Agglomeration. Das Agglomerationsverhalten wird durch Erhöhung der Ionenstärke verringert. Nach einer Standzeit von mehr als drei Tagen sind die mit NaCl erzeugten Partikel stabiler als die in salzfreiem Wasser erzeugten Cu(II)S Partikel.

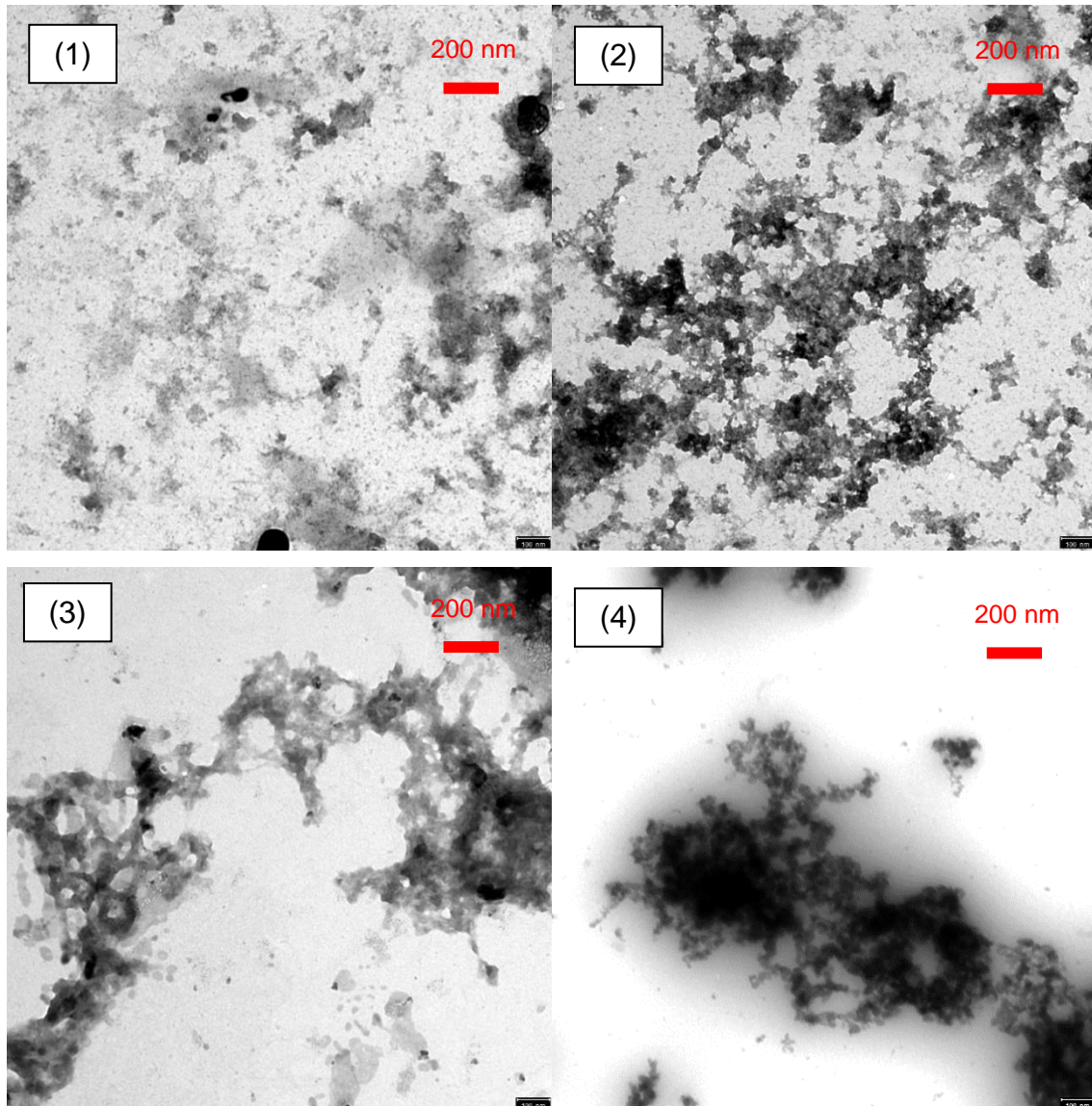


Abbildung 4-18: TEM-Messung 0,9 mM Fe(II)S Partikel mit $P(\text{AMPS-stat-NVP})_b$ **P6** (1) und $P(\text{AMPS-stat-NVF})_b$ **P10** (2) in H_2O und $P(\text{AMPS-stat-NVP})_b$ **P6** (3) und $P(\text{AMPS-stat-NVF})_b$ **P10** (4) in 5 %iger NaCl-Lösung (Skalierung 100 nm).

Im Vergleich zum Cu(II)S halten beide Copolymere das Fe(II)S dispergiert in Lösung. Das kann an einer höheren Aktivität der Oberfläche liegen wie zuvor durch das Zeta-potential bestätigt. Ohne NaCl sind die Fe(II)S Partikel deutlich feiner dispergiert, jedoch nicht so stabil im Vergleich zu reinem Wasser. In Gegenwart von NaCl scheinen die dispergierten Fe(II)S Partikelagglomerate stärker von einander abgeschirmt zu sein, wodurch die bessere Stabilisierung erklärt werden kann.

Diese TEM-Aufnahmen zeigen die Unterschiede in der Dispergierstabilität und der Partikelbildung auf. Die Messungen erfolgen im trockenen Zustand, wodurch Agglomerate entstehen. Aufgrund der Probenvorbereitung können somit die Entstehung der Primärpartikel sowie deren Wachstum nicht beurteilt werden, da diese während der Trocknung agglomerieren. Um dies zu vermeiden und die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe zu charakterisieren, werden von ausgewählten Systemen Cryo-TEM Messungen durchgeführt (s. Kapitel 4.2.3.2), um das Partikelwachstum zu charakterisieren und die Partikelmorphologie zu identifizieren. Mittels Cryo-TEM ist eine Bestimmung der Primärpartikel und vorliegenden Polymer-Partikel-Komplexe möglich, da durch die schnelle Erstarrung keine Agglomerate entstehen und NaCl weiterhin als dissoziierte Ionen vorliegt. Dadurch kann die Morphologie der Partikel ausgewertet und Rückschlüsse auf den Dispergierungsmodus getroffen werden.

4.2.3.2 Beurteilung der Polymer-Partikel-Komplexe über Cryo-TEM

Die Cryo-TEM Messungen erfolgen mit dem Cryo-TEM Titan Krios Instrument mit einer Hochspannung von 300 kV in Zusammenarbeit mit TU Eindhoven. Die Probenvorbereitung erfolgt durch Einfrieren der Proben auf dem Kupfernetz in flüssigem Ethan und anschließendem Einschleusen unter permanenter Kühlung in flüssigem Stickstoff ^[133].

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Cryo-TEM Aufnahmen der Fe(II)S Partikel, hergestellt unter verschiedenen Bedingungen, dargestellt. Während der Cryo-TEM Messung können Elektronenbeugungsmuster (SAED, *engl. selected area electron diffraction*) aufgenommen werden, über welche die Kristallstruktur ermittelt werden kann. Einige repräsentative Beispiele sind dargestellt.

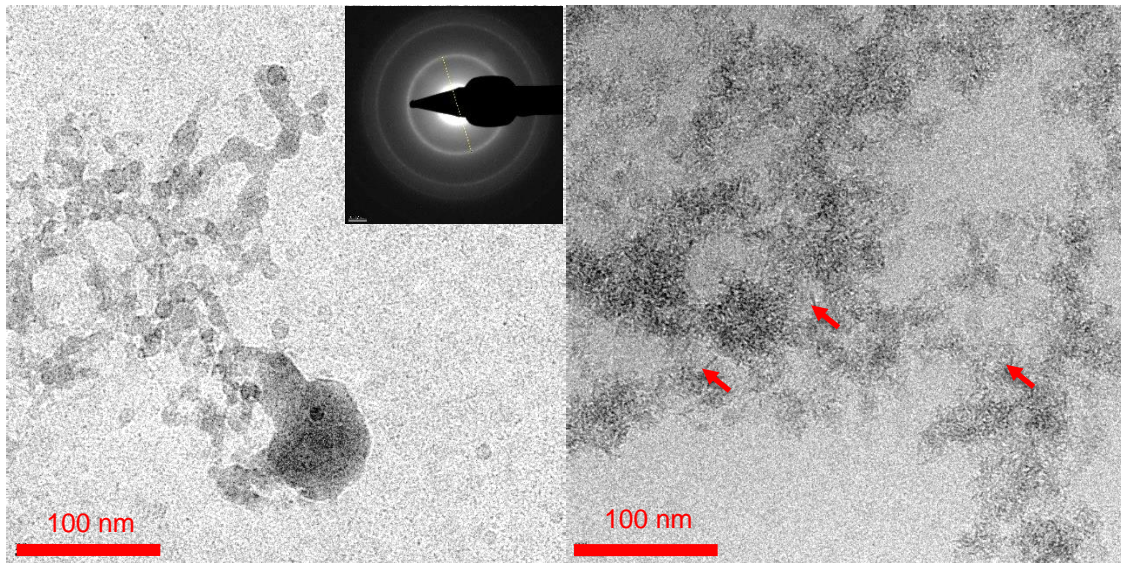


Abbildung 4-19: Cryo-TEM Aufnahme *in-situ* erzeugte Fe(II)S Partikel in Wasser (links) mit SAED Muster und in Gegenwart von 5 % NaCl (rechts) (Skalierung 20 nm).

Die, in Abbildung 4-19 zu sehenden, *in-situ* gebildeten Fe(II)S Partikel ohne Polymerzusatz, weisen eine Primärstruktur mit ca. 12 nm auf. In Gegenwart von 5 % NaCl wird die Partikelgröße auf 4 nm reduziert. Beide Partikelsysteme neigen zur Bildung von Agglomeraten größer 100 nm. Die Reduktion der Partikelgröße durch Salzkonzentration ist verursacht durch die hohe Ionenstärke in der wässrigen Lösung. Diese fördert die Bildung von kleinen Partikeln durch die veränderten Wechselwirkungen zwischen dem wässrigen Medium und der Partikeloberfläche. Die Salzionen können mit der partiell negativ geladenen Oberfläche der Sulfidpartikel wechselwirken, wodurch die Oberfläche abgeschirmt und ein Partikelwachstum verhindert bzw. verringert wird. Die Sulfidpartikel, die in Gegenwart von NaCl entstehen, weisen unterschiedliche Morphologien auf. Neben den ca. 4 nm großen, sphärischen Partikelformen, sind einige Blattstrukturen zu sehen (s. Abbildung 4-19 rechts, rote Pfeile).

Die kryogene Probenvorbereitung wird 10 min nach der Bildung der Sulfidpartikel durchgeführt. Um zu verstehen, ob das Partikelwachstum von Pre-Cursoren über Blattstrukturen zu sphärischen Strukturen verläuft, wären weitere zeitabhängige Messungen notwendig. Ein geringer Kontrast der Partikel in den Cryo-TEM Aufnahmen ist auf eine geringe Schichtdicke der Partikel zurückzuführen. Dieser Befund kann auf Blattstrukturen hindeuten. Die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder, der in Wasser gebildeten Fe(II)S Partikel, stimmt mit den d-Werten von Mackinawit überein.

Bei Mackinawit handelt es sich um eine tetragonale Kristallstruktur des Fe(II)S , welche sich blattförmig orientiert. Die SAED Muster der Sulfidpartikel in Gegenwart von NaCl könnten mit den d-Werten von Mackinawit oder Pyrit übereinstimmen. Pyrit ist die kubische Kristallstruktur von Fe(II)S .

In Abbildung 4-20 sind die *in-situ* erzeugten Fe(II)S Partikeln, welche mit den statistischen Copolymeren dispergiert sind, dargestellt.

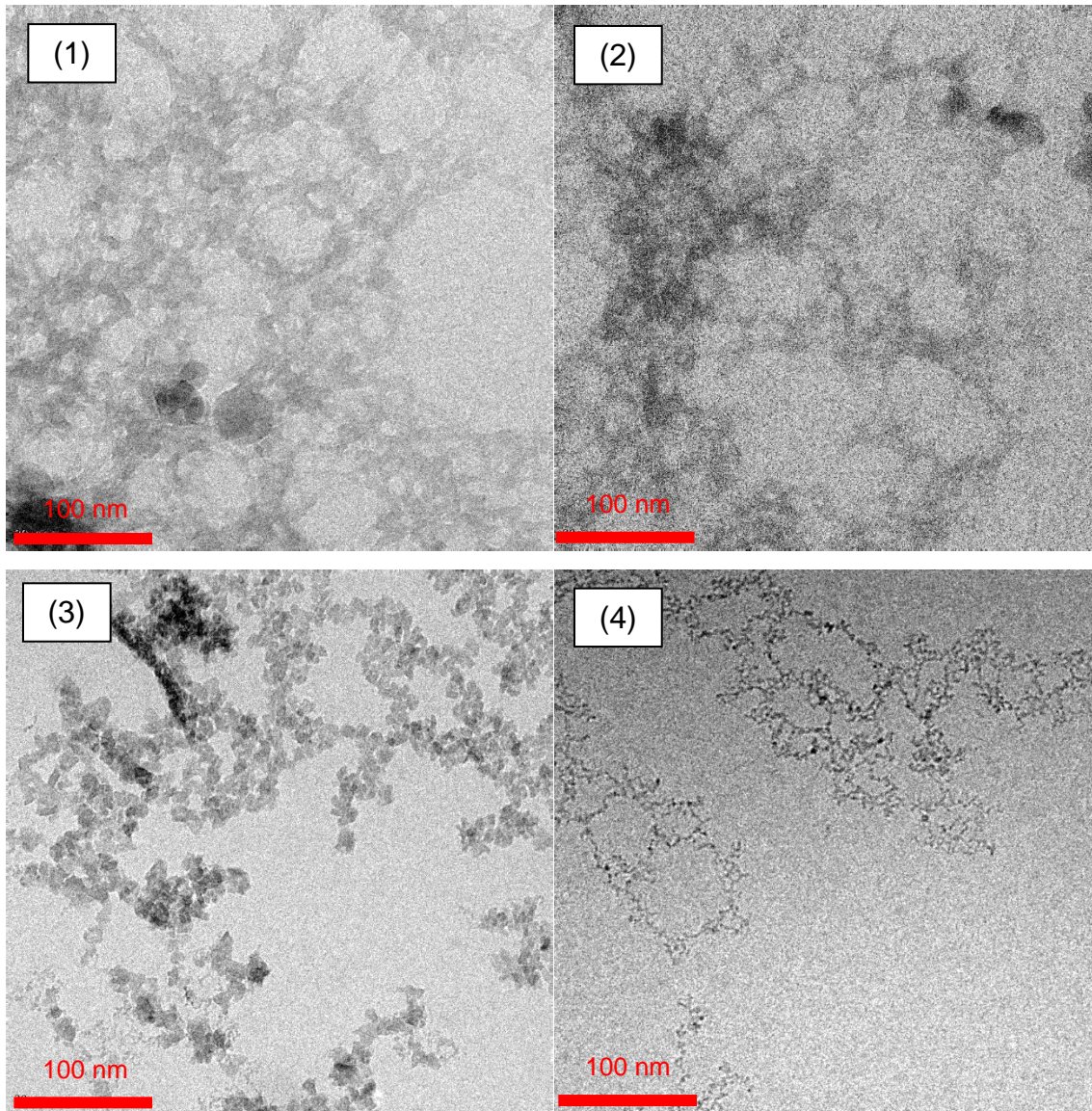


Abbildung 4-20: Cryo-TEM Aufnahme von 0,9 mM *in-situ* erzeugter Fe(II)S Partikel mit $\text{P}(\text{AMPS-stat-NVP})_b$ **P6** (1) und $\text{P}(\text{AMPS-stat-NVF})_b$ **P10** (2) in H_2O und $\text{P}(\text{AMPS-stat-NVP})_b$ **P6** (3) und $\text{P}(\text{AMPS-stat-NVF})_b$ **P10** (4) in 5 %iger NaCl -Lösung (Skalierung 20 nm).

Sowohl Polymer als auch Salzkonzentration haben einen starken Einfluss auf die Partikelbildung. Durch den Zusatz von NaCl (s. Abbildung 4-20 TEM Aufnahme 3 und 4) wird die Partikelgröße im Vergleich zu reinem Wasser (s. Abbildung 4-20 TEM-Aufnahme 1 und 2) signifikant reduziert. Die Primärpartikel ohne Salzzusatz weisen eine Partikelgröße zwischen 12 und 20 nm auf. Im Gegensatz zu dem Versuch ohne Salz und ohne Polymer kann ein Aggregationsnetzwerk identifiziert werden. Das SAED Muster stimmt erneut mit den d-Werten von Mackinawit und Pyrit überein. Ob die Partikelform blattartig oder kugelförmig ist, muss in weiteren Versuchen bestimmt werden.

Der Zusatz von 5 % NaCl führt mit dem Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** zu ca. 5 - 6 nm großen und mit dem Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** zu ca. 2 - 3 nm großen Sulfidpartikeln. Die kleinere Partikelgröße ist auf die höhere Aktivität des Polymers P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** zurückzuführen. NVF als Interaktionseinheit weist eine stärkere Affinität zu der Sulfidoberfläche gegenüber NVP auf. Dies liegt daran, dass bei Partikelbildung die NVP-Gruppe geschlossen ist und keine sekundäre Aminogruppe, welche mit der Sulfidoberfläche wechselwirkt, vorliegt. Des Weiteren ist den TEM-Aufnahmen 3 und 4 in Abbildung 4-20 zu entnehmen, dass die Partikelform mit Salz mehr kugelförmig als blattartig ist. Eine kugelförmige Partikelform entspricht der Kristallstruktur Pyrit. Dies ist durch die Auswertung der SAED Muster ebenfalls bestätigt, welche besser zu den d-Werten von Pyrit passen.

Die Unterschiede zwischen dem Einfluss von Salzkonzentration und Polymerzusatz können ebenfalls durch (trockene) TEM Messungen bestimmt werden, wie in Abbildung 4-15 bis Abbildung 4-18 zu sehen ist. Mit dieser Messmethode kann jedoch die Beurteilung des Partikelwachstums, des Aggregationsmechanismus und die Auswertung der Kristallstruktur nicht erfolgen.

Die Cryo-TEM Messungen zeigen, dass die Ionenstärke einen signifikanten Einfluss auf die Partikelbildung und deren Morphologie hat. Die Partikelgröße ohne Polymerfunktionalisierung mit einer höheren Ionenstärke liegt bei ca. 4 nm. Im Vergleich zu der Partikelbildung ohne Salzzusatz sind diese Partikel kleiner (4 nm vs. 12 nm) und weisen eine tendenziell kugelförmigere Struktur auf. Ohne Polymerfunktionalisierung ist eine Agglomeration und in Folge dessen ein Absetzen der gebildeten Partikel zu beobachten.

In Gegenwart von Polymer tritt ein aggregiertes Netzwerk kleiner, sphärischer Sulfidpartikel auf.

Das Comonomer B der statistischen Copolymere hat ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelbildung und Aggregation. Die Partikelgröße der polymerfunktionalisierten Fe(II)S Partikel ist bei der Verwendung des Copolymers P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** auf ca. 2 - 3 nm von ca. 5 - 6 nm reduziert. Die in Gegenwart von Polymer gebildeten Partikel in Wasser weisen eine Struktur größer 10 nm mit einer geringeren Schichtdicke als bei erhöhter Ionenstärke auf. Dies deutet auf eine unterschiedliche Partikelform hin. Mit einem polymeren Dispergierhilfsmittel sind einige Blattstrukturen zu erkennen. Die zuvor diskutierten Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Partikelwachstum ein mehrstufiger Prozess, abhängig von der Ionenstärke der Lösung sowie der Polymerinteraktion, ist.

In Abbildung 4-21 sind die Cryo-TEM Aufnahmen der *in-situ* erzeugten Fe(II)S-Partikel in Gegenwart von dem AB-Diblockcopolymer P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 250} **P57** dargestellt.

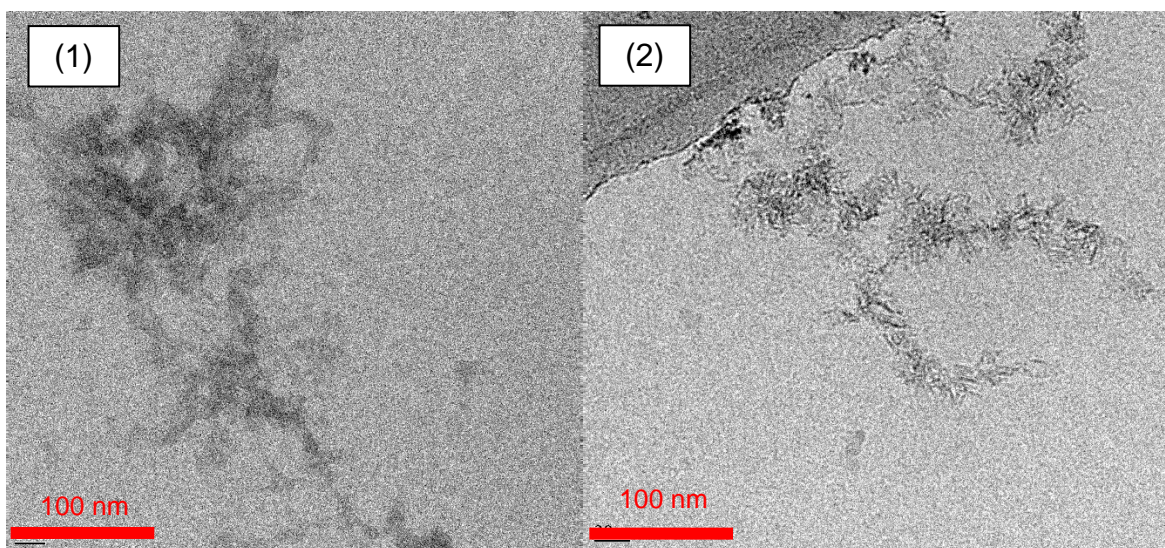


Abbildung 4-21: Cryo-TEM Aufnahme von 0,9 mM *in-situ* erzeugter Fe(II)S Partikel mit P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 250} **P57** in Wasser (1) und in 5 %iger NaCl-Lösung (2) (Skalierung 20 nm).

Wie bei den anderen Polymeren entstehend auch hier in Wasser größere, undefinierte Aggregate. Durch die geringere Abschirmung neigen die entstehenden Partikel zu Koagulation, welche durch Polymerzusatz nicht verhindert werden kann.

Bei Erhöhung der Ionenkonzentration zeigen die Sulfidpartikel mit dem Copolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** im Gegensatz zu den statistischen Copolymeren eine stäbchenförmige Struktur von 7 nm Länge und 1 nm Breite. Dies ist auf eine blattartige Sulfidpartikelstruktur zurückzuführen. Die Blockcopolymeren interagieren stärker mit der Sulfidoberfläche und schirmen die einzelnen Partikel aufgrund der Polymerstruktur besser voneinander ab, wodurch kein Partikelnetzwerk entstehen kann. Die Blockcopolymeren weisen folglich ein anderes Adsorptionsverhalten und somit einen veränderten Dispergierungsmechanismus auf (s. Kapitel 5.2.2). Die Fe(II)S Partikel können so in ihrer aktiven Morphologie Mackinawit stabilisiert werden.

Die Auswertung der Beugungsmuster der SAED Bilder zeigt, dass ohne Polymerfunktionalisierung und ohne Salzzusatz die Kristallstruktur von Mackinawit, der tetragonalen Blattstruktur, auftritt. Durch Polymerzusatz und bei einer höheren Ionenstärke zeigen die d-Werte, dass es sich bei den untersuchten Sulfidpartikeln um die kubische Kristallstruktur von Pyrit oder Greigit handelt. Bei einigen SAED Beugungsmustern ist keine eindeutige Auswertung möglich, da es sich um Mischungen verschiedener Kristallstrukturen handelt. Zur genauen Untersuchung des Partikelwachstums sowie zur Charakterisierung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe sind weitere Untersuchungen, wie statische und dynamische Lichtstreuung notwendig (s. Kapitel 4.2.3.3).

4.2.3.3 Beurteilung des Partikelwachstums über dynamische Lichtstreuung

Um das Wachstum und die Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe während der *in-situ* Sulfidpartikelerzeugung zu charakterisieren, werden die entstehenden Partikel über statische Lichtstreuung (SLS) und dynamische Lichtstreuung (DLS) untersucht. Die Messung beruht auf der Winkelabhängigkeit des gestreuten Lichts, wenn das eingestrahlte Licht auf Polymer oder Partikel trifft. Die Streuintensität des Lichts gibt einen Rückschluss auf die Form, Größe und Verteilung der Partikel und Polymere [60,61]. Die Beurteilung der Partikelform konnte über SLS jedoch nicht durchgeführt werden. Die hier vorliegenden Primärpartikel sind kleiner 10 nm und die Brechungsindexinkremente der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe sind nicht bekannt, weshalb die SLS Messung nicht möglich ist. Somit konnten lediglich die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe über DLS charakterisiert werden.

In der Lichtstreuung wird das Streulicht zur Charakterisierung von Partikeln verwendet. Wenn der Lichtstrahl als elektromagnetische Welle auf die Partikel trifft, wird dieser in Abhängigkeit von Größe der Partikel gestreut. Dies wird als elastische Streuung bezeichnet. Über die ermittelte Streuung kann das hydrodynamische Volumen der Partikel errechnet werden. Im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung liefert die dynamische Lichtstreuung eine zeitabhängige Streuintensität bei einem Winkel. Die unterschiedlichen Intensitätsfluktuationen im Streuvolumen beruhen auf Dichte- und Konzentrationsfluktuationen. Durch die Brown'sche Molekularbewegung besitzen größere Partikel eine langsamere Bewegung als kleinere Partikel, wodurch sich Unterschiede in der zeitabhängigen Streuintensität aufzeigen. Das wird über die Amplitude des elektrischen Feldes gemessen.

Über die Autokorrelationsfunktion der Amplituden des elektrischen Feldes $g_1(q,t)$ ist die Dichtefluktuation verbunden, welche durch den Diffusionskoeffizienten D beeinflusst wird.

$$g_1(q, t) = e^{-q^2 D t} \quad \text{Gl. 8}$$

Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann der hydrodynamischen Radius R_h aus dem Diffusionskoeffizienten D berechnet werden [60,134].

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad \text{Gl. 9}$$

Hydrodynamische Radien der Polymere

Die Berechnung der hydrodynamischen Radien über DLS erfolgt über das Rayleigh-Verhältnis, welches die Winkelabhängigkeit der Streuintensität beschreibt. Für eine genaue Berechnung muss das Brechungsindexinkrement dn/dc der Polymerlösung bekannt sein, da dieses das Rayleigh-Verhältnis beeinflusst. In nachfolgender Tabelle sind die dn/dc Werte der Copolymere, welche zur Partikelbildung verwendet werden, dargestellt.

Tabelle 4-5: Brechungsindexinkremente der untersuchten Copolymere.

Polymer		M_n^1 [Da]	MHS α^1	dn/dc^2 in Eluent ³	dn/dc^4 in H ₂ O	dn/dc^4 in 5%iger NaCl-Lösung
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	427.900	0,82	0,142	0,154	0,146
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A1, 250}	P57	413.900	0,85	0,133	0,154	0,144
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 100}	P62	175.100	1,29	0,138	0,151	0,143
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 250}	P63	431.100	1,25	0,140	0,153	0,143

¹ GPC Absolutmethode. Ermittlung der Strukturinformationen über MHS-Plot aus Lichtstreuung.

² Berechnung dn/dc erfolgt nach 100 % Mass Recovery über RID der Absolutmethode.

³ Eluent: 0,035 M NaH₂PO₄ in Wasser + 20 % Acetonitril

⁴ Experimentell bestimmt über RID-Batchmodus.

Um den Einfluss verschiedener Salzkonzentrationen zu untersuchen, wird die experimentelle Bestimmung der dn/dc Werte sowohl in reinem Wasser als auch in 5 %iger NaCl-Lösung durchgeführt. Über die Peakfläche der RI-Spur kann in der Absolutmethode das dn/dc berechnet werden. Diese Berechnung wird als 100 % Mass Recovery Methode bezeichnet. Die berechneten Werte stimmen gut mit den Werten, die experimentell in 5 %iger NaCl-Lösung bestimmt wurden, überein.

Dies ist auf die vergleichbare Ionenkonzentration im Eluenten wie mit 5 %iger NaCl-Lösung zurückzuführen. In reinem Wasser ist dn/dc aller Polymere geringfügig höher als bei erhöhter Ionenstärke. Dies ist auf die geringere Abschirmung aufgrund der Salzkonzentration zurückzuführen, wodurch die Polymerketten stärker geknäult sind. Für die weiteren DLS Untersuchungen werden die experimentell bestimmten Werte verwendet.

Um die Polymer-Partikel-Komplexe zu charakterisieren, werden über DLS die hydrodynamischen Radien der Copolymere in unterschiedlichen Salzkonzentrationen (s. Abbildung 4-22) bestimmt. Mit den hydrodynamischen Radien der Copolymere soll die Bedeckung der Sulfidpartikel bzw. die Zusammensetzung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe berechnet werden.

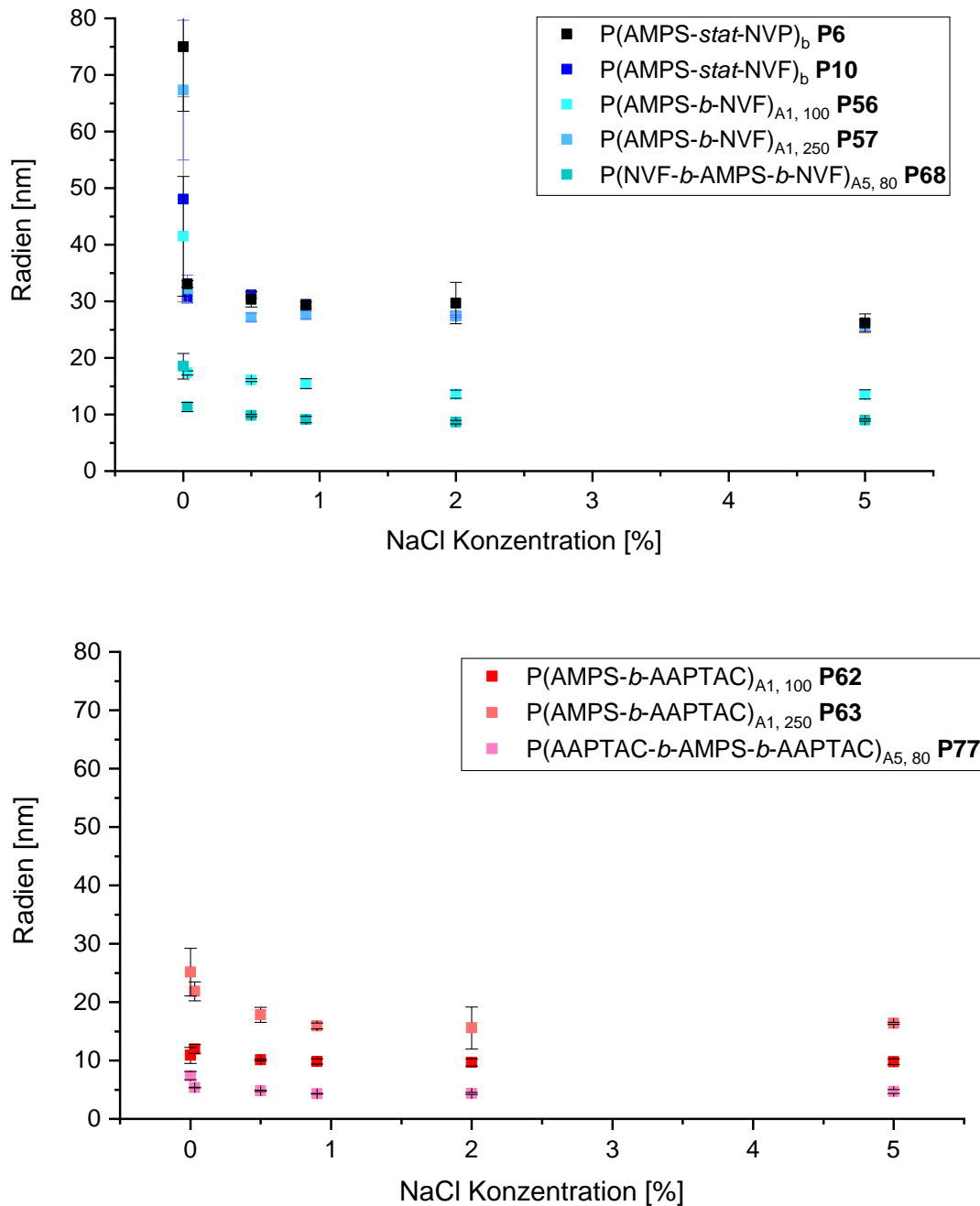


Abbildung 4-22: Hydrodynamische Radien der Copolymere in unterschiedlichen Salzkonzentrationen.

Bei den acht untersuchten Copolymeren verringern sich die hydrodynamischen Radien bei zunehmender Salzkonzentration. Insbesondere der Sprung der hydrodynamischen Radien zwischen reinem Wasser und 0,03 %iger NaCl-Lösung ist bei den Copolymeren $P(\text{AMPS-}i\text{stat-NVF})_b$ **P10** von 67 nm auf 32 nm und $P(\text{AMPS-}i\text{b-NVF})_{A1, 250}$ **P57** von 48 nm auf 31 nm signifikant. Bei den Copolymeren aus AMPS und AAPTAC wird der hydrodynamische Radius beim Copolymer $P(\text{AMPS-}i\text{b-AAPTAC})_{A1, 250}$ **P63** lediglich um 2 nm auf 22 nm und beim Copolymer $P(\text{AMPS-}i\text{b-AAPTAC})_{A1, 100}$ **P62** ebenso um 2 nm auf 10 nm verringert. Die Triblockcopolymeren weisen im Vergleich zu den anderen Strukturen einen signifikant kleineren Radius auf. Der Radius des BAB-Triblockcopolymeren **P68** liegt bei ca. 10 nm. Der Radius des Triblockcopolymeren **P77** sogar nur bei 6 nm. Die Verringerung der hydrodynamischen Radien der beiden Polymere **P68** und **P77** durch Erhöhung der Salzkonzentration von 0 % NaCl auf 0,03 % NaCl ist im Vergleich zu den anderen Polymerstrukturen vernachlässigbar. Die Reduktion des hydrodynamischen Radius ist auf den Polyelektrolytcharakter dieser Polymere zurückzuführen. In reinem Wasser sind die Ladungen der Polyelektrolyte entlang der Polymerkette nicht durch Ionen im Lösungsmittel abgeschirmt, wodurch elektrostatische Abstoßungen innerhalb der Polymerketten dominieren und sich das Polymerknäuel ausdehnt. Die Ungenauigkeit der bestimmten Radien in reinem Wasser ist groß, da die Messung über die Streuung der diffundierenden Teilchen erfolgt. Da in reinem Wasser die elektrostatischen Abstoßungskräfte je nach Orientierung der sich bewegenden Ketten auftreten, können die gemessenen Werte stark schwanken. Mit zunehmender Salzkonzentration werden die Abstoßungskräfte reduziert, da die Ladungen entlang der Polymerkette abgeschirmt werden.

Die Polymere **P62**, **P63** und **P77** mit AAPTAC als Comonomer B weisen kleinere Radien als die anionischen Polyelektrolyte **P10**, **P56**, **P57** und **P68** aus AMPS und NVF auf. Ausschlaggebend hierfür ist die erhöhte Ionendichte durch das quaternäre Amin und das Chloridion des AAPTACs. Die Ionenstärke in diesen Polyampholyten ist somit höher als in den rein anionischen Polyelektrolyten. Dies wiederum führt zu einem geringeren Sprung bei der Reduzierung der hydrodynamischen Radien bei Erhöhung der Salzkonzentration.

Bei allen Polymeren nähern sich die Radien asymptotisch einem Minimum mit zunehmender Salzkonzentration an. Um Konformationsänderungen auszuschließen und die Komplexität des Systems zu kontrollieren, werden die weiteren Untersuchungen der Polymer-Partikel-Komplexe bei höchster Elektrolytkonzentration von 5 % NaCl durchgeführt.

Die Copolymere **P10** und **P57** aus AMPS und NVF weisen unabhängig von der Copolymerstruktur bei vergleichbaren Molekulargewichten in erhöhter Ionenkonzentration vergleichbare Radien auf. In reinem Wasser weist $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** einen um 19 nm größeren Radius auf als bei einer Salzkonzentration von 0,03 %. Wie über die Copolymerisationsparameter ermittelt (s. Kapitel 3.2.3.1), weist das statistische Copolymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVF})_b$ **P10** AMPS- bzw. NVF-reiche Kettensegmente auf. Da es in FRP hergestellt wurde, besitzt es jedoch keine definierte Blockstruktur. Dadurch hat der reine AMPS Block vergleichbaren Molekulargewichts bei dem AB-Blockcopolymer ein größeres Volumen und weist somit eine größere Abstoßungskraft auf.

Das AB-Blockcopolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPTAC})_{A1, 250}$ **P63**, welches ein vergleichbares Molekulargewicht wie die Copolymere **P10** und **P57** aus AMPS und NVF aufweist, zeigt einen deutlich geringeren hydrodynamischen Radius von 22 nm im Vergleich zu den beiden Copolymeren **P10** und **P57** mit ca. 30 nm. Der hydrodynamische Radius des kleineren AB-Blockcopolymers $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPTAC})_{A1, 100}$ **P62** beträgt in 5 %iger NaCl-Lösung 10 nm. Unterschiede in den hydrodynamischen Radien treten bei vergleichbarer Polyelektrolytstruktur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht auf. Bei unterschiedlicher Polyelektrolytzusammensetzung sind die unterschiedlichen Radien jedoch nicht auf Molekulargewichtsveränderungen zurückzuführen. Die Änderungen der Radien werden nicht durch die Ionenstärke beeinflusst, da die Differenz der Radien unabhängig von der Salzkonzentration auftritt. Die Ursache der unterschiedlichen Radien liegt in der Knäuelstruktur sowie der effektiven Kettenlänge des Polymerrückgrats.

Die Blockcopolymere **P62** und **P63** mit AAPTAC weisen eine Knäuelstruktur eines semiflexiblen Stäbchens (MHS $\alpha = 1,3$) auf, wohingegen die Polymere mit NVF einem durchspülten Knäuel (MHS $\alpha = 0,8$) entsprechen.

Bei gleichem Molekulargewicht ist die effektive Kettenlänge des Polymerrückgrats der Copolymere mit NVF länger als mit AAPTAC, da NVF im Vergleich zu AAPTAC ein kleineres Molekulargewicht hat. Das resultierende Molekulargewicht der Copolymere mit AAPTAC wird im Vergleich zu NVF über die schwereren Seitengruppen hervorgerufen.

Unter der Annahme, dass die Länge eines Kettensegments ca. 0,2 nm beträgt, wird der mittlere Kettenendenabstand $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ der AB-Diblockcopolymere in gestreckter Form berechnet [61]. Die reale Kettenlänge wird über das Knäuelverhalten und chemische Zusammensetzung des Polymers bestimmt. Das Knäuelverhalten wird mit dem Expansionsfaktor α (MHS-Wert Knäuelstruktur) korrigiert.

$$\langle r^2 \rangle_{real}^{1/2} = \alpha \langle r^2 \rangle^{1/2} \quad \text{Gl. 10}$$

Der mittlere Kettenendenabstand der AB-Blockcopolymere mit einem Zielmolekulargewicht von 250 kDa ist nachfolgend exemplarisch dargestellt.

Tabelle 4-6: Berechnung des Kettenendenabstands der AB-Diblockcopolymere in 5 %iger NaCl-Lösung.

Polymer	M_n [Da]	Anzahl Ketten- segmente	Radius [nm]	MHS α^1	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (real) [nm]
$P(\text{AMPS-}b\text{-AAPTAC})_{A1, 250}$ P63	431.100	2000	16	1,25	8,9	11,2
$P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ P57	413.900	2830	26	0,85	10,6	9,0

Der geringere hydrodynamische Radius der Blockcopolymere $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPTAC})$ **P63** ist auf die niedrigere Kettensegmentanzahl von 2000 im Vergleich zu den 2830 Kettensegmenten des $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** zurückzuführen. Das Verhältnis der Kettensegmente beträgt 0,7. Das Verhältnis der Radien beträgt 0,6. Wird die Knäuelstruktur auf die reale Kettenlänge mit einbezogen, zeigt sich, dass der mittlere Kettenendenabstand des Polymers **P63** ca. 11,2 nm betragen müsste. Der Radius sollte 5,6 nm betragen. Allein aus dem hydrodynamischen Radius lässt sich somit nicht auf die tatsächliche Knäuelstruktur schließen. Die hydrodynamischen Radien ermöglichen lediglich eine ungefähre Einschätzung des Volumenanteils der Polymere, welche die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe stabilisieren.

Hydrodynamische Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S

In den nachfolgenden Abbildungen sind die DLS Ergebnisse der *in-situ* Fe(II)S Partikelbildung in Gegenwart unterschiedlicher Polymerstrukturen aufgezeigt. Um das Partikelwachstum und Agglomerierungsverhalten zu beurteilen, werden die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe in verschiedenen Salzkonzentrationen sowie über einen Zeitraum von 24 h betrachtet. Die DLS-Verteilungen der Polymer-Partikel-Komplexe sind multimodal (s. Abbildung 4-26). In den nachfolgenden Grafiken sind, zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien der verschiedenen Polymer-Partikel-Komplexe, die gemittelten Radien der Bereiche mit dem höchsten Intensitätsanteil dargestellt. Für die Auswertung des Wachstums werden die numerischen Verteilungen und nicht die nach Gewicht gemittelten Radien betrachtet.

In Abbildung 4-23 sind die Radien der statistischen Copolymeren mit unterschiedlich stark wechselwirkenden Comonomeren B dargestellt.

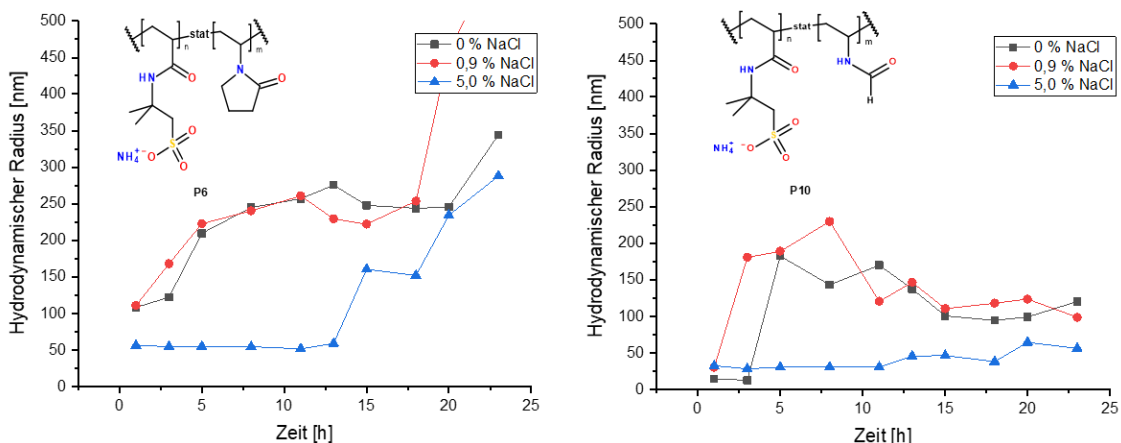


Abbildung 4-23: Hydrodynamische Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S mit den statistischen Copolymeren P(AMPS-*stat*-NVP) **P6** und P(AMPS-*stat*-NVF) **P10** bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen.

Mit den statistischen Copolymeren P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** und P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** können lediglich bei der höchsten Salzkonzentration von 5 % NaCl stabile Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S ausgebildet werden (s. Abbildung 4-23 blaue Kurve). Hierbei bilden sich stabile Radien von ca. 40 nm bei dem Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** aus. Nach 11 h steigen die Radien auf ca. 60 nm.

Bei dem Copolymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVP})_b$ **P6** steigen die Radien nach 11 h von ca. 60 nm auf größer 100 nm an. Die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe sind im Vergleich zu dem Copolymer **P10** mit NVF somit weniger stabil, da sie zur Agglomeration neigen. Bei den geringen Salzkonzentrationen können mit beiden statistischen Copolymeren keine stabilen Polymer-Partikel-Komplexe ausgebildet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Fe(II)S Partikel im wässrigen Medium nicht dispergiert gehalten werden können.

Um den Einfluss der Polymerstruktur zu untersuchen, werden in Abbildung 4-24 die hydrodynamischen Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S mit dem statistischen Copolymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVF})_b$ **P6** und dem AB-Diblockcopolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1,250}$ **P57** verglichen. Beide Copolymere weisen ein vergleichbares Molekulargewicht von ca. 420 kDa und einem ähnlichen NVF-Anteil von ca. 20 mol% auf.

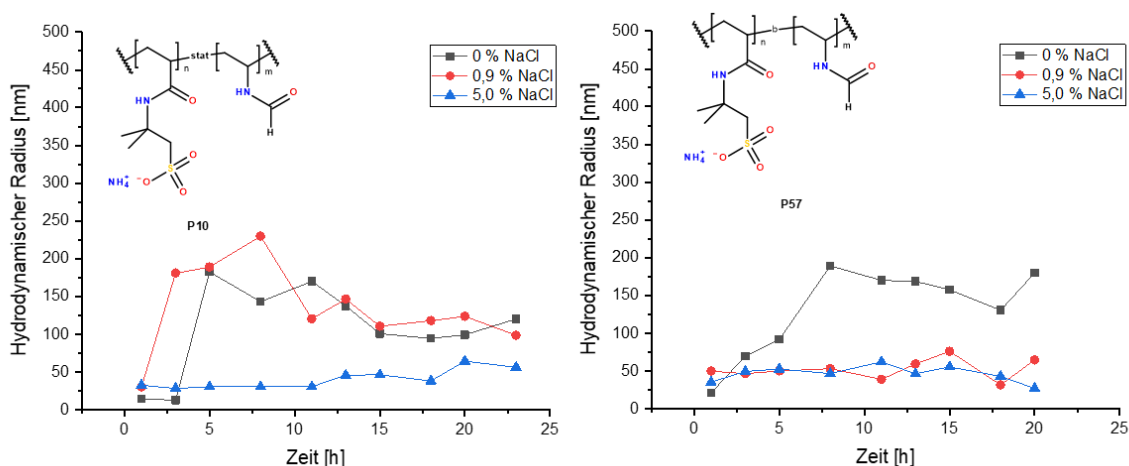


Abbildung 4-24: Vergleich der hydrodynamischen Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S mit dem statistischen Copolymer $P(\text{AMPS-}stat\text{-NVF})_b$ **P10** und dem AB-Diblockcopolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1,250}$ **P57** bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen.

Die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe in Abbildung 4-24 zeigen abhängig von der Salzkonzentration unterschiedliche hydrodynamische Radien. Ebenso sind abhängig von der Polymerstruktur bei gleicher Copolymerzusammensetzung unterschiedliche Dispergierstabilitäten zu sehen.

Bei der höchsten Salzkonzentration von 5 % NaCl (blaue Kurve) sind die hydrodynamischen Radien der auftretenden Polymer-Partikel-Komplexe nahezu konstant. Lediglich beim statistischen Copolymer $P(\text{AMPS-}i\text{stat-NVF})_b$ **P10** steigt der Radius nach 11 h. Dies ist auf eine beginnende Agglomeration zurückzuführen. Die elektrosterische Stabilisierung mit dieser Copolymerstruktur ist folglich nicht ausreichend, um die Polymer-Partikel-Komplexe genügend abzuschirmen, sodass Koagulation verhindert werden kann. Bei geringerer Salzkonzentration von 0,9 % NaCl (rote Kurve) und in reinem Wasser (schwarze Kurve) treten direkt Agglomerate mit einem Radius von 150 nm auf. Die Verringerung der Radien ist darauf zurückzuführen, dass die entstehenden Agglomerate ausflocken und nicht mehr gemessen werden. Dadurch sind nur noch die kleineren Agglomerate sichtbar.

Bei gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch unterschiedlicher Polymerstruktur, zeigt das Polymer $P(\text{AMPS-}i\text{b-NVF})_{A1, 250}$ **P57** bei geringeren Salzkonzentrationen von 0,9 % NaCl eine höhere Stabilität der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe im Gegensatz zu dem statistischen Copolymer $P(\text{AMPS-}i\text{stat-NVF})_b$ **P10**. Die auftretenden Polymer-Partikel-Komplexe mit $P(\text{AMPS-}i\text{b-NVF})_{A1, 250}$ **P57** ohne NaCl Zusatz zeigen bereits nach 3 h eine Agglomeratbildung, wohingegen die Radien in 0,9 %iger NaCl-Lösung konstant bei ca. 50 nm bleiben.

Um den Einfluss weiterer Polymerstrukturen im anionischen Polyelektrolytssystem $P(\text{AMPS-NVF})$ und dem Polyampholytssystem $P(\text{AMPS-AAPTAC})$ zu untersuchen, werden über DLS weitere Polymer-Partikel-Komplexe charakterisiert. Hierbei wird der Einfluss von unterschiedlichen Molekulargewichten bei den AB-Diblockcopolymeren sowie einem BAB-Triblockcopolymer betrachtet. Die entsprechenden hydrodynamischen Radien bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen sind in Abbildung 4-25 dargestellt.

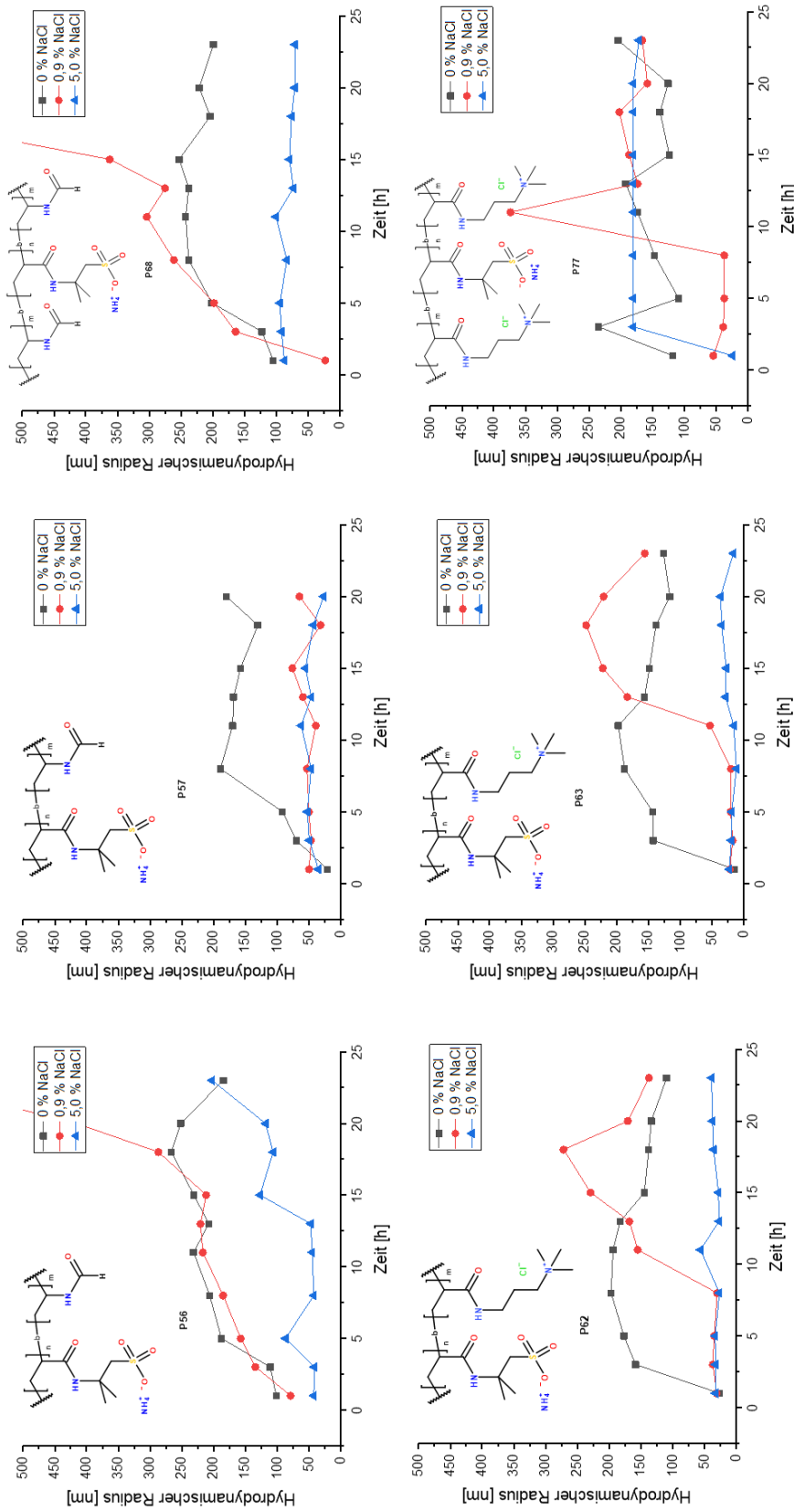


Abbildung 4-25: Hydrodynamische Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S mit unterschiedlichen Polymerstrukturen des anionischen Polyelektrolytsystems P(AMPS-NVF) und des Polyampholyten P(AMPS-AAPTAC) bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen.

Um den Einfluss des Molekulargewichts bei den AB-Diblockcopolymeren zu beurteilen, werden, wie in Abbildung 4-25 dargestellt, die Fe(II)S Polymer-Partikel-Komplexe stabilisiert mit dem Copolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 100}$ **P56** und $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** für die anionischen Polyelektrolyte verglichen. Hierbei ist zu sehen, dass mit dem Copolymer **P56**, welches das kleinere Molekulargewicht im Vergleich zum **P57** aufweist, in 5 %iger NaCl-Lösung nach 11 h Radien größer 100 nm auftreten. Beim Copolymer **P57** bleiben die Radien stabil bei ca. 50 nm. Die Polymer-Partikel-Komplexe werden demnach mit den längeren AB-Diblockcopolymeren besser stabilisiert. Bei Verringerung der Salzkonzentration kann nur mit dem größeren Copolymer **P57** eine Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe erzielt werden. Folglich hat die Blocklänge einen signifikanten Einfluss auf die elektrosterische Stabilisierung und Abschirmung der Polymer-Partikel-Komplexe. Im wässrigen Medium ohne NaCl Zugabe treten bei beiden Copolymeren Agglomerate auf.

Die beiden AB-Diblockcopolymeren **P62** und **P63** mit AAPTAC zeigen eine vergleichbare Dispergierstabilität in Abhängigkeit vom Salzgehalt, wie den Kurven in Abbildung 4-25 zu entnehmen ist. Nach 10 h beginnen die Polymer-Partikel-Komplexe zu agglomerieren. Das zeigt sich durch die signifikante Zunahme der hydrodynamischen Radien auf mehr als 150 nm. Der anschließende Abfall der hydrodynamischen Radien ist auf die Ausflockung der größeren Agglomerate zurückzuführen. Nur die Polymer-Partikel-Komplexe mit kleinen hydrodynamischen Radien sind dann noch dispergiert und stehen der Messung zur Verfügung. Die geringere Dispergierstabilität der Blockcopolymeren $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPTAC})$ im Vergleich zu dem AB-Diblockcopolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})$ **P57** ist auf den Polyampholytcharakter zurückzuführen. Die Wechselwirkung der Polymere mit den Sulfidpartikeln beruht hierbei auf elektrostatischer Wechselwirkung der quaternären Aminogruppe mit der partiell negativ geladenen Oberfläche der Sulfidpartikel. Die Wechselwirkung der quaternären Aminogruppe ist im Gegensatz zur Wechselwirkung mit einer sekundären Aminogruppe schwächer. Dieser Effekt tritt insbesondere bei einer geringeren Ionenstärke in den Vordergrund. Durch die niedrigere Salzkonzentration ist die Oberfläche der Sulfidpartikel weniger abgeschirmt. Das Zetapotential der Fe(II)S Partikel liegt im wässrigen Medium bei -20 mV. Bei erhöhter Ionenstärke weist das Zetapotential einen Wert von 3 mV auf.

Die umgebende Doppelschicht der Sulfidpartikel ist somit bei geringerer Ionenstärke größer, wodurch der Abstand der quaternären Aminogruppe zur Oberfläche zu groß ist, um eine stabile Interaktion einzugehen. Dadurch können die Sulfidpartikel nicht elektrosterisch stabilisiert werden und koagulieren. Dieser Effekt ist unabhängig vom Molekulargewicht der AB-Diblockcopolymeren zu beobachten.

Die untersuchten BAB-Triblockcopolymeren $P(\text{NVF-}b\text{-AMPS-}b\text{-NVF})_{A5, 80}$ **P68** und $P(\text{AAPTAC-}b\text{-AMPS-}b\text{-AAPTAC})_{A5, 80}$ **P77** weisen im Gegensatz zu den entsprechenden AB-Diblockcopolymeren mit vergleichbarem Comonomeranteil B und Molekulargewicht geringere Dispergierleistungen auf (s. Kapitel 4.2.1). Die DLS-Messungen bestätigen, dass die Radien ebenfalls größer sind als die der entsprechenden Copolymeren **P57** und **P63**. Bei NaCl-Konzentrationen von 0 % und 0,9 % treten bei beiden Triblockcopolymeren Agglomerate mit Radien größer 150 nm auf. Der anionische Polyelektrolyt **P68** mit NVF weist in 5 %iger NaCl-Lösung Radien von ca. 80 nm auf. Bei diesen Polymer-Partikel-Komplexen wird eine Dispergierleistung von 92 % gemessen. Die entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe scheinen über mehrere Partikel hinweg stabilisiert zu werden. Die Überbrückung mittels der BAB-Triblockcopolymeren führt demnach zu größeren Polymer-Partikel-Komplexen. Im Gegensatz zu den anionischen Polyelektrolyten führt diese Überbrückung bei dem Polyampholyt $P(\text{AAPTAC-}b\text{-AMPS-}b\text{-AAPTAC})_{A5, 80}$ **P77** direkt zur Koagulation.

In Abhängigkeit von der Polyelektrolytzusammensetzung sind unterschiedliche Dispergierstabilitäten bei der Veränderung der Ionenstärke zu beobachten. Um den genauen Unterschied zu verstehen, sind in Abbildung 4-26 die DLS-Verteilungen der AB-Diblockcopolymeren des anionischen Polyelektrolyten $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** sowie des Polyampholyten $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPATC})_{A1, 250}$ **P63** dargestellt.

Die Verteilungen in Abbildung 4-26 zeigen die auftretenden hydrodynamischen Radien der gemessenen Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** bzw. $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPATC})_{A1, 250}$ **P63** bei verschiedenen Ionenkonzentrationen nach einer, drei, 11 und 20 Stunden.

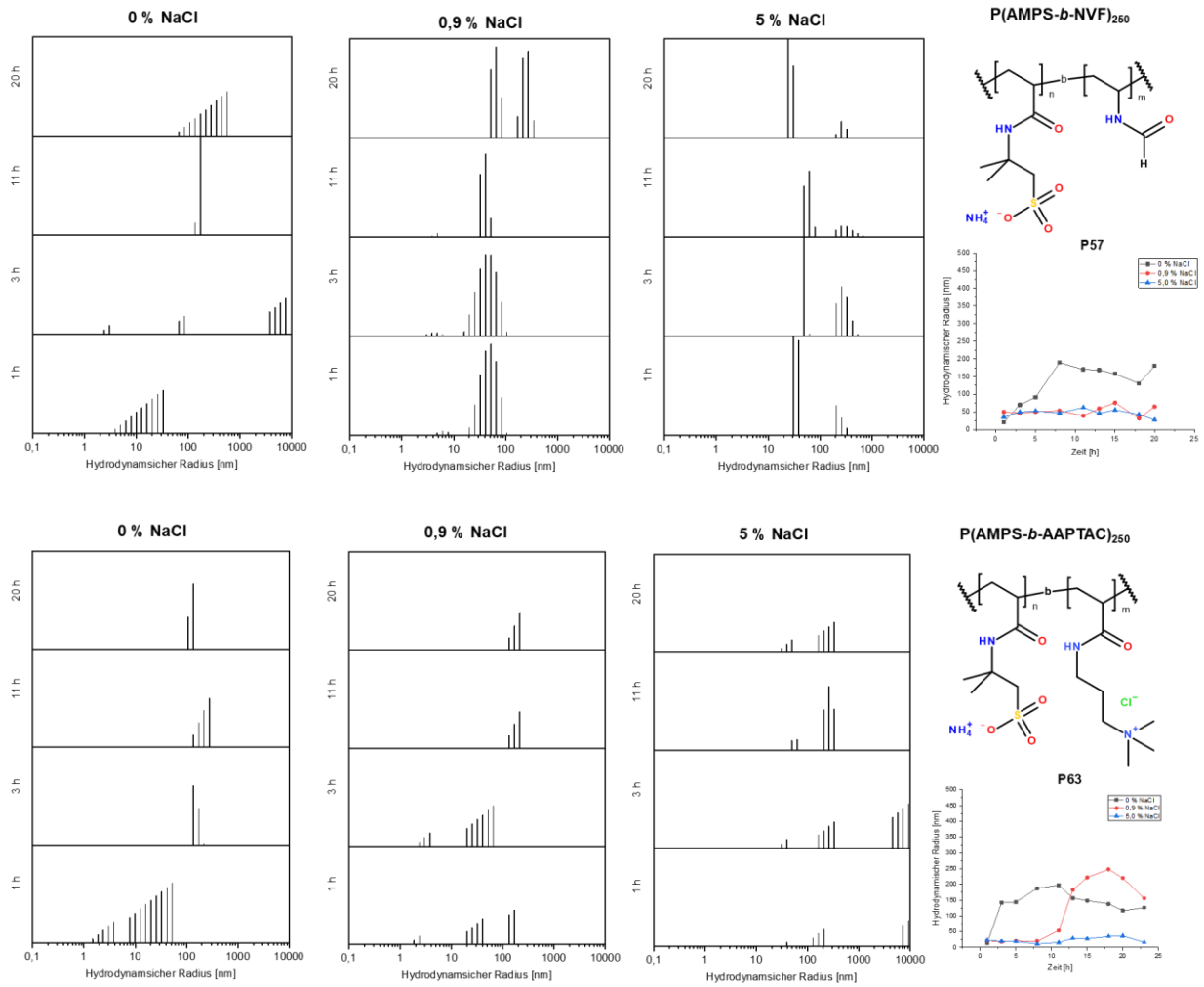


Abbildung 4-26: Zeitabhängige Veränderung der hydrodynamischen Radien in Dispersion der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S mit P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 250} **P57** (oben) und Fe(II)S mit P(AMPS-*b*-AAPTAC)_{A1, 250} **P63** (unten).

In Abbildung 4-26 ist zu sehen, dass die hydrodynamischen Radien multimodal verteilt sind. Die Radien kleiner 10 nm sind nicht stabilisierte Primärpartikel. Im Bereich zwischen 10 und 100 nm treten die dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe auf. Die Partikel mit einer Größe von mehr als 100 nm sind Agglomeratstrukturen, die bei weiterem Anwachsen aus der Dispersion ausfallen.

In Abbildung 4-26 (oben) ist zu sehen, dass bei dem Polymer P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 250} **P57** die Radien der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe ohne Salzzugabe zu größeren Radien verschoben werden. Die Verschiebung der Größenverteilung bei 0 % NaCl ist auf Agglomeratbildung zurückzuführen.

Bei Erhöhung der NaCl-Konzentration ist zu sehen, dass über die Messzeit hinweg ein stabiler Polymer-Partikel-Komplex zwischen 10 und 100 nm vorliegt und erst nach 20 h größere Anteile an Agglomeraten auftreten, wodurch die gemittelten Radien steigen. Geringe Anteile an Agglomeraten mit einer Größe von mehr als 100 nm liegen in 5 %iger NaCl-Lösung bereits über die gesamte Zeit vor. Der geringe Anteil an Agglomeraten ist auf eine unvollständige Dispergierung der Sulfidpartikel zurückzuführen. Da sich jedoch der Anteil der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe nicht verschiebt, kann von einer stabilen Dispergierung gesprochen werden. Die genaue Veränderung der hydrodynamischen Radien der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe sind in Tabelle 4-7 diskutiert.

Beim Polymer $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPATC})_{A1, 250}$ **P63** sind in Abbildung 4-26 (unterer Teil) ebenfalls bimodale Verteilungen zu beobachten. Ohne Salzzugabe steigen die Radien der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe aufgrund von Agglomeratbildung auf größer 150 nm an. Im Gegensatz zu den Polymer-Partikel-Komplexen mit $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** liegen beim Polymer $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPATC})_{A1, 250}$ **P63** nach 11 h in 0,9 %iger NaCl-Lösung keine dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe kleiner 100 nm vor. Aufgrund von Agglomeration wird ein Anstieg der Radien vermessen, bis die Polymer-Partikel-Komplexe ausfallen. In 5 %iger NaCl-Lösung weisen die dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe über die Zeit einen stabilen Radius von ca. 30 nm auf. Weiterhin ist ein Anteil an Agglomeraten, bedingt durch eine unvollständige Dispergierung, erkennbar wie beim Polymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57**. Mit dem Polyampholyt als Dispergierhilfsmittel kollabiert folglich die Dispergierung der Sulfidpartikel bei einer geringeren Salzkonzentration.

Um die entstehenden, dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe zu charakterisieren, wird zur Vereinfachung auf ein Kugelmodell zurückgegriffen. Es wird die Annahme getroffen, dass die Sulfidpartikel sowie die Polymerknäuelstrukturen einer Kugel entsprechen, da keine weiteren Strukturinformationen bezüglich des Formfaktors vorliegen. In nachfolgender Abbildung ist ein entsprechender Polymer-Partikel-Komplex dargestellt.

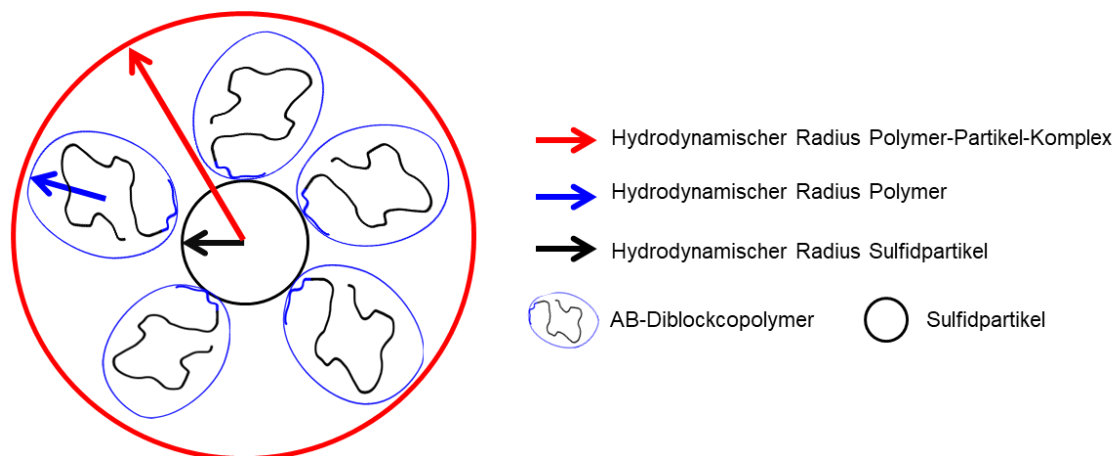


Abbildung 4-27: Schematische Darstellung hydrodynamischer Radius Polymer-Partikel-Komplex.

Zur Berechnung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe wird angenommen, dass sich die Polymere um die Sulfidpartikel herum lagern. Über die zuvor bestimmten Radien wird die Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Komplexe berechnet. Stark vereinfacht ist der Radius des Polymer-Partikel-Komplexes $R_{PPK} = R_S + 2 R_P$. Dabei setzt sich der hydrodynamische Radius der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe (roter Pfeil) aus dem Durchmesser der Polymere (blauer Pfeil) und dem Radius der Sulfidpartikel zusammen. Abweichungen können auf ein anderes Knäuelverhalten bzw. Umhüllung der Partikel, durch eine unterschiedliche Adsorption an der Sulfidpartikeloberfläche, hindeuten.

Anhand dieser Abschätzung kann ein Rückschluss auf den Dispergiermechanismus in Abhängigkeit der Polymerstruktur getroffen werden. Da das Knäuelverhalten und die Stabilität der Dispergierung stark von der Ionenstärke abhängig ist, wird lediglich der entstehende Polymer-Partikel-Komplex in 5 %iger NaCl-Lösung betrachtet. Hier liegt eine starke Abschirmung vor, wodurch die auftretende Dispergierung nicht durch anderer elektrostatische Grenzphänomene überlagert wird.

In Tabelle 4-7 sind die berechneten und gemessenen Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S für ausgewählte Polymerstrukturen dargestellt, welche die größten Unterschiede in Abhängigkeit von Molekulargewicht, Polymerstruktur und Comonomer B bei den zuvor diskutierten DLS-Messungen aufzeigen. Für die Polymere **P6**, **P57**, **P62** und **P63** passen das einfache Model und die gefundenen Werte gut zusammen.

Tabelle 4-7: Vergleich der gemessenen und berechneten Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S in 5 %iger NaCl-Lösung.

Polymer	Radius Polymer [nm]	Radius Sulfid-partikel ¹ [nm]	Berechneter Radius [nm]	Radius Polymer-Partikel-Komplex nach		
				3 h [nm]	11 h [nm]	20 h [nm]
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b P6	26,1	2	54,2	56,3	55,0	234,2
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b P10	26,2	2	54,4	28,2	30,5	64,5
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -NVP) _{A1, 250} P57	25,7	3	54,4	49,6	62,2	27,2
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 100} P62	9,8	3 ²	22,6	19,5	15,9	36,6
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 250} P63	16,4	3 ²	35,8	33,2	27,1	37,4

¹ Durchschnittlicher Radius ermittelt über Cryo-TEM.

² Annahme, dass Partikel ca. 3 nm Radius betragen analog vorherigen Ergebnissen.

Der berechnete hydrodynamische Radius für den Polymer-Partikel-Komplex aus Fe(II)S und *P*(AMPS-*stat*-NVP)_b **P10** beträgt 54 nm und weicht stark von den gemessenen Werten von ca. 30 nm nach 3 h und 11 h ab. Nach 20 h beträgt der Radius 65 nm. Der geringe Radius nach 3 h ist darauf zurückzuführen, dass sich das statistische Copolymer **P10** nicht sternförmig an die Partikel lagert, sondern aufgrund der Verteilung des wechselwirkenden Monomers NVF innerhalb der Kette, in Schlaufen um die Partikel legt. Daraus ergibt sich eine andere, in diesem Fall geringere Schichtdicke. Der Anstieg des hydrodynamischen Radius mit der Versuchsdauer ist auf Desorption der Kettensegmente von der Sulfidoberfläche zurückzuführen, wodurch die Stabilisierung verringert wird.

Im Gegensatz zu dem statistischen Copolymer **P10** stimmt der berechnete Radius mit dem gemessenen Radius des Polymer-Partikel-Komplexes mit dem statistischen Copolymer *P*(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6** überein. Nach 20 h steigt der Radius von ca. 55 nm auf 234 nm. Das Copolymer **P6** führt zur Agglomeration der Partikel und bildet keine stabil dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe aus.

Der größere Radius der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe mit dem Copolymer **P6** von 56 nm im Vergleich zu dem statistischen Copolymer **P10** könnte darauf zurückzuführen sein, dass das weniger stark wechselwirkende Comonomer NVP nicht an der Partikeloberfläche gehalten werden kann. Dadurch treten weitere Schlaufen auf und der Radius ist somit größer.

Beim AB-Diblockcopolymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P57** ist der gemessene Radius nach 3 h mit 50 nm etwas geringer als der berechnete Radius. Mit zunehmender Messzeit steigt der Radius zunächst auf 62 nm und sinkt nach 20 h auf 27 nm ab. Der geringere Radius nach 3 h ist darauf zurückzuführen, dass sich der NVF Block des Copolymers **P57** auf der Partikeloberfläche anlagert und so den gemessenen Radius der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe reduziert. Mit der Zeit rearrangieren sich die Polymerketten auf der Partikeloberfläche. Sie lösen sich leicht von der Oberfläche, wodurch der hydrodynamische Radius ansteigt. Der Radius von 27 nm deutet daraufhin, dass die Partikel nicht mehr dispergiert vorliegen und lediglich Polymer gemessen wird.

Bei den AB-Diblockcopolymeren $P(\text{AMPS-}b\text{-AAPTAC})$ **P62** und **P63** ist, unabhängig vom Molekulargewicht, ein vergleichbarer Trend der Radien, wie in Tabelle 4-7 dargestellt, zu beobachten. Die ca. 3 nm kleineren hydrodynamischen Radien nach 3 h im Vergleich zu den berechneten Radien sind, wie beim Polymer $P(\text{AMPS-}b\text{-NVF})_{A1, 250}$ **P63**, auf die Anlagerung des B-Blocks zurückzuführen. Jedoch sind bei diesen Copolymeren nach 11 h geringere Radien als nach 3 h zu beobachten. Im Gegensatz zum NVF löst sich der Block nicht ab, sondern lagert sich dichter bzw. zu einem größeren Anteil an der Oberfläche an. Das entsprechende Blocksegment B wird stärker an die Partikeloberfläche adsorbiert. Nach 20 h wird der Radius größer, dies könnte auf ein Ablösen und startende Agglomerationsbildung hindeuten.

Hydrodynamische Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S

Neben der Beurteilung der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S wird der Einfluss der unterschiedlichen Copolymerstrukturen auf die Dispergierung der Cu(II)S Partikel untersucht. In Abbildung 4-28 sind die hydrodynamischen Radien der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S dargestellt.

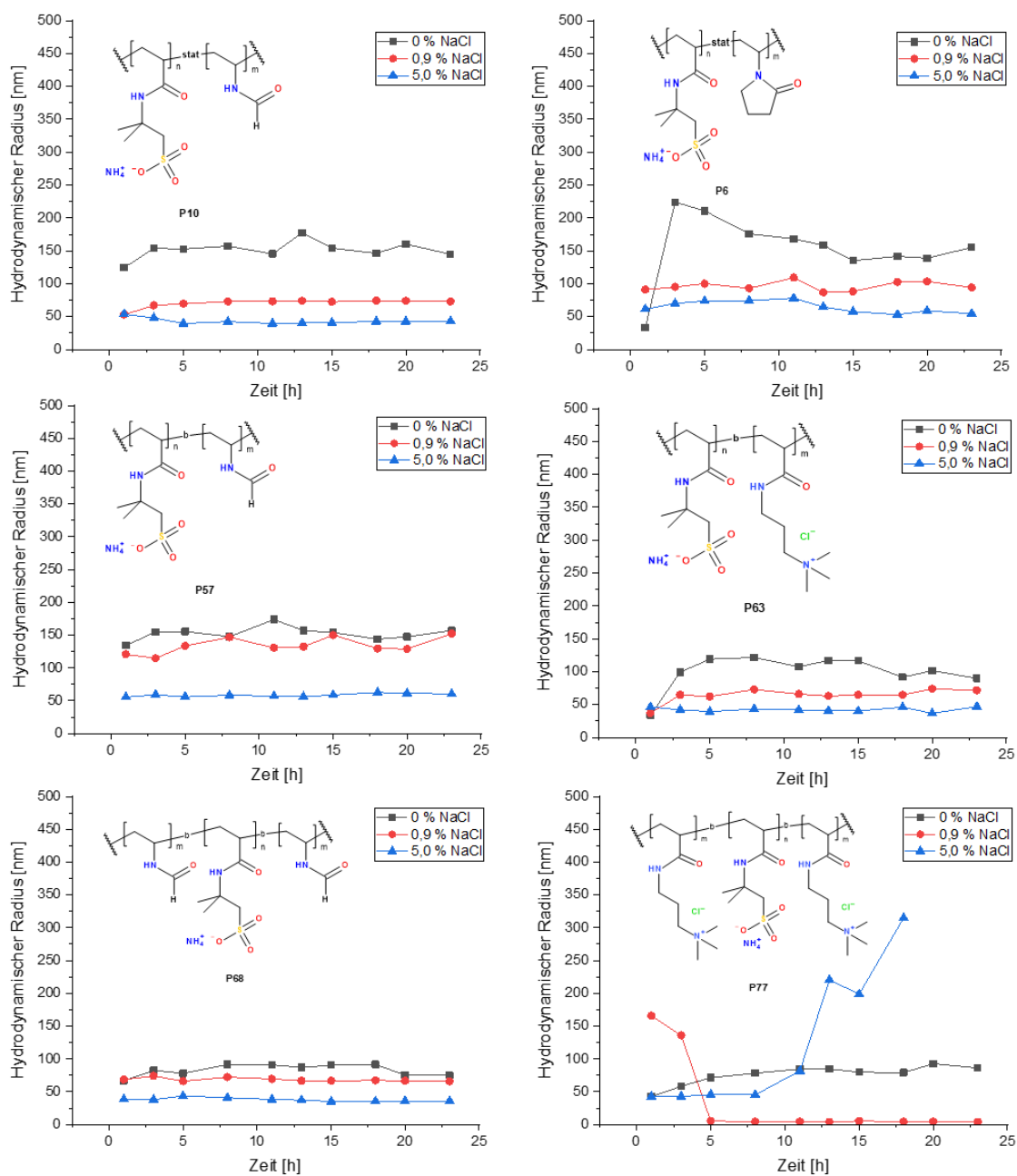


Abbildung 4-28: Hydrodynamische Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S mit verschiedenen Polymerstrukturen bei unterschiedlicher Salzkonzentration.

Im Gegensatz zu den Fe(II)S Polymer-Partikel-Komplexen sind in 5 %iger NaCl-Lösung weniger Unterschiede im Dispergierverhalten hinsichtlich Salzkonzentration und Polymerstruktur zu sehen. Die hydrodynamischen Radien liegen in 5 %iger NaCl-Lösung bei ca. 50 nm. Lediglich beim statistischen Copolymer P(AMPS-*stat*-NVP)₆ **P6** liegt ein Radius von ca. 80 nm vor.

Bei dem BAB-Triblockcopolymer P(AAPTAC-*b*-AMPS-*b*-AAPTAC) **P77** steigt der Radius nach 11 h, aufgrund von Agglomeratbildung, von 50 nm auf größer 100 nm an. Bei geringeren Salzkonzentrationen liegen die Radien zwischen 100 und 150 nm, unabhängig von der Polymerstruktur.

In Tabelle 4-8 sind die berechneten und gemessenen Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S für ausgewählte Polymerstrukturen dargestellt, welche die größten Unterschiede in Abhängigkeit von Molekulargewicht, Polymerstruktur und Comonomer B bei den zuvor diskutierten DLS-Messungen aufzeigen.

Tabelle 4-8: Vergleich der gemessenen und berechneten Radien der Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S in 5 %iger NaCl-Lösung.

Polymer	Radius Polymer [nm]	Radius Sulfid-partikel ¹ [nm]	Berechneter Radius [nm]	Hydrodynamischer Radius Polymer-Partikel-Komplex nach		
				3 h [nm]	11 h [nm]	20 h [nm]
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _{<i>b</i>} P6	26,1	5	57,2	70,1	78,1	58,9
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF) _{<i>b</i>} P10	26,2	5	57,4	48,2	39,7	42,6
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A1, 250} P57	25,7	5	56,4	59,1	57,2	61,3
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 250} P63	16,4	5	37,8	42,2	41,9	36,9

¹ Annahme, dass Partikel ca. 5 nm Radius betragen analog TEM-Messungen.

Die auftretenden Radien der Polymer-Partikel-Komplexe mit dem Copolymer **P6** liegen über dem berechneten Radius. Dies ist auf eine geringere Wechselwirkung mit der Cu(II)S Partikeloberfläche und die somit geringere Stabilisierung zurückzuführen. Das statistische Copolymer **P10** weist, wie bei den Fe(II)S Polymer-Partikel-Komplexen, einen geringeren Radius von 48 nm nach 3 h im Vergleich zum berechneten Radius auf. Dies ist auf das Adsorptionsverhalten der statistischen Copolymere in Schlaufen zurückzuführen.

Bei den AB-Diblockcopolymeren **P57** und **P63** stimmen die Radien gut mit den berechneten Radien überein. Der Anstieg des Radius von 57 nm auf 61 nm nach 20 h bei dem Copolymer **P57** mit NVF ist auf die startende Agglomeration zurückzuführen.

Die Verringerung des Radius von 42 nm auf 37 nm nach 20 h bei dem Copolymer **P63** mit AAPTAC wird, wie zuvor bei den Fe(II)S Polymer-Partikel-Komplexen, durch die Anlagerung des AAPTAC-Blocks auf die Sulfidoberfläche verursacht.

Die Ergebnisse der DLS-Messungen zeigen die Stabilität der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe und geben einen Hinweis auf den Dispergiermechanismus. Die Partikelform, in Abhängigkeit vom Stadium des Partikelwachstums, lässt sich mittels DLS jedoch nicht bestimmen. Dies ist lediglich über statische Lichtstreuung (SLS) möglich. Da hier jedoch keine genauen dn/dc Werte der Polymer-Partikel-Komplexe vorliegen, ist eine aussagekräftige Auswertung der Messung nicht möglich.

Die berechneten Radien zeigen, dass die Modellvorstellung eines sternförmig stabilisierten Polymer-Partikel-Komplexes bei den AB-Blockcopolymeren bei Cu(II)S und Fe(II)S Partikeln zutreffend ist. Bei den statistischen Copolymeren weicht die Berechnung jedoch stark ab. Aufgrund des geringen Radius ist davon auszugehen, dass das statistische Copolymer die entsprechenden Partikel in Schlaufen umhüllt. Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten werden in weiterführenden Analysen über QCM-D (s. Kapitel 5.2.2) ermittelt.

4.3 Zusammenfassung

Die zuvor synthetisierten, unterschiedlichen Copolymerstrukturen der anionischen Polyelektrolyte und Polyampholyte wurden hinsichtlich ihrer Dispergierleistung von Fe(II)S bzw. Cu(II)S Partikeln beurteilt sowie die Ausbildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die gebildeten Primärpartikel lediglich über Cryo-TEM hinsichtlich ihrer Morphologie charakterisiert werden können. Mit der herkömmlichen TEM-Technik konnte das Dispergierverhalten der unterschiedlichen Copolymerstrukturen beurteilt werden, jedoch keine genaue Aussage zu Stabilität und Morphologie der gebildeten Sulfidpartikel getroffen werden. Bei hoher Ionenstärke neigen die Sulfidpartikel zur Agglomeration und Netzwerkbildung aufgrund der geringen Abschirmung. Dies kann bei hoher Ionenstärke durch Polymerzusatz unterbunden werden.

Hierbei konnten ebenfalls Unterschiede zwischen den Cu(II)S und Fe(II)S Partikeln festgestellt werden. Aufgrund der geringeren Oberflächenladung sind die Cu(II)S Partikel im Gegensatz zu den Fe(II)S Partikeln kleiner. Die Größe der Sulfidpartikel ist bei geringer Ionenstärke kleiner, jedoch bilden sich keine stabilen Polymer-Partikel-Komplexe aus. Je stabiler die Polymer-Partikel-Komplexe sind, desto kleiner sind die auftretenden Sulfidpartikel. Die Stabilität der Dispergierung wird durch die Stärke der Wechselwirkung und der Polymerstruktur beeinflusst. Hierbei zeigte sich, dass die Copolymerstruktur neben der Ionenstärke einen signifikanten Einfluss auf die Partikelmorphologie ausübt. Bei hoher Ionenstärke bildet sich bei Fe(II)S direkt die kubische, sphärische Kristallstruktur Pyrit aus, wohingegen bei geringer Ionenstärke zunächst die blättchenförmige Kristallstruktur Mackinawit auftritt. Durch Zusatz der statistischen Copolymere wird die blättchenförmige Kristallstruktur zurückgedrängt und es entstehen sphärische Partikel. In Abhängigkeit vom Dispergierungsgrad und der Ionenstärke wird vermutet, dass das Partikelwachstum von blättchenförmigen zu kugelförmigen Strukturen abläuft. Durch die Verwendung von einem AB-Diblockcopolymer kann jedoch die blättchenförmige Kristallstruktur stabilisiert werden.

Zur Beurteilung der Zusammensetzung der stabil dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe wurden die hydrodynamischen Radien der unterschiedlichen Copolymerstrukturen vermessen.

Hierbei zeigte sich, dass mit zunehmender Ionenstärke die hydrodynamischen Radien der Polymere geringer werden, da eine stärkere Abschirmung vorliegt und somit ein geringes Volumen eingenommen wird. Bei den anionischen Polyelektrolyten konnte eine geringere Abnahme des Radius im Vergleich zu den Polyampholyten bei Erhöhung der Salzkonzentration über DLS gemessen werden. Dies ist auf die erhöhte Ladungsdichte im Polyampholyten zurückzuführen, welche auch einen Einfluss auf die Stabilität der Polymer-Partikel-Komplexe ausübt.

Die Berechnung der Zusammensetzung der Polymer-Partikel-Komplexe zeigte, dass die statistischen Copolymere um die Sulfidpartikel herum adsorbiert sind, da die gemessenen Radien niedriger sind als die berechneten. Bei den AB-Diblockcopolymeren bestätigte die Berechnung, dass es sich um eine sternförmige Stabilisierung der Partikel handelt. Die Radien der BAB-Triblockcopolymere sind größer als die erwarteten Polymer-Partikel-Komplexe des einfachen Kugelmodells aus Abbildung 4-27. Dies deutet auf Überbrückungseffekte zwischen den Sulfidpartikeln hin.

Die Ausbildung stabil dispergierter Polymer-Partikel-Komplexe erfolgt bei den anionischen Polyelektrolytsystemen mit den AB-Diblockcopolymeren am besten. Hierbei lagen die höchsten Dispergierleistungen der Fe(II)S und Cu(II)S Partikel vor. Ebenfalls konnte eine stabile Dispergierung mit dem statistischen Copolymer aus AMPS und NVF erzielt werden, da es sich hierbei ebenfalls um eine blockartige Copolymerstruktur handelt. Die DLS-Messungen zeigten zusätzlich, dass die anionischen Polyelektrolyte gegenüber den Polyampholyten auch bei geringerer Ionenstärke stabile Polymer-Partikel-Komplexe ausbilden. Bei geringerer Ionenstärke treten verstärkte intramolekulare Wechselwirkungen auf, sodass eine elektrosterische Stabilisierung unterbunden wird. Da die intramolekularen Wechselwirkungen bei den anionischen Polyelektrolyten geringer sind bzw. lediglich Abstoßungskräfte vorliegen, sind diese auch bei geringen Salzkonzentrationen wirksam. Die Stabilität wird durch die Copolymerstruktur verbessert, wenn sich eine sternförmige Ausrichtung der Blockcopolymere ausbilden kann. Die Stabilität der Dispergierung liegt bei den BAB-Triblockcopolymeren im Vergleich zu den AB-Diblockcopolymeren niedriger.

In Kombination mit der Bestimmung der auftretenden hydrodynamischen Radien, kann davon ausgegangen werden, dass die BAB-Triblockcopolymere zu Überbrückung der Sulfidpartikel führen. Die so entstehenden größeren Polymer-Partikel-Komplexe weisen zunächst eine stabile Dispergierung auf, jedoch Flocken diese durch Überbrückung aus und es entstehen Agglomerate. In weiterer Arbeit kann überprüft werden, ob eine Überbrückung durch eine stabilere Adsorption der B Blöcke auf der Sulfidoberfläche verhindert werden kann. Die Stoffmenge der B Blöcke wurde bei den synthetisierten BAB-Triblockcopolymeren nicht verändert. In weiterer Arbeit könnte dieser erhöht werden, um die Stabilität der Adsorption zu untersuchen.

Die Polyampholyte zeigten bei geringeren Salzkonzentrationen frühzeitige Agglomerationsbildung, da diese die Ionenstärke im System erhöhen und so zur Koagulation beitragen sowie intramolekulare Wechselwirkung eingehen und so keine Dispergierung ermöglichen. Mit DADMAC wiesen die statistischen Copolymere im Vergleich zu den Blockcopolymeren die höheren Dispergierleistungen auf. Dies könnte an dem erhöhten Molekulargewicht liegen, da über CRP bei den Blockcopolymeren keine hohen Molekulargewichte erzielt werden konnten. Bei dem Polyampholyten mit AAPTAC wurden die höchsten Dispergierleistungen mit den AB-Diblockcopolymeren erzielt. Die statistischen Copolymere konnten unabhängig vom Polymerisationsprozess die Sulfidpartikel nicht dispergiert in Lösung halten. Dies ist auf die Copolymerstruktur, welche einem statistischen Einbau der Comonomere entspricht, zurückzuführen. Bei den BAB-Triblockcopolymeren der Polyampholyte lag eine erhöhte Dispergierleistung vor, da sich hier bei starker Affinität zur Sulfidoberfläche die Polymere in Schlaufen auf der Oberfläche adsorbieren. Somit kommt es zu keinen Überbrückungen und Ausflocken der Sulfidpartikel.

Die geringere Dispergierleistung der statistischen Copolymere, sowie BAB-Triblockcopolymere im Vergleich zu den AB-Diblockcopolymeren ist somit auf die geringere elektrosterische Stabilisierung zurückzuführen, da keine sternförmige Ausrichtung der Polymerketten möglich ist. Abhängig von der Wechselwirkungsstärke liegen die Blockanteile B zu einem größeren Anteil auf der Sulfidoberfläche adsorbiert vor und erzielen so stabiler dispergierte Polymer-Partikel-Komplexe. Des Weiteren ist eine Molekulargewichtsabhängigkeit zu beobachten.

Copolymere mit geringeren Molekulargewichten neigen schneller zur Destabilisierung, da der Anteil der elektrosterischen Stabilisierung vermindert ist. Die elektrosterische Stabilisierung der Sulfidpartikel durch die untersuchten Copolymerstrukturen ist nur bei hoher Ionenstärke möglich, da die Abstoßungskräfte der Polymere untereinander durch eine vollständige Abschirmung unterbunden sind und so stabile Polymer-Partikel-Komplexe ausgebildet werden können. Eine effektive Stabilisierung ist bei geringerer Ionenstärke lediglich mit den AB-Diblockcopolymerstrukturen möglich, da diese eine hohe Affinität zur Sulfidoberfläche aufzeigen. Um die Stärke dieser Wechselwirkung zu beurteilen, soll in Kapitel 6 die Interaktion zwischen den synthetisierten Copolymerstrukturen und den Sulfidpartikel quantifiziert werden.

5 Quantifizierung Interaktionen innerhalb der *in-situ* erzeugten Polymer-Partikel-Komplexe

5.1 Einleitung

Die Beurteilung der Stabilität der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe soll über die Quantifizierung der Interaktionen zwischen den Sulfidpartikeln und den verwendeten Copolymerstrukturen erfolgen. Dabei sollen die thermodynamischen Eigenschaften, welche bei der Dispergierung auftreten, sowie die kinetischen Vorgänge während der Ausbildung der Polymer-Partikel-Komplexe quantifiziert werden. Neben den bereits bestimmten Dispergierleistungen sowie dem Aufbau der Polymer-Partikel-Komplexe soll über die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) ^[135] die Wechselwirkungsenthalpie ermittelt werden. Über die Quantifizierung der Wechselwirkung kann die tatsächliche Stabilität der Polymer-Partikel-Komplexe ermittelt und so ein Rückschluss auf die Effektivität unterschiedlicher Copolymerstrukturen geschlossen werden. Die ITC liefert thermodynamische Daten, um Aussage über die Bindungsenthalpie und Bindungsaffinität zu treffen ^[135]. Des Weiteren soll das Adsorptionsverhalten der Copolymerstrukturen auf die Sulfidoberflächen bestimmt werden. Dazu sollen die kinetischen Wechselwirkungen über die Quarzkristall-Mikrowaage (QCM-D) ^[136] ermittelt werden. Dies soll Rückschlüsse auf das kinetische Verhalten der Copolymerstrukturen ermöglichen. Mittels QCM-D können Aussagen zu einem Modell der Affinität von Polymeren an definierten Oberflächen getroffen werden.

Ziel der Quantifizierung der Interaktionen innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe ist, den Dispergiermechanismus der Polyelektrolytsysteme in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und Polymerstruktur zu beschreiben, um die Systeme besser modifizieren zu können. Die Untersuchungen werden im wässrigen Medium, jeweils in vollentsalztem Wasser und in 5 %iger NaCl-Lösung durchgeführt, um den Einfluss der Ionenstärke bei vollständiger elektrostatischer Abschirmung und ohne zusätzliche Elektrolytkonzentration zu beurteilen.

5.2 Diskussion Quantifizierung Interaktion von Partikel und Polymer

5.2.1 Bestimmung der thermodynamischen Wechselwirkungen innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe

Zur Bestimmung der thermodynamischen Interaktionen innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe wird die isotherme Titrationskalorimetrie verwendet. Da es sich hierbei um ein kolloid-disperses System handelt, ist zunächst eine Stabilisierung der entstehenden Komplexe notwendig, um eine Quantifizierung der Interaktionen zu ermöglichen. Die Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC, *engl. isothermal titration calorimetry*) ermöglicht die Bestimmung der thermodynamischen Prozesse bei der Ausbildung von Komplexen bei einer konstanten Temperatur. Hierbei wird eine Ligandlösung in eine Substratlösung titriert und die auftretenden Interaktionen ermittelt.

Das Messprinzip der ITC beruht auf dem Anpassen der Temperatur der adiabatisch ummantelten Mess- und Referenzzelle, welche durch den Wärmefluss erforderlich wird, der bei jedem Titrationsschritt auftritt. Die Veränderung der Wärme wird als elektrische Energie aufgezeichnet. Die Titration erfolgt automatisch. Essenziell ist eine schnelle Durchmischung der Zelle, um die entstehende oder benötigte Wärme abbilden zu können. In der nachfolgenden Abbildung ist eine typische ITC Kurve mit Auswertung dargestellt.

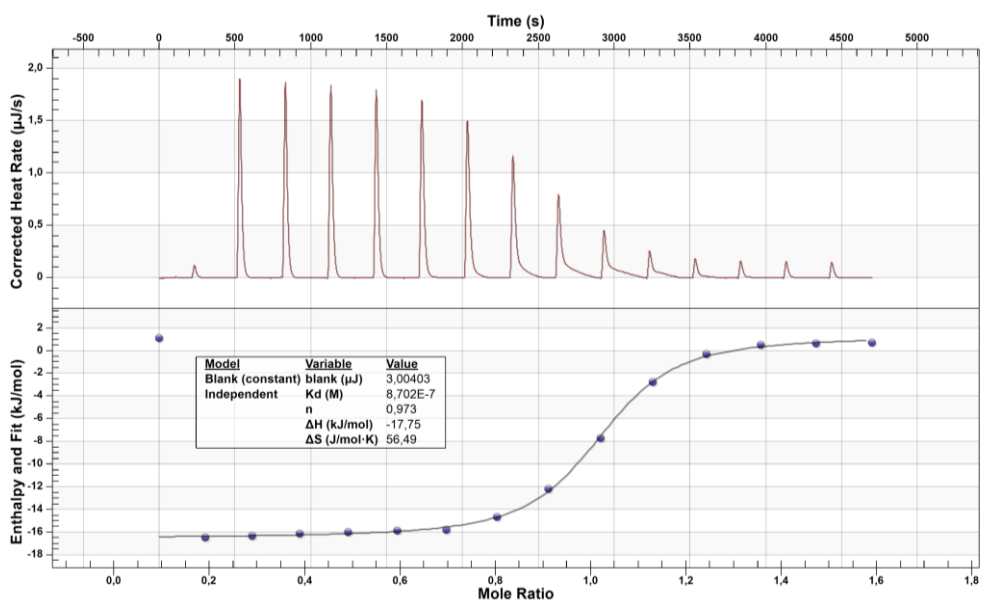


Abbildung 5-1: Typische ITC Kurve.

Die auftretende Temperaturänderung in Form der elektrischen Energie wird gegen die Zeit aufgetragen und zur Berechnung der Bindungsenthalpie und Bindungsaffinität benötigt (s. Abbildung 5-1 oben). Die kumulierte Fläche der Titrationschritte ergibt die Gesamtenthalpie ΔH der bestimmten Wechselwirkung. Über das Konzentrationsverhältnis der Ligand und Substratlösung wird das molare Verhältnis errechnet, welches gegen die Enthalpie aufgetragen wird (s. Abbildung 5-1 unten). Dabei tritt im Idealfall eine sigmoidale Kurve auf, wie in Abbildung 5-1 zu sehen ist. Eine sigmoidale Kurve entspricht einer S-förmigen Kurve mit einem Wendepunkt. Über die Tangente am Wendepunkt wird die Bindungskonstante K_a ermittelt. Diese gibt die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsvorgangs an. Mittels der Van't Hoff-Gleichung und der Gleichgewichtskonstanten kann wie folgt die freie Gibbs Energie ΔG berechnet werden ^[55].

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad \text{Gl. 11}$$

Mittels der nun bekannten freien Gibbs Energie ΔG und der ermittelten Enthalpie ΔH wird über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung analog Gleichung 15 die Entropie ΔS des Systems berechnet ^[55].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{Gl. 12}$$

Mit der ITC können die thermodynamischen Parameter des zu betrachtenden Systems ermittelt werden, um die auftretenden Prozesse beurteilen zu können.
[137a,135,138,139,137b,55]

5.2.1.1 Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe zur Bestimmung der Interaktionen

Die Analyse der Interaktion der Polymere mit Sulfidpartikeln wird mittels ITC zur Bestimmung der Bindungs- und Bildungsenergien der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe durchgeführt. Die ITC Messungen werden mit der NanoITC der Fa. TA Instruments durchgeführt. Die Messung ermöglicht die Bestimmung der Bindungskonstante K_d sowie der Enthalpie ΔH , Entropie ΔS und freien Gibbs Energie ΔG . Hierfür erfolgt eine inkrementelle Titration der Polymerlösung in die in der Zelle vorliegenden Sulfidpartikel. Zur Berechnung müssen die genauen Stoffmengen des Liganden (Polymerlösung) und des Substrates (Sulfidpartikel) bekannt sein.

Gemessen wird die Wechselwirkungsenthalpie zwischen der Oberfläche der Sulfidpartikel und den wechselwirkenden funktionellen Gruppen der unterschiedlichen Copolymerstrukturen. Da die Belegung der Partikel mit den Copolymeren sowie die Anzahl der oberflächenaktiven Zentren nicht bekannt ist, muss zunächst eine Methode ausgearbeitet werden, mit welcher die Interaktionen bestimmt werden können.

Die Methodenentwicklung wird mit dem statistischen Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10** durchgeführt, da dieses im Dispergierungstest (s. Kapitel 4.2.1) sehr gute Dispergierleistungen mit größer 95 % erzielt. Um eine stabile Dispergierung der Polymer-Partikel-Komplexe zu erzielen, ist mit diesem Polymer **P10** eine minimale Konzentration von 100 mg/L Polymer zur Dispergierung von 0,9 mM Fe(II)S Partikeln notwendig.

Die Polymerkonzentration von 100 mg/L entspricht einer Molarität von 0,5 mM bezogen auf Wiederholungseinheiten von Comonomer A und Comonomer B im Polymer. Dies errechnet sich aus dem molaren Anteil der Comonomere, welche zur Polymerisation eingesetzt wurden. Dieses Konzentrationsverhältnis wird als Ausgangskonzentration für die nachfolgende Methodenentwicklung verwendet.

In Abbildung 5-2 sind die kalorimetrischen Auswertungen der unterschiedlichen Partikelkonzentration der isothermen Titration mit 0,5 mM des Copolymers **P10** dargestellt.

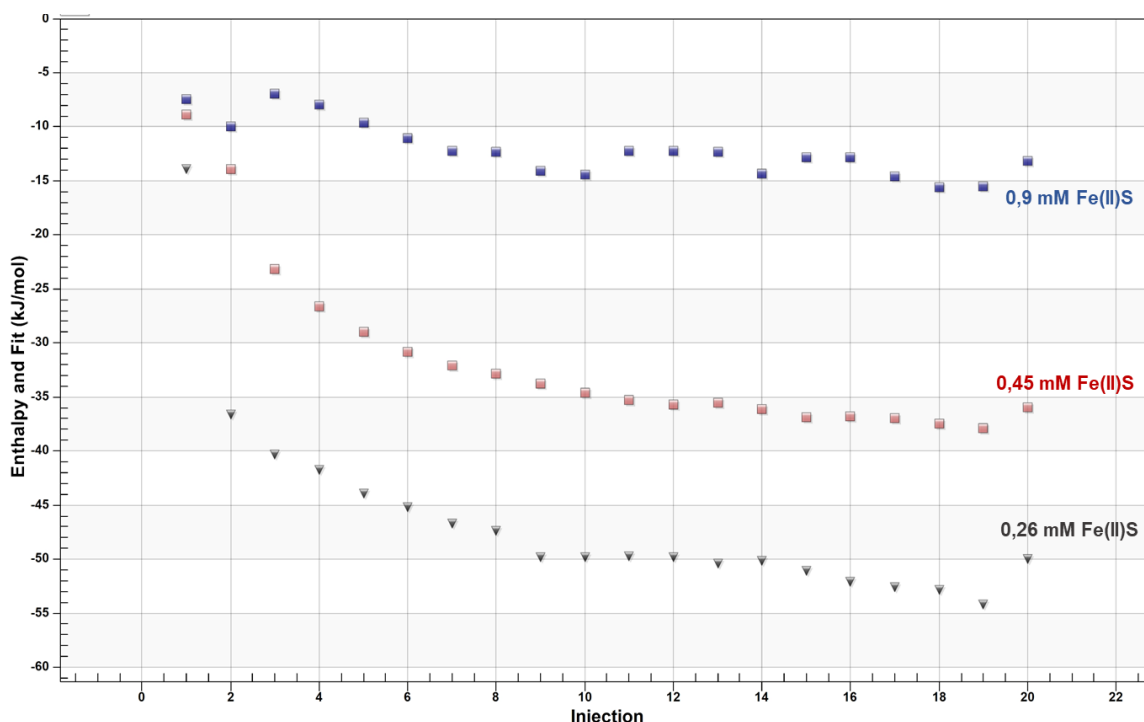


Abbildung 5-2: ITC Auswertung des Copolymers $P(\text{AMPS-stat-NVF})_b \mathbf{P10}$ (0,5 mM in 5 %iger NaCl-Lösung) mit unterschiedlichen Konzentrationen an Fe(II)S Partikeln.

Um die Bindungsenergien innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe bestimmen zu können, muss während der Titration der Kurvenverlauf einer entsprechen. Wie in Abbildung 5-2 zu sehen, zeigen die einzelnen Titrations mit 0,5 mM Polymer **P10** und den Fe(II)S Partikeln mit 0,9 mM, 0,45 mM sowie 0,26 mM keine vollständigen Kurvenverlauf einer Sigmoidfunktion. Demnach ist das Verhältnis zu aktiven Bindungsstellen auf der Sulfidoberfläche und wechselwirkenden funktionellen Gruppen im Polymer nicht ausreichend, um die Interaktionen bestimmen zu können.

Bei den geringeren Fe(II)S Konzentration mit 0,45 mM und 0,26 mM ist bei den ersten Titrationsschritten ein Anstieg der Exothermie pro Injektion zu sehen, jedoch ist ein Wendepunkt bei den Titrationskurven nicht eindeutig identifizierbar. Ab dem 10 Titrationsschritt bildet sich ein nahezu konstantes Plateau aus, was auf keine weitere Interaktion schließen lässt. Da jedoch keine eindeutige sigmoidale Kurve zu erkennen ist, wird das Partikel zu Polymer Verhältnis erhöht. Die Experimente mit 1 mM Copolymer **P10** (nicht dargestellt) weisen ebenfalls keine eindeutige sigmoidale Kurve auf.

Die Ursache für den nicht eindeutig ersichtlichen Wendepunkt der Sigmoidfunktion könnte eine sehr schnelle Reaktion bzw. starke Interaktion des Polymers mit den Sulfidpartikeln sein, weshalb die sehr kleine Bindungskonstante nicht abbildbar ist. Zur Verbesserung des Bindungsverhältnisses wird die Polymerkonzentration auf 5 mM erhöht. Hierbei ist bei der Blindwerttitration des Copolymers **P10** (s. Abbildung 5-3) ein endothermer Anstieg der Titrationsen ab dem 12. Titrationschritt zu vermerken, wodurch eine sigmoidale Kurve auftritt.

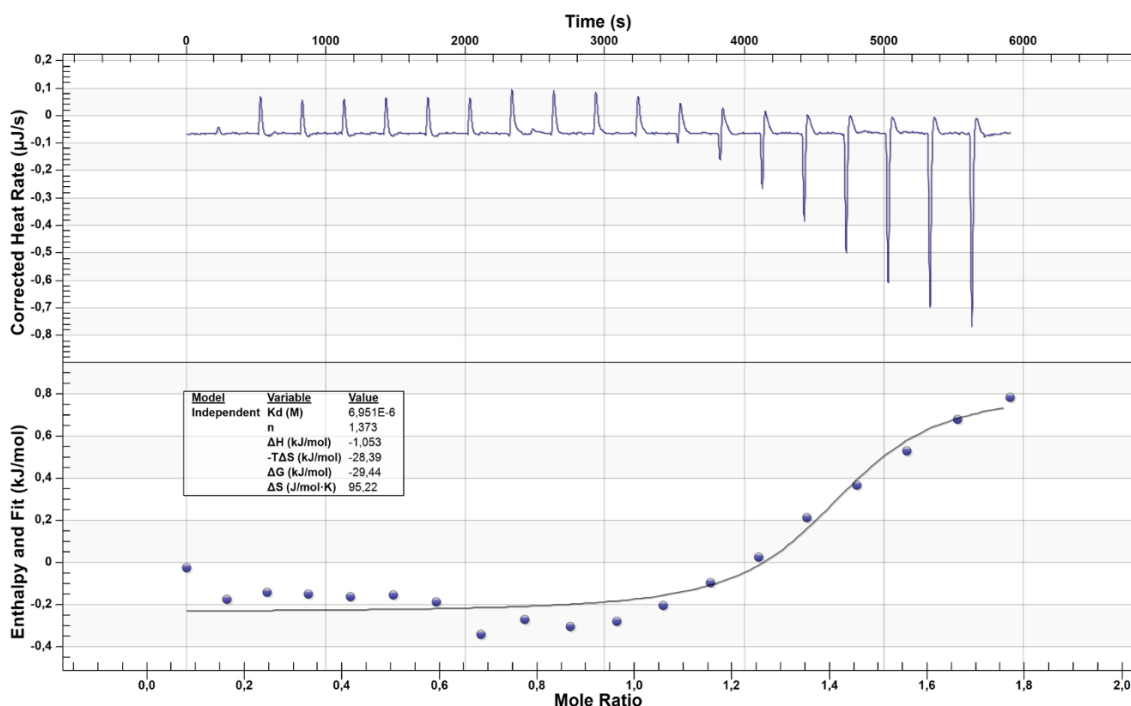


Abbildung 5-3: ITC Messung zur Ermittlung der Komplexbildung des Copolymers $P(\text{AMPS-stat-NVF})_b$ **P10**.

Die Ausbildung der sigmoidalen Kurve ist auf die Veränderung innerhalb des Polymersystems zurückzuführen.

Die Veränderung stellt eine intramolekulare Polymer-Polymerwechselwirkung, vergleichbar einer kritischen Mizellenkonzentration (CMC), dar^[138]. Ab dieser Konzentration löst sich das Polymer nicht frei in dem Lösungsmittel, sondern bildet eine Art Mizelle oder Polymer-Polymer-Komplexen bzw. interagiert mit sich selbst. Die Enthalpie ΔH beträgt -1,1 kJ/mol und liegt innerhalb der Größenordnung von Mizellbildungsenthalpien^[139].

Die Zunahme der Entropie ΔS um $95 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ist auf die freiere Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen, da sich die Polymere zu Komplexen bilden und so das hydrodynamische Volumen reduziert ist. [140,139,52]

Die intramolekulare Polymer-Polymerwechselwirkung kann den Interaktionsprozess mit den Sulfidpartikeln stören bzw. verfälschen. Da dieses Phänomen jedoch auch von der Ionenstärke, den entsprechenden Coulomb-Wechselwirkungen und den vorliegenden Partikeln abhängig ist, kann es Bereiche geben, in denen diese intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Polymeren gar nicht stattfindet. Um sicherzustellen, dass dies keine Interferenz verursacht, muss unterhalb der entsprechenden Konzentration gearbeitet werden. Die Auswertung dieser Titration ergibt eine Konzentration von $1,3 \text{ mM}$, ab welcher die Polymere zu intramolekularen Wechselwirkungen und Komplexbildungen neigen. Die Ligandkonzentration der Polymere muss somit unterhalb von $1,3 \text{ mM}$ liegen.

Da die kalorimetrische Bestimmung nicht in einer homogenen Lösung, sondern einem dispersen System durchgeführt wird, können die dispergierten Sulfidpartikel ebenfalls die Bindungsenergiebestimmung beeinflussen. Um zu verstehen, welchen Einfluss die Sulfidpartikel selbst bei der ITC Messung haben, werden Experimente mit reinen, *in-situ* erzeugten Fe(II)S Partikeln durchgeführt. Als Ligand wird die durchgängige Phase, die 5 %ige NaCl-Lösung, zutitriert. Um die Veränderung mit der Zeit auszuwerten, werden die Partikel direkt nach der Bildung, nach $2,5 \text{ h}$ und nach 5 h vermessen. Die entsprechenden kalorimetrischen Auswertungen sind in Abbildung 5-4 aufgezeigt.

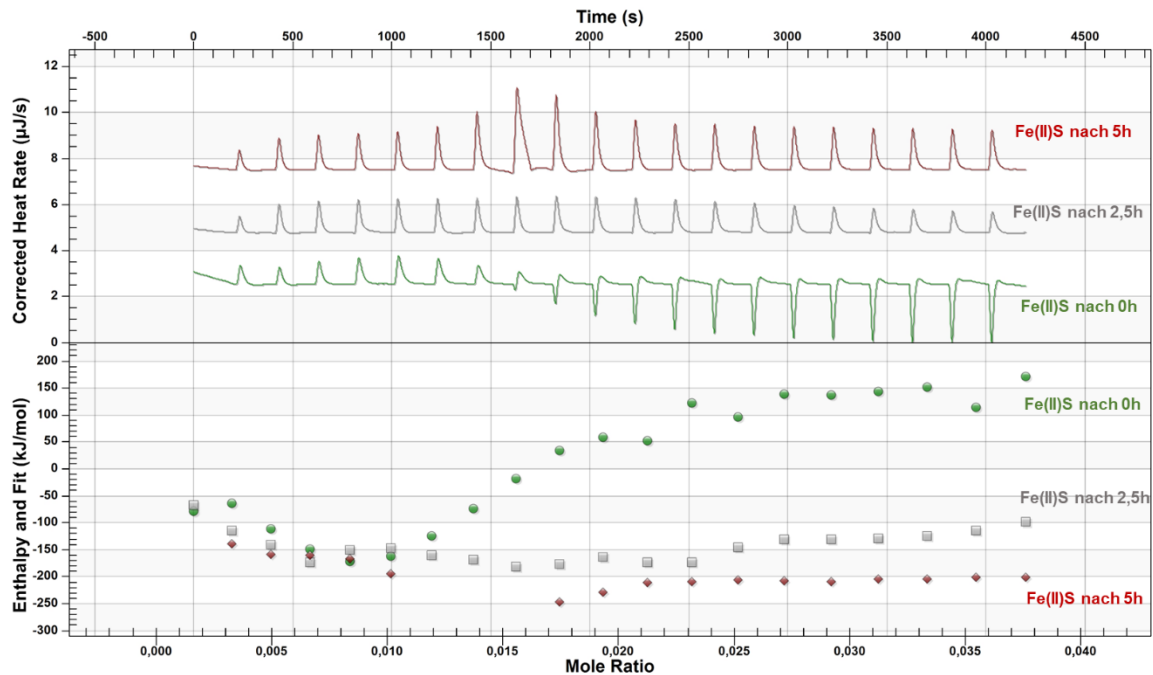


Abbildung 5-4: ITC Messung zur Beurteilung des Agglomerationsverhaltens von 0,9 mM Fe(II)S direkt nach 2,5 h nach und 5 h nach der in-situ Partikelerzeugung in 5 %iger NaCl-Lösung.

Die in Abbildung 5-4 dargestellten ITC Messungen zeigen, dass die ersten Titrationschritte deckungsgleich sind, sich im weiteren Verlauf jedoch stark unterscheiden. Insbesondere die frisch erzeugten Partikel (grüne Kurve) weisen einen endothermen Wärmefluss nach weiteren Titrationschritten auf. Bei den nach 5 h vermessenen Partikeln (rote Kurve) ist im Vergleich zu den nach 2,5 h vermessenen Partikeln (graue Kurve) ein leicht höherer exothermer Wärmefluss zu sehen. Mit Alterung der Sulfidpartikel verändert sich die Wärmemenge über die Titrationskurve weniger. Die auftretende exotherme Enthalpie bei den frisch *in-situ* erzeugten Sulfidpartikeln (grüne Kurve) ist auf Agglomeration zurückzuführen. Um dies zu vermeiden, könnte die Titration mit gealterten, bereits agglomerierten Partikeln durchgeführt werden. Da jedoch bei veränderten Systembedingungen nicht klar ist, ab welchem Zeitpunkt ein thermodynamisch stabiles System ausgebildet hat, muss die Agglomeration auf eine andere Weise unterbunden werden. Dazu ist in Abbildung 5-5 ein Versuch mit Vor-dispergierung der Sulfidpartikel dargestellt.

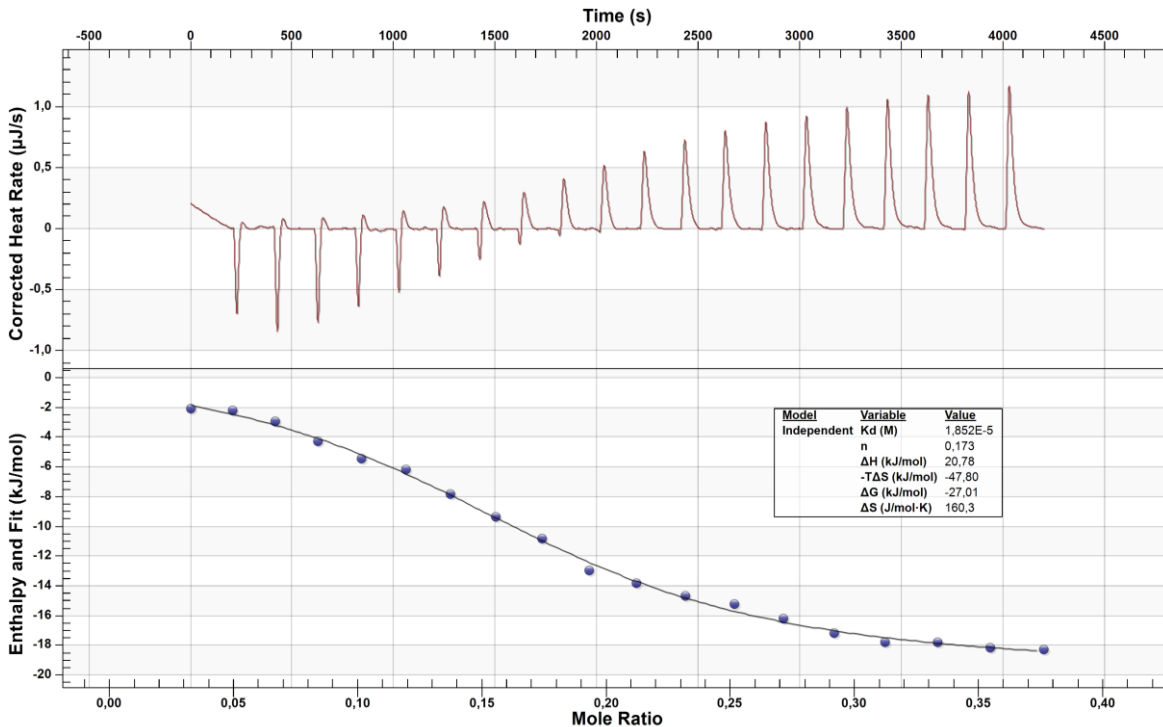


Abbildung 5-5: ITC Messung des Copolymers $P(\text{AMPS-stat-NVF})_b$ **P10** (1 mM in 5 %iger NaCl-Lösung) mit 0,9 mM Fe(II)S mit 0,05 mM **P10** vordispersiert.

Die Messung der vordispersierten Fe(II)S Probe zeigt einen klassischen sigmoidalen Kurvenverlauf. Die Sulfidpartikel sind mit 5 % der verwendeten Polymerlösung **P10** stabilisiert, um deren Agglomeration zu verhindern. Mit einer solch geringen Konzentration kann keine vollständige Bedeckung der Sulfidoberfläche und Belegung aller Bindungsstellen erfolgen, sodass weiterhin über ITC die Bindungsenergien ermittelt werden können. Bei der Berechnung der Belegungsstellen muss die zugesetzte Polymerlösung durch ein Standardadditionsverfahren herausgerechnet werden.

Die Bindungsenthalpie zwischen den Fe(II)S Partikeln und dem Copolymer **P10** der mit 5 % Polymer vordispersierten Sulfidpartikelprobe beträgt 20,8 kJ/mol mit einer berechneten Entropie von 160 J/mol·K. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG beträgt -27 kJ/mol. Folglich läuft die Interaktion der Sulfidpartikel mit dem Polymer freiwillig ab.

Um die Genauigkeit der Bindungsenergiebestimmung der vordispersierten Fe(II)S Partikel mit dem Copolymer **P10** zu überprüfen, sind in Tabelle 5-1 die Enthalpie ΔH , Entropie ΔS , Bindungskonstante K_d und stöchiometrische Bindungsverhältnis n der Wiederholungsmessung dargestellt.

Tabelle 5-1: ITC Auswertung der Interaktion zwischen dem statistischen Copolymer **P10** (1 mM) und den vordispersierten Fe(II)S Partikeln (0,9 mM) in 5 %iger NaCl-Lösung.

Messung	1	2	3	4	5	6	7	Mittelwert	Standard-abweichung
ΔH [kJ/mol]	20,8	16,4	12,0	14,2	17,9	14,2	14,9	15,8	2,7
ΔS [J/mol*K]	160,3	166,8	154,3	151,2	165,6	135,0	177,9	158,7	12,7
ΔG [kJ/mol]	-27,0	-33,3	-34,0	-30,9	-31,4	-26,1	-38,1	-31,5	3,8
K_d [10^{-6}]	18,5	1,44	1,09	3,84	3,07	26,9	0,21	7,86	9,71
n [-]	0,17	0,16	0,12	0,14	0,15	0,17	0,03	0,13	0,05

Die Interaktion zwischen diesem statistischen Copolymer **P10** und den *in-situ* erzeugten Copolymeren ist ein endothermer Vorgang, bei welchem eine Enthalpie ΔH von $15,8 \pm 2,7$ kJ/mol benötigt wird. Die Entropie ΔS beträgt $158,7 \pm 12,7$ kJ/mol*K. Die Bindungskonstante K_d weist eine sehr hohe Standardabweichung auf. Dies ist auf die Extrapolation der Werte sowie die Titration an sich zurückzuführen. Da es sich hier um ein disperses und vordispersiertes System handelt, kann es zu Unterschieden während der Titration kommen, welche sich in der Bindungskonstante äußern. Da die Bindungskonstante logarithmisch in die Berechnung der freien Gibbs Energie eingeht, ist der resultierende Fehler geringer und somit zur Beurteilung der thermodynamischen Wechselwirkung nicht hinderlich. Die freie Gibbs Energie ΔG beträgt $-31,5 \pm 3,8$ kJ/mol. Die auftretende Standardabweichung der freien Gibbs Energie ist somit nicht zu hoch, um die Interaktionen verlässlich beurteilen zu können. Die Reaktionsordnung weist ein molares Verhältnis von $0,13 \pm 0,05$ auf. Das molare Verhältnis ist auf die Molarität der Wiederholungseinheiten im Polymer bezogen. Mit 0,13 liegt das molare Verhältnis leicht unterhalb des molaren Anteils des Comonomers NVF mit 0,21. Folglich treten gut 60 % der funktionellen Gruppen in Wechselwirkung mit der Sulfidoberfläche.

Die Standardabweichung der einzelnen, thermodynamischen Parameter liegt bei maximal 20 % des Messwerts mit Ausnahme der Bindungskonstanten und des stöchiometrischen Bindungsverhältnisses. Da die Partikel *in-situ* erzeugt werden, unterliegen diese bereits einer statistischen Schwankung.

Ebenso ist die verwendete Menge an Polymer sehr gering (50 mg auf 50 mL und anschließende Verdünnung 2:10). Da es sich hierbei um statistische Copolymere handelt, welche eine relativ breite Verteilung im Molekulargewicht sowie der chemischen Zusammensetzung aufweisen, kann die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auch hier beeinträchtigt sein. Zusätzlich muss während der Messung das Agglomerationsverhalten der Partikel sowie die Interaktionen zwischen Polymer und Polymer unterbunden werden, wodurch die Komplexität der Messung steigt. Demnach weisen die experimentell bestimmten Werte eine gute Reproduzierbarkeit für dieses System auf. Exemplarisch sind in Abbildung 5-6 die ITC Kurven von drei Wiederholungsmessung zu sehen.

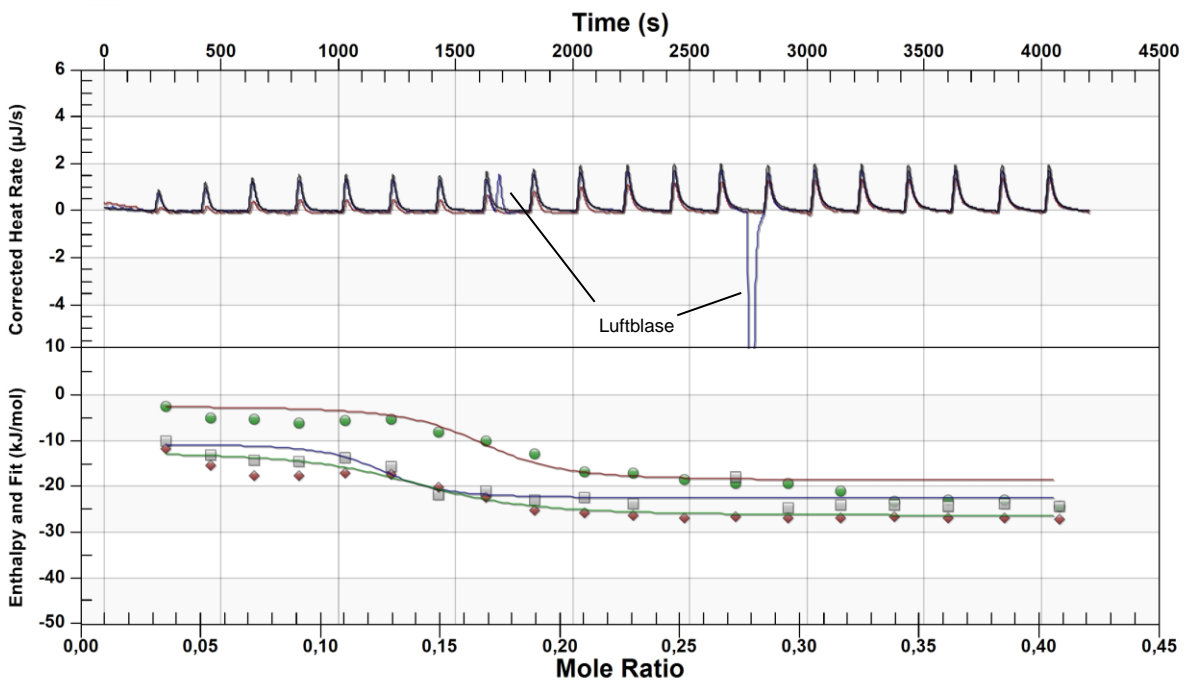


Abbildung 5-6: ITC Auswertung statistischen Copolymers $P(\text{AMPS-stat-NVF})_6$ **P10** (1 mM) mit 0,9 mM Fe(II)S vordispersiert mit 5 % **P10** in 5 %iger NaCl-Lösung (Titrationskurven Messung 2, 3 und 4).

Im oberen Teil der Grafik sind die Heizraten während der Titration dargestellt. Neben den Peaks, welche die Temperaturequilibration nach einem Titrationsschritt zeigen, sind weitere Signale zu sehen. Diese Signale können Luftblasen zugeordnet werden, welche im System, Spritze oder Zelle, vorliegen. Die Daten können dennoch ausgewertet werden, da die einzelnen Titrationsschritte nicht überlagert werden.

Die Vorversuche zeigen, dass es sich, bei der Bestimmung der Interaktionen zwischen den Sulfidpartikeln und den Polymeren, um mehrere, sich überlagernde Prozesse handelt. Neben der Wechselwirkungsenthalpie treten Agglomerationsprozesse sowie intramolekulare Polymer-Polymer-Wechselwirkungen auf. Um die thermodynamische Wechselwirkung zu bestimmen, muss das System vordispersiert werden, um Agglomeration während der Messung zu unterbinden. Dazu wird von dem zu charakterisierende Polymer 5 % während der *in-situ* Partikelerzeugung vorgelegt. Dadurch ist ein Teil der Bindungsstellen bereits vor der Titration belegt, jedoch noch genügend frei, um die Wechselwirkungen zu quantifizieren. Durch Aufstockungsverfahren wird anschließend zurückgerechnet, wie hoch die Wechselwirkungsparameter in Bezug auf die freien Sulfidpartikel sind. Dazu werden die thermodynamischen Daten mit 5 %, 10 %, 15 % und 20 % vordispersiertem Anteil ermittelt. In Tabelle 5-2 sind die thermodynamischen Daten der verschiedenen Vordispersierungen dargestellt, um über das Aufstockungsverfahren die Wechselwirkungsparameter in Bezug auf die freien Sulfidpartikel zu errechnen.

Tabelle 5-2: ITC Auswertung des statistischen Copolymers **P10** (1 mM) mit 0,9 mM Fe(II)S vordispersiert mit verschiedenen Polymeranteilen in 5 %iger NaCl-Lösung.

Vordispersierung	5 %	10 %	15 %	20 %	0 % (berechnet)
ΔH [kJ/mol]	15,76	16,03	13,65	16,00	15,77
ΔS [J/mol*K]	158,7	155,9	163,5	173,3	150,0
K_d [10^{-6} M]	7,86	48,9	0,71	0,57	32,0
n	0,13	0,14	0,03	0,03	0,19

Die thermodynamischen Daten des Polymer-Partikel-Komplexes aus Fe(II)S und dem statistischen Copolymer **P10** weisen ohne vordispersierten Anteil eine Enthalpie ΔH von 15,8 kJ/mol, eine Entropie ΔS von 150 J/mol*K und eine freie Gibbs Energie ΔG von -28,9 kJ/mol auf. Für die weiteren Bestimmungen wird lediglich die Vordispersierung mit 5 % und 10 % des als Ligand verwendeten Polymers durchgeführt. Die Extrapolation der Daten führt hier zu einer Enthalpie ΔH von 15,4 kJ/mol. Die Differenz liegt unterhalb der bestimmten Standardabweichung.

5.2.1.2 Wechselwirkungsenthalpie unterschiedlicher Copolymerstrukturen mit Sulfidpartikeln

Die Wechselwirkungsenthalpie der unterschiedlichen Copolymerstrukturen mit den Sulfidpartikeln innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe wird über ITC mit der zuvor im Kapitel 5.2.1.1 entwickelten Methode bestimmt. Im nachfolgenden sind die auftretenden thermodynamischen Interaktionen zwischen den Fe(II)S bzw. Cu(II)S Partikeln und den verschiedenen Copolymerstrukturen, welche stabile Dispergierungen erzielen, dargestellt.

Interaktionen Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S

Zur Beurteilung der Interaktionen innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S sind in Tabelle 5-3 die thermodynamischen Daten der Interaktionsbestimmung mit den anionischen Polyelektrolyten dargestellt.

Tabelle 5-3: Thermodynamische Daten zur Beurteilung der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und den anionischen Polyelektrolytstrukturen.

		ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol*K]	ΔG [kJ/mol]	K_d [M]	n	n(B)
$P(\text{AMPS-stat-NVP})_b$	P6	10,2	126,1	-27,4	1,9E-05	0,21	0,18
$P(\text{AMPS-stat-NVP})_c$	P48	1,1	91,1	-26,0	5,7E-06	0,09	0,18
$P(\text{AMPS-b-NVP})_{A1, 50}$	P52	2,6	141,4	-39,6	-2,6E-06	0,15	0,10
$P(\text{AMPS-b-NVP})_{A1, 100}$	P53	4,9	118,0	-30,2	-3,0E-05	0,25	0,29
$P(\text{AMPS-b-NVP})_{A1, 250}$	P54	12,4	135,0	-27,8	1,7E-05	0,16	0,17
$P(\text{NVP-b-AMPS-b-NVP})_{A5, 80}$	P65	5,0	139,1	-36,4	3,1E-07	0,02	0,18
$P(\text{NVP-b-AMPS-b-NVP})_{A5, 90}$	P66	6,0	137,2	-34,9	7,3E-07	0,04	0,09
$P(\text{AMPS-stat-NVF})_b$	P10	15,8	150,0	-28,9	3,2E-05	0,19	0,21
$P(\text{AMPS-stat-NVF})_c$	P49	12,6	147,1	-31,2	3,4E-06	0,03	0,18
$P(\text{AMPS-b-NVF})_{A1, 50}$	P55	13,4	139,0	-28,0	1,1E-05	0,26	0,20
$P(\text{AMPS-b-NVF})_{A1, 100}$	P56	16,1	150,7	-28,8	9,7E-06	0,24	0,20
$P(\text{AMPS-b-NVF})_{A1, 250}$	P57	35,8	199,2	-23,6	6,2E-05	0,10	0,19
$P(\text{NVF-b-AMPS-b-NVF})_{A5, 80}$	P68	16,6	163,7	-32,2	2,2E-06	0,05	0,27
$P(\text{NVF-b-AMPS-b-NVF})_{A5, 90}$	P69	8,8	160,1	-38,9	1,5E-07	0,03	0,17

Die Bestimmung der thermodynamischen Interaktionsdaten (s. Tabelle 5-3) bei der *in-situ* Fe(II)S Partikelerzeugung in Gegenwart der anionischen Polyelektrolytstrukturen zeigt, dass die Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe ein endothermer Prozess ist. Abhängig von der Polyelektrolytstruktur fällt die Enthalpie ΔH unterschiedlich stark aus. Die Entropie ΔS nimmt während der *in-situ* Partikelerzeugung zu. Die freie Gibbs Energie ΔG weist einen negativen Wert auf. Das bedeutet, dass die Dispergierung und Entstehung der stabilisierten Polymer-Partikel-Komplexe freiwillig verlaufen.

In Tabelle 5-4 sind die thermodynamischen Daten der *in-situ* Fe(II)S Partikelerzeugung mit den unterschiedlichen Polyampholytstrukturen dargestellt.

Tabelle 5-4: Thermodynamische Daten zur Beurteilung der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und den Polyampholytstrukturen.

		ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol*K]	ΔG [kJ/mol]	K_d [M]	n	n(B)
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _b	P18	15,5	150,6	-29,3	5,4E-06	0,23	0,17
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _c	P50	23,6	179,6	-29,9	5,1E-06	0,01	0,29
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A3, 50}	P58	3,1	129,3	-35,4	7,7E-07	0,05	0,18
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A3, 100}	P59	24,0	181,1	-30,0	8,5E-06	0,07	0,19
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A3, 250}	P60	10,2	149,9	-34,5	9,6E-07	0,04	0,17
<i>P</i> (DADMAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A6, 70}	P73	22,6	196,7	-36,0	1,6E-07	0,03	0,31
<i>P</i> (DADMAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A6, 80}	P74	9,9	144,6	-33,2	1,4E-06	0,04	0,19
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _b	P20	10,6	145,3	-32,7	1,6E-06	0,18	0,20
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _c	P51	2,7	227,2	-65,0	-5,7E-07	0,07	0,18
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 50}	P61	15,1	162,7	-33,4	1,4E-06	0,04	0,15
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 100}	P62	12,2	143,6	-30,6	4,5E-06	0,05	0,16
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 250}	P63	8,7	137,1	-32,2	1,6E-06	0,08	0,21
<i>P</i> (AAPTAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A5, 80}	P77	13,5	162,9	-35,1	2,5E-07	0,02	0,18
<i>P</i> (AAPTAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A5, 90}	P78	12,4	157,7	-34,6	3,4E-07	0,02	0,09

Die Interaktionsbestimmung der Polyampholytstrukturen mit den *in-situ* erzeugten Fe(II)S Partikel zeigt, dass die Ausbildung der Polymer-Partikel-Komplex ein endothermer Prozess ist, wie bei den anionischen Polyelektrolyten (s. Tabelle 5-3). In Abhängigkeit von der Polyampholytstruktur weist die Enthalpie ΔH einen geringeren bzw. höheren Wert auf. Während der Interaktion zwischen Polymer und Partikel steigt die Entropie ΔS . Auch die Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe mit den unterschiedlichen Polyampholytstrukturen ist ein freiwillig ablaufender Prozess ($\Delta G < 0$).

Die Wechselwirkung zwischen Sulfidoberfläche und Polymeren beruht auf elektrostatischer Interaktion. Somit handelt es sich um eine physikalische Adsorption, eine sogenannte Physisorption. Die Adsorptionenthalpie bei einer Physisorption liegt laut Theorie bei ca. -20 kJ/mol und die Entropie des Systems nimmt ab ^[55].

Die hier gemessene Enthalpie liegt jedoch zwischen + 2 und 36 kJ/mol. Des Weiteren steigt die Entropie im gemessenen System. In der Theorie nimmt die Ordnung während eines Adsorptionsvorgangs zu, da die zu adsorbierenden Teilchen sich an der Oberfläche anlagern. In diesem Fall wird dieser Prozess jedoch durch die freie Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle bei der Ausbildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe sowie das Aufbrechen des Aggregatnetzwerks der nicht dispergierten Sulfidpartikel überlagert. Daher steigt die Entropie des betrachteten Systems.

Die bestimmte, endotherme Wechselwirkung wird vermutlich durch die Ausbildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe verursacht. Die reine Wechselwirkung zwischen den Polymeren und der Sulfidoberfläche wird aufgrund der Physisorption leicht exotherm sein. Während der isothermen Titration werden jedoch die *in-situ* erzeugten Sulfidpartikel mit den Polymeren elektrosterisch stabilisiert. Dieser Vorgang benötigt Energie, um eine stabile Dispergierung zu erzielen. Über ITC wird demnach die Wechselwirkungsenthalpie bestimmt, welche während der Ausbildung, also der Dispergierung, der Polymer-Partikel-Komplexe auftritt.

Dieser Dispergierungsvorgang verläuft freiwillig ($\Delta G < 0$). Die gemessene freie Gibbs Energie ΔG liegt zwischen -25 und -40 kJ/mol. Die höchste freie Gibbs Energie ΔG von -65 kJ/mol liegt bei dem statistischen Copolymer **P52** vor. Der freiwillig ablaufende Prozess ist hier nicht auf eine erfolgreiche Dispergierung zurückzuführen. Die Dispergierleistung liegt bei kleiner 10 % mit einer Enthalpie ΔH von 2,7 kJ/mol.

Es wird hierbei lediglich die Durchmischung und das Aufbrechen des Agglomeratnetzwerks der Sulfidpartikel gemessen, welches sich in einer sehr starken Entropiezunahme von $227 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ äußert. Um den Prozess der Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe zu beurteilen, müssen demnach die auftretenden Enthalpien unter Berücksichtigung der Entropiezunahme beurteilt werden.

In Abbildung 5-7 sind die Enthalpien der unterschiedlichen Polymerstrukturen während der Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe dargestellt.

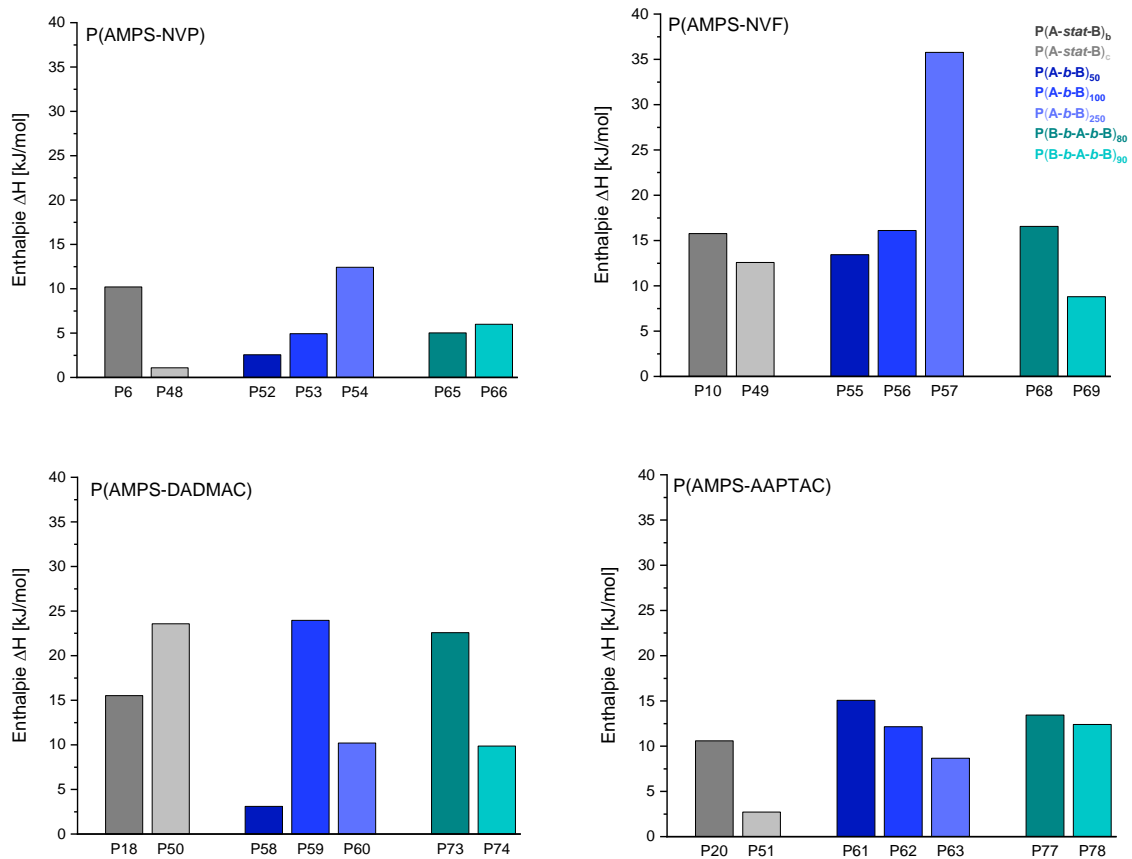


Abbildung 5-7: Enthalpie der in-situ Bildung der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und den unterschiedlichen Copolymerstrukturen.

Die Bildung und Dispergierung der Polymer-Partikel-Komplexe verlaufen endotherm wie Abbildung 5-7 zu entnehmen ist. In Abhängigkeit von der Polymerstruktur fällt die Höhe der Enthalpie unterschiedlich aus. Bei den statistischen Copolymeren, in Fällung polymerisiert, korreliert die höchste Enthalpie ΔH von $15,8 \text{ kJ/mol}$ bei dem Polymer P(AMPS-stat-NVF) **P10** mit der höchsten Dispergierleistung von 99 %.

Die Enthalpie des auf NVP basierenden statistischen Copolymers **P6** liegt bei 10,2 kJ/mol bei entsprechend geringerer Dispergierleistung. Das statistische Copolymer P(AMPS-*stat*-DADMAC) **P18** weist eine Enthalpie von 15,5 kJ/mol auf, obwohl die Dispergierleistung geringer ist als die des Polymers **P6**. Ebenfalls liegt bei P(AMPS-*stat*-AAPTAC) **P20** eine Enthalpie von 10,6 kJ/mol vor, obwohl mit diesem statistischen Copolymer keine Dispergierung erzielt werden kann. Die gemessene Enthalpie bei den Polyampholyten enthält demnach einen weiteren endothermen Prozess, welcher nicht die Bildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe verursacht. Dies könnte durch die Entknäuelung der intramolekularen Wechselwirkungen der anionischen und kationischen Polymeranteile im statistischen Copolymer verursacht sein.

Die Enthalpien der Lösungspolymere liegen mit Ausnahme des Lösungspolymers **P50** mit DADMAC niedriger als die der Fällungspolymere. Das Polymer **P50** ist im Vergleich zu den anderen statistischen Copolymeren das Einzige, dass die Fe(II)S Partikel dispergiert hält.

Die Enthalpie der statistischen Copolymere, im Vergleich zu den AB-Diblockcopolymeren, weisen bei vergleichbarem Molekulargewicht lediglich beim Polymersystem P(AMPS-NVP) **P6** und **P54** gute Übereinstimmungen auf. Hier liegt die Dispergierleistung ebenfalls bei beiden Polymeren bei ca. 95 %. Beim anionischen Polyelektrolyten mit NVF wird mit 16,1 kJ/mol beim AB-Diblockcopolymer **P56** eine vergleichbare Enthalpie erzielt, obwohl das Molekulargewicht geringer ist als das des statistischen Copolymers **P10**. Die Dispergierleistung liegt bei beiden Polymeren jedoch bei ca. 95 %. Bei einem zum Polymer **P10** vergleichbaren Molekulargewicht zeigt das AB-Diblockcopolymer **P57** eine signifikant höhere Endothermie mit 35,8 kJ/mol. Die Dispergierleistung liegt hier bei 99 %. Im Vergleich zum statistischen Copolymer kann folglich mit den AB-Diblockcopolymeren eine stabilere Dispergierung der Fe(II)S Partikel bereits mit einem geringeren Molekulargewicht erzielt werden.

Bei den Polyampholyten zeigt das AB-Diblockcopolymer **P59** mit DADMAC, bei vergleichbarer Dispergierleistung wie das statistische Copolymer **P18**, eine mit 24,0 kJ/mol höhere Enthalpie.

Das Molekulargewicht des Polymers **P59** liegt jedoch lediglich bei 33 kDa und das Molekulargewicht des statistischen Copolymers **P18** bei 710 kDa. Bei den Polyampholyten mit AAPTAC liegt, bei vergleichbarem Molekulargewicht, die Enthalpie des AB-Diblockcopolymer **P63** mit 8,7 kJ/mol leicht unterhalb des statistischen Copolymers **P20** mit 10,6 kJ/mol, obwohl beim Polymer **P63** eine Dispergierleistung von 99 % und beim Polymer **P20** keine Dispergierleistung vorliegt. Bei den Polyampholyten kann somit keine Korrelation zwischen Molekulargewichtsabhängigkeit, Dispergierleistung und Bildungsenthalpie der Polymer-Partikel-Komplexe gezogen werden. Dies kann an der unterschiedlichen Polymerstruktur der Polyampholyte liegen. Im Gegensatz zum anionischen Polyelektrolyten mit NVF, bei dem eine blockartige Polymerstruktur vorliegt, weist das Copolymer **P20** eine statistische Verteilung der Comonomere auf (s. Kapitel 3.2.3.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter). Die AB-Diblockcopolymerere weisen unabhängig vom Copolymersystem eine Molekulargewichtsabhängigkeit hinsichtlich der Bildungsenthalpie auf. Bis auf das Polyampholytsystem P(AMPS-AAPTAC) steigen mit zunehmendem Molekulargewicht M_n die Enthalpiewerte (s. Abbildung 5-7). In Abbildung 5-8 ist der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Enthalpie dargestellt.

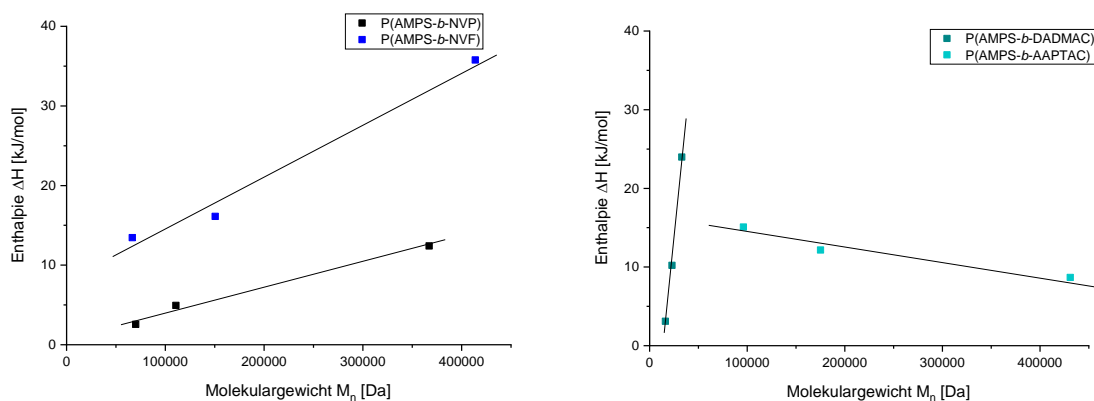


Abbildung 5-8: Änderung der Enthalpie ΔH in Abhängigkeit des Molekulargewichts der unterschiedlichen AB-Diblockcopolymerere.

Die Änderung der Enthalpie in Abhängigkeit des Molekulargewichts zeigt einen annähernd linearen Zusammenhang. Bei den anionischen Polyelektrolyten (s. Abbildung 5-8 links) ist zu sehen, dass die Enthalpien des Polymersystems P(AMPS-NVF) größer sind als die des anionischen Polyelektrolytsystem P(AMPS-NVP).

Die Copolymere **P55**, **P56** und **P57** zeigen auch im Dispergierungstest (s. Abbildung 4-3) eine bessere Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe als die Polymere **P52**, **P53** und **P54** (s. Abbildung 4-2). Die mit dem Molekulargewicht ansteigende Endothermie der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe wird durch stärkere Abstoßung verursacht. Die stärkere Abstoßung resultiert aus den längeren Polymerketten, welche die Sulfidpartikel sternförmig stabilisieren.

Bei den Polyampholyten P(AMPS-DADMAC) liegt eine deutlich stärkere Molekulargewichtsabhängigkeit vor. Da jedoch keine größeren AB-Diblockcopolymere mit DADMAC synthetisiert werden konnten, kann nicht beurteilt werden, ob eine noch stärkere Stabilisierung durch ein höheres Molekulargewicht möglich wäre.

Lediglich das Polyampholytsystem P(AMPS-AAPTAC) zeigt mit zunehmendem Molekulargewicht eine sinkende Enthalpie. Die gemessene Enthalpie setzt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Comonomere B mit der Sulfidoberfläche sowie dem Dispergierungsvorgang selbst zusammen. Aufgrund der sehr hohen Dispergierleistungen der Polymere **P61**, **P62** und **P63** von größer 95 % wäre eine zunehmende Endothermie zu erwarten, da die Polymer-Partikel-Komplexe stabilisiert im wässrigen Medium vorliegen und sich gegenseitig abstoßen. Die Ursache für die sinkende Endothermie könnte in der erhöhten Ionenstärke durch den Polyampholytcharakter zu finden sein. Das könnte zu einer geringeren Wechselwirkung durch die höhere Abschirmung und somit geringeren Enthalpien führen.

Bei den BAB-Triblockcopolymeren sinkt die Enthalpie mit zunehmendem Anteil an AMPS (s. Abbildung 5-7). Dies deutet daraufhin, dass bei zu hohem AMPS-Anteil eine Stabilisierung erschwert wird, da das Polymer zur Interaktion mit mehreren Sulfidpartikeln neigt. Lediglich bei den anionischen Polyelektrolyten P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP) **P65** und **P66** steigt die Enthalpie von 5 kJ/mol auf 6 kJ/mol. Beide Polymere weisen jedoch keine gute Dispergierleistung auf mit jeweils kleiner 10 %. Die Enthalpieunterschiede können somit durch unterschiedlich starke Abstoßung der Polymerketten zu erklären sein.

Beim anionischen Polyelektrolytsystem P(AMPS-NVF) liegen die bestimmten Enthalpien der BAB-Triblockcopolymere **P68** mit 16,6 kJ/mol und **P69** mit 8,8 kJ/mol unterhalb der AB-Diblockcopolymere, was auf eine schlechtere Dispergierung deutet.

Obwohl die Dispergierleistung der Triblockcopolymeren mit DADMAC beim Polymer **P73** bei 18 % und beim Polymer **P74** bei 41 % liegt, wird eine Enthalpie von 22,6 kJ/mol beim **P73** und 9,9 kJ/mol beim **P74** gemessen. Beim Polyampholytsystem P(AMPS-AAAPTAC) werden Enthalpien von 13,5 kJ/mol beim Polymer **P77** und 12,4 kJ/mol beim Polymer **P78** gemessen. Ähnlich wie bei dem Polyampholyt mit DADMAC zeigt das Polymer **P77** mit der höheren Enthalpie die geringere Dispergierleistung mit 65 %. Bei den Polyampholyten liegt demnach bei einer stabilen Dispergierung der Polymer-Partikel-Komplexe eine geringere Abstoßung vor, weshalb die gemessene Endothermie geringer ist.

Interaktionen Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S im wässrigen Medium

Die Wechselwirkungsenthalpien der unterschiedlichen Copolymeren zeigen, ähnlich wie bei der Beurteilung der Dispergierleistungen, dass die Stabilität der Polymer-Partikel-Komplexe sowohl von der Polymerstruktur als auch der Polyelektrolytzusammensetzung abhängig ist. Um die Enthalpie, verursacht durch die elektrosterische Stabilisierung, zu unterdrücken, werden die Interaktionsbestimmungen in VE-Wasser von ausgewählten Polymeren durchgeführt. Dadurch wird die elektrostatische Anziehung zwischen Polymer und Partikel quantifizierbar. Die entsprechenden thermodynamischen Daten sind in Tabelle 5-5 dargestellt.

Tabelle 5-5: Thermodynamische Daten zur Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und unterschiedlichen Copolymerstrukturen im wässrigen Medium.

		ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol*K]	ΔG [kJ/mol]	K_d [M]	n
P(AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b	P6	-2,2	73,1	-24,0	2,3E-05	0,09
P(AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	-4,7	98,7	-34,1	1,0E-06	0,06
P(AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _b	P18	-6,4	127,2	-44,3	7,2E-07	0,01
P(AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A5, 250}	P57	-3,6	105,3	-35,0	7,4E-07	0,23
P(NVF- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A5, 80}	P68	-0,4	200,3	-60,1	-3,2E-08	0,03
P(AMPS- <i>b</i> -AAAPTAC) _{A5, 100}	P62	-24,6	121,9	-60,9	-2,6E-07	0,01
P(AMPS- <i>b</i> -AAAPTAC) _{A5, 250}	P63	-16,6	36,9	-27,6	1,1E-06	0,05
P(AAPTAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -AAAPTAC) _{A5, 80}	P77	-0,3	146,6	-44,0	6,5E-08	0,02

Im Gegensatz zu der Bestimmung der Interaktionen in 5 %iger NaCl-Lösung liegt, wie Tabelle 5-5 zu entnehmen, eine exotherme Wärmeentwicklung bei der Ausbildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe im rein wässrigen Medium vor. Aufgrund der geringeren Abschirmung weisen die Sulfidpartikel zunächst kein Aggregatnetzwerk auf, welches aufgebrochen werden muss. Die gemessene Wechselwirkung entspricht somit lediglich der elektrostatischen Interaktion der Polymere mit den Sulfidpartikeln, welche durch eine Physisorption der Polymere an der Sulfidoberfläche zustande kommt.

Laut Theorie liegen bei zunehmender Exothermie stärkere Wechselwirkungen vor^[55]. Bei den anionischen Polyelektrolyten zeigt, analog den Dispergierleistungen, das statistische Copolymer **P10** mit NVF eine höhere Wechselwirkung mit -4,7 kJ/mol als das Copolymer **P6** mit -2,2 kJ/mol. Obwohl das statistische Copolymer **P18** mit DADMAC eine geringere Dispergierleistung als die beiden anionischen Polyelektrolyte **P6** und **P10** aufweist, liegt hier die niedrigste Enthalpie mit -6,4 kJ/mol bei den statistischen Copolymerstrukturen vor. Die höhere Enthalpie des Polyampholyten **P18** könnte durch die quaternäre Aminogruppe verursacht sein. Durch die zusätzliche Ionenladung innerhalb der Polymerkette liegt eine stärkere Abschirmung vor. Dadurch könnten die Abstände zwischen Polymerkette und Sulfidpartikel geringer sein als bei rein anionischen Polymeren. Dies würde sich in einer größeren Exothermie äußern. Ein ähnlicher Befund ist bei den AB-Diblockcopolymeren **P57** und **P63** zu sehen, welche ein vergleichbares Molekulargewicht aufweisen. Der Polyampholyt **P63** weist mit -16,6 kJ/mol eine höhere Exothermie im Gegensatz zum anionischen Polyelektrolyten **P57** mit -3,6 kJ/mol auf.

Die Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkung der drei unterschiedlichen Copolymerstrukturen des anionischen Polyelektrolyten P(AMPS-NVF) zeigt, dass mit dem statistischen Copolymer **P10** sowie dem AB-Diblockcopolymer **P57** eine vergleichbare Enthalpie vorliegt. Die Enthalpie des Polymers **P10** ist mit -4,7 kJ/mol geringfügig exothermer im Vergleich zum Polymer **P57** mit -3,6 kJ/mol. Die geringere Enthalpie des AB-Diblockcopolymeren **P57** könnte durch eine leichte Abstoßung der anionischen Polymerkette verursacht sein, welche von den Zentren der Partikeln sternförmig weg zeigen.

Die Enthalpie liegt ebenfalls in einem vergleichbaren Bereich, da das statistische Copolymer **P10** aufgrund der Copolymerisationsparameter von NVF und AMPS blockartige Strukturen aufweist. Beim BAB-Triblockcopolymer **P68** liegt mit $-0,4$ kJ/mol die niedrigste Exothermie vor. Die Dispergierleistung mit ca. 90 % ist im Vergleich zu den anderen Copolymerstrukturen ebenfalls am geringsten. Die geringe Enthalpie wird demnach durch die geringere Wechselwirkung und durch mögliche Abstoßungen durch die Schlaufenbildung der adsorbierten Triblockcopolymeren verursacht. Eine elektrosterische Stabilisierung der erzeugten Polymer-Partikel-Komplexe wird demnach über Blockpolymere und sternförmige Ausrichtung der Polymerketten ermöglicht.

Die unterschiedlichen Copolymerstrukturen des Polyampholyten P(AMPS-AAAPTAC) zeigen, dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Exothermie geringer wird, obwohl eine vergleichbare Dispergierleistung von größer 95 % vorliegt. Das kürzere AB-Diblockcopolymer **P62** weist eine Enthalpie von $-24,6$ kJ/mol und das größere AB-Diblockcopolymer **P63** eine Enthalpie von $-16,6$ kJ/mol auf. Die Verringerung der Exothermie wird durch einen höheren Bedeckungsgrad der Sulfidpartikel und zunehmender Abstoßung der abstehenden anionischen Polymerketten verursacht [55,52]. Die Enthalpie des entsprechenden BAB-Triblockcopolymeren **P77** liegt bei lediglich $-0,3$ kJ/mol. Dies ist zum einen auf die geringere Dispergierleistung von 65 % und zum anderen auf Abstoßungskräfte durch den mittleren Block an AMPS von 80 mol% zurückzuführen. Dies zeigt, dass eine stabile Dispergierung nicht über eine Adsorption der Polymerketten in Schlaufen erzielt werden kann.

Interaktionen Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S

Die Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Cu(II)S Partikeln und unterschiedlichen Polymerstrukturen wird mit ausgewählten Polymeren durchgeführt. Hierbei werden die unterschiedlichen Polymerstrukturen des anionischen Polyelektrolytsystem P(AMPS-NVF) sowie des Polyampholyten P(AMPS-AAAPTAC) und des statistischen Copolymeren P(AMPS-*stat*-NVP) untersucht. Die thermodynamischen Daten der Interaktionsbestimmung der Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

Tabelle 5-6: Thermodynamische Daten zur Beurteilung der Polymer-Partikel-Komplexe aus Cu(II)S und unterschiedlichen Copolymerstrukturen.

		ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol*K]	ΔG [kJ/mol]	K_d [M]	n
P(AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b	P6	6,8	181,0	-47,1	1,2E-08	0,003
P(AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	274,5	1051,1	-38,8	7,4E-08	0,001
P(AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A5, 250}	P57	173,9	722,6	-41,5	3,4E-07	0,001
P(NVF- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A5, 80}	P68	9,9	229,9	-58,6	-9,2E-08	0,005
P(AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _b	P20	157,9	651,2	-36,3	1,6E-07	0,002
P(AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A5, 250}	P63	85,6	389,3	-30,4	1,4E-07	0,004
P(AAPTAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A5, 80}	P77	42,0	336,6	-58,4	-1,4E-04	0,884

Wie bei der elektrosterischen Stabilisierung der Fe(II)S Partikel ist bei den Cu(II)S Partikeln dieser Vorgang endotherm und verläuft freiwillig ($\Delta G < 0$) ab (s. Tabelle 5-6).

Bei den statistischen Copolymeren kann lediglich mit dem Polymer **P10** mit NVF eine Dispergierleistung größer 95 % erzielt werden. Die Enthalpie liegt hier bei 274,5 kJ/mol. Der Prozess ist im Vergleich zu den Fe(II)S Partikel deutlich endothermer. Die Enthalpie liegt bei den Fe(II)S Partikeln lediglich bei 15,8 kJ/mol. Die höheren Endothermien könnten durch eine geringere elektrostatische Interaktion hervorgerufen werden. Die gemessene Enthalpie der Ausbildung der Polymer-Partikel-Komplexe setzt sich aus dem endothermen Vorgang der elektrosterischen Stabilisierung sowie der Physisorption der Polymere auf der Sulfidoberfläche, also der elektrostatischen Interaktion zusammen. Die geringere elektrostatische Interaktion führt demnach zu einer in Summe höheren endothermen Enthalpie. Die Polymere **P6** und **P20** zeigen eine Dispergierleistung kleiner 10 %. Die gemessene Enthalpie liegt beim Polymer **P6** bei 6,8 kJ/mol und beim Polymer **P20** bei 157,9 kJ/mol und ist somit geringer als die des Polymers **P10**.

Auch wenn bei allen anionischen Polyelektrolytstrukturen mit NVF eine sehr gute Dispergierleistung der Cu(II)S Partikel mit größer 95 % erzielt wird, sind Unterschiede der Enthalpie zu sehen.

Diese zeigen, dass die stabilsten Polymer-Partikel-Komplexe mit dem statistischen Copolymer **P10** mit einer Enthalpie von 274,5 kJ/mol erzielt werden und die instabilste Dispergierung mit dem BAB-Triblockcopolymer **P68**. Bei der Triblockcopolymerstruktur wird nur eine Enthalpie von 9,9 kJ/mol gemessen. Die Enthalpie der AB-Diblockcopolymerstruktur **P57** ist mit 173,9 kJ/mol leicht geringer als die Enthalpie des statistischen Copolymers **P10** mit 274,5 kJ/mol. Die höhere Enthalpie des statistischen Copolymers könnte durch Abstoßungskräfte hervorgerufen werden. Im Gegensatz zu der Blockstruktur des Polymers **P57** liegen beim Polymer **P10** nur blockartige Bereiche vor. Es kann sich so keine gleichmäßige Bedeckung und sternförmige Ausrichtung der Polymerketten ausbilden, wodurch die Abstoßung der Polymerketten zunimmt.

Ähnlich wie bei den Fe(II)S Partikeln (s. Abbildung 5-7) liegt die gemessene Enthalpie der AB-Diblockcopolymeren, bei vergleichbarem Molekulargewicht, beim Polyampholyten **P63** mit 85,6 kJ/mol deutlich niedriger, als die Enthalpie des anionischen Polyelektrolyten **P57** mit 173,9 kJ/mol. Dies könnte zum einen an stärkeren Abstoßungskräften des anionischen Polyelektrolyten und zum anderen an der stärkeren elektrostatischen Interaktion des Polyampholyten (s. Tabelle 5-5) liegen.

Im Gegensatz zu dem AB-Diblockcopolymer **P63** zeigen die weiteren Copolymerstrukturen des Polyampholyten mit AAPTAC keine Dispergierleistung hinsichtlich der Cu(II)S Partikel. Die Enthalpie des BAB-Triblockcopolymers **P77** liegt bei 42,0 kJ/mol und ist somit geringer als die des AB-Diblockcopolymers **P63**. Das statistische Copolymer **P20** weist jedoch eine höhere Endothermie mit 157,9 kJ/mol als die beiden anderen Copolymerstrukturen auf. Die auftretende Endothermie ist auf Abstoßungskräfte zwischen den Cu(II)S Partikeln und den Polymerketten zurückzuführen. Die Enthalpie des Polymers **P77** fällt geringer als die des Polymers **P20** aus, da hier geringe Interaktionen mit der Sulfidoberfläche und dem Copolymerblock B aus AAPTAC möglich sind. Das Polymer **P77** weist eine statistisch verteilte Copolymerstruktur auf. Durch diese Copolymerstruktur treten stärkere intramolekulare Wechselwirkungen auf. Dies führt zur Knäuelbildung, wodurch keine Interaktionen mit der Sulfidoberfläche eingegangen werden können.

Aufgrund der statistisch verteilten Copolymerstruktur und den resultierenden intramolekularen Wechselwirkungen liegt die gemessene Enthalpie deutlich höher als die der anderen Polyampholytstrukturen.

Eine Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der Cu(II)S Oberfläche und den Polymeren im wässrigen Medium ohne Salzzugabe kann nicht durchgeführt werden. Dies liegt an der niedrigen Abschirmung und somit größeren Ionenwolke um die Sulfidpartikel. Da die bestimmte Wechselwirkung der Copolymere mit den Cu(II)S Partikeln im Gegensatz zu der Fe(II)S Oberfläche geringer ist, kann mit den Polymeren die Ionenhülle nicht durchbrochen werden und somit keine Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgen.

5.2.2 Untersuchung des Adsorptionsverhaltens unterschiedlicher Copolymerstrukturen an Sulfidoberflächen

Um den Einfluss unterschiedlicher Copolymerstrukturen auf den Dispergiermechanismus von Sulfidpartikeln zu untersuchen, spielt das Adsorptionsverhalten dieser Strukturen an den Sulfidoberflächen eine wichtige Rolle. Das Adsorptionsverhalten, die kinetische Wechselwirkung der Polymere mit der Sulfidoberfläche, kann mittels Quarzkristall-Mikrobalancewaage mit Dissipationsmessung (QCM-D, *engl. quartz crystal microbalance with dissipation*) bestimmt werden. Hierbei kann sowohl die Masse der adsorbierten Substanz als auch die viskoelastische Beschaffenheit der Adsorptionsschicht ermittelt werden. Das Prinzip der Messung beruht auf der Nutzung eines piezoelektrischen Materials, welcher zur Schwingung angeregt werden kann. Hierzu werden Quarzkristalle genutzt. Die Schwingung wird durch ein elektrisches Feld angelegt, welches durch Goldelektroden auf den Quarzkristallsensoren ermöglicht wird.

In Abhängigkeit der Belegung des Sensors verändert sich die gemessene Frequenz und die Dissipation. Nach Sauerbrey kann diese Massensensitivität in die Adsorptionsschichtdicke und Beschaffenheit der Oberfläche umgerechnet werden und ermöglicht die Beurteilung der kinetischen Wechselwirkungsabläufe bei Adsorptionsvorgängen.

Die Berechnung nach Sauerbrey beschreibt den physikalischen Zusammenhang zwischen hinzugefügter Masse und verursachter Frequenzänderung, welcher als proportional angesehen werden kann. Daher kann der adsorbierte Film als Äquivalent der Massenänderung des Quarzkristalls selbst angesehen werden. [136,141]

Die QCM-D Messung erfolgt an dem Gerät der Firma Q-Sens mit FeS₂ und CuS beschichteten Quarz Sensoren. Diese Sensoren verändern in Abhängigkeit der Belegung durch das zu adsorbierende Material die Frequenz, welche durch das elektrisch angelegte Feld induziert ist. Über die sogenannte Sauerbrey Beziehung [141] kann die Veränderung der Frequenz direkt in die adsorbierte Polymermenge umgerechnet werden. Die Dissipationsmessung ermöglicht die Bestimmung der Beschaffenheit der Adsorptionsschichtdicke und deren Veränderung, bei einer Umordnung der Polymere [136].

Zunächst werden die Sulfidsensoren mit VE-Wasser und anschließend mit dem Lösungsmittel der Polymerlösung, hier 5 %iger NaCl-Lösung, konditioniert. Um die Veränderung der Frequenz genau bestimmen zu können, erfolgt die Konditionierung bis sich ein stabiler Frequenz Bereich ausgebildet hat.

Im Anschluss wird über den Sensor mit einem Fluss von 0,1 mL/min bei 25 °C die Polymerlösung geleitet, um das Adsorptionsverhalten sowie die die Adsorptionsschichtdicke der anfänglichen Belegung zu bestimmen. Nach Ausbildung einer stabilen Frequenz wird mit 5 %iger NaCl-Lösung nachgespült, um zu analysieren, ob die adsorbierte Polymerbeschichtung sich verändert.

In Abbildung 5-9 sind die Adsorptionsschichtdicken Modelle nach Sauerbrey der verschiedenen Polymerstrukturen des anionischen Polyelektrolytsystems P(AMPS-NVF) (links) und des Polyampholytsystems P(AMPS-AAPTAC) (rechts) dargestellt.

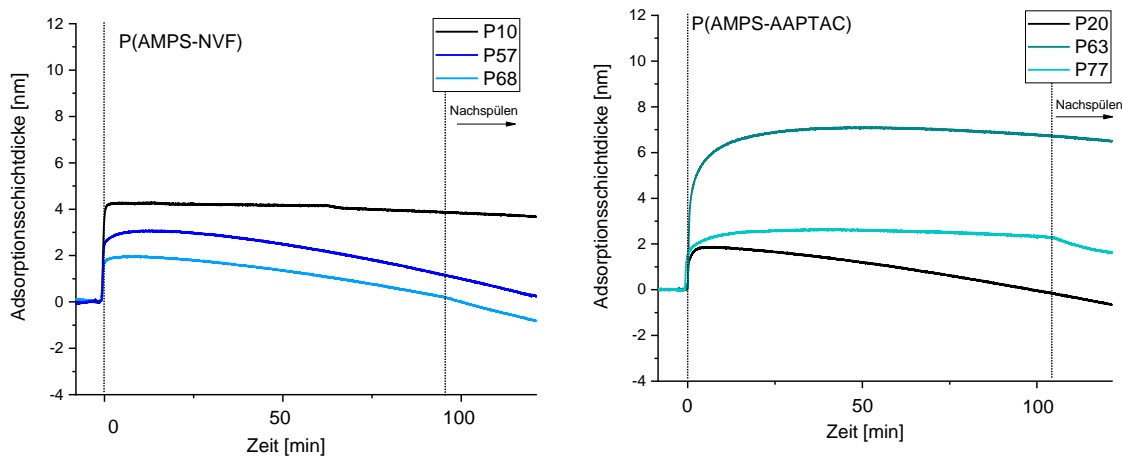


Abbildung 5-9: Berechnete Adsorptionsschichtdicken auf Fe(II)S Quartzsensoren mit unterschiedlichen Polymerstrukturen des anionischen Polyelektrolytsystems P(AMPS-NVF) (links) und des Polyampholytsystems P(AMPS-AAPTAC) (rechts) nach dem Sauerbrey Model.

In Abbildung 5-9 ist das Adsorptionsverhalten der untersuchten Copolymerstrukturen dargestellt. Im ersten Abschnitt sind die letzten 10 Minuten der Konditionierungsphase mit 5 %iger NaCl-Lösung als Basislinie dargestellt. Im Anschluss sind die Adsorptionsschichtdicken zu sehen, welche sich bei der Überleitung der Polymerlösungen aufbauen. Nach ca. 100 Minuten wird die Nachspülphase mit 5 %iger NaCl-Lösung durchgeführt.

Es ist zu sehen, dass sich die Adsorptionsschichtdicke bei den Polymeren P(AMPS-NVF) **P57** und **P68** (s. Abbildung 5-9 links) sowie bei dem Polymer P(AMPS-AAPTAC) **P20** nach einem anfänglichen Adsorptionsbeladungsmaximum kontinuierlich abbaut und unter 0 nm fällt.

Bei den Polymeren P(AMPS-AAPTAC) **P63** und **P77** und P(AMPS-NVF) **P10** bildet sich hingegen ein stabiles Plateau aus. Die Verringerung der Adsorptionsschicht deutet auf eine Abtragung der FeS₂ Beschichtung der Quarzsensoren hin.

Bei den Polymeren **P10**, **P63** und **P77** ist zu sehen (s. Abbildung 5-9 rechts), dass sich nach ca. 20 min eine stabile Adsorptionsschicht ausgebildet hat. Bei den Messungen der anderen Polymere **P20**, **P57** und **P68** kann nach ca. 20 min ebenfalls eine maximale Anfangsbeladung bestimmt werden, bevor die Schichtdicke kontinuierlich reduziert wird. Um die unterschiedlichen Adsorptionsverhalten der Copolymere zu vergleichen, wird deshalb die maximale Anfangsbeladung herangezogen.

Aufgrund der Instabilität der Sensoren kann jedoch keine Aussage in Bezug auf die Umorientierung der Polymerketten während des Adsorptionsprozesses getroffen werden. Es kann lediglich eine Aussage hinsichtlich der Desorption der Polymerstrukturen getroffen werden, indem die veränderte Steigung der Adsorptionsschicht während der Nachspülphase betrachtet wird.

Wird der Einfluss der Polymerstruktur auf die maximale Anfangsbeladung betrachtet, ist zu sehen (s. Abbildung 5-9), dass abhängig von der Polyelektrolytart Unterschiede auftreten. Bei dem anionischen Polyelektrolyten zeigt das statistische Copolymer P(AMPS-*stat*-NVF) **P10** die höchste Adsorptionsschicht mit ca. 4 nm. Das entsprechende AB-Diblockcopolymer **P57** weist eine Anfangsbeladung von ca. 3 nm und das BAB-Triblockcopolymer **P68** nur ca. 2 nm auf. Der Kurvenverlauf des statistischen Copolymers **P10** deutet darauf hin, dass nach ca. 60 min die Adsorptionsschicht kontinuierlich leicht abfällt. Diese Verringerung tritt ebenfalls während des Nachspülens auf. Das deutet daraufhin, dass sich das Polymer leicht von der Sulfidoberfläche löst und eine geringe Wechselwirkung vorliegt. Bei dem AB-Diblockcopolymer **P57** sinkt die Schichtdicke kontinuierlich, was auf ein Auflösen des Sensors hindeutet. Beim Nachspülen ist keine Veränderung in der Steigung der Kurve zu sehen. Das deutet daraufhin, dass die Blockcopolymere im Gegensatz zu dem statistischen Copolymer stärker auf der Sulfidoberfläche adsorbiert sind.

Die Adsorptionsschichtdicke der Anfangsbeladung des Blockcopolymers **P57** liegt mit den ca. 3 nm unterhalb der Schichtdicke des statistischen Copolymers **P10**, obwohl beide Polymere ein vergleichbares Molekulargewicht aufweisen.

Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der wechselwirkenden Block B (NVF) auf der Oberfläche adsorbiert wird und der restliche Anteil des Polymers, welcher senkrecht zur Oberfläche sitzt, kürzer ist. Bei dem BAB-Triblockcopolymer P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF) **P68** ist die Adsorptionsschicht im Vergleich zu den anderen beiden Copolymerstrukturen am geringsten und sinkt deutlich während der Nachspülphase. Die Dispergierleistung liegt bei dieser Polymerstruktur bei 92 %, weist jedoch nur eine sehr geringe Langzeitstabilität gemessen nach 24 h von 8 % auf. Die gebildeten Polymer-Partikel-Komplexe sind nicht gut stabilisiert, wodurch die Desorption beim Nachspülen erklärt werden kann.

Bei dem Polyampholytssystem P(AMPS-AAAPTAC) sind ebenfalls Unterschiede im Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit der Polymerstruktur zu sehen (s. Abbildung 5-9 rechts). Im Gegensatz zu den anionischen Polyelektrolyten tritt die höchste Adsorptionsschichtdicke bei dem AB-Diblockcopolymer P(AMPS-*b*-AAAPTAC) **P63** mit ca. 6 nm auf. Die Anfangsbeladung des statistische Copolymers **P20** und des BAB-Triblockcopolymer **P77** liegen bei ca. 2 nm. Die Adsorptionsschichtdicke korreliert mit der Dispergierleistung. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Stabilität der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe. Ein weiterer Grund für die größere Adsorptionsschichtdicke des Polymers **P63**, im Vergleich zu den anderen Strukturen, könnte in der Polymerkonformation liegen. Im Gegensatz zu den anderen Strukturen weist das Polymer **P63** laut des MHS-Koeffizienten α eine Polymerkonformation eines semiflexiblen Stäbchens mit α größer 1 auf. Ähnlich wie beim BAB-Triblockcopolymer **P68** sinkt die Adsorptionsschichtdicke während der Nachspülphase beim Polymer **P77** ab. Dies ist auf eine unzureichende Stabilisierung durch diese Polymerstruktur zurückzuführen.

In Abbildung 5-10 sind die maximalen Anfangsbeladungen der Adsorptionsschichten der untersuchten Polymerstrukturen auf FeS₂ und CuS Oberflächen dargestellt.

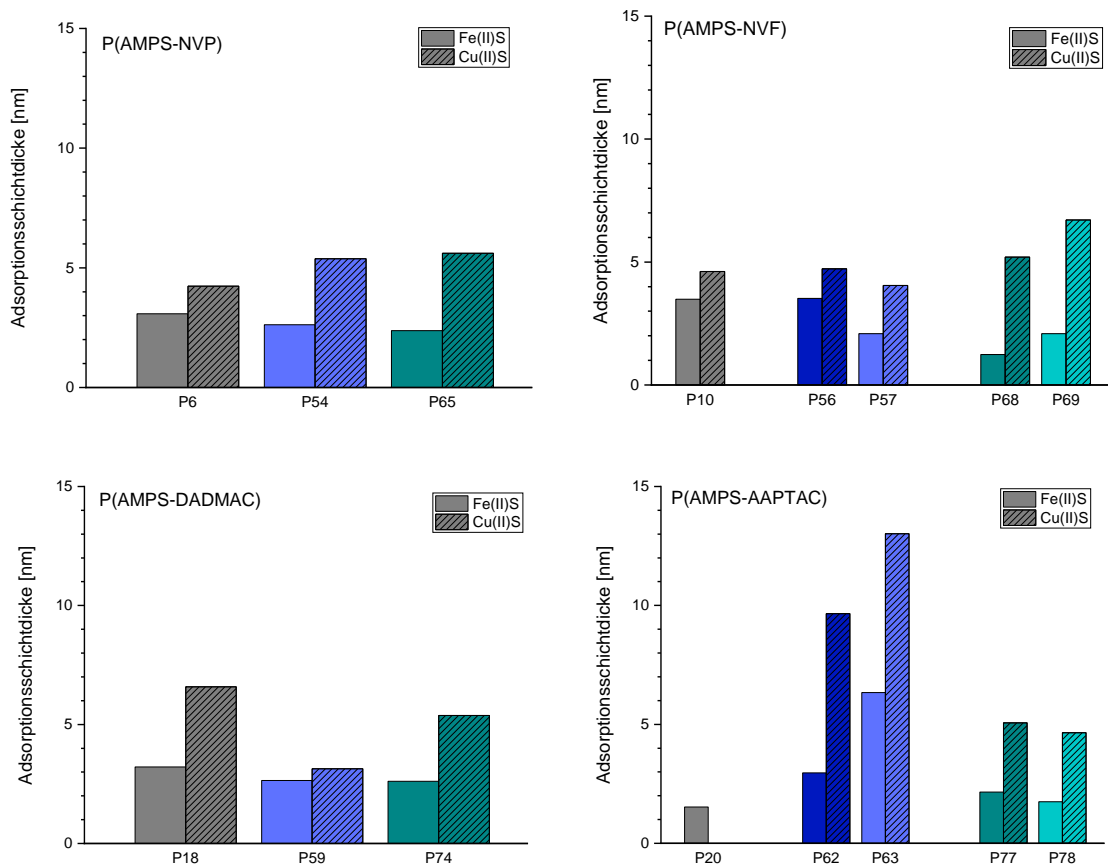


Abbildung 5-10: Adsorptionsschichtdicke unterschiedlicher Polymerstrukturen auf FeS₂ bzw. CuS Oberflächen nach maximaler Anfangsbeladung in 5 %iger NaCl-Lösung.

Die maximale Anfangsbeladung der Adsorptionsschichtdicke ist bei den CuS Sensoren größer im Vergleich zu den FeS₂ Sensoren, wie in Abbildung 5-10 zu sehen ist. Die höhere Adsorptionsschicht korreliert mit den Bestimmungen der hydrodynamischen Radien der Polymer-Partikel-Komplexe (s. Abbildung 4-28) über DLS. Diese zeigen, dass mit den *in-situ* erzeugten Cu(II)S Partikeln größere Radien erzeugt werden. Die höhere Anfangsbeladung auf der CuS Oberfläche könnte, ähnlich wie bei den Polymer-Partikel-Komplexen, auf die Oberflächenladung und das Zetapotential zurückzuführen sein. Die Sulfidoberfläche ist geringer abgeschirmt, wodurch eine größere Ionenwolke vorliegt. Das führt dazu, dass der Abstand zwischen Polymer und Sulfidoberfläche größer ist und eine höhere Adsorptionsschichtdicke vorliegt.

Bei den anionischen Polyelektrolytsystemen P(AMPS-NVP) und P(AMPS-NVF), dargestellt im oberen Teil der Abbildung 5-10, ist in Abhängigkeit von der Polymerstruktur ein vergleichbares Verhalten zu sehen.

Die höchste Anfangsbeladung wird jeweils mit den statistischen Copolymeren **P6** mit ca. 3,0 nm und **P10** mit ca. 3,5 nm erzielt. Die Adsorptionsschichtdicken der Polymere **P54** und **P65** mit NVP als Comonomer B sind leicht höher als die vergleichbaren Polymerstrukturen **P57** und **P68** mit NVF als Comonomer B. Unter Berücksichtigung der Dispergierleistungen (s. Kapitel 4.2.1 Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3) dieser Copolymere kann das Adsorptionsverhalten wie folgt erklärt werden. Die höhere Adsorptionsschichtdicke des Polymers **P10** im Vergleich zu **P6** wird durch die höhere Stabilität der Polymer-Partikel-Interaktionen verursacht. Da die Interaktion zwischen der Sulfidoberfläche und NVF stärker ist als mit NVP, könnte deshalb hier die leicht höhere Anfangsbeladung vorliegen.

Die stärkere Wechselwirkung des Comonomers NVF könnte ebenfalls die Ursache für die geringere Adsorptionsschichtdicke bei den Blockcopolymeren **P57** und **P68** sein. Im Gegensatz zu den Polymeren **P54** und **P65** liegen die Blöcke B aus NVF adsorbiert auf der Sulfidoberfläche vor, wodurch ein geringerer Anteil des Polymers senkrecht zur Oberfläche steht als bei den AB-Blockcopolymeren. Dadurch ist die Adsorptionsschichtdicke erniedrigt. Bei den AB-Diblockcopolymeren P(AMPS-*b*-NVF) **P56** und **P57** sinkt mit zunehmendem Molekulargewicht die Adsorptionsschichtdicke von 3,5 nm bei **P56** auf 2,1 nm bei **P57** bei den FeS₂ Sensoren und von 4,7 nm bei **P56** auf 4,0 nm bei **P57** bei den CuS Sensoren. Die Verringerung der Anfangsbeladung könnte auf den größeren Anteil von Block B zurückzuführen sein. Durch höhere effektive Länge kann eine stabilere Adsorption ausgebildet werden, wodurch der Anteil der frei beweglichen Polymerkette geringer ist und somit eine geringere Schichtdicke ausgebildet wird. Die maximale Anfangsbeladung der BAB-Triblockcopolymeren ist im Vergleich zu den jeweiligen BAB-Triblockcopolymeren geringer. Dies deutet daraufhin, dass sich im Gegensatz zu der stäbchenförmigen Anordnung der AB-Diblockcopolymeren die BAB-Triblockcopolymeren in Schlaufen auf die Sulfidoberfläche lagern. Bei den Polymeren **P68** und **P69** wird die Adsorptionsschichtdicke mit zunehmendem AMPS-Anteil von 1,2 nm auf 2,1 nm erhöht. Dies ist auf die größeren Schlaufen zurückzuführen. Wird die Adsorptionsschichtdicke mit den Dispergierleistungen verglichen, zeigt sich, dass eine geringe Anfangsbeladung keine stabil dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe erzielt.

Die elektrosterische Stabilisierung ist demnach bei einer geringen Adsorptionsschicht nicht ausreichend, um eine Dispergierung der Sulfidpartikel mit den anionischen Polyelektrolyten zu ermöglichen.

Die Polyampholyte P(AMPS-DADMAC) und P(AMPS-AAPTAC) weisen im Gegensatz zu den anionischen Polyelektrolyten deutliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Polymerstruktur auf (s. unterer Teil der Abbildung 5-10). Die maximale Anfangsbeladung korreliert mit den jeweiligen Dispergierleistungen (s. Kapitel 4.2.1 Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5). Bei dem Polyampholyten P(AMPS-DADMAC) wird mit dem statistischen Copolymer **P18** die höchste Dispergierleistung von ca. 95 % sowohl mit Cu(II)S als auch Fe(II)S Partikeln erzielt. Die Adsorptionsschichtdicke liegt hier für beide Sulfidoberflächen mit 3,2 nm beim FeS₂ und 6,6 nm bei CuS am höchsten. Die Adsorptionsschichtdicke mit der FeS₂ Oberfläche liegt für die Blockcopolymeren **P59** und **P74** bei 2,6 nm, obwohl die Dispergierleistung des Polymeren **P74** um ca. 50 % geringer ist. Bei der CuS Oberfläche liegt die Anfangsbeladung mit dem Polymer **P74** sogar bei 5,4 nm, obwohl hier keine Dispergierleistung gemessen werden kann. Dies deutet daraufhin, dass die Stabilisierung der Sulfidpartikel mit einem Polyampholytsystem nicht durch adsorbierte Schlaufen auf der Oberfläche, wobei lediglich der Anteil des Blocks B auf der Oberfläche adsorbiert, stabilisiert werden kann.

Bei dem Polyampholyten P(AMPS-AAPTAC) korreliert die Dispergierleistung stark mit der maximalen Anfangsbeladung. Die Adsorptionsschichtdicke liegt bei dem statistischen Copolymer **P20**, welches keine Dispergierleistung zeigt, mit 1,5 nm am Niedrigsten. Die AB-Diblockcopolymeren **P62** und **P63** weisen mit zunehmendem Molekulargewicht eine ansteigende Adsorptionsschichtdicke auf. Die maximale Anfangsbeladung ist im Vergleich zu allen untersuchten Polymeren bei diesen Polymeren **P62** und **P63** sowohl bei den FeS₂ als auch CuS Oberflächen am höchsten. Die hohe Adsorptionsschichtdicke ist neben der sehr guten Dispergierleistung von größer 95 % auf die Polymerkonformation der Polymeren **P62** und **P63** zurückzuführen. Die Polymeren weisen die Konformation eines semiflexiblen Stäbchens auf, wodurch sie einen größeren Raum einnehmen und so eine größere Adsorptionsschichtdicke gemessen werden kann.

Bei den BAB-Triblockcopolymeren **P77** und **P78** sinkt die Adsorptionsschichtdicke unabhängig von der Sulfidoberfläche mit zunehmendem AMPS-Anteil leicht um jeweils 0,4 nm. Die Anfangsbeladung ist ebenso wie die Dispergierleistung geringer als die der AB-Diblockcopolymeren. Die geringere Adsorptionsschichtdicke könnte durch intramolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen sein.

Die Beurteilung der kinetischen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Copolymerstrukturen zeigt, dass die stabilsten Adsorptionsschichten durch AB-Diblockcopolymerstrukturen hervorgerufen werden. Eine stabile Dispergierung kann durch eine stäbchenförmige Anordnung der Polymere senkrecht zur Oberfläche hervorgerufen werden. Die BAB-Triblockcopolymeren adsorbieren und formen Schlaufen des A-Blocks auf der Sulfidoberfläche. Diese zeigen jedoch keine hohe Stabilität, wodurch sie wieder schnell desorbieren. Bei den statistischen Copolymeren ist die Höhe der maximalen Anfangsbeladung stark von der Copolymerstruktur abhängig. Bei dem Copolymer **P10** kann innerhalb dieser Copolymerstruktur die höchste Adsorptionsschichtdicke erzielt werden, da die Copolymerstruktur blockartige Bereiche des jeweiligen Copolymers aufweist. Polymer **P10** weist demnach ein Adsorptionsverhalten vergleichbar mit den entsprechenden AB-Diblockcopolymeren auf. Das statistische Copolymer **P20** weist hingegen eine statistisch verteilte Comonomerstruktur auf. Das Polymer ist folglich in Schlaufen auf der Oberfläche adsorbiert, wodurch keine stabile Dispergierung erzielt werden kann.

5.3 Zusammenfassung

Die Quantifizierung der Interaktionen über ITC zeigte, dass die Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikel aus komplexen und sich überlagernden Prozessen besteht. Bei einer hohen Polymerkonzentration als Ligand wurden endotherme Polymer-Polymer Interaktionen gemessen, welche bei Überschreitung einer kritischen Konzentration auftreten. Bei frisch *in-situ* erzeugten Sulfidpartikeln wurden zunächst Agglomerationsprozesse detektiert, welche die tatsächliche Wärmeentwicklung während der Titration überlagern. Um die Interaktionen der Copolymere, die eine Dispergierung ermöglichen, zu quantifizieren, müssen folglich alle interferierenden Prozesse unterdrückt oder verhindert werden. Die Bestimmung der Wechselwirkungen wurden unterhalb der auftretenden Polymer-Polymer Wechselwirkungen durchgeführt und eine Vorstabilisierung der Partikel erfolgte, um die unerwünschten Agglomerationen zu verhindern. Die thermodynamischen Wechselwirkungen wurden über ein Aufstockungsverfahren berechnet, wobei reproduzierbare Daten mit einer dem zu analysierenden System angemessenen Standardabweichung erzeugt wurden.

Die Ausbildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe wies sowohl bei den anionischen Polyelektrolytstrukturen als auch bei den Polyampholytstrukturen unabhängig von der Sulfidpartikelart eine endotherme Enthalpie auf und die Dispergierung war ein freiwillig ablaufender Prozess. Die Enthalpie der Cu(II)S Partikel Dispergierung lag im Vergleich zu den Fe(II)S Partikeln deutlich höher. Dies ist auf die geringere elektrostatische Interaktion zwischen Cu(II)S Partikeln und Copolymeren zurückzuführen, da die Cu(II)S Oberfläche eine geringer Oberflächenladung aufweist. Die bestimmte endotherme Wechselwirkung beschreibt die benötigte Energie zur Ausbildung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe. Die reine Wechselwirkung wird aufgrund der Physisorption leicht exotherm sein, kann jedoch hier nicht isoliert betrachtet werden, da die elektrosterische Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe überwiegt. Prinzipiell korrelierte die Höhe der Enthalpie mit der ermittelten Dispergierleistung. Mit steigender Dispergierleistung nimmt die gemessene Endothermie der Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe zu. Dieser Zusammenhang kann jedoch lediglich innerhalb der anionischen Polyelektrolytsysteme sowie der Polyampholytsysteme gezogen werden.

Ein Vergleich über verschiedene Polyelektrolytarten hinweg war nicht möglich, da aufgrund der jeweiligen funktionellen Einheiten unterschiedliche thermodynamische Prozesse resultieren. Zum Beispiel traten bei den Polyampholyten weitere endotherme Prozesse auf, wodurch die gemessene Enthalpie erhöht wird. Dies wird vermutlich durch Entknäuelung und Auflösung der intramolekularen Wechselwirkungen verursacht. Bei den AB-Diblockcopolymeren, welche eine hohe Dispergierleistung aufzeigten, wird die Enthalpie erhöht, da hier besonders stabile Polymer-Partikel-Komplexe ausgebildet werden. Innerhalb der AB-Diblockcopolymerstrukturen zeigte sich eine Molekulargewichtsabhängigkeit. Bis auf das Polyampholyt P(AMPS-*b*-AAPTAC) stieg die Enthalpie mit zunehmendem Molekulargewicht. Die zunehmende Endothermie wird durch erhöhte elektrosterische Abstoßung verursacht. Die geringe Enthalpie mit zunehmendem Molekulargewicht beim Polyampholytsystem P(AMPS-*b*-AAPTAC) könnte durch eine verringerte Wechselwirkung durch erhöhte Abschirmung verursacht sein. Die Interaktionsbestimmung bestätigte, dass AB-Diblockcopolymerere die stabilsten Polymer-Partikel-Komplexe ausbilden und die Dispergierung nicht durch die Adsorption in Schlaufen der Triblockcopolymerstrukturen ermöglicht wird.

Die Bestimmung der reinen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikel in VE-Wasser zeigte, dass es sich hierbei um eine exotherme Wärmeentwicklung handelt, wie bei einer Physisorption ^[55] zu erwarten ist. Es zeigte sich, dass die stärkere Wechselwirkung durch die quaternäre Aminogruppe der Polyampholyte und nicht durch die sekundäre Aminogruppe der anionischen Polyelektrolyte erzielt wird. Durch Abstoßungskräfte, hervorgerufen durch größere Molekulargewichte und einen höheren Bedeckungsgrad auf der Sulfidoberfläche, wird die Exothermie verringert.

Die Beurteilung des Adsorptionsverhaltens der Polymerstrukturen zeigte ebenfalls, dass eine höhere Interaktion mit den Blockcopolymerstrukturen erzielt wird. Die maximale Anfangsbeladung der Adsorptionsschicht auf den Sulfidoberflächen wird durch die Copolymerstruktur und den adsorbierenden Anteil beeinflusst. Mit zunehmender Schichtdicke wird auch eine höhere Dispergierleistung mit den untersuchten Copolymeren erreicht. Mit diesen Copolymeren werden demnach stabiler dispergierte Polymer-Partikel-Komplexe gebildet.

Die höhere Schichtdicke bei der CuS Oberfläche bestätigte die geringere Dispergierleistung im Vergleich zu den Fe(II)S Partikeln.

Die Oberflächenladung der CuS Schicht ist geringer, wodurch eine größere Doppelschicht vorliegt und demnach die Copolymere im größeren Abstand adsorbiert werden. Dadurch bilden sich mit Cu(II)S nicht so stabile Polymer-Partikel-Komplexe aus wie mit Fe(II)S. Bei besonders hoher Interaktion zwischen der funktionellen Monomergruppe und der Sulfidoberfläche ist der wechselwirkende Block stärker auf der Oberfläche adsorbiert und folglich die Schichtdicke geringer. Hierbei zeigte sich außerdem, dass die Triblockcopolymere nicht durch in Schlaufen auf der Oberfläche liegende Adsorptionsvorgänge eine Stabilisierung ermöglichen. Die stabilste Adsorption kann durch eine senkrechte Orientierung der AB-Diblockcopolymere erzielt werden, obwohl kinetisch betrachtet, eine Adsorption in Schlaufen stabiler sein müsste.

Die Bestimmung der thermodynamischen und kinetischen Wechselwirkungen bestätigte, dass durch AB-Diblockcopolymere eine sternförmige Stabilisierung der Sulfidpartikel im wässrigen Medium ermöglicht wird, welche im Gegensatz zur Schlaufenbildung effektiver ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Steuerung des Dispergierungsvorgangs von Eisensulfid- und Kupfersulfidpartikel in wässrigen Medien durch anionische Polyelektrolytsysteme sowie Polyampholytsysteme bei unterschiedlichen Ionenstärken erfolgen kann. Wie bei der Biomineralisierung kann gezielt die Partikelmorphologie gesteuert werden, jedoch ist dies über synthetische Polymerstrukturen sowie physikalisch-chemische Eigenschaften möglich. Somit kann in weiterer Arbeit über eine bewusste Beeinflussung des Systems die Steuerung der Dispergierung für gezielte industrielle Anwendungen wie die Sensorik, Erzaufarbeitung oder Erdölförderung ermöglicht werden, sodass gewünschte Eigenschaften von Nanopartikeln zu erzielen sind. Die systematische Prüfung verschiedener Monomere und Entwicklung der neuen Copolymerstrukturen zeigte, dass mit sekundären bzw. quaternären Aminen als wechselwirkende funktionelle Gruppe die stabilste Dispergierung erzielt wird. Dies ermöglicht im Gegensatz zu bisherigen Ansätzen ein gezieltes Verständnis der Struktur-Wirkungs-Beziehung. Für die effektivste Interaktion mit der Sulfidoberfläche sind die Monomere NVP und NVF mit einer sekundären Aminogruppe sowie die Monomere DADMAC und AAPTAC mit einer quaternären Aminogruppe verantwortlich. In Abhängigkeit vom Polymerisationsprozess konnten unterschiedliche statistische Copolymere, AB-Diblock- und BAB-Triblockcopolymere synthetisiert werden, welche sowohl den thermodynamischen als auch den kinetischen Verlauf des Adsorptionsvorgangs unterschiedlich beeinflussen. Hierbei zeigte sich, dass bei den mit AMPS copolymerisierten Polymerstrukturen die AB-Diblockcopolymerstrukturen unabhängig von der Polyelektrolytart die höchste Dispergierleistung im Vergleich zu den statistischen Copolymerstrukturen sowie BAB-Triblockcopolymerstrukturen erzielten. Die AB-Diblockcopolymere weisen somit die höchste Effektivität beim Dispergierungsvorgang auf. Bis auf die AB-Diblockcopolymerstrukturen des Polyampholyten mit AAPTAC, welche eine Polymerkonformation eines semiflexiblen Stäbchens aufzeigen, weisen die synthetisierten Copolymerstrukturen eine durchspülte Knäuelstruktur auf. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Knäuelstruktur keinen direkten Einfluss auf den Dispergierungsvorgang hat.

Neben der Polymerstruktur kann der Dispergierungsvorgang über die Polyelektrolytart und die Einstellung der Ionenstärke des wässrigen Mediums beeinflusst werden. Hierbei konnte erstmals gezeigt werden, dass die Polyampholytsysteme im Gegensatz zu den anionischen Polyelektrolyten durch die Verringerung der Ionenstärke mit der Zeit zu Agglomeration neigen. Dieser Effekt kann in weiterer Arbeit bewusst genutzt werden, um eine temporäre Stabilisierung zu ermöglichen. Das Dispergier- und Aggregationsverhalten kann somit sowohl über die Polyelektrolytart als auch über die Ionenstärke gesteuert werden und abhängig von der gewünschten Anwendung die entsprechende Steuergröße ausgewählt werden.

Der Dispergierungsmechanismus erfolgt über eine sternförmige Adsorption von blockartigen Copolymerstrukturen. Dieser ist gegenüber der Umhüllung von statistischen Copolymerstrukturen und der Schlaufenbildung der BAB-Triblockcopolymerstrukturen effektiver, obwohl bei einer Umhüllung und Schlaufenbildung theoretisch von einer stabileren Adsorption ausgegangen werden kann. Bei einer Umhüllung bzw. Schlaufenbildung liegen mehrere wechselwirkende Gruppen auf der Sulfidoberfläche und es treten weniger abstoßende Kräfte auf, weshalb die Adsorption stabiler sein sollte. Mit den unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden konnte jedoch gezeigt werden, dass die elektrosterische Stabilisierung durch AB-Diblockcopolymer am effektivsten ist.

Folglich wird die Stabilisierung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe nicht zwangsläufig durch eine starke Adsorption begünstigt, sondern weist eine hohe Dynamik auf. Dieser dynamische Anteil wird durch die elektrostatische Abstoßung der anionischen Polyelektrolytketten der AB-Diblockcopolymer verursacht. Die Abstoßung der Polymerketten ist ein sterischer Effekt und kann als elektrosterischer Dispergierungsmechanismus beschrieben werden. Über die Charakterisierung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe mittels dynamischer Lichtstreuung und Bestimmung des Adsorptionsverhaltens über QCM-D kann die sternförmige Stabilisierung der AB-Diblockcopolymer bestätigt werden. Somit war es erstmals möglich den Dispergierungsmechanismus der Sulfidpartikel durch Polyelektrolytstrukturen zu beschreiben.

Um diesen zu beschreiben, wurden die thermodynamischen und kinetischen Vorgänge betrachtet. Diese zeigten, dass der Dispergierungsvorgang durch die Copolymerie einer elektrosterischen Stabilisierung entspricht. Die Sulfidpartikeldispergierung im wässrigen Medium setzt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikel sowie der sterischen Abstoßung und Solvatisierung der Polymer-Partikel-Komplexe zusammen. Triebkraft der Stabilisierung ist neben der elektrosterischen Stabilisierung der Entropiegewinn aufgrund der Solvatisierung und des Aufbrechens des Agglomeratnetzwerks bedingt durch die *in-situ* Partikelerzeugung. Die über ITC bestimmten thermodynamischen Interaktionsdaten zeigten, dass die Stabilisierung der Polymer-Partikel-Komplexe ein endothermer, freiwillig ablaufender Vorgang ist. Die Polyampholytsysteme zeigten die höhere Enthalpie, jedoch eine geringere Stabilität bei veränderter Ionenstärke. Dies äußerte sich in einer höheren Exothermie der reinen elektrostatischen Wechselwirkung aufgrund der intramolekularen Interaktion des Polyampholyten.

Durch die Beschreibung dieses Dispergierungsvorgangs wird ermöglicht, dass gezielt eingegriffen werden kann, sodass eine bewusste Steuerung der Partikelmorphologie und somit resultierenden Eigenschaften möglich ist.

Eine weitere Steuergröße der Stabilisierung ist das Molekulargewicht. Mit zunehmendem Molekulargewicht wird die elektrosterische Stabilisierung und Salzstabilität erhöht. Dies äußerte sich in einer ansteigenden Enthalpie. Durch die erhöhte Ionenstärke bei Salzzugabe liegen die Sulfidpartikel stärker abgeschirmt vor. Dabei ist eine geringere, elektrostatische Wechselwirkung innerhalb der Polymer-Partikel-Komplexe zu vermerken.

Dennoch ist die Dispergierung bei hoher Salzzugabe aufgrund der elektrosterischen, dynamischen Vorgänge stabiler. Zur Beschreibung des Dispergiermechanismus mittels dieser Methoden konnte gezeigt werden, dass die statistischen Copolymerstrukturen sich um die Sulfidpartikel herum anlagern. Durch die Umhüllung ist der elektrosterische Wechselwirkungsanteil der freien Polymerkette zu gering, um eine stabile Dispergierung zu ermöglichen.

Bei den BAB-Triblockcopolymeren bilden sich bei den Polyampholyten mit AAPTAC und DADMAC aufgrund der hohen Interaktion mit der Sulfidoberfläche Schlaufen aus. Dieser Adsorptionsvorgang ist jedoch nicht stabil, sodass es bei Desorption zu Überbrückung kommt, wodurch die Partikel nicht stabil dispergiert vorliegen. Sowohl bei den anionischen Polyelektrolyten als auch Polyampholyten können diese Überbrückungen in Abhängigkeit der Ionenstärke ein kurzzeitig stabilisiertes Aggregatnetzwerk ausbilden. Durch Reduzierung des Abstands führt diese Überbrückung jedoch mit der Zeit zur Koagulation. Dieser Effekt kann genutzt werden, um gezielt Aggregationsvorgänge nach einer kurzzeitigen Dispergierung zu induzieren.

Neben den zeitlichen Entwicklungen der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe kann die Partikelmorphologie sowohl über die Polymerstruktur als auch die Ionenstärke gesteuert werden. Die Analyse der Partikel über TEM ergab, dass eine hohe Ionenstärke zu kleineren und kugelförmigen Fe(II)S Partikeln führt, wohingegen sich im rein wässrigen Medium eine Blattstruktur ausbildet. Durch den Zusatz von Polymer bildet sich ein Netzwerk von kugelförmigen Partikeln. Hierbei kann insbesondere in Abhängigkeit der Polymerstruktur die Kristallstruktur der Fe(II)S Partikel über die Dispergierung gesteuert werden. Es kann die primär gebildete, aktive Oberflächenstruktur Mackinawit durch effektive Copolymere stabilisiert werden.

In dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass AB-Diblockcopolymere die effektivste Stabilisierung der Sulfidpartikel ermöglichen und aktive Kristallstrukturen stabilisiert werden können. Hierbei zeigte sich, dass bei gleichem Anteil an wechselwirkendem Block B ein dynamischer Vorgang während der Stabilisierung vorliegt. Diese elektrosterische Stabilisierung kann durch die Polyelektrolytart sowie die Ionenstärke gesteuert werden. Über klar definierte Copolymerstrukturen konnte deren Einfluss auf die Sulfidpartikeldispergierung definiert und der Unterschied zwischen anionischen Polyelektrolyt- und Polyampholytsystemen herausgearbeitet werden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die *in-situ* Sulfidpartikelerzeugung und Ausbildung der Polymer-Partikel-Komplexe ein komplexer, mehrstufiger Prozess ist. Dieser setzt sich aus der Physisorption, der elektrostatischen Interaktion der Sulfidpartikel mit dem wechselwirkenden Struktureinheit, sowie der sterischen Stabilisierung durch die hydrophile Polymerkette und dem Aufbrechen des Agglomeratnetzwerks zusammen.

Durch das erlangte Verständnis dieser Schritte kann eine effiziente Stabilisierung und in Abhängigkeit der Copolymerstruktur einer Steuerung der dispergierten Polymer-Partikel-Komplexe erfolgen und auf weitere Sulfidpartikelsysteme übertragen werden, wenn diese eine vergleichbare Oberflächenladung und Aktivität sowie Partikelgrößen aufweisen. Die so gewonnenen Erkenntnisse zur Steuerung der Kristallstruktur können auf weitere Sulfidpartikel wie CdS oder ZnS übertragen werden, um, neben den bereits analysierten Strukturen, diese gezielt bilden zu können. In weiterer Arbeit kann untersucht werden, inwieweit sich diese Kristallstrukturen in ihrer aktiven Form stabilisieren und isolieren lassen, um gezielte Anwendungen zu ermöglichen.

In weiterer Arbeit können die unterschiedlichen Kristallstrukturen der Fe(II)S und Cu(II)S Partikel während der *in-situ* Partikelerzeugung über Cryo-TEM analysiert werden. Ebenfalls könnte über SLS der Formfaktor sowie die Zusammensetzung der entstehenden Polymer-Partikel-Komplexe untersucht werden. Dazu ist eine Kombination von statische und dynamische Lichtstreuungsmessungen (SLS/DLS) möglich, um das Partikelwachstum und den Aggregationsmechanismus zu verstehen. Mit diesen zeitabhängigen Messungen können die Partikelbildung sowie die Partikelform charakterisiert werden. Zusätzlich ist es so möglich Zeitpunkte zu definieren, an welchen spezielle Partikelformen und Morphologien während des Partikelwachstums vorliegen.

Neben den weiteren Untersuchungen zur Steuerung der Kristallstruktur können die Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Polymerstruktur genutzt werden, um Dispergierungs- und Aggregationsvorgänge bewusst zu beeinflussen. Mittels der BAB-Triblockcopolymerstrukturen können Überbrückungseffekte für eine Flockung ausgenutzt werden. Ebenso kann untersucht werden, ob mit den Polyampholytstrukturen Flockungseffekte über die Einstellung der Ionenstärke als Steuerpunkte erzielt werden können.

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien

Alle Chemikalien wurden kommerziell über Sigma-Aldrich erworben.

Die hergestellten Substanzen wurden für die weitere Verwendung nicht aufgereinigt.

7.2 Methoden

7.2.1 GPC

Die Molekulargewichtsverteilung wurde über GPC bestimmt. Die anionischen Polyelektrolyte und Polyampholyte wurden über ein anionisches, wässriges Messsystem vermessen. Die Messung wurde an einem Agilent 1100 Gerät mit der GPC-Säule Suprema Linear XL der Firma PSS durchgeführt. Als Eluent wurde eine Mischung aus 20 % Acetonitril und 80 % 0,035 M Na_2HPO_4 in Wasser verwendet. Die Flussrate betrug 1 mL/min. Die Detektion erfolgte über einen RID bzw. über Tripeldetektion. Die relative Auswertung der Molekulargewichte erfolgte gegen Polyacrylsäure (PAA) als Standard.

Für die kationischen Homopolymere erfolgte die Molekulargewichtsbestimmung an eine, Agilent 1100 Gerät mit der GPC-Säulenkombination Novema 30 Å, 1000 Å und 1000 Å der Firma PSS. Als Eluent wurde 20 % Acetonitril mit 80 % 0,1 M NaCl und 0,3 % Trifluoressigsäure in Wasser verwendet. Die Flussrate betrug 1 mL/min. Die Detektion erfolgte über einen RID. Die relative Auswertung der Molekulargewichte erfolgte gegen Poly(2-vinylpyridin) (PVP) als Standard.

7.2.2 NMR

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem 400 MHz NMR der Firma Bruker durchgeführt und mittels MestReNova ausgewertet. In Abhängigkeit der Löslichkeit wurden die deuterierten Lösungsmittel $\text{DMSO-}d_6$, D_2O bzw. CDCl_3 verwendet. Es wurden ca. 10 mg der jeweiligen Probe in 1 mL Lösungsmittel gelöst und vermessen. Als Methode wurden die Standardmessbedingungen für ^1H , ^{13}C und DOSY-NMR verwendet.

7.2.3 Dispergierungstest

Die Dispergierleistung der Copolymere wurde über den sogenannten Dispergierungstest im wässrigen Medium durchgeführt. Dazu wurden die Sulfidpartikel *in-situ* in Gegenwart von dem jeweiligen Copolymer erzeugt. Die Dispergierleistung wurde über die in Schwebelage gehaltenen Sulfidpartikel berechnet. Die *in-situ* Sulfidpartikelerzeugung erfolgte durch Mischung von Anionen- und Kationenlösung, sodass 0,9 mM Sulfidpartikel gebildet wurden. Es wurde jeweils eine Kationen- bzw. Anionenlösung mit den in nachfolgender Tabelle aufgelisteten Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 7-1: Zusammensetzung Kationen- und Anionenlösung.

Salz	Fe ²⁺ -Kationenlösung	Cu ²⁺ -Kationenlösung	S ²⁻ -Anionenlösung
NaCl	s. Tabelle 7-2		
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6 H ₂ O	0,705 g/L (= 1,8 mM Fe ²⁺)	-	-
CuCl ₂	-	0,242 g/L (= 1,8 mM Cu ²⁺)	-
Na ₂ S·9 H ₂ O	-	-	11,2 g/L (=750 mg/L S ²⁻)
pH	1,5	1,5	telquel

Tabelle 7-2: NaCl-Konzentration der Anionen- und Kationenlösung.

Konzentration	NaCl
0 %	0 g/L
0,5 %	5 g/L
0,9 %	9 g/L
2 %	20 g/L
5 %	50 g/L

Der pH-Wert der Kationenlösung wurde mit HCl auf 1,5 eingestellt, sodass in der Mischung ein pH-Wert von 7-8 vorlag.

Für die Zugabe des zu untersuchenden Copolymers wurde eine 10 g/L Stammlösung des Copolymers in der Anionenlösung angesetzt, von welcher 200 µL zur *in-situ* Partikelerzeugung hinzugegeben wurden. Das entsprechende Copolymer wurde mit zusätzlichen 5 mL Anionenlösung vorgelegt und anschließend wurden 5 mL der Kationenlösung hinzugegeben. Es entstanden, aufgrund des geringen Löslichkeitsproduktes, direkt Eisensulfid- bzw. Kupfersulfidpartikel. Die erzeugten Partikel wurden in verschließbaren Glasvials bei 95 °C für 2 h und 24 h im Trockenschrank gelagert und anschließend die Kationenkonzentration in der dispergierten Phase über ICP-OES bestimmt. Die jeweiligen Vials durften nicht aufgeschüttelt werden, um abgesetzte Partikel, welche nicht mehr dispergiert waren, nicht mit zu messen. Es wurde 1 mL der dispergierten Partikellösung aus dem oberen Teil des Vials genommen mit 0,2 mL Salpetersäure aufgelöst und 1:250 in dest. Wasser verdünnt zur Messung über ICP-OES.

Die Bestimmung der Dispergierleistung wurde im Verhältnis zu einer nicht mit Copolymer versetzten Probe (Blindwert, BW), bei welcher sich alle Sulfidpartikel absetzen, da kein Polymer diese dispergiert, und der reinen Kationenlösung (Kontrolle) vermessen. Die Auswertung der Dispergierleistung erfolgte über die Bestimmung des jeweiligen Metallgehalts über nachfolgende Formel.

$$[\text{Dispergierleistung}] \% = \frac{(\text{Metallgehalt Probe}) - (\text{Metallgehalt BW})}{(\text{Metallgehalt Kontrolle}) - (\text{Metallgehalt BW})} \times 100$$

Die dispergierte Eisen- bzw. Kupferkonzentration bestimmt über ICP-OES gibt Rückschluss auf die Wirkung des Copolymers als Dispergierhilfsmittel.

Die ICP-OES Messungen wurden an dem Gerät ICP-OES 5100 der Fa. Agilent Technology durchgeführt. Die Bestimmung von Kupfer erfolgte über die Emissionslinie bei 327,4 nm. Zur Eisenbestimmung wurde die Emissionslinie bei 238,2 nm verwendet.

Für die Zetapotentialbestimmung wurden die Proben analog angesetzt. Die Messung des Zetapotentials erfolgte mit dem Stabino® der Fa. Colloid Metrix in einem 10 mL Probenzylinder. Die Proben wurden telquel vermessen.

Tabelle 7-3: Fe(II)S und Cu(II)S Dispergierleistung unterschiedlicher Copolymerstrukturen.

Polymer		Dispergierleistung [%]		Dispergierleistung [%]	
		in 5 %iger NaCl-Lösung		in VE-Wasser	
		Fe(II)S	Cu(II)S	Fe(II)S	Cu(II)S
<i>P(AMPS-stat-NVP)_b</i>	P6	96	<1	34	19
<i>P(AMPS-stat-NVP)_c</i>	P48	8	23	n.b.	n.b.
<i>P(AMPS-stat-NVF)_b</i>	P10	96	97	56	87
<i>P(AMPS-stat-NVF)_c</i>	P49	5	72	n.b.	n.b.
<i>P(AMPS-stat-DADMAC)_b</i>	P18	93	94	3	91
<i>P(AMPS-stat-DADMAC)_c</i>	P50	91	88	n.b.	n.b.
<i>P(AMPS-stat-AAPTAC)_b</i>	P20	5	<1	17	94
<i>P(AMPS-stat-AAPTAC)_c</i>	P51	1	90	<1	83
<i>P(AMPS-b-NVP)_{A1, 50}</i>	P52	6	10	51	55
<i>P(AMPS-b-NVP)_{A1, 100}</i>	P53	51	14	63	48
<i>P(AMPS-b-NVP)_{A1, 250}</i>	P54	95	88	55	27
<i>P(AMPS-b-NVF)_{A1, 50}</i>	P55	9	83	85	91
<i>P(AMPS-b-NVF)_{A1, 100}</i>	P56	98	85	52	100
<i>P(AMPS-b-NVF)_{A1, 250}</i>	P57	98	98	52	97
<i>P(AMPS-b-DADMAC)_{A3, 50}</i>	P58	32	6	<1	22
<i>P(AMPS-b-DADMAC)_{A3, 100}</i>	P59	91	6	8	62
<i>P(AMPS-b-DADMAC)_{A3, 250}</i>	P60	20	14	<1	<1
<i>P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 50}</i>	P61	99	97	67	100
<i>P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 100}</i>	P62	96	97	67	97
<i>P(AMPS-b-AAPTAC)_{A1, 250}</i>	P63	99	97	38	93
<i>P(NVP-b-AMPS-b-NVP)_{A5, 70}</i>	P64	4	<1	<1	100
<i>P(NVP-b-AMPS-b-NVP)_{A5, 80}</i>	P65	10	99	26	75
<i>P(NVP-b-AMPS-b-NVP)_{A5, 90}</i>	P66	4	4	<1	<1
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)_{A5, 70}</i>	P67	5	94	<1	<1
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)_{A5, 80}</i>	P68	92	96	<1	100
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)_{A5, 90}</i>	P69	95	100	18	100
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)_{A6, 70}</i>	P70	<1	n.b.	n.b.	n.b.
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)_{A6, 80}</i>	P71	10	n.b.	n.b.	n.b.
<i>P(NVF-b-AMPS-b-NVF)_{A6, 90}</i>	P72	33	n.b.	n.b.	n.b.
<i>P(DADMAC-b-AMPS-b-DADMAC)_{A6, 70}</i>	P73	17	93	<1	100
<i>P(DADMAC-b-AMPS-b-DADMAC)_{A6, 80}</i>	P74	41	4	<1	63
<i>P(DADMAC-b-AMPS-b-DADMAC)_{A6, 90}</i>	P75	8	90	100	100
<i>P(AAPTAC-b-AMPS-b-AAPTAC)_{A5, 70}</i>	P76	9	<1	<1	<1
<i>P(AAPTAC-b-AMPS-b-AAPTAC)_{A5, 80}</i>	P77	65	<1	26	100
<i>P(AAPTAC-b-AMPS-b-AAPTAC)_{A5, 90}</i>	P78	95	5	<1	100

Tabelle 7-4: Zetapotential der Polymer-Partikel-Komplexe aus Fe(II)S und Cu(II)S und unterschiedlichen Copolymerstrukturen.

		Zetapotential [mV]			Zetapotential [mV]		
		in VE-Wasser			in 5 %iger NaCl-Lösung		
		Polymer	Fe(II)S	Cu(II)S	Polymer	Fe(II)S	Cu(II)S
	BW	-49,1	-20,5	-13,7	2,1	3,0	1,5
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVP) _b	P6	-73,7	-21,0	-21,3	2,2	3,0	5,8
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -NVP) _{A1, 250}	P54	-45,1	-17,1	-19,0	1,9	2,3	5,2
<i>P</i> (NVP- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -NVP) _{A5, 80}	P65	-39,3	-17,6	-15,3	1,4	2,0	4,2
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -NVF) _b	P10	-76,3	-23,4	-19,9	2,3	2,3	2,8
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A1, 100}	P56	-35,4	-21,5	-20,1	1,5	1,7	3,9
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A1, 250}	P57	-42,7	-18,5	-16,2	2,0	2,9	4,5
<i>P</i> (NVF- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -NVF) _{A5, 80}	P68	-56,9	-21,2	-16,8	2,7	2,4	8,5
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -DADMAC) _b	P18	-69,3	-22,0	-17,5	2,3	3,0	5,5
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A3, 100}	P59	-29,8	-19,9	-16,7	6,5	2,0	3,4
<i>P</i> (DADMAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -DADMAC) _{A6, 80}	P74	-36,3	-17,3	-15,7	2,3	3,2	3,9
<i>P</i> (AMPS- <i>stat</i> -AAPTAC) _b	P20	-57,4	-18,2	-18,1	2,2	3,9	5,7
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 100}	P62	-54,4	-22,7	-17,8	2,0	2,8	7,4
<i>P</i> (AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A1, 250}	P63	-66,1	-23,0	-17,9	2,0	2,9	5,9
<i>P</i> (AAPTAC- <i>b</i> -AMPS- <i>b</i> -AAPTAC) _{A5, 80}	P77	-51,4	-20,8	-16,5	2,1	2,9	6,6

7.2.4 ITC

Die ITC Messungen wurden mit der NanoITC der Firma TA Instruments durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Messzelle aus Gold mit einem Zellvolumen von 190 µL ausgestattet. In der Messzelle wurden die vordispersierten *in-situ* erzeugten Sulfidpartikel vorgelegt. Die Polymerlösung wurde in 20 Inkrementen mit jeweils 2,5 µL isotherm bei 25 °C hinzutitriert. Die Rührgeschwindigkeit betrug 350 rpm. Die Polymere (50 mg) wurden in 50 mL VE-Wasser bzw. 5 %iger NaCl-Lösung gelöst und auf die entsprechende Messkonzentration (s. Polymerkonzentration in Tabelle 7-5) runterverdünnt. Die Anionen- und Kationenlösungen wurden analog den in Kapitel 7.2.3 beschriebenen Salzlösungen angesetzt. Lediglich die Kupfer-Konzentration wurde auf 3,6 mM erhöht, sodass in der Messzelle 1,8 mM Cu(II)S Partikel vorlagen.

Tabelle 7-5: Messkonzentration der ITC-Messung zur Interaktionsbestimmung der Polymer-Partikel-Komplexe.

	Fe(II)S Partikel	Cu(II)S Partikel
Sulfidpartikelkonzentration [mM]	0,9	1,8
Vordispersierung 5 %	10 µL der 1000 mg/L Polymerlösung	10 µL der 100 mg/L Polymerlösung
Vordispersierung 10 %	20 µL der 1000 mg/L Polymerlösung	20 µL der 100 mg/L Polymerlösung
Polymerkonzentration [mg/L]	200	20
Polymerkonzentration [mM]	1	0,1
Salzkonzentration [%]	0 bzw. 5	0 bzw. 5

7.2.5 QCM-D

Die QCM-D Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Q-Sens mit FeS₂ und CuS beschichteten Quarz Sensoren. Die Messung wurde bei 25 °C mit einer Flussrate von 0,1 mL/min durchgeführt. Zur Bestimmung der Adsorptionsschichtdicke wurden die Sensoren zunächst in VE-Wasser und anschließend 5 %iger NaCl-Lösung konditioniert, um über das Sauerbrey Modell die Adsorptionsschichtdicke aus der Frequenzänderung berechnen zu können. In der nachfolgenden Tabelle 7-6 ist das verwendete Messprogramm dargestellt.

Tabelle 7-6: Messprogramm QCM-D.

Messzeit	Messschritt	Lösung
0 – 30 min	Vorkonditionierung 1	VE-Wasser
30 – 60 min	Vorkonditionierung 2	5 %ige NaCl-Lösung
60 – 150 min	Probe	100 mg/L Polymerlösung in 5 %iger NaCl-Lösung
150 – 170 min	Nachspülen 1	5 %ige NaCl-Lösung
170 – 190 min	Nachspülen 2	VE-Wasser

7.3 Synthesevorschriften

7.3.1 Fällungspolymerisation

Die Fällungspolymerisation erfolgte in *tert*-Butanol mit AMPS und dem jeweiligen Monomer B. Hierzu wurden 0,4 mol AMPS mit 0,1 mol Monomer B in 400 g *tert*-Butanol mit einem Wassergehalt von 3 % synthetisiert. AMPS wurde in *tert*-Butanol vorgelegt und mit gasförmigem Ammoniak bis zu $\text{pH } 7 \pm 0,5$ neutralisiert. Anschließend wurde Monomer B hinzugegeben und unter Durchleiten von Stickstoff zur Inertisierung innerhalb von 30 min auf 60 °C erhitzt. Bei 60 °C wurden 2,5 mmol Initiator hinzugegeben. Als Initiatoren wurden Dilaurylperoxid (DLP) (Subskript a) bzw. Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) (AMP) (Subskript b) verwendet. 30 min nach Temperaturmaximum wurde auf 80 °C erhitzt und für 4 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wurde das entstandene Fällungspolymer unter Vakuum (250 mbar) getrocknet. Die Polymere wurden nicht weiter aufgearbeitet, da zum einen ein sehr hoher Polymerisationsgrad vorliegt und zum anderen die industrielle Anwendung ohne Aufreinigung erfolgt.

Zur Analyse wurde das Molekulargewicht über GPC, der Umsatz über NMR-Spektroskopie, die Zusammensetzung über ICP-OES sowie die Dispergierleistung bestimmt.

7.3.2 Lösungspolymerisation

Die Lösungspolymere wurden in VE-Wasser mit AMPS und dem jeweiligen Monomer B synthetisiert. Hierzu wurden 0,4 mol AMPS mit 0,1 mol Monomer B in 400 g Wasser polymerisiert. AMPS wurde in VE-Wasser vorgelegt und mit Ammoniak (25 %) bis zu $\text{pH } 7 \pm 0,5$ neutralisiert. Anschließend wurde Monomer B hinzugegeben und unter Durchleiten von Stickstoff zur Inertisierung innerhalb von 30 min auf 60 °C erhitzt. Bei 60 °C wurden 2,5 mmol Initiator 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044) hinzugegeben. 30 min nach Temperaturmaximum wurde auf 80 °C erhitzt und für 2 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Die Polymere wurden im Trockenschrank bei 80°C und 50 mbar mit Stickstoffüberlagerung getrocknet.

Die Polymere wurden nicht weiter aufgearbeitet, da zum einen ein sehr hoher Polymerisationsgrad vorliegt und zum anderen die industrielle Anwendung ohne Aufreinigung erfolgt.

Zur Analyse wurde das Molekulargewicht über GPC, der Umsatz über NMR-Spektroskopie, die Zusammensetzung über ICP-OES sowie die Dispergierleistung bestimmt.

7.3.3 Copolymerisationsparameter

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter in Lösung wurden die Monomere im Verhältnis von 10:90 mol% bis 90:10 mol% in 10 mol% Schritten bis zu einem maximalen Umsatz von 10 % in einer Wasser/Isopropanol Mischung (4:1) polymerisiert. Der Ansatz für die Polymerisation in wässriger Lösung betrug 20 % Monomer. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde 1,3,5-Trioxan als Interner Standard hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über einen dreifachen Vakuumzyklus inertisiert. Es wurde eine Startprobe vor Initiierung gezogen, um den Umsatz im Verhältnis dazu zu ermitteln. Bei 60°C wurde mit 0,5 mol% VA-044 initiiert. Anschließend wurden nach 30 sec, 60 sec, 120 sec und 300 sec Proben gezogen. Die Proben wurden in d6-DMSO gelöst, im Eisbad gequencht und über ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert.

Um den Monomereinbau in der Fällungspolymerisation zu beurteilen, wurden analog der Lösungspolymerisation die Monomere im Verhältnis von 10:90 mol% bis 90:10 mol% in 10 mol% Schritten bis zu einem maximalen Umsatz von 10 % in *tert*-Butanol polymerisiert. Der Umsatz sowie der jeweilige Monomereinbau im Polymer erfolgte ebenfalls über ¹H-NMR-Spektroskopie. Die Zugabe des Internen Standards 3,5-Dinitrobenzoesäure, gelöst in d6-DMSO, erfolgte nach Probennahme. Der Ansatz für die Fällungspolymerisation betrug 20 % Monomer in *tert*-Butanol. Die Reaktionslösung wurde durch Durchleiten von Stickstoff inertisiert. Es wurde eine Startprobe kurz vor der Initiierung gezogen, um den Umsatz im Verhältnis zu dieser Nullprobe zu ermitteln. Bei 60°C wurde mit 0,5 mol% AMP initiiert. Anschließend wurden nach 30 sec, 60 sec, 120 sec und 300 sec Proben gezogen, gewogen und in 1 mL Interner Standard Lösung (40 g/L 3,5-Dinitrobenzoesäure in d6-DMSO) gelöst, im Eisbad gequencht und über ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert.

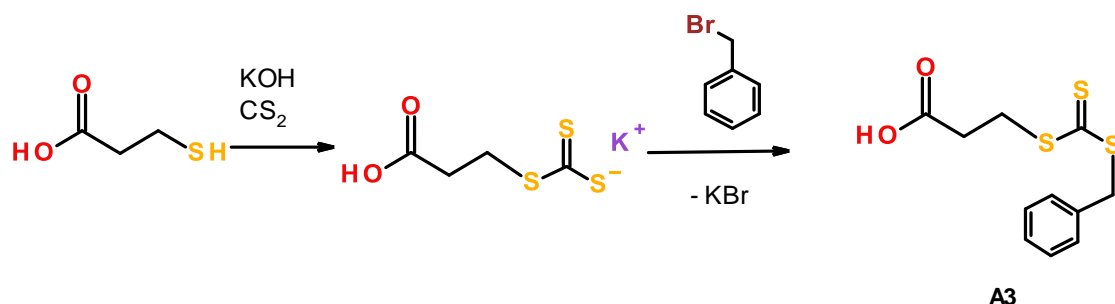
7.3.4 RAFT-Polymerisation

Die kontrollierte radikalische Polymerisation der AB-Diblockcopolymeren über RAFT erfolgte mit 20 % Monomer, gelöst in einer Wasser/Isopropanol Mischung (4:1), versetzt mit dem internen Standard 1,3,5-Trioxan. Das Comonomer A, AMPS, wurde mit 80 mol% und das entsprechende Comonomer B, NVF, NVP, DADMAC bzw. AAPTAC, wurden mit 20 mol% eingesetzt. Der molare Anteil des jeweiligen RAFT-Agens wurde entsprechend berechnet, sodass die Zielmolekulargewichte 50 kDa, 100 kDa sowie 250 kDa betragen. Zur AB-Diblockcopolymerensynthese wurde zunächst AMPS vorgelegt und die Polymerisation nach einem dreifachen Stickstoff/Vakuumzyklus bei 60 °C mit VA-044 initiiert. Die molare Menge des Initiators betrug 10 mol% des RAFT-Agens. Der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurden die Proben in d₆-DMSO gelöst. Nach einem Umsatz größer 90 % wurde das Comonomer B hinzugegeben und erneut mit VA-044 initiiert. Die Menge des Initiators betrug 10 mol% des RAFT-Agens. Der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurden die Proben in d₆-DMSO gelöst.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation der BAB-Triblockcopolymeren über RAFT erfolgte mit einem Aktivgehalt von 20 % Monomeren in einer Wasser/Isopropanol Mischung (4:1). Als interner Standard wurde 1,3,5-Trioxan hinzugegeben, um den Umsatz über ¹H-NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Um verschiedene mittlere Blocklängen A zu synthetisieren, wurde AMPS mit 70 mol%, 80 mol% bzw. 90 mol% eingesetzt. Für alle drei Blocklängen wurde das jeweilige symmetrische RAFT-Agen (**A5** bzw. **A6**) mit 0,2 mmol zugegeben. Die Polymerisation des Blocks A wurde nach einem dreifachen Stickstoff/Vakuumzyklus bei 60 °C mit 0,02 mmol VA-044 initiiert. Nach einem Umsatz von größer 90 % wurde 30 mol%, 20 mol% bzw. 10 mol% des Comonomers B hinzugegeben und erneut mit 0,02 mmol VA-044 initiiert. Der Umsatz wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurden die Proben in d₆-DMSO gelöst.

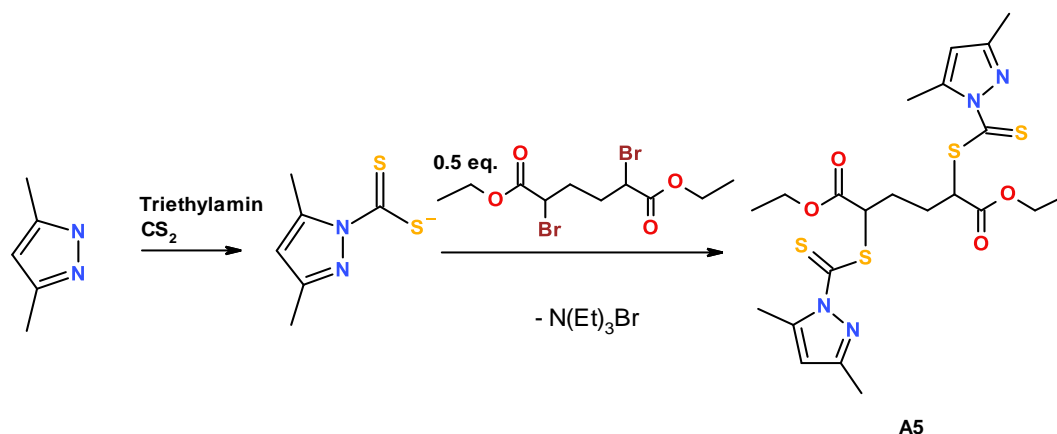
7.3.5 Synthese RAFT-Agentien

Monofunktionelles RAFT-Agens **A3**



Zur Synthese des monofunktionellen RAFT-Agens **A3** wurde die 3-Mercaptopropionsäure (0,11 mol) bei Raumtemperatur zu der KOH-Lösung (0,23 mol KOH in 125 mL Wasser) hinzugegeben, inertisiert und auf 4 °C runtergekühlt. Anschließend wurde 0,15 mol Schwefelkohlenstoff innerhalb von 20 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. In der zweiten Stufe wurde 0,11 mol Benzylbromid zugetropft und die leicht exotherme Reaktion mit einem Wasserbad bei 20 – 25 °C gehalten. Anschließend wurde für 12 h auf 80 °C erhitzt. Das Produkt wurde durch Ausschütteln mit Ethylacetat (2x 100 mL) aufgearbeitet. Die wässrige Phase wurde mit HCl angesäuert, bis die organische Schicht eine Gelbfärbung aufwies. Die kombinierten organischen Phasen wurden anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Zusätzlich wurde das aufgearbeitete Rohprodukt **A3** über eine Kieselgelsäule mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan/Ethylacetat (3:1 v/v) aufgereinigt. Die Ausbeute lag bei 70 %. Der Anteil der Hauptfraktion lag bei 80 %.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Chloroform-d) δ = 7,35 – 7,28 (m, 5H), 4,61 (s, 2H), 3,63 (t, J = 6,9 Hz, 2H), 2,85 (t, J = 6,9 Hz, 2H).

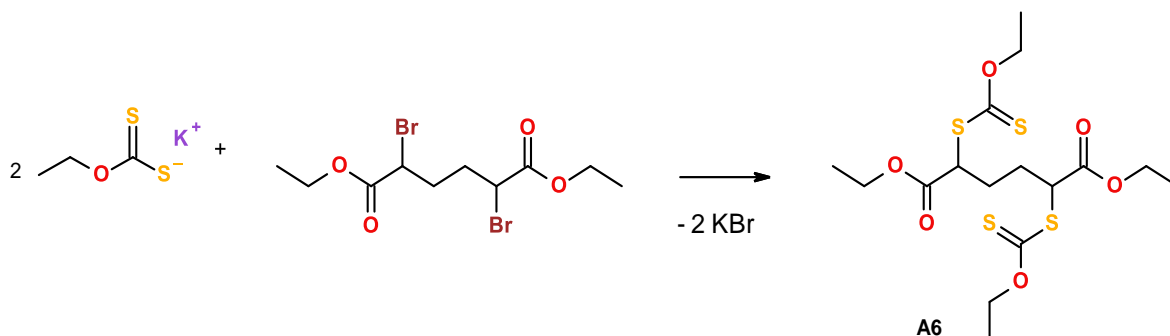
Symmetrisches, bifunktionelles RAFT-Agens **A5**

Die Synthese des symmetrischen, bifunktionellen RAFT-Agens **A5** erfolgte in zwei Stufen. In Stufe 1 wurde das Nucleophil in Gegenwart einer Base bei 3 - 5 °C hergestellt. Dazu wurden 0,06 mol Base (Triethylamin bzw. NaOH) in 40 mL Aceton gelöst und 20 min mit Stickstoff inertisiert. Bei 4 °C wurden 0,04 mol 3,5-Dimethylpyrazol hinzugegeben. Anschließend wurde langsam innerhalb von 20 min 0,05 mol Schwefelkohlenstoff bei 4 °C zu dosiert. Nach beendeter Zugabe des Schwefelkohlenstoffs wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung für 5 h nachgerührt. Dabei entstand ein gelb-roter Niederschlag. Die nucleophile Substitution des Halogenids erfolgte bei 3 – 5 °C, bei welcher 0,02 mol 2,5-Dibromhexansäurediethylester, gelöst in 20 mL Aceton, zugegeben wurden. Nach Zugabe des Halogenids wurde über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend einrotiert und das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Ethylacetat und 10%iger HCl aufgearbeitet. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Zur Optimierung der Ausbeute wurden verschiedene Änderungen durchgeführt. Diese und die resultierende Ausbeute sind Kapitel 3.2.2.1 zu entnehmen.

^1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.00 – 5.84 (m, 2H), 3.93 (qd, $J = 6.3, 2.2$ Hz, 4H), 3.27 (tt, $J = 4.3, 1.9$ Hz, 2H), 2.47 – 2.37 (m, 2H), 2.28 (s, 6H), 2.21 – 2.10 (m, 8H), 0.95 – 0.83 (m, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 198.33, 170.56, 152.14, 145.90, 113.61, 61.81, 52.11, 28.79, 17.34, 14.18, 13.83, 13.64.

Symmetrisches, bifunktionelles RAFT-Agens A6

Zur Synthese des symmetrischen, bifunktionellen RAFT-Agens **A6** wurden 0,06 mol Kaliummethylxanthogenat in 200 mL Wasser gelöst. Bei 4 °C wurde 0,03 mol 2,5-Dibromhexansäurediethylester hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde orange. Nach 15 min wurde der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h nachgerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde erneut auf 4 °C abgekühlt und abfiltriert. Der Filterkuchen wurde dreifach mit je 20 mL VE-Wasser gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 50 mbar und 35 °C getrocknet. Nach Aufarbeitung konnte eine Ausbeute von 65,4 % mit einer Reinheit von 80,2 % erzielt werden.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 4.69 – 4.54 (m, 4H), 4.38 (dd, *J* = 4.5, 2.1 Hz, 2H), 4.22 – 4.08 (m, 5H), 2.14 – 1.84 (m, 5H), 1.42 – 1.26 (m, 6H), 1.20 (td, *J* = 7.1, 4.0 Hz, 8H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 211.39, 211.34, 170.09, 170.03, 169.37, 71.24, 62.13, 62.00, 60.22, 51.24, 51.16, 46.24, 46.12, 32.16, 32.08, 30.01, 28.58, 28.45, 21.18, 14.52, 14.42, 14.39, 14.20, 13.79.

7.4 Polymere

7.4.1 Nomenklatur Polymere

Die synthetisierten Polymere werden wie folgt benannt:

Homopolymere P(A)

Copolymere P(A-x-B)_a

Triblockcopolymeren P(B-x-A-x-B)_a

Mit A für Monomer A, z.B. AMPS, B für Comonomer B, z.B. NVF.

X gibt die Polymerstruktur an mit *stat* für statistisch verteilte Copolymere, hergestellt über FRP und *b* für Blockcopolymeren, hergestellt über RAFT-Polymerisation.

Das Subskript a wird zur näheren Charakterisierung der Polymerisationsmethode verwendet. In der nachfolgenden Tabelle sind die unterschiedlichen Subskripte erläutert.

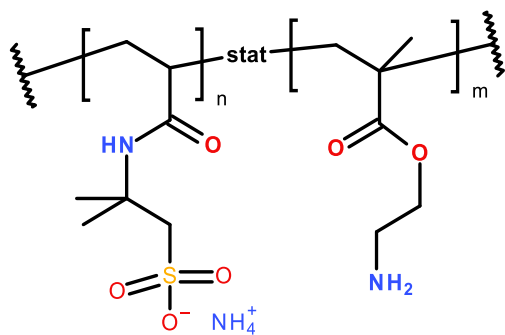
Tabelle 7-7: Subskript der Polymernomenklatur.

Subskript	Erläuterung
<i>a</i>	Fällungspolymerisation mit DLP initiiert
<i>b</i>	Fällungspolymerisation mit AMP initiiert
<i>c</i>	Lösungspolymerisation
50	Zielmolekulargewicht 50 kDa (entspricht $M_{n,th}$ bei 100 % Umsatz)
100	Zielmolekulargewicht 100 kDa (entspricht $M_{n,th}$ bei 100 % Umsatz)
250	Zielmolekulargewicht 250 kDa (entspricht $M_{n,th}$ bei 100 % Umsatz)
Ax	Verwendetes RAFT-Agens Ax, x entsprechende Nummerierung
Ax, 70	Verwendetes RAFT-Agens, Monomeranteil A (AMPS) 70 mol%
Ax, 80	Verwendetes RAFT-Agens, Monomeranteil A (AMPS) 80 mol%
Ax, 90	Verwendetes RAFT-Agens, Monomeranteil A (AMPS) 90 mol%

7.4.2 Fällungspolymere

Die nachfolgenden Polymere wurden über Fällungspolymerisation hergestellt. Die Synthesevorschrift ist Kapitel 7.3.1 zu entnehmen. Die Polymere wurden ohne zusätzliche Aufreinigung getrocknet und analysiert.

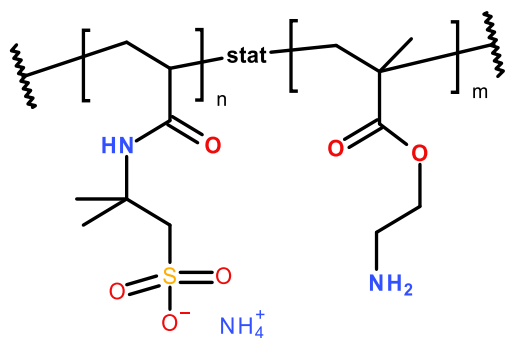
P(AMPS-*stat*-AEMA)_a P1



P1

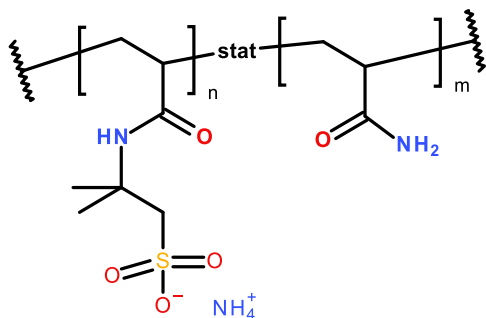
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.42 (s, 1H), 8.09 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.54 – 6.96 (m, 15H), 6.10 – 5.92 (m, 2H), 5.51 (dd, $J = 9.7, 2.4$ Hz, 1H), 2.72 (s, 2H), 1.59 (s, 18H), 1.43 (s, 8H), 1.40 (s, 3H), 1.11 (s, 2H).

P(AMPS-*stat*-AEMA)_b P2

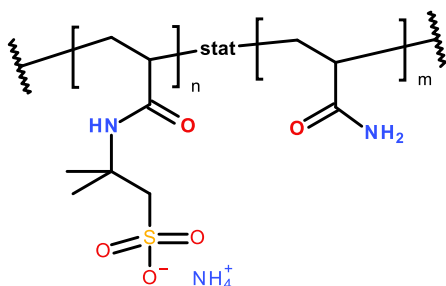


P2

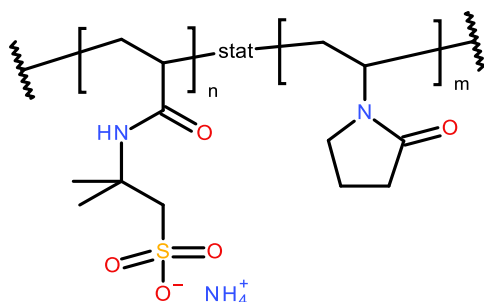
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.08 (s, 1H), 7.38 (s, 4H), 7.26 (s, 5H), 7.14 (s, 4H), 2.88 (s, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.11 (s, 9H).

P(AMPS-*stat*-AM)_a **P3****P3**

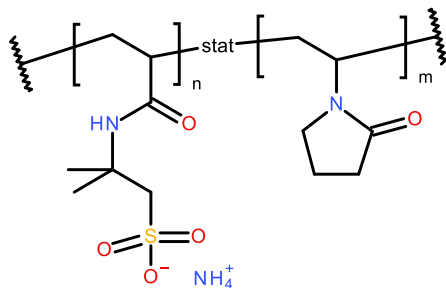
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.79 (s, 3H), 7.24 (s, 24H), 2.85 (s, 1H), 1.41 (s, 7H), 1.36 (s, 4H).

P(AMPS-*stat*-AM)_b **P4****P4**

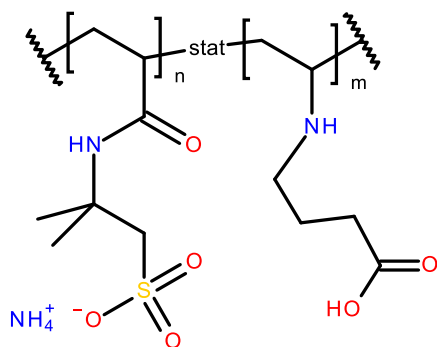
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.22 (s, 3H), 3.34 (s, 1H), 1.41 (s, 2H), 1.11 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H).

P(AMPS-*stat*-NVP)_a **P5****P5**

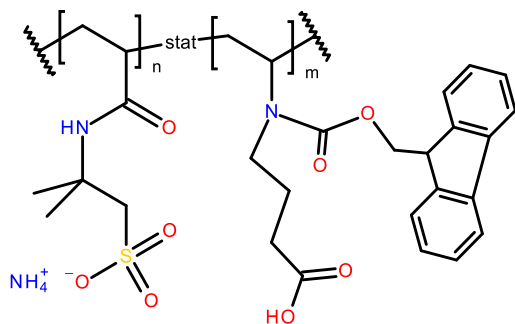
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.60 (s, 2H), 7.23 (s, 8H), 3.33 (s, 2H), 1.41 (s, 3H), 1.33 (s, 1H), 1.11 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H).

P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6****P6**

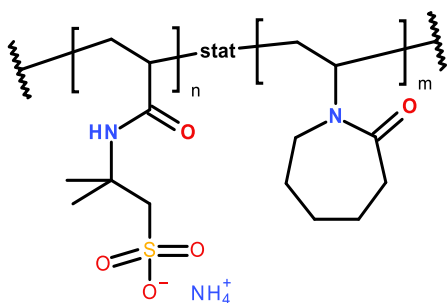
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.24 (s, 21H), 2.84 (s, 1H), 1.87 (s, 1H), 1.43 – 1.38 (m, 8H).

P(AMPS-*stat*-NVP)_b **P6a****P6a**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.64 (s, 1H), 7.47 – 6.99 (m, 4H), 3.55 (s, 1H), 3.05 (s, 2H), 1.42 (s, 6H).

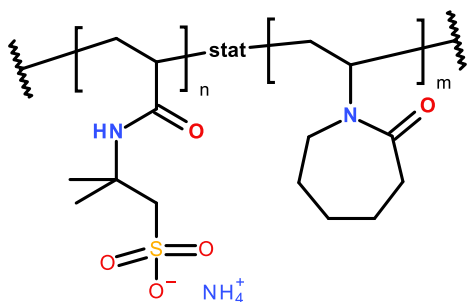
P(AMPS-*stat*-NVP+FMOC)_b **P6b****P6b**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.91 (dd, *J* = 12.4, 7.5 Hz, 3H), 7.69 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.49 – 7.30 (m, 6H), 7.16 (d, *J* = 50.6 Hz, 2H), 4.82 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 4.24 (s, 2H), 4.21 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.75 (s, 2H), 1.40 (s, 1H).

P(AMPS-*stat*-NVCap)_a P7

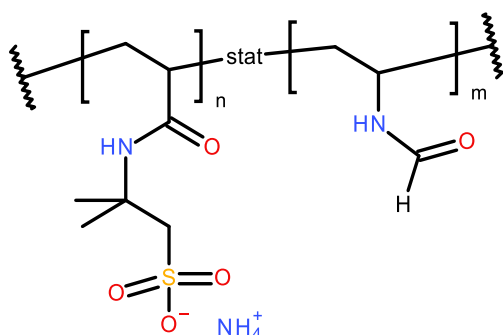
P7

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.24 (s, 22H), 3.04 (q, $J = 5.6$ Hz, 3H), 2.85 (s, 1H), 2.32 – 2.24 (m, 2H), 1.66 (p, $J = 5.7$ Hz, 4H), 1.51 (dq, $J = 10.7, 5.4$ Hz, 9H), 1.41 (s, 8H), 1.24 (s, 2H), 1.11 (s, 2H).

P(AMPS-*stat*-NVCap)_b P8

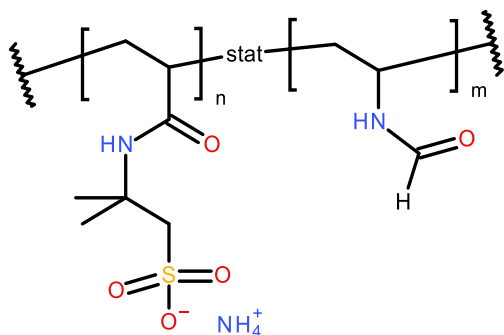
P8

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.70 (s, 1H), 7.36 (s, 8H), 7.24 (s, 12H), 2.88 (s, 3H), 1.45 – 1.39 (m, 28H), 1.11 (d, $J = 1.6$ Hz, 25H).

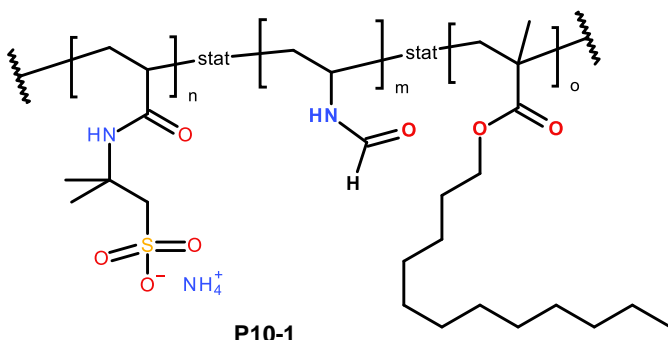
P(AMPS-*stat*-NVF)_a P9

P9

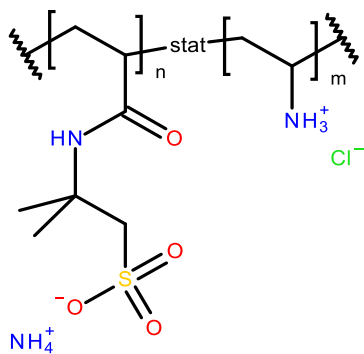
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.70 (s, 6H), 7.23 (s, 21H), 2.86 (s, 1H), 1.85 (s, 7H), 1.44 – 1.38 (m, 9H), 1.11 (d, $J = 1.7$ Hz, 6H).

P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10****P10**

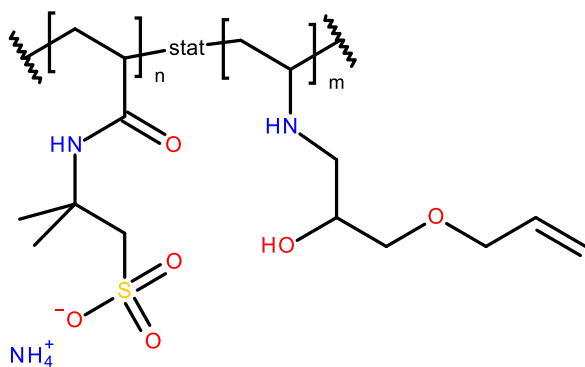
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.69 (s, 6H), 7.23 (s, 21H), 2.86 (s, 1H), 1.53 (s, 2H), 1.41 (s, 8H).

P(AMPS-*stat*-NVF-*stat*-LMA)_b **P10-1****P10-1**

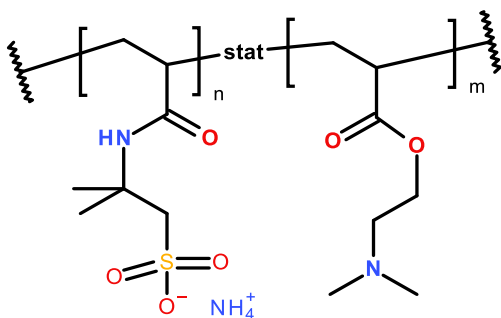
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.74 – 7.67 (m, 1H), 7.34 (s, 4H), 7.22 (s, 5H), 7.11 (d, *J* = 12.3 Hz, 6H), 2.85 (s, 1H), 1.82 (s, 1H), 1.65 – 1.59 (m, 2H), 1.42 (d, *J* = 14.7 Hz, 18H), 1.32 – 1.25 (m, 14H), 1.24 (s, 12H), 1.02 – 0.95 (m, 2H), 0.85 (d, *J* = 7.2 Hz, 5H).

P(AMPS-*stat*-NVF)_b **P10a****P10a**

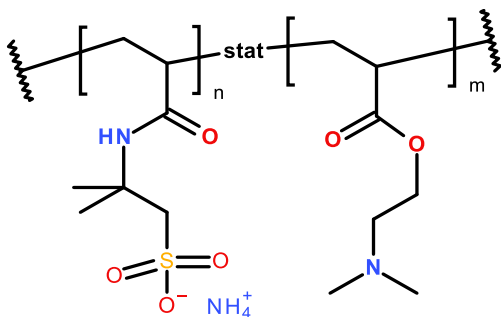
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.64 (s, 19H), 7.48 – 7.05 (m, 15H), 4.22 (s, 1298H), 3.55 (s, 7H), 3.05 (s, 7H), 1.29 (d, *J* = 106.9 Hz, 32H).

P(AMPS-*stat*-NVF+AGE)_b **P10b****P10b**

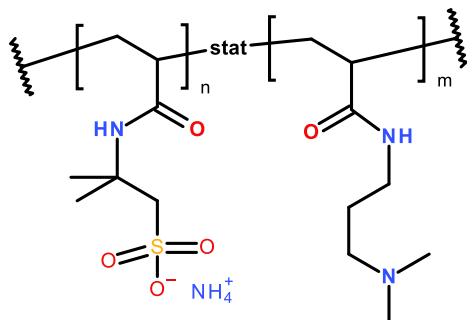
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.17 (s, 14H), 5.89 (td, *J* = 11.1, 5.0 Hz, 1H), 5.26 (d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 5.16 (d, *J* = 10.4 Hz, 1H), 3.98 (d, *J* = 4.4 Hz, 4H), 3.65 (s, 1207H), 3.24 (dd, *J* = 11.6, 6.5 Hz, 4H), 3.12 (s, 3H), 2.91 (s, 12H), 2.72 (d, *J* = 15.9 Hz, 3H), 1.26 (d, *J* = 113.5 Hz, 28H).

P(AMPS-*stat*-DMAEA)_a **P11****P11**

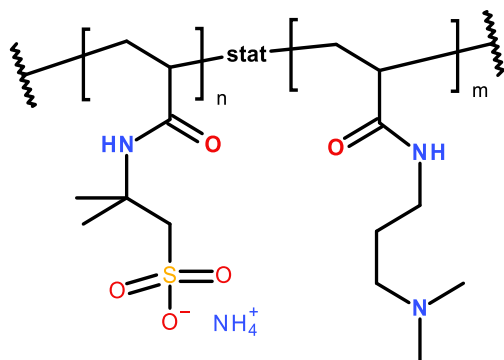
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.74 (s, 6H), 7.23 (s, 27H), 3.50 (s, 1H), 2.91 (s, 5H), 1.43 – 1.39 (m, 11H), 1.11 (s, 6H).

P(AMPS-*stat*-DMAEA)_b **P12****P12**

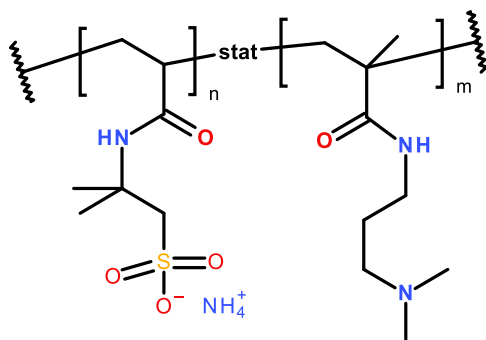
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.24 (s, 1H), 2.91 (s, 1H), 1.40 (s, 2H), 1.11 (s, 1H).

P(AMPS-*stat*-DMAPAA)_a **P13****P13**

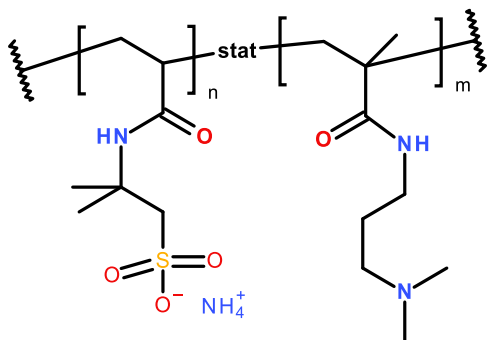
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.35 (s, 15H), 2.83 (s, 3H), 1.87 (s, 1H), 1.41 (s, 6H), 1.11 (s, 6H).

P(AMPS-*stat*-DMAPAA)_b **P14****P14**

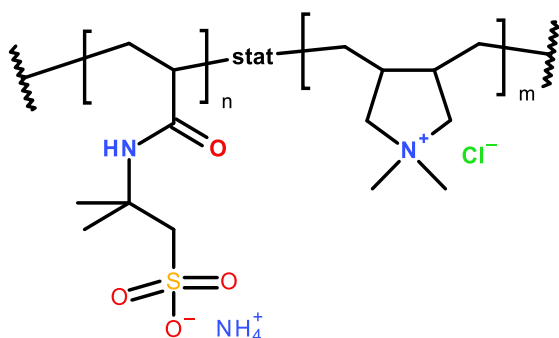
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.78 (s, 4H), 7.34 (s, 14H), 2.86 – 2.81 (m, 4H), 1.66 (s, 1H), 1.41 (s, 6H), 1.11 (s, 5H).

P(AMPS-*stat*-DMAPMAM)_a **P15****P15**

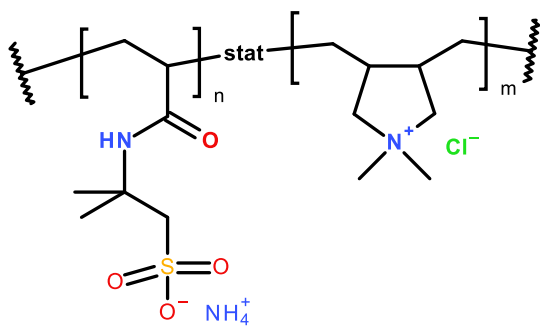
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.26 (s, 17H), 3.09 (s, 1H), 2.84 (s, 3H), 1.77 (s, 1H), 1.40 (s, 6H), 1.11 (d, $J = 1.6$ Hz, 6H), 0.91 (s, 1H).

P(AMPS-*stat*-DMAPMAM)_b **P16****P16**

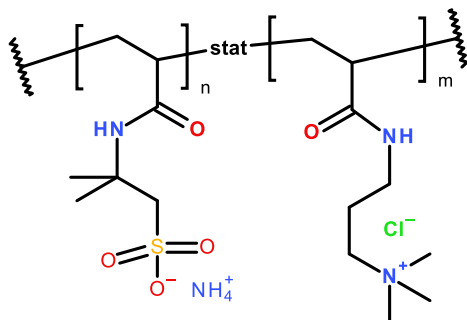
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.32 (s, 4H), 3.41 (s, 1H), 3.09 (s, 2H), 2.87 – 2.82 (m, 5H), 1.95 (s, 1H), 1.40 (s, 9H), 1.11 (d, *J* = 1.6 Hz, 12H).

P(AMPS-*stat*-DADMAC)_a **P17****P17**

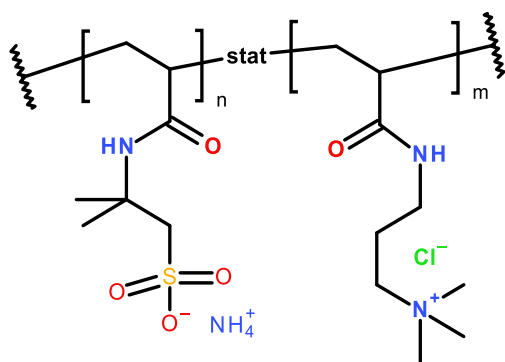
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.83 (s, 4H), 7.55 – 7.01 (m, 20H), 2.81 (s, 1H), 1.45 – 1.39 (m, 10H), 1.16 (s, 1H).

P(AMPS-*stat*-DADMAC)_b **P18****P18**

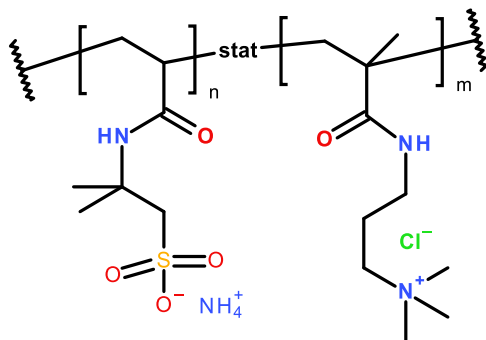
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.24 (s, 12H), 3.18 (s, 1H), 2.81 (s, 1H), 1.45 – 1.39 (m, 7H), 1.11 (s, 5H).

P(AMPS-*stat*-AAPTAC)_a **P19****P19**

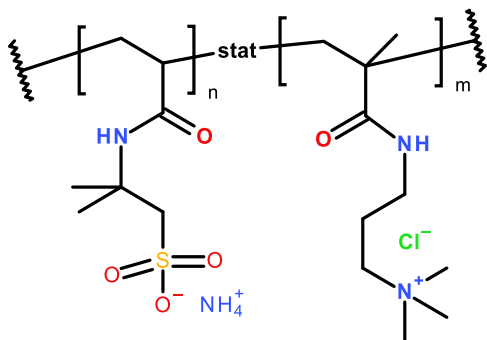
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.71 (s, 4H), 7.49 – 7.01 (m, 22H), 3.32 (s, 13H), 2.85 (s, 1H), 1.41 (s, 7H), 1.19 (s, 1H), 1.11 (d, *J* = 1.8 Hz, 6H).

P(AMPS-*stat*-AAPTAC)_b **P20****P20**

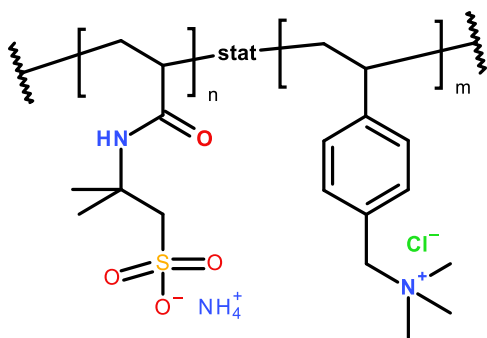
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.26 (s, 15H), 3.23 (s, 1H), 3.14 (s, 6H), 2.88 (s, 1H), 1.95 (s, 1H), 1.45 – 1.37 (m, 11H), 1.11 (d, *J* = 1.7 Hz, 9H).

P(AMPS-*stat*-MAPTAC)_a **P21****P21**

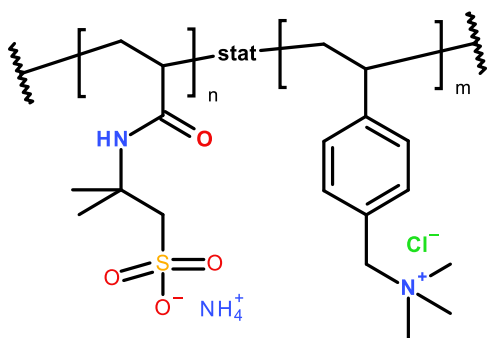
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.12 – 6.90 (m, 9H), 3.15 (s, 2H), 1.41 (s, 2H), 1.11 (d, *J* = 1.6 Hz, 3H).

P(AMPS-*stat*-MAPTAC)_b **P22****P22**

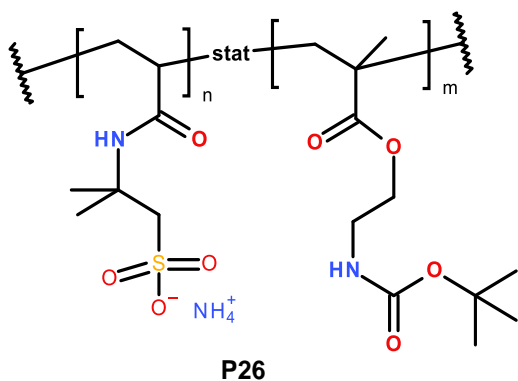
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.26 (s, 26H), 3.50 (s, 1H), 3.34 (s, 17H), 1.41 (s, 10H), 1.21 (s, 2H), 1.11 (s, 20H).

P(AMPS-*stat*-VBTMAC)_a **P23****P23**

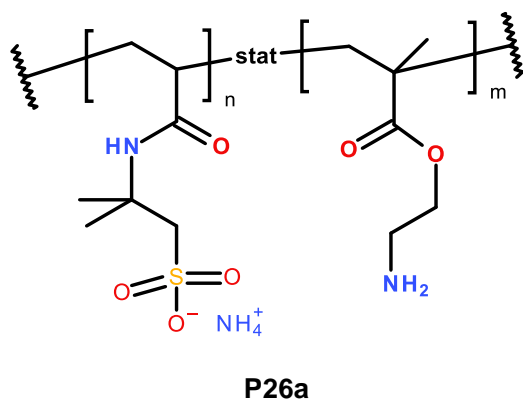
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.39 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 3.05 (s, 1H), 1.43 (s, 2H), 1.34 (s, 1H), 1.11 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H).

P(AMPS-*stat*-VBTMAC)_b **P24****P24**

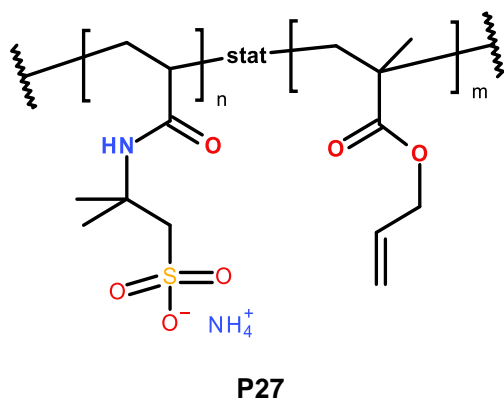
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.38 (s, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.14 (s, 2H), 3.05 (s, 1H), 1.43 (s, 2H), 1.39 (s, 2H), 1.11 (d, *J* = 1.6 Hz, 7H).

P(AMPS-*stat*-AEMA-boc)_b **P26**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.68 (s, 1H), 7.23 (s, 3H), 3.32 (d, *J* = 2.3 Hz, 6H), 2.67 (s, 0H), 1.43 (s, 1H), 1.40 – 1.34 (m, 3H).

P(AMPS-*stat*-AEMA-entschützt)_b **P26a**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.90 (d, *J* = 117.2 Hz, 1H), 7.40 – 7.00 (m, 1H), 4.29 – 4.19 (m, 32H), 1.98 (d, *J* = 69.1 Hz, 2H), 1.61 – 1.36 (m, 1H), 1.14 (d, *J* = 9.3 Hz, 3H).

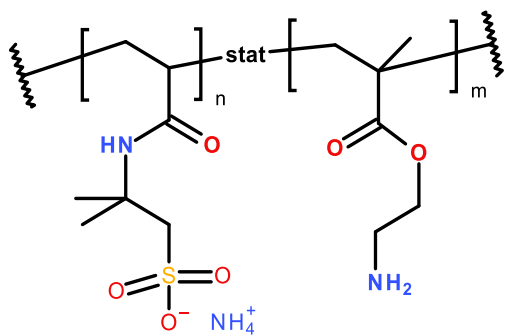
P(AMPS-*stat*-AMA)_b **P27**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.22 (s, 1H), 4.17 (s, 1H), 1.75 – 0.88 (m, 1H), 1.11 (s, 3H).

7.4.3 Lösungspolymere

Die nachfolgenden Polymere wurden über Lösungspolymerisation hergestellt. Die Synthesevorschrift ist Kapitel 7.3.2 zu entnehmen. Die Polymere wurden ohne zusätzliche Aufreinigung getrocknet und analysiert.

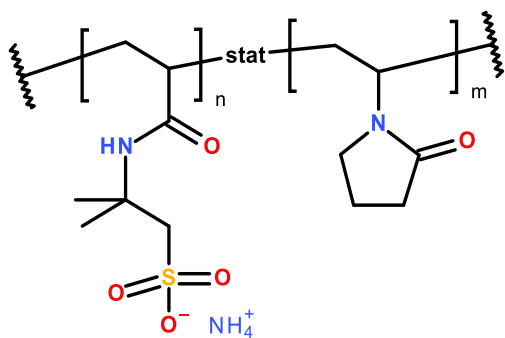
P(AMPS-*stat*-AEMA)_c P25



P25

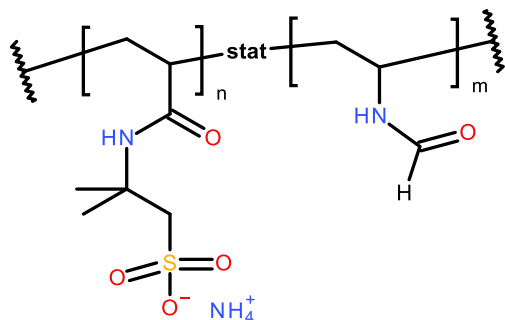
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.20 – 7.92 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 4.25 (s, 338H), 3.02 (d, $J = 79.4$ Hz, 13H), 1.94 (s, 0H), 1.71 – 0.98 (m, 32H).

P(AMPS-*stat*-NVP)_c P48

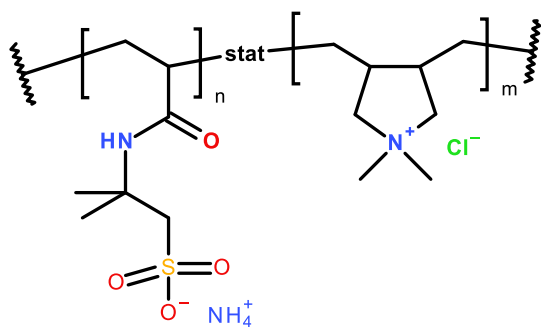


P48

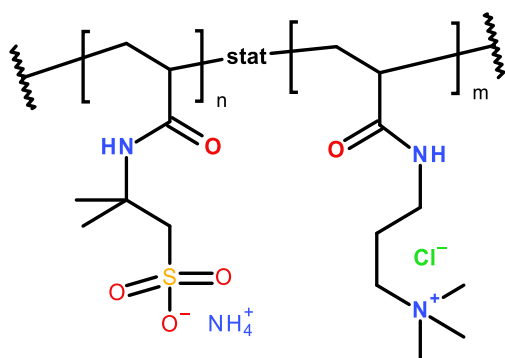
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.68 (s, 1H), 7.23 (s, 18H), 2.89 – 2.81 (m, 3H), 1.92 (d, $J = 78.4$ Hz, 12H), 1.40 (s, 12H), 1.04 (s, 1H).

P(AMPS-*stat*-NVF)_c **P49****P49**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.68 (s, 1H), 7.21 (s, 25H), 2.88 (s, 2H), 1.40 (s, 11H).

P(AMPS-*stat*-DADMAC)_c **P50****P50**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.09 (s, 4H), 5.67 – 5.59 (m, 1H), 3.92 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 2.95 (s, 1H).

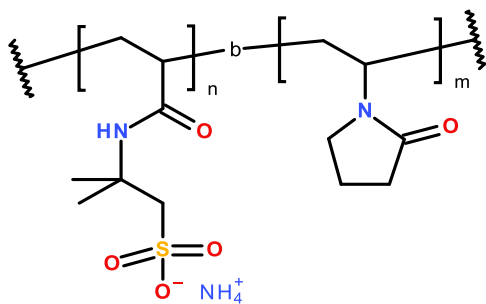
P(AMPS-*stat*-AAPTAC)_c **P51****P51**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.84 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 1.89 (d, *J* = 55.0 Hz, 6H), 1.62 – 1.05 (m, 23H).

7.4.4 AB-Diblockcopolymer

Die nachfolgenden Polymere wurden über RAFT-Polymerisation hergestellt. Die Synthesevorschrift ist Kapitel 7.3.4 zu entnehmen. Die Polymere wurden ohne zusätzliche Aufreinigung getrocknet und analysiert.

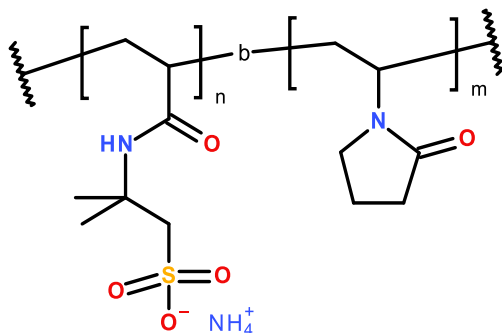
P(AMPS-*b*-NVP)_{A1, 50} **P52**



P52

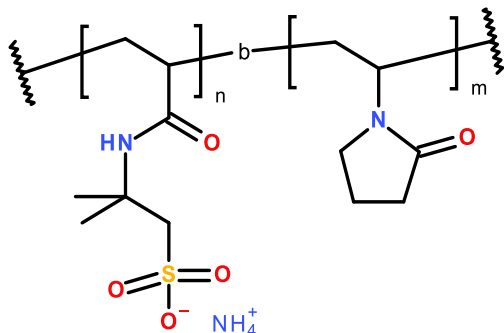
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.70 (s, 1H), 7.36 (s, 8H), 7.25 (s, 10H), 7.13 (s, 8H), 2.94 (s, 3H), 1.87 (s, 4H), 1.44 – 1.36 (m, 34H).

P(AMPS-*b*-NVP)_{A1, 100} **P53**

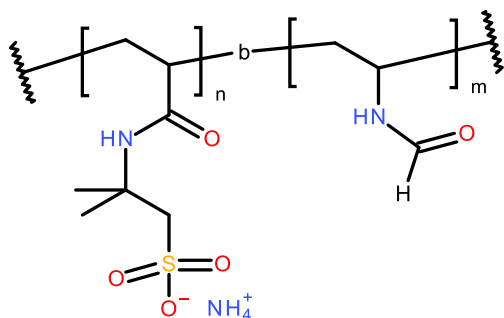


P53

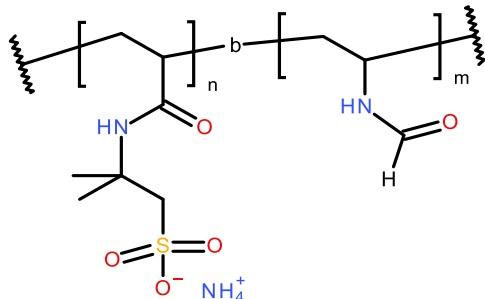
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.71 (s, 1H), 7.49 (s, 8H), 7.36 (s, 8H), 7.25 (s, 10H), 7.13 (s, 8H), 2.87 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 1.42 (s, 19H).

P(AMPS-*b*-NVP)_{A1, 250} **P54****P54**

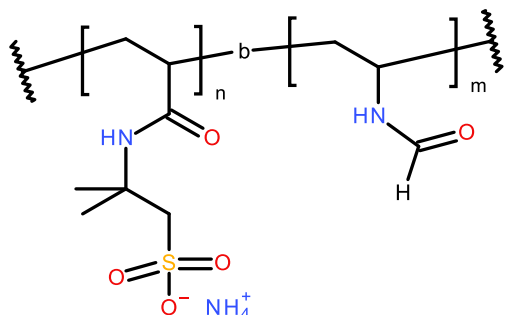
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.49 (s, 0H), 7.36 (s, 3H), 7.24 (s, 4H), 7.12 (s, 3H), 3.35 (s, 65H), 2.86 (s, 1H), 1.44 – 1.39 (m, 7H), 1.11 (s, 5H).

P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 50} **P55****P55**

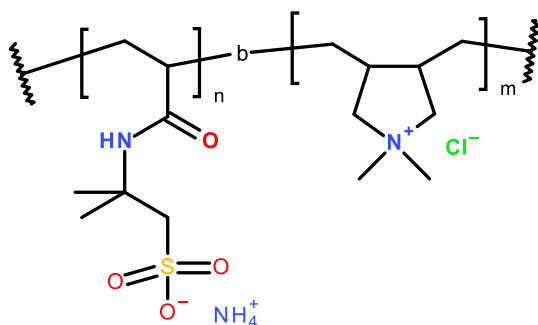
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.71 (s, 1H), 7.25 (s, 24H), 2.86 (s, 2H), 1.41 (s, 14H), 1.11 (s, 7H).

P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 100} **P56****P56**

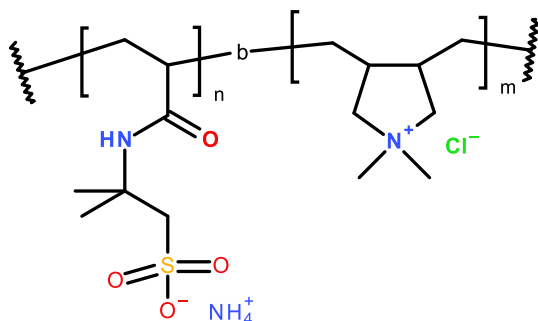
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.72 (s, 1H), 7.24 (s, 8H), 2.88 (s, 2H), 1.42 (s, 15H).

P(AMPS-*b*-NVF)_{A1, 250} **P57****P57**

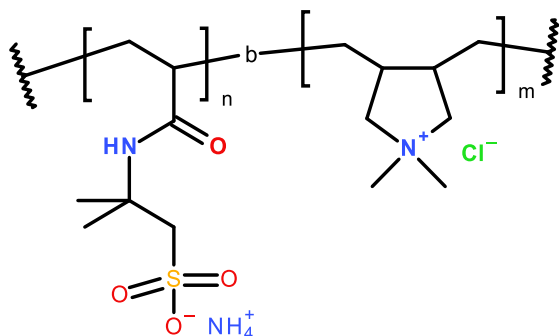
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.72 (s, 1H), 7.25 (s, 8H), 2.88 (s, 2H), 1.87 (s, 2H), 1.42 (s, 17H).

P(AMPS-*b*-DADMAC)_{A3, 50} **P58****P58**

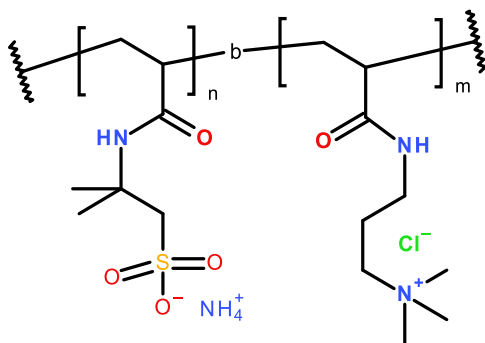
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.30 (s, 9H), 6.06 (dt, *J* = 10.2, 7.4 Hz, 1H), 5.68 – 5.59 (m, 2H), 4.36 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.96 (dd, *J* = 7.4, 3.0 Hz, 2H), 3.77 (td, *J* = 6.1, 3.7 Hz, 1H), 3.35 (s, 26H), 3.18 (s, 1H), 3.10 (s, 1H), 2.99 (d, *J* = 2.4 Hz, 3H), 2.80 (s, 1H), 1.45 – 1.39 (m, 7H), 1.04 (d, *J* = 6.1 Hz, 5H).

P(AMPS-*b*-DADMAC)_{A3, 100} **P59****P59**

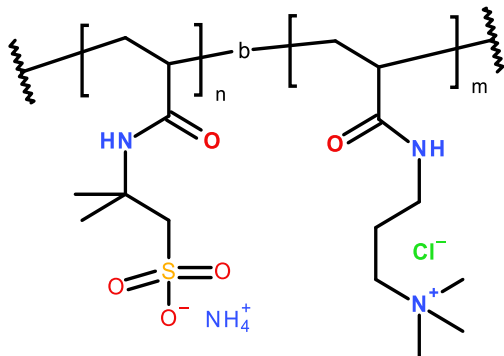
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.64 (s, 1H), 7.39 (s, 4H), 7.27 (s, 5H), 7.15 (s, 4H), 6.08 (ddt, *J* = 17.3, 10.2, 7.2 Hz, 3H), 5.70 – 5.61 (m, 5H), 4.93 – 4.88 (m, 11H), 3.96 (d, *J* = 7.3 Hz, 5H), 2.99 (s, 9H), 1.43 (s, 14H), 1.37 (d, *J* = 24.5 Hz, 28H).

P(AMPS-*b*-DADMAC)_{A3, 250} **P60****P60**

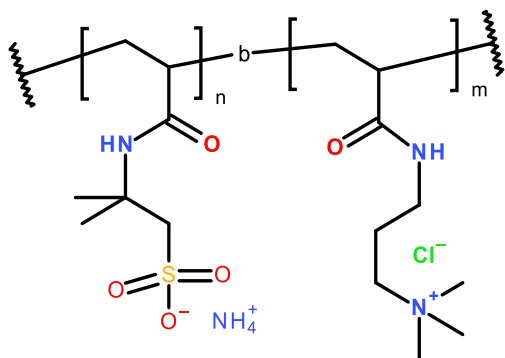
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.72 (s, 1H), 7.31 (s, 24H), 6.09 (ddt, *J* = 17.2, 10.2, 7.2 Hz, 4H), 5.70 – 5.60 (m, 7H), 3.97 (d, *J* = 7.2 Hz, 7H), 3.00 (s, 12H), 1.90 (d, *J* = 11.7 Hz, 9H), 1.58 (s, 3H), 1.42 (s, 21H).

P(AMPS-*b*-AAPTAC)_{A1, 50} **P61****P61**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.17 (s, 1H), 3.30 (s, 5H), 1.42 (s, 0H), 1.11 (s, 0H).

P(AMPS-*b*-AAPTAC)_{A1, 100} **P62****P62**

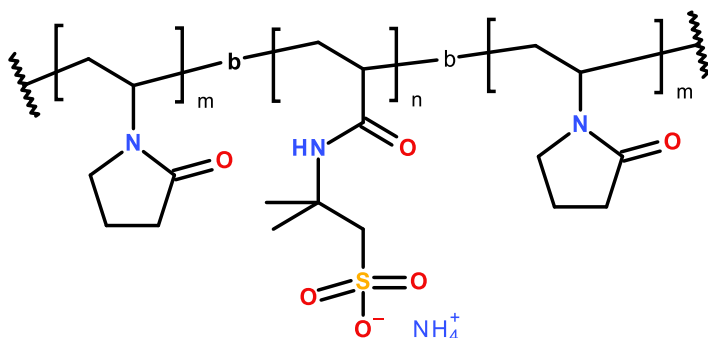
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.24 (s, 7H), 1.42 (s, 1H), 1.11 (s, 0H).

P(AMPS-*b*-AAPTAC)_{A1, 250} **P63****P63**

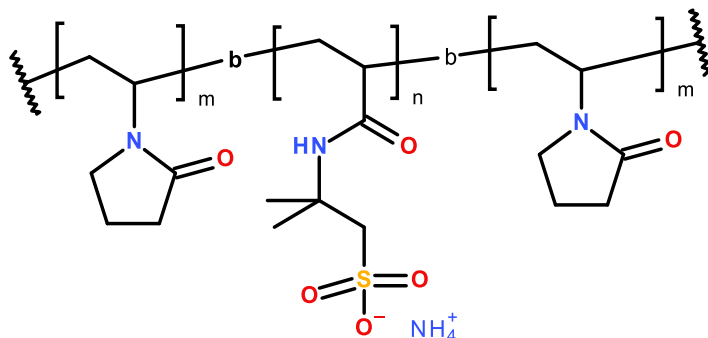
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.19 (s, 6H), 3.30 (s, 34H), 1.42 (s, 1H), 1.11 (s, 3H).

7.4.5 BAB-Triblockcopolymer

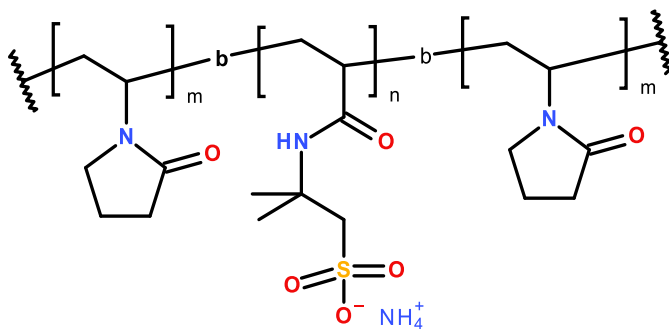
Die nachfolgenden Polymere wurden über RAFT-Polymerisation hergestellt. Die Synthesevorschrift ist Kapitel 7.3.4 zu entnehmen. Die Polymere wurden ohne zusätzliche Aufreinigung getrocknet und analysiert.

P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP)_{A5, 70} **P64****P64**

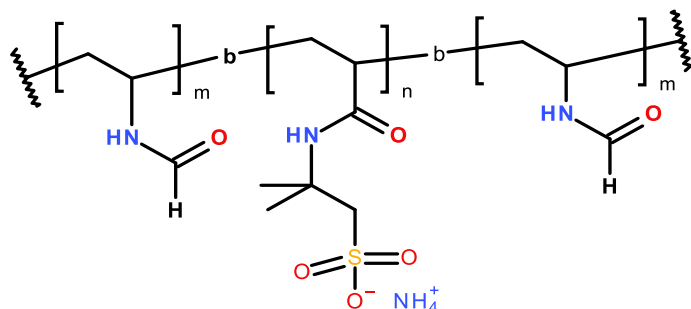
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.69 (s, 0H), 4.08 (s, 8H), 2.99 (s, 1H), 2.07 – 1.78 (m, 0H), 1.46 – 1.38 (m, 1H), 1.07 (d, *J* = 6.2 Hz, 7H).

P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP)_{A5, 80} **P65****P65**

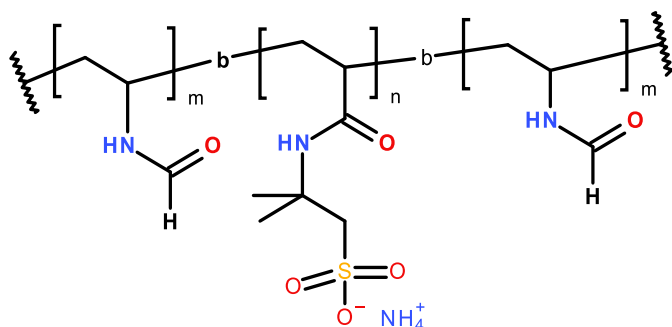
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.66 (s, 0H), 4.22 (s, 9H), 3.22 (s, 0H), 1.45 (s, 1H), 1.08 (d, *J* = 6.1 Hz, 7H).

P(NVP-*b*-AMPS-*b*-NVP)_{A5, 90} **P66****P66**

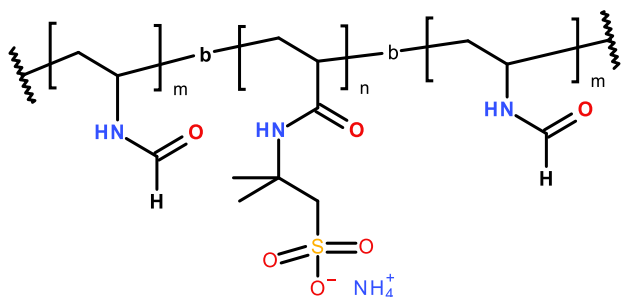
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.70 (s, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.79 (hept, *J* = 6.0 Hz, 21H), 3.68 – 3.62 (m, 2H), 3.19 (s, 0H), 3.07 – 2.77 (m, 1H), 2.07 – 1.73 (m, 0H), 1.43 (s, 1H), 1.05 (d, *J* = 6.1 Hz, 12H).

P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF)_{A5, 70} **P67****P67**

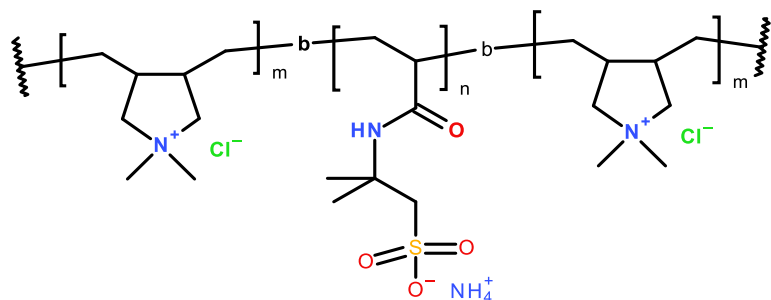
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.06 (s, 0H), 7.69 (s, 2H), 4.72 (s, 1H), 3.96 (s, 35H), 3.81 (dq, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 21H), 2.98 (s, 3H), 2.20 – 1.78 (m, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.07 (d, *J* = 6.1 Hz, 41H).

P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF)_{A5, 80} **P68****P68**

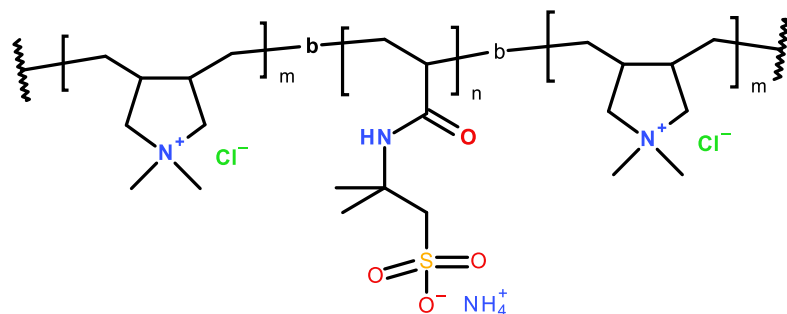
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.17 – 7.45 (m, 0H), 7.44 – 7.03 (m, 2H), 3.85 (s, 27H), 3.17 – 2.82 (m, 1H), 2.04 (dd, *J* = 81.2, 21.9 Hz, 0H), 1.43 (s, 1H), 1.19 – 0.89 (m, 0H).

P(NVF-*b*-AMPS-*b*-NVF)_{A5, 90} **P69****P69**

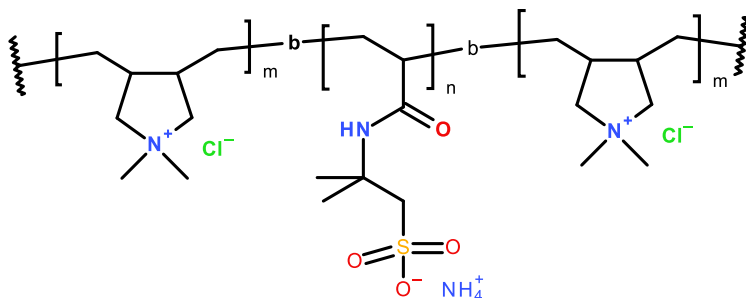
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.99 (d, *J* = 18.0 Hz, 0H), 7.67 (s, 1H), 5.00 – 4.56 (m, 0H), 4.04 – 3.98 (m, 1H), 2.99 (s, 1H), 2.02 (d, *J* = 73.3 Hz, 0H), 1.46 – 1.41 (m, 1H), 1.07 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H), 1.04 (s, 1H).

P(DADMAC-*b*-AMPS-*b*-DADMAC)_{A6, 70} **P73****P73**

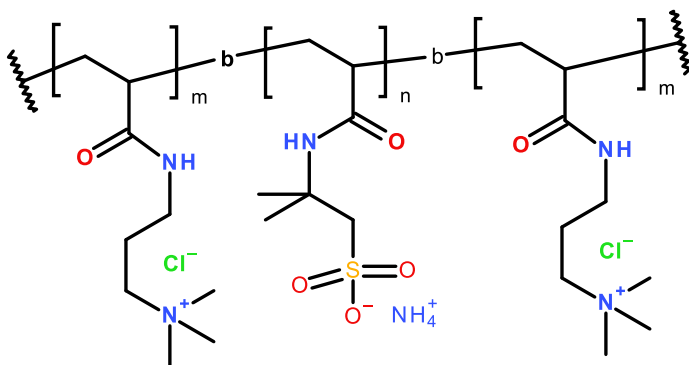
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.06 – 7.46 (m, 0H), 4.16 (s, 19H), 3.83 (p, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.08 (d, *J* = 30.5 Hz, 0H), 1.47 – 1.38 (m, 1H), 1.08 (d, *J* = 6.1 Hz, 5H).

P(DADMAC-*b*-AMPS-*b*-DADMAC)_{A6, 80} **P74****P74**

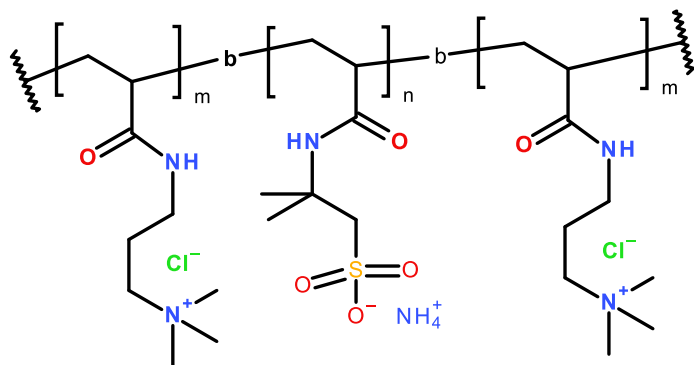
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.73 (d, *J* = 55.1 Hz, 0H), 4.32 (s, 3H), 2.99 (s, 0H), 2.05 (d, *J* = 62.8 Hz, 0H), 1.68 – 1.25 (m, 0H), 1.09 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 0.93 (d, *J* = 6.1 Hz, 0H).

P(DADMAC-*b*-AMPS-*b*-DADMAC)_{A6, 90} **P75****P75**

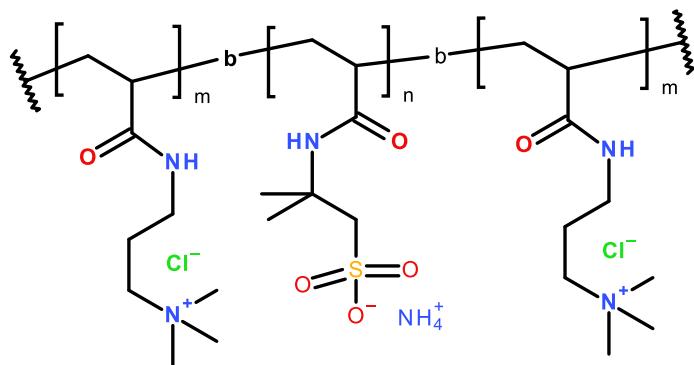
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.68 (s, 0H), 3.82 (dt, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 7H), 3.17 (s, 1H), 2.99 (s, 0H), 2.04 (d, *J* = 65.2 Hz, 0H), 1.47 – 1.42 (m, 1H), 1.07 (d, *J* = 6.1 Hz, 12H).

P(AAPTAC-*b*-AMPS-*b*-AAPTAC)_{A5, 70} **P76****P76**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.43 (t, *J* = 5.8 Hz, 0H), 7.64 (s, 0H), 4.42 (s, 21H), 3.87 (hept, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.43 – 3.21 (m, 1H), 3.10 (s, 1H), 2.17 – 1.87 (m, 0H), 1.68 – 1.39 (m, 1H), 1.10 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H).

P(AAPTAC-*b*-AMPS-*b*-AAPTAC)_{A5, 80} **P77****P77**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.61 (s, 1H), 4.47 (s, 17H), 3.87 (h, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.21 – 2.98 (m, 1H), 1.98 (s, 0H), 1.44 (d, *J* = 21.1 Hz, 1H), 1.11 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H).

P(AAPTAC-*b*-AMPS-*b*-AAPTAC)_{A5, 90} **P78****P78**

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.74 (d, *J* = 51.6 Hz, 1H), 4.26 (s, 29H), 3.37 – 2.76 (m, 2H), 1.96 (s, 0H), 1.48 – 1.43 (m, 1H), 1.08 (d, *J* = 6.1 Hz, 11H).

8 Literaturverzeichnis

- [1] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, *Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects -Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, 07.030, 2009.*
- [2] F. C. Adams, C. Barbante, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2013**, 86, 3.
- [3] E. J. Cho, H. Holback, K. C. Liu, S. A. Abouelmagd, J. Park, Y. Yeo, *Molecular pharmaceutics* **2013**, 10, 2093.
- [4] P. I. Dolez (Hrsg.) *Nanoengineering. Global approaches to health and safety issues*, Elsevier, Burlington, **2015.**
- [5] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, 50, 2904.
- [6] G. Schmid (Hrsg.) *Nanoparticles. From theory to application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006.**
- [7] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie. Forschung, Entwicklung, Anwendung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004.**
- [8] a) J. J. Joshua, P. S. Venkatanarayanan, D. Singh, R. S. Karandikar, *Materials Today: Proceedings* **2020**; b) O. A. Shenderova, D. M. Gruen (Hrsg.) *Micro and Nano Technologies*, William Andrew; Elsevier, Oxford, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, **2012.**
- [9] S. Raj, U. S. Sumod, S. Jose, M. Sabitha, *J Pharm Bioall Sci* **2012**, 4, 186.
- [10] S. Kaul, N. Gulati, D. Verma, S. Mukherjee, U. Nagaich, *Journal of Pharmaceutics* **2018**, 2018, 1.
- [11] R. H. Fernando, L.-P. Sung (Hrsg.) *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **2009.**
- [12] J.-P. Kaiser, L. Diener, P. Wick, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, 429, 12036.
- [13] D. Astruc, *Chemical reviews* **2020**, 120, 461.
- [14] M. C. I. b. M. Amin, A. Iyer, P. Kesharwani, V. Mishra (Hrsg.) *Nanotechnology-based approaches for targeting and delivery of drugs and genes*, Academic Press, Amsterdam, **2017.**

- [15] C. Weber, M. Voigt, J. Simon, A.-K. Danner, H. Frey, V. Mailänder, M. Helm, S. Morsbach, K. Landfester, *Macromolecules* **2019**, 2989.
- [16] G. A. Silva, *Surgical neurology* **2004**, 61, 216.
- [17] X. Michalet, *Science* **2005**, 307, 538.
- [18] L. Lybaert, K. Vermaelen, B. G. de Geest, L. Nuhn, *Journal of Controlled Release* **2018**, 125.
- [19] A. M. Ealia, M. P. Saravanakumar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, 263, 32019.
- [20] E. Abbasi, S. Aval, A. Akbarzadeh, M. Milani, H. Nasrabadi, S. Joo, Y. Hanifehpour, K. Nejati-Koshki, R. Pashaei-Asl, *Nanoscale Res Lett* **2014**, 9, 247.
- [21] A. M. Jhaveri, V. P. Torchilin, *Front. Pharmacol.* **2014**, 5, 994.
- [22] Y. Malam, M. Loizidou, A. M. Seifalian, *Trends in Pharmacological Sciences* **2009**, 30, 592.
- [23] U. sahin, A. Muik, I. Vogler, E. Derhovanessian, L. Kranz, M. Vormehr, J. Quandt, *medRxiv* **2020**.
- [24] J. Stickdorn, L. Nuhn, *European Polymer Journal* **2020**, 109481.
- [25] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical reviews* **2004**, 104, 293.
- [26] J. Diendorf, Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen, **2012**.
- [27] D. L. Huber, *Small* **2005**, 1, 482.
- [28] K. I. Bogutska, Y.P. Sklyarov, Y.I. Prylutsky, *Ukrainica Bioorganica Acta* **2013**, 9.
- [29] B. C. Krause, F. L. Kriegel, D. Rosenkranz, N. Dreiack, J. Tentschert, H. Jungnickel, P. Jalili, V. Fessard, P. Laux, A. Luch, *Sci Rep* **2020**, 10, 159.
- [30] S. V. Gudkov, D. E. Burmistrov, D. A. Serov, M. B. Rebezov, A. A. Semenova, A. B. Lisitsyn, *Front. Phys.* **2021**, 9, 417.
- [31] M. J. Limo, A. Sola-Rabada, E. Boix, V. Thota, Z. C. Westcott, V. Puddu, C. C. Perry, *Chemical reviews* **2018**, 118, 11118.
- [32] H. Pohlit, M. Worm, J. Langhanki, E. Berger-Nicoletti, T. Opatz, H. Frey, *Macromolecules* **2017**, 9196.
- [33] P. G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, C. Ramalingam, *Silicon* **2020**, 12, 1337.

- [34] a) S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Progress in Polymer Science* **2013**, 1232; b) X. Chen, S. S. Mao, *Chemical reviews* **2007**, 107, 2891.
- [35] H. Mirzaei, M. Darroudi, *Ceramics International* **2017**, 43, 907.
- [36] V. Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 95.
- [37] a) J. H. Braun, A. Baidins, R. E. Marganski, *Progress in Organic Coatings* **1992**, 20, 105; b) M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, F. Vaca, *MSA* **2014**, 05, 441.
- [38] L. R. Khot, S. Sankaran, J. M. Maja, R. Ehsani, E. W. Schuster, *Crop Protection* **2012**, 35, 64.
- [39] B. Klöckner, K. Niederer, H. Frey, R. Zentel, *Macromolecules* **2017**, 3779.
- [40] Q. Wu, L. Huang, Z. Li, W. An, D. Liu, J. Lin, L. Tian, X. Wang, B. Liu, W. Qi et al., *Nanoscale Res Lett* **2016**, 11, 165.
- [41] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, 12, 908.
- [42] R. Zentel, *Inorganics* **2020**, 20.
- [43] S. Z. Mousavi, S. Nafisi, H. I. Maibach, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2017**, 13, 1071.
- [44] A. Awadallah-F, S. Al-Muhtaseb, *Sci Rep* **2020**, 10, 775.
- [45] S. K. Mittal, D. Goyal, A. Chauhan, R. K. Dang, *Materials Today: Proceedings* **2020**, 28, 1290.
- [46] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, M. Atarod, *An introduction to green nanotechnology*, Academic Press, London England, Cambridge MA, **2019**.
- [47] a) G. J. St. Perrott, R. Thiessen, *J. Ind. Eng. Chem.* **1920**, 12, 324; b) J.-C. Huang, *Adv. Polym. Technol.* **2002**, 21, 299.
- [48] Y. Ju-Nam, J. R. Lead, *The Science of the total environment* **2008**, 400, 396.
- [49] a) H. F. Krug, *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* **2005**, 17, 223; b) P. H. Hoet, I. Brüske-Hohlfeld, O. V. Salata, *Journal of nanobiotechnology* **2004**, 2, 12.
- [50] H. R. Culver, S. D. Steichen, M. Herrera-Alonso, N. A. Peppas, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, 32, 5629.
- [51] M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Polymeric Nanocomposite Materials*, IntechOpen, **2011**.

- [52] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen*, Springer, Berlin, **2002**.
- [53] C. Geidel, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2012**.
- [54] B. A. Rozenberg, R. Tenne, *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 40.
- [55] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [56] a) J. P. Gann, M. Yan, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24, 5319; b) B. Wang, B. Li, B. Zhao, C. Y. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 11594.
- [57] S. Stelzig, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2009**.
- [58] F. Schwager, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2009**.
- [59] B. T. Gadisa, R. Appiah-Ntiamoah, H. Kim, *Environmental science and pollution research international* **2019**, 26, 2734.
- [60] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, *Polymere. Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**.
- [61] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [62] M. T. McDowell, Z. Lu, K. J. Koski, J. H. Yu, G. Zheng, Y. Cui, *Nano letters* **2015**, 15, 1264.
- [63] P. Brimblecombe, *Treatise On Geochemistry* **2003**, 645.
- [64] B. Yuan, W. Luan, S.-t. Tu, J. Wu, *New J. Chem.* **2015**, 39, 3571.
- [65] D. Renock, T. Gallegos, S. Utsunomiya, K. Hayes, R. C. Ewing, U. Becker, *Chemical Geology* **2009**, 268, 116.
- [66] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2. Aufl., Elsevier-Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2010**.
- [67] a) G. Murtaza, C. Nowicka-Dylag, A. A. Tedstone, S. Orwig, K. R. West, C. P. Warrens, S. P. Venkateswaran, Sander Gaemers, Ming Wei, Andrew G. Thomas et al., *Energy Fuels* **2017**, 2496; b) E. Greyson, J. Manna, S. C. Mehta, US-20110046023-A1, **2010**.
- [68] K. Sorbie, G. Verri, *Iron Sulphide in the Oilfield: A Literature Review*, **2017**.
- [69] D. Zheng, X. Pang, M. Wang, Y. He, C. Lin, Z. Lin, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 5271.

- [70] D. P. Barupala, S. P. Dzul, P. J. Riggs-Gelasco, T. L. Stemmler, *Archives of biochemistry and biophysics* **2016**, 592, 60.
- [71] L. K. Beilschmidt, H. M. Puccio, *Biochimie* **2014**, 100, 48.
- [72] B. R. Kumar, S. R. Meher, *Journal of Applied Physics* **2016**, 47.
- [73] L. Eisenmann, *Annalen der Physik* **1952**, 129.
- [74] J. J. Wylde, C. Okocha, M. Bluth, A. Savin, B. Adamson in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, **2015**.
- [75] X. Wang, Q. Qu, M. Ke, US 7398824 B1, **2006**.
- [76] A. Savin, B. Adamson, J. J. Wylde, J. R. Kerr, C. Kayser, T. Trallenkamp, D. Fischer, C. Okocha in *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition*, **2014**.
- [77] a) B. Roche, L. Aussel, B. Ezraty, P. Mandin, B. Py, F. Barras, *Biochimica et biophysica acta* **2013**, 1827, 455; b) K. C. Kondapalli, N. M. Kok, A. Dancis, T. L. Stemmler, *Biochemistry* **2008**, 47, 6917; c) B. Guillon, A.-L. Bulteau, M. Wattenhofer-Donzé, S. Schmucker, B. Friguet, H. Puccio, J.-C. Drapier, C. Bouton, *The FEBS journal* **2009**, 276, 1036; d) J. D. Cook, K. C. Kondapalli, S. Rawat, W. C. Childs, Y. Murugesan, A. Dancis, T. L. Stemmler, *Biochemistry* **2010**, 49, 8756.
- [78] G. W. Gokel, J. A. Dean, *Dean's handbook of organic chemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, **2004**.
- [79] Y. Lan, E. C. Butler, *Applied Geochemistry* **2014**, 50, 1.
- [80] M. Wolthers, L. Charlet, P. R. van der Linde, D. Rickard, C. H. van der Weijden, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, 69, 3469.
- [81] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochimica Acta* **2000**, 31.
- [82] S. Perrier, *Macromolecules* **2017**, 50, 7433.
- [83] T. Chen, H. Montgomerie, P. Chen, T. H. Hagen, S. J. Keggs in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, **2009**.
- [84] M. Delitsky, US 4894169, **1988**.
- [85] M. Todd, C. Strachan, G. Moir, EP 2650314 A1, **2012**.
- [86] M.M. Jordan, K. Sjusæther, M. C. Edgerton, R. Bruce, *Society of Petroleum Engineers* **2001**.
- [87] I. R. Collins, M.M. Jordan, *Society of Petroleum Engineers* **2003**, 200.
- [88] D. Shen, L. Li, J. Zhou, H. Sun, US20150096751 A1, **2014**.

- [89] M. N. Lehmann, F. F. Firouzkouhi, M. P. Squicciarini, T. Salma, US 20090143252 A1, **2008**.
- [90] P. M. Ferm, K. Rodrigues, J. S. Thomaidis, S. Holt, J. Zhou, L. Zhang, J. Sanders, WO 2013092780 A1, **2012**.
- [91] M. Kelland, EP 2537909 A2, **2012**.
- [92] H. L. Becker, US-20100105580-A1, **2009**.
- [93] M. Guzman, Y. Liu, R. Konrad, D. Franz, WO-2007125073-A1, **2007**.
- [94] M. Ke, Q. Qu, US 20050067164 A1, **2003**.
- [95] L.-M. Ackermann, M. Klapper, C. Kayser, A. Kaiser (Hrsg.) *Isothermal Titration Calorimetry: A New Tool for the Development of Structure Activity Relationships for Sulphide Scale Control*, **2017**.
- [96] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt. Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*, 3. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [97] S. Baraka-Lokmane, C. Hurtevent, O. Tillement, C. Simpson, G. M. Graham in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, **2015**.
- [98] a) L. Petrozziello, C. Kayser, C. Okocha, T. Chen, Q. Wang, N. Aljeaban, US 2021/0269701 A1, **2020**; b) L. Petrozziello, C. Kayser, C. Okocha, T. Chen, Q. Wang (Hrsg.) *Iron Sulfide Scale Inhibition: Squeeze Life Extension Through Improved Interaction Between Scale Inhibitor and Rock*, **2020**.
- [99] I. Capek, J. Hernandez-Barajas, D. Hunkeler, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, C. Wandrey, *Radical Polymerisation Polyelectrolytes*, Springer Berlin, Berlin, **2013**.
- [100] M. Uygun, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 103.
- [101] W. Jaeger, J. Bohrisch, A. Laschewsky, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 511.
- [102] H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [103] a) N. M. Loening, J. Keeler, G. A. Morris, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **2001**, 153, 103; b) M. Nilsson, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **2009**, 200, 296.
- [104] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.

- [105] P. G.M. Wuts, T. W. Green, *Greene's protective groups in organic synthesis*, 4. Aufl., John Wiley & Sons Inc, Hoboken, **2007**.
- [106] P. Flores-Sánchez, J. Escalante, E. Castillo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 629.
- [107] J. Einhorn, C. Einhorn, J.-L. Luche, *Synlett* **1991**, *1991*, 37.
- [108] Leon Shechter, John Wynstra, and Raymond P. Kurkijy.
- [109] K. Matyjaszewski, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 206.
- [110] E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 945.
- [111] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Chemistry, an Asian journal* **2013**, *8*, 1634.
- [112] M. Destarac, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 165.
- [113] M. Destarac, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 4947.
- [114] J. Gardiner, I. Martinez-Botella, J. Tsanaktsidis, G. Moad, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 481.
- [115] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321.
- [116] a) A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 283;
b) K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *Nature chemistry* **2009**, *1*, 276.
- [117] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewskia, *Progress in Polymer Science* **2001**, *2001*, 2083.
- [118] a) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad et al., *Macromolecules* **1998**, *1998*, 5559; b) I. Chaduc, M. Lansalot, F. D'Agosto, B. Charleux, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1241.
- [119] D. J. Keddie, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 496.
- [120] Thierry Senninger, Laurent Sanchez, Vincent Darcos, Dominique Lastecoueres, Jean-Baptiste Verlhac, US 5854364 A.
- [121] Y. Assem, H. Chaffey-Millar, C. Barner-Kowollik, G. Wegner, S. Agarwal, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3907.
- [122] M. Jesberger, L. Barner, M. Stenzel, E. Malmström, T. Davis, C. Barner-Kowollik, *Journal of Polymer Science* **2003**, 3847.
- [123] R. Wang, C. L. McCormick, A. B. Lowe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9518.

- [124] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, H.-J. Knölker, P. Metz, K. Schwetlick, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2015**.
- [125] H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of polymers*, Springer, Berlin u.a., **1999**.
- [126] A. M. Striegel, *Modern size-exclusion liquid chromatography. Practice of gel permeation and gel filtration chromatography*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [127] H. Pasch, B. Trathnigg, *Multidimensional HPLC of polymers*, Springer, Berlin u.a., **2013**.
- [128] D. Roessner, *Dissertation*, Hamburg, **1994**.
- [129] E. E. Kathmann, L. A. White, C. L. McCormick, *Macromolecules* **1996**, 5268.
- [130] H. Hug, *Instrumentelle Analytik. Theorie und Praxis*, 1. Aufl., Verl. Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, **2010**.
- [131] a) D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, Berlin, **1996**; b) R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, New York NY, **2005**; c) D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy. A textbook for materials science*, 2. Aufl., Springer, New York, **2008**; d) R. Bleul, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, Berlin, **2014**.
- [132] B. Lafuente, R. T. Downs, H. Yang, N. Stone, *The power of databases: the RRUFF project*, Berlin, Germany, **2015**.
- [133] a) B. H. Kim, J. Yang, D. Lee, B. K. Choi, T. Hyeon, J. Park, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2018**, 30; b) G. Mirabello, A. Keizer, P. H. H. Bommans, A. Kovács, R. E. Dunin-Borkowski, N. A. J. M. Sommerdijk, H. Friedrich, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 7320.
- [134] a) S. A. Abé, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2014**; b) W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, 1. Aufl., Springer-Verlag, s.l., **2007**.
- [135] K. Chiad, S. H. Stelzig, R. Gropeanu, T. Weil, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, 42, 7545.
- [136] K. Kanazawa, N.-J. Cho, *Journal of Sensors* **2009**, 2009, 1.
- [137] a) I. Jelesarov, H. R. Bosshard, *Journal of Molecular Recognition* **1999**, 3; b) C. G. Sinn, R. Dimova, M. Antonietti, *Macromolecules* **2004**, 37, 3444.

[138] W. Loh, C. Brinatti, K. C. Tam, *Biochimica et biophysica acta* **2016**, 1860, 999.

[139] S. Paredes, M. Tribout, J. Ferreira, J. Leonis, *Colloid and Polymer Science* **1976**, 637.

[140] J. Israelchvilli, D. Mitchell, B. Ninham, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1975**.

[141] G. Sauerbrey, *Z. Physik* **1959**, 155, 206.

9 Publikationsliste

10 Curriculum Vitae

11 Danksagung