

N-Vinylamidderivate zur Synthese neuartiger
Kern-Schale-Partikel und Hydrogele

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes-Gutenberg Universität zu Mainz
vorgelegt von

Dirk Fischer
geboren in Mainz

Mainz 2007

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2003 bis Februar 2007 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Müllen angefertigt.

*„Es gibt keine großen Entdeckungen und Fortschritte,
solange es noch ein unglückliches Kind auf Erden gibt.“*

(Albert Einstein)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Die wirtschaftliche Bedeutung von Kunststoffen.....	1
2.	N-Vinylamide zur Synthese von Hydrogelen.....	3
2.1.	Einführung.....	3
2.1.1.	Allgemeine Synthesemöglichkeiten von N-Vinylamiden.....	4
2.2.	Physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften der N-Vinylamidderivate.....	6
2.2.1.	Stereochemie von N-Vinylamiden am Beispiel des N-Vinylformamids.....	7
2.2.2.	Polymerisation von N-Vinylamiden.....	8
2.2.3.	Bildung von Hydrogelen am Beispiel des VFAs.....	9
3.	Kern-Schale-Partikel.....	11
3.1.	N-Vinylamidderivate als Schalenpolymer.....	12
3.2.	Verfahren zur Kern-Schale-Partikelsynthese.....	13
3.2.1.	Batch-Swelling-Verfahren.....	14
3.2.2.	Kontinuierliches Zwei-Stufen-Emulsionspolymerisationsverfahren.....	15
3.2.3.	Chemische und physikalische Methoden zur Kern-Schale-Partikelsynthese.....	16
3.3.	Morphologien von Kern-Schale-Partikeln.....	18
3.4.	Filmbildende Eigenschaften von Kern-Schale-Partikeln.....	21
4.	Zielsetzung der Arbeit.....	25
4.1.	Kern-Schale-Partikel mit einer Poly-(N-vinylamidderivat)-Schale und einem Poly(styrol-stat.-Butadien)-Kernpartikel.....	25
4.2.	Verwendung von N-Vinylamidderivaten zur Synthese von Hydrogelen.....	26
5.	Synthese von Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikeln.....	30
5.1.	Einführung.....	30
5.2.	Poly(styrol-co-butadien) als Kernpartikel.....	30
5.2.1.	Einführung.....	30
5.2.2.	Synthese der Kernpartikel mit Hilfe der Emulsionspolymerisation.....	31
5.2.3.	Mechanismus der Pfropfungsreaktion auf einen Polybutadienkern.....	32
5.2.4.	Isomerenverteilung in Polybutadienkernen.....	34
5.3.	Poly(styrol-stat.-butadien) als Kernpartikel.....	35
5.3.1.	Charakterisierung der Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel.....	36
5.4.	Polymeradsorption der Poly(N-vinylamidderivate) auf den Kernpartikeln.....	43

5.4.1.	Verwendete Stammlösungen für die Adsorptionsmessungen.....	44
5.4.2.	P-(VFA) Adsorption mit verschiedenen Kern/Schale-Verhältnissen	44
5.4.3.	P-(MNVA) Adsorption mit verschiedenen Kern/Schale-Verhältnissen.....	47
5.5.	Erste Pffropfungspolymerisationen von P-(VFA) auf den SB-Kernen	49
5.6.	Zusatz von Lithiumchlorid während der Pffropfungspolymerisation	52
5.6.1.	¹ H-NMR-Kinetikuntersuchungen zur Polymerisation der N-Vinylamide mit und ohne Zusatz von Lithiumchlorid.....	54
5.7.	Nachweise für eine Kern-Schale-Struktur	58
5.7.1.	Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	58
5.7.2.	Bestimmung des kovalent gebundenen Schalenpolymeranteils auf den Kernpartikeln.....	63
5.7.3.	Vergleich der Pffropfungsmethoden Batch-Swelling- und kontinuierliches Verfahren.....	64
5.7.4.	Optimierung der kontinuierlichen Pffropfungspolymerisation.....	70
5.7.5.	Variation des Schalenpolymers, des Kerns und der Initiatorkonzentration während der Batch-Swelling-Synthese.....	73
5.8.	Zusammenfassung.....	76
6.	Modifizierte Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Dispersionen als Retentionsmittel in der Papierindustrie.....	78
6.1.	Einführung.....	78
6.1.1.	Wirkungsweise von Retentionsmitteln.....	79
6.1.2.	Flockungsmechanismen.....	79
6.1.3.	Duale Flockungssysteme	81
6.2.	Bildung eines organischen, polymeren Mikropartikelsystems	83
6.3.	Voruntersuchungen zur Modifizierung des Schalenpolymers.....	84
6.3.1.	Hydrolyseversuche des Schalenpolymers.....	84
6.3.2.	Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von P-(MNVA) und P-(VFA) mit Hilfe der ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	86
6.4.	Modifizierung der Kern-Schale-Partikel zu kationischen Mikropartikeln.....	89
6.4.1.	Synthese und Charakterisierung der organischen Mikropartikelsysteme	91
6.5.	Retentionsuntersuchungen	93
6.6.	Zusammenfassung und Abschließende Beurteilung	96
7.	Filmbildende Eigenschaften von Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel.....	98
7.1.	Einführung.....	98
7.2.	Filmbildung der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen.....	99
7.3.	Rheologische Eigenschaften der Filme.....	102
7.3.1.	Einfluss der theoretischen kinetischen Kettenlänge	102
7.3.2.	Variation des Kern/Schale-Verhältnisses.....	104
7.3.3.	Schalenpolymerzusammensetzung und verwendete Kernpartikel	108

7.3.4.	Bewässerungsversuche der Filme.....	114
7.4.	Zusammenfassung.....	116
8.	Selbstvernetzende Dispersionen.....	118
8.1.	Einführung.....	118
8.2.	Bildung selbstvernetzender Dispersionen.....	119
8.3.	Modellreaktionen	121
8.3.1.	Untersuchungen zur Teilhydrolyse des Poly(N-vinylformamids).....	121
8.3.2.	Michael-Addition von Aminen mit Tetraethylenglykoldiacrylat	126
8.4.	Selbstvernetzendes Dispersionssystem A	127
8.5.	Selbstvernetzendes Dispersionssystem B.....	130
8.5.1.	Oberflächenfunktionalisierung P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit TEGDA	131
8.5.2.	Bewässerungsversuche mit dem Dispersionssystem B	134
8.5.3.	Mechanische Beständigkeit vernetzter Filme des Dispersionssystems B	138
8.6.	Zusammenfassung.....	140
9.	Hydrogele für die Gelelektrophorese.....	144
9.1.	Einführung.....	144
9.2.	Copolymerisationen mit N-Vinylamidderivaten	145
9.2.1.	Synthese eines geeigneten Quervernetzers	147
9.2.2.	Copolymerisationsversuche von VFA mit MNVA	148
9.3.	Synthese quervernetzter Hydrogele für die Gelelektrophorese.....	151
9.4.	Zusammenfassung.....	157
10.	Hydrogele in wartungsfreien pH-Elektroden.....	159
10.1.	Einführung.....	159
10.2.	Nichtvernetzte, fließfähige P-(VFA)-Gele.....	161
10.2.1.	Hohe Elektrolytstabilität und ein reproduzierbarer Verarbeitungsprozess.....	161
10.2.2.	Temperatur- und Druckstabilität.....	165
10.2.3.	Umsatz/Zeit-Diagramme /Variation der Initiatorkonzentration.....	166
10.2.4.	Bestimmung des Restmonomergehaltes.....	169
10.2.5.	Umsatz/Zeit-Diagramme / Variation der Temperatur.....	171
10.3.	Vernetzte P-(VFA)-Gele.....	175
10.3.1.	Vernetzte P-(VFA)-Elektrolytgele (Synthese und mechanische Eigenschaften)	175
10.3.2.	Quellung und chemischer Beständigkeit vernetzter Hydrogele.....	178
10.4.	Messeigenschaften der befüllten Elektroden.....	181
10.4.1.	Befüllen der pH-Elektroden mit Poly(N-vinylamid)-Elektrolyt-Hydrogelen.....	181

10.4.2.	Autoklavierbarkeit der Elektroden	182
10.4.3.	Durchführung eines Dauerbelastungsversuches	183
10.4.4.	pH-Elektroden mit fließfähigen Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgelen	184
10.4.5.	pH-Elektroden mit quervernetzten Poly(N-vinylamid)-Hydrogelen	188
10.5.	Zusammenfassung	194
11.	Zusammenfassung der Arbeit	197
12.	Experimenteller Teil	203
12.1.	Allgemeines	203
12.1.1.	Verwendete Geräte und Analysenmethoden	203
12.1.2.	Chemikalien.....	204
12.2.	Verwendete Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel	205
12.2.1.	Charakterisierungen.....	206
12.2.2.	Löslichkeitsuntersuchungen der Kerndispersionen SB-1 und SB-3	206
12.3.	Polymeradsorption von P-(VFA) und P-(MNVA) auf den Kernpartikeln	207
12.3.1.	Polymersynthese	207
12.3.2.	Stammlösungen für die Polymeradsorptionsversuche auf den Kernpartikeln	208
12.4.	Kinetische Untersuchungen mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie	209
12.4.1.	Polymerisation der N-Vinylamide mit und ohne Zusatz von Lithiumchlorid	209
12.4.2.	Alkalische Hydrolyse von P-(VFA) und P-(MNVA)	210
12.4.3.	Untersuchungen zur Teilhydrolyse des P-(VFA)s	210
12.4.4.	VFA-Polymerisation in der 3,5 mol ^{*l} ⁻¹ KCl-Elektrolytlösung.....	211
12.4.5.	Michael-Addition von Aminen mit Tetraethylenglykoldiacrylat.....	212
12.5.	Kern-Schale-Polymerisationen	213
12.5.1.	Herstellung der Lithiumchloridlösung.....	213
12.5.2.	Pfropfungsmethode Batch-Swelling-Synthese	213
12.5.3.	Pfropfungsmethode kontinuierliche Synthese	214
12.5.4.	Durchgeführte Kern-Schale-Polymerisationen.....	214
12.5.5.	Aufarbeitung der Kern-Schale-Dispersionen.....	220
12.5.6.	Bestimmung des kovalent gepfropften Poly(N-Vinylamid)-Schalenpolymeranteil	220
12.6.	Alkalische (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-Vinylamid)-Kern-Schale-Partikel	222
12.7.	Saure (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-Vinylamid)-Kern-Schale-Partikel	223
12.8.	Quarternisierungen der Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Partikel	223
12.8.1.	Variante A) Quarternisierung mit Dimethylsulfat.....	223
12.8.2.	Variante B) Quarternisierung mit Methyljodid	224
12.8.3.	Bestimmung der Oberflächenladung der quarternisierten Kern-Schale-Dispersion	224
12.9.	Herstellung nichtvernetzter Filme für die Zug/Dehnungs-Untersuchungen	225
12.10.	Herstellung vernetzter Filme für die Zug/Dehnungs-Untersuchungen / Dispersionssystem A	
	225	

12.11. Oberflächenfunktionalisierung der Kern-Schale-Partikel mit TEGDA	226
12.12. Herstellung vernetzter Filme für das Dispersionssystem B	228
12.13. Synthese der Quervernetzer BNVA und BVFA	230
12.13.1. Allgemeine Versuchsvorschrift.....	230
12.13.2. Durchgeführte Vernetzersynthesen	230
12.14. Copolymerisationsversuche mit VFA und MNVA	231
12.14.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Copolymerisationen	231
12.14.2. Poly-(N-vinylformamid-stat.-N-methyl-N-vinylacetamid)	232
12.15. Erzeugung der Hydrogelplatten für die Gelelektrophorese.....	232
12.15.1. Allgemeine Versuchsvorschrift Hydrogelplatten	232
12.15.2. Probenvorbereitung für die Gelelektrophorese.....	233
12.16. Elektrolyt-Hydrogele für den Einsatz in pH-Elektroden	234
12.16.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Nichtvernetzte P-(VFA) Elektrolyt-Hydrogele.....	234
12.16.2. P-(VFA)-Gele-1 bis -13.....	234
12.17. Zeit/Umsatz-Diagramme	235
12.17.1. Allgemeine Polymerisationsvorschrift	235
12.17.2. Zeit/Umsatz-Experimente mit 0,5 mol% V-50	235
12.17.3. Zeit/Umsatz-Experimente mit 1 mol% V-50	236
12.18. Bestimmung des Restmonomergehaltes.....	237
12.18.1. KCl/D ₂ O-Stammlösung	237
12.18.2. Initiatorstammlösung	237
12.18.3. VFA-Gele-14 bis -16	238
12.19. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Vernetzte P-(VFA) Elektrolyt-Hydrogele	238
12.19.1. Vernetzte, nicht fließfähige P-(VFA)-Hydrogele	238
12.20. Quelleigenschaften und chemische Resistenz des P-(VFA)-Gels 23	239
12.20.1. Quelleigenschaften	239
12.20.2. Chemische Resistenz	239
12.21. Überprüfung der Messeigenschaften von pH-Elektroden mit Poly-(N-vinylamid)-Gelen.....	240
12.21.1. Befüllen der Elektroden mit fließfähigen Hydrogelen	240
12.21.2. Befüllen der Elektroden mit quervernetzten Hydrogelen.....	240
12.21.3. Autoklavierung und Durchführung der Dauerversuche.....	241
12.21.4. Zusammensetzung der Testelektroden	241
13. Lebenslauf.....	242
14. Veröffentlichungen	244
15. Literaturverzeichnis	245

Abkürzungsverzeichnis

SB-Latex	Poly(styrol- <i>stat.</i> -butadien)-Latex
VFA	N-Vinylformamid
P-(VFA)	Poly(N-vinylformamid)
P-(VAm)	Polyvinylamin
NVA	N-Vinylacetamid
P-(NVA)	Poly(N-vinylacetamid)
MNVA	N-Methyl-N-Vinylacetamid
P-(MNVA)	Poly(N-methyl-N-vinylacetamid)
P-(VFA- <i>stat.</i> -MNVA)	Copolymere der N-Vinylamide
BNVA	N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylacetamid
BVFA	N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylformamid
DMAA	N,N-Dimethylacrylamid
P-(VFA)-SB	Kern-Schale-Partikel mit einem Poly(styrol- <i>stat.</i> -butadien)-Kern und einer Poly(N-vinylformamid)-Schale
V-50	2,2'-Azobis-isobuttersäureamidindichlorid
T _g	Glasübergangstemperatur
DLS	Dynamische Lichtstreuung
FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
MMA _s	Methacrylsäuremethylester

1. Einleitung

1.1. Die wirtschaftliche Bedeutung von Kunststoffen

Polymere Werkstoffe sind in der heutigen Gesellschaft in fast allen Bereichen des Lebens wiederzufinden. Sie sind Bestandteile der Automobiltechnik, der Medizintechnik, in Elektronikartikeln sowie in Farben und Lacken, um nur einige Anwendungen zu nennen. Bei Betrachtung des Kunststoffverbrauchs in den letzten Jahren wird die wirtschaftliche Bedeutung dieser Materialien offensichtlich¹ (Abbildung 1-1).

Im Zeitraum von 1999 bis 2003 fällt besonders das Jahr 2000 mit einem außerordentlich hohem Wachstum des Weltverbrauchs an Kunststoffen von 6,5 % auf. Nach einer Stagnation des Wachstums im folgenden Jahr konnte im darauffolgenden wieder ein verstärkter Anstieg von 5,6 % erzielt werden. 2002 konnte man weltweit einen Verbrauch von 235 Mio. Tonnen verzeichnen. Dies entspricht dem langfristig prognostizierten Wachstum von 3,5 % bis zum Jahr 2015².

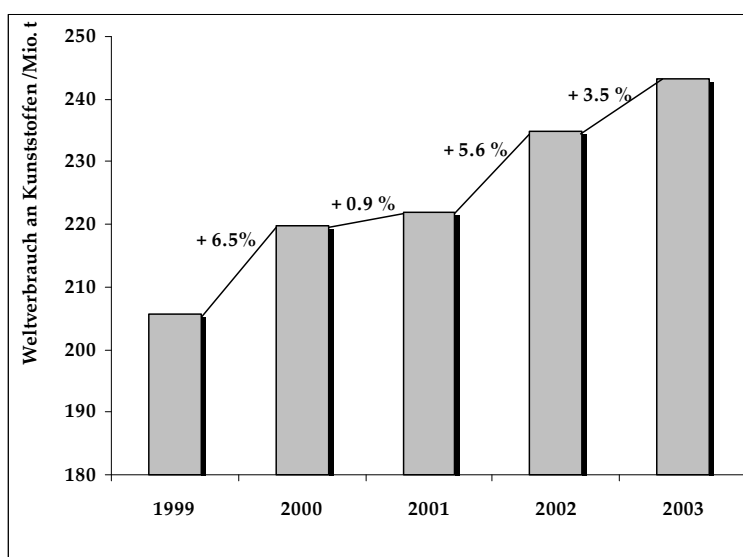


Abbildung 1-1: Weltverbrauch an Kunststoffen in den Jahren 1999-2003².

Durch die Entwicklung neuer Monomere ist es möglich, bestehende Systeme sowohl in ihrer Anwendung als auch in ihren toxikologischen Eigenschaften zu verbessern. Die Substanzklasse der N-Vinylamidderivate ist eine solche Monomerentwicklung, deren einfachste Vertreter N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid sind. Neben den Standardkunststoffen wie Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC) und

Polyethylenterephthalat (PET), die als Verpackungsmaterialien große Anwendung finden², bilden funktionalisierte Nanopartikel und Polymere ein großes Interessengebiet. Zu diesen zählen Kern-Schale-Partikel, aber auch andere funktionelle Polymere wie Hydrogele. Diese speziellen Systeme bilden meist die Grundlage für den Einsatz neuer Monomere. N-Vinylamidderivate sind attraktive Monomere, mit deren Hilfe neuartige Hydrogele und Kern-Schale-Partikel entwickelt werden könnten, deren Eigenschaften ggf. von industrieller Bedeutung sind.

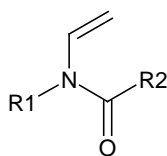
2. N-Vinylamide zur Synthese von Hydrogelen

2.1. Einführung

Aus chemischer und physikalischer Sicht sind Hydrogele aus quellbaren sowie vernetzten Polymeren aufgebaut, die in der Lage sind, Wasser in größeren Mengen aufzunehmen. Hochvernetzte Hydrogele zeigen keine Volumenänderung (Quellung) bei Kontakt mit Wasser, es werden lediglich die Hohlräume im polymeren Netzwerk mit Wasser aufgefüllt³.

Anwendungen, in denen die Verwendung von Wasser für den funktionellen Einsatz notwendig ist und die zudem noch wartungsarm sein sollen, bieten ideale Bedingungen für den Einsatz von Hydrogelen. In der Medizintechnik werden Hydrogele zur Wundabdeckung^{4,5}, als Kontaktlinsen^{6,7} oder bei der Dialyse^{8,9} eingesetzt. Die Pharmaindustrie verwendet sie zur Wirkstofffixierung^{10,11,12}. Hydrogele zeigen auch bei technischen Anwendungen wie der Umkehrosiose¹³, optischen Anwendungen¹⁴ und in wartungsarmen Elektroden gute Einsatzmöglichkeiten¹⁵⁻²².

N-Vinylamide sind attraktive Monomere (Abbildung 2-1) zur Synthese von Hydrogelen. Durch die Ausbildung von starken Wasserstoffbrücken mit Hilfe der Amidbindung können fließfähige und durch die Copolymerisation mit einem geeigneten Vernetzter feste Hydrogele synthetisiert werden. Die N-Vinylamide bieten eine toxikologisch unbedenkliche Alternative zu den kanzerogenen Isomeren der Acrylamidderivate und könnten in vielen technischen Applikationen die Polyacrylamid-basierenden Hydrogele ersetzen.



R1;R2 = H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl

Abbildung 2-1: Allgemeine Struktur der N-Vinylamidderivate.

Die ersten Homologen aus der Reihe der N-Vinylamidderivate sind N-Vinylformamid (VFA), ein Isomer des Acrylamids, N-Vinylacetamid (NVA) und N-Methyl-N-Vinylacetamid (MNVA) (Abbildung 2-2).

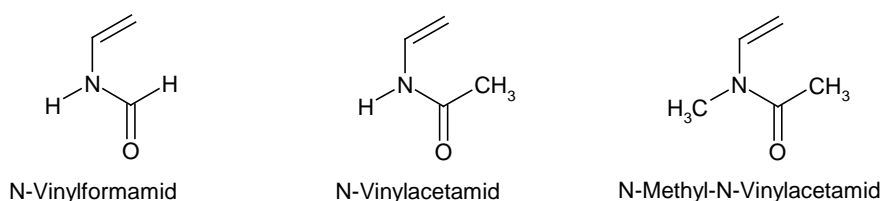
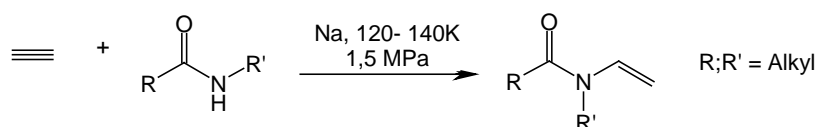


Abbildung 2-2: Verwendete N-Vinylamidderivate. N-Vinylformamid (VFA), N-Vinylacetamid (NVA) und N-Methyl-N-Vinylacetamid (MNVA).

Die gezeigten Monomere und deren Polymere sind hydrophil, was eine gute Voraussetzung für die Bildung von Hydrogelen und einer Kern-Schale-Struktur (vgl. Abschnitt 3) bietet. Das VFA ist das hydrophilste Derivat gefolgt vom NVA. Den hydrophobsten Vertreter der Reihe stellt das MNVA dar. Für die Darstellung von N-Vinylamidderivaten werden verschiedene Synthesewege beschrieben.

2.1.1. Allgemeine Synthesemöglichkeiten von N-Vinylamiden

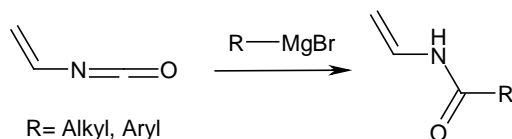
Durch die Darstellung von Vinylverbindungen durch Ethinierung schufen *W. Reppe et al.*^{23,24} die Grundlage für neue Monomere. Unter diesen neu zugänglichen Vinylverbindungen befand sich auch das N-Methyl-N-Vinylacetamid (MNVA) (Schema 1).



Schema 1: Vinylierung von sekundären Carbonsäureamiden zur Synthese von N-Vinylamiden.

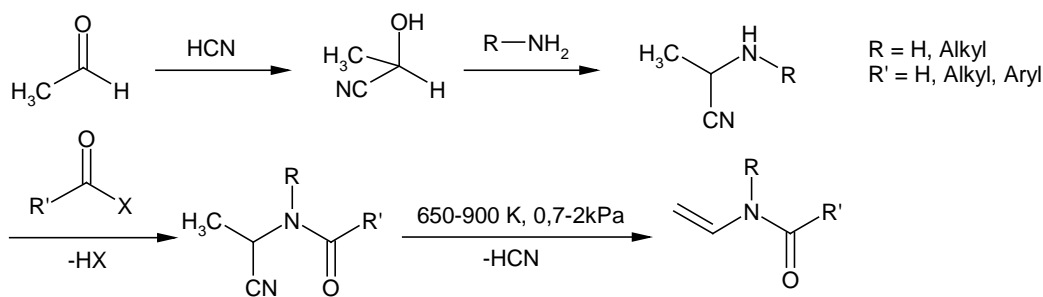
Auf diesem Syntheseweg konnten lediglich Umsatzraten von ca. 30 % erzielt werden. Die Synthese beschränkte sich auf die N-alkylierten-Vinylamide, da es bedingt durch das acide Proton des gebildeten NH-Vinylamids zu Nebenprodukten während der Synthese kam.

Mit der Umsetzung ungesättigter Isocyanate mit entsprechenden Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden²⁵ (Schema 2) gelang die Synthese von N-alkylierten Vinylamiden. Durch diese Syntheseroute sind N-Vinylacetamid und N-Vinylbenzamid mit ca. 60 % Ausbeute zugänglich. Neben Sicherheitsaspekten bei der technischen Synthese von Grignard-Verbindungen sowie der Instabilität und der nicht trivialen Handbarkeit von Vinylisocyanaten eignete sich das Verfahren nicht zur großtechnischen Anwendung.



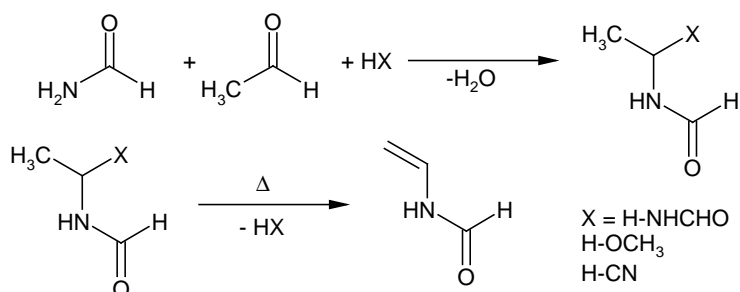
Schema 2: Synthese von N-Vinylamiden durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Grignard-Verbindungen.

Kurtz und Disselnkötter²⁶ gelang durch die thermische Abspaltung von Formamid aus 2-Formylaminopropionitril die Synthese von VFA. Während der Pyrolyse von 2-Formylaminopropionitril wurde statt des Formamids in erster Linie Blausäure abgespalten und als Reaktionsprodukt VFA erhalten. Dieses Verfahren lässt sich auch zur Synthese anderer N-Vinylamide verwenden (Schema 3).



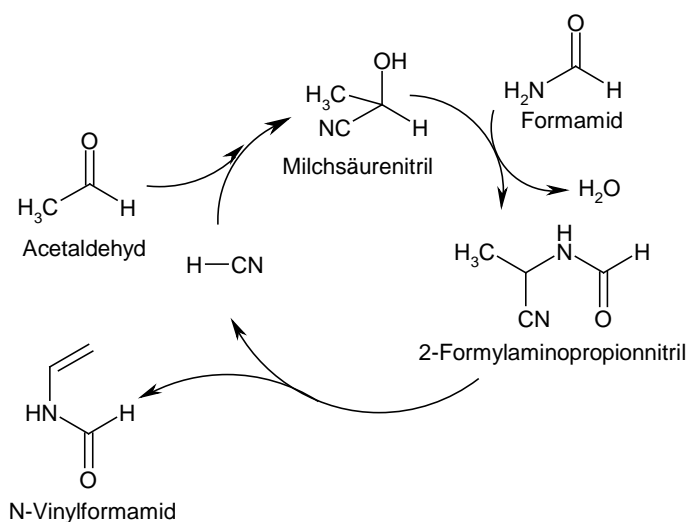
Schema 3: Synthese von N-Vinylformamid aus 2-Formylaminopropionitril.

Die verwendeten Verfahren zur Synthese von VFA gehen von der sauren oder basisch katalysierten Kondensation von Formamid mit Acetaldehyd, optional unter Zusatz einer Komponente mit aktivem Wasserstoff, aus²⁷. Das entstehende Reaktionsprodukt ist ein relativ stabiles Hemiamidal, Bisamidal oder Cyanoamid, welches im Kreislauf wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann (Schema 4).



Schema 4: Industrielle Syntheseroute von VFA.

Der Einsatz von Blausäure bietet den großtechnischer Zugang zu VFA. Acetaldehyd wird mit Blausäure zu Milchsäurenitril umgesetzt, welches im nächsten Verfahrensschritt mit Formamid zu 2-Formylaminopropionnitril weiterreagiert. Durch die Pyrolyse von 2-Formylaminopropionnitril entsteht VFA. Die abgespaltene Blausäure wird kontinuierlich im Kreis geführt, so dass nur VFA und Wasser den Prozess verlassen (Schema 5).



Schema 5: „BASF-AG-Verfahren“ – Synthese von VFA².

2.2. Physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften der N-Vinylamidderivate

Aus der Reihe der N-Vinylamide ist VFA der einfachste Homolog. Das Polymer kann mit konzentrierter HCl oder NaOH zum Polyvinylamin (PVAm) hydrolysiert werden^{28,29}. Als Reinsubstanz lässt sich VFA bei Temperaturen unter 263 K auch ohne Stabilisatoren länger als ein Jahr ohne Zersetzung lagern. Steigt die Temperatur über 313 K, ist VFA nicht stabil und neigt zur Zersetzung und selbstkatalysierten Polymerisation. Die Lagerung und der Transport der Substanz können bei höheren Temperaturen nur durch den Zusatz von Stabilisatoren erfolgen.

Tabelle 2-1 fasst die wichtigsten physikalischen, chemischen und toxikologischen Eigenschaften der N-Vinylamide VFA, NVA und MNVA zusammen.

Tabelle 2-1

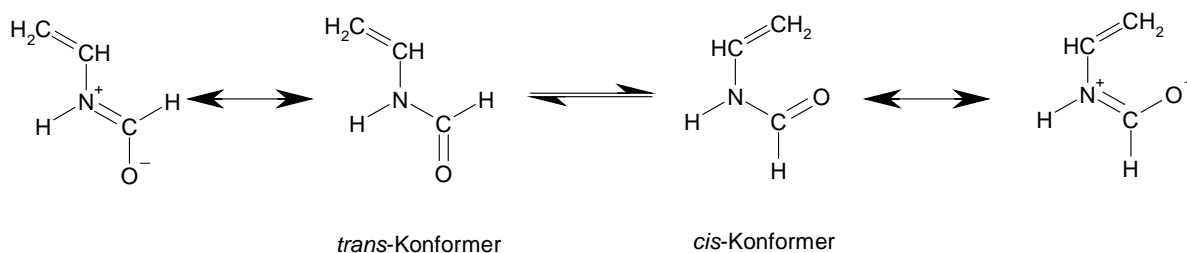
Physikalische, chemische und toxische Eigenschaften der N-Vinylamidderivate.

Eigenschaft	VFA ³⁰	NVA ³¹	MNVA ³²
Aussehen	Klare Flüssigkeit	Farblose Kristalle	Klare Flüssigkeit
Molmasse	71,1 g* mol^{-1}	85,11 g* mol^{-1}	99,1 g* mol^{-1}
Siedepunkt	357 K (1,3 kPa)	96 °C	165-168 °C
Siedepunkt (theoretisch)	483 k (100 kPa)	/	/
Schmelzpunkt	-14 °C	51,1-53,6 °C	-36 °C
Dichte	1,014 g* cm^{-3} (298 k)	0,946 g* cm^{-3} (298 k)	0,96 g* cm^{-3} (298 k)
Dampfdruck	<1,3 Pa (298 K)	Keine Angaben	1,8 mbar (298 K)
Brechungsindex	1,492 (298 K)	Keine Angaben	
Flammpunkt	375 K	380 k	331 K
Viskosität	4 cps (298 K)	Keine Angaben	1,28 MPA (293 K)
ΔH Polymerisation	~80 kJ* mol^{-1}	Keine Angaben	Keine Angaben /
Mutagenität			
Ames-Test	negativ	Keine Angaben	negativ
HPRT Test	negativ	Keine Angaben	negativ
Micronucleus Test	negativ	Keine Angaben	negativ
Akut Oral LD ₅₀ (Ratte)	1444 mg* kg^{-1}	517 mg* kg^{-1}	2830 μL * kg^{-1}
Dermal LD ₅₀ (Hase)	> 2000 mg* kg^{-1}	Keine Angaben	1410 μL * kg^{-1}
Hautirritationen	keine	keine	keine

Die N-Vinylamide (VFA, NVA und MNVA) haben hohe LD₅₀-Werte und wirken nicht mutagen (AMES, HPRT, Micronucleus Tests). Als Vergleich liegt der LD₅₀-Wert von Acrylamid mit 124 mg* kg^{-1} deutlich niedriger als die der N-Vinylamide^{33,34}. Auch nach einer Kontamination der N-Vinylamide sind keine Hautirritationen zu beobachten. In Hinblick auf eine verschärfte Umweltgesetzgebung sind die toxikologischen Daten der N-Vinylamide industriell besonders interessant, um toxische Monomere in technischen Anwendungen zu ersetzen.

2.2.1. Stereochemie von N-Vinylamiden am Beispiel des N-Vinylformamids

Von Amidgruppen ist bekannt, dass sie nahezu planar sind und durch Ausbildung von Resonanzstrukturen einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen. Dadurch wird die Rotation um diese Bindung eingeschränkt, und es kommt zur Ausprägung von Konformeren (Schema 6).

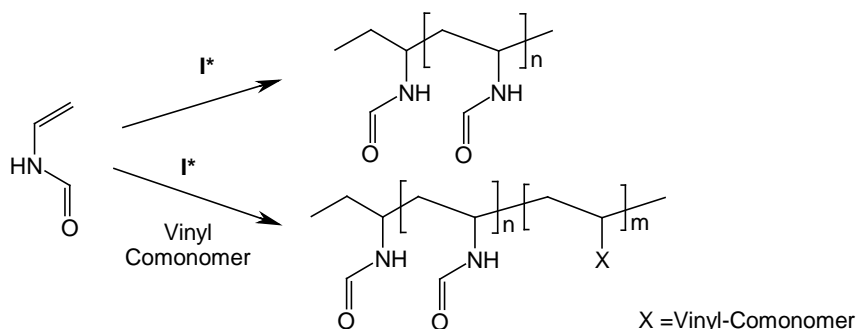


Schema 6: Konformere Grenzformen des N-Vinylformamids.

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren in CD_3CN ergeben ein *cis/trans*-Isomerenverhältnis von 77:23³⁵. Umfangreiche Arbeiten zum Einfluss der Substituenten auf die Konformation von N-Vinylamiden wurden von *Y. E. Kirsh et al.*³⁶ durchgeführt. Anhand der ^1H -NMR- und der ^{13}C -NMR-Spektren konnte gezeigt werden, dass sekundäre N-Vinylamide bevorzugt in der *cis*-Konformation vorliegen. Im Gegensatz dazu bewirkt die Substitution des Amid-Wasserstoffes durch Alkylgruppen eine Bevorzugung der *trans*-Konformation. Ähnliche Einflüsse wurden auch bei anderen monosubstituierten Amiden beobachtet³⁷. Hierbei wurde festgestellt, dass im Gegensatz zu den untersuchten Formamiden die höher substituierten Amide ausschließlich in der *cis*-Konformation vorliegen. Eine Erklärung liegt in der bevorzugten Ausbildung von Wasserstoffbrücken in dieser Konformation und der damit gegebenen Möglichkeit der Assoziation mit dem sekundären Amid-Stickstoff. Im flüssigen Zustand oder in Lösung kommt es darüber hinaus zur Ausbildung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und zu einer Wasserstoff-Brücken-Bildung, welche die polaren *cis*-Konformere stabilisieren.

2.2.2. Polymerisation von N-Vinylamiden

N-Vinylamide können nach bekannten Techniken wie der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- und der inversen Emulsionspolymerisation radikalisch polymerisiert werden³⁸.

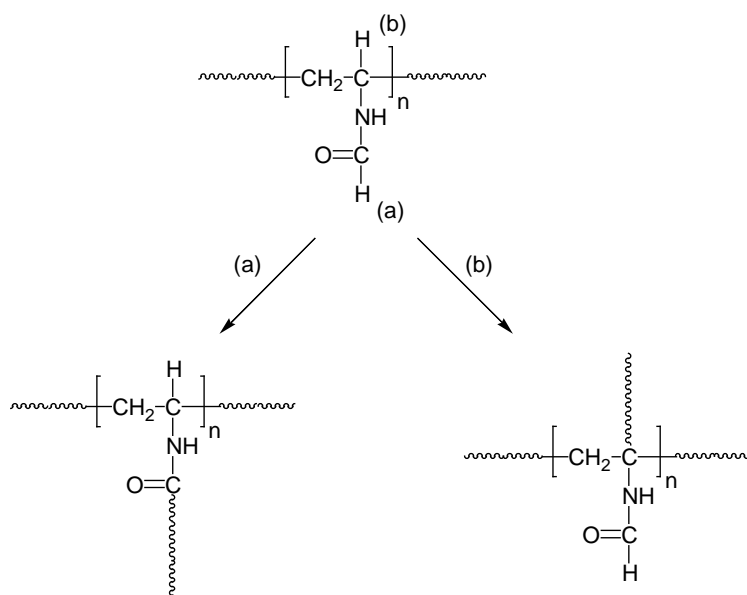


Schema 7: Freie radikalische (Co)-Polymerisation von N-Vinylformamid.

Durch die Copolymerisation mit Vinylestern und Ethylen können statistische Copolymere erhalten werden³⁰. Stark alternierende Polymere werden bei der Copolymerisation von Acrylaten, Acrylamiden oder Acrylnitril^{39,40,41} erhalten.

2.2.3. Bildung von Hydrogelen am Beispiel des VFAs

Die Gelbildung des P-(VFA)-Hydrogels kann auf zwei Weisen gedeutet werden. Einerseits kommt es durch die Amidgruppen zur Ausbildung von starken Wasserstoffbrücken, welche die Polymerketten physikalisch „vernetzen“. *L. Gu et al.*⁴² beschrieben den Mechanismus der Gelbildung als eine Kombination aus einem Transfer einer aktiven Polymerkette auf eine zweite Polymerkette sowie der Terminierung einer aktiven Kette durch die Rekombination mit dem Polymer. Hierbei kommt es zu einer kovalenten Vernetzung der P-(VFA)-Ketten (Schema 8). Darüber hinaus ergeben sich zwei mögliche Strukturen für einen Kettentransfer: a) der Transfer durch den Wasserstoff der Carbonylgruppe und b) durch den Wasserstoff am α -Kohlenstoff des Polymerrückgrats.



Schema 8: Zwei mögliche Vernetzungsstellen zur Bildung eines P-(VFA) Gels.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass neben den Hydrogelen auch funktionalisierte Nanopartikel, zu denen auch die Kern-Schale-Partikel zählen, von besonderem wirtschaftlichen Interesse sind. Allgemeine Grundlagen zu den Kern-Schale-Partikel sollen im nachfolgenden Kapitel kurz erläutert werden.

3. Kern-Schale-Partikel

Industrielle Applikationen für Kern-Schale-Partikel beschränken sich nicht nur auf Farben, Lacke^{43,44} und Beschichtungen⁴⁵⁻⁵⁰, sondern sie sind auch in der Medizin als „Drug-Delivery Systems“ und Immunoassay Techniken⁵¹⁻⁵⁷ einsetzbar. Kern-Schale-Partikel als Additive in Polymeren wirken als Schlagzähigkeitsverbesserer⁴⁹⁻⁶¹ und modifizierte Kern-Schale-Partikel werden als Retentionsmittel in der Papierindustrie⁶² eingesetzt.

Generell bestehen Kern-Schale-Partikel aus zwei verschiedenen Komponenten, wobei eine Komponente den Kern (engl. *core*) bildet und die zweite Komponente die Schale (engl. *shell*). Beide Komponenten können jeweils aus anorganischen oder polymeren Materialien aufgebaut sein. Die Besonderheit dieser Partikel ist die Fähigkeit spezifische Eigenschaften sowohl des Kern als auch der Schale in sich zu vereinen⁴⁷. Zum Beispiel werden polymere Kern-Schale-Partikel mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen (T_g) zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten verwendet⁶³⁻⁶⁶. Auf diese Weise können Materialien konstruiert werden, die spezielle Eigenschaften (Bsp. Einstellung von Glasübergangstemperaturen) aufweisen⁶⁷⁻⁶⁹.

Die gebräuchlichste Synthesemethode für Kern-Schale-Partikel, die in der Literatur beschrieben wird, ist die Saat-Emulsionspolymerisation. Hierbei wird in zwei Stufen erst das Kernmonomer (der Saat Partikel) polymerisiert und im Anschluss das schalenbildende Monomer auf dem Kernpartikel aufpolymerisiert. Es existieren Studien über die Kontrolle der entstehenden Latexmorphologie der Kern-Schale-Partikel, während der Schalenpolymerisation⁷⁰. Die Morphologie der entstehenden Partikel wird von vielen Reaktionsparametern beeinflusst: die Kompatibilität zwischen dem Monomer und dem Saat-Partikel^{71,72}, die Emulgatorkonzentration⁷³, die Größe und Anzahl der Saat-Partikel⁷³ und die Monomerdosiergeschwindigkeit⁷³ während der Schalenpolymerisation⁷³. Darüber hinaus spielen die Temperatur, der Grad der Pfropfung^{74,75} und der Vernetzungsgrad des Saat-Partikels⁷⁶ eine bedeutende Rolle. Auch die Wahl des Initiators⁷⁷ beeinflusst die Bildung der Kern-Schale-Strukturen. Wasserlösliche Initiatoren zeigen eine höhere Tendenz zur Bildung von Kern-Schale-Strukturen, während öllösliche Initiatoren eher zu Partikeln führen, die im Kern Einschlüsse des Schalenmonomers enthalten^{78,79}. Die erhalten Kern-Schale-Strukturen resultierten aus der Unmischbarkeit zwischen dem schalenbildenden Monomer im Kernpolymer⁸⁰.

3.1. N-Vinylamidderivate als Schalenpolymer

Für die Synthese von Kern-Schale-Partikel werden neben dem Kernpartikel auch geeignete Schalenpolymere benötigt. Neuartige Schalenpolymere wie N-Vinylamidderivate weisen eine größere Hydrophilie als das Polymer bzw. Copolymer des Kernpartikels auf, und bieten dadurch eine entscheidende Voraussetzung für die Synthese von Kern-Schale-Partikeln. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass inverse Kern-Schale-Strukturen oder Verkapselungen des schalenbildenden Polymers im Kern entstehen. Diese erwähnten Morphologien werden im Abschnitt 3.3 noch ausführlicher diskutiert. Die Schalenpolymere setzen sich je nach späterer Anwendung aus unterschiedlichen Polymeren zusammen. Farben, Lacke oder auch Dispersionen für Beschichtungen beinhalten Partikel deren Schale aus einem polymeren Material aufgebaut ist, dessen Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt. Solche Kern-Schale-Strukturen weisen während des Trocknungsprozesses eine gute Filmbildung auf⁴³⁻⁵⁰. Eine nachträglichen Modifizierung des Schalenpolymers ist ebenfalls möglich. Auf diese Weise entstehen kationisch geladene Teilchen, die als Papierretentionsmittel verwendet werden^{81,82,83}. Die alkalische oder saure Hydrolyse einer Poly(N-vinylamid)-Schale bietet weitere Möglichkeiten für eine Partikelmodifizierung⁸⁴ (Abbildung 3-1).

*Bedesso et al.*⁸⁴ beschreiben in ihren Untersuchungen ausgiebig Funktionalisierungsmöglichkeiten des Poly(N-vinylamis). Die Umsetzungen mit verschiedenen Acrylaten führte beispielsweise zu einem *Michaeladdukt*, und die Umsetzung des Poly(N-vinylamis) mit Epoxiden führte zu einer Alkylierung des Stickstoffes und einer endständigen Alkoholfunktionalisierung der Alkylkette. Darüber hinaus konnte durch die mehrfache Methylierung der Aminogruppe ein Polyelektrolyt erhalten werden. Auch die Überführung des Amins in eine Amidfunktion, durch die Umsetzung mit verschiedenen Anhydriden, konnte nachgewiesen werden. Diese vielfältige Auswahl verschiedener Funktionalisierungen des Schalenpolymers eines Kern-Schale-Partikels bildet eine ideale Grundlage für verschiedene industrielle Applikationen.

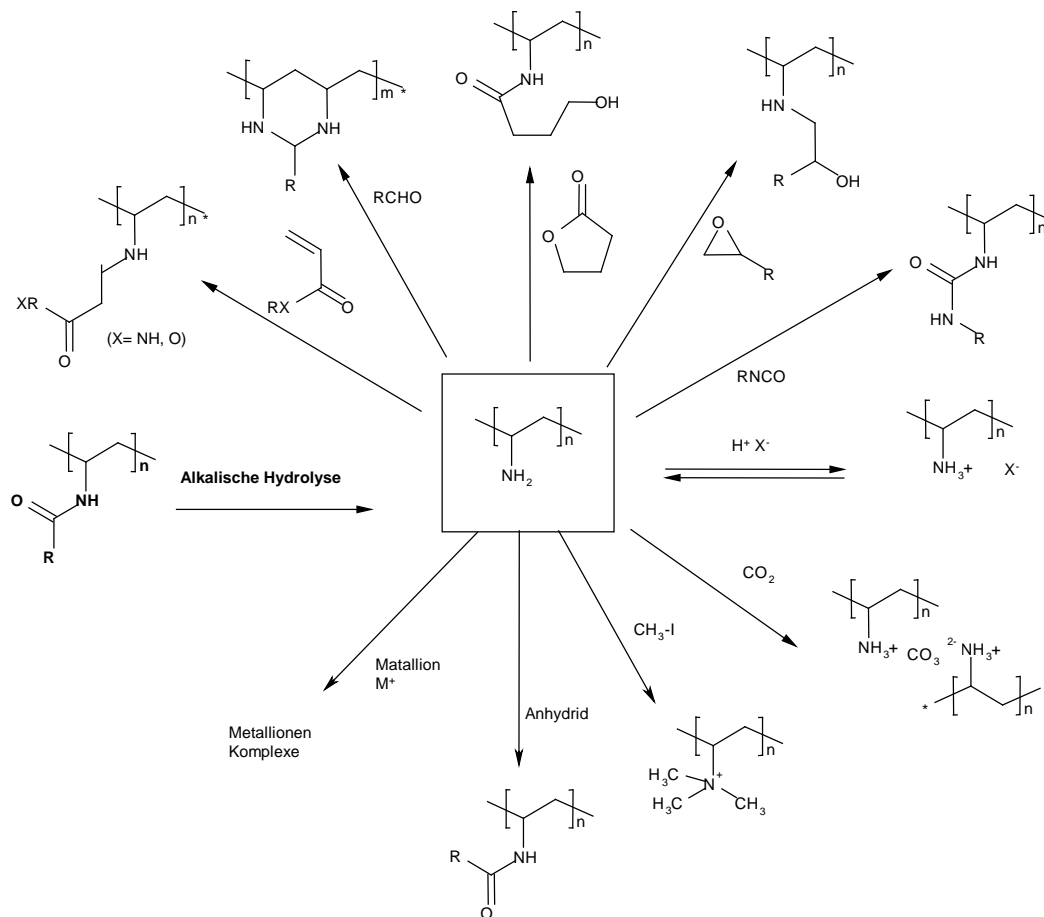


Abbildung 3-1: Möglichkeiten der Modifizierung von Poly(N-vinylamin) nach Bedesso *et al.*⁸⁴.

3.2. Verfahren zur Kern-Schale-Partikelsynthese

Kern-Schale-Partikel können mit Hilfe gängiger Emulsionspolymerisationsverfahren synthetisiert werden. Das klassische Verfahren ist die kontinuierliche Emulsionspolymerisation (engl. continuous emulsion polymerization)^{85,86} in der die Zusammensetzung der Monomerdosierung sich über den Polymerisationszeitraum ändert. Hierbei wird die Polymerisation mit dem kernbildenden Monomer begonnen und mit Fortschritt der Polymerisation das schalenbildende Monomer hinzugegeben. Kern-Schale-Partikel mit einem Polystyrol-Kern und einer Poly(*n*-butylacrylat)-Schale sind ein typisches Beispiel für dieses Verfahren⁸⁷. Die entstehenden Kernpartikel können während der Synthese der *core*-Partikel nicht aufgereinigt werden, was den Nachteil dieses Verfahren darstellt. Aus diesem Grund werden häufig „Zwei-Stufen-Saat-Emulsionspolymerisationsverfahren“ verwendet. Die Synthese des Kernlatices erfolgt in diesen Verfahren als ein separater Syntheseschritt. In einer anschließenden zweiten Polymerisationsstufe wird die

Schale auf den Kern aufpolymerisiert. Diese Verfahren lassen sich entweder als *Batch-Swelling*-Verfahren oder als kontinuierliches Verfahren durchführen.

3.2.1. *Batch-Swelling*-Verfahren

Das *Batch-Swelling*-Verfahren ist das gängigste Syntheseverfahren von Kern-Schale-Partikeln in einem „Zwei-Stufen-Saat-Emulsionspolymerisationsprozess“ (Abbildung 3-2). Beim *Batch-Swelling*-Verfahren wird das schalenbildende Monomer zusammen mit dem Saatpartikel (dem Kern) im dispersen Medium vorgelegt. Während der Quellzeit diffundiert das Monomer in die äußere Schicht des Kernpartikels. Wie tief das Monomer dabei in den Kernpartikel eindringen kann, hängt von der Mischbarkeit der beiden Substanzen, dem Vernetzungsgrad und der Glasübergangstemperatur des Kernpartikels sowie der Größe des Monomers ab^{88,89,90}.

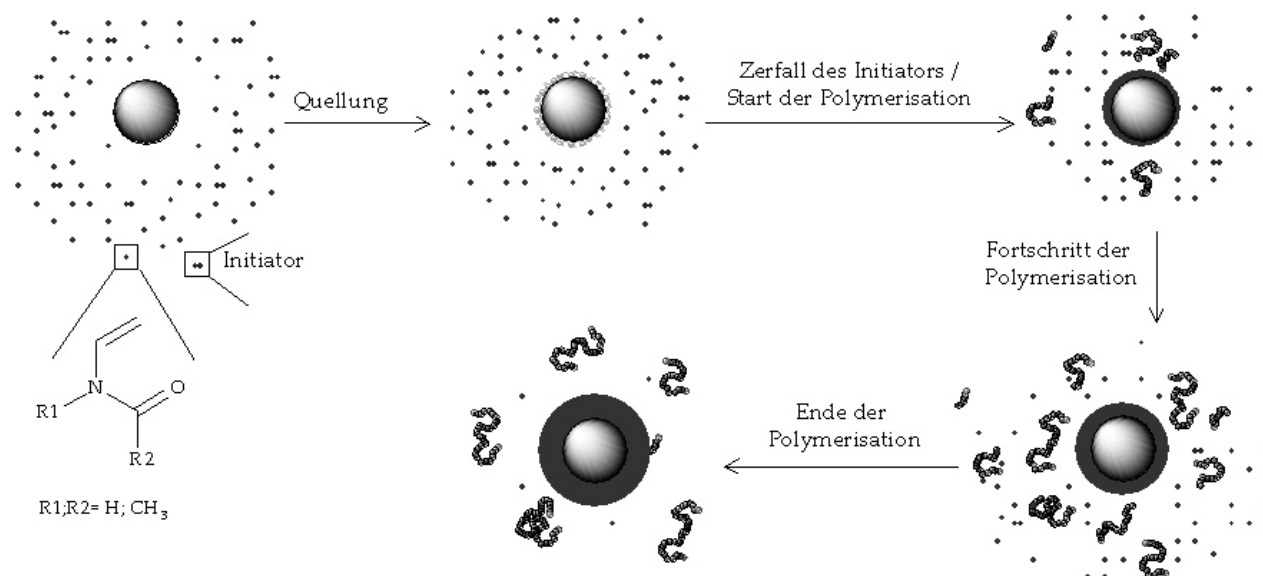


Abbildung 3-2: Synthese von Kern-Schale-Partikeln nach dem *Batch-Swelling*-Emulsionspolymerisationsverfahren (Schematische Darstellung).

Nach der Quellzeit wird die Polymerisation durch den photoinitierten oder thermischen Zerfall des Initiators gestartet. Während der radikalischen Polymerisation entstehen aktive Oligomerketten im dispersen Medium und in der gequollenen Schicht des Saat-Partikels. Zwischen den wachsenden aktiven Ketten und dem Saatpartikel entstehen auf diesem Weg Verschlaufungen in der Quellschicht, die die Schale auf dem Kern fixieren. Aktive Ketten können über Kettentransfermechanismen auf das Polymer übertragen werden und führen

zu kovalenten Bindungen zwischen Kern und Schale⁹¹⁻⁹⁴. Ein solcher Kettentransfer wird als „Aufpfropfen“ oder als „grafting onto“-Reaktion bezeichnet. Zusätzlich freie Doppelbindungen im Quellbereich des Kern können mit dem schalenbildenden Monomer copolymerisiert werden und führen zu weiteren kovalenten Verknüpfungspunkten⁷⁸. Mit fortschreitender Polymerisationsdauer gewinnt die Schale des Partikels immer weiter an Volumen, und die Dispersion verarmt immer stärker an Monomer. Ist kein Monomer mehr vorhanden, kommt die Polymerisation schließlich zum Erliegen. Neben dem gewünschten Kern-Schale-Partikel wird immer ein gewisser Anteil von Homopolymer in der Dispersion erhalten.

3.2.2. *Kontinuierliches Zwei-Stufen-Emulsionspolymerisationsverfahren*

Das bereits angesprochene kontinuierliche Verfahren ist eine weitere Methode Kern-Schale-Strukturen darzustellen (Abbildung 3-3). In diesem Verfahren wird der Kernpartikel zu Beginn der Synthese im Reaktor vorgelegt. Es folgt eine kontinuierliche Dosierung einer Lösung aus schalenbildenden Monomer und Initiator zu den Kernpartikeln. Durch den thermischen oder photoinitierten Zerfall des Initiators wird die Polymerisation des Monomers initiiert. Im Gegensatz zum *Batch-Swelling*-Verfahren findet im kontinuierlichen Verfahren keine Quellung des Kernpartikels statt. Die gewünschte Kern-Schale-Struktur entsteht in diesem Verfahren auf verschiedene Arten: Das Homopolymer kann auf der Oberfläche der Kernpartikel adsorbiert und durch physikalische Wechselwirkungen fixiert werden⁹⁵. Des weiteren finden Pfropfungsreaktionen auf dem Kernpartikel durch Kettentransfermechanismen von einer wachsenden aktiven Ketten auf das Polymer statt und führen zu kovalenten Bindungen zwischen Kern und Schale⁹¹⁻⁹⁴. Besitzt der Kernpartikel polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche oder im Inneren des Kern und liegt die Glasübergangstemperatur unterhalb der Reaktionstemperatur, kann das schalenbildende Monomer in den Kern diffundieren und mit diesen Gruppen copolymerisieren⁷⁸.

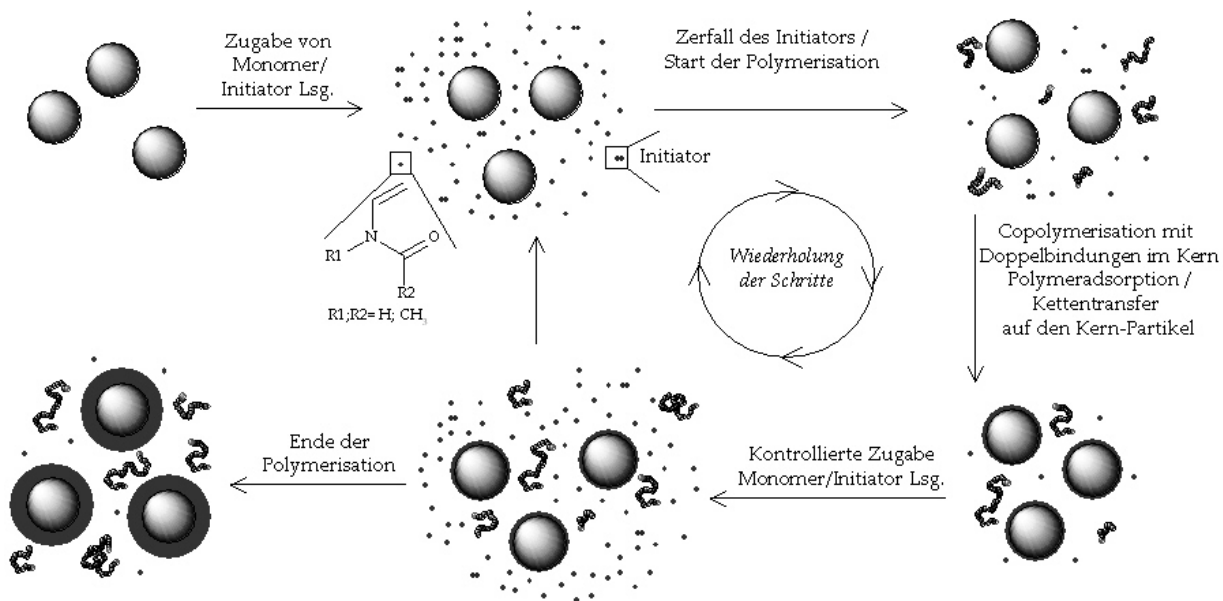


Abbildung 3-3: „Kontinuierliches Zwei-Stufen-Emulsionspolymerisationsverfahren“ zur Synthese von Kern-Schale-Partikeln (Schematische Darstellung).

Im kontinuierlichen Verfahren ist das Monomer/Initiatorlösung-Verhältnis gegenüber den Kernpartikeln sehr gering. Im Wesentlichen liegen deutlich mehr Kernartikel als aktive Polymerketten des schalenbildenden Monomers vor. Dies begünstigt den schon erwähnten Kettentransfer einer aktiven Polymerkette auf den Kern sowie die Copolymerisation mit dem Kern. Wird die Dosierung der Monomer/Initiatorlösung unterbrochen, kommt es zum Ende der Polymerisation. Ändert sich hingegen die Zusammensetzung der kontinuierlichen Monomerdosierung, können ggf. Kern-Schale-Strukturen mit mehreren unterschiedlichen Schalen entstehen.

Saat-Emulsionspolymerisationen, wie das aufgezeigte *Batch-Swelling*- und das kontinuierliche Verfahren, können mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Methoden zur Kern-Schale-Synthese eingesetzt werden.

3.2.3. Chemische und physikalische Methoden zur Kern-Schale-Partikelsynthese

In den folgenden Abschnitten werden die drei bekanntesten chemischen und physikalischen Methoden zur Kern-Schale-Partikel-Synthese aufgezeigt und kurz erläutert. Die „Grafting onto“- und „Grafting from“-Methoden sind chemische Methoden, bei denen die Schale des Partikels kovalent an den Partikelkern gebunden wird. Die physikalische Methode der Polymeradsorption nutzt Wechselwirkungen zwischen Schale und Kernpartikel aus, um das Schalenpolymer auf der Kernoberfläche zu fixieren. Alle drei

Methoden bieten effektiv die Möglichkeit eine Schale um einen vorhandenen Kern zu bilden.

● „Grafting onto“-Methode

Die „Grafting onto“-Methode ist industriell gesehen die attraktivste Methode zur Synthese von Kern-Schale-Partikeln, da hierbei das benötigte Schalenmonomer direkt in Anwesenheit des Kern radikalisch polymerisiert werden kann. Anfallendes Homopolymer kann nach der Synthese durch eine nachfolgende Aufreinigung der Dispersion z.B. mit Hilfe der Membranfiltration oder Extraktionsmethoden, abgetrennt werden. Häufig werden diese „Grafting onto“-Methoden zur Modifizierung von Naturkautschukkerne (Polyisopren) bzw. von Polybutadienkernen verwendet^{79,96-99}. Der genaue Mechanismus der Pfropfung auf einem Polybutadien-Kern wird im nachfolgenden Abschnitt 5.2.3 noch genauer erläutert. Verfahren in denen das schalenbildende Monomer mit funktionalisierbaren Gruppen des Kern¹⁰⁰⁻¹⁰³ copolymerisiert werden, zählen ebenfalls zu den „Grafting onto“-Methoden. Der Nachteil dieser Methode liegt, wie bereits erwähnt, im relativ hohen prozentualen Anteil an anfallenden Homopolymer.

● „Grafting from“-Methode

Eine weitere Methode zur Kern-Schale-Partikel-Synthese ist die „Grafting from“-Methode. Hierbei wird der Kernpartikel meist mit einem Initiator zum Beispiel einem Photoinitiator¹⁰⁴ modifiziert. Durch den Initiatorzerfall startet die Polymerisation ausgehend von der Oberfläche des Kernpartikels (Abbildung 3-4).

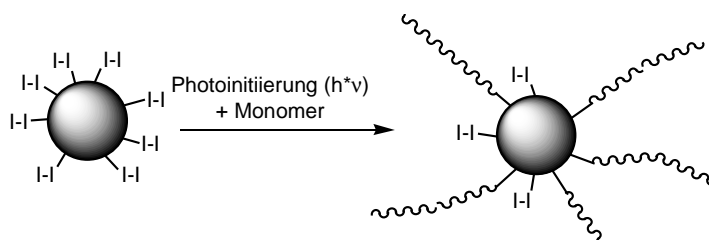


Abbildung 3-4: Schematisches Beispiel der „Grafting from“-Methode.

Diese „Grafting from“-Methode zählt zu den effektivsten chemischen Methoden des Pfropfens. Je nach Beschaffenheit des Initiators auf der Oberfläche werden sehr hohe Pfropfungsraten erreicht. Der Nachteil dieser Methode ist die meist aufwendige Oberflächenfunktionalisierung mit Initiatormolekülen.

● Polymeradsorption auf dem Kernpartikel

Die Polymeradsorption auf dem Kernpartikel ist eine physikalische Methode zur Kern-Schale-Partikel-Synthese. Hierbei werden Wechselwirkungen zwischen dem Kernpartikel und der Schale ausgenutzt, um das schalenbildende Polymer auf der Oberfläche des Kern zu fixieren (Abbildung 3-5). Diese Wechselwirkungen zwischen Kern und Schale sind im Allgemeinen ionische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Polymerverschlaufungen.

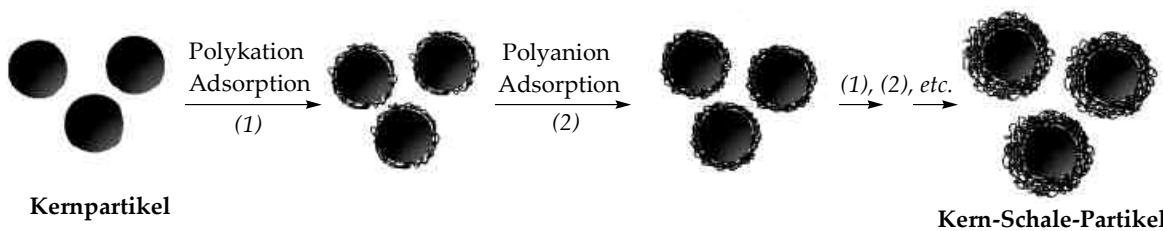


Abbildung 3-5: Bildung von Kern-Schale-Partikel durch Layer-by-Layer Polyelektrolytadsorptionen⁹⁵.

F. Caruso *et. al.*⁹⁵ beschreiben die Polymeradsorption von gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten auf einen kolloidalen Kernpartikel. Diese Methode ist besonders für Anwendungen wie Multienzym-Biokatalysatoren oder für Drug-Delivery-Systeme von Bedeutung. Je nach Stärke der Wechselwirkung wird bei dieser Methode die Hülle mehr oder weniger stark auf dem Kernpartikel gebunden. Um die Hülle auf dem Kern zu fixieren, muss die Wechselwirkung bekannt und auf die späterer Anwendung abgestimmt sein. Ist dies nicht der Fall, kann es zur Abstoßung der Hülle und zur Zerstörung der Kern-Schale-Partikel kommen. Je nach der Wahl der Reaktionsbindungen und der gewählten Synthesemethode können Kern-Schale-Partikel mit unterschiedlichen Morphologien entstehen.

3.3. Morphologien von Kern-Schale-Partikeln

Die Synthesemethoden von Kern-Schale-Partikel sind vielseitig, und ebenso vielseitig sind die Morphologie der Partikel. Die Wahl des Kerns und das verwendete Schalenpolymer sowie die Kompatibilität zwischen dem schalenbildenden Monomer und dem Saat-Partikel^{71,72} haben einen direkten Einfluss auf die Morphologie der Partikel. Kern-Schale-Strukturen resultieren in erster Linie aus der Unmischbarkeit bzw. der leichten Löslichkeit zwischen dem schalenbildenden Monomer im Kernpolymer⁸⁰. Zudem beeinflussen die

Emulgatorkonzentration, die Größe, die Anzahl und der Vernetzungsgrad der Saat-Partikel die Morphologie⁷³⁻⁷⁷. Wichtige Einflüsse auf die Morphologie haben auch die Dosierrate des schalenbildenden Monomers, die Temperatur während der Schalenpolymerisation⁷³, der Grad der Pfropfung^{74,75} und die Wahl des Initiators⁷⁷. Wasserlösliche Initiatoren zeigen eine höhere Tendenz zur Bildung von Kern-Schale-Strukturen, während öllösliche Initiatoren eher zu Partikeln führen, die innere Einschlüsse des Schalenmonomers im Kern enthalten^{78,79}.

*Sundberg und Muscato*¹⁰⁵ veröffentlichten 1990 mögliche „Gleichgewichts“-Morphologien von Kern-Schale-Strukturen, die während einer Pfropfungsreaktion auftreten können. Das Konzept beschreibt sowohl die Bildung von Latexpartikeln bei niedrigen Viskositäten als auch die Kombination vorher separierter Polymerphasen während des Prozesses. Dunkle Flächen in den einzeln dargestellten Partikeln entsprechen dem nicht vernetzten Saat-Partikel, helle Flächen den Polymer der zweiten Polymerisationsstufe (Abbildung 3-6).

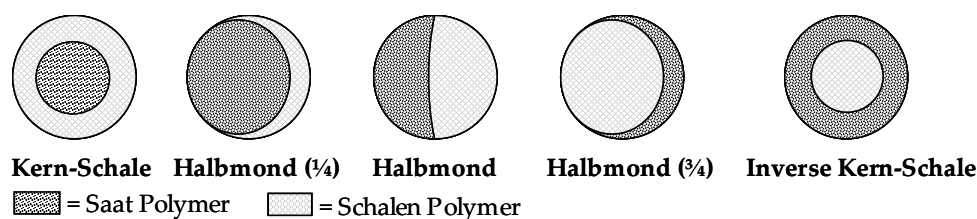


Abbildung 3-6: Mögliche „Gleichgewichts“-Morphologien eines Zweikomponenten Latexpartikels nach *Sundberg und Muscato*¹⁰⁵.

Unter thermodynamischer Betrachtung ändert sich die freie Gibbsche Energie durch strukturelle Änderung des Partikels während der Pfropfungspolymerisation. Die Änderungen resultieren aus der Grenzflächenspannung, die durch die Inkompatibilität der Polymere untereinander sowie der Polymere und der kontinuierlichen Phase hervorgerufen werden. Auf diese Weise entstehen Latexpartikel mit verschiedenen Morphologien wie die klassische Kern-Schale-, die inverse Kern-Schale- und die verschiedenen „Halbmondstrukturen“ (Abbildung 3-6).

Das Konzept von *Sandberg und Muscatos*¹⁰⁵ wurde von *Chen et al.*¹⁰⁶ aufgegriffen. Sie entwickelten aus diesem Konzept ein thermodynamisches drei Phasen Modell, mit denen die „Gleichgewichts“-Morphologien berechnet werden können. Die im System enthaltenen Komponenten entsprechen dem Polymer-1 (= Kernpartikel), Polymer-2 (= Schalenpolymer) und der dispersen Phase (Wasser). Durch diese Komponenten ergeben sich drei

unterschiedliche Grenzflächenspannungen: Polymer-1/Wasser, Polymer-2/Wasser und Polymer-1/Polymer-2. Die thermodynamische „Gleichgewichts“-Morphologie ergibt sich aus dem Zustand, indem die freie Gibbsche Energie minimiert ist. Die freie Gibbsche Energie ist definiert als:

$$\Delta G_s = \sum \gamma_{ij} * A_{ij}$$

Gleichung 1.

Die freie Gibbsche Energie ergibt sich aus der Summe des Produktes der Grenzflächenspannung γ_{ij} zwischen der i-ten und der j-ten Phase und der jeweiligen Fläche zwischen diesen Phasen. Das Model prognostiziert, dass die Kern-Schale-Morphologien (Abbildung 3-7 a) bevorzugt entstehen, wenn die Grenzflächenspannung zwischen dem Kernpartikel und der dispersen Phase viel größer ist als zwischen der Schale und der dispersen Phase. Inverse Kern-Schale-Systeme können durch die Umkehr dieses Verhältnisses (Abbildung 3-7 b) auftreten. Ist die Grenzflächenspannung zwischen den zwei polymeren Phasen zu groß, wird eine vollkommene Partikelseparation (Abbildung 3-7 c) erwartet. Eine geringe Oberflächenspannung zwischen Kern und Schalenpolymer und eine hohe Oberflächenspannung des Schalenpolymers mit der dispersen Phase können zu „Verkapselungen“ des Schalenpolymers im Kern der Partikel führen (Abbildung 3-7 d).

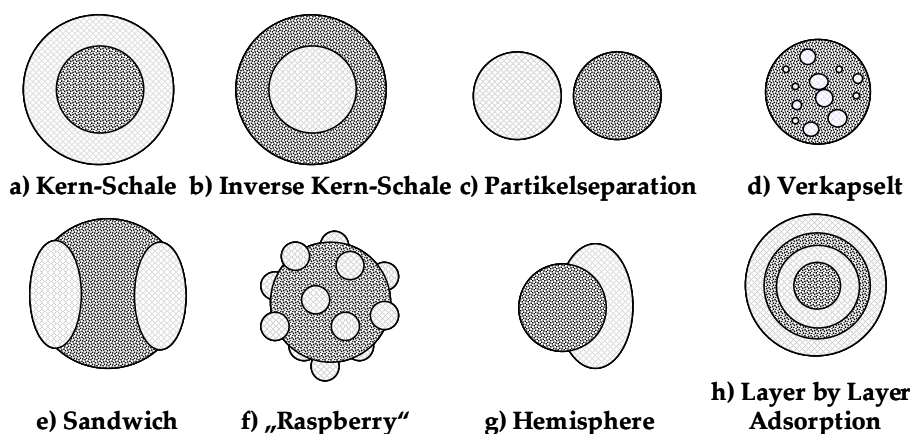


Abbildung 3-7: Literaturbeschriebene Kern-Schale-Morphologien bei Pflropfungspolymerisationen (a-g) und Polymeradsorption (h)^{49,52,100,107,108}.

Unter Verwendung dieses Modells konnten weitere Kern-Schale-Morphologien wie die „Sandwich“- , die „Raspberry“ und die hemispheren Strukturen experimentell gefunden

werden (Abbildung 3-7 / e-g). Diese Strukturen treten zum Beispiel bei Poly(styrol-*stat.*-acrylnitril) auf, welches auf einen Polybutadienkern gepfropft wurde¹⁰⁷.

Ein weiteres Beispiel für eine Kern-Schale-Morphologie ist die Technik der Layer-by-Layer-Adsorption (Abbildung 3-7 / h). Hierbei können um den Kern mehrere Schalenschichten auftreten, welche sich in Ladung und in der Polymerzusammensetzung unterscheiden können.

Die Wahl eines geeigneten Kernpartikels während der Pfropfungsreaktion ist für die Synthese von Kern-Schale-Partikel von großer Bedeutung, da die Schale kovalent auf den Kern gebunden und/oder durch physikalische Wechselwirkungen auf der Oberfläche adsorbiert werden muss. Der Einsatz von Kern-Schale-Dispersionen für Beschichtungen, Farben und Lacke setzt eine filmbildende Eigenschaft dieser Dispersionen voraus.

3.4. Filmbildende Eigenschaften von Kern-Schale-Partikeln

Kern-Schale-Dispersionen mit einem harten Kernpartikel und einem weichen Schalenpolymer zeigen während des Trocknungsprozesses hervorragende Filmbildungseigenschaften⁴³⁻⁵⁰. Die Entstehung von Filmen oder Beschichtungen auf einer Substratoberfläche gliedern sich in verschiedene Bildungsphasen, die im Folgendem kurz erläutert werden sollen.

Wird auf eine Substratoberfläche eine Kern-Schale-Partikeldispersion aufgetragen, so bilden sich während des Trocknungsprozesses Partikeldomänen auf der Oberfläche des Substrates aus. *Denkov et al.*¹⁰⁹ konnte diese Domänenbildung anhand der Bildung eines zweidimensionalen Polystyrolatexkristalls durch die Ausbildung von Kapillarkräften zwischen den Partikeln belegen (Abbildung 3-8).

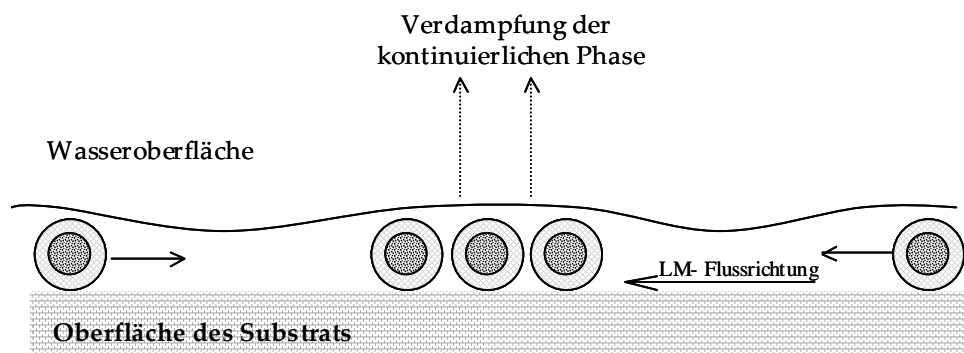


Abbildung 3-8: Entstehung von Partikeldomänen auf einer Substratoberfläche durch die auftretenden Kapillarkräfte während des Verdampfens der kontinuierlichen Phase.

Feng et al.¹¹⁰ zeigte, dass die Wasseroberfläche im Raum zwischen zwei entfernten Latexpartikeln, bedingt durch die im Partikel enthaltenen Emulgatoren, bis zu 25 % niedriger sein kann als über bzw. zwischen zwei benachbarten Partikeln. Dadurch kommt es zur Ausprägung von Kapillarkräften zwischen benachbarten Partikeln. Die kontinuierliche Phase verdampft über den Partikeln insgesamt schneller als in den Zwischenräumen zweier entfernter Partikel. Um das verdampfte Lösemittel auszugleichen, entsteht ein Lösemittelfluss in Richtung der Partikeldomänen, welcher entfernte Partikel zu diesen Domänen transportiert. Dieser Prozess wird auch als „convective self-assembly“ von Partikeln bezeichnet¹¹¹. Der gezeigte Prozess in Abbildung 3-8 trifft auch für mehrlagige Latexschichten zu.

Verdampft das Lösemittel nahezu vollständig, kommt es zur Ausbildung einer Latexpartikelschicht auf der Substratoberfläche. Die sphärische Form der Partikel ist kurz nach der Lösemittelverdampfung noch erhalten (Abbildung 3-9).

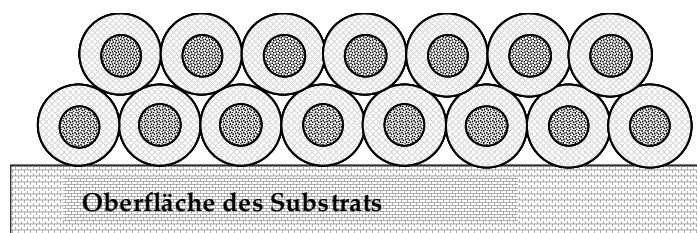


Abbildung 3-9: Kern-Schale-Partikel Anordnung kurz nach dem Verdampfen der kontinuierlichen Phase auf der Substratoberfläche (Schematische Darstellung).

Beim Verdampfen des Lösemittels in den Zwischenräumen der Latexpartikel setzt die zweite Phase der Filmbildung, die sogenannte Deformation der Latexpartikel ein. Es bildet sich die typische „Wabenstruktur“ aus (Abbildung 3-10). Liegt die Glasübergangstemperatur des Schalenpolymers oberhalb der Raumtemperatur, so bleibt diese Struktur erhalten. In dieser Phase der Filmbildung ist die Filmstruktur noch reversibel und kann durch erneutes Zusetzen einer kontinuierlichen Phase zur Redispergierung der Partikel führen^{112,113}.

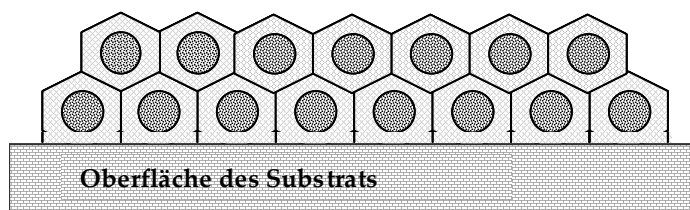


Abbildung 3-10: Einsetzen der Partikeldeformation auf der Oberfläche des Substrates. Ausbildung der „Wabenstruktur“ (Schematische Darstellung).

Ist die Umgebungstemperatur größer als die Glasübergangstemperatur des Schalenpolymers, setzt die makroskopische Trocknung des Films ein^{112,113}. Polymerketten der Schale diffundieren ineinander und verschlaufen. Die vorhandene Wabenstruktur verschwindet vollständig, und ein Film mit homogener Partikelkernverteilung entsteht (Abbildung 3-11).

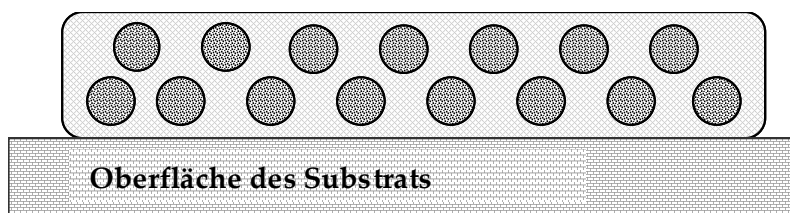


Abbildung 3-11: Resultierender Film nach der Trocknung oberhalb der Glasübergangstemperatur des Schalenpolymers mit einer homogenen Verteilung der „Kernpartikel“ (Schematische Darstellung).

Der homogene Film bleibt unterhalb der Glasübergangstemperatur des Schalenpolymers erhalten und lässt sich nicht redispersieren. Lediglich eine Quellung des Films kann noch beobachtet werden. Wurde das Schalenpolymer zusätzlich mit vernetzenden Funktionen modifiziert, so entsteht ein irreversibler harter Film, der je nach Polymer inert gegen äußere Einflüsse ist^{112,113}.

4. Zielsetzung der Arbeit

N-Vinylamidderivate bilden eine neue Monomerklasse, die seit einigen Jahren großtechnisch hergestellt wird. Die ersten Vertreter der N-Vinylamidderivate waren N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid. Diese Monomere und deren Polymere sind hydrophil, lassen sich in Wasser lösen und sind toxikologisch unbedenklich. Diese Eigenschaften machen die N-Vinylamidderivate gegenüber anderen Monomeren wie beispielsweise dem toxischen Acrylamid für technische Applikationen besonders interessant. Die angesprochenen N-Vinylamidderivate bilden die Grundlage für die zwei Hauptthemen dieser Arbeit:

1. Kern-Schale-Partikel mit einer Poly(N-vinylamidderivat)-Schale und einem Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel
2. Die Verwendung von N-Vinylamidderivaten zur Synthese von Hydrogelen

4.1. Kern-Schale-Partikel mit einer Poly-(N-vinylamidderivat)-Schale und einem Poly(styrol-*stat.*-Butadien)-Kernpartikel

N-Vinylamidderivate stellen attraktive Monomere für die Synthese von Kern-Schale-Partikeln dar. Hierfür sollen diese Monomere auf preisgünstigen Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel aufpolymerisiert und charakterisiert werden. Ein weitverbreitetes großtechnische Anwendungsgebiet von Kern-Schale-Dispersionen ist Farb- und Lack-Industrie. Die hierfür verwendeten Dispersionen müssen gute filmbildende Eigenschaften bei moderaten Temperaturen aufweisen, um so eine vollständige Beschichtung zu gewährleisten. Zudem müssen diese Polymerbeschichtungen hohe mechanische Belastungen standhalten. Die vorhandenen Amidfunktionalisierungen der Kern-Schale-Partikel mit einem Poly(N-vinylamid)-Schalenpolymer könnte, bedingt durch starke Wasserstoffbrücken die Grundlage für eine gute filmbildende Eigenschaft dieser Partikel sein. Die Eignung dieser Kern-Schale-Partikel soll im Hinblick auf diese Anwendung untersucht werden. Die filmbildende Eigenschaft von Kern-Schale-Dispersionen und die Resistenz ihrer Filme gegen hohe mechanische Belastungen ist das Ergebnis der

Kombination der Kernpartikeln und des Schalenpolymers. Durch die gezielte Variation des Kern/Schale-Verhältnisses sollen transparente Filme entstehen, deren mechanische Eigenschaften anhand von Zugdehnungsmessungen eingehend studiert werden sollen. Die resultierenden Filme sollen auf die chemische und physikalische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit untersucht werden. Sind die Filme aufgrund der hydrophilen Eigenschaften der Poly(N-vinylamidderivate) redispergierbar, soll eine selbstvernetzende Dispersion auf wässriger Basis entwickelt werden, deren Vernetzungsreaktion während des Trocknungsprozesses bei Raumtemperatur stattfindet und nach der Trocknung transparente Filme liefern. Die mechanischen Eigenschaften dieser Filme sollen mit den nichtvernetzten Filmen verglichen werden.

Zudem wäre durch die Hydrolyse des Poly(N-vinylamid)-Schalenpolymers eines Kern-Schale-Partikels das industriell besonders interessante Poly(N-vinylamin) zugänglich. Die freie Aminogruppe einer Poly(N-vinylamin)-Schale wäre die ideale Startposition für eine weiterführende, vielseitige Partikelmodifizierung. So könnte beispielsweise durch die Quarternisierung der Aminogruppe kationische Mikropartikel erzeugt werden. Durch eine Teilhydrolyse des Schalenpolymers und die nachfolgende Quarternisierung der Aminogruppe wären zudem Partikel mit einer definierten Oberflächenladung zugänglich. Die Anwendung organischer, kationisch funktionalisierter Kern-Schale-Partikel als Retentionsmittel in der Papierindustrie könnte eine positive Auswirkung auf das Papier haben. Typische Papierparameter wie die Blattformation, Reißfestigkeit und die Bedruckbarkeit könnten ggf. durch den Einsatz der organischen kationisch modifizierten Kern-Schale-Partikel verbessert werden und auf diese Weise eine Alternative zu anorganischen Retentionsmitteln bieten.

4.2. Verwendung von N-Vinylamidderivaten zur Synthese von Hydrogelen

Der zweite Teil dieser Arbeit soll sich mit der Synthese und Charakterisierung von fließfähigen und vernetzten Hydrogelen auf der Basis verschiedener Poly(N-vinylamidderivate) befassen. Polymere Hydrogele, die aus toxikologisch unbedenklichen Monomeren bzw. Polymeren aufgebaut sind, bilden eine attraktive Alternative zu Hydrogelen auf der Basis von Polyacrylamid, welche immer einen Rest des kanzerogenen Acrylamids enthalten. Vernetzte Polyacrylamid Hydrogele finden

beispielsweise in der Gelelektrophorese zur DNA-Analytik Verwendung. Die hierfür verwendeten Gele dienen zur Auftrennung und Bestimmung von DNA-Sequenzen. Die Eignung von Hydrogelen auf der Basis verschiedener Poly(N-vinylamidderivate) soll in Bezug auf diese Anwendung überprüft werden. Hierzu sollen verschiedene Homo- und Copolymere der Poly(N-vinylamidderivate) durch die gezielte Variation des Vernetzeranteils, der Copolymerzusammensetzung und des Polymeranteils synthetisiert werden und so den Einsatz dieser Gele in der Gelelektrophorese optimieren.

Poly(N-vinylamidderivate) sollen als neuartige fließfähige bzw. feste vernetzte Elektrolytgele für Prozesselektroden eingesetzt werden. Durch die gezielte Optimierung dieser Gele soll ihre grundlegende Eignung für den geplanten Anwendungsbereich überprüft werden. Typische Anforderungen, die an diese Hydrogele gestellt werden, sind zum Beispiel eine hohe Verträglichkeit gegenüber dem eingesetzten Elektrolyten. Dabei ist es wichtig, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gele über die gesamte Lebensdauer der Elektroden unverändert bleiben, d.h. es darf während dieser Zeit weder zu Polymerausfällungen noch zu einer Aussalzung des Elektrolyten in den Hydrogelen kommen. Die synthetisierten Systeme müssen ebenfalls bei Druck- und Temperaturschwankungen eine hohe Stabilität aufweisen. Darüber hinaus muss ein stabiler Verarbeitungsprozess gewährleistet sein, der Gele mit unterschiedlich viskosen Eigenschaften reproduzierbar herstellen lässt. Für eine Prozessoptimierung sind die Kenntnis des Polymerisationsverlaufes und des Restmonomergehalt der Gele von hoher Bedeutung. Mit diesem Wissen wäre es möglich, zeitoptimiert und kostengünstig zu produzieren. Zudem muss ein geeigneter Vernetzer gefunden werden, welcher während der Polymerisation mit den N-Vinylderivaten ein homogenes Polymernetzwerk erzeugen kann. Hierzu sollen Hydrogele mit verschiedenen Vernetzungsgraden synthetisiert werden und analog zu den unvernetzten Systemen die Eignung dieser Gele in den Prozesselektroden überprüft werden.

Kern-Schale-Partikel

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

(Albert Einstein)

5. Synthese von Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikeln

5.1. Einführung

In der vorliegenden Arbeit wurden N-Vinylamidderivate und deren Copolymere als schalenbildende Monomere für neuartige Kern-Schale-Partikel verwendet. Die Synthese dieser Partikel erfolgte in einer Saat-Emulsionspolymerisation auf industriellen Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikeln (SB-Latices). Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel wurden mit verschiedenen Analyseverfahren charakterisiert, um so die kovalente Anbindung des Schalenpolymers auf dem Kernpartikel nachzuweisen. Im weiteren Verlauf wurde die Eignung dieser Kern-Schale-Partikel in zwei verschiedenen Anwendungen überprüft.

Der Einsatz der Kern-Schale-Partikel als Retentionsmittel in der Papierindustrie wurde durch die gezielte Schalen-Modifizierung zu einer positiv geladenen Oberfläche realisiert. Die Poly(N-vinylamid)-Schale wurde hierzu hydrolysiert und das entstandene Polyvinylamin in einer Folgereaktion quarternisiert. Mit den erhaltenen kationischen Mikropartikel wurden verschiedene Retentionsversuche durchgeführt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Kern-Schale-Partikeln sind Dispersionen, die als Materialbeschichtung verwendet werden. Hierzu müssen die Kern-Schale-Partikel gute filmbildende Eigenschaften aufweisen. Die entstehenden Filme müssen transparent sein und hohe mechanische Belastungen standhalten.

Zur Überprüfung dieser Anforderungen wurden Kern-Schale-Partikel mit verschiedenen Poly(N-vinylamidderivaten) und deren Copolymere synthetisiert. Die erhaltenen Dispersionen wurden verfilmt und die mechanischen Eigenschaften dieser Filme in Bezug auf das Kern/Schale-Verhältnis, der Variation der Zusammensetzung des schalenbildenden Polymers und der Syntheseparameter charakterisiert.

5.2. Poly(styrol-co-butadien) als Kernpartikel

5.2.1. Einführung

Polybutadien und Polyisopren sowie deren Copolymere sind als Kernpartikel weit verbreitet^{76,78,98,114} und stellen eine attraktive Möglichkeit zur Synthese von Kern-Schale-Partikeln dar. Diese Materialien sind kostengünstig und bieten durch die vorhandenen

reaktiven Doppelbindungen die Möglichkeit zur kovalenten Anbindung des Schalenpolymers während der Pflropfungspolymerisation. Die spezielle Synthese dieser Kernpartikel und der Mechanismus der kovalenten Anbindung des Schalenpolymers auf den Kernpartikel sollen in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden.

5.2.2. Synthese der Kernpartikel mit Hilfe der Emulsionspolymerisation

Polybutadien-Kernpartikel werden mit Hilfe einer modifizierten Emulsionspolymerisation synthetisiert (Abbildung 5-1).

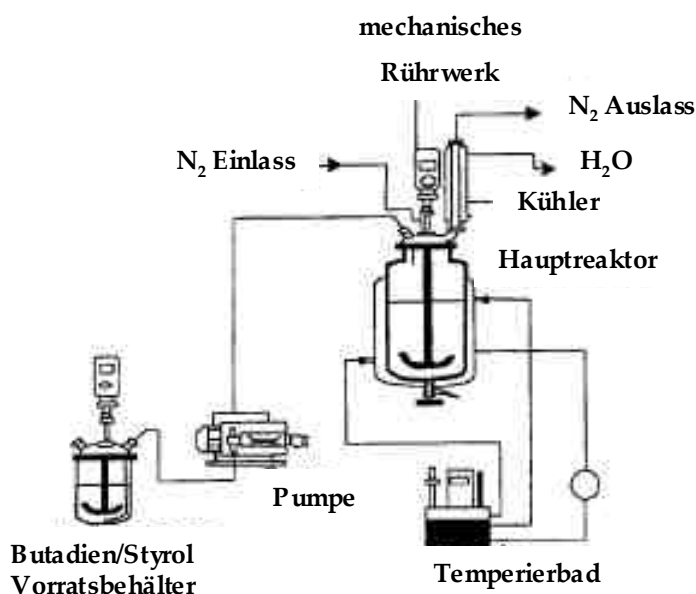


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau einer Emulsionspolymerisationsanlage nach C. Nakason *et al.*¹¹⁵.

Der Hauptreaktor stellt einen Autoklaven dar, in dem sich die gekühlte kontinuierliche Phase mit gelöstem Emulgator und wasserlöslichem Initiator befindet. Bedingt durch den hohen Dampfdruck des Butadiens wird es in der Kälte einkondensiert und über eine oder mehrere Pumpen zusammen mit Comonomeren in den Reaktor überführt. Der drucksichere Reaktor wird mit Hilfe eines Temperierbades auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Die Polymerisation wird durch den thermischen Zerfall des Initiators initiiert.

5.2.3. Mechanismus der Pffropfungsreaktion auf einen Polybutadienkern

Polybutadien und dessen Copolymere stellen attraktive Kernpolymere dar. Diese teilweise flüssigen Polymere bzw. Copolymere lassen sich dispergieren und in weiteren Pffropfungspolymerisationen verwenden¹¹⁶. Vernetzte Polybutadien-Kernpartikel lassen sich mit Hilfe der radikalischen Emulsionspolymerisation unter Druck synthetisieren. Es entstehen stabile Dispersionen, die vor einer weiteren Pffropfungspolymerisation aufgereinigt und charakterisiert werden können. Der Polybutadien-Gehalt in diesen Dispersionen kann zwischen 5 und 95% betragen. Für die Anwendung als Schlagzähigkeitsverbesserer werden beispielsweise hohe Polybutadien-Anteile zwischen 75 und 95 % im Kern verwendet^{97,104,117,118,119}, um so die viskoelastischen Eigenschaften des Polybutadiens zu nutzen^{76,107,120}.

1958 dokumentierten *Allen et al.*¹²¹ erstmals den Pffropfmechanismus eines Monomers auf natürlich vorkommenden Kautschuk (Polyisopren). Dieser Kautschuk des Baumes *Heave brasiliensis* besteht aus 93-95 w% *cis*-1,4-Polyisopren^{104,122,123,124}. Die Entwicklung kinetischer Modelle ergab zwei verschiedene Möglichkeiten für den Pffropfungsmechanismus auf Polyisopren bzw. Polybutadien (Abbildung 5-2).

Die Abstraktion des Alkylwasserstoffatoms am ungesättigtem Polybutadienrückgrat führt zu einem freiem Radikal am α -Kohlenstoffatom und zu einer terminierten Homopolymerkette. Hierbei bleibt die Doppelbindung erhalten, und das entstandene Radikal am Polybutadien erzeugt das Pffropfpolymer, oder es kommt zur Terminierung mit einer weiteren aktiven Polymerkette. Die direkte Addition eines freien Radikals an die Doppelbindung des *cis*-1,4-Polybutadiens ist ebenso möglich. Das angreifende Radikal kann sowohl von einer bereits wachsenden Polymerkette, einem Initiatorradikal, einem Kettentransferreagenz oder von einem Monomerradikal stammen¹⁰⁷. Der direkte Angriff eines Radikals in der *trans*-1,4-Stellung findet auf Grund von sterischen Hinderungen nicht statt¹¹⁶. Neben der Abstraktion und der Addition in der *cis*-1,4-Stellung des Polybutadiens kann auch die 1,2-Stellung einem radikalen Angriff unterliegen. Die vorhandene Doppelbindung wird in die wachsende Polymerkette eingebaut⁹⁶.

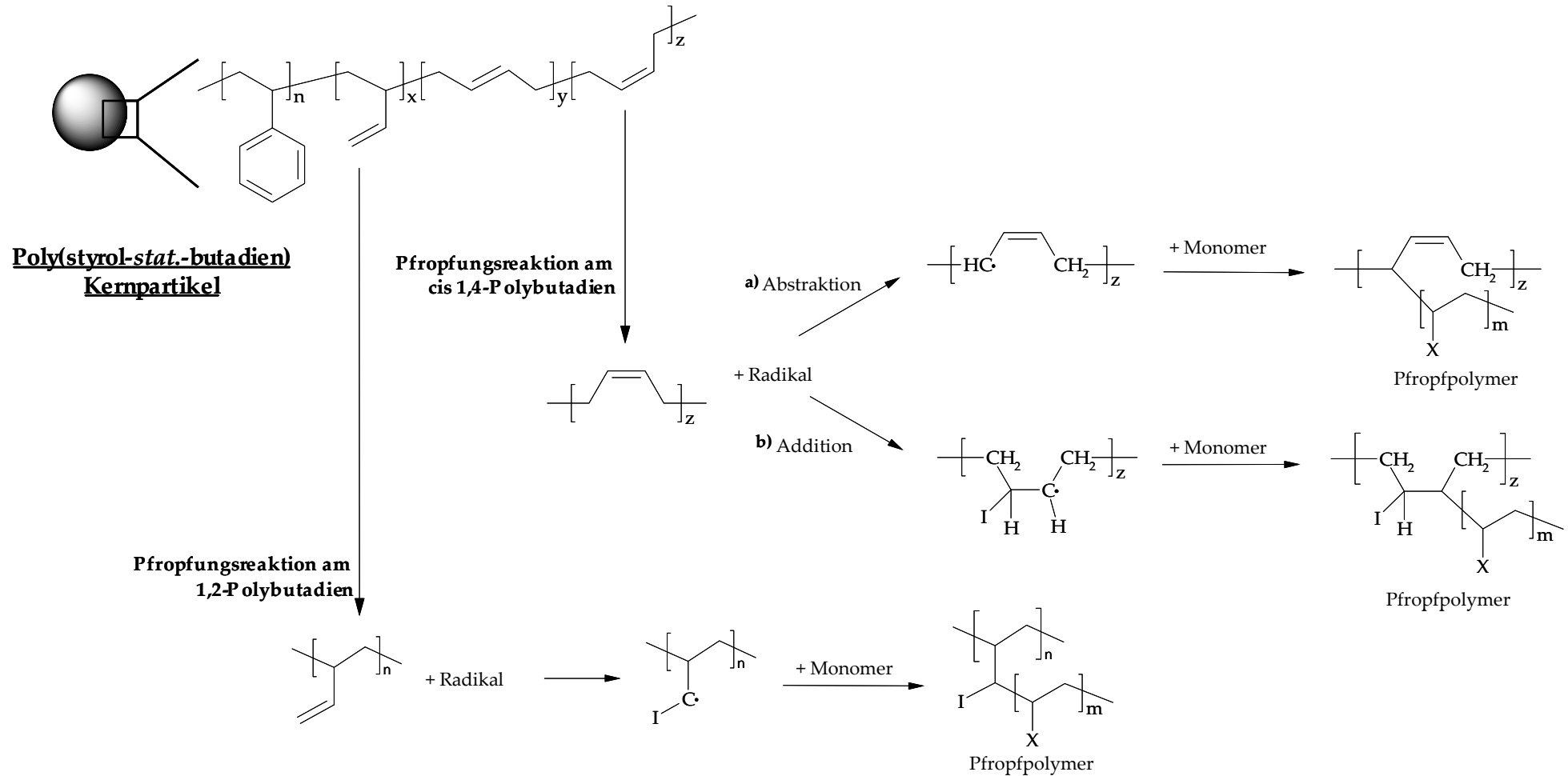


Abbildung 5-2: Schematisch dargestellter Pfropfungsmechanismus auf einem Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kern. Abstraktions- und Additionsmechanismus am *cis*-1,4-Polybutadien und die Copolymerisation mit dem 1,2-Polybutadien.

Teilweise entsteht durch die Wasserstoffabstraktion am Polymerrückgrat Homopolymer. Weiteres Homopolymer wird durch die Rekombination und durch die Dehydratisierung zweier aktiver Polymerketten während der Pfropfungspolymerisation gebildet. Der gepfropfte Schalenpolymeranteil in einer Dispersion variiert und ist zum einen abhängig vom Kern/Schale-Verhältnis. Zum anderen spielen die Größe, der Vernetzungsgrad der Kernpartikel und der Polybutadien-Gehalt im Kern eine Rolle. Nicht zuletzt ist auch die Diffusion des schalenbildenden Monomers in den Kern von Bedeutung. Die Zusammensetzung der Isomere des Polybutadienkerns ist wichtig, da lediglich das 1,2- und das *cis*-1,4-Polybutadienisomer zur kovalenten Bindung durch die Pfropfungsreaktion führt (Abbildung 5-2).

5.2.4. Isomerenverteilung in Polybutadienkernen

Im Gegensatz zum natürlich vorkommenden Polyisopren, welches einen hohen Anteil an *cis*-1,4-Polyisopren aufweist^{117,118,119}, liegt im radikalisch polymerisierten Polybutadien ein hoher Anteil an *trans*-1,4-Polybutadien vor. Dieser inaktive Anteil limitiert die Pfropfungspolymerisation. Je nach Verwendung des Initiators, den Reaktionsbedingungen und der Analysenmethode kann der *trans*-1,4-Polybutadiengehalt variieren. In der Literatur^{116,125,126} wurden diese Isomerenverhältnisse an verschiedenen Proben genauer untersucht (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1

Prozentuale Isomeraufspaltung von radikalisch polymerisiertem Polybutadien.

1,2-Polybutadien	<i>cis</i> -1,4-Polybutadien	<i>trans</i> -1,4-Polybutadien	Polymerisiert in	Literatur
20 %	20 %	60 %	Emulsion	Lit.: 116
35,5 %	18,9%	45,6 %	Lösung	Lit.: 125
15 %	15 %	70 %	Emulsion	Lit.: 126
28 %	13 %	59 %	Emulsion	Lit.: 126

Es zeigte sich, dass bei der radikalischen Polymerisation der *trans*-1,4-Polybutadiengehalt im Kernpartikel, bezogen auf den Gesamtpolybutadiengehalt, meist über 50 % liegt. Die Lösungspolymerisation von Butadien mit AIBN als Initiator erzeugte den niedrigsten *trans*-1,4-Polybutadien-Anteil mit 45 % im Polymer¹²⁵. Die drei Polybutadienkerne^{116,126}, welche mit Hilfe der Emulsionspolymerisation synthetisiert wurden, zeigen ein ähnliches Isomerenverhältnis des Polybutadiens. Der

trans-1,4-Polybutadienanteil im Polymer liegt bei diesen drei untersuchten Proben zwischen 60 und 70 %. Lediglich der 1,2-Polybutadien- und der *cis*-1,4-Polybutadienanteil schwankt zwischen 15 und 30 %. Der Durchschnittliche reaktive 1,2- und *cis*-1,4-Polybutadienanteil der emulsionspolymerisierten Proben liegt bei ca. 37 % und steht der für die Pffropfungspolymerisation zur Verfügung.

5.3. Poly(styrol-*stat.*-butadien) als Kernpartikel

Der Einsatz von Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Partikel als Kernpartikel für die Synthese von Kern-Schale-Partikel ist attraktiv, da diese Latex-Partikel großtechnisch produziert werden und einen sehr kostengünstigen Kernpartikel darstellen. Der im Kern enthaltene Polybutadienanteil liefert reaktive Zentren zur kovalenten Anbindung des schalenbildenden Monomers, wie es bereits im Abschnitt 5.2.3 ausführlich erläutert wurde. Zudem sind Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Latices in unterschiedlichen Copolymerverhältnissen erhältlich. Partikel mit einem Polybutadienanteil von > 90 % sind ebenso zugänglich wie Partikel mit sehr geringen Anteilen an Polybutadien. Durch die gezielte Wahl des Copolymerverhältnisses stehen auf diese Weise Kernpartikel zu Verfügung, deren Glasübergangstemperaturen über einen großen Temperaturbereich variieren und für die jeweilige Anwendung optimiert werden können. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedlich stabilisierte Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel verwendet; Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Latices mit einer anionischen Oberflächenstabilisierung (Tabelle 5-2) und einer kationischen Oberflächenstabilisierung (Tabelle 5-3).

Tabelle 5-2

Zusammensetzung der Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel mit anionischer Oberflächenstabilisierung.

	Butadien / w%	Styrol / w%	Acrylsäure / w%	Methacrylsäure / w%
SB-1-Latex	30	65	4	-
SB-3-Latex	30	65	4	-
SB-4-Latex	70	28	2	-
SB-5-Latex	60	28	3	6

Für die kovalente Anbindung des Schalenpolymers auf den SB-Latices während der Pffropfungsreaktion wird im Kern des Partikels das reaktive 1,2- und das *cis*-1,4-

Polybutadien benötigt. Dieser reaktive Isomerenanteil liegt bei der radikalischen Polymerisation des Polybutadien lediglich zwischen ca. 20-30 % (vgl. Abschnitt 5.2.4). Aus diesem Grund wurden für die Synthese der Kern-Schale-Partikel, SB-Kerne verwendet, deren Polybutadienanteil zwischen 30 und 70 w% lag. Somit werden genügend reaktive Zentren zur Verfügung gestellt.

Tabelle 5-3

Zusammensetzung der Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel mit kationischer Oberflächenstabilisierung.

	Butadien / w%	Styrol / w%	Acrylnitril / w%	Methacrylamid / w%	2 Q-Vinylimidazol / w%
SB-6-Latex	35	46	15	2	2
SB-7-Latex	50	31	15	2	2

Die SB-Kerne 1 und 3 wiesen weitgehend eine identische Zusammensetzung auf, da es sich bei der SB-3-Kerndispersion um die Reproduzierung der SB-1-Kerndispersion handelte. Wie bereits erwähnt handelte es sich bei den Dispersionen um ein Industrieprodukt, deren angegebenen Zusammensetzungen den Herstellerangaben entsprechen. Weitere Additive, die in den Dispersionen ggf. vorhanden sind, waren nicht bekannt.

5.3.1. Charakterisierung der Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel

Vor den Kern-Schale-Synthesen wurden die Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel (SB-1 bis SB-7) mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Feststoffanteile der Dispersionen mit Hilfe der Gefriertrocknung bestimmt. Hierzu wurde ein definierter Teil der jeweiligen Dispersion in flüssigem Stickstoff eingefroren und im Anschluss die flüssigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anhand des Gewichtsverlustes konnte der Feststoffanteil ($w\%_{\text{Polymer}}$) der SB-Kerndispersionen nach der Gleichung 2 berechnet werden.

$$w\%_{\text{Polymer}} = \frac{m_{\text{Trockenrückstand}}}{m_{\text{Dispersion}}} \cdot 100\%$$

Gleichung 2.

Mittels Elementaranalysen wurden die Zusammensetzungen des Polymerrückstände untersucht (Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4
Untersuchungsergebnisse der Kerndispersionen (Feststoffanteil, elementare Zusammensetzung).

Dispersion	/ w%	Elementare Zusammensetzung			
		/ %C	/ %H	/ %N	/ %Rest
SB-1-Latex	51,3	88,04	8,93	0,00	3,03
SB-3-Latex	50,3	86,95	9,23	0,27	3,55
SB-4-Latex	53,2	86,29	10,39	0,10	3,22
SB-5-Latex	51,6	84,24	9,42	0,10	6,24
SB-6-Latex	59,4	83,50	9,31	4,51	2,68
SB-7-Latex	44,6	83,32	9,92	4,56	2,20

Die industriell hergestellten Dispersionen weisen einen typischen hohen Polymerfeststoffanteil zwischen 45 und 55 w% auf. Für die Synthese der Kern-Schale-Partikel müssen die SB-Kerndispersionen vor dem Einsatz jedoch verdünnt werden, da Dispersionen mit Polymeranteilen von > 50 w% die obere Stabilitätsgrenze darstellen¹²⁷. Würde der Polymeranteil weiter erhöht, käme es zur Bildung von Agglomeraten bzw. zur Kollabierung der Dispersion. Die erhaltenen Daten der Elementaranalyse der Kerndispersionen SB-3 bis 5 zeigen anhand des gefundenen Stickstoffes, dass neben den angegebenen Inhaltsstoffen weitere nicht genannte Substanzen in den Dispersionen enthalten sein müssen. Bei den angegebenen Daten der Elementaranalyse handelt es sich um gemittelte Werte aus mehreren Einzelmessungen, da die Dispersionen während der Arbeit regelmäßig auf Veränderungen untersucht wurden. Die relativen Standardabweichungen des bestimmten Kohlenstoffanteils lagen bei allen Kerndispersionen unterhalb 1 %.

Weiterführende Untersuchungen mittels DSC und TGA wurden unternommen, um die Glasübergangstemperaturen und die Zersetzungspunkte der Kernpartikel zu bestimmen (Abbildung 5-3). Es ist eine deutlich lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von steigendem Polybutadienanteil im Kernpartikel zu erkennen. Nimmt der Polybutadienanteil im Kern zu, steigt der viskoelastische Anteil, und der Kernpartikel wird insgesamt weicher. Analog nimmt die Zersetzungstemperatur des Kernpolymers mit steigendem Polybutadienanteil zu, was ebenfalls auf den ansteigenden Anteil des thermisch stabileren Polybutadiens zurückzuführen ist. Die Abweichung der Zersetzungstemperatur der SB-3-Kernpartikel wurde bei der linearen Regression

vernachlässigt. Es wurde vermutet, dass diese Abweichung ggf. von zusätzlichen unbekanntem Additiven in der Dispersion stammt.

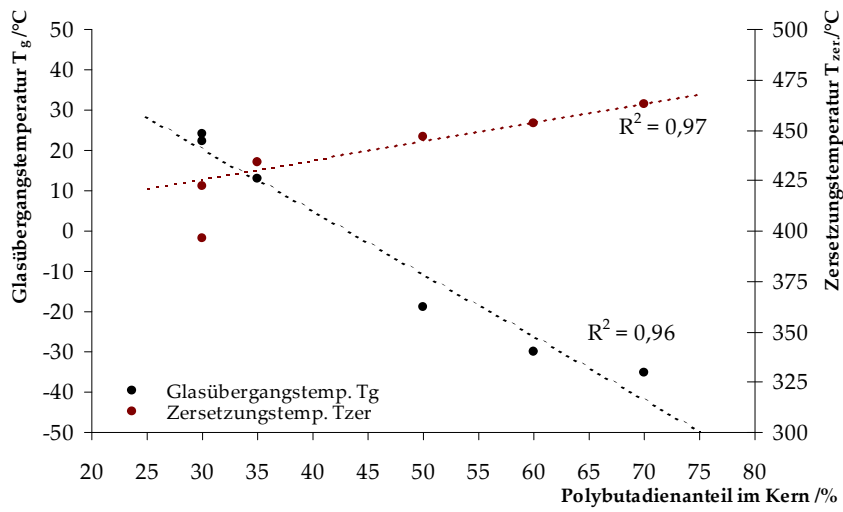


Abbildung 5-3: Lineares Verhalten des Polybutadienanteils im Kern und der erhaltenen thermoanalytischen Daten (DSC, TGA).

Um die Partikelgrößenverteilungen der Kerndispersionen zu ermitteln, wurden diese stark verdünnt und mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung sowie der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) analysiert (Abbildung 5-4 bis Abbildung 5-6).

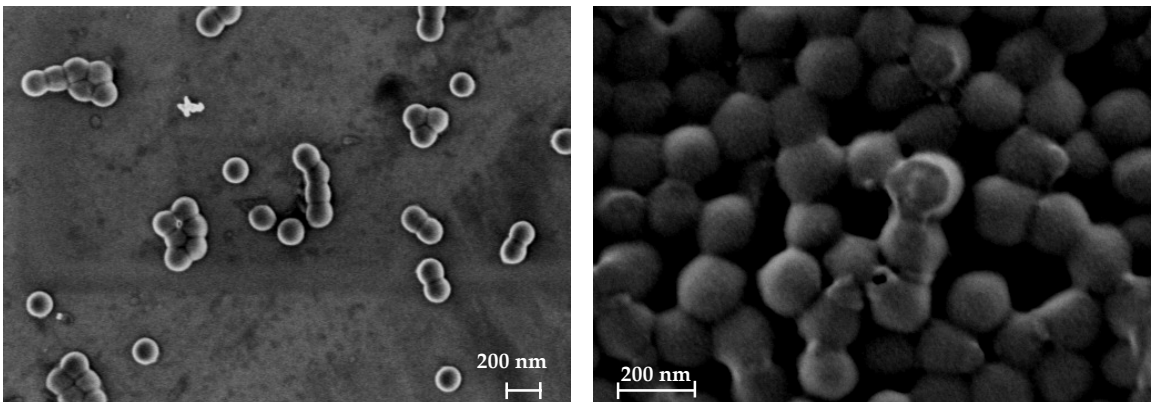


Abbildung 5-4: SEM-Aufnahmen der SB-1-Kernpartikel (linkes Bild) und der SB-3-Kernpartikel (rechtes Bild).

Die Partikel der Kerndispersionen SB-1 und SB-3 konnten sehr gut abgebildet werden (Abbildung 5-4). Es sind deutlich die Partikel in einem Größenbereich von ca. 150 bis 170 nm zu erkennen. Die stark verdünnte Dispersion der SB-1 Partikel zeigt Domänen von mehreren Partikeln. Diese entstanden während des Trocknungsprozesses, wenn benachbarte Partikel sich aufeinander zu bewegen. Das Verhalten kommt zustande, da

die disperse Phase zwischen zwei eng benachbarten Partikeln schneller verdampft und ein Lösemittelfluss in Richtung der Partikel entsteht (vgl. Abschnitt 3.4).

Bedingt durch den hohen Polybutadienanteil von 60 bis 70 % in den Kernpartikeln SB-4 und SB-5 wurden diese sehr weich und flossen teilweise während des Trocknungsprozesses ineinander. Die sphärische Form der Partikel wurde durch den hohen Polybutadienanteil ebenfalls beeinflusst. Einzeln sichtbare Partikel wirken in den Aufnahmen (Abbildung 5-5) flacher als vergleichsweise die Partikel der SB-1-Kernpartikel.

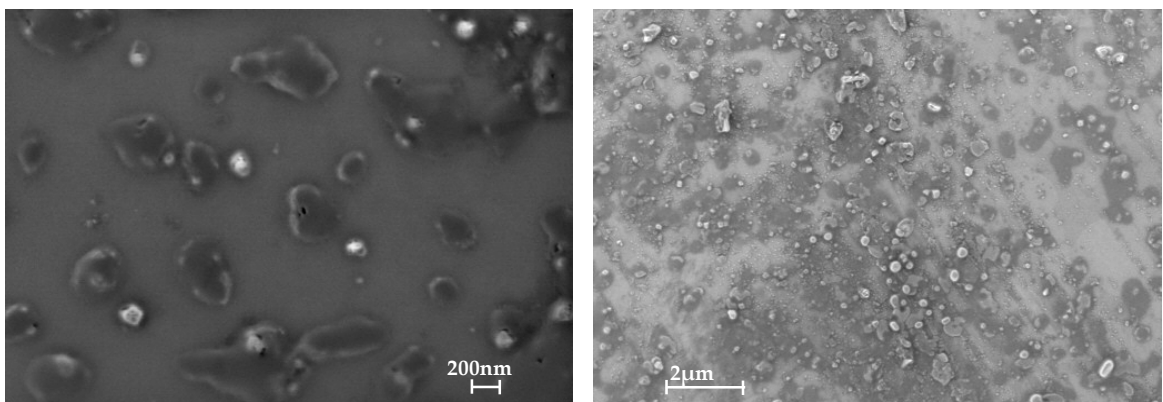


Abbildung 5-5: SEM-Aufnahmen der SB-4-Kernpartikel (linkes Bild) und der SB-5-Kernpartikel (rechtes Bild).

Ein ähnliches Verhalten wird auch bei den kationisch stabilisierten Partikel der SB-6 und SB-7 Dispersionen beobachtet (Abbildung 5-6).

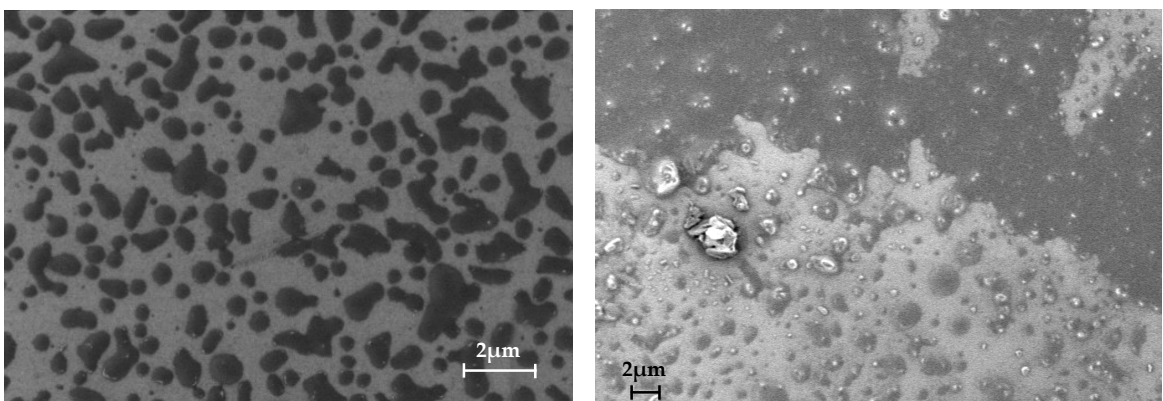


Abbildung 5-6: SEM-Aufnahmen der SB-6-Kernpartikel (linkes Bild) und der SB-5-Kernpartikel (rechtes Bild).SEM-Aufnahme der SB-7-Dispersion.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kerndispersionen wurden mit Hilfe der Bildanalyse statistisch ausgewertet und den normierten Daten der dynamischen Lichtstreuung gegenübergestellt (Abbildung 5-7 bis Abbildung 5-8).

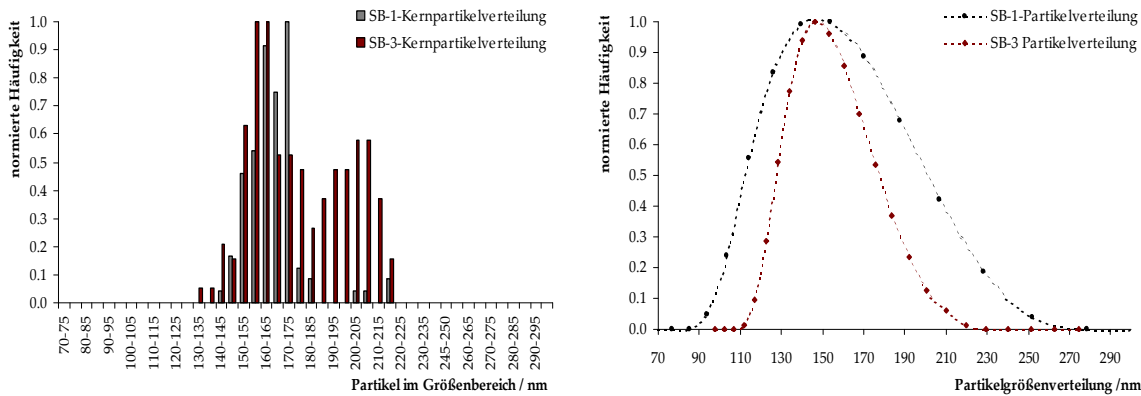


Abbildung 5-7: Normierte statistische Auswertung der Bildanalyse (linkes Bild) und die normierte Partikelgrößenverteilung der DLS (rechtes Bild) der SB-1 und SB-3-Kernpartikel.

Die erhaltene Partikelgrößenverteilung aus der Bildanalyse der Kerndispersionen SB-1 und SB-3 (Abbildung 5-7, linkes Bild) liegen zwischen 130 und 220 nm, mit einem Maximum in der Verteilung bei ca. 170 nm (SB-1-Kernpartikel) bzw. bei ca. 155 nm (SB-3-Kernpartikel). Die Kernpartikel SB-3 zeigen ein weiteres kleineres Maximum bei ca. 210 nm. Ein direkter Vergleich mit den Daten der dynamischen Lichtstreuung (Abbildung 5-7, rechtes Bild) zeigt, dass beide Analysenmethoden eine ähnliche Partikelgrößenverteilung aufweisen. Jedoch zeigen die Kurvenverläufe der Lichtstreuung kein zweites Maximum in der Verteilung der SB-3-Kernpartikel. In beiden Fällen wurde eine monodisperse Verteilung im Größenbereich zwischen 90 und 250 nm (SB-1) und zwischen 110 und 210 nm für die SB-3-Kerndispersion gefunden. Die Kurvenverläufe zeigen ein gemeinsames Kurvenmaximum bei ca. 150 nm.

Die graphische Auswertung der Kerndispersionen SB-4 und SB-5 (Abbildung 5-8) wurde trotz der schlecht erkennbaren Partikel durchgeführt. Die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen liegen im Bereich zwischen 100 bis 190 nm (SB-4) bzw. zwischen 100 bis 250 nm (SB-5) und sind vergleichbar mit den jeweiligen Daten der dynamischen Lichtstreuung.

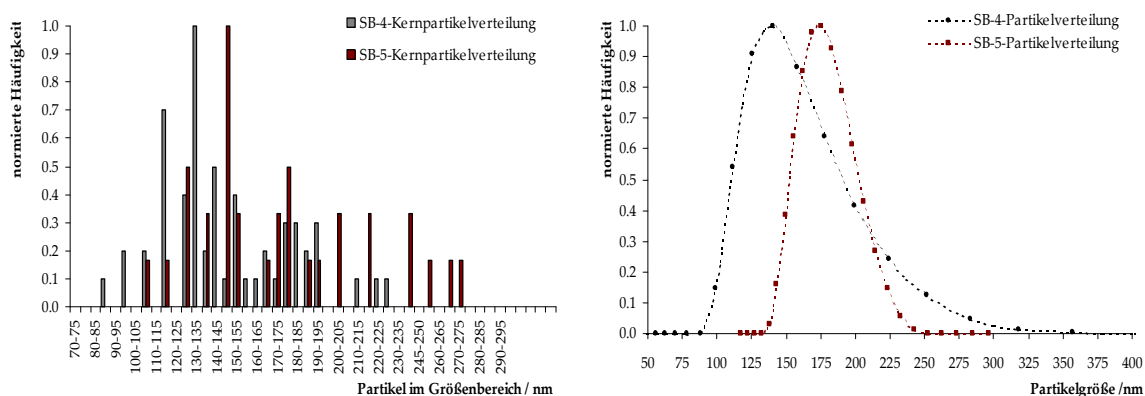


Abbildung 5-8: Normierte statistische Auswertung der Bildanalyse (linkes Bild) und die normierte Partikelgrößenverteilung der DLS (rechtes Bild) der SB-4 und SB-5-Kernpartikel.

Vergleicht man die Bildanalyse der Kernpartikelgrößenverteilungen von SB-1 und SB-3 (Abbildung 5-7) mit den SB-4 und SB-5 Verteilungen (Abbildung 5-8) so werden die deutlich breiteren und uneinheitlicheren Verteilungen der SB-4 und SB-5-Kerne sichtbar. Dies kann auf die weicheren Kerne dieser Dispersionen zurückgeführt werden, da keine klaren Partikelgrenzen erkannt wurden und dies zu einer ungenaueren Auswertung führte.

Auf die Bildanalyse der Kerndispersionen SB-6 und SB-7 wurde verzichtet, da keine klar definierbaren Partikel erkennbar waren. Die nachfolgende Abbildung 5-9 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der dynamischen Lichtstreuung beider Dispersionen.

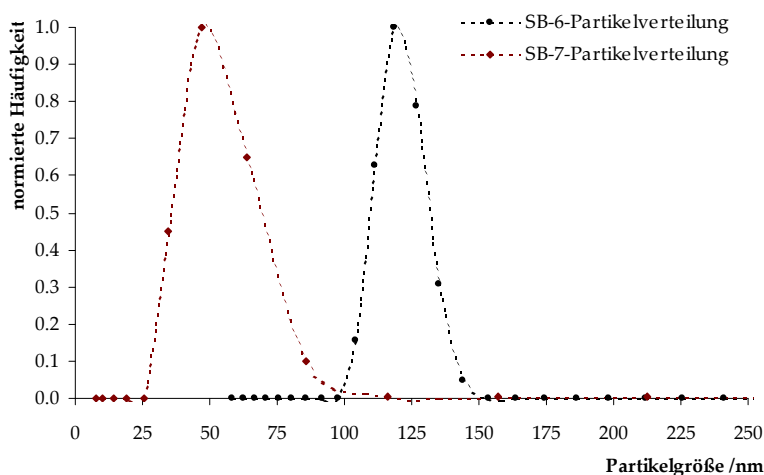


Abbildung 5-9: Normierte Partikelgrößenverteilung der Kerndispersionen SB-6 und SB-7 (Dynamische Lichtstreuung).

Im Gegensatz zu den anionisch stabilisierten Partikel zeigen die Kerndispersionen mit kationischer Stabilisierung deutlich kleinere Partikelgrößenverteilungen. Die Verteilung

SB-7-Kerndispersion zeigt ein Maximum der Partikelgröße bei ca. 50 bis 60 nm, während die SB-6-Kerndispersion Partikel von 125 nm aufweist.

Um sicherzustellen, dass es sich bei den vorliegenden Kerndispersionen wirklich um ein Copolymer aus Polystyrol und Polybutadien handelt, sollten die Molmassenverteilungen des Kernpolymers bestimmt werden. Hierzu wurde in Vorversuchen die Löslichkeit der Kerndispersionen SB-1 und SB-3 in gängigen Lösemitteln untersucht. Die Dispersionen (SB-1 und SB-3) wurden gewählt, da diese von allen Kernpartikeln den geringsten Polybutadienanteil (30 %) aufwiesen und die Vernetzung der Partikel aufgrund möglicher Vernetzungsreaktionen mit der zweiten Doppelbindung des Polybutadiens während der Polymerisation am niedrigsten sind. Für die Löslichkeitsuntersuchungen wurden für Polystyrol typische Lösemittel wie Chloroform, Tetrahydrofuran, Toluol und 1,2,4-Trichlorbenzol verwendet. Ebenso wurden sehr untypische Lösemittel (wie Heptan, 1-Pentanol etc.) verwendet, da das Poly(styrol-*stat.*-butadien) Copolymer andere Löseeigenschaften aufweisen kann als ein reiner Polystyrolkernpartikel (Tabelle 5-5). Die Versuche wurden bei erhöhter Temperatur (50 °C) durchgeführt, um so ggf. oberhalb der Theta-Temperatur (T_{θ}) des Copolymers zu liegen. Zudem wurden immer zwei Versuche pro Lösemittel durchgeführt. Die Versuche wurden mit einem hohen Polymeranteil (5-10 w%) begonnen. Trat bei diesen Versuchen keine ersichtliche Änderung ein, wurden die Versuche mit einem geringeren Polymeranteil (1-2 w%) wiederholt.

Tabelle 5-5

Löslichkeitsuntersuchungen der Kerndispersionen SB-1 und SB-3.

Lösemittel	SB-1-Kern		SB-3-Kern	
	5 w%	1-2 w%	5 w%	1-2 w%
1,2,4-Trichlorbenzol	☒,"⊙"	☒,"⊙"	☒,"⊙"	☒,"⊙"
Toluol	☒	☒	☒	☒
Chloroform	☒	☒	☒	☒
Tetrahydrofuran (THF)	☒	☒	☒	☒
Cyclohexan	☒	☒	☒	☒
1,3-Dioxan	☒	☒	☒	☒
Dimethylsulfoxid (DMSO)	●	●	●	●
Dimethylformamid (DMF)	●	●	●	●
Heptan	*	*	*	*
1-Pentanol	*	*	*	*

☒= Gelbildung; ⊙= Löslich; *= unlöslich; Keine Änderung ersichtlich; ●= Redispersiert im Lösemittel;

Die Versuche zeigten, dass die typischen Lösemittel (Toluol, Chloroform, Cyclohexan und THF) für Polystyrol zu einer Vergelung des Polymers führten. Lediglich 1,2,4-Trichlorbenzol zeigte nach den Versuchen eine dickflüssige klare „Lösung“. Die Analyse dieser „Lösung“ mit der Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) ergab, dass es sich nicht um eine Lösung, sondern um ein sehr stark gequollenes Gel handelte, und somit keine Bestimmung der Molmassenverteilung möglich war. DMSO und DMF zeigten keine Gelbildung. In diesen Lösemitteln redispergierten die Kernpartikel erneut zu einer Dispersion. Heptan und 1-Pentanol erwiesen sich als gänzlich ungeeignet. In diesen beiden Versuchen konnte keine Veränderung des Verhaltens beobachtet werden. Die Versuche führten zu dem Schluss, dass ein Teil des eingesetzten Polybutadiens vernetzt im Kernpartikeln vorliegt, da die Partikel in den ersten fünf Lösemitteln (Tabelle 5-5) stark anquollen. Anhand der Stärke der Quellung muss der Anteil der Vernetzungsstellen jedoch verhältnismäßig gering sein, da Vernetzeranteile von ca. 10 % in Polystyrolpartikeln für GPC-Säulen ausreichen, um in guten Lösemitteln nicht mehr aufzuquellen¹²⁸.

Die nachfolgenden Abschnitte zeigen, ob eine Kern-Schale-Partikel-Synthese mit einer Poly(N-vinylamidderivat)-Schale und einem SB-Kernpartikeln mit verschiedenen Synthesemethoden möglich ist. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der Adsorption von Poly(N-vinylformamid) und einem Copolymer (Poly(N-methyl-N-vinylacetamid-*stat.*-N-vinylformamid) auf den SB-Kernen begonnen.

5.4. Polymeradsorption der Poly(N-vinylamidderivate) auf den Kernpartikeln

Die Grenzflächenspannung zwischen Kern/Schale und dem schalenbildenden Polymer und der dispersen Phase ist für die Entstehung von Kern-Schale-Partikeln von großer Bedeutung. In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass Kern-Schale-Morphologien entstehen, wenn die Grenzflächenspannungen des schalenbildenden Monomers mit der dispersen Phase gering und die des Kerns größer als mit der dispersen Phase ist (vgl. Abschnitt 3.3)^{105,106}. Dieses Prinzip kann auch bei der Polymeradsorption auf einem Latexkern angewandt werden. Findet eine Polymeradsorption auf einem Kernpartikel statt, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Bildung einer Kern-Schale-Morphologie während der Pflropfungspolymerisation. *Serizawa et al.*¹²⁹ und *Xu et al.*¹³⁰ untersuchen die

Adsorption von Poly(N-vinylamiden) und modifizierten Poly(N-vinylderivaten) auf Polystyrolpartikeln. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption der Polymeren nach ca. 15 Stunden nahezu vollständig abgeschlossen ist. Die folgenden Untersuchungen mit P-(VFA), dem hydrophilsten Vertreter der Poly(N-vinylamidderivate) und mit P-(MNVA), einem hydrophoberen Poly(N-vinylamidderivat), sollen Aufschluss darüber geben, ob dieses Adsorptionsverhalten auch auf die SB-Kernpartikel übertragbar ist.

5.4.1. Verwendete Stammlösungen für die Adsorptionsmessungen

Um die Adsorption der Poly(N-vinylamidderivate) auf den SB-Kernen zu belegen, wurden zwei verschiedene Polymere (P-(VFA) und P-(MNVA)) radikalisch synthetisiert und aufgereinigt. Eine definierte Menge der beiden Polymeren wurde zum Ansetzen einer Stammlösung verwendet. Für die Adsorptionsversuche wurde eine verdünnte SB-3-Kernpartikeldispersion verwendet (Tabelle 5-6). Durch die gezielte Mischung der Polymerstammlösung mit einer verdünnten SB-3-Kernlösung wurde die Adsorption auf dem Kernpartikel durch die Zunahme der hydrodynamischen Radien der Partikel verfolgt.

Tabelle 5-6

Zusammensetzung der verwendeten Stammlösungen.

	Monomer / w% _{in H₂O}	Initiator (V-50) / mol%*	Stamm. Lsg. / w% _{Polymer}
V: 1 P-(VFA)	10,6	0,1	0,2
V: 2 P-(MNVA)	9,8	0,1	0,2
SB-3 Stammlsg.	-	-	0,2

Polymerisiert wurde bei 70 °C, 15 h. Die Polymere wurde aus Aceton gefällt und im Vakuum getrocknet. *Bezogen auf den Monomeranteil.

5.4.2. P-(VFA) Adsorption mit verschiedenen Kern/Schale-Verhältnissen

Für die Adsorptionsversuche wurden verschiedene SB-Kern/P-(VFA)-Schalenverhältnisse (3:1, 1:1 und 1:3) gewählt. Die Stammlösungen (Tabelle 5-6) wurden in den jeweiligen Verhältnissen direkt vor den Versuchen gemischt und homogenisiert. Anschließend wurde die Dispersion in eine Küvette gefüllt und direkt mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (*Malvern Zetasizer 3000HS*) vermessen (Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-12). Die Partikelgrößenverteilung zum Zeitpunkt T_0 entspricht der Verteilung des SB-3-Kerns ohne zusätzliches Polymeradditiv.

Die Adsorptionsversuche zeigten einen eindeutigen Anstieg der Partikelgrößenverteilung, was auf eine Adsorption des Polymers (P-(VFA)) auf den SB-3-Kernpartikel schließen ließ. Die Variation des SB-Kern/P-(VFA)-Verhältnisse von 1:3 über 1:1 hin zu 3:1 ergaben trotz der sinkenden Polymerkonzentration einen Anstieg der Maxima in den Partikelgrößen-Verteilungskurven.

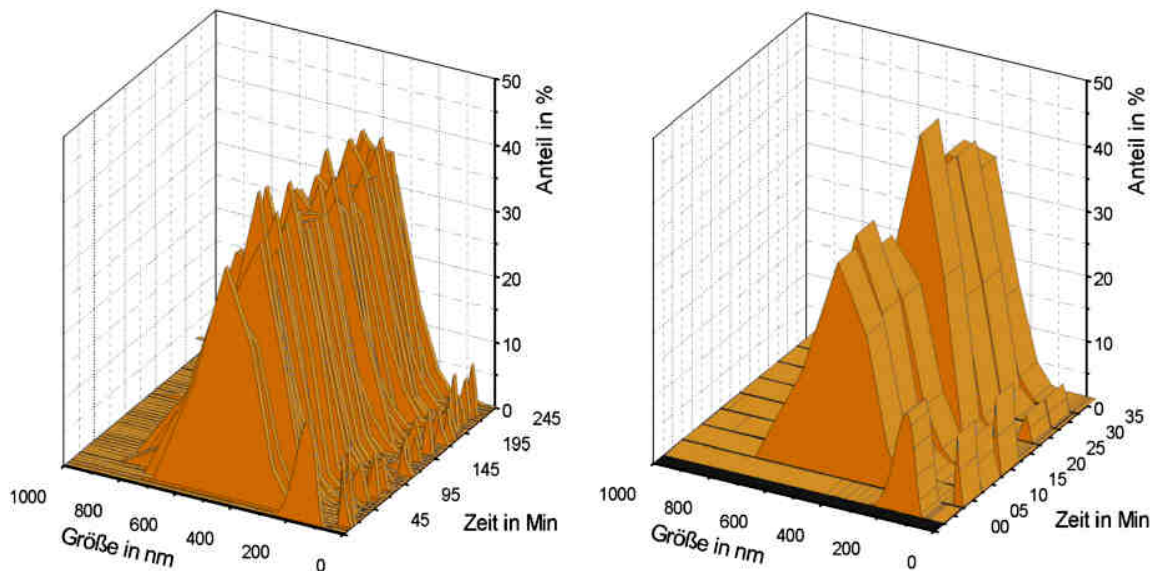


Abbildung 5-10: Partikelgrößenverteilungen der P-(VFA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit einem SB/P-(VFA)-Verhältnis von 1:3. Gemessen über einen Zeitraum von 4 Stunden (linkes Bild). Startphase der Adsorption in den ersten 35 Minuten (rechtes Bild).

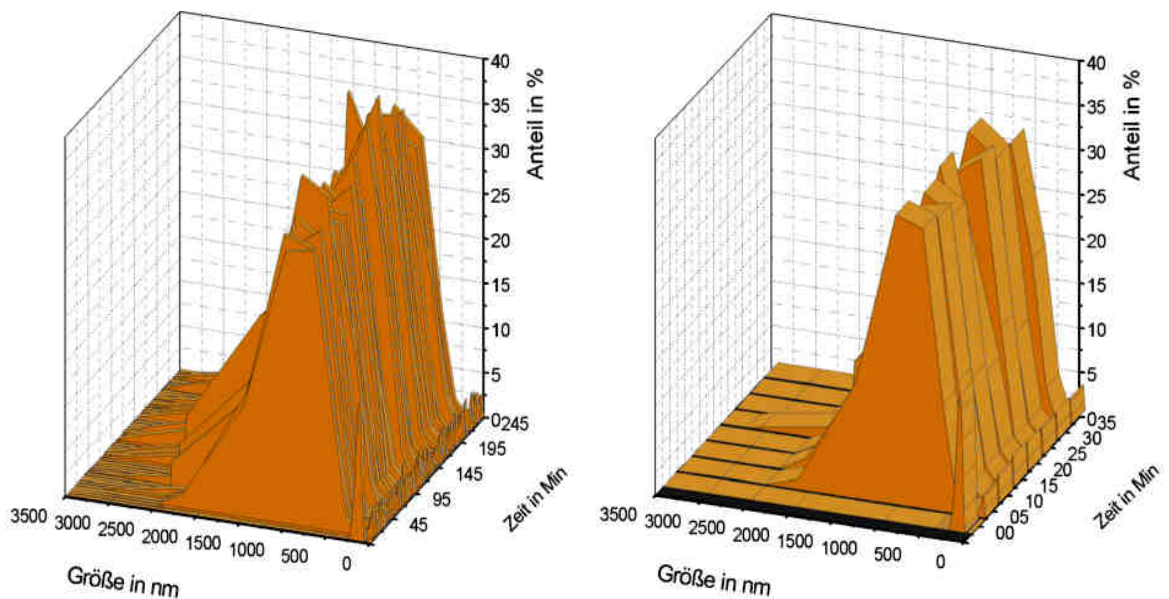


Abbildung 5-11: Partikelgrößenverteilungen der P-(VFA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit einem SB/P-(VFA)-Verhältnis von 1:1. Gemessen über einen Zeitraum von 4 Stunden (linkes Bild). Startphase der Adsorption in den ersten 35 Minuten (rechtes Bild).

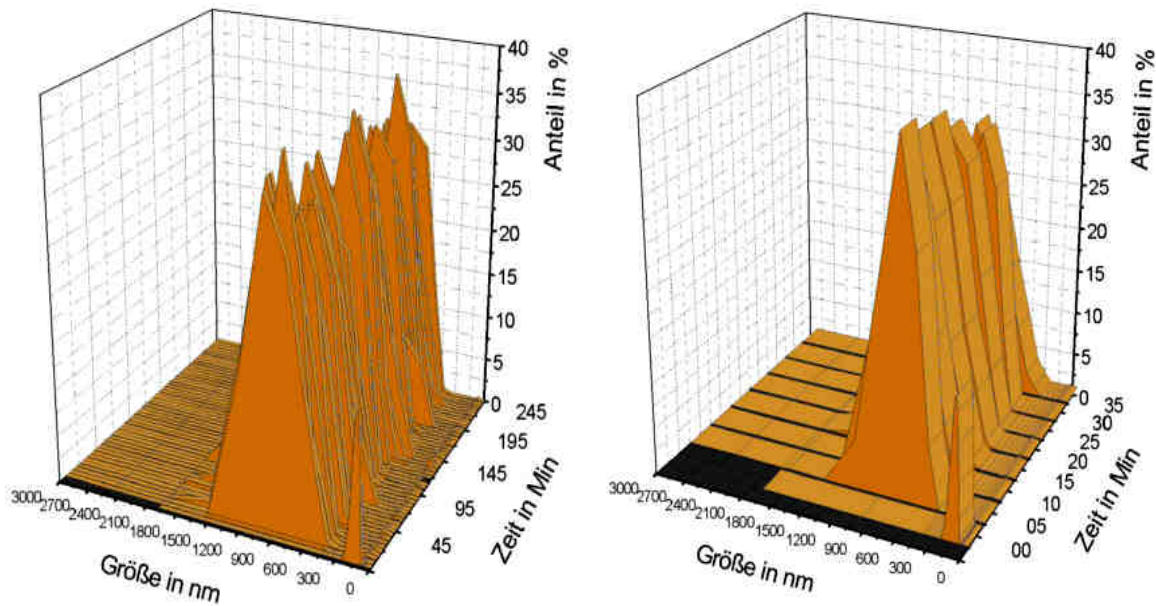


Abbildung 5-12: Partikelgrößenverteilungen der P-(VFA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit einem SB/P-(VFA)-Verhältnis von 3:1. Gemessen über einen Zeitraum von 4 Stunden (linkes Bild). Startphase der Adsorption in den ersten 35 Minuten (rechtes Bild).

Das SB-Kern/P-(VFA)-Schalen-Verhältnis von 1:3 (Abbildung 5-10) ergab einen Partikelgrößenzuwachs von ca. 150 nm der ursprünglichen SB-3-Kernpartikelverteilung auf ein gemittelt Maximum der 50 Verteilungskurven von ca. 300 nm. Das Kern/Schaleverhältnis von 3:1 d.h. mit der niedrigsten Schalenpolymerkonzentration (Abbildung 5-12) ergab einen Anstieg der Partikelgrößenverteilung auf ca. 700 nm. Die Vergrößerung der Startphase des Adsorptionsversuches (Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-12 rechtes Bild) zeigten neben dem Größenwuchs der Kernpartikel ein deutlich kleineres zweites Maximum bei ca. 20 bis 35 nm. Dieses zweite Maximum nimmt mit steigender Kernkonzentration deutlich ab und wurde dem Homopolymer bzw. dem Kernpolymer zugeordnet. Das ursprüngliche Maximum der Verteilungskurve der Kerndispersion zum Zeitpunkt T_0 kann bereits nach dem ersten Messzyklus nicht mehr detektiert werden. Vergleicht man diese Ergebnisse mit anderen Arbeiten in der Literatur, so kann der Größenanstieg mit sinkender Polymerkonzentration wie folgt geklärt werden. *Cho und Lee*¹³¹ zeigten, dass für eine vollkommene Umhüllung der Kernpartikel mit schalenbildenden Polymeren ein Verhältnis von mindestens 2/3 Kernpolymer zu 1/3 Schalenpolymer herrschen muss. Dies bestätigen auch die Adsorptionsversuche mit P-(VFA) auf den SB-3-Kernpartikeln. Die genannte Bedingung von 2/3 Kernpolymer zu 1/3 Schalenpolymer ist in den ersten beiden

Adsorptionsversuchen (Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11) erfüllt, und eine vollständige Umhüllung des Kerns kann theoretisch erreicht werden. Im Vergleich hierzu ist die Bedingung von *Cho und Lee*¹³¹ im letzten Adsorptionsversuch (Abbildung 5-12) nicht erfüllt. Die resultierenden teilweise umhüllten Kernpartikel können mit benachbarten Partikel wechselwirken, und dies kann zur Bildung von mehreren Partikelagglomeraten in der Dispersion führen. Die Folge ist, wie in Abbildung 5-12 (rechtes Bild) beobachtet, eine breitere und größere Verteilung der Partikelgrößen. Ob auch eine Adsorption des hydrophoberen Polymers P-(MNVA) auf den Kernpartikeln stattfindet, soll im nachfolgendem Abschnitt geklärt werden.

5.4.3. P-(MNVA) Adsorption mit verschiedenen Kern/Schale-Verhältnissen

Neben den P-(VFA) Adsorptionsversuchen auf dem SB-3-Kernpartikeln im Abschnitt 5.4.2 wurden Versuche zur P-(MNVA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln unternommen. Analog wurde die P-(MNVA)-Stammlösung mit der SB-3-Stammlösung (Tabelle 5-6) in den bereits angesprochenen Kern/Schale-Verhältnissen von 1:3, 1:1 und 3:1 gemischt und homogenisiert. Die erhaltene Dispersion wurde direkt in eine Küvette gefüllt und mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (*Malvern Zetasizer 3000HS*) vermessen. Die Polymeradsorption wurden über einen Zeitraum von 4 Stunden verfolgt (Abbildung 5-13 bis Abbildung 5-15). Der jeweils rechts gegenüberliegende Graph entspricht einer Vergrößerung während der ersten 35 Minuten des Adsorptionsversuches. Das rechte Bild der Abbildung 5-13 zeigt den Startbereich des Adsorptionsversuchs mit einem Kern/Schale-Verhältnis von 1:3. Bereits in den ersten 5 Minuten konnte ein deutlicher Zuwachs der Partikelgrößenverteilung beobachtet werden. Das ursprüngliche Maximum der SB-Kerndispersion bei ca. 150 nm wurde nach der ersten Messung nicht mehr detektiert. Statt dessen zeigen die Verteilungen ein Maximum bei ca. 250 bis 300 nm. Die Ergebnisse dieses Versuches sind vergleichbar mit dem äquivalenten Versuch der P-(VFA)-Adsorption. Es zeigt sich allerdings eine deutlich engere Partikelgrößen-Verteilung bei der P-(MNVA) Adsorption, und das Maximum der Kurven lag ebenfalls bei kleineren hydrodynamischen Radien als bei der P-(VFA)-Adsorption.

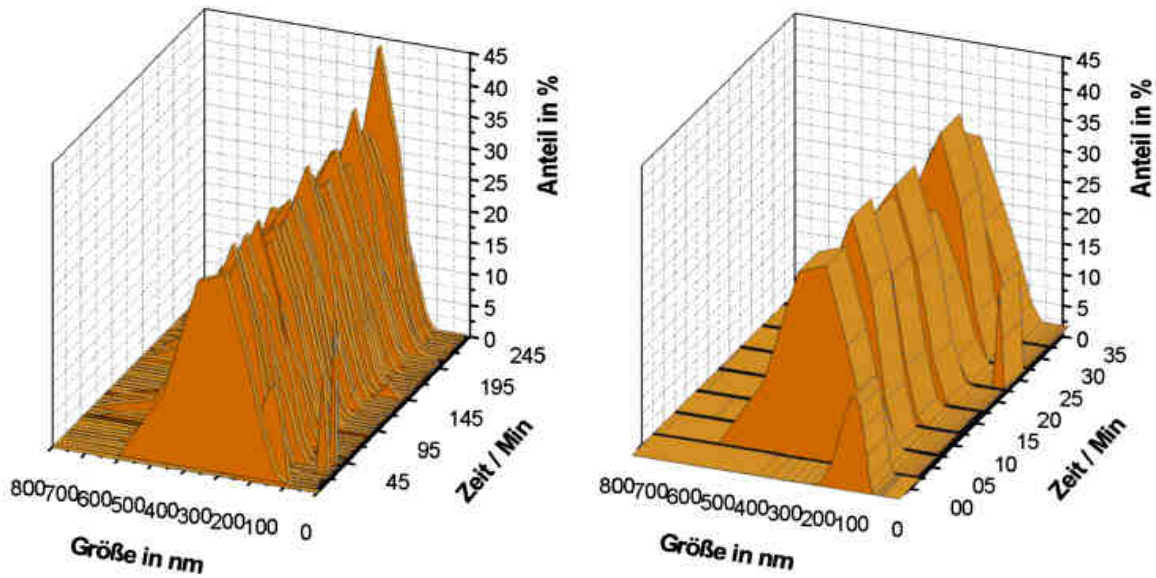


Abbildung 5-13: Partikelgrößenverteilungen der P-(MNVA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit einem SB/P-(MNVA)-Verhältnis von 1:3. Gemessen über einen Zeitraum von 4 Stunden (linkes Bild). Startphase der Adsorption in den ersten 35 Minuten (rechtes Bild).

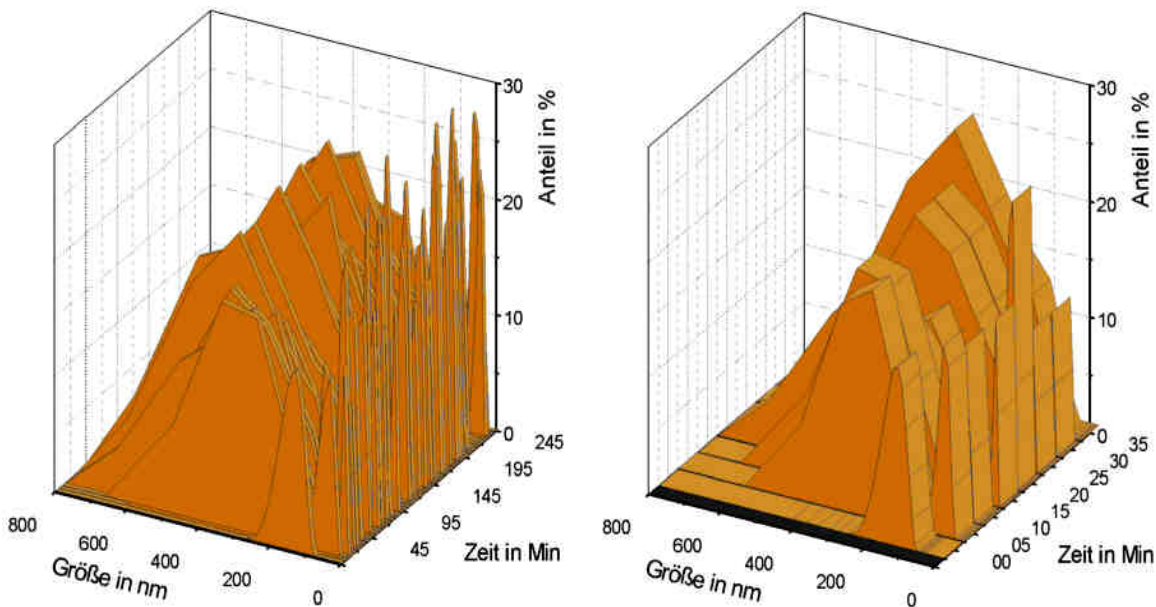


Abbildung 5-14: Partikelgrößenverteilungen der P-(MNVA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit einem SB/P-(MNVA)-Verhältnis von 1:1. Gemessen über einen Zeitraum von 4 Stunden (linkes Bild). Startphase der Adsorption in den ersten 35 Minuten (rechtes Bild).

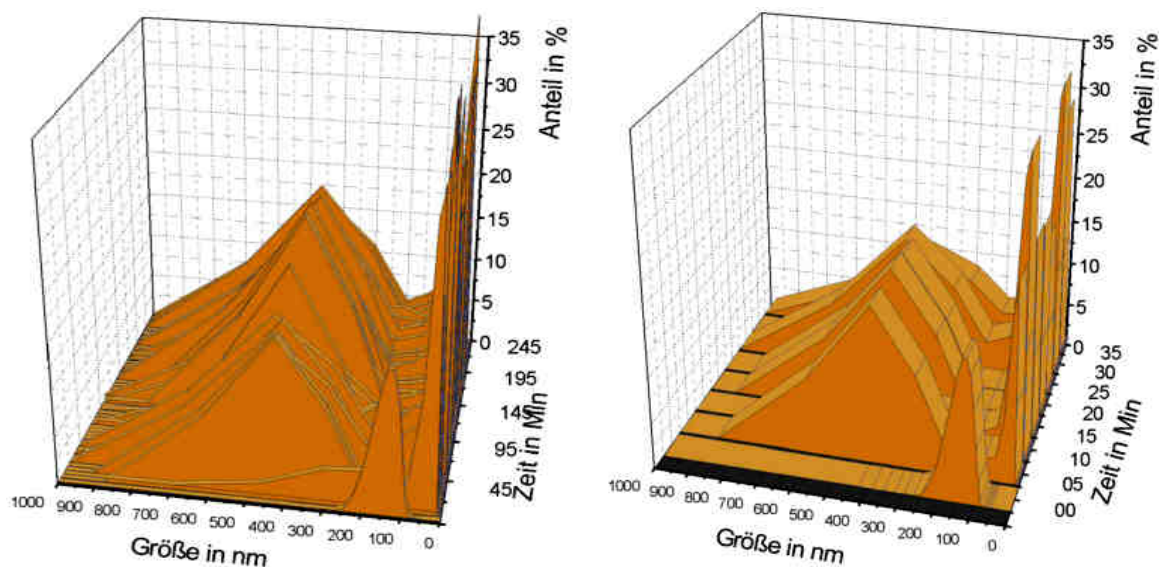


Abbildung 5-15: Partikelgrößenverteilungen der P-(MNVA)-Adsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit einem SB/P-(MNVA)-Verhältnis von 3:1. Gemessen über einen Zeitraum von 4 Stunden (linkes Bild). Startphase der Adsorption in den ersten 35 Minuten (rechtes Bild).

Dieses Verhalten kann durch den hydrophoberen Charakter des P-(MNVA) im Vergleich zu dem P-(VFA) begründet werden. Die hydrophilen Polymerketten des P-(VFA) sind deutlich stärker solvatisiert als die P-(MNVA)-Ketten. Aus diesem Grund wirkten die P-(VFA)- adsorbierten SB-3-Kerne bei gleicher Schalenpolymerkonzentration größer als die äquivalenten P-(MNVA)- adsorbierten SB-3-Kerne. Auch in dieser Versuchsreihe wurden mit sinkender Schalenpolymerkonzentration immer größere Teilchen erzielt. Der Grund hierfür liegt in einer Agglomeratbildung der teilweise umhüllten SB-Kerne, wie es bereits bei der P-(VFA) Adsorption ausführlich diskutiert wurde. Der erkennbare Partikelzuwachs in den Verteilungskurven während der Adsorption lässt die Bildung einer Kern-Schale-Struktur vermuten. Ein hoher Anteil von kovalent gebundenem Schalenpolymer ist für eine industrielle Anwendung der Partikel z.B. als filmbildende Dispersion bzw. für eine weitere Modifizierung besonders wichtig, da bei Einwirkung starker mechanischer Kräfte, die häufig in technischen Verfahren auftreten, das adsorbierte Schalenpolymer vom Kernpartikel gewaschen werden kann.

5.5. Erste Pfropfungspolymerisationen von P-(VFA) auf den SB-Kernen

Für die Synthese von neuartigen Kern-Schale-Partikeln mit einem Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel und einer Schale aus verschiedenen Poly(N-vinylamidderivaten)

und deren Copolymeren sollten zwei verschiedene Syntheseverfahren verwendet werden: das *Batch-Swelling* (Abschnitt 3.2.1) und das *kontinuierliche Verfahren* (Abschnitt 3.2.2). Beide Verfahren sind zur Synthese von verschiedenen Kern-Schale-Systemen geeignet und wurden bereits im Theorieteil dieser Arbeit ausführlich diskutiert (vgl. Abschnitt 3.2 Verfahren zur Kern-Schale-Partikelsynthese). Für die ersten Polymerisationsversuche wurde das *Batch-Swelling*-Verfahren eingesetzt. Hierbei werden das schalenbildende Monomer und die SB-1-Kernpartikel zusammen in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und nach einer definierten Quellzeit durch die Injektion des Initiators radikalisch polymerisiert. Wachsende Polymerketten können während der Polymerisation mit funktionellen Gruppen des Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikels reagieren (vgl. Abschnitt 5.2.3 Mechanismus der Pfropfungsreaktion auf einen Polybutadienkern) und auf diese Weise kovalent an den Kernpartikel gebunden werden. Zur Überprüfung, ob das *Batch-Swelling*-Verfahren für die Darstellung von Kern-Schale-Partikeln mit einer Poly(N-vinylamidderivat)-Hülle geeignet ist, wurde der erste Polymerisationsversuch mit VFA und dem SB-1-Kern durchgeführt. Die Dispersion V: 3 P-(VFA)-SB wies ein Kern/Schale-Verhältnis von 5 w% Kernpolymer zu 95 w% Schalenpolymer auf. Mit diesem hohen Anteil an schalenbildendem Monomer wird eine möglichst hohe aktive Polymerkettenkonzentration erzielt, die zu einer vollkommen geschlossenen Schale während der Polymerisation führt. Die Polymerisation wurde mit 2,2'-Azobis-isobuttersäureamidindichlorid (V-50) als Initiator (0,35 mol%, bezogen auf den eingesetzten VFA-Anteil) nach einer Quellzeit von 3 Stunden initiiert. Bereits im Verlauf der Polymerisation zeigte sich eine starke Vergelung des Ansatzes (Abbildung 5-16). Diese Gelbildung war irreversibel und konnte auch durch den Zusatz von konzentrierten Säuren und Laugen, der zu einer Hydrolyse der P-(VFA)-Schale führen müsste, nicht aufgehoben werden.



Abbildung 5-16: Vergelung der Dispersion V: 3 P-(VFA)-SB nach der Polymerisation.

Die Vergelung sollte in vier weiteren Versuchen (Tabelle 5-7) durch die schrittweise Erhöhung der Initiatorkonzentration von 0,3 mol% (V: 4 P-(VFA)-SB) bis 2 mol% (V: 7 P-(VFA)-SB) aufgehoben werden. Durch höhere Initiatorkonzentrationen entstehen bei der Polymerisation des VFAs kürzere Polymerketten mit einem niedrigeren Molekulargewicht. Da die Viskosität einer Polymerlösung sowohl von der Masse des gelösten Polymers abhängig ist als auch von der Molmassenverteilung des Polymers, würde die Viskosität und die Vergelung gemindert, bzw. ganz aufgehoben.

Tabelle 5-7

Schrittweise Erhöhung der Initiatorkonzentration während der Pfropfungspolymerisationen*.

Identifikation	Kernpolymer	VFA		Initiator V-50	
		/ w%	/ mmol	/ w%	/ mol%**
V: 4 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,3
V: 5 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6
V: 6 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	1,0
V: 7 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	2,0

*Polymerisiert wurde bei 70 °C über einen Zeitraum von 20 Stunden, ** Bezogen auf die Monomerkonzentration

Die Erhöhung der V-50-Konzentration erbrachte keinen erkennbaren Einfluss auf die Gelbildung. Lediglich eine leichte Verringerung der Viskosität in den einzelnen Ansätzen war mit der ansteigender V-50-Konzentration erkennbar. Während V: 4 P-(VFA)-SB ein festes klebriges Hydrogel war, zeigte der Ansatz V: 7 P-(VFA)-SB eine dickflüssige zähfließende Konsistenz. Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Ansatzes V: 7 P-(VFA)-SB blieb erfolglos.

Von anderen Polyamiden, wie zum Beispiel Kevlar oder Nylon, ist bekannt, dass diese Polymere ihre hohe Zugfestigkeit durch die Ausbildung starker Wasserstoffbrücken erhalten^{132,133}. Ebenso ist eine intermolekulare Vernetzung des N-Vinylformamids bei hohen Monomerkonzentrationen während der Polymerisation möglich¹³⁰. Beide Eigenschaften der Poly(N-vinylamidderivate) könnten zu der beobachteten Vergelung der Ansätze geführt haben. Die folgenden Versuche zeigten, welche der beiden Eigenschaften die Vergelung des Ansatzes hervorruft. Die entstehenden Wasserstoffbrücken wurden versucht durch den Zusatz von verschiedenen konzentrierten Lithiumchlorid-Lösungen (LiCl) zu brechen.

5.6. Zusatz von Lithiumchlorid während der Pffropfungspolymerisation

Lithiumchlorid zählt neben anderen Alkalisalzen zur sogenannten „Hofmeister Reihe“^{134,135}. Diese chaotrope Salze, können die Ausbildung von Wasserstoffbrücken unterbinden. Neben dieser Eigenschaft besitzen Lithium-Ionen (Li^+) zudem eine katalytische Wirkung in Bezug auf die radikalische Polymerisation^{136,137,138}. Allerdings beschränkt sich diese Wirkung auf nichtwässrige Systeme.

Die Experimente (Tabelle 5-8) zeigten, ob die Vergelung während der radikalischen Polymerisation von VFA durch den Zusatz verschiedener konzentrierten Lithiumchlorid-Lösungen unterdrückt wurde. Das Kern/Schale-Verhältnis war konstant bei 15:85 w% analog zu den vorangegangenen Versuchen. In den ersten fünf Versuchen wurde eine niedrige Lithiumchloridkonzentrationen von 0,1 mmol (V: 8 P-(VFA)-SB) bis 6,5 mmol (V: 12 P-(VFA)-SB) verwendet. Danach folgten deutlich größere Konzentrationen von 50 mmol (V: 14 P-(VFA)-SB) bis 200 mmol (V: 15 P-(VFA)-SB), um während der Pffropfungspolymerisation eine Aussalzung des Schalenpolymers bzw. der Kern-Schale-Partikel zu erreichen.

Tabelle 5-8

Schrittweise Erhöhung der Lithium-Ionenkonzentration während der Pffropfungspolymerisation.

Identifikation	Kernpolymer		VFA		Initiator V-50 / mol%	LiCl / mmol
	SB-1	/ w%	/ mmol	/ w%		
V: 8 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	0,1
V: 9 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	0,25
V: 10 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	0,5
V: 11 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	2,5
V: 12 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	6,5
V: 13 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	50
V: 14 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	100
V: 15 P-(VFA)-SB	SB-1	15	55,5	85	0,6	200

Nach einer Quellzeit von 3 h wurde bei 60 °C polymerisiert. Der Polymeranteil in der Dispersion betrug 15 w%.

Nach der Polymerisation wurde in allen Versuchen (V: 8 P-(VFA)-SB bis V: 13 P-(VFA)-SB) eine flüssige Dispersion erhalten. Lediglich die Versuche V: 14 P-(VFA)-SB und V: 15 P-(VFA)-SB mit den größten Lithiumchloridkonzentrationen wiesen deutliche Polymeraussalungen auf, welche durch den hohen Salz und Polymergehalt wieder zu einer Vergelung des Ansatzes führten.

Die Vermessung der Dispersionen (dynamischen Lichtstreuung / Abbildung 5-17) zeigte, dass in allen Versuchen eine Dispersion ohne Agglomerate erhalten werden konnte.

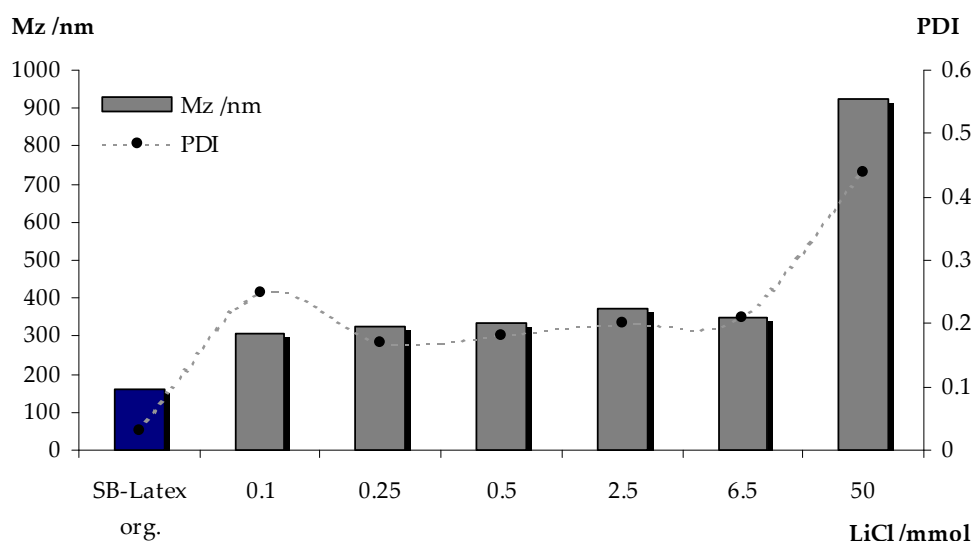


Abbildung 5-17: Resultierende Partikelgrößenverteilung der Versuche V: 8 P-(VFA)-SB bis V: 13 P-(VFA)-SB mit ansteigender Lithiumchloridkonzentration während der Pfröpfungspolymerisation.

Die Dispersionen mit einem Lithiumchloridzusatz von 0,1 bis 6,5 mmol (V: 8 P-(VFA)-SB bis V: 12 P-(VFA)-SB) zeigten einen Größenzuwachs des hydrodynamischen Radius von 160 nm (SB-1-Latex) auf ca. 300 bis 350 nm. Nach der Polymerisation wurde in den Proben V: 8 P-(VFA)-SB bis V: 12 P-(VFA)-SB eine gute Reproduzierbarkeit der Lichtstreudaten erreicht. Die ermittelten hydrodynamischen Radien der Dispersionen schwankten um ca. 50 nm, und auch die Polydispersitätsindices (PDI) waren untereinander vergleichbar. Lediglich die Probe V: 8 P-(VFA)-SB wies mit 0,25 einen etwa 0,05 höheren PDI auf als die anderen Proben. In der Probe mit einem Lithiumchloridzusatz von 50 mmol (V: 13 P-(VFA)-SB) wurde ebenfalls ein deutlicher Zuwachs der Partikelgrößenverteilung und des Polydispersitätsindex verzeichnet. Der starke Anstieg des PDI auf $> 0,4$ deutete auf eine Agglomeration in der Dispersion hin. Dieses Ergebnis würde auch die erneute Gelbildung in den Proben V: 14 P-(VFA)-SB und V: 15 P-(VFA)-SB erklären.

Die Vergelung der Ansätze konnte durch geringe Zusätze an Lithiumchlorid (0,25mmol in V: 9 P-(VFA)-SB) aufgehoben werden. Um den Einfluss des Lithiumchlorids auf die VFA- und MNVA- Polymerisation genauer zu untersuchen, wurden Kinetikuntersuchungen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt.

5.6.1. $^1\text{H-NMR}$ -Kinetikuntersuchungen zur Polymerisation der N-Vinylamide mit und ohne Zusatz von Lithiumchlorid

Diese Untersuchungen wurden jeweils mit und ohne den Zusatz von Lithiumchlorid durchgeführt. Die Unterdrückung der Vergelung durch den Lithiumchloridzusatz musste eine Beschleunigung der Polymerisation der N-Vinylamide zur Folge haben, da die Viskosität der Reaktionslösung herabgesetzt wurde und dies die Diffusion der Monomere während der Polymerisation fördert. Um diese Vermutung zu belegen, wurden die Untersuchungen mit VFA und MNVA durchgeführt. Da das MNVA eine Methylsubstitution am Amid-Stickstoff aufweist, können im Gegensatz zum VFA keine Wasserstoffbrücken mit der Amidgruppe ausgebildet werden, und somit ist keine Vergelung zu erwarten.

Für die Kinetikexperimente wurden verschiedene deuterierte wässrige Monomerstammlösungen (Tabelle 5-9) jeweils mit und ohne Lithiumchlorid polymerisiert.

Tabelle 5-9

Monomerstammlösungen für die $^1\text{H-NMR}$ -Kinetikexperimente.

	[Monomer] / mol \cdot l $^{-1}$	V-50 / mol%*	LiCl-Zusatz / mol%*
VFA-Stamm. Lsg.	1,5	0,34	/
VFA + LiCl Stamm. Lsg.	1,5	0,34	3,5
MNVA- Stamm. Lsg.	0,3	0,5	/
MNVA + LiCl Stamm. Lsg..	0,3	0,5	3,5

*Die angegebenen mol% Angaben beziehen sich auf den eingesetzten Monomeranteil.

Die Polymerisation der VFA-Stammlösungen (Tabelle 5-9) erfolgte mit einer Lithiumchloridkonzentration von 3,5 mol%, bezogen auf den Monomeranteil des VFA (1,5 mol \cdot l $^{-1}$). Als Initiator wurde V-50 (0,34 mol%) verwendet. Die Kinetikexperimente der VFA-Polymerisation wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen (50, 55, 60, 65 und 70 °C) durchgeführt. Der Verlauf der Polymerisation wurde mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometers verfolgt. Hierzu wurden in definierten Zeitabständen Spektren aufgenommen. Die Signalabnahme des Vinylprotons (chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum \sim 6,2 ppm) mit dem Fortschritt der Polymerisation wurde über das Verhältnis mit dem Referenzsignal der Aldehydgruppe (chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ \sim 8-9 ppm) bestimmt und daraus der Polymerisationsumsatz berechnet. Jeder Datenpunkt in den Abbildungen 37 bis 42 stellt die Auswertung eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dar.

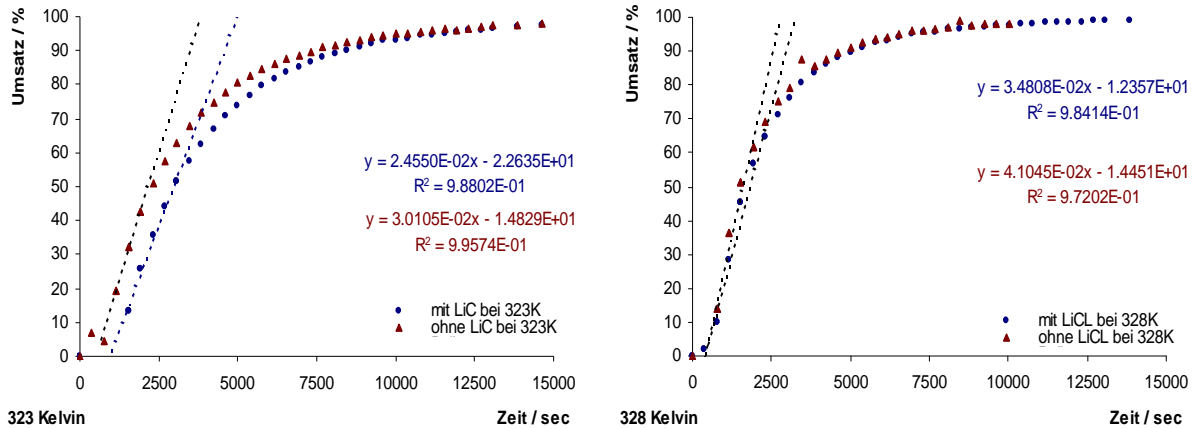


Abbildung 5-18: Zeit-Umsatzkurve der VFA-Polymerisation mit und ohne Zusatz von LiCl. Durchgeführt bei 323 K (50 °C / linkes Bild) und bei 328 K (55 °C / rechtes Bild).

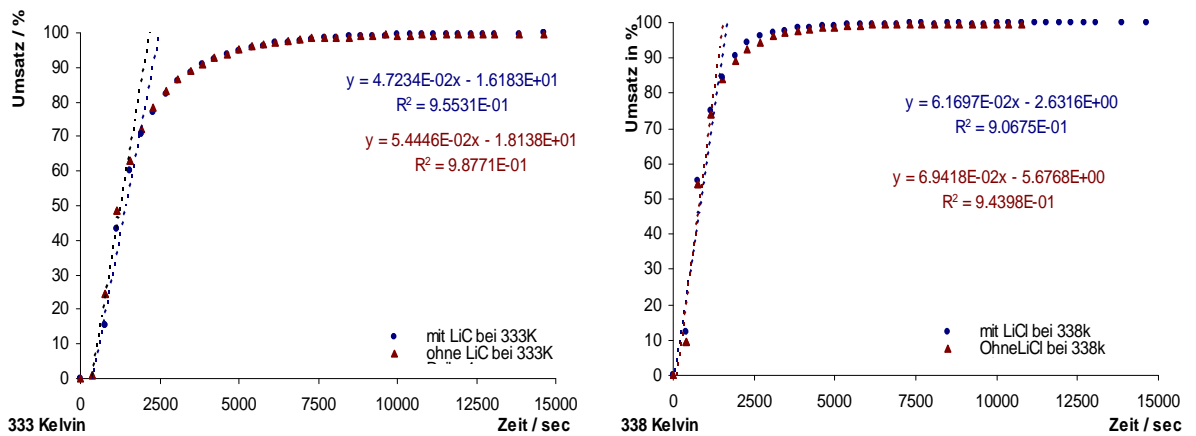


Abbildung 5-19: Zeit-Umsatzkurve der VFA-Polymerisation mit und ohne Zusatz von LiCl. Durchgeführt bei 333 K (60 °C / linkes Bild) und bei 338 K (65 °C / rechtes Bild).

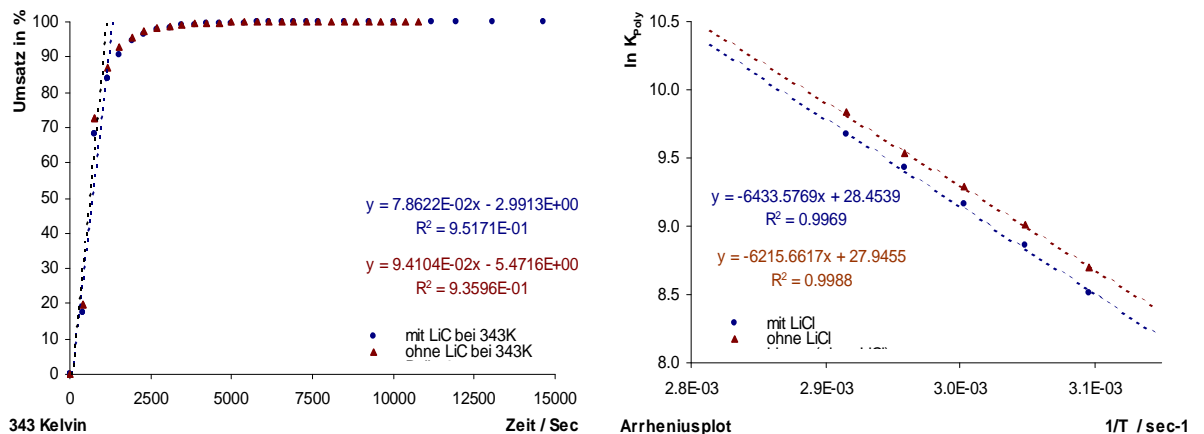


Abbildung 5-20: Zeit-Umsatzkurve der VFA-Polymerisation mit und ohne Zusatz von LiCl. Durchgeführt bei 343 K (70 °C / linkes Bild). Resultierender Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für die VFA-Polymerisation (rechtes Bild).

Analog zu diesen Experimenten wurden die Kinetikuntersuchungen mit den MNVA-Stammlösungen durchgeführt. Die Experimente wurden bei drei verschiedenen Temperaturen (50, 60 und 70 °C) durchgeführt. Die Abnahme des Signals des Vinylprotons (chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR-Spektren}$ $\sim 6,2$ ppm) bei fortschreitender Polymerisation wurde mit dem Referenzsignal der N-CH₃-Gruppe (chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR-Spektren}$ $\sim 3,2$ ppm) verglichen und der Polymerisationsumsatz daraus berechnet.

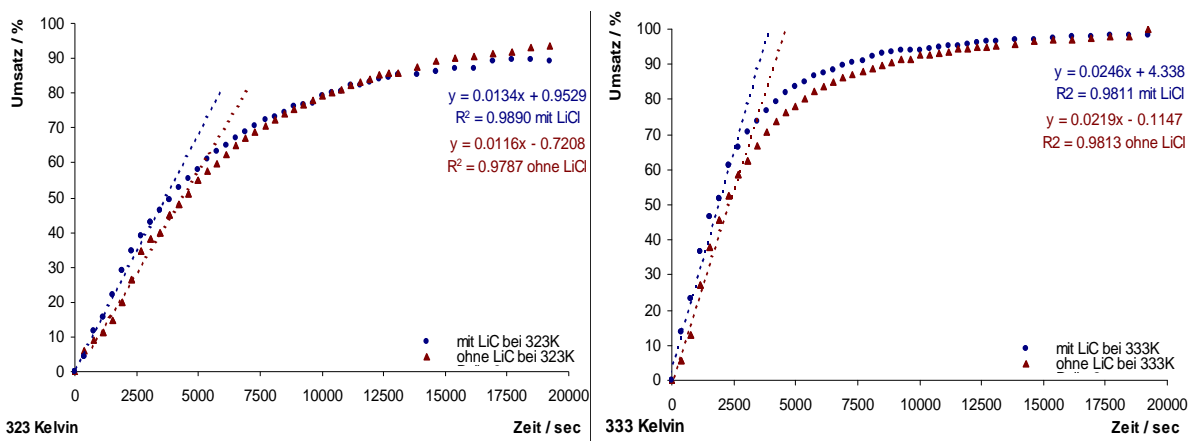


Abbildung 5-21: Zeit-Umsatzkurve der MNVA-Polymerisation mit und ohne Zusatz von LiCl. Durchgeführt bei 323 K (50 °C / linkes Bild) und bei 333 K (60 °C / rechtes Bild).

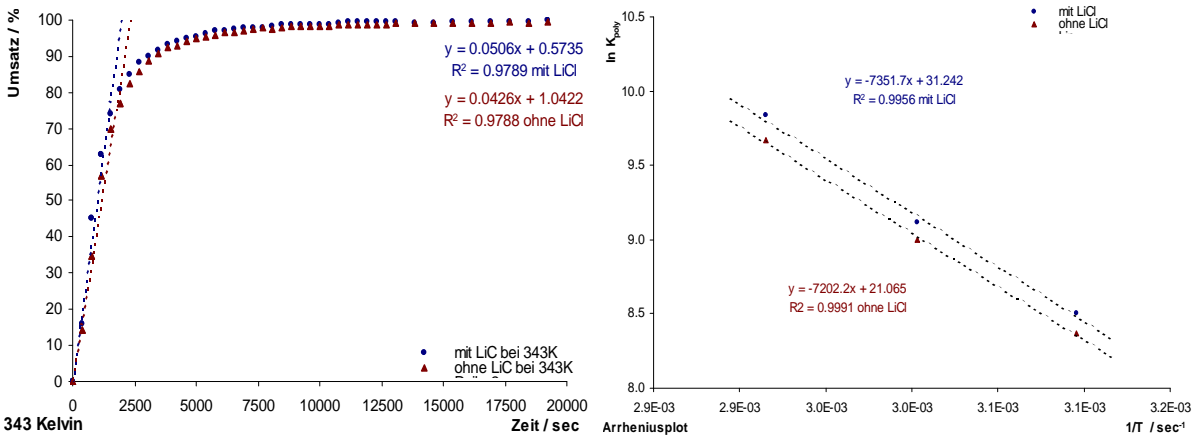


Abbildung 5-22: Zeit-Umsatzkurve der MNVA-Polymerisation mit und ohne Zusatz von LiCl. Durchgeführt bei 343 K (70 °C / linkes Bild). Resultierender Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für die MNVA-Polymerisation (rechtes Bild).

In allen Diagrammen der VFA-Polymerisation (Abbildung 5-18 bis Abbildung 5-20) ist ein nahezu identischer Polymerisationsverlauf zwischen den Kurven mit und ohne LiCl-Zusatz erkennbar. Lediglich bei der niedrigsten Temperatur von 50 °C (Abbildung 5-18) wird ein schnellerer Anstieg des Polymerisationsumsatzes durch den mit LiCl-Zusatz

erreicht. Dies wurde ebenfalls bei der MNVA-Polymerisation beobachtet. In Gegenwart der Lithium-Ionen fand augenscheinlich eine Beschleunigung der Polymerisation statt. Aus den Anfangssteigungen der Polymerisationskurven und der Initiatorkonzentration wurde die Initiierungskonstanten errechnet:

$$K_{mi} = m^* (\sqrt{[I]})^{-1}$$

Gleichung 3.

Die Stoßzahl A wurde aus dem Arrheniusplot für die VFA- (Abbildung 5-20 / rechtes Bild) und MNVA-Polymerisation (Abbildung 5-22 / rechtes Bild) durch die Bestimmung des Schnittpunktes mit der Y-Achse bei T_0 bestimmt. Mit Hilfe der Initiierungskonstanten und der Stoßzahl A aus dem Arrheniusplot wurde die Aktivierungsenergie E_a berechnet (Tabelle 5-10).

$$K = A * e^{-\frac{E_a}{R*T}}$$

Gleichung 4.

Tabelle 5-10

Berechnete Arrheniuskonstanten für die VFA und MNVA-Polymerisation mit und ohne Zusatz von Lithiumchlorid.

	VFA		MNVA	
	Ohne LiCl-Zusatz	Mit LiCl-Zusatz	Ohne LiCl-Zusatz	Mit LiCl-Zusatz
$E_a =$	51,68 KJ*mol ⁻¹	53,49 KJ*mol ⁻¹	59,88 KJ*mol ⁻¹	61,12 KJ*mol ⁻¹
$A =$	1,37*10 ¹²	2,28*10 ¹²	1,41*10 ⁹	2,55*10 ⁹

Bei der VFA-Polymerisation zeigte sich, dass die Aktivierungsenergie der Polymerisation mit LiCl-Zusatz ca. 1,8 KJ*mol⁻¹ höher liegt als ohne LiCl. Analog hierzu verhielt sich die MNVA-Polymerisation. Die Polymerisation ohne LiCl-Zusatz ist auch hier ca. 2 KJ*mol⁻¹ höher als die Aktivierungsenergie der Polymerisation ohne Li⁺ Ionen. Auch die Stoßzahl der VFA-Polymerisation mit LiCl war ($A_{LiCl} = 2,28*10^{12}$) deutlich höher als die ohne LiCl-Zusatz ($A_{ohne LiCl} = 1,37*10^{12}$). Bildet man den Quotienten aus $\frac{E_{a_{mit LiCl}}}{E_{a_{ohne LiCl}}}$ so kann bei den Kinetikversuchen beider Monomere ein nahezu identischer Wert von $1,02_{VFA}$ bzw. $1,03_{MNVA}$ erhalten werden.

Michl *et al.*¹³⁹ und Clark *et al.*¹⁴⁰ diskutierten in ihren Arbeiten die Bildung eines Komplexes des Li⁺ Ions mit der Vinylgruppe. Eine solche Komplexbildung würde die höhere Aktivierungsenergie und zudem die höhere Stoßzahl während der Polymerisation erklären. Durch die Bildung des Komplexes findet eine bessere Solvatisierung des Monomers statt. In den durchgeführten Untersuchungen war zwischen den Monomeren VFA und MNVA kein Unterschied in den Polymerisationsverläufen erkennbar. Die Aufhebung der Gelbildung konnte nur indirekt durch die Beschleunigung der Polymerisation bei einem Lithiumchloridzusatz belegt werden.

5.7. *Nachweise für eine Kern-Schale-Struktur*

Für eine industrielle Anwendung der Poly(N-Vinylamid) Kern-Schale-Partikel ist nicht nur die Bildung der Kern-Schale-Struktur wichtig, sondern auch der kovalent gebundene Anteil der Poly(N-Vinylamide) auf den SB-Partikeln. Es ist von großer Bedeutung, diesen Anteil zu kennen, da dieser den Erhalt der Kern-Schale-Struktur auch unter hohen mechanischen Belastungen garantiert. Aus diesem Grund mussten Methoden gefunden werden, die eine Kern-Schale-Struktur nachweisen und den adsorbierten von dem gepfropften Polymeranteil der Schale abtrennen. Auf diese Weise wurde die Effektivität des Pfropfungsverfahrens bestimmt.

5.7.1. *Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen*

Die Bildung einer Kern-Schale-Struktur während der Pfropfungspolymerisation von N-Vinylformamid auf Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikeln wurde in den Vorversuchen anhand der Änderung der Partikelgröße mit Hilfe der DLS (Abschnitt 5.6.) bereits vermutet. Im folgenden Abschnitt wird dieser Größenzuwachs durch die Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) und ein Sekundärelektronenmikroskop chromatographisch und visuell bestätigt.

Die FFF bietet die Möglichkeit, ein partikuläres disperses System durch die Wechselwirkung mit einem äußerem Feld und ohne stationäre Phase nach der Partikelgröße zu trennen. Kleine Partikel werden in dieser Methode schneller separiert als große und verlassen den Trennkanal zuerst. Die Partikelgrößen oder die

hydrodynamischen Radien, die mit dieser Technik separiert werden können, erstrecken sich von 1 nm bis 100 μm und decken somit den größten Bereich kolloidaler, polymerer und mikropartikulärer Systeme ab¹⁴¹.

Die verwendeten Kern-Schale-Dispersionen (V: 16 P-(VFA)-SB bis V: 18 P-(VFA)-SB) wurden mit Hilfe der *Batch-Swelling*-Synthese hergestellt. Die Probe V: 16 P-(VFA)-SB wies ein Kern/Schale-Verhältnis von 60:40 auf. V: 17 P-(VFA)-SB und V: 18 P-(VFA)-SB wiesen jeweils ein identisches Kern/Schale-Verhältnis von 3:1 auf. Lediglich der verwendete Kernpartikel (SB-1- und SB-3-Latices) wurde in diesen Dispersionen variiert. Für die Synthese wurde den Dispersionen Lithiumchlorid (3 mol% bis 6 mol%) zugesetzt, um die Vergelung während der Pfropfungspolymerisation zu vermeiden.

Tabelle 5-11

Durchgeführte *Batch-Swelling*-Synthesen für die Nachweisreaktionen.

Identifikation	Kernpolymer	VFA	LiCl-Zusatz	Polymer	
		/ w%	/ w%	/ mol%	Anteil / w%
V: 16 P-(VFA)-SB	SB-1	61	39	3	22
V: 17 P-(VFA)-SB	SB-1	77	23	6	20
V: 18 P-(VFA)-SB	SB-3	75	25	6	20

*Polymerisiert wurde über einen Zeitraum von 24 Stunden.

Die Dispersion V: 16 P-(VFA)-SB und die ursprüngliche SB-1-Kerndispersion wurden mit Hilfe der Membranfiltration (Polyethersulfon-Membran, cutt off 50000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) aufgereinigt. In der DLS zeigten die *Batch-Swelling*-Synthesen den bereits bekannten Anstieg der Partikelgrößenverteilung nach der Polymerisation von 160 nm des SB-1-Kernpartikels (PDI = 0,01) auf 210 nm (V: 16 P-(VFA)-SB / PDI = 0,18). Für die FFF-Charakterisierung wurden die Dispersionen stark verdünnt und anschließend vermessen.

Im gezeigten Elugramm (Abbildung 5-23) sind die Lösemittelfronten der Messungen als scharfe Peaks erkennbar. Die Vermessung der SB-1-Kernpartikel zeigen neben der Lösemittelfront lediglich einen schmalen Peak nach etwa 600 sec, der von den Kernpartikeln stammt. Vergleicht man die Elutionskurve der Kernpartikel mit der Kern-Schale-Dispersion, fällt auf, dass der genannte Peak bei 600 sec im Elutionsdiagramm der Kern-Schale-Dispersion nicht vorhanden ist. Statt dessen wurde ein kleiner Peak bei etwa 300 sec und ein breiter großer Peak nach 1100 sec detektiert. Der erste Peak lässt auf

nichtgefropftes P-(VFA) in der Dispersion schließen, und der breite zweite Peak zeigt die gebildeten Kern-Schale-Partikel.

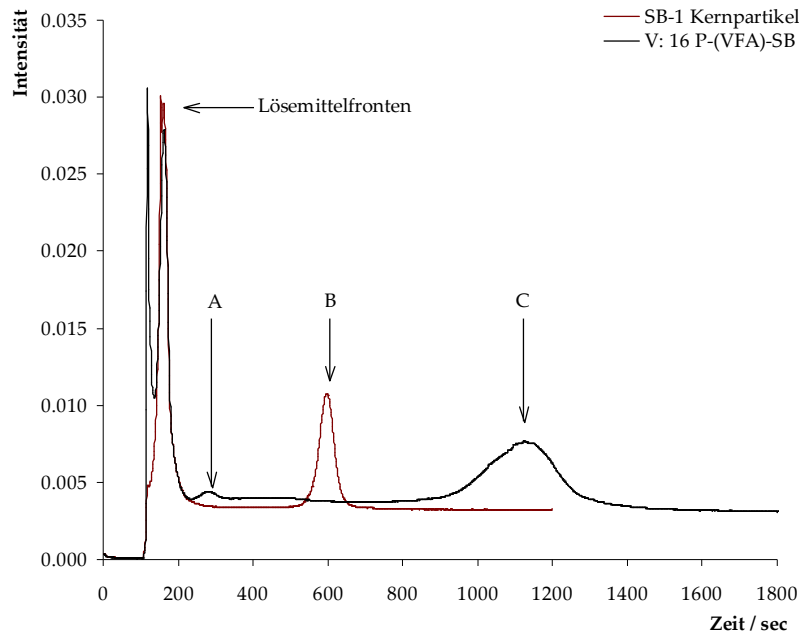


Abbildung 5-23: FFF-Charakterisierung der SB-1-Kernpartikel und der Kern-Schale-Dispersion V: 16 P-(VFA)-SB. A: nichtgefropftes P-(VFA), B: SB-1-Kernpartikel: C: Kern-Schale-Partikel (Quelle: Frau Schulz, Arbeitskreis Prof. Schmidt Universität Mainz).

Zur Ermittlung der Partikelgrößen wurde das Maximum des jeweiligen Lösemittelpeaks als Startzeitpunkt für die jeweilige Messung verwendet. Die FFF ist eine Relativmethode. Aus diesem Grund wurde die Messung auf die SB-1-Kernpartikeln kalibriert. Hierzu wurde die vergangene Zeit von dem Maximum der Lösemittelfront bis zum Maximum des Peaks der SB-3-Kernpartikel einer Partikelgröße von 163 nm zugeordnet (Tabelle 5-12).

Tabelle 5-12

Bestimmte Partikelgrößen mit Hilfe der DLS und FFF.

	Lösemittelfront / sec	Peak-Maxima / sec	Partikelgröße / nm	
			DLS	FFF
SB-1-Kern	154	598	163	163
V: 16 P-(VFA)-SB 1. Peak	163	284	-*	27
V: 16 P-(VFA)-SB 2. Peak	163	1122	210	216

* wurde in der Messung nicht detektiert.

Die Berechnung der gemittelten Partikelgrößen aus den Elutionsdiagrammen der Dispersion V: 16 P-(VFA)-SB ergab eine Partikelgröße des ersten Peak von 27 nm und wurde dem nichtgefropften Homo-P-(VFA) zuordnet. Der zweite Peak ergab eine

Partikelgröße von 216 nm und zeigt einen Größenzuwachs des Partikeldurchmessers von 53 nm im Vergleich zum ursprünglichen Kernpartikel. Im direkten Vergleich mit der DLS (210 nm) ergibt sich ein nahezu identisches Ergebnis, dass sich lediglich in einem Größenunterschied von 6 nm im Durchmesser unterscheidet. Die Ergebnisse der beiden Methoden (DLS, FFF) und das vollständige Fehlen des SB-Kernpeaks im Elutionsdiagramm der Dispersion V: 16 P-(VFA)-SB ist ein weiteres Indiz für die Bildung einer Kern-Schale-Struktur während der Pffropfungspolymerisation.

Mit Hilfe der beiden Dispersionen V: 17 P-(VFA)-SB und V: 18 P-(VFA)-SB (Tabelle 5-11) konnte der in der FFF detektierte Größenzuwachs auch visuell bestätigt werden. Hierzu wurden SEM-Aufnahmen der ursprünglichen Kerndispersion denen der unaufgearbeiteten Dispersionen gegenübergestellt (Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25).

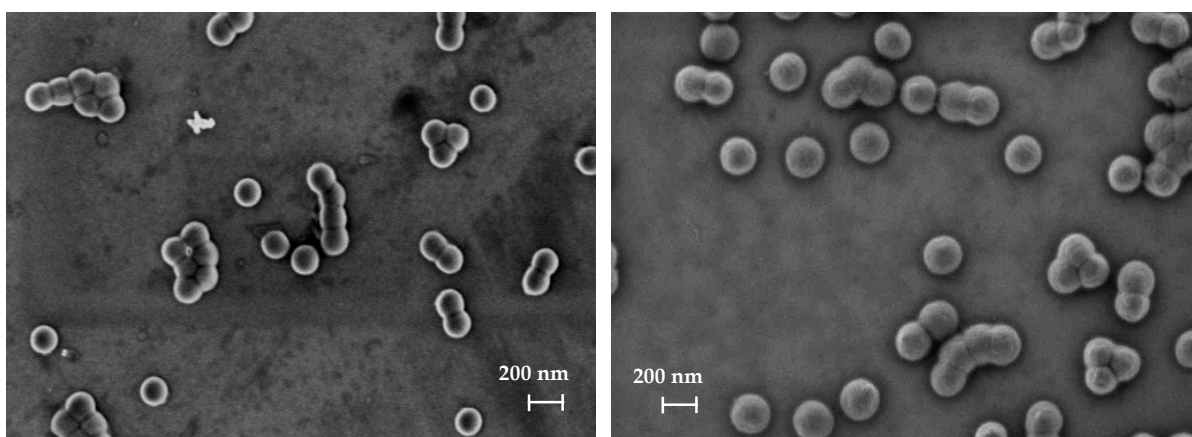


Abbildung 5-24: SEM-Aufnahme der SB-1-Kernpartikel (linkes Bild). Aufgereinigte Kern-Schale-Dispersion V: 17 P-(VFA)-SB (rechtes Bild).

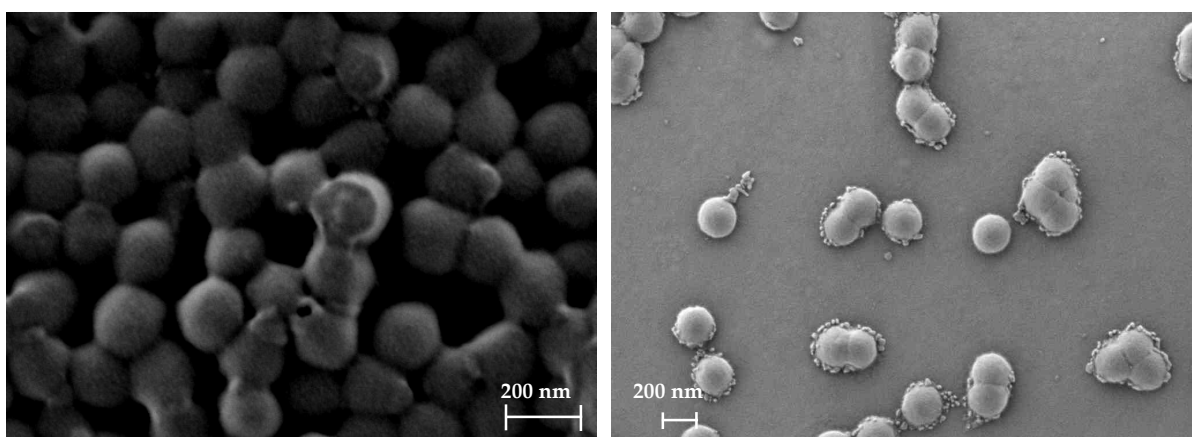


Abbildung 5-25: SEM-Aufnahme der SB-3-Kernpartikel (linkes Bild). Nicht aufgereinigte Kern-Schale-Dispersion V: 18 P-(VFA)-SB (rechtes Bild).

In den SEM-Aufnahmen sind deutliche Partikelgrößenwüchse zwischen der ursprünglichen Kerndispersion (linkes Bild der Abbildung 5-24 und 35) und den Kern-Schale-Dispersionen (rechtes Bild der Abbildung 5-24 und 35) nach der *Batch-Swelling*-Polymerisation erkennbar. Analog zur DLS und der FFF wird ein Größenzuwachs der Partikel von etwa 50 nm verzeichnet. Dieser Größenzuwachs kann auch durch die statistische Auswertung der SEM-Aufnahmen belegt werden. Hierzu wurden einzelne Partikel aus den SEM-Aufnahmen vermessen und die erhaltene Verteilung auf den Wert 1 normiert (Abbildung 5-26).

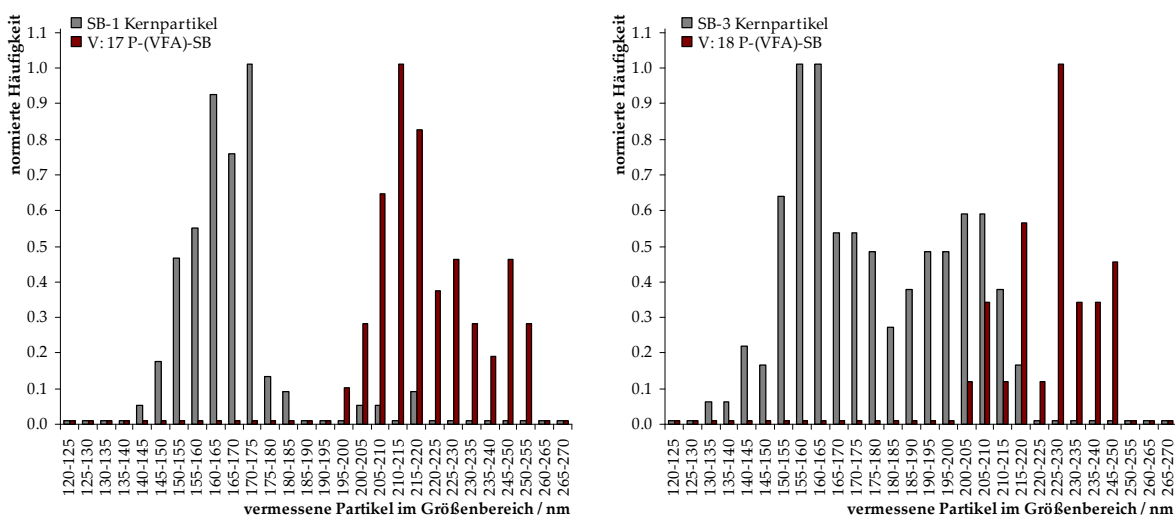


Abbildung 5-26: Partikelgrößenverteilung der vermessenen SEM-Aufnahmen (Abbildung 5-24 und Abbildung 5-25). SB-1-Kernpartikel mit der Kern-Schale-Dispersion V: 17 P-(VFA)-SB (linkes Bild). SB-3-Kernpartikel mit der Kern-Schale-Dispersion V: 18 P-(VFA)-SB (rechtes Bild).

Durch die enge Verteilung des SB-1-Kernpartikels kann der Größenzuwachs am besten demonstriert werden, da sich die Verteilungen der Kerndispersion und Kern-Schale-Dispersion fast nicht überschneiden. Es ist eine deutliche Verschiebung der Verteilungskurve zu größeren Partikeldruckmessern nach der Polymerisation zu verzeichnen (Abbildung 5-26 / linkes Bild).

Die durchgeführten Charakterisierungsmethoden (DLS, FFF und SEM) belegten einen Partikelgrößenzuwachs nach der Pfpfropfungpolymerisation, welcher für die Bildung einer Kern-Schale-Struktur spricht. Allerdings kann mit diesen Methoden keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Kern-Schale-Struktur aus gepfropften, adsorbierten Schalenpolymer oder einer Kombination aus beiden Möglichkeiten besteht. Um diese

Frage klären zu können, musste der adsorbierten Schalenpolymeranteil vom kovalent gepfropften Schalenpolymeranteil abgetrennt werden.

5.7.2. Bestimmung des kovalent gebundenen Schalenpolymeranteils auf den Kernpartikeln

Die Bildung einer Kern-Schale-Struktur wurde anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden (DLS, FFF und SEM-Aufnahmen) belegt. Die Unterscheidung, ob es sich bei der gefundenen Kern-Schale-Struktur um gepfropftes, adsorbiertes Schalenpolymer oder einer Kombination aus beiden Möglichkeiten handelt, konnte mit diesen Methoden nicht durchgeführt werden. Durch den Einsatz starker zentrifugaler Kräfte könnte der adsorbierte Schalenpolymeranteil von den Kern-Schale-Partikeln entfernt werden. Nach einer Sedimentation der Partikel würde sich das heruntergewaschene, gut wasserlösliche Schalenpolymer im Serum befinden und könnte von den sedimentierten Partikeln separiert werden.

Um diese These zu überprüfen, wurde die Dispersion V: 17 P-(VFA)-SB aus dem vorangegangenen Abschnitt herangezogen und versucht, diese mit Hilfe einer Zentrifuge ($6000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$) zu separieren. Es zeigte sich, dass der Einsatz einer normalen Zentrifuge sich nicht für die Partikelseparation eignet, da auch nach 4 Stunden ($6000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$) keine Separation beobachtet werden konnte. Erst der Einsatz einer Ultrazentrifuge ($25000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$) konnte die Latexpartikel der Dispersion V: 17 P-(VFA)-SB vom nichtgepfropften P-(VFA) trennen. Das Sediment wurde vom Serum getrennt und im Ultraschallbad redispergiert. Im Anschluss wurde die Aufreinigung zwei weitere Male wiederholt. Über den Stickstoffgehalt des gefriergetrockneten Sediments wurde der kovalent gebundene Schalenpolymeranteil ermittelt. Die ursprünglichen SB-1-Kernlatices enthielten in ihrer elementaren Zusammensetzung keinen Stickstoff, so dass der gefundene Stickstoffanteil in den Proben ausschließlich vom Schalenpolymer (P-(VFA)) stammt. Eine Erniedrigung des Stickstoffanteils in der Sedimentprobe entspricht dem adsorbierten Schalenpolymeranteil, der durch die Zentrifuge von den Kernpartikeln separiert wurde. Der Polymerrückstand der Dispersion V: 17 P-(VFA)-SB wies einen Stickstoffanteil von $4,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ auf, während dessen das gefriergetrocknete Sediment lediglich $1,2 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ aufwies. Dies würde einem kovalent gebundenen P-(VFA)-Anteil von 27,3 % entsprechen. Vergleichbare Pfropfungsversuche von VFA auf Polystyrolpartikeln ergaben einen kovalent gebundenen P-(VFA)-Anteil von lediglich

2 %¹⁴². Der Vorversuch zeigte die Möglichkeit, den adsorbierten P-(VFA)-Anteil vom kovalent gebundenen Schalenpolymeranteil der Kern-Schale-Partikel mit Hilfe einer Ultrazentrifuge zu trennen. In weiterführenden Untersuchungen wurden die beiden Kern-Schale-Synthesemethoden (*Batch-Swelling*- und kontinuierliches Verfahren) auf ihre Pfropfeffektivität untersucht.

5.7.3. Vergleich der Pfropfungsmethoden *Batch-Swelling*- und kontinuierliches Verfahren

Neben dem bisher verwendeten *Batch-Swelling*-Verfahren für die Synthese der Kern-Schale-Partikel mit einer Poly(N-vinylamid)-Schale und einem SB-Kernpartikel stellt das kontinuierliche Verfahren eine weitere Synthesemöglichkeit dieser Partikel dar. Bei diesem Verfahren wurde eine Monomer/Initiatorlösung kontinuierlich zur Kerndispersion dosiert. Dadurch entstanden zu einem bestimmten Zeitpunkt im Vergleich zum *Batch-Swelling*-Verfahren weniger aktive Polymerketten. Das Verhältnis der Kernpartikelkonzentration zu den aktiven Polymerketten war jedoch im Vergleich zum *Batch-Swelling*-Verfahren deutlich höher. Somit würde die Effektivität der Pfropfung auf den Kernpartikeln erhöht.

Um diese These zu überprüfen, wurden Kern-Schale-Dispersionen identischer Zusammensetzung nach den beiden Verfahren synthetisiert (Tabelle 5-13). Für die kontinuierliche Synthese wurde eine Dosierpumpe verwendet, welche die Monomer/Initiatorlösung während der Polymerisation mit einer Geschwindigkeit von 30 ml*h⁻¹ zur Kerndispersion dosierte.

Tabelle 5-13

Synthetisierte Proben nach dem *Batch-Swelling*- und kontinuierlichen Verfahren.

Identifikation	V: 19 P-(VFA)-SB	V: 20 P-(VFA)-SB
Verfahren	<i>Batch-Swelling</i>	<i>Kontinuierlich</i>
Kern/Schale Verhältnis		
P-(VFA)-Schale / w%	26,2	25,5
SB-3-Kern / w%	73,8	74,5
Polymeranteil der Dispersion / w%	15,9	15,8
V-50 / mol%*	0,97	0,99
LiCl / mol%	11,6	11,7
Quellzeit / h	3	
Dosiergeschwindigkeit / ml*h⁻¹		30

* Bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil. Polymerisiert wurde bei 75 °C über 24 Stunden.

Ein Teil der erhaltenen Dispersionen wurde im Vakuum gefriergetrocknet und die elementare Zusammensetzung bestimmt. Der gefundene Stickstoffanteil in dieser Analyse wurde für die nachfolgenden Berechnungen, abzüglich des Stickstoffanteils der SB-3-Kerndispersion (Blindwert), vollständig dem Schalenpolymer zugeordnet. Der restliche Teil der Dispersionen sowie die ursprünglichen SB-3-Kernpartikel wurde mit Hilfe der Ultrazentrifuge ($25000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$) aufgereinigt. Nach jedem Zentrifugenlauf (Dauer 4 h) wurde das Sediment vom Serum getrennt und in destilliertem Wasser redispersiert. Diese Prozedur wurde solange durchgeführt, bis nach jedem dritten Zentrifugenlauf ein nahezu konstanter Stickstoffanteil in den Dispersionen gefunden wurde. Da die ursprünglichen SB-3-Dispersion einen Stickstoffanteil von etwa $0,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ im Polymerrückstand aufwies, wurde diese analog zu den Dispersionen V: 19 P-(VFA)-SB und V: 15 P-(VFA)-SB aufgereinigt. Nach dem entsprechenden Zentrifugenlauf wurde der gefundene Stickstoffanteil der SB-3-Kerndispersion als Blindwert vom Stickstoffanteil den gepfropften Systemen abgezogen. Auf diese Weise wurde die Separation des adsorbierten Schalenpolymers nachvollzogen (Abbildung 5-27).

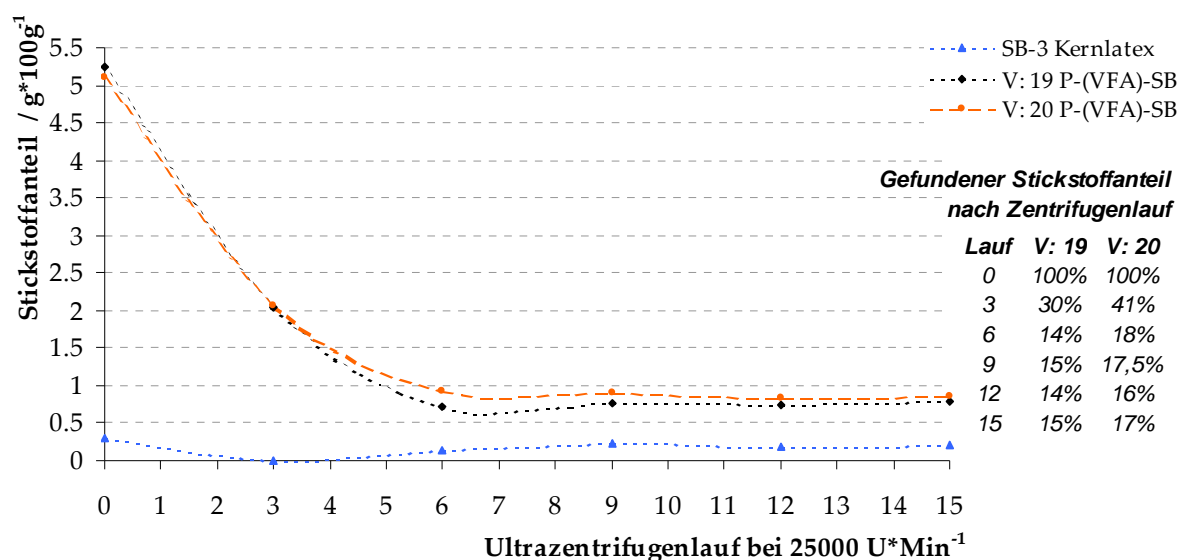


Abbildung 5-27: Bestimmung des kovalent gebundenen P-(VFA)-Anteil auf dem SB-3-Kernpartikeln mit Hilfe der Ultrazentrifuge ($25000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$ über 4 h pro Lauf). Analyzierte Dispersionen nach dem *Batch-Swelling*-Verfahren (V: 19 P-(VFA)-SB) und dem kontinuierlichen Verfahren (V: 20 P-(VFA)-SB).

Im Vorversuch (vgl. Abschnitt 5.7.2) wurde in der Dispersion V: 17 P-(VFA)-SB, (*Batch-Swelling*-Verfahren) nach dem dritten Zentrifugenlauf etwa 27,5 % des zu Beginn

vorhandenen Stickstoffs wiedergefunden. Betrachtet man den Kurvenverlauf der Dispersion V: 19 P-(VFA)-SB, so wurde nach dem dritten Zentrifugenlauf eine vergleichbare Wiederfindungsrate von ca. 30 % erzielt. Der weiterführende Kurvenverlauf zeigte, dass nach dem dritten Lauf sich immer noch adsorbiertes Schalenpolymer auf dem Kernpartikel befand. Erst nach drei weiteren Zentrifugenläufen scheint der gesamte adsorbierte Schalenpolymeranteil von den Kernpartikeln gewaschen worden zu sein. Dies belegt die starke Affinität des Schalenpolymers zum Kernpartikel. Die Wiederfindungsrate (= konstanter prozentualer Anteil des ursprünglichen Stickstoffanteils) bleibt nach dem sechsten bis zum 15ten Lauf konstant bei etwa 15 % kovalent gebundenem Schalenpolymeranteil für die *Batch-Swelling*-Synthese. Die Effektivität der kontinuierlichen Kern-Schale-Synthese lag mit durchschnittlich 17 % etwa 2-3 % über der *Batch-Swelling*-Synthesemethode.

Zusätzlich zu den Sedimenten wurden die erhaltenen Seren der Dispersionen V: 19 P-(VFA)-SB und V: 20 P-(VFA)-SB aus den ersten drei Zentrifugenläufen vereint, der getrocknete Rückstand analysiert und einer analysierten aufgereinigten P-(VFA) Probe gegenübergestellt. Das Serum der SB-3-Kerndispersion lieferte nach dem Trocknen keinen analysierbaren Rückstand und wurde verworfen (Tabelle 5-14).

Tabelle 5-14

Elementaranalyse der Serenrückstände.

Identifikation	%C	%H	%N	% Rest
Serum SB-III-Latex	Keine Bestimmung möglich!			
Serum V: 19 P-(VFA)-SB	50,4	8,4	17,0	24,2
Serum V: 20 P-(VFA)-SB	50,3	8,8	17,7	23,2
P-(VFA) 2x gefällt aus Aceton	48,1	7,7	19,7	24,5
P-(VFA) (berechnet)	50,7	7,1	19,7	22,5

Die Analysen der Rückstände im Serum der beiden Dispersionen stimmen untereinander weitgehend überein, und der Vergleich mit der aufgereinigten P-(VFA) Probe lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem getrockneten Rückstand der Seren um P-(VFA) und Rückstände aus der Dispersion (Emulgator etc.) handelt. Die vermessene P-(VFA) Probe zeigte ihrerseits noch Spuren von Feuchtigkeit, die durch den stark hygroskopischen Charakter des P-(VFA) entstehen und auch nach längerer Trocknung der Probe nicht entfernt werden konnte. Mit den erhaltenen Daten der Analyse wurde die Abtrennung des adsorbierten P-(VFA) aus der Kern-Schale-Dispersion bestätigt.

Die Sedimente aus dem letzten Zentrifugenlauf wurde nochmals redispergiert um SEM-Aufnahmen der erhaltenen Dispersionen anzufertigen. Diese Aufnahmen wurden für einen direkten Vergleich den nicht aufgearbeiteten Proben gegenübergestellt (Abbildung 5-28 und Abbildung 5-29).

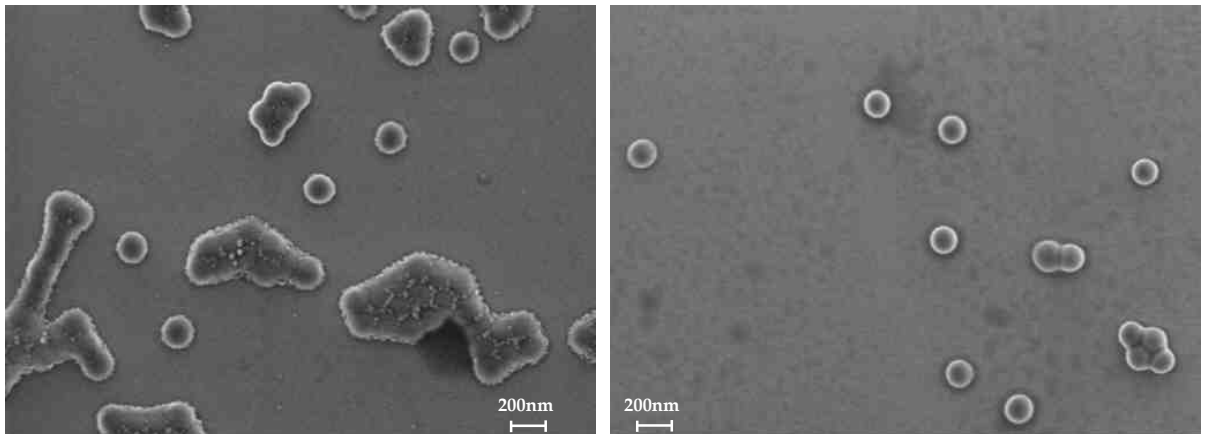


Abbildung 5-28: Dispersion V: 19 P-(VFA)-SB vor der Aufreinigung mit der Ultrazentrifuge (linkes Bild) und das redispergierte Sediment nach dem 15ten Reinigungslauf (rechtes Bild).

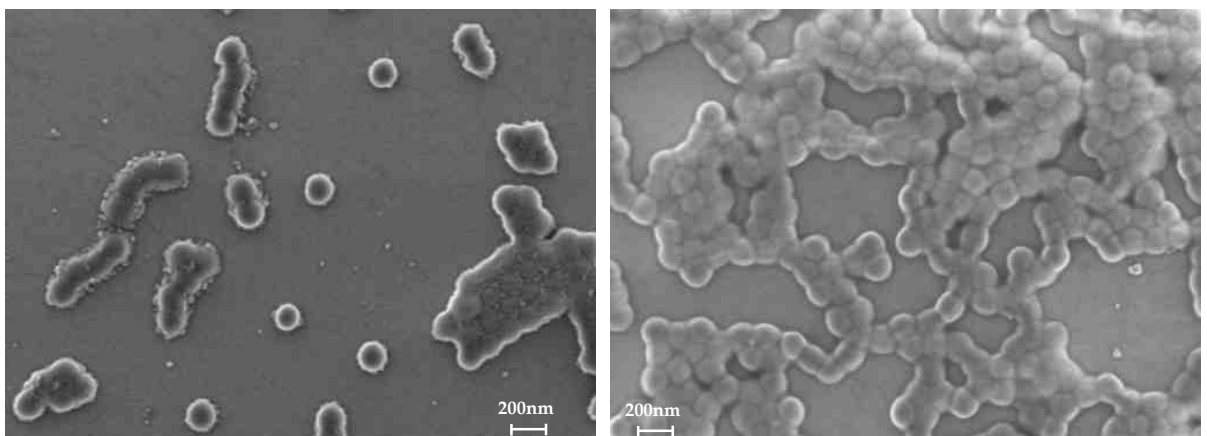


Abbildung 5-29: Dispersion V: 20 P-(VFA)-SB vor der Aufreinigung mit der Ultrazentrifuge (linkes Bild) und das redispergierte Sediment nach dem 15ten Reinigungslauf (rechtes Bild).

Die SEM-Aufnahmen der nicht aufgereinigten Dispersionen (linke Bilder der Abbildung 5-28 und Abbildung 5-29) zeigen neben den Kern-Schale-Partikeln noch weitere kleinere Partikel von etwa 20 nm, welche sich in der näheren Umgebung der Kern-Schale-Partikel befinden. In den aufgereinigten Dispersionen (rechte Bilder der Abbildung 5-28 und Abbildung 5-29) fehlen diese Partikel vollständig. Bereits in der FFF wurden 20 nm große Partikel detektiert und dem nicht adsorbierten P-(VFA)-Anteil in den Dispersionen zugeordnet. Der Vergleich der Kern-Schale-Partikel vor und nach der Aufreinigung ergibt in den Abbildung keine visuell auffallenden Änderungen der

Partikeldurchmesser. Aus diesem Grund wurden die Partikel der verschiedenen Aufnahmen vermessen, statistisch ausgewertet und die Verteilungskurve auf 1 normiert. Erst durch diese Maßnahme wird die Größenänderung der einzelnen Partikel aus den SEM-Aufnahmen ersichtlich (Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31).

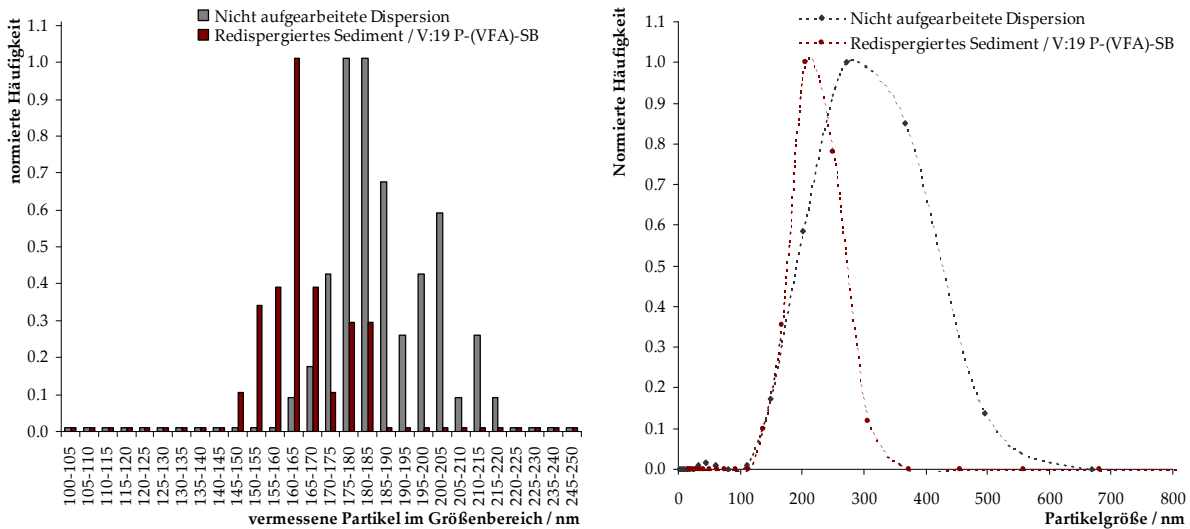


Abbildung 5-30: Statistische Größenauswertung der SEM-Aufnahmen der Dispersion V: 19 P-(VFA)-SB vor und nach dem Aufreinigungsprozess (linkes Bild). Dynamische Lichtstreuung der aufgereinigten und der ursprünglichen Dispersionen (rechtes Bild).

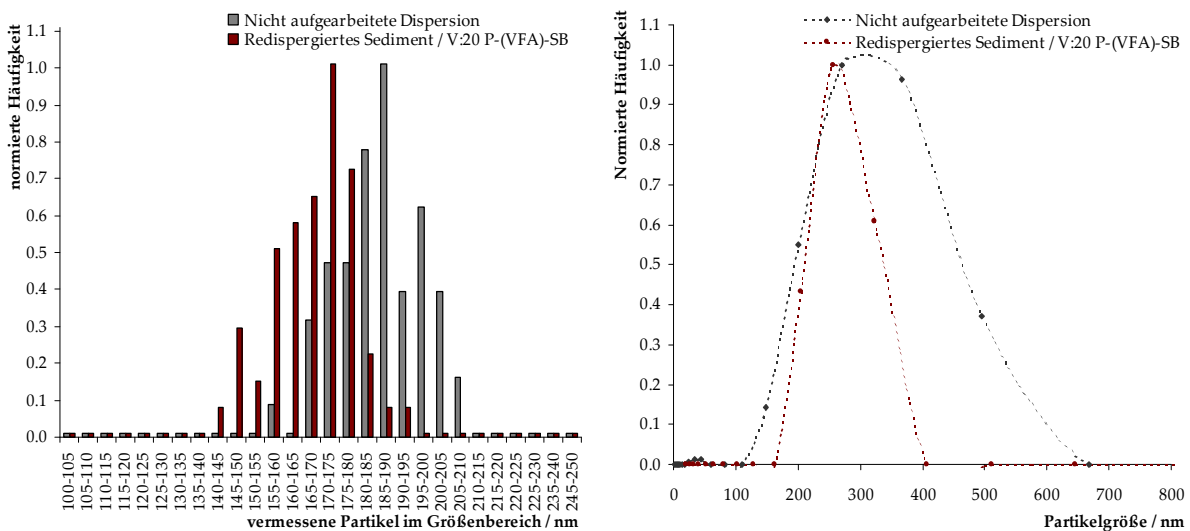


Abbildung 5-31: Statistische Größenauswertung der SEM-Aufnahmen der Dispersion V: 20 P-(VFA)-SB vor und nach dem Aufreinigungsprozess (linkes Bild). Dynamische Lichtstreuung der aufgereinigten und der ursprünglichen Dispersionen (rechtes Bild).

In beiden Dispersionen konnte nach der statistischen Auswertung eine Verschiebung der Verteilungskurven zu kleineren Partikeldurchmessern beobachtet werden. Dies wird besonders gut in der statistischen Auswertung der Partikel V: 20 P-(VFA)-SB (Abbildung

5-31) ersichtlich. Die Größenunterschiede der Kurvenmaxima nach der Aufreinigung lag in den untersuchten Proben zwischen 15 bis 20 nm (Tabelle 5-15).

Durch den Vergleich der erhaltenen statistischen Verteilungskurven mit den entsprechenden Partikelgrößenverteilungen der Lichtstreuung (rechte Bilder der Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31) wurde ein nahezu identischer Verlauf der Größenverteilung beobachtet. Aus den Daten der DLS- und der SEM-Aufnahmen wurde der prozentuale Hüllenverlust der Partikel nach der Aufreinigung bestimmt und beide Methoden miteinander verglichen (Tabelle 5-15).

Tabelle 5-15

Änderung des Partikeldurchmesser vor und nach der Aufreinigung.

	„Urdispersion“ / nm	Redispergiert / nm	Hüllenverlust / %
V: 19 P-(VFA)-SB (Batch-Swelling-Verfahren)			
Stat. Auswertung	187	165	12
Dyn. Lichtstreuung	243	215	12
Diff. der Methoden / %	23	23	-
V: 20 P-(VFA)-SB (Kontinuierliches Verfahren)			
Stat. Auswertung	186	168	10
Dyn. Lichtstreuung	324	288	11
Diff. der Methoden / %	43	42	-

Die Vermessung der Partikeldurchmesser und der Vergleich der Lichtstreudaten ergaben eine Verkleinerung des Partikeldurchmessers von ca. 11,5 % (V: 19 P-(VFA)-SB) bzw. von 10,6 % (V: 20 P-(VFA)-SB) nach der Aufreinigung. Der hydrodynamische Partikeldurchmesser (aus der DLS) und der „Trockendurchmesser“ der Partikel (SEM-Aufnahmen) wurden nach der Aufreinigung um den gleichen Faktor kleiner. Der identische prozentuale Hüllenverlust in beiden Messungen belegte die statistische Auswertung. Diese Resultate spiegeln das Ergebnis der Zentrifugalanalyse wider und belegten die höhere Effizienz des kontinuierlichen Pffropfungsverfahrens. Das kontinuierliche Verfahren erzeugte Partikel mit deutlich größeren hydrodynamischen Durchmessern als das *Batch-Swelling*-Verfahren, währenddessen der „Trockendurchmesser“ der Partikel beider Dispersionen weitgehend identisch war. Vermutlich entstanden während des kontinuierlichen Pffropfungsverfahrens längere Polymerketten und der hydrodynamische Durchmesser stieg dadurch an. Weiterführende Experimente

zeigten, ob der aufgepfropfte Schalenpolymeranteil durch die Variation der Zugabegeschwindigkeit der Monomer/Initiatorlösung ggf. weiter optimiert wurde.

5.7.4. Optimierung der kontinuierlichen Pffropfungspolymerisation

Die Abtrennung des adsorbierten P-(VFA) von SB-Kernpartikeln mit Hilfe der Ultrazentrifuge ergab für das kontinuierliche Pffropfungsverfahren einen etwa 2-3 % höheren relativen Anteil an kovalent gebundenen P-(VFA). Durch Variation der Zugabegeschwindigkeit während der kontinuierlichen Pffropfungspolymerisation wurde der kovalent gebundenen Schalenpolymeranteil in den folgenden Experimenten optimiert.

Zur Durchführung wurden drei verschiedene Zugabegeschwindigkeiten (10, 30 und 50 ml*h⁻¹) gewählt (Tabelle 5-16). Der Versuch V: 22 P-(VFA)-SB stellt einen Reproduzierungsversuch und die Dispersion V: 23 P-(VFA)-SB-absp. die entsprechende adsorbierte Blindprobe des Versuches V: 20 P-(VFA)-SB aus dem vorangegangenen Abschnitt dar. Das benötigte Schalenpolymer der Blindprobe wurde mit einer Dosiergeschwindigkeit von 30 ml*h⁻¹ in Abwesenheit der Kernpartikel polymerisiert, die Kernpartikeldispersion nach der Polymerisation zur Polymerlösung dosiert und homogenisiert. Alle Versuche verwendeten ein identisches Kern/Schale-Verhältnis von 75:25 w% Schalenpolymer.

Tabelle 5-16

Synthetisierte Proben nach dem *Batch-Swelling*- und kontinuierlichen Verfahren.

Identifikation	V: 21 P-(VFA)-SB	V: 22 P-(VFA)-SB	V: 23 P-(VFA)-SB	V: 24 P-(VFA)-SB
P-(VFA)-Schale / w%	26,2	25,5	25,3	26,0
SB-3-Kern / w%	73,8	74,5	74,7	74,0
Feststoffanteil / w%	16,9	16,8	15,7	16,9
V-50 / mol%*	0,97	0,99	1,07	0,98
LiCl / mol%	12,1	12,6	13,6	12,0
Dosiergeschw. / ml*h ⁻¹	10	30	30	50

* Bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil.

Ein Teil der Dispersionen (Tabelle 5-16) wurde gefriergetrocknet und der Polymerrückstand auf den Stickstoffanteil untersucht (Nullwert). Ein weiterer Teil der Dispersionen wurden nach der bereits bekannten Prozedur mit Hilfe der Ultrazentrifuge (25000 U*Min⁻¹ und 4 h pro Lauf) aufgereinigt. Nach jedem dritten Lauf wurde der Stickstoffanteil des Sedimentes bestimmt, bis insgesamt 15 Aufreinigungen erreicht

wurden. Der gefundene Stickstoffanteil der SB-3 Dispersionen des entsprechenden Zentrifugenlaufes wurde als Blindwert den gepfropften Proben abgezogen. Die adsorbierte Probe (V: 23 P-(VFA)-SB) zeigte nach dem sechsten Zentrifugenlauf einen vergleichbaren Stickstoffanteil wie die SB-3 Dispersionen. Die Dispersion V: 22 P-(VFA)-SB konnte in den ersten drei Zentrifugenläufen nicht vollkommen separiert werden, so dass lediglich der klare Teil des Serum abgetrennt wurde. Erst nach dem sechsten Aufreinigungslauf war eine vollständige Separation der Kern-Schale-Partikel vom Serum möglich (Abbildung 5-32).

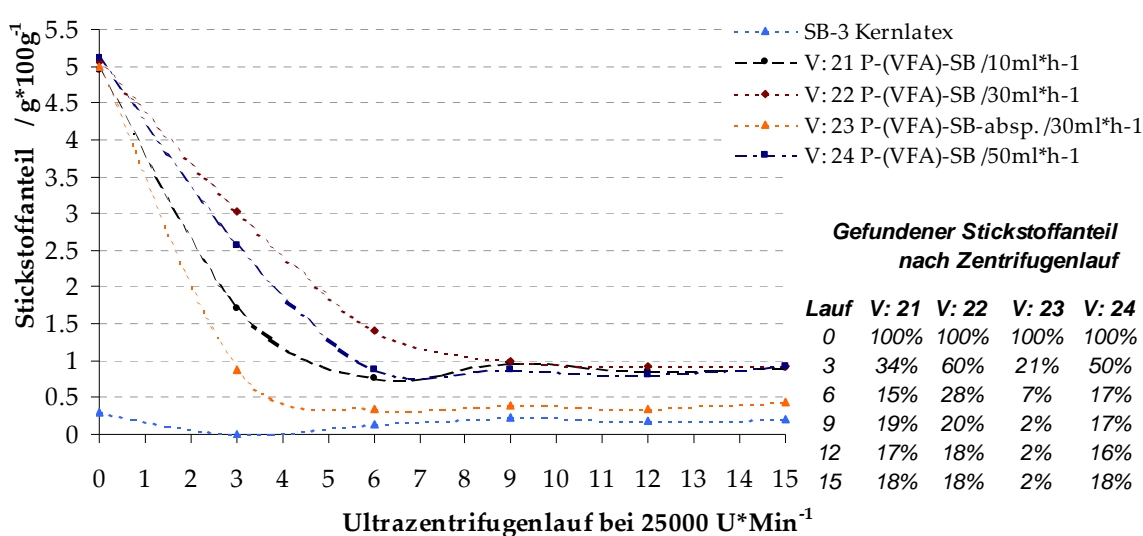


Abbildung 5-32: Bestimmung des kovalent gebundenen P-(VFA)-Anteil auf dem SB-3-Kernpartikeln mit Hilfe der Ultrazentrifuge (25000 U*Min⁻¹ mit 4 h pro Lauf). Analyisierte Kern-Schale-Dispersionen synthetisiert nach dem kontinuierlichen Verfahren und einer adsorbierten Blindprobe (V: 23 P-(VFA)-SB-absp.) sowie die ursprünglichen SB-3-Kernpartikel.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Dosiergeschwindigkeit der Monomer/Initiator Lösung während der Pfpfropfungpolymerisation keine nennenswerten Auswirkungen auf den kovalent gebundenen Schalenpolymeranteil hatten. Die drei gepfropften Dispersionen und auch die Dispersion V: 20 P-(VFA)-SB (Abschnitt 5.7.3) wiesen einen nahezu identischen Stickstoffanteil zwischen 17 und 18 % der Ausgangskonzentration auf und belegten dadurch die gute Reproduzierbarkeit des kontinuierlichen Pfpfropfungsverfahrens. Die Blindprobe zeigte die nahezu vollständige Abtrennung des adsorbierten Schalenpolymeranteils. Lediglich 6 % des anfänglichen Stickstoffanteils (ohne Abzug des SB-3 Blindwertes) wurden nach der Analyse wiedergefunden.

Von der ursprünglichen gefropften Dispersion V: 22 P-(VFA)-SB und der adsorbierten Blindprobe V: 23 P-(VFA)-SB wurden SEM-Aufnahmen angefertigt, um einen visuellen Vergleich zu erhalten.

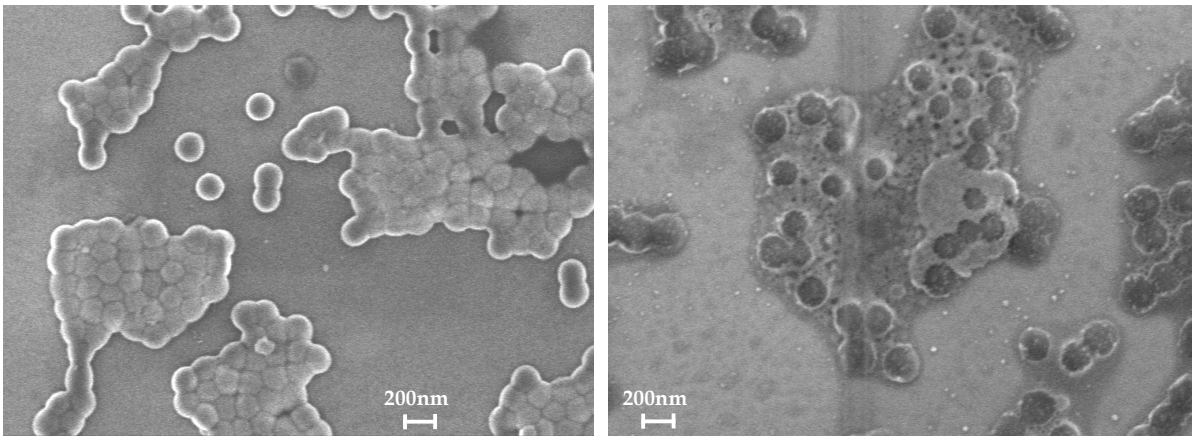


Abbildung 5-33: Vergleich der gefropften Kern-Schale-Dispersion V: 22 P-(VFA)-SB (linkes Bild) mit der adsorbierten Blindprobe V: 23 P-(VFA)-SB (rechtes Bild)

Der Unterschied zwischen der gefropften (Abbildung 5-33, linkes Bild) und der adsorbierten Probe (Abbildung 5-33, rechtes Bild) ist deutlich zu erkennen. Die adsorbierte Probe erscheint in der SEM-Aufnahme als ein ungleichmäßigen Gemisch von zwei verschiedenen Substanzen, während die Kern-Schale-Probe eine Verteilung homogener Partikel darstellt. Domänen aus zwei verschiedenen Substanzen, wie sie in der adsorbierte Probe auftreten, wurden in der Kern-Schale-Dispersion nicht gefunden. Ein weiterer Aspekt, der den Grad der Pfropfung beeinflusst, ist das eingesetzte Kern/Schale-Verhältnis. Ist der Kernanteil größer als der Schalenanteil, stehen mehr reaktive Zentren zur Verfügung, welche für eine Pfropfungsreaktion genutzt werden. Umgekehrt müsste der kovalent gebundene Schalenanteil sinken, wenn das eingesetzte Schalenpolymer im Verhältnis zum Kernpartikel im großen Überschuss vorliegt. Zudem beeinflusst das eingesetzte Schalenpolymer mit seinen Copolymerisationseigenschaften den kovalent gebundenen Anteil auf den Kernpartikel (SB-1, SB-3 und SB-5). Auch die eingesetzte Initiatormenge, welche die Anzahl aktiver Ketten in einer Polymerisation steuert, und der Polybutadienanteil im Kernpartikel stellen weitere Faktoren dar, welche den Pfropfungsgrad steuern.

5.7.5. Variation des Schalenpolymers, des Kerns und der Initiatorkonzentration während der Batch-Swelling-Synthese

Um eine weitere Erhöhung des kovalent gebundenen Schalenpolymeranteils zu erreichen, wurden für die folgenden *Batch-Swelling*-Synthesen neben dem SB-3-Kernpartikel (30 % Polybutadien im Kernlatex) der SB-5-Kernpartikel (60 % Polybutadien im Kernlatex) verwendet. Neben dem hydrophilsten Vertreter der N-Vinylamide, N-Vinylformamid, wurden auch N-Methyl-N-Vinylacetamid sowie Copolymere der genannten N-Vinylamide als Schalenpolymer verwendet. Das Kern/Schale-Verhältnis wurde zugunsten des Schalenpolymers (50 w%) erhöht, um dessen Auswirkung zu studieren. Insgesamt wurden drei Versuchsreihen mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen (1,0 mol%, 0,5 mol%, und 0,25 mol%) durchgeführt. Die Synthese der Partikel erfolgte nach dem *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren (Tabelle 5-17).

Tabelle 5-17

Kern-Schale-Systeme synthetisiert mit Hilfe der *Batch-Swelling*-Polymerisation (Temp. 70 °C).

ID	MNVA / w%	VFA / w%	SB-Latex / w%	V-50* / mol%
V: 25 P-(MNVA)-SB	50	-	3 50	1
V: 26 P-(MNVA)-SB	50	-	5 50	1
V: 27 P-(VFA)-SB	-	50	3 50	1
V: 28 P-(VFA)-SB	-	50	5 50	1
V: 29 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	3 50	1
V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5 50	1
V: 31 P-(MNVA)-SB	50	-	3 50	0,5
V: 32 P-(MNVA)-SB	50	-	5 50	0,5
V: 33 P-(VFA)-SB	-	50	3 50	0,5
V: 34 P-(VFA)-SB	-	50	3 50	0,5
V: 35 P-(VFA)-SB	-	50	5 50	0,5
V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	3 50	0,5
V: 37 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5 50	0,5
V: 38 P-(MNVA)-SB	50	-	3 50	0,25
V: 39 P-(MNVA)-SB	50	-	5 50	0,30
V: 40 P-(VFA)-SB	-	50	3 50	0,25
V: 41 P-(VFA)-SB	-	50	5 50	0,25
V: 42 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	3 50	0,25
V: 43 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5 50	0,25
V: 44 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5 50	0,25

* bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil

Die Bestimmung des kovalent aufgepfropften Polymeranteils auf den SB-Kernen wurde wiederum mit Hilfe der Ultrazentrifuge durchgeführt. Hierbei wurde der feste

Polymerrückstand nach dem Zentrifugenlauf vom Serum abgetrennt, getrocknet und der Stickstoffgehalt des Sediments bestimmt. Der Wert des nullten Zentrifugenlaufs entspricht dem bestimmten Stickstoffanteil der unaufgearbeiteten Dispersion. Es wurde bereits in den vorangegangenen Versuchen gezeigt, dass der nicht kovalent gebundene Schalenpolymeranteil durch den Einsatz der Ultrazentrifuge abgetrennt wurde und der gefundene Stickstoff dem gebundenen Schalenpolymeranteil entspricht. Aus diesem Grund wurde der Polymerrückstand des Serums nicht weiter analysiert (Abbildung 5-34).

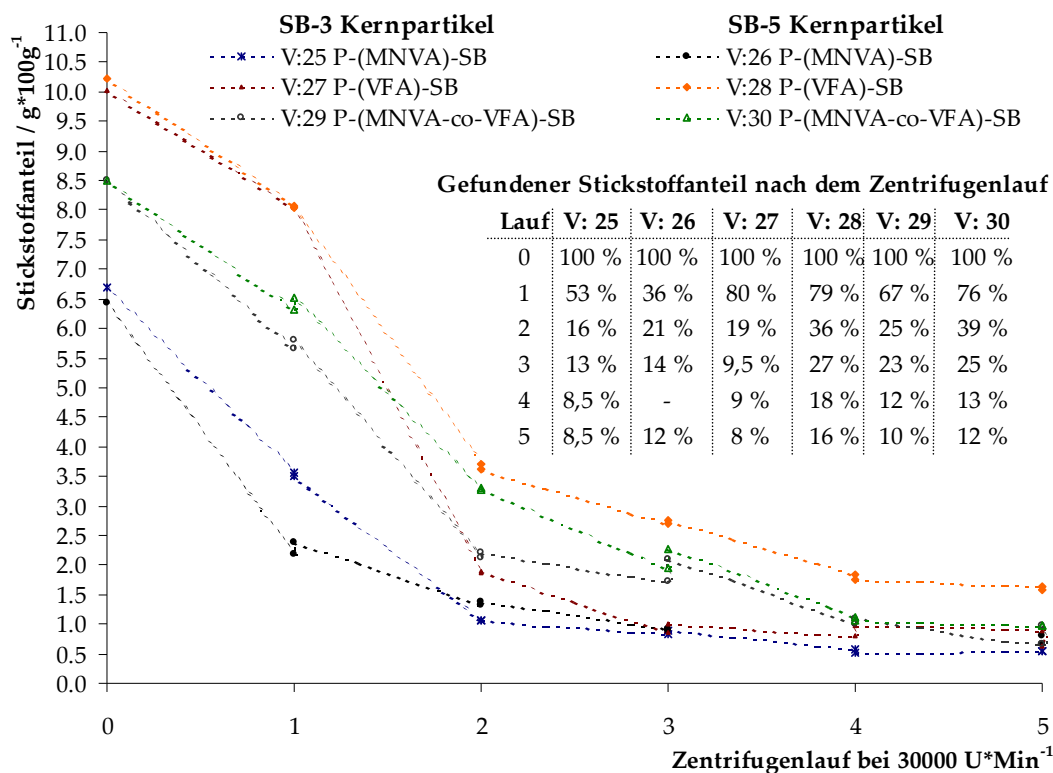


Abbildung 5-34: Bestimmung des kovalent gebundenen Schalenpolymeranteils auf den SB-Kernpartikeln (3 und 5) mit Hilfe der Ultrazentrifuge (30000 U*Min⁻¹ / 45 Min pro Lauf). Analytierte Kern-Schale-Dispersionen synthetisiert nach dem *Batch-Swelling*-Verfahren bei einem Kern/Schale-Verhältnis von 1:1.

Der vorhandene Stickstoffanteil der ursprünglichen Dispersionen ist in den Proben mit einer reinen P-(MNVA)-Schale am niedrigsten, gefolgt von den Copolymeren und der P-(VFA)-Schale mit den höchsten Stickstoffanteil im Sediment. Nach dem ersten Zentrifugenlauf wurden bereits deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Schalenpolymeren erkannt. Der gefundene Stickstoff der reinen P-(MNVA)-Schale lag lediglich bei 45 %, gefolgt von der Copolymerschale mit 71 %, und die P-(VFA)-Schale

wies den höchsten Stickstoffanteil von 80 % auf. Dieser Trend wurde auch nach dem fünften Zentrifugenlauf bestätigt. Der kovalent gebundene Polymeranteil verringerte sich bei dem Einsatz eines hydrophoberen Schalenpolymers.

Der Einsatz des SB-5-Kernpartikels (60 % Polybutadien im Kernpartikel) mit einem doppelt so hohen Polybutadienanteil im Kern wie der SB-3-Kernpartikel zeigte in allen Analysen auch eine deutliche Erhöhung des kovalent gebundenen Schalenpolymeranteils. Allerdings stieg die Effektivität der Pfropfungsreaktion nicht über 16 %, so dass sich vermutlich der überwiegende Polybutadienanteil im Inneren des Kerns befindet. Dieser wird durch sterische Hinderungen im Kernpartikel während der Pfropfungsreaktion schwerer erreicht. Darüber hinaus beeinflussten das Kern/Schale-Verhältnis ebenfalls die Effektivität der Pfropfungsreaktion. Der Versuch V: 19 P-(VFA)-SB (Abschnitt 5.7.3. /Kern/Schale = 3:1) ergab einen kovalent gebundenen Anteil von 15 %, und der Versuch V: 27 P-(VFA)-SB (Kern/Schale = 1:1) ergab unter gleichen Versuchsbedingungen lediglich einen kovalent gebundenen Anteil von 8 %.

Es zeigte sich, dass die Kern-Schale-Dispersionen mit sinkender Initiatorkonzentration immer stabiler wurden und eine Sedimentation der Partikel lediglich in der ersten Versuchsreihe vollständig erreicht werden konnte. Die Sedimentation der Dispersion V: 31 P-(MNVA)-SB und V: 32 P-(MNVA)-SB (0,5 mol% V-50 während der Batch-Synthese) gelang nur unvollständig nach der drei- bis fünffachen Laufzeit ($30000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$). Der gefundene Schalenpolymeranteil in diesen Dispersionen lag bei 12 % (V: 31 P-(MNVA)-SB) bzw. bei 34 % (V: 34 P-(VFA)-SB), wobei diese Werte keine exakten Aussagen zulassen, da eine vollständige Separation des Sediments vom Serum auch nach dem fünften Zentrifugenlauf nicht möglich war. Die Dispersionen der Versuchsreihe mit 0,25 mol% Initiator (V: 38 P-(MNVA)-SB bis V: 44 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB) erwiesen sich als noch stabiler, so dass keine Separation mit der Ultrazentrifuge möglich war. Aus diesem Grund wurde auf die Analyse der restlichen Dispersionen verzichtet. Stattdessen wurde der Trockenrückstand der Dispersion V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB aus der zweiten Versuchsreihe (0,5 mol% Initiator) mit einer Copolymerschale mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Auch die Untersuchungen zeigten im Vergleich zur ursprünglichen SB-3-Kerndispersion eine Partikelgrößenzunahme der Latexpartikel (Abbildung 5-35).

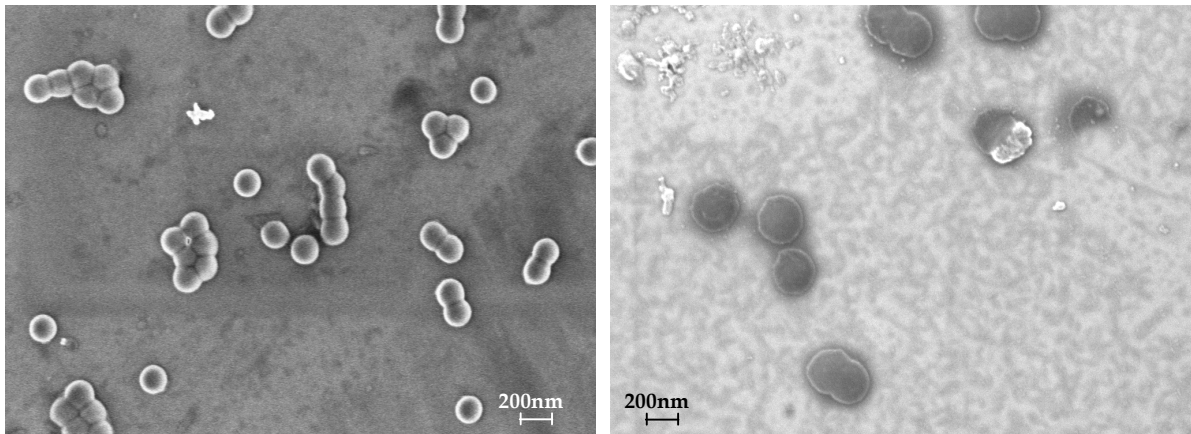


Abbildung 5-35: SEM-Aufnahme der ursprüngliche SB-3-Kernpartikel (linkes Bild) und der Dispersion V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB mit einer Copolymerschale (rechtes Bild).

Am Beispiel der Dispersion V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB wurde die Größenzunahme der Partikelgröße nach der Pfropfungsreaktion nochmals demonstriert (Abbildung 5-35). Zu sehen ist ein deutlicher Größenunterschied von ca. 70 nm zwischen den Partikel vor und nach der Pfropfungsreaktion, was erneut für eine gelungene Kern-Schale-Synthese spricht.

5.8. Zusammenfassung

N-Vinylformamid, N-Methyl-N-Vinylacetamid und deren Copolymere wurden als Schalenpolymer für neuartige Kern-Schale-Partikel mit einem industriellen Poly(styrol-stat.-butadien)-Kern verwendet. Nach der eingehenden Charakterisierung der Kernpartikel mit unterschiedlichen Polybutadienanteilen konnte die Bildung einer Kern-Schale-Struktur durch die Polymeradsorption und die Pfropfungspolymerisation der Poly(N-vinylamide) auf den Kernpartikeln belegt werden. Eine anfänglich auftretende Vergelung der Dispersionen konnte durch den gezielten Zusatz von Lithiumchlorid unterbunden werden. Mit Hilfe von ^1H -MNR-Experimenten wurde neben der Aufhebung der Vergelung durch den Lithiumchloridzusatz auch eine Beschleunigung der Polymerisation nachgewiesen. Die Entstehung einer Kern-Schale-Struktur wurde anhand des Größenzuwachses der Kernpartikel mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung und SEM-Aufnahmen der Partikel eindeutig belegt. In weiterführenden Analysen mit Hilfe einer Ultrazentrifuge wurde der kovalent gebundene Schalenpolymeranteil auf den Partikeln bestimmt. Je nach eingesetzter Kerndispersion,

der Schalenpolymerzusammensetzung und dem Kern/Schale-Verhältnis variierte der kovalent gebundene Schalenpolymeranteil zwischen 15 und 20 %. Trotz dieses relativ geringen kovalent gebundenen Schalenpolymeranteils wurde eine starke Affinität des adsorbierten Schalenpolymers auf den Kernpartikeln nachgewiesen. Es waren insgesamt mehrere Aufreinigungen mit der Ultrazentrifuge ($25000 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$) notwendig, um den adsorbierten vom kovalent gebundenen Schalenpolymeranteil abzutrennen.

Die erfolgreiche Synthese der Kern-Schale-Partikel mit einer Poly(N-vinylamid)-Schale und einen Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel konnte belegt werden. In den nachfolgenden Abschnitten werden die Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel in typischen technische Anwendungsgebieten eingesetzt und deren jeweilige Eignung überprüft. Technische Anwendungsgebiete der Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel könnten die klassischen Bereiche von Kern-Schale-Dispersionen sein, wie die Verwendung der Partikel als polymere Beschichtung. Hierzu werden die filmbildenden Eigenschaften von Poly(N-vinylamid) basierenden Kern-Schale-Partikeln genauer untersucht. Nach gezielter Modifizierung der Poly(N-vinylamid)-Schale zu hochgradig positiv geladenen Partikeln sollen diese als organische Retentionsmittel in der Papierindustrie genutzt werden.

6. Modifizierte Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Dispersionen als Retentionsmittel in der Papierindustrie

6.1. Einführung

Papier besteht neben Zellstofffasern auch aus weiteren speziellen Zusatzstoffen, welche Qualität und Anwendung bestimmen. Zu diesen Zuschlagsstoffen gehören unter anderem Füllstoffe (z.B. Kaolin, Ton, Titandioxid und Calciumcarbonat) und Prozesschemikalien (Stärke, synthetische Polymere, Farbmittel bis 5 %) ^{143-145,159}. Durch die Entwässerung einer Mischung aus Zellulosefasern, Feinstoffen und Füllstoffen formiert sich über einem Endlossieb das Papier. Um diesen Prozess der Entwässerung zu beschleunigen, werden unterschiedliche Retentionsmittel zugesetzt, die zusammen mit den Papierrohstoffen ein Netzwerk aufbauen ¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Durch den Zusatz des Retentionsmittels flockt das System aus und wird während der Filtration besser zurückgehalten (Abbildung 6-1). Hierbei sollte die Filtrationsgeschwindigkeit hoch, d.h. die Entwässerungszeit kurz sein.

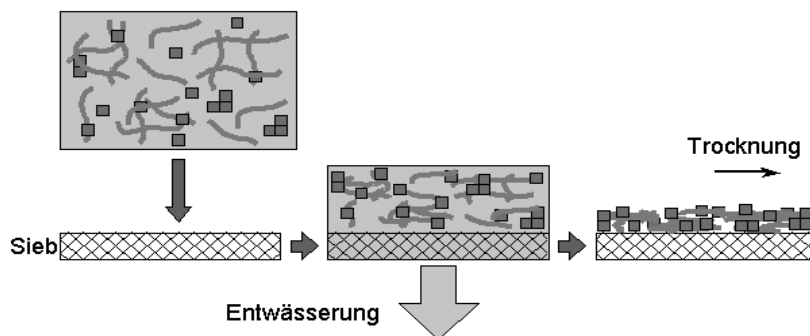


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung des Entwässerungsprozesses (1. Aggregation, 2. Filtration, 3. Trocknung). Quelle: Dr. Rainer Dyllick-Brenzinger BASF-AG.

Retentionsmittel können in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden:

- Anorganische Retentionsmittel ¹⁴⁹
- Retentionsmittel auf Basis modifizierter Naturstoffe ^{150,151,152}
- Synthetisch organische wasserlösliche Polymere ¹⁵¹⁻¹⁵⁷

Im Folgenden soll lediglich auf die Wirkungsweise synthetischer organischer wasserlöslicher Polymere und modifizierter partikulärer Polymere eingegangen werden. Als polymere Retentionsmittel können wasserlösliche kationische, anionische und nichtionische Polymere eingesetzt werden. Die Wirkungsweise hängt von der

Ladungsdichte, der Molmasse und der Polymerkonformation in Lösung ab. Industriell eingesetzte Vertreter sind Polyacrylamid (PAM)^{151-153,155}, Polyethylenimin (PEI)^{153,155}, Polyvinylamin (PVAm)^{153,154}, Polyethylenoxid (PEO)^{155,156} und Polyalkyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC)¹⁵⁷.

6.1.1. Wirkungsweise von Retentionsmitteln

Die Ausflockung einer Rohpapiermischung hängt stark von der Retention und der Entwässerung ab¹⁵⁸. Um diese Zusammenhänge zu verstehen, kann der Papierherstellungsprozess in sechs Prozessschritte eingeteilt werden¹⁵⁹:

1. **Produktion von Zellstofffasern**
2. **Herstellung einer Zellstoff-Suspension**
3. **Mischung der Komponenten**
4. **Filtration der Zellstoff-Suspension**
5. **Pressen der Papierbahn**
6. **Trocknung der Papierbahn**

Die Retentionsmittel werden auf den anionischen Oberflächen der Zellstofffasern bzw. der Füllmittel adsorbiert. Es folgen Zusammenstöße mit anderen Fasern, die sich zu Agglomeraten und schließlich zu einer Flocke zusammenschließen. Bei einer einfachen Betrachtung kann die Flockenbildung durch drei hauptsächlich ablaufende Mechanismen bzw. die Kombination dieser Mechanismen beschrieben werden: den Ladungsneutralisationen sowie dem Mosaik- und Brückenbildungsmechanismus^{160,161}.

6.1.2. Flockungsmechanismen

Die Ladungsneutralisation ist der einfachste Fall der Flockenbildung. Hierzu wird zur Zellstoffsuspension Aluminiumsulfat eingebracht. Es kommt zur Ausbildung von Aluminiumisopolyoxo-Kationen der Summenformel $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, die sich mit den anionischen Fasern zu einer Flocke zusammenlagern¹⁶². Die effektivste Flockenbildung ist bei diesem Mechanismus in der Nähe der Ladungsneutralität zu erwarten.

Nach dem Modell der Mosaikhaftung (Patching) lagern sich kationische Polymere oder kationisch geladene Polymerpartikel räumlich begrenzt an die negativ geladene

Zellstoffoberfläche an. Dadurch entstehen auf den Fasern positiv geladene Domänen, die mit weiteren Fasern durch elektrostatische Anziehung wechselwirken können¹⁶³.

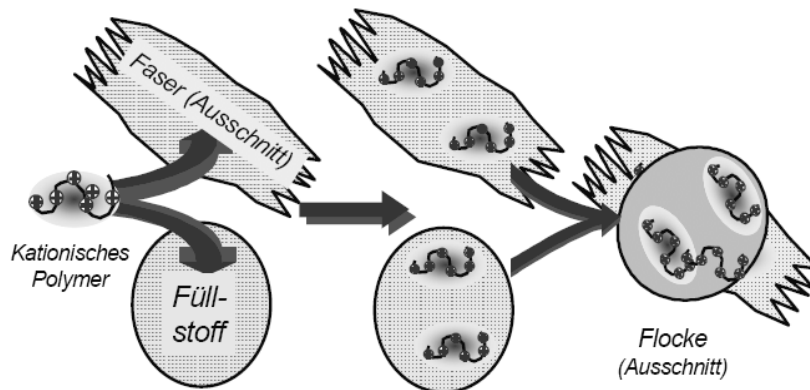


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Flockenbildung nach dem Mosaikmechanismus (nicht maßstabsgetreu)¹⁶⁴.

Flockenbildungen nach diesem Mechanismus treten vorwiegend bei Polymeren oder polymeren Partikeln mit hohen Ladungsdichten und niedrigen bis mittleren molaren Massen auf. Die Bildung von Faserflocken nach diesem Mechanismus wird durch die Scherung des Systems stark behindert, da eine geometrisch günstige Annäherung eingeschränkt wird. Kommt es zur Ausbildung einer Flocke, ist diese sehr kompakt und gegenüber den Scherkräften relativ stabil.

Der Mosaikmechanismus ist sehr anfällig gegenüber Überdosierungen des Retentionsmittels. Bei einer Überdosierung folgt eine Umladung des Systems. In diesem Fall kommt es zur erneuten Zunahme gleichnamiger Ladung, und die Suspension gewinnt durch die Abstoßungseffekte an Stabilität.

Der **Brückenbildungsmechanismus** (Bridging) lässt sich besonders gut auf hochmolekulare Polymere mit geringer Ladungsdichte anwenden^{163,165}. Die langkettigen Makromoleküle werden durch Wasserstoffbrücken oder über elektrostatische Wechselwirkungen an der Faseroberfläche fixiert. Nicht adsorbierte, freie Abschnitte der Polymerkette können in Form von „loops“ oder „tails“ in die Zellstoff-Suspension ragen und mit anderen Fasern in Wechselwirkung treten.

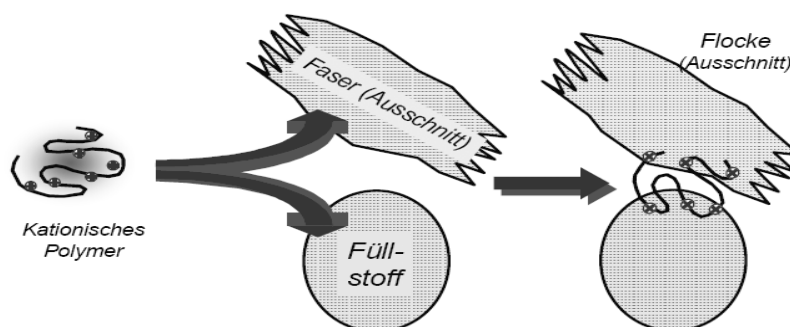


Abbildung 6-3: Schematische Darstellung der Flockenbildung nach dem Brücken-Mechanismus (nicht maßstabsgetreu)¹⁶⁴.

Die meist voluminösen Flocken, die nach diesem Mechanismus gebildet wurden, sind anfällig gegenüber Scherkräften¹⁶⁶. Die Zerstörung der Flocken durch Scherkräfte hat zur Folge, dass danach keine neuen Flocken mehr gebildet werden. Der Grund liegt in den anfangs locker adsorbierten Polymerketten an der Faseroberfläche, die nach der Scherung in eine dichtere Konformation übergehen. Diesen Übergang in eine dichtere Konformation ist ebenfalls zeitabhängig. Daraus resultiert bei dieser Methode ein Zeitoptimum für die Dosierdauer des Retentionsmittels.

Bei Flockungsvorgängen nach dem Brückenmechanismus besteht deshalb die Gefahr der Überdosierung des Retentionsmittels. Tritt dieser Fall ein, wird die Formation (Gleichmäßigkeit des Blattes) schlechter, was sich in einer größeren Ungleichmäßigkeit der optischen Dichte („Wolkigkeit des Blattes“) äußert¹⁶⁷.

In realen Systemen tritt keiner der genannten Mechanismen alleine auf. Vielmehr liegt eine Kombination der einzelnen Mechanismen vor, die auch in den Dualsystemen wiederzufinden sind.

6.1.3. Duale Flockungssysteme

Duale Systeme sind Kombinationen aus mindestens zwei verschiedenen Hilfsmitteln, die sich in ihrer Wirkungsweise gegenseitig ergänzen^{165,168,169}. Es wird zwischen drei verschiedenen Typen unterschieden^{170,171}:

Type 1: Kombination von allein wirksamen Komponenten

Type 2: Kombination wirksamer mit weniger bzw. unwirksamen Komponenten

Type 3: Kombination von allein unwirksamen Komponenten

Duale Systeme können gegenüber einem Einkomponenten-Systemen deutlich effektiver sein und positive Eigenschaften durch die synergetische Wirkung der eingesetzten Substanzen verstärken. *Duale Polymersysteme*^{171,172} (auch als klassisches Dualsystem bezeichnet) werden von den *Mikropartikelsystemen*^{171,172} unterschieden. Das duale Polymersystem entwickelte sich aus der Kombination von verschiedenen wasserlöslichen Polymeren¹⁵¹⁻¹⁵⁷. Typische Polymerkombinationen sind beispielsweise Polyethylenimin und kationisches Polyacrylamid sowie Polyethylenimin und anionisches Polyacrylamid. In Mikropartikelsystemen werden wasserlösliche Polymere mit kolloidalen, anorganischen Partikeln (meist Bentonit oder Silica) im Mikro- oder Nanometerbereich kombiniert. Der duale Flockungsmechanismus ergibt sich aus der Kombination der zuvor diskutierten Mechanismen (Abbildung 6-4).

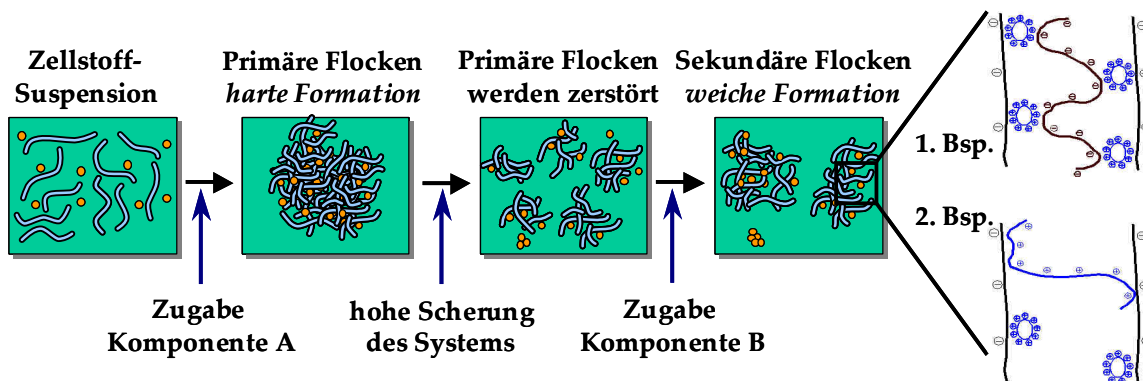


Abbildung 6-4: Allgemeine schematische Darstellung der Wirkungsweise der Dualen Retentionsmittel (Polymersysteme und Mikropartikelsysteme / nicht maßstabsgetreu)¹⁵⁹. 1. Bsp. Polyethylenimin und kationisches Polyacrylamid 2. Bsp. Polyethylenimin und anionisches Polyacrylamid.

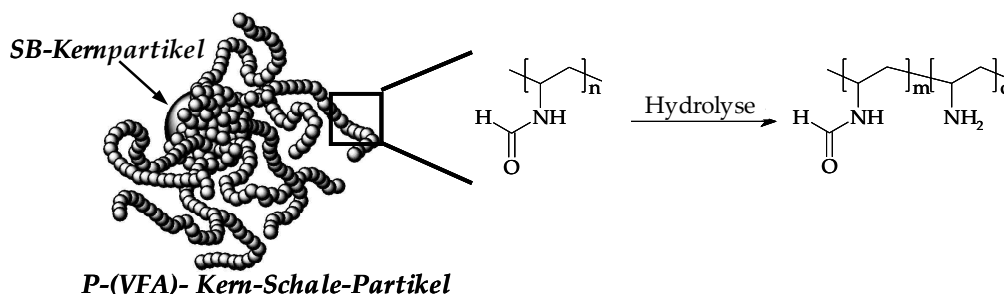
Die erste Komponente des jeweiligen dualen Systems wird zur Zellstoff-Suspension gegeben. Es folgt eine primäre Flockung nach dem Mosaik- oder dem Brücken-Mechanismus. Die entstandenen Flocken sind sehr voluminös, und die Komponenten können inhomogen verteilt sein. Durch die Einwirkung hoher Scherkräfte werden die primären Flocken zu kleineren zerschlagen. Im Anschluss folgt die Zugabe der zweiten Komponente. Im Falle der Mikropartikelsysteme würde diese Komponente den kolloidalen Partikeln (Bentonit, Silica etc.) entsprechen und im klassischen Dualsystem (Polymersystem) der zweiten Polymerkomponente. Die zweite Komponente kann je nach Beschaffenheit entweder erneut an die Faser anknüpfen oder die Domänen der ersten Komponente miteinander verbinden (1. Bsp. und 2. Bsp. in der Abbildung 6-4). Es bilden

sich sekundäre Flocken mit einer weichen Formation aus, welche die Retention und die Papierformation positiv beeinflussen.

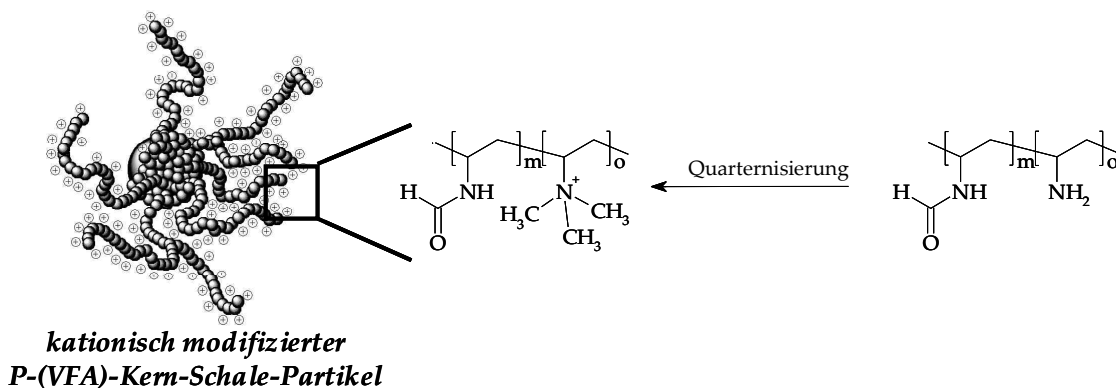
Klassische Mikropartikelsysteme enthalten anorganische Kolloide, die die Eigenschaften des erhaltenen Papiers (wie die Bedruckbarkeit) negativ beeinflussen. Durch die gezielte Modifizierung der Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel aus dem vorangegangenen Kapitel wurde versucht die anorganische Komponente des Mikropartikelsystems durch organische polymere Partikel zu ersetzen.

6.2. Bildung eines organischen, polymeren Mikropartikelsystems

Für die Entwicklung eines organischen polymeren Mikropartikelsystems wurden modifizierte Kern-Schale-Partikel mit einer Poly(N-vinylamid)-Schale und einem Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kern verwendet. Ausgehend von diesen Kern-Schale-Partikeln wurde das Schalenpolymer (P-(VFA)) zum Polyvinylamin hydrolysiert (Schema 9) und durch eine anschließende Quarternisierung in ein kationisches, polymeres Mikropartikel überführt (Schema 10).



Schema 9: Hydrolyse des Schalenpolymers Poly(N-vinylformamid) zum Polyvinylamin (Schematische Darstellung).



Schema 10: Modifizierung zum kationischen Mikropartikel durch die Quarternisierung des Polyvinylamins (Schematische Darstellung).

Durch die gezielte Teilhydrolyse der Partikel wären zudem ein Mikropartikel mit einer einstellbaren kationischen Oberflächen zugänglich. Nach der Aufreinigung der quarternisierten Kern-Schale-Dispersionen wären die kationischen Mikropartikel als Retentionsmittel einsetzbar. Neben der retendierenden Wirkung dieser kationischen Mikropartikel könnten auch andere positive Modifizierungen des Papiers erreicht werden. Zum Beispiel weisen die meisten klassischen Tinten anionische Ladungen auf. Durch die kationischen Mikropartikel würde die Haftung der Tinte auf der Oberfläche erhöht und die Bedruckbarkeit des Papiers würde so gesteigert¹⁷³⁻¹⁷⁶.

Die Hydrolyse des P-(VFA)-Schalenpolymers kann sowohl im alkalischen als auch im sauren Milieu durchgeführt werden^{28,42}. Um die optimale Hydrolysemethode zu ermitteln, wurden Vorversuche mit unterschiedlichen Kern/Schale-Verhältnissen durchgeführt.

6.3. Voruntersuchungen zur Modifizierung des Schalenpolymers

6.3.1. Hydrolyseversuche des Schalenpolymers

Die Entwicklung kationisch geladener Mikropartikel auf der Basis der Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel setzt eine mögliche Modifizierung des Schalenpolymers voraus. *L. Gu et al.* ^{28,42} beschrieben in ihren Arbeiten die saure bzw. alkalische Hydrolyse des P-(VFA)s zum Polyvinylamin. In den nachfolgenden Vorversuchen wurde diese Hydrolysereaktion aufgegriffen und auf die Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Partikel übertragen. Würde die saure Hydrolyse gelingen, so könnten nach der Hydrolyse direkt kationische Mikropartikel erhalten werden. Die Bildung dieser Mikropartikel mit Hilfe der alkalischen Hydrolyse wäre durch eine nachfolgende Quarternisierungsreaktion der primären Aminogruppen ebenfalls möglich.

Für die Partikelsynthese (V: 45 P-(VFA) bis V: 47 P-(VFA)) wurde das bereits bekannte *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren verwendet. Der Schalenpolymeranteil der synthetisierten Partikel variierte von 81,5 w% (V: 45 P-(VFA)) bis auf 67,6 w% (V: 47 P-(VFA)). Zudem wurden unterschiedliche Initiatorkonzentrationen verwendet, um die Auswirkung dieser Faktoren abschätzen zu können (Tabelle 6-1).

Die erhaltenen Dispersionen wurden mit Hilfe der Membranfiltration aufgearbeitet und die Partikelgrößenverteilung gemessen. Anschließend wurde das Volumen der aufgearbeiteten Dispersionen halbiert. Durch den Zusatz von NaOH (P-(VFA):NaOH =

1:1) wurde die erste Hälfte der aufgearbeiteten Dispersionen bei 80 °C alkalisch hydrolysiert. Die zweite Hälfte wurde mit HCl (P-(VFA):HCl = 1:1) sauer gestellt und ebenfalls bei 80 °C hydrolysiert.

Tabelle 6-1

Vorversuche zur Partikelmodifizierung.

Identifikation	Kernpolymer	P-(VFA)-Schale		Initiator V-50	
		/ w%	/ mmol		/ w%
V: 45 P-(VFA)	SB-1	18,5	40,14	81,5	0,49
V: 46 P-(VFA)	SB-1	23,6	29,44	76,4	0,72
V: 47 P-(VFA)	SB-1	32,4	19,01	67,6	1,14

*Polymerisiert bei 80 °C unter Zusatz von LiCl über einen Zeitraum von 20 Stunden.

Nach der Reaktionszeit zeigte sich, dass die sauer hydrolysierten Dispersionen vollkommen kollabiert waren. Dies könnte mit der anionischen Kernpartikelstabilisierung zusammenhängen, da während der kationischen Schalenfunktionalisierung der isoelektrische Punkt des Systems überschritten werden musste. Ist die Geschwindigkeit dieser Schalenmodifizierung nur moderat, würde dies die vollkommen kollabiert Dispersion erklären. Durch die Einstellung der Kerndispersion (SB-I-Latex) auf pH = 2 konnte diese These belegt werden. Es zeigte sich bereits beim Zutropfen der Säure, dass die Dispersion instabil wurde und nach etwa einer Stunde vollkommen kollabiert.

Auch die alkalisch hydrolysierten Dispersionen zeigten einen geringen Polymerausfall, welche durch die Filtration der Dispersion entfernt wurde. Die filtrierte Dispersionen wurden mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung vermessen und mit den Daten vor der Hydrolyse verglichen (Abbildung 6-5).

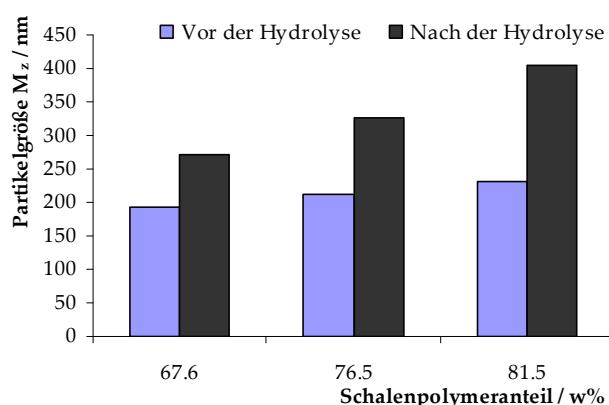


Abbildung 6-5: Partikelgrößenverteilung der modifizierten Kern-Schale-Dispersionen (V: 45 P-(VFA) bis V: 47 P-(VFA)) vor und nach der alkalischen Hydrolyse.

Die Partikelgrößenverteilungen der drei Dispersionen (V: 45 P-(VFA) bis V: 47 P-(VFA)) zeigten nach der alkalischen Hydrolyse eine deutliche Verschiebung zu größeren Partikelverteilungen und enthielten Agglomerate. Wie bereits erwähnt, fiel während der Hydrolysereaktion teilweise Polymer aus, die den Partikelgrößenzuwachs erklären würde. Eine andere naheliegende Erklärung wäre die Änderung des hydrodynamischen Radius durch die Schalenmodifizierung des P-(VFA)s zum P-(VAm). Die generierten Polyvinylamin-Gruppen könnten, bedingt durch die höhere Hydrophilie, den Partikelgrößenzuwachs erklären. Die Kombination beider Phänomene ist jedoch die wahrscheinlichste Erklärung.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse der Vorversuche wurde die alkalische Hydrolyse der Poly(N-vinylamide) mit Hilfe von kinetischen Untersuchungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie genauer studiert, um für die geplante Partikelmodifizierung optimale Versuchsbedingungen zu schaffen.

6.3.2. Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von P-(MNVA) und P-(VFA) mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Zu Beginn des vorangegangenen Kapitels wurden verschiedene Kern-Schale-Dispersionen mit einer Schale aus Poly-(N-Vinylformamid), Poly-(N-methyl-N-vinylacetamid) sowie dem Copolymer der beiden Substanzen synthetisiert. Da sowohl die Homopolymer- als auch die Copolymerschale für die mögliche Schalenmodifizierung in Frage kommen, wurden die kinetischen Untersuchungen sowohl mit P-(VFA) als auch mit P-(MNVA) durchgeführt. Die Synthese der Homopolymere erfolgte radikalisch in einer 10 w% wässrigen Lösung unter Verwendung von 0,1 mol% V-50. Um Verunreinigungen der Polymere auszuschließen, wurden diese mehrfach aus Aceton umgefällt und die Reinheit mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Die kinetischen Untersuchungen wurden mit deuterierten Polymerstammlösungen ($0,48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ P-(VFA) und $0,58 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ P-(MNVA)) durchgeführt. Die polymeranaloge Hydrolyse wurde mit einer deuterierten Natriumhydroxid-Lösung ($0,48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOD) bei verschiedenen Temperaturen (50-90 °C) durchgeführt.

Zur Durchführung der Experimente wurden die Polymerstammlösungen direkt vor der Messung mit NaOD-Lösung in äquivalenten Mengen (Einwegspritze) dosiert und

homogenisiert. Danach wurde nach definierten Zeitintervallen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Jeder Datenpunkt in den nachfolgenden Grafiken (Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7) stellt somit $^1\text{H-NMR}$ -Experiment dar. Zur Berechnung des Hydrolysegrades des P-(MNVA) wurde das Signal der N- CH_3 -Gruppe (chemische Verschiebung 3,3 ppm) als Kalibrierungspeak verwendet. Mit der Abnahme des Signals der Acetylgruppe (chemische Verschiebung 1,5 bis 2,5 ppm) mit fortschreitender Hydrolyse, wurde über das Verhältnis mit dem Kalibrierungspeak, der Hydrolysegrad berechnet (Abbildung 6-6).

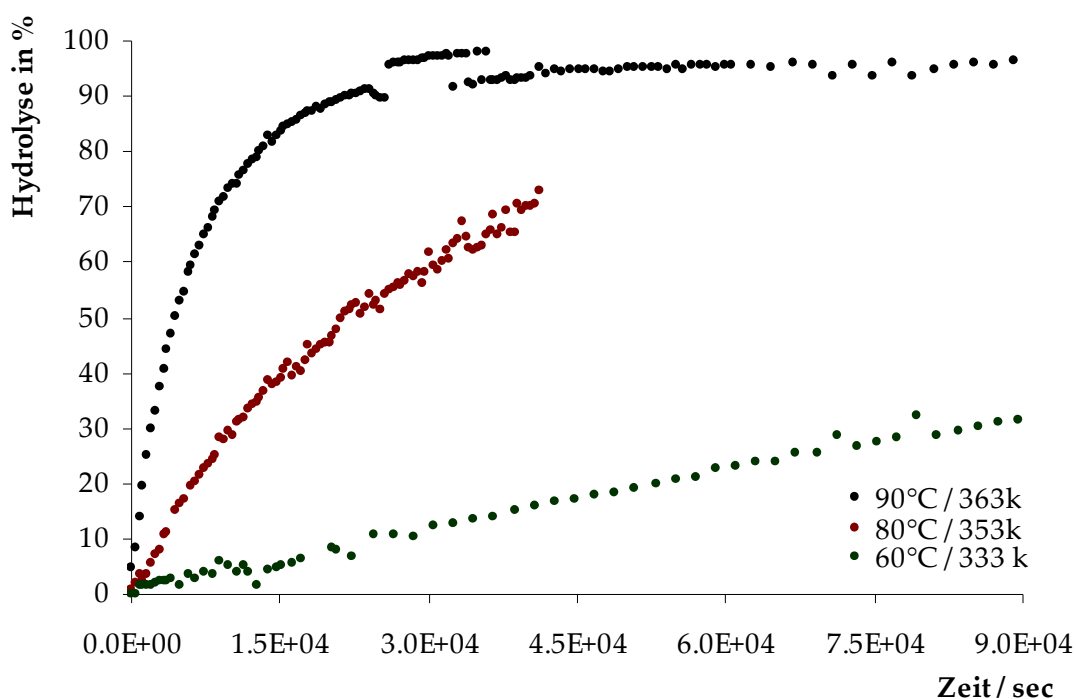


Abbildung 6-6: Hydrolyseversuche mit Poly(N-methyl-N-vinylacetamid) bei 60, 80 und 90 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden. Verhältnis von Polymer zu NaOD = 1:1 (vollständige Hydrolyse).

Analog zu den Hydrolyseversuchen des P-(MNVA)s wurde die Hydrolyse des P-(VFA)s aufgenommen. Aus der Abnahme des Aldehyd-Signals (chemische Verschiebung 7-9,5 ppm) konnte bei diesen Experimenten der Hydrolysegrad bestimmt werden (Abbildung 6-7).

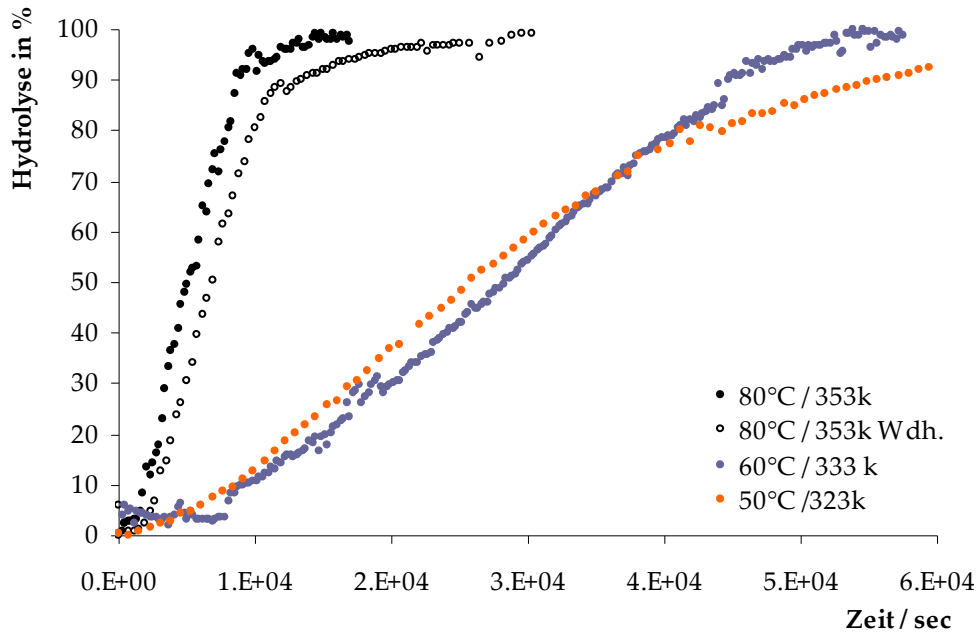


Abbildung 6-7: Hydrolyseversuche mit Poly(N-vinylformamid) bei 50, 60 und 80 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden. Verhältnis von Polymer zu NaOD = 1:1 (vollständige Hydrolyse).

Anhand der Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 wurde gezeigt, dass sowohl das P-(MNVA) als auch das P-(VFA) durch den Zusatz von NaOD alkalisch hydrolysiert werden konnten. Der Vergleich der P-(MNVA)- und der P-(VFA)-Hydrolysekurven unter gleichen Bedingungen zeigte eine deutlich schnellere Hydrolyse des P-(VFA)s. Dies könnte bei einer späteren Modifizierung von Partikeln mit einer Copolymerschale gezielt genutzt werden, um unterschiedlich stark geladene Oberflächen zu erhalten. Aus dem linearen Anstieg der Hydrolysekurven in den Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion bestimmt (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysereaktion von P-(MNVA) und P-(VFA).

P-(MNVA)	60 °C	80 °C	90 °C
k / L*mol ⁻¹ *s ⁻¹	0,359*10 ⁻³	2,747*10 ⁻³	9,061*10 ⁻³
P-(VFA)	50 °C	60 °C	80 °C
k / L*mol ⁻¹ *s ⁻¹	2,270*10 ⁻³	2,505*10 ⁻³	1,122*10 ⁻³

Durch die Auftragung von $\ln(k)$ gegen die Temperatur wurde für beide Polymere eine Gerade erhalten (Abbildung 6-8). Anhand einer linearen Regression wurden auf diese Weise die Geschwindigkeitskonstanten für weitere Temperaturen bestimmt.

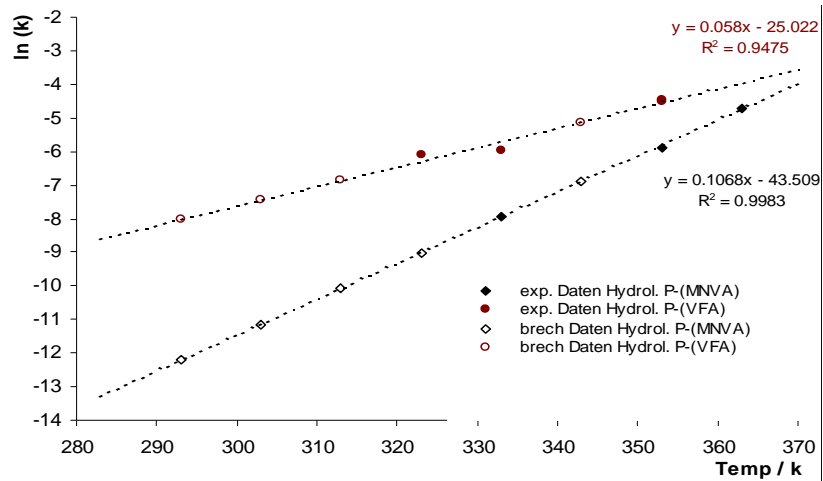
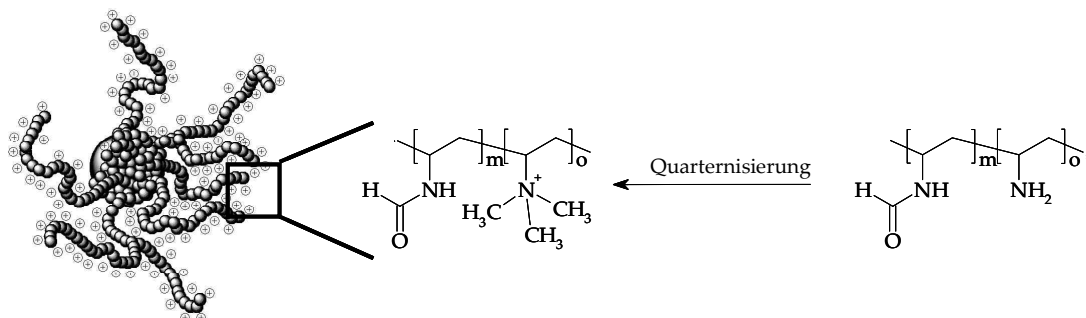


Abbildung 6-8: Experimentelle und berechnete $\ln(k)$ -Werte zur Hydrolyse der Poly(N-vinylamide).

Die Aktivierungsenergie für die Hydrolyse des P-(MNVA)s wurde mit Hilfe des Arrheniusplots zu $E_a = 92,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt. Für die Hydrolyse des P-(VFA)s wurde eine Aktivierungsenergie von $50,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet.

6.4. Modifizierung der Kern-Schale-Partikel zu kationischen Mikropartikeln

Die durchgeführten Vorversuche belegten eine mögliche Schalenmodifizierung mit Hilfe der alkalischen Hydrolyse der Partikel. Für den Einsatz dieser Partikel als Retentionsmittel ist allerdings eine weitere Partikelmodifizierung notwendig um eine kationische Oberfläche zu generieren. Um dies zu realisieren, wurden die freien primären Aminogruppen durch eine Quarternisierungsreaktion in tertiäre, geladene Aminogruppen überführt (Schema 10).



**kationisch modifizierter
P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel**

Schema 10: Modifizierung zum kationischen Mikropartikel durch die Quarternisierung des Polyvinylamins (Schematische Darstellung).

Es existieren mehrere Möglichkeiten zur Durchführung der Quarternisierungsreaktion. Die gängigsten Methoden sind die Umsetzung der Aminogruppe mit Dimethylsulfat (DMS) oder mit Methyljodid (CH_3I). Beide Möglichkeiten kamen in einem Testversuch zum Einsatz.

Hierzu wurde eine Kern-Schale-Dispersion (V: 48 P-(VFA)) nach dem *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren synthetisiert (Tabelle 6-1). Die Dispersion V: 48 P-(VFA) (Schalenpolymeranteil = 60 w%) wurde mit Natronlauge analog zu den Vorversuchen alkalisch hydrolysiert und die Partikelgrößenverteilung bestimmt.

Tabelle 6-3

Vorversuche zur Partikelmodifizierung.

Identifikation	Kernpolymer		P-(VFA)-Schale		Initiator V-50 / mol%
	SB-1	/ w%	/ mmol	/ w%	
V: 48 P-(VFA)-SB	SB-1	60	140	40	1,1

*Polymerisiert bei 80 °C unter Zusatz von LiCl über einen Zeitraum von 20 Stunden.

Danach wurde die Dispersion aufgereinigt (Membranfiltration) und erneut in der dynamischen Lichtstreuung vermessen. Die ermittelte Partikelgröße von 260 nm war vergleichbar mit der nichtaufgearbeiteten Dispersion (255 nm). Nach dem Aufreinigen wurde die hydrolysierte Dispersion geteilt. Die eine Hälfte wurde mit Dimethylsulfat (DMS) umgesetzt und die andere mit Methyljodid (CH_3I). Beide Dispersionen kollabierten teilweise nach der Quarternisierung, so dass keine genaue Bestimmung der Partikelgrößenverteilung möglich war. Trotz der enthaltenen Agglomerate wurden die quarternisierten Ansätze nach der Aufreinigung mit Hilfe der Polyelektrolyttitration analysiert. Beide Dispersionen wiesen eine kationische Oberflächenladungen auf ($1,5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ DMS; $1,7 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ CH_3I bei einer Partikelgröße von ca. 500-550 nm). Der direkte Vergleich mit der ursprünglichen SB-I-Kerndispersion ($0,165 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einer Partikelgröße von 160 nm) belegte einen Anstieg der kationischen Ladung um den Faktor 10. Die beiden Methoden der Quarternisierung (mit DMS und CH_3I) unterschieden sich in der Oberflächenladungen lediglich um $0,2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ und waren somit untereinander vergleichbar. Die mit DMS quarternisierte Dispersion zeigte nur eine unzureichende Stabilität, da bereits nach einer Woche diese Dispersion vollkommen kollabiert war. Die während der Quarternisierung entstandenen Sulfationen führten zur Zerstörung der Dispersion. Die zweite Dispersion blieb auch nach mehreren Wochen

nach der Modifizierung noch stabil. Aus diesem Grund wurde die Quarternisierungsmethode mit CH_3I für die weiteren Synthesen verwendet.

Im folgenden wurden zwei modifizierte Kern-Schale-Dispersionen synthetisiert werden und deren Eignung als Retentionsmittel untersucht.

6.4.1. Synthese und Charakterisierung der organischen Mikropartikelsysteme

Für einfache Retentionsuntersuchungen im Labormaßstab wurden in etwa 150 ml der modifizierten Kern-Schale-Dispersionen mit einem Polymergehalt von etwa 10 w% benötigt. Um ein organisches Mikropartikelsystem als Retentionsmittel zu verwenden, muss dieses kostengünstig sein. Aus diesem Grund wurde der Schalenpolymeranteil der Dispersionen V: 49 P-(VFA) (40 w% Schalenanteil) und V: 50 P-(VFA) (25 w% Schalenanteil) so weit erniedrigt, dass während des *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahrens theoretisch noch eine geschlossene Schale auf den Partikeln entstehen kann. Nach der Partikelsynthese wurden die Dispersionen alkalisch hydrolysiert. Um die Möglichkeit die Oberflächenladung über den Hydrolysegrad des Schalenpolymers einzustellen, wurde der Dispersion V: 50 P-(VFA) lediglich 10 bis 20 % der Menge an NaOH zugesetzt, die zur vollständigen Hydrolyse notwendig wäre. Die Quarternisierung der Partikel mit Methyljodid wurde im Anschluss durchgeführt. Dabei wurde der Dispersion V: 50 P-(VFA) in etwa die Menge an Methyljodid zugesetzt, die nötig wäre, um die teilhydrolysierte Schale zu modifizieren. Die Oberflächenladung der Partikel wurde mit Hilfe der Polyelektrolyttitration bestimmt (Tabelle 21).

Tabelle 6-4

Eingesetzte Kern-Schale-Dispersionen für die Retentionsuntersuchungen.

Identifikation	Kernpolymer		P-(VFA) Schale		Initiator V-50	Oberflächenladung der modifizierten Partikel / $\text{meq}^*\text{g}^{-1}$
		/ w%	/ mmol	/ w%	/ mol%	
V: 49 P-(VFA)	SB-1	60,7	140	39,3	1,3	2,4
V: 50 P-(VFA)	SB-1	75,3	134	25,7	1,3	0,6

Polymerisiert wurde bei 80 °C über einen Zeitraum von 20 Stunden. Den Dispersionen wurde Lithiumchlorid zugesetzt um die Vergelung des Ansatzes zu verhindern. Ursprüngliche Oberflächenladung der SB-I Kerndispersion (0,165 meq^g^{-1}).

Es zeigte sich, dass die erhaltene Oberflächenladung der teilhydrolysierten Dispersion (V: 50 P-(VFA)) mit 0,6 $\text{meq}^*\text{g}^{-1}$ signifikant niedriger war als die Dispersion V: 49 P-(VFA) (2,4 $\text{meq}^*\text{g}^{-1}$). Der direkte Vergleich der beiden Dispersionen ist bedingt durch die

verschiedenen Schalenverhältnisse allerdings nicht möglich. Es lässt sich aber schlussfolgern, dass die geringere Oberflächenladung sowohl auf den niedrigeren Schalenpolymeranteil als auch auf die Teilmodifizierung zurückzuführen ist.

Die modifizierten Dispersionen wiesen in der dynamischen Lichtstreuung sehr breite Partikelgrößenverteilungen und Agglomeratbildung auf. Um zu klären, wodurch diese Agglomerate zustande gekommen sind, und um einen besser Überblick der Partikelgrößenverteilung in der Dispersion zu bekommen, wurden SEM-Aufnahmen der ursprünglichen Dispersion V: 50 P-(VFA) und der teilmodifizierten Dispersion aufgenommen (Abbildung 6-9).

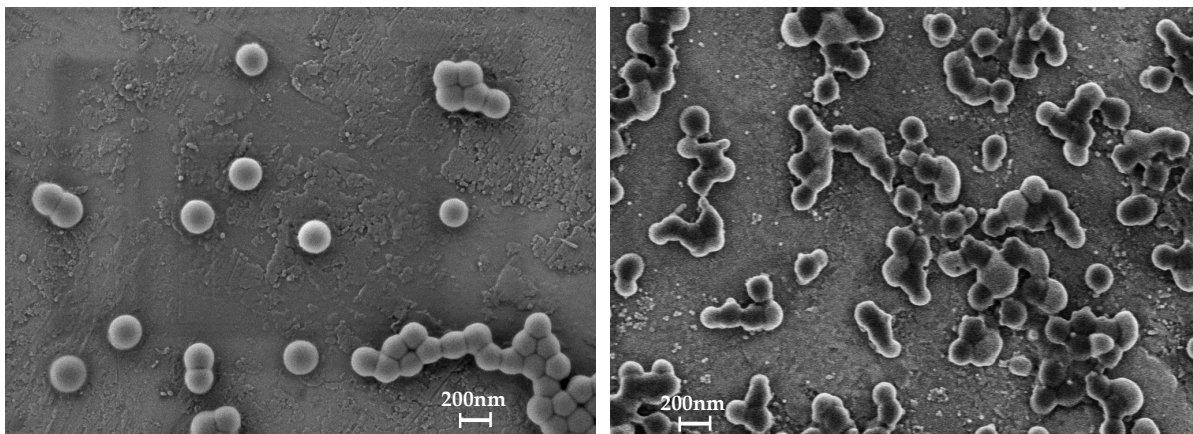


Abbildung 6-9: Kern-Schale-Dispersion V: 50 P-(VFA) nach der Polymerisation (linkes Bild) und nach der Partikelmodifizierung zum kationischen Mikropartikel (rechtes Bild).

In der ursprünglichen Dispersion (Abbildung 6-9 / linkes Bild) ist eine homogene Partikelgrößenverteilung zu erkennen. Der Vergleich mit der teilmodifizierten kationischen Partikeldispersion (Abbildung 6-9 / rechtes Bild) zeigt mehrere Unterschiede. Die abgebildeten Partikel sind deutlich kleiner als in der ursprünglichen Dispersion. Die in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführten Pflöpfungsversuche mit Hilfe des *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren zeigten, dass lediglich zwischen 15 und 20 % des eingesetzten Schalenpolymers kovalent auf der Kernoberfläche gepfropft vorliegen. Es liegt der Verdacht nahe, dass während der Quarternisierungsreaktion ein Teil des absorbierbaren, modifizierten Schalenpolymers in Folge der gleichnamigen Ladung vom Kernpartikel abgestoßen wurde. Dies würde die Reduzierung des Partikeldurchmessers und die größere Anzahl der kleineren Partikel in der Abbildung 6-9 (rechtes Bild) erklären. Neben der Änderung der Partikelgrößen können in der SEM- Aufnahme der modifizierten Partikel zwei verschiedene

„Partikelsorten“ erkannt werden. Bei den helleren und größeren Partikeln handelt es sich wahrscheinlich um modifizierte Kern-Schale-Partikel mit einer kovalent gebundenen Schale. Die Aufnahme zeigt zudem dunklere und kleinere Partikel mit teilweise helleren Flächen. Bei diesen Partikeln wurde das Schalenpolymer während der Quarternisierung teilweise vom Kernpartikel abgestoßen. Das abgestoßene modifizierte Schalenpolymer kann mit der anionischen Kernoberfläche anderer nichtgepfropfter Partikel wechselwirken und so zur beobachteten Teilagglomeration in der Dispersion führen.

6.5. Retentionsuntersuchungen

Mit den modifizierten Dispersionen (V: 49 P-(VFA) und V: 50 P-(VFA)) aus dem vorangegangenen Abschnitt wurden trotz der entstandenen Agglomerate Retentionsuntersuchungen durchgeführt. Es soll die potentielle Eignung der Partikel für diese Anwendung belegt werden. Die Verwendung der Partikel als Einkomponentensystem zeigten, ob die kationischen Kern-Schale-Mikropartikel überhaupt eine retentierende Wirkung aufweisen. Ist dies der Fall werden die Mikropartikel in weiterführende Untersuchungen als „Duales Flockungssystem“ in Verbindung mit Polymin AE 75[®] verwendet. In allen Versuchen diente ein kommerzielles Flockungssystem (Mircofloc XFB[®]) als Referenzsystem. Die Untersuchungen wurden mit einer industriellen Faserzellstoffsuspension aus Kiefern und Birkenholz (Birke zu Kiefer 70:30, 30 % Hydrocarb 60GU; 0,6 % Hicat 5163A) durchgeführt.

Zur Durchführung der Retentionsuntersuchungen wurde die dynamische- und die Asche-Retention des eingesetzten Siebs bestimmt. Die dynamische Retention entspricht dem Feststoffanteil (organische Fasern und anorganische Füllstoffe), die nach dem Entwässerungsprozess auf dem Sieb zurückgehalten werden (Gleichung 5).

$$\text{Dynamische Retention} / \% = \left(1 - \frac{\text{Feststoff im Siebwasser}}{\text{Feststoff im Stoffauflauf}} \right) * 100 \%$$

Gleichung 5.

Der Rohpapierrückstand auf dem Sieb wurde gewogen und anschließend verascht. Der so erhaltene Ascherückstand wurde erneut gewogen und entspricht den anorganischen

Zuschlagstoffen, die vom Sieb und dem Fasermaterial zurückgehalten wurden (Asche-Retention).

Nach der Blindwertbestimmung des Siebes wurde die Bestimmung der dynamischen- und der Asche-Retention mit den kationischen Mikropartikeln und der industriellen Referenzprobe fortgesetzt. Hierzu wurde die Fasersuspension der kationischen Mikropartikel in steigender Konzentration zugesetzt und die Retention des Systems bestimmt (Abbildung 6-10).

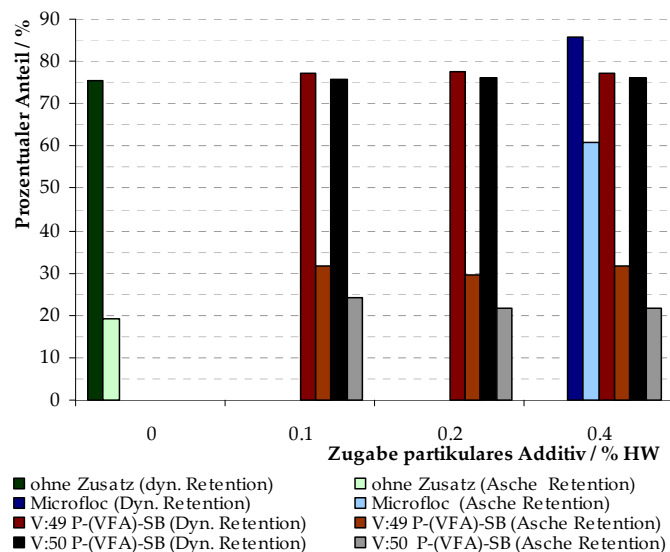


Abbildung 6-10: Retentionsversuche der modifizierten Dispersionen (V: 49 P-(VFA) und V: 50 P-(VFA)). Eingesetzt als Einkomponentensystem. Als Referenz wurde ein industrielles Partikelsystem verwendet (Microfloc XFB®).

Die dynamische Retention des Versuchsaufbaus lag bei ca. 75 % (Rückhaltevermögen des Siebs) und die Asche-Retention bei ca. 20 %. Dies bedeutet, dass 75 % der eingesetzten Feststoffanteils in der Faserdispersion, jedoch nur 20 % der in der Faserdispersion enthaltenen anorganischen Zuschlagsstoffen vom Sieb zurückgehalten werden. Der Zusatz der industriellen Mikropartikel steigert die dynamische Retention um 10 % (auf 85 %). Ebenfalls ist ein deutlicher Anstieg (auf 60 %) der Asche-Retention zu verzeichnen. Der nur geringe Anstieg in der dynamischen Retention und der drastische Anstieg der Asche-Retention sind typisch für ein Mikropartikelsystem, da die kationischen Mikropartikel eine punktuelle positive Ladung in der Faserdispersion darstellen. Durch diese punktuellen Ladungen entstanden auf der Faseroberfläche Domänen mit einer hohen Ladungsdichte, die bevorzugt von den kleineren anorganischen, negativ geladenen Zuschlagsstoffen „neutralisiert“ wurden. Die

eigentliche Faserflockung mit einem Mikropartikelsystem nach dem Brückenbildungs- oder dem Mosaik-Mechanismus (Abschnitt 6.1.2.) kommt erst durch den Zusatz der zweiten Komponente zum Tragen. Auch die modifizierten Kern-Schale-Partikel (V: 49 P-(VFA) und V: 50 P-(VFA)) zeigten einen Anstieg der dynamischen Retention um etwa 2 bis 3 %. Die Asche-Retention der modifizierten Kern-Schale-Partikel war deutlich geringer als die industriellen Mikropartikel. Ein direkter Vergleich der beiden eingesetzten Kern-Schale-Dispersionen V: 49 P-(VFA) und V: 50 P-(VFA) zeigte die Auswirkung der unterschiedlichen Oberflächenladungen der Partikel auf die Asche-Retention. V: 49 P-(VFA) wies eine Oberflächenladung von $2,4 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ auf und erzielte eine Asche-Retention von etwa 32 %. Die deutlich geringere Oberflächenladung der V: 50 P-(VFA)-Dispersion ($0,6 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$) erhöhte die Asche-Retention des Siebes um lediglich 5 % (auf 25 %).

Die Erhöhung der Asche-Retention durch die eingesetzten kationisch modifizierten Kern-Schale-Dispersionen belegte die retentierende Wirkung der Partikel. Aus diesem Grund wurden die beiden Dispersionen als „Duales Flockungssystem“ (Abschnitt 6.1.3.) in Verbindung mit Polymin AE75[®] getestet. Hierzu wurden erst die modifizierten kationischen Kern-Schale-Partikel zur Fasersuspension dosiert und im Anschluss das Polymin AE75[®] als zweite Komponente zugesetzt (Abbildung 6-11).

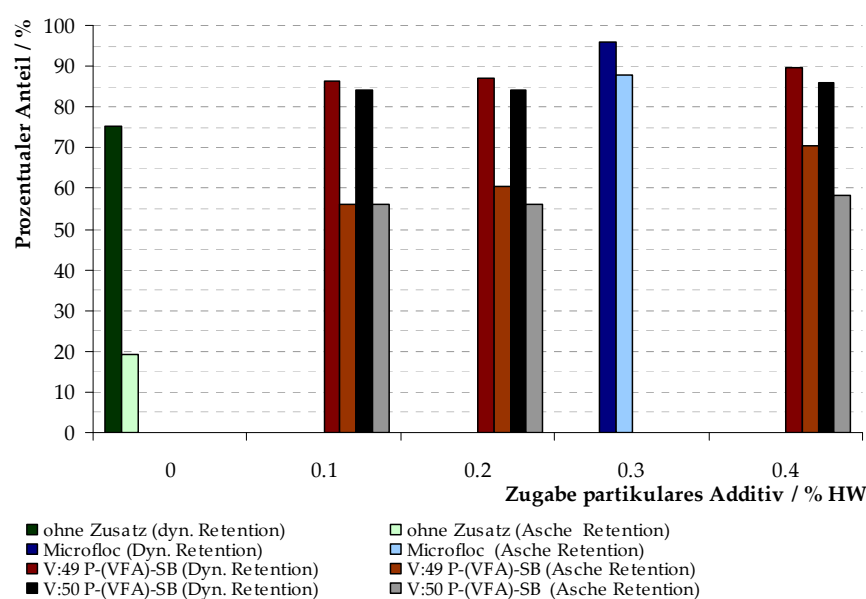


Abbildung 6-11: Retentionsversuche der modifizierten Dispersionen (V: 49 P-(VFA) und V: 50 P-(VFA)). Eingesetzt als Mikropartikelsystem mit Polymin AE75[®]. Als Referenz wurde ein industrielles Partikelsystem verwendet (Microfloc XFB[®] mit Polymin KE2020[®]).

Der Einsatz der modifizierten Kern-Schale-Dispersionen (V: 49 P-(VFA) und V: 50 P-(VFA)) als „Duales Flockungssystem“ in Verbindung mit Polymix AE75[®] zeigte eine deutliche Optimierung zu den vorangegangenen Experimenten. Im Vergleich zum Einkomponentensystem konnte die dynamische Retention der Dispersion V: 49 P-(VFA) um weitere 10 % (auf 88 %) erhöht werden. Der ansteigende Zusatz der Kern-Schale-Dispersion zeigte ebenfalls einen kontinuierlichen Anstieg der Asche-Retention von 56 % (0,1 %HW) über 60 % (0,2 %HW) bis zu 70 % (0,4 %HW) und erhöhte diese im Vergleich zum Einkomponentensystem um 40 %. Ähnlich verhielt es sich mit der zweiten Kern-Schale-Dispersion (V: 50 P-(VFA)). Allerdings wurden hier wieder die Auswirkungen der schwächer geladenen Partikel (0,6 meq*g⁻¹) deutlich, da sowohl die dynamische als auch die Asche-Retention geringere Werte annahm als die stärker geladenen Partikel (2,4 meq*g⁻¹) der Dispersion V: 49 P-(VFA). Die dynamische Retention der Dispersion V: 49 P-(VFA) konnte jedoch im Vergleich zum Einkomponentensystem um 10 % (auf 85 %) und die Asche-Retention konnte um 35 % (auf ca. 57 %) gesteigert werden. Die kationischen modifizierten Kern-Schale-Partikel erreichten allerdings noch nicht die Werte des kommerziellen Referenzsystems (95 % dynamische und 87 % Asche-Retention). Die sich ergebenden Differenzen zwischen dem kommerziellen Referenzsystem und den kationisch modifizierten Kern-Schale-Partikel sind im dualen System bereits deutlich geringer.

6.6. Zusammenfassung und Abschließende Beurteilung

Die Bildung eines organischen Mikropartikelsystems auf der Basis von kationisch modifizierten Kern-Schale-Partikeln mit einer Poly(N-vinylamid)-Schale wurde auf die Eignung als duales organisches Retentionsmittel untersucht. Hierzu wurde die Poly(N-vinylamid)-Schale der Kern-Schale-Partikel mit einem Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kern zu einer Poly(N-vinylamin)-Schale hydrolysiert. Die Hydrolyse wurde im sauren und im alkalischen Milieu durchgeführt. Die saure Hydrolyse führte zu einer starken Agglomeratbildung, welche schließlich die Dispersion kollabieren ließ. Eine Modifizierung des Schalenpolymers zum Poly(N-vinylamin) mit Hilfe der alkalischen Hydrolyse führte ebenfalls zu einer schwachen Agglomeratbildung in der Dispersion, diese waren jedoch über einen längeren Zeitraum stabil und für eine weitere

Modifizierung geeignet. Die erfolgreiche vollständige Hydrolyse der Poly(N-vinylamid)-Schale konnte anhand von Kinetik-Experimenten mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie belegt werden, und eine gezielte Modifizierung der Poly(N-vinylamin)-Schale nach der Hydrolyse mit Methyljodid führte zu einem kationischen Mikropartikel. Es zeigte sich, dass sich Teile des adsorbierten Schalenpolymers vom Kern lösten und so wahrscheinlich die Agglomeratbildung förderten. Die Stärke der Oberflächenladung der Partikel konnte zum einen über den Hydrolysegrad des Schalenpolymers und zum anderen über das Kern/Schale-Verhältnis reguliert werden.

Die aufgereinigten Dispersionen wurden in Retentionsversuchen als Einkomponenten und als „Duales Flockungssystem“ getestet. In den Einkomponenten-Retentionsversuchen konnte eine für Mikropartikelsysteme typische Zunahme der Asche-Retention beobachtet werden. Der Einsatz der modifizierten Kern-Schale-Partikel als „Duales Flockungssystem“ zeigte im Vergleich zum Blindwert des Systems eine Zunahme der dynamischen Retention um 20 %. Zudem konnte durch den Zusatz der modifizierten Partikel die Asche-Retention um etwa 40 % angehoben werden. Der direkte Vergleich mit einem kommerziellen anorganischen Mikropartikelsystem (Microfloc XFB[®] in Kombination mit Polymin KE2020[®]) zeigte, dass die modifizierten Kern-Schale-Partikel lediglich eine niedrigere Effektivität von 15 % bis 25 % aufwiesen. Die Retentionsversuche belegten aber die prinzipielle Eignung von organischen kationischen Kern-Schale-Partikel mit einer modifizierten Poly(N-vinylamid)-Schale als „Duales Flockungsmittel“.

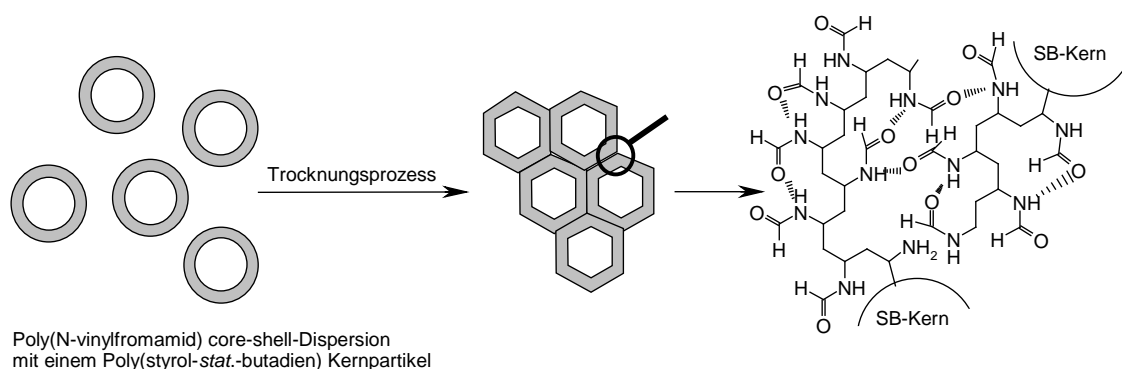
Der kommerzielle Einsatz dieser Partikel als Retentionsmittel ist jedoch fraglich, da die Synthesekosten der organischen Mikropartikel deutlich über den anorganischen Partikelsystemen (Bentonit) liegen und somit aus wirtschaftlicher Sicht nicht ökonomisch sind.

7. Filmbildende Eigenschaften von Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel

7.1. Einführung

Partikeldispersionen mit einer Kern-Schale-Morphologie werden großtechnisch in Farben und Lacken^{43,44} und vor allen in Dispersionen für Beschichtungen⁴⁵⁻⁵⁰ eingesetzt. Jede der genannten Anwendung setzt eine gute filmbildende Eigenschaft der eingesetzten Kern-Schale-Partikel voraus. Meist setzen sich diese Partikel aus einem harten Kern (z.B. Polystyrol) und einem weichen Schalenpolymer (z.B. Polymethacrylsäuremethylester P-(MMA) zusammen⁴³⁻⁵⁰.

Kern-Schale-Dispersionen mit einem Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel und einer Schale aus verschiedenen Poly(N-vinylamiden) erfüllen auf den ersten Blick nicht die Voraussetzung der guten filmbildenden Eigenschaft. Die Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Partikel mit einem vergleichsweise weichen Kern und einem harten Schalenpolymer zeigen die genau entgegengesetzte Konfiguration, die für eine gute filmbildende Eigenschaft notwendig wäre. Partikel mit einer solchen Architektur werden in der Industrie als Schlagzähigkeitsadditive in Polymeren eingesetzt⁵⁸⁻⁶¹. Aufgrund der Amidfunktion des Schalenpolymeres P-(VFA) könnte eine Filmbildung der Partikel zustande kommen (Schema 11).



Schema 11: Filmbildende Eigenschaften der Poly(N-vinylformamid) Kern-Schale-Partikel durch starke Wasserstoffbrückenbildung der Amidfunktion.

Während des Trocknungsprozesses der Dispersion könnte es zwischen einzelnen Partikeln zu Verschlaufungen der gepfropften und absorbierten P-(VFA)-Ketten kommen (Schema 11). Ist der P-(VFA)-Schalenpolymeranteil der Kern-Schale-Partikel

hoch genug, könnten durch die Ausbildung der typischen Wasserstoffbrücken der Amidfunktion^{132,133} harte Polymerfilme entstehen. Die Härte dieser Polymerfilme wäre durch den Schalenpolymeranteil variabel und die Kombination mit den gummielastischen Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikeln könnten interessante mechanische Eigenschaften entstehen lassen.

7.2. Filmbildung der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen

Die Bildung von Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Filmen, deren filmbildende Eigenschaft auf den intramolekularen Wasserstoffbrückenausbildung der Amidfunktion des Schalenpolymers beruht, wurde in diesem Abschnitt untersucht. Hierzu wurden Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen mit unterschiedlichen Kern(SB-1)/Schale-Verhältnissen nach dem *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren synthetisiert. Nach der Aufreinigung der Dispersionen wurden wenige Milliliter auf einen Glasobjektträger getropft und die Dispersion bei Raumtemperatur getrocknet (Abbildung 7-1).



Abbildung 7-1: P-(VFA)-Kern-Schale-Filme mit unterschiedlichen Kern/Schale-Verhältnissen: V: 51 P-(VFA)-SB (85:15), V: 52 P-(VFA)-SB (75:25), V: 53 P-(VFA)-SB (72:28), V: 54 P-(VFA)-SB (60:40), bei Normallicht (jeweils linkes Bild) und unter UV Licht (jeweils rechtes Bild).

Alle durchgeführten Experimente resultierten in Filmen, die mit zunehmenden P-(VFA)-Schalenanteil härter wurden. Die beobachtete Härtezunahme konnte durch die Zunahme der Wasserstoffbrückenbindungen der Amidfunktion erklärt werden und unterstützt die aufgeführte Filmbildungstheorie (Schema 11, Seite 98). Neben der Härtezunahme wurde auch ein eindeutiger Anstieg der Transparenz und der Homogenität der Filme beobachtet. Der erste Film (V: 51 P-(VFA)-SB (85:15)) mit einem Schalenpolymeranteil

von 15 w% zeigte eine starke Inhomogenität, war trüb und spröde, so dass dieser ohne weitere Probleme von den Glasplatten abgekratzt werden konnte. Stieg der Schalenpolymeranteil auf 25 w% (V: 52 P-(VFA)-SB), konnte ein geschlossener, spröder Film erhalten werden. Auch dieser Film ließ sich noch von der Glasplatte entfernen. Der Film der Probe V: 53 P-(VFA)-SB mit einem Kern/Schale-Verhältnis von 70:30 war vollkommen transparent, sehr hart und konnte nicht mehr von der Glasplatte entfernt werden. Durch die weitere Erhöhung des Schalenpolymeranteils in der Probe (V: 54 P-(VFA)-SB) waren im Vergleich zur vorangegangenen Probe keine visuellen Änderungen in der Transparenz und der Härte der Filme ersichtlich.

Um die aufgeführte Filmbildungstheorie (Schema 11, Seite 98) weiter zu untermauern, wurden SEM-Aufnahmen angefertigt. Hierzu wurde die ursprüngliche Dispersion (V: 53 P-(VFA)-SB) so weit verdünnt, dass auf den Wafern eine weitgehend geschlossene Latexpartikelschicht entsteht (Abbildung 7-2).

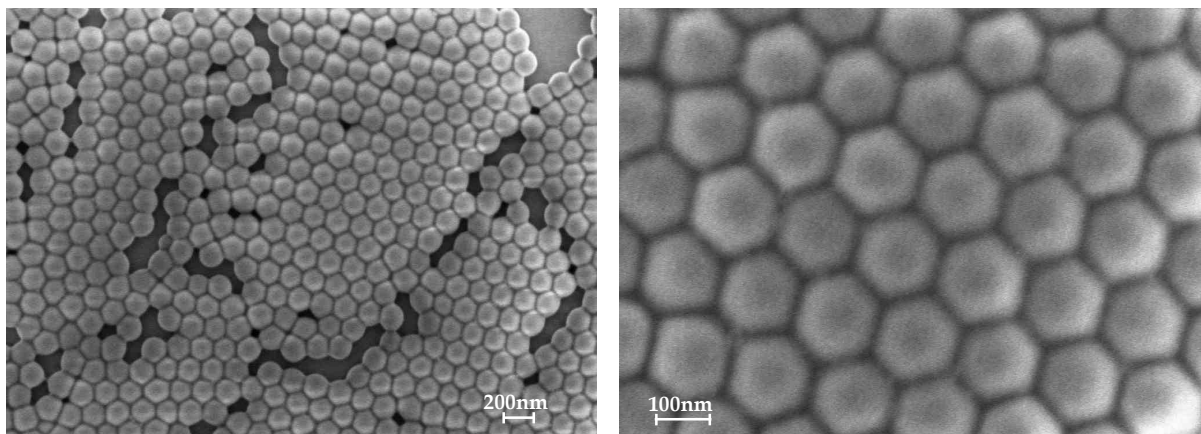


Abbildung 7-2: SEM-Aufnahme einer getrockneten P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersion mit einem Kern(SB-1)/Schale Verhältnis von 60:40 (linkes Bild) und eine starke Vergrößerung der Partikel (rechtes Bild).

Da die Kern-Schale-Partikel aus einer harten Schale und einem weichen Kern aufgebaut sind, bleibt die Struktur der Partikel während der Verfilmung erhalten. Es ist lediglich die „Wabenstruktur“ zu erkennen (Abbildung 7-2 / rechtes Bild), die entsteht, wenn die disperse Phase zwischen den Partikeln verdunstet (vgl. Kapitel 3.4.). Ein geschlossener Polymerfilm konnte durch den hohen Glasübergangspunkt ($T_g \approx 400 \text{ °C}$) des Schalenpolymers P-(VFA) bei Raumtemperatur nicht entstehen.

Um letztendlich die Filmbildungstheorie zu belegen, wurde das Schalenpolymer teilweise alkalisch hydrolysiert. Durch die Hydrolyse des P-(VFA)s zum P-(VAm)

wurden die Amidgruppen in der Dispersion reduziert und die Anzahl der gebildeten Wasserstoffbrücken verringert. Wenn die Härte der Filme aus eben diesen Wasserstoffbrücken resultierte, müsste die alkalische Teilhydrolyse der Dispersion nach dem Verfilmen zu weicheren Filmen führen. Um diese These zu überprüfen, wurde die Dispersion V: 20 P-(VFA)-SB aus dem vorangegangenen Abschnitt 5.7.3. gewählt und durch den molaräquivalenten Zusatz von NaOH (bezogen auf den Schalenpolymeranteil) alkalisch teilhydrolysiert. Die Dispersion wurde nach dem kontinuierlichen Verfahren ($30 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$) synthetisiert und wies ein Kern/Schale-Verhältnis von 75:25 auf. Zudem wurde bei dieser Dispersion der SB-3-Kernpartikel verwendet um sicherzustellen, dass die beobachtete Filmbildung nicht nur ein Phänomen des SB-1-Kernpartikels ist. Die alkalisch teilhydrolysierten Dispersionen wurden nach der Hydrolyse bei Raumtemperatur getrocknet (Abbildung 7-3).

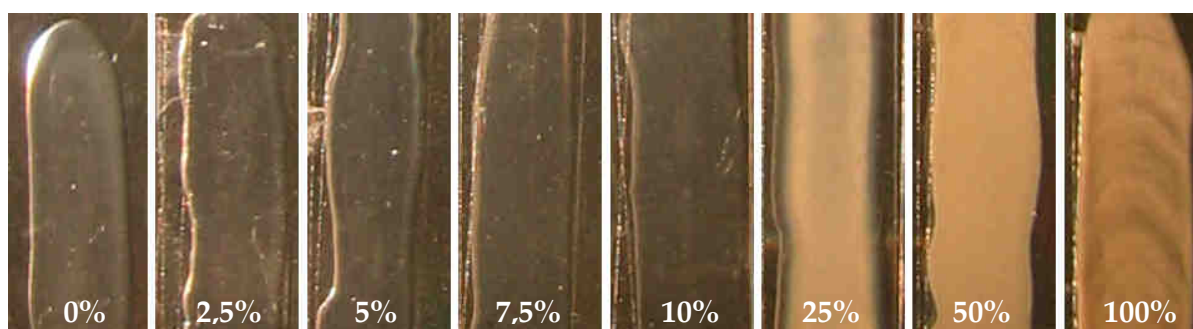


Abbildung 7-3: Auswirkung der alkalischen Teilhydrolyse des Schalenpolymers auf die filmbildenden Eigenschaften der Dispersion V: 20 P-(VFA)-SB (mit Untergrundbeleuchtung). Die Teilhydrolyse wurde mit NaOH bei 60 °C durchgeführt. Der angegebene Hydrolysegrad der Filme (getrocknet bei RT) bezieht sich auf den teilhydrolysierten Schalenpolymeranteil.

Die resultierenden Filme der teilhydrolysierten Dispersionen unterhalb eines Hydrolysegrades von 10% des Schalenpolymers (P-(VFA)) zeigten keine visuell erkennbaren Änderungen. Die Filme waren transparent und hart. Stieg der Hydrolysegrad der Filme auf 25 %, so kam es zu ersten Eintrübungen, und der Film wurde insgesamt weicher (gummielastisch). Die Härte der Filme verringerte sich zunehmend mit weiter ansteigendem Hydrolysegrad. Dadurch konnte der Einfluss der Amidfunktion auf die Härte der Filme belegt werden. Überstieg der Hydrolysegrad 50 %, waren in den Filmen Inhomogenitäten sichtbar, die auf einer Teilagglomeration der Dispersion beruhte. Dies ist deutlich an dem vollständig hydrolysierten Film erkennbar und wurde bereits im vorangegangenen Kapitel 6.4. beobachtet. Erstaunlich

ist, dass die Transparenz der Filme ebenfalls von der Amidfunktion des Schalenpolymers zusammenhängt. Stieg der Schalenpolymeranteil des Kern-Schale-Partikels über 25 w%, wurden transparente Filme erhalten. Die Transparenz der Filme resultierte wahrscheinlich aus einem Brechungsincrement zwischen dem Kernpartikel und der P-(VFA) Schale. Diese These wurde in den nachfolgenden Abschnitten noch erörtert.

Besonders für die industrielle Anwendung der Dispersionen ist die Bildung von transparenten und harten Filmen interessant.

7.3. Rheologische Eigenschaften der Filme

Die außergewöhnlichen filmbildenden Eigenschaften der Poly-(N-vinylamid) Kern-Schale-Partikel machen diese Partikel besonders für Beschichtungen interessant. In den folgenden Abschnitten wurden die mechanischen Eigenschaften dieser Filme eingehend untersucht. Hierzu dienen Zug/Dehnungsmessungen, mit denen das Young-Modul (Speichermodul) und die maximale Belastung der Filme ermittelt wurden. Neben der Variation des Kern/Schale-Verhältnisses und der Schalenpolymerzusammensetzung wurde die theoretische kinetische Kettenlänge der gepfropften und adsorbierten Poly-(N-vinylamide) durch die eingesetzte Initiatorkonzentration gesteuert.

7.3.1. Einfluss der theoretischen kinetischen Kettenlänge

Durch die gezielte Variation der Initiatorkonzentration während der Kern-Schale-Partikelsynthese kann die theoretische kinetische Kettenlänge der gepfropften und adsorbierten Poly-(N-vinylamide) gesteuert werden. Eine höhere Initiatorkonzentration liefert kürzere Polymerketten nach der Pfropfungspolymerisation, und eine geringere Initiatorkonzentration liefert dementsprechend längere Polymerketten. Um den Einfluss der theoretischen kinetischen Kettenlänge auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Filme zu untersuchen, wurden Kern-Schale-Partikeldispersionen mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen (0,1 mol% und 0,05 mol%) synthetisiert. Die resultierenden Filme dieser Dispersionen wurden mit Hilfe von Zug/Dehnungsmessungen genauer untersucht. Das Kern/Schale-Verhältnis der Partikel lag analog zu den vorangegangenen Versuchen bei 25 w% Schalenpolymeranteil. Mit Hilfe der *Batch-*

Swelling-Polymerisationsmethode wurde die P-(VFA)-Kettenlänge des Schalenpolymers durch die eingesetzte Initiatorkonzentration von 0,1 mol% (V: 55 P-(VFA)-SB) bzw. bei 0,05 mol% (V: 56 P-(VFA)-SB) reguliert. Nach der Polymerisation wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung die Partikelgrößenverteilung der Dispersionen vermessen. Es wurde ein Partikelgrößenzuwachs bis 500 nm (V: 55 P-(VFA)-SB) bzw. 550 nm (V: 56 P-(VFA)-SB) detektiert. Beide Dispersionen wiesen einen geringen Anteil von Feinagglomeraten auf, der jedoch für die weiteren Versuche vernachlässigt wurde. Ein Teil der Dispersionen wurde bei Raumtemperatur verfilmt, die erhaltenen Filme über Nacht im Vakuum getrocknet und bis zur Messung trocken gelagert. Aus den erhaltenen Filmen wurden sog. Knochen gestanzt und diese in den Zug/Dehnungs-Untersuchungen (Gerät der Marke Instron 6022) mechanisch in Zugrichtung mit $10 \text{ mm} \cdot \text{Min}^{-1}$ verstreckt (Abbildung 7-4).

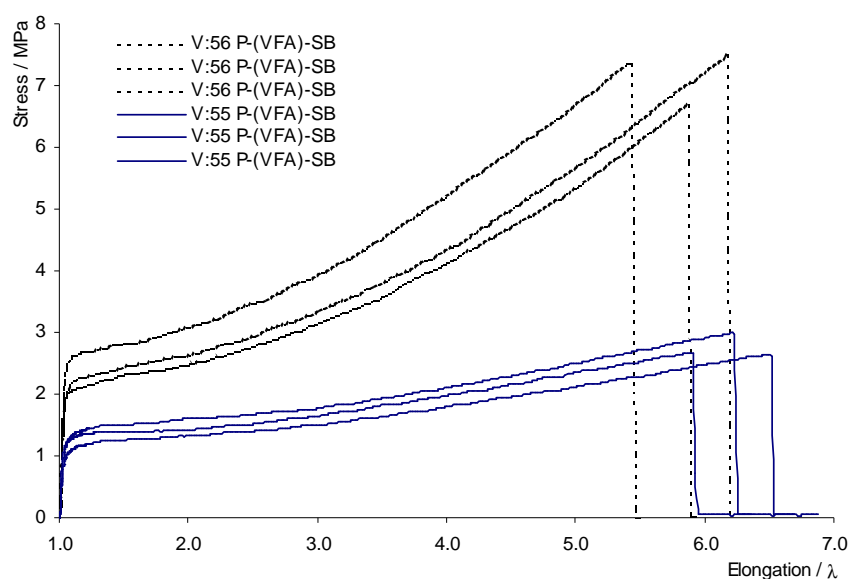


Abbildung 7-4: Zug/Dehnungs-Untersuchungen der Filme zweier P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersionen mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration während der Pfropfungssynthese (V: 55 P-(VFA)-SB mit 0,1 mol% V-50 und V: 56 P-(VFA)-SB mit 0,05 mol% V-50). In Zugrichtung vermessen mit $10 \text{ mm} \cdot \text{Min}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Maximale Zuglast des Kraftaufnehmers 100 N.

Die unterschiedlich langen P-(VFA)-Kettenlängen in der Schale der Kern-Schale-Partikel hatten eine direkte Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der Filme. Die Filme der Dispersion V: 55 P-(VFA)-SB (0,1 mol% Initiator) zeigten in dem Versuch eine deutlich niedrigere maximale Belastungsgrenze. Ab einer Kraft von 1,1 MPa dehnte sich der Film in Zugrichtung und riss bei der ca. sechs bis siebenfachen Dehnung der

Anfangsgröße. Die Filme der Dispersion V: 56 P-(VFA)-SB (0,05 mol% Initiator) mit längeren P-(VFA)-Ketten in der Schale der Kern-Schale-Partikel hielten einer höheren Belastung (2,2 MPa) stand, bevor die Streckgrenze überschritten wurde und Filme zu fließen begannen. Durch die längeren P-(VFA)-Ketten auf der Partikeloberfläche und die daraus resultierende stärkere Verschlaufung zwischen den einzelnen Partikeln im Film wurde einer höheren Belastbarkeit der Filme erreicht.

7.3.2. Variation des Kern/Schale-Verhältnisses

Um diese Untersuchungen durchzuführen, wurden insgesamt neun P-(VFA) Kern-Schale-Dispersionen nach der *Batch-Swelling*-Polymerisationsmethode synthetisiert. In der Probenreihe stieg die P-(VFA)-Konzentration von 10 w% bis auf 90 w% an, und analog verringerte sich der SB-Latexgehalt von 90 w% bis auf 10 w%. Alle anderen Parameter wie die verwendete Initiatorkonzentration, Polymerisationstemperatur und der Feststoffgehalt der Dispersionen wurden konstant gehalten (Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1

P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersionen mit ansteigendem Schalenpolymeranteil.

Identifikation	Kernpolymer	P-(VFA) Schale		Initiator V-50	Feststoffanteil	
		/ w%	/ mmol			/ w%
V: 57 P-(VFA)-SB	SB-3	92,1	14,13	7,9	0,13	12,0
V: 58 P-(VFA)-SB	SB-3	78,8	30,56	21,2	0,08	10,1
V: 59 P-(VFA)-SB	SB-3	69,7	43,15	30,3	0,12	10,1
V: 60 P-(VFA)-SB	SB-3	60,0	56,62	40,0	0,10	10,0
V: 61 P-(VFA)-SB	SB-3	50,1	70,48	49,9	0,10	9,8
V: 62 P-(VFA)-SB	SB-3	40,0	84,41	60,0	0,10	9,7
V: 63 P-(VFA)-SB**	SB-3	30,1	98,96	69,9	0,12	9,7
V: 64 P-(VFA)-SB	SB-3	20,4	112,74	79,6	0,11	9,7
V: 65 P-(VFA)-SB	SB-3	10,0	126,75	90,0	0,13	9,6

*Bezogen auf die eingesetzte VFA Konzentration; ** Polymerisationstemperatur stieg über 80 °C. Die Probe P-(VFA)-SB-93 wurde aus der Reihe gestrichen.

Durch einen Defekt des Temperaturfühlers schwankte die Polymerisationstemperatur der Probe V: 63 P-(VFA)-SB und stieg zeitweise über 80 °C. Eine solch starke Temperaturschwankung hat einen starken Einfluss auf das synthetisierte Polymer. Aus diesem Grund wurde die Probe nicht weiter berücksichtigt.

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung konnte bei allen Dispersionen ein Zuwachs der Partikelgrößenverteilung beobachtet werden. Es zeigte sich allerdings auch, dass bei

höheren P-(VFA)-Konzentrationen bimodale Größenverteilungen entstanden, welche auf einen steigenden Anteil von Homo-P-(VFA) zurückzuführen sind.

Untersuchungen zur mechanischen Zugfestigkeit wurden mit einem Gerät der Marke *Instron 6022* durchgeführt. Hierzu wurde ein Teil der Dispersionen bei Raumtemperatur in einer Teflonform verfilmt und die erhaltenen Filme über Nacht im Vakuum getrocknet. Mit steigendem P-(VFA)-Gehalt zeigte sich beim Verstrecken der Filme, dass diese zunehmend hygroskopischer wurden und bereits in der Zeit bis zur Messung Feuchtigkeit aus der Luft aufnahmen. Die Folge war, dass die Filme stetig an mechanischer Belastung einbüßten und zudem immer mehr gedehnt werden konnten (Abbildung 7-5). Die dargestellten Kurvenverläufe gehören zur Probe V: 63 P-(VFA)-SB, die aus der Probenreihe entfernt wurden.

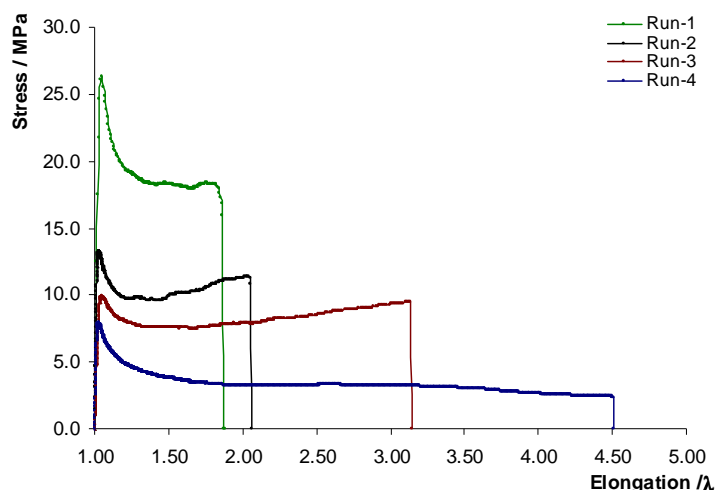


Abbildung 7-5: Beispiel für die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit und dem daraus resultierenden Abfall der mechanischen Belastung in einem P-(VFA)-SB-Film (V: 63 P-(VFA)-SB) mit 70 w% P-(VFA). Verstreckt mit $1 \text{ mm} \cdot \text{Min}^{-1}$.

Das Problem der Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft konnte relativ einfach umgangen werden, indem die Filme bis zur Messung in einem Exikator aufbewahrt wurden. Mit Hilfe dieser Methode konnten auch bei höheren P-(VFA)-Konzentrationen reproduzierbare Kurven erzeugt werden, wie anhand des Films V: 64 P-(VFA)-SB in Abbildung 7-6 gezeigt wird.

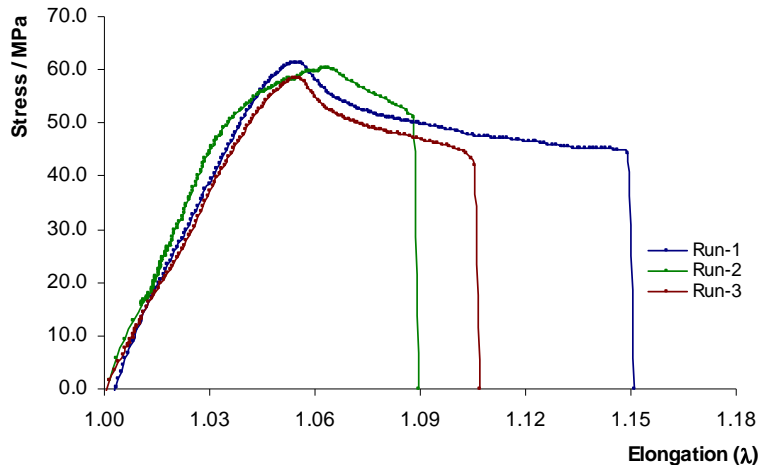


Abbildung 7-6: Zug/Dehnungskurven eines P-(VFA)-SB-Films (V: 64 P-(VFA)-SB) mit 80 w% P-(VFA) im Schalenpolymeranteil. Verstreckt mit $1 \text{ mm} \cdot \text{Min}^{-1}$.

Die Zug/Dehnungsmessungen der Filme (V: 57 P-(VFA)-SB bis V: 65 P-(VFA)-SB) erfolgten analog zur Messung des V: 64 P-(VFA)-SB (Abbildung 7-6). Um die Übersicht und einen Vergleich der Messungen zu gewährleisten, wurde aus den Einzelmessungen der Filme ein repräsentativer Kurvenverlauf ausgewählt und in einem Diagramm dargestellt (Abbildung 7-7 / linkes Bild).

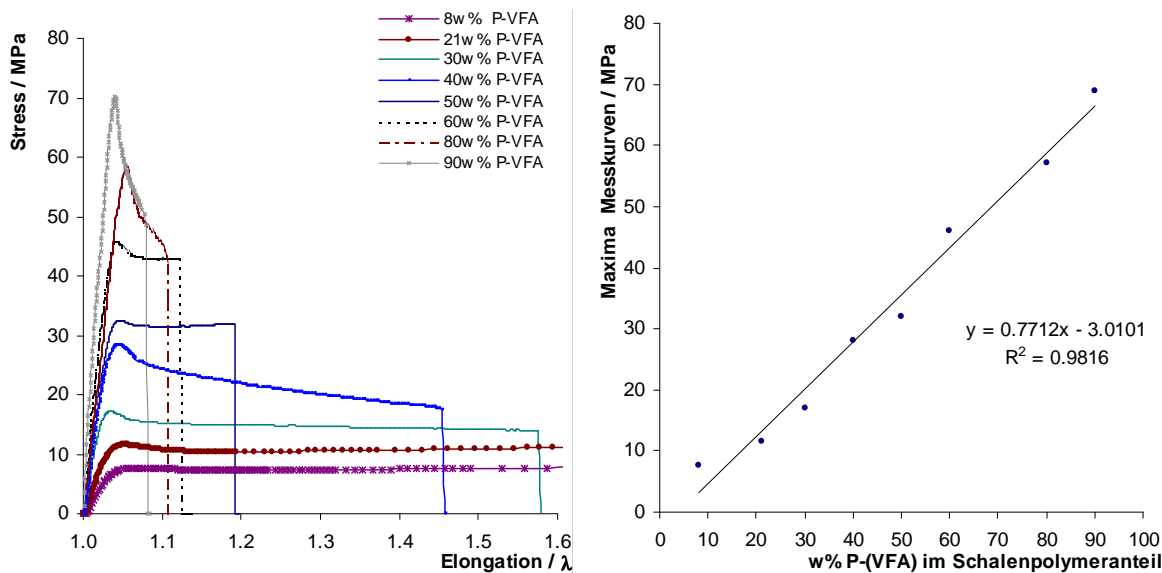


Abbildung 7-7: Zug/Dehnungskurven der Proben V: 57 P-(VFA)-SB bis V: 65 P-(VFA)-SB. Verstreckt mit $1 \text{ mm} \cdot \text{Min}^{-1}$ (Gerät Instron 6022). Die Filme mit 8 bzw. 21 w% P-(VFA) rissen bei 3,7 bzw. 3,1 facher Anfangsdehnung (linkes Bild). Maximal erreichte Kraft-Beanspruchung aufgetragen gegen den P-(VFA)-Gehalt in den Filmen (rechtes Bild).

Die Auswirkung der P-(VFA)-Konzentration auf die mechanische Beanspruchung der Filme wurde auf diese Weise deutlich demonstriert. Mit steigender P-(VFA)-

Konzentration in den Filmen stiegen zum einem die mechanische Belastbarkeit der Filme und zum anderen die Härte der Filme an. Dies konnte auch in der Maximaldehnung der Filme erkannt werden. Filme mit niedrigem P-(VFA)-Gehalt (8 w% P-(VFA)) konnten auf die 3,7 fache (370 % Dehnung) Anfangslänge der Filme gedehnt werden. Bei den höheren P-(VFA)-Konzentrationen wurden sprödere Filme erhalten, welche nur noch 10 % gedehnt werden konnten, bevor diese einrissen. Die Auftragung der erreichten Maxima dieser Kurvenverläufe gegen die in den Filmen enthaltenen P-(VFA)-Konzentration belegte eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Faktoren (Abbildung 7-7 / rechtes Bild). Die Messungen zeigten eine hohe maximale Belastungen der Filme. Steigt der Schalenpolymeranteil auf 40 w% in den Kern-Schale-Partikeln (V: 62 P-(VFA)-SB), wurden maximale Zugwerte von 30 MPa bei einer Dehnung von lediglich 12 % erreicht. Vergleicht man die Ergebnisse mit anderen Kern-Schale-Strukturen aus der Literatur¹⁷⁷, so zeigten Kern-Schale-Partikel mit einer Polybutylacrylat-Schale und einem Polystyrol-Kern und identischen Schalenpolymeranteilen (40 w%) eine maximale Belastung von lediglich 1 bis 5 MPa. Dies spiegelte nochmals die starken intermolekularen Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen wider, deren Bildung durch die Poly(N-vinylformamid)-Schale hervorgerufen wurde. Die hohe mechanische Stabilität der Filme macht diese besonders interessant für kratzfeste Beschichtungen.

Wurde aus der Anfangssteigung der Zug/Dehnungskurven das Young Modul der jeweiligen Messung berechnet, so konnte die weitere oben beschriebene lineare Abhängigkeit ebenfalls belegt werden. Zudem konnte mit dieser Methode das theoretische Young Modul reiner SB-3-Latexfilme zu 22,7 MPa (Schnittpunkt mit der Y-Achse) bestimmt werden (Abbildung 7-8). Neben der Variation der Polymerkettenlänge durch die eingesetzte Initiatorkonzentration konnten in den durchgeführten Untersuchungen die Härtezunahme der Filme mit steigendem P-(VFA)-Schalenpolymeranteil in den Kern-Schale-Partikeln belegt werden. Die durchgeführten Untersuchungen verwendeten bisher den SB-3-Kernpartikel mit den niedrigsten Polybutadienanteil (30 w%) im Kern. In den folgenden Untersuchungen wurde neben dem Kernpartikel auch das verwendete Schalenpolymer variiert, um diese Auswirkungen zu untersuchen.

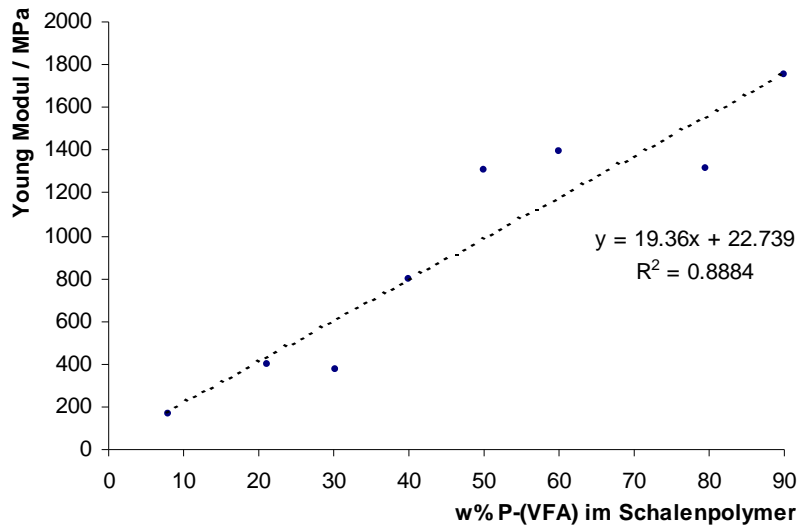


Abbildung 7-8: Lineare Abhängigkeit des Young Moduls (gemittelter Wert einer 3 Fach Bestimmung) aus den Zug/Dehnungskurven der P-(VFA)-SB-Filme (V: 57 P-(VFA)-SB bis V: 65 P-(VFA)-SB) bei steigender P-(VFA) Konzentration in den vermessenen Filmen.

7.3.3. Schalenpolymerzusammensetzung und verwendete Kernpartikel

Im Kapitel 5.7.5. (Seite 73) wurden die Dispersionen (V: 25 P-(MNVA)-SB bis V: 44 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB) verwendet, um die Regulierung der Schalenpolymerzusammensetzung und der eingesetzten Initiatorkonzentration den kovalent gebundenen Polymeranteil auf den SB-Kernpartikeln (3 und 5) zu erhöhen. Die verwendeten SB-Kernpartikel SB-3 und SB-5 unterschieden sich im Polybutadien-Anteil im Kern. Mit 30 % (SB-3-Kernpartikel) bzw. 60 % (SB-5-Kernpartikel) Polybutadien in der Kernpolymerzusammensetzung stellten diese zwei Kerndispersionen die härtesten und die gummielastischsten Kernpartikel der verfügbaren SB-Dispersionen dar. Die Schalenpolymerzusammensetzung der Dispersionen (V: 25 P-(MNVA)-SB bis V: 44 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB) variierte in dieser Versuchsreihe von einer reinen P-(VFA)-Schale über eine Copolymerschale (P-(VFA-stat.-MNVA)) bis hin zu einer reinen P-(MNVA)-Schale bei einem konstanten Gesamtschalenpolymeranteil von 50 w% (Tabelle 7-2). Die genannten Variationen bieten die ideale Voraussetzung, die filmbildenden und die mechanischen Eigenschaften dieser Dispersionen bzw. der resultierenden Filme zu untersuchen.

Tabelle 7-2

Kern-Schale-Systeme synthetisiert mit Hilfe der *Batch-Swelling-Polymerisation* (Temp. 70 °C).

ID	MNVA / w%	VFA / w%	SB-Latex / w%	V-50 / mol%*	
V: 25 P-(MNVA)-SB	50	-	3	50	1
V: 26 P-(MNVA)-SB	50	-	5	50	1
V: 27 P-(VFA)-SB	-	50	3	50	1
V: 28 P-(VFA)-SB	-	50	5	50	1
V: 29 P-(MNVA-stat.-VFA)	25	25	3	50	1
V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5	50	1
V: 31 P-(MNVA)-SB	50	-	3	50	0,5
V: 32 P-(MNVA)-SB	50	-	5	50	0,5
V: 33 P-(VFA)-SB	-	50	3	50	0,5
V: 34 P-(VFA)-SB	-	50	3	50	0,5
V: 35 P-(VFA)-SB	-	50	5	50	0,5
V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	3	50	0,5
V: 37 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5	50	0,5
V: 38 P-(MNVA)-SB	50	-	3	50	0,25
V: 39 P-(MNVA)-SB	50	-	5	50	0,3
V: 40 P-(VFA)-SB	-	50	3	50	0,25
V: 41 P-(VFA)-SB	-	50	5	50	0,25
V: 42 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	3	50	0,25
V: 43 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5	50	0,25
V: 44 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	25	25	5	50	0,25

* bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil

Zur Untersuchung der filmbildenden Eigenschaften wurden 1-2 ml der Dispersionen auf einen Objektträger gegeben und bei Raumtemperatur getrocknet. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die entstandenen Filme auf verschieden farbigen Untergründen. Jeweils links im Bild ist ein Objektträger ohne Polymerfilm zu sehen. Es folgen drei Filme mit P-(MNVA)-, Copolymer- und P-(VFA)-Schale des SB-3-Kerns und schließlich die drei Filme des SB-5-Kerns (Abbildung 7-9 und Abbildung 7-10). Die Filme wurden 12 h bei Raumtemperatur getrocknet. Eine zweite Trocknung im Vakuum erzeugte Filme mit gleicher Transparenz. Filmbilder der Kern-Schale-Partikel mit 0,25 mol% Initiator sind identisch mit denen in Abbildung 7-10 gezeigten Filmen mit 0,5 mol% Initiator.

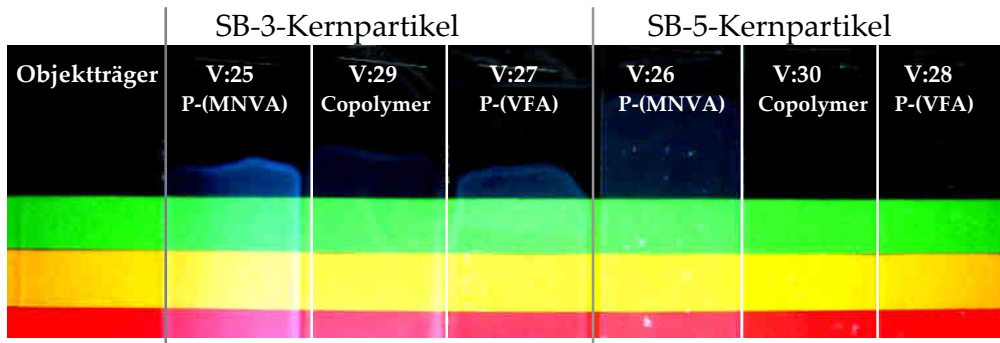


Abbildung 7-9: Filme der Kern-Schale-Partikel mit 1 mol% Initiator. Von links nach rechts: Objektträger ohne Film, V: 25 P-(MNVA)-SB, V: 29 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB, V: 27 P-(VFA)-SB, V: 26 P-(MNVA)-SB, V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB, V: 28 P-(VFA)-SB.

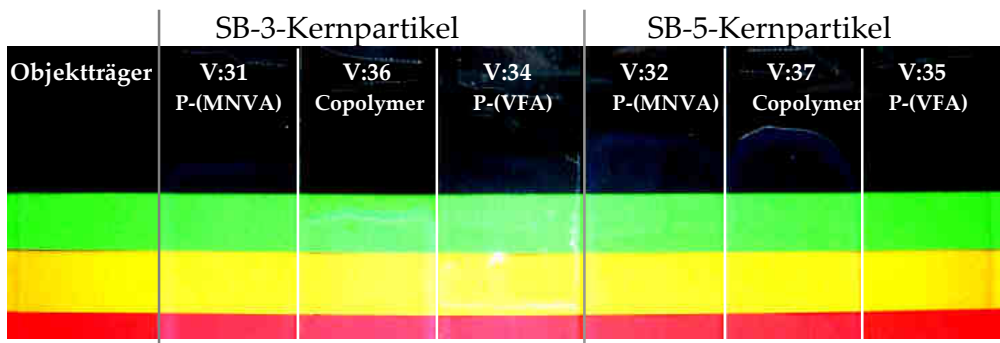


Abbildung 7-10: Filme der Kern-Schale-Partikel mit 0,5 mol% Initiator. Von links nach rechts: Objektträger ohne Film, V: 31 P-(MNVA)-SB, V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB, V: 34 P-(VFA)-SB, V: 32 P-(MNVA)-SB, V: 37 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB, V: 35 P-(VFA)-SB.

In beiden Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass die Filme mit einer P-(MNVA)-Hülle etwas trüber sind als die Filme mit der Copolymerhülle. Die Transparenz ist am größten bei einer reinen P-(VFA)-Schale. Des weiteren beeinflussen die Initiatorkonzentration und somit die Kettenlänge in der Polymerhülle die Transparenz der Filme. Filme, deren Kern-Schale-Partikel mit geringeren Mengen an Initiator synthetisiert wurden (Abbildung 7-10), weisen eine höhere Transparenz als ihre korrespondierenden Filme mit höheren Initiator Mengen (Abbildung 7-9) auf. Darüber hinaus konnten deutliche Unterschiede bezüglich der Transparenz der Filme mit verschiedenen SB-Kernen erkannt werden. Die erhaltenen Filme des SB-5-Kerns mit höheren Polybutadiengehalt (60 %) zeigten eine höhere Transparenz als die vergleichbaren Filme des SB-3-Kerns (30 % Polybutadien). Insgesamt sind die filmbildenden Eigenschaften des SB-5-Kerns größer als die des SB-3-Kerns. Dieses Phänomen konnte durch die Glasübergangstemperaturen (T_g) der Kernpartikel erklärt werden. Die ermittelte Glasübergangstemperatur des SB-3-Kerns lag mit 22 °C sehr nahe der Raumtemperatur. Hingegen war der SB-5-Kern mit hohem Polybutadiengehalt

insgesamt weicher und die T_g liegt bei ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ weit unterhalb der Raumtemperatur. Somit verformten sich die Partikel während der Filmbildung stärker und bildeten einen homogenen Film aus.

Um den Einfluss der Modifikation der Schale auf die mechanischen Eigenschaften der Filme genauer zu untersuchen, wurden Zug/Dehnungsversuche (*Instron 6022*) durchgeführt. Hierzu wurde ein Teil der Dispersionen bei Raumtemperatur in einer Teflonschale verfilmt und die erhaltenen Filme anschließend im Vakuum getrocknet. Die Filme wurden bis zur Messung unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gelagert. Mit dieser Verfahrensweise konnten in vorangegangenen Versuchen sehr gute und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Zur Erzeugung reproduzierbarer Daten wurden die Filme einer Dispersion mindestens drei Mal vermessen. Traten während der Messung leichte Streuungen auf, wurden fünf oder mehr Messungen durchgeführt. Um die Anzahl der Graphen zu begrenzen, wurden als Beispiel zwei Kurvenverläufe von Filmen mit einer P-(MNVA-stat.-VFA)-Schale aufgezeigt. Links ist ein Film mit Copolymerschale und SB-3-Kern (linkes Bild) zu sehen. Rechts ein Film mit Copolymerschale gleicher Zusammensetzung und SB-5-Kern (rechtes Bild).

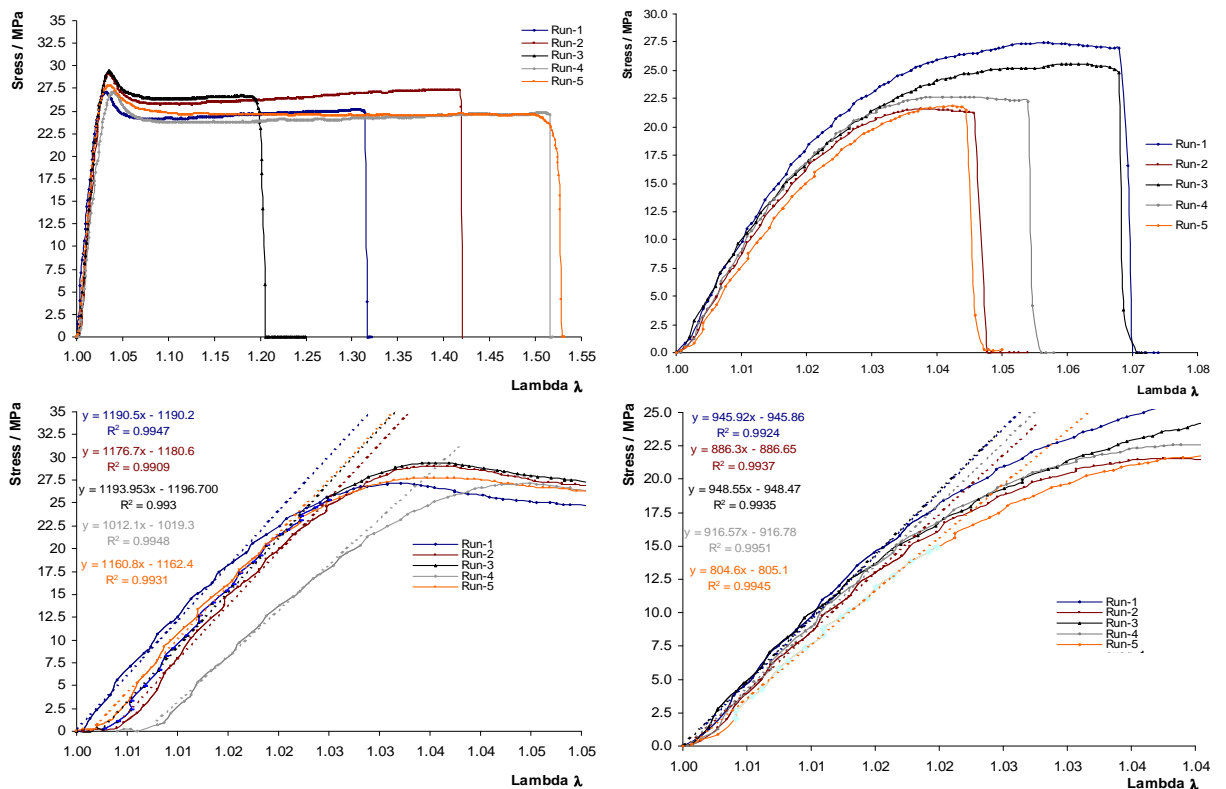


Abbildung 7-11: Zug/Dehnungskurven von Filmen mit SB-3-Kern und Copolymerschale (V: 29 P-(MNVA-stat.-VFA / linkes Bild) und SB-3-Kern und Copolymerschale (V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB/ rechtes Bild).

Auffällig bei den Zug/Dehnungsversuchen war der Kurvenverlauf der Filme mit gleicher Schalenpolymerzusammensetzung und den unterschiedlichen Kernpartikeln. Die gemessenen Filme mit SB-3-Kern verliefen grundsätzlich durch ein Maximum. Nach Erreichen der Streckgrenze sank die Kraft, und der Polymerfilm begann zu fließen (Abbildung 7-11 / linkes Bild). Bei den übrigen Kurven fehlte die Streckgrenze, und die Filme verformten sich früher und kontinuierlicher als die vergleichbaren Filme mit SB-3-Kern (Abbildung 7-11 / rechtes Bild).

Anhand der Kurven wurden die Speichermodule (Young Modul) aus der linearen Anfangssteigung ermittelt (Abbildung 7-11) und zudem die jeweils erreichte maximale Kraft und Dehnung bestimmt, bevor die Film einrissen (Tabelle 7-3).

Tabelle 7-3

Zug/Dehnungsmessungen der Kern-Schale-Partikel mit Poly(N-vinylamidderivat)-Schale und SB-Kern.

Kern	Identifikation	Young Modul / MPa	Maximale Spannung / MPa	Maximale Dehnung / %	Gemittelte Werte aus X Messungen
1 mol% Initiator					
SB-3-Kern	V: 25 P-(MNVA)-SB	865	30	80	3
	V: 29 P-(MNVA-stat.-VFA)	1180	28	40	5
	V: 27 P-(VFA)-SB	1400	37	40	5
SB-5-Kern	V: 26 P-(MNVA)-SB	310	10	30	4
	V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	900	23	6	5
	V: 28 P-(VFA)-SB	850	20	10	4
0,5 mol% Initiator					
SB-3-Kern	V: 31 P-(MNVA)-SB	520	13	113	4
	V: 36 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	1010	29	60	5
	V: 33 P-(VFA)-SB	1530	46	17	3
	V: 34 P-(VFA)-SB	1515	49	15	5
SB-5-Kern	V: 32 P-(MNVA)-SB	360	15	45	5
	V: 37 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	770	22	12	5
	V: 35 P-(VFA)-SB	620	10	48	4
0,25 mol% Initiator					
SB-3-Kern	V: 38 P-(MNVA)-SB	500	3	125	4
	V: 42 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	950	25	21	5
	V: 40 P-(VFA)-SB	1500	53	11	3
SB-5-Kern	V: 39 P-(MNVA)-SB	210	5	90	4
	V: 43 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	740	19	12	5
	V: 44 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB	42	4	120	5
	V: 41 P-(VFA)-SB	620	15	7	5

Ein Trend zwischen der maximal erreichten Kraft und Dehnung innerhalb der einzelnen Schalen mit identischem Kern ließ sich nicht ermitteln. Es kann lediglich die Aussage getroffen werden, dass Filme aus Kern-Schale-Partikeln mit einem SB-3-Kern einer höhere mechanische Beanspruchung standhalten als die vergleichbaren Partikel mit SB-5-Kern (Abbildung 7-12).

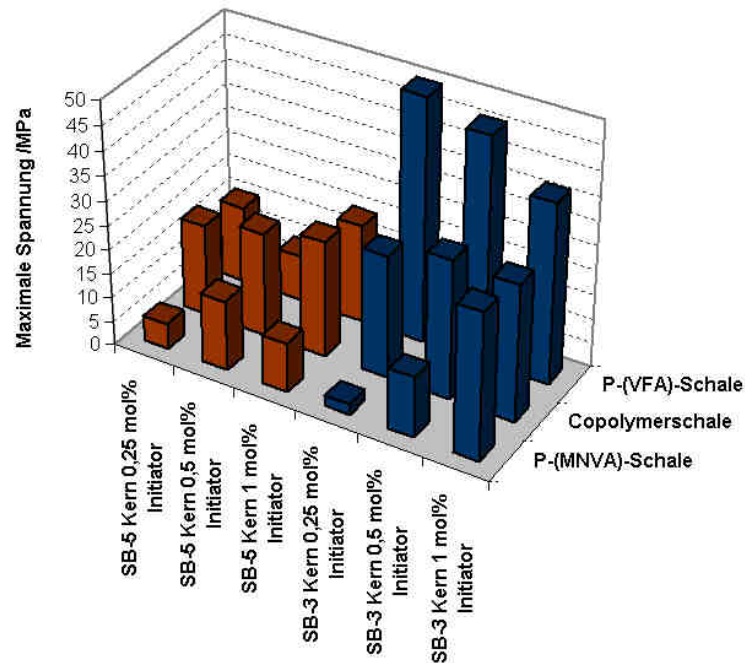


Abbildung 7-12: Maximal erreichte Kraftbeanspruchung der Filme mit Poly(N-vinylamidderivat) Schale und SB-Kern in den Zug/Dehnungs-Versuchen (vgl. Tabelle 7-3).

Interessant ist der Vergleich der gefundenen Speichermoduls (Abbildung 7-13). Kern-Schale-Partikel Filme mit SB-3-Kern zeigten einen linearen Anstieg des Speichermoduls ausgehend von der P-(MNVA)-Schale über die Copolymerschale bis zu dem maximalen Wert der P-(VFA) Schale. Dieser lineare Verlauf mit ansteigendem P-(VFA)-Gehalt in der Schale konnte bei allen drei verwendeten Initiatorkonzentrationen beobachtet werden. Die Filme mit SB-5-Kern verlaufen, im Gegensatz zum SB-3-Kern, durch ein Maximum des Speichermoduls, welches bei der Vermessung der Copolymerschale auftrat. Hier zeigte sich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die Verwendung eines Copolymers in der Schale der Kern-Schale-Partikel.

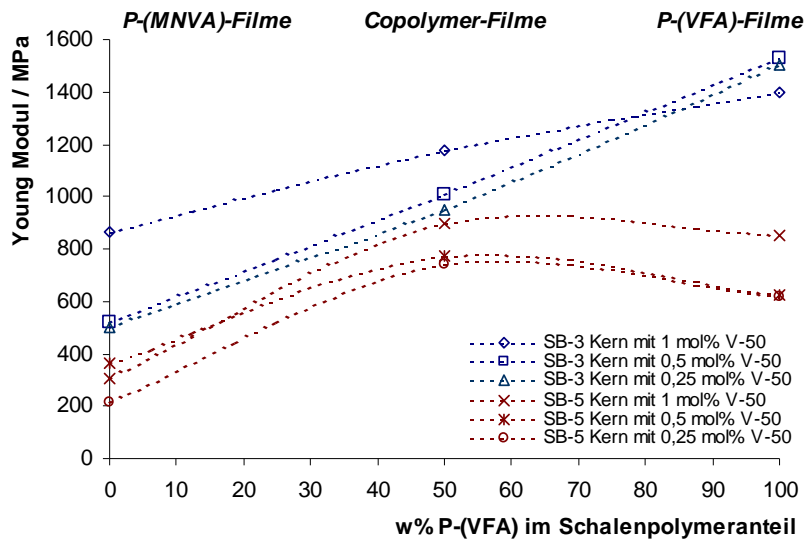


Abbildung 7-13: Gemessene Young Module in Abhängigkeit der P-(VFA) Konzentration im Film (vgl. Tabelle 7-3).

Die Modifizierung des Schalenpolymers (Kettenlänge, Polymerzusammensetzung) bei einem konstanten Schalenpolymeranteil im Partikel sowie der verwendete Kernpartikel beeinflussen die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Filme. Die Transparenz der Filme und die filmbildenden Eigenschaften konnten durch die Verwendung von Kernpartikeln (SB-5) mit höherem Polybutadiengehalt (60 %) drastisch verbessert werden. Aber es mussten Verluste im Speichermodul in Kauf genommen werden. Die Versuche zeigten eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Filmen mit SB-5-Kernpartikeln bei der Verwendung eines Copolymers auf P-(VFA-*stat.*-MNVA)-Basis in der Partikelschale. Im Gegensatz hierzu zeigten die Filme mit Partikelschalen aus N-Vinylamidderivaten und dem härteren SB-3-Kern einen linearen Abfall im Speichermodul. Die Vorteile der Filme mit dem härteren SB-3-Kern liegen in der deutlich höheren maximalen Belastung als die vergleichbaren Filme mit SB-5-Kernpartikeln.

Wenn die Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Dispersionen als Beschichtung für den Außenbereich eingesetzt werden sollen, müssen die Filme auch im feuchten Zustand eine hohe Stabilität aufweisen.

7.3.4. Bewässerungsversuche der Filme

Die rheologischen Untersuchungen zeigten bereits, dass die Filme der Kern-Schale-Dispersionen mit einem hohen P-(VFA)-Schalenpolymeranteil (> 70 w%) bereits nach kurzer Zeit Luftfeuchtigkeit aufnahmen und die mechanischen Eigenschaften

beeinflussten. Die Filme wurden dadurch weicher und konnten stärker gedehnt werden (Abschnitt 7.3.2.). Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden die nichtverwendeten Filmreste der Filme mit einer P-(VFA)-, P-(MNVA)- und einer Copolymerschale aus dem vorangegangenen Abschnitt über einen Zeitraum von vier Wochen in destilliertem Wasser gelagert (Abbildung 7-14).



Abbildung 7-14: Bewässerungsversuche von Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Filmen mit verschiedenen SB-Kernpartikeln und Schalenpolymerzusammensetzung nach einer Bewässerungszeit von vier Wochen.

Bereits in den Verfilmungsreaktionen im Abschnitt 7.3.3. fielen die besseren filmbildenden Eigenschaften der SB-5-Kern-Schale-Partikel auf, die durch den höheren Polybutadienanteil im Kern und der damit verbundenen niedrigeren Glasübergangstemperatur erklärt wurden. Die besseren filmbildenden Eigenschaften der Kern-Schale-Partikel mit SB-5-Kern zeigen sich auch in den Bewässerungsversuchen. Während die Filme mit SB-3-Kern bereits nach wenigen Stunden vollständig redispergiert waren, erwiesen sich die Filme mit SB-5-Kern als deutlich stabiler. Analog zu den anderen Filme mit Poly(N-vinylamidderivat)-Schale trüben diese bei Kontakt mit Wasser ein, sie waren aber nur teilweise redispergierbar. Erst eine längere Behandlung der Filme im Ultraschallbad (V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB) waren die Filme

redispersierbar, und die Formstabilität ging verloren. Es zeigte sich aber, dass die bewässerten Filmstücke in Abbildung 7-14 nach geringerer mechanischer Beanspruchung mit einer Pinzette zerfielen. Die erneute Trocknung der bewässerten Filmstücke resultierte wieder in den transparenten Filmen, wie sie bereits in den vorangegangenen Abbildungen im Abschnitt 7.3.3. (Seite 109) zu sehen waren.

7.4. Zusammenfassung

Verfilmungsreaktionen mit den Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen zeigten, dass filmbildenden Eigenschaften auch durch untypische Kern-Schale-Architekturen (harte Schale und weicher Kernpartikel) resultieren können. Erste Voruntersuchungen ergaben transparente und harte Filme ab einem Poly(N-vinylformamid)-Schalenpolymeranteil von ca. 25 w%. Es konnte anhand von Hydrolyseuntersuchungen belegt werden, dass die exzellenten filmbildenden Eigenschaften der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen auf den starken Wasserstoffbrücken-bindungen der Amidfunktion des Schalenpolymers beruhen. Durch die kontinuierliche Erhöhung des Poly(N-vinylformamid)-Schalenpolymeranteil von 10 bis 90 w% wurde die Härtezunahme der Filme anhand von Zug/Dehnungsexperimenten nachgewiesen. Die Untersuchungen ergaben eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Schalenpolymeranteil in den Kern-Schale-Partikeln und der maximalen gemessenen Kraftbeanspruchung an der Streckgrenze der Filme. Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Filme erreichten beispielsweise bei einem Schalenpolymeranteil von 40 w% eine maximale Kraftbeanspruchung an der Streckgrenze von ca. 30 MPa. Durch die Variation der eingesetzten Initiatorkonzentration während der Partikelsynthese wurden die Schalenpolymerkettenlängen variiert und somit die maximale Belastung der Filme weiter gesteigert. Auch die Auswirkung verschiedener Kernpartikel und der Zusammensetzung des Schalenpolymers auf die mechanischen Eigenschaften der Filme wurde eingehend studiert.

Um zu prüfen, ob die Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Dispersionen eine Anwendung als kratzfeste Beschichtungen finden, wurden Bewässerungsversuche durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Filme nach einer längeren Lagerung in Wasser teilweise bzw. vollständig redispersierten. Dies limitiert den Einsatz der Dispersion als kratzfeste Oberflächenbeschichtung dramatisch. Im nachfolgenden Kapitel werde Wege

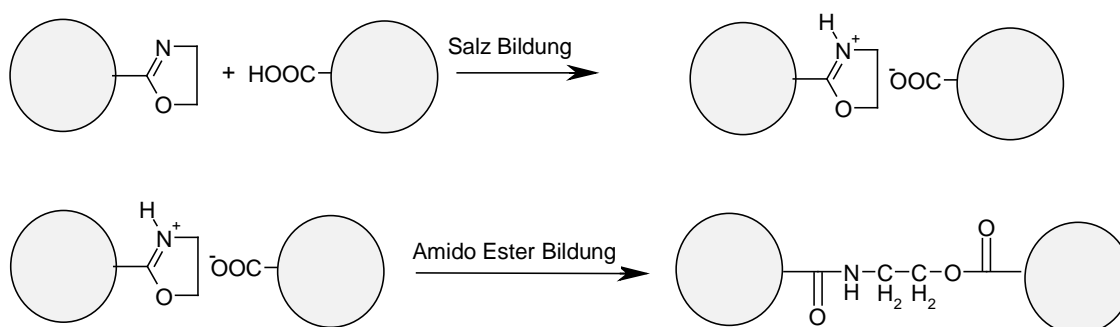
beschrieben, diese Dispersionen während des Trocknungsprozesses kovalent zu vernetzten. Auf diese Weise waren die Filme auch unter der Einwirkung von Wasser stabil und nicht redispergierbar.

8. Selbstvernetzende Dispersionen

8.1. Einführung

Die rheologischen Untersuchungen der Filme, basierend auf den Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Partikeln zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften der Filme durch die Variation der Schalenpolymerzusammensetzung und der Kettenlänge des Schalenpolymer steuerbar sind. Auch der verwendete Kernpartikel beeinflusste sowohl die rheologischen als auch die filmbildenden Eigenschaften der Kern-Schale-Dispersionen (Kapitel 7.). Beständigkeitsuntersuchungen der Filme gegenüber Feuchtigkeit zeigten, dass die Filme vollständig bzw. teilweise redispergierbar waren, was den möglichen Einsatz der Kern-Schale-Dispersionen als kratzfeste Beschichtung stark limitiert.

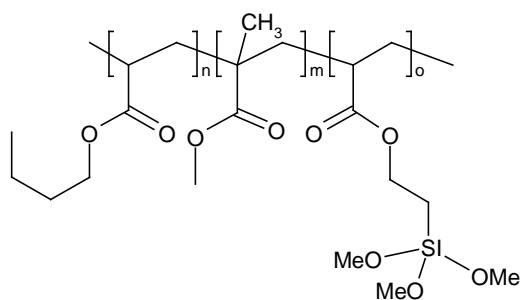
Um dieses Problem zu lösen, wurden die Dispersionen während des Trocknungsprozesses kovalent vernetzt¹⁷⁸⁻¹⁸³. Diese Dispersionen beinhalteten Partikel mit einer Kern-Schale-Morphologie, dessen Schalenpolymer funktionelle Gruppen auf der Oberfläche aufweisen. Diese speziellen Gruppen auf der Partikeloberfläche erhöhen die kolloidale Stabilität dieser Dispersion, die rheologischen Eigenschaften und die Adhäsion der Filme auf der Substratoberfläche^{178,179}. *Lee et al.*¹⁸⁰ synthetisierten Kern-Schale-Partikel, die reaktive Oxazolin- und Carbonsäuregruppen aufwiesen (Schema 12).



Schema 12: Selbstvernetzende Kern-Schale-Partikel basierend auf reaktiven Oxazolin- und Carbonsäuregruppen auf der Partikeloberfläche (schematische Darstellung).

Mit diesem System konnten eine gute Filmbildung und eine homogene Vernetzung der Filme bei moderaten Temperaturen erzielt werden. Ein anderes Beispiel ist die Funktionalisierung der Partikel mit Epoxy- und Aminogruppen¹⁷⁹. Solche Emulsionen

werden als Vernetzer in industriellen Beschichtungen verwendet. Der größte Nachteil dieser Systeme ist das allergene Potential der Epoxygruppen auf der Partikeloberfläche¹⁸¹. Weitere Forschungen^{182,183} an selbstvernetzenden Latexpartikeln fokussierten auf alkoxysilanfunktionalisierten Polyacrylsäure-Latexpartikeln, um die Wetter- und Wasserbeständigkeit von Polyacrylsäure and Poly(acrylsäure-*stat.*-styrol)-Beschichtung während der Filmbildung zu erhöhen. Die Vernetzung der alkoxysilanfunktionalisierten Partikel (Schema 13) erfolgte im neutralen (pH = 7) und bei moderaten Temperaturen durch die Siloxanbildung während des Trocknungsprozesses. Die Synthese dieser Partikel ist jedoch sehr aufwendig und zu teuer für einen industriellen Einsatz.



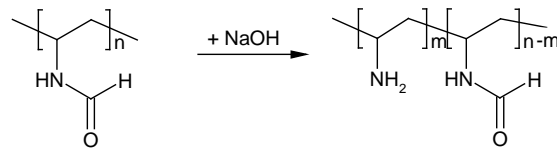
Schema 13: Schematische Darstellung einer alkoxysilan funktionalisierten Oberfläche eines Polyacrylsäure-Latexpartikels.

Die in der Literatur bekannten Systeme eignen sich nicht für eine selbstvernetzende Dispersion von Kern-Schale-Partikeln mit einem Poly(N-vinylamid)-Schalenpolymer. Aus diesem Grund wurde ein Konzept über eine Michael-Addition entwickelt, um die Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel während des Trocknungsprozesses kovalent zu vernetzen.

8.2. *Bildung selbstvernetzender Dispersionen*

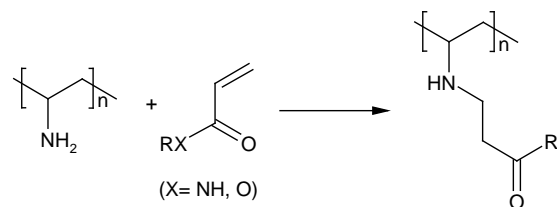
Für die Entwicklung einer selbstvernetzenden Dispersion wurde das attraktive Schalenpolymer P-(VFA) der Kern-Schale-Partikel für die kovalente Vernetzung verwendet. Die Vernetzung der Partikel sollte während des Trocknungsprozesses, jedoch nicht während der Lagerungszeit der Dispersion einsetzen. Die Reaktion musste jedoch schnell genug die Partikel bei Raumtemperatur vernetzen, bevor die Filmbildung

vollständig abgeschlossen war. Die Reaktion musste zudem ein stabiles Netzwerk aufbauen, welches die Redispergierung der Kern-Schale-Filme verhinderte und die mechanischen Eigenschaften der Filme weitgehend erhalten blieben. Die alkalische Hydrolyse bzw. die Teilhydrolyse des P-(VFA) zum Polyvinylamin bietet einen idealen Startpunkt für eine weitere Modifizierung bzw. den Angriffspunkt für eine Vernetzungsreaktion (Schema 14).



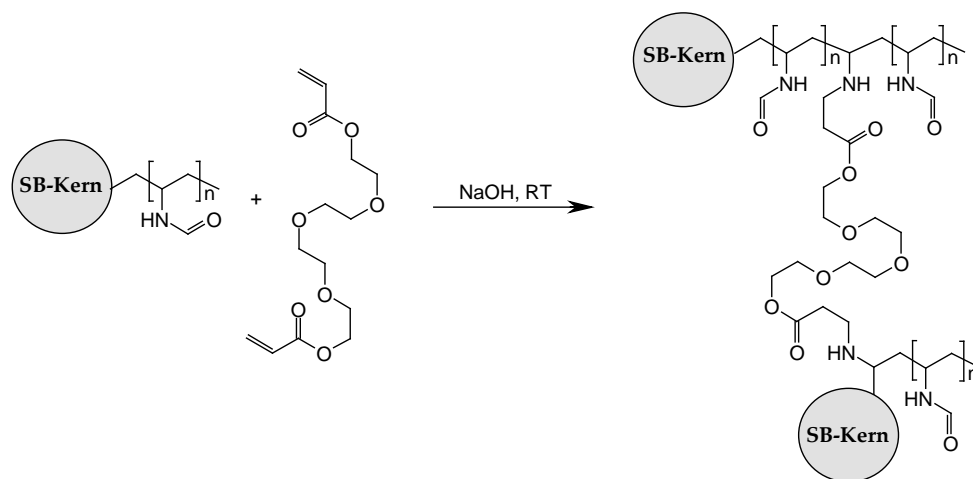
Schema 14: Alkalische Hydrolyse des Poly(N-vinylformamid)s zum Poly(N-vinylamin).

*Bedesso et al.*⁸⁴ untersuchten die vielfältige Modifizierung des P-(VAm) (vgl. Kapitel 3.1 Seite 12). Eine besonders interessante Reaktion ist die Michael-Addition des P-(VAm) mit einem Acrylsäure- oder Acrylamidderivaten. Diese Michael-Additionen konnten in polaren, leicht alkalischen Lösemitteln unter moderaten Temperaturen durchgeführt werden¹⁸⁴⁻¹⁸⁷(Schema 15).



Schema 15: Michael-Addition mit P-(VAm) und Acrylsäure- oder Acrylamidderivaten nach *Bedesso et al.*⁸⁴

Durch den Einsatz eines Diacrylates als Biselektrophil wurden die generierten Aminogruppen auf der Partikeloberfläche der Kern-Schale-Partikel mit Hilfe der Michael-Addition vernetzt. Die Zugabe von Tetraethylenglykoldiacrylat (TEGDA) zur teilhydrolysierten Dispersion führte zur kovalenten Vernetzung der Kern-Schale-Partikel während der Filmbildung.



Schema 16: Vernetzungsreaktion der Kern-Schale-Partikel mit Hilfe einer Michael-Addition.

Um die Vernetzungsreaktion der Kern-Schale-Partikel zu verwirklichen wurden Modelreaktionen durchgeführt.

8.3. Modellreaktionen

Die alkalische Teilhydrolyse des Poly(N-vinylformamids) und die Vernetzungsreaktion der generierten primären Aminogruppe mit Hilfe einer Michael-Addition wurden anhand von Modellreaktionen überprüft. Auf diese Weise wurde die prinzipielle Funktionalität des oben beschriebenen Konzeptes einer selbstvernetzenden Dispersion belegt. Die Modellreaktionen wurden mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

8.3.1. Untersuchungen zur Teilhydrolyse des Poly(N-vinylformamids)

Analog zu den vorangegangenen Kinetikexperimenten mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zur vollständigen Hydrolyse der Poly(N-vinylamide) mit NaOH im Kapitel 6.3.2. (Seite 86) wurden für die Teilhydrolyseuntersuchungen ebenfalls wässrige deuterierte Stammlösungen verwendet (Tabelle 8-1). Im ersten Teil der Untersuchung wurden Natriumhydroxid-Lösungen (NaOD) verschiedener Konzentrationen verwendet. Die jeweiligen Lösungen wurden mit Hilfe einer Verdünnungsreihe hergestellt und die Konzentration der Stammlösung, welche zum Verdünnen verwendet wurde, vorab titrimetrisch bestimmt. Um die gewünschte Teilhydrolyse zu erreichen, wurden direkt vor der Messung die NaOD-Lösungen in molaräquivalente Verhältnissen zur

Poly(N-vinylformamids)-Stammlösungen zusammengegeben und homogenisiert. Im Anschluss daran wurden in regelmäßigen Abständen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen.

Die Teilhydrolyse der Poly(N-vinylamide) erweist sich in der Literatur als widersprüchlich. *Gu et al.*²⁸ untersuchten die Teilhydrolyse von P-(VFA) bei 70 °C mit Natriumhydroxid und fanden eine nahezu stöchiometrische Umsetzung nach 10 Stunden. Der erreichte Hydrolysegrad lag dabei nur geringfügig höher als der vorausberechnete. Anderen Berichten² zufolge besteht bei der Hydrolysereaktion der Poly(N-vinylamide) mit Natriumhydroxid kein stöchiometrischer Zusammenhang. Um diesen Punkt zu klären, wurden neben den Natriumhydroxid-Lösungen im zweiten Teil der Untersuchung eine Blindprobe (nur D_2O), eine Natriumformiatlösung und eine 2-Aminobutanlösung vermessen, um die Auswirkung der abgespalteten Hydrolyseprodukte genauer zu untersuchen. Sowohl das während der Hydrolyse abgespaltene Natriumformiat als auch das entstandene Poly(N-vinylamin) sind schwache Basen, die eine zusätzliche Hydrolyse herbeiführen könnten. Um dies zu bestätigen bzw. zu widerlegen, wurden die genannten Lösungen als Modellreagenzien verwendet.

Tabelle 8-1

Stammlösungen zur Untersuchungen der Hydrolysekinetik.

Stammlösung in D_2O	/ mol^*1^{-1}
P-(VFA) / mol^*1^{-1}	1,72
Blindprobe (nur D_2O)	/
NaOD für die 5 %ige Hydrolyse	0,08
NaOD für die 10 %ige Hydrolyse	0,16
NaOD für die 25 %ige Hydrolyse	0,39
Natriumformiatlösung	0,1
2-Aminobutan-Lösung	0,1

Zur Auswertung der erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde das mit fortschreitender Reaktionszeit abnehmende Protonensignal der Aldehydgruppe (7,5-8,5 ppm) ins Verhältnis mit dem Protonensignal des Polymerrückgrates (4-4,5 ppm) gesetzt und der jeweilige Hydrolysegrad zum Zeitpunkt t_x bestimmt. Jeder Datenpunkt der Abbildung 8-1 stellt ein $^1\text{H-NMR}$ -Experiment dar. Die Untersuchungen zur Teilhydrolyse wurden bei 60 °C durchgeführt.

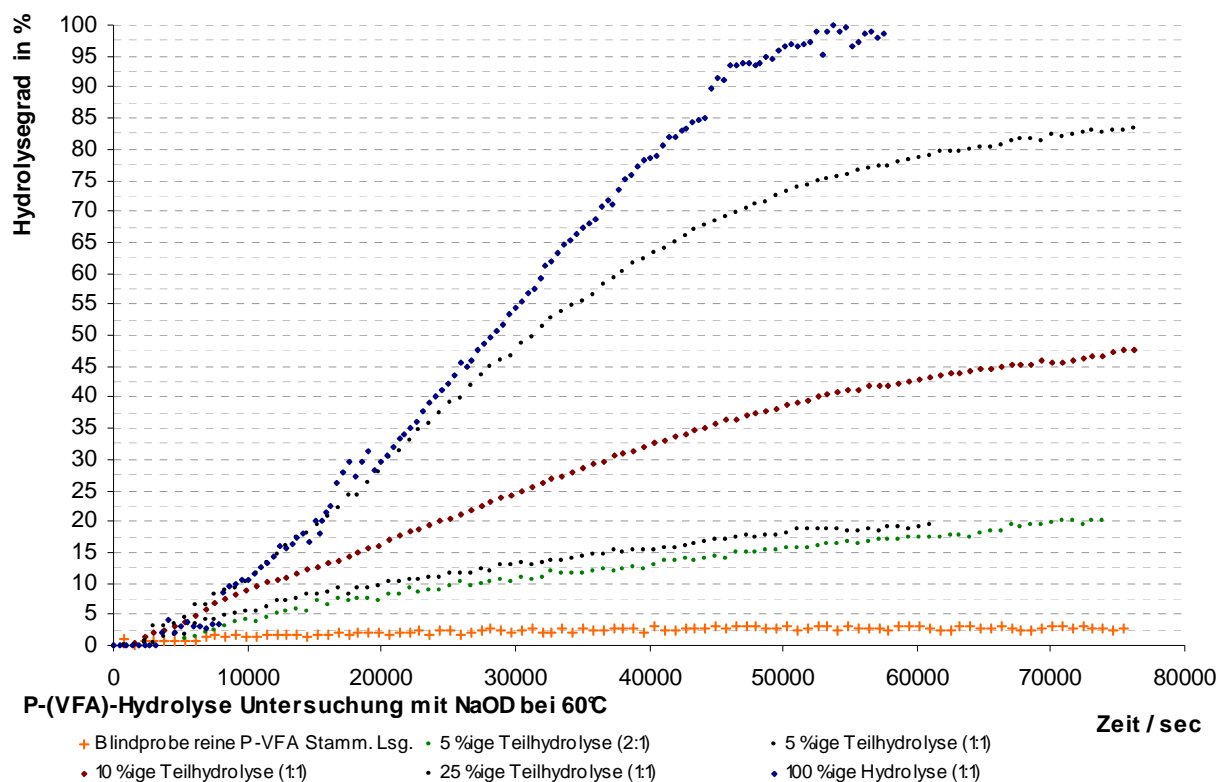


Abbildung 8-1: Kinetische Untersuchungen zur Teilhydrolyse von P-(VFA) bei 60 °C mit Natriumhydroxid.

Um einen besseren Vergleich zu gewähren, wurde die Kurve einer vollständigen Hydrolyse (bei 60°C) aus dem vorangegangenen Kapitel (6.3.1.) mit in die Abbildung aufgenommen. In allen Kurvenverläufen lag der erreichte Hydrolysegrad um den Faktor 3 bis 4 über dem theoretisch berechneten Anteil. Darüber hinaus lassen sich in den Kurvenverläufen der Teilhydrolysen (Abbildung 8-1) drei verschiedene Bereiche erkennen. Der ersten Teil der Kurve verläuft identisch zu der vollständigen Hydrolyse. Im weiteren Verlauf nimmt die Steigung ab, der Hydrolysegrad steigt aber immer noch linear an, bis die Kurve sich immer mehr einem parallelen Verlauf zur X-Achse annähert. Interessant ist der Schnittpunkt zwischen dem mittleren Verlauf der Teilhydrolysekurve mit der Kurve der vollständigen Hydrolyse. Dieser Schnittpunkt entspricht in etwa dem theoretisch berechneten Hydrolysegrad.

In den Experimenten lag, wie bereits erwähnt, der erreichte Hydrolysegrad mit den Natriumhydroxid-Lösungen um den Faktor 3 bis 4 über den theoretisch berechneten. Die Auftragung der eingesetzten Konzentrationen der Lösungen gegen den erreichten Hydrolysegrad zeigte eine deutlich lineare Abhängigkeit (Abbildung 8-2).

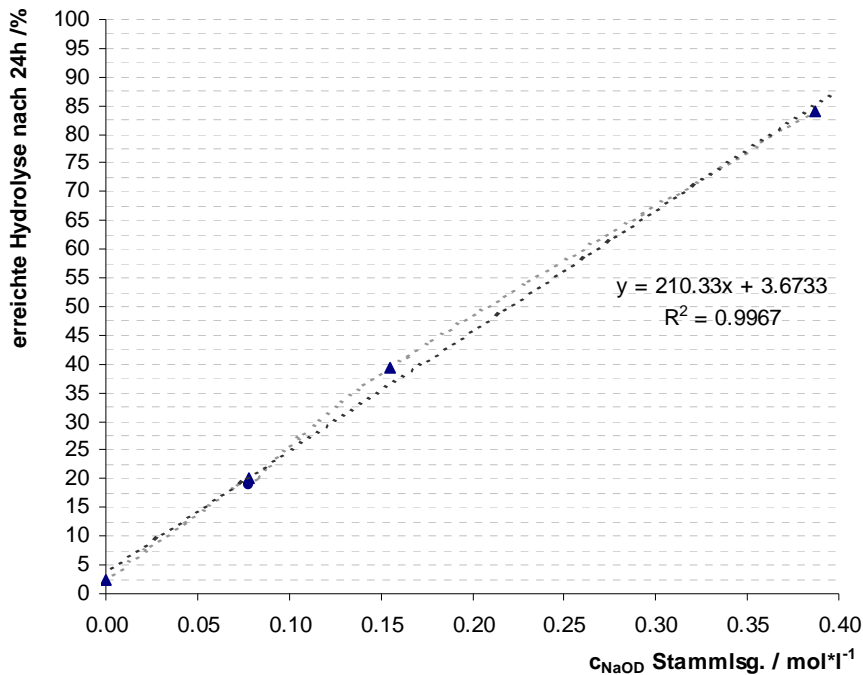


Abbildung 8-2: Bestimmter Hydrolysegrad in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration der Natriumhydroxidlösung.

Durch die gewählte Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung kann der jeweilige gewünschte Hydrolysegrad vorausberechnet werden.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde die Auswirkungen einer Blindprobe (reine P-(VFA) Lösung), einer Natriumformiatlösung und einer 2-Aminobutanlösung auf die Teilhydrolyse von P-(VFA) genauer betrachtet. Sowohl Natriumformiat als auch 2-Aminobutan sind schwache bzw. mittel starke Basen, die ihrerseits eine Hydrolyse des P-(VFA)s hervorrufen könnten. Ist dies der Fall, so würde dies den erhöhten Hydrolysegrad durch den Einsatz von Natriumhydroxid erklären.

Sowohl die Blindprobe als auch die Natriumformiatlösung zeigten einen identischen Kurvenverlauf mit einer erreichten Hydrolyse von etwa 2,5 % (Abbildung 8-3). Dieser Anteil dürfte dem Messfehler im Experiment entsprechen, welcher durch Aufheizeffekte und die Viskositätsänderung des Lösemittels entstand. Es kann der Schluss gezogen werden, dass das abgespaltene Natriumformiat als Base zu schwach ist, um weiteres P-(VFA) zu hydrolysieren. Bei einem pH-Wert der Natriumformiatlösung von etwa $\text{pH} = 8$ findet somit keine weitere Hydrolyse des P-(VFAs) mehr statt.

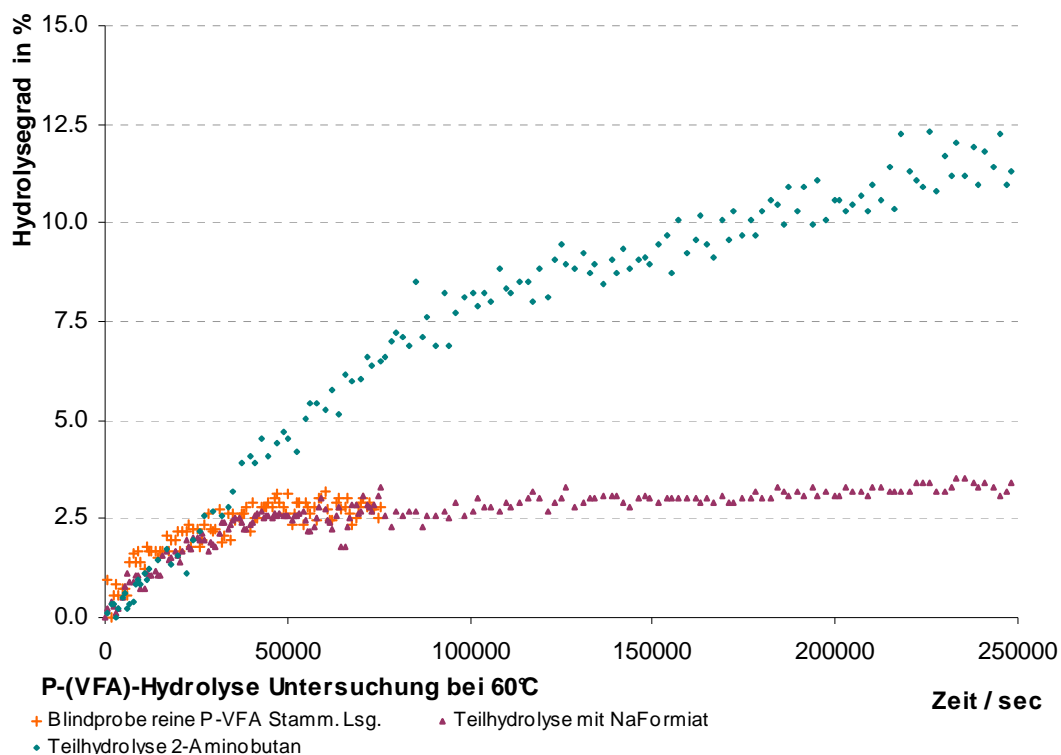
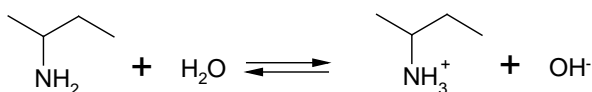


Abbildung 8-3: Kinetische Untersuchungen zur Teilhydrolyse von P-(VFA) bei 60 °C mit Natriumformiat und 2-Aminobutan.

Anders sah es bei der Zugabe von 2-Aminobutan aus (Abbildung 8-3). Die 0,1 molare 2-Aminobutanlösung erzielte einen Hydrolysegrad unter 12,5 % in einem Zeitraum von drei Tagen bei 60 °C. Wahrscheinlich ist, dass durch die Autoprotonierung des Amins (Schema 17) die entstandenen Hydroxidionen die Teilhydrolyse des P-(VFAs) bewirken.



Schema 17: Autoprotonierung von 2-Aminobutan in H₂O.

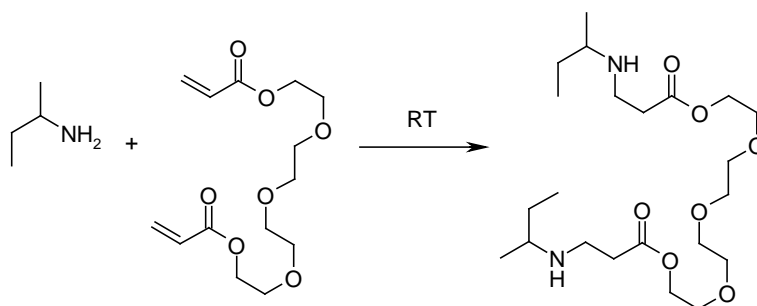
Diese Reaktion schreitet nur sehr langsam voran, und der Reaktionsverlauf nähert sich bei 60 °C einem konstanten Hydrolysegrad an. Aus diesem Grund wurde nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur diese Nebenreaktion vernachlässigt.

In den Untersuchungen konnte eindeutig belegt werden, dass bei der Hydrolysereaktion von P-(VFA) mit Natriumhydroxid *keine* stöchiometrische 1:1 Reaktion vorliegt, wie es *Gu et al.*²⁸ beschrieben hatten. Vielmehr liegt eine komplexere Reaktion vor. Der erreichte

Hydrolysegrad zeigt sich als Kombination des Natriumhydroxids und des entstehenden Poly(N-vinylamins). Die gefundene lineare Abhängigkeit zwischen der eingesetzten Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung sowie dem erreichten Hydrolysegrad erlaubt eine sichere Vorhersage der Teilhydrolyse. Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch die kovalente Vernetzung der Kern-Schale-Partikel mit Hilfe der Michael-Addition möglich war.

8.3.2. Michael-Addition von Aminen mit Tetraethylenglykoldiacrylat

Die Teilhydrolyse des P-(VFA) konnte anhand der Kinetikmessungen eingehend studiert werden, und der Hydrolysegrad war nach diesen Untersuchungen sicher vorhersagbar. Im zweiten Teil der Untersuchungen wurden die Vernetzungsreaktion mit Hilfe der Michael-Addition ebenfalls anhand einer Modellreaktion durchgeführt. Hierzu wurden *sec*-Butylamin als Referenzsubstanzen für das P-(VAm) verwendet. Als geplanter Vernetzer wurde das wasserlösliche Tetraethylenglykoldiacrylat (TEGDA) eingesetzt (Schema 18).



Schema 18: Michael-Addition von *sec*-Butylamin mit Tetraethylenglykoldiacrylat.

Die Vermessung der Reinsubstanzen (ca. 20 mg gelöst in D₂O) erfolgte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie. Um die Michael-Addition nachzuweisen, wurde das *sec*-Butylamin (0,27 mmol) im Verhältnis 2:1 zum TEGDA (0,12 mmol) direkt vor der Messung in D₂O gelöst, homogenisiert und im Anschluss bei Raumtemperatur vermessen. Es wurde darauf geachtet, dass das *sec*-Butylamin im leichten Überschuss vorlag, um eine vollständige Umsetzung des Vernetzer zu erreichen (Abbildung 8-4).

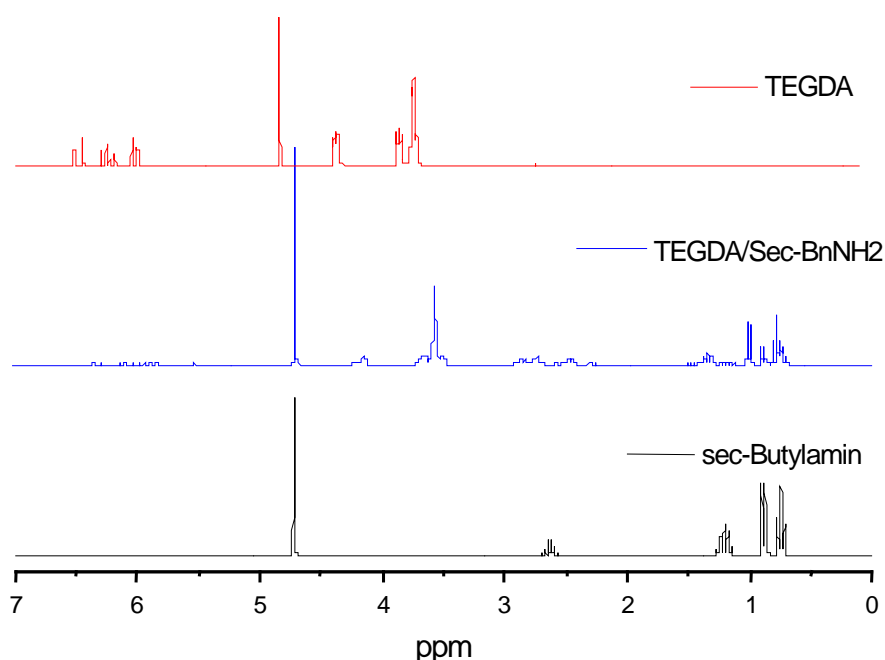


Abbildung 8-4: ^1H -NMR-Spektren der Ausgangssubstanzen und des Michaeladduktes bei Raumtemperatur.

Im Spektrum des TEGDA sind die typischen Signale der Vinylgruppen (bei 6,2 ppm) deutlich zu erkennen. Anhand der ^1H -NMR-Experimente konnte bereits nach kurzer Zeit (maximal 5 Min) der nahezu vollständige Umsatz nachgewiesen werden. Dies zeigt die Effektivität der Vernetzungsreaktion mit Hilfe der Michael-Addition.

Durch die gezielte Kombination der Teilhydrolyse und der Michael-Addition wurden die P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel während der Filmbildung kovalent vernetzt.

8.4. Selbstvernetzendes Dispersionssystem A

Um die gewonnen Erkenntnisse der Modellreaktionen in ein selbstvernetzendes System umzusetzen, wurde ein Zweikomponentensystem entwickelt (Abbildung 8-5).

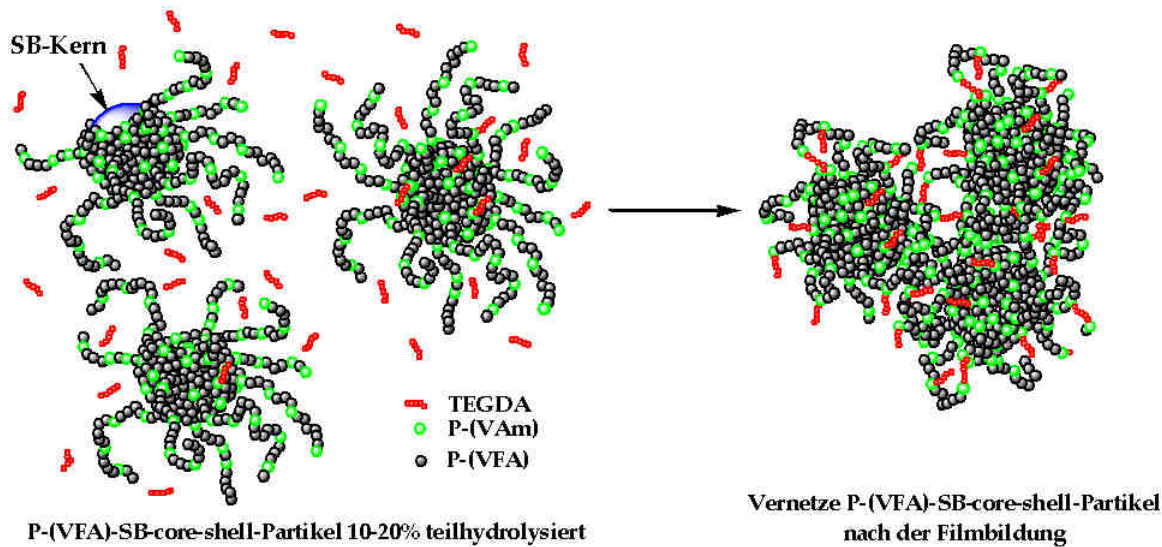


Abbildung 8-5: Vernetzungsstrategie der P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel basierend auf einem zwei Komponentensystem.

Die erste Komponente des Systems bestand aus einer teilhydrolysierten P-(VFA)-SB-Kern-Schale-Dispersion (SB-3Kernpartikel) mit einem Teilhydrolysegrad zwischen 10 und 20 % (bezogen auf den P-(VFA)-Schalenpolymeranteil). Dispersionen mit diesem Hydrolysegrad und den SB-3-Kernpartikeln zeigten in vorangegangenen Versuchen (vgl. Kapitel 7.2 / Seite 99) nach der Verfilmung noch eine ausreichend hohe Transparenz und Härte. Die zweite Komponente war eine wässrige TEGDA-Lösung, die direkt vor der Verfilmung zur Dispersion gegeben wurde. Das TEGDA reagierte mit den freien Aminogruppen auf der Partikeloberfläche und funktionalisiert diese. Durch den geringen Teilhydrolysegrad (10 bis 20%) wurden weitere Michael-Additionen mit dem selben Partikel durch die sterische Hinderung unterbunden, jedoch so viele Verknüpfungsstellen zur Verfügung gestellt, dass ein stabiles Netzwerk erhalten wurde. Während des Trocknungsprozesses kommt es zu Verschlaufungen mit den Schalenpolymerketten anderer funktionalisierter Kern-Schale-Partikel und zu weiteren Michael-Additionen. Sie resultiert in einer Vernetzung der Partikel in Filmen.

Zur Umsetzung des Konzeptes wurde die Dispersion V: 66 P-(VFA)-SB (Kern/Schale = 75:25 w%) nach dem *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren synthetisiert. Die Teilhydrolyse (30 % des Schalenpolymeranteils) der Dispersion wurde durch die Zugabe der entsprechenden Natriumhydroxidmenge zur Dispersion erreicht. Der höhere Hydrolysegrad sicherte ausreichend viele Aminogruppen für die Vernetzungsreaktion. Für die weitere Verwendung wurde die Dispersion mit der

Membranfiltration (cutt off der Membran = $50000 \text{ g}^* \text{mol}^{-1}$) aufgereinigt. Der Versuch, die freien Aminogruppen auf der Partikeloberfläche mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie exakt zu bestimmen, war nicht möglich, da die aufgenommenen Signale sehr breit waren und keine exakte Integration der Signale möglich war. Auch die Bestimmung der Aminogruppen mit Hilfe der Elementaranalyse der teilhydrolysierten Dispersion lieferte ebenfalls keine exakten Werte.

Für die Vernetzung der Dispersion wurde eine definierte Menge an TEGDA vor den Verfilmungsexperimenten zur Dispersion gegeben. Der Vernetzungsgrad wurde durch das Verhältnis von TEGDA zum P-(VFA)-Schalenpolymeranteil berechnet (Tabelle 8-2) und variierte von 0 % (Blindprobe) bis 7,5 % über die Zugabe von TEGDA zur Dispersion V: 66 P-(VFA)-SB. Die so präparierten Dispersionen wurden auf Glasobjektträgern bei Raumtemperatur langsam verfilmt, um die Entstehung von Luftblasen in den Filmen zu vermeiden. Die vollständige Verdampfung der dispersen Phase (Wasser) wurde durch die Nachtrocknung der Filme im Vakuum (über 4h) bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.

Tabelle 8-2

Vernetzung der teilhydrolysierten Dispersion V: 66 P-(VFA)-SB mit TEGDA

V: 66 P-(VFA)-SB	Partikel / mg	Anfänglicher mmol P-(VFA)-Anteil in 1 g Partikeln	mmol TEGDA / g Partikel	TEGDA zu P-(VFA) / %	TEGDA zu P-(VAm) / %
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	-	-	-
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	0,047	1,4	4,5
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	0,182	5,2	17,5
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	0,268	7,7	25,8

Alle durchgeführten Verfilmungsexperimente ergaben transparente Filme, die jedoch mit ansteigendem Vernetzungsgrad weicher wurden. Um die erfolgreiche Vernetzung der Filme zu untersuchen, wurden Bewässerungsuntersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Blindprobe vollständig redispergierte, wie es bereits in den vorangegangenen Experimenten der Fall war. Im Gegensatz zu den restlichen Proben waren die Filme nicht redispergierbar, was eine erfolgreiche Vernetzung der Filme mit TEGDA vermuten lässt. Die Filme trübten sich bei Kontakt mit Wasser schnell ein und lösten sich von den Glasplatten. Der Versuch die mechanische Festigkeit der feuchten Filme mit einer Pinzette zu überprüfen, zeigte, dass die Filme bei der kleinsten

Berührung in kleine Stücke zerfielen. Durch die Zugabe des TEGDA wurde die Redispergierung der Filme unterbunden. Die mangelnde mechanische Festigkeit der Filme zeigte jedoch, dass die Vernetzungsdichte der Filme zu gering war, um ein stabiles Netzwerk zu bilden. Die Zugabe des TEGDA funktionalisierte nicht nur die Oberfläche eines Kern-Schale-Partikels, sondern führte zu weitere Vernetzungsreaktion in der selben Schalenpolymerhülle des Kern-Schale-Partikels. Diese Nebenreaktionen in der Schalenpolymerhülle limitieren die Vernetzungsreaktionen zwischen verschiedenen Kern-Schale-Partikeln, die zu einem stabilen Netzwerk führen würden. Aus diesem Grund wurde eine weitere Optimierung des Systems vorgenommen.

8.5. Selbstvernetzendes Dispersionssystem B

Das selbstvernetzendes Dispersionssystem A aus dem vorgegangenen Abschnitt zeigte die mögliche Vernetzung der Kern-Schale-Partikel durch den Zusatz des TEGDA zur teilhydrolysierten Dispersion. Die resultierenden Filme waren bei einer längeren Lagerung (1 Woche) in Wasser nicht mehr redispergierbar. Sie trübten ein und zerfielen bereits bei leichtem Kontakt mit einer Pinzette. Um die mechanische Festigkeit der feuchten Filme deutlich zu erhöhen, wurde das bestehende System optimiert. Im Gegensatz zum vorangegangenen Dispersionssystem A, dass die teilhydrolysierten Kern-Schale-Partikel mit den TEGDA mischte, wurden im Dispersionssystem B zwei verschiedene Kern-Schale-Partikel verwendet (Abbildung 8-6).

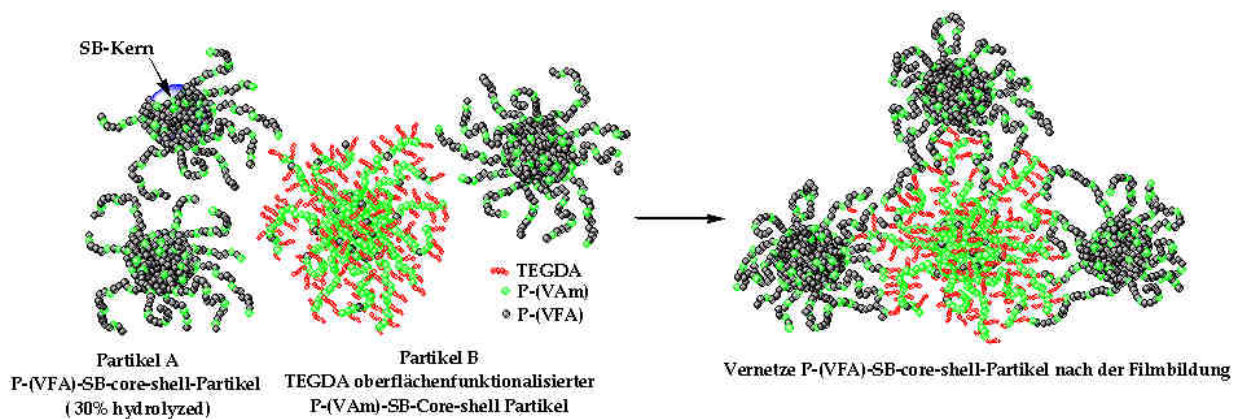
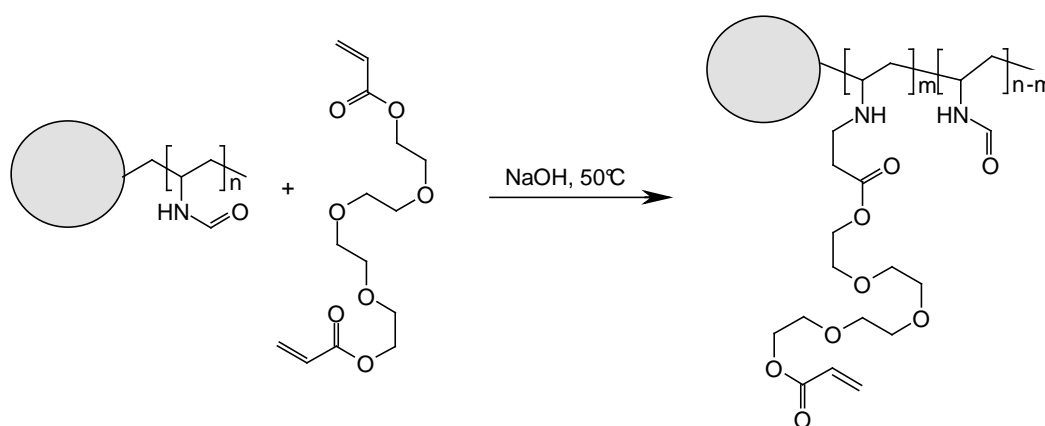


Abbildung 8-6: Vernetzung der teilhydrolysierten P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit einem TEGDA oberflächenfunktionalisierten P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel.

Partikel A entsprach einem teilhydrolysierten P-(VFA)-SB-Kern-Schale-Partikel. Statt des reinen TEGDA wurden TEGDA-oberflächenfunktionalisierte-Partikel (Partikel B) zugesetzt. Durch den Zusatz dieser oberflächenfunktionalisierten Partikel wurde die Vernetzungsreaktionen innerhalb des Schalenpolymers eines Partikels vermieden. Der bedeutend größere Zusatz an oberflächenfunktionalisierten Kern-Schale-Partikeln führte zu einer partikularen Vernetzung mit den teilhydrolysierten P-(VFA)-SB-Kern-Schale-Partikel. Auf diese Weise wurde ein mechanisch stabiles, wasserunlösliches Kern-Schale-Partikel Netzwerk aufgebaut. Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, ob eine Oberflächenfunktionalisierung der P-(VFA)-SB-Kern-Schale-Partikel mit TEGDA möglich war und ob diese Dispersionen noch über einen längeren Zeitraum stabil blieben.

8.5.1. Oberflächenfunktionalisierung P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit TEGDA

Die kinetischen Untersuchungen zur vollständigen Hydrolyse des P-(VFA) (vgl. Kapitel 6.3.2. Seite 86) zeigten, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse über die Temperatur steuerbar ist. Bei 60 °C und einem äquivalenten Zusatz von NaOH erreichte die Hydrolyse nach 16 Stunden einen Umsatz von ca. 90 %. Die Michael-Addition des Acrylates mit dem primären Amin verliefen im Gegensatz zur Hydrolyse sehr schnell (vgl. Kapitel 8.3.2. Seite 126). Aus diesem Grund wurde die geplante Oberflächenfunktionalisierung P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit TEGDA in einer *in situ* Reaktion während der alkalischen Hydrolyse des P-(VFA)-Schalenpolymers bei moderaten Temperaturen (~50 °C) durchgeführt (Schema 19).



Schema 19: Oberflächenfunktionalisierung der P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit TEGDA.

Die durch die alkalische Hydrolyse des P-(VFA)s erzeugten P-(VAm)-Gruppen reagierten umgehend mit dem freien TEGDA in der Lösung ab. Auf diese Weise wurde eine Vernetzung der Kern-Schale-Partikel untereinander vermieden und eine weitere Stabilisierung der Kern-Schale-Partikel durch das hydrophile TEGDA erreicht.

Die ersten Untersuchung zur Oberflächenfunktionalisierung der P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit dem TEGDA wurden mit zwei bereits vorhandenen Dispersionen (V: 19 P-(VFA)-SB (*Batch-Swelling-Verfahren*) und V: 20 P-(VFA)-SB) (kontinuierliches Polymerisationsverfahren) durchgeführt. Das Kern/Schale-Verhältnis lag in beiden Dispersionen bei 75:25, und die Initiatorkonzentration lag bei (1 mol% V-50). Das TEGDA und das Natriumhydroxid wurden in Wasser gelöst und zu den Dispersionen gegeben. Die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel erfolgte bei 50 °C über einen Zeitraum von 20 Stunden (Tabelle 8-3).

Tabelle 8-3
Oberflächenfunktionalisierung.
der Dispersionen V: 19 P-(VFA)-SB und V: 20 P-(VFA)-SB mit TEGDA.

	V: 19 P-(VFA)-SB -TEGDA	V: 20 P-(VFA)-SB -TEGDA
Menge Dispersion/ g	20	20
Polymermenge / g	3,2	3,2
Kern/Schale-Verhältnis	75:25	75:25
P-(VFA) / mmol	11,2	11,1
TEGDA / mmol	9,6	9,5
NaOH / mmol	9,7	9,5
Funktionalisierungsgrad / %	85	85

(Die Reaktion wurde bei 50 °C über Nacht durchgeführt)

Nach der Oberflächenfunktionalisierung waren in beiden Dispersionen visuell keine Anzeichen einer Instabilität erkennbar. Zur Überprüfung, ob eine Teilagglomeration in den Dispersionen stattfand, wurden diese nach zwei Wochen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung vermessen (Abbildung 8-7).

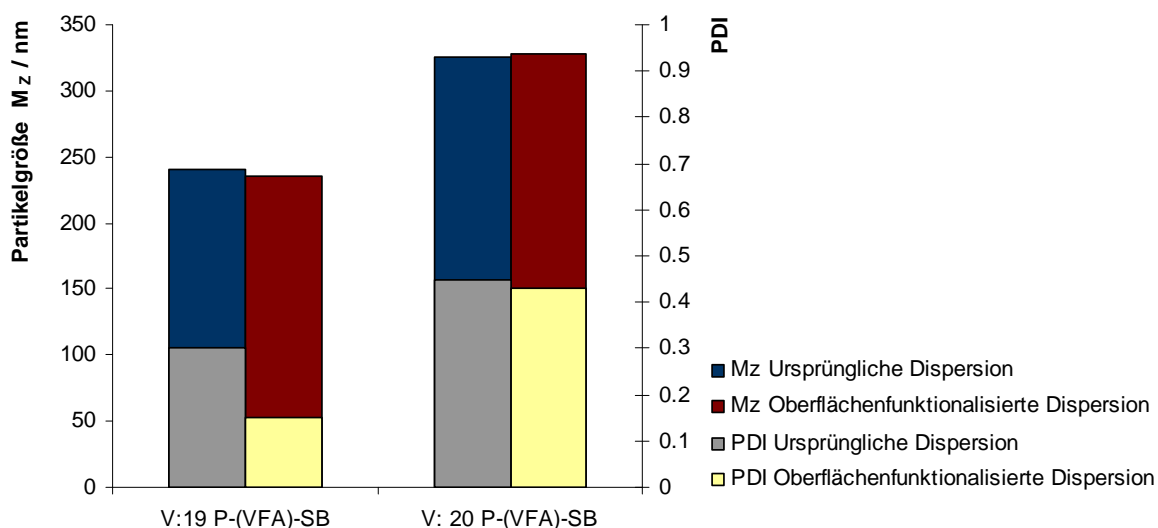


Abbildung 8-7: Dispersions vor und nach der Oberflächenfunktionalisierung.

Die Ergebnisse der DLS zeigten, dass nahezu identische Ergebnisse in der Partikelgröße der ursprünglichen und der oberflächenfunktionalisierten Dispersion zwei Wochen nach der Funktionalisierung erhalten wurden. Die bestimmten durchschnittlichen Partikelgrößen unterschieden sich lediglich um 5 nm (V: 19 P-(VFA)-SB) bzw. um 3 nm (V: 20 P-(VFA)-SB) im Durchmesser. Dies liegt im Bereich der Messgenauigkeit des Gerätes. Von der Dispersion V: 19 P-(VFA)-SB-TEGDA wurden für den visuellen Vergleich SEM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 8-8).

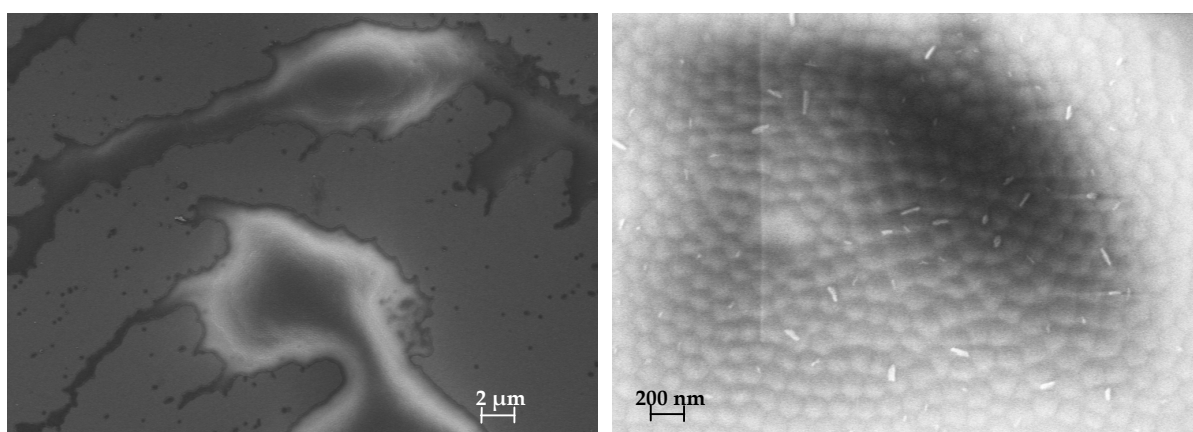


Abbildung 8-8: SEM-Aufnahme einer TEGDA oberflächenfunktionalisierten Dispersion V: 19 P-(VFA)-SB –TEGDA (linkes Bild) und ein vergrößerter Ausschnitt (rechtes Bild).

Trotz wiederholter Versuche gelang die Abbildung einzelner oberflächenfunktionalisierten Partikel nicht (V: 19 P-(VFA)-SB –TEGDA). Es zeigte sich, dass die Partikel sich während des Trocknungsprozesses zu größeren Domänen zusammenzogen, in denen auf den ersten Blick keine Partikel erkennbar waren. Die

Vergrößerung im rechtem Bild zeigte die Oberfläche einer solchen Partikeldomäne. Auch in dieser Vergrößerung ist die typische Wabenstruktur zu erkennen, wie sie bereits in vorangegangenen SEM-Aufnahmen gezeigt wurde (Kapitel 7.2. Seite 99).

Die Menge der ursprünglichen Dispersionen war nicht ausreichend, um weitere ausführliche Verfilmungsexperimente mit diesen ersten oberflächenfunktionalisierten Dispersionen durchzuführen. In weiteren Experimenten wurden die selbstvernetzenden Dispersionen mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden verfilmt. Bewässerungsexperimente mit den resultierenden Filmen zeigten, ob die mechanische Beständigkeit der feuchten Filme gegenüber der ersten selbstvernetzenden Dispersion verbessert werden konnte.

8.5.2. Bewässerungsversuche mit dem Dispersionssystem B

Zur Durchführung der Bewässerungsexperimente bzw. der ersten Verfilmungsreaktionen mit dem selbstvernetzenden Dispersionssystem B wurden insgesamt vier Dispersionen nach dem kontinuierlichen Verfahren synthetisiert (V: 67 SB-VFA bis V: 70 SB-VFA abs). Das Kern/Schale-Verhältnis lag wie bei allen Versuchen bei 75:25 w%. Um die mechanische Stabilität der Filme ggf. weiter zu verbessern, wurden deutlich niedrigere Initiatorkonzentrationen verwendet als in den vorangegangenen Versuchen (0,2 mol% und 0,1 mol%). Die Dispersionen V: 69 SB-VFA abs und V: 70 SB-VFA abs sind zwei absorbierte Kern-Schale-Dispersionen, deren Kerndispersionen zu einer P-(VFA)-Lösung dosiert wurde. Sie wurden unter den selben Bedingungen (Temp. und Initiator Konz.) wie die gepropften Proben (V: 67 SB-VFA und V: 68 SB-VFA) polymerisiert. Es wurde geprüft, ob eine Vernetzung der Kern-Schale-Partikel auch mit diesen absorbierte Kern-Schale-Dispersionen möglich ist. Ein Teil der Kern-Schale-Dispersionen wurde nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren mit TEGDA oberflächen-funktionalisiert. Die Partikelgrößenverteilungen vor und nach der Modifizierung wurden mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung überprüft (Tabelle 8-4).

Tabelle 8-4

Oberflächenfunktionalisierung der Dispersionen V: 67 SB-VFA bis V: 70 SB-VFA abs

	V: 67 SB-VFA- TEGDA	V: 68 SB-VFA- TEGDA	V: 69 SB- VFA abs- TEGDA	V: 70 SB- VFA abs- TEGDA
Verwendete V-50 Konz.	0,2 mol%	0,1 mol%	0,2 mol%	0,1 mol%
Menge Dispersion/ g	20,2	20,0	20,0	20,0
Polymermenge /g	3,2	3,2	3,1	31,6
Kern/Schale-Verhältnis	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%
P-(VFA) /mmol	11,2	11,1	11,0	11,1
TEGDA / mmol	11,5	11,6	11,2	11,4
NaOH /mmol	11,3	11,8	11,3	11,4
Funktionalisierung / %	100	100	100	100
Partikelgrößen	Mz : PDI	Mz : PDI	Mz : PDI	Mz : PDI
Vor der Modifizierung	600 : 1	300 : 0,3	200 : 0,09	210 : 0,14
Nach der Modifizierung	525 : 0,88	370 : 0,45	490 : 0,4	290 : 0,43

(Die Reaktion wurde bei 50 °C über 20 Stunden durchgeführt)

Im Gegensatz zu den Dispersionen, die mit dem *Batch-Swelling*-Polymerisationsverfahren (Abschnitt 8.5.1.) synthetisiert wurden, zeigten die Dispersionen nach dem kontinuierlichen Polymerisationsverfahren (V: 67 SB-VFA bis V: 70 SB-VFA abs) einen Anstieg in der Partikelgrößenverteilung und im PDI. Ebenfalls auffallend ist, dass die Partikelgrößen der absorbierten Proben deutlich kleinere Kern-Schale-Partikel aufwiesen als die vergleichbaren gepfropften Dispersionen. Es konnten jedoch visuell keine Instabilität der Dispersionen festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden die Dispersionen für die weiteren Vernetzungsreaktionen verwendet.

Die dem Vernetzungsgrad bzw. der Teilhydrolyse entsprechenden Menge an NaOH wurden in Wasser gelöst und zu einer definierten Menge der TEGDA oberflächenfunktionalisierten Dispersion gegeben. Die so präparierte Dispersion (Partikel B) wurde zur ursprünglichen P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersion (Partikel A) gegeben, homogenisiert und die disperse Phase bei 60°C langsam (5 h) verdampft. Diese Prozedur stellte sicher, dass die Vernetzung der Partikel erst während des Trocknungsprozesses einsetzte. Analog zu dem Dispersionssystem A wurden Filme mit verschiedenen theoretischen Vernetzungsgraden (0 %, 2,5 %, 7,5 % und 10 %) hergestellt, um die Auswirkung der Vernetzung in den Bewässerungsuntersuchungen besser erkennen zu können. Nach der vollständigen Verdampfung der dispersen Phase wurden auf den Glasobjektträgern transparente Filme erhalten. Sie unterscheiden sich visuell nicht voneinander. Die erhaltenen Filme wurden bis zur Hälfte der Objektträger eine

Woche in Wasser gelagert. Um einen Vergleich zwischen der gepfropften und der absorbierten Probe zu ermöglichen, wurden die Bilder der bewässerten Filme in der Abbildung 8-9 und 8-10 direkt gegenübergestellt.

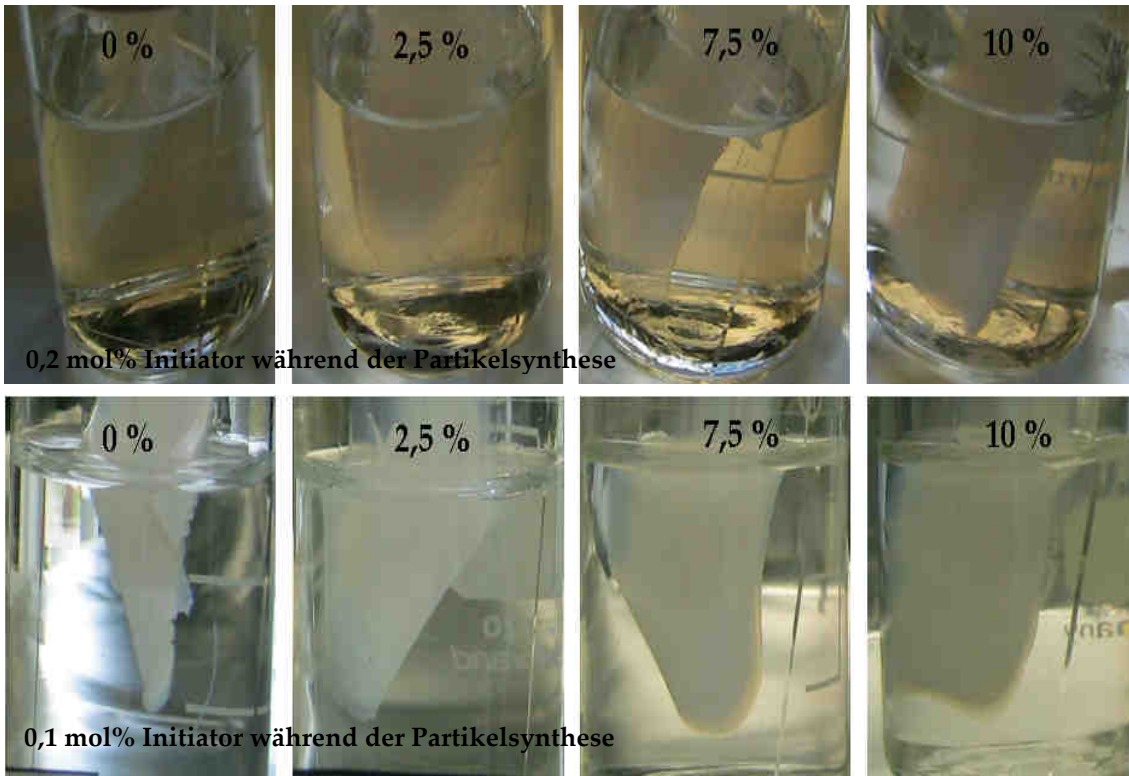


Abbildung 8-9: Bewässerungsversuche der vernetzten Filme (0 %, 2,5 %, 7,5 % und 10 %) aus den gepfropften Dispersionen V: 67 SB-VFA (oberes Bild) und V: 68 SB-VFA (unteres Bild) nach einer Woche.

Alle bewässerten Filme trübten sich bei Kontakt mit Wasser, wurden jedoch nach erneuter Trocknung wieder transparent. Der Vergleich der resultierenden Filme aus den gepfropften Dispersionen (V: 67 SB-VFA und V: 68 SB-VFA) mit den nicht vernetzten Filmen aus dem Kapitel 7.3.4. (Seite 114) zeigt die drastische Auswirkung der eingesetzten Initiatorkonzentration während der Partikelsynthese auf die Wasserbeständigkeit der Filme. Die nichtvernetzten Filme wiesen eine Initiatorkonzentration während der Partikelsynthese von 1 mol% auf und waren vollständig redispergierbar. Die Reduzierung der Initiatorkonzentration um den Faktor 10 (V: 67 SB-VFA) erzeugte während der Kern-Schale-Partikelsynthese länger Schalenpolymerketten, die ein stabileres Netzwerk aufbauten. Die Folge aus dieser Änderung resultierte in einem Film, der bei der Bewässerung nicht redispergierte. Aus diesem Grund waren visuell keine Unterschiede zwischen den nicht vernetzten und

vernetzen Filmen der Dispersionen V: 67 SB-VFA und V: 68 SB-VFA ersichtlich. Die Auswirkung der unterschiedlich vernetzen Filme zeigte sich in der mechanischen Beständigkeit der feuchten Filme. Der nichtvernetzte Filme zerfielen bereits bei einer leichten Berührung mit einer Pinzette. Der 10 %ig vernetzte feuchte Film hielt hingegen sogar stärkeren Beanspruchungen mit der Pinzette stand.

Die Auswirkung der eingesetzten Initiatorkonzentration und die Vernetzung der Partikel mit dem Dispersionssystem B wurde in den absorbierten Dispersionen (V: 69 SB-VFA abs und V: 70 SB-VFA abs) deutlich sichtbar (Abbildung 8-10).

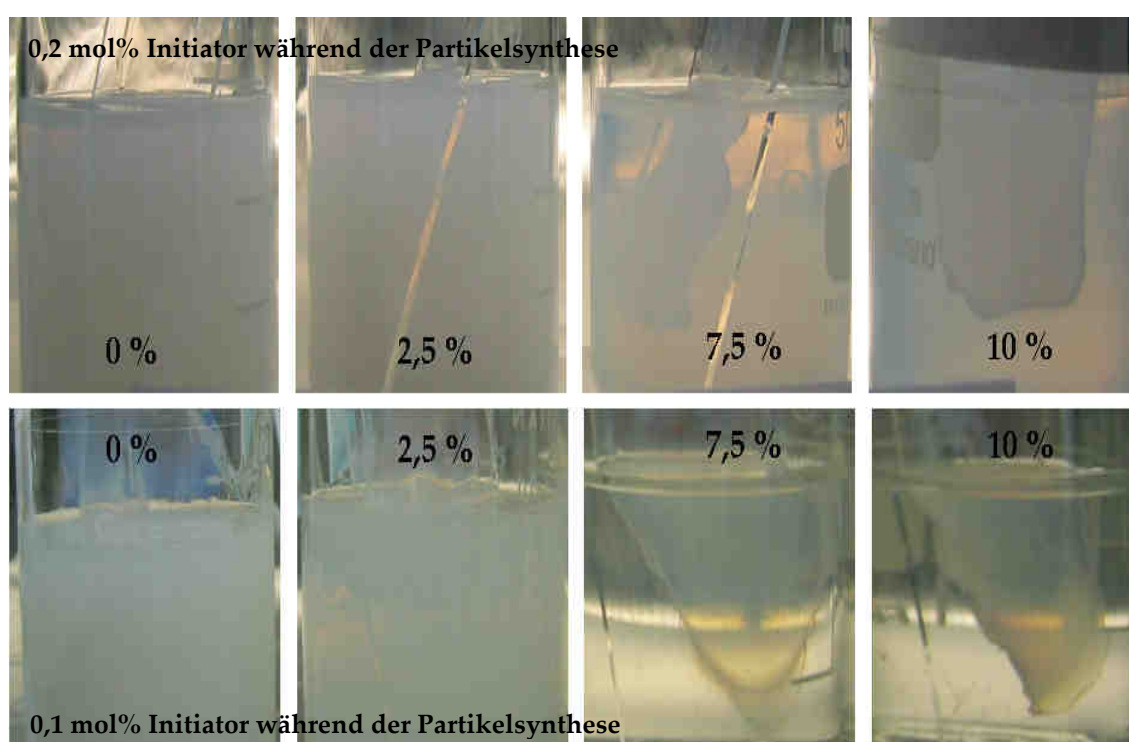


Abbildung 8-10: Bewässerungsversuche der vernetzen Filme (0 %, 2,5 %, 7,5 % und 10 %) aus den absorbierten Dispersionen V: 69 SB-VFA abs (oberes Bild) und V: 70 SB-VFA abs (unteres Bild) nach einer Woche.

Die Verwendung der niedrigeren Initiatorkonzentration beeinflusste die Wasserbeständigkeit der nicht vernetzen Filme aus den absorbierten Dispersionen nicht. Diese nicht vernetzen Filme waren vollständig (V: 69 SB-VFA abs / 0,2 mol% Initiator) bzw. größtenteils redispergierbar (V: 70 SB-VFA abs / 0,1 mol% Initiator).

Die Effizienz des selbstvernetzenden Dispersionssystems B konnte jedoch an diesen zwei Beispielen eindeutig belegt werden. Während die nichtvernetzenden Filme vollständig redispergierbar waren, klärten sich die Dispersionen mit zunehmendem Vernetzungsgrad, bis ein nicht redispergierbarer Filme erhalten wurde (Abbildung 8-10 /

unteres Bild). Der 10 %ig vernetzte Film der Dispersion V: 70 SB-VFA abs hielt sogar der stärkeren Beanspruchung mit der Pinzette stand, bevor dieser einriss.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Vernetzung von modifizierten Kern-Schale-Partikel mit Hilfe einer Michael-Addition möglich war. Die resultierenden Filme aus diesem selbstvernetzenden Dispersionssystem B waren nicht mehr redispergierbar, und die mechanische Beständigkeit der Filme gegenüber dem selbstvernetzenden Dispersionssystem A konnte drastisch erhöht werden. Die Auswirkung der verschiedenen Vernetzungsgrade wurde in nachfolgenden Zug/Dehnungsmessungen untersucht werden.

8.5.3. Mechanische Beständigkeit vernetzter Filme des Dispersionssystems B

Um die mechanische Beständigkeit der vernetzten Filme des Dispersionssystems B zu untersuchen, wurde eine weitere Dispersion (V: 71 SB-VFA) synthetisiert. Die Dispersion stellte einen identischen Wiederholungsversuch zur Dispersion V: 67 SB-VFA aus vorangegangenem Abschnitt dar. Ein Teil der V: 67 SB-VFA Dispersion wurde für die Synthese der TEGDA-oberflächenfunktionalisierten Partikel verwendet, welche die Kern-Schale-Partikel im bereits beschriebenen Dispersionssystem B während des Trocknungsprozesses vernetzten. Analog zu den vorangegangenen Verfilmungsexperimenten wurde die disperse Phase bei 60 °C langsam verdampft. Nach der vollständigen Trocknung wurden transparente Filme erhalten. Die Untersuchungen zur mechanischen Beständigkeit mit Hilfe der Zug/Dehnungs-Experimente wurden mit verschiedenen stark vernetzten Filmen (2,5 % bzw. 10 %) durchgeführt und die Ergebnisse der Messung der nichtvernetzten Probe gegenübergestellt (Abbildung 8-11).

Im Vergleich zu den nichtvernetzten Filmen konnte bei einem Vernetzungsgrad von 2,5 % die Streckgrenze von \varnothing 1,3 MPa (nichtvernetzter Film) auf \varnothing 2,45 MPa (2,5 % vernetzter Film) erhöht werden. Dies entspricht einer Optimierung von 90 %. Nach dem Durchlaufen der Streckgrenze setzten die Einschnürungen der Filme ein. An diesem Punkt fängt ein nichtvernetzter Film an zu fließen. Während die maximale Belastung der nichtvernetzten Filme sich nach dem Durchlaufen der Streckgrenze, bedingt durch die Schalenpolymerkettenlänge, nur noch geringfügig änderte, stieg diese bei der vernetzten Probe kontinuierlich bis zum Abriss an. Der kontinuierliche Kraftanstieg wurde durch den Zusatz der TEGDA-oberflächenfunktionalisierten Partikel als multifunktionale

Vernetzerte Partikel verursacht, da durch die entstandenen Netzwerkpunkte der TEGDA-modifizierten Partikel das Fließen des Films verhindert wurde. Ein solcher Anstieg ist typisch für eine steife vernetzte Probe^{188,189}. Die maximal erreichte Kraftbeanspruchung konnte durch den Zusatz der modifizierten Vernetzerte Partikel von $\approx 3,1$ MPa auf $\approx 7,6$ MPa erhöht werden, was einer Erhöhung von 245 % entspricht.

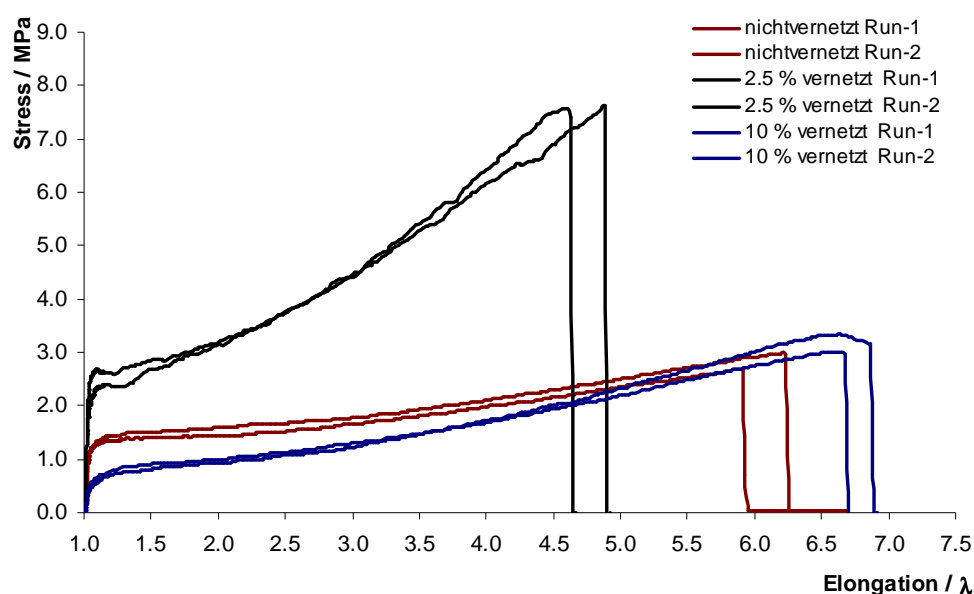


Abbildung 8-11: Zug/Dehnungskurven vernetzter Filme auf der Basis der Dispersion V: 71 SB-VFA. In Zugrichtung vermessen mit $10 \text{ mm} \cdot \text{Min}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Maximale Zuglast des Kraftaufnehmers 100 N.

Der Vergleich zwischen den beiden vernetzten Proben zeigt einen Krafteinbruch der Streckgrenze bei dem höheren Vernetzungsgrad (10%ig vernetzte Probe). Dieser Einbruch konnte durch mehrere Gründe verursacht werden. Zum einen kann das TEGDA auf der Oberfläche der Kern-Schale-Partikeln als Weichmacher in den Filmen fungieren. Zum anderen nahm die Formamidgruppen-Konzentration, durch den höheren benötigten Teilhydrolysegrad, in den Filmen mit ansteigenden Vernetzungsgrad ab. Dadurch wurden auch die starken Wasserstoffbrücken der Amidfunktion gesenkt und die Filme insgesamt weicher.

8.6. Zusammenfassung

Zur Entwicklung einer selbstvernetzenden Dispersion auf der Basis der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen wurde das Schalenpolymer in einem ersten Schritt alkalisch teilhydrolysiert. Die generierten freien Aminogruppen des Poly(N-vinylamins) wurden durch eine Michael-Addition mit einem divinylfunktionalisierten Acrylat vernetzt. Hierzu wurden kinetische Untersuchungen zur alkalischen Teilhydrolyse der Poly(N-vinylamide) mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. In weiteren $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen wurde anhand von Modellreaktionen die Michael-Addition der primären Amine mit Tetraethylglykoldiacrylat (TEGDA) als Vernetzer belegt. Mit Hilfe der Voruntersuchungen wurde auf Basis der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen das selbstvernetzende Dispersionssystem A entwickelt. In diesem System wurden teilhydrolysierte Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen mit dem Vernetzer (TEGDA) gemischt und im Anschluss verfilmt. Die erhaltenen Filme waren transparent und hart. Bewässerungsversuche zeigten, dass die Filme auch nach einer längeren Lagerung in Wasser nicht mehr redispersierbar waren. Die Filme zerfielen bereits bei geringer Belastung mit einer Pinzette. Zudem zeigten die Filme bei dem Kontakt mit Wasser eine Trübung. Dieser Effekt war jedoch reversibel, da die Filme nach dem erneuten Trocknungsprozess wieder transparent und hart wurden. Durch das selbstvernetzende Dispersionssystem A konnte ein teilweise vernetztes Netzwerk erreicht werden. Jedoch reagierte das Vernetzermolekül mit weiteren Aminogruppen in der Schale eines Kern-Schale-Partikels und verhinderte so den Aufbau eines homogenen Netzwerkes. Auf der Basis des ursprünglichen Systems wurde das selbstvernetzende Dispersionssystem B entwickelt. Dieses System setzte sich aus zwei Dispersionen zusammen: der ursprünglichen Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersion und alkalisch gestellten TEGDA-oberflächenfunktionalisierten Kern-Schale-Partikeln. Die durchgeführten Experimente belegten die kovalente Vernetzung der Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Dispersionen mit Hilfe von TEGDA-modifizierten-Partikeln. Die Vernetzungsreaktion basierte auf der Teilhydrolyse des P-(VFA)s, ausgelöst durch die alkalischen gestellten TEGDA-modifizierten Partikel und die nachfolgende Michael-Addition der erzeugten Aminogruppen mit den funktionalisierten Partikeln. Die effektive Wirkungsweise dieses

Systems konnte anhand von adsorbierten Kern-Schale-Dispersionen belegt werden. Während die nichtvernetzten Filme vollständig redispergierbar waren, sank die Redispergierbarkeit mit ansteigenden Vernetzungsgrad. Die vernetzten Filme der adsorbierten Kern-Schale-Dispersionen hielten auch im bewässerten Zustand einer leichten mechanischen Belastung mit einer Pinzette stand.

Untersuchungen zur mechanischen Beständigkeit belegten die erfolgreiche Bildung vernetzter Filme auf der Basis der ursprünglichen Poly-(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersion. Einer deutliche Optimierung der mechanischen Eigenschaften der resultierenden Filme des selbstvernetzenden Dispersionssystem B, konnte bereits durch die geringe Vernetzung der Partikel erreicht werden. Während nichtvernetzte Filme der ursprünglichen Poly-(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersion eine maximale Kraftbeanspruchung von $\approx 3,1$ MPa erreichten, konnte durch die gezielte Vernetzung der Partikel (ca. 2,5 %) die Kraftbeanspruchung um 245 % gesteigert werden. Diese gering vernetzten Filme zeichneten sich besonders durch ihre Härte, Transparenz und einer guten mechanischen Stabilität im bewässerten Zustand aus. Der kontinuierliche Anstieg der TEGDA-modifizierten-Vernetzerpartikel zeigte jedoch einen Nebeneffekt. Die gummielastischen Eigenschaften der modifizierten Vernetzerpartikel beeinflussten die Härte der Filme und wirkten bei höheren Vernetzungsgraden als Weichmacher. Dieser Effekt erschwert den Einsatz des Dispersionssystem als kratzfeste Beschichtung. Eine weitere Optimierung des selbstvernetzenden Dispersionssystem B könnte beispielsweise durch den Einsatz anderer divinylfunktionalisierter Acrylate erreicht werden. Der Weichmachereffekt der TEGDA-modifizierten Partikel könnte auf diese Weise reduziert bzw. eliminiert werden und den industriellen Einsatz des selbstvernetzenden Dispersionssystem B ermöglichen.

Poly-(N-vinylamid)-Hydrogele

*„Es bleibt einem jeden immer noch soviel Kraft,
das auszuführen, wovon man überzeugt ist.“*

(Johann Wolfgang von Goethe)

Hydrogele / Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese und Charakterisierung von Hydrogelen auf der Basis verschiedener Poly(N-vinylamid)-Derivate und deren Copolymere bildet die Grundlage für den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit. In der Einführung konnte bereits gezeigt werden, dass Monomere und Polymere der N-Vinylamidderivate toxikologisch unbedenklich sind³⁰⁻³². Aus diesem Grund bietet diese Substanzklasse eine attraktive Alternative zum kanzerogenen Acrylamid. Zwei typische Anwendungsbereiche der Poly(acrylamid)-Hydrogele sind die Gelelektrophorese¹⁹⁰⁻¹⁹⁴ und der Einsatz in wartungsarmen Elektroden¹⁷⁻²². Beiden Anwendungsbereiche sollen auf die Eignung von fließfähigen und vernetzten Hydrogelen auf Basis der Poly(N-vinylamid)-Derivaten untersucht werden.

9. Hydrogele für die Gelelektrophorese

9.1. Einführung

Die Elektrophorese auf Hydrogelplatten ist in Bereichen der Biochemie eine der wichtigsten Trennmethode. Gemische, die eine große Zahl verschieden großer und geladener Makromoleküle enthalten (beispielsweise DNA-Moleküle) können mit Hilfe der Gelelektrophorese aufgetrennt werden. Die verwendeten Hydrogele beeinflussen die Mobilität der Makromoleküle, so dass es zu einer Trennung nach der Molekülgröße, d.h. nach steigendem Molekulargewicht kommt (Abbildung 9-1).

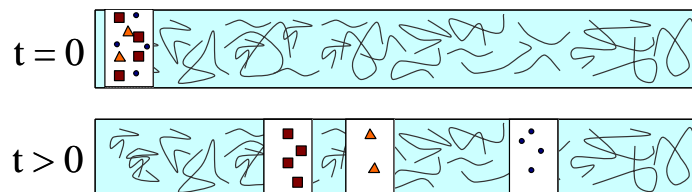


Abbildung 9-1: Schematische Darstellung zur Trennung von ionischen Biopolymeren nach der Molekülgröße

Die Beweglichkeit der Moleküle im Hydrogel hängt von der Molekülgröße und dem Vernetzungsgrad des Gels ab. Hauptsächlich werden Hydrogele auf Acrylamid-Basis¹⁹⁰⁻¹⁹⁴ sowie Agarosegele¹⁹⁵ eingesetzt. Diese Gele sind antikonvektive Medien mit

sehr geringer Diffusion von Analytmolekülen und daher für elektrophoretische Trennungen von besonderen Interesse¹⁹⁰⁻¹⁹⁵.

Feste Gelplatten können durch die statistische Copolymerisation des Acrylamids mit einem geeigneten Vernetzter erhalten werden¹⁹⁰⁻¹⁹⁴. Durch die Variation des Vernetzeranteils werden die Trenneigenschaften des Gels beeinflusst. Durch die Erhöhung des Vernetzungsgrades im Gel entstehen kleinere Poren, und bei einer Erniedrigung des Vernetzungsgrades werden größere Poren erzeugt¹⁹². Da ein nachträglicher Pufferwechsel schwierig ist, erfolgt die Synthese der Hydrogelplatten direkt im nötigen Trennpuffer. Neben den angesprochenen quervernetzten Poly(acrylamid)-Hydrogelen¹⁹⁰⁻¹⁹⁴ werden auch Agarosegele¹⁹⁵, Cellulosegele¹⁹⁶ sowie Dextrane¹⁹⁷ und Polyethylenglykolgele^{198,199} als Trennmedien eingesetzt.

Die Gelelektrophorese bietet eine ideale Anwendung für den Einsatz von Poly(N-vinylamid)-Hydrogelplatten, um das Poly(acrylamid) zu ersetzen. Um feste Hydrogelplatten zu synthetisieren, wurden quervernetzte Hydrogele benötigt. Aus diesem Grund war es notwendig, einen geeigneten Vernetzter zu finden, der während der Polymerisation ein homogenes Netzwerk bildete.

9.2. Copolymerisationen mit N-Vinylamidderivaten

Feste vernetzte Hydrogele werden durch eine ideal azeotrope Copolymerisation mit divinylfunktionalisierten Vernetzern erhalten. Verläuft die Copolymerisation nicht ideal azeotrop, entstehen z.B. verschieden große Poren im Gel, die zu einer Beeinträchtigung des Auftrennverhaltens führen. Die besten Voraussetzungen, ein homogenes Gelnetzwerk zu synthetisieren, bieten Vernetzter, deren Copolymerisationsparameter mit den mit N-Vinylderivaten nahe eins sind ($r_1 = r_2 = 1$). Als kommerzielle Vernetzter für die Polyacrylamidgele werden meist Diacrylat- und Diacrylamidderivate verwendet¹⁴⁻²¹. Die Verwendung dieser Vernetzter zur Synthese von Poly(N-vinylamid)-Gelplatten durch die Copolymerisationen des VFA mit Acryl- und Acrylamidderivaten wurde anhand von Literaturdaten überprüft^{200,201}. Mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung (Gleichung 6) und der Parameter (r_1 ; r_2) wurden die Copolymerisationsdiagramme errechnet (Abbildung 9-2).

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

Gleichung 6.

Mit:

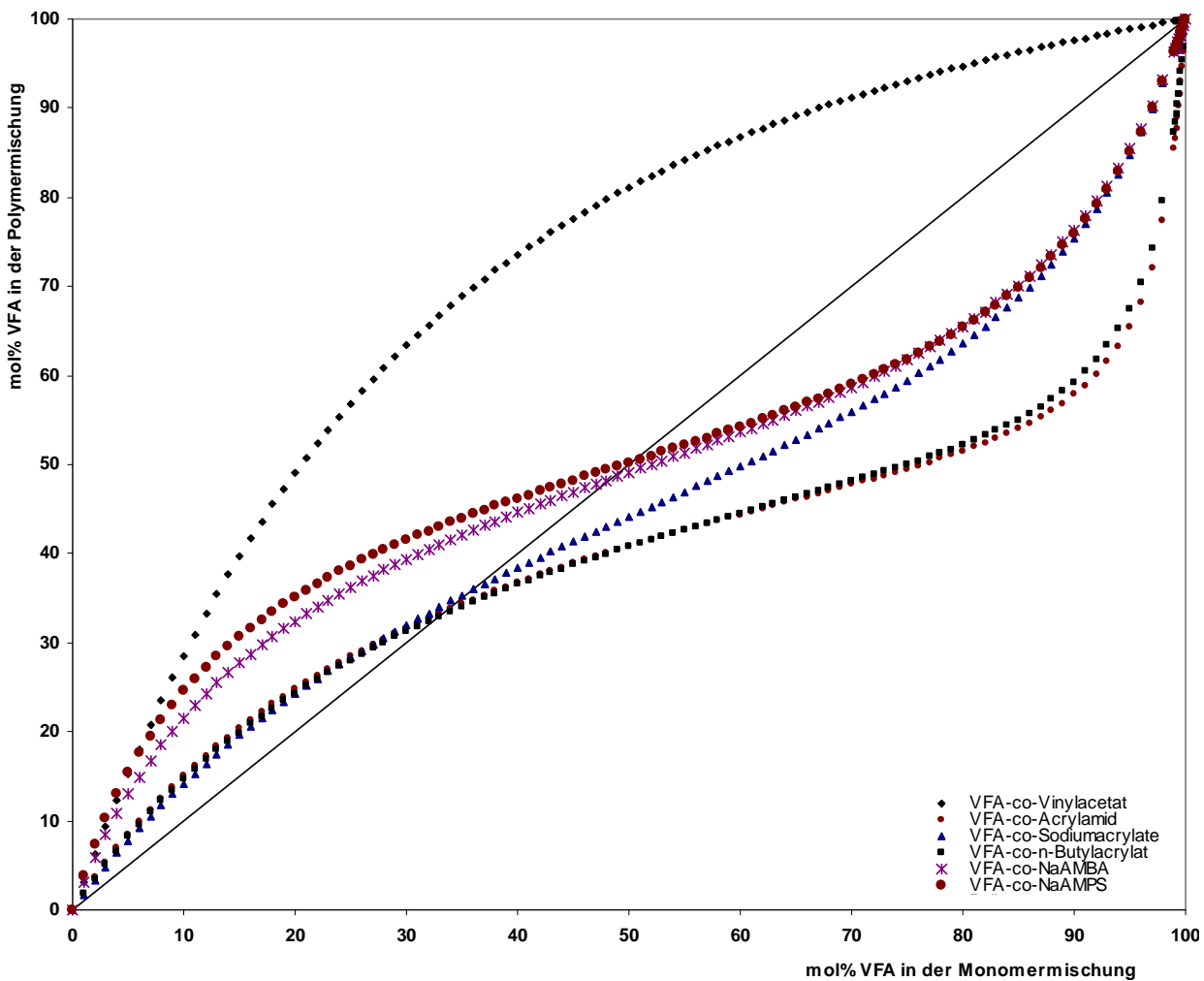
 F_1 = Molenbruch des Monomers 1 im Polymer f_1 = Molenbruch des Monomers 1 in der Monomermischung f_2 = Molenbruch des Monomers 2 in der Monomermischung

Abbildung 9-2: Copolymerisationsdiagramme von N-Vinylformamid mit ausgesuchten Monomeren^{200,201}.

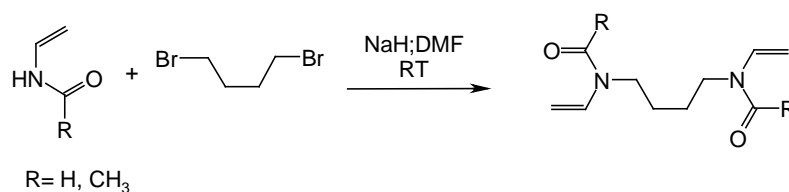
Bei den Copolymerisationen des VFAs mit den angegebenen Monomeren (Abbildung 9-2) handelt es sich überwiegend um azeotrope Copolymerisationen. Der azeotrope Punkt liegt meist unter ca. 50 mol% VFA in der Monomermischung. Der Bereich von 90 bis 100 mol% VFA entspricht den gängigen Vernetzeranteilen im Gel. Da sich alle azeotropen Kurven erst bei sehr hohen VFA-Anteilen einer ideal azeotropen

Polymerisation annähern, ist die Bildung eines homogenen Polymernetzwerkes bei höheren Vernetzungsgraden nicht gewährleistet. Somit sind Diacrylat- und Diacrylamidderivate als Vernetzer ungeeignet.

Lediglich Vinylacetat und Vinylether werden statistisch in das VFA-Copolymer eingebaut¹⁴. Divinylesterderivate als Vernetzer zu verwenden, ist zwar möglich, allerdings sind diese Substanzen anfällig gegen Verseifungen. Divinylether sind nicht wasserlöslich und dadurch ebenfalls ungeeignet. Im dem nachfolgenden Abschnitten sollen zwei Vernetzer für die Poly(N-vinylamid)-Hydrogele vorgestellt werden, mit denen die Erzeugung eines geeigneten Gelnetzwerkes während der Copolymerisation erreicht werden kann.

9.2.1. Synthese eines geeigneten Quervernetzers

*Suwa et al.*²⁰² beschrieben die Synthese von *N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-vinylacetamid (BNVA). Das BNVA ist ein divinylfunktionalisiertes N-Vinylamidderivat. Durch die ähnlich elektronenreiche Struktur des BNVAs kann eine ideal azeotrope Copolymerisation mit anderen N-Vinylamidderivaten (VFA, NVA und MNVA) erwartet werden. Die beschriebene Synthese von *Suwa et al.*²⁰² wurde aufgegriffen und zudem auf einen VFA-basierenden Vernetzer übertragen (Schema 20).



Schema 20: Vernetzersynthese für die Darstellung vernetzter Hydrogelplatten

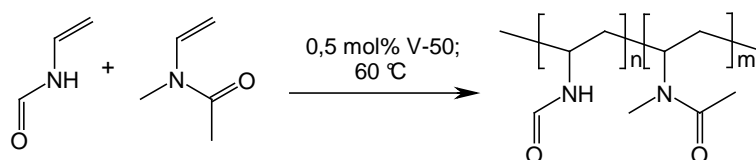
Die Deprotonierung des eingesetzten N-Vinylamids durch Natriumhydrid und die anschließende Umsetzung mit 1,4-Dibrombutan führten zur Darstellung des Vernetzers. Das N-Vinylamidderivat wurde im leichten Überschuss eingesetzt, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Es zeigte sich, dass sowohl das *N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-vinylacetamid (BNVA) als auch *N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-vinylformamid (BVFA) nach der oben beschriebenen Synthese zugänglich sind. Die durchschnittlichen

Ausbeuten der Synthesen lagen bei durchschnittlich 35 % für das BNVA und bei ca. 85 % für das BVFA.

Um die ideal azeotrope Copolymerisation zwischen den Vernetzern und den N-Vinylamidderivaten (VFA, NVA und MNVA) sicherzustellen, wurden die Copolymerisationsparameter zwischen VFA und NMVA als Referenzsubstanz für den Vernetzer bestimmt.

9.2.2. Copolymerisationsversuche von VFA mit MNVA

Die Erstellung eines Copolymerisationsdiagramms ist mit einem vernetzten Gel nicht möglich. Aus diesem Grund wurde MNVA als Referenzsubstanz für den Vernetzer verwendet (Schema 21). Der Gesamtmonomeranteil in der wässrigen Lösung lag bei 10 w%. Polymerisiert wurde bei 60 °C in einem Zeitraum zwischen 7 und 25 Minuten. Während dieser kurzen Polymerisationszeit kommt es nur zu geringen Umsätzen, so dass die Monomerzusammensetzung als nahezu konstant angesehen werden kann.



Schema 21: Copolymerisation von VFA mit MNVA.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurden zwei voneinander unabhängige Versuchsreihen durchgeführt (Tabelle 9-1). Die Copolymerisationsversuche wurden mit V-50 (0,5 mol%) als Initiator durchgeführt. Die Polymerisationszeit für die erste Versuchsreihe (VFA-NMVA-1,1 bis 1,9) variierte zwischen 17 und 25 Minuten. Es zeigte sich, dass während dieser Zeit bereits Umsätzen zwischen 10 und 40 % erreicht wurden. Aus diesem Grund wurde die Polymerisationszeit in der zweiten Versuchsreihe (VFA-NMVA-2,1 bis 2,9) deutlich reduziert (7 bis 13 Minuten). Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung in einer Aceton / Trockeneismischung gequenchet und das erhaltene Copolymer durch mehrfaches Umfällen aus Aceton aufgereinigt.

Tabelle 9-1

Poly-(VFA-co-NMVA) Copolymerisationsversuche I und II

VFA-co-MNVA	VFA / mol%	MNVA / mol%	V-50* / mol%	H ₂ O / g	RK. Zeit / Min	Ausbeute / %
-I,1	13,78	85,72	0,50	80,0	17	10,5
-I,2	25,65	73,84	0,51	80,1	17	8,9
-I,3	37,25	62,25	0,50	80,0	15	7,5
-I,4	47,91	51,59	0,50	80,0	25	39,5
-I,5	57,12	42,38	0,49	80,2	25	31,7
-I,6	67,29	32,21	0,50	80,3	27	30,8
-I,7	76,06	23,45	0,50	80,2	25	36,1
-I,8	84,46	15,13	0,41	80,2	25	30,1
-I,9	92,13	7,38	0,50	80,2	25	32,8
Zweiter Versuchsdurchgang						
-II,1	9,91	89,58	0,51	80,3	7	8,9
-II,2	20,10	79,39	0,51	80,1	10	9,5
-II,3	30,17	69,33	0,51	80,3	10	10,2
-II,4	40,11	59,38	0,51	80,1	10	11,9
-II,5	50,13	49,36	0,51	80,0	10	11,2
-II,6	60,12	39,37	0,51	80,4	13	15,9
-II,7	70,08	29,42	0,50	80,2	13	16,8
-II,8	80,01	19,49	0,51	80,1	13	18,9
-II,9	90,06	9,44	0,50	80,2	13	18,4

* Bezogen auf den Gesamtmonomeranteil

Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie konnten die Zusammensetzung der Copolymere durch das Verhältnis der Banden der Methylgruppe des N-Methyl-N-Vinylacetamids (chemische Verschiebung 2,8 ppm) mit dem des Aldehyds (8,0 ppm) des VFAs bestimmt werden. Die nachfolgende Abbildung 9-3 zeigt das Spektrum des Poly-(VFA-co-MNVA)-1,6-Copolymers. Dieses Copolymer wies einen VFA-Anteil von 67,5 mol% in der Monomermischung auf. Aufgrund des fehlenden Signals der Vinylgruppe (chemische Verschiebung bei 6,2 ppm) konnte daraus geschlossen werden, dass sich kein Restmonomer im Copolymer befand.

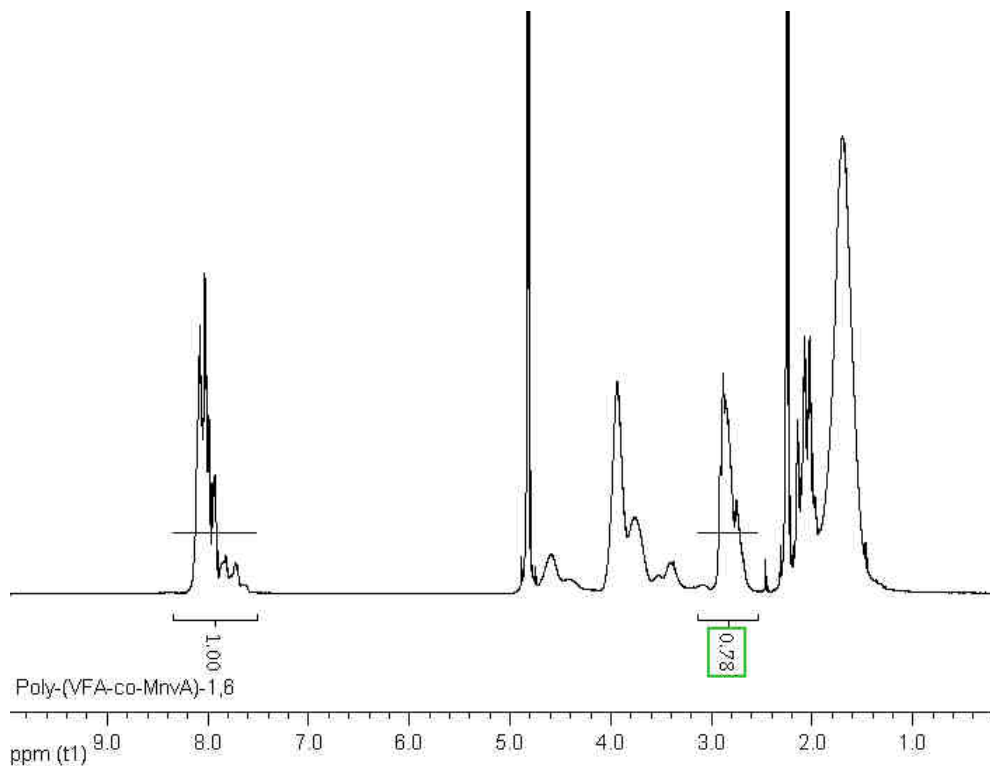


Abbildung 9-3: ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers Poly-(VFA-*stat.*-MNVA)-1,6.

Mehrere Proben des selben Copolymers aus der ersten Versuchsreihe wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie vermessen. Die Abweichungen dieser Messungen untereinander sind als Fehlerbalken im Copolymerisationsdiagramm (Abbildung 9-4) dargestellt.

Das Copolymerisationsdiagramm von VFA und MNVA zeigt einen idealen nichtazeotropen Verlauf. Bei VFA-Anteilen von 90 bis 100 mol% in der Monomermischung nimmt der Kurvenverlauf ein immer stärkeres ideal azeotropes Verhalten an. Die gängigen Vernetzungsbereiche fester Hydrogelplatten liegen in diesem Bereich, so dass während der Copolymerisation mit den Vernetzern ein homogenes Gelnetzwerk zu erwarten ist.

Mit Hilfe der erhaltenen Daten wurden die Copolymerisationsparameter nach der Methode von *Finemann und Ross* bestimmt²⁰³. Der Copolymerisationsparameter r_1 , welcher die Anlagerung an das VFA beschreibt, beträgt $r_1 = 1,69$. Die Eigenanlagerung von VFA ist somit bevorzugt. Der Copolymerisationsparameter r_2 , welcher die Anlagerung an das MNVA beschreibt, liegt bei $r_2 = 0,34$. Die Fremdanlagerung an das MNVA ist somit bevorzugt.

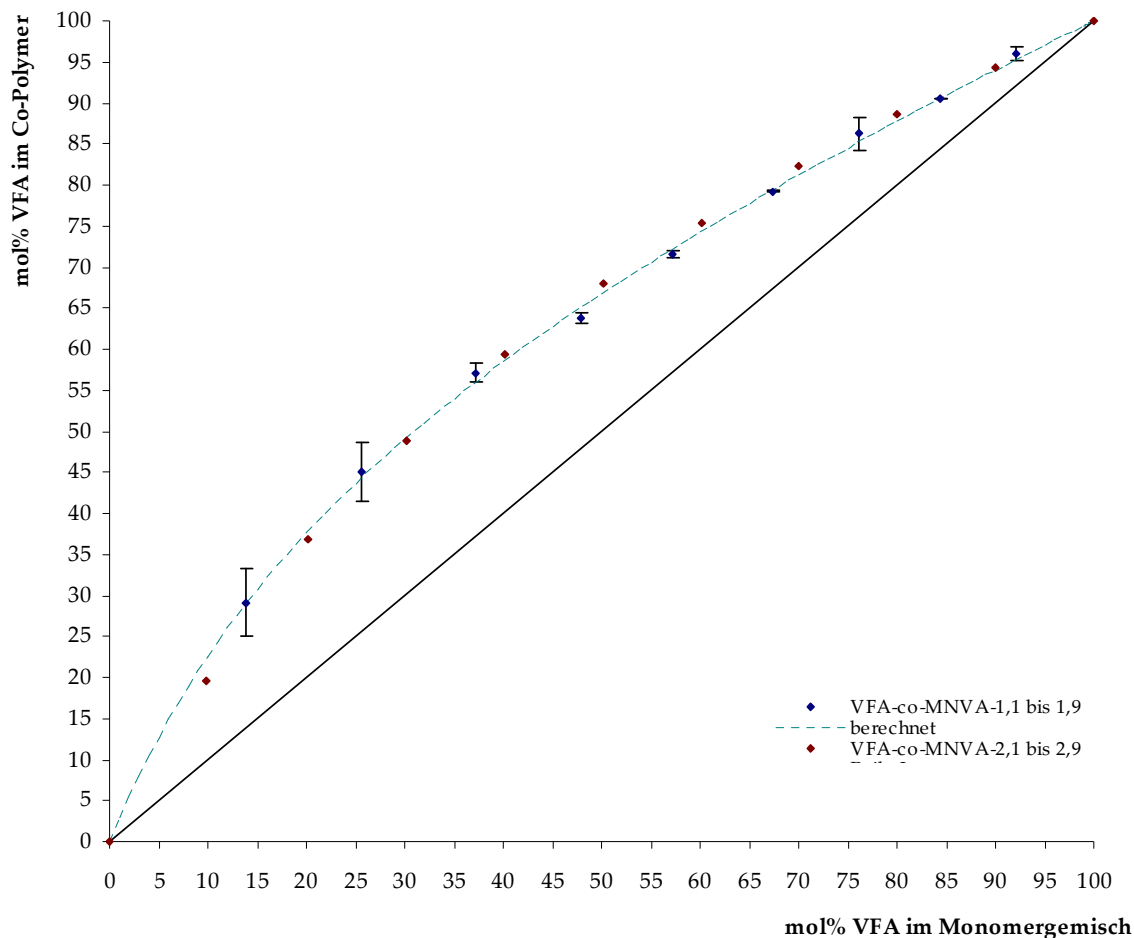


Abbildung 9-4: Copolymerisationsdiagramm von VFA mit MNVA.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurden im folgendem Abschnitt die ersten Hydrogelplatten auf VFA-Basis durch die Copolymerisation mit den Vernetzern (BNVA und BVFA) hergestellt.

9.3. *Synthese quervernetzter Hydrogele für die Gelelektrophorese*

Die Synthese der Hydrogelplatten wurde mit VFA, dem hydrophilsten Vertreter der N-Vinylamide, begonnen. Zur Erzeugung der Gelplatten werden das VFA (8 w%) und der Vernetzer (1 mol%_{BNVA}) zusammen mit dem Initiator (1 mol%) in der Pufferlösung (TBE10x) gelöst und mit Argon begast. Diese Lösung wurde in die Plattenform gegeben und in einem Vakuumtrockenschrank unter Argon und 60 °C polymerisiert. Nach der Polymerisation wurde eine feste Hydrogelplatte erhalten, die eine größere Anzahl kleiner Luftblasen im Gel aufwies. Trotz der Luftblasen wurden verschiedene DNA-

Standards (Abbildung 9-5) in die Probenaschen der P-(VFA)-Hydrogelplatte (N-Vinylamidgel - 1) aufgetragen.

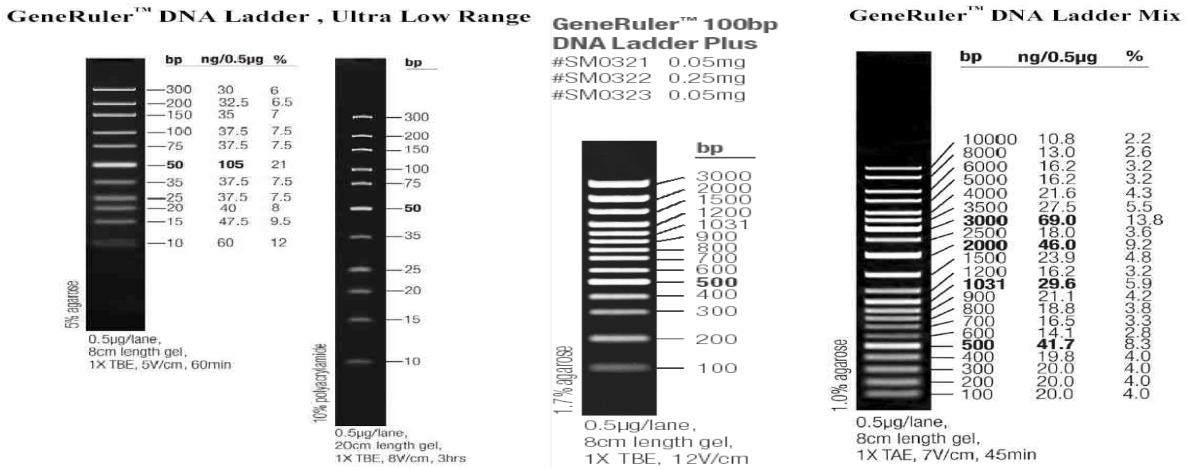


Abbildung 9-5: Aufgetragene „DNA-Ladder-Standards“ mit unterschiedlichen Basenlängen.

Die DNA-Basenlängen wurden so gewählt, dass sowohl sehr kleine Basenpaare von 10 bis 300 („DNA-Ladder“, Ultra Low Range), als auch größere Basenpaare von bis zu 3000 („DNA-Ladder“ Plus) getestet wurden. Als Referenzsubstanz zu diesen DNA-Standards wurde zusätzlich ein „DNA-Ladder-Mix“ verwendet das weitgehend das Spektrum der beiden anderen Standards aufwies. Die Basenpaare in diesem „DNA-Ladder-Mix“ reichten von 100 bis 10000 Basenpaaren. Die Auftrennung der Proben erfolgte bei 100 V. Die Proben der Gelkammern 1a-3a liefen jeweils über einen Zeitraum von einer Stunde und Proben 1b-3b liefen zwei Stunden in der Gelelektrophoresekammer (Abbildung 9-6).

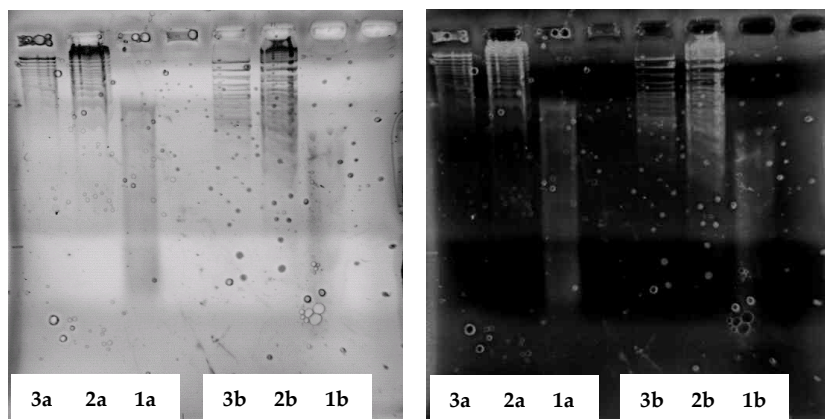


Abbildung 9-6: N-Vinylamidgel - 1 unter UV-Licht nach der Gelelektrophorese bei 100 V. 1a/1b = „DNA-Ladder“, Ultra Low Range, 2a/2b = „DNA-Ladder-Mix“, 3a/3b = „DNA-Ladder“ Plus. Die mit a beschrifteten Kammer liefen eine Stunde die mit b liefen 2 Stunden.

Bereits bei den ersten Versuchen konnte eine gute Auftrennung der Basenpaare des „DNA-Ladder-Mix“ und des „DNA-Ladder-Plus“ erzielt werden. Die Auftrennung des „DNA-Ladder“ (Ultra Low Range) gelang im ersten Versuch nicht, da die verwendete Auftrennungszeit eindeutig zu hoch gewählt wurde und die Probe bereits durch das Gel gelaufen sein musste. Zudem zeigte sich eine starke Quellung des P-(VFA)-Hydrogels in der Gelelektrophoresekammer, die auf den stark hygroskopischen Charakter P-(VFA) zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurden in weiteren Versuchen das hydrophobere Monomer N-Vinylacetamid (NVA) für die Gelsynthese verwendet.

Neben dem NVA wurde der Polymergehalt und der Vernetzungsgrad des Gel so variiert, dass eine möglichst geringe Quellung erzielt wurden. Der Polymergehalt im Hydrogel wurden von 8 w% (N-Vinylamidgel - 2) kontinuierlich auf 3,75 w% (N-Vinylamidgel - 5) erniedrigt. Im Gegensatz zur Erniedrigung des Polymergehaltes wurde der Vernetzungsgrad im Gel kontinuierlich erhöht (Tabelle 9-2). Mit diesen Maßnahmen sollte die mögliche Auswirkung auf die Trenneigenschaften untersucht werden. Da das vergangene P-(VFA)-Hydrogel sehr viele Blasen im Gel aufwies, die wahrscheinlich vom verwendeten Initiator mit einer Azo-Funktionalisierung stammten, wurde der Initiatorgehalt in dieser Versuchsreihe auf 1/3 der ursprünglichen Konzentration reduziert.

Tabelle 9-2

Variation des Polymergehaltes und des Vernetzungsgrades in P-(NVA)-Hydrogelen Gelen.

Identifikation	NVA / w% _{im Gel}	Vernetzer		V-50 / mol%*	Quellung / %**
		Type	/ mol%*		
N-Vinylamidgel - 2	8,00	BNVA	0,80	0,36	Max. 5
N-Vinylamidgel - 3	8,40	BNVA	0,30	0,39	ca. 20
N-Vinylamidgel - 4	4,25	BNVA	2,00	0,35	ca. 10
N-Vinylamidgel - 5	3,75	BNVA	3,81	0,35	ca. 5-10

* bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil; ** Geschätzter Wert

Die Vermutung, dass die Blasenbildung auf den verwendeten Azo-Initiator zurückzuführen ist, konnte bestätigt werden. Die erhaltenen Gelplatten zeigten nach der Polymerisation kaum noch Blaseneinschlüsse. Die Verwendung des hydrophoberen Monomers (NVA) konnte darüber hinaus die Quellung der Gelplatte in der Gelelektrophoresekammer verringern. Die geringste Quellung mit ca. 5 % zeigte das N-Vinylamidgel - 2 mit einem Polymergehalt von 8 w% und einem Vernetzeranteil von

0,8 mol%. Durch die Reduzierung des Polymeranteils im Gel und die Erhöhung des Vernetzeranteils in den Gelen N-Vinylamidgel - 4 und N-Vinylamidgel - 5 wurde eine nahezu konstante Quellung zwischen ca. 5 und 10% erreicht. Die Auftrennung der DNA-Standardproben erfolgte analog zu dem vorangegangenen Experiment. Die Proben der Gelkammern 1-3 liefen jeweils über einen Zeitraum von zwei Stunden bei 100 V.

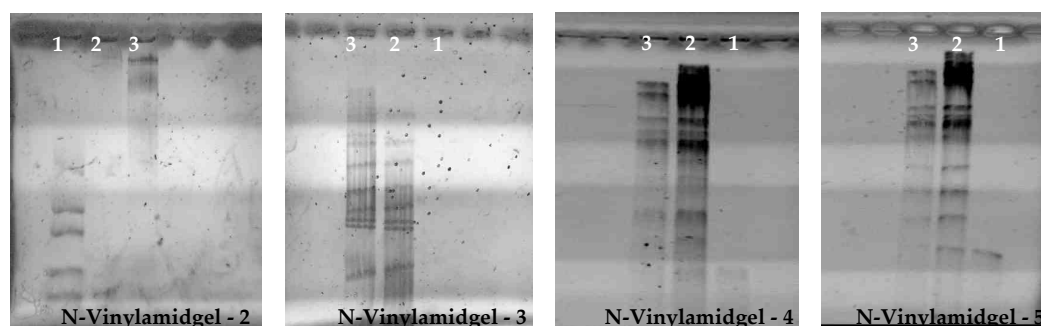


Abbildung 9-7: N-Vinylamidgel - 2 bis N-Vinylamidgel - 5 auf P-(NVA)-Basis unter UV-Licht nach der Gelelektrophorese bei 100 V. 1 = „DNA-Ladder“, Ultra Low Range, 2 = „DNA-Ladder-Mix“, 3 = „DNA-Ladder-Plus“. Die Auftrennung erfolgte bei 100 V über zwei Stunden.

Unter UV-Licht zeigte sich in allen P-(NVA)-Gelplatten eine erfolgreiche Auftrennung der unterschiedlichen DNA-Basenpaare (Abbildung 9-7). In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss des Polymergehaltes und des Vernetzungsgrades deutlich sichtbar. Das N-Vinylamidgel - 2 mit einem Polymergehalt von 8 w% und einem Vernetzeranteil von 0,8 mol% erwies sich für die Auftrennung der „DNA-Ladder“, Ultra Low Range, als besonders geeignet, währenddessen die Laufzeit für eine vollständige Auftrennung der beiden anderen „DNA-Ladder“ (größere Basenpaaren) nicht ausreichte. Der direkte Vergleich mit dem N-Vinylamidgel - 2 und N-Vinylamidgel - 3, die jeweils einen Polymergehalt von 8 w% in der Gelplatte aufwiesen, bestätigte den direkten Einfluss des Vernetzeranteils. N-Vinylamidgel - 3 zeigte eine Auftrennung der höheren Basenpaare, während die „DNA-Ladder“ (Ultra Low Range) bereits komplett durch das Gel lief. Die Erhöhung des Vernetzeranteils und die Erniedrigung des Polymeranteils im Gegenzug lieferten sehr feste Gelplatten (N-Vinylamidgel - 4 und N-Vinylamidgel - 5). Eine Auftrennung der drei DNA-Standardproben war erkennbar, allerdings war die komplette Auftrennung des „DNA-Ladder“ mit sehr großen Basenpaare bis 10000 noch nicht vollständig abgeschlossen.

Die Verwendung des hydrophoberen NVA für die Synthese der Hydrogelplatten erzielte eine Verbesserung der Auftrennung der DNA-Banden als das vergleichbare P-(VFA)-Hydrogel. Eine weitere Optimierung der Trenneigenschaften konnte durch die Verwendung von MNVA, dem hydrophobsten Monomer der drei genannten N-Vinylamide, erzielt werden. Aus diesem Grund wurde eine P-(MNVA)-Gelplatte (N-Vinylamidgel - 6) synthetisiert, die annähernd den gleichen Polymer- und Vernetzeranteile wie die N-Vinylamidgel - 2- Gelplatte aufwies. Auch diese Hydrogelplatte wurde mit den bereits bekannten „DNA-Ladder“ Proben bestückt. Die Auftrennung der DNA-Banden erfolgte bei 100 V über einen Zeitraum von vier Stunden (Abbildung 9-8).

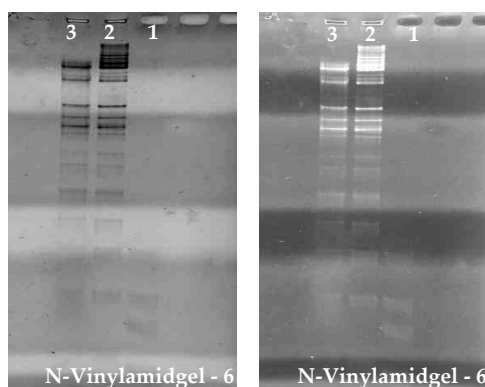


Abbildung 9-8: N-Vinylamidgel - 6 auf P-(NVA)-Basis unter UV-Licht nach der Gelelektrophorese bei 100V. 1= „DNA-Ladder“, Ultra Low Range, 2 = „DNA-Ladder-Mix“, 3 = „DNA-Ladder Plus“. Die Auftrennung erfolgte bei 100 V über zwei Stunden.

In der getesteten P-(MNVA)-Hydrogelplatte sind die „DNA-Ladder-Banden“ deutlich klarer zu erkennen als in der P-(VFA)- bzw. P-(NVA)-Hydrogelplatte. Auch die Auftrennung der einzelnen DNA-Banden des „DNA-Ladder-Mix“ und des „DNA-Ladder-Plus“ waren klar ersichtlich. Die Auftrennung des „DNA-Ladder“ (Ultra Low Range) konnte ebenfalls am unteren Ende des Gel noch erkannt werden. Das Gel verweilte allerdings zu lange in der Gelelektrophoresekammer, so dass bereits die kleinsten Basenpaare das Gel verlassen hatten.

Um die vorhandenen Ergebnisse weiter zu optimieren, wurden insgesamt sechs Hydrogelplatten mit gleicher Zusammensetzung synthetisiert (N-Vinylamidgel - 7 bis N-Vinylamidgel - 12). Der Polymeranteil lag in dieser Versuchsreihe bei ca. 8 w% mit einem Vernetzeranteil von ca. 1,8 mol%. Die vorangegangenen Experimente zeigten,

dass nicht nur die Zusammensetzung des Gels entscheidend für die Auftrennung der DNA-Basenpaare ist, sondern auch die angelegte Spannung und die Verweilzeit in der Gelelektrophoresekammer. Die sechs Hydrogele wurden in dieser Versuchsreihe bei unterschiedlichen Spannungen (80 V, 100 V und 150 V) getestet. Zusätzlich wurden die Proben ein bzw. zwei Stunden in der Gelelektrophoresekammer belassen und danach zum Vergleich gegenübergestellt. In dieser Versuchsreihe wurden zusätzlich neben den DNA-Standradproben auch zwei verschiedene zirkuläre Plasmid-DNA (pUC19, pBR322) aufgetragen, um eine Auftrennung zu belegen.

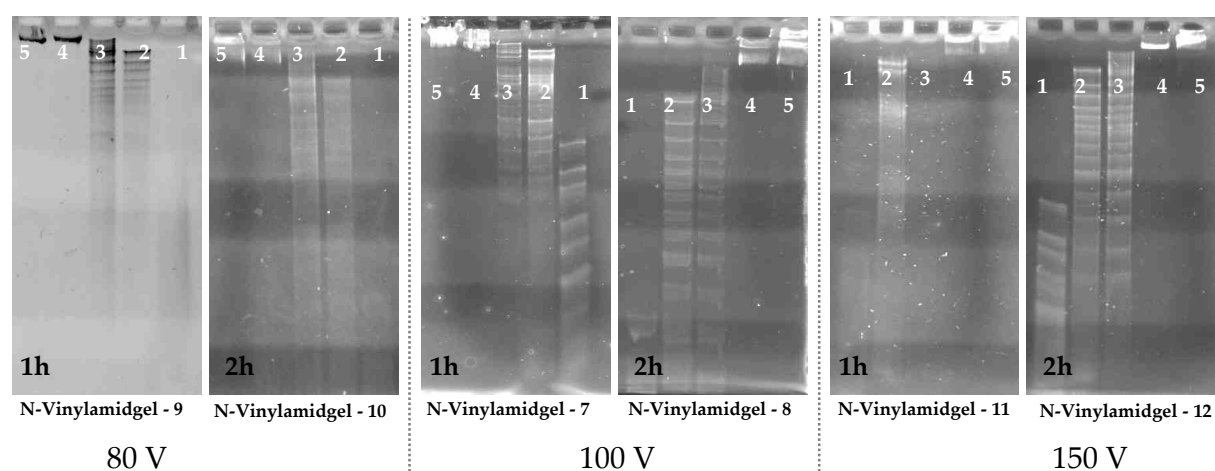


Abbildung 9-9: N-Vinylamidgel - 9 (80 V/1 h), N-Vinylamidgel - 10 (80 V/2 h), N-Vinylamidgel - 7 (100 V/1 h), N-Vinylamidgel - 8 (100 V/2 h), N-Vinylamidgel - 11 (150 V/1 h) N-Vinylamidgel - 12 (150 V/2 h) auf P-(MNVA)-Basis unter UV-Licht nach der Gelelektrophorese bei: 1= „DNA-Ladder“, Ultra Low Range, 2 = „DNA-Ladder-Mix“, 3 = „DNA-Ladder Plus“, 4= pUC19 (zirkuläre Plasmid-DNA), 5= pBR322 (zirkuläre Plasmid-DNA).

Die Versuche zeigten, dass die Hydrogelplatten auf der Basis der N-Vinylamide für eine zirkuläre Plasmid-DNA in der bisherigen Zusammensetzung nicht geeignet sind bzw. einer weiteren Optimierung bedürfen. Die zirkuläre Plasmid-DNA (Probenkammer 4 und 5 / Abbildung 9-9) diffundiert bei den angelegten Spannungen innerhalb der Verweilzeit kaum oder nur sehr schlecht durch das Gel. Der Einfluss der angelegten Spannung ist in den Versuchen deutlich zu erkennen. Bei 80 V, der niedrigsten angelegten Spannung, konnte zwar die Auftrennung der DNA-Basenpaare erkannt werden, jedoch sind die detektierten Banden bei der höheren Verweilzeit (2 h) unscharf und breit. Übersteigt die angelegte Spannung 100 V, waren die Banden der DNA-Basenpaare auch bei höheren Laufzeiten deutlich erkennbar. Der Einfluss der

Verweilzeit in der Gelelektrophoresekammer ist am Beispiel der Gelplatten N-Vinylamidgel - 7 und N-Vinylamidgel - 8 gut demonstrierbar. Nach einer Stunde ist die Auftrennung der Banden der DNA-Basenpaare des „DNA-Ladders“ (Ultra Low Range) bereits abgeschlossen und die einzelnen Banden waren klar zu erkennen. Nach zwei Stunden hatten diese DNA-Basenpaare bereits größtenteils die Gelplatte verlassen, dafür war die Auftrennung der DNA-Basenpaare des „DNA-Ladders-Mix“ und der „DNA-Ladder-Plus“ nach dieser Verweilzeit optimal. Die prinzipielle Eignung der Hydrogelplatten auf der Basis verschiedener N-Vinylamidderivate konnte in den durchgeführten Versuchen eindeutig belegt werden.

9.4. Zusammenfassung

Für die Auftrennung von DNA-Basenpaaren in der Gelelektrophorese wurden verschiedene Hydrogelplatten auf der Basis verschiedener N-Vinylamidderivaten synthetisiert werden. Die Synthese dieser Hydrogelplatten erfolgte durch die radikalische Copolymerisation von N-Vinylformamid (VFA), N-Vinylacetamid (NVA) und N-Methyl-N-vinylacetamid (MNVA) mit einem geeigneten Vernetzter. Die Vernetzer (*N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-N-vinylacetamid (BNVA) und *N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-N-vinylformamid (BVFA)), beides divinylfunktionalisierte N-Vinylamidderivate, wurden synthetisiert und deren Copolymerisationseigenschaften mit Hilfe ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft. Hierzu wurde MNVA als Referenzsubstanz für den Vernetzter verwendet. Die Versuche bestätigten eine nahezu ideal azeotrope Copolymerisation bei Quervernetzeranteilen zwischen 0 und 10 mol%. Mit Hilfe der Methode von *Finemann und Ross*²⁰³ wurden die Copolymerisationsparameter ($r_1 = 1,69$ und $r_2 = 0,34$) bestimmt.

Bereits in den ersten Versuchen mit einer P-(VFA)-Hydrogelplatte konnte eine Auftrennung verschiedener „DNA-Ladder“ Standards in der Gelelektrophoresekammer erreichen werden. Das Gel quoll allerdings in der Kammer während der Auftrennung sehr stark (ca. 40 % der Ausgangsgröße). Die detektierten Banden der DNA-Basenpaare waren unscharf. In weiteren Versuchen wurde das hydrophobere NVA für die Hydrogelplattensynthese verwendet. In einer Versuchsreihe wurden der Polymer- und der Vernetzeranteil im Hydrogel variiert. Diese Schritte konnte die Quellung der Hydrogelplatten auf ca. 10-20 % der Anfangsgröße reduzieren und die Schärfe der detektierten Baden der DNA-Basenpaare deutlich optimieren. Eine weitere Optimierung

konnte durch die Verwendung von MNVA erzielt werden. Durch die Variation der angelegten Spannung und der Verweilzeit in der Gelelektrophoresekammer konnte mit den P-(MNVA)-Hydrogelplatten eine scharfe und gute Auftrennung der verschiedenen „DNA-Ladder“ Standards erreicht werden.

Die Untersuchungsergebnisse belegten die Einsatzmöglichkeiten der Poly(N-Vinylamide) als Hydrogelplatten für die Gelelektrophorese. Für einen industriellen Einsatz dieser Hydrogelplatten als eine Alternative zu Poly(acrylamid)-Hydrogelplatten sind noch weitere Optimierungen des Systems notwendig. Die Hydrophilie des Gernetzwerkes könnte durch die Variation der Monomer bzw. der Einsatz von Comonomeren auf der Basis verschiedener Poly(N-Vinylamide)-Derivate variiert werden. Einer weitere Optimierung des Auftrennverhaltens könnte durch die gezielte Variation des Spacers im eingesetzten Vernetzers erreicht werden. Ein Polyethylenglykol-Spacer im eingesetzten Vernetzermolekül könnte ein flexibleres Netzwerk aufbauen als der Einsatz einer Ethylgruppe als Spacer. Die durchgeführten Experimente zeigten darüber hinaus, wie bedeutend die eingelegte Spannung und die Verweildauer der Hydrogelplatten in der Gelelektrophoresekammer für die Auftrennung der DNA-Proben sind. All diese genannten Ansatzpunkte könnten eine weitere Optimierung der Hydrogelplatten auf der Basis der Poly(N-Vinylamide) zu Folge haben und den industriellen Einsatz dieser Hydrogelplatten als eine Alternative zu Poly(acrylamid)-Gelplatten in naher Zukunft ermöglichen.

10. Hydrogele in wartungsfreien pH-Elektroden

10.1. Einführung

In vielen verfahrenstechnischen Anlagen werden zur Prozessüberwachung Elektroden eingesetzt^{204,205}. Im Gegensatz zu Laborelektroden, die regelmäßig mit einer wässrigen Elektrolytlösung nachbefüllt werden, müssen Prozesselektroden wartungsarm oder wartungsfrei sein. Aus diesem Grund sind diese Elektroden je nach Anwendung mit mehr oder weniger stark vernetzten Hydrogelen befüllt, welche die benötigte Elektrolytlösung im Polymernetzwerk aufnehmen und speichern^{16,19}.

Häufig werden Polyacrylamide bzw. stickstoffsubstituierte Derivate des Polyacrylamids verwendet, aber auch Polymermischungen mit Silica-Gelen sind in der Patentliteratur beschrieben¹⁷⁻²². Zur Erzeugung der Hydrogele wird das Acrylamid direkt in der Elektrolyt-Lösung polymerisiert. Durch den gezielten Einsatz von Vernetzern können Gele erzeugt werden, die auf den jeweiligen Anwendungsbereich der Elektrode optimiert sind. Fließfähige Gele werden beispielsweise in Elektroden mit einem Diaphragma verwendet, während feste quervernetzte Gele bevorzugt bei Elektroden mit Lochdiaphragmen zum Einsatz kommen. Abbildung 10-1 zeigt einen Querschnitt durch eine handelsübliche pH-Einstabmesskette mit Bezugselektrode und den häufig verwendeten Diaphragmatypen²⁰⁶. Das verwendete Diaphragma in der Bezugselektrode und die pH-Einstabmesskette sind für die Messgenauigkeit von großer Bedeutung, da es am Diaphragma zu Diffusionsspannungen kommen kann²⁰⁶. Die wichtigste Eigenschaft, welche die Diaphragmen erfüllen müssen, ist ein guter Elektrolyttransport durch das Diaphragmenmaterial. Darüber hinaus muss der elektrische Widerstand des Materials möglichst gering und zudem chemisch inert sein. Zur Verfügung stehen verschiedene Variationen der Diaphragmentypen (Abbildung 10-1)²⁰⁶. Die meisten Elektrodenhersteller verwenden Keramik-, Platin-, Schliff- oder Glasfritten-Diaphragma in der Messkette. Welche Ausführung verwendet wird, hängt von der Viskosität der Elektrolytlösung bzw. dem Elektrolythydrogel ab.

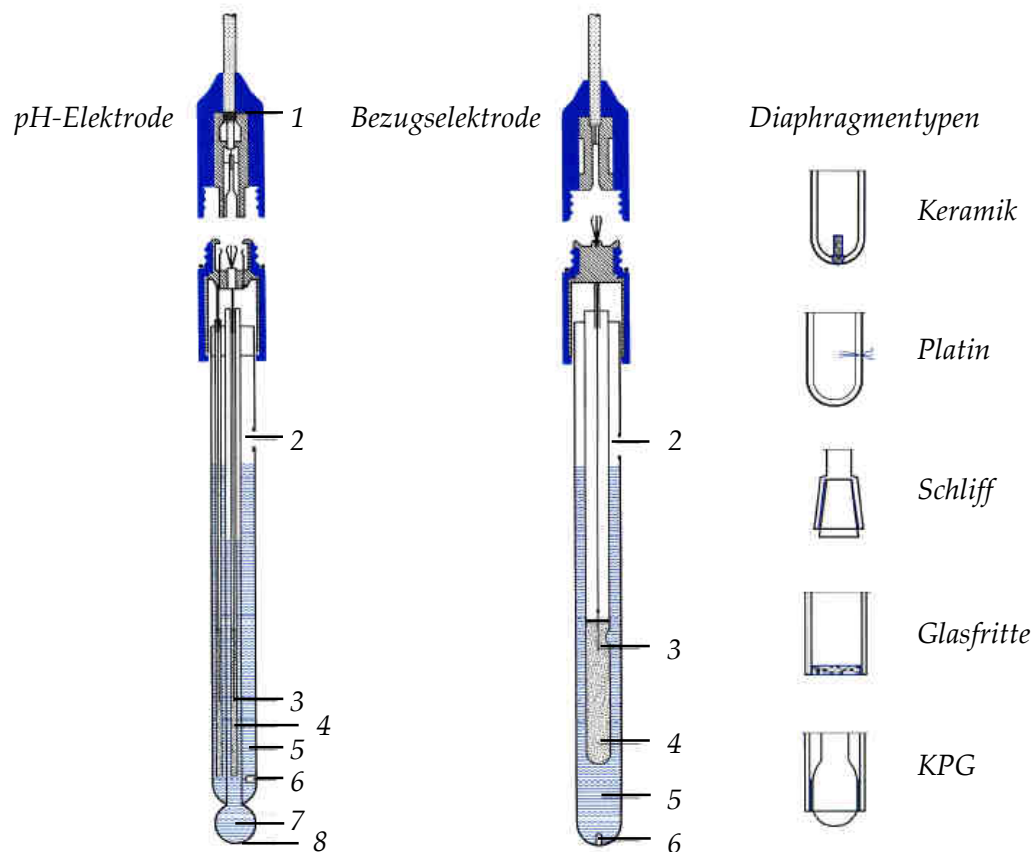


Abbildung 10-1: Querschnitt durch eine handelsübliche pH-Einstabmesskette mit Bezugselektrode und den häufig verwendeten Diaphragmentypen (1 = Abschirmung, 2 = Nachfüllöffnung, 3 = Silberdraht, 4 = Silberchlorid (AgCl), 5 = Elektrolytlösung ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) bzw. Hydrogel, 6 = Diaphragma, 7 = Innenpuffer, 8 = Glasmembran²⁰⁶).

Der hauptsächliche Unterschied zwischen einer Laborelektrode und einer Prozesselektrode besteht darin, dass die wässrige Elektrolytlösung (Nr. 5) durch ein Hydrogel ersetzt wird und somit die Nachfüllöffnung (Nr. 2) nicht mehr notwendig ist.

Trotz der hervorragenden Eigenschaften der Hydrogele hat die Verwendung von Polyacrylamid einen entscheidenden Nachteil. Das benötigte Monomer (Acrylamid) kann durch das krebserregende Potential³⁴ dieser Substanz zu einer Gefährdung von Personen führen, die während des Verarbeitungsprozesses mit dem Stoff in Berührung kommen. Deshalb wird seit längerem ein Ersatzstoff für diese Gele gesucht. Ein vielversprechender Ansatzpunkt ist dabei die Verwendung von N-Vinylamiden, die toxikologisch unbedenklicher sind³⁰. Um das Ziel eines alternativen Elektrolythydrogels auf der Basis von N-Vinylamiden zu verwirklichen, sollen mit Hilfe von N-Vinylformamid (VFA), N-Vinylacetamid (NVA) und N-Methyl-N-Vinylacetamid (MNVA) Hydrogele erzeugt und deren Eignung als Elektrolytgel untersucht werden.

Fließfähige Elektrolytgele werden in Elektroden mit Keramik- oder Schliff-Diaphragma verwendet. Bei der Verwendung von kostengünstigen Prozesselektroden wird auf den Einsatz eines Diaphragmas verzichtet. Stattdessen werden in diesen Elektroden vernetzte Hydrogel-Elektrolyte und ein sogenanntes Lochdiaphragma verwendet, um den Kontakt mit der Messlösung herzustellen. Zu Beginn wurden nichtvernetzte, fließfähige Gele vorgestellt und deren prinzipielle Eignung untersucht. Im weiteren Verlauf wurden mit quervernetzten Hydrogelen auf N-Vinylamidbasis weitere Untersuchungen bezüglich der Quelleigenschaften und der chemischen Beständigkeit durchgeführt. In weiterführenden Untersuchungen wurden pH-Prozesselektroden mit den Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele befüllt und deren Messeigenschaften in Dauerbelastungsversuchen mit konventionellen Elektroden verglichen.

10.2. Nichtvernetzte, fließfähige P-(VFA)-Gele

Hydrogele, die als Elektrolytgel in Elektroden eingesetzt werden, müssen spezielle Anforderungen erfüllen. Der notwendige Elektrolyt (meist KCl) muss im Gelnetzwerk gespeichert werden. Bei Druck- und Temperaturschwankungen dürfen während und nach dieser Änderungen keine Elektrolyt- oder Polymeraussalzung im Gel auftreten. Im folgenden wurde untersucht, ob N-Vinylamidgele auch weiteren Anforderungen der kommerziellen Polyacrylamidgele erfüllen und diese als Elektrolytgel eingesetzt werden können.

10.2.1. Hohe Elektrolytstabilität und ein reproduzierbarer Verarbeitungsprozess

Eine grundlegende Eigenschaft von Hydrogel-Elektrolyten ist eine hohe Kaliumchlorid-Toleranz während der Lebensdauer der Elektrode. Die Stabilität dieser Gele soll weitgehend unabhängig von Temperatur- und Druckschwankungen sein. Ebenfalls unerlässlich für ein qualitativ hochwertiges Produkt ist ein stabiler Herstellungsprozess, in welchem die Hydrogele mit immer gleichen Eigenschaften produziert werden können. Diese Eigenschaften wurden mit Hilfe von P-(VFA)-Hydrogelen nachgewiesen.

Mittels grundlegender Versuche wurde herausgefunden, ob N-Vinylformamid (VFA) in einer 3,5 molaren KCl-Lösung polymerisiert werden konnte. Die eingesetzten Initiatorkonzentrationen während dieser Polymerisationen wurden so variiert, dass

P-(VFA)-Gele mit unterschiedlichen Viskositäten entstanden. Dadurch wurde geklärt, inwieweit die Viskosität der Gele mit den molaren Massen des P-(VFA)s in Zusammenhang stehen. Besteht eine lineare Abhängigkeit, kann ein Rückschluss auf die reproduzierbare Herstellung der Gele geschlossen werden.

In ersten Vorversuchen wurden neun P-(VFA)-Gele (P-(VFA)-Gel 1 bis P-(VFA)-Gel 9) synthetisiert. Um die Polymerisation des VFAs in der Elektrolytlösung zu initiieren, wurde 2,2'-Azobisisobuttersäureamidindichlorid (V-50) als Initiator verwendet. Durch den gezielten Einsatz verschiedener V-50-Konzentration wurden die molaren Massen der P-(VFA)-Hydrogele gesteuert. Die kinetische Kettenlänge wurde anhand der Näherung $L_{kin} \approx [M]^* [I]^{-0,5}$ vorausgerechnet (Tabelle 4). P-(VFA)-Gel 2 wies beispielsweise kurze Polymerketten von ca. 140 Monomereinheiten auf, während P-(VFA)-Gel 7 Kettenlängen von ca. 1300 Monomereinheiten aufwies. Die V-50-Konzentration variierten von 4 mol% bis 0,01 mol%, bezogen auf die Monomerkonzentration in der Elektrolytlösung. Da die Viskosität einer Polymerlösung nicht nur von der molaren Masse des Polymers abhängt, sondern auch von dessen Konzentration, wurde diese konstant bei 10 w % gehalten.

Tabelle 10-1

Synthetisierte P-(VFA)-Hydrogele mit variablen Viskositäten bei konstanten Polymeranteilen.

P-(VFA)-Gel	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9
w% VFA in KCl-Lsg*	10,0	10,1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,2
[VFA] / mol*l ⁻¹	1,54	1,55	1,54	1,54	1,53	1,54	1,53	1,55	1,56
mol% V-50	3,8	1,9	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	0,03	0,01
[I] / mmol*l ⁻¹	61,14	30,47	12,18	6,16	3,03	1,58	0,75	0,51	0,30
L _{kin} **	140	200	320	450	640	890	1290	1570	4000

*Die verwendete KCl-Elektrolytlösung wies eine Konzentration von 3,5 mol*l⁻¹ auf. **Kinetische Kettenlänge $L_{kin} \approx [VFA]/[Initiator]^{0,5}$.

Nach der Polymerisation wurden in allen Versuchen transparente P-(VFA)-Gele erhalten, die visuell keine Anzeichen einer Polymer- oder Elektrolytaussalzung aufwiesen. Die Viskosität dieser Gele stieg, wie erwartet, mit fallender Initiatorkonzentration stark an. P-(VFA)-Gel 1 zeigte noch eine ähnliche Viskosität wie die Elektrolytlösung, während P-(VFA)-Gel 9 ein fast festes, hochviskoses Gel war.

Die gute Elektrolytverträglichkeit der P-(VFA)-Hydrogele war die Grundlage, um die Langzeitstabilität der Proben zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden die Proben bei

Raumtemperatur (ca. 25 °C) in geschlossenen Gefäßen gelagert und während der Lagerzeit immer wieder visuell auf Aussalzeffekte kontrolliert. Nach zwei Jahren konnte in allen Hydrogelen weder Polymerinstabilität noch eine KCl-Aussalzen erkannt werden. Hinzu kommt, dass keine Verfärbungen in den transparenten Gelen beobachtet wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sprachen für eine sehr gute Langzeitstabilität der P-(VFA)-Gele.

Zum Befüllen der Prozesselektroden mit den P-(VFA)/Elektrolytgele werden in der Industrie zwei verschiedene Methoden angewandt. In der ersten Methode werden die Elektrodenkörper mit einem auspolymerisierten Elektrolytgel befüllt. In der zweiten Methode werden die Elektrodenkörper mit einer Monomer/KCl-Elektrolytlösung befüllt, welche in den Elektroden polymerisiert werden. Um bei dieser Methode einen stabilen Produktionsprozess zu gewährleisten, musste die optimale Viskosität der Gele reproduzierbar in den Elektroden erzeugt werden.

Die Viskosität der P-(VFA)-Hydrogele (Tabelle 10-1) wurde bei konstantem Polymeranteil (10 w%) durch die eingesetzte Initiatorkonzentration variiert. Mit Hilfe eines Kapillarviskosimeters wurden die Viskositäten der Proben (Ubbelohde Viskosimeter / bei 23 °C) bestimmt. Einige der verwendeten Hydrogele (P-(VFA)-Gel 6 bis P-(VFA)-Gel 9) waren zu viskos, um sie mit dieser Methode zu vermessen. Die vermessen Proben (P-(VFA)-Gel 1 bis P-(VFA)-Gel 5) deckten bereits ausreichend den Viskositätsbereiche der kommerziell eingesetzten Polyacrylamidgele ab. Eine Bestimmung der Molmassenverteilungen mit Hilfe der GPC führte zu proben- und gerätespezifischen Komplikationen, so dass keine aussagekräftigen Ergebnisse gewonnen werden konnten. Aus diesem Grund wurde die verwendete Näherung zur Korrelation der Kettenlänge gegen die erhaltenen Viskositäten der Hydrogele (P-(VFA)-Gel 1 bis P-(VFA)-Gel 5) aufgetragen (Abbildung 10-2).

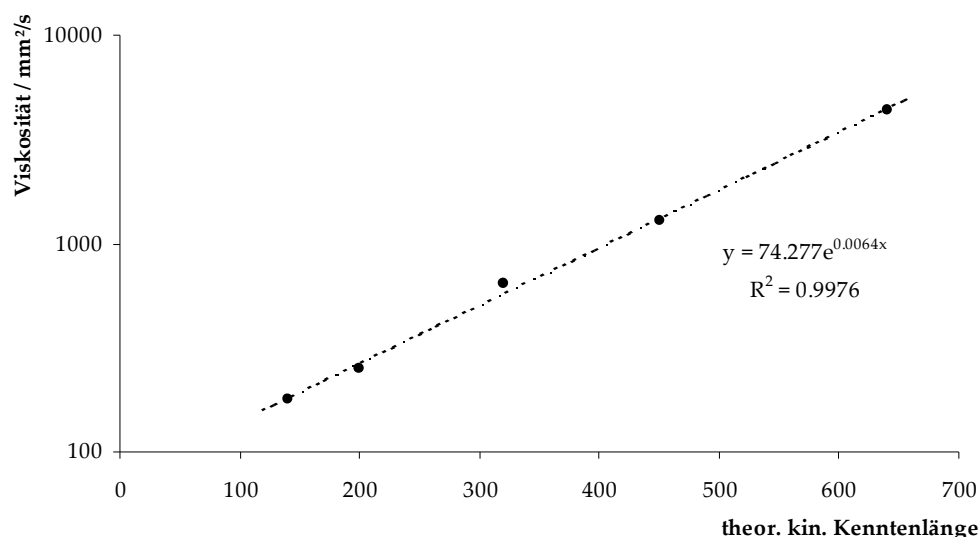


Abbildung 10-2: Viskosität der Gele in Abhängigkeit der theoretisch berechneten Kettenlänge bei 10 w% Polymeranteil im Gel.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Viskosität der P-(VFA)-Gele bei einer logarithmischen Auftragung direkt linear von der berechneten theoretischen P-(VFA) Kettenlänge abhängt. Die Korrelation der erhaltenen Exponentialfunktion ($y = 74,3e^{0,0064x}$) konnte mit einer Genauigkeit von $R^2 = 0,997$ bestimmt werden. Es bleibt zu beachten, dass es sich bei den angegebenen theoretischen Kettenlängen lediglich um eine Näherung handelt und nicht um Absolutwerte. Anhand des Kurvenverlaufs und der hohen Korrelation der Kurve konnte jedoch die benötigte Viskosität der Gele durch die Variation der Initiatorkonzentration im Verarbeitungsprozess sehr gut vorhergesagt werden.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Viskosität einer Polymerlösung sowohl von der molaren Masse als auch von der Konzentration des Polymers in der Lösung abhängt. Um die Viskosität der Hydrogele über den Polymeranteil zu regeln, wurden Hydrogele (P-(VFA)-Gel 10 (5w% bis P-(VFA)-Gel 13 (35w%) mit variablen Monomeranteilen von 5-35 w% polymerisiert. Die Initiatorkonzentrationen (0,1 mol%) war bei diesen Versuchen konstant. Diese Versuchsreihe bietet einerseits eine weitere Möglichkeit, die Viskosität der Hydrogele zu beeinflussen; andererseits wurde mit den Hydrogelen (Tabelle 10-2) die Frage geklärt, wie hoch der Polymeranteil in den Gelen maximal sein darf, bevor es zu einer Elektrolyt- oder Polymeraussalzung kommt.

Tabelle 10-2

P-(VFA)-Hydrogele mit unterschiedlichem Polymeranteil.

VFA-Gel	-10	-6	-11	-12	-13
w% VFA in KCl-Lsg*.	5	10	18	25	35
[VFA] / mol*l ⁻¹	0,81	1,54	2,70	3,78	5,02
mol% V-50	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
[I] / mmol*l ⁻¹	2,56	1,58	8,01	11,40	15,00

* Die verwendete KCl-Elektrolytlösung wies eine Konzentration von 3,5 mol*l⁻¹ auf .

Analog zur ersten Versuchsreihe (P-(VFA)-Gel 1 bis P-(VFA)-Gel 9) wurden bei dieser Reihe transparente P-(VFA)-Gele erhalten, die visuell keine Anzeichen einer Polymer- oder Elektrolytaussalzung aufwiesen. Die Langzeitlagerung (2 Jahre) zeigte, dass auch sehr hohe Monomer-/Polymerkonzentration von 35 w% keine Beeinträchtigungen auf die Salz- und Polymerstabilität der Hydrogele hatten. Mit den ansteigenden Polymerkonzentrationen stieg ebenfalls die Viskosität der Gele stark an, was eine Bestimmung der Viskosität mit Kapillarviskosimetern nicht ermöglichte.

10.2.2. Temperatur- und Druckstabilität

Für den geplanten Einsatz der Gele in Prozesselektroden muss ferner eine hohe Temperatur- und Druckstabilität gewährleistet werden, um ein möglichst großes Applikationsgebiet der Elektroden abzudecken. Aus diesem Grund wurden die Temperatur- und die Druckstabilität mit den Proben P-(VFA)-Gel 2 und P-(VFA)-Gel 7 aus dem vorangegangenen Abschnitt überprüft. Im P-(VFA)-Gel 2 wurde eine Initiatorkonzentration von 30 mmol*l⁻¹ verwendet, so dass ein flüssiges Gel mit einer Viskosität von 250 mm²*s⁻¹ erhalten wurde. P-(VFA)-Gel 7 wies bei 0,75 mmol*l⁻¹ Initiator ein hochviskoses Gel auf, welches mit den vorhandenen Kapillarviskosimetern nicht mehr vermessen werden konnte. Beide Proben unterscheiden sich lediglich in der verwendeten Initiatorkonzentration während der Polymerisation. Der Polymeranteil lag konstant bei 10 w%. Um die Temperatur- und Druckstabilität dieser Proben nachzuweisen, werden diese in mehreren Vorgängen autoklaviert. Während des Autoklaviervorgangs wurden die Proben von Raumtemperatur auf 121 °C über 20 bis 30 Minuten bei ca. 3,5 bar thermisch belastet und danach auf Raumtemperatur gekühlt. Dieser Zyklus wurde insgesamt 20 Mal wiederholt.

Jeweils nach Beendigung der ersten fünf Autoklaviervorgänge wurden die Proben einer visuellen Kontrolle unterzogen. Hierbei konnten keinerlei KCl- oder Polymerausfällungen sowie eine Änderungen in der Viskosität der Hydrogele beobachtet werden. Nach Abschluss der Autoklaviervorgänge konnte in beiden Proben lediglich eine leichte Gelbfärbung in den Hydrogelen festgestellt werden. Die Auswirkung dieser Veränderung auf die späteren Messeigenschaften der Elektrode wurde im Abschnitt 10.4. noch genau untersucht.

Anhand dieser beiden Ergebnisse wurde geschlossen, dass die P-(VFA)-Hydrogele mit einem Polymeranteil von 10 w% auch bei wiederholten Temperatur- und Druckbelastungen ohne nennenswerte Beeinträchtigung von Stabilität und Viskosität stabil blieben. Die Ergebnisse sprachen neben der bereits aufgezeigten Salzstabilität für den erfolgversprechenden Einsatz der P-(VFA)-Gele in den Elektroden.

10.2.3. Umsatz/Zeit-Diagramme /Variation der Initiatorkonzentration

Nachdem grundlegende Problemstellungen wie die Elektrolytstabilität der Hydrogele und ein reproduktiver Polymerisationsprozess erfolgreich gelöst wurden konnten, wurden in den nächsten Abschnitten die Polymerisation von VFA in der 3,5 molaren KCl-Lösung genauer untersucht, um so den Herstellungsprozess der Elektrodengele zu optimieren. Hierzu wurden Umsatz/Zeit-Experimente mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen bei einem konstanten Polymeranteil im Gel durchgeführt. Mit diesen Versuchen wurde im Vorfeld geklärt, nach welchem Zeitraum die VFA-Polymerisation in der Elektrolytlösung beendet ist, um einen möglichst kostengünstigen Elektrodenherstellungsprozess zu gewährleisten. Die Hydrogele P-(VFA)-Gel 3 und P-(VFA)-Gel 4 erwiesen sich als besonders interessant, da deren Viskositäten vergleichbar mit denen der kommerziell eingesetzten Polyacrylamidgelen waren. Aus diesem Grund wurden die Experimente mit den gleichen Initiatorkonzentrationen (0,5 mol% und 1 mol%) durchgeführt, die auch schon in den genannten Proben verwendet wurden.

Für die Experimente wurden Stammlösungen verwendet, welche das Monomer, die jeweilige Initiatorkonzentration und den Elektrolyten enthielten. Mit den Stammlösungen wurde sichergestellt, dass alle eingesetzten Proben dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Die Polymerisation wurde bei $60\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ in einem Temperierbad durchgeführt. Nach dem entsprechenden Zeitraum wurden die einzelnen

Proben mit einer Aceton/Trockeneismischung (-78 °C) schnell abgekühlt und mit Methanol gefällt. Der jeweilige P-(VFA)-Anteil wurde nach dem Trocknen gravimetrisch bestimmt (Abbildung 10-3).

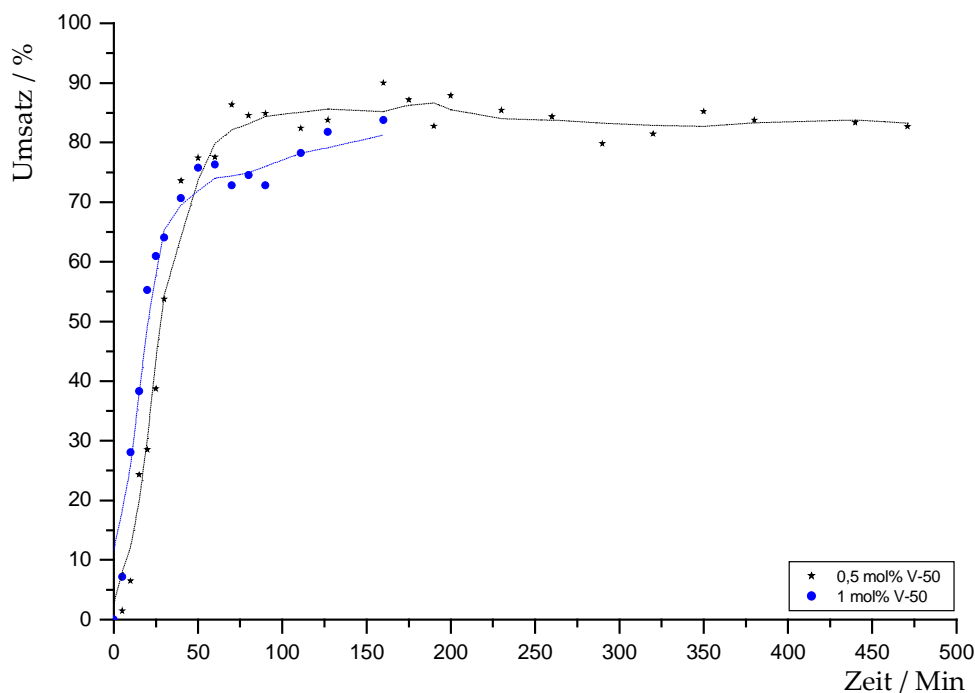


Abbildung 10-3: Umsatz /Zeit-Diagramm VFA in 3,5 molaren KCl polymerisiert bei 60 °C (2 x umgefällt aus Methanol).

Alle Proben wiesen nach dem ersten Umfällen noch einen hohen KCl-Anteil im Polymer auf. Aus diesem Grund wurden sie ein weiteres Mal umgefällt und mit einer Methanol/Wasser-Lösung gewaschen. Dies erklärte die relativ niedrigen Umsätze in beiden Polymerisationskurven zwischen 80 und 90 %. Durch die Verluste in der Ausbeute konnten mit diesen Versuchen keine exakten Aussagen über den realen Umsatz der Polymerisation getroffen werden. Nachfolgende $^1\text{H-NMR}$ -Experimente (Abschnitt 10.2.4. und 10.2.5.) sollten diesen Sachverhalt noch klären. Es konnten jedoch Aussagen über den Polymerisationsverlauf getroffen werden. In den ersten 50 Minuten ist ein sehr steiler Anstieg des Umsatzes zu verzeichnen. Nach etwa 200 Minuten ist ein konstanter Polymerisationsumsatz erreicht und die Polymerisation abgeschlossen. Dies bedeutet für den Elektrodenherstellungsprozess, dass nach ca. drei Stunden die Polymerisation beendet werden kann.

Aus der Anfangssteigung der beiden Polymerisationskurven (Abbildung 10-3) wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit (v_{poly}) der P-(VFA)-Polymerisation in der 3,5 molaren KCl bestimmt. Abbildung 10-4 zeigt einen Ausschnitt der ersten 50 Minuten aus Abbildung 10-3. Bei der Auftragung wurde die Zeit in Sekunden dargestellt.

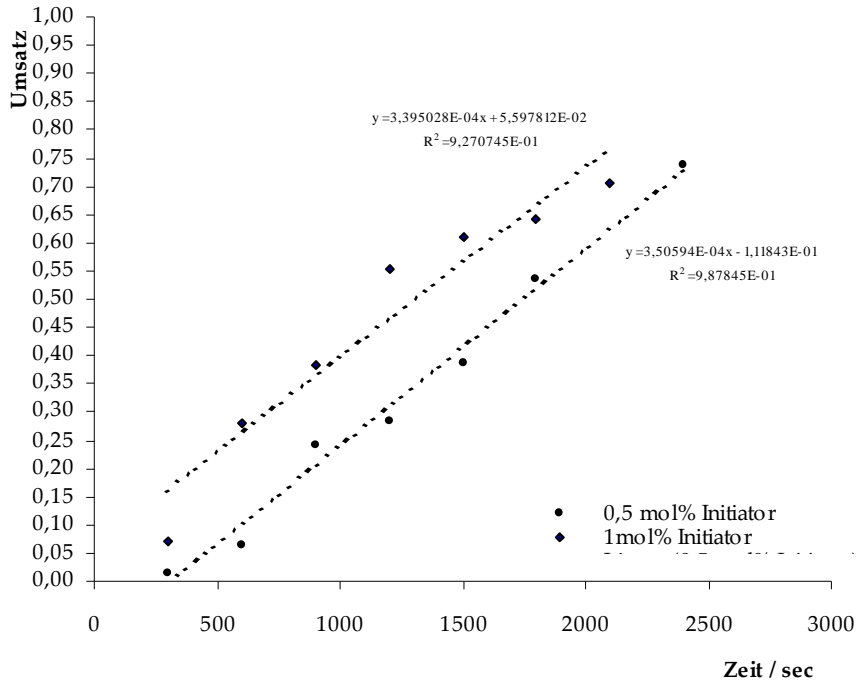


Abbildung 10-4: Bestimmung der Anfangssteigung aus den Umsatzkurven.

Anhand der ermittelten Anfangssteigung und der Annahme $[I] \approx [I_0] = 7,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $15,4 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ konnte die Ketteninitiierungskonstante (k_i) nach der folgenden Formel ermittelt werden:

$$k_{ini} = \frac{m}{\sqrt{[I]}} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$$

Gleichung 7.

Darüber hinaus gilt für k_i :

$$k_{ini} = k_{poly} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{k_t}} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$$

Gleichung 8.

Mit den in der Literatur²⁰⁷ angegebenen Werten ($f =$ Initiatoreffektivität $f_{V-50} = 0,6$; $k_{dV-50} =$ Initiatorzerfallskonstante $k_{dV-50} = 3,925 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_t =$ Kettenabbruchkonstante $k_t = 9,93 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ergibt sich für $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Wert für k_{poly} von $5800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (0,5 mol% V-50) und $4000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 mol% V-50). Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe von Gleichung 9 berechnet:

$$v_{poly} = k_{poly} * \sqrt{\frac{2 * f * k_d * [I]}{k_t}} \text{ mol} * \text{s}^{-1} * \text{l}^{-1}$$

Gleichung 9.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von VFA konnte bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer 3,5 molaren KCl zu $v_{poly} = 5,4 * 10^{-4} \text{ mol} * \text{s}^{-1} * \text{l}^{-1}$ (0,5 mol% V-50) bzw. $v_{poly} = 5,2 * 10^{-4} \text{ mol} * \text{s}^{-1} * \text{l}^{-1}$ (1 mol% V-50) bestimmt werden. Diese Polymerisationsgeschwindigkeit bezieht sich auf die Propagation von VFA an eine aktive P-(VFA)-Kette. Die Polymerisationsgeschwindigkeit selbst ist nicht von den eingesetzten Initiatorkonzentrationen abhängig. Daraus folgt, dass beide eingesetzten Initiatorkonzentrationen vergleichbare Werte für v_{poly} lieferten. Der gemittelte Wert für v_{poly} beträgt $5,3 * 10^{-4} \text{ mol} * \text{s}^{-1} * \text{l}^{-1}$ für eine VFA-Polymerisation in einer 3,5 molaren KCl-Lösung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

10.2.4. Bestimmung des Restmonomergehaltes

Bedingt durch die Aufarbeitung konnte im vorangegangenen Abschnitt 10.2.3. nicht entschieden werden, ob es sich bei dem nicht vollständigen Umsatz um Verluste in der Ausbeute handelt oder um eine nichtabgeschlossene Polymerisation. Ebenfalls konnte keine Aussage über den Restmonomergehalt in den Hydrogelen getroffen werden. Die Kenntnis des Restmonomergehaltes ist von großer Bedeutung für die spätere Anwendung der Gele in den Elektroden, da es bei einem zu hohen Anteil evtl. zu Störungen kommen kann. Um den exakten Polymerisationsverlauf und den Restmonomeranteil zu bestimmen, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Experimente durchgeführt. Das VFA wurde in diesen Experimenten in einer deuterierten, wässrigen Elektrolytlösung über einen bestimmten Zeitraum polymerisiert und anschließend ohne weitere Aufarbeitung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen werden. Der Restmonomergehalt

konnte auf diese Weise bestimmt werden. Durch die Verwendung verschiedener Initiatorkonzentrationen (3,5 mol%, 7 mol% und 17 mol%) in den Versuchen wurde eine mögliche Abhängigkeit der Initiatorkonzentration vom Restmonomergehalt untersucht.

Analog zu den vorangegangenen Versuchen wurde eine 10 w%ige VFA-Elektrolytlösung und eine deuterierte Initiator-Stammlösung verwendet (Tabelle 10-3). Für die Berechnung der theoretischen Kettenlänge wurde die bereits bekannte Näherung $L_{kin} = [VFA]/[Initiator]^{-0,5}$ verwendet.

Tabelle 10-3

Bestimmung des Restmonomergehaltes.

Probe	P-(VFA)-Gel 14	P-(VFA)-Gel 15	P-(VFA)-Gel 16
w% VFA in KCl-Lsg.*	10,0	10,0	10,1
[VFA] / mmol*l ⁻¹	1,53	1,54	1,55
mol% V-50	0,2	0,4	1
[I] / mmol*l ⁻¹	3,5	7	17
L_{kin} **	240	170	110

* KCl/D₂O-Elektrolytlösung (3,5 mol*l⁻¹). ** Kinetische Kettenlänge $L_{kin} \approx [VFA]/[Initiator]^{0,5}$

Das VFA wurde über einen Zeitraum von 200 Minuten im Temperierbad bei 60 °C ± 0,1 °C polymerisiert. Nach diesem Zeitintervall wurde die Polymerisation durch Abkühlen in einer Aceton/Trockeneismischung (-78 °C) beendet.

Anhand der erhaltenen ¹H-NMR-Spektren konnte der Restmonomergehalt in den Hydrogelen bestimmt werden. Die Bande der Aldehydgruppe (chemische Verschiebung 8,0 ppm) entspricht dem eingesetzten Gesamtpolymeranteil und die Bande der Vinylgruppe (chemische Verschiebung 6,2 ppm) stammt von noch vorhandenem Restmonomer. Durch die Integration der Banden wurden die erhaltenen Flächen ins Verhältnis gesetzt und der Anteil des noch vorhandenen Restmonomers errechnet. Die nachfolgende Abbildung 10-5 zeigt das erhaltene Spektrum des P-(VFA)-Gels 15. Die Proben P-(VFA)-Gel 14 und P-(VFA)-Gel 15 wiesen einen Polymerisationsgrad von ca. 240 ($M_n \approx 17000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und 170 ($M_n \approx 12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Monomereinheiten auf. Bei diesen Proben setzte bereits nach wenigen Minuten der Polymerisation eine Vergelung ein, welche die Viskosität der Lösung stark erhöhte. Der Restmonomergehalt dieser Proben lag bei 0,05 % (P-(VFA)-Gel 14) bzw. bei 0,07 % (P-(VFA)-Gel 15) und der Polymerisationsumsatz lag über 99 %.

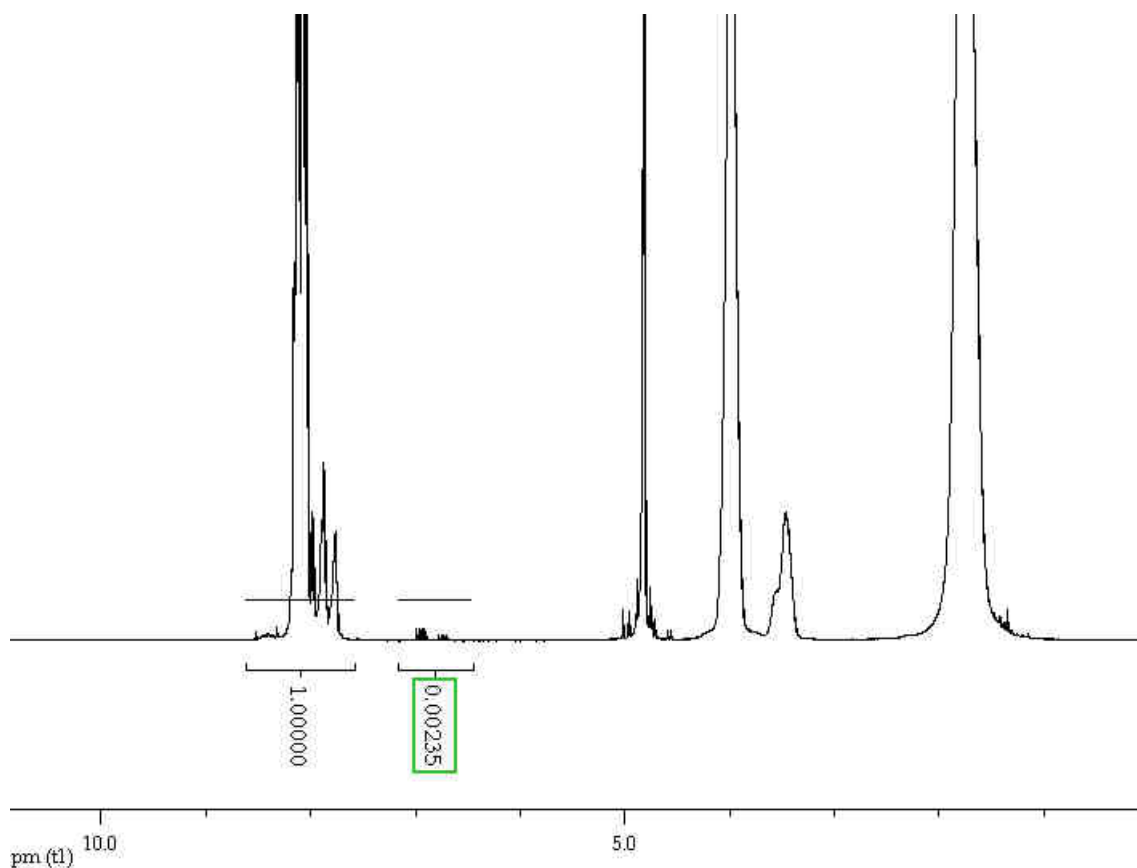


Abbildung 10-5: ^1H -NMR-Spektrum des VFA-Gels-15 nach der Polymerisation.

P-(VFA)-Gel 16 wies eine theoretisch vorausberechnete Kettenlänge von etwa 110 Monomereinheiten auf. Diese Probe war auch nach dem Polymerisationszeitraum nur leicht viskos. Anhand des Spektrums der Probe konnte kein Restmonomer nachgewiesen werden. Nach einem Polymerisationszeitraum von ca. drei Stunden bei 60 °C ist die Polymerisation des VFAs in der KCl-Elektrolytlösung nahezu vollkommen abgeschlossen. Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate aus dem vorangegangenen Abschnitt (10.2.3.).

10.2.5. Umsatz/Zeit-Diagramme / Variation der Temperatur

In dem vorangegangenen Abschnitt 10.2.3. wurden Umsatz/Zeit-Diagramme einer VFA-Polymerisation in einer konzentrierten Elektrolytlösung ($\text{KCl } 3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen und die Abhängigkeit der Initiatorkonzentration bei konstanter Temperatur (60 °C) von der Polymerisationsdauer untersucht. Der Umsatz in dieser Versuchsreihe wurde durch die klassische Methode der Polymerfällung und der anschließenden gravimetrischen Bestimmung ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass die erhaltenen Polymerproben noch hohe

Anteile des Elektrolyten beinhalteten, welche erst durch eine erneute Fällung entfernt werden konnten. Durch die zweite Fällung ging ein erheblicher Teil des Polymers verloren, so dass lediglich Umsätze zwischen 80 und 90 % mit dieser Methode detektiert werden konnten. In den nachfolgenden VFA-Polymerisation mit drei verschiedenen Initiatorkonzentrationen wurde die Ermittlung der Restmonomeranteile direkt in der Elektrolytlösung mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vorgenommen. Die Analyse belegte einen Polymerisationsumsatz $> 99 \%$. Bei konstanter Polymerisationstemperatur kann aus den erhalten Umsatz-Zeit-Diagrammen (Abschnitt 10.2.3.) die Initiierungskonstante K_{ini} aus der Anfangssteigung (m) der Polymerisationskurve über die Gleichung 7 bestimmt werden.

$$K_{\text{ini}} = \frac{m}{\sqrt{[I]}} \text{ mol} * \text{s}^{-1} * \text{l}^{-1}$$

Gleichung 7.

Die Initiierungskonstante (K_{ini}) kann nicht nur über die Initiatorkonzentration beeinflusst werden, sondern die Konstante ist auch von der Temperatur abhängig (Gleichung 10):

$$K_{\text{ini}} = A_{\text{ini}} * \exp\left(-\frac{E_{\text{ini}}}{R * T}\right) \text{ mol} * \text{s}^{-1} * \text{l}^{-1}$$

Gleichung 10.

Diese Abhängigkeit der Initiierungskonstante von der Temperatur wurde in den folgenden Kinetikexperimenten genauer untersucht. Hierbei wurden die Arrheniuskonstante sowie die Aktivierungsenergie für die Polymerisation von VFA mit V-50 als Initiator bestimmt. Um dies zu bewerkstelligen, wurden drei $^1\text{H-NMR}$ -Experimentreihen mit konstanten Monomer- und Initiatorkonzentration bei Temperaturen von 55, 60 und 65 °C durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode fanden die Polymerisationen direkt im NMR-Röhrchen statt. Der Polymerisationsumsatz konnte mit Hilfe des Spektrometers zu jedem Zeitpunkt der Reaktion verfolgt werden. Der Einsatz dieser Methode erlaubte eine wesentlich genauere Bestimmung des Umsatzes, da keine Verluste durch Aufreinigungsschritte auftraten. Um die konstanten Monomer- und

Initiatorkonzentration zu gewährleisten, wurden deuterierte KCl-Stammlösungen verwendet. Die Stammlösungen wurden in einem lichtdichten Gefäß bis zur Polymerisation aufbewahrt. Jeder Daten-Punkt in der nachfolgenden Grafik (Abbildung 10-6) entspricht der Auswertung eines Spektrums zum angegebenen Zeitpunkt der Polymerisation. Auf diese Weise wurden die unterschiedlich schnellen Polymerisationsverläufe bei verschiedenen Temperaturen belegt.

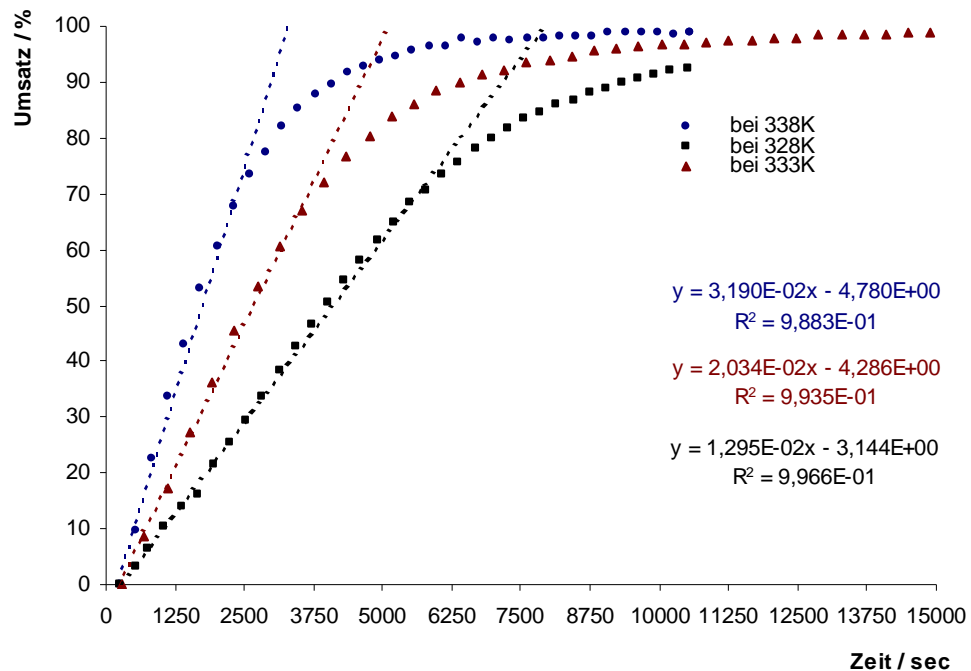


Abbildung 10-6: Polymerisationsverlauf der VFA-Polymerisation ($[VFA] = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $[V-50] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei verschiedenen Temperaturen (55, 60 und 65 °C).

Die Polymerisation bei 65 °C (338 K) zeigt einen schnellen und stetigen Anstieg des Umsatzes und ist nach ca. 125 Minuten (7500 sec) nahezu vollständig abgeschlossen. Währenddessen zeigt die VFA-Polymerisation bei 55 °C (328 K) eine deutliche Verzögerung des Polymerisationsstartes. Zum anderen wird auch nach ca. 165 Min (10000 sec) nur ein Polymerisationsumsatz von etwa 90 % erreicht. Aus den Anfangssteigungen wurden die Initiierungskonstanten K_{ini} ermittelt (Tabelle 10-4). Bei den vermessenen Proben handelte es sich um diffusionskontrollierte Systeme, da die Reaktionslösungen nicht gerührt werden konnten. Aus diesem Grund erreichen die Polymerisationen bei 65 °C und 60 °C Umsätze von etwa 98 bis 99 %. Diese Ergebnisse sind somit nicht mit den bestimmten Restmonomergehalten (Abschnitt 10.2.4.)

vergleichbar, da dieses Systeme erst unter homogenen Reaktionsbedingungen polymerisiert wurden und im Anschluss vermessen wurden.

Tabelle 10-4

Ermittelte Initiierungskonstanten.

Temp. / K	Steigung / s ⁻¹	K _{ini} / L [*] mol ⁻¹ s ⁻¹
328	1,30*10 ⁻²	1,76*10 ⁻¹
333	2,03*10 ⁻²	2,77*10 ⁻¹
338	3,19*10 ⁻²	4,34*10 ⁻¹

Mit Hilfe des Arrheniusplots (Abbildung 10-7) wurde die Aktivierungsenergie für die Polymerisation ermittelt. Durch die Auftragung von 1/T gegen ln(K_{ini}) wird eine Gerade erhalten, deren Steigung $\frac{E_{ini}}{R}$ entspricht.

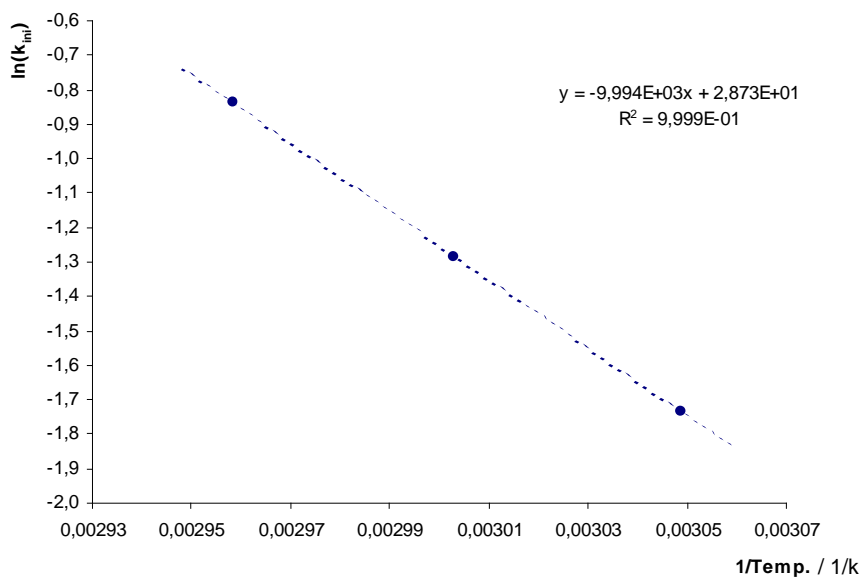


Abbildung 10-7 : Arrheniusplot der durchgeführten VFA-Polymerisationen bei 55, 60 und 65 °C.

Die Aktivierungsenergie für die VFA-Polymerisation initiiert durch V-50 als Initiator in der Elektrolytlösung beträgt $E_{ini} = 77,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das Ergebnis wurden mit den VFA-Polymerisation aus den Kinetikversuchen (Abschnitt 5.6.1.) verglichen, welche eine identische Zusammensetzung (Monomer/Initiatorkonzentrationen) aufwiesen. Dabei zeigte sich die Auswirkung der hohen Elektrolytkonzentration auf die

Aktivierungsenergie deutlich. Die Salzkonzentration erhöht die Aktivierungsenergie um ca. $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ während der Polymerisation.

Mit den erworbenen Erkenntnissen aus diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass P-(VFA)-Hydrogele eine hohe Stabilität gegenüber den KCl-Elektrolyten aufweisen. Sie waren zudem stabil gegen Druck- und Temperaturschwankungen. Darüber hinaus sprach ein stabiler und steuerbarer Verarbeitungsprozess für den Einsatz der Elektrolytgele in den Elektroden. Der verbleibende Restmonomergehalt in den Hydrogelen nach der Polymerisation lag bei allen Versuchen unter 0,1 %.

Neben den fließfähigen Gelen werden in den Prozesselektroden auch quervernetzte Gele mit einer möglichst homogener Vernetzung benötigt. Diese quervernetzten Gele werden im nachfolgenden Kapitel synthetisiert und deren Eigenschaften charakterisiert.

10.3. Vernetzte P-(VFA)-Gele

Neben den Laborelektroden mit einem Diaphragma (Keramik-, Platin- und Schliffdiaphragmen) werden in Prozesselektroden ein sog. Lochdiaphragma verwendet, um den Messkreislauf mit der Probenlösung zu schließen. Dieser „Diaphragmatyp“ besitzt ein kleines Loch im unteren Drittel der Elektrode. Die Produktion dieses Elektrodentyps ist kostengünstiger, sie setzen jedoch ein quervernetztes nicht fließfähiges Elektrolytgel voraus. Aus der kovalenten Vernetzung der Gele ergeben sich mehrere Vorteile: Zum einen erhöhen sich die chemische Beständigkeit gegenüber starken Säuren und Basen sowie die Belastbarkeit bei mechanischer Beanspruchung. Zum anderen kann durch die Variation des Vernetzungsgrades die Porengröße in den Hydrogelen variiert werden. Je nach Porengröße der Hydrogele wird der Elektrolyttransport durch das Netzwerk somit erleichtert oder erschwert.

10.3.1. Vernetzte P-(VFA)-Elektrolytgele (Synthese und mechanische Eigenschaften)

Im diesem Abschnitt werden homogen vernetzte Elektrolytgele durch die Copolymerisation der N-Vinylamide und den Vernetzern BNVA und BVFA erzeugt. Die Vernetzersynthese und die Bestimmung der Copolymerisationseigenschaften wurde bereits bei der Herstellung der Hydrogelplatten für die Gelelektrophorese (Abschnitt 9.2.1.) beschrieben. Durch die Variation des Vernetzungsgrades wurde untersucht, ob

dieser einen Einfluss auf die Salzstabilität der P-(VFA)-Elektrolytgele hat. Im Anschluss sollen die Quellung und die chemische Beständigkeit der quervernetzten Elektrolytgele in laborgängigen Chemikalien untersucht werden.

Um diese Fragen zu klären, wurden quervernetzte, nicht fließfähige Elektrolytgele durch die Copolymerisationen mit VFA und BNVA hergestellt. Die angegebenen Vernetzungsgrade der Gele P-(VFA)-Gel 17 bis P-(VFA)-Gel 22 beziehen sich auf den Gewichtsprozentanteil des BNVA in der Monomergesamtmasse ($g_{VFA} + g_{BNVA}$). Es wurde eine konstante Initiatorkonzentration (0,1 mol%) in dieser Versuchsreihe verwendet (Tabelle 10-5). Die Monomerlösung wurde, wie bereits die Hydrogelplatten, für die Gelelektrophorese in einer Teflonform zu einer Hydrogelplatte polymerisiert.

Tabelle 10-5

Vernetzte P-(VFA)-Hydrogele.

Identifikation	VFA /mmol	BNVA /mmol	V-50 /mol%	KCl-Lsg. /g*	Vernetzung /%
P-(VFA)-Gel 17	14,1	0,1	0,10	9,5	1,5
P-(VFA)-Gel 18	14,1	0,15	0,13	9,0	2,0
P-(VFA)-Gel 19	14,2	0,2	0,10	9,0	3,0
P-(VFA)-Gel 20	14,1	0,3	0,10	9,0	4,7
P-(VFA)-Gel 21	14,1	0,6	0,10	9,0	8,5
P-(VFA)-Gel 22	14,2	0,7	0,10	9,0	9,2

Polymerisiert wurde bei 60 °C über 3 Stunden. * Die verwendete KCl-Elektrolytlösung wies eine Konzentration von $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf.

Nach den Polymerisationen wurde in allen Versuchen eine feste Hydrogelplatte erhalten. Die Filme behielten ihre Form nach dem Entfernen aus der Form bei. Sie waren gleichmäßig transparent und zeigten weder eine Polymerinstabilität noch eine KCl-Aussalzen, was auf eine hohe Salzstabilität gegenüber dem Elektrolyten schließen ließ. Lediglich die stärker vernetzten Proben (P-(VFA)-Gel 20 bis P-(VFA)-Gel 22) zeigten teilweise Gasblaseneinschlüsse in den Hydrogelplatten. Die leicht vernetzten Filme (P-(VFA)-Gel 17 bis P-(VFA)-Gel 19) mit Vernetzungsgraden von 1,5 bis 3 % waren in ihrer Konsistenz sehr klebrig. Die Gelplatten rissen aufgrund des leicht vernetzten Gelnetzwerkes leicht ein. Die Gelplatten mit Vernetzungsgraden von 5 bis 10 % (P-(VFA)-Gel 20 bis P-(VFA)-Gel 22) waren mechanisch deutlich stabiler und konnten sehr einfach aus der Teflonform entfernt werden.

Um den Einfluss des Vernetzungsgrades auf das Speicher- (G') und das Verlust-Modul (G'') zu untersuchen, wurden die Gelplatten P-(VFA)-Gel 17 (1,5 % vernetzt), P-(VFA)-Gel 20 (4,7 % vernetzt) und P-(VFA)-Gel 21 (8,5 % vernetzt) über einen Temperaturbereich von -50 bis 30 °C dynamisch verschert (Abbildung 10-8). Die Deformation während der Messung betrug $0,08$ % bei einer verwendeten Frequenz von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Bei der Probeneinspannung wurde darauf geachtet, dass auf allen Proben der gleiche Druck lastete.

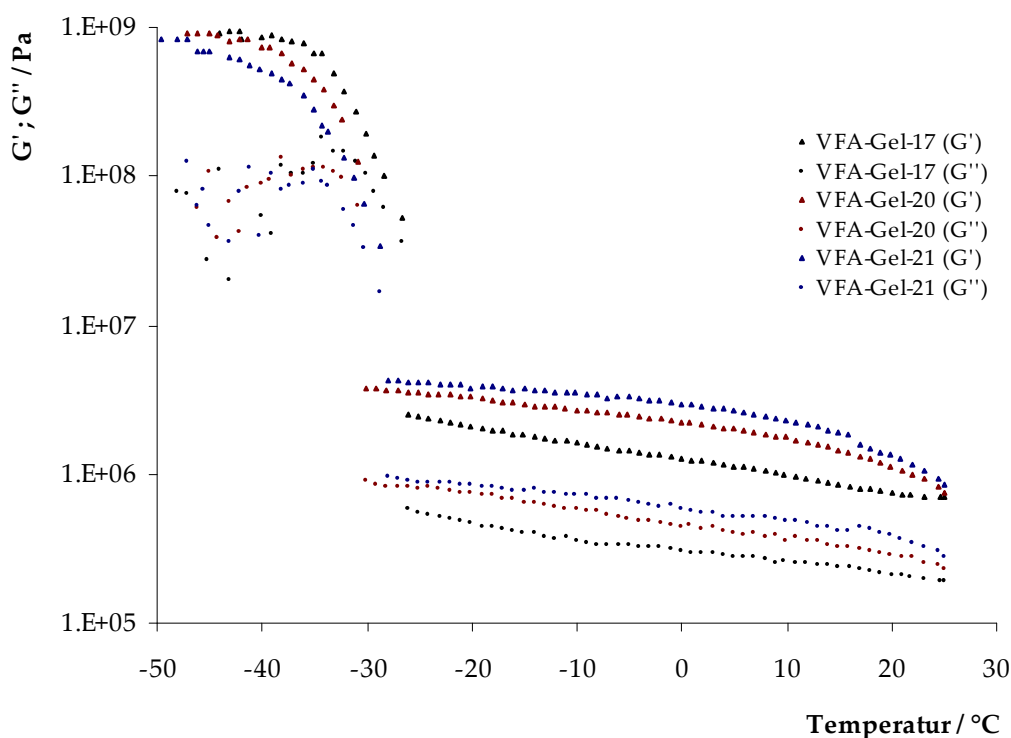


Abbildung 10-8: Dynamische mechanische Messungen der P-(VFA)-Gel 17 bis P-(VFA)-Gel 21.

Das Speichermodul (G') wurde mit Dreiecken (Δ) und das Verlustmodul mit Punkten (\bullet) gekennzeichnet. In allen drei Messungen konnte ein Glasübergang (bei ca. -30 °C) beobachtet werden. Bei diesem Punkt kam es zur Ausfrieren des Wasser und des KCl in den Gelen. In den vermessenen Proben lag das Speichermodul (G') grundsätzlich über dem Verlustmodul (G''), auch nachdem die Temperatur den Glasübergang überschritt. Dieses Verhalten ist kennzeichnend für quervernetzte Proben. Darüber hinaus kann die unterschiedlich starke Vernetzung anhand des Speichermoduls belegt werden. Ein schwach vernetztes, „noch fließfähiges“ System weist ein kleineres Speichermodul auf

als ein starres, hochvernetztes System, d.h. ein starres System kehrt nach einer Deformation in den Ausgangszustand zurück, während ein schwach vernetztes System im deformierten Zustand bleibt. Dies wurde auch an den Kurvenverläufen der Proben sichtbar. Das Speichermodul der Probe P-(VFA)-Gel 21 mit dem höchsten Vernetzungsgrad von 8,5 % wies beispielsweise bei 8 °C einen Wert für G' von $2,5 \cdot 10^6$ Pa auf. P-(VFA)-Gel 17 mit einem Vernetzungsgrad von 1,5 % zeigte stattdessen bei der selben Temperatur einen Wert für G' von $1 \cdot 10^6$ Pa.

Neben den mechanischen Eigenschaften der quervernetzten Gele ist die chemische Beständigkeit von großer Bedeutung. Für den Einsatz dieser Gele in Elektroden ist es zudem notwendig, den Grad der Quellung dieser Gele zu kennen.

10.3.2. Quellung und chemischer Beständigkeit vernetzter Hydrogele

Die vorangegangenen Experimente belegten, dass auch die quervernetzten Elektrolytgele mit der hohen Salzfracht ($3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) beladen werden konnten, ohne dass Elektrolyt- oder Polymeraussalzungen beobachtet wurde. Nachdem diese Stabilität bestätigt wurde, wurden die quervernetzten Gele weiter in Bezug auf ihre Quelleigenschaften in der Elektrolytlösung studiert. Es ist wichtig, die Stärke der Quellung eines Gels voraussagen zu können, wenn dieses in einer Elektrode verwendet werden sollen. Gelingt dies nicht, so kann das Hydrogel bei einem längeren Kontakt mit einer Probe aus dem Diaphragma der Elektrode austreten, oder es kommt zur Beschädigungen der Elektrode durch den Quelldruck im Inneren. Der Einsatz einer quervernetzten (1 mol%_{BNVA}) P-(VFA)-Hydrogelplatte in der Gelelektrophorese zeigte eine sehr starke Quellung des Gels in der Pufferlösung (Abschnitt 9.3.). Um die Stärke der Quellung in der Elektrolytlösung abschätzen zu können, wurde eine 5 mol%_{BNVA} quervernetzte Gelplatte (P-(VFA)-Gel 23) synthetisiert. Die Gelplatte wies eine gleichmäßige Dicke von etwa 3-4 mm auf. Zur Bestimmung der Quellung wurden ca. 1x1 cm große Stücke aus dem Hydrogel geschnitten, gewogen und zu einer definierten Menge der KCl-Elektrolytlösung gegeben. Nach 34 Tagen wurde die Gewichtszunahme dieser Stücke erneut bestimmt. Es zeigte sich trotz des hohen Vernetzungsgrades von 5 mol% eine mittlere Gewichtszunahme von etwa 73 % (Mittelwert aus drei Messungen). Die Gelstücke behielten ihre Form bei und quollen gleichmäßig in allen Raumrichtungen. In den Gelstücken sowie in der Elektrolytlösung konnten keine

Anzeichen einer KCl-Aussalzung beobachtet werden, was auf eine gleichmäßige Diffusion von Lösemittel sowie des solvatisierten Salzes schließen lässt.

Für den Einsatz der quervernetzten Gele in Prozesselektroden ist es von großer Bedeutung, dass diese Gele chemisch inert gegenüber den Probensubstanzen sind. Ist dies nicht der Fall kann es zu einer Beeinträchtigung der Messeigenschaften der Elektrode kommen. Aus diesem Grund wurden in den weiteren Versuchen die chemische Beständigkeit des P-(VFA)-Gel 23 gegenüber starken anorganischen konzentrierten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) und Basen (Kaliumhydroxid) sowie Alkoholen (Methanol, Ethanol und 2-Propanol) und gängigen organischen Lösemitteln (Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, etc.) untersucht. Für diese Untersuchungen wurden unterschiedlich große Gelstücke aus dem P-(VFA)-Gel 23 geschnitten und in das jeweilige Lösemittel überführt. Die Probengläschen wurden luftdicht verschlossen und lichtgeschützt über einen Zeitraum von drei Wochen gelagert (Abbildung 10-9). In allen Experimenten konnte eine hohe chemische Beständigkeit durch den Erhalt des P-(VFA)-Netzwerkes ohne erkennbare Zerstörung nachgewiesen werden. Die Lagerung der Gelstücke in konzentrierten anorganischen Säuren und der 20 %igen Kalilauge zeigten keine Zerstörung des Hydrogelnetzwerkes. In einigen Lösemitteln zeigte sich bereits nach einem Tag eine KCl-Aussalzung (Abbildung 10-9 / 6 bis 9, 12, 14, 15, 16) direkt in den Gelstücken. Nach dem Ende der Versuche konnten auch einige KCl-Kristalle im Lösemittel erkannt werden. Diese KCl-Aussalzung beruhte auf der Unlöslichkeit des Elektrolyten im Lösemittel. Anhand dieser Aussalzungen ließ sich der Austausch von Lösemittel und Elektrolyt demonstrieren, d.h. das jeweilige Lösemittel ist in der Lage in das Gelstück einzudringen, genauso wie der Elektrolyt in der Lage ist, das Gelstück zu verlassen. Dieser Lösemittel- und Elektrolytaustausch ist eine wichtige Voraussetzung für ein Elektrolytgel, da dieser die Messeigenschaft der späteren Elektrode positiv beeinflusst.

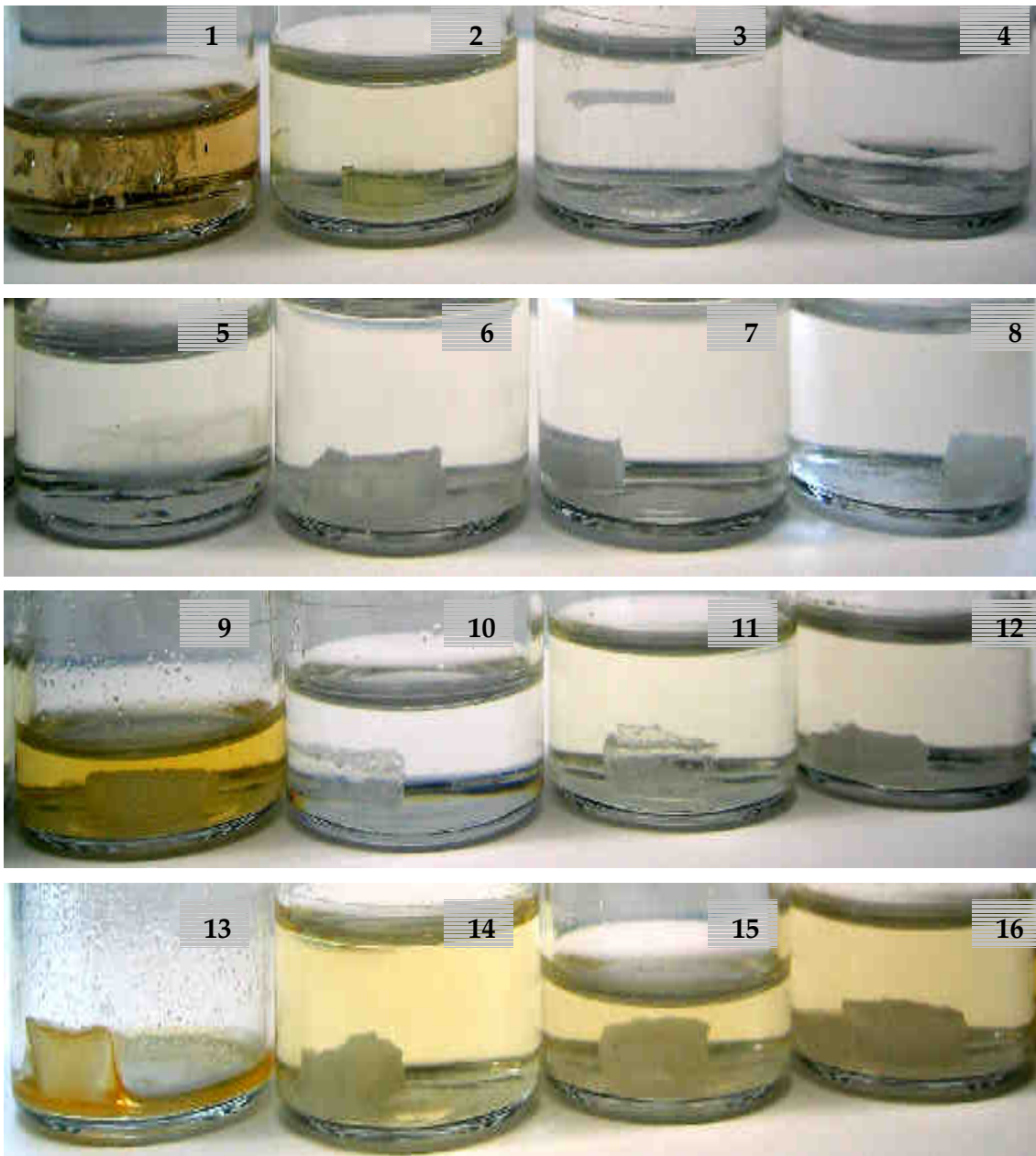


Abbildung 10-9: Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit P-(VFA)-Gel 23. Gelstücke nach 34 Tagen in 1) Schwefelsäure_{conc.} 2) Salzsäure_{conc.}, 3) Kalilauge (20 %ig), 4) Milli-Q Wasser, 5) Dimethylsulfoxid, 6) Ethanol, 7) Methanol, 8) 2-Propanol, 9) Diethylether, 10) Toluol, 11) Hexan, 12) Dimethylformamid, 13) Dichlormethan, 14) Aceton, 15) Tetrahydrofuran, 16) Ethylacetat.

In der konzentrierten Schwefelsäure (1) und in Diethylether (9) trat eine bräunliche Verfärbung auf die ggf. durch Reaktionen mit noch vorhandenem Restmonomer oder durch Folgereaktionen einer P-(VFA)-Hydrolyse zustande gekommen sein könnte. Die Lösemittel Dichlormethan (13), Aceton (14), Tetrahydrofuran (15) und Ethylacetat (16) zeigten eine leichtgelbliche bis rosa Verfärbung des Lösemittels.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen konnte gezeigt werden, dass die Bildung von formstabilen, vernetzten P-(VFA)-Hydrogelen mit BNVA als Vernetzer prinzipiell möglich ist und die Gele eine geeignete Alternative zu den Polyacrylamidgele bilden könnten. Analog zu den fließfähigen Gelen wiesen auch die vernetzten Systeme eine hohe Stabilität auf und erfüllten die gestellten Ansprüche des Elektrodenherstellers. In weiterführenden Experimenten wurden deshalb die ersten Prozesselektroden mit den N-Vinylamid Elektrolyt-Hydrogelen befüllt, deren Messeigenschaften ermittelt und konventionellen Elektroden gegenübergestellt.

10.4. Messeigenschaften der befüllten Elektroden

Die prinzipielle Eignung der fließfähigen und vernetzten Poly(N-vinylamide) als potentiell Elektrolytgel für pH-Elektroden konnte in den vorangegangenen Experimenten bereits belegt werden. In den kommenden Abschnitten wurden die Messeigenschaften der mit Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele befüllten Elektroden untersucht.

10.4.1. Befüllen der pH-Elektroden mit Poly(N-vinylamid)-Elektrolyt-Hydrogelen

Um die Eignung der fließfähigen und vernetzten Poly(N-vinylamide) und deren Copolymere als potentiell Elektrolyt-Hydrogel zu überprüfen, wurden zwei verschiedene Elektrodenrohkörper verwendet. Für die fließfähigen Gele wurden Elektroden mit einem Keramik-Diaphragma (Elektrodentyp SL80 pH²⁰⁸), und für die quervernetzten Gele wurden Elektroden mit KPG-Diaphragma (Elektrodentyp H8281²⁰⁹ HD) verwendet. Der Aufbau einer pH-Elektrode mit den variablen Diaphragmatypen wurde bereits in der Einleitung (Abschnitt 10.1., Seite 159) beschrieben. Die Befüllung der Elektroden mit einem fließfähigen Elektrolytgel erfolgte nach der Hydrogelpolymerisation durch die Nachfüllöffnung der Elektrode. Die Synthese der quervernetzten Elektrolytgele erfolgte direkt in den Elektroden. Hierzu wurden die Elektroden mit KPG-Diaphragma mit der Monomer/Elektrolytlösung befüllt und bei 60 °C polymerisiert. Nach der Befüllung bzw. der Polymerisation wurden die Elektroden gesäubert und ihre Funktionalität mit Hilfe einer Pufferlösung (pH = 4,75) überprüft. Zeigten die Elektroden ein Messsignal, wurde dieses Signal mit der Pufferlösung auf den

jeweiligen pH-Wert kalibriert. Die Kalibrierung der Elektrode erfolgte als Zwei- oder Dreipunktkalibrierung. Um die Stabilität des angezeigten Potentials der Elektrode über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, wurden Dauerbelastungsversuche mit den Testelektroden durchgeführt. Bevor die Elektroden in dem aufwendigen Dauerbelastungsversuch eingesetzt wurden, mussten diese zuvor autoklaviert werden, um die Temperaturstabilität des Elektrodengels zu überprüfen.

10.4.2. Autoklavierbarkeit der Elektroden

pH-Elektroden werden in vielen verschiedenen Bereichen eingesetzt und müssen somit anwendungsspezifische Vorbehandlungen ohne Einbusen in der Messqualität überstehen^{204,205}. Um Proben nicht zu kontaminieren, müssen pH-Elektroden in der Biotechnologie sterilisiert werden. Aus diesem Grund musste der Einsatzbereich der pH-Elektroden bis zu einer Temperatur von 140 °C stabil bleiben. Um einwandfreie Messergebnisse zu erhalten, musste sichergestellt werden, dass die Datenreproduzierbarkeit auch nach einer starken Temperaturschwankung gewährleistet ist. Zudem dürfen keine Veränderungen des Gels vor, während und nach der Temperaturbelastung auftreten. Um diese Anforderung an die Testelektroden zu überprüfen, wurden diese unter Druck (2 bis 3 bar) bei einer Temperatur von 121 °C (interne Bestimmung des Kooperationspartners) autoklaviert. Nach dem Abkühlen der Elektrode auf Raumtemperatur wurde der Autoklavierungsprozess insgesamt 20 Mal wiederholt. Die Elektrolytgele in den Testelektroden zeigten auch nach dem zwanzigsten Autoklavierungszyklus keine Anzeichen einer Polymer- oder Elektrolytaussalzung. Auch blieb die mechanische Festigkeit der quervernetzten Hydrogele unbeeinflusst. Bei einigen Testelektroden wurde eine leichte Gelb- bis Braunfärbung nach der Autoklavierung beobachtet. Die auftretende Verfärbung in den Elektroden kam wahrscheinlich durch die Zersetzung von noch vorhandenen Restmonomer oder aus einer Hydrolysefolgereaktion des Poly(N-vinylformamids) zustande. Die Testelektroden, die eine Verfärbung zeigten, wurden dennoch den Dauerbelastungsversuchen unterzogen, um eine Veränderung der Messeigenschaft der Testelektroden zu untersuchen.

10.4.3. Durchführung eines Dauerbelastungsversuches

Der Aufbau und die Durchführung eines Dauerbelastungsversuches werden im folgenden kurz erläutert. Für die Durchführung eines Testzyklus wurden zwei verschiedene Pufferlösungen verwendet (pH = 4,01; pH = 6,87). Die erste Pufferlösung (pH = 4,01) wurde von 25 °C innerhalb von 30 Minuten auf 80 °C erwärmt und im Anschluss innerhalb von 60 Minuten wieder auf 25 °C abgekühlt. Dabei wurde die gemessene Potentialänderung an der Elektrode aufgezeichnet. Mit der Pufferlösung pH = 6,87 wurde ebenso verfahren. Im Anschluss wurden die Elektroden einer 0,2 N NaOH bei 95 °C über einen Zeitraum von 10 Stunden ausgesetzt und die gemessene Potentialänderung an der Elektrode wurde erneut detektiert. Ein Beispiel eines solchen Testzyklus wird in Abbildung 10-10 dargestellt.

Der folgende Ablauf wurde für den automatischen Dauerversuch gewählt:

Lösung	Temp.	Dauer	Aktion
pH=4,01	25°C	30 Min.	Heizen
pH=4,01	90°C	60 Min.	Abkühlen
pH=6,87	25°C	30 Min.	Heizen
pH=6,87	90°C	60 Min.	Abkühlen
pH=9,18	25°C	30 Min.	Heizen
pH=9,18	90°C	60 Min.	Abkühlen

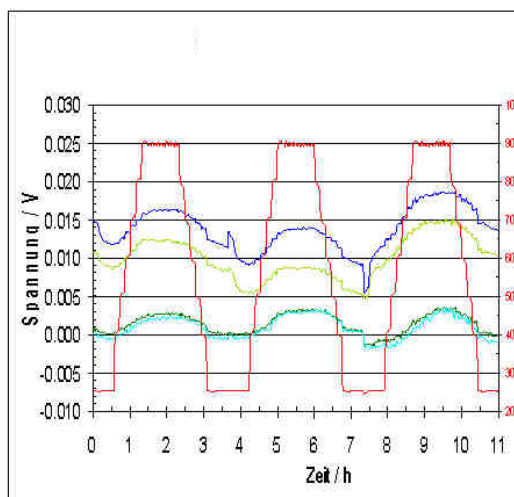


Abbildung 10-10: Testzyklus eines Dauerversuches (Quelle Dr. Tauber SIM).

Der Temperaturwechsel (rote Line) von 25 °C auf 90 °C kann gut erkannt werden. Darüber hinaus wird die gemessene Potentialschwankung an den vier Testelektroden registriert. Die gemessene Potentialschwankung ist für jede Elektrode individuell. Die Abbildung 10-10 zeigt vier baugleiche Testelektroden mit jeweils derselben Elektrolytzusammensetzung. Die aufgezeichnete maximale Potentialschwankung variiert in diesem Beispiel um ca. 0,01 V. Der Versuch ist abgeschlossen, wenn der beschriebene Testzyklus 20 Mal wiederholt wurde. Im Fall einer idealen Elektrode sollte während des gesamten Dauerversuches keine Spannungsänderung auftreten.

10.4.4. pH-Elektroden mit fließfähigen Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgelen

Um die Eignung der Elektrodengele auf N-Vinylamid-Basis zu untersuchen, wurden kommerzielle pH-Elektroden mit verschiedenen Gelen befüllt. Neben den reinen P-(VFA)-Homopolymer wurden auch Elektrodengele aus P-(VFA-*stat.*-MNVA)-Copolymeren mit unterschiedlichen VFA- und MNVA- Verhältnissen untersucht. Der direkte Vergleich mit kommerziellen pH-Elektroden, die ein Polyacrylamidgel (PAA-Gel) enthalten, erfolgte während der Durchführung des Dauerbelastungsversuches mit mindestens einer kommerziellen Elektrode unter denselben Testbedingungen. Die ersten Versuche wurden mit fließfähigen P-(VFA)-Elektrolytgelen durchgeführt (Tabelle 10-6).

Tabelle 10-6

Testelektroden für die ersten Dauerbelastungsversuche.

Identifikation	Polymer	/ w%	dE(diff) / mV	dE(Drift) / mV
Testelektrode 1	P-(VFA)	9,98	5	5
Testelektrode 2	P-(VFA)	9,98	5	5
Referenzelektrode	PAA	K.A.	40	5

K.A. = Keine Angaben vom Elektrodenhersteller

Für die Versuche wurden zwei Elektrodenrohkörper (Testelektrode 1 und 2) mit dem P-(VFA)-Gel 5 (Tabelle 10-1 / Seite 162) befüllt. Das P-(VFA)-Gel 5 aus den vorangegangenen Vorversuchen (Abschnitt 10.2.1) zeigte eine vergleichbare Viskosität zu den kommerziell verwendeten Polyacrylamidgelen, welche standardmäßig in den Elektroden Anwendung finden und wies einen Polymeranteil von ca. 10 w% auf. Ca. 10 ml des Gels wurden in eine Spritze aufgezogen und durch die Nachfüllöffnung der Elektroden appliziert. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Gel keine Luftblasen einschloss und dass während der Befüllung keine Lufteinschlüsse im Elektrodeninnenraum auftraten. Die so erhaltenen Elektroden wurden einem ersten Funktionstest unterzogen. Hierzu wurden das Diffusionspotential (dE(diff)) und die Drift (dE(drift)) des gemessenen Potentials der Elektroden bestimmt. Das Diffusionspotential einer Elektroden ist das Ergebnis unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Ionensorten und tritt an Grenzflächen zwischen zwei Lösungen auf²⁰⁶, beispielsweise zwischen einer Salzlösung und reinem Wasser, die durch ein Diaphragma getrennt wurden. Kleinere Ionen (z.B. H⁺) diffundieren wesentlich schneller durch eine Membran als größere Ionen (z.B. Cl⁻).

Durch diese Auftrennung von negativer und positiver Ladung entsteht ein messbares elektrisches Potential ($dE(\text{diff})$ / Tabelle 10-6). Für die Messgenauigkeit einer Elektrode ist es entscheidend, dass das Diffusionspotential ($dE(\text{diff})$) und die Drift ($dE(\text{drift})$) des gemessenen Potentials möglichst kleine Potentiale annehmen. Im Idealfall wären beiden Werte gleich null. Die beiden Testelektroden zeigten mit 5 mV ein deutlich geringeres Diffusionspotential als die vermessene Referenzelektrode (40 mV) bei einer identischen Drift von ca. 5 mV (Tabelle 10-6).

Zur weiteren Untersuchung wurden erste Dauerversuche mit den beiden Testelektroden durchgeführt (Abbildung 10-11). Die Durchführung eines solchen Dauerbelastungsversuch wurde bereits im Abschnitt 10.4.3 (Seite 183) eingehend erläutert.

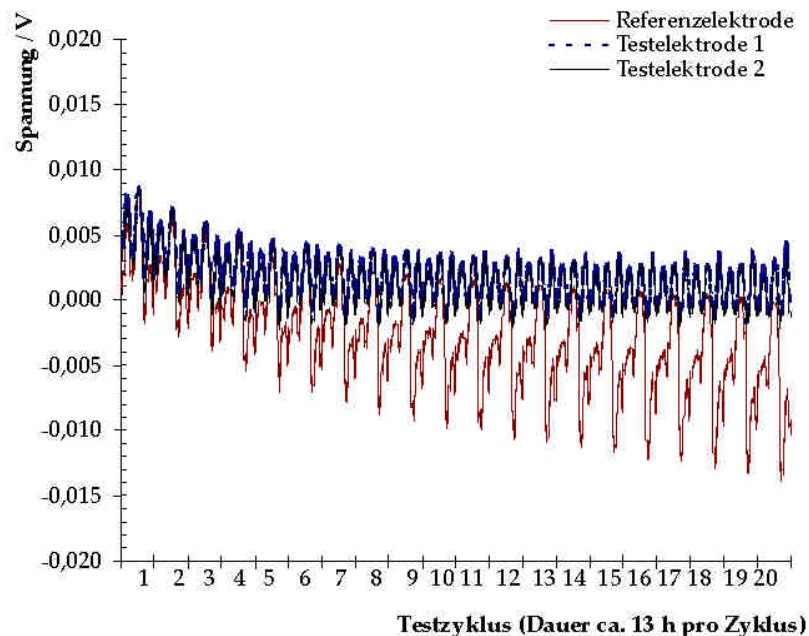


Abbildung 10-11: Dauertest der Testelektrode 1 und 2 mit Poly(N-vinylformamid)-Gel und einer handelsüblichen Referenzelektrode (Quelle: Dr. Tauber Schott Instruments GmbH).

Die Potentialschwankungen der Testelektroden (Testelektrode 1 und Testelektrode 2) über den gesamten Dauerversuch sind jeweils als blaue bzw. schwarze Linie in der Abbildung 10-11 zu sehen. Zu erkennen ist deutlich bessere Potentialstabilität der Testelektroden im Vergleich zur Referenzelektrode. Die aufgetretenden Spannungsschwankungen der Testelektroden lagen im Bereich von ca. 0,005 V. Im Gegensatz hierzu wurde eine deutlich höhere Schwankung der Spannung im Testergebnis der Referenzelektrode (ca. 11 mV gegen Ende des Versuches) festgestellt.

Diese Schwankungen wurden mit zunehmendem Fortschritt des Dauerbelastungstestes immer stärker und verlagerten sich stetig abfallend in den niedrigeren Spannungsbereich. In den aufgezeigten Dauerbelastungsversuchen der beiden Testelektroden (1 und 2) zeigte das P-(VFA)-Elektrolytgel eine hohe Stabilität mit einer geringeren Potentialschwankung als die kommerzielle Referenzelektrode. Dies zeigt sich auch in dem deutlich idealeren Messverlauf während des Dauerversuches.

Es wurde bereits erwähnt, dass während des Autoklavierungsprozesses der Elektroden eine leichte Gelb- bis Braunfärbung beobachtet wurde. Die Ergebnisse des Dauerbelastungsversuches (Abbildung 10-11) konnten belegen, dass diese Verfärbungen des Elektrodengels keine Auswirkungen auf die Messstabilität der Elektrode haben. Jedoch hat eine Verfärbung im Innern der Elektrode eine Auswirkung auf den Verkauf. Aus diesem Grund wurde für den nachfolgenden Dauerbelastungsversuch eine Testelektrode mit einem reinen P-(VFA)-Elektrolytgel (Testelektrode 3) und einer Testelektrode mit einem Copolymer aus VFA und MNVA im Monomerverhältnis 1:1 (Testelektrode 4) befüllt (Tabelle 10-7).

Tabelle 10-7

Testelektroden für die ersten Dauerbelastungsversuche.

Identifikation	Polymer / w%	Polymer / w%	dE(diff) / mV	dE(Drift) / mV
Testelektrode 3	P-(VFA) 10	-	K.A.	10
Testelektrode 4	P-(VFA) 5	P-(MNVA) 5	K.A.	17

K.A. = Keine Angaben vom Elektrodenhersteller

Beide Elektrodengele wiesen erneut einen gesamt Polymeranteil von 10 w% im Gel auf und waren somit vergleichbar mit den vorangegangenen Experimenten. Durch die Verwendung des Copolymers (Testelektrode 4) wurde die aufgetretene Verfärbung während des Autoklavierprozesses durch das hydrolysestabilere MNVA reduziert bzw. eliminiert. Dies konnte auch nach der Autoklavierung der Elektroden belegt werden. Es wurde darüber hinaus auch ein reines P-(MNVA)-Elektrolytgel autoklaviert. Hier zeigten sich bedingt durch die höhere Hydrophobie des Polymeren Inhomogenitäten und Synäreseffekte im Gel, so dass das P-(MNVA)-Elektrolytgel für den Einsatz in den Elektroden nicht in Frage kam. Neben der Testelektrode 3 und 4 wurden zwei Referenzelektroden verschiedener Hersteller im nachfolgenden Dauerbelastungsversuch

verwendet. Um die auftretenden Potentialschwankungen während eines Pufferwechsels besser hervorzuheben, wurde aus dem durchgeführten Dauerbelastungsversuch der vierte Testzyklus herausgenommen (Abbildung 10-12).

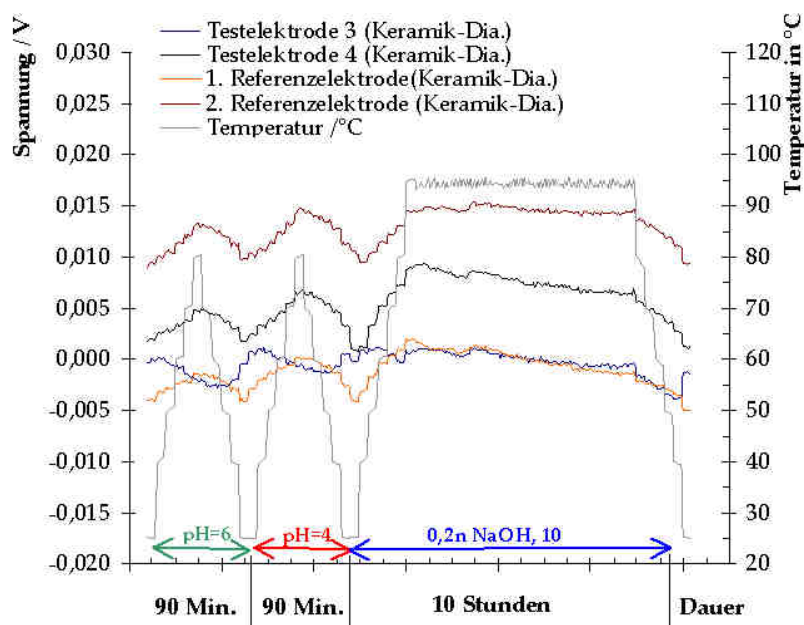


Abbildung 10-12: Ausschnitt eines Dauerbelastungsversuches (4. Testzyklus) der Testelektrode 3 mit fließfähigem Poly(VFA) Gel und Testelektrode 4 mit einem P-(VFA-*stat.*-NMVA) Copolymergel. Vermessen in den Pufferlösungen pH = 4,01 und 6,87 zwischen 25 °C und 80 °C für 90 Minuten und in 0,2 N NaOH bei 95 °C für 10 Stunden gegen zwei kommerzielle Referenzelektroden verschiedener Hersteller. (Quelle: Dr. Tauber Schott Instruments GmbH).

Auch in diesem Dauerbelastungsversuch schnitt die Testelektrode 3 mit dem reinen P-(VFA) Elektrolytgel am Besten ab. Es traten bei der Testelektrode 3 während der Pufferwechsel lediglich eine Potentialschwankung von ca. 0,002 V auf. Auffallend bei dieser Testelektrode ist, dass ihr Potential während des Temperaturanstieges fällt, während die Referenzelektroden und die Testelektrode 4 das entgegengesetzte Verhalten zeigten. Die Testelektrode 4, befüllt mit dem Copolymer-Elektrolytgel, ist in ihrem Potentialverlauf vergleichbar mit dem der Referenzelektroden. Es treten allerdings deutlich stärkere Schwankungen während der Pufferwechsel bzw. während des Temperaturanstieges von etwa 0,008 V auf.

Die Ergebnisse der Dauerbelastungstests zeigten, dass sowohl fließfähige Elektrolytgele aus reinen Poly(N-VFA) Homopolymer als auch P-(N-VFA-*stat.*-MNVA)-Copolymeren sich für den Einsatz in pH-Elektroden eignen.

In der durchgeführten Testelektrodenreihe zeigten die reinen P-(VFA)-Elektrolytgele (Testelektrode 1 bis Testelektrode 4) reproduzierbare Messeigenschaften, die sich in einer schwachen Potentialschwankung und einem sehr stabilen Potentialwertverlauf über den gesamten Dauerbelastungsversuch auszeichneten. Die mit Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgelen befüllten Testelektroden waren in jeder Hinsicht vergleichbar bzw. zeigten ein besseres Messergebnis als die kommerziellen Referenzelektroden. Für den Einsatz der Elektrolytgele in Prozesselektroden mit einem Lochdiaphragma ist es notwendig, quervernetzte, feste Elektrolytgele zu verwenden.

10.4.5. pH-Elektroden mit quervernetzten Poly(N-vinylamid)-Hydrogelen

Weiterführende Untersuchungen bezüglich der Messeigenschaften der mit Poly-(N-vinylamid) Elektrolytgelen befüllten pH-Elektroden wurden mit quervernetzten Gelen durchgeführt. Die pH-Elektrodenrohkörper mit KPG-Diaphragma wurden hierzu mit einer Monomer/Elektrolyt-Lösung befüllt und diese direkt in den Elektroden auspolymerisiert. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass das Gel nach der Polymerisation gleichmäßig im Inneren der Elektrode verteilt war. Die ersten Dauerbelastungstests wurden mit quervernetzten P-(VFA)-Gelen und Polymeranteilen von ca. 10 w% durchgeführt (Tabelle 10-8).

Tabelle 10-8

Testelektroden befüllt mit quervernetzten Elektrolytgelen für die ersten Dauerbelastungsversuche.

Identifikation	Polymer	/ w%	SB-III- Zuschlag / w%	Vernetzer	/ mol%	dE(diff) / mV	dE(Drift) / mV
Testelektrode 5	P-(VFA)	10	-	BNVA	1	K.A.	7
Testelektrode 6	P-(VFA)	10	10	BNVA	1	K.A.	11
Testelektrode 7	P-(VFA)	10	-	BVFA	1,2	20	<5
Testelektrode 8	P-(VFA)	10	-	BVFA	1,2	20	<5
Referenzelektrode	PAA	K.A.	-	K.A.	K.A.	40	5
Referenzelektrode	PAA	K.A.	-	K.A.	K.A.	20	20

K.A. = Keine Angaben vom Elektrodenhersteller

Insgesamt wurden 4 Testelektroden (Testelektrode 5 bis Testelektrode 8) mit den quervernetzten Gelen befüllt. Die Elektrolytgele der Testelektrode 5 und 6 wurden mit BNVA (1 mol%) und die Testelektrode 7 und 8 wurden mit BVFA (1 mol%) vernetzt, um

die Auswirkung der beiden verschiedenen Vernetzer auf die Messeigenschaften der Elektrode zu studieren. Zusätzlich zu der erwähnten Zusammensetzung wurde der Testelektrode 6 ein weiterer Füllstoff (10 w% SB-Latexpartikel) zugegeben, um eine evtl. auftretende Verfärbung während des Autoklaviervorganges zu kaschieren. Bei den Testelektroden 5 und 6 wurden nach der Polymerisation im festen Elektrolyt Gasblasen festgestellt, die ggf. durch den abgespalteten Stickstoff des Initiators während der Polymerisation entstanden. Durch eine geringe Änderung der Prozessführung konnten diese Gaseinschlüsse in den Elektrolytgelen der Testelektrode 7 und 8 fast vollkommen entfernt werden, indem die Monomer/Initiatorlösung vor dem Start der Polymerisation im Vakuum über eine Minute entgast wurde. Der abgespaltene Stickstoff des Initiators (V-50), der bei der Initiierung der Polymerisation entsteht, konnte sich auf diese Weise in der Elektrolytlösung lösen. Das resultierende Gelnetzwerk war weitgehend blasenfrei. Die ersten Funktionstests der Testelektrode 5 und 6 zeigten sehr gute Drift-Potentialwerte, die lediglich 4 mV auseinander lagen. Diese geringe Schwankung des Potentialwertes in der Testelektrode 6 könnte bedingt durch den SB-Zuschlag hervorgerufen worden sein. Die Drift-Potentialwerte der Testelektrode 7 und 8 zeigten mit <5 mV (dE(Drift)) nahezu ideale Werte. Diese Optimierung wurde entweder durch die Verwendung des zweiten Vernetzers auf VFA-Basis (BVFA) oder durch die Reduzierung der Gaseinschlüsse hervorgerufen. Nach dem Autoklavieren der Testelektrode 5 bis 8 wurde diese den bereits bekannten Dauerbelastungsuntersuchung unterzogen. Um einen besseren Überblick zu gewährleisten wurden jeweils die Testelektrode 5 und 6 (vernetzt mit BNVA / Abbildung 10-13) und die Testelektrode 7 und 8 (vernetzt mit BVFA / Abbildung 10-14) in einer separaten Abbildung den Referenzelektroden gleicher Bauart gegenüber gestellt.

Die Referenzelektroden mit dem quervernetzten Poly(acrylamid)-Elektrolytgel zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die fließfähigen Poly(acrylamid)-Elektrolytgele. Bei diesen Referenzelektroden nahm die Potentialschwankung mit zunehmenden Fortschritt des Dauerbelastungstests immer stärker zu und verschob sich in den negativen Spannungsbereich. Das Maximum dieser Schwankung lag bei 0,02 V am Ende des Versuches (Abbildung 10-13).

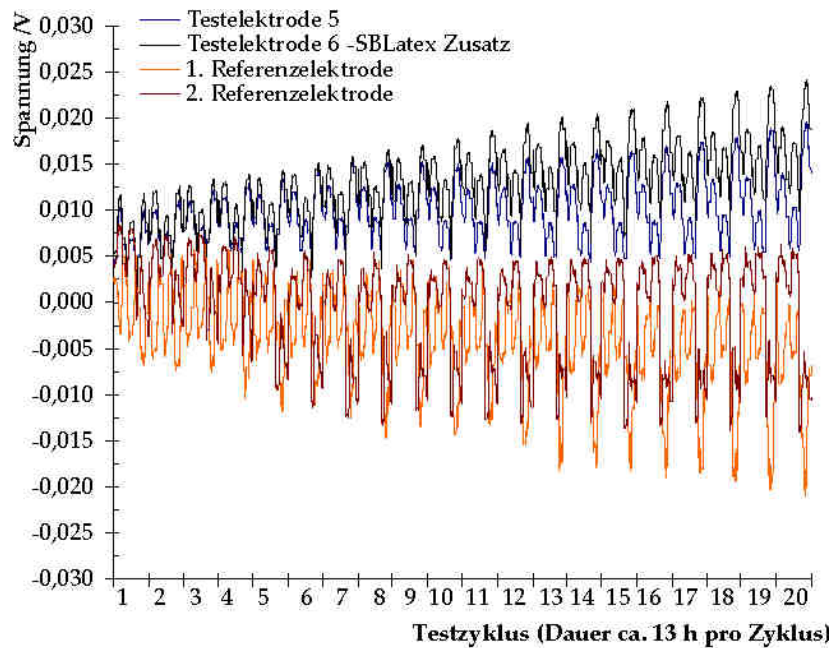


Abbildung 10-13: Dauerbelastungsversuche der BNVA quervernetzten Testelektroden 5 und 6. Vermessen in den Pufferlösungen pH= 4,01 und 6,87 zwischen 25 °C und 80 °C für 90 Minuten und in 0,2 N NaOH bei 95 °C für 10 Stunden gegen zwei kommerzielle Referenzelektroden verschiedener Hersteller. (Quelle: Dr. Tauber Schott Instruments GmbH).

Auch die Potentialschwankungen der beiden Testelektroden 5 und 6 mit den BNVA quervernetzten P-(VFA)-Gelen nahmen mit zunehmendem Fortschritt des Dauerbelastungstestes immer stärker zu. Im Gegensatz zu den Referenzelektroden verschob sich die Schwankung in den positiven Spannungsbereich. Das Maximum der Spannungsschwankung lag bei der Testelektrode 5 bei ca. 0,015 V am Ende des Versuches. Der Zuschlag der SB-Latexpartikel (Testelektrode 6) zum Elektrolytgel führte zu einer noch stärkeren Verschiebung in den positiven Spannungsbereich. Auch die Testelektrode 6 zeigte eine maximale Spannungsschwankung von 0,017 V am Ende des Dauerbelastungsversuches und ist somit vergleichbar mit der Testelektrode 5 ohne den SB-Latexpartikel-Zuschlag.

Analog zu den Dauerbelastungsuntersuchungen der Testelektroden 5 und 6 wurden die Testelektroden 7 und 8 ebenfalls einen Dauerbelastungstest unterzogen. Den beiden Testelektroden wurden drei Referenzelektroden mit quervernetzten Polyacrylamidgelen von verschiedenen Herstellern gegenübergestellt (Abbildung 10-14).

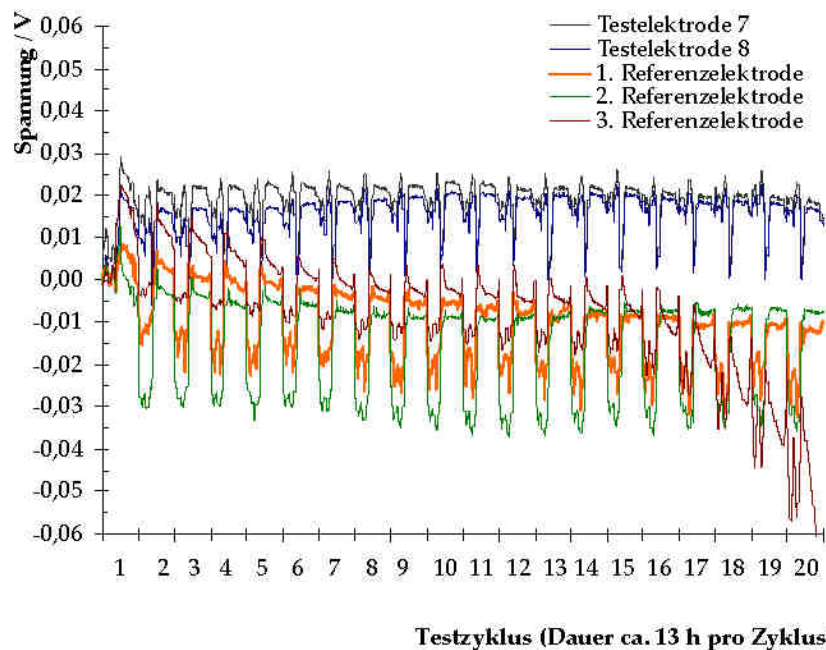


Abbildung 10-14: Dauerbelastungsversuche der BVFA quervernetzten Testelektroden 7 und 8. Vermessen in den Pufferlösungen pH= 4,01 und 6,87 zwischen 25 °C und 80 °C für 90 Minuten und in 0,2 N NaOH bei 95 °C für 10 Stunden gegen drei kommerzielle Referenzelektroden verschiedener Hersteller. (Quelle: Dr. Tauber Schott Instruments GmbH).

Die eingesetzten Referenzelektroden mit dem quervernetzten Poly(acrylamid)-Elektrolytgel zeigten den bereits bekannten Verlauf der vorangegangenen Dauerbelastungsversuche. Bei diesen Referenzelektroden nahmen die Potentialschwankung mit zunehmendem Fortschritt des Dauerbelastungstestes immer stärker zu und verschob sich in den negativen Spannungsbereich. Das Maximum dieser Schwankung lag etwas höher als in den vorangegangenen Versuchen bei ca. 0,025 V. Die Testelektroden 7 und 8 präsentierten ein deutlich stabileres Potential in den Belastungstests. Diese bessere Potentialstabilität der beiden Testelektroden resultierte vermutlich durch die Verwendung des zweiten Vernetzers auf VFA-Basis (BVFA) oder durch die Reduzierung der Gasleinschlüsse im Elektrolytgel während der Gelsynthese. Zu Beginn des Versuches trat ein in den positiven Spannungsbereich verschobenes Potential auf. Die Elektroden blieben jedoch nach jedem Zyklus auf diesem anfänglichen Spannungsniveau. Die Potentialschwankungen der Testelektroden 7 und 8 waren konstant bei ca. 0,02 V und in ihrem Verlauf fast identisch, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse schließen lässt. Die Testelektrode 7 zeigte im Vergleich zur Testelektrode 8 eine minimal höhere Spannung, welche allerdings nicht

zwangsweise vom Elektrolytgel stammen muss, da auch die drei eingesetzten Referenzelektroden sich in ihrem Spannungsniveau unterscheiden können.

Die Untersuchung der Testelektroden 5 bis 8 (Abbildung 10-13 und 10-14) zeigten analog zu den fließfähigen Elektrolytgele sehr gute und stabile Messeigenschaften, die mit den kommerziellen Referenzelektroden vergleichbar bzw. besser waren. Allerdings zeigten auch die Testelektroden 5 bis 8 mit dem quervernetzten Elektrolytgel nach dem Autoklavierungsprozess eine leichte bräunliche Verfärbung im Gel. Die Ergebnisse des Dauerbelastungsversuches zeigten jedoch, dass die Verfärbung keine Auswirkungen auf die Messstabilität der Elektroden hatte. Dennoch wurde dieser „kosmetische“ Nachteil der Elektroden durch die Verwendung verschiedener Copolymere aus VFA und MNVA reduziert bzw. zu eliminiert. Da es bei reinen P-(MNVA)-Gelen zu Inhomogenitäten und Synäreseffekten kommt, wurden Copolymere aus den bereits genannten N-Vinylamidderivaten mit unterschiedlichen Molverhältnissen verwendet. Diese Copolymere enthielten 1 mol% BNVFA (bezogen auf den verwendeten Gesamtmonomergehalt) als Quervernetzer (Tabelle 10-9).

Tabelle 10-9

Testelektroden befüllt mit quervernetzten Elektrolytgele für die ersten Dauerbelastungsversuche.

Identifikation	Polymer	/ w%	Polymer	/ w%	BVFA	dE(diff)	dE(Drift)
					/ mol%	/ mV	/ mV
Testelektrode 9	P-(VFA)	8	P-(MNVA)	2	1	35	10
Testelektrode 10	P-(VFA)	8	P-(MNVA)	2	1	35	3
Testelektrode 11	P-(VFA)	4	P-(MNVA)	6	1	30	3

K.A. = Keine Angaben vom Elektrodenhersteller.

Die Testelektroden 9 und 10 wiesen bei einem Copolymerverhältnis P-(VFA):P-(MNVA) von 8:2 w% und Gesamtpolymeranteil von 10 w% eine nahezu identische Zusammensetzung auf. Mit diesen beiden Elektroden wurde die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse überprüft. Der P-(MNVA)-Anteil des Copolymers wurde in der Testelektrode 11 im Vergleich zu den beiden anderen Elektroden deutlich erhöht und lag bei ca. 6 w% im Elektrolytgel. Auch diese Elektroden zeigten ein geringes Driftpotential, jedoch lag das Diffusionspotential der Elektroden mit 30 bis 35 mV etwas höher als in den vorangegangenen Versuchen. Um die Messeigenschaften Testelektroden 9 bis 11 zu untersuchen wurden diese wieder einem Dauerbelastungstest (20 Zyklen) unterzogen

um deren Messeigenschaften zu bestimmen. Um die auftretenden Potentialschwankungen der Testelektroden während der Pufferwechsel besser verfolgen zu können, wurde in Abbildung 10-15 lediglich der 4. Testzyklus dargestellt.

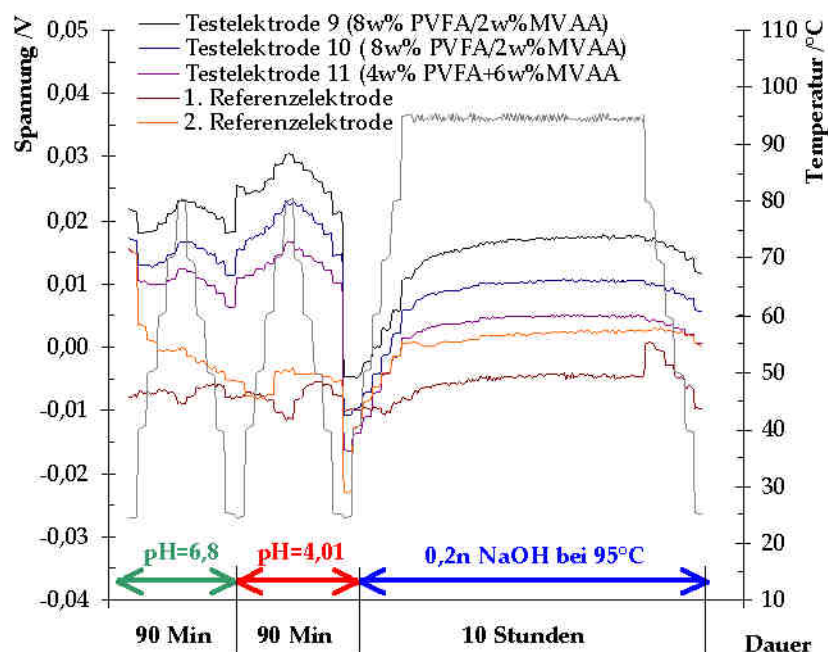


Abbildung 10-15: Ausschnitt eines Dauerbelastungsversuches (4. Testzyklus) quervernetzter P-(VFA-stat.-MNVA) Copolymergelen unterschiedlicher Monomerverhältnisse: Testelektrode 9 (8 w% VFA / 2 w% MNVA) Testelektrode 10 (8 w% VFA / 2 w% MNVA) und Testelektrode 11 (4 w% VFA / 6 w% MNVA). Vermessen in den Pufferlösungen pH= 4,01 und 6,87 zwischen 25 °C und 80 °C für 90 Minuten und in 0,2 N NaOH bei 95 °C für 10 Stunden gegen zwei kommerzielle Referenzelektroden verschiedener Hersteller. (Quelle: Dr. Tauber Schott Instruments GmbH).

Die erste Referenzelektrode mit einem quervernetzten Poly(acrylamid)-Gel zeigte im Dauerbelastungstest ein nahezu ideales Verhalten. Die Potentialschwankung lag lediglich ca. 0,005 V. Bei den eingesetzten Referenzelektroden handelte es sich immer um neu gelieferte Elektroden verschiedener Hersteller, welche mit einem quervernetzten Poly(acrylamid)-Gel befüllt waren. Die in Abbildung 10-15 eingesetzten Elektroden zählten zu einer neuen optimierten Generation, was die Differenzen zu vorangegangenen Versuchen erklärt. Die Testelektroden 9 bis 11, befüllt mit Copolymeren der N-Vinylamide, zeigten untereinander einen nahezu identischen Verlauf. Deutlich zu erkennen ist die abrupt auftretende starke Potentialschwankung während der Pufferwechsel von pH = 4,01 in die Natronlauge. Das Potential steigt allerdings nach diesem Abfall wieder an. Bei außer Achtlassung diese abrupt auftretende

Potentialschwankung, erhält man wieder eine maximale Spannungsdifferenz von ca. 0,015 V. Diese Ergebnisse konnten bereits in den vorangegangenen Dauerbelastungsexperimenten mit den verschiedenen Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele erzielt werden und zeigt eine gute Reproduzierbarkeit dieser neuen Elektroden.

Die durchgeführten Dauerbelastungsversuche in diesem Abschnitt belegten die potentielle Eignung der mit den Poly(N-vinylamid) befüllten Elektroden. Sowohl die fließfähigen als auch die quervernetzten Elektrolytgele zeigten stabile Potentiale während der Dauerversuche. Die erhaltene Qualität der Messergebnisse war mit den eingesetzten Referenzelektroden vergleichbar bzw. zeigten in einigen Fällen sogar eine Verbesserung der Potentialstabilität der Elektroden, die den kommerziellen Einsatz dieser neuen Gele auf der Basis der N-Vinylamide in den pH-Elektroden ermöglichen sollen.

10.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden neue Elektrolytgele auf der Basis von N-Vinylamiden als Monomere für den Einsatz in pH-Elektroden entwickelt. Diese Elektrolytgele sollen eine mögliche Alternative zu bereits vorhandenen Poly(acrylamid)-Gelen bieten, da das verwendete Monomer Acrylamid ein toxikologisch gefährdendes Potential aufweist. Die Suche nach einem alternativen Gel ist schwierig, da solche Hydrogele zahlreiche spezielle Eigenschaften (z.B. eine hohe Elektrolytverträglichkeit) aufweisen müssen. Auch müssen diese Gele hohen Polymeranteile im Gel standhalten, ohne dass es zu Polymerinstabilität oder Elektrolytaussalzen während des Einsatzes der Elektrode kommt. Zudem müssen solche Systeme auch bei Temperatur- und Druckschwankungen stabil bleiben und als Alternative zu den Poly(acrylamid)-Gelen toxikologisch unbedenklich sein. Als eine mögliche Alternative zu den kommerziellen Elektrolytgele wurden Gele auf Basis von verschiedenen N-Vinylamiden (N-Vinylformamid und N-Methyl-N-Vinylacetamid) und deren Copolymere verwendet. Durch die Synthese verschiedener fließfähiger Elektrolytgele auf P-(VFA)-Basis konnte eine hohe Langzeitstabilität der Gele gegenüber dem Elektrolyten KCl nachgewiesen werden. Auch Polymeranteile bis zu 35 w% zeigten keine Beeinträchtigung der Stabilität der Gele. Anhand dieser Elektrolytgele wurde zudem ein stabiler Verarbeitungsprozess und eine gute Druck- und Temperaturstabilität belegt. Lediglich eine leichte Gelbfärbung der

Elektrolytgele konnte nach einer wiederholten Druck und Temperaturbelastung (121 °C und ca. 3,5 bar) festgestellt werden, die jedoch keine Auswirkung auf die Messeigenschaften der Elektroden zeigte. Die Verfolgung der Polymerisation in der Elektrolytlösung mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie ergab einen nahezu vollständigen Polymerisationsumsatz nach ca. drei Stunden. Der noch vorhandene Restmonomergehalt in den Elektrolytgele nach der Polymerisation lag durchschnittlich unter 0,1 %.

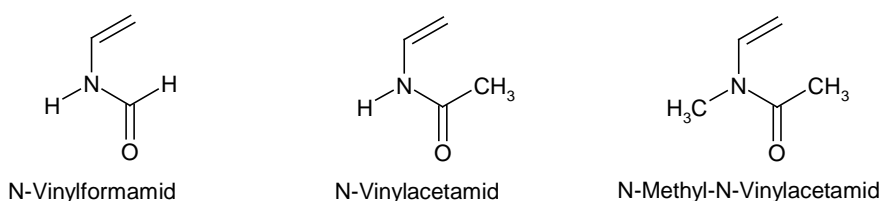
Die Verwendung der Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele in pH-Elektroden setzt sowohl fließfähige als auch quervernetzte, feste Elektrolytgele voraus. Zur Synthese dieser Gelnetzwerke wurden die Vernetzter BVFA und BNMVA verwendet. Auch quervernetzte, feste Elektrolytgele zeigten eine hohe Stabilität der gegenüber dem Elektrolyten. Die mechanische Festigkeit der quervernetzten Elektrolytgele konnte anhand von dynamischen mechanischen Messungen belegt werden. Weiterführende Untersuchungen belegten eine gute chemische Stabilität der Gelnetzwerke. Auch die Lagerung der Elektrolytgele in starken anorganischen Säuren und Basen sowie gängigen organischen Lösemitteln zeigten keine Zerstörung der vorhandenen Gelstruktur. Lediglich die Aussalzung des Elektrolyten konnte in einigen Lösemitteln beobachtet werden.

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus diesen Vorversuchen wurden erste pH-Elektroden mit den Poly(N-vinylamid)-Gelen befüllt. Für fließfähige Elektrolytgele wurden Elektrodenrohkörper mit einem Keramikdiaphragma und für quervernetzte, feste Gele wurden Elektroden mit KPG Diaphragma verwendet. Die Bestimmung der Messeigenschaften und Potentialstabilitäten wurden anhand von Dauerbelastungsversuchen untersucht. Diese Untersuchungen werden auch zur Qualitätssicherung kommerzieller pH-Elektroden verwendet und bieten so die Möglichkeit, die mit Poly(N-vinylamid)-Gelen befüllten Elektroden direkt mit kommerziellen pH-Elektroden zu vergleichen. Es konnte gezeigt werden, dass fließfähige P-(VFA)-Gele und Copolymergele aus N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylacetamid in ihren Messeigenschaften gleichwertig Potentialstabilitäten aufwiesen als kommerzielle Referenzelektroden. Auch die quervernetzten P-(VFA)-Elektrolytgele zeigten nach einer Synthesemodifizierung gleichwertige bzw. stabilere Potentialschwankungen als kommerzielle Referenzelektroden. Der Einsatz von

Copolymergelen aus N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylacetamid in den Elektroden sollte eine auftretende Verfärbung während der Autoklavierung reduzieren. Dies gelang, jedoch zeigte der Einsatz dieser Elektrolytgele stärkere Potentialschwankungen während der Dauerbelastungsversuche als die reinen P-(VFA) befüllten Gele. Die mit dem Copolymergel befüllten Elektroden waren in ihren Messeigenschaften immer noch gleichwertig zu kommerziellen Referenzelektroden. Es konnte die prinzipielle Eignung der Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele als eine toxikologisch unbedenkliche Alternative für Poly(acrylamid)-Gele belegt werden. Weiterführende Optimierung der Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele sollen den kommerziellen Einsatz den pH-Elektroden in einer absehbaren Zeit ermöglichen.

11. Zusammenfassung der Arbeit

N-Vinylamidderivate sind eine neue und toxikologische unbedenkliche Monomersubstanzklasse, die seit einigen Jahren großtechnisch hergestellt werden. Mit den ersten Vertretern der *N-Vinylamidderivate*, *N-Vinylformamid*, *N-Vinylacetamid* und *N-Methyl-N-Vinylacetamid* (Schema 22), wurden verschiedene technische Anwendungsgebiete im Bereich der *Kern-Schale-Partikel* und der *fließfähigen und vernetzten Hydrogele* untersucht.



Schema 22: Verwendete *N-Vinylamidderivate*: *N-Vinylformamid* (VFA), *N-Vinylacetamid* (NVA) und *N-Methyl-N-Vinylacetamid* (MNVA).

Kern-Schale-Partikel

Für die Synthese von *Kern-Schale-Partikeln* wurden die *N-Vinylamidderivate* als Schalenpolymere auf kostengünstigen, kommerziellen Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikeln aufpolymerisiert. Der variable Butadienanteil (30 bis 70 %) der eingesetzten Kernpartikeln regelte neben den reaktiven Pflöpfungsstellen auch die gummielastischen Anteile der Kernpartikel. Auf diese Weise standen Kernpartikel zur Verfügung, deren Glasübergangstemperaturen Bereiche von 25 bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdeckten. Eine anfänglich auftretende Vergelung der *Kern-Schale-Dispersionen* während der Pflöpfungspolymerisation konnte durch den Zusatz von Lithiumchlorid aufgehoben werden. Die *Kern-Schale-Strukturbildung* wurde mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden (dynamische Lichtstreuung, Feld-Fluss-Fraktionierung, SEM-Aufnahmen) ausführlich untersucht. Zur Bestimmung der Effizienz der Pflöpfungspolymerisation wurde eine Ultrazentrifuge eingesetzt, um den absorbierten Schalenpolymeranteil vom kovalent gebundenen Anteil abzutrennen. Der kovalent gebundene Schalenpolymeranteil variierte zwischen 10 bis 20 %, je nach eingesetztem Kern/Schale-Verhältnis und des verwendeten Kernpartikels. Diese Untersuchungen belegten ebenfalls eine sehr hohe Affinität zwischen dem Schalenpolymer und den

Kernpartikeln, so dass nach der Polymerisation ca. 80 % des eingesetzten Schalenpolymers auf den Kernpartikeln adsorbiert wurden.

Kationisches, organisches Mikropartikelsystem

Durch die gezielte Modifizierung des Schalenpolymers der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Partikel wurde ein kationisches, organisches Mikropartikelsystem entwickelt und auf die Eignung als „Duales Flockungsmittel“ untersucht. Zur Modifizierung wurde das Poly(N-vinylamid)-Schalenpolymers hydrolysiert und in einem zweiten Reaktionsschritt quarternisiert. Die erfolgreiche alkalische Hydrolyse der Poly(N-vinylamid)-Schale wurde anhand von Kinetik-Experimenten mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie belegt und eine gezielte Modifizierung der Poly(N-vinylamin)-Schale nach der Hydrolyse mit Methyljodid führte zu einem kationischen Mikropartikel. Während der Modifizierungsreaktion trat eine leichte Agglomeratbildung auf, die auf die teilweise Ablösung des adsorbierten, quarternisierten Schalenpolymers zurückzuführen ist. Die Stärke der Oberflächenladung der Partikel konnte zum einen über den Hydrolysegrad des Schalenpolymers als auch über das Kern/Schale-Verhältnis reguliert werden. Die aufgereinigten Dispersionen wurden in Retentionsversuchen als Einkomponenten und als „Duales Flockungssystem“ getestet. In den Retentionsversuchen des Einkomponenten konnte eine für Mikropartikelsysteme typische Zunahme der Asche-Retention beobachtet werden. Die modifizierten kationischen Kern-Schale-Partikel wurden in Kombination mit Polymin AE75® als „Duales Flockungssystem“ eingesetzt. Im Vergleich zum Blindwert des Systems (dynamische Retention ca. 75 % / Asche-Retention ca. 20 %) wurde durch den Zusatz der modifizierten Partikel eine Zunahme der dynamischen Retention um 20 % und die Asche-Retention wurde um ca. 40 % gesteigert. Die Retentionsversuche belegten die Eignung von organischen, kationischen Kern-Schale-Partikel mit einer modifizierten Poly(N-vinylamid)-Schale als „Duales Flockungsmittel“. Allerdings ist ein industrielle Einsatz der modifizierten kationischen Kern-Schale-Partikel aus ökonomischen Gesichtspunkten im Vergleich zu den anorganischen Retentionssystemen eher fragwürdig. Das kationisches, organisches Mikropartikelsystem bietet dennoch eine attraktive Alternative zu den kommerziellen Systemen.

Filmbildenden Eigenschaften der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen

Eine weit verbreitete Anwendung von Kern-Schale-Dispersionen ist in die Farb- und Lack-Industrie. Dort werden diese Dispersionen verfilmt und dienen als transparente oder farbige Beschichtungen. Trotz der für filmbildende Dispersionen untypischen Kern-Schale-Architektur (harte Schale und weicher Kernpartikel) wurden die filmbildenden Eigenschaften der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen untersucht. Ab einem Poly(N-vinylformamid)-Schalenpolymeranteil von ca. 25 w% wurden nach der Verfilmung der Dispersionen transparente und harte Filme erhalten. Hydrolyseversuche der Dispersionen belegten, dass die exzellenten filmbildenden Eigenschaften der Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen auf den starken Wasserstoffbrückenbindungen der Amidfunktionalisierung des Schalenpolymers beruhen. Zug/Dehnungsexperimente der Filme, bestehend aus den Kern-Schale-Partikeln, zeigten eine Härtezunahme der Filme bei der kontinuierlichen Erhöhung des Poly(N-vinylformamid)-Schalenpolymeranteils (von 10 bis 90 w%). Es wurden maximale Zugbelastungen von ca. 70 MPa (bei 90 w% P-(VFA)-Schalenpolymeranteil) erreicht. Die Untersuchungen ergaben eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Anteil des Schalenpolymers in den Kern-Schale-Partikeln und der maximalen erreichten Kraftbeanspruchung. Die Variation der eingesetzten Initiatorkonzentrationen während der Partikelsynthese variierten die Kettenlängen des Schalenpolymers. Auf diese Weise wurde die maximalen Kraftbeanspruchung der Filme weiter gesteigert. Die Auswirkung verschiedener Kernpartikel und die Zusammensetzung des Schalenpolymers auf die mechanischen Eigenschaften der Filme wurde eingehend studiert. Die unterschiedlichen Butadienkonzentrationen (30 bis 60 w%) in den Kernpartikeln hatten einen direkten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Filme. Harte Kernpartikel (30 w% Butadien im Kern) erzielten auch deutlich höhere Maximalbelastungen als weiche Kernpartikel (60 w% Butadien im Kern). Der Nachteil dieser Filme ist, dass sie bei Kontakt mit Wasser stark eintrübten und nach einer längeren Lagerung teilweise bzw. vollständig redispergierten. Aus diesem Grund wurden selbstvernetzende Dispersionssysteme entwickelt.

Selbstvernetzende Dispersionssysteme

Hierzu wurde das P-(VFA)-Schalenpolymer teilweise hydrolysiert und die generierten freien Aminogruppen des Poly(N-vinylamins) durch eine Michael-Addition mit einem divinylfunktionalisierten Acrylat (Tetraethylenglykoldiacrylat) vernetzt. Dieses Konzept der selbstvernetzenden Dispersionssysteme wurde anhand von Modellreaktionen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig belegt. Auf der Basis dieser Voruntersuchungen wurde das selbstvernetzende Dispersionssystem A entwickelt. Teilhydrolysierte P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersionen wurden mit dem zuvor verwendeten, wasserlöslichen Vernetzer Tetraethylenglykoldiacrylat (TEGDA) gemischt und im Anschluss verfilmt. Die erhaltenen Filme waren transparent und hart. Das selbstvernetzende Dispersionssystem A erzielte ein teilweise vernetztes Netzwerk, jedoch reagierten die Vernetzermoleküle mit weiteren Aminogruppen in der Schale eines Kern-Schale-Partikel und verhinderten so den Aufbau eines homogen Netzwerkes. Die Folge daraus war, dass die bewässerten Filme zwar nicht mehr redispergierbar waren, jedoch bei geringer Kraftbeanspruchung mit einer Pinzette zerfielen. Auf der Basis des ursprünglichen Systems wurde das selbstvernetzende Dispersionssystem B entwickelt. Dieses System setzte sich aus zwei Dispersionen zusammen: der ursprünglichen Poly(N-vinylformamid)-Kern-Schale-Dispersionen und einer TEGDA-modifizierten-Kern-Schale-Dispersion. Hierzu wurde die Poly(N-vinylformamid)-Schale der Partikel vollständig hydrolysiert und mit dem Vernetzermolekül (TEGDA) oberflächenmodifiziert. Die Vernetzungsreaktion basierte dabei auf der Teilhydrolyse der ursprünglichen P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersionen, ausgelöst durch die alkalisch gestellten TEGDA-modifizierten Partikel und der nachfolgenden Michael-Addition der Aminogruppen mit den oberflächenmodifizierten Partikeln während des Trocknungsprozesses. Die resultierenden Filme waren nicht mehr redispergierbar und hielten auch stärkeren Zugbelastungen stand. Untersuchungen zur mechanischen Beständigkeit der vernetzten Filme zeigten, dass bei einem geringen Vernetzungsgrad (2,5 %) eine deutliche Optimierung der maximalen Zugbelastungen erzielt wurden. Ein ansteigender Vernetzeranteil in den Filmen bewirkte einen Weichmachereffekt auf Kosten der Zugbelastungen. Die Untersuchungen belegten, dass die Verwendung des selbstvernetzenden Dispersionssystems B als Dispersion für eine Polymerbeschichtung prinzipiell möglich ist.

Hydrogele für die Gelelektrophorese

Das zweite Hauptthema der vorliegenden Arbeit war die Synthese von fließfähigen und quervernetzten Hydrogelen auf der Basis verschiedener N-Vinylamide. Mit Hilfe geeigneter Vernetzer (*N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-N-vinylacetamid (BNVA) und *N,N'*-(1,4-bis-Butylen)-N-vinylformamid (BVFA)) wurden feste Hydrogelplatten synthetisiert und für die Auftrennung von DNA-Sequenzen mit Hilfe der Gelelektrophorese verwendet. Um die Synthese eines homogenen Gelnetzwerkes sicherzustellen, wurden die Copolymerisationsparameter ($r_1 = 1,69$ und $r_2 = 0,34$) zwischen VFA und MNVA mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der Methode von *Finemann und Ross*²⁰³ bestimmt. Die Auftrennung der Sequenzen gelang bereits in den ersten Versuchen mit einer P-(VFA)-Hydrogelplatte. Die Gelplatte quoll allerdings in der Kammer während der Auftrennung sehr stark (ca. 40 % der Ausgangsgröße) und die detektierten Banden der DNA-Basenpaare waren unscharf. Durch die Variation des Vernetzeranteils und der Polymerzusammensetzung in den Hydrogelplatten wurde die Auftrennung der DNA-Sequenzen und die maximale Quellung der Gelplatten optimiert. Scharfe und gute Auftrennung der verschiedenen „DNA-Ladder Standards“ wurden durch die Variation der angelegten Spannung und der Verweilzeit in der Gelelektrophoresekammer mit P-(MNVA)-Hydrogelplatten erreicht. Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von N-Vinylamidderivaten für die Erzeugung verschiedener Hydrogelplatten für die Gelelektrophorese eine Alternative zu Poly(acrylamid)-Hydrogelplatten darstellen.

Elektrolytgelen in wartungsfreien pH-Elektroden

Die Eignung der fließfähigen und quervernetzten Elektrolytgelen in wartungsfreien pH-Elektroden auf Poly-(N-vinylamid)-Basis wurde im letzten Kapitel dieser Arbeit untersucht. Diese Elektrolytgele sollten eine toxikologisch unbedenkliche Alternative zu bereits vorhanden Poly(acrylamid)-Gelen liefern. Da diese Hydrogele zahlreiche spezielle Eigenschaften (hohe Elektrolytenverträglichkeit, stabiler Produktionsprozess, Einstellung verschiedener Viskositäten während der Polymerisation und Stabilität gegenüber Druck- und Temperaturschwankungen) aufweisen müssen, wurde in ausführlichen Voruntersuchungen die prinzipielle Eignung der Poly-(N-vinylamid)-Gel als Elektrolytgel überprüft. Die Verfolgung der Polymerisation in der Elektrolytlösung

mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie ergab einen nahezu vollständigen Umsatz nach ca. drei Stunden. Der dabei noch vorhandene Restmonomergehalt in den Elektrolytgele lag durchschnittlich unterhalb 0,1 %. Zur Bestimmung der Messeigenschaften der pH-Elektroden wurden diese mit den fließfähigen und quervernetzten Hydrogelen befüllt. Zeigten die Elektroden ein Messsignal wurde die Diffusionsspannung und die Drift der Potentialwerte der Elektrode ermittelt und mit kommerziellen Elektroden verglichen. Diese genannten Werte lagen in fast allen Untersuchungen unterhalb der Werte kommerzieller pH-Elektroden und boten nahezu ideale Voraussetzungen für die pH-Messung.

Die mit Poly(N-vinylamid)-Gelen befüllten Elektroden wurden in Dauerbelastungsexperimenten, direkt mit kommerziellen pH-Elektroden verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass fließfähige P-(VFA)-Gele und P-(N-VFA-*stat.*-MNVA)-Copolymergele in ihren Messeigenschaften gleichwertige bzw. besser Potentialstabilitäten aufweisen als kommerzielle Referenzelektroden. Auch die quervernetzten P-(VFA)-Elektrolytgele zeigten nach einer Synthesemodifizierung deutlich weniger Potentialschwankungen als kommerzielle Referenzelektroden. Die durchgeführten Untersuchungen belegen die Eignung der Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgele als eine toxikologisch unbedenkliche Alternative für kommerziellen Poly(acrylamid)-Gele und sollen diese in den Elektroden in einer absehbaren Zeit ersetzen.

Die durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit konnten belegen, dass N-Vinylamide eine attraktive Monomersubstanzklasse ist, die erfolgreich in vielen technischen Anwendungen einsetzbar ist. Gerade in dem großen industriellen Anwendungsbereich der Hydrogele könnten die N-Vinylamide eine toxikologisch unbedenkliche Alternative zu den Acrylamid basieren Hydrogelen liefern.

12. Experimenteller Teil

12.1. Allgemeines

Die Experimente und Analysen erfolgten ausschließlich mit den angegebenen Chemikalien und Geräten.

12.1.1. Verwendete Geräte und Analysemethoden

<i>Analysenwaage:</i>	Modell AG 285 der Firma Mettler Toledo.
<i>¹³C-NMR- Spektroskopie:</i>	Bruker DPX 250, Bruker AMX 300, Bruker DPX 500. Als interner Standard diente das Kohlenstoffsignal des Lösemittels.
<i>Dynamische Lichtstreuung:</i>	Malvern Zetasizer 3000 HS.
<i>DSC-Analysen:</i>	Mettler Digital Scanning Calorimeter 30 bei einer Heizrate von 10 K*Min ⁻¹ .
<i>Elementaranalyse:</i>	Foss Heraeus Vario EL (Johannes Gutenberg Universität, Mainz).
<i>FFF-Analyse:</i>	<i>Trennkanal:</i> Consensus, <i>Pumpen:</i> Knauer HPLC Pump K501, Thermo Separation Products Consta Metric 3200, <i>Detektor:</i> Waters 486 Tunable Absorbance Detector (Johannes Gutenberg Universität, Mainz).
<i>¹H-NMR-Spektroskopie:</i>	Bruker DPX 250, Bruker AMX 300, Bruker DPX 500. Als interner Standard diente bei ¹ H-NMR-Messungen das Protonensignal des deuterierten Lösemittels.
<i>Karl-Fischer-Titrationen:</i>	Titroline KF mit Zubehör Schott-Instruments GmbH.
<i>Membranfiltration:</i>	Milli-Pore Membranfiltrationszelle mit Polyethersulfonmembran (cutt of = 50000 g*mol ⁻¹).
<i>Polyelektrolyttitration:</i>	Kolbenbürette der Firma Metrohm (702SM-Titrino) und ein Polyelektrolyttitrator der Firma Müttek (PCD 03 pH-Partike Charge Detektor) mit dazugehöriger PC-Software.

<i>Prozesselektrodenrohlinge:</i>	Wurden von Schott-Instruments zur Verfügung gestellt.
<i>Rheologische Untersuchungen:</i>	Geräte: Instron 6022 (Zug/Dehnungs-Experimente) und mit ARES = Advanced-Rheometric-Expansion-System (Dynamische Verscherung).
<i>SEM-Aufnahmen:</i>	Varian Leo EM 1530 Gemini. Die statistische Auswertung der SEM-Aufnahmen erfolgte mit dem Programm Image J (Version: 1.30v).
<i>Temperierbad:</i>	Firma Lauda RC20.
<i>TGA-Analysen:</i>	Mettler Digital Scanning Calorimeter 30 bei einer Heizrate von 10 K*Min ⁻¹ .
<i>Säure/Base Titrationsen:</i>	Titroline alpha plus mit Zubehör (Schott-Instruments GmbH).
<i>Ultrazentrifuge:</i>	Beckman L8-M Ultrazentrifuge; Rotor Typ: 50.2TI (Serial Nr. 5E 1198).
<i>Viskositätsbestimmungen:</i>	Durchgeführt von Schott-Instruments GmbH (Ubbelohde Viskosimeter).

12.1.2. Chemikalien

N-Vinylformamid (BASF AG; Aldrich) wurde vor dem Einsatz unter reduziertem Druck (0,2 mbar) bei 60 °C destilliert. N-Methyl-N-vinylacetamid (Aldrich) wurde ebenfalls vor dem Einsatz unter reduziertem Druck (0,2 mbar) bei 30 °C destilliert. Aufgereinigte Monomere wurden lichtgeschützt bei -20 °C bis zur Verwendung gelagert. Andere eingesetzte Chemikalien in dieser Arbeit wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet (Tabelle 12-1).

Tabelle 12-1
Verwendete Chemikalien mit Lieferanten.

Chemikalien	Lieferant
Poly(styrol- <i>stat.</i> -butadien)-Dispersionen	BASF-AG
N-Vinylformamid (VFA)	BASF-AG / Aldrich
N-Vinylacetamid (NVA)	Aldrich
N-Methyl-N-vinylacetamid (MNVA)	Aldrich
Milli-Q-Wasser	MPI-P
2,2'-Azobis-isobuttersäureamidindichlorid (V-50)	Fluka / Aldrich

Fortsetzung Tabelle 12-1
Verwendete Chemikalien mit Lieferanten.

Chemikalien	Lieferant
Deuteriumoxid	Deutero GmbH
Deuteriertes Chloroform	Deutero GmbH
Kaliumchlorid-Elektrolytlösung	Schott-Instruments
Kaliumchlorid	Merck KGaA
Kaliumhydroxid	WTL-Laborbedarf
Lithiumchlorid	Fluka
1,4-Dibrombutan	Aldrich
Isopropylamin	Aldrich
2-Aminobutan	Aldrich
Methanol	Fisher Scientific
Ethanol	Fisher Scientific
2-Propanol	Fluka
Aceton	Fisher Scientific
Tetrahydrofuran	Acros Organics
Dimethylformamid	Fluka
Dimethylsulfoxid	Aldrich
Ethylacetat	Fisher Scientific
Hexan	Fisher Scientific
Toluol	Riedel de Haen
Chloroform 99 +%	Acros Organics
Dichlormethan	Riedel de Haen
Diethylether	Riedel de Haen
Schwefelsäure 95 – 97 %	Fluka
Salzsäure 37 %ig	WTL-Laborbedarf
Methyljodid	Aldrich
Dimethylsulfoxid	Aldrich
Natriumpolyvinylsulfat-Titrierlösung (1 mmol*l ⁻¹)	Mütek
Poly-(diallyl-dimethyl)-ammoniumchlorid-Titrierlösung (1 mmol*l ⁻¹)	Mütek

12.2. *Verwendete Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel*

Für die Kern-Schale-Partikelsynthese wurden insgesamt sechs verschiedene Poly(styrol-stat.-butadien)-Kernpartikel unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet (Tabelle 12-2). Die Kern-Dispersionen wurden zu Forschungszwecken von der BASF-AG in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

Tabelle 12-2

Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel mit anionischer Oberflächenstabilisierung.

Kernlatex	Butadien / w%	Styrol / w%	Acrylsäure / w%	Methacrylsäure / w%	Acrylnitril / w%	Methacrylamid / w%	2 Q-Vinylimidazol / w%
SB-1	30	65	4	-	-	-	-
SB-3	30	65	4	-	-	-	-
SB-4	70	28	2	-	-	-	-
SB-5	60	28	3	6	-	-	-
SB-6*	35	46	-	-	15	2	2
SB-7*	50	31	-	-	15	2	2

* Kernpartikel mit kationisch stabilisierter Partikeloberfläche.

12.2.1. Charakterisierungen

Nach Erhalt der Kernpartikeldispersionen wurde der Feststoffanteil, die Partikelgrößenverteilung, die elementare Zusammensetzung sowie die Glasübergangstemperaturen und die Zersetzungspunkte bestimmt (Tabelle 12-3).

Tabelle 12-3

Analysergebnisse der Kernpartikeldispersionen.

Dispersion	w%	T _g / °C	T _{Zersetzung} / °C	M _z / nm	PDI	Elementare Zusammensetzung			
						%C	%H	%N	%Rest
SB-1-Latex	51,3	24	400	163,5	0,01	88,04	8,93	0,00	3,03
SB-3-Latex	50,3	22	396	165,1	0,02	86,95	9,23	0,27	3,55
SB-4-Latex	53,2	-35	463	188,2	0,04	86,29	10,39	0,10	3,22
SB-5-Latex	51,6	-30	453	182,7	0,02	84,24	9,42	0,10	6,24
SB-6-Latex	59,4	13	434	122,5	0,01	83,50	9,31	4,51	2,68
SB-7-Latex	44,6	-19	447	247,0	0,30	83,32	9,92	4,56	2,20

12.2.2. Löslichkeitsuntersuchungen der Kerndispersionen SB-1 und SB-3

Die Kerndispersionen SB-1 und SB-3 wurden mit Hilfe der Membranfiltration aufgereinigt und im Anschluss im Vakuum gefriergetrocknet. Die erhaltenen Polymerrückstände wurde zerrieben und für die Löslichkeitsuntersuchungen verwendet. Das Kernpartikelpolymer und die Lösemittel wurden auf einer Analysenwaage eingewogen, homogenisiert und unter Rühren bei 50 °C über Nacht gelagert (Tabelle 12-4).

Tabelle 12-4

Löslichkeitsuntersuchungen der Kerndispersionen SB-1 und SB-3.

Lösemittel	LM* / g	SB-1-Kern / g	LM* / g	SB-3-Kern / g
1,2,4-Trichlorbenzol / 5 w%	2,0002	0,1010	2,0086	0,1129
1,2,4-Trichlorbenzol / 1-2 w%	5,0174	0,1000	5,0222	0,1092
Toluol / 5 w%	1,0060	0,1024	2,0184	0,1087
Toluol / 1-2 w%	5,0837	0,1057	5,0541	0,1067
Chloroform / 5 w%	1,0240	0,1014	2,0881	0,0991
Chloroform / 1-2 w%	5,0693	0,1031	5,0533	0,1095
Tetrahydrofuran / 5 w%	2,1175	0,1005	2,1516	0,0980
Tetrahydrofuran / 1-2 w%	5,0167	0,1016	5,0386	0,0956
Cyclohexan / 5 w%	2,0049	0,1026	2,0325	0,1118
Cyclohexan / 1-2 w%	5,0088	0,1022	4,9815	0,1100
1,3-Dioxan / 5 w%	2,0236	0,0991	1,9842	0,0907
1,3-Dioxan / 1-2 w%	5,0193	0,1063	4,9424	0,0928
Dimethylsulfoxid / 5 w%	2,0708	0,1001	1,9928	0,1033
Dimethylsulfoxid / 1-2 w%	5,0145	0,1030	5,0369	0,0961
Dimethylformamid / 5 w%	2,0136	0,1002	2,3660	0,1127
Dimethylformamid / 1-2 w%	5,0004	0,0994	5,0508	0,1099
Heptan / 5 w%	2,0405	0,1071	2,1543	0,1007
Heptan / 1-2 w%	5,0226	0,1017	5,0985	0,0972
1-Pentanol / 5 w%	2,0182	0,0991	2,1854	0,9928
1-Pentanol / 1-2 w%	5,0497	0,1060	4,9897	0,1077

*LM = Lösemittel.

12.3. Polymeradsorption von P-(VFA) und P-(MNVA) auf den Kernpartikeln

12.3.1. Polymersynthese

Die Monomere VFA und MNVA wurden jeweils in destilliertem Wasser gelöst und mit Argon 45 Minuten begast. Im Anschluss wurde die Monomerlösung auf die Reaktionstemperatur (60 °C) aufgeheizt und die Polymerisation durch die Injektion des Initiators (V-50) gestartet (Tabelle 12-5).

Tabelle 12-5

Polymersynthese für die Polymeradsorptionsversuche auf den Kernpartikeln.

Identifikation	Monomer	V-50			Temp. / °C	RK-Zeit / h	Polymeranteil / w%
		/ mmol	/ mg	/ mol%			
V: 1 P-(VFA)	VFA	151,14	33,9	0,1	60	20	10,6
V: 2 P-(MNVA)	MNVA	50,49	12,4	0,1	60	20	9,8

Die erhaltenen Polymere wurden mehrfach aus Aceton umgefällt und im Anschluss im Vakuum getrocknet. Der trockene Polymerrückstand wurde mit Hilfe der Elementaranalyse analysiert (Tabelle 12-6).

Tabelle 12-6

Elementaranalysen der Polymerproben V: 1 P-(VFA) und V: 2 P-(MNVA).

V: 1 P-(VFA)	Einwaage / mg	%C	%H	%N	%Rest
1. Analyse	3,110	48,13	7,68	19,71	24,48
2. Analyse	4,328	47,97	7,82	19,55	24,66
berechnet	/	50,69	7,09	19,71	22,51
V: 2 P-(MNVA)	Einwaage / mg	%C	%H	%N	%Rest
1. Analyse	2,323	58,90	10,23	13,82	17,05
2. Analyse	0,727	58,64	9,98	13,65	17,73
berechnet	/	60,58	9,15	14,13	16,14

12.3.2. Stammlösungen für die Polymeradsorptionsversuche auf den Kernpartikeln

Um die Adsorption der Polymere (V: 1 P-(VFA) und V: 2 P-(MNVA) vgl. Tabelle 12-5) auf den Poly(styrol-*stat.*-butadien)-Kernpartikel mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung zu verfolgen wurden Polymer- und Kernstammlösungen gleicher Konzentration verwendet (Tabelle 12-7).

Tabelle 12-7

Verwendete Polymer- und Kernstammlösungen.

	Einwaage / g	Verdünt mit H ₂ O auf x ml	Stamm. Lsg. / w ⁰ %Polymer
V: 1 P-(VFA)	0,2000	100	0,2
V: 2 P-(MNVA)	0,2005	100	0,2
SB-3 Stamm. Lsg.*	0,3993	100	0,2

* Einwaage der SB-3-Kerndispersion mit einem Feststoffanteil von 50,3 w%.

Die Stammlösungen wurden im entsprechenden Verhältnissen gemischt und die Polymeradsorption auf den SB-3-Kernpartikeln mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung verfolgt.

12.4. Kinetische Untersuchungen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Alle kinetische Untersuchungen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ wurden mit Geräten der Firma Bruker Model DPX 250 und DRX 500 MHz durchgeführt.

12.4.1. Polymerisation der N-Vinylamide mit und ohne Zusatz von Lithiumchlorid

Zur Untersuchung der Polymerisation der N-Vinylamide mit und ohne Zusatz von Lithiumchlorid mit Hilfe der $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ wurden deuterierte Monomerstammlösungen verwendet. Die Monomere wurden zusammen mit dem Initiator (V-50) in Deuteriumoxid gelöst. Jeweils zu einer Monomerstammlösung wurden 3,5 mol% Lithiumchlorid zugesetzt. Die Stammlösungen wurden 45 Minuten mit Argon begast und bis zum Polymerisationsversuch lichtgeschützt und kühl gelagert (Tabelle 12-8).

Tabelle 12-8

Monomerstammlösungen für die $^1\text{H-NMR-Kinetikexperimente}$.

	[Monomer] / mol \cdot l $^{-1}$	V-50 / mol%*	LiCl-Zusatz / mol%*
VFA-Stamm. Lsg.	1,5	0,34	/
VFA + LiCl Stamm. Lsg.	1,5	0,34	3,5
MNVA-Stamm. Lsg.	0,3	0,5	/
MNVA + LiCl Stamm. Lsg.	0,3	0,5	3,5

*Die angegebenen mol% Angaben beziehen sich auf den eingesetzten Monomeranteil.

1 bis 2 ml der jeweiligen Monomerstammlösung wurden in ein NMR-Probenröhrchen überführt. Die Polymerisation wurde durch den thermischen Zerfall des Initiators direkt im Spektrometer (Bruker DPX 500) initiiert und der Polymerisationsverlauf durch die aufgenommenen Spektren (64 Scans pro Spektrum) verfolgt. Die Auswertung der einzelnen $^1\text{H-NMR-Spektren}$ erfolgte mit WinNMR 6.0. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte über die Abnahme des Vinylprotons (chemische Verschiebung 6,2 ppm) im Verhältnis zum

Aldehydproton des VFAs (chemische Verschiebung 8-9 ppm) bzw. zu N-CH₃ Gruppe des MNVA (chemische Verschiebung 3,2 ppm).

12.4.2. Alkalische Hydrolyse von P-(VFA) und P-(MNVA)

Die kinetische Untersuchungen zur vollständigen alkalischen Hydrolyse mit NaOD ($\delta = 1,1047$ bei 25 °C) mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie wurden mit den Polymeren V: 1 P-(VFA) und V: 2 P-(MNVA) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden deuterierte wässrige Stammlösungen verwendet (Tabelle 12-9).

Tabelle 12-9

Stammlösungen für die alkalische Hydrolyse der Poly(N-vinylamide).

	Einwaage / g	D ₂ O / ml	c _{Stammlsg.} / mol·l ⁻¹
P-(VFA)	0,3038	8,83	0,48
P-(MNVA)	0,4346	8,86	0,57
NaOD*	0,1774	9,09	0,48

*Äquivalente Feststoffmenge NaOD einer 30 w% deuterierten Lösung.

Die Stammlösungen wurden direkt vor der Messung in äquivalenten Volumen gemischt und homogenisiert. Die Hydrolyse der Poly(N-vinylamide) wurde durch die aufgenommenen Spektren (¹H-NMR-Spektrometer / Bruker DRX 500) bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Die Auswertung der einzelnen ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit WinNMR 6.0.

12.4.3. Untersuchungen zur Teilhydrolyse des P-(VFA)s

Die kinetische Untersuchungen zur alkalischen Teilhydrolyse mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie (128 Scans) wurden mit dem Polymer V: 1 P-(VFA) (aus Tabelle 12-9) bei 60 °C durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden deuterierte wässrige Stammlösungen verwendet (Tabelle 12-10). Die NaOD-Stammlösungen (5 %ig, 10 %ig, 25 %ig) wurden durch die Verdünnung der NaOD-Stammlösungen (50 %ig) hergestellt.

Tabelle 12-10

Stammlösungen für die Teilhydrolyse des P-(VFA)s.

	Einwaage / g	D ₂ O / ml	c _{Stammlsg.} / mol ^{*l} ⁻¹
P-(VFA)	2,4885	20,39	1,760
NaOD* für die 50 %ige Hydrolyse	-	-	0,770
NaOD** für die 5 %ige Hydrolyse	0,0144	4,53	0,078
NaOD** für die 10 %ige Hydrolyse	0,0288	4,52	0,155
NaOD** für die 25 %ige Hydrolyse	0,0720	4,54	0,387
Natriumformiat 30 %ige Hydrolyse	0,1706	25,00	0,1
2-Aminobutan 30 %ige Hydrolyse	0,1823	25,00	0,1

* Titerbestimmung der NaOD Lösung erfolgte titrimetrisch. ** Hergestellt über einer Verdünnungsreihe.

Die Konzentrationsbestimmung der NaOD-Stammlösungen (50 %ig) erfolgte titrimetrisch unter Stickstoff mit Hilfe einer 0,1 mol^{*l}⁻¹ HCl.

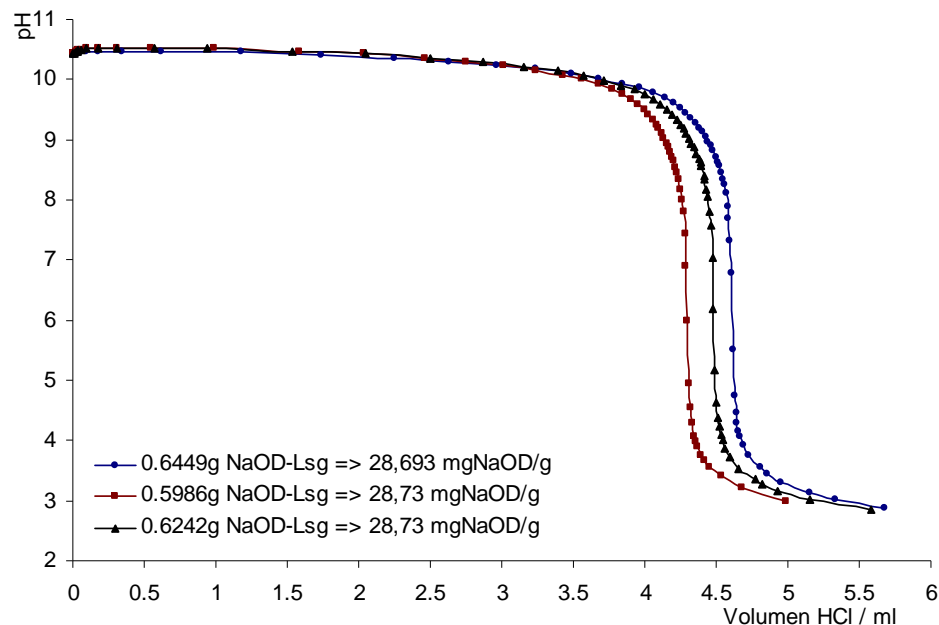


Abbildung 12-1: Titrimetrische Konzentrationsbestimmung der NaOD-Stammlösungen (50 %ig) gegen 0,1 mol^{*l}⁻¹ HCl. (Titrationseinstellungen: dynamische Titration, normale Titrationsgeschwindigkeit).

12.4.4. VFA-Polymerisation in der 3,5 mol^{*l}⁻¹ KCl-Elektrolytlösung

Die Untersuchung der VFA-Polymerisation in der 3,5 mol^{*l}⁻¹ KCl-Elektrolytlösung wurden mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie in einer deuterierten Monomerstammlösung durchgeführt. VFA wurde zusammen mit dem Initiator (V-50) in Deuteriumoxid gelöst. Die Stammlösungen wurden 45 Minuten mit

Argon begast und bis zum Polymerisationsversuch lichtgeschützt und kühl gelagert (Tabelle 12-11).

Tabelle 12-11

VFA-Stammlösung für die Polymerisation in der 3,5 mol^{*1-1} KCl-Elektrolytlösung.

	VFA / mmol	VFA / mol ^{*1-1}	V-50 / mol%*
VFA-Stamm. Lsg.	14,06	1,53	0,095

*Die angegebenen mol% Angaben beziehen sich auf den eingesetzten Monomeranteil.

1 bis 2 ml der Monomerstammlösung wurden in ein NMR-Probenröhrchen überführt. Die Polymerisation wurde durch den thermischen Zerfall des Initiators direkt im ¹H-NMR-Spektrometer (Bruker DRX 500) bei verschiedenen Temperaturen (55, 60 und 65 °C) initiiert und der Polymerisationsverlauf verfolgt. Die Auswertung der einzelnen ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit WinNMR 6.0. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte über die Abnahme des Vinylprotons (chemische Verschiebung 6,2 ppm) im Verhältnis zum Aldehydproton des VFAs (chemische Verschiebung 8-9 ppm).

12.4.5. Michael-Addition von Aminen mit Tetraethylenglykoldiacrylat

Das verwendete *sec*-Butylamin und das Tetraethylenglykoldiacrylat wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Alle folgenden ¹H-NMR-Experimente wurden in Deuteriumoxid (D₂O; Aldrich) durchgeführt. Für die Spektren der Reinsubstanzen wurden ca. 20 mg der Substanz in D₂O gelöst und am NMR-Gerät (Bruker 250 MHz) vermessen. Die Mischung der Substanzen wurde ca. 5 Minuten vor der Messung eingewogen und kurz kräftig geschüttelt, um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten (Tabelle 12-12).

Tabelle 12-12

Einwaagen der Substanzmischung für die Michael-Addition.

	/ mg	/ mmol
TEGDA	37,4	0,12
<i>sec</i> -Butylamin	20,8	0,27

12.5. Kern-Schale-Polymerisationen

N-Vinylformamid (BASF-AG; Aldrich) und N-Methyl-N-vinylacetamid (Aldrich) wurden unter reduziertem Druck (VFA / 0,2 mbar bei 60 °C bzw. MNVA / 0,2 mbar bei 30 °C) frisch destilliert. Wurde nach der Destillation nicht das komplette Monomer für die Polymerisation verwendet, erfolgte die lichtgeschützte Lagerung bei -20 °C. Die destillierten Monomere wurden innerhalb einer Woche verarbeitet. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet.

12.5.1. Herstellung der Lithiumchloridlösung

Eine Lithiumchloridlösung wurde durch das Einwiegen des Salzes und der Zugabe einer definierten Menge Milli-Q Wasser erzeugt. Zum Lösen des Salzes folgte die Behandlung im Ultraschallbad für 5 Minuten. Vor der weiteren Verwendung wurde die Lösung 30 Minuten mit Argon begast. Für die Polymerisationen wurden unterschiedliche Lithiumchlorid-Konzentrationen verwendet (vgl. Tabelle 12-13).

12.5.2. Pfropfungsmethode Batch-Swelling-Synthese

Eine definierte Menge der Kerndispersion (SB-I bis VII) wurde eingewogen (vgl. Tabelle 12-13). Das verwendete N-Vinylamidderivat wurde unter Rühren langsam zur Kerndispersion hinzugewogen. Diese Kern/Monomer-Mischung wurde kontinuierlich mit der Lithiumchloridlösung verdünnt. Es folgte eine erneute Behandlung im Ultraschallbad für weitere 10 Minuten. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass ggf. entstandene Agglomerate der Kernpartikeldispersion zerstört wurden. Während der Quellzeit wurde die Reaktionsmischung mit Argon begast und lichtgeschützt bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach der Quellzeit wurde die Mischung auf Reaktionstemperatur gebracht und die Polymerisation durch die Injektion einer Initiatorlösung (V-50) gestartet. Die Dauer der Polymerisation betrug im Allgemeinen ca. 20 Stunden.

12.5.3. Pfropfungsmethode kontinuierliche Synthese

Eine definierte Menge der Kerndispersion (SB-I bis VII) wurde kontinuierlich mit der Lithiumchloridlösung verdünnt (vgl. Tabelle 12-13). Es folgte eine erneute Behandlung im Ultraschallbad für weitere 10 Minuten. Die verdünnte Kerndispersion wurde auf Reaktionstemperatur gebracht und mit Argon begast.

Die N-Vinylamidderivate und der Initiator (V-50) wurden unter Rühren in der Lithiumchloridlösung gelöst. Die Lösung wurde homogenisiert und mit Argon 45 Minuten begast. Anschließend wurde die Lösung in eine Einwegspritze überführt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe wurde die Monomer/Initiatorlösung kontinuierlich zur Kerndispersion getropft. Nach der vollständigen Dosierung wurde die Reaktionsmischung weitere 5 Stunden gerührt.

12.5.4. Durchgeführte Kern-Schale-Polymerisationen

Die durchgeführten Kern-Schale-Polymerisationen (Tabelle 12-13) erfolgten nach den allgemeinen Versuchsvorschriften der *Batch-Swelling*-Synthese (Abschnitt 12.5.2.) bzw. nach der kontinuierlichen Synthese (Abschnitt 12.5.3.).

Tabelle 12-13

Durchgeführte Polymerisationsversuche nach den allgemeinen Versuchsvorschriften der *Batch-Swelling-Synthese* (Abschnitt 12.5.2.) bzw. nach der kontinuierlichen Synthese (Abschnitt 12.5.3.).

Identifikation	Kern		Schalenpolymer			V-50	Polymerisations-Verfahren		LiCl	Polym. Temp.	Rk-Zeit	Feststoff -anteil	Polym. Umsatz
	SB	/ w%	Monomer	/ mmol	/ w%	/ mol%*	Methode	Dosgeschw. Bzw. Quell. / h	/ mol%	/ °C	/ h	/ w%	/ %
V: 3 P-(VFA)-SB	1	5,11	VFA	50,04	94,89	0,35	Batch	3 h	/	70	24	15,7	/
Schrittweise Erhöhung der Initiatorkonzentration während der Pffropfungpolymerisation													
V: 4 P-(VFA)-SB	1	14,07	VFA	55,68	85,83	0,33	Batch	3 h	/	70	ü. N.	15,1	/
V: 5 P-(VFA)-SB	1	14,17	VFA	55,43	85,51	0,66	Batch	3 h	/	70	ü. N.	15,1	/
V: 6 P-(VFA)-SB	1	14,46	VFA	55,54	85,73	1,01	Batch	3 h	/	70	ü. N.	15,2	/
V: 7 P-(VFA)-SB	1	14,04	VFA	55,47	85,88	2,01	Batch	3 h	/	70	ü. N.	15,1	/
Ansteigende Lithiumchloridzusätze während der Pffropfungpolymerisation													
V: 8 P-(VFA)-SB	1	14,12	VFA	55,48	85,88	0,67	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,1	/
V: 9 P-(VFA)-SB	1	14,27	VFA	55,96	85,73	0,68	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,3	/
V: 10 P-(VFA)-SB	1	14,14	VFA	55,47	85,86	0,66	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,2	/
V: 11 P-(VFA)-SB	1	14,23	VFA	55,50	85,77	0,67	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,2	/
V: 12 P-(VFA)-SB	1	14,17	VFA	55,68	85,83	0,73	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,2	/
V: 13 P-(VFA)-SB	1	14,49	VFA	55,43	85,51	0,68	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,1	/
V: 14 P-(VFA)-SB	1	14,27	VFA	55,54	85,73	0,66	Batch	3 h	/	60	ü. N.	14,6	/
V: 15 P-(VFA)-SB	1	14,12	VFA	55,47	85,88	0,67	Batch	3 h	/	60	ü. N.	15,1	/
V: 16 P-(VFA)-SB	1	60,73	VFA	141,37	39,27	1,3	Batch	3 h	2,5	80	23	21,7	97,8
V: 17 P-(VFA)-SB	1	77,60	VFA	58,75	22,40	3,1	Batch	3 h	6,8	75	24	20,0	/
V: 18 P-(VFA)-SB	3	75,46	VFA	66,57	24,54	2,77	Batch	3 h	6,0	75	24	20,6	/

Fortsetzung I / Tabelle 12-13

Durchgeführte Polymerisationsversuche nach den allgemeinen Versuchsvorschriften der *Batch-Swelling-Synthese* (Abschnitt 12.5.2.) bzw. nach der kontinuierlichen Synthese (Abschnitt 12.5.3.).

Identifikation	Kern		Schalenpolymer			V-50	Polymerisations-Verfahren		LiCl	Polym. Temp.	Rk-Zeit	Feststoff-anteil	Polym. Umsatz
	SB	/ w%	Monomer	/ mmol	/ w%	/ mol%*	Methode	Dosgeschw. Bzw. Quell. / h	/ mol%	/ °C	/ h	/ w%	/ %
V: 19 P-(VFA)-SB	3	73,80	VFA	145,63	26,20	0,97	<i>Batch</i>	3 h	11,6	75	24	15,9	100
V: 20 P-(VFA)-SB	3	74,50	VFA	140,8	25,50	0,99	<i>Kontin.</i>	30ml*h ⁻¹	11,7	75	24	15,8	100
V: 21 P-(VFA)-SB	3	73,80	VFA	145,65	26,20	0,97	<i>Kontin.</i>	10ml*h ⁻¹	12,1	75	16	16,9	100
V: 22 P-(VFA)-SB	3	74,54	VFA	140,17	25,46	0,99	<i>Kontin.</i>	30ml*h ⁻¹	12,6	75	17	16,8	100
V: 23 P-(VFA)-SB-abs.	3	74,65	VFA	123,25	25,35	1,07	<i>Kontin.</i>	30ml*h ⁻¹	13,6	75	24	15,7	100
V: 24 P-(VFA)-SB	3	74,06	VFA	143,7	25,94	0,98	<i>Kontin.</i>	50ml*h ⁻¹	12,0	75	19	16,9	100
V: 25 P-(MNVA)-SB	3	50,4	MNVA	50,38	49,6	1,04	<i>Batch</i>	3 h	10,0	70	ü.N.	10,2	97,94
V: 26 P-(MNVA)-SB	5	50,0	MNVA	50,50	50,0	1,01	<i>Batch</i>	3 h	10,3	70	ü.N.	9,8	99,13
V: 27 P-(VFA)-SB	3	48,9	VFA	70,87	51,1	1,03	<i>Batch</i>	3 h	10,0	70	ü.N.	9,7	100
V: 28 P-(VFA)-SB	5	49,3	VFA	70,39	50,7	1,02	<i>Batch</i>	3 h	10,2	70	ü.N.	9,7	100
V: 29 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	3	48,6	MNVA	25,20	25,7	1,06	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	9,6	100
			VFA	35,19	25,7								
V: 30 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	5	48,4	MNVA	25,35	25,9	1,03	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	9,6	100
			VFA	35,16	25,7								
V: 31 P-(MNVA)-SB	3	49,7	MNVA	25,21	50,3	0,51	<i>Batch</i>	3 h	10,2	70	ü.N.	9,5	89,17
V: 32 P-(MNVA)-SB	5	50,1	MNVA	50,4	49,9	0,53	<i>Batch</i>	3 h	10,2	70	ü.N.	9,8	91,05
V: 33 P-(VFA)-SB	3	49,8	VFA	36,45	50,2	0,47	<i>Batch</i>	3 h	10,3	70	ü.N.	9,9	95,12
V: 34 P-(VFA)-SB	3	49,9	VFA	35,33	50,1	0,50	<i>Batch</i>	3 h	10,0	70	ü.N.	10,0	100
V: 35 P-(VFA)-SB	5	50,0	VFA	70,3	50,0	0,50	<i>Batch</i>	3 h	10,0	70	ü.N.	9,8	86,87

Fortsetzung II / Tabelle 12-13

Durchgeführte Polymerisationsversuche nach den allgemeinen Versuchsvorschriften der *Batch-Swelling-Synthese* (Abschnitt 12.5.2.) bzw. nach der kontinuierlichen Synthese (Abschnitt 12.5.3.).

Identifikation	Kern		Schalenpolymer			V-50	Polymerisations-Verfahren		LiCl	Polym. Temp.	Rk-Zeit	Feststoff-anteil	Polym. Umsatz
	SB	/ w%	Monomer	/ mmol	/ w%	/ mol%*	Methode	Dosgeschw. Bzw. Quell. / h	/ mol%	/ °C	/ h	/ w%	/ %
V: 36 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	3	49,2	MNVA	13,47	25,7	0,48	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	9,9	97,35
			VFA	18,29	25,0								
V: 37 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	5	49,5	MNVA	25,30	24,8	0,49	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	9,9	94,08
			VFA	36,61	25,7								
V: 38 P-(MNVA)-SB	3	50,1	MNVA	25,40	49,9	0,26	<i>Batch</i>	3 h	10,3	70	ü.N.	9,7	83,18
V: 39 P-(MNVA)-SB	5	50,1	MNVA	50,38	49,9	0,30	<i>Batch</i>	3 h	10,0	70	ü.N.	9,9	100
V: 40 P-(VFA)-SB	3	50,2	VFA	35,36	49,8	0,25	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	10,0	100
V: 41 P-(VFA)-SB	5	49,8	VFA	70,88	50,2	0,25	<i>Batch</i>	3 h	10,2	70	ü.N.	10,1	100
V: 42 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	3	50,5	MNVA	12,68	24,8	0,25	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	10,1	100
			VFA	17,61	24,7								
V: 43 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	5	50,0	MNVA	25,20	25,0	0,26	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	10,0	100
			VFA	35,19	25,0								
V: 44 P-(MNVA- <i>stat.</i> -VFA)-SB	5	50,1	MNVA	25,17	24,9	0,25	<i>Batch</i>	3 h	10,1	70	ü.N.	10,1	100
			VFA	35,10	24,9								
V: 45 P-(VFA)-SB	1	18,5	VFA	40,14	81,5	0,49	<i>Batch</i>	3 h	1,2	80	ü.N.	12,0	100
V: 46 P-(VFA)-SB	1	23,6	VFA	29,44	76,4	0,72	<i>Batch</i>	3 h	1,3	80	ü.N.	9,6	100
V: 47 P-(VFA)-SB	1	32,4	VFA	19,01	67,6	1,14	<i>Batch</i>	3 h	2,1	80	ü.N.	7,2	100
V: 48 P-(VFA)-SB	1	60,7	VFA	141,37	39,3	1,13	<i>Batch</i>	3 h	2,6	80	ü.N.	22,2	100
V: 49 P-(VFA)-SB	1	60,7	VFA	140,91	39,3	1,35	<i>Batch</i>	3 h	2,5	80	ü.N.	22,4	100
V: 50 P-(VFA)-SB	1	75,3	VFA	133,86	24,7	1,38	<i>Batch</i>	3 h	2,7	80	ü.N.	20,3	100

Fortsetzung III / Tabelle 12-13

Durchgeführte Polymerisationsversuche nach den allgemeinen Versuchsvorschriften der *Batch-Swelling-Synthese* (Abschnitt 12.5.2.) bzw. nach der kontinuierlichen Synthese (Abschnitt 12.5.3.).

Identifikation	Kern		Schalenpolymer			V-50	Polymerisations-Verfahren		LiCl	Polym. Temp.	Rk-Zeit	Feststoff-Anteil	Polym. Umsatz
	SB	/ w%	Monomer	/ mmol	/ w%	/ mol%*	Methode	Dosgeschw. Bzw. Quell. / h	/ mmol	/ °C	/ h	/ w%	/ %
V: 51 P-(VFA)-SB	1	84,10	VFA	12,77	15,90	3,10	Batch	3 h	1,25	80	23	15,8	98,7
V: 52 P-(VFA)-SB	1	75,82	VFA	21,86	24,18	1,67	Batch	3 h	1,24	80	23	17,66	100,2
V: 53 P-(VFA)-SB	1	72,22	VFA	26,62	27,78	1,37	Batch	3 h	1,26	80	23	18,67	100,2
V: 54 P-(VFA)-SB	1	60,69	VFA	47,27	39,31	0,77	Batch	3 h	1,21	80	23	22,27	104,2
V: 55 P-(VFA)-SB	3	73,95	VFA	290,27	26,05	0,09	Batch	3 h	12,1	65	24	15,8	98,2
V: 56 P-(VFA)-SB	3	74,1	VFA	286,65	25,90	0,05	Batch	3 h	12,1	65	24	15,8	98,2
V: 57 P-(VFA)-SB	3	92,1	VFA	14,13	7,90	0,13	Batch	3 h	20,8	60	12	12,0	98,2
V: 58 P-(VFA)-SB	3	78,8	VFA	30,56	21,20	0,08	Batch	3 h	18,6	60	12	10,1	97,2
V: 59 P-(VFA)-SB	3	69,7	VFA	43,15	30,30	0,12	Batch	3 h	19,1	60	12	10,1	103,5
V: 60 P-(VFA)-SB	3	60,0	VFA	56,62	40,00	0,10	Batch	3 h	20,1	60	12	10,0	104,0
V: 61 P-(VFA)-SB	3	50,1	VFA	70,48	49,90	0,10	Batch	3 h	20,0	60	12	9,8	95,8
V: 62 P-(VFA)-SB	3	40,0	VFA	84,41	60,00	0,10	Batch	3 h	20,1	60	12	9,7	96,4
V: 63 P-(VFA)-SB	3	30,1	VFA	98,96	69,90	0,12	Batch	3 h	20,0	↗	12	9,7	~111*
V: 64 P-(VFA)-SB	3	20,4	VFA	112,74	79,60	0,11	Batch	3 h	20,2	60	12	9,7	~118*
V: 65 P-(VFA)-SB	3	10,0	VFA	126,75	90,00	0,13	Batch	3 h	20,2	60	12	9,6	~117*
V: 66 P-(VFA)-SB	3	75,38	VFA	133,80	24,62	1,37	Batch	3 h	8,1	80	24	20,6	100

*Polymerrückstände waren zu hygroskopisch, um die Feuchtigkeit vollkommen zu entfernen.

Fortsetzung IV / Tabelle 12-13

Durchgeführte Polymerisationsversuche nach den allgemeinen Versuchsvorschriften der *Batch-Swelling-Synthese* (Abschnitt 12.5.2.) bzw. nach der kontinuierlichen Synthese (Abschnitt 12.5.3.).

Identifikation	Kern		Schalenpolymer			V-50	Polymerisations-Verfahren		LiCl	Polym. Temp.	Rk-Zeit	Feststoff-Anteil	Polym. Umsatz
	SB	/ w%	Monomer	/ mmol	/ w%	/ mol%*	Methode	Dosgeschw. Bzw. Quell. / h	/ mmol	/ °C	/ h	/ w%	/ %
V: 67 SB-VFA	3	74,25	VFA	142,39	25,75	0,20	<i>Kontin.</i>	30,4	20,31	75	24	15,8	100
V: 68 SB-VFA	3	74,08	VFA	144,00	25,92	0,09	<i>Kontin.</i>	30,4	18,18	75	24	15,9	100
V: 69 SB-VFA abs.	3	74,65	VFA.	123,96	25,35	0,22	<i>Homopoly.</i>	/	16,91	75	24	15,7	100
V: 70 SB-VFA abs.	3	74,23	VFA.	127,07	25,77	0,10	<i>Homopoly.</i>	/	17,83	75	24	15,8	100
V: 71 SB-VFA	3	73,95	VFA	290,27	26,05	0,09	<i>Batch</i>	3 h	35,39	65	24	15,8	98,2

12.5.5. Aufarbeitung der Kern-Schale-Dispersionen

Zur Aufarbeitung der Kern-Schale-Dispersionen wurde eine Membranfiltration durchgeführt. Hierzu wurde eine Rührzelle (700 ml / Firma Milli-Pore) mit einer Polyethersulfonmembran (cutt of 50000 g^{*}mol⁻¹) verwendet. Die aufzureinigende Kern-Schale-Dispersion (max. 100 ml) wurde in die Zelle überführt und mit Milli-Q Wasser auf das maximale Volumen befüllt. Die Filtration wurde unter Druck (2 bar) durchgeführt. Nachdem das Zellenvolumen die 100 ml Marke erreicht hatte, wurde die Filtration unterbrochen und erneut mit Milli-Q Wasser auf das maximale Volumen befüllt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 5 mal wiederholt.

12.5.6. Bestimmung des kovalent gefropften Poly(N-Vinylamid)-Schalenpolymeranteil

Zur Bestimmung des kovalent gefropften Poly(N-Vinylamid)-Schalenpolymeranteils wurde eine Ultrazentrifuge (Beckman L8-M Ultrazentrifuge) verwendet. Der Polymeranteil der Dispersionen wurde bei 25000 U*Min⁻¹ bzw. 30000 U*Min⁻¹ vom Serum abgetrennt und erneut in destilliertem Wasser redispergiert (Ultraschallbad / eine Stunde). Der aufgereinigten Dispersion wurde eine Probe entnommen und die elementare Zusammensetzung dieser bestimmt. Über den Stickstoffanteil in der Dispersion wurde der verbleibende Schalenpolymeranteil in der Dispersion bestimmt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die Elementaranalyse konstante Stickstoffwerte lieferte (Tabelle 12-14).

Tabelle 12-14

Durchgeführte Analysen zur Bestimmung des kovalent gepfropften Poly(N-Vinylamid)-Schalenpolymeranteils

Identifikation	UZ-Lauf	ursp. Disp.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	9.	12.	15.
V: 19 P-(VFA)-SB ¹	/ %N ³	5,55	-	-	2,04	-	-	0,87	1,00	0,92	0,98
	Analy. ID	KM-8300	-	-	KM-8306	-	-	KM-8361	KM-8371	KM-8393	KM-8451
V: 20 P-(VFA)-SB ¹	/ %N ³	5,41	-	-	2,08	-	-	1,08	1,13	1,03	1,07
	Analy. ID	KM-8302	-	-	KM-8308	-	-	KM-8363	KM-8373	KM-8395	KM-8453
V: 21 P-(VFA)-SB ¹	/ %N ³	5,24	-	-	1,7	-	-	0,76	0,96	0,85	0,89
	Analy. ID	KM-8309	-	-	KM-8331	-	-	KM-8364	KM-8374	KM-8396	KM-8454
V: 22 P-(VFA)-SB ¹	/ %N ³	5,37	-	-	4,88	-	-	1,56	1,21	1,12	1,12
	Analy. ID	KM-8311	-	-	KM-8335	-	-	KM-8366	KM-8376	KM-8398	KM-8456
V: 23 P-(VFA)-SB ¹	/ %N ³	5,30	-	-	0,87	-	-	0,34	0,4	0,35	0,45
	Analy. ID	KM-8570	-	-	KM-8360	-	-	KM-8370	KM-8391	KM-8450	KM-8571
V: 24 P-(VFA)-SB ¹	/ %N ³	5,41	-	-	2,56	-	-	0,88	0,88	0,81	0,93
	Analy. ID	KM-8310	-	-	KM-8333	-	-	KM-8365	KM-8375	KM-8397	KM-8455
V: 25 P-(MNVA)-SB ²	/ %N ³	6,69	3,54	1,06	0,86	0,54	0,56	-	-	-	-
	Analy. ID	KM-9125	KM-9189	KM-9191	KM-9196	KM-9198	KM-9199	-	-	-	-
V: 26 P-(MNVA)-SB ^{**}	/ %N ³	6,42	2,28	1,35	0,90	-	0,74	-	-	-	-
	Analy. ID	KM-9168	KM-9188	KM-	KM-9190	-	KM-9194	-	-	-	-
V: 27 P-(VFA)-SB ^{**}	/ %N ³	10,02	8,05	1,89	0,93	0,89	0,76	-	-	-	-
	Analy. ID	KM-9170	KM-9202	KM-9209	KM-9211	KM-9208	KM-9219	-	-	-	-
V: 28 P-(VFA)-SB ²	/ %N ³	10,23	8,06	3,67	2,73	1,79	1,61	-	-	-	-
	Analy. ID	KM-9172	KM-9203	KM-9206	KM-9210	KM-9212	KM-9247	-	-	-	-
V: 29 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB ²	/ %N ³	8,51	5,72	2,17	1,91	1,05	0,83	-	-	-	-
	Analy. ID	KM-9173	KM-9215	KM-9217	KM-9216	KM-9230	KM-9231	-	-	-	-
V: 30 P-(MNVA-stat.-VFA)-SB ²	/ %N ³	8,5	6,42	3,29	2,11	1,10	0,98	-	-	-	-
	Analy. ID	KM-9175	KM-9222	KM-9221	KM-9223	KM-9232	KM-9233	-	-	-	-
SB-3-Latex	/ %N ³	0,28	-	-	0,00	-	-	0,15	0,23	0,19	0,3
	Analy. ID	KM-4997	-	-	KM-8305	-	-	KM-8359	KM-8369	KM-8392	KM-8449

¹= 25000 U*Min⁻¹/ 4 h pro Lauf; ²= 30000 U*Min⁻¹/ 45 Min pro Lauf; ³= Mittelwert aus zwei Messungen.

12.6. Alkalische (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-Vinylamid)-Kern-Schale-Partikel

Die alkalische (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-Vinylamid)-Kern-Schale-Partikel erfolgte durch den Zusatz einer Natriumhydroxid-Lösung zur Partikeldispersion bei 60-80 °C. Die Reaktionszeit betrug, soweit nicht anders angegeben, ca. 20 Stunden. Die erhaltene Dispersion wurde mit einer verdünnten Salzsäure auf pH = 8 bis 9 eingestellt und im Anschluss mit Milli-Q Wasser in der Ultrafiltrationszelle aufgereinigt. Der angegebene Hydrolysegrad entspricht dem Molverhältnis zwischen dem Poly(N-vinylamid)-Schalenpolymer und der eingesetzten Natriumhydroxid-Lösung (Tabelle 12-15).

Tabelle 12-15

Alkalische (Teil)-Hydrolyse der P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel.

Dispersion für die Hydrolyse	Einwaage Disp. / g	P-(VFA) in der Schale / mmol	NaOH / mmol	Temp. / °C	Hydrolyse berech. / %	Mz / nm	PDI
V: 45 P-(VFA)-SB-100%	h.A.*	20,07	19,95	80	96,4	404	0,14
V: 46 P-(VFA)-SB-100%	h.A.*	14,75	16,25	80	100	327	0,14
V: 47 P-(VFA)-SB-100%	h.A.*	9,05	12,2	80	100	271	0,07
V: 17 P-(VFA)-SB-10%	10,0980	ca. 6,4	0,7	70	10,94	230	0,16
V: 17 P-(VFA)-SB-40%	10,1125	ca. 6,4	2,5	70	39,06	328	0,26
V: 17 P-(VFA)-SB-80%	10,0861	ca. 6,4	5,0	70	78,125	507	0,25
V: 17 P-(VFA)-SB-100%	12,2409	ca. 6,4	6,3	70	98,44	478	0,25
V: 18 P-(VFA)-SB-10%	10,0414	ca. 7,1	0,65	70	9,15	228	0,14
V: 18 P-(VFA)-SB-20%	10,1197	ca. 7,1	1,3	70	18,31	227	0,09
V: 18 P-(VFA)-SB-30%	10,2247	ca. 7,2	2,0	70	27,78	313	0,24
V: 18 P-(VFA)-SB-40%	10,2290	ca. 7,3	2,6	70	35,62	459	0,43
V: 18 P-(VFA)-SB-70%	10,1362	ca. 7,1	5,0	70	70,42	670	0,72
V: 18 P-(VFA)-SB-100%	10,0971	ca. 7,1	6,7	70	94,37	591	0,66
V: 20 P-(VFA)-SB-2,5%	5,0400	2,87	0,09	60	3,1	-	-
V: 20 P-(VFA)-SB-5%	5,0120	2,86	0,15	60	5,2	-	-
V: 20 P-(VFA)-SB-7,5%	5,0594	2,88	0,2	60	6,9	-	-
V: 20 P-(VFA)-SB-10%	5,0330	2,87	0,3	60	10,5	-	-
V: 20 P-(VFA)-SB-25%	5,0446	2,87	0,73	60	25,4	-	-
V: 20 P-(VFA)-SB-50%	5,0286	2,87	1,43	60	49,8	-	-
V: 20 P-(VFA)-SB-100%	5,0171	286	2,83	60	98,9	-	-
V: 48 P-(VFA)-SB-100%	g.A.**	141	125	80	88,6	210	0,18
V: 49 P-(VFA)-SB-100%	g.A.**	141	125	80	88,6	273	0,24
V: 50 P-(VFA)-SB-100%	150,98	106	24,3	80	22,9	295	0,24
V: 66 P-(VFA)-SB-30%	140,01	76,3	23,7	80	31,1	282	0,22

* h.A. = halber Ansatz; **g.A. = ganzer Ansatz

12.7. Saure (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-Vinylamid)-Kern-Schale-Partikel

Die saure (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Partikel erfolgte durch den äquimolaren Zusatz einer HCl-Lösung zur Partikeldispersion bei 60-80 °C. Die Reaktionszeit betrug, soweit nicht anders angegeben, ca. 20 Stunden. Die erhaltene Dispersion wurde mit einer verdünnten Natronlauge auf pH = 8 bis 9 eingestellt und im Anschluss mit Milli-Q Wasser in der Ultrafiltrationszelle aufgereinigt. Der angegebene Hydrolysegrad entspricht dem Molverhältnis zwischen dem Poly(N-vinylamid)-Schalenpolymer und der eingesetzten Salzsäure (Tabelle 12-16).

Tabelle 12-16

Saure (Teil)-Hydrolyse der Poly(N-Vinylamid)-Kern-Schale-Partikel.

Verwendete Dispersion für die Hydrolyse	Einwaage Disp. / g	Poly(N-Vinylamid) Schalenanteil / mmol	HCl / mmol	Temp. / °C	Hydrolysegrad / %
V: 45 P-(VFA)-SB	h.A.*	20,07	~20	80	100
V: 46 P-(VFA)-SB	h.A.*	14,75	~15	80	100
V: 47 P-(VFA)-SB	h.A.*	9,05	~10	80	100

* h.A. = halber Ansatz.

12.8. Quarternisierungen der Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Partikel

Die Quarternisierung der hydrolysierten Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Partikel erfolgte mit Hilfe von Dimethylsulfat (Variante A) und mit Methyljodid (Variante B) bei einer Temperatur von 40 bis 45 °C über 20 Stunden.

12.8.1. Variante A) Quarternisierung mit Dimethylsulfat

Die hydrolysierte Dispersion wurde unter starken Rühren auf Reaktionstemperatur (40-45 °C) gebracht und 30 Minuten mit Argon begast. Es folgte die kontinuierliche Zudosierung einer ethanolischen Dimethylsulfatlösung direkt zur Dispersion. Nach vollständiger Zugabe wurde 20 Stunden gerührt und die erhaltene Dispersion mit Hilfe der Membranfiltration aufgereinigt.

Tabelle 12-17

Quarternisierung der hydrolysierten Poly(N-vinylamid)-Kern-Schale-Dispersion mit Dimethylsulfat.

Verwendete Dispersion für die Hydrolyse	Einwaage Disp. / g	Poly(N-vinylamin) Schalenanteil / mmol	DMS / mmol	Ethanol / ml	Temp. / °C
V: 48 P-(VFA)-SB-100% hydrolysiert	h.A.*	72,5	150	10	30-40

* h.A. = halber Ansatz.

12.8.2. Variante B) Quarternisierung mit Methyljodid

Die hydrolysierte Dispersion wurde unter starkem Rühren auf Reaktionstemperatur (30-40 °C) gebracht und 30 Minuten mit Argon begast. Es folgte die kontinuierliche Zudosierung einer ethanolischen Methyljodidlösung direkt zur Dispersion. Nach vollständiger Zugabe wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene Dispersion mit Hilfe der Membranfiltration aufgereinigt.

Tabelle 12-18

Quarternisierung der hydrolysierten Poly(N-vinylamid) Kern-Schale-Dispersion mit Methyljodid.

Verwendete Dispersion für die Hydrolyse	Einwaage Disp. / g	Poly(N-vinylamin) Schalenanteil / mmol	CH ₃ I / mmol	Ethanol / ml	Temp. / °C
V: 48 P-(VFA)-SB-100% hydrolysiert	h.A.*	72,5	218	10	30-40
V: 49 P-(VFA)-SB-100% hydrolysiert	g.A.**	140,0	433	10	30-40
V: 50 P-(VFA)-SB-20% hydrolysiert	g.A.**	24,4	75	10	30-40

* h.A. = halber Ansatz; **g.A. = ganzer Ansatz.

12.8.3. Bestimmung der Oberflächenladung der quarternisierten Kern-Schale-Dispersion

Die Bestimmung der Oberflächenladung der quarternisierten Kern-Schale-Dispersion erfolgte mit Hilfe einer Polyelektrolyttitration (Polyelektrolyttitratoren der Firma Müttek (PCD 03 pH-Partikel Charge Detektor) mit dazugehöriger PC-Software).

10 µl der zu vermessenden Dispersion wurden mit Hilfe einer Eppendorfpipette in die Probenkammer überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Markierung der Probenkammer aufgefüllt. Die Bestimmung der kationischen Oberflächenladung der Partikel erfolgte mittels Titration gegen PES-Na (Natriumpolyvinylsulfat / 1 mmol⁻¹). Anionische Oberflächenladungen wurden mit einem kationischen Polyelektrolytstandard

(Poly-(diallyl-dimethyl)-Ammoniumchlorid / 1 mmol*l⁻¹) bestimmt. Die Bestimmung der Wendepunkte der Titrationskurven erfolgte mittels PC-Software (Tabelle 12-19).

Tabelle 12-19

Vermessene Dispersionen.

Dispersion	M _z / nm	Ladung / meq*g ⁻¹	w ^o /Polym.	EQ der Titration / ml			Mittelwert / ml
				1.Tit.	2.Tit.	3.Tit.	
SB-I-Latex	162	-0,165	51,3	0,873	0,845	0,822	0,847
SB-III-Latex	161	-0,164	50,7	0,806	0,872	0,819	0,832
V: 48 P-(VFA)-SB-DMS	550	1,522	4,6	0,728	0,715	0,658	0,700
V: 48 P-(VFA)-SB-CH ₃ I	500	1,732	8,0	1,372	1,389	1,396	1,386
V: 49 P-(VFA)-SB-hydrolysiert.	270	-0,302	22,4	0,646	0,688	0,697	0,677
V: 49 P-(VFA)-SB-CH ₃ I	500	2,445	15,6	3,765	3,784	3,889	3,813
V: 50 P-(VFA)-SB-hydrolysiert.	307	0,065	20,7	0,141	0,127	0,137	0,135
V: 50 P-(VFA)-SB-CH ₃ I.	731	0,625	8,8	0,542	0,530	0,578	0,550

12.9. Herstellung nichtvernetzter Filme für die Zug/Dehnungs-Untersuchungen

Die zu verfilmende Dispersion wurde in eine Teflonform (6x4 cm) gegeben. Dabei variierte die Menge der Dispersion je nach Feststoffanteil und wurde so kalkuliert, dass nach dem Trocknen ein ca. 200 µm dicker Film in der Form entstand. Um einen gleichmäßig dicken Film zu erhalten, wurde während des Trocknungsprozesses der Dispersion ein Tariertisch verwendet. Die Filme wurden bei Raumtemperatur bzw. bei 60 °C getrocknet. Nach dem Trocknungsprozess wurden die benötigten „Knochen“ aus den Filmen gestanzt und diese nochmals im Vakuum getrocknet. Die „Film-Knochen“ wurden bis zur Vermessung in einem Exikator gelagert.

12.10. Herstellung vernetzter Filme für die Zug/Dehnungs-Untersuchungen / Dispersionssystem A

Die Vernetzungsexperimente mit dem selbstvernetzenden Dispersionssystem A wurden mit der teilhydrolysierten Dispersion V: 66 P-(VFA)-SB-30% (vgl. Tabelle 12-15) durchgeführt. Der angegebene Vernetzungsgrad wurde durch das Verhältnis von TEGDA zum P-(VFA)-Schalenpolymeranteil berechnet und variierte von 0 % (Blindprobe) bis 7,5 %. Für die Vernetzung wurden die teilhydrolysierte Dispersion und eine definierte Menge an TEGDA eingewogen, gemischt und im Anschluss homogenisiert

(Tabelle 12-20). Um die Entstehung von Luftblasen in den Filmen zu vermeiden, wurden 1-3 ml der so präparierte Dispersion auf einen Glasobjektträger gegeben und bei Raumtemperatur langsam verfilmt. Die vollständige Verdampfung der dispersen Phase (Wasser) wurde durch die Trocknung der Filme im Vakuum (über 4 h) bei 60 °C erreicht.

Tabelle 12-20

Vernetzung der teilhydrolysierten Dispersion V: 66 P-(VFA)-SB mit TEGDA.

V: 66 P-(VFA)-SB	Partikel / mg	Anfänglicher mmol P-(VFA)-Anteil in 1 g Partikeln	mmol TEGDA / g Partikel	TEGDA zu P-(VFA) / %	TEGDA zu P-(VAm) / %
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	-	-	-
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	0,047	1,4	4,5
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	0,182	5,2	17,5
30 % teilhydrolysiert	1650	3,47 mmol	0,268	7,7	25,8

12.11. Oberflächenfunktionalisierung der Kern-Schale-Partikel mit TEGDA

Die Oberflächenfunktionalisierung der P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel erfolgte durch die vollständige Hydrolyse des P-(VFA)-Schalenpolymers und der *in situ* Umsetzung der generierten Aminogruppen mit TEGDA. Das TEGDA wurde in einer äquivalenten Menge zum vorhandenen Schalenpolymer eingewogen, in der zu modifizierenden Dispersion gelöst und langsam auf Reaktionstemperatur erhitzt. Es folgte die Einwaage der berechneten pulverisierten Menge an Natriumhydroxid. Diese wurde in ca. 5 ml destilliertem Wasser gelöst. Nachdem die TEGDA / Dispersionsmischung die Reaktionstemperatur erreicht hatte, wurde langsam die Natriumhydroxid-Lösung zur Dispersion zugetropft. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Die erhaltenen Dispersionen wurden mit Hilfe der Membranfiltration aufgereinigt und analysiert (Tabelle 12-21).

Tabelle 12-21

Oberflächenfunktionalisierung der P-(VFA)-Kern-Schale-Partikel mit TEGDA.

	V: 19 P-(VFA)- SB- TEGDA	V: 20 P-(VFA)- SB- TEGDA	V: 67 SB-VFA- TEGDA	V: 68 SB-VFA- TEGDA	V: 69 SB- VFA abs- TEGDA	V: 70 SB- VFA abs- TEGDA	V: 71 SB-VFA- TEGDA							
Verwendete V-50 Konz.	0,97 mol%	0,99 mol%	0,2 mol%	0,1 mol%	0,2 mol%	0,1 mol%	0,09 mol%							
Menge Dispersion / g	20,043	20,0106	20,1959	20,0201	20,0192	20,0454	20,0091							
Polymermenge / g	3,19	3,16	3,19	3,18	3,14	3,16	3,16							
Kern/Schale-Verhältnis	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%	75:25 w%							
P-(VFA) / mmol	11,2	11,1	11,22	11,12	11,05	11,14	11,59							
TEGDA / mmol	9,56	9,47	11,53	11,63	11,21	11,39	11,69							
NaOH / mmol	9,65	9,49	11,3	11,8	11,3	11,4	11,8							
Funktionalisierung / %	85	85	100	100	100	100	100							
Partikelgrößen	Mz	PDI	Mz	PDI	Mz	PDI	Mz	PDI	Mz	PDI	Mz	PDI		
Vor der Modifizierung	242,6	0,28	324,3	0,45	600	1	300	0,30	200	0,09	210	0,14	215	0,13
Nach der Modifizierung	233,9	0,15	328,6	0,43	525	0,88	370	0,45	490	0,4	290	0,43	287	0,33

(Die Reaktion wurde bei 50 °C über 20 Stunden durchgeführt).

12.12. Herstellung vernetzter Filme für das Dispersionssystem B

Das für die Teilhydrolyse benötigte Natriumhydroxid wurde vor dem Versuch in einem Mörser zerstoßen, fein pulverisiert und für ca. 20 Minuten im Vakuum getrocknet. Auf einer Analysenwaage wurde die berechnete Menge an Natriumhydroxid eingewogen und in etwa 1 bis 3 ml destilliertem Wasser gelöst. Im Anschluss wurde die Lösung mit der berechneten TEGDA oberflächenfunktionalisierten Dispersion gemischt und homogenisiert (Dispersion A). 5 g der P-(VFA)-Kern-Schale-Dispersion (Dispersion B) wurden eingewogen und mit Dispersion A gemischt. Die erhaltene Mischung (Dispersion A und Dispersion B) wurde in eine Teflonform (4x6 cm) gegeben und bei Raumtemperatur bzw. 60 °C getrocknet. Die vollständige Verdampfung der dispersen Phase (Wasser) wurde durch die Trocknung der Filme im Vakuum (über 4 h) bei 60 °C erreicht. Nach dem Trocknungsprozess wurden die benötigten „Knochen“ aus den Filmen gestanzt und diese bis zur Vermessung in einem Exikator gelagert. Der angegebene Vernetzungsgrad entspricht dem verhältnismäßigen Anteil zwischen TEGDA und P-(VFA) in der Dispersion (Tabelle 12-22).

Tabelle 12-22

Herstellung vernetzter Filme für das Dispersionssystem B.

0% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 67 SB-VFA	ca. 5 g		<u>Nichtvernetzt</u>	
V: 67 SB-VFA-TEGDA	-	-	-	-
2,5% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 67 SB-VFA	5,0062	2,874	<u>2,52</u>	
V: 67 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H₂O / g
	0,1916	0,076	0,073	0,5042
7,5% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 67 SB-VFA	5,0061	2,874	<u>7,40</u>	
V: 67 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H₂O / g
	0,5530	0,221	0,213	0,5470
10% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 67 SB-VFA	5,0162	2,879	<u>9,99</u>	
V: 67 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H₂O / g
	0,7387	0,295	0,288	0,5284

Fortsetzung I Tabelle 12-22

Herstellung vernetzter Filme für das Dispersionssystem B.

<u>0% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 68 SB-VFA	ca. 5 g		Nichtvernetzt	
V: 68 SB-VFA-TEGDA	-	-	-	-
<u>2,5% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 68 SB-VFA	5,0233	2,919	<u>3,94</u>	
V: 68 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,2127	0,087	0,115	0,5084
<u>7,5% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 68 SB-VFA	5,0018	2,906	<u>7,57</u>	
V: 68 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,5379	0,219	0,220	0,9603
<u>10% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 68 SB-VFA	5,0183	2,916	<u>9,69</u>	
V: 68 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,7308	0,298	0,3	0,7560
<u>0% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 69 SB-VFA abs	ca. 5 g		Nichtvernetzt	
V: 69 SB-VFA abs-TEGDA	-	-	-	-
<u>2,5% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 69 SB-VFA abs	5,0084	2,804	<u>4,01</u>	
V: 69 SB-VFA abs-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,1451	0,071	0,11	0,9052
<u>7,5% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 69 SB-VFA abs	4,9998	2,800	<u>8,39</u>	
V: 69 SB-VFA abs-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,4413	0,216	0,24	0,5945
<u>10% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 69 SB-VFA abs	5,0023	2,801	<u>12,5</u>	
V: 69 SB-VFA abs-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,5776	0,282	0,35	0,6439
<u>0% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 70 SB-VFA abs	ca. 5 g		Nichtvernetzt	
V: 70 SB-VFA abs-TEGDA	-	-	-	-
<u>2,5% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 70 SB-VFA abs	5,0028	2,858	<u>2,27</u>	
V: 70 SB-VFA abs-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,1447	0,070	0,07	0,5031
<u>7,5% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 70 SB-VFA abs	5,237	2,991	<u>8,61</u>	
V: 70 SB-VFA abs-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,4486	0,218	0,26	0,5091
<u>10% vernetzt</u>	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 70 SB-VFA abs	5,0169	2,866	<u>9,86</u>	
V: 70 SB-VFA abs-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,5885	0,285	0,28	0,500

Fortsetzung II Tabelle 12-22

Herstellung vernetzter Filme für das Dispersionssystem B.

0% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 71 SB-VFA	ca. 5 g		Nichtvernetzt	
V: 71 SB-VFA-TEGDA	-	-	-	-
2,5% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 71 SB-VFA	10,0214	5,809	2,41	
V: 71 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	0,3265	0,154	0,14	0,6094
10% vernetzt	Dispersion / g	P-(VFA) / mmol	Vernetzung / %	
V: 71 SB-VFA	10,0257	5,811	10,07	
V: 71 SB-VFA-TEGDA	Dispersion / g	TEGDA / mmol	NaOH / mmol	H ₂ O / g
	1,2364	0,583	0,59	0,6143

12.13. Synthese der Quervernetzer BNVA und BVFA

12.13.1. Allgemeine Versuchsvorschrift

N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylacetamid (BNVA) und N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylformamid (BVFA) wurden durch die Reaktion des N-Vinylamids und 1,4-Dibrombutan in Gegenwart von Natriumhydrid (NaH) bei Raumtemperatur in DMF als Lösemittel synthetisiert. In 60 ml DMF wurden 118 mmol NVA und 60 mmol 1,4-Dibrombutan gelöst. Unter Argonatmosphäre wurde diese Reaktionsmischung langsam und unter Rühren in einen 200 ml Dreihalskolben zu einer Lösung aus 118 mmol NaH in 60 ml DMF getropft. Es wurde vier Stunden unter Stickstoff gerührt und die flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wurde in 100 ml Chloroform gelöst und mit 30 ml Wasser extrahiert. Im Anschluss wurde die wässrige Phase weitere drei mal mit Chloroform extrahiert. Alle organischen Phasen wurden vereinigt und mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Im Anschluss wurde die org. Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand über eine Silica-Säule aufgereinigt. Laufmittel: n-Hexan / Ethylacetat-Mischung (Volumenanteile 1:4). Das Rohprodukt wurde aus Diisopropylether umkristallisiert.

12.13.2. Durchgeführte Vernetzersynthesen

Die durchgeführten Quervernetzersynthesen erfolgten nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift im Abschnitt 12.13.1.

Tabelle 12-23

Durchgeführte Quervernetztersynthesen.

Identifikation	N-Vinyamidderivat			1,4-Dibrombutan		NaH (60 %ig)		Ausbeute	
	Name	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ %
Vernetzer 1: B(NVA)-1	NVA	10,000	117,495	12,990	60,161	4,710	117,750	4,077	30,3
Vernetzer 2: B(NVA)-2	NVA	10,110	118,788	13,041	60,397	4,796	119,900	5,723	42,4
Vernetzer 3: B(NVA)-3	NVA	30,640	360,005	38,650	179,002	14,400	360,000	k.A.	k.A.
Vernetzer 4: B(VFA)-1	VFA	8,450	118,880	13,003	60,221	4,739	118,475	10,309	87,3
Vernetzer 5: B(NVA)-4	NVA	8,519	100,094	11,57	51,209	3,683	92,075	k.A.	k.A.
Vernetzer 6: B(VFA)-2	VFA	17,808	250,530	27,084	125,437	7,328	183,200	k.A.	k.A.
Vernetzer 7: B(NVA)-5	NVA	10,000	117,495	12,900	59,744	4,710	117,750	4,077	30,5
Vernetzer 8: B(VFA)-3	VFA	8,450	118,880	13,003	60,221	4,739	118,475	10,309	87,3
Vernetzer 9: B(NVA)-6	NVA	9,993	117,413	12,984	60,133	4,706	117,650	k.A.	k.A.

Polymerisiert wurde bei 70 °C, 15 h. Das Polymer wurde aus Aceton gefällt und im Vakuum getrocknet. *Bezogen auf den Monomeranteil.

12.14. Copolymerisationsversuche mit VFA und MNVA

12.14.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Copolymerisationen

Die Copolymerisationen von N-Vinylformamid (VFA) mit den entsprechenden Comonomeren wurden in einer wässrigen Lösung bei 60 °C und 0,5 mol% Initiator (V-50) durchgeführt. Jede Reaktion wurde in einem 250 ml Dreihalskolben mit mechanischem Rührwerk und Stickstoffeinlass durchgeführt. Die vorgesehenen Mengen an VFA und des Comonomers wurden in 100 ml deionisiertem Wasser gelöst. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung 30 Minuten mit Argon begast und auf 5 °C temperiert. 0,1 mol% Initiator wurden genau eingewogen und in 5 ml deionisiertem Wasser gelöst, kurz mit Stickstoff begast und in die Reaktionslösung injiziert. Die Reaktionszeit sollte zwischen 5 und 25 Minuten liegen. Die jeweilige Polymerisation wurde nach der Reaktionszeit mit einer Aceton/Trockeneismischung (-78 °C) abgekühlt und das darin enthaltene Copolymer in Aceton gefällt und gewaschen. Das Copolymer wurde erneut in H₂O gelöst und in Aceton gefällt. Das so erhaltene Produkt wurde über 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte gravimetrisch. Die genaue Zusammensetzung der Copolymere wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt und/oder mit Hilfe der Elementaranalyse.

12.14.2. Poly-(N-vinylformamid-stat.-N-methyl-N-vinylacetamid)

Poly-(N-vinylformamid-stat.-N-methyl-N-vinylacetamid) wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift im Abschnitt. 12.14.1. synthetisiert. Die Einwaagen der verwendeten Monomere N-Vinylformamid (VFA) und N-Methyl-N-vinylacetamid (MNVA) sind in der Tabelle 12-24 zusammengefasst.

Tabelle 12-24

Poly-(N-vinylformamid-stat.-N-methyl-N-vinylacetamid)

Copolymerisationsversuche I und II.

	VFA				MNVA			V-50			H ₂ O	Zeit	Ausbeute
	/ g	/ mmol	/ mmol	/ mol%	/ g	/ mmol	/ mol%	/ mg	/ mmol	mol%	/ g	/Min	/ %
Erste Versuchsreihe VFA-stat.-MNVA													
-I,1	1,038	14,60	14,60	13,78	9,005	90,84	85,72	145,0	0,53	0,50	80,097	17	10,55
-I,2	2,00	28,07	28,07	25,65	8,01	80,80	73,84	150,0	0,55	0,51	80,104	17	8,89
-I,3	3,005	42,28	42,28	37,25	7,00	70,64	62,25	154,0	0,57	0,50	80,074	15	7,46
-I,4	4,002	56,30	56,30	47,91	6,009	60,62	51,59	159,0	0,59	0,50	80,016	25	39,55
-I,5	5,001	70,36	70,36	57,12	5,175	52,20	42,38	164,4	0,61	0,49	80,196	25	31,69
-I,6	6,002	84,44	84,44	67,29	4,007	40,42	32,21	169	0,62	0,50	80,347	27	30,81
-I,7	7,001	98,49	98,49	76,06	3,01	30,36	23,45	174,6	0,64	0,50	80,212	25	36,11
-I,8	8,023	112,87	112,87	84,46	2,004	20,22	15,13	150	0,55	0,41	80,074	25	30,06
-I,9	9,043	127,22	127,22	92,13	1,01	10,19	7,38	185,8	0,69	0,50	80,150	25	32,77
Zweite Versuchsreihe VFA-stat.-MNVA													
-II,1	0,714	10,05	10,05	9,91	9,0027	90,82	89,58	141,1	0,52	0,51	80,270	7	8,87
-II,2	1,4558	20,48	20,48	20,10	8,0173	80,88	79,39	141,0	0,52	0,51	80,112	10	9,54
-II,3	2,1888	30,79	30,79	30,17	7,0148	70,76	69,33	140,2	0,52	0,51	80,342	10	10,18
-II,4	2,9053	40,87	40,87	40,11	5,9987	60,51	59,38	141,3	0,52	0,51	80,147	10	11,85
-II,5	3,7697	53,03	53,03	50,13	5,1762	52,22	49,36	145,0	0,53	0,51	80,033	10	11,18
-II,6	4,382	61,65	61,65	60,12	4,0024	40,38	39,37	140,5	0,52	0,51	80,362	13	15,96
-II,7	5,1441	72,37	72,37	70,08	3,0115	30,38	29,42	139,9	0,52	0,50	80,241	13	16,82
-II,8	5,9092	83,13	83,13	80,01	2,0074	20,25	19,49	142,8	0,53	0,51	80,077	13	18,87
-II,9	6,9026	97,11	97,11	90,06	1,0094	10,18	9,44	146,7	0,54	0,50	80,192	13	18,36

12.15. Erzeugung der Hydrogelplatten für die Gelelektrophorese

Die Synthese der Hydrogelplatten erfolgte nach der allgemeinen Reaktionsvorschrift.

12.15.1. Allgemeine Versuchsvorschrift Hydrogelplatten

Das verwendete N-Vinylamidderivat wurde zusammen mit dem Quervernetzer (BNVA oder BVFA) und dem Initiator in der Pufferlösung (TBE 10X) gelöst. Diese Mischung wurde mit Milli-Q Wasser auf das berechnete Volumen verdünnt und homogenisiert. Anschließend wurde mit Argon 45 Minuten begast. Im Anschluss wurde das benötigte Volumen der Monomermischung in die Plattenform dosiert und zusammen mit einer

Schale voll Wasser (500 ml) in den Vakuumtrockenschrank gestellt. Der Vakuumtrockenschrank wurde mehrfach mit Argon begast und dann auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Polymerisation wurde im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden durchgeführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte die erhaltene Hydrogelplatte in der Gelelektrophorese verwendet werden.

Tabelle 12-25

Erzeugung der Hydrogelplatten für die Gelelektrophorese.

Identifikation	Momoner		Vernetzer		V-50 / mol%*	Spannung / V	Laufzeit / h	Quellung / %
	Type	/ w ^o in Gel	Type	/ mol%*				
N-Vinylamidgel - 1	VFA	8,00	BNVA	1,00	1,00	100	1	ca. 30-40
N-Vinylamidgel - 2	NVA	8,00	BNVA	0,80	0,36	100	2	maximal 5
N-Vinylamidgel - 3	NVA	8,40	BNVA	0,30	0,39	100	2	ca. 20
N-Vinylamidgel - 4	NVA	4,25	BNVA	2,00	0,35	100	2	ca. 10
N-Vinylamidgel - 5	NVA	3,75	BNVA	3,81	0,35	100	2	ca. 5-10
N-Vinylamidgel - 6	MNVA	8,15	BNVA	1,00	0,35	100	2	ca. 20
N-Vinylamidgel - 7	MNVA	8,10	BNVA	1,70	0,90	150	1	ca. 5-10
N-Vinylamidgel - 8	MNVA	8,10	BNVA	1,70	0,90	150	2	ca. 5-10
N-Vinylamidgel - 9	MNVA	8,20	BNVA	1,80	0,70	80	1	ca. 5-10
N-Vinylamidgel - 10	MNVA	8,20	BNVA	1,80	0,70	80	2	ca. 5-10
N-Vinylamidgel - 11	MNVA	8,32	BNVA	1,80	0,82	150	1	ca. 5-10
N-Vinylamidgel - 12	MNVA	8,32	BNVA	1,80	0,82	150	2	ca. 5-10

*bezogen auf den eingesetzten Monomeranteil.

12.15.2. Probenvorbereitung für die Gelelektrophorese

Die Hydrogelplatten wurden gründlich mit der Elektrophorese-Pufferlösung gespült. Ein Liter 1xTBE (Tris/Borat/EDTA) Pufferlösung enthielt: 10,8 g Tris-Base, 5,5 g Borsäure und 4 ml 0,5 mol⁻¹ EDTA (pH = 8,0). Nach dem Spülvorgang wurden die verwendeten Geltaschen der Hydrogelplatten mit 1 µl der „DNA-Ladderprobe“, 2 µl einer Glycerin/Wasser Mischung (1:1) sowie 1 µl Farbstoff befüllt. Der Farbstoffmischung setzte sich zusammen aus: 0,03 % Bromphenolblau, 0,03 % Xylene Cyanol FF, 60 % Glycerin, 1 % SDS, 100 mM EDTA (pH = 7,6). Bromphenolblau liefert in diesen Gelen zusammen mit ~ 300 bp DNA, und identifiziert diese Bande während das Xylene Cyanol FF die ~ 4000 bp DNA detektiert.

Nach der Befüllung der Probenaschen wurden die Hydrogelplatten in die Gelelektrophoresekammer überführt. Die elektrophoretische Auftrennung der „DNA-Ladderproben“ erfolgte in der oben beschriebenen Pufferlösung.

12.16. Elektrolyt-Hydrogele für den Einsatz in pH-Elektroden

12.16.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Nichtvernetzte P-(VFA) Elektrolyt-Hydrogele

N-Vinylformamid (VFA) wurde in einer 3,5 molaren Kaliumchloridlösung (KCl) durch die Injektion von 2,2'-Azobis-isobuttersäureamidindichlorid (V-50) radikalisch polymerisiert. In einem 50 ml Rundkolben wurde eine definierte Menge an KCl-Lösung ($3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eingewogen und für 30 Sekunden im Ultraschallbad entgast. Danach wurden die Mengen an frisch destillierten Monomeren eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde für 30 Minuten mit Argon entgast und auf 60 bis 70 °C temperiert. Die Polymerisation wurde durch die Injektion des Initiators (V-50) gestartet. Polymerisiert wurde über 12 Stunden.

12.16.2. P-(VFA)-Gele-1 bis -13

Die Polymerisationen der P-(VFA)-Gele 1 bis 9 und P-(VFA)-Gele-10 (5 w%) bis P-(VFA)-Gele-10-13 (35 w%) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift im Abschnitt 12.16.1. durchgeführt (Tabelle 12-26).

Tabelle 12-26

Nichtvernetzte, fließfähige P-(VFA)-Elektrolyt-Hydrogele.

Identifikation	VFA			V-50			KCl-Lsg* / g
	/ mmol	/ w%	/ mmol* l^{-1}	/ mmol	/ mol%	/ mmol* l^{-1}	
P-(VFA)-Gel 1	35,2	10,01	1,5360	1,400	3,828	61,138	22,5133
P-(VFA)-Gel 2	36,6	10,11	1,5507	0,700	1,927	30,470	22,5072
P-(VFA)-Gel 3	35,3	10,03	1,5386	0,300	0,786	12,183	22,5149
P-(VFA)-Gel 4	35,4	10,05	1,5419	0,140	0,398	6,158	22,5007
P-(VFA)-Gel 5	35,2	9,98	1,5318	0,070	0,198	3,033	22,5587
P-(VFA)-Gel 6	35,3	10,03	1,5384	0,040	0,102	1,575	22,5140
P-(VFA)-Gel 7	35,3	10,00	1,5340	0,020	0,049	0,754	22,5638
P-(VFA)-Gel 8	35,5	10,09	1,5479	0,010	0,033	0,514	22,5078
P-(VFA)-Gel 9	70,36	10,2	1,5647	0,014	0,0197	0,308	44,0378
P-(VFA)-Gel 10 (5w%)	14,14	5,29	1,3961	0,013	0,300	2,569	17,9954
P-(VFA)-Gel 3 (10w%)	35,3	10,03	1,5386	0,300	0,786	12,183	22,5149
P-(VFA)-Gel 11 (15w%)	42,30	17,68	1,3961	0,037	0,300	8,009	13,9963
P-(VFA)-Gel 12 (25w%)	56,19	24,95	1,3961	0,050	0,300	11,399	12,0137
P-(VFA)-Gel 13 (35w%)	70,39	33,34	7,0832	0,062	0,300	14,950	10,0023

* Die verwendete KCl-Elektrolytlösung wies eine Konzentration von $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf.

12.17. Zeit/Umsatz-Diagramme

N-Vinylformamid (VFA) wurde in einer $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Kaliumchlorid/V-50 -Lösung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Temperierbad radikalisch polymerisiert.

12.17.1. Allgemeine Polymerisationsvorschrift

In einem Kolben wurden $0,5 \text{ mol}\%$ bzw. $0,1 \text{ mol}\%$ Initiator (V-50) und $21,0 \text{ g}$ VFA eingewogen und auf $210,0 \text{ g}$ mit einer $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl-Lösung aufgefüllt. Diese Stammlösungen wurde lichtdicht verschlossen und unter Rühren 30 Minuten mit Argon begast. Aus diesen Stammlösungen wurden jeweils $7,0 \text{ g}$ in ein Reagenzglas mit Schraubverschluss genau eingewogen, mit einem Septum verschlossen und 1 Minute mit Argon begast. Bis zum Start der Polymerisation wurden die Kulturröhrchen in Eiswasser gelagert.

Alle Proben wurden bei $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Temperierbad polymerisiert. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurden die Proben in einer Aceton/Trockeneismischung abgekühlt und in Methanol gefällt. Das erhaltene Polymer wurde erneut in Wasser gelöst und nochmals in Methanol gefällt. Das P-(VFA) wurde abgetrennt und im Vakuum 24 h getrocknet. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte gravimetrisch.

12.17.2. Zeit/Umsatz-Experimente mit $0,5 \text{ mol}\%$ V-50

Die Experimente mit $0,5 \text{ mol}\%$ V-50 als Initiator wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift im Abschnitt 12.17.1 durchgeführt.

Einwaagen der verwendeten Stammlösung:

VFA	$21,0142 \text{ g}$	$(295,64 \text{ mmol})$	$(1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$
V-50	$400,2 \text{ mg}$	$(1,48 \text{ mmol})$	$(0,5 \text{ mol}\%)$ $(26 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1})$
mit KCl-Elektrolytlösung auf	$210,031 \text{ g}$ aufgefüllt.		

Tabelle 12-27

Zeit/Umsatz-Experiment mit 0,5 mol% V-50.

Lfd. Nr.	Zeit / Min	Einwaage Stamm.-Lsg. /g	VFA in der Stamm.-Lsg /g	Ausbeute / g	Umsatz / %
0	0				0,00
1	5	7,0280	0,7032	0,0100	1,42
2	10	7,0273	0,7032	0,0456	6,49
3	15	7,0923	0,7097	0,1723	24,28
4	20	7,0254	0,7030	0,2004	28,51
5	25	7,0223	0,7027	0,2721	38,72
6	30	7,0848	0,7089	0,3808	53,72
7	40	7,0888	0,7093	0,5220	73,59
8	50	7,0726	0,7077	0,5479	77,42
9	60	7,0329	0,7037	0,5458	77,56
10	70	7,0488	0,7053	0,6089	86,33
11	80	7,0361	0,7040	0,5951	84,53
12	90	7,0146	0,7019	0,5961	84,93
14	111	7,0325	0,7037	0,5796	82,37
15	127	7,0270	0,7031	0,5891	83,78
16	145	7,0111	0,7016	0,5214	74,32*
17	160	7,0998	0,7104	0,6393	89,99
18	175	7,0420	0,7046	0,6143	87,18
19	190	7,0201	0,7024	0,5812	82,74
20	200	7,0718	0,7076	0,6218	87,87
21	230	7,0100	0,7014	0,5991	85,41
22	260	7,0031	0,7007	0,5908	84,31
23	290	7,0397	0,7044	0,5623	79,83
24	320	7,0707	0,7075	0,5763	81,46
25	350	7,0194	0,7024	0,5987	85,24
26	380	7,0416	0,7046	0,5903	83,78
28	440	7,0135	0,7018	0,5849	83,35
29	471	7,0373	0,7042	0,5822	82,68

* Teilweise ging Polymer beim Umfällen verloren

12.17.3. Zeit/Umsatz-Experimente mit 1 mol% V-50

Die Experimente mit 1 mol% V-50 als Initiator wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift im Abschnitt 12.17.1 durchgeführt.

Einwaagen der verwendeten Stammlösung:

VFA	14,005 g	(197,03 mmol)	(1,53 mol ^{*l} ⁻¹)
V-50	537,7 mg	(1,98 mmol) (1 mol%)	(15,44 mmol ^{*l} ⁻¹)
mit KCl-Elektrolytlösung auf		140,032 g aufgefüllt.	

Tabelle 12-28

Zeit/Umsatz-Experiment mit 1 mol% V-50.

Lfd. Nr.	Zeit / Min	Einwaage Stamm.-Lsg. /g	VFA in der Stamm.-Lsg /g	Ausbeute / g	Umsatz / %
0	0				0,00
1	5	6,9938	0,6995	0,0500	7,15
2	10	7,0173	0,7018	0,1967	28,03
3	15	7,0091	0,7010	0,2685	38,30
4	20	7,0463	0,7047	0,3894	55,26
5	25	7,0224	0,7023	0,4280	60,94
6	30	7,0264	0,7027	0,4500	64,04
7	35	7,0755	0,7076	0,5000	70,66
8	45	7,0669	0,7068	0,5353	75,74
9	55	7,0030	0,7004	0,5344	76,30
10	70	7,0090	0,7010	0,5104	72,81
11	85	7,0065	0,7007	0,5221	74,51
12	100	7,0867	0,7088	0,5161	72,82
13	130	7,0096	0,7011	0,5482	78,20
14	160	7,0070	0,7008	0,5730	81,76
15	190	7,0242	0,7025	0,5886	83,79

12.18. Bestimmung des Restmonomergehaltes

12.18.1. KCl/D₂O-Stammlösung

Das für die Stammlösung benötigte Kaliumchlorid wurde vor dem Einsatz bei 110 °C über Nacht im Trockenofen getrocknet. In einem 200 ml Messkolben wurden auf einer Analysenwaage 13,0 g getrocknetes Kaliumchlorid genau eingewogen und mit D₂O auf 50 ml aufgefüllt.

Verwendete Einwaagen:

Kaliumchlorid: 13,0271 g

$$\text{Berechnung von } C_{\text{KCl}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}} \cdot V_{\text{ges.}}} = \frac{13,0271 \text{ g}}{74,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 50 \text{ ml}} \cdot 1000 = 3,49 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

12.18.2. Initiatorstammlösung

20 mg V-50 wurden auf einer Analysenwaage genau eingewogen und mit der KCl/D₂O-Stammlösung aus Abschnitt 12.18.1. auf 10,0 g aufgefüllt.

Einwaagen:

V-50: 22,3 mg mit KCl/D₂O-Stammlösung auf 10,0080 g aufgefüllt

12.18.3. VFA-Gele-14 bis -16

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1,0 g VFA wurden auf einer Analysenwaage genau eingewogen. Eine definierte Menge an Initiatorstammlösung aus Abschnitt 12.18.2. wurde dazugegeben und mit der KCl/D₂O-Stammlösung aus Abschnitt 12.18.1. auf 9,0 g aufgefüllt (Tabelle 12-29).

Tabelle 12-29

P-(VFA)-Gel 14 bis -16 (Bestimmung des Restmonomergehaltes).

Identifikation	VFA			V-50-Stamm. Lsg.			Aufgefüllt auf x g / g
	/ g	/ mmol*l ⁻¹	/ w%	/ g	/ mg	/ mmol*l ⁻¹	
P-(VFA)-Gel 14	1,0046	1,53	10,00	1,0213	2,276	3,410	9,0394
P-(VFA)-Gel 15	1,0048	1,54	10,02	2,0118	4,483	6,729	9,0211
P-(VFA)-Gel 16	1,0104	1,55	10,08	5,0130	11,170	16,778	9,0092

12.19. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Vernetzte P-(VFA) Elektrolyt-Hydrogele

N-Vinylformamid (VFA) wurde mit N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylacetamid (BNVA) in einer 3,5 mol*l⁻¹ Kaliumchloridlösung (KCl) durch die Injektion von 2,2'-Azobis-isobuttersäure-amidindichlorid (V-50) radikalisch polymerisiert. In einem 50 ml Rundkolben wurde eine definierte Menge an KCl-Lösung (3,5 mol*l⁻¹) eingewogen und 30 Sekunden im Ultraschallbad entgast. Danach wurden die Mengen des frisch destilliertem VFA und des Vernetzers eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde für 30 Minuten mit Argon begast und auf 65 °C temperiert. Die Polymerisation wurde durch die Injektion des Initiators (V-50) gestartet.

12.19.1. Vernetzte, nicht fließfähige P-(VFA)-Hydrogele

Die Synthese der vernetzten Hydrogele wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift im Abschnitt 12.19. durchgeführt. Die genaue Zusammensetzung der Versuche ist in Tabelle 12-30 wiedergegeben.

Tabelle 12-30

Vernetzte P-(VFA)-Hydrogele.

Identifikation	VFA / mmol	BNVA / mmol	V-50 / mol%	KCl-Lsg. / g*	Vernetzung / %
P-(VFA)-Gel 17	14,1	0,1	0,10	9,5	1,5
P-(VFA)-Gel 18	14,1	0,15	0,13	9,0	2,0
P-(VFA)-Gel 19	14,2	0,2	0,10	9,0	3,0
P-(VFA)-Gel 20	14,1	0,3	0,10	9,0	4,7
P-(VFA)-Gel 21	14,1	0,6	0,10	9,0	8,5
P-(VFA)-Gel 22	14,2	0,7	0,10	9,0	9,2
P-(VFA)-Gel 23	74,0	3,91	0,05	45,0	10,1

*Die verwendete KCl-Elektrolytlösung wies eine Konzentration von $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf.

12.20. Quelleigenschaften und chemische Resistenz des P-(VFA)-Gels 23

12.20.1. Quelleigenschaften

Zur Bestimmung der Quelleigenschaften wurde die Hydrogelplatte P-(VFA)-Gel 23 (Tabelle 12-30) verwendet. Aus dieser Gelplatte wurden drei ca. 1x1 cm große Gelstücke mit einem Skalpell ausgeschnitten, gewogen und über einen Zeitraum von 34 Tagen in der KCl-Elektrolytlösung ($3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelagert. Nach der Quellzeit wurden die Gelstücke erneut gewogen und der Grad der Quellung berechnet.

Tabelle 12-31

Vernetzte P-(VFA)-Hydrogele.

Identifikation	HxBxT / cm	Gewicht _{Gels} T ₀ / g	Gewicht _{Gels} nach 34 Tagen / g	Quellung / %
Quellversuch I	1x1x0,4	0,37046	0,6395	72,6
Quellversuch II	1x1x(0,3-0,4)	0,33662	0,5814	72,7
Quellversuch III	1x1x0,3	0,3080	0,5356	73,9

12.20.2. Chemische Resistenz

Zur Untersuchung der chemischen Stabilität wurde der verbleibende Teil der Hydrogelplatte P-(VFA)-Gel 23 verwendet. Diese Gelplatte wurde mit einem Skalpell in ca. 1x1 cm große Stücke geschnitten. Die Gelstücke wurden gewogen und in ein 25 ml Probenglas mit Schraubverschluss zusammen mit ca. 5 g der zu testenden Chemikalie überführt. Die Probengläser wurden verschlossen und lichtgeschützt bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Wochen gelagert. Die sichtbaren Veränderungen der Gelstücke wurden nach einem Tag und nach 3 Wochen detektiert.

Tabelle 12-32

Chemische Resistenz des P-(VFA)-Gel 23.

Chemikalie	Einwaage P-(VFA)-Gel 23 / g	Einwaage Chemikalie / g
H ₂ SO ₄ 95 - 97 %	0,3408	5,1961
HCl 37 %ig	0,2846	5,0082
KOH 20 %ig	0,3716	0,9656
Milli-Q Wasser	0,2776	4,9847
Dimethylsulfoxid	0,2669	5,0224
Ethanol	0,3762	4,7328
Methanol	0,3334	5,0121
2-Propanol	0,1726	4,1231
Diethylether	0,2380	5,0935
Toluol	0,1552	5,0140
Hexan	0,2185	5,0146
Dimethylformamid	0,3233	5,0013
Dichlormethan	0,1542	3,6889
Aceton	0,1707	4,3610
Tetrahydrofuran	0,3585	5,0022
Ethylacetat	0,3114	4,999

12.21. Überprüfung der Messeigenschaften von pH-Elektroden mit Poly-(N-vinylamid)-Gelen

12.21.1. Befüllen der Elektroden mit fließfähigen Hydrogelen

Das jeweilige fließfähige Elektrolyt-Hydrogel wurde nach der allgemeinen Vorschrift (Abschnitt 12.17.1.) polymerisiert. Das Hydrogel wurde in eine 10 ml Spritze überführt und der Elektrodenrohling wurde durch die Nachfüllöffnung mit dem Hydrogel befüllt. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Luftblasen im Gel waren und die Elektrode vollständig befüllt wurde.

12.21.2. Befüllen der Elektroden mit quervernetzten Hydrogelen

Die N-Vinylamidderivate wurden mit N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylacetamid (BNVA) oder N,N'-(1,4-bis-Butylen)-vinylformamid (BVFA) in einer 3,5 mol⁻¹ Kaliumchloridlösung (KCl) zusammen mit dem Initiator 2,2'-Azobis-isobuttersäureamidindichlorid (V-50) gelöst und 45 Minuten mit Argon begast. Diese Reaktionslösung wurde zusammen mit dem eingetauchten Elektrodenrohling mit KPG Diaphragma in einen beheizbaren Vakuumschrank gestellt. Durch das Anlegen des Vakuums wurde der Elektrodeninnerraum der Prozesselektrode evakuiert. Waren nach 3 Minuten keine entweichenden Luftblasen aus dem Elektrodenkörper erkennbar, wurde der

Vakuumschrank mit Argon langsam belüftet. Der vorhandene Unterdruck in den Elektrodenrohrkörpern bewirkte, dass sich diese selbst mit der Monomer/Elektrolytlösung befüllten. Der Vakuumschrank wurde auf Reaktionstemperatur gebracht und die Monomer/Elektrolytlösung über einen Zeitraum von 5 Stunden polymerisiert.

12.21.3. Autoklavierung und Durchführung der Dauerversuche

Die Autoklavierung der Elektroden und die Durchführung der Dauerversuche wurde bei Schott-Instruments GmbH von Herrn Dr. Tauber und Herrn Dr. Lange durchgeführt.

12.21.4. Zusammensetzung der Testelektroden

Die Befüllung der Elektrodenrohrkörper mit den Poly(N-vinylamid)-Elektrolytgelen erfolgte bei Schott-Instruments GmbH nach den in den Abschnitten 12.21.1. und 12.21.2. beschriebenen Prozeduren.

Tabelle 12-33

Befüllte Testelektroden und deren Zusammensetzung.

Identifikation	VFA / w%	MNVA / w%	Quervernetzer Art	/ mol%	V-50 / mol%	dE(diff) / mV	dE(Drift) / mV
Testelektrode 1	9,98	-	-	-	0,198	5	-5
Testelektrode 2	9,98	-	-	-	0,198	5	-5
Testelektrode 3	10,0	-	-	-	0,050	-	-10
Testelektrode 4	5,0	5	-	-	0,098	-	-17
Testelektrode 5	10,0	-	BNVA	1,00	-	-	7
Testelektrode 6	10,0	-	BNVA	1,00	-	-	11
Testelektrode 7	10,0	-	BNVFA	1,19	0,125	20	<5
Testelektrode 8	10,0	-	BNVFA	1,19	0,125	20	<5
Testelektrode 9	8,0	2,0	BNVFA	1,05	0,118	35	10
Testelektrode 10	8,0	2,0	BNVFA	1,00	0,120	35	3
Testelektrode 11	4,1	6,2	BNVFA	0,98	0,117	30	3

Dirk Fischer

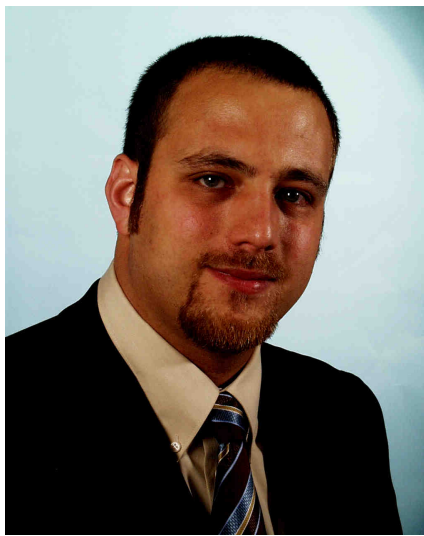
Diplom Chemie-Ingenieur (FH)

Untergasse 19

55296 Harxheim

Telefon: 0176-64611625

E-Mail: fischerd@mpip-mainz.mpg.de



Geburtsdatum 13. April 1979

Geburtsort Mainz

Familienstand ledig

Nationalität deutsch

Ausbildung Diplom Chemie-Ingenieur (FH)

Lebenslauf

Promotion

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz 2003 - 2007
Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Müllen von November 2003 bis September 2007
„N-Vinylamidderivate zur Synthese neuartiger Kern-Schale-Partikel und Hydrogele“

Studium

Qualifikationsstudium zur Promotion, Universität Mainz 2003 – 2005

Diplomstudium: Chemie-Ingenieur (FH), 1999 - 2003
Europa-Fachhochschule-Fresenius Idstein
Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. K. Müllen und Prof. Dr. A. Schmidt
*„Einsatz von oberflächenfunktionalisierten Latexpartikeln zur heterogenen metallocen-
katalysierten Ethylenpolymerisation“*

Berufspraktisches Semester 2001 - 2002
Reagecon, Shannon Free Zone, Shannon, Co. Clare, Irland

Wehrdienst

Sanitäter (8. San. Reg V), Rennerod und Mainz 1998 – 1999

Schule

Integrierte Gesamtschule, Mainz-Bretzenheim 1990 - 1998
Heinrich-Mumbächer-Schule, Mainz-Bretzenheim 1986 - 1990

14. Veröffentlichungen

"Polymerelektrode" Deutsches Patent 102006033564, offen gelegt 2007.

"Self-crosslinking dispersions based on core-shell-nanoparticles." D. Fischer, M. Klapper, R. Dyllick-Brenzinger, K. Müllen; Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 44 (2) 139-151 (2007).

"Functionalized Nanoparticles Based on Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) as Novel Flocculants Agents in Paper Maker industries." D. Fischer, T. Nemnich, M. Klapper, R. Dyllick Brenzinger, K. Müllen; in Bearbeitung.

"Poly(N-vinylamide)-Electrolyte-Hydrogels for pH-Electrodes." D. Fischer, M. Klapper, G. Tauber, M. Lange, K. Müllen; in Bearbeitung.

"Unusual synthesis of functional nanoparticles and their application in catalysis, coatings and nanocomposites." M. Klapper, D. Fischer, C. Naundorf, K. Müller, F. Schwager, V. Khrenov, K.Müllen. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) 47 (2) 967-968 (2006).

"Organic supports for heterogeneous metallocene catalyzed olefin polymerization." M. Klapper, D. Fischer, Y.J. Jang, C. Naundorf, K.Müllen; DECHEMA- Monographie Band 138 275-283 (2004) 8th International Workshop on Polymer Reaction Engineering.

15. Literaturverzeichnis

- 1 T. Dreier, N. Stoeckel, *Nachrichten aus der Chemie* 53 (3) 305-311 (2005).
- 2 Quelle BASF-AG.
- 3 W. Heitz, W. Karppitz, C. Stützel-Bilbao, B. Neumann, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 123 (1) 147-173 (1984).
- 4 J. Rosiak, K. Burczak, W. Pekala, *Radiation Physics and Chemistry* 22 (3-5) 907-915 (1983).
- 5 P. Skelly, B. Tighe, *Polymer* 20 (9) 1051-1052 (1979).
- 6 M. Refojo, F. Leong, *Journal of Membrane Science* 4 (3) 415-426 (1979).
- 7 G. Koßmehl, N. Klaus, H. Schäfer, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 123/124 (1) 241-259 (1984).
- 8 M. Tobin, F. Cerra, J. Steinbach, B. Mookerjee, *Transactions American Society for Artificial Internal Organs* 23 730-731 (1977).
- 9 G. Klomp, H. Hashiguchi, P. Ursell, Y. Takeda, T. Taguchi, W. Dobbelle, *Journal of Biomedical Materials Research* 17 (5) 865-871 (1983).
- 10 C. Gulde, R. Voigt, *Pharmazie* 37 (7) 491-493 (1982).
- 11 V.N. Hasirci, *Journal of Applied Polymer Science* 27 (1) 33-41 (1982).
- 12 S. Hosaka, H. Ozawa, H. Tanzawa, *Journal of Applied Polymer Science* 23 (7) 2089-2098 (1979).
- 13 D. Pedley, B. Tighe, *British Polymer Journal* 11 (3) 130-136 (1979).
- 14 R.A. Paxton, A.M. Al-Jumaily, A.J. Easteal, *Polymer Testing* 22 (4) 371-374 (2003).
- 15 M. Ciobanu, J.P. Wilburn, N.I. Buss, P. Ditavong, D.A. Lowy, *Electroanalysis* 14 (14) 989-997 (2001).
- 16 D. Nakayama, K. Sasaki, M. Watanabe, *Electrochemistry*, 69 (12) 1002-1007 (2001).
- 17 R. Thrier, S. Buschor, H. Bühler, H. Bühler, *EU-Patent* (EP1124132A1).
- 18 W. Vonau, J. Gabel, P. Teichmann, R. Lange *Deutsches Patent* (DE-100 47 825 A1).
- 19 H.J. Brinkmann, H. Bühler *Deutsches Patent* (DE-3405 431 A1).
- 20 J. Brinkmann et al. *US-Patent* (US 4,959,138).
- 21 J. Brinkmann *Deutsches Patent* (DE 3228 647 A1).
- 22 S. Daniel, L. Richard, M. Andrew, E. James, C. Richard *EU-Patent* (EP1087225A2).
- 23 W. Reppe, H. Krzikalla, O. Dornheim (BASF AG) *Deutsches Patent* (DE 877,757) (1939).
- 24 W. Reppe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 601 (1) 81-138 (1956).
- 25 G. Welzel, G. Gerber *Deutsches Patent* (DE 1,088,479) (1959).
- 26 P. Kurtz, H. Disselnkötter, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 764 (1) 69-93 (1973).
- 27 R. K. Pinschmidt, Jr., W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen, *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry* 34 (10) 1885-1905 (1997).
- 28 L. Gu, S. Zhu, A. N. Hrymak, *Journal of Applied Polymer Science* 86 (13) 3412-3419 (2002).
- 29 K. Yamamoto, Y. Imamura, E. Nagatomo, T. Serizawa, Y. Muraoka, M. Akashi; *Journal of Applied Polymer Science* 89 (5) 1277-1283 (2003).
- 30 R. K. Pinschmidt, Jr., W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen, *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry* 34 (10) 1885-1905 (1997).
- 31 Sicherheitsdatenblatt (MSDS) der Firma Sigma-Aldrich.
- 32 Sicherheitsdatenblatt (MSDS) der Firma Acros Organics BVBA.
- 33 Sicherheitsdatenblatt der Firma Merck.
- 34 A. Besaratinia, G.P. Pfeifer *Carcinogenesis* 28 (3) 519-528 (2007).

- 35 S. Kötte, I. Jolk, B. Krebs *Journal für praktische Chemie.*, 342 (1) 1-5 (2000).
- 36 Y.E. Kirsh, K.K. Kalninh, D.V. Pestov, G.V. Shatalov, V.A. Kuznetsov, A.V. Krylov *Russian Journal of Physical Chemistry*. 70 (5) 802-806 (1996).
- 37 L.A. LaPlanche, M.T. Rogers, *Journal of the American Chemical Society* 86 (3) 337-341 (1964).
- 38 N. Kim, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, .M. S. El-Aasser, *Macromolecules* 37 (9) 3180-3187 (2004).
- 39 R. K. Pinschmidt, L.A. Wasowski, G.G. Orphanides, K. Yacoub, *Progress in Organic Coatings* 27 (1-4) 209-218 (1996).
- 40 E. E. Kathmann, L. A. White, and C. L. McCormick; *Macromolecules* 29 (16) 5268-5278 (1996).
- 41 K. Yamamoto, T. Serizawa, Y. Muraoka, M. Akashi; *Macromolecules*, 34 (23) 8014-8020 (2001).
- 42 L. Gu, S. Zhu, A. N. Hrymak, R. H. Pelton, *Macromolecular Rapid Communications* 22 (3) 212-214 (2001).
- 43 C.H.M. Hofman-Caris, *New Journal of Chemistry* 18 (10) 1087-1096 (1994).
- 44 M. Hirose, F. Kadowaki, J.H. Zhou, *Progress in Organic Coatings* 31 (1-2) 157-169 (1997).
- 45 G. Teng, M.D. Soucek, *Polymer* 42 (7) 2849-2862 (2001).
- 46 D. Colombinib, N. Ljungberga, H. Hassandera, O. J. Karlssona, *Polymer* 46 (4) 1295-1308 (2005).
- 47 G.J. Wang, C.S. Kangb, R.G. Jin, *Progress in organic coatings* 50 (1) 55-61 (2004).
- 48 F.M. Huijs, F.F. Vercauteren, G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* 125 (3) 395-400 (2001).
- 49 D.C. Sundberg, Y.G. Durant, *Polymer Reaction Engineering* 11 (3) 379-432 (2003).
- 50 G.A. Vandezande, A. Rudin, *Journal of Coating Technology* 66 (828) 99-108 (1994).
- 51 N. De Baillou, J.C. Voegel, A. Schmitt, *Colloids and Surfaces* 16 (3-4) 271-288 (1985).
- 52 J.D. Aptel, J.C. Voegel, A. Schmitt, *Colloids and Surfaces* 29 (4) 359-371 (1988).
- 53 A.V. Elgersma, L.J.Z. Rob, W. Norde, L. Johannes, *Journal of Colloid and Interface Science* 138 (1) 145-156. (1990).
- 54 T.A. Ruzgas, V.J. Razumas, J.J. Kulys, *Journal of Colloid and Interface Science* 151 (1) 136-143 (1992).
- 55 F.G. Gonzalez, A.M. Rodriguez, R.H. Alvarez, *Colloid & Polymer Science* 272 (3) 352-358 (1994).
- 56 T. Taniguchi, D. Duracher, T. Delair, A. Elaissar C. Pichot *Colloids and surfaces B-Biointerfaces* 29 (1) 53-65 (2003).
- 57 C.F. Leea, T.H. Young, Y.H. Huangc, W.Y. Chiu, *Polymer* 41 (24) 8565-8571 (2000).
- 58 C.K. Riew, A.R. Siebert, R.W. Smith, *Advances in Chemistry Series*, 252 () 33-44 (1996).
- 59 C. Gauthier, A. Guyot, J. Perez, *ACS Symposium Series*, 648, 163-178 (1996).
- 60 L. Dong, Y. T. Yuxian, A.N. Hao Tang, Y. Zhuang, Z. Feng, *European Polymer Journal* 33 (4) 501-503 (1997).
- 61 M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *Journal of Materials Science* 32 (23) 6343-6356 (1997).
- 62 "Wässrige Polymerdispersionen", D. Distler, Ed., Wiley, New York (1999).
- 63 J.W. Kim, J.Y. Kim, K.D. Suh, *Journal of Applied Polymer Science* 63 (12) 1589-1600 (1997).
- 64 J.W. Ha, I.J. Park, S.B. Lee, D.K. Kim, *Macromolecules* 35 (18) 6811-6818 (2002).
- 65 M.S. El-Aasser, R. Hu, V.L. Dimonie, L.H. Sperling, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 153 (1-3) 241-253 (1999).
- 66 C.J. Ferguson, G.T. Russell, R.G. Gibert, *Polymer* 43 (24) 6371-6382 (2002).
- 67 R. Davies, G. A. Schurr, P. Meenan, R. D. Nelson, H. E. Bergna, C. A. S. Brevett, R. H. Goldbaum, *Advanced Materials* 10 (15) 1264-1270 (1998).
- 68 E. Matijevic, in *Fine Particle Science and Technology* (Ed: E. Pelizzetti), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands 1-16 (1996).
- 69 "Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Technology Associated With Their Fabrication and Application", *Mater. Res. Soc. Proc.*, 372 (Eds: D. L. Wilcox, M. Berg, T. Bernat, D. Kellerman, J. K. (Cochran), MRS Pittsburgh, PA (1995).

- 70 S. Lee, A. Rudin, *ACS Symposium Series* 492, 234-254 (1992).
- 71 D.I. Lee, T.J. Ishikawa, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 21 (1) 147-154 (1983).
- 72 S. Muroi, H. Hashimoto, K Hosoi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 22 (6) 1365-1372 (1984).
- 73 V. Dimonie, M.S. El-Aasser, A. Klein and J.W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 22 (9) 2197-2215 (1984).
- 74 T. Min, A. Klein, M.S. El-Aasser, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 21 (10) 2845-2861 (1983).
- 75 M.P. Merkel, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 25 (5) 1219-1233 (1987).
- 76 R. Hu, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science* 64 (6) 1123-1134 (1997).
- 77 J.E. Jonsson, H. Hassander, B. Tornell, *Macromolecules* 27 (7) 1932-1937 (1994).
- 78 G.H. Gao, C. Zhou, H.D. Yang, H. Zhang *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2) 738-744 (2007).
- 79 B. George, S.N. Maiti, I.K. Varma, *Journal of Elastomers and Plastics* 38 (4) 319-331 (2006).
- 80 M.S. Silverstein, Y. Talmon, M. Narkis, *Polymer* 30 (3) 416-424. (1989).
- 81 J. W. Goodwin, J. H. Hearn, R. H Ottewill, *British Polymer Journal* 5 (4) 347-362 (1973).
- 82 J. W. Goodwin, R. M. Ottewill, R. H. Pelton, G. Vianello, D.E. Yetas, *British Polymer Journal* 10 (3), 174-180 (1978).
- 83 D. Fischer, T. Nemnich, M.Klapper, K. Müllen, D. Brenzinger, noch nicht veröffentlichte Daten.
- 84 R.J. Badesso, A.F. Nordquist, R.K. Pinschmidt Jr., D.J. Sagl *American Chemical Society* 118 (3) 489-504 (1996).
- 85 K. Zhao, S. Peiqin, L. Dazhuang, D. Gance, *European Polymer Journal* 40 (1) 89-96 (2004).
- 86 P. Marion, G. Beinert, D. Juhué, J. Lang, *Journal of Applied Polymer Science* 64 (12) 2409-2419 (1997).
- 87 M. B. Joneh, *Dissertation*, Universität Hamburg (2001).
- 88 O.J. Karlsson, H. Hassander, D. Colombini, *Comptes Rendus Chimie* 6 (11-12) 1233-1244 (2003).
- 89 O.J. Karlsson, J.M. Stubbs, R.H. Carrier, D.C. Sundberg, *Polymer Reaction Engineering* 11 (4) 589-625 (2003).
- 90 O.J. Karlsson, J.M. Stubbs, L.E. Karlsson, D.C. Sundberg, *Polymer* 42 (11) 4915-4923 (2001).
- 91 J. Stubbs, O. Karlsson, J.E. Jönsson, E. Sundberg, Y. Durant, *Colloids & Surfaces; A: Physicochemical and Engineering Aspects* 153 (1-3) 255-270 (1999).
- 92 N.M. Ahmad, F. Heatley, P.A. Lovell, *Macromolecules* 31 (1) 2822-2827 (1998).
- 93 D. Britton, F. Heatley, P.A. Lovell, *Macromolecules* 31 (1) 2828-2837 (1998).
- 94 D. Britton, F. Heatley, P.A. Lovell, *Macromolecules* 33 (4) 5048-5052 (2000).
- 95 F. Caruso, *Advanced Materials* 13 (1) 11-22 (2001).
- 96 D. L. Tillier, J. Meuldijk, G. W.H. H., P.M. Frederik, O. Regev, C.E. Koning, *Polymer* 46 (18) 7094-7108 (2005).
- 97 D.S. Li, J. Peng, X.H. Zhang, *Chinese Journal of Polymer Science* 23 (3) 261-264 (2005).
- 98 Y. He, E.S. Daniels, A. Klein, M.S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science* 65 (3) 511-523 (1997).
- 99 M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *Journal of Material Science* 32 (23) 6343-6356 (1997).
- 100 S. Kalele, S. W. Gosavi, J. Urban, S. K. Kulkarni, *Current Science* 91 (8) 1038-1052 (2006).
- 101 M. Ballauff, *Macromolecular Chemistry and Physics* 204 (2) 220-234 (2003).
- 102 F. Seto, Y. Muraoka, T. Kagi, A. Kishida, M. Akashi, *Journal of Applied Polymer Science* 72 (12) 1583-1587 (1999).
- 103 T. Meyer, S. Spange, S. Hesse, C. Jäger, C. Bellmann, *Macromolecular Chemistry and Physics* 204 (4) 725-732 (2003).

- 104 P.C. de Oliveira, A.M. de Oliveira, A. Garcia, J.C. de Souza Barboza, C.A. de Carvalho Zavaglia,
A.M. dos Santos, *European Polymer Journal* 41 (8) 1883-1892 (2005).
- 105 D.C. Sundberg, M.R. Muscato, *Journal of Applied Polymer Science* 41 (7-8) 1425-1442 (1990).
- 106 Y.C. Chen, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science* 42 (4) 1049-1063
(1991).
- 107 H.N. Hipps, G.W. Poehlein, F.J. Schork, *Polymer Reaction and Engineering* 9 (2) 135-160 (2001).
- 108 K. Zhao, P. Sun, D. Liu, L. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* 92 (5) 3144-3152, (2004).
- 109 N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, N. Nagayama,
Langmuir 8 (12) 3183-3190 (1992).
- 110 J. Feng, M.A. Winnik, R.P. Shivers, B. Clubb, *Macromolecules* 28 (23) 7671-7683 (1995).
- 111 E. Adachi, A.S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* 11 (4) 1057-1060 (1995).
- 112 J.L. Keddie, *Materials Science and Engineering R: Reports* 21 (3) 101-170 (1997).
- 113 „Film Formation in Waterborne Coatings“, *ACS Symposium Series* 648 (1996).
- 114 G.H. Gao, J.S. Zhang, H.D. Yang, C. Zhou, H. Zhang, *Polymer International* 55 (11) 1215-1221
(2006).
- 115 C. Nakason, A. Kaesaman, N. Yimwan, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (1) 68-75 (2003).
- 116 T.T.B. Pham, C.M. Fellows, R.G. Gilbert, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 42
(14) 3404-3416 (2004).
- 117 J. Peng, M.L. Wang, J.L. Qiao, G. Wei, *Radiation Physics and Chemistry* 72 (6) 739-743 (2005).
- 118 J.Y. Qian, R.A. Pearson, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science* 58 (2)
439-448 (1995).
- 119 J.Q. Zhao, H.G. Yuan, Z.R. Pan, *Journal of Applied Polymer Science* 53 (11) 1447-1452 (1994).
- 120 S. Sohn, S.; Kim, S. Il Hong, *Journal of Applied Polymer Science* 61 (8) 1259-1264 (1996).
- 121 P.W. Allen, C.L.M. Aurey, C.G. Moore, J. Scanlan, *Journal of Polymer Science* 36 (130) 55-76 (1959).
- 122 P.C. Oliveira, A. Guimaraes, J.Y. Cavaille, L. Chazeau, R.G. Gilbert, A.M. Santos, *Polymer* 46 (4)
1105-1111 (2005).
- 123 L. Thiraphattaraphun, S. Kiatkamjornwong, P. Prasassarakich, S. Damronglerd, *Journal of
Applied Polymer Science* 81 (2) 428-439 (2001).
- 124 C. Nakason, A. Kaesaman, N. Yimwan, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (1) 68-75 (2003).
- 125 H. Sato, K. Takebayashi, Y. Tanaka, *Macromolecules* 20 (10) 2418-2423 (1987).
- 126 S. Bushimata, T. Sugiyama, C. Hashimoto Y. Tanaka, *Rubber Chemistry and Technology* 72 (5)
844-853 (1999).
- 127 A. Guyot, F. Chu, M. Schneider, C. Graillat, T.F. McKenna, *Progress in Polymer Science* 27 (8)
1573-1615 (2002).
- 128 Y. Hatate, Y. Uemura, K. Ijichi, Y. Kato, T. Hano, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 28 (6)
656-659 (1995).
- 129 T. Serizawa, K. Taniguchi, M. Akashi; *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering
Aspects* 169 (1-3) 95-105 (2000).
- 130 A. XU, B. Timmons, R. Pelton, *Colloid & Polymer Science* 282 (3) 256-263 (2004).
- 131 Iwhan Cho, K.W. Lee, *Journal of Polymer Science* 30 (5) 1903-1926 (1985).
- 132 S.A. Dai, C.P. Chen, C.C. Lin, C.C. Chang, T.M. Wu, W.C. Su, H.L. Chang, R.J. Jeng,
Macromolecular Materials and Engineering 291 (4) 395-404 (2006).
- 133 J. Hartikainen, O. Lehtonen, T. Harmia, M. Lindner, S. Valkama, J. Ruokolainen, K. Friedrich,
Chemistry of Materials 16 (16) 3032-3039 (2004).
- 134 W. Kunz, J. Henle and B. W. Ninham F. Hofmeister's historical papers, *Current Opinion in
Colloid & Interface Science* 9 (1-2) 19-37 (2004).
- 135 H. Binder, O. Zschörnig, *Chemistry and Physics of Lipids* 115 (1-2) 39-61 (2002).
- 136 H. C. Anselm Horn, T. Clark *Journal of the American Chemical Society* 125 (9) 2809-2816 (2003).

- 137 K. Vyakaranam, J. B. Barbour, J. Michl *Journal of the American Chemical Society* 128 (17) 5610-5611 (2006).
- 138 T. Clark, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (24) 1774-1776 (1986)
- 139 K. Vyakaranam, J. B. Barbour, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* 128 (17) 5610-5611 (2006).
- 140 T. Clark, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (24) 1774-1776 (1986).
- 141 H. Cölfen, M. Antonietti, *Advances in Polymer Science* 150 67-187 (2000).
- 142 Interne Information der BASF-AG Ludwigshafen
- 143 A.W. Klein, *Biotechnology Advances* 16 (5-6) 899-912 (1998).
- 144 J. Gigac, V. Kuna, J. Schwartz, *Tappi Journal* 78 (2) 162-167 (1995).
- 145 A. Chaudhary, L.K. Gupta, J.K. Gupta, U.C. Banerjee, *Biotechnology Advances* 16 (5-6) 899-912 (1998).
- 146 O.J. Rojas, M.A. Hubbe, *Journal of Dispersion Science and Technology* 25 (6) 713-732 (2004).
- 147 H. Tanaka, *Mokuzai Gakkaishi* 42 (11) 1035-1041 (1996).
- 148 R.J. Kerekes, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 21 (5) 598-612 (2006).
- 149 J. Weigl, R. Grenz, M. Kästner, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 118 (3) 109-118 (1990).
- 150 R. Stratton, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 4 (2) 104-112 (1989).
- 151 C. Gaiolas, M.S. Silva, A.P. Costa, M.N. Belgacem, *Tappi Journal* 5 (6) 3-8 (2006).
- 152 E.S.A. El-Sayed, M.F. Hesham, H. El-Saied, *Pigment & Resin Technology* 34 (2) 88-93 (2005).
- 153 N.K. Bhardwaj, S. Kumar, P.K. Bajpai, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 260 (1-3) 245-250 (2005).
- 154 F. Linhart, W. Auhorn, *Das Papier* 46 (10A) V38-V45 (1992).
- 155 M. Cadotte, M.E. Tellier, A. Blanco, E. Fuente, T.G.M. van de Ven, J. Paris, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 85 (2) 240-248 (2007).
- 156 T. Picaro, T.G.M. Vandeven, *Journal of Pulp and Paper Science* 21 (1) J13-J18 (1995).
- 157 T. Kitaoka, H. Yamamoto, R. Nishino, H. Tanaka, *Sen-I Gakkaishi* 57 (7) 212-219 (2001).
- 158 Linhart, F.; Horn, D.; Eisenlauer, J.; Hemel, R. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 115 (8) 331-338 (1987).
- 159 Vortrag Dr. Rainer Dyllick-Brenzinger, BASF-AG (2004).
- 160 U. Beck, F. Müller, J.W.S. Goossens, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 105 (11/12) 391-398 (1977).
- 161 D. Eklund, T. Lindström, "Paper chemistry- An introduction." *DT Paperscience publications, Finnland*, 145-179 (1991).
- 162 Hollemann, Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, 877-880, de Gruyter, Berlin (1985).
- 163 P. Müller, E. Gruber, W. Schempp, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 127 (7) 460-465 (1999).
- 164 P. Müller, *Dissertation* Universität Darmstadt (2001).
- 165 B.U. Cho, G. Garnier, T.G.M. van de Ven, M. Perrier, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 287 (1-3) 117-125 (2006).
- 166 H. Tanaka, A. Swerin, L. Ödberg, *Tappi Journal* 76 (5) 157-163 (1993).
- 167 U. Beck, F. Müller, J. Goossens, W.S. Rohloff, E.H. Tretter, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 105 (11/12) 391-398 (1977).
- 168 C. Negro, E. Fuente, L.M. Sanchez, A. Blanco, J. Tijero, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (20) 6672-6678 (2006).
- 169 Y. Mei, C. Abetz, O. Birkert, V. Schadler, R.J. Leyrer, M. Ballauff, *Journal of Applied Polymer Science* 102 (1) 233-241 (2006).
- 170 Linhart, F.: Retention, PTS- Seminar „Grundlagen der Chemie für Papieringenieure, Kapitel 7.1-7.38 (1992).

- 171 P. Muller, E. Gruber, W. Schempp, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 127 (7) 460-465 (1999).
- 172 P. Muller, E. Gruber, W. Schempp, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 129 (1-2) 36 (2001).
- 173 J. Jarnstrom, B. Granqvist, M. Jarn M, C.M. Tag, J.B. Rosenholm, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 294 (1-3) 46-55 (2007).
- 174 C.J. Ridgway, P.A.C. Gane, *Journal of Dispersion Science and Technology* 25 (4) 469-480 (2004).
- 175 T. Muck, A. Hladnik, *JPC-Journal of Planar Chromatography Modern TLC* 16 (2) 154-159 (2003).
- 176 A. Peters, P. Honen, A. Overbeek, S. Griffioen, T. Annable, *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions* 84 (4) 249-253 (2001).
- 177 R. J. Esser, J.E. Devona, D.E. Setzke, *Progress in Organic Coatings* 36(1-2) 45-52 (1999).
- 178 C. Pichot, *Makromolekulare Chemie; Macromolecular. Symposia* 35 (6) 327-347 (1990).
- 179 J.L. Gardon, *ACS Symposium Series* 663, 27-43 (1997).
- 180 D.I. Lee, *Polymer* 46 (4) 1287-1293 (2005).
- 181 Cahill, J., Keegel, T., Dharmage, S., Nugriaty, D. and Nixon, R. *Contact Dermatitis* 52 (3) 147-153 (2005).
- 182 V.Castelvetto, C. De Vita, G. Giannini, M. Malvaldi, *Macromolecular Symposia* 226 (1) 289-302 (2005).
- 183 T.Y. Guo, C. Xi, G.J. Hao, M. Song, B.H. Zhang, *Advances in Polymer Technology* 24 (4) 288-295 (2005).
- 184 F.M. Moghaddam, M. Mohammadi, A. Hosseinnia, *Synthetic Communications* 30 (4) 643-650 (2000).
- 185 B.N. Naidu, W.Y. Li, M.E. Sorenson, T.P. Connolly, J.A. Wichtowski, Y.H. Zhang, O.K. Kim, J.D. Matiskella, K.S. Lam, J.J. Bronson, Y. Ueda, *Tetrahedron Letters* 45 (5) 1059-1063 (2004).
- 186 B.N. Naidu, W.Y. Li, M.E. Sorenson, T.P. Connolly, J.A. Wichtowski, Y.H. Zhang, O.K. Kim, J.D. Matiskella, K.S. Lam, J.J. Bronson, Y. Ueda, *Tetrahedron Letters* 45 (17) 3531-3531 (2004).
- 187 F. Toda, H. Takumi, M. Nagami, K. Tanaka, *Heterocycles* 47 (1) 469-479 (1998).
- 188 C. Wang, F. Chu, C. Graillat, A. Guyot, C. Gauthier, *Polymers for Advanced Technologies* 16 (2-3) 139-145 (2005).
- 189 Z.H. Chen, L. Christensen, J.R. Dahn, *Journal of Applied Polymer Science* 90 (7) 1891-1899 (2003).
- 190 J. Wang, V.M. Ugaz, *Electrophoresis* 27 (17) 3349-3358 (2006).
- 191 D.M. Heuer, C.L. Yuan, S. Saha, L.A. Archer, *Electrophoresis* 26 (1) 64-70 (2005).
- 192 C.W. Kan, E.A.S. Doherty, A.E. Barron, *Electrophoresis* 24 (24) 4161-4169 (2003).
- 193 D.M. Heuer, S. Saha, L.A. Archer, *Biopolymers* 70 (4) 471-481 (2003).
- 194 G.M. Buendia, S.J. Mitchell, P.A. Rikvold, *Physical Review E* 66 (4) Art. No. 046119 Part 2, (2002).
- 195 M. Oh-Ishi, T. Maeda, *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 849 (1-2) 211-222 (2007).
- 196 A.E. Barron, H.W. Blanch, D.S. Soane, *Electrophoresis* 15 (5) 597-615 (1994).
- 197 K. Aizawa, *Polymers for Advanced Technologies* 11 (8-12) 481-487 (2000).
- 198 S. Menchen, B. Johnson, M.A. Winnik, B. Xu, *Electrophoresis* 17 (9): 1451-1459 (1996).
- 199 M. De Nobili, G. Bragato, A. Mori, *Journal of Chromatography A* 863 (2) 195-204 (1999).
- 200 R.K. Pinschmidt L.A. Wasowski, G.G. Orphanides, K. Yacoub *Progress in Organic Coatings* 27 (1-4) 209-218 (1996).
- 201 E.E. Kathmann, L.A. White, C.L. McCormick, *Macromolecules*, 29 (16) 5268-5272 (1996).
- 202 K. Suwa, *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry* 35 (16) 3377-3384 (1997).
- 203 M. Fineman, S. Ross, *Journal of Applied Polymer Science* 5 (2) 259-262 (1950).
- 204 A. Myers, J. Bourn, B. Brynne, *Journal of Biological Education* 40 (1): 38-42 (2005).
- 205 M. Jurkiewicz, M. delValle, S. Alegret, E. MartinezFabregas, *Analytica Chimica Acta* 327 (3) 243-251 (1996).
- 206 Wissenswertes über die pH-Messung, Informationsmaterial Schott instruments
- 207 L.Gu, S.Zuh, A.N. Hrymak, R.H. Pelton, *Polymer* 42 (7) 3077-3086 (2001).

- 208 www.schottinstruments.com/fileadmin/download/produktinfo/prozesselektroden/6_steamline-d.pdf
- 209 www.schottinstruments.com/fileadmin/download/produktinfo/prozesselektroden/chemie/1_prozesselektroden08.pdf