

Synthese und Eigenschaften von amphipolaren Copolymeren und Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung mit Titandioxid

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Heike Arndt

aus Hechingen

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach

Mitberichter: Prof. Dr. W. Oppermann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 2002

Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart

2002

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Claus D. Eisenbach danke ich, daß er mir dieses interessante und abwechslungsreiche Thema zur Bearbeitung überlassen hat und mir beratend zur Seite stand.

Den Herren Prof. Dr. W. Oppermann und Prof. Dr. E. Roduner danke ich für ihre Tätigkeit als Mitberichter.

Bei Dr. Klaus Dirnberger und Dr. Thadeus Schauer bedanke ich mich für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und Anregungen sowie die Durchsicht des Manuskriptes.

Herrn Prof. Wolfgang H. Meyer und Herrn Dr. David Collins vom MPI für Polymerforschung in Mainz danke ich für die gute Zusammenarbeit und anregende Diskussionen.

Frau O. Buresch vom MPI für Festkörperforschung war so freundlich, für mich die ICP-Analysen durchzuführen; danke.

Für die TEM-Aufnahmen bedanke ich mich bei Herrn P. Kopold und Herrn W. Sigle vom MPI für Metallforschung in Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e.V. sowie des Instituts für Angewandte Makromolekulare Chemie, die mir bei allen großen und kleinen Anliegen stets freundlich und tatkräftig geholfen haben.

Yang Zou danke ich für die gegenseitige Hilfe und zahlreiche Diskussionen. Ich wünsche Dir für Deine Zukunft alles Gute!

Besonderer Dank gilt Christian Schaller für seine ständige Hilfsbereitschaft und endlose Diskussionen, die sich nicht nur auf fachliche Probleme beschränkten...

Ganz besonders möchte ich noch Monika Raible danken. Danke, daß Du vor allem während meines Zusammenschreibens so viele kleine und großen Aufgaben für mich erledigt hast, obwohl Du teilweise selbst genug Ärger am Hals hattest.

Danke! Danke! Danke!

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei Birgit Arndt und Marcus Wagner, die sich stets mein Gejammer anhören mußten und dies mit mehr oder weniger Langmut ertragen haben.

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbst verfaßt und ich habe dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Stuttgart, den 15. Mai 2002

Heike Arndt

Lebenslauf

Name: Heike Arndt
Geburtsdatum und -ort: 22. Juli 1971 in Hechingen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:
1978 bis 1982: Grundschule in Stuttgart
1982 bis 1991: Gymnasium in Stuttgart
Juni 1991: Allgemeine Hochschulreife

Studium:
Oktober 1991: Aufnahme des Studiums im Studiengang Diplom-Chemie an der Universität Stuttgart
Februar 1994: Diplomvorprüfung
Juli 1997: Diplomprüfung
Aug. 1997 bis Feb. 1998: Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart mit dem Thema „Synthese und Eigenschaften von Polymeren mit Poly(ethylenoxid)-Blöcken zur Pigmentmodifizierung“
April 1998 bis März 2001: Anfertigung der Dissertation am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart mit dem Thema „Synthese und Eigenschaften von amphipolaren Copolymeren und Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung mit Titandioxid“

Seit September 2001: Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Neue Materialien in Saarbrücken

Inhalt

Danksagung	I
Erklärung	III
Lebenslauf	IV
Inhalt	V
Verwendete Abkürzungen und Zeichen	XI
1 Einleitung	1
1.1 Stabilisierung von Pigmentdispersionen	1
1.2 Amphipolare Copolymere als Pigmentstabilisatoren	4
1.3 Elektrische Doppelschicht und Zetapotential	4
1.4 Einflußgrößen bei der Adsorption von Polymeren und deren Stabilisierungswirkung	8
1.4.1 Einfluß des Substrates.....	8
1.4.2 Einfluß des Lösungsmittels.....	9
1.4.2.1 Selektivität des Lösungsmittels.....	9
1.4.2.2 Wäßrige Medien	10
1.4.3 Einfluß der adsorbierenden Polymeren	14
1.4.3.1 Einfluß des Molekulargewichts	14
1.4.3.2 Einfluß der Molekülarchitektur	15
1.4.3.3 Einfluß der Polymerzusammensetzung	16
2 Zielsetzung der Arbeit und Lösungsweg	19
3 Syntheseansätze	25
3.1 Syntheseansatz für Blockcopolymere	25
3.2 Syntheseansatz für statistische Copolymere	26
3.3 Syntheseansatz für Pfropfcopolymere	28
4 Synthese und Charakterisierung der amphipolaren Copolymeren	31
4.1 Zweiblockcopolymere	31
4.1.1 Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure).....	31
4.1.1.1 Synthese von Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure)	31
4.1.1.2 Charakterisierung von Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure)	33
4.1.1.2.1 Herstellerangaben	33

4.1.1.2.2 Eigene Analysen.....	34
4.1.2 Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat).....	42
4.1.2.1 Synthese von Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat).....	42
4.1.2.2 Charakterisierung von Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat).....	42
4.1.2.2.1 Herstellerangaben.....	42
4.1.2.2.2 Eigene Analysen.....	43
4.1.3 Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat-co-methacrylsäure).....	49
4.1.3.1 Synthese von Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat-co-methacrylsäure).....	49
4.1.3.2 Charakterisierung von angestrebten Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat-co-methacrylsäure).....	51
4.1.3.2.1 Bestimmung des mittleren Molekulargewichts und Copolymerzusammensetzung.....	51
4.1.3.2.2 Sequenzlängenverteilung und mittlere Sequenzlänge.....	53
4.2 Statistische Copolymere.....	55
4.2.1 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses bei der radikalischen Copolymerisation von MMA und ^t BuMA.....	55
4.2.2 Einsatz von Mercaptanen zur Steuerung des Molekulargewichts.....	60
4.2.3 Synthese von angestrebten Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren.....	66
4.2.4 Charakterisierung von angestrebten Poly(methylmethacrylat-stat- ^t butylmethacrylat) PMMA-stat-P ^t BuMA Precursorpolymeren.....	67
4.2.4.1 Copolymerzusammensetzung.....	67
4.2.4.2 Mittleres Molekulargewicht.....	70
4.2.5 Charakterisierung von angestrebten Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren.....	72
4.2.5.1 Copolymerzusammensetzung und mittleres Molekulargewicht.....	72
4.2.5.2 Sequenzlängenverteilung und mittlere Sequenzlänge.....	74
4.3 Poly(methacrylsäure).....	76
4.3.1 Synthese von PMAA.....	76
4.3.2 Charakterisierung von PMAA.....	77
4.4 Pfropfcopolymere.....	79
4.4.1 Syntheserouten für Poly(methylmethacrylat) PMMA-Makromonomere.....	79
4.4.2 Synthese von PMMA-Makromonomeren nach Syntheseroute A.....	81
4.4.2.1 Abhängigkeit des Molekulargewichts von der eingesetzten Mercaptoethanolmenge.....	81
4.4.2.2 Synthese von oligomerem PMMA-OH.....	85
4.4.2.3 Charakterisierung von PMMA-OH Oligomeren.....	85
4.4.2.3.1 NMR-Spektroskopie.....	85
4.4.2.3.2 Gaschromatographie.....	87
4.4.2.3.3 Gelpermeationschromatographie.....	88
4.4.2.4 Umsetzung von PMMA-OH zu Makromonomeren.....	94
4.4.3 Synthese von PMMA-Makromonomeren nach Syntheseroute B.....	96
4.4.3.1 Abhängigkeit des Molekulargewichts von der eingesetzten Mercaptoessigsäuremenge.....	96
4.4.3.2 Synthese von oligomeren PMMA-COOH.....	100
4.4.3.3 Charakterisierung von PMMA-COOH Oligomeren.....	100
4.4.3.3.1 NMR-Spektroskopie.....	100
4.4.3.3.2 Gaschromatographie.....	102

4.4.3.3.3 Gelpermeationschromatographie	103
4.4.3.4 Umsetzung von PMMA-COOH zu Makromonomeren	109
4.4.3.5 Charakterisierung von PMMA-GMA-Makromonomeren	110
4.4.3.5.1 ¹ H-NMR-Spektroskopie	110
4.4.3.5.2 Gelpermeationschromatographie	111
4.4.3.5.3 Hydrolysebeständigkeit von PMMA-GMA-Makromonomeren.....	117
4.4.3.6 Copolymerisation von PMMA-GMA-Makromonomeren mit MAA zu Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMAA	119
4.4.3.7 Charakterisierung von Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA.....	121
5 Löslichkeitsverhalten der amphipolaren Copolymeren in Wasser	126
5.1 Löslichkeitsverhalten von PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymer (Handelsprodukt) in Wasser	126
5.2 Löslichkeitsverhalten von PMMA-block-PMAA aus vollständiger Hydrolyse von PMMA-block-P^tBuMA in Wasser	128
5.3 Löslichkeitsverhalten PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) in Abhängigkeit des Hydrolysegrades	128
5.4 Löslichkeitsverhalten von statistischen Copolymeren PMMA-stat-PMAA in Wasser	131
5.5 Löslichkeitsverhalten von Poly(methacrylsäure) PMAA in Wasser	134
6. Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung	135
6.1 Untersuchte amphipolare Copolymeren	136
6.1.1 Anforderungen bezüglich der Löslichkeit und des Löslichkeitsverhaltens	136
6.1.2 Auswahl der amphipolaren Copolymeren	137
6.2 Auswahl und Charakterisierung der Titandioxid-Pigmente	140
6.3 Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung mittels FT-IR Spektroskopie in diffuser Reflektion	144
6.3.1 Grundlagen der DRIFT-Spektroskopie	144
6.3.2 DRIFT-Spektroskopische Untersuchungen	145
6.4 Adsorptionsuntersuchungen mittels ESA.....	150
6.4.1 Grundlagen und Meßprinzip der Elektrokinetischen Schallamplitude (ESA)	150
6.4.2 Einfluß der Polymeradsorption auf das ESA-Signal und dynamische Mobilität	154
6.4.3 Experimentelle Parameter bei ESA-Untersuchungen	155
6.4.4 Kinetische Adsorptionsuntersuchungen mittels ESA	159
6.4.5 pH-Abhängigkeit der dynamischen Mobilität von polymermodifizierten TiO ₂ -Dispersionen.....	164
6.4.6 Thermodynamische Adsorptionsuntersuchungen mittels ESA	168

6.4.6.1 Interpretation und Diskussion der „Quasi“-Adsorptionsisothermen im Hinblick auf die Copolymerzusammensetzung	170
6.4.6.2 Interpretation und Diskussion der „Quasi“-Adsorptionsisothermen im Hinblick auf die Molekülarchitektur.....	173
6.4.6.3 Interpretation und Diskussion der „Quasi“-Adsorptionsisothermen in Hinblick auf unterschiedliche Pigmentoberflächen.....	181
6.4.6.4 Bestimmung von Sättigungskonzentrationen.....	182
6.4.7 pH-Abhängigkeit der Polymeradsorption am Beispiel von PMAA.....	190
6.4.7.1 Einfluß der Oberflächenladung	191
6.4.7.2 Einfluß von Polymerladung und Konformation.....	192
6.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	197
6.6 Sedimentationsanalysen.....	199
7 Zusammenfassung.....	205
8 Summary	213
9 Experimenteller Teil	226
9.1 Methoden und Geräte.....	226
9.1.1 NMR-Spektroskopie.....	226
9.1.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)	226
9.1.3. Potentiometrie	227
9.1.4 Gaschromatographie (GC)	227
9.1.5 Oberflächenspannungsmessung	228
9.1.6 Herstellung von Pigmentdispersionen	228
9.1.7 Fourier Transform Infrarot Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFT).....	228
9.1.8 Elektrokinetische Schallamplitude (ESA).....	229
9.1.9 Depletions-Messungen	229
9.1.10 Sedimentationsanalysen.....	230
9.1.11 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	230
9.2 Reagentien und Lösungsmittel	230
9.3 Beschreibung der Versuche zu Synthesen	235
9.3.1 Zweiblockcopolymeren	236
9.3.1.1 Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) PMMA-block-PMAA.....	236
9.3.1.2 Poly(methylmethacrylat-block- ^t butylmethacrylat) PMMA-block-P ^t BuMA.....	237
9.3.1.3 Vollständige Hydrolyse von PMMA-block-P ^t BuMA zu PMMA-block-PMAA.....	237
9.3.1.4 Poly(methylmethacrylat-block-(^t butylmethacrylat-co-methacrylsäure) PMMA-block-(P ^t BuMA-co-PMAA).....	238
9.3.2 Statistische Copolymeren	239
9.3.2.1 Copolymerisation von MMA und ^t BuMA unter Variation des Monomerverhältnisses.....	239
9.3.2.2 Polymerisation von MMA unter Verwendung verschiedener Mercaptane und Mercaptanmengen	240
9.3.2.3 Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren	243
9.3.3 Poly(methacrylsäure) PMAA.....	245

9.3.4 PMMA-Makromomere nach Syntheseroute A	246
9.3.4.1 Polymerisation von MMA unter Variation der Mercaptoethanolmenge	246
9.3.4.2 Oligomeres Poly(methylmethacrylat) PMMA-OH.....	247
9.3.4.3 Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäurechlorid.....	248
9.3.4.4 Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäure	249
9.3.5 PMMA-Makromomere nach Syntheseroute B	251
9.3.5.1 Polymerisation von MMA unter Variation der Mercptoessigsäuremenge.....	251
9.3.5.2 Oligomeres Poly(methylmethacrylat) PMMA-COOH	252
9.3.5.3 Umsetzung von PMMA-COOH mit Glycidylmethacrylat zu PMMA-GMA-Makromomeren	253
9.3.5.4 Hydrolyse von PMMA-GMA-Makromonomer.....	254
9.3.6 Poly(methylmethacrylat-graft-methacrylsäure) PMMA-graft-PMMA.....	254
9.3.7 Modellverbindungen	256
9.3.7.1 3-(2-Hydroxyethylsulfanyl)-2-methyl-propionsäuremethylester modPMMA-OH	256
9.3.7.2 3-Methoxycarbonylmethylsulfanyl-2-methyl-propionsäuremethylester modPMMA-COOCH ₃	257
9.3.8 Diazomethan	259
9.3.9 Veresterung mit Diazomethan	259
10 Literatur	260

Verwendete Abkürzungen und Zeichen

A:	Apparatekonstante (ESA)
a:	Monomerverhältnis in Monomermischung
a:	Partikelradius
Abb.:	Abbildung
AIBN:	α, α' -Azo-bis-isobutyronitril
b:	breit (NMR)
^t Bu:	^t Butyl
^t BuMA:	^t Butylmethacrylat
BzSH:	Benzylmercaptan
c:	Konzentration
cm:	Zentimeter
CMC:	kritische Micellkonzentration
C _S :	Sättigungskonzentration
d:	Dicke der diffusen Schicht
d:	Dublett (NMR)
<i>d</i> :	Partikeldurchmesser
d:	Tag
DCC:	Dicyclohexylcarbodiimid
DLVO:	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DMAP:	4,4'-Dimethylaminopyridin
DMLA:	N,N-Dimethylaurylamin
DRIFT:	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
E:	elektrische Feldstärke
e:	Elementarladung
e:	Euler'sche Zahl
ESA:	Elektrokinetische Schallamplitude
g:	Gramm
G:	Trägheitsterm
ΔG_{ei} :	elektrostatistische freie Energie
Gew.-%:	Gewichtsprozent
GMA:	Glycidylmethacrylat
GPC:	Gelpermeationschromatographie
h:	Sedimentationshöhe
h:	Stunde
HC:	Hydrochinon
HCl konz.:	konzentrierte Salzsäure
HOEtSH:	Mercaptoethanol
I:	Ionenstärke
I:	Signalintensität
IEP:	isoelektrischer Punkt
k:	Boltzmann-Konstante
K:	Grad Kelvin
K ₀ :	Dissoziationskonstante für $\alpha = 0$
K _ü :	Übertragungskonstante
K _{α} :	scheinbare Dissoziationskonstante
l:	Liter
m:	Multipllett (NMR)
m(a):	Massenfraktion
M:	Molekulargewicht

MAA:	Methacrylsäure	
MAC:	Methacrylsäurechlorid	
MES:	Mercaptoessigsäure	
mg:	Milligramm	
[M _i]:	Monomerkonzentration in Monomermischung	
m _i :	Monomerkonzentration im Copolymer	
mS:	Millisiemens	
min:	Minute	
ml:	Milliliter	
mm:	Millimeter	
MMA:	Methylmethacrylat	
M _n :	Zahlenmittel des Molekulargewichts	
mol:	Mol	
mol-%	Molprozent	
M _w :	Gewichtsmittel des Molekulargewichts	
n:	experimentelle Konstante	
N _A :	Avogadro-Zahl	
NEt ₃ :	Triethylamin	
nm:	Nanometer	
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance	
P:	Druckwellenamplitude	
PAA:	Poly(acrylsäure)	
P ^t BuMA:	Poly(^t butylmethacrylat)	
PMAA:	Poly(methacrylsäure)	
PMMA:	Poly(methylmethacrylat)	
P _n :	Polymerisationsgrad	
Polym.:	Polymerisation	
ppm:	parts per million	
R:	allgemeine Gaskonstante	
rad.:	radikalisch	
R _f :	Retentionsfaktor	
r _i :	Copolymerisationsparameter	
rpm:	rounds per minute	α: Dissoziationsgrad
[S]:	Reglerkonzentration	Γ, Γ _{max} : adsorbierte Menge
S:	Scherebene	δ: chemische Verschiebung
s:	Singulett (NMR)	ε: Dielektrizitätskonstante
T:	Temperatur	φ: Volumenfraktion
t:	Triplett (NMR)	η: Viskosität
t:	Zeit	κ: Debye-Hückel-Parameter
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie	μ _D , μ _{D,0} : dynamische Mobilität
THF:	Tetrahydrofuran	ω: Frequenz
TMS:	Tetramethylsilan	ν: Frequenz
TsOH:	p-Toluolsulfonsäure	ρ: Dichte
V:	Geschwindigkeitsamplitude	σ: Oberflächenspannung
z:	Ionenwertigkeit	ζ: Zetapotential

1 Einleitung

1.1 Stabilisierung von Pigmentdispersionen

Bei der Herstellung von Pigmentdispersionen, -pasten und pigmentierten Beschichtungen wird ein möglichst hoher Dispersionsgrad angestrebt, um die farb- und glanzgebenden sowie deckenden Eigenschaften der Pigmente nutzen zu können. Die Stabilisierung von Pigmentdispersionen, d.h. die Verhinderung einer Flockulation der Partikel, ist daher eine Voraussetzung um optimale Beschichtungseigenschaften zu erzielen.

Die Stabilität einer Pigmentdispersion hängt in erster Linie von den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ab. Ist die Wechselwirkung anziehend, kommt es zwangsläufig zur Aggregation der Partikel und somit zur Flockulation. Ist die Partikel/Partikel-Wechselwirkung abstoßend, ist die Dispersion stabil. Um stabile Dispersionen zu erhalten, müssen demnach zwischen den Partikeln genügend hohe Abstoßungskräfte erzeugt werden. Die Stabilisierung von Pigmentdispersionen kann durch elektrostatische, sterische und elektrosterische Mechanismen sowie auch durch die sog. Verarmungsstabilisierung erfolgen [1,2,3,4]. In Abb.1 sind die verschiedenen Möglichkeiten zur Pigmentstabilisierung dargestellt.

Bei der elektrostatischen Stabilisierung, welche vor allem in wäßrigen Dispergiermedien angewendet wird, spielen die elektrische Ladung und die elektrische Doppelschicht (s. Kapitel 1.3) an der Partikeloberfläche eine entscheidende Rolle. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln und der Mechanismus der elektrostatischen Stabilisierung von Pigmenten wird durch die Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) beschrieben [1,2,5]. Die Stabilität von Dispersionen wird hier als Funktion der Resultierenden aus stabilisierender elektrostatischer Abstoßung und destabilisierender Van-der-Waals-Anziehung beschrieben. Nach der DLVO-Theorie ergibt sich eine effiziente Abstoßung der Partikel, wenn diese entsprechend hoch und gleichnamig geladen sind, wobei die Partikel gleichzeitig über eine möglichst ausgedehnte elektrische Doppelschicht (s. Kapitel 1.3) verfügen müssen, um die Van-der-Waals-Anziehung zu verhindern.

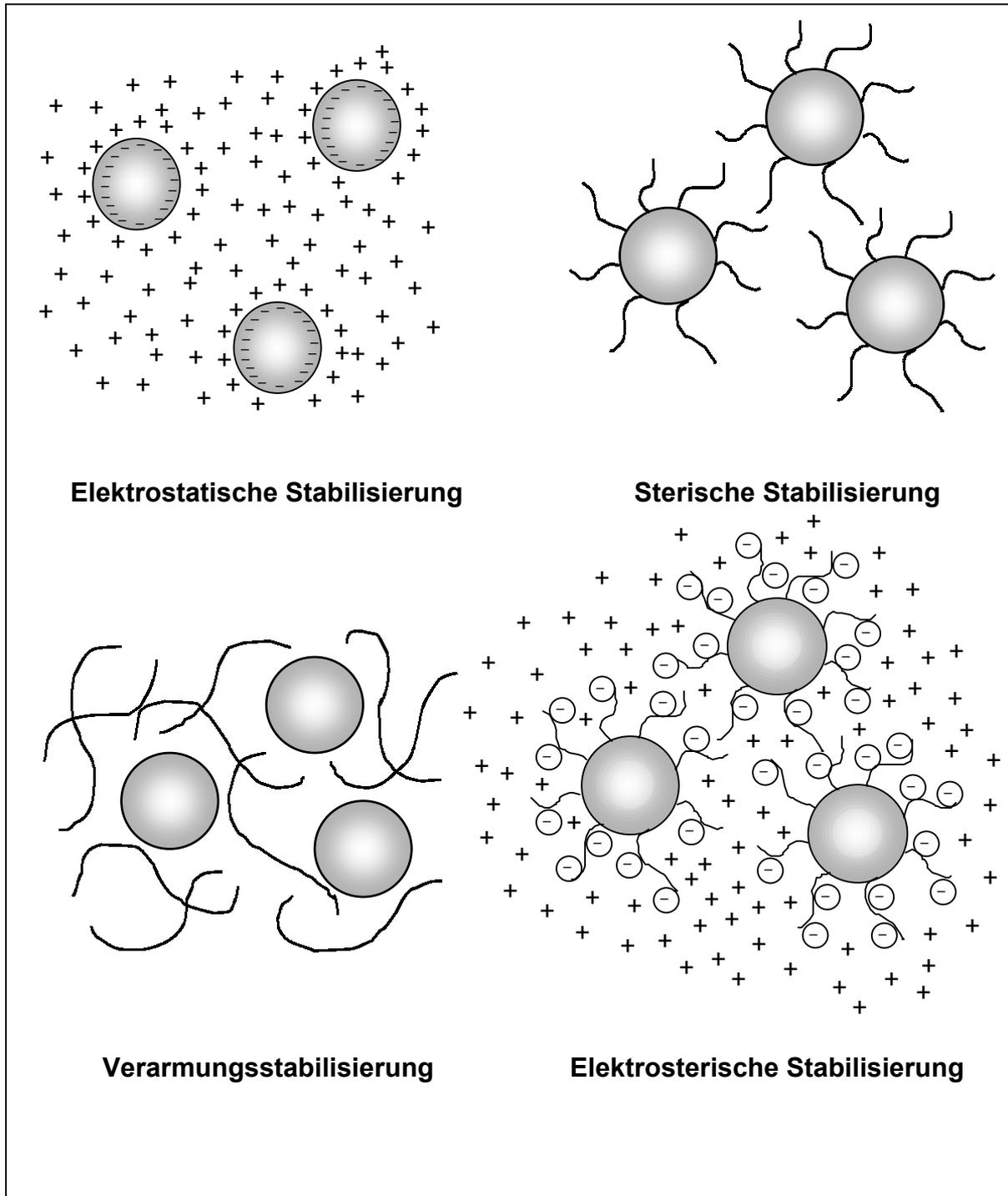


Abb.1: Schematische Darstellung möglicher Stabilisierungsmechanismen für Pigmentdispersionen in fluiden Medien.

Eine elektrostatische Stabilisierung kann durch eine gezielte Einstellung des pH-Wertes, Anpassung der Ionenstärke des Systems oder eine Modifizierung der Pigmentoberfläche mit anorganischen Oxiden [6] erfolgen.

In organischen Medien ist die Oberflächenladung der Partikel in der Regel geringer und die Partikel/Partikel-Wechselwirkung wird weniger durch diese beeinflusst [1]. Eine Stabilisierung von Dispersionen erfolgt hier durch Wechselwirkungen zwischen Polymeren, welche auf der Pigmentoberfläche adsorbiert sind oder sich in der Dispergiermatrix befinden. Wenn die Polymere auf der Pigmentoberfläche adsorbiert sind, so spricht man von einer sterischen Stabilisierung (Abb.1). Eine Annäherung zweier solcher mit Polymer modifizierten Partikel wird durch eine damit verbundene Entropiesenkung aufgrund der Verringerung der Bewegungsfreiheitsgrade der Polymerketten verhindert. Außerdem spielen enthalpische und osmotische Effekte eine Rolle, die bei der Annäherung zweier Partikel auftreten, sowie Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und dem Dispergiermittel. Außer einer erwünschten Abstoßung der Partikel kann es auch zur unerwünschten Brückenflockulation (bridging flocculation) kommen, bei der Teile einer Polymerkette auf verschiedenen Partikeln adsorbieren und so die Partikel miteinander verbinden.

Bei der Verarmungsstabilisierung (depletion stabilization) [1,2] werden größere Mengen an Polymer zugesetzt, wobei diese sich nicht auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, sondern in der Dispergiermatrix gelöst sind (Abb.1). Bei der Annäherung zweier Partikel kommt es zu einer Konzentrationssenkung (Verdrängung) des Polymeren im Bereich zwischen den Partikeln. Das Bestreben des Systems, in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurückzukehren (Ausgleich der lokal unterschiedlichen osmotischen Drücke), verhindert dann eine solche Annäherung. Die Verarmungsstabilisierung wird nur bedingt in verdünnten Systemen angewendet.

Häufig werden vor allem in wäßrigen Systemen elektrostatische und sterische Stabilisierung miteinander kombiniert (elektrosterische Stabilisierung, Abb.1), um eine möglichst effiziente Dispersionsstabilität zu erzielen.

1.2 Amphipolare Copolymere als Pigmentstabilisatoren

Durch Anwendung polymerer Stabilisatoren kann zum einen der Aufbau der elektrischen Doppelschicht (s. Kapitel 1.3) und zum anderen die Ladung der Partikel beeinflusst werden. Voraussetzung für eine effiziente Stabilisierung durch Polymere ist deren feste Verankerung auf den Partikeln, sowie eine möglichst vollständige Belegung der Partikeloberfläche. Da die Van-der-Waals-Anziehung eine Reichweite von 5 bis 6 nm besitzt, müssen für eine effiziente Stabilisierung die Polymerketten mindestens so weit in die Lösung hineinragen (5-6 nm) [2]. Auf diese Weise können sich zwei Partikel nicht näher als auf einen Abstand von 5 bis 6 nm annähern und bei diesem Mindestabstand der Partikel voneinander ist die Van-der-Waals-Anziehung nicht mehr wirksam.

Um elektrostatische und sterische Prinzipien für eine optimale Dispersionsstabilität miteinander zu einer elektrosterischen Stabilisierung zu kombinieren (s. Abb.1, Kapitel 1.1), eignen sich amphipolare Copolymere bzw. Copolyelektrolyte mit hinsichtlich der Pigmentoberfläche und Dispergiermatrix unterschiedlich affinen Strukturelementen. Die Adsorption und Erzeugung einer Polymerschicht auf der Pigmentoberfläche basiert dabei weitgehend auf einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Adsorptionsneigung einer der beiden Strukturelemente im Copolymeren (pigmentophil), während das andere Strukturelement eine höhere Affinität zur Matrix (matrixaffin) aufweist und in die Lösung hineinragt und so für eine sterische Stabilisierung sorgt. Verfügt das Copolymer darüber hinaus über ionische Gruppen (Copolyelektrolyt), kann gleichzeitig die Ladung der Partikel beeinflusst und damit eine elektrostatische Stabilisierung erreicht werden (Abb.1, Kapitel 1.1).

1.3 Elektrische Doppelschicht und Zetapotential

Ein Maß für die elektrostatische Stabilisierung von Pigmentdispersionen ist das Zetapotential [1,5]. Werden Teilchen in wässrigen Medien dispergiert, so entstehen auf deren Oberfläche (im allgemeinen negative) Ladungen, welche durch an der Oberfläche befindliche dissoziierbare Gruppen (z.B. Hydroxylgruppen auf Metalloxydoberflächen), durch Löslichkeitsunterschiede der Ionen, aus welchen das Teilchen besteht, und durch Adsorption von Ionen aus der Lösung an die Partikeloberfläche her

vorgerufen werden können. Das geladene Teilchen wird von der elektrischen Doppelschicht umgeben, die sich aus der Stern-Schicht und der diffusen Schicht aufbaut. Die Sternschicht wiederum baut sich aus innerer und äußerer Helmholtz-Schicht auf. Die Verhältnisse sind in Abb.2(A) dargestellt.

In der inneren Helmholtz-Schicht erfolgt aufgrund der Van-der-Waals-Anziehung die Adsorption einer fixierten Monoschicht von negativ geladenen, dehydratisierten Anionen. In der äußeren Helmholtz-Schicht erfolgt die Adsorption einer fixierten Monoschicht von hydratisierten Kationen. Da die Kationen aufgrund ihrer Hydrathülle einen größeren Raumbedarf haben als die Anionen, sind die Kationen in der Stern-Schicht zahlenmäßig weniger vorhanden, d.h. es herrscht keine Elektroneutralität.

Die zur Kompensation der negativen Ladung auf der Partikeloberfläche und des negativen Ladungsüberschusses in der Stern-Schicht benötigten Gegenionen umgeben das Teilchen in einer diffusen „Wolke“. In dieser diffusen Schicht sind die Ionen nicht fixiert, sondern frei beweglich und unterliegen der Diffusion.

Wird an eine Pigmentdispersion ein elektrisches Feld angelegt, so wird die diffuse Schicht durch die Bewegung der Teilchen und die damit verbundenen Reibungskräfte fast vollständig abgestreift. Das Potential, das sich an der Abreißebene (Scherebene) der diffusen Schicht ergibt, wird als Zetapotential bezeichnet. Da es sich meist nicht stark vom Stern-Potential unterscheidet, werden diese beiden Potentiale häufig gleichgesetzt. In Abb.2(B) ist zur Verdeutlichung der Potentialverlauf in der elektrischen Doppelschicht dargestellt. Als isoelektrischer Punkt (IEP) wird der Punkt bezeichnet, an dem das Zetapotential Null ist.

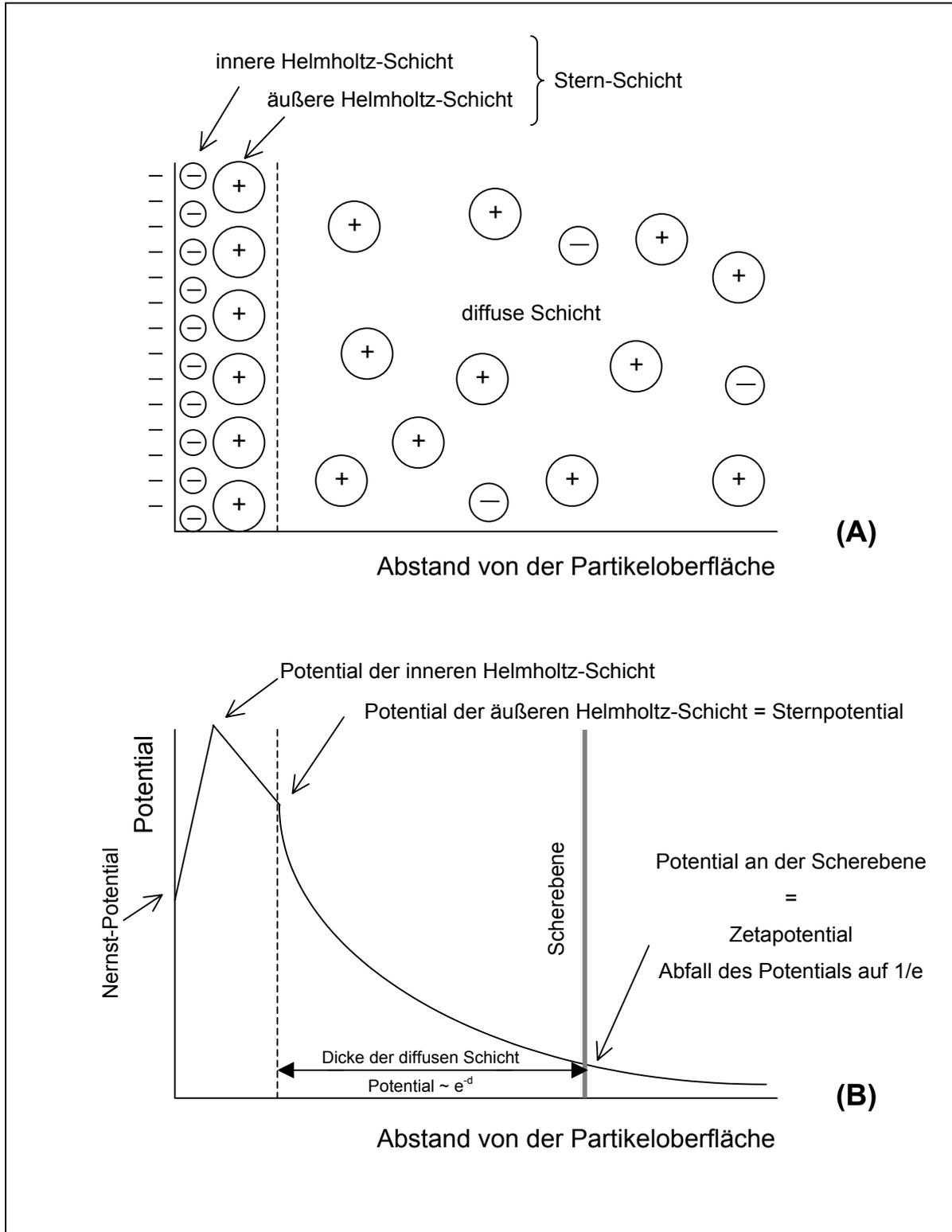


Abb.2: Aufbau der elektrischen Doppelschicht (A) und Potentialverlauf in der elektrischen Doppelschicht (B): Das Nernst-Potential beschreibt die Oberflächenladung. In der inneren Helmholtz-Schicht erreicht das Potential ein Maximum, erniedrigt sich in der äußeren Helmholtz-Schicht auf das Sternpotential (lineare Potentialverläufe) und fällt in der diffusen Schicht exponentiell ab.

Ein betragsmäßig hohes Zetapotential bedeutet im allgemeinen eine hohe Stabilität einer Dispersion. Sind die Partikel einer Dispersion gleichsinnig und hoch geladen (betragsmäßig hohes Zetapotential) erfolgt eine effiziente Abstoßung der Partikel und die Dispersion ist stabil. Das Zetapotential und damit die Stabilität einer Dispersion wird durch die Dicke der elektrischen Doppelschicht und somit durch den Elektrolytgehalt des Systems beeinflusst.

Per Definition wird festgelegt, daß die Dicke d der diffusen Schicht der Bereich ist, in welchem das Potential auf das $1/e$ -fache ($\sim 43\%$) seines Ausgangswertes abgefallen ist (s. Abb.2(B)). Die Schichtdicke d kann aus dem Debye-Hückel-Parameter κ berechnet werden, wobei gilt [5]:

$$d = \frac{1}{\kappa} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A I}{1000 \varepsilon k T}} \quad \text{und} \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (1)$$

e : Elementarladung

ε : Dielektrizitätskonstante

c : Konzentration

N_A : Avogadro-Zahl

k : Boltzmann-Konstante

z : Ionenwertigkeit

I : Ionenstärke

T : Temperatur

Aus den obigen Gleichungen geht hervor, daß in verdünnten Elektrolytlösungen die Schichtdicke groß ist, der Potentialabfall in der diffusen Schicht langsam erfolgt und das Zetapotential betragsmäßig hoch ist. Je größer die Ausdehnung der diffusen Schicht der Partikel ist, um so stabiler ist die Dispersion.

1.4 Einflußgrößen bei der Adsorption von Polymeren und deren Stabilisierungswirkung

Die Adsorption von Polymeren auf die Pigmentoberfläche wird von Faktoren wie der Beschaffenheit des Substrates, des Lösungsmittels, der zu adsorbierenden Spezies und der Temperatur beeinflusst [7]. Die Wechselwirkungen aufgrund derer eine Adsorption erfolgt kann physikalischer oder chemischer Natur sein. Man unterscheidet deshalb zwischen Physisorption und Chemisorption.

Die Wechselwirkungen bei der Physisorption sind für gewöhnlich schwach und reversibel. Die Physisorption beruht auf Van-der-Waals- oder elektrostatischer Anziehung zwischen Partikel und Polymer und ist durch eine schnelle Adsorptiongeschwindigkeit gekennzeichnet [7].

Die Chemisorption beruht auf kovalenten Bindungen zwischen Pigment und Polymer, ist daher stark und irreversibel. Sie ist charakterisiert durch eine zu überwindende Energiebarriere, weshalb eine Chemisorption im Allgemeinen längere Zeiten in Anspruch nimmt [7]. Eine Chemisorption wird in der Regel durch Temperaturerhöhung beschleunigt, während sich eine Temperaturerhöhung bei Physisorption negativ auswirkt.

1.4.1 Einfluß des Substrates

Die Beschaffenheit des Substrates hat einen Einfluß auf die Adsorption von amphipolaren Copolymeren. Je nach Hydrophilie des Pigmentes können die unterschiedlichen Strukturelemente unterschiedliche Affinitäten zum Pigment aufweisen [8,9]. Ist das Substrat hydrophil, so wird sich das Polymer mit seinem hydrophilen Teil adsorbieren. Ist das Substrat hydrophob, fungiert das hydrophobe Strukturelement als Anker.

Bei der Adsorption von Polymeren, die über ionische Gruppen verfügen, spielt v.a. in wäßrigen Systemen auch die Oberflächenladung (Zetapotential) der Partikel und somit der pH-Wert des Systems eine entscheidende Rolle (s. hierzu Kapitel 1.4.2.2). Je nach pH-Wert des Systems können Partikel und Polymere unterschiedliche Ladungen besitzen. Weisen Pigment und Polymer gegensinnige Ladungen auf, erfolgt

rasche Adsorption, während die Adsorptionsneigung sinkt, wenn Partikel und Polymer gleichsinnige Ladungen aufweisen [7,10,11,12,13,14,15,16].

1.4.2 Einfluß des Lösungsmittels

Die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmen die Konformation der Polymerketten in Lösung, den Knäuelungsgrad, die Beweglichkeit der Kettensegmente und die Raumerfüllung. Diese Faktoren wiederum beeinflussen die Adsorptionsfähigkeit der Polymere, die Kinetik des Adsorptionsvorgangs sowie die Struktur der adsorbierten Schicht und damit die adsorbierten Mengen.

1.4.2.1 Selektivität des Lösungsmittels

Die Selektivität des Lösungsmittels spielt bei der Adsorption von amphipolaren Polymeren eine große Rolle und beeinflusst Aufbau und Struktur der Adsorptionsschicht. In einem nicht-selektiven Lösungsmittel sind beide Strukturelemente löslich. Ist jedoch nur ein Teil des Polymers löslich, spricht man von einem selektiven Lösungsmittel und die Polymere können Micellen bilden [8,17]. Eine schematische Darstellung möglicher Strukturen der Adsorptionsschichten in verschiedenen selektiven Lösungsmitteln ist am Beispiel von amphipolaren Blockcopolymeren in Abb.3 gegeben. Sowohl in nicht-selektiven wie auch selektiven Lösungsmitteln können ausgedehnte Adsorptionsschichten aufgebaut werden, welche die sterische Barriere bilden, um eine Aggregation von Partikeln zu verhindern. In einem nicht-selektiven Lösungsmittel sind beide Teile des Polymers solvatisiert und die Ankerschicht besitzt ein entsprechend großes „hydrodynamisches Volumen“ (Abb.3(A)). In einem selektiven Lösungsmittel, in welchem der nicht lösliche Teil die Ankergruppe darstellt, besitzt die Ankerschicht ein kleineres „hydrodynamisches Volumen“ (Abb.3(B)) als in einem nicht-selektiven Lösungsmittel (Abb.3(A)) oder als in einem selektiven Lösungsmittel, in welchem die Ankergruppe löslich ist (Abb.3(C)) [8,18]. Wenn in einem selektiven Lösungsmittel der lösliche Teil bevorzugt adsorbiert wird, kann die Adsorption von Micellen oder Bildung von Bilayern erfolgen [8,17,19]. Während hier der lösliche Teil adsorbiert wird, befindet sich der unlösliche Teil in der Matrix. Die Anlagerung einer zweiten Polymerschicht erfolgt dann über die Zusammenlagerung der unlöslichen Teile (Abb.3(C)).

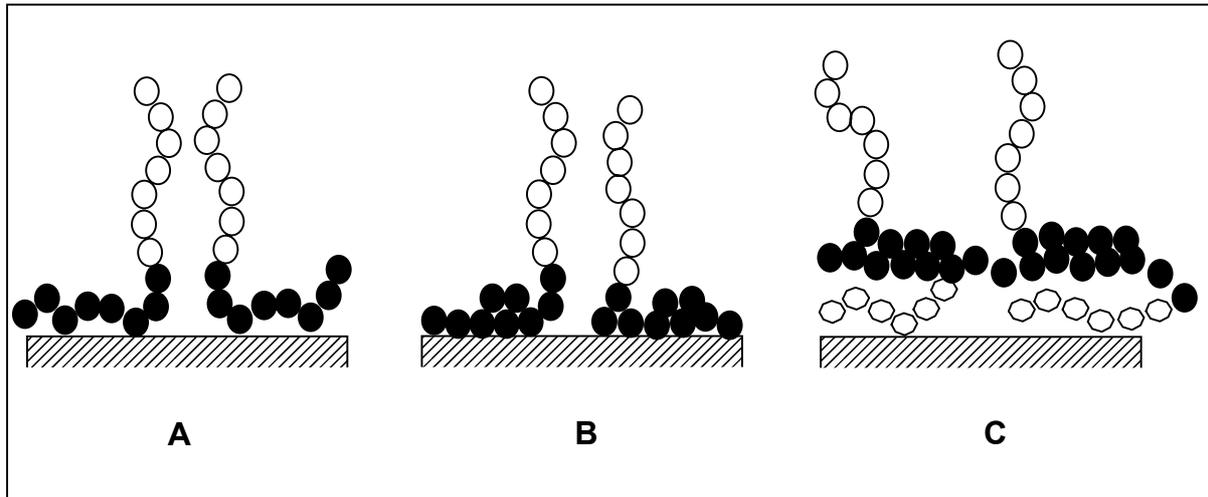


Abb.3: Schematische Darstellung möglicher Adsorptionsschichten am Beispiel von amphipolaren Blockcopolymeren. **(A):** Nicht-selektives Lösungsmittel: beide Blöcke sind löslich und die Ankerschicht besitzt ein großes „hydrodynamisches Volumen“; **(B):** Selektives Lösungsmittel: Der Ankerblock ist unlöslich und besitzt ein kleines „hydrodynamisches Volumen“; **(C):** Selektives Lösungsmittel: Der Ankerblock ist löslich; Bildung von Bilayern.

Die Dicke der adsorbierten Schicht, welche die Ausdehnung der sterischen Barriere bestimmt und damit die Effektivität einer sterischen Stabilisierung, kann also durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels beeinflusst werden. So wurde z.B. gezeigt, daß bei der Adsorption von Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) Copolymeren auf α -Aluminiumoxid, bei dem Methacrylsäure als Ankergruppe fungiert, während die Methylmethacrylat-Blöcke in die Matrix hineinragen, sich die Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht („hydrodynamisches Volumen“ der Poly(methylmethacrylat)-Blöcke) mit Variation der Lösungsmittelzusammensetzung ändert [20]: Mit zunehmendem Anteil des für Methylmethacrylat bevorzugten Lösungsmittels steigt die Ausdehnung der Adsorptionsschicht aufgrund einer mit steigender Solvatisierung zunehmenden Knäuelaufweitung des Poly(methylmethacrylat)-Blockes.

1.4.2.2 Wäßrige Medien

Bei der Wahl von Wasser als Lösungsmittel, spielt neben dessen bereits erläuterten Selektivität auch der pH-Wert der Lösung eine wichtige Rolle bei der Adsorption. Durch diesen wird zum einem die Oberflächenladung (Zetapotential) der Partikel (s. Kapitel 1.3) bestimmt.

Zum anderen werden Ladung und Konformation der zu adsorbierenden Polymeren in wäßrigen Medien beeinflusst, wenn diese dissoziierbare Gruppen (Polyelektrolyte) tragen.

Am Beispiel von Titandioxid wird hier der Einfluß des pH-Wertes auf die Oberflächenladung von anorganischen Oxidpigmenten erläutert.

Auf der Oberfläche von Titandioxidpigmenten findet sich stets Wasser, das zur Ab-sättigung von koordinativ ungesättigten Metallatomen auf die Pigmentoberfläche ad-sorbiert wird. Dabei dissoziiert das Wasser und es werden Hydroxylgruppen auf der Pigmentoberfläche gebildet (s. Abb.4) [21].

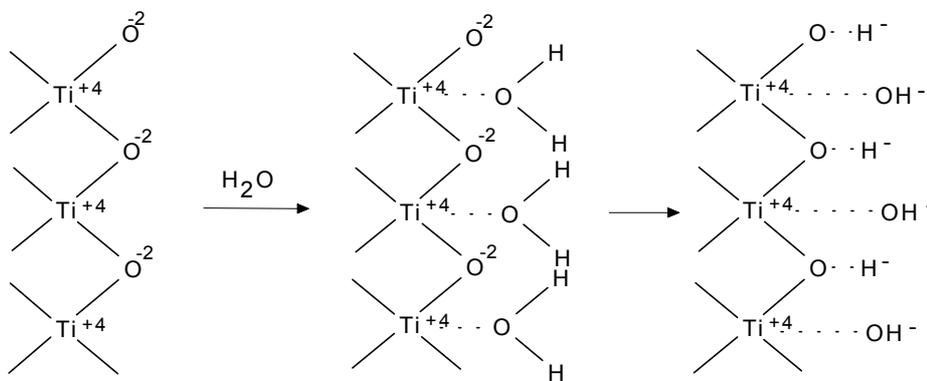
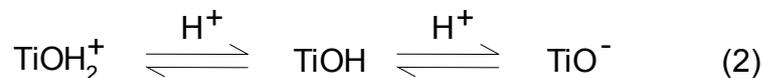


Abb.4: Adsorption von Wasser an koordinativ ungesättigte Ti-Atome auf der TiO_2 -Oberfläche und Bildung von Hydroxylgruppen.

Die Änderung der Oberflächenladung des Pigmentes in Wasser mit dem pH-Wert wird durch die folgende Reaktionsgleichung bestimmt (IEP = isoelektrischer Punkt) [22]:



pH < IEP

pH = IEP

pH > IEP

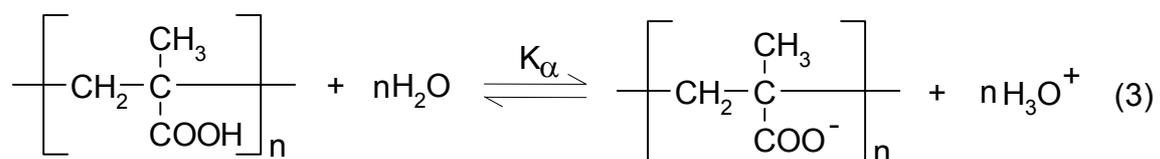
Je nach pH-Wert des Systems ergibt sich eine entsprechende Oberflächenladung des Pigmentes, die durch das Zetapotential charakterisiert werden kann. Es sei darauf hingewiesen, daß Messungen des Zetapotentials immer nur die Nettoladung repräsentieren (vgl. Kapitel 1.3). So kann bei z.B. negativer Nettoladung (Zetapotenti

al), die Pigmentoberfläche selbst über vereinzelte neutrale oder positive TiOH - oder TiOH_2^+ -Oberflächenstellen verfügen [23,24].

Aus der obigen Gleichung (2) ist ersichtlich, daß je nach pH-Wert Partikel und zu adsorbierende Polymere (Polyelektrolyte) unterschiedliche Ladungen besitzen können. Wie bereits erläutert, erfolgt eine rasche Adsorption bei gegensinniger Ladung von Pigment und Polymer, während die Adsorptionsneigung um so stärker sinkt, je mehr Partikel und Polymer gleichsinnige Ladungen aufweisen. Im Hinblick auf die Stabilisierung ist z.B. die Adsorption von kationischen Polyelektrolyten auf negativ geladene Partikel ungünstig, da hier eine Verringerung der Oberflächenladung, d.h. eine betragsmäßige Erniedrigung des Zetapotentials der Partikel erfolgt. Die betragsmäßige Erniedrigung des Zetapotentials führt zu einer (elektrostatischen) Destabilisierung (vgl. Kapitel 1.3). Dies wird bei der gezielten Flockung von partikulären Systemen (Papierherstellung, Klärschlammaufbereitung) häufig genutzt. Allerdings kann es auch zur vollständigen Umladung der Partikeloberfläche und damit zu einer Restabilisierung aufgrund der nun wirksam werdenden elektrostatischen Abstoßung kommen [1,2].

Am Beispiel von Poly(methacrylsäure) PMAA soll der Einfluß des pH-Wertes auf die Ladung und Konformation von Polyelektrolyten in wäßrigen Systemen und damit verbundene Einflüsse auf die Adsorption bzw. Stabilisierung erläutert werden.

Die Ladung und Konformation von Polyelektrolyten (hier PMAA) in wäßrigen Systemen wird durch die Dissoziation der enthaltenen Säuregruppen bestimmt:



Aufgrund der Dissoziation der Säuregruppen erhöht sich die Ladung der Polymeren mit steigendem pH-Wert. Die Ionisierung hat einen großen Einfluß auf die Polymerkonformation in Lösung. Wenn der Dissoziationsgrad α steigt, geht die Polymerkonformation von einer geknäuelten Form langsam in eine gestreckte Konformation über [7,12,25,26,27]. Dies beruht auf der steigenden elektrostatischen Abstoßung der geladenen Carboxylatgruppen innerhalb der Molekülkette. Dies führt gleichzeitig zu einer Verringerung der Säurestärke, d.h. der $\text{p}K_\alpha$ -Wert wird größer, da mehr Energie

notwendig ist, um ein weiteres Proton von der bereits negativ geladenen Molekülkette zur Bildung einer weiteren anionischen Gruppe zu abstrahieren. Für PMAA ($M = 8,7 \cdot 10^5$) fanden Leyte und Mandel [25,26], daß der Übergang von einer geknäuelten zu einer gestreckten Konformation im Bereich von $0,10 < \alpha < 0,3$ stattfindet.

Nach der erweiterten Henderson-Hasselbach-Gleichung (4) kann für jede Konformation eine entsprechende Dissoziationskonstante K_α angegeben werden [27].

$$\text{pH} = \text{p}K_\alpha - n \log\left[\frac{1-\alpha}{\alpha}\right] \quad (4)$$

mit

$$\text{p}K_\alpha = \text{p}K_0 + \frac{\Delta G_{\text{el}}}{2,303RT} \quad (5)$$

K_α : scheinbare Dissoziationskonstante n : experimentelle Konstante
 α : Dissoziationsgrad K_0 : Dissoziationskonstante für $\alpha = 0$
 ΔG_{el} : elektrostatische freie Energie R : Gaskonstante T : Temperatur

K_α und n sind experimentelle Konstanten und sind für einen mehr oder weniger weiten Bereich für Werte von α von ca. 0,5 vom Dissoziationsgrad unabhängig. Für Methacrylsäurepolymere liegt n nahe bei 2 [28]. Die scheinbare Dissoziationskonstante K_α beinhaltet einen zusätzlichen Term der elektrostatischen freien Energie ΔG_{el} , welcher die Mehrarbeit einer H-Abstraktion gegen die elektrostatische Anziehung des negativ geladenen Polyanions darstellt (Gl.(5)). Zum Vergleich von Säurestärken verschiedener Polysäuren wird im Allgemeinen der $\text{p}K_0$ -Wert angegeben, welcher für PMAA bei $\text{p}K_0 = 5,65$ liegt [28,29].

Da sich der Dissoziationsgrad und damit die Ladung von Polyelektrolyten mit dem pH-Wert ändert, hat dieser den bereits oben beschriebenen Einfluß auf die Adsorption. Je nach Ladungsverhältnis von Polymer und Partikel zueinander erfolgt eine rasche Adsorption, oder die Adsorption wird durch elektrostatische Abstoßung zwischen Polymer und Pigment erschwert.

Der oben beschriebene Einfluß des pH-Wertes auf die Konformation von Polyelektrolyten in wäßriger Lösung führt dazu, daß bedingt durch eine geknäuelte Konformation solcher Polymeren in nicht-dissoziierter Form größere adsorbierte Mengen

erreicht werden können als bei pH-Werten, bei denen diese aufgrund vollständiger Dissoziation in einer gestreckten Konformation vorliegen [12,30,31]. Im Hinblick auf eine Stabilisierung sind große adsorbierte Mengen zwar von Vorteil, doch gleichzeitig verfügt das Polymer bei geknäuelter Konformation, welche eine Mehradsorption bedingt, über weniger ionische Gruppen, was sich im Hinblick auf eine elektrostatische Stabilisierung negativ auswirkt.

1.4.3 Einfluß der adsorbierenden Polymeren

Bei der Adsorption von amphipolaren Copolymeren hat deren Molekulargewicht, Molekülarchitektur und deren chemische Zusammensetzung bzw. Polarität (Anteile an hydrophilen/hydrophoben Strukturelementen) einen Einfluß.

1.4.3.1 Einfluß des Molekulargewichts

Um amphipolare Copolymere als sterische Stabilisatoren einsetzen zu können, müssen diese genügend hohe Molekulargewichte aufweisen. Nur eine sterische Barriere, deren räumliche Ausdehnung die Weitreiche der anziehenden Van-der-Waals-Kräfte übersteigt, gewährleistet eine effiziente sterische Stabilisierung. Polymere, welche ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen, besitzen eine räumliche Ausdehnung (Fadenendenabstand) der Polymerketten im Bereich der Weitreiche der Van-der-Waals-Anziehung (5-6 nm) der Partikel oder höher und können somit einer Dispersion sterische Stabilität verleihen [2]. Aber auch bei Verwendung von Polymeren mit geringeren Molekulargewichten von 2000-7000 wurden Stabilisierungseffekte an Pigmentdispersionen beobachtet [32,33,34,35]. Bei Verwendung von polymeren Stabilisatoren muß jedoch gleichzeitig eine Brückenflockulation durch intermolekulare Wechselwirkung der Polymerketten bei zu hohem Molekulargewicht (im Bereich von 10^6) vermieden werden [1,2].

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß nicht nur das Molekulargewicht, sondern auch die Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) der Polymeren das Adsorptionsverhalten beeinflusst. Vielfach wird eine bevorzugte Adsorption von längeren Polymerketten beobachtet [36,37]. Allerdings ist diese Vorzugsadsorption von der Belegung der Partikeloberfläche mit Polymer abhängig. Zu Beginn der Adsorption (unbelegte Oberfläche) werden bevorzugt längere Moleküle adsorbiert, da sich hier die

Polymeren sterisch ungehindert auf die Oberfläche adsorbieren können und bei längeren Polymerketten mehr Ankerpunkte zur Verfügung stehen [36]. Mit Fortschreiten der Adsorption, d.h. mit zunehmender Belegung der Oberfläche, werden bevorzugt kürzere Ketten adsorbiert, da diese sterisch weniger anspruchsvoll sind. Ist die Partikeloberfläche bereits teilweise durch Polymer belegt, steht nachfolgenden Polymerketten weniger Fläche zur Adsorption zur Verfügung. Kürzere Ketten, die eine kleinere räumliche Ausdehnung besitzen als längere Polymerketten, werden somit bevorzugt auf die verbleibende (kleinere) Partikeloberfläche adsorbiert.

Bei einer rein elektrostatischen Stabilisierung durch z.B. Polyelektrolyte, bei denen sich die Polymerketten flach auf die Pigmentoberfläche adsorbieren hat das Molekulargewicht der eingesetzten Polymere keinen merklichen Einfluß auf die Stabilisierung. So wurden z.B. bei der Stabilisierung von wäßrigen Titandioxiddispersionen mit Poly(acrylsäure) unterschiedlichen Molekulargewichts keine Unterschiede bezüglich der stabilisierenden Wirkung der unterschiedlichen Poly(acrylsäuren) gefunden [33].

1.4.3.2 Einfluß der Molekülarchitektur

Bei der Wechselwirkung der im Molekül vorhandenen Ankergruppen mit der Pigmentoberfläche können Polymere mit unterschiedlichen Molekülarchitekturen verschiedene spezielle Konformationen einnehmen. In Abb.5 sind verschiedene Variationen der Molekülarchitektur sowie deren mögliche Wechselwirkungen mit einer Pigmentoberfläche dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß für Blockcopolymere (Abb.5(1)/(2)) oder Pfropfcopolymere (Abb.5(3A) und (3B)) die blockartigen matrixaffinen Polymerteile in Form von loops und tails in die Lösung hineinragen. Deshalb wird für diese Architekturen eine bessere sterische Stabilisierung erwartet als für statistische Copolymere (Abb.5(4)) oder lineare Polyelektrolyte (Abb.5(5)), welche sich in einer flachen Konformation auf die Pigmentoberfläche adsorbieren [38]. Für amphipolare Copolymere mit periodisch alternierender Abfolge der polaren/unpolaren Strukturelemente wurde jedoch beobachtet, daß diese bei vergleichbarem Anteil an unpolaren/polaren Strukturelementen eine bessere Stabilisierung bewirken als entsprechende Block- oder Pfropfcopolymere [33,39].

Für amphipolare Pfropfcopolymere ergeben sich zwei mögliche Konstitutionen. Entweder wird das Rückgrat durch die pigmentophilen und die Pfropfäste durch die ma

trixaffinen Strukturelemente gebildet (Abb.5(3A)), oder umgekehrt (Abb.5(3B)). Dabei wird für Pfropfcopolymeren mit pigmentaffinem Rückgrat eine bessere Stabilisierung von Pigmenten erwartet als im umgekehrten Fall, da die Adsorption von Pfropfästen zu einem größeren Verlust an Entropie im Vergleich zur Adsorption des Pfropfcopolymerückgrats führt [9,32-35,40].

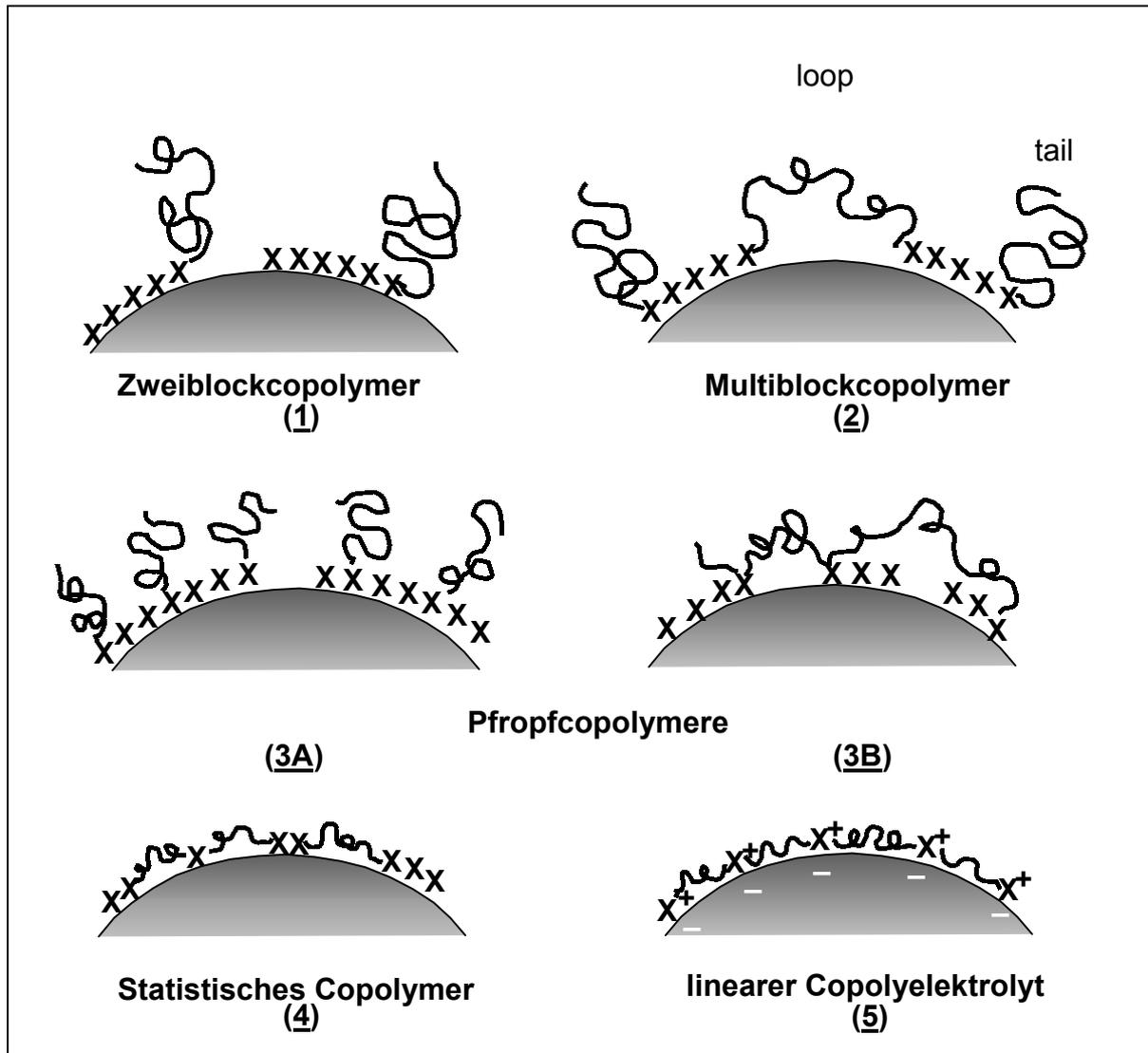


Abb.5: Polymere mit unterschiedlicher Molekülarchitektur und deren mögliche Wechselwirkungen mit einer Pigmentoberfläche: X pigmentophiler Teil ——— matrixaffiner Teil.

1.4.3.3 Einfluß der Polymerzusammensetzung

Bei Verwendung von amphipolaren Copolymeren hat deren chemische Zusammensetzung ebenfalls Einfluß auf das Adsorptionsverhalten bzw. die Stabilisierungswirkung. Bei der Auswahl von Monomeren, aus welchen das Copolymer aufgebaut wird, muß

berücksichtigt werden, daß je nach Hydrophilie des Pigmentes eine Vorzugsadsorption eines der beiden Polymerteile erfolgen kann (vgl. Kapitel 1.4.1) [8,9]. Die Affinität des Ankerblockes bzw. dessen feste Verankerung auf der Pigmentoberfläche, welche Voraussetzung für eine effiziente Stabilisierung ist, muß daher gegeben und bei der Auswahl der Bausteine berücksichtigt werden. Gleichzeitig muß im gewählten Medium (Lösungsmittel) der stabilisierende Polymerteil zur Ausbildung der sterischen Barriere fähig sein.

Verfügt das Copolymere zusätzlich über ionische Gruppen (Copolyelektrolyt), so treten neben sterischen auch elektrostatische Effekte bei der Stabilisierung auf (elektrosterische Stabilisierung), welche v.a. in wäßrigen Medien zum Tragen kommen. Wie bereits erläutert, hat in wäßrigen Systemen der pH-Wert großen Einfluß auf die Konformation von Polyelektrolyten in der Lösung (Kapitel 1.4.2.2). Bei einer statistischen Anordnung von dissoziierbaren Gruppen in amphipolaren linearen Copolyelektrolyten sind diese räumlich durch neutrale, unpolare nicht-ionische Gruppen getrennt. Je größer der Abstand zwischen zwei negativ geladenenen, ionischen Carboxylatgruppen ist, um so geringer ist die zwischen diesen auftretende elektrostatische Abstoßung, welche eine Deprotonierung der Säuregruppen erschwert [28].

Bei einer räumlichen Trennung (größerer Abstand) der Säuregruppen in statistischen Copolyelektrolyten erfordert die Deprotonierung bei einem Dissoziationsgrad von $\alpha > 0$ daher weniger Arbeit als im Falle von Homopolyelektrolyten, bei welchem die Säuregruppen direkt benachbart (kleiner Abstand) sind. Daher ist die Säurestärke von statistischen Copolyelektrolyten größer als die der entsprechenden Homopolyelektrolyten.

Bei blockweiser Anordnung der dissoziierbaren Gruppen, wie in Block- und Pfropfcopolymeren, haben diese den gleichen räumlichen Abstand zueinander wie im Homopolyelektrolyten, d.h. sie weisen eine gleiche Säurestärke auf [28]. Dies bedeutet, daß bei gegebenem pH-Wert die Block- und Pfropfcopolymere weniger stark dissoziiert vorliegen als entsprechende statistische Copolyelektrolyte. Im Hinblick auf den Einfluß des Dissoziationsgrades auf die Polymerkonformation und somit auf die Adsorption bzw. Stabilisierungswirkung gelten die Ausführungen in Kapitel 1.4.2.2.

Nicht nur die chemische Natur der unpolaren/polaren Strukturelemente, sondern auch das Verhältnis von unpolaren zu polaren Anteilen (Polarität) im Copolymeren beeinflusst die Stabilisierungswirkung.

Für Blockcopolymeren ergeben sich z.B. für unterschiedliche Anteile der unpolaren/polaren Anteile unterschiedliche Blocklängenverhältnisse. So werden für kurze Ankerblöcke im Vergleich zum stabilisierenden Block bessere Stabilisierungen erhalten, da hier größere adsorbierte Mengen erreicht werden können (s. auch Abb.71, Kapitel 6.4.6.2). Andererseits kann der Aufbau von genügend dichten Adsorptionsschichten durch einen sehr langen stabilisierenden Block im Vergleich zum Ankerblock sterisch gehindert werden [16,17,20,32,33].

Für Pfropfcopolymeren werden ebenfalls Unterschiede in der stabilisierenden Wirkung erwartet, wenn durch Änderung der Copolymerzusammensetzung die Pfropfastlänge und/oder die Pfropfastdichte variiert wird. Fungieren z.B. die Pfropfäste als stabilisierende Segmente, so werden bei gleichbleibender Rückgratlänge für längere Pfropfastlängen und größere Pfropfastdichten größere sterische Effekte erwartet, als für dazu vergleichsweise kurze Pfropfäste und kleine Pfropfastlängen.

2 Zielsetzung der Arbeit und Lösungsweg

Bei einem modernen Lackherstellungsprozeß werden die Lackkomponenten in Form von Konzentraten und Pasten nach bestimmten Rezepturen und Dosieranleitungen zum fertigen Produkt verarbeitet. Das aufwendige Dispergieren der Pigmente und Füllstoffe entfällt und wird bei der Herstellung der Pasten durchgeführt. Die Pasten müssen eine einfache Dosierbarkeit, Verträglichkeit mit gängigen Bindemitteln und eine hohe Stabilität aufweisen.

Gegenwärtig verfügen Pigmenthersteller und –verarbeiter über eine große Auswahl an Dispergier- und Stabilisieradditiven. Allerdings liegen nur sehr ungenügende Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Additives und der Wirkung bei der Stabilisierung vor. Um eine spezifische bzw. optimale Wahl eines Stabilisators für ein jeweiliges Pigmentsystem treffen zu können, wird zur Zeit auf empirisch gewonnene Erkenntnisse zurückgegriffen. Das Ausprobieren bis zum Auffinden einer technologisch befriedigenden Lösung ist daher zeit- und kostenintensiv. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Grundlagen für eine gezielte Auswahl eines effizienten Stabilisators zu erarbeiten. Dabei wurde angestrebt, neue Erkenntnisse darüber zu erhalten, welche Strukturen der Copolymeren welche Effekte bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung verursachen und welche Strukturen für welche stabilisierenden Effekte verantwortlich sind. Es sollten mögliche charakteristische Unterschiede zwischen amphipolaren Copolymeren mit unterschiedlichen Molekülarchitekturen aufgezeigt und daraus resultierende Struktur/Wirkungsbeziehungen aufgestellt werden. Deshalb sollte in der vorliegenden Arbeit an amphipolaren Block-, Pfropf- und statistischen Copolymeren untersucht werden, welche Polymer/Pigment-Wechselwirkungen und Stabilisierereffekte auftreten, um grundsätzliche Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Polymertypen abschätzen zu können.

Da im Hinblick auf eine Umweltverträglichkeit von Pigmentdispersionen, Lacken und Pasten lösungsmittelfreie Produkte immer stärker gefragt sind, erfolgt die Auswahl der amphipolaren Copolymeren unter der Vorgabe, daß diese in wäßrigen Medien eingesetzt werden können und Untersuchungen zu Polymer/Pigment-Wechselwirkungen ausschließlich an wäßrigen Systemen erfolgen.

Um den Einfluß der Molekülarchitektur bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung zu untersuchen, sollen amphipolare Zweiblockcopolymeren, Pfropfcopolymeren und statistische Copolymeren mit hydrophilen und hydrophoben Strukturelementen synthetisiert und miteinander verglichen werden. Bei der Auswahl und Synthese der Copolymeren müssen dazu gleiche Bruttozusammensetzungen und gleiche Molekulargewichte angestrebt werden, um den Einfluß der Copolymerzusammensetzung und des Molekulargewichts zu eliminieren. Als hydrophil-ionisches Strukturelement wurde Methacrylsäure (MAA) gewählt und als im Vergleich dazu unpolares, nicht-ionisches Strukturelement wurde Methylmethacrylat (MMA) gewählt. In Abb.6 sind die zu synthetisierenden und zu untersuchenden amphipolaren Copolymeren schematisch mit zugehörigen Strukturformeln dargestellt.

Randbedingung der vorliegenden Arbeit und bei der Auswahl der amphipolaren Copolymeren war es, sich an lacktechnischen Anwendungen zu orientieren. D.h., daß für die gewünschte Praxisnähe in der vorliegenden Arbeit weitestgehend auf Copolymeren zurückgegriffen werden sollte, welche bereits als Dispergieradditive auf dem Markt erhältlich sind.

Ausgangspunkt ist daher ein kommerziell erhältliches Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) Zweiblockcopolymeren PMMA-block-PMAA, welches bereits als Dispergieradditiv vertrieben wird. Es weist ein Molekulargewicht von ca. 2500 g/mol auf und bei einem Molekulargewicht des PMMA-Blocks von ca. 1700 g/mol ($P_{n,PMMA} = 17$) und des PMAA-Blockes von 950 g/mol ($P_{n,PMAA} = 1$) einen Methacrylsäureanteil von ca. 40 mol-%.

Aus einem ebenfalls kommerziell erhältlichen Precursorpolymeren (Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat, PMMA-block-P^tBuMA; $y = 0$) lassen sich Poly(methylmethacrylat-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure) Zweiblockcopolymeren PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) herstellen. Sie unterscheiden sich untereinander nur in der Zusammensetzung des hydrophilen Blockes (Für $x = 0$ resultiert ein PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeres, Abb.6). Das Gesamtmolekulargewicht des Precursorpolymeren und der daraus herstellbaren Blockcopolymeren liegt ebenfalls im Bereich von 2500 g/mol.

Durch Änderung der Zusammensetzung des hydrophilen Blockes in den PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren lassen sich Blockcopolymeren mit unterschiedlich polaren Hydrophil-Blöcken herstellen, so daß der Einfluß der unterschiedlichen Polaritäten auf das Adsorptionsverhalten untersucht werden kann. Deshalb

soll die Synthese von zwei bis drei PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren mit unterschiedlichen Anteilen von MAA im Hydrophil-Block erfolgen. Bei einem ^tBuMA-Anteil von ca. 50 mol-% im Precursorpolymeren (y = 0) bedeutet dies, daß der Methacrylsäureanteil bezogen auf die gesamte Copolymerzusammensetzung höchstens 50 mol-% beträgt (x = 0, PMMA-block-PMAA).

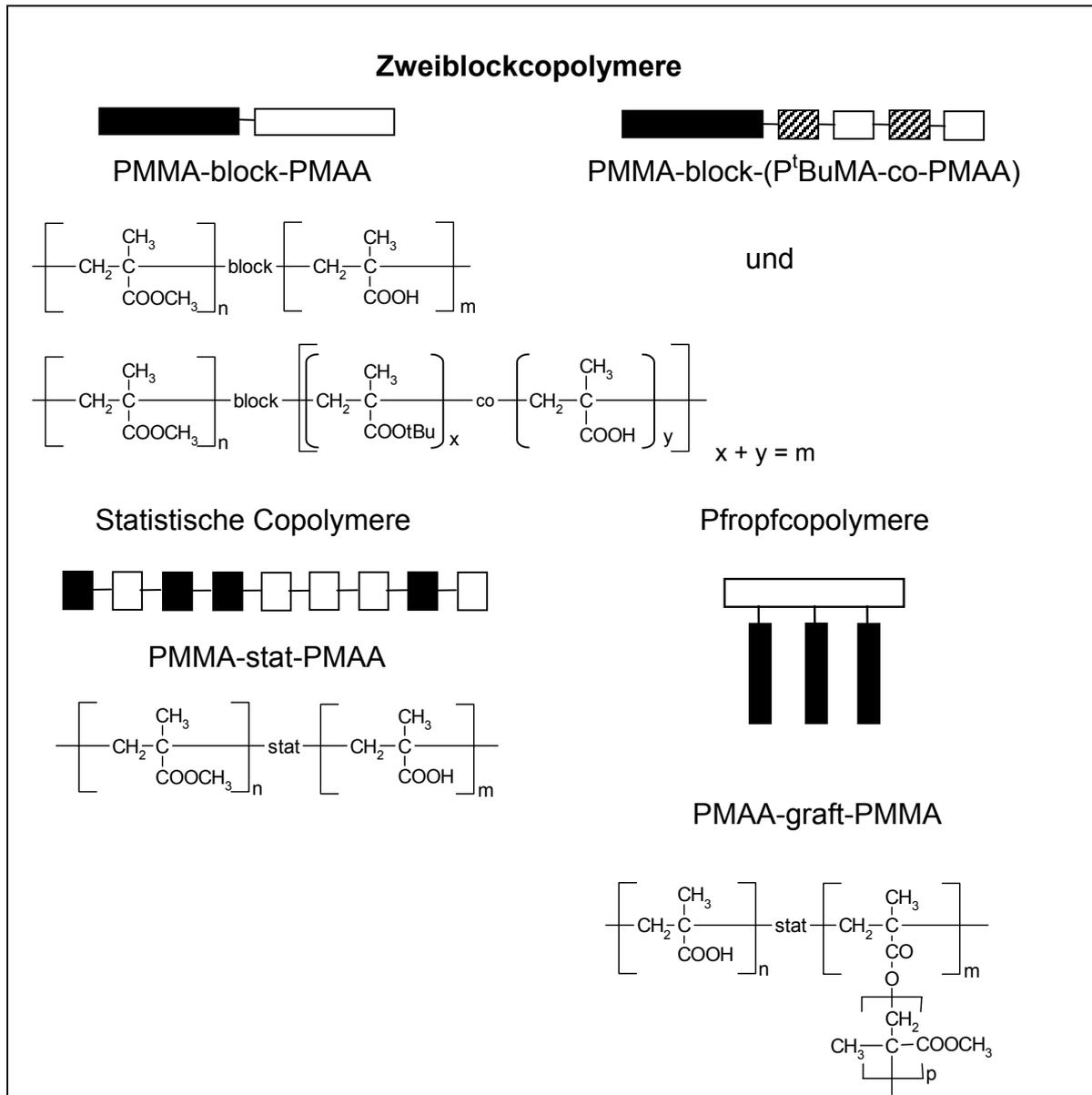


Abb.6: Zu synthetisierende und untersuchende amphipolare Copolymerer unterschiedlicher Molekülarchitektur: Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) PMMA-block-PMAA, Poly(methylmethacrylat)-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure) PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA), Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMAA-stat-PMAA, Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA.

Bei der Synthese einer Serie von zwei bis drei PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren sollte der Methacrylsäureanteil zwischen 10 und 40 mol-% MAA liegen .

Bei der Synthese der statistischen Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren muß deren Molekulargewicht ebenfalls im Bereich von 2000 bis 3000 g/mol liegen, um den Einfluß der Molekülarchitektur bei der Adsorption bzw. Stabilisierung untersuchen zu können. Um auch hier den Einfluß der Polarität bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung untersuchen zu können, muß deren Bruttozusammensetzung (Verhältnis von hydrophoben MMA zu hydrophilen MAA Struktureinheiten) variiert werden. In Anlehnung an die Vorgaben durch die Zweiblockcopolymeren bezüglich des Molekulargewichts und des Comonomerverhältnisses soll eine Serie von zwei bis drei statistischen Copolymeren hergestellt werden, deren Methacrylsäureanteil zwischen 10 und 40 mol-% liegt.

Zu Vergleichszwecken soll schließlich noch ein lineares Poly(methacrylsäure) Homopolymer (100 mol-% MAA), welches keine hydrophoben Strukturelemente enthält, im entsprechenden Molekulargewichtsbereich (2000-3000 g/mol) synthetisiert werden.

Bei Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymeren, soll zu Vergleichszwecken nur ein dem PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren entsprechendes Pfropfcopolymer hergestellt werden, das es erlaubt, Unterschiede zwischen den Molekülarchitekturen zu untersuchen. Dazu muß das Molekulargewicht auf 2000-3000 g/mol eingestellt werden, wobei das PMAA-Rückgrat ein Molekulargewicht von ca. 900-1000 g/mol aufweisen soll und das der Pfropfäste ein Gesamtmolekulargewicht von ca. 1500 g/mol.

Um ein dem PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren entsprechendes Pfropfcopolymer zu erhalten, wird ein Molekulargewicht der Pfropfäste von ca. 500 g/mol angestrebt. Bei einem zu hohen Molekulargewicht der Pfropfäste wird im Extremfall (1000-1500 g/mol) zwar bei einer Rückgratlänge von 1000-1500 g/mol die gleiche Zusammensetzung des PMMA-block-PMAA Blockcopolymeren erreicht (40 bis 50 mol-% MAA), das Pfropfcopolymere stellt jedoch formal ein Dreisterncopolymer oder sogar ein Blockcopolymer dar (Pfropfcopolymer mit nur einem Pfropfast). Um demnach ein Pfropfcopolymer mit mindestens zwei bis drei Pfropfästen zu erhalten,

muß dessen Molekulargewicht im Bereich von 500 g/mol liegen. Eine geringere Pfropfastlänge bei gleichzeitiger Erhöhung der Pfropfastzahl könnte ebenfalls zu Zusammensetzungen führen, die der des PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren entspricht. Allerdings wäre die Länge dieser Pfropfäste so gering, daß größere Effekte bezüglich einer sterischen Stabilisierung im Vergleich zu linearen Polymeren nicht zu erwarten sind [40] (Ein Molekulargewicht von 200-300 g/mol entspricht nur 2 bis 3 MMA-Einheiten.).

Eine genaue polymeranalytische Charakterisierung der amphipolaren Copolymeren ist Voraussetzung für eine eindeutige Interpretation bzw. Bewertung des Adsorptionsverhaltens und einer Stabilisierungswirkung.

Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) kann das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Copolymeren bestimmt werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die amphipolaren PMMA-PMAA Copolymeren Polyelektrolyte sind. Das hydrodynamische Volumen von Polyelektrolyten, nach welchem die Trennung und Bestimmung des mittleren Molekulargewichts bei der GPC erfolgt, ist stark vom verwendeten Lösungsmittel, pH-Wert, etc. abhängig. So führen z.B. Änderungen der Lösungsmittelzusammensetzung (z.B. unterschiedlich große Spuren von Wasser im verwendeten Elutionsmittel (hier THF)) zu unterschiedlichen Ergebnissen. Um diese Einflüsse zu eliminieren erfolgt die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts mittels GPC auch nach polymeranaloger Umsetzung der Polymeren mit Diazomethan [41,42]; bei dieser Reaktion werden die Säuregruppen in Methyl estergruppen umgewandelt und die Polymeren verlieren ihre Polyelektrolyteigenschaften. Auf diese Weise wurden bereits Copolyelektrolyte, welche Acrylsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, GPC-analytisch eindeutig charakterisiert [33,39,43].

Mittels NMR-Spektroskopie und potentiometrischer Titration der Carboxylgruppen kann die Copolymerzusammensetzung bestimmt werden. Aussagen zur Überstrukturbildung (Micellbildung) in wäßrigen Systemen werden durch Oberflächenspannungsmessungen bzw. Bestimmung der kritischen Micellkonzentration (CMC) getroffen.

Mit den vom molekularen Aufbau her definierten amphipolaren Copolymeren kann dann deren Wechselwirkung mit anorganischen Pigmenten untersucht werden.

Um Unterschiede bei der Polymeradsorption, welche sich aus unterschiedlicher Hydrophilie bzw. Basizität der Pigmente ergeben können, zu untersuchen, werden zwei verschiedene Titandioxidpigmente, welche unterschiedliche Oberflächenmodifizierungen aufweisen, verwendet.

Erste Aussagen zum Adsorptionsverhalten der amphipolaren Copolymeren werden durch eine spezielle Anwendung der IR-Spektroskopie, der Fourier Transform IR-Spektroskopie in diffuser Reflektion (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT)-Spektroskopie erhalten. Hierzu werden die Oberflächen der Titandioxidpigmente mit den amphipolaren Copolymeren belegt und die mit Polymer modifizierten Pigmente in pulverförmiger Form DRIFT-spektroskopisch vermessen. Aus den erhaltenen Spektren läßt sich bestimmen, ob und mit welchem der beiden Strukturelemente (MMA oder MAA) sich die amphipolaren Copolymeren auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, d.h. welches der beiden Strukturelemente als Ankergruppe fungiert.

Als Hauptuntersuchungsmethode wird die Elektrokinetische Schallamplituden (ESA)-Methode angewendet. Hier werden an wäßrigen Titandioxiddispersionen Aussagen zur Kinetik des Adsorptionsvorgangs getroffen und Adsorptionsisothermen erhalten. Über eine Variation des pH-Wertes bei den ESA-Messungen soll darüber hinaus der Einfluß des Ladungsverhältnisses der Polymere und Pigmente zueinander bei der Adsorption untersucht werden.

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können die adsorbierten Polymerschichten visualisiert werden und es werden Aussagen zur Adsorptionsschichtdicke getroffen. TEM-Aufnahmen werden an den pulverförmigen, mit Polymer modifizierten Pigmenten durchgeführt.

Durch Sedimentationsanalysen an wäßrigen Dispersionen der Pigmente werden Aussagen zur Dispersionsstabilität erhalten.

3 Syntheseansätze

Im folgenden wird erläutert, welche Synthesewege angedacht waren, um die angestrebten Copolymeren zu erhalten. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, sollte aufgrund der angestrebten Praxisnähe der vorliegenden Arbeit auf kommerziell erhältliche Produkte zurückgegriffen werden (Blockcopolymer).

Die Synthesen der Copolymeren, welche nicht kommerziell erhältlich sind (statistische Copolymeren, Pfropfcopolymeren) sollten möglichst ohne großen experimentellen Aufwand (technische Realisierbarkeit) und unter wirtschaftlichen Aspekten günstig sein. So ist z.B. bei der Synthese der Pfropfcopolymeren (Kapitel 3.3) eine radikalische Polymerisation aus den obigen Gründen einer anionischen Polymerisation vorzuziehen.

3.1 Syntheseansatz für Blockcopolymeren

Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) PMMA-block-PMAA (Abb.6, Kapitel 2) ist kommerziell bei der Th. Goldschmidt AG (Essen, Deutschland) erhältlich, ebenso wie das durch saure Hydrolyse modifizierbare Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat) PMMA-block-P^tBuMA (Abb.7).

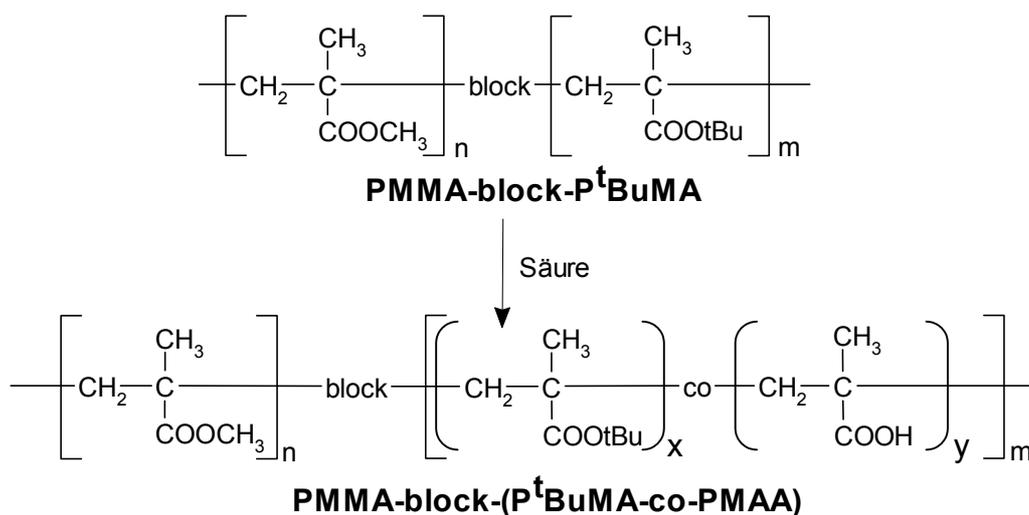


Abb.7: Synthese von teilweiseverseiften Zweiblockcopolymeren PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) mit $x + y = m$ aus kommerziell erhältlichem PMMA-block-P^tBuMA; für $x = 0$ resultiert ein PMMA-block-PMAA-Zweiblockcopolymer.

Eine teilweise, gezielt über die Reaktionszeit gesteuerte, saure polymeranalogue Hydrolyse des PMMA-block- P^t BuMA, welche unter Abspaltung von Isobuten als Abgangsgruppe erfolgt (leichte bzw. selbständige Entfernung aus dem Reaktionsgemisch), während eine Hydrolyse der Methylestergruppen unterbleibt, führt zu teilverseiften Poly(methylmethacrylat)-block-(t butylmethacrylat-co-methacrylsäure) PMMA-block-(P^t BuMA-co-PMAA) Copolymeren (Abb.7). Je nach Reaktionszeit können so unterschiedliche Hydrolysegrade eingestellt und damit die angestrebten Zweiblockcopolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen des hydrophilen Blockes erhalten werden.

3.2 Syntheseansatz für statistische Copolymere

Die Synthese der statistischen Copolymeren Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA (Abb.6, Kapitel 2) erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird Methylmethacrylat (MMA) mit t Butylmethacrylat (t BuMA) zu Poly(methylmethacrylat-stat- t butylmethacrylat) radikalisch bis zu Umsätzen von 50 bis 70% copolymerisiert. Die Copolymerisationsparameter betragen $r_{\text{MMA}} = 0,96$ und $r_{t\text{BuMA}} = 1,35$ [44,45]. Da die Copolymerisationsparameter der beiden Monomere nicht stark voneinander abweichen, können für die hier vorgesehenen hohen Umsätze Copolymere ohne Zusammensetzungsheterogenitäten erwartet werden. Auf die Problematik, die die Copolymerisation bis zu hohen Umsätzen mit sich bringt, wird in Kapitel 4.2.1 näher eingegangen.

Der Copolymerisation schließt sich dann die polymeranalogue saure Hydrolyse zu Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA an (Abb.8). Eine Synthese von PMMA-stat-PMAA durch eine radikalische Copolymerisation von MMA mit Methacrylsäure (MAA) ist aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der entsprechenden Polymerisate (PMMA bzw. PMAA) in gängigen Lösungsmitteln, welche bei der Copolymerisation zur Verhinderung des Geleffektes [46] eingesetzt werden müssen, ungünstig. So sind zwar beide Monomeren (MMA und MAA) in gängigen Lösungsmitteln löslich, nicht jedoch die entsprechenden Polymerisate von MAA. Das bedeutet, daß die Unlöslichkeit bzw. schlechte Löslichkeit von Copolymeren mit hohem MAA-Anteil in gängigen Lösungsmitteln zu Problemen führen kann (Ausfallen des Copolymers während der Polymerisation). Daher wird die Copolymerisation in zwei Schritten durchgeführt, beginnend mit der Copolymerisation von MMA mit t BuMA.

Diese beiden Monomeren/Polymersisate weisen gleiche Löslichkeiten in gängigen Lösungsmitteln auf.

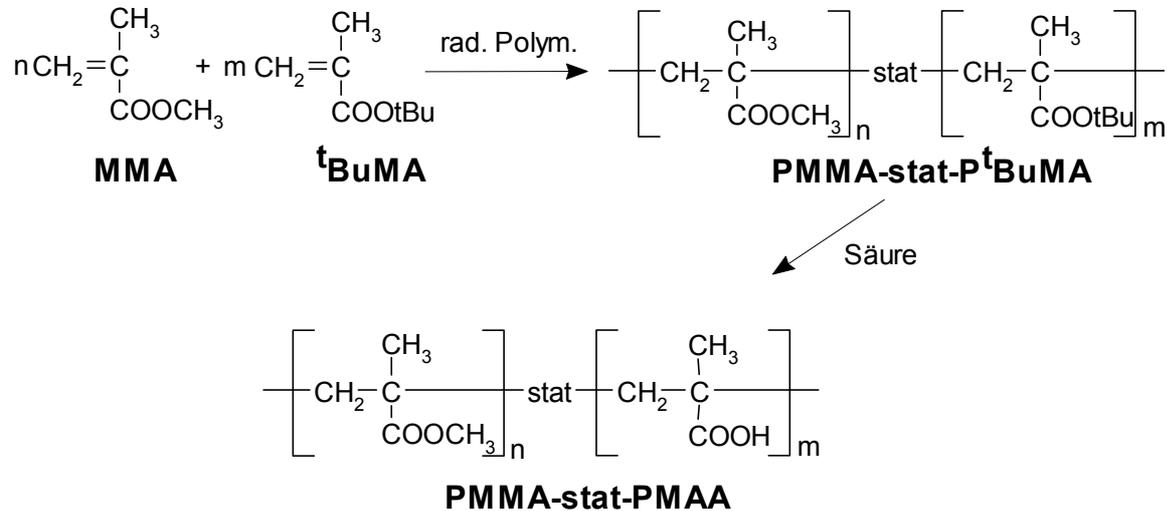


Abb.8: Synthese von statistischen Copolymeren PMMA-stat-PMAA durch radikalische Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA zu PMMA-stat-P^tBuMA und anschließende saure Hydrolyse.

Mit einer Änderungen des eingesetzten Monomerverhältnisses $n : m$ bei der Copolymerisation kann die Copolymerzusammensetzung und somit das Verhältnis von Carboxylat- und Carbonsäureestergruppen (Polarität) der Copolymeren variiert und an die der Zweiblockcopolymeren angepaßt werden (10 bis 40 mol-% MAA).

Ebenfalls muß das Molekulargewicht der statistischen Copolymeren an das der Zweiblockcopolymeren von ca. 2000 g/mol angepaßt werden. Um auf bequeme Weise die angestrebten statistischen Copolymere mit den bestimmten, niedrigen Molekulargewichten zu erhalten, werden bei der radikalischen Copolymerisation Mercaptane als Regler zugesetzt, da diese aufgrund ihrer besonderen Wirksamkeit verbreitete Anwendung finden [46].

3.3 Syntheseansatz für Pfropfcopolymere

Ein einfacher Zugang zu Pfropfcopolymeren ist durch die sogenannte Makromonomertechnik gegeben [47]. Dabei wird ein Makromolekül, welches eine polymerisierbare Endgruppe trägt (Makromonomer), mit einem Comonomeren radikalisch copolymerisiert, wobei die Pfropfäste durch das Makromonomer und das Rückgrat durch das Comonomere gebildet werden (Abb.9). Die Pfropfastlänge wird dabei durch den Polymerisationsgrad des Makromonomeren bestimmt, die Pfropfastzahl durch das Einbauverhältnis von Makromonomer zu Comonomer.

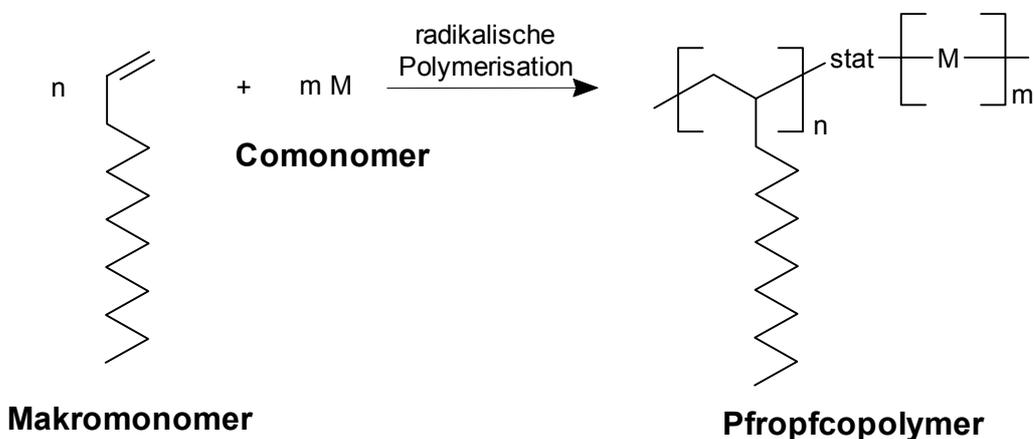


Abb.9: Schematische Darstellung der Polyreaktion zum Aufbau von Pfropfcopolymeren über die Makromonomertechnik durch radikalische Copolymerisation von Makromonomer und Comonomer (M).

Zur Synthese des angestrebten Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA (Abb.6, Kapitel 2) werden Poly(methylmethacrylat) PMMA-Makromonomere mit einem Molekulargewicht von 500 g/mol benötigt, während die Rückgratlänge ca. 1000-1500 g/mol betragen soll. Die Einstellung der Rückgratlänge kann durch den Einsatz von Mercaptanen bei der radikalischen Copolymerisation erfolgen.

Da die im Molekulargewichtsbereich von ca. 500 g/mol benötigten PMMA-Makromonomere kommerziell nicht erhältlich sind, sollten diese auf möglichst einfachem Weg synthetisiert werden, wie dies in Abb.10 dargestellt ist: Zunächst erfolgt die radikalische Polymerisation von MMA unter Verwendung eines Mercaptans. Das Mercaptan dient zum einen zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts

(spätere Pfropfastlänge) und zum anderen zur Einführung einer funktionellen OH-Endgruppe in das Makromonomerprecursor-Polymer, an welche in einem zweiten Schritt die vinylische Endgruppe angehängt werden kann. Das so erhaltene PMMA-Makromonomere sollte dann durch radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure (MAA) oder ^tButylmethacrylat (^tBuMA) mit anschließender saurer Hydrolyse zum PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymeren umgesetzt werden (Abb.10). Obwohl bei der sauren Hydrolyse erwartet wird, daß unter Abspaltung des leicht aus dem Reaktionsgemisch zu entfernenden Isobutens nur die ^tBuMA-Einheiten verseift werden, während die Pfropfäste nicht abgespalten werden und auch die Methylmethacrylat-Gruppen unversehrt bleiben [33,48], muß die Hydrolysebeständigkeit der Makromonomeren überprüft werden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Synthese der Makromonomeren prinzipiell auch über eine anionische Polymerisation erfolgen kann, bei welcher die Pfropfastlänge über das Monomer/Initiator-Verhältnis eingestellt werden kann. Darüber hinaus können bei einer anionischen Polymerisation Makromonomeren mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten werden. Durch ein sog. End-Capping im Anschluß an die anionische Polymerisation mit Ethylenoxid kann auch hier eine endständige OH-Gruppe eingeführt werden [32,48]. Die anionische Polymerisation stellt jedoch an die Reinheit der verwendeten Edukte und Lösungsmittel höhere Anforderungen als die radikalische Polymerisation. Der damit verbundene – auch apparativ – größere Aufwand einer anionischen Polymerisation ist unter wirtschaftlich/technischen Aspekten ungünstiger. Deshalb wurde hier die radikalische Polymerisation zur Herstellung der Makromonomeren gewählt, da diese technisch leichter umsetzbar ist (größere Praxisnähe).

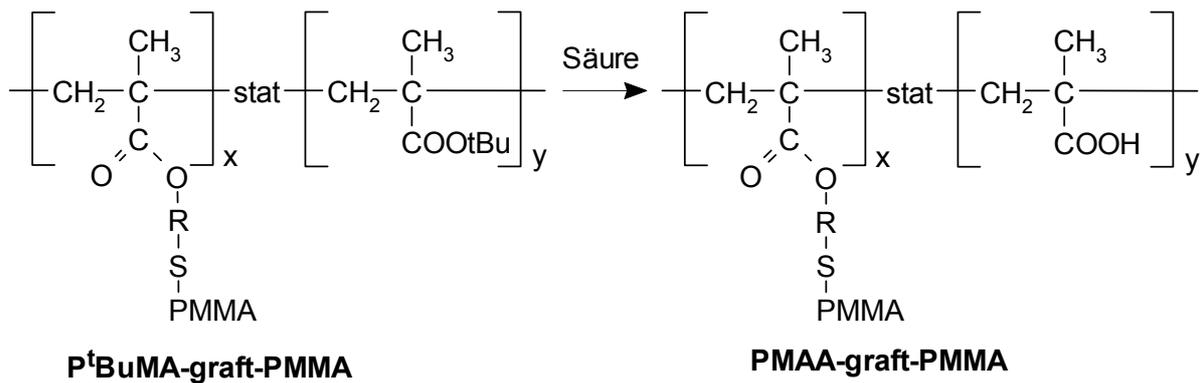
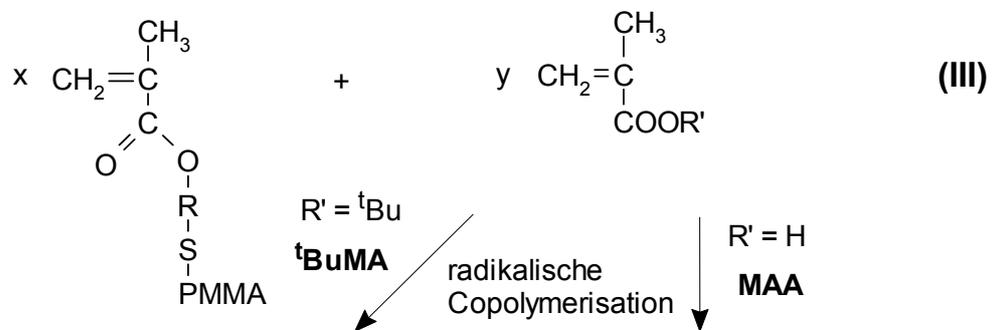
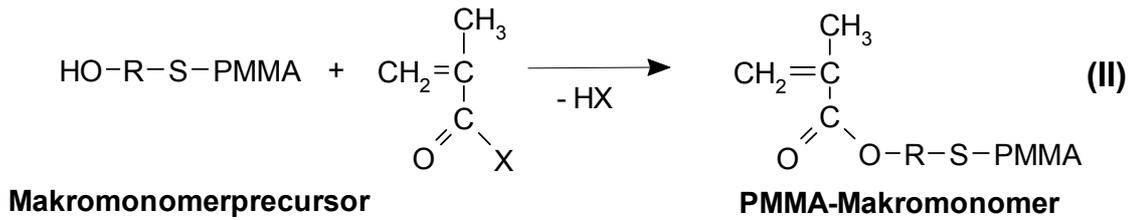
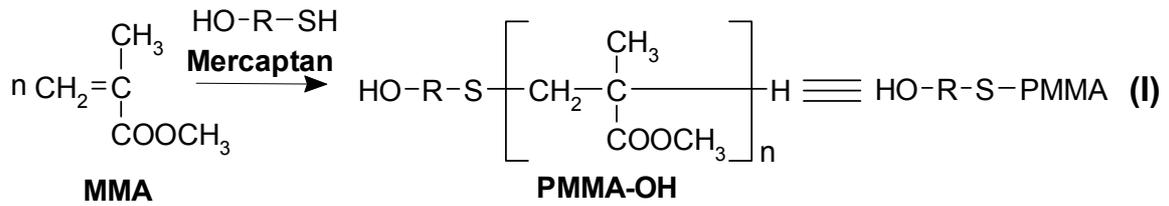


Abb.10: Syntheseroute für PMAA-graft-PMMA in drei Schritten: (I) Radikalische Polymerisation von MMA unter Verwendung eines OH-funktionellen Mercaptans zum Makromonomerprecursor. (II) Einführung der vinylischen Endgruppe zur Bildung des PMMA-Makromonomeren. (III) Copolymerisation des PMMA-Makromonomeren mit ${}^t\text{BuMA}$ bzw. MAA zum PMAA-graft-PMMA-Pfropfcopolymeren.

4 Synthese und Charakterisierung der amphipolaren Copolymeren

In diesem Kapitel werden die Synthesen der amphipolaren Copolymeren beschrieben. Der jeweilige Versuchsaufbau und -ablauf ist dem Experimentellen Teil (Kapitel 9) zu entnehmen. Die Charakterisierung von Polymeren, die bei Vorarbeiten zur gezielten Herstellung der gewünschten amphipolaren Copolymeren synthetisiert wurden, findet sich in den entsprechenden Abschnitten dieses Kapitels. Ebenso werden in diesem Kapitel analytische Daten bezüglich der Copolymerzusammensetzung und des mittleren Molekulargewichts, welche den Erfolg/Mißerfolg bei der Synthese der angestrebten Copolymeren widerspiegeln aufgeführt und diskutiert. Charakteristische Daten der Copolymeren, welche sich auf die Anwendung der Copolymeren bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung in wäßrigen Medien beziehen, finden sich in Kapitel 5.

4.1 Zweiblockcopolymerere

4.1.1 Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure)

4.1.1.1 Synthese von Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure)

Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) PMMA-block-PMAA ist bei der Th. Goldschmidt AG (Essen) erhältlich. Es wird dort durch Titanalkoxid-katalysierte Endgruppenumesterung von Poly(methylmethacrylat) PMMA mit OH-funktionalisiertem Poly(^tbutylmethacrylat) P^tBuMA mit anschließender Hydrolyse des Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat) PMMA-block-P^tBuMA unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure (TsOH) als Katalysator synthetisiert [49]. PMMA und P^tBuMA werden dabei zunächst durch radikalische Polymerisation von MMA bzw. ^tBuMA in Anwesenheit eines Mercaptans hergestellt, wobei das Mercaptan bei der Polymerisation von ^tBuMA über eine OH-Funktionalität verfügt [50] (Abb.11).

Vom Hersteller wurden keine Informationen über die Natur der eingesetzten Mercaptane geliefert. Aus Veröffentlichungen der Th. Goldschmidt AG [49,50] und eigenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 4.1.1.2.2.1) geht jedoch hervor, daß bei der Herstellung von PMMA-block-PMAA Blockcopolymeren im Allgemeinen Dodecylmercaptan (C₁₂H₂₅SH) zur Steuerung des Molekulargewichts des

PMMA-Blockes eingesetzt wird und bei der Synthese des P^tBuMA-Blockes 2-Mercaptoethanol (HOCH₂CH₂SH).

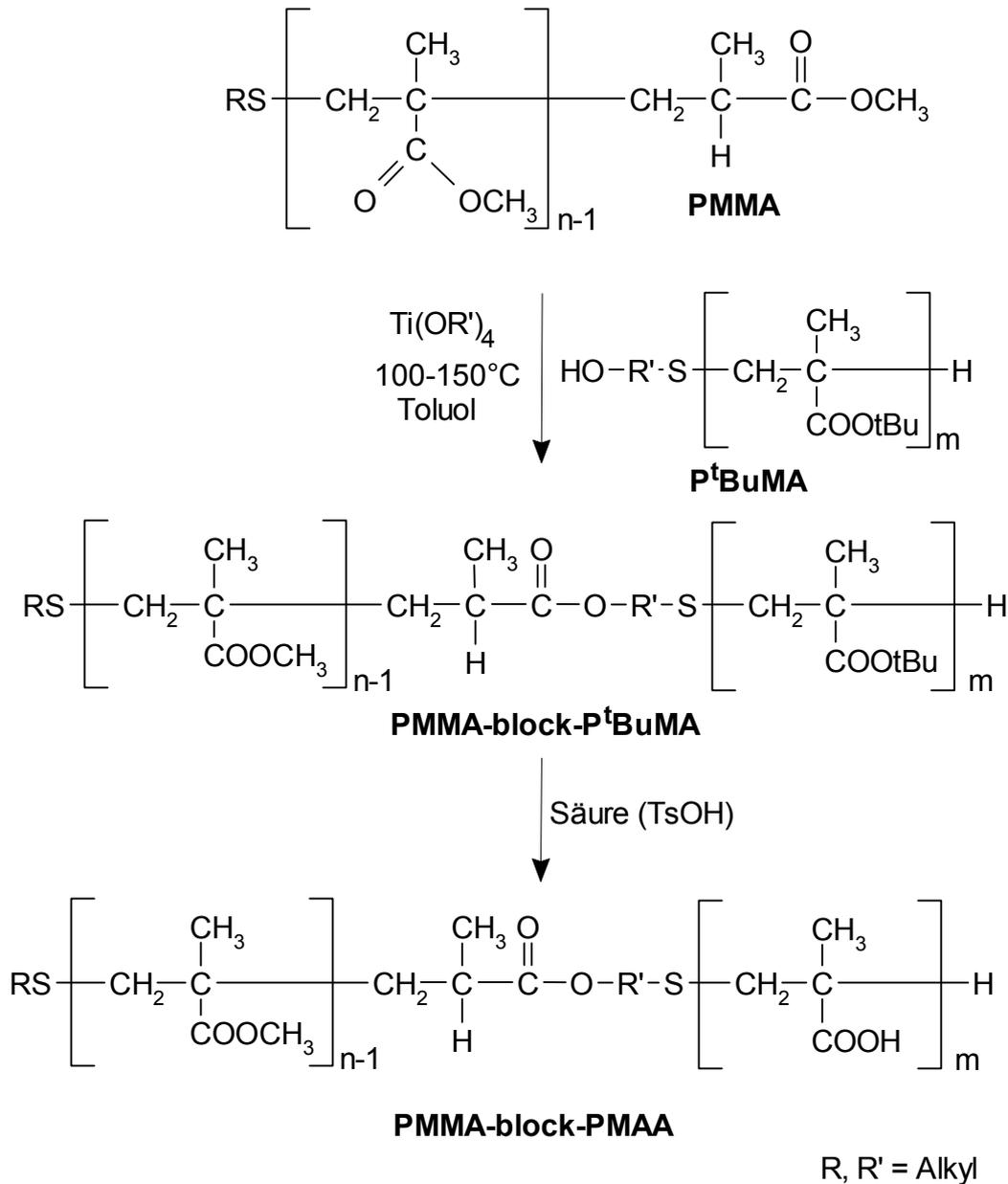


Abb.11: Von Th. Goldschmidt AG beschriebene Synthese von PMMA-block-PMAA durch Endgruppenumesterung von PMMA mit P^tBuMA mit anschließender saurer Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA Blockcopolymeren [49,50].

4.1.1.2 Charakterisierung von Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure)

4.1.1.2.1 Herstellerangaben

Für das bei der Th. Goldschmidt erhältliche PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymer werden nur ca.-Werte der Zusammensetzung und zum Molekulargewicht geliefert.

Für die Säurezahl bzw. Neutralisation des Polymeren werden Werte von ca. 250 mg KOH/g Substanz bzw. ca. 0,17 g NaOH/g Substanz angegeben, was einem Methacrylsäureanteil von 42 bzw. 40 mol-% entspricht.

Für die Molekulargewichte (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels Dampfdruckosmose) werden für den PMMA-Block ca. 1000 g/mol ($P_{n,PMMA} = 10$) und für den PMAA-Block ca. 700 g/mol ($P_{n,PMAA} = 8$) angegeben. Dabei wird nicht angegeben, ob die Bestimmung des Molekulargewichts am „fertigen“ PMMA-block-PMAA Blockcopolymeren, oder an den Einzelblöcken, die jeweils getrennt voneinander durch radikalische Polymerisation hergestellt werden (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1), erfolgt. Wahrscheinlich ist, daß die Molekulargewichtsbestimmung an den Einzelblöcken erfolgt, da die Th. Goldschmidt AG in ihren Veröffentlichungen für ihre Produkte keine Gesamtmolekulargewichte, sondern das der Einzelblöcke angibt [52]. In diesem Fall ist dann zu berücksichtigen, daß die Angaben zum PMAA-Block auf einer Rückrechnung der Daten für den P^tBuMA-Block des PMMA-block-P^tBuMA Precursorpolymeren beruhen. Abgesehen davon, daß die Angaben des Herstellers nur ungefähre Werte darstellen, sind eigene Analysen bezüglich der Copolymerzusammensetzung und v.a. des Molekulargewichts unerlässlich, da bei der Endgruppenumesterungsreaktion der beiden Blöcke zum PMMA-block-PMAA Copolymeren nicht davon ausgegangen werden kann, daß einheitliche Produkte entstehen. Immerhin müssen die durch radikalische Polymerisation hergestellten Einzelblöcke eine, wenn auch hier vom Hersteller nicht angegebene, gewisse Molekulargewichtsverteilung aufweisen, und es kann nicht davon ausgegangen werden, daß bei der Endgruppenumesterung alle Polymerketten unabhängig von ihrer Länge umgesetzt werden.

4.1.1.2.2 Eigene Analysen

4.1.1.2.2.1 Reinheit

Zunächst wird die Reinheit des gelieferten PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Dabei werden Verunreinigungen an p-Toluolsulfonsäure (TsOH) aus der vorausgegangenen Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA Precursorpolymeren gefunden. Der Vergleich der Signalintensitäten für die aromatischen Protonen der p-Toluolsulfonsäure mit der für die Methylesterprotonen des PMMA-block-PMAA ergibt einen p-Toluolsulfonsäuregehalt von ca. 1 mol-% (Abb.12). Diese Spuren an p-Toluolsulfonsäure lassen sich durch Umfällen aus Methanol in Wasser entfernen (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.1.1), wie aus Abb.12 hervorgeht.

In Abb.12 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Handelproduktes (wie geliefert, ungereinigt), des durch Umfällung gereinigten Produktes sowie der Bestandteile, die durch die Fällung abgetrennt werden (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.1.1), abgebildet. Im ungereinigten Produkt finden sich Signale von p-Toluolsulfonsäure bei 7.67, 7.24 (aromatisch) und 2.37 ppm (Methylgruppe), welche im Spektrum für das gereinigte Polymer nicht mehr auftreten.

Wie aus Abb.12 hervorgeht, werden beim Umfällen des PMMA-block-PMAA nicht nur die Reste an p-Toluolsulfonsäure (TsOH), sondern auch Polymeranteile im Oligomerenbereich abgetrennt, wie dies auch aus GPC-analytischen Untersuchungen (Kapitel 4.1.1.2.2.2, Abb.13) hervorgeht (Insgesamt wird ein Anteil von ca. 14 Gew.-% abgetrennt.). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die abgetrennten Bestandteile werden neben den Signalen für die p-Toluolsulfonsäure charakteristische Polymersignale (CH_2 und $\alpha\text{-CH}_3$) gefunden. Dabei fällt zunächst auf, daß das Signal bei 1.29 ppm, welches sich in den beiden anderen Spektren findet, hier fehlt. Die für CH_2 -Gruppen charakteristische Lage dieses Signals bei 1.29 ppm [51] und die Annahme, daß bei der Synthese des PMMA-block-PMAA Blockcopolymeren die Herstellung des PMMA-Blockes unter Einsatz von Dodecylmercaptan ($\text{RSH} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ in Abb.12) erfolgt (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1), läßt darauf schließen, daß dieses Signal von den CH_2 -Gruppen der Dodecylmercaptanendgruppe des PMMA-Blockes stammt. Das Fehlen dieses Signals im Spektrum für die abgetrennten Bestandteile läßt darauf schließen, daß die hier auftretenden Polymersignale von PMAA-Homopolymeren stammen. Da

die Endruppenumesterungsreaktion immer mit einem Überschuß eines der beiden Blöcke erfolgt [50], kann dies bei unsorgfältiger Reinigung des Produktes zu Resten an Homopolymerblöcken im Copolymeren führen.

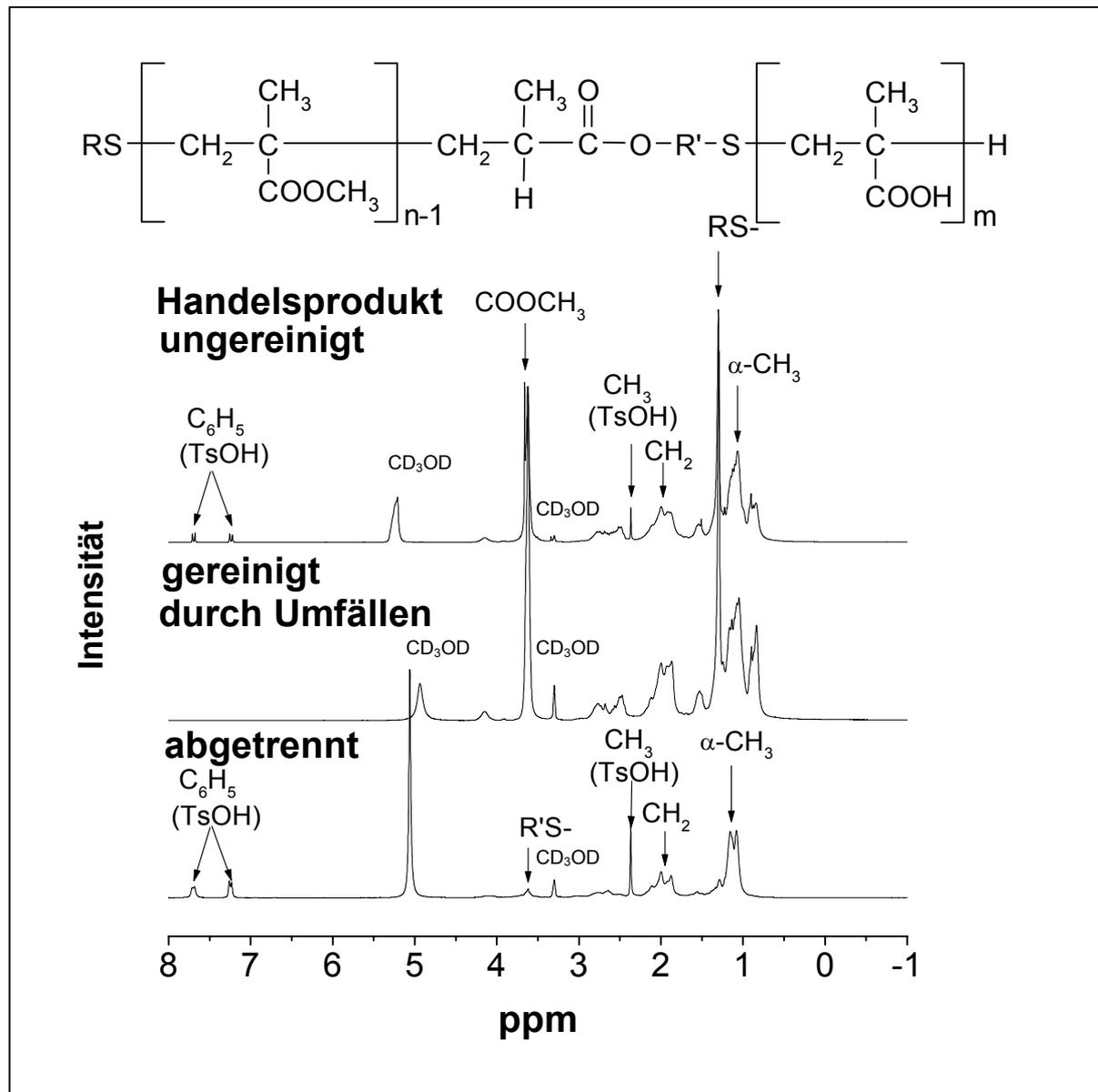


Abb.12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz, CD_3OD) des Handelsproduktes (ungereinigt) und durch Umfällung gereinigtem PMMA-block-PMAA sowie abgetrennten Bestandteilen.

Das wenig intensive Signal bei ca. 3.60 ppm, welches sich im Spektrum für die abgetrennten Anteile findet, stammt daher nicht von Methylestergruppen von MMA-Einheiten, sondern wird aufgrund seiner charakteristischen Lage (vgl. Abb.35, Kapitel 4.4.2.3.1) und unter der Annahme, daß bei der Herstellung des P^tBuMA -Blockes

Mercaptoethanol ($R'SH = HOCH_2CH_2SH$ in Abb.12) verwendet wird, den CH_2 -Gruppen der Mercaptoethanolendgruppe (CH_2O) des P^tBuMA -Blockes zugeordnet.

4.1.1.2.2 Bestimmung des mittleren Molekulargewichts

Das mittlere Molekulargewicht des Handelsproduktes (ungereinigt), des durch Umfällen gereinigten PMMA-block-PMAA sowie der durch das Umfällen abgetrennten Polymeranteile wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Wie in Kapitel 2 bereits erläutert, erfolgt die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts auch nach Umsetzung des PMMA-block-PMAA mit Diazomethan. Da die Kalibrierung der GPC-Anlage mit PMMA-Standards erfolgt und aus der Umsetzung des PMMA-block-PMAA Copolymeren mit Diazomethan, abgesehen von der Verknüpfungsstelle im PMMA-block-PMAA (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1), ein lineares PMMA-Homopolymer resultiert, stellen diese Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n relativ exakte Werte dar, was einen direkteren Vergleich mit den osmometrisch bestimmten Zahlenmittel des Herstellers (s. Kapitel 4.1.1.2.1) erlaubt.

In Abb.13 sind die entsprechenden GPC-Chromatogramme (nach Umsetzung mit Diazomethan) dargestellt, die bestimmten mittleren Molekulargewichte finden sich in Tab.1.

Werden die GPC-Elutionskurven für ungereinigtes und gereinigtes Polymer sowie der abgetrennten Bestandteile (Abb.13) miteinander verglichen, so wird zunächst deutlich, daß durch das Umfällen niedermolekulare Verbindungen abgetrennt werden. Die Signale bei 34,8 und 35,9 min im Elutionsdiagramm für das ungereinigte Produkt, welche in dem für das gereinigte Polymer nicht mehr auftreten, finden sich mit hoher Intensität im Elutionsdiagramm für die abgetrennten Bestandteile wieder. Da mehr als ein niedermolekulares Signal auftritt, bedeutet dies, daß neben p-Toluolsulfonsäure noch andere niedermolekulare Verbindungen im Rohprodukt enthalten sind, welche NMR-spektroskopisch nicht identifiziert werden können (Neben den Signalen für p-Toluolsulfonsäure und des Polymeren treten keine weiteren Signale im 1H -NMR Spektrum (s. Abb.12, Kapitel 4.1.1.2.2.1) auf).

Die Übereinstimmung des GPC-Elutionsdiagramms des Handelsproduktes (ungereinigt) mit dem des durch Umfällen gereinigten PMMA-block-PMAA Copolymeren zeigt, daß beim Umfällen des Handelsproduktes keine signifikanten Anteile des Blockcopolymeren abgetrennt werden, sondern vielmehr überschüssiges PMAA-

Homopolymer. Dies wird durch den Vergleich der GPC-Chromatogramme des Handelsproduktes/gereinigten Produktes mit dem für die abgetrennten Bestandteile bestätigt: Die Retentionszeiten für die abgetrennten Bestandteile sind gegenüber denen des Copolymeren verlängert. D.h., daß in den abgetrennten Bestandteilen Polymere mit geringerem Molekulargewicht (PMAA-Einzelblöcke) vorliegen ($M_n = 1060$ g/mol für die abgetrennten Bestandteile gegenüber $M_n = 2560/2790$ für ungereinigt/gereinigt). Daß es sich bei den abgetrennten Bestandteilen um PMAA-Einzelblöcke handelt, geht aus den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb.12, Kapitel 4.1.1.2.2.1) hervor: Im Spektrum für die abgetrennten Bestandteile finden sich keine Signale, die dem Copolymeren (insbesondere der Dodecylmercaptanendgruppe bzw. MMA- (COOCH_3)-Gruppe) zugeordnet werden können (das Signal bei 3.60 ppm im Spektrum für die abgetrennten Bestandteile stammt von der Mercaptoethanolendgruppe des PMAA-Einzelblockes).

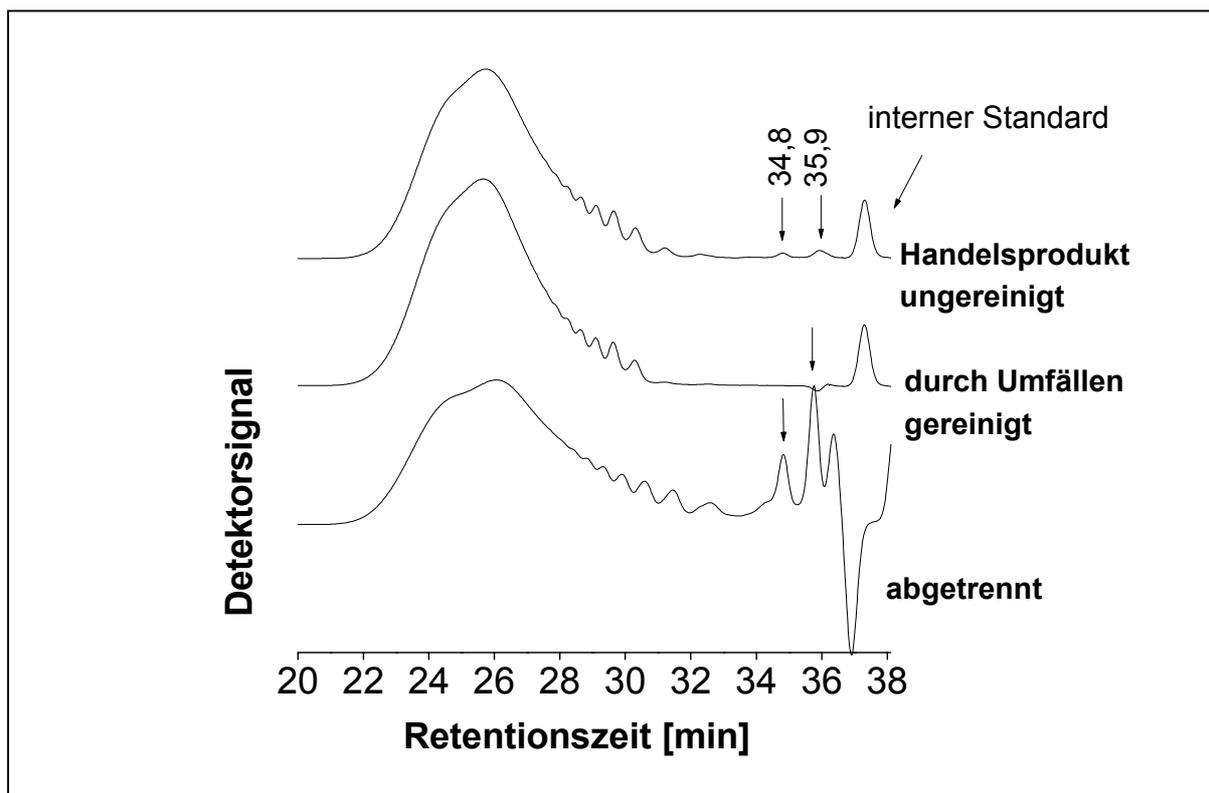


Abb.13: GPC-Elutionskurven von des Handelsproduktes (wie geliefert, ungereinigt) und des durch Umfällen gereinigtem PMMA-block-PMAA sowie abgetrennten Anteilen nach¹ Umsetzung mit Diazomethan (CH_2N_2).

¹ Die Umsetzung mit Diazomethan erfolgt

- für das Handelsprodukt (wie geliefert, ungereinigt) vor dem Umfällen.
- für das gereinigte Polymer und die abgetrennten Bestandteile nach dem Umfällen.

Tab.1: Bestimmung des mittleren Molekulargewichts des Handelsproduktes (wie geliefert, ungereinigt) und durch Umfällen gereinigtem PMMA-block-PMAA sowie abgetrennten Polymeranteilen vor und nach¹ der Umsetzung mit Diazomethan (CH_2N_2) mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

	$M_n^{\text{a)}$ (CH_2N_2) GPC, PMMA	$M_w^{\text{b)}$ (CH_2N_2) GPC, PMMA	$M_w/M_n^{\text{c)}$ (CH_2N_2) GPC, PMMA
Ungereinigt (Handelsprodukt, wie geliefert)	1890 (2560)	2800 (3400)	1,48 (1,33)
Gereinigt (durch Umfällen)	1940 (2790)	3100 (3450)	1,60 (1,24)
Abgetrennt	- ^{*)} (1060)	- ^{*)} (1580)	- ^{*)} (1,49)

a) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts.

b) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

c) M_w/M_n : Polydispersität.

*) nicht bestimmt.

Bei Rückrechnung des Zahlenmittels von $M_n = 1060$ g/mol (abgetrennte Bestandteile) für PMMA auf PMAA ergibt sich ein Wert von $M_n = 910$ g/mol. Dieses Molekulargewicht für die abgetrennten PMAA-Homopolymeren liegt höher als das, welches vom Hersteller für den PMAA-Block im Copolymeren angegeben wird (ca. 700 g/mol (vgl. Kapitel 4.1.1.2.1)). Dies bestätigt die bereits in Betracht gezogene Möglichkeit, daß bei der Endgruppenumesterungsreaktion (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1) nicht alle Polymerketten unabhängig von ihrer Länge umgesetzt werden; oder das vom Hersteller angegebene Molekulargewicht für den PMAA-Block ist als zu gering bestimmt worden (s. auch das folgende Kapitel 4.1.1.2.2.3). Dies zeigt nochmals, daß eigene analytische Untersuchungen des PMMA-block-PMAA bezüglich des Molekulargewichts unerlässlich sind.

Werden die vom Hersteller angegebenen Molekulargewichte für den PMMA-Block von 1000 g/mol ($P_{n,\text{PMMA}} = 10$) und des PMAA-Blockes von 700 g/mol ($P_{n,\text{PMAA}} = 8$) (Kapitel 3) auf ein PMMA-Homopolymeres umgerechnet, so ergibt sich ein Gesamtmolekulargewicht von ca. 1800 g/mol. Dies liegt wesentlich niedriger als das hier mittels GPC bestimmte mittlere Zahlenmittel von $M_n = 2560$ (ungereinigt, CH_2N_2) bzw. 2790 g/mol (gereinigt, CH_2N_2) (Tab.1). Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung beim Hersteller, alle niedermolekularen Bestandteile (insbesondere Verunreinigungen) des Handelsproduktes mit erfaßt werden und daher generell niedriger liegen als die hier mittels GPC bestimmten

mittleren Molekulargewichte, bei welcher die Integration (Auswertung) der GPC-Kurven über den Bereich des jeweiligen (Co)Polymeren erfolgt, d.h. das niedermolekulare Verunreinigungen (wie die p-Toluolsulfonsäure) nicht erfaßt werden.

4.1.1.2.2.3 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung

Die mittlere Zusammensetzung des PMMA-block-PMAA, bei deren Kenntnis sich die Molekulargewichte der einzelnen Blöcke aus dem bestimmten Gesamtmolekulargewicht berechnen lassen, wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie durch potentiometrische Titration mit 0,1 N NaOH-Lösung bestimmt [54].

Die Bestimmung des Methacrylsäureanteils mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgt durch Vergleich der Signalintensität der Methylesterprotonen COOCH_3 vor und nach der Umsetzung mit Diazomethan und Rückrechnung auf den MAA-Anteil. In Tab.2 sind die entsprechenden Daten aufgeführt.

Tab.2: Bestimmung des MAA-Anteils in PMMA-block-PMAA mittels $^1\text{H-NMR}$ und Titration.

	Einwaage ^{a)}	Verbrauch ^{b)} NaOH	$\mu\text{mol}^{\text{c)}$ Säuregruppen	MAA-Anteil ^{d)} [mol-%] Titration/ $^1\text{H-NMR}$
Handelsprodukt ungereinigt	20 mg	0,960 ml	96,0	45/49 ^{*)}
durch Umfällen gereinigt	20 mg	0,803 ml	80,3	38/43

a) Einwaage an Polymer in 75 ml Methanol/THF (50/50 Vol-%).

b) Verbrauch an Natronlauge (0,1 N).

c) Aus Verbrauch berechnete Menge an Säuregruppen.

d) Methacrylsäureanteil im Copolymer bezogen auf die Gesamtpolymerzusammensetzung.

*) Bestimmt unter Vernachlässigung der ebenfalls enthaltenen, jedoch nur in geringen Mengen (1 mol-%, vgl. Kapitel 4.1.1.2.2.1) vorliegenden p-Toluolsulfonsäure.

Für das gereinigte PMMA-block-PMAA wird ein MAA-Anteil von ca. 40 mol-% bestimmt (Tab.2), was den Angaben des Herstellers (Kapitel 4.1.1.2.1) entspricht. Dies ist überraschend, wenn davon ausgegangen wird, daß die Neutralisation bzw. Bestimmung der Säurezahl vom Hersteller am ungereinigten (wie gelieferten) Handels

produkt erfolgt. Denn da im Lieferprodukt u.a. noch p-Toluolsulfonsäure bzw. PMAA-Homopolymeren enthalten sind, müßte die vom Hersteller angegebene Säurezahl bzw. der MAA-Anteil höher liegen als im hier gereinigten Produkt.

Wie Tab.2 zu entnehmen ist, ist die Anzahl der Säuregruppen (MAA-Anteil) im unge-reinigten Produkt tatsächlich höher als im gereinigten Polymeren. Der Mehrverbrauch an NaOH gegenüber dem gereinigten Produkt entspricht, unter Berücksichtigung der bestimmten Molekulargewichte (s.u.), dem Gehalt von ca. 14 Gew.-% PMAA-Homopolymer im Rohprodukt, wie er beim Umfällen bestimmt wurde (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.1.1).

Wird das für das gereinigte PMMA-block-PMAA bestimmte mittlere Molekulargewicht von $M_n(\text{CH}_2\text{N}_2) = 2790 \text{ g/mol}$ (Tab.2, Kapitel 4.1.1.2.2.2, $P_{n,\text{PMMA}} = 28$) und ein MAA-Gehalt von ca. 40 mol-% (Tab.2) zugrunde gelegt, so ergibt sich für den PMMA-Block ein mittleres Molekulargewicht von $M_n = 1670 \text{ g/mol}$ ($P_{n,\text{PMMA-Block}} = 17$) und für den PMAA-Block ein Molekulargewicht von $M_n = 955 \text{ g/mol}$ ($P_{n,\text{PMAA-Block}} = 11$).

Beide Molekulargewichte sind deutlich größer als vom Hersteller in der Produktspezifikation angegeben ($M_{n,\text{PMMA-Block}} = 1000 \text{ g/mol}$, $M_{n,\text{PMAA-Block}} = 700 \text{ g/mol}$, Kapitel 4.1.1.2.1).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das hier berechnete Molekulargewicht von 955 g/mol für den PMAA-Block dem Molekulargewicht entspricht, welches für die PMAA-Homopolymeren in den bei der Fällung abgetrennten Bestandteilen bestimmt wurde ($M_{n,\text{PMMA}} = 1060 \text{ g/mol}$ bzw. $M_{n,\text{PMMA}} = 910 \text{ g/mol}$, (Tab.2). Die Umesterungsreaktion zur Herstellung des PMMA-block-PMAA (s. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1) erfolgt offensichtlich mit dem P^tBuMA-Block im Überschuß, wobei die Umsetzung zwar quantitativ abläuft (es werden keine PMMA-Blöcke im Rohprodukt gefunden), und unterschiedlich lange P^tBuMA-Blöcke gleichmäßig umgesetzt werden (das Molekulargewicht des PMAA-Blockes im Copolymeren und der abgetrennten PMAA-Homopolymerblöcke sind identisch). Der Überschuß des P^tBuMA-Blockes wird offensichtlich jedoch weder vor, noch nach der sich anschließenden Hydrolyse abgetrennt.

Der Übersicht halber sind in Tab.3 alle charakteristischen Daten für das PMMA-block-PMAA (gereinigt) zusammengefaßt.

Diskrepanzen wie z.B. zwischen dem Gesamtmolekulargewicht $M_{n,\text{ges}} = 2790 \text{ g/mol}$ und der Summe der Molekulargewichte der Einzelblöcke

($M_{n,PMMA\text{-Block}} + M_{n,PMAA\text{-Block}} = 1670 \text{ g/mol} + 955 \text{ g/mol} = 2655 \text{ g/mol} \neq M_{n,ges}$) resultieren aus der Vernachlässigung der Polymerendgruppen und Rundungen, welche bei der Berechnung der Molekulargewichte der Einzelblöcke vorgenommen werden.

Tab.3: Übersicht über die charakteristischen Molekulargewichts- und Polymerisationsgrad-Daten für PMMA-block-PMAA (gereinigt).

MAA-Anteil^{a)} [mol-%] Titration/¹H-NMR	M_{n,ges} M_{w,ges} M_w/M_n GPC, PMMA ^{b)} nach Umsetzung mit CH ₂ N ₂	M_n^{c)} PMMA-Block	M_n^{c)} PMAA-Block	P_n^{d)} Gesamt	P_n^{e)} PMMA-Block	P_n^{e)} PMAA-Block
38/43	2790 3450 1,24	1670	955	28	17	11

a) Methacrylsäureanteil, bestimmt mittels Titration und ¹H-NMR.

b) Bestimmung des Gesamtmolekulargewichts M_{ges} mittels GPC (PMMA-Kalibrierung) nach Umsetzung mit Diazomethan. M_n: Zahlenmittel des Molekulargewichts; M_w: Gewichtsmittel des Molekulargewichts; M_w/M_n: Polydispersität.

c) Molekulargewicht der Einzelblöcke, berechnet aus dem jeweiligen Polymerisationsgrad P_n.

d) Gesamtpolymerisationsgrad, berechnet aus M_{n,ges}.

e) Polymerisationsgrad der Einzelblöcke, berechnet aus MAA-Anteil und P_{n,gesamt}.

4.1.2 Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat)

4.1.2.1 Synthese von Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat)

Das Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat) PMMA-block-P^tBuMA Precursorpolymere ist, wie in Kapitel 4.1.1.1 erwähnt, bei der Th. Goldschmidt AG kommerziell erhältlich und wird durch Endgruppenumesterung von PMMA mit OH-funktionalisiertem P^tBuMA hergestellt (s. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1). Durch dessen saure, teilweise Hydrolyse lassen sich PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymerere synthetisieren (vgl. Abb.7, Kapitel 3.1).

4.1.2.2 Charakterisierung von Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat)

4.1.2.2.1 Herstellerangaben

Für das bei der Th. Goldschmidt erhältliche PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymer, welches das Precursorpolymere für das PMMA-block-PMAA Blockcopolymerere darstellt (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1), werden ebenfalls nur ca.-Werte der Zusammensetzung und zum Molekulargewicht angegeben.

Für die Molekulargewichte (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels Dampfdruckosmose) werden für den PMMA-Block ca. 1000 g/mol ($P_{n,PMMA} = 10$) und für den P^tBuMA-Block ca. 1200 g/mol ($P_{n,P^tBuMA} = 8$) genannt². Auch hier wird nicht angegeben, ob die Molekulargewichtsbestimmung am „fertigen“ Polymeren, oder an den Einzelblöcken erfolgt, wobei aber von letzterem ausgegangen werden kann (vgl. Kapitel 4.1.1.2.1). Direkte Angaben zur Copolymerzusammensetzung werden nicht gemacht. Aus den Molekulargewichten der Einzelblöcke berechnet sich der ^tBuMA-Anteil zu 44 mol-%. Auch hier sind eigene Analysen bezüglich Reinheit, Molekulargewicht und Copolymerzusammensetzung unerlässlich.

² Die genaue Umrechnung des Molekulargewichts für den P^tBuMA-Block von 1200 g/mol auf einen PMAA-Block, welcher von der Th. Goldschmidt AG mit 700 g/mol im PMMA-block-PMAA Blockcopolymeren angegeben wird (Kapitel4.1.1.2.1), liefert 730 g/mol.

4.1.2.2 Eigene Analysen

4.1.2.2.1 Reinheit

Zunächst wurde die Reinheit des PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymeren mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt, da sich neben den Signalen für das Polymere keine weiteren Signale finden (Abb.14). Da im kommerziellen PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren, welches durch saure Hydrolyse von PMMA-block-P^tBuMA hergestellt wird (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1), jedoch Reste von überschüssigen PMAA-Blöcken gefunden wurden (vgl. Kapitel 4.1.1.2), lag die Vermutung nahe, daß in der hier vorliegenden PMMA-block-P^tBuMA-Charge³ entsprechende Reste an P^tBuMA-Blöcken enthalten sind. Um dies zu überprüfen, wurde eine vollständige Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA (in HCl/Dioxan) durchgeführt, die Reaktionsmischung in Wasser eingetroppt und nach Abfiltrieren des Polymeren in Analogie zum kommerziellen PMMA-block-PMAA mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft, ob und welche Bestandteile durch das Fällen abgetrennt werden (vgl. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.1.3).

In Abb.14 sind die ¹H-NMR-Spektren des PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymeren, des vollständig hydrolysierten Polymeren sowie das der abgetrennten Bestandteile dargestellt. Wie aus dieser ersichtlich ist, finden sich im Spektrum für die vom Hydrolyseprodukt abgetrennten Bestandteile (Abb.14(C)) charakteristische Polymer-signale (CH₂ und α-CH₃). Das Signal bei 1,29 ppm, welches sich in den Spektren für das PMMA-block-P^tBuMA (Abb.14(A)) sowie dessen Hydrolyseproduktes (Abb.14(B)) findet, wird der Mercaptanendruppe des PMMA-Blockes zugeordnet (vgl. Kapitel 4.1.1.2.2.1). Das Fehlen dieses Signals sowie das Fehlen eines Signals für Methylesterprotonen (COOCH₃) im Spektrum für die abgetrennten Bestandteile (Abb.14 (C)) zeigt an, daß hier PMAA-Homopolymere vorliegen. Dies bestätigt die Vermutung, daß in der gelieferten Charge des PMMA-block-P^tBuMA noch Reste an P^tBuMA-Homopolymeren enthalten sind, die sich nach der Hydrolyse als PMAA-Homopolymere in den abgetrennten Bestandteilen wiederfinden.

³ Die PMMA-block-P^tBuMA-Charge, aus welcher das kommerzielle PMMA-block-PMAA (Kapitel 4.1.1) hergestellt wurde, und die hier vorliegende PMMA-block-P^tBuMA-Charge sind nicht identisch.

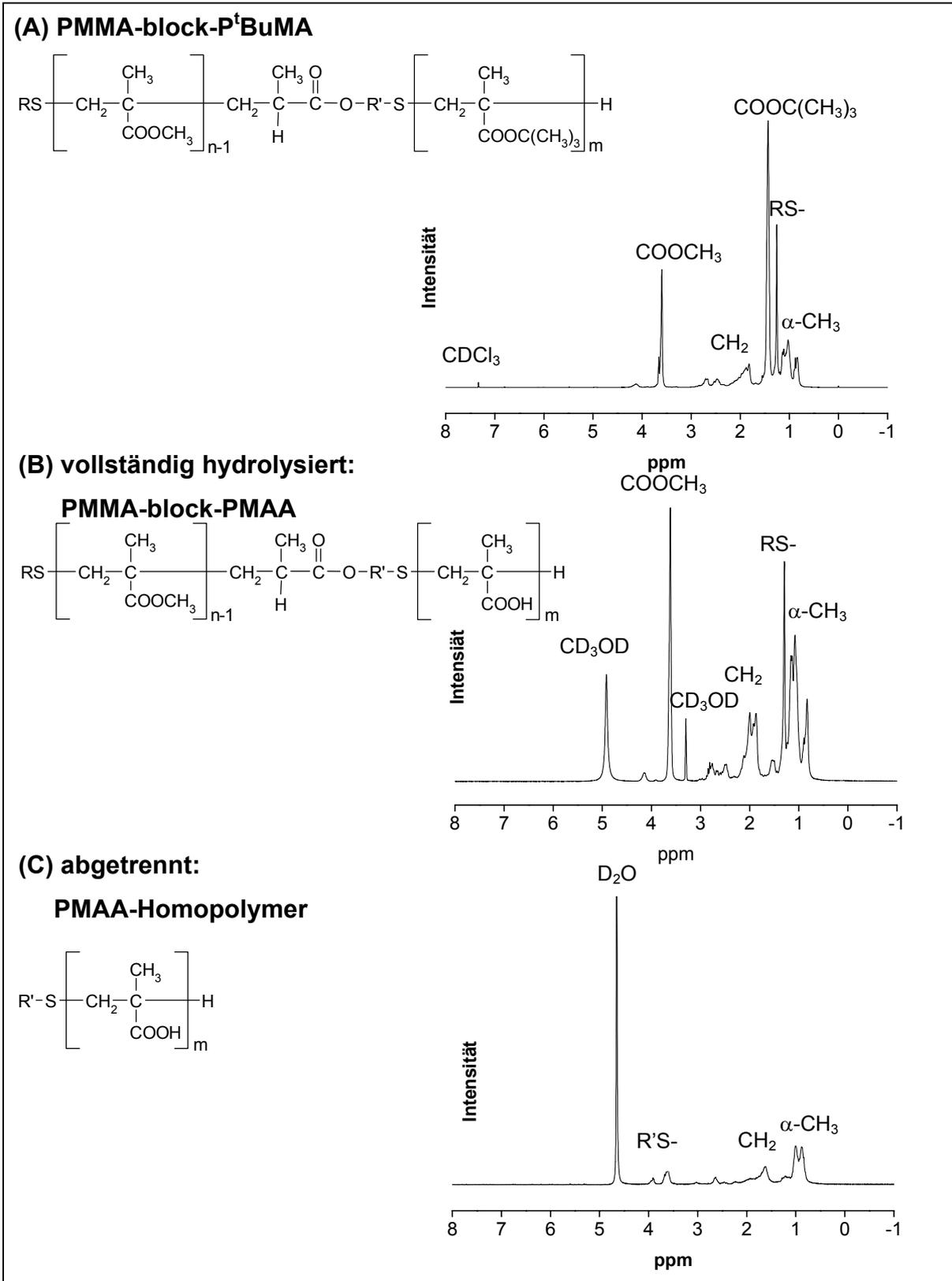


Abb.14: ¹H-NMR-Spektren (250 MHz) von **(A)** PMMA-block-P^tBuMA (CDCl₃) **(B)** vollständig hydrolysiertem PMMA-block-P^tBuMA (= PMMA-block-PMAA) (CD₃OD) und **(C)** abgetrennten Bestandteilen (PMAA-Homopolymere) (D₂O).

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß die Spektren für das vollständig hydrolysierte Produkt (Abb.14(B)) und der abgetrennten Bestandteile (Abb.14(C)) mit den entsprechenden des kommerziellen Handelproduktes (Abb.12, Kapitel 4.1.1.2.2.1) übereinstimmen (abgesehen von der p-Toluolsulfonsäure, welche erst zur Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA Precursorpolymeren zugestetzt wird). Diese Parallelen sind erwartungsgemäß, da das PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymerere aus PMMA-block-P^tBuMA Precursorpolymeren hergestellt werden (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1).

4.1.2.2.2 Mittleres Molekulargewicht und Copolymerzusammensetzung

In Tab.4 sind die charakteristischen Daten für das PMMA-block-P^tBuMA Copolymerere bezüglich des mittleren Molekulargewichts und der Copolymerzusammensetzung angegeben.

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts mittels GPC erfolgt sowohl am PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymeren (Zeile A in Tab.4) sowie an dessen Hydrolyseprodukt (Zeile B in Tab.4). Dabei erfolgt die Bestimmung am Hydrolyseprodukt auch nach dessen polymeranaloger Umsetzung mit Diazomethan (Zeile C in Tab.5). Da nach Umsetzung des Hydrolyseproduktes mit Diazomethan, abgesehen von der Verknüpfungstelle im PMMA-block-P^tBuMA (vgl. Abb.14, Kapitel 4.1.1.2.2.1), lineares PMMA resultiert, stellen diese Werte, bei einer Kalibrierung der GPC-Anlage mit PMMA-Standards, relativ genaue Werte dar. Aus diesen lassen sich bei Kenntnis der Copolymerzusammensetzung, die Polymerisationsgrade bzw. Molekulargewichte der Einzelblöcke (PMMA und P^tBuMA) berechnen.

Die Copolymerzusammensetzung wird am PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch Vergleich der Signalintensität der Methylesterprotonen (COOCH₃) mit der für die ^tButylprotonen (COOC(CH₃)₃) bestimmt. Dabei wird berücksichtigt, daß sich unter dem Signal für die ^tButylprotonen bei 1,42 ppm (Abb.14(A), Kapitel 4.1.2.2.2.1) ein Signal verbirgt, welches erst nach der vollständigen Hydrolyse im Spektrum für das Hydrolyseprodukt (Abb.14(B), Kapitel 4.1.2.2.2.1) zu erkennen ist. Mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie wird daher zuvor noch geprüft, ob dieses „verborgene“ Signal eventuell auf einer unvollständigen Hydrolyse (Reste an ^tButylgruppen) beruht. Da sich im ¹³C-NMR-Spektrum keine charakteristischen Si

gnale für $C(CH_3)_3$ -Gruppen (bei 80,4 bzw. 27,8 ppm) finden, wird von einer Vollständigkeit der Hydrolyse ausgegangen.

Die Copolymerzusammensetzung des Hydrolyseproduktes wird durch potentiometrische Titration der COOH-Gruppen bestimmt.

Tab.4: Charakterisierung von PMMA-block- P^t BuMA sowie dessen Hydrolyseprodukt PMMA-block-PMAA mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

Polymer	M_n^d GPC, PMMA	M_w^e GPC, PMMA	M_w/M_n^f GPC, PMMA
(A) PMMA-block-P^tBuMA^{a)}	2170	2470	1,14
(B) PMMA-block-PMAA^{b)} (Hydrolyseprodukt)	1830	2810	1,53
(C) PMMA^{c)} (nach Umsetzung von (B) mit Diazomethan)	2280	2690	1,18
tBuMA/MAA-Anteil^{g)} [mol-%] ¹ H-NMR/Titration	$P_{n,ges}^h$	$P_{n,PMMA-Block}^i)$	$P_{n,PtBuMA-Block}^j)$
53/53	23	11	12
	M_{ges}^k	$M_{PMMA-Block}^l)$	$M_{PtBuMA}^m)$
	2800	1100	1700

a) Ausgangsprodukt.

b) Hydrolyseprodukt von PMMA-block- P^t BuMA.

c) Hydrolyseprodukt nach Umsetzung mit Diazomethan.

d) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts; eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung mit Diazomethan (CH_2N_2).

e) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts; eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung mit Diazomethan (CH_2N_2).

f) M_w/M_n : Polydispersität.

g) Copolymerzusammensetzung, bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (für PMMA-block- P^t BuMA) bzw. Titration (für Hydrolyseprodukt PMMA-block-PMAA).

h) Gesamtpolymerisationsgrad, berechnet aus M_n des Hydrolyseproduktes (Zeile (C)).

i,j) Polymerisationsgrad des PMMA/ P^t BuMA-Blockes, berechnet aus $P_{n,ges}$ und Copolymerzusammensetzung.

k) Gesamtmolekulargewicht, berechnet aus $M_{PMMA-Block} + M_{PtBuMA-Block}$.

l,m) Molekulargewicht des PMMA/ P^t BuMA-Blockes nach Rückrechnung von $M_n(CH_2N_2)$ für PMMA-block-PMAA auf PMMA-block- P^t BuMA unter Berücksichtigung der Copolymerzusammensetzung.

Für das Ausgangspolymere PMMA-block-P^tBuMA (Zeile A in Tab.4), dessen Hydrolyseprodukt PMMA-block-PMAA (Zeile B in Tab.4) sowie für das aus der Umsetzung des Hydrolyseproduktes mit Diazomethan erhaltene Polymere (Zeile C in Tab.4, lineares PMMA, abgesehen von der Verknüpfungstelle (vgl. Abb.14)) werden bei gleichem Polymerisationsgrad, nämlich dem des Ausgangspolymeren PMMA-block-P^tBuMA, nur leicht unterschiedliche mittlere Molekulargewichte erhalten (Tab.4).

Zu Vergleichszwecken (s.u.) werden die Werte für das mittlere Molekulargewicht des Hydrolyseproduktes nach der Umsetzung mit Diazomethan herangezogen (Zeile C in Tab.4), da diese wie bereits erwähnt, bei einer PMMA-Kalibrierung der GPC-Anlage relativ genaue Werte darstellen. Darüber hinaus zeigt die NMR-Analytik (Abb.14), daß nach der polymeranalogen Hydrolyse ausschließlich PMAA-Einzelblöcke abgetrennt werden (im Spektrum für die abgetrennten Bestandteile finden sich keine Signale, die dem Copolymeren (insbesondere der Dodecylmercaptanendgruppe bzw. MMA- (COOCH₃) Gruppen zugeordnet werden können). Das bedeutet, daß das Ausgangspolymere selbst weitestgehend, d.h. ohne Verlust, erhalten bleibt.

Die Werte für das mittlere Molekulargewicht des PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren (Zeile A in Tab.4) werden nicht zu Vergleichszwecken herangezogen, da hier neben dem Blockcopolymeren noch P^tBuMA-Einzelblöcke enthalten sind und diese Werte daher eine Mischung aus Copolymer und Homopolymer repräsentieren.

Die Werte für das mittlere Molekulargewicht des Hydrolyseproduktes (Zeile B in Tab.4) werden aus den bereits erläuterten Gründen (Polyelektrolyt, vgl. Kapitel 2) nicht zu Vergleichen herangezogen.

Bei Vergleich der hier ermittelten Werte bezüglich des Molekulargewichts (basierend auf dem Hydrolyseprodukt nach dessen Umsetzung mit Diazomethan (Zeile C in Tab.4)) als auch der Copolymerzusammensetzung mit den Herstellerangaben (Kapitel 4.1.2.2.1) zeigt sich auch hier, daß diese nicht übereinstimmen. Für den P^tBuMA-Block wird ein höherer Polymerisationsgrad ($P_{n,PtBuMA} = 12$, Tab.4), als vom Hersteller angegeben ($P_{n,PtBuMA} = 8$, Kapitel 4.1.2.2.1), gefunden. D.h., daß der P^tBuMA-Anteil im PMMA-block-P^tBuMA Blockcopolymeren mit 53 mol-% ^tBuMA höher liegt, als sich aus den Angaben vom Hersteller berechnen läßt (44 mol-% ^tBuMA).

Unverständlich ist allerdings, daß für PMMA-block-P^tBuMA und dessen Hydrolyseprodukt der gleiche Anteil an ^tBuMA bzw. MAA bestimmt wird. Da im PMMA-block-

P^tBuMA Copolymeren noch Reste an P^tBuMA-Homopolymer enthalten sind, wird hier ein höherer Anteil von ^tBuMA erwartet, als der MAA-Anteil im Hydrolyseprodukt beiträgt, da die Homopolymeren im Hydrolyseprodukt nicht mehr vorliegen.

Bei Vergleich der hier erhaltenen Daten für das PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymeren bzw. dessen Hydrolyseprodukt mit denen für das kommerzielle, gereinigte PMMA-block-PMAA Copolymeren (Tab.1, Kapitel 4.1.1.2.2.2) wird deutlich, daß das hier erhaltene PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren nicht das direkte Precursorpolymeren für das gelieferte PMMA-block-PMAA Copolymeren aus Kapitel 4.1.1 ist. Die Längen des PMAA-Blockes im kommerziellen PMMA-block-PMAA Copolymeren ($P_{n,PMAA} = 11$, Tab.1, Kapitel 4.1.1.2.2.2) und des P^tBuMA-Blockes im PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren ($P_{n,P^tBuMA} = 12$, Tab.4) stimmen zwar gut überein, nicht jedoch die Länge des PMMA-Blockes. Im Handelsprodukt PMMA-block-PMAA beträgt dieser $P_{n,PMMA} = 17$ (Tab.1, Kapitel 4.1.1.2.2.2), im PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren $P_{n,PMMA} = 11$ (Tab.4).

4.1.3 Poly(methylmethacrylat-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure)

4.1.3.1 Synthese von Poly(methylmethacrylat-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure)

Die Synthese von PMMA-block(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren erfolgt über die teilweise Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymeren.

Die Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA Zweiblockcopolymeren erfolgt in einer HCl/Dioxan-Mischung (20/80 Vol-%) bei 80°C [20,52,53] (Abb.15). Bei vollständiger Hydrolyse wird ein PMMA-block-PMAA Copolymer ($x = 0$) erhalten, die unvollständige Hydrolyse führt zu PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren.

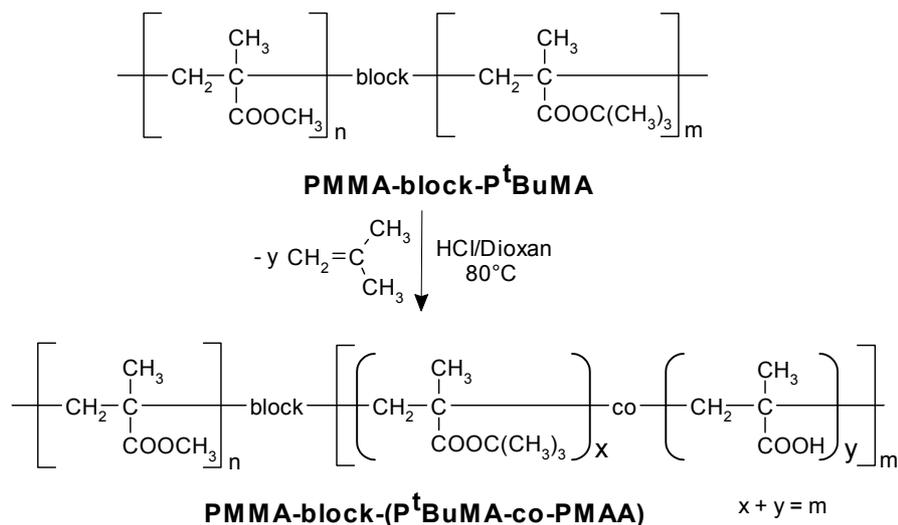


Abb.15: Saure Hydrolyse von PMMA-block-P^tBuMA zu PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren; für $x = 0$ resultiert ein PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymer.

Bei gezielter Steuerung des Hydrolysegrades des P^tBuMA-Blockes über die Reaktionszeit sollten sich verschiedene PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren mit unterschiedlich polaren Hydrophil-Blöcken erhalten lassen (unterschiedliche Verhältnisse von x zu y im (P^tBuMA-co-PMAA)-Block, s. Abb.15).

Es wird daher zunächst der Hydrolysegrad in Abhängigkeit der Reaktionszeit ermittelt, um bei Kenntnis dieser Abhängigkeit gezielt PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren mit unterschiedlichen Hydrolysegraden herstellen zu können. Dazu werden der Reaktionsmischung in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen

men und nach Aufarbeitung⁴ der Hydrolysegrad bestimmt. Dies geschieht durch potentiometrische Titration der COOH-Gruppen [54]. Unter Berücksichtigung des NaOH-Verbrauchs des vollständig hydrolysierten Polymeren läßt sich aus den bestimmten Endpunkten der Titration der jeweilige Hydrolysegrad berechnen. In Tab.5 sind die entsprechenden Daten aufgeführt. In Abb.16 ist der mittels Titration bestimmte Hydrolysegrad in Abhängigkeit der Reaktionszeit graphisch dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß der Hydrolysegrad zunächst linear mit der Reaktionszeit ansteigt, bis nach ca. 2 Stunden alle ^tBuMA-Gruppen des PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren in MAA-Gruppen umgewandelt sind (vollständige Hydrolyse). D.h., daß über die gewählte Reaktionszeit bei der Hydrolyse der Hydrolysegrad bzw. der MAA-Anteil im PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) eingestellt werden kann und so eine Reihe von PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren mit unterschiedlichen Hydrophil-Blöcken zugänglich ist.

In größeren, ausreichenden Mengen, wie sie zu Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung benötigt werden, wurden nur zwei PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere mit unterschiedlichen Hydrolysegraden synthetisiert. Dabei wurde unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Hydrolysegeschwindigkeit (Abb.16) der Hydrolysegrad der beiden PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren so eingestellt, daß sie bei den späteren Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung eingesetzt werden können. Warum die Einsetzbarkeit der PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren bei Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung vom Hydrolysegrad der PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) abhängig ist und warum nicht alle PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) einsetzbar sind, wird in Kapitel 6.1 eingehend erläutert.

Tab.5: Bestimmung des Hydrolysegrades von PMMA-block-P^tBuMA bei der Verseifung in HCl/Dioxan-Mischung (20/80 Vol-%) bei 80°C in Abhängigkeit der Reaktionszeit aus dem Verbrauch an 0,1 N NaOH bei der Titration (Einwaage 20,0 mg).

Zeit [min]	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240
Verbrauch [ml]	112	280	516	740	999	1007	1103	1120	1128	1136
Hydrolysegrad [mol-% ^tBu-Gruppen]	13	30	52	71	91	96	98	98	100	100

⁴ Fällung in Wasser, Abfiltrieren des Polymeren und Trocknung im Hochvakuum bei 60°C (vgl. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.1.4).

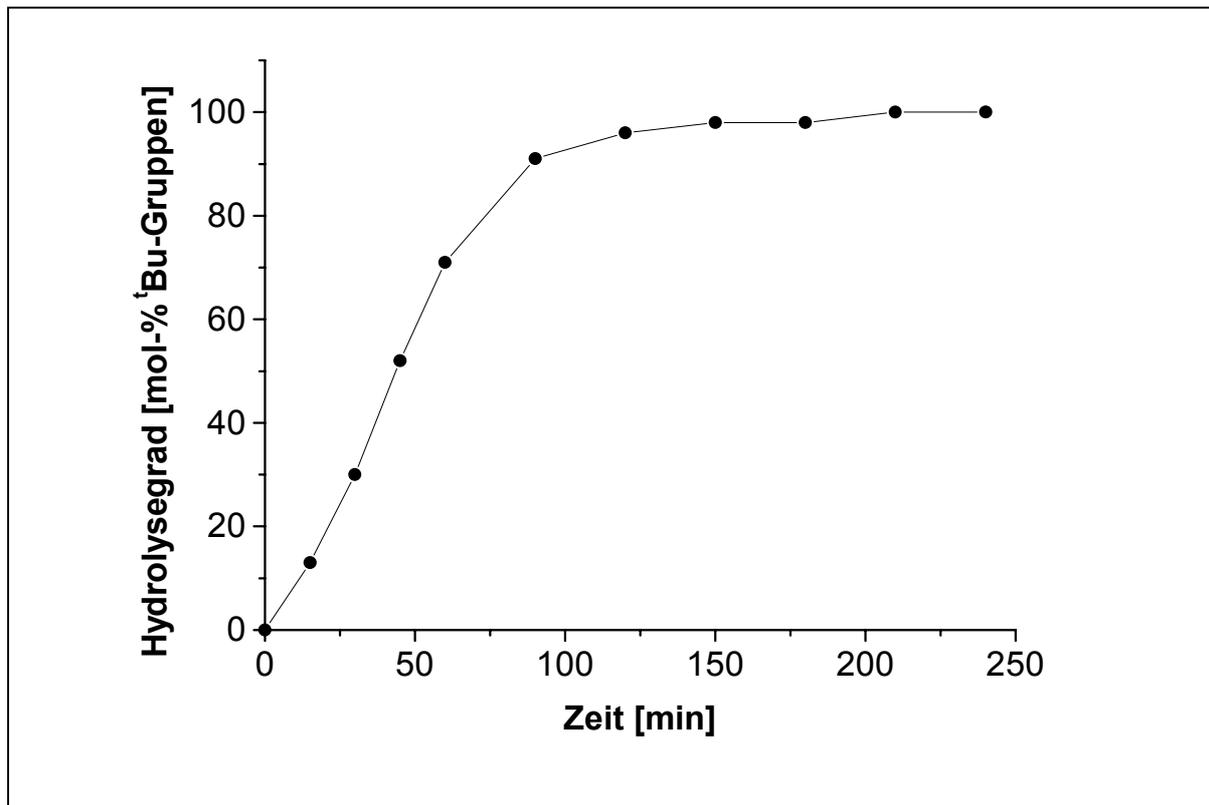


Abb.16: Hydrolysegrad von PMMA-block-P^tBuMA in Abhängigkeit der Reaktionszeit, bestimmt durch Titration der COOH-Gruppen (Werte s. Tab.5).

4.1.3.2 Charakterisierung von angestrebten Poly(methylmethacrylat-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure)

4.1.3.2.1 Bestimmung des mittleren Molekulargewichts und Copolymerzusammensetzung

Das mittlere Molekulargewicht der PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Blockcopolymeren, welche in größeren Mengen synthetisiert wurden, wird vor (als Polyelektrolyt) und nach der Veresterung mit Diazomethan (als lineares PMMA, abgesehen von der Verknüpfungsstelle (vgl. Abb.11, Kapitel 4.1.1.1) mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Der Hydrolysegrad der Copolymeren wird durch potentiometrische Titration der COOH-Gruppen der Polymeren in Lösungen aus THF/Methanol (50/50 Vol-%) mit 0,1 N NaOH-Lösung bestimmt. In Tab.6 sind Ergebnisse aus der Charakterisierung zusammengefasst.

Bei Vergleich der mittleren Molekulargewichte der beiden PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren vor und nach der Umsetzung mit Diazomethan wird festgestellt, daß diese voneinander abweichen. Dies beruht auf den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina des Polyelektrolyten (vor Umsetzung mit Diazomethan) und des nicht-ionischen Polymeren (nach Umsetzung mit Diazomethan). (Zur Problematik der GPC-Analytik von Polyelektrolyten s. Kapitel 2.)

Auffällig mag zunächst sein, daß die mittleren Molekulargewichte der beiden PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren nach Umsetzung mit Diazomethan ($M_n(\text{CH}_2\text{N}_2)$) leicht voneinander abweichen, obwohl sie beide aus dem PMMA-block-P^tBuMA Precursorpolymeren hergestellt werden und somit den gleichen Gesamtpolymerisationsgrad ($P_{n+m} = P_{n,\text{ges,PMMA-block-P}^t\text{BuMA}} = 23$) aufweisen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in den hier untersuchten PMMA-block-P^tBuMA Copolymeren noch ^tBuMA-Gruppen enthalten sind, die ein höheres Molekulargewicht aufweisen (142 g/mol) als MMA-Gruppen (100 g/mol). Daher fallen die Molekulargewichte der nur teilweise hydrolysieren Copolymeren (Tab.6) höher aus als das des vollständig hydrolysierten Polymeren ($M_n = 2280$ g/mol, Tab.4, Kapitel 4.1.2.2.2.2), wobei das Block25 Copolymere aufgrund seines geringeren Hydrolysegrades (größerer Anteil an ^tBuMA-Gruppen) ein etwas höheres Molekulargewicht aufweist als das Block36 Copolymere.

Tab.6: Charakterisierung von PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren mit unterschiedlichen ^tBuMA/MAA Molverhältnis im hydrophilen P^tBuMA-co-PMAA-Block.

Bezeichnung ^{a)}	Hydrolysegrad ^{b)}	MAA-Anteil ^{c)}	M _n ^{d)}	M _w ^{e)}	M _w /M _n ^{f)}
	[mol-% ^t Bu] Titration	[mol-%] Titration	(CH ₂ N ₂) GPC,PMMA	(CH ₂ N ₂) GPC,PMMA	(CH ₂ N ₂) GPC,PMMA
Block25	47	25	2550 (2960)	3040 (3480)	1,19 (1,17)
Block36	68	36	2580 (2770)	3340 (3280)	1,29 (1,18)
	P_{n+m} ^{g)}	P_n ^{h)}	P_m ⁱ⁾	x ^{j)}	y ^{k)}
Block25	23	11	12	6	6
Block36	23	11	12	4	8

a) Die Ziffer in der Bezeichnung zeigt den MAA-Anteil der Copolymere an.

b,c) Hydrolysegrad bzw. Methacrylsäureanteil, bestimmt mittels Titration.

d) M_n: Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung); eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung mit Diazomethan (CH₂N₂).

e) M_w: Gewichtsmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung); eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung mit Diazomethan (CH₂N₂).

f) M_w/M_n: Polydispersität.

g) P_{n+m}: Gesamtpolymerisationsgrad, berechnet aus dem mittleren Molekulargewicht M_n(CH₂N₂) des vollständig hydrolysierten PMMA-block-P^tBuMA (Tab.4, Kapitel4.1.2.2.2).

h) P_n: Polymerisationsgrad des PMMA-Blockes, berechnet aus P_{n+m} und Copolymerzusammensetzung des PMMA-block-P^tBuMA (Tab.4, Kapitel4.1.2.2.2).

i) P_m: Polymerisationsgrad des P^tBuMA-co-PMAA-Blockes, berechnet aus P_{n+m} und Copolymerzusammensetzung des PMMA-block-P^tBuMA (Tab.4, Kapitel4.1.2.2.2).

j,k) x/y: Anzahl an ^tBuMA/MAA-Einheiten im P^tBuMA-co-PMAA-Block, berechnet aus P_m und Hydrolysegrad.

4.1.3.2.2 Sequenzlängenverteilung und mittlere Sequenzlänge

Neben der Bruttozusammensetzung ist auch die Verteilung der ^tBuMA- und MAA-Bausteine im hydrophilen Block der teilweise seifen Blockcopolymeren PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) von Interesse. Im Idealfall sind die ^tBuMA- und MAA-Bausteine statistisch im P^tBuMA-co-PMAA-Block verteilt. Bei einer blockweisen Anordnung der ^tBuMA- bzw. MAA-Einheiten im P^tBuMA-co-PMAA-Block liegen im Extremfall die PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren als „Multiblockcopolymeren“ vor. D.h., daß im hydrophilen P^tBuMA-co-PMAA-Block je nach Anordnung der ^tBuMA- und MAA-Bausteine unterschiedliche Molekülarchitekturen vorliegen können, die bei der

Interpretation der Ergebnisse der Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung berücksichtigt werden müssen.

Die Bestimmung der mittleren Sequenzlänge bzw. Sequenzlängenverteilung der beiden Bausteine innerhalb des hydrophilen Blocks mittels NMR-Spektroskopie kann jedoch nicht erfolgen, da die Signale des PMMA-Blockes mit den Signalen für ¹BuMA bzw. MAA zusammenfallen (s. Abb.14, Kapitel 4.1.2.2.1, zur Sequenzlängenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie vgl. auch Kapitel 4.2.5.2).

4.2 Statistische Copolymere

Das mittlere Molekulargewicht der angestrebten statistischen Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren (Abb.6, Kapitel 2) muß dem der Blockcopolymeren entsprechen und im Bereich von 2000 bis 3000 g/mol liegen, um den alleinigen Einfluß der Molekülarchitektur bei der Adsorption bzw. Stabilisierung untersuchen zu können (vgl. Kapitel 2).

Um für die statistischen Copolymeren den Einfluß der Polarität bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung untersuchen zu können, muß deren Bruttozusammensetzung (Verhältnis von hydrophoben MMA zu hydrophilen MAA Struktureinheiten) variiert werden. In Anlehnung an die Vorgaben durch die Zweiblockcopolymeren soll eine Serie von zwei bis drei statistischen Copolymeren hergestellt werden, deren Methacrylsäureanteil im Bereich von 10 bis 40 mol-% liegt (vgl. Kapitel 2).

Um die angestrebten statistischen Copolymere mit den angestrebten, niedrigen Molekulargewichten zu erhalten, werden bei der radikalischen Copolymerisation Mercaptane als Regler zugesetzt (vgl. Kapitel 3.2). Dabei wird zunächst anhand der Homopolymerisation von MMA bestimmt, ob und inwiefern sich das mittlere Molekulargewicht in Abhängigkeit der eingesetzten Reglerkonzentration kontrollieren und einstellen läßt (Kapitel 4.2.2).

Die Copolymerzusammensetzung der statistischen Copolymeren wird durch Änderung des Monomerverhältnisses MMA/^tBuMA bei der radikalischen Copolymerisation variiert.

4.2.1 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses bei der radikalischen Copolymerisation von MMA und ^tBuMA

Die mittlere Zusammensetzung $d[M_1]/d[M_2] = m_1/m_2$ eines Copolymeren in Abhängigkeit des eingesetzten Monomerenverhältnis $[M_1]/[M_2]$ wird durch die Mayo-Lewis-Copolymerisationsgleichung (6) beschrieben [46].

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{1 + r_1[M_1]/[M_2]}{1 + r_2[M_2]/[M_1]} \quad (6)$$

$[M_i]$: Konzentration an Monomer i r_i : Copolymerisationsparameter

Wegen der größeren Anschaulichkeit ist es allgemein üblich, bei der graphischen Darstellung von Copolymerisationen (Copolymerisationsdiagramm) die Konzentration des Monomeren 1 in der Monomerenmischung gegen die Konzentration des Monomeren 1 im Copolymeren in mol-% nach Gleichung (7) aufzutragen.

$$m_1 = \frac{(r_1 a + 1) * 100}{r_1 a + (r_2/a) + 2} \quad (7)$$

m_1 : Konzentration des Monomeren 1 im Copolymeren in mol-%

$a = [M_1]/[M_2]$ Monomerverhältnis in Monomermischung

$[M_i]$: Konzentration des Monomeren i

Gleichung (6) und (7) gelten nur für differentielle, d.h. geringe Umsätze (bis 5%), da hier die Monomerkonzentrationen als konstant angesehen werden können.

Für das System MMA/^tBuMA finden sich Werte für die Copolymerisationsparameter, welche jeweils nahe am Idealwert von $r_1 = r_2 = 1$ liegen ($r_{tBuMA} = 1,35$ und $r_{MMA} = 0,96$) [44,45]. Dies ist insofern von Vorteil, als daß in diesem Fall ($r_{tBuMA} \approx r_{MMA} \approx 1$) eine Bildung von langen Sequenzen (Blockbildung) durch den bevorzugten Einbau des reaktiveren Monomeren (in diesem Fall ^tBuMA, $r_{tBuMA} > r_{MMA}$) nicht erfolgt. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung geringer Umsätze (bis 5%).

Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch größere Mengen an Polymer benötigt, um Adsorptionsuntersuchungen durchführen zu können. Deshalb muß hier bis zu höheren Umsätzen polymerisiert werden, bei welchen die oben aufgeführten Gleichungen keine Gültigkeit mehr besitzen. Für höhere Umsätze könnte trotz der geringen Abweichung der Copolymerisationsparameter vom Idealwert 1 eine andere Copolymerzusammensetzung resultieren als für niedrige Umsätze. Denn bei hohen Umsätzen ändern sich die Monomerkonzentrationen, was nach Gleichung (6) bzw. (7) zu anderen Copolymerzusammensetzungen führt. Für Systeme, bei welchen beide Copoly

merisationsparameter (ungefähr) gleich 1 betragen, bleibt zwar auch bei hohen Umsätzen das eingesetzte Monomerverhältnis und damit die Copolymerzusammensetzung (nahezu) konstant, es kann jedoch nicht ohne eine experimentelle Überprüfung davon ausgegangen werden, daß dies auch für das System MMA/^tBuMA gilt.

Um zu überprüfen, inwiefern sich die Copolymerzusammensetzung bei hohen Umsätzen im Vergleich zu niedrigen Umsätzen ändert, wurde bei der radikalischen Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA mit AIBN als Initiator und THF als Lösungsmittel (Abb.17) [45] das eingesetzte Monomerverhältnis MMA/^tBuMA variiert und die Copolymerzusammensetzung bestimmt. Die Copolymerzusammensetzung wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, durch Vergleich der Signalintensitäten für die Methylestergruppen COOCH₃ des PMMA und der ^tButylmethylestergruppen COOC(CH₃)₃ des P^tBuMA, bestimmt (Abb.18).

In Tab.7 sind die eingesetzten MMA-Konzentrationen in der jeweiligen Monomermischung, die resultierende MMA-Konzentration im Copolymer und die jeweiligen Umsätze angegeben.

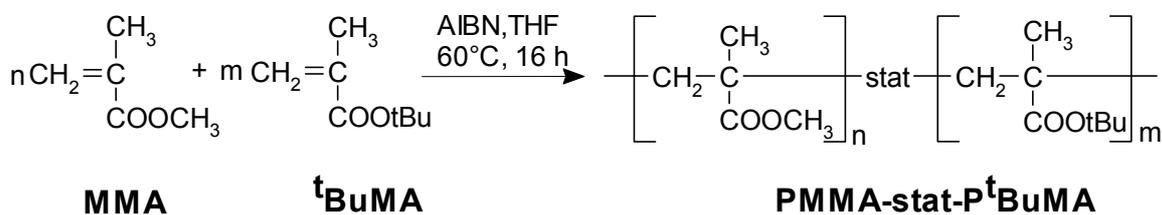


Abb.17: Radikalische Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA zu PMMA-stat-P^tBuMA mit Gesamtmonomerkonzentration $[M]_{\text{ges}} = 1 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN.

Tab.7: Radikalische Copolymerisation von MMA und ^tBuMA in THF (Gesamtmonomerkonzentration $[M]_{\text{ges}} = 1 \text{ mol/l}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator ($[AIBN] = 1 \text{ mol-%}$) unter Variation des Monomerverhältnisses und resultierende Copolymerzusammensetzung für hohe Umsätze.

Mol-% MMA^{a)} in Monomermischung	18,1	29,7	49,9	57,0	69,5	79,7
Mol-% MMA^{b)} im Copolymer	13,0	22,3	41,9	51,8	65,1	75,8
Umsatz^{c)} [Gew.-%]	65	76	63	51	64	58

a) Eingesetzte MMA-Konzentration in der Monomermischung.

b) Mittels ¹H-NMR ermittelte MMA-Konzentration im Copolymeren.

c) Umsatz, bestimmt nach Auswaage der erhaltenen Polymeren.

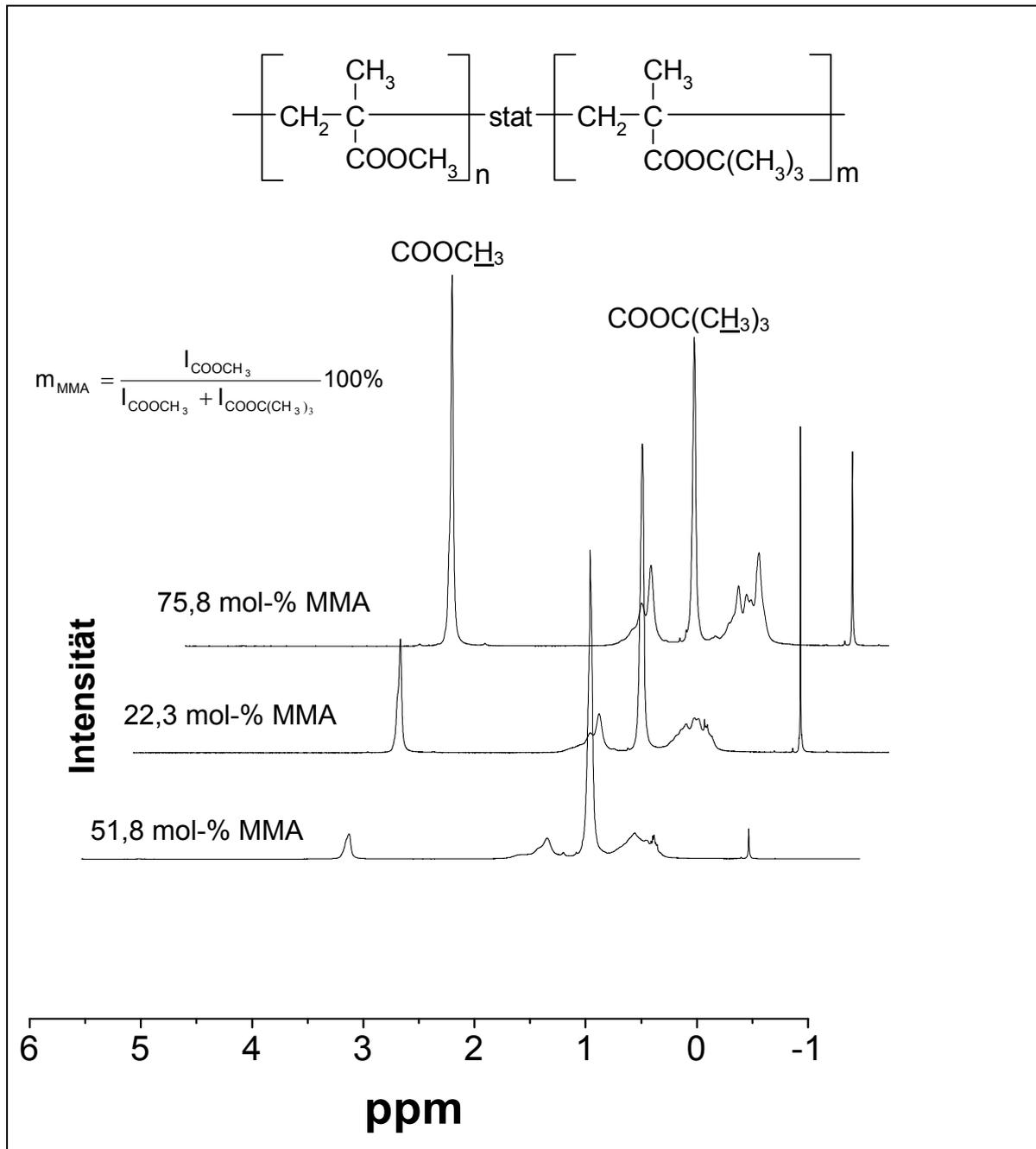


Abb.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz, CDCl_3) von PMMA-stat- $P^t\text{BuMA}$. Bestimmung der Konzentration von MMA im Copolymeren m_{MMA} in mol-% durch Vergleich der Signalintensitäten für die Methylesterprotonen I_{COOCH_3} und der Butylmethylesterprotonen $I_{\text{COOC}(\text{CH}_3)_3}$.

In Abb.19 ist die Konzentration an MMA im Copolymer gegen die eingesetzte MMA-Konzentration in der Monomermischung aufgetragen (Copolymerisationsdiagramm). In dieser sind zum Vergleich entsprechende Literaturwerte [45] aufgenommen worden, welche sich aus den dort angegebenen Copolymerisationsparametern ($r_{\text{MMA}} = 0,96$ und $r_{t\text{BuMA}} = 1,35$) nach Gleichung (7) berechnen lassen.

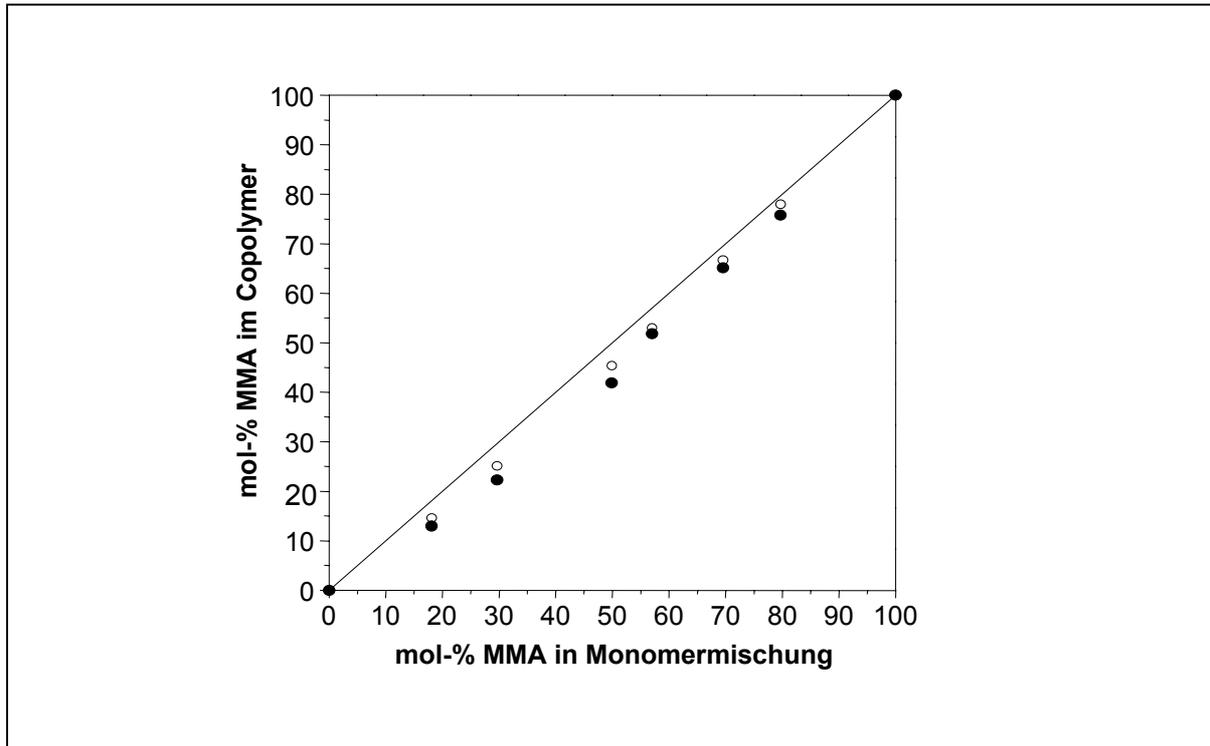


Abb.19: MMA-Konzentration im Copolymer in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses. ●: diese Arbeit (50-75 Gew.-% Umsatz), ○: Literaturwerte (10 Gew.-% Umsatz). Die durchgezogene Linie repräsentiert die ideale Copolymerisation ($r_1 = r_2 = 1$).

Werden in Abb.19 zunächst die Werte betrachtet, die sich aus der Berechnung der Literaturwerte ergeben, so wird deutlich, daß die Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Monomermischung nahe an der Ideallinie ($r_1 = r_2 = 1$) verläuft. Beim Vergleich der Literaturwerte mit denen für hohe Umsätze (bis 75%, diese Arbeit), geht aus Abb.19 hervor, daß die Copolymerzusammensetzung vom Umsatz unabhängig ist. Für hohe Umsätze werden bei gegebener Monomermischung annähernd die Copolymerzusammensetzungen erhalten, wie sie für geringe Umsätze berechnet wurden.

4.2.2 Einsatz von Mercaptanen zur Steuerung des Molekulargewichts

Um auf bequeme Weise das Molekulargewicht von Polymeren zu kontrollieren und für Polymere mit relativ niedrigen Molekulargewichten, wie sie in der vorliegenden Arbeit benötigt werden (2000-3000 g/mol), zu erhalten, werden den Reaktionsmischungen sogenannte Regler zugesetzt.

Bei Anwesenheit von Reglern bei der radikalischen Polymerisation wird das Wachstum eines Makromoleküls beendet, ohne daß dabei die Radikalfunktion, welche die Kettenreaktion unterhält, verschwindet. Der Radikalzustand wird von dem wachsenden Kettenende auf ein Reglermolekül übertragen, so daß von dort aus ein neues Makromolekül zu wachsen beginnt. Die individuelle Molekülkette wird abgebrochen, die Reaktionskette jedoch nicht (Abb.20).

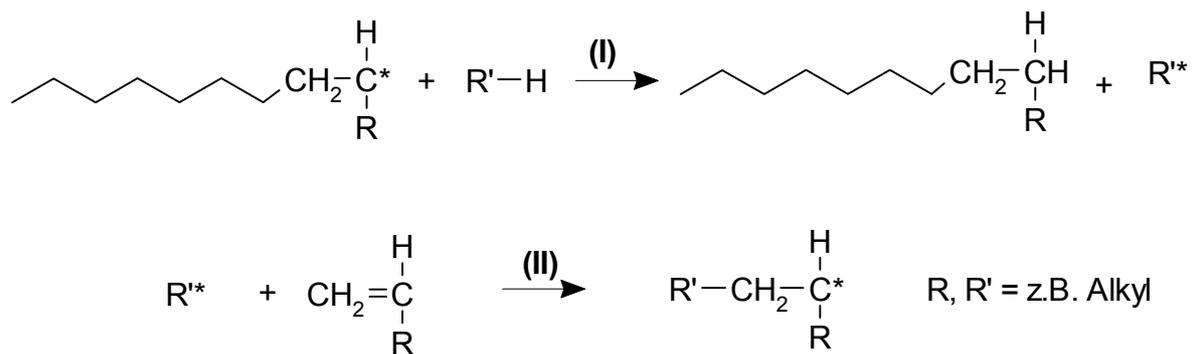


Abb.20: Wirkungsweise von Reglern: Abbruch der individuellen Molekülkette durch Übertragung der Radikalfunktion auf ein Reglermolekül R'-H (I) und Start einer neuen Reaktionskette durch das Reglermolekül (II).

Bei Anwesenheit von Reglern in der Reaktionsmischung wird der Polymerisationsgrad der Polymeren nicht nur von der Kettenabbruchsreaktion, sondern zusätzlich von der Kettenübertragungsreaktion begrenzt, bei stark wirksamen Reglern sogar in überwiegendem Maße von der letzteren. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n von der eingesetzten Reglermenge wird durch Gleichung (8) beschrieben [46].

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + K_{\ddot{u}} \frac{[S]}{[M]} \quad \text{wobei } P_{n,0} \sim [M] [I]^{-1/2} \quad \text{und} \quad K_{\ddot{u}} = v_{\ddot{u}}/v_w \quad (8)$$

P_n : Polymerisationsgrad $P_{n,0}$: Polymerisationsgrad ohne Reglerzusatz

$[M]$: Monomerkonzentration $[I]$: Initiatorkonzentration $[S]$: Reglerkonzentration

$K_{\ddot{u}}$: Übertragungskonstante $v_{\ddot{u}}$: Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion

v_w : Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion

Bei gegebener Konstante $K_{\ddot{u}}$ hängt die Erniedrigung des Polymerisationsgrades P_n vom Verhältnis $[S]/[M]$ ab. Da $P_{n,0}$ von der eingesetzten Initiatorkonzentration abhängt, gilt dies auch für P_n (Gleichung (8)). Bei Anwendung der obigen Gleichung muß berücksichtigt werden, daß sich die Monomer-, Initiator sowie die Reglerkonzentration während einer Polymerisation bis zu hohen Umsätzen stark ändert [46].

Nicht nur bei der radikalischen Polymerisation von Methacrylaten (diese Arbeit), sondern auch einer Vielzahl anderer Vinylmonomeren (z.B. Styrol, Vinylacetat) ist die Verbindungsklasse der Mercaptane (R-SH) bei weitem die am meisten als Regler verwendete und wirksame [46]. Die Wirksamkeit bzw. Übertragungskonstanten zahlreicher Mercaptane bei der radikalischen Polymerisation von Methacrylaten sind zwar bekannt [44], gelten jedoch nur für das jeweilige Monomere und die dort gewählten Reaktionsbedingungen. So hängt der Polymerisationsgrad P_n nach Gleichung (8) nicht nur vom gewählten Mercaptan/Monomer-Verhältnis ab, sondern auch z.B. vom gewählten Monomer/Initiator-Verhältnis. Für z.B. n-Butylmercaptan und Thiophenol wurden bereits die Übertragungskonstanten bei der radikalischen Polymerisation von MMA⁵ in Substanz ($[S]/[M] = 10^{-4} - 15 \cdot 10^{-4}$, $[AIBN] = 0,4 - 10 \text{ mmol/l}$) bestimmt ($K_{\ddot{u}} = 0,67$ (n-Butylmercaptan) und $K_{\ddot{u}} = 2,7$ (Thiophenol)) [55]. Die dort erhaltenen Polymeren weisen jedoch weitaus höhere Molekulargewichte auf (40000-200000 g/mol) als in der vorliegenden Arbeit angestrebt werden (2000-3000 g/mol). Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit zunächst überprüft bzw. bestimmt, inwiefern sich das Molekulargewicht von PMMA bei der radikalischen Polymerisation von MMA in THF bei 60°C bei der Verwendung der entsprechenden Mercaptane (n-

⁵ In der Literatur finden sich keine Beispiele für Übertragungskonstanten von Mercaptanen bei der radikalischen Polymerisation von ^tBuMA.

Butylmercaptan, Thiophenol und Benzylmercaptan) und unter den zur Copolymerisation gewählten Reaktionsbedingungen (Polymerisation in THF-Lösung bei 60°C mit $[M] = 1 \text{ mol/l}$, $[AIBN] = 10 \text{ mmol/l}$, vgl. Kapitel 4.2.1) im angestrebten Molekulargewichtsbereich kontrollieren bzw. einstellen läßt. Dazu wird MMA unter Einsatz der verschiedenen Mercaptane bei verschiedenen Mercaptankonzentrationen radikalisch polymerisiert (Abb.21) und das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Polymeren mittels GPC bestimmt. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die Ergebnisse, die sich bei der Homopolymerisation von MMA ergeben, auf die Copolymerisation mit ^tBuMA übertragbar sind. D.h., daß sich das bei gegebenem Regler/Monomerverhältnis $[S]/[M]$ bei der Homopolymerisation von MMA erhaltene Molekulargewicht auch für die Copolymeren bei der Copolymerisation mit ^tBuMA ergibt ⁵.

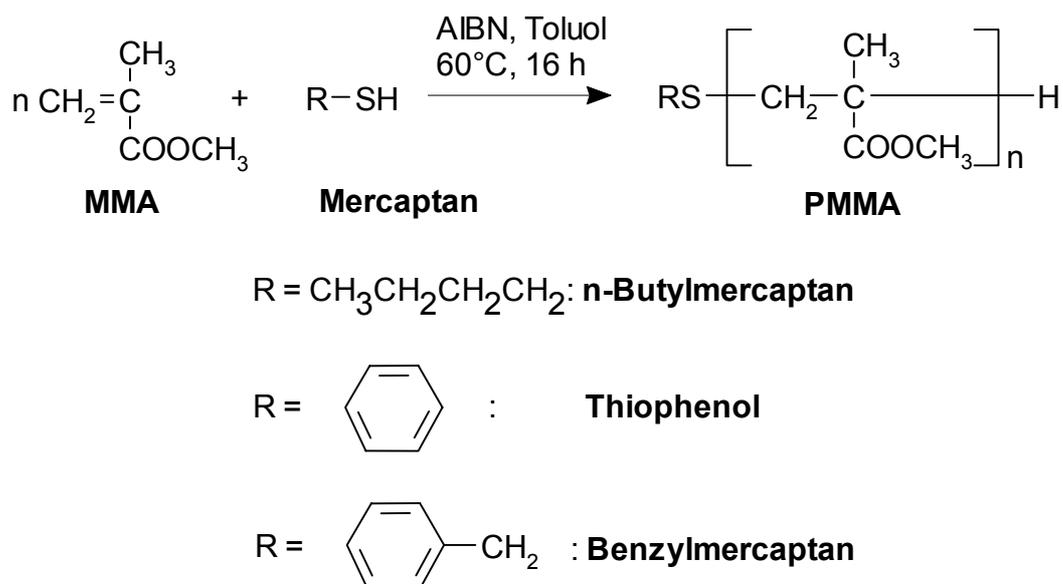


Abb.21: Radikalische Polymerisation von MMA unter Einsatz von verschiedenen Mercaptanen R-SH mit $[M] = 1 \text{ mol/l}$ und 1 mol-% AIBN ($[AIBN] = 10 \text{ mmol/l}$).

In Tab.8 sind die verwendeten Mercaptane, das jeweils eingesetzte Regler/Monomer-Verhältnis, das resultierende mittlere Molekulargewicht der PMMA-Homopolymeren, wie es mittels GPC bestimmt wurde, und die jeweiligen Umsätze angegeben.

In Abb.22 sind die bestimmten Molekulargewichte (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels GPC) in Abhängigkeit des Regler/Monomer-Verhältnisses $[S]/[M]$ für die verschiedenen Mercaptane graphisch dargestellt.

Tab.8: Radikalische Polymerisation von MMA in Toluol ($[MMA] = 1 \text{ mol/l}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator ($[AIBN] = 1 \text{ mol-\%}$) unter Zusatz verschiedener Mercaptane als Regler.

Mercaptan^{a)}	$[S]/[M]^b)$	$M_n^c)$ GPC, PMMA	$M_w^d)$ GPC, PMMA	$M_w/M_n^e)$ GPC, PMMA	Umsatz^{f)} [Gew.-%]
ohne Regler	0	23830	47560	1,99	33
n-Butylmercaptan	1/20	2770	3890	1,43	24
	1/10	2620	3240	1,23	35
	1/5	1960	2130	1,08	15
	1/2,5	1970	2075	1,06	4
Thiophenol	1/19	3050	5040	1,65	12
	1/10	3290	6270	1,90	14
	1/5	2930	4690	1,60	3
Benzylmercaptan	1/22	3100	4490	1,44	37
	1/15	2560	3400	1,33	38
	1/11	2440	2990	1,22	26
	1/5,5	1750	2000	1,15	18

a) Eingesetzte Mercaptane.

b) Eingesetztes Regler/Monomer-Verhältnis.

c) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

d) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

e) M_n/M_w : Polydispersität.

f) Umsatz, bestimmt nach Fällung und Auswaage der Polymeren.

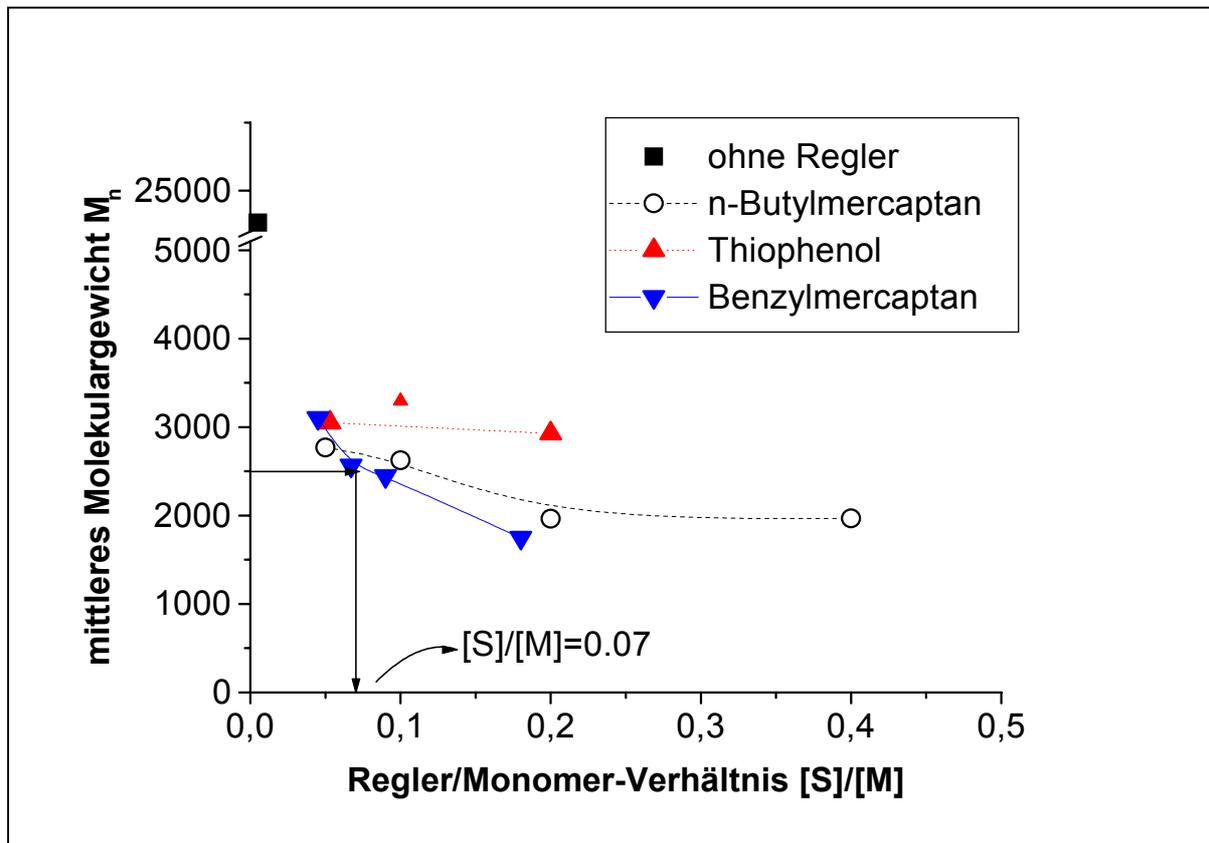


Abb.22: Mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels GPC) von PMMA in Abhängigkeit des eingesetzten Regler/Monomer-Verhältnisses $[S]/[M]$ (Werte s. Tab.3).

Aus Abb.22 geht hervor, daß alle eingesetzten Mercaptane das Molekulargewicht von PMMA drastisch erniedrigen. Gleichzeitig wird beobachtet, daß sich der Umsatz, bei konstanter Reaktionszeit (16 h), mit Zunahme der Mercaptankonzentration erniedrigt (s. Tab.8). Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, daß die zugesetzten Regler keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben [46,55], was hier jedoch offensichtlich nicht der Fall ist. Für aromatische Thiole, welche resonanzstabilisierte Sulfenylradikale $R-S^*$ bilden, wurde eine Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit beschrieben [55]. Von den hier untersuchten Mercaptanen bildet zwar Thiophenol ein resonanzstabilisiertes Sulfenylradikal, es ist jedoch nicht zu erklären, warum auch für die beiden anderen Mercaptane, n-Butylmercaptan und Benzylmercaptan, der Umsatz mit steigender Reglerkonzentration abnimmt.

Wird verglichen, inwiefern sich bei Einsatz der getesteten Mercaptane das Molekulargewicht kontrollieren läßt, so geht aus Abb.22 hervor, daß alle Mercaptane verwendet werden könnten, um das Molekulargewicht bei einem entsprechenden Regler/Monomerverhältnis auf 2000-3000 g/mol einzustellen.

Bei Verwendung von Benzylmercaptan und n-Butylmercaptan sind die erzielten Ausbeuten (Umsätze) am größten sind (Tab.8), weshalb sie bevorzugt zur Synthese eingesetzt werden können. Bei der Synthese der statistischen Copolymeren wurde Benzylmercaptan eingesetzt, wobei diese Auswahl willkürlich ist. Für ein Mercaptan/Monomerverhältnis von $[S]/[M]$ von 1/14 sollten sich Molekulargewichte ergeben, die zwischen 2000 und 3000 g/mol liegen (s. Abb.22).

In Abb.23 sind exemplarisch GPC-Elutionskurven für die unter Verwendung von Benzylmercaptan in verschiedenen Regler/Monomer-Verhältnissen erhaltenen Polymere dargestellt.

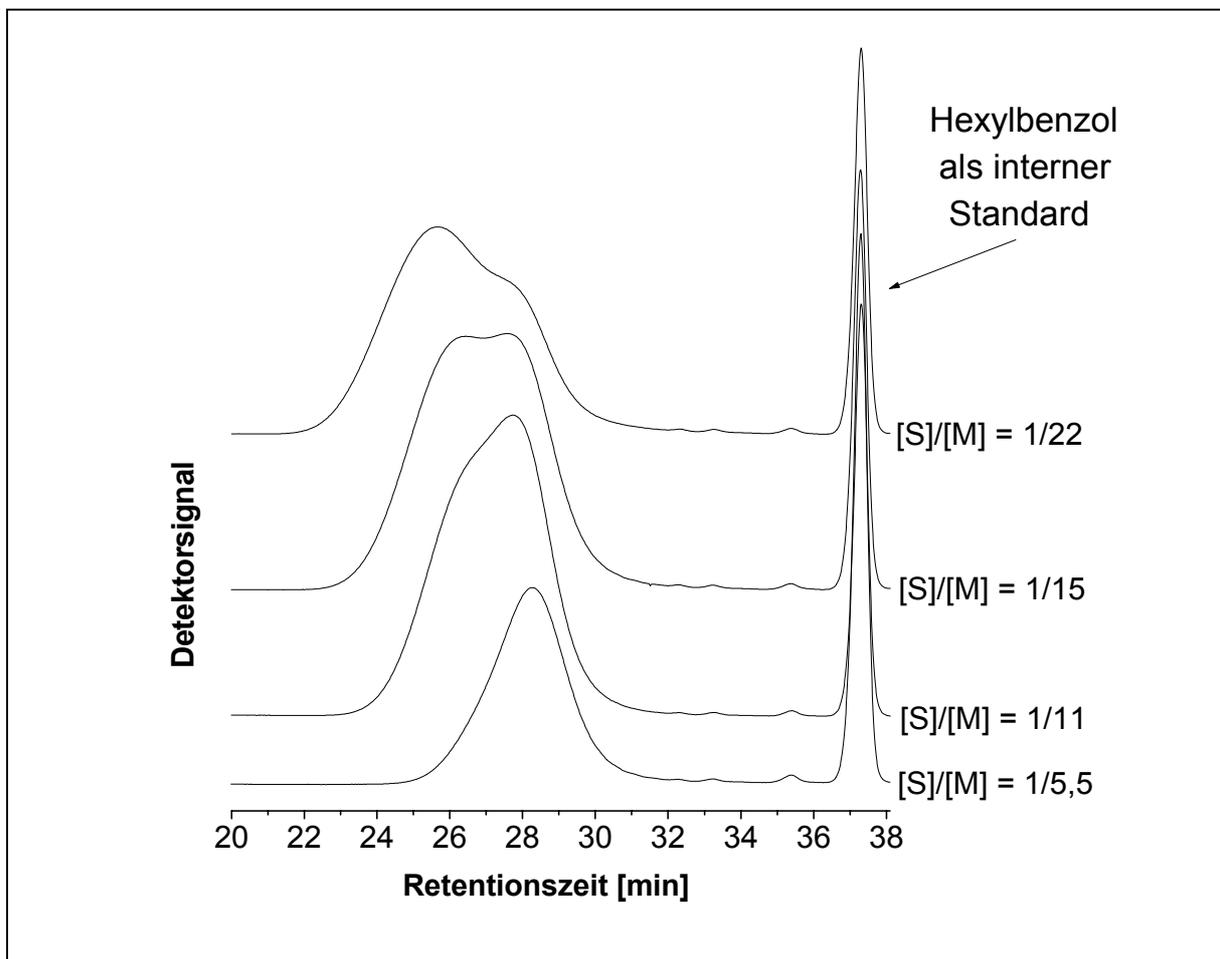


Abb.23: GPC-Elutionskurven von PMMA-Polymeren, synthetisiert unter Einsatz verschiedener Benzylmercaptan/Monomer-Verhältnisse $[S]/[M]$ (vgl. Tab.8).

Aus Abb.23 geht hervor, daß die Polydispersität mit abnehmender Reglerkonzentration in der Reaktionsmischung zunimmt. Für niedrige Reglerkonzentrationen werden bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Für hohe Reglerkonzentrationen

ergeben sich monomodale Verteilungen. Diese Beobachtung wird für alle eingesetzten Mercaptane gemacht, kann z.Z. jedoch nicht erklärt werden.

4.2.3 Synthese von angestrebten Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren

Die Synthese der angestrebten statistischen Copolymeren erfolgte durch radikalische Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA mit anschließender Hydrolyse der PMMA-stat-P^tBuMA Copolymeren (Abb.24). Bei der radikalischen Copolymerisation wurde Benzylmercaptan zur Kontrolle des Molekulargewichts im Verhältnis Mercaptan/Monomer [S]/[M] = 1/14 eingesetzt, da für diesen Wert Molekulargewichte im angestrebten Bereich von 2000 bis 3000 g/mol erwartet werden können (vgl. Abb.22, Kapitel 4.2.2). Durch Änderung des eingesetzten Comonomerverhältnisses bei der radikalischen Copolymerisation ([MMA]/[^tBuMA] = 70/30, 60/40, 50/50, 70/30) wurde die Copolymerzusammensetzung variiert.

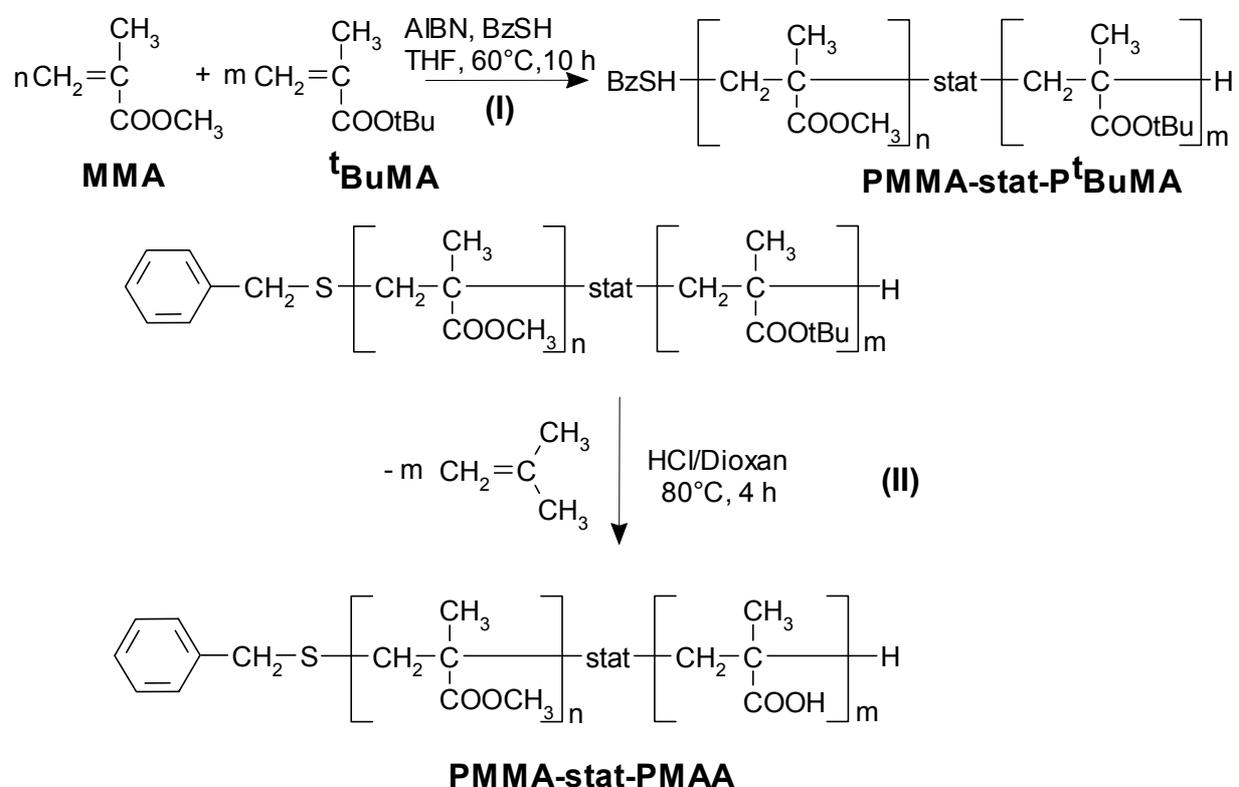


Abb.24: Synthese von PMMA-stat-PMAA durch (I) radikalische Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA unter Einsatz von Benzylmercaptan BzSH mit [S]/[M] = 1/14, [M]_{ges} = 3 mol/l, 1 mol-% AIBN und (II) anschließende Hydrolyse des PMMA-stat-P^tBuMA. Die Variation der Copolymerzusammensetzung (Verhältnis n : m) erfolgt durch Änderung des eingesetzten Monomerverhältnisses MMA/^tBuMA.

Die Charakterisierung der PMMA-stat-P^tBuMA Precursor Polymeren findet sich in Kapitel 4.2.4.1, die der entsprechenden PMMA-stat-PMAA Copolymeren in Kapitel 4.2.5.

4.2.4 Charakterisierung von angestrebten Poly(methylmethacrylat-stat-^tbutylmethacrylat) PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren

4.2.4.1 Copolymerzusammensetzung

Die Copolymerzusammensetzung der PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch Vergleich der Signalintensitäten für die Methyl-estergruppen COOCH₃ des PMMA und der tert-Butylestergruppen COOC(CH₃)₃ des P^tBuMA bestimmt (vgl. Abb.18, Kapitel 4.2.1). Die Ergebnisse sind in Tab.9 zusammengefaßt.

Tab.9: Charakterisierung von PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren bezüglich Copolymerzusammensetzung mittels ¹H-NMR.

Bezeichnung ^{a)}	[MMA]/[^t BuMA] ^{b)} Monomermischung [mol-%/mol-%]	[MMA]/[^t BuMA] ^{c)} Copolymer Erwartet [mol-%/mol-%]	[MMA]/[^t BuMA] ^{d)} Copolymer gefunden (¹ H-NMR) [mol-%/mol-%]	Umsatz ^{e)} [Gew.-%]
PMMA-stat-P ^t BuMA 70/30	70/30	65/35	73/27	30
PMMA-stat-P ^t BuMA 60/40	60/40	54/46	63/37	25
PMMA-stat-P ^t BuMA 50/50	50/50	42/58	51/49	31
PMMA-stat-P ^t BuMA 30/70	30/70	24/76	31/69	17

a) Ziffern in der Bezeichnung geben das Verhältnis von MMA zu ^tBuMA (gerundet) an.

b) Eingesetztes Monomerverhältnis.

c) Erwartete Copolymerzusammensetzung, bestimmt durch Ablesen der entsprechenden Werte in Abb.22

d) Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte Copolymerzusammensetzung.

In Abb.25 ist das „Copolymerisationsdiagramm“, welches in Kapitel 4.2.1 für die Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA bei hohen Umsätzen experimentell bestimmt wurde, nochmals dargestellt. Es repräsentiert den erwarteten Verlauf der Copoly

merzusammensetzung in Abhängigkeit der eingesetzten Monomermischung. Zum Vergleich sind die hier erhaltenen Copolymerzusammensetzungen in Abhängigkeit der eingesetzten Monomermischung ebenfalls in Abb.25 dargestellt.

Werden die erwarteten Copolymerzusammensetzungen mit den hier erhaltenen Werten verglichen (Tab.9 bzw. Abb.25), so wird festgestellt, daß diese nicht übereinstimmen. Die hier charakterisierten Copolymeren weisen MMA-Anteile (^tBuMA-Anteile) auf, die um 7 bis 8 mol-% höher (niedriger) liegen, als erwartet wird.

Inwiefern die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Umsätze) bei den jeweiligen Synthesen zu unterschiedlichen Copolymerzusammensetzungen führen kann nicht geklärt werden.

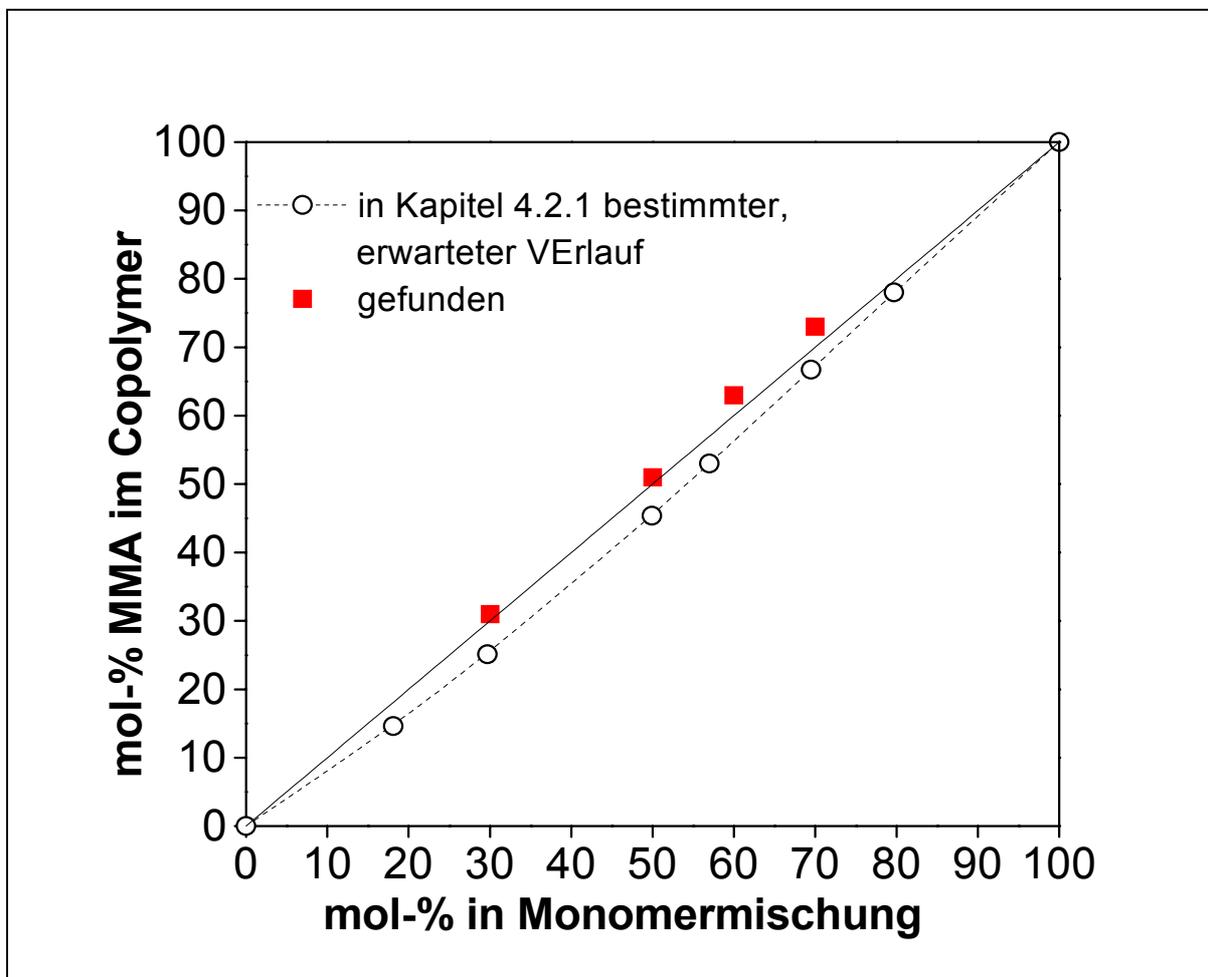


Abb.25: MMA-Konzentration im Copolymer in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses. Die durchgezogene Linie repräsentiert die ideale Copolymerisation ($r_1 = r_2 = 1$).

Bei der experimentellen Bestimmung des „Copolymerisationsdiagramms“ wurden die Copolymerisationen, ohne Zusatz von Reglern, bis zu Umsätzen von 50 bis 75 Gew.-% durchgeführt (Kapitel 4.2.1). Bei der Homopolymerisation von MMA bei Anwesenheit von Benzylmercaptan wurde gefunden, daß sich der Umsatz mit steigender Benzylmercaptankonzentration verringert (Kapitel 4.2.2).

Bei den Synthesen der hier charakterisierten Copolymeren, die durch die radikalische Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA in Anwesenheit von Benzylmercaptan erfolgt, werden entsprechend geringere Umsätze (20-30 Gew.-%, s. Tab.9) erhalten als bei der Copolymerisation ohne Reglerzusatz (50-75 Gew.-%, s. Tab.7, Kapitel 4.2.1).

Da in Kapitel 4.2.1 gefunden wurde, daß die Copolymerzusammensetzung vom Umsatz unabhängig ist, müssen die Abweichungen von den erwarteten Werten durch andere, unbekannte Einflüsse des Benzylmercaptans auf die Copolymerzusammensetzung verursacht werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die in Kapitel 4.2.1 gemachte Voraussetzung, daß die bei der Copolymerisation von MMA und ^tBuMA ermittelte Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung vom eingesetzten Monomerverhältnis auf die Copolymerisation bei Anwesenheit von Benzylmercaptan übertragbar ist, nicht erfüllt ist. Die Abweichungen der erhaltenen Copolymerzusammensetzungen von ca. 7-8 mol-% von den erwarteten Zusammensetzungen sind jedoch nicht so gravierend, als daß die erhaltenen Copolymeren in ihren Zusammensetzungen weit von denen der entsprechenden Blockcopolymeren abweichen (s. Tab.3, Kapitel 4.1.1.2.2.3 und Tab.6, Kapitel 4.1.3.2.1).

4.2.4.2 Mittleres Molekulargewicht

Das mittlere Molekulargewicht wird mittels GPC bestimmt. In Tab.10 sind die Ergebnisse der GPC-Analytik der PMMA-stat-P^tBuMA Copolymeren zusammengefaßt.

Tab.10: Charakterisierung von PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren bezüglich des mittleren Molekulargewichts GPC (PMMA-Kalibrierung).

Bezeichnung ^{a)}	M_n ^{b)} GPC, PMMA	M_w ^{c)} GPC, PMMA	M_w/M_n ^{d)} GPC, PMMA
PMMA-stat-P ^t BuMA 70/30	2450	3210	1,31
PMMA-stat-P ^t BuMA 60/40	2800	3660	1,31
PMMA-stat-P ^t BuMA 50/50	2050	2810	1,37
PMMA-stat-P ^t BuMA 30/70	2990	3860	1,29

a) Ziffern in der Bezeichnung geben das Verhältnis von MMA zu ^tBuMA (gerundet) an.

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts.

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) Umsatz, bestimmt durch Auswaage der erhaltenen Polymeren.

Tab.10 ist zu entnehmen, daß sich bei der gewählten Benzylmercaptanmenge von $[S]/[M] = 14$ (vgl. Abb.22, Kapitel 4.2.2) Molekulargewichte der statistischen Copolymeren im angestrebten Bereich von 2000 bis 3000 g/mol ergeben. In Abb.26 sind die GPC-Elutionkurven der PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb.23 das GPC-Chromatogramm des PMMA Homopolymeren, bei welchem ein Benzylmercaptan/MMA-Verhältnis von $[S]/[M] = 15$ bei der Polymerisation eingesetzt wurde, ebenfalls dargestellt (vgl. Tab.8 und Abb.23, Kapitel 4.2.2).

Wie im Falle des PMMA Homopolymeren, weisen alle PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf.

Die Ergebnisse bestätigen, daß die im vorangegangenen Kapitel gemachte Voraussetzung, daß die bei der Homopolymerisation von MMA ermittelte Abhängigkeit des Molekulargewichts von der eingesetzten Benzylmercaptankonzentration auf die Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA übertragbar ist, erfüllt ist.

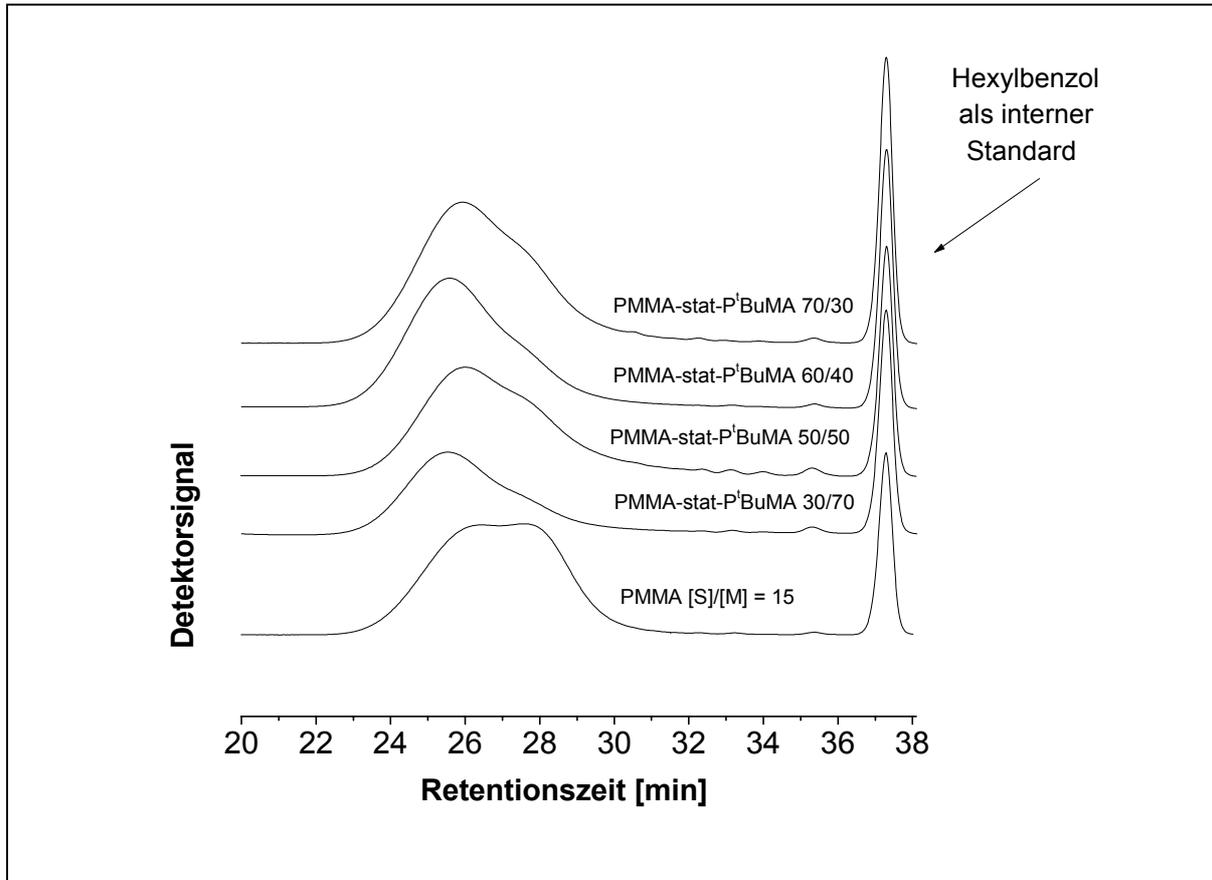


Abb.26: GPC-Elutionkurven von PMMA-stat-PⁱBuMA Percursorpolymeren (vgl. Tab.10) und des PMMA Homopolymeren mit $[S]/[M] = 15$ (vgl. Tab.8, Kapitel 4.2.2).

4.2.5 Charakterisierung von angestrebten Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren

4.2.5.1 Copolymerzusammensetzung und mittleres Molekulargewicht

Die Copolymerzusammensetzung der PMMA-stat-PMAA Copolymeren, die aus der polymeranalogen Hydrolyse der PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren (Kapitel 0) erhalten werden, wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie sowie potentiometrische Titration der COOH-Gruppen der Polymeren in Lösungen aus THF/Methanol (50/50 Vol-%) mit 0,1 N NaOH-Lösung bestimmt. Die Bestimmung des Methacrylsäureanteils aus ¹H-NMR-Spektren erfolgt durch Vergleich der Signalintensität für die Methylesterprotonen des PMMA mit der für die Methylen- und α -Methylprotonen der PMAA.

Das mittlere Molekulargewicht wird vor und nach der Umsetzung mit Diazomethan mittels GPC bestimmt. Die GPC-Elutionskurven der PMMA-stat-PMAA Copolymeren, die nach der Umsetzung mit Diazomethan erhalten werden, sind in Abb.27 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb.27 das GPC-Chromatogramm des PMMA Homopolymeren, bei welchem ein Benzylmercaptan/MMA-Verhältnis von $[S]/[M] = 15$ bei der Polymerisation eingesetzt wurde, ebenfalls dargestellt (vgl. Tab.8 und Abb.23, Kapitel 4.2.2). Wie im Falle des PMMA Homopolymeren und der entsprechenden Precursorpolymeren, weisen alle PMMA-stat-PMAA Copolymeren eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf.

Da bei Umsetzung der statistischen PMMA-stat-PMAA Copolymeren mit Diazomethan lineares PMMA resultiert, stellen die Molekulargewichte $M_n(\text{CH}_2\text{N}_2)$ bei PMMA-Kalibrierung der GPC-Anlage sehr exakte Werte dar.

In Tab.11 sind die Ergebnisse der Charakterisierung der PMMA-stat-PMAA Copolymeren zusammengefaßt.

Bei Betrachtung der mittleren Molekulargewichte in Tab.11 vor und nach der Vesterung mit Diazomethan der PMMA-stat-PMAA Copolymeren zu PMMA fällt auf, daß die Diskrepanz zwischen den beiden Werten um so größer wird, je höher der Anteil an MAA im Copolymer wird. D.h., daß mit steigendem MAA-Anteil (Polyelektrolyteigenschaft) die Unterschiede in den hydrodynamischen Volumina zwischen Polyelektrolyt (PMMA-stat-PMAA) und nicht-ionischem Polymer (PMMA) größer werden. Bei Vergleichen der Molekulargewichte der Copolymeren untereinander (auch

beim Vergleich mit Blockcopolymeren), ist es daher zweckmäßig, die Molekulargewichte, welche nach Umsetzung mit Diazomethan erhalten werden, zu betrachten (bezüglich der Problematik bei der GPC-Analyse von Polyelektrolyten vgl. Kapitel 2).

Tab.11: Charakterisierung von PMMA-stat-PMAA Copolymeren bezüglich Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ /Titration und mittleren Molekulargewichts mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

Precursor ^{a)}	Bezeichnung ^{b)}	MAA-Anteil ^{c)} [mol-%] <small>$^1\text{H-NMR}$/Titration</small>	M_n ^{d)} (CH_2N_2) <small>GPC, PMMA</small>	M_w ^{e)} (CH_2N_2) <small>GPC, PMMA</small>	M_w/M_n ^{f)} (CH_2N_2) <small>GPC, PMMA</small>	P_{n+m} ^{g)}	n ^{h)}	m ⁱ⁾
PMMA-stat-P ^t BuMA 70/30	Stat30	28/30	2340 (2570)	2880 (3180)	1,23 (1,24)	26	19	7
PMMA-stat-P ^t BuMA 60/40	Stat38	36/38	2580 (2590)	3090 (3190)	1,20 (1,23)	26	16	10
PMMA-stat-P ^t BuMA 50/50	Stat43	44/43	1640 (2030)	2560 (2480)	1,55 (1,22)	20	11	9
PMMA-stat-P ^t BuMA 30/70	Stat66	66/66	2880 (2480)	2510 (3100)	2,15 (1,25)	25	9	17

a) Bezeichnung des Precursorpolymeren (s.Tab.4 und 5, Kapitel 0).

b) Bezeichnung für PMMA-stat-PMAA Copolymeren: Stat steht für statistisch, Ziffern geben den titrimetrisch bestimmten MAA-Gehalt an.

c) MAA-Anteil, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie/Titration der COOH-Gruppen.

d) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts; eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung der Copolymeren mit Diazomethan (CH_2N_2).

e) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts; eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung der Copolymeren mit Diazomethan (CH_2N_2).

f) M_w/M_n : Polydispersität.

g) P_{n+m} : Polymerisationsgrad, berechnet aus $M_n(\text{CH}_2\text{N}_2)$.

h,i) n/m : Anzahl MMA/MAA-Einheiten im Copolymer, berechnet aus $M_n(\text{CH}_2\text{N}_2)$ und MAA-Anteil (Durchschnitt aus $^1\text{H-NMR}$ und Titration).

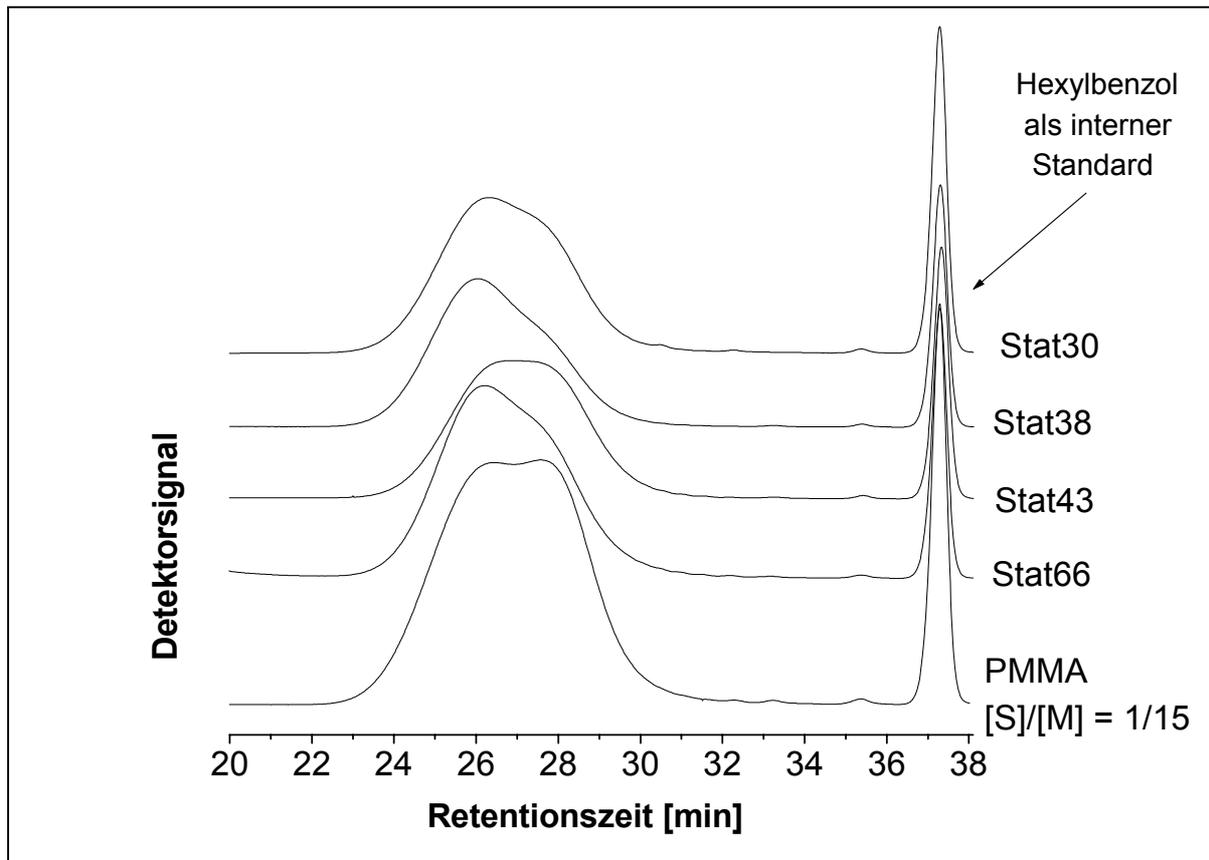


Abb.27: GPC-Elutionskurven von statistischen PMMA-stat-PMAA Copolymeren, nach der Umsetzung mit Diazomethan (vgl. Tab. 11) und des PMMA Homopolymeren mit $[S]/[M] = 15$ (vgl. Tab.8, Kapitel 4.2.2).

4.2.5.2 Sequenzlängenverteilung und mittlere Sequenzlänge

Bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter r_{MMA} und r_{tBuMA} lassen sich theoretisch die Sequenzlängenverteilung sowie die mittlere Sequenzlänge der einzelnen Monomerbausteine MMA und ^tBuMA in den PMMA-stat-P^tBuMA im Copolymeren berechnen und angeben [46]. Diese Werte entsprechen dann, bei polymeranaloger Hydrolyse der PMMA-stat-P^tBuMA Copolymeren zu den PMMA-stat-PMAA Copolymeren, denen für die MMA- und MAA-Einheiten in den PMMA-stat-PMAA Copolymeren. Die Copolymerisationsparameter gelten jedoch nur für Umsätze bis 5% und ohne Zusatz von weiteren Komponenten. Da hier die Synthesen, d.h. die radikalischen Copolymerisationen bis zu höheren Umsätzen und unter Zusatz von Reglern erfolgte, gelten die Copolymerisationsparameter hier nicht. Sie können daher nicht zur Bestimmung der Sequenzlängenverteilung bzw. mittleren Sequenzlänge herangezogen werden.

Die Möglichkeit auf anderem Wege, namentlich mittels NMR-Spektroskopie, durch Bestimmung der Anteile von Zusammensetzungstriaden, die mittlere Sequenzlänge der PMMA-stat-PMAA Copolymeren zu bestimmen, ist ebenfalls nicht gegeben. Dies wird im folgenden erläutert.

In binären Copolymeren, deren Monomereinheiten ein asymmetrisches C-Atom enthalten, sind theoretisch 20 verschiedene, im Hinblick auf die Substituenten am α -C-Atom NMR-spektroskopisch nicht-äquivalente Triaden möglich, die sich aus den 6 Zusammensetzungstriaden und den Konfigurationstriaden (6 isotaktische, 6 syndiotaktische, 8 heterotaktische Triaden) ergeben. In MMA-MAA Copolymeren beeinflussen die unterschiedlichen Triaden die chemische Verschiebung der α -Methylgruppe, wobei die 20 verschiedenen Triaden nicht genügend aufgelöst werden können. Signale von Triaden mit gleicher Taktizität aber unterschiedlicher Zusammensetzung fallen zusammen und umgekehrt [56,57,58]. In Abb.28 sind zur Verdeutlichung Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von reinem PMMA, reiner PMAA und eines PMMA-stat-PMAA Copolymeren dargestellt. Aus diesen geht hervor, daß die Signale der α -Methylgruppe des PMMA (0,83 ppm, syndiotaktische Triaden und 1,02 ppm, heterotaktische Triaden) mit den Signalen der PMAA (1,09 ppm, syndiotaktische Triaden und 1,13 ppm, heterotaktische Tiraden) zum Teil zusammenfallen. Außerdem sind unterschiedliche Zusammensetzungstriaden, wenn überhaupt, nicht genügend aufgelöst. Deshalb ist die Bestimmung der mittleren Sequenzlänge mittels ^1H -NMR hier nicht möglich. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, bei welcher ebenfalls Signale von Zusammensetzungs- und Konfigurationstriaden der Carbonylgruppen zusammenfallen.

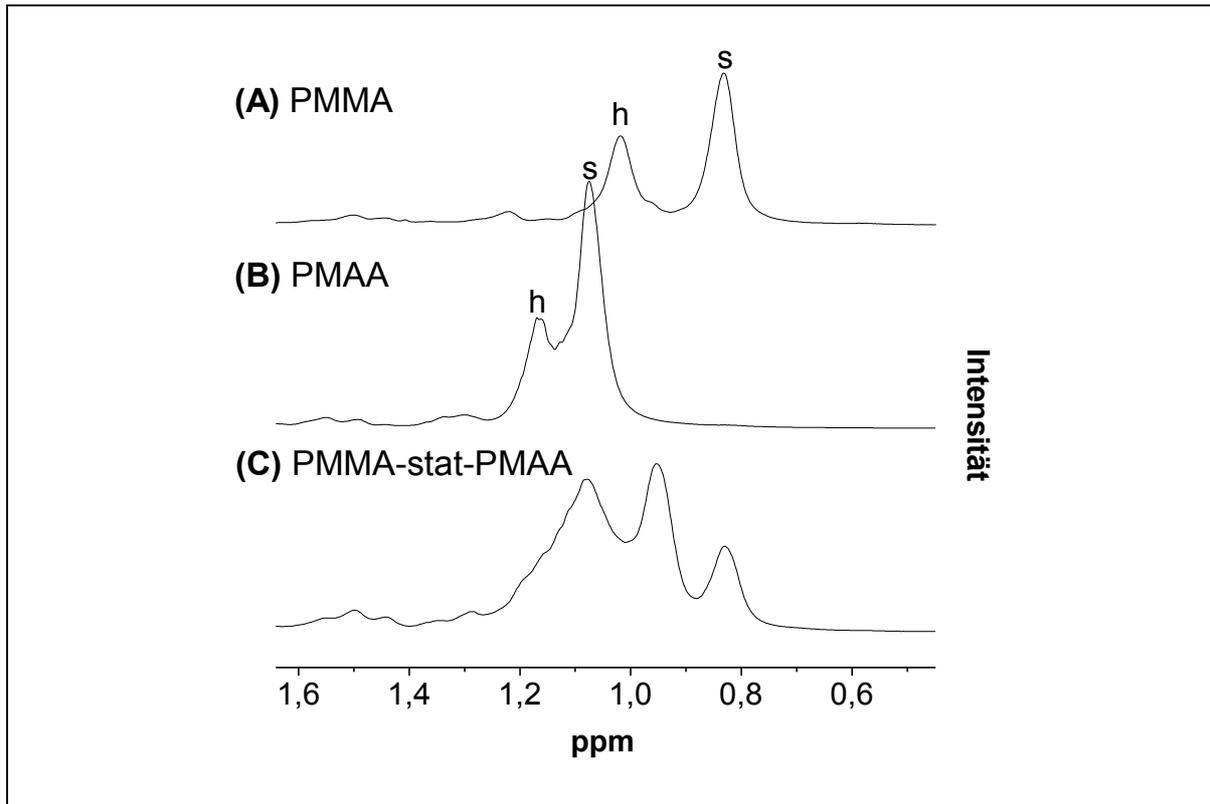


Abb.28: Ausschnitte aus ¹H-NMR-Spektren (250 MHz, CD₃OD) von (A) Poly(methylmethacrylat) (B) Poly(methacrylsäure) und (C) PMMA-stat-PMAA. s: syndiotaktische Triaden, h: heterotaktische Triaden.

4.3 Poly(methacrylsäure)

4.3.1 Synthese von PMAA

Die Herstellung von Poly(methacrylsäure) (PMAA) erfolgte durch radikalische Polymerisation von Methacrylsäure (MAA) mit AIBN als Initiator in THF unter Einsatz von Benzylmercaptan (BzSH) im Verhältnis [BzSH]/[MAA] = 1/14, um das angestrebte Molekulargewicht von 2000 bis 3000 g/mol zu erhalten (Abb.29). Es wird dabei davon ausgegangen, daß die für MMA gefundene Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der eingesetzten Mercaptanmenge (Abb.22, Kapitel 4.2.2) auf die Polymerisation von MAA übertragbar ist.

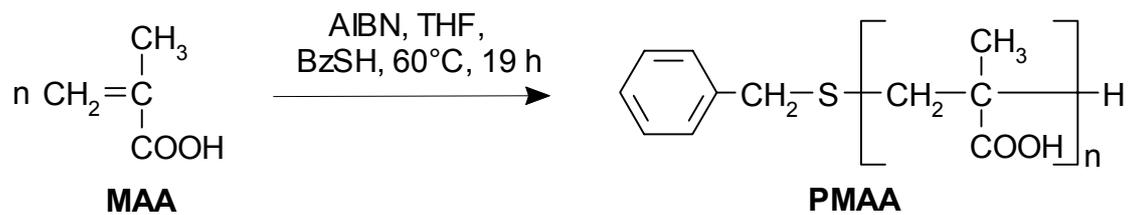


Abb.29: Synthese von PMMA durch radikalische Polymerisation von MAA unter Einsatz von Benzylmercaptan (BzSH) mit $[S]/[M] = 1/14$, $[MAA] = 3 \text{ mol/l}$ und 1 mol-% AIBN.

4.3.2 Charakterisierung von PMAA

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts mittels GPC (PMMA-Kalibrierung) erfolgt nach Veresterung mit Diazomethan und ergibt $M_n = 2200$, $M_w = 2720$ und $M_w/M_n = 1,24$. Das zugehörige GPC-Elutionsdiagramm der erhaltenen PMAA (nach Umsetzung mit Diazomethan) ist in Abb.30 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb.30 das GPC-Chromatogramm des PMMA Homopolymeren, bei welchem ein Benzylmercaptan/MMA-Verhältnis von $[S]/[M] = 15$ bei der Polymerisation eingesetzt wurde, ebenfalls dargestellt (vgl. Tab.8 und Abb.23, Kapitel 4.2.2). Wie im Falle des PMMA Homopolymeren, weist die erhaltene PMAA eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf.

Die Ergebnisse bestätigen, daß die bei der Synthese gemachte Voraussetzung, daß die bei der Homopolymerisation von MMA ermittelte Abhängigkeit des Molekulargewichts von der eingesetzten Benzylmercaptankonzentration auf die Polymerisation von MAA übertragbar ist, erfüllt ist.

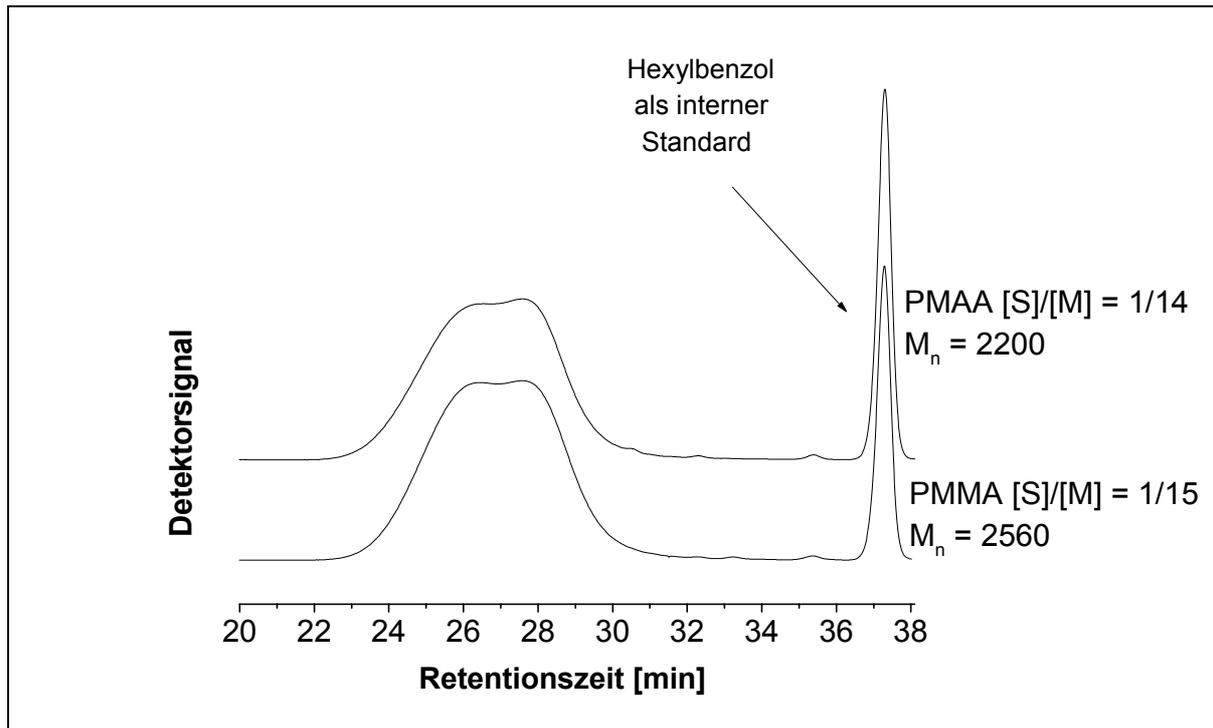


Abb.30: GPC-Chromatogramm von PMAA (nach Umsetzung mit Diazomethan) und des PMMA Homopolymeren mit $[S]/[M] = 15$ (vgl. Tab.8, Kapitel 4.2.2).

4.4 Pfropfcopolymere

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben sollten PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymere über die Makromonomertechnik hergestellt werden. Um die Pfropfcopolymerzusammensetzung und das mittlere Molekulargewicht der Pfropfcopolymeren an die der Block- bzw. statistischen Copolymeren anzugleichen (2000-3000 g/mol), und eine Pfropfastzahl von mindestens zwei bis drei zu erhalten, werden PMMA-Makromonomere, die ein Molekulargewicht von ca. 500 g/mol ($P_n = 5$) aufweisen, benötigt (vgl. Kapitel 2). Im folgenden werden verschiedene Wege beschrieben, auf denen versucht wurde, die gewünschten Makromonomere zu synthetisieren.

4.4.1 Syntheserouten für Poly(methylmethacrylat) PMMA-Makromonomere

Die Synthese von PMMA-Makromonomeren sollte in zwei Schritten erfolgen. Der erste Schritt beinhaltet die radikalische Polymerisation von MMA unter Verwendung eines Mercaptans, welches sowohl zur Kontrolle des Molekulargewichts als auch zur Einführung einer funktionellen Endgruppe dient, an welche im zweiten Schritt eine vinylische Funktion angehängt werden kann (s. Abb.10, Kapitel 3.3).

Für diesen Syntheseweg finden sich in der Literatur zwei Syntheserouten.

Bei Syntheseroute A (Abb.31A) wird im ersten Syntheseschritt MMA unter Einsatz von Mercaptoethanol radikalisch zu OH-terminiertem PMMA (PMMA-OH) polymerisiert [55,59] (Abb.31A(I)). Im zweiten Schritt erfolgt dann das Anhängen einer polymerisierbaren Methylmethacrylatendruppe an PMMA-OH durch dessen Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid (MAC) [59,60,61,62] oder Methacrylsäure (MAA) [61,62] (Abb.31A(II)).

Bei Syntheseroute B (Abb.31B) wird zunächst MMA unter Einsatz von Mercaptoessigsäure radikalisch zu COOH-terminiertem PMMA (PMMA-COOH) polymerisiert [63,64,65,66] (Abb.31B(I)), welches im zweiten Schritt mit Glycidylmethacrylat (GMA) zum Makromonomeren umgesetzt wird [63-66] (Abb.31B(II)).

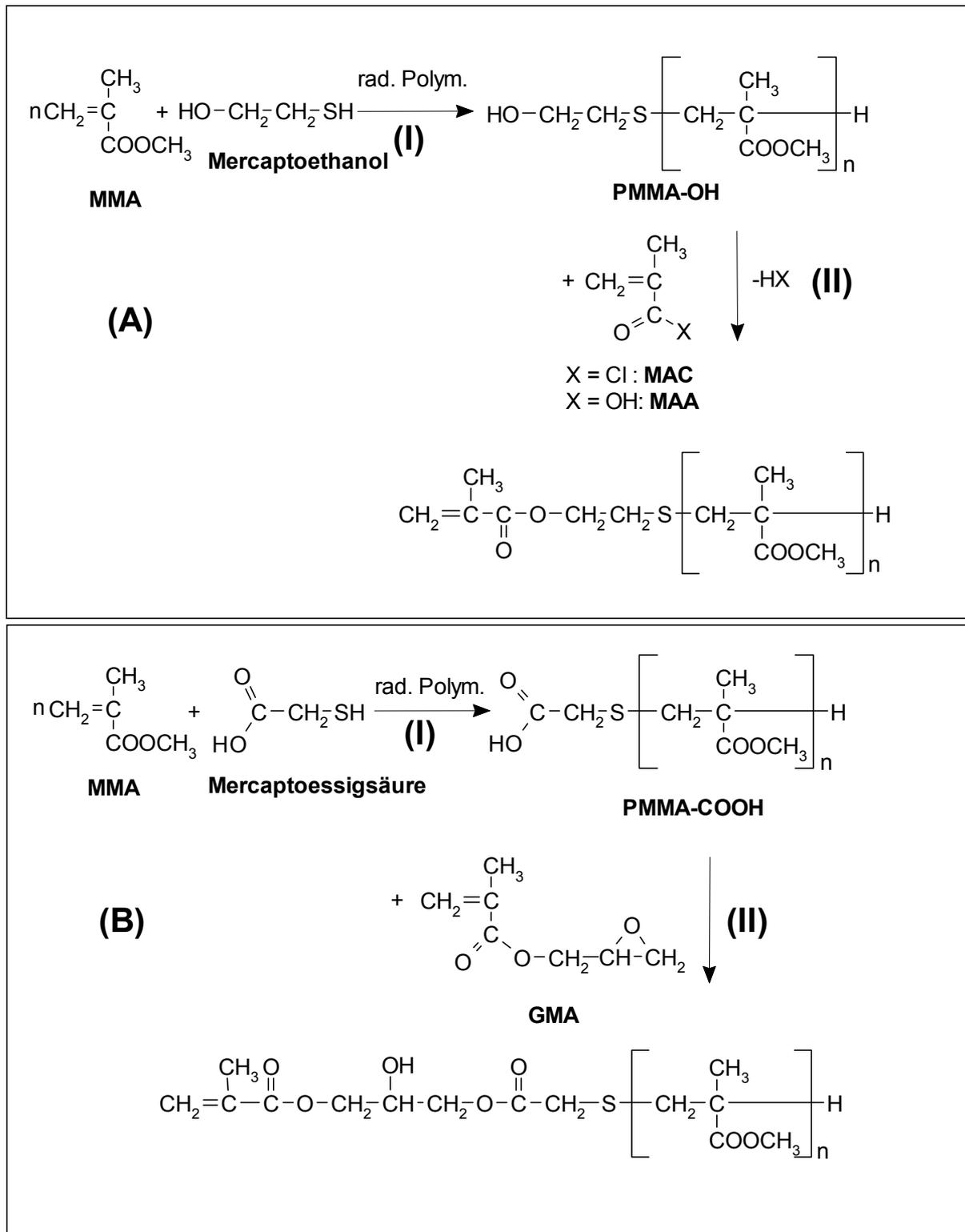


Abb.31: Synthesewege für PMMA-Makromonomere **(A)** Radikalische Polymerisation von MMA unter Einsatz von Mercaptoethanol zu PMMA-OH **(I)** und Umsetzung mit MAC oder MAA zum Makromonomer **(II)**. **(B)** Durch radikalische Polymerisation von MMA unter Einsatz von Mercaptoessigsäure zu PMMA-COOH **(I)** und Umsetzung mit GMA zum Makromonomer **(II)**.

Syntheseroute B führt zu Makromonomeren, bei welchen die polymerisierbare Methacrylatendgruppe nicht nur durch die Mercaptan-Einheit, sondern auch durch die Glycidyleinheit vom PMMA-Segment getrennt ist (Abb.31B). Das bedeutet, daß beim hier angestrebten Molekulargewichtsbereich von 500 g/mol ($P_n = 5$) der Makromonomeren dieser Spacer (Glycidyl- plus Mercaptoessigsäure-Einheit), einen großen Anteil am Gesamtmolekulargewicht des Makromonomeren hat (ca. 30%). D.h., daß die Eigenschaften (Hydrophobie) der unpolaren Pfropfäste in den später resultierenden Pfropfcopolymeren durch diesen Spacer mitbestimmt werden. Dies ist hinsichtlich einer direkten Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Copolymerentypen (Block-, Pfropf- und statistische Copolymere) ungünstig. Schließlich wird z.B. in den Blockcopolymeren der unpolare Block von reinem PMMA gebildet, während im Falle der Pfropfcopolymeren die unpolaren Pfropfäste dann zu erheblichen Anteilen aus dem Spacer gebildet werden.

Deshalb ist die Synthese der PMMA-Makromonomeren über Syntheseroute A vorzuziehen, da bei dieser die Methacrylatendgruppe und die MMA-Segmente nur durch die kurze Mercaptoethanol-Einheit getrennt sind (Abb.31A).

4.4.2 Synthese von PMMA-Makromonomeren nach Syntheseroute A

4.4.2.1 Abhängigkeit des Molekulargewichts von der eingesetzten Mercaptoethanolvmenge

Die Wirksamkeit (Übertragungskonstante) von Mercaptoethanol bei der radikalischen Polymerisation von MMA ist zwar bereits bekannt ($K_{tr} = 0,62$) [55], doch für die von den Autoren gewählten Reaktionsbedingungen (Polymerisation in Substanz, $[S]/[M] = 0,6 \cdot 10^{-4}$ bis $13 \cdot 10^{-4}$, $[AIBN] = 0,4$ bis 10 mmol/l) werden Polymere erhalten, deren Molekulargewichte weitaus höher liegen ($10^6 - 10^4$ g/mol) als im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebt wird (500 g/mol).

Deshalb wurde zunächst überprüft bzw. bestimmt, inwiefern sich das Molekulargewicht von PMMA bei der radikalischen Polymerisation von MMA bei der Verwendung von Mercaptoethanol auf den angestrebten Molekulargewichtsbereich (500 g/mol) erniedrigen bzw. kontrollieren läßt.

Dazu wurde bei der radikalischen Polymerisation von MMA in THF bei 60°C, mit AIBN als Initiator, die eingesetzte Mercaptoethanolmenge variiert (Abb.32) und das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Polymere mittels GPC bestimmt. In Tab.12 sind die entsprechenden Daten aufgeführt.

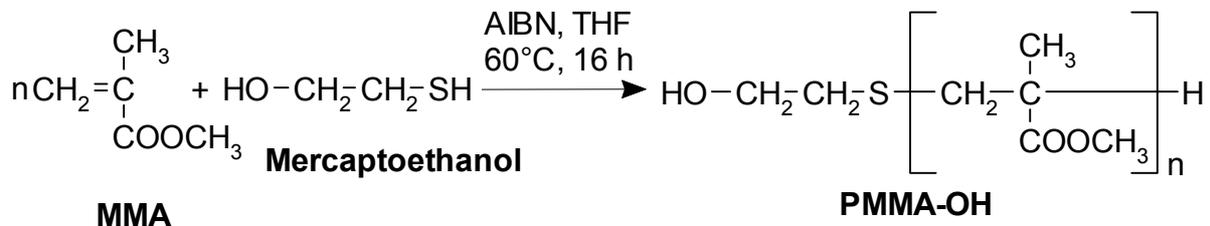


Abb.32: Radikalische Polymerisation von MMA unter Einsatz von Mercaptoethanol mit $[M] = 5 \text{ mol/l}$ und 1 mol-% AIBN ($[AIBN] = 0,05 \text{ mmol/l}$).

Tab.12: Radikalische Polymerisation von MMA in THF ($[MMA] = 5 \text{ mol/l}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator ($[AIBN] = 1 \text{ mol-%}$) unter Einsatz von Mercaptoethanol als Regler in verschiedenen Regler/Monomer-Verhältnissen.

$[S]/[M]^a)$	$M_n^b)$ GPC, PMMA	$M_w^c)$ GPC, PMMA	$M_w/M_n^d)$ GPC, PMMA	Umsatz ^{e)} [Gew.-%]
1/10	1100	1490	1,34	94
1/5	810	1000	1,24	86
1/2,5	480	600	1,25	-*)

a) Eingesetztes Mercaptoethanol/Monomer-Verhältnis.

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) Umsatz, bestimmt nach Auswaage der erhaltenen Polymeren.

*) Wurde nicht bestimmt.

In Abb.33 ist das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels GPC) der PMMA-Polymeren in Abhängigkeit des eingesetzten Regler/Monomer-Verhältnisses graphisch dargestellt.

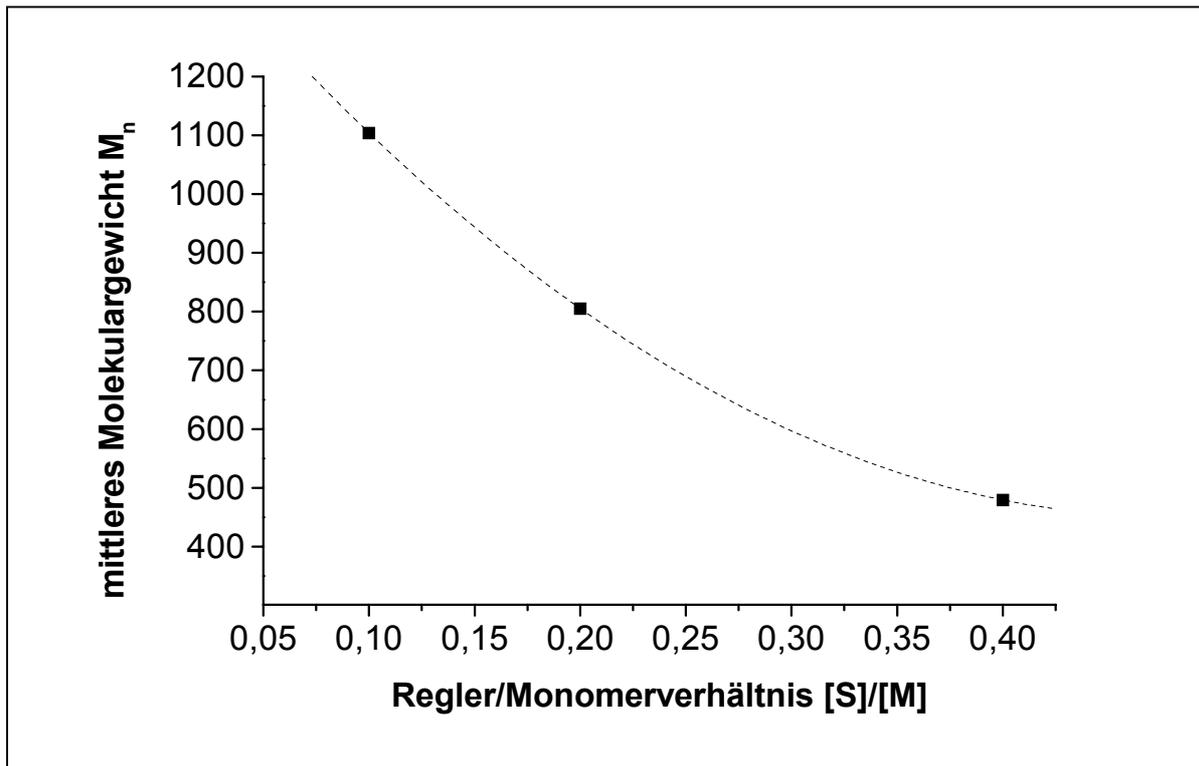


Abb.33: Mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels GPC, PMMA-Kalibrierung) von PMMA in Abhängigkeit des eingesetzten Regler (Mercaptoethanol)/Monomer-Verhältnisses $[S]/[M]$.

Wie aus Abb.33 hervorgeht, läßt sich bei der radikalischen Copolymerisation von MMA durch Mercaptoethanol das Molekulargewicht von PMMA bis in den hier angestrebten Molekulargewichtsbereich (500 g/mol) erniedrigen und kontrollieren.

In Abb.34 sind die GPC-Elutionskurven für die unter Verwendung von Mercaptoethanol in verschiedenen Regler/Monomer-Verhältnissen erhaltenen Polymere dargestellt. Neben der Abnahme des mittleres Molekulargewichts kann beobachtet werden, daß mit steigender Reglerkonzentration die Oligomerensignale stärker ausgeprägt sind. Das heißt, daß mit steigender Reglerkonzentration der Anteil an Oligomeren immer größer wird. Außerderdem werden für niedrige Reglerkonzentrationen bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten, wie dies bereits bei Verwendung von n-Butylmercaptan, Thiophenol und Benzylmercaptan beobachtet wurde (s. Kapitel 4.2.2, Abb.23).

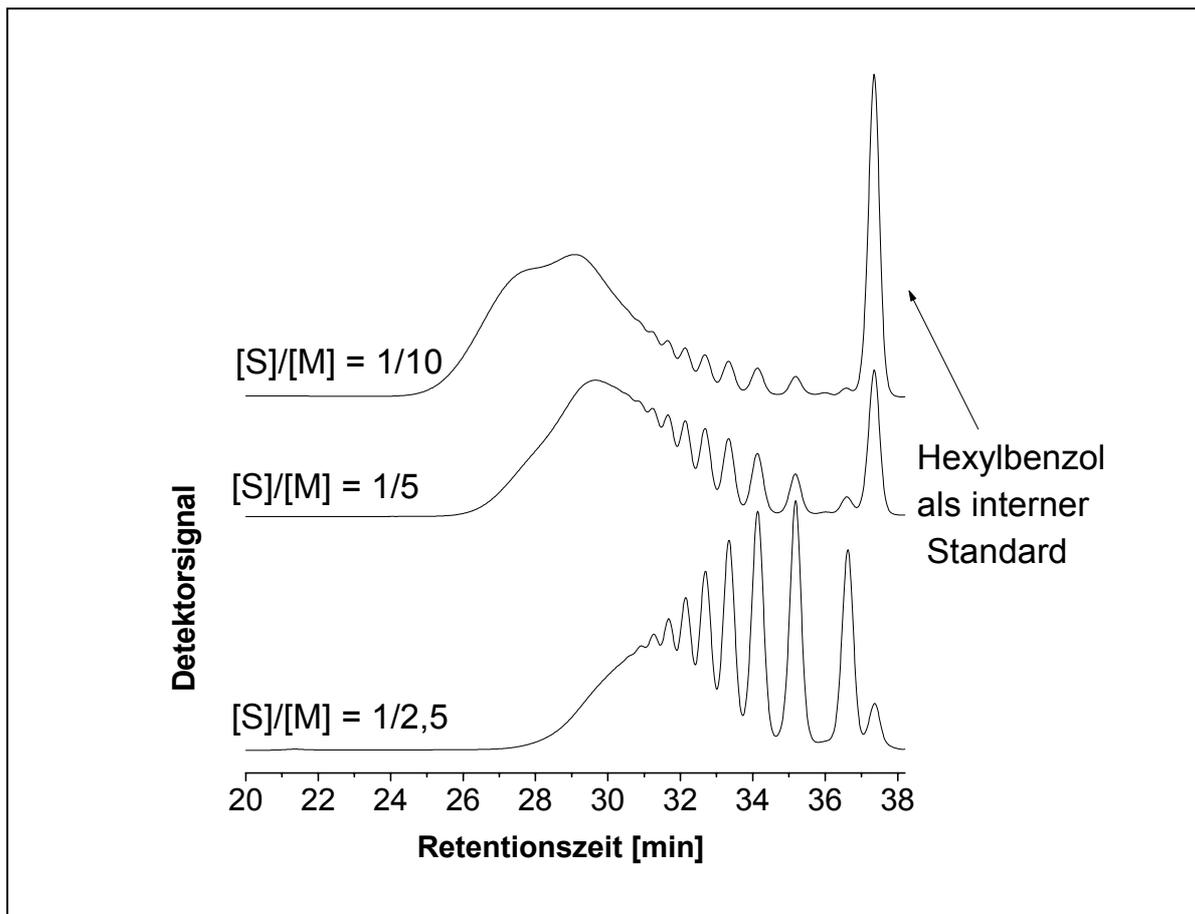


Abb.34: GPC-Elutionskurven für PMMA-Polymere, synthetisiert und Verwendung von Mercaptoethanol in unterschiedlichen Regler/Monomer-Verhältnissen $[S]/[M]$ (vgl. Tab.12).

Mithilfe von 3-(2-Hydroxyethylsulfanyl)-2-methyl-propionsäuremethylester (modPMMA-OH, Synthese s. Kapitel 4.4.2.3.3.1), welches die Modellverbindung für PMMA-OH mit einem Polymerisationsgrad $P_n = 1$ repräsentiert, können den einzelnen Oligomersignalen die entsprechenden Polymerisationsgrade zugeordnet und eine für diese Systeme spezielle Kalibrierkurve erstellt werden (s. Kapitel 4.4.2.3.3.2). Mithilfe dieser speziellen Kalibrierkurve, mit welcher der Einfluß der Mercaptoethanolgruppe auf das hydrodynamische Volumen und damit das Elutionsverhalten der PMMA-OH Polymeren/Oligomeren berücksichtigt werden kann, können so relativ genaue Werte für das mittlere Molekulargewicht der PMMA-OH Polymeren/Oligomeren bestimmt werden.

Bei der in diesem Kapitel angestellten Untersuchung, wie sich die eingesetzte Mercaptoethanolmenge auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymeren/Oligomeren auswirkt, ist die Auswertung mittels PMMA-Kalibrierung ausreichend und liefert genügend genaue Werte, um den benötigten Molekulargewichtsbereich von ca. 500 g/mol anzupeilen.

Für die PMMA-OH Oligomeren, welche als Vorstufen zur Makromonomersynthese synthetisiert wurden (Kapitel 4.4.2.2), erfolgt die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts (neben Verwendung der PMMA-Kalibrierung) auch mithilfe der speziellen Kalibrierkurve (Kapitel 4.4.2.3.3.2), da diese Oligomeren nach Umsetzung zu Makromonomeren ins spätere Pfropfcopolymer eingebaut werden sollen und daher eine möglichst exakte Kenntnis des mittleren Molekulargewichts wünschenswert ist.

4.4.2.2 Synthese von oligomerem PMMA-OH

Mit Kenntnis der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der eingesetzten Reglerkonzentration (Abb.33) wurde in mehreren Ansätzen (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.4.2) OH-terminiertes PMMA im benötigten Molekulargewichtsbereich von 500 g/mol synthetisiert, wobei jeweils ein Regler/Monomer-Verhältnis von $[S]/[M] = 1/2$ eingesetzt wurde. Die Charakterisierung der erhaltenen PMMA-OH Oligomeren findet sich im folgenden Kapitel.

4.4.2.3 Charakterisierung von PMMA-OH Oligomeren

Die Charakterisierung der PMMA-OH Oligomeren erfolgt mittels NMR-Spektroskopie, Gaschromatographie und Gelpermeationschromatographie.

4.4.2.3.1 NMR-Spektroskopie

Abb.35 zeigt exemplarisch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums für synthetisiertes PMMA-OH und zum Vergleich das ^1H -NMR-Spektrum von Mercaptoethanol.

Im Spektrum für das PMMA-OH (Abb.35A) finden sich keine Signale von Mercaptoethanol (Abb.35B), welche nach Geruchsproben jedoch vorhanden sind. Die Zuordnung und Integration der einzelnen Signale bestätigt die Struktur der PMMA-OH Oligomeren.

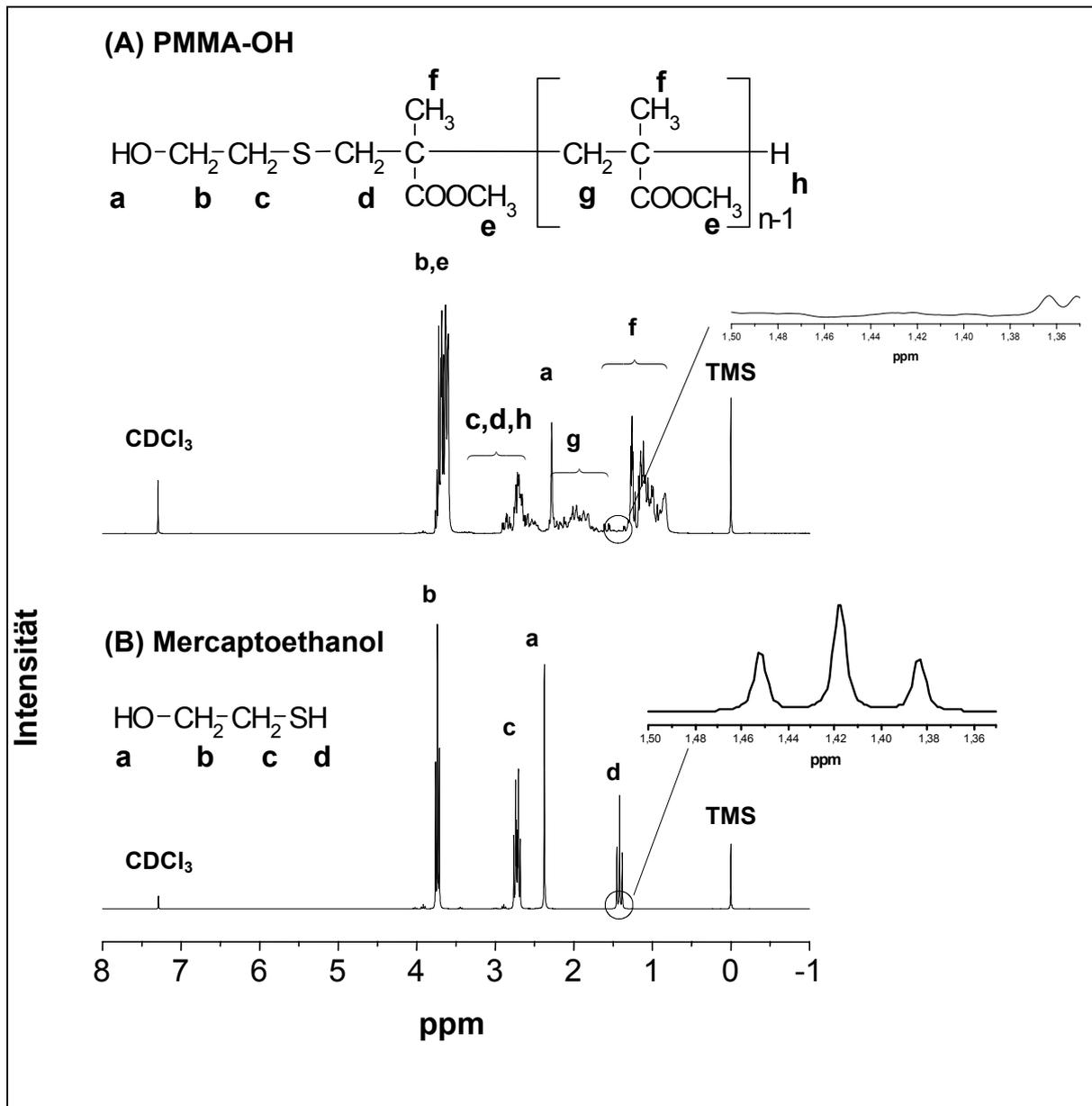


Abb.35: ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, CDCl_3) von **(A)** PMMA-OH und **(B)** Mercaptoethanol.

4.4.2.3.2 Gaschromatographie

Mittels Head-Space-Gaschromatographie wird die Reinheit der PMMA-OH Oligomeren geprüft. In Abb.36 sind die Gaschromatogramme von PMMA-OH und Mercaptoethanol dargestellt.

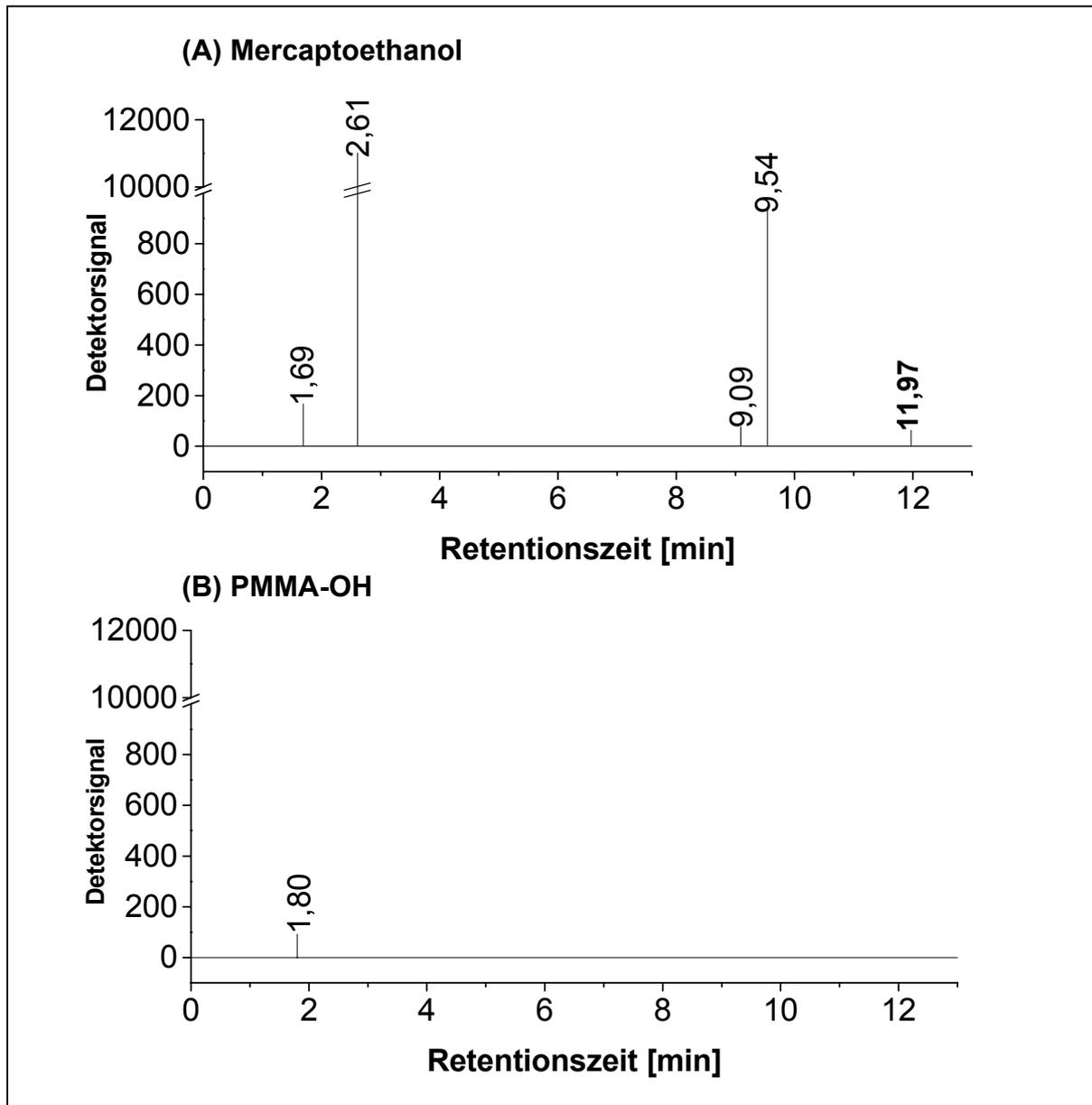


Abb.36: Gaschromatogramme von (A) Mercaptoethanol und (B) PMMA-OH.

Wie aus Abb.36 hervorgeht, sind mittels Gaschromatographie Reste an Mercaptoethanol in den PMMA-OH Oligomeren, welche nach Geruchsproben vorhanden sind, nicht nachweisbar oder gar zu quantifizieren. Das Signal, das sich bei 1,80 min im PMMA-OH Polymeren findet, ist auf Lösungsmittelspuren zurückzuführen.

4.4.2.3.3 Gelpermeationschromatographie

4.4.2.3.3.1 Modellverbindung für endfunktionalisiertes PMMA-OH

Für eine Zuordnung der Oligomerensignale bei der GPC-Analytik der PMMA-OH) wurde für OH-terminiertes PMMA eine Modellverbindungen mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 1$ synthetisiert.

Die Synthese von 3-(2-Hydroxyethylsulfanyl)-2-methyl-propionsäuremethylester (modPMMA-OH, $P_n = 1$) erfolgt durch Umsetzung von Methylmethacrylat mit Mercaptoethanol in Anwesenheit von Trimethylammoniumhydroxid [67] (Abb.37). Die Charakterisierung der Modellverbindung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Die Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie die Elementaranalyse bestätigen Reinheit und Struktur der Verbindungen. Die entsprechenden Daten sind dem Experimentellen Teil (Kapitel 9.3.7.1) zu entnehmen.

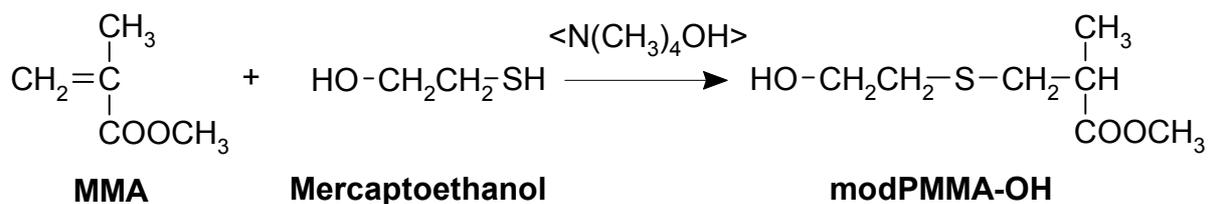


Abb.37: Synthese von endfunktionalisiertem PMMA mit $P_n = 1$: Umsetzung von MMA mit Mercaptoethanol zu modPMMA-OH.

4.4.2.3.3.2 GPC-Analytik von PMM-OH Oligomeren

Mittels GPC wird das mittlere Molekulargewicht der in drei Ansätzen synthetisierten PMMA-OH Oligomeren (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.4.2) bestimmt. In Tab.13 sind die Ergebnisse aufgeführt. Aus dieser geht hervor, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($[S]/[M] = 1/2$) PMMA-OH Oligomeren im angestrebten Molekulargewichtsbereich (500 g/mol) erhältlich sind.

Tab.13: Bestimmung des mittleren Molekulargewichts von OH-funktionalisierten PMMA mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

Bezeichnung ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w ^{c)}	M_w/M_n ^{d)}	P_n ^{e)}
	GPC, PMMA	GPC, PMMA	GPC, PMMA	
PMMA-OH-1	500	620	1,24	4,2
PMMA-OH-2	500	620	1,23	4,2
PMMA-OH-3	490	610	1,25	4,1

a) Die Ziffer in der Bezeichnung der Polymeren gibt die Nummer des Reaktionsansatzes an.

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts.

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) P_n : Polymerisationsgrad, berechnet aus M_n , nach Abzug der Mercaptoethanolendgruppe (78 g/mol).

Die in Tab.13 angegebenen mittleren Molekulargewichte für die PMMA-OH Oligomeren stellen bei PMMA-Kalibrierung der GPC-Anlage zwar formal korrekte dar, es muß jedoch berücksichtigt werden, daß mit sinkendem Polymerisationsgrad die Oligomere-Endgruppen Einfluß auf das Elutionsverhalten der PMMA-OH Oligomeren haben können. Bei einem Polymerisationsgrad von nur 3 bis 4 MMA-Einheiten ($M = 100$ g/mol) in den PMMA-OH Oligomeren (s. Tab.13) hat die Mercaptoethanolendgruppe ($M = 78$ g/mol) einen Anteil von 15 bis 20% am Gesamtmolekulargewicht. Das heißt, daß das hydrodynamische Volumen der PMMA-OH Oligomeren und damit deren Elutionsverhalten von der Mercaptoethanolendgruppe mit bestimmt werden kann. Das wiederum würde bedeuten, daß trotz PMMA-Kalibrierung der GPC-Anlage die bestimmten mittleren Molekulargewichte mit einem unabschätzbarem Fehler behaftet sein können.

Daß die Mercaptoethanolendgruppe Einfluß auf das Elutionsverhalten der PMMA-OH Oligomeren hat, wird ersichtlich, wenn die Differenzen in den Retentionszeiten Δt zwischen aufeinanderfolgenden Oligomersignalen (Signalmaximum) bestimmt werden. In Abb.38 ist exemplarisch das GPC-Chromatogramm für PMMA-OH-1 mit den jeweiligen Differenzen graphisch dargestellt.

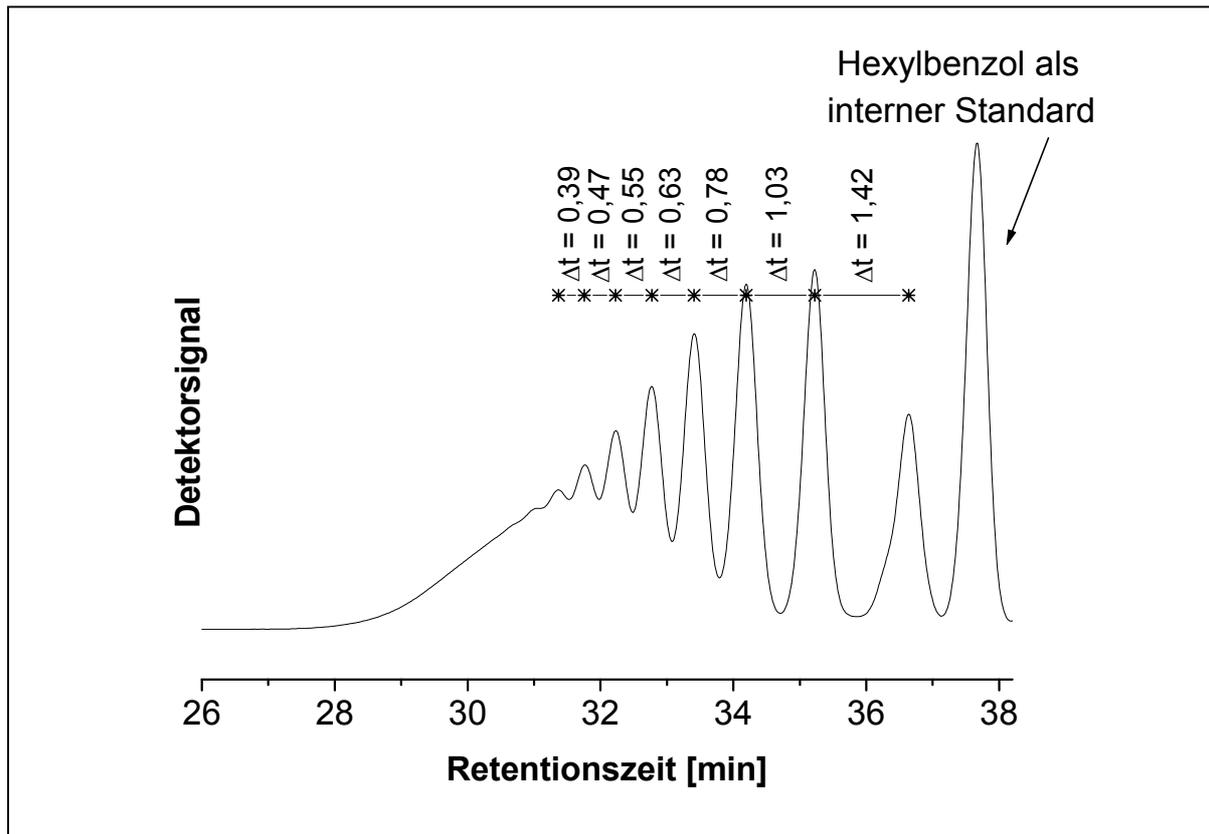


Abb.38: GPC-Chromatogramm von PMMA-OH-1 und Differenzen Δt in Retentionszeiten aufeinanderfolgender Oligomersignale (Signalmaximum).

Aus Abb.38 geht hervor, daß die Differenzen zwischen aufeinanderfolgenden Oligomersignalen für höhere Polymerisationsgrade annähernd konstant sind, mit sinkendem Polymerisationsgrad jedoch immer größer werden. Dies zeigt deutlich, daß mit sinkendem Polymerisationsgrad der Einfluß der Mercaptoethanolendgruppe auf das hydrodynamische Volumen der Oligomeren immer größer wird.

Um zu überprüfen, inwiefern sich der Einfluß der Mercaptoethanolendgruppe auf die Werte für das mittlere Molekulargewicht bemerkbar macht bzw. zur Bestimmung der „wahren“, korrekten Werte für die mittleren Molekulargewichte (M_n), wurde wie folgt vorgegangen.

Aufgrund der gut aufgelösten Oligomersignale in den Elutionsdiagrammen der PMMA-OH Oligomeren (Abb.38) können durch Vergleich mit dem Elutionsdiagramm für die Modellverbindung modPMMA-OH (Kapitel 4.4.2.3.3.1) den einzelnen Oligomersignalen die entsprechenden Polymerisationsgrade zugeordnet werden und eine Kalibrierkurve erstellt werden. In Abb.39 ist exemplarisch der Vergleich des Chromatogramms des PMMA-OH-1 mit dem Chromatogramm der Modellverbindung modPMMA-OH sowie die aus den Oligomersignalen aufgestellte Kalibrierkurve dargestellt. Als Differenz der Massen der aufeinanderfolgenden Oligomersignale wird dabei die MMA-Wiederholungseinheit gewählt und der Verlauf mit einem Polynom 3. Grades angenähert. Da die Modellverbindung ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 1$ repräsentiert, kann dem jeweils ersten Oligomersignal ein Polymerisationsgrad von $P_n = 1$ zugeordnet werden.

Mit der aus den Oligomerensignalen aufgestellten Kalibrierkurve können die Elutionsdiagramme von PMMA-OH-1, PMMA-OH-2 und PMMA-OH-3 zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts ausgewertet werden (Tab.14). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve nicht für den gesamten Integrationsbereich aufgestellt werden kann. Im höhermolekularen Bereich treten keine ausgeprägten Oligomerensignale auf, d.h., daß nicht davon ausgegangen werden kann, daß die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve auch für niedrige Retentionszeiten Gültigkeit besitzt. Der Vergleich mit der PMMA-Kalibrierkurve (Abb.39) zeigt jedoch, daß die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve über den gesamten Integrationsbereich gültig ist. Wie dem Verlauf der PMMA-Kalibrierkurve zu entnehmen ist, liegen die Ausschlußgrenzen weit außerhalb der Integrationsgrenzen. Darüber hinaus zeigen die PMMA-Kalibrierkurve und die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve im Integrationsbereich einen annähernd identischen Verlauf.

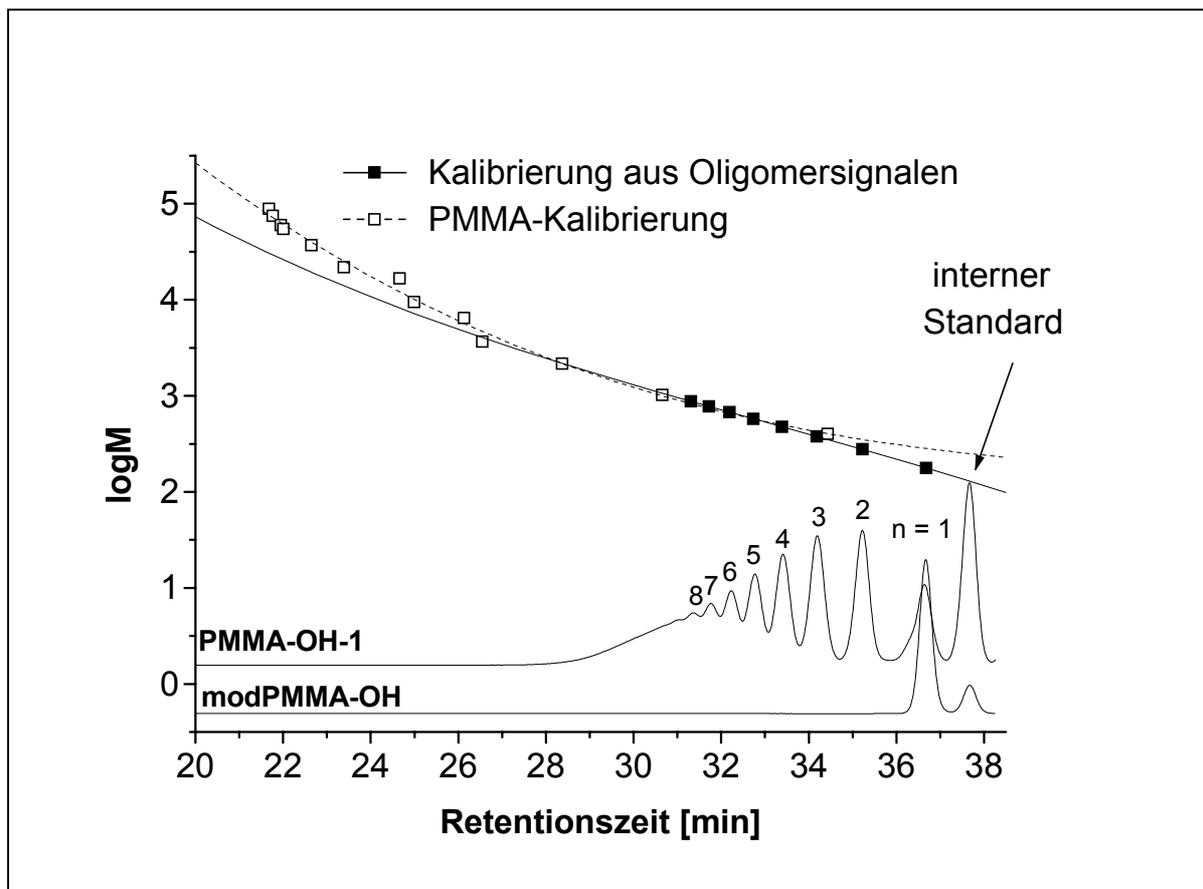


Abb.39: Vergleich der GPC-Chromatogramme von PMMA-OH-1 und modPMMA-OH und die aus den Oligomersignalen aufgestellte Kalibrierkurve sowie die PMMA-Kalibrierkurve.

Tab.14: Bestimmung des mittleren Molekulargewichts mittels GPC (Oligomerensignal-Kalibrierung) von OH-funktionalisiertem PMMA

Bezeichnung ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w ^{c)}	M_w/M_n ^{d)}	P_n ^{e)}
PMMA-OH-1	430	610	1,43	3,5
PMMA-OH-2	430	610	1,42	3,5
PMMA-OH-3	410	590	1,46	3,3

a) Die Ziffer in der Bezeichnung der Polymeren gibt die Nummer des Reaktionsansatzes an.

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts.

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) P_n : Polymerisationsgrad, berechnet aus M_n , nach Abzug der Mercaptoethanolendgruppe (78 g/mol).

Daß PMMA-Kalibrierkurve und die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve - zumindest im Integrationsbereich - einen annähernd gleichen Verlauf zeigen (Abb.39), zeigt an, daß der Einfluß der Mercaptoethanolendgruppe auf das hydrodynamische Volumen und damit das Elutionsverhalten der PMMA-OH Oligomeren bezüglich nicht signifikant ist. Demnach müßten die aus der PMMA-Kalibrierung und der Oligomerensignal-Kalibrierung bestimmten Werte für das mittlere Molekulargewicht identisch sein. Bei Vergleich der aus der PMMA-Kalibrierung bestimmten Werte für das mittlere Molekulargewicht M_n (Tab.13) mit denen, welche aus der Oligomerensignal-Kalibrierung erhalten werden (Tab.14), finden sich für die Werte aus der Oligomerensignal-Kalibrierung niedrigere Werte. Diese Unterschiede liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der Messung und Bestimmung des mittleren Molekulargewichts ($M_n \pm 10\%$). Das heißt, daß der Einfluß der Mercaptoethanolendrupe auf das hydrodynamische Volumen der PMMA-OH Oligomeren nicht so groß ist, als daß mittlere Molekulargewichte, welche mittels PMMA-Kalibrierung ermittelt werden mit einem großen Fehler ($> 10\%$) behaftet sind.

4.4.2.4 Umsetzung von PMMA-OH zu Makromonomeren

Das Anhängen einer polymerisierbaren Methylmethacrylatendruppe an OH-terminiertes PMMA kann durch Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäurechlorid (MAC) in Anwesenheit von Triethylamin [59-62] (Abb.40(A)) oder durch Umsetzung mit Methacrylsäure (MAA) in Anwesenheit von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Methylenchlorid erfolgen [61,62] (Abb.40(B)). Zusätze von Hydrochinon sollen dabei eine vorzeitige Polymerisation verhindern.

Bei allen Umsetzungen von PMMA-OH entweder mit Methacrylsäurechlorid oder mit Methacrylsäure wurden Produkte erhalten, die unlöslich, d.h. nur quellbar in allen gängigen Lösungsmitteln sind. Die Gelbildung wurde in allen Fällen nach Aufarbeitung (Fällung) des Reaktionsgemisches beobachtet (Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.4.3 und 9.3.4.4).

Warum sich hier unlösliche Produkte bilden, ist nicht geklärt. Es sei darauf hingewiesen, daß im PMMA-OH noch Spuren von Mercaptoethanol enthalten sind, welche sich jedoch weder NMR- noch GC-analytisch nachweisen lassen (s. Kapitel 4.4.2.3.1 und 4.4.2.3.2), nach Geruchsproben aber eindeutig vorhanden sind. Auch durch verschiedenste Reinigungsversuche (Fällung, Chromatographie, Ausfällen von Mercaptoethanol mit Blei(II)acetat [68,69]) lassen sich diese Spuren nicht vollständig abtrennen. Inwiefern diese Spuren zur Bildung von unlöslichen Produkten führen können, ist jedoch nicht geklärt.

Da auf dem hier verfolgten Weg (Syntheseroute A, vgl. Abb.31A, Kapitel 4.4.1) die gewünschten PMMA-Makromonomeren nicht erhalten werden konnten, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nach der zunächst weniger favorisierten Syntheseroute B (vgl. Abb.31B, Kapitel 4.4.1) verfahren, um PMMA-Makromonomere zu erhalten.

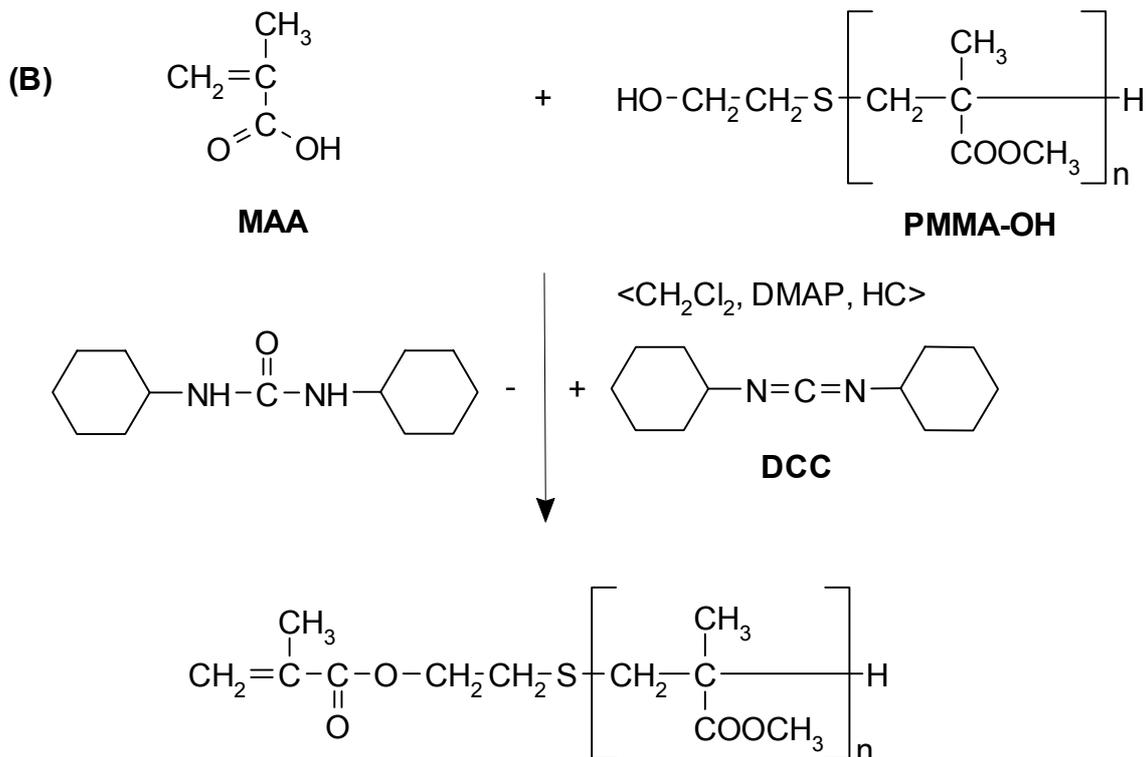
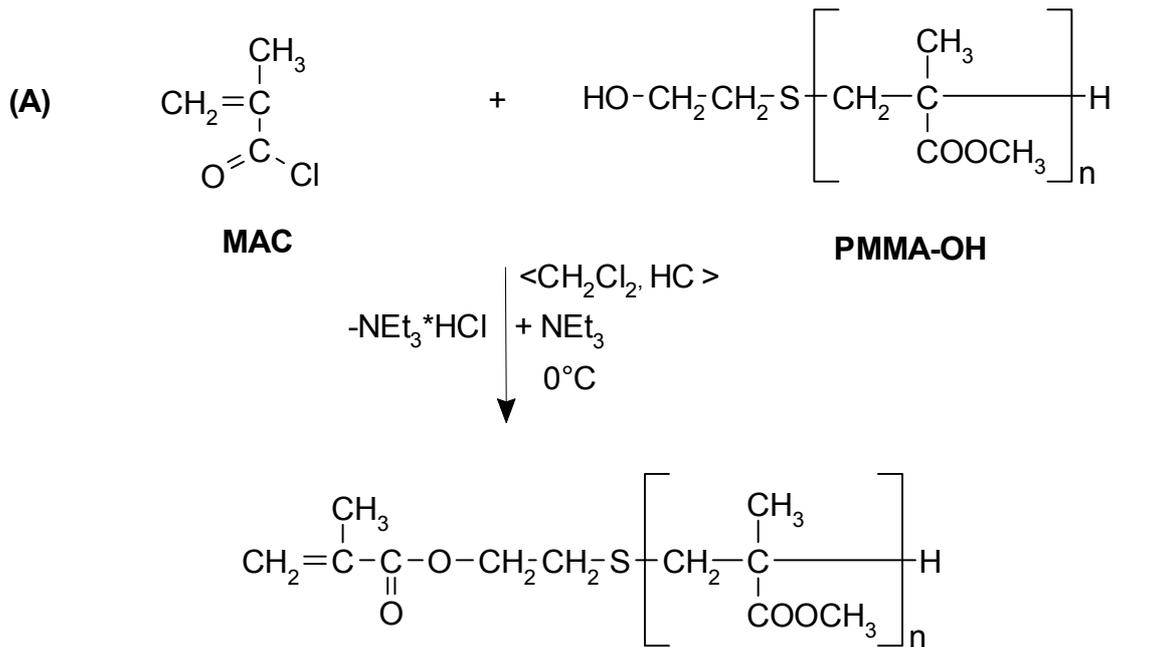


Abb.40: Umsetzung von OH-terminiertem PMMA (PMMA-OH) zu Makromonomeren. **(A)** Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäurechlorid (MAC) in Anwesenheit von Hydrochinon (HC). **(B)** Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäure (MAA) in Anwesenheit von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und Hydrochinon (HC).

4.4.3 Synthese von PMMA-Makromonomeren nach Syntheseroute B

4.4.3.1 Abhängigkeit des Molekulargewichts von der eingesetzten Mercaptoessigsäuremenge

Auch für Mercaptoessigsäure wurde die Übertragungskonstante bei der radikalischen Polymerisation von MMA zwar bereits bestimmt ($K_{tr} = 0,48$) [63], doch für die von den Autoren gewählten Reaktionsbedingungen (Polymerisation in Benzol, $[M] = 4,5 \text{ mol/l}$, $[S]/[M] = 0,66 \cdot 10^{-2}$ bis $7,8 \cdot 10^{-2}$, $[AIBN] = 45 \text{ mmol/l}$) wurden Polymere erhalten, deren Molekulargewichte zwischen 19000 und 2700 g/mol liegen. Diese liegen ebenfalls höher, als sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebt werden (500 g/mol).

Deshalb wurde zunächst überprüft bzw. bestimmt, inwiefern sich das Molekulargewicht von PMMA bei der radikalischen Polymerisation von MMA bei der Verwendung von Mercaptoessigsäure auf den angestrebten Molekulargewichtsbereich (500 g/mol) erniedrigen bzw. kontrollieren lässt.

Dazu wurde bei der radikalischen Polymerisation von MMA in THF, mit AIBN als Initiator (Abb.41), die eingesetzte Mercaptoethanolmenge variiert und das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Polymeren mittels GPC bestimmt. In Tab.15 sind die entsprechenden Daten aufgeführt. In Abb.42 ist das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels GPC) der PMMA-Polymere in Abhängigkeit des eingesetzten Regler/Monomer-Verhältnisses graphisch dargestellt.

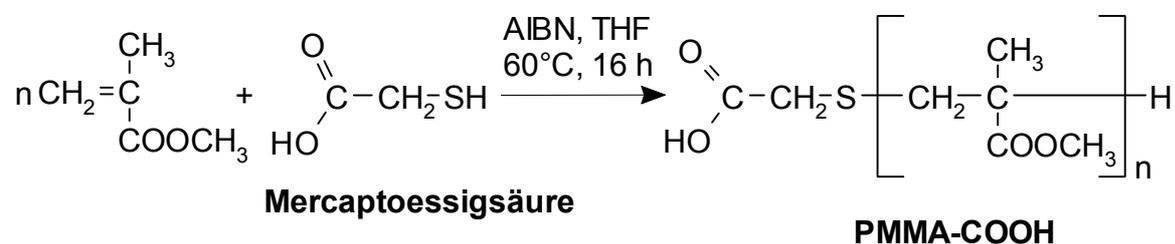


Abb.41: Radikalische Polymerisation von MMA unter Einsatz von Mercaptoessigsäure mit $[M] = 5 \text{ mol/l}$ und 1 mol-% AIBN ($[AIBN] = 0,05 \text{ mmol/l}$).

Tab.15: Radikalische Polymerisation von MMA in THF ($[MMA] = 5 \text{ mol/l}$) bei 60°C mit AIBN als Initiator ($[AIBN] = 1 \text{ mol-\%}$) unter Einsatz von Mercaptoessigsäure als Regler in verschiedenen Regler/Monomer-Verhältnissen.

$[S]/[M]^a)$	$M_n^b)$ GPC, PMMA	$M_w^c)$ GPC, PMMA	$M_w/M_n^d)$ GPC, PMMA	Umsatz ^{e)} [Gew.-%]
1/10	1050	1400	1,33	92
1/5	770	930	1,20	72
1/2,5	480	580	1,20	84

a) Eingesetztes Mercaptoessigsäure/Monomer-Verhältnis.

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts, bestimmt mittels GPC (PMMA-Kalibrierung).

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) Umsatz, bestimmt nach Auswaage der erhaltenen Polymeren.

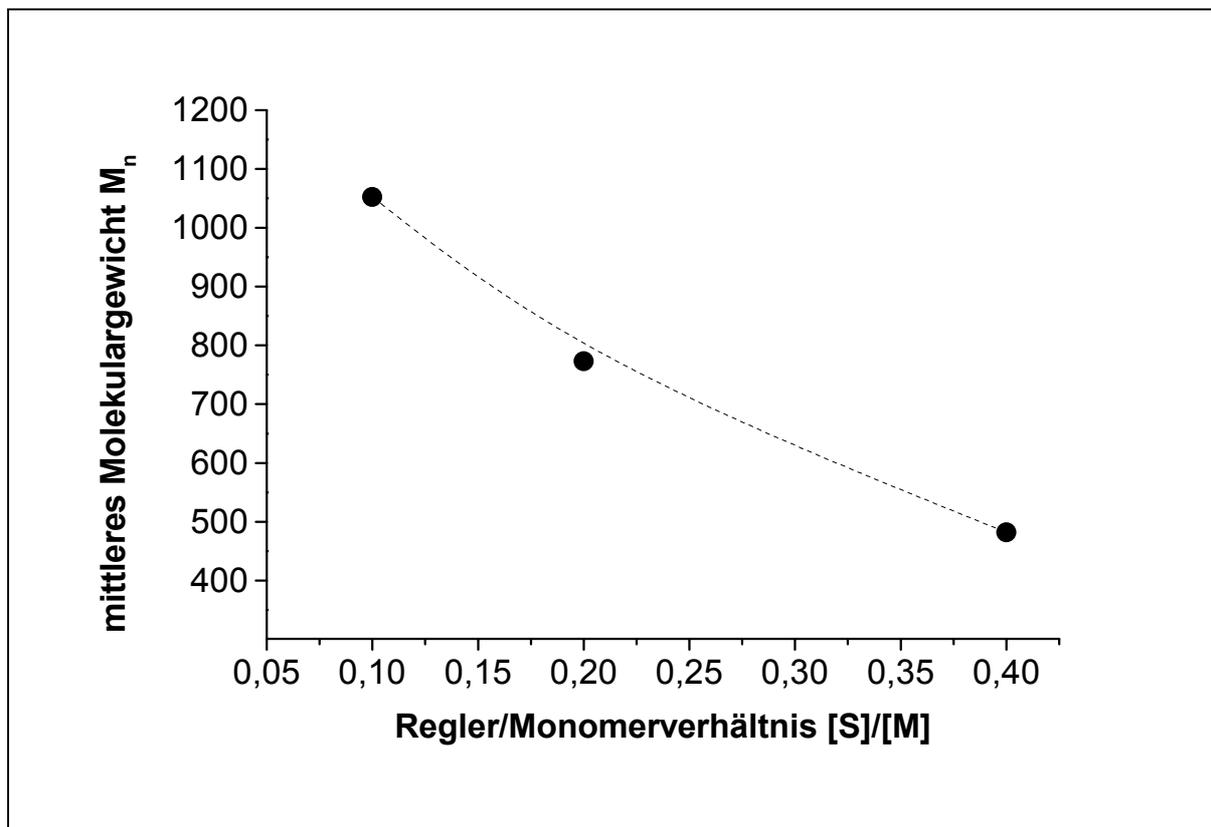


Abb.42: Mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n , bestimmt mittels GPC, PMMA-Kalibrierung) von PMMA in Abhängigkeit des eingesetzten Regler (Mercaptoessigsäure)/Monomer-Verhältnisses $[S]/[M]$ (Werte s. Tab.15).

Wie aus Abb.42 hervorgeht, läßt sich bei der radikalischen Copolymerisation von MMA auch durch Mercaptoessigsäure das Molekulargewicht von PMMA bis in den hier angestrebten Molekulargewichtsbereich (500 g/mol) erniedrigen und kontrollieren. Die erhaltenenen Molekulargewichte (Tab.15) stimmen bei gegebenem Regler/Monomerverhältnis mit denen, die bei der Regelung mit Mercaptoethanol erhalten wurden (Tab.12, Kapitel 4.4.2.1) überein. D.h, daß beide Mercaptane (Mercaptoethanol und Mercaptoessigsäure) die gleiche Wirksamkeit bezüglich der Molekulargewichtregelung aufweisen und zur Synthese von endfunktionalisiertem PMMA im angestrebten Molekulargewichtsbereich (500 g/mol) eingesetzt werden können. In Abb.43 sind die GPC-Elutionskurven für die unter Verwendung von Mercaptoessigsäure in verschiedenen Regler/Monomer-Verhältnissen erhaltenen Polymere dargestellt.

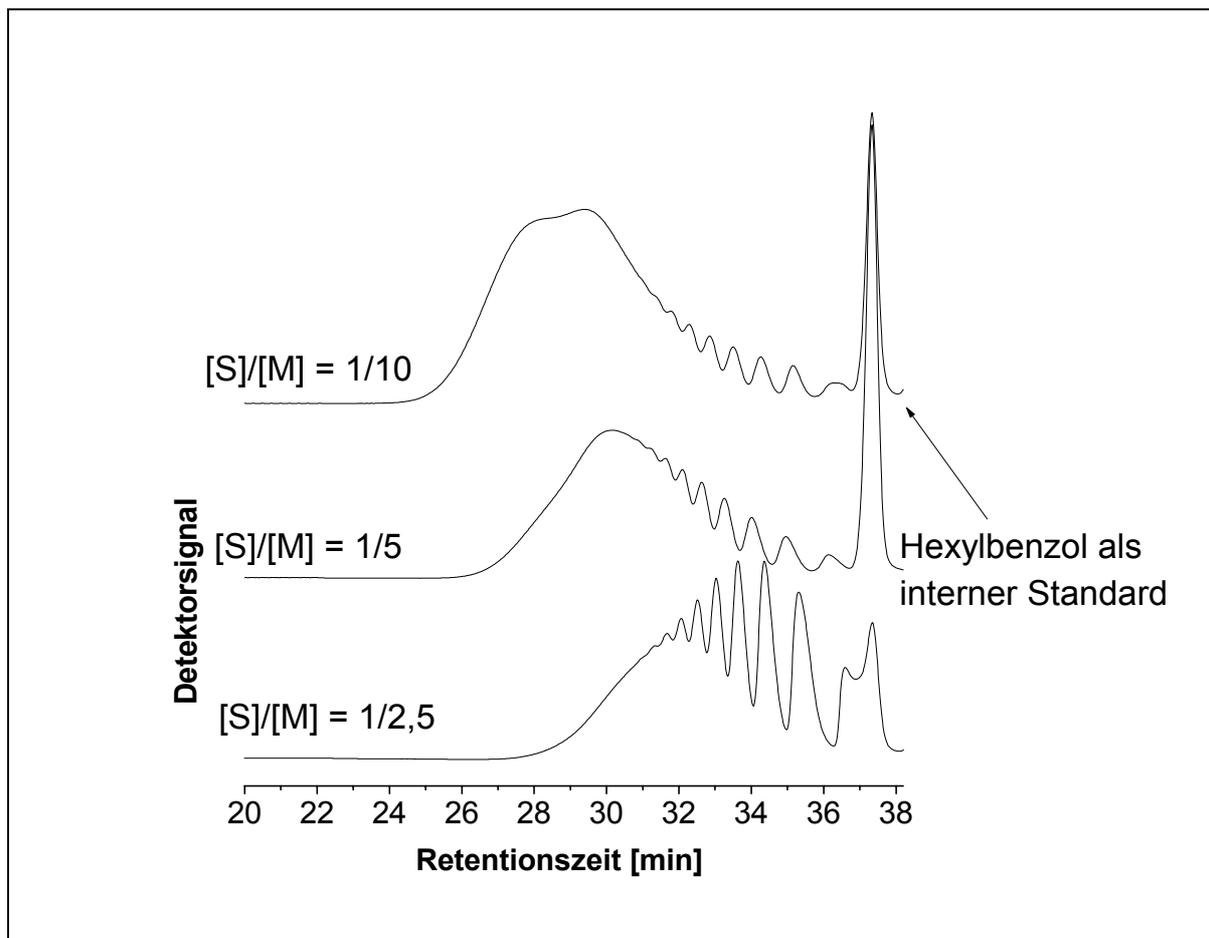


Abb.43: GPC-Elutionskurven für PMMA-Polymere, synthetisiert und Verwendung von Mercaptoessigsäure in unterschiedlichen Regler/Monomer-Verhältnissen $[S]/[M]$ (vgl. Tab.15).

Neben der Abnahme des mittleren Molekulargewichts wird auch hier – wie mit Mercaptoethanol als Regler - beobachtet, daß mit steigender Reglerkonzentration die Oligomerensignale stärker ausgeprägt sind. Das heißt, daß mit steigender Reglerkonzentration der Anteil an Oligomeren immer größer wird. Außerdem werden für niedrige Reglerkonzentrationen bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten, wie dies bereits bei Verwendung von n-Butylmercaptan, Thiophenol, Benzylmercaptan und Mercaptoethanol beobachtet wurde (Kapitel 4.2.2, Abb.23 und Kapitel 4.4.2.1, Abb.34).

Mithilfe von 3-Methoxycarbonylmethylsulfanyl-2-methyl-propionsäuremethylester (modPMMA-COOH₃, Synthese s. Kapitel 4.4.3.3.1), welches die Modellverbindung für PMMA-COOH₃ (PMMA-COOH nach Umsetzung mit Diazomethan) mit einem Polymerisationsgrad $P_n = 1$ repräsentiert, können den einzelnen Oligomersignalen die entsprechenden Polymerisationsgrade zugeordnet und eine für diese Systeme spezielle Kalibrierkurve erstellt werden (s. Kapitel 4.4.3.3.2).

Mithilfe dieser speziellen Kalibrierkurve, mit welcher der Einfluß der Mercaptoessigsäureendgruppe auf das hydrodynamische Volumen und damit das Elutionsverhalten der PMMA-COOH₃ Polymeren/Oligomeren berücksichtigt werden kann, können so relativ genaue Werte für das mittlere Molekulargewicht der PMMA-COOH₃ Polymeren/Oligomeren bestimmt werden.

Bei der in diesem Kapitel angestellten Untersuchung, wie sich die eingesetzte Mercaptoessigsäuremenge auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymeren/Oligomeren auswirkt, ist die Auswertung mittels PMMA-Kalibrierung ausreichend und liefert genügend genaue Werte, um den benötigten Molekulargewichtsbereich von ca. 500 g/mol anzupeilen.

Für die PMMA-COOH Oligomeren, welche als Vorstufen zur Makromonomersynthese synthetisiert wurden (Kapitel 4.4.3.2), erfolgt die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts (neben Verwendung der PMMA-Kalibrierung) auch mithilfe der speziellen Kalibrierkurve (Kapitel 4.4.3.3.2), da diese Oligomeren nach Umsetzung zu Makromonomeren ins spätere Pfropfcopolymer eingebaut werden sollen und daher eine möglichst exakte Kenntnis des mittleren Molekulargewichts wünschenswert ist .

4.4.3.2 Synthese von oligomeren PMMA-COOH

Mit Kenntnis der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der eingesetzten Reglerkonzentration (Abb.42, Kapitel 4.4.3.1) wurde in mehreren Ansätzen (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.5.2) COOH-terminiertes PMMA synthetisiert. Dabei wurde jeweils ein Regler/Monomer-Verhältnis von $[S]/[M] = 1/2$ gewählt, um die nach Abb.42 (Kapitel 4.4.3.1) erwarteten Molekulargewichte von ca. 500 g/mol zu erhalten. Die Charakterisierung der erhaltenen PMMA-COOH Oligomeren findet sich im folgenden Kapitel.

4.4.3.3 Charakterisierung von PMMA-COOH Oligomeren

Die Charakterisierung der PMMA-COOH Oligomeren erfolgt mittels NMR-Spektroskopie, Gaschromatographie und Gelpermeationschromatographie.

4.4.3.3.1 NMR-Spektroskopie

Abb.44A zeigt exemplarisch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums für synthetisiertes PMMA-COOH. Die Zuordnung und Integration der einzelnen Signale bestätigt die Struktur der PMMA-COOH Oligomeren. Zum Vergleich ist in Abb.44B das ^1H -NMR-Spektrum von Mercaptoessigsäure abgebildet. Zusätzlich wird ein ^1H -NMR Spektrum von PMMA-COOH aufgenommen, wobei gezielt 2 Gew.-% Mercaptoessigsäure zugesetzt werden (Abb.44(C)). Im Spektrum für das PMMA-COOH finden sich keine eindeutigen Signale von Mercaptoessigsäure, während die Signale der Mercaptoessigsäure im gezielt verunreinigten PMMA-COOH deutlich zu erkennen sind. Da sich im Spektrum für PMMA-COOH keine Signale von Mercaptoessigsäure finden, sind die Spuren an Mercaptoessigsäure in PMMA-COOH, welche nach Geruchsproben vorhanden sind, NMR-analytisch nicht nachweisbar.

Durch Vergleich der Signalintensität der Methylensulfanylprotonen $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (H-a) mit der für die Methylesterprotonen COOCH_3 (H-d) kann der Polymerisationsgrad bzw. das mittlere Molekulargewicht berechnet werden. Diese Daten sind zusammen mit den Daten aus der GPC-Analytik in Tab.16 (Kapitel 4.4.3.3.2) aufgeführt.

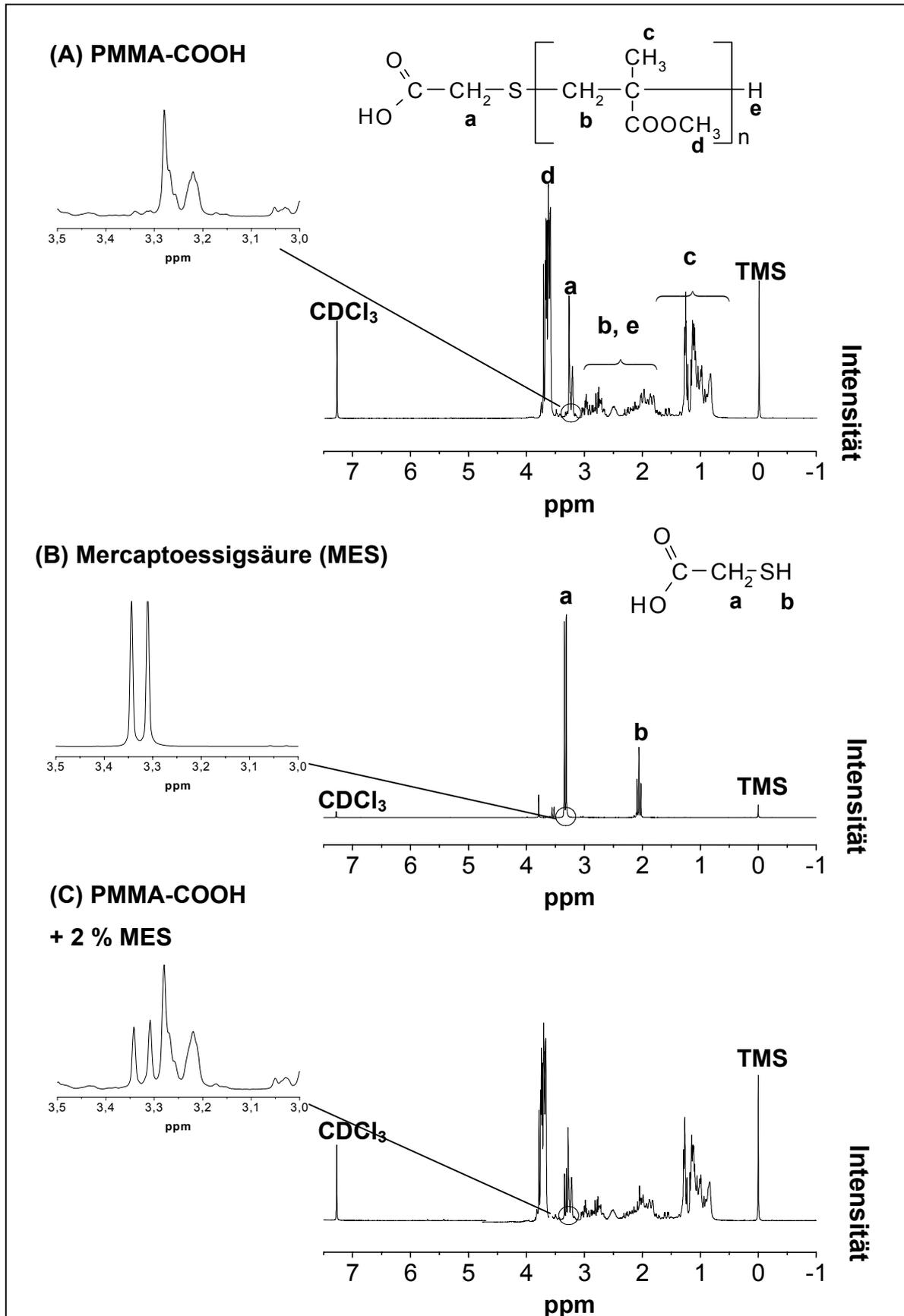


Abb.44: ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, CDCl_3) von (A) PMMA-COOH (B) Mercaptoessigsäure (MES) und (C) PMMA-COOH, gezielt verunreinigt mit 2 Gew.-% Mercaptoessigsäure (MES).

4.4.3.3.2 Gaschromatographie

Mittels Head-Space-Gaschromatographie wird die Reinheit der PMMA-COOH Oligomeren geprüft. In Abb.45 sind die Gaschromatogramme von PMMA-COOH und Mercaptoessigsäure dargestellt. Es wird deutlich, daß Mercaptoessigsäure kaum zu detektieren ist, da die Intensität des entsprechenden Signals sehr gering ist. Deshalb sind in den PMMA-COOH Oligomeren noch enthaltene Spuren an Mercaptoessigsäure nicht nachweisbar. Entsprechend findet sich im Chromatogramm für das PMMA-COOH Oligomeren kein Signal von Mercaptoessigsäure (2,58 min). Das Signal, das sich bei 1,80 min im PMMA-COOH Oligomeren findet, ist auf Lösungsmittelspuren zurückzuführen. Das Signal bei 6,88 min kann nicht zugeordnet werden.

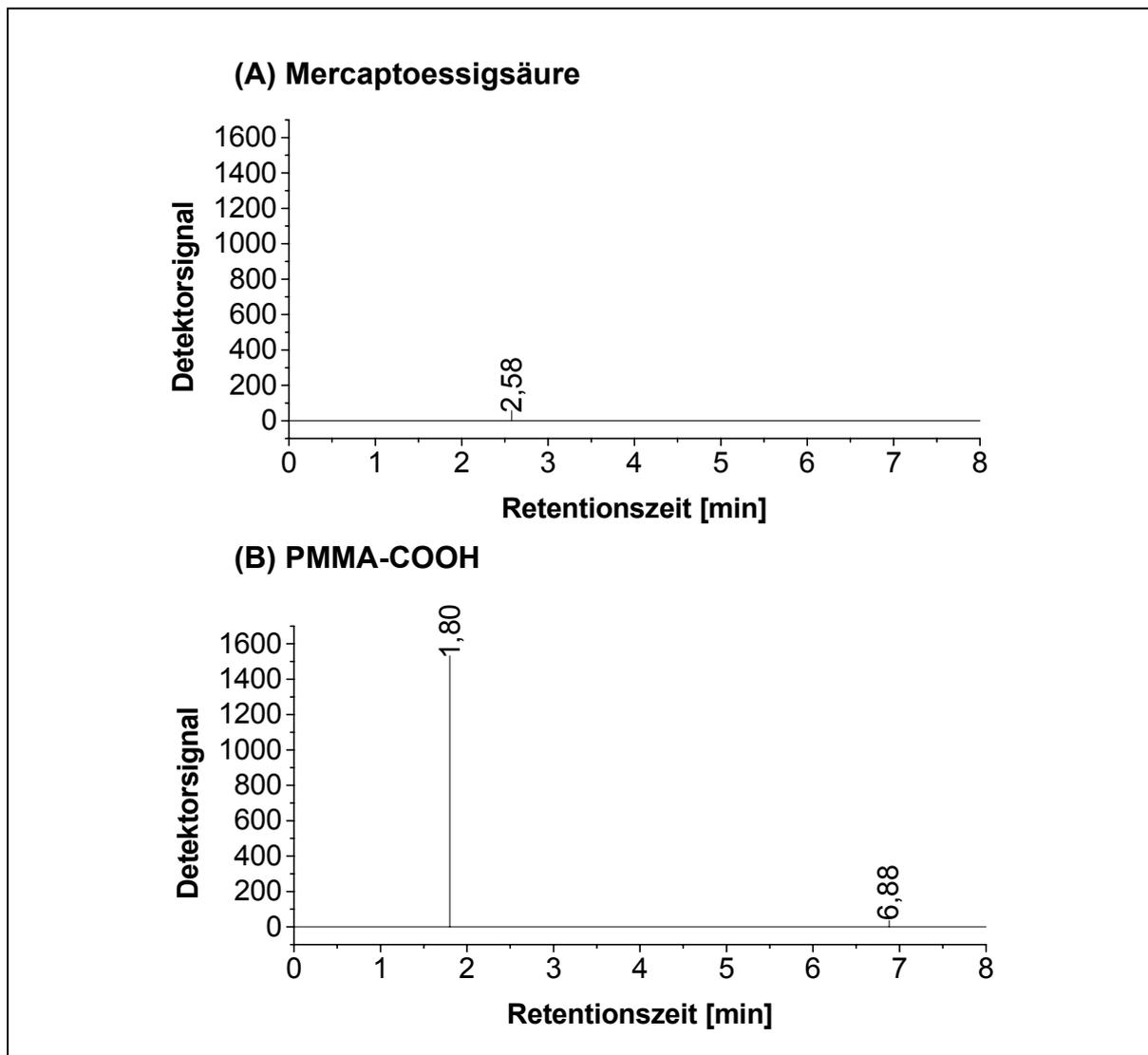


Abb.45: Gaschromatogramme von (A) Mercaptoessigsäure und (B) PMMA-COOH.

Wie im Falle der PMMA-OH Oligomeren können Restmercaptanmengen in den PMMA-COOH Oligomeren mit den hier angewandten Methoden nicht nachgewiesen werden, sind aber auch hier nach Geruchsproben eindeutig vorhanden.

4.4.3.3 Gelpermeationschromatographie

4.4.3.3.1 Modellverbindungen für endfunktionalisiertes PMMA-COOH

Für eine Zuordnung der Oligomerensignale bei der GPC-Analytik der PMMA-COOH Oligomeren (s. Kapitel 4.4.3.3.2) wurde für COOH-terminiertes PMMA eine Modellverbindung mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 1$ synthetisiert.

Die Synthese von 3-Methoxycarbonylmethylsulfanyl-2-methylpropionsäuremethylester (modPMMA-COOCH₃, $P_n = 1$) erfolgt durch Addition von Mercaptoessigsäuremethyl-ester an Methylmethacrylat in Anwesenheit von Al₂O₃ [70] (Abb.46 (B)). Die Charakterisierung der Modellverbindung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Die Zuordnung der Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie die Elementaranalyse bestätigen Reinheit und Struktur der Verbindung. Die entsprechenden Daten sind dem Experimentellen Teil (Kapitel 9.3.7.2) zu entnehmen.

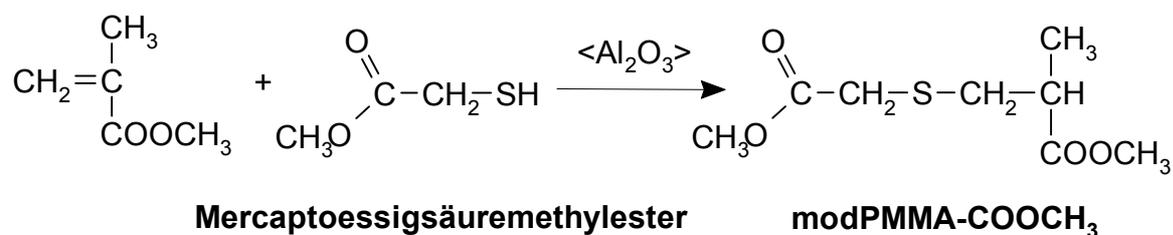


Abb.46: Synthese von endfunktionalisiertem PMMA mit $P_n = 1$ (A) Umsetzung von MMA mit Mercaptoethanol zu modPMMA-OH. (B) Umsetzung von MMA mit Mercaptoessigsäuremethylester zu modPMMA-COOCH₃.

4.4.3.3.2 GPC-Analytik von PMMA-COOH Oligomeren

Mittels GPC wird das mittlere Molekulargewicht der in drei Ansätzen synthetisierten PMMA-COOH Oligomeren (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.5.2) vor und nach Umsetzung mit Diazomethan bestimmt. In Tab.16 sind die Ergebnisse aufgeführt. Aus dieser geht hervor, daß alle PMMA-COOH Oligomeren ein mittleres Molekulargewicht aufweisen, das im angestrebten Bereich (500 g/mol) liegt.

Tab.16: Bestimmung des mittleren Molekulargewichts von COOH-funktionalisierten PMMA mittels GPC (PMMA-Kalibrierung). Eingeklammerte Werte ergeben sich nach Umsetzung mit Diazomethan (CH_2N_2).

Bezeichnung ^{a)}	M_n ^{b)} (CH_2N_2) GPC, PMMA	M_w ^{c)} (CH_2N_2) GPC, PMMA	M_w/M_n ^{d)} (CH_2N_2) GPC, PMMA	P_n ^{e)} GPC	P_n ^{f)} ¹ H-NMR
PMMA-COOH-1 (PMMA-COOCH₃-1)	420 (570)	510 (690)	1,20 (1,22)	4,6	3,8
PMMA-COOH-2 (PMMA-COOCH₃-2)	430 (540)	500 (650)	1,19 (1,21)	4,3	3,3
PMMA-COOH-3 (PMMA-COOCH₃-3)	470 (590)	550 (700)	1,16 (1,19)	4,8	4,2

a) Die Ziffer in der Bezeichnung der Polymeren gibt die Nummer des Reaktionsansatzes an.

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts.

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) P_n : Polymerisationsgrad, bestimmt aus $M_n(\text{CH}_2\text{N}_2)$ nach Abzug der Mercaptoessigsäuremethylestergruppe (106 g/mol).

f) P_n : Polymerisationsgrad, bestimmt mittels ¹H-NMR (s. Kapitel 4.4.3.3.1).

Wie im Falle der PMMA-OH Oligomeren muß auch hier berücksichtigt werden, daß mit sinkendem Polymerisationsgrad die Oligomerendgruppen Einfluß auf das Elutionsverhalten nehmen können. Bei einem Polymerisationsgrad von nur 4 bis 5 MMA-Einheiten ($M = 100$ g/mol) in den PMMA-COOH bzw. PMMA-COOCH₃ Oligomeren hat die Mercaptoessigsäure- bzw. Mercaptoessigsäuremethylesterendgruppe ($M = 92$ bzw. 106 g/mol) einen Anteil von 16 bis 19% bzw. 17 bis 21% am Gesamtmolekulargewicht. Das heißt, daß das hydrodynamische Volumen der PMMA-COOH bzw. PMMA-COOCH₃ Oligomeren und damit deren Elutionsverhalten von der jeweiligen Endgruppe mit bestimmt werden kann. Das wiederum würde bedeuten, daß trotz PMMA-Kalibrierung der GPC-Anlage die bestimmten mittleren Molekulargewichte mit einem unabschätzbarem Fehler behaftet sein können.

Daß die Mercaptoessigsäure- bzw. Mercaptoessigsäuremethylesterendgruppe Einfluß auf das Elutionsverhalten der PMMA-COOH bzw. PMMA-COOCH₃ Oligomeren hat, wird ersichtlich, wenn die Differenzen in den Retentionzeiten Δt zwischen aufeinanderfolgenden Oligomersignalen (Signalmaximum) bestimmt werden. In Abb.47 sind exemplarisch die GPC-Elutionskurven von PMMA-COOH-1 und PMMA-

COOCH₃-1 (PMMA-COOH-1 nach Umsetzung mit Diazomethan) mit den jeweiligen Differenzen graphisch dargestellt.

Aus Abb.47 geht hervor, daß für PMMA-COOH und PMMA-COOCH₃ die Differenzen zwischen aufeinanderfolgenden Oligomersignalen für höhere Polymersationsgrade annähernd konstant sind, mit sinkendem Polymersationsgrad jedoch immer größer werden. Dies zeigt deutlich, daß mit sinkendem Polymerisationsgrad der Einfluß der der jeweiligen Endgruppe immer größer wird.

Bei Betrachtung des GPC-Chromatogramms für PMMA-COOH-1 ist außerdem deutlich zu erkennen, daß die Signale des Oligomeren in den Bereich des internen Standards fallen. Außerdem ist zu beobachten, daß die Kurve im niedermolekularen Bereich nur langsam abfällt (sog. „tailing“), was auf eine Wechselwirkung der freien COOH-Gruppe mit dem Säulenmaterial, welche sich mit abnehmenden Molekulargewicht immer stärker bemerkbar macht, schließen läßt. Deshalb ist es zweckmäßiger, sich bei Angaben zum Molekulargewicht der PMMA-COOH Oligomeren auf die Daten in Tab.16 zu beziehen, welche nach Umsetzung mit Diazomethan erhalten werden, da hier keine Überlappung mit dem Standardsignal und kein „tailing“ auftritt (Abb.47).

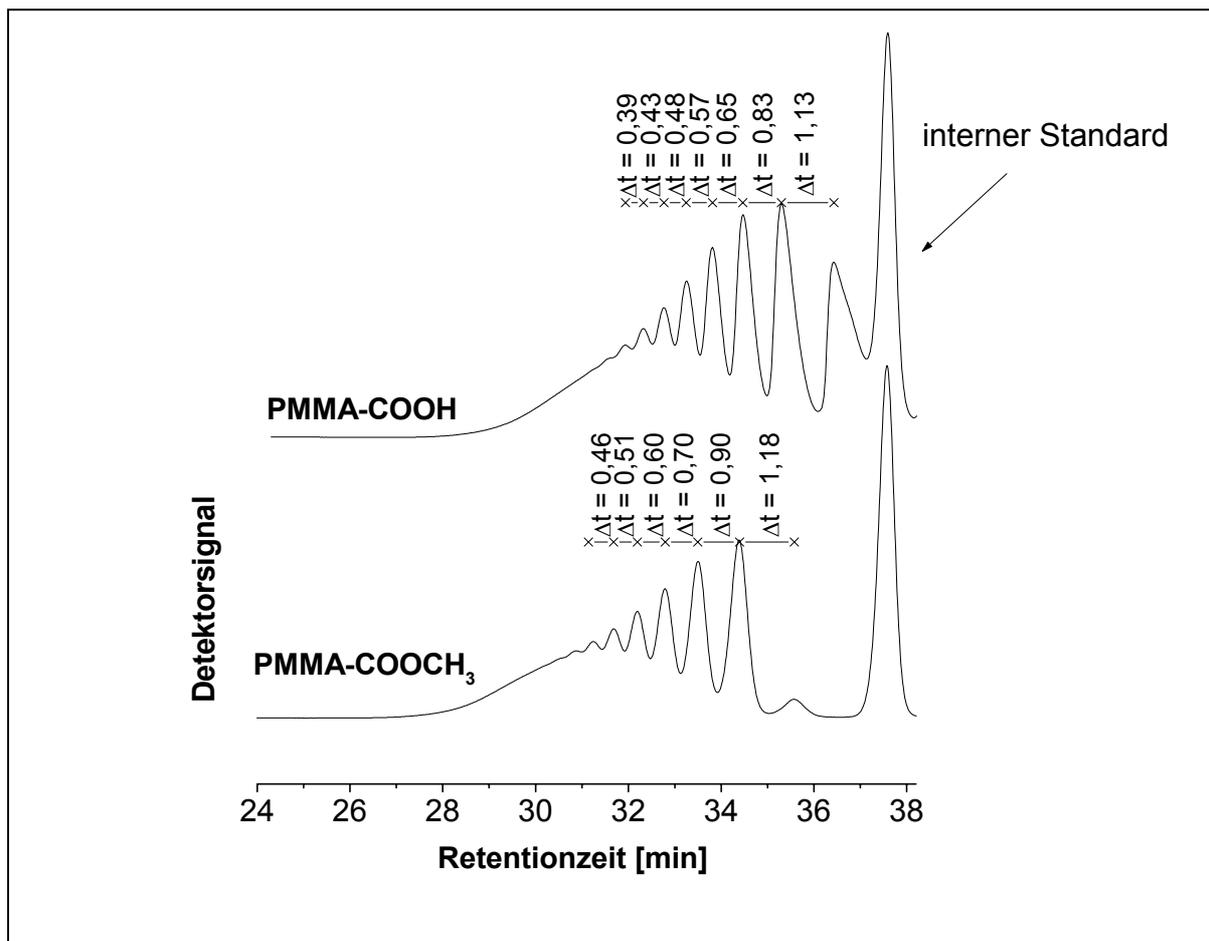


Abb.47: GPC-Chromatogramme von PMMA-COOH-1 und PMMA-COOCH₃-1 (PMMA-COOH-1 nach Umsetzung mit Diazomethan) sowie Differenzen Δt in Retentionszeiten aufeinanderfolgender Oligomersignale.

Um zu überprüfen, inwiefern sich der Einfluß der Mercaptoessigsäuremethylesterendgruppe auf die Werte für das mittlere Molekulargewicht bemerkbar macht bzw. zur Bestimmung der „wahren“, korrekten Werte für die mittleren Molekulargewichte (M_n), wurde in Analogie zu den PMMA-OH Oligomeren vorgegangen (vgl. Kapitel 4.4.2.3.3.2.).

Aufgrund der gut aufgelösten Oligomersignale in den Elutionsdiagrammen der PMMA-COOCH₃ Oligomeren (s. Abb.47) können auch hier durch Vergleich mit dem Elutionsdiagramm für die Modellverbindung modPMMA-COOCH₃ den einzelnen Oligomersignalen die entsprechenden Polymerisationsgrade zugeordnet werden und eine Kalibrierkurve erstellt werden. In Abb.48 ist exemplarisch der Vergleich des Chromatogramms des PMMA-COOCH₃-1 (PMMA-COOH-1 nach Umsetzung mit Diazomethan) mit dem Chromatogramm der Modellverbindung modPMMA-COOCH₃ sowie die aus den Oligomersignalen aufgestellte Kalibrierkurve dargestellt. Als Differenz der Massen der aufeinanderfolgenden Oligomersignale wird dabei die MMA-

Wiederholungseinheit gewählt und der Verlauf mit einem Polynom 3. Grades angenähert. Da die Modellverbindung ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 1$ repräsentiert, kann dem jeweils ersten Oligomersignal ein Polymerisationsgrad von $P_n = 2$ zugeordnet werden.

Mit der aus den Oligomerensignalen aufgestellten Kalibrierkurve können die Elutionsdiagramme von PMMA-COOCH₃-1, PMMA-COOH₃-2 und PMMA-COOH₃-3 zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts ausgewertet werden (Tab.17). Dabei ist auch hier zu berücksichtigen, daß die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve nicht für den gesamten Integrationsbereich aufgestellt werden kann, da im höhermolekularen Bereich keine ausgeprägten Oligomerensignale auftreten. Der Vergleich mit der PMMA-Kalibrierkurve (Abb.48) zeigt jedoch auch hier, daß die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve über den gesamten Integrationsbereich gültig ist, da die Ausschlußgrenzen außerhalb der Integrationsgrenzen liegen.

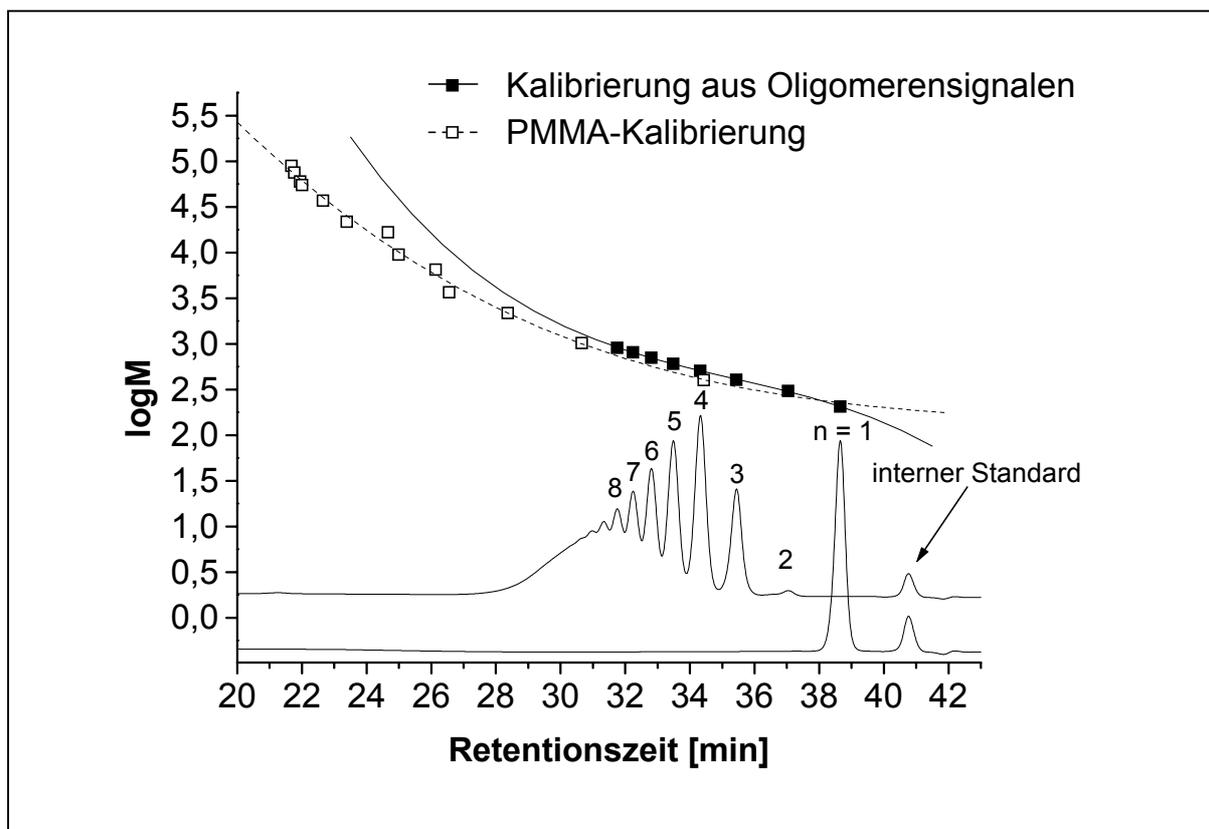


Abb.48: Vergleich der GPC-Chromatogramme von PMMA-COOCH₃-1 und modPMMA-COOH₃ und die aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve sowie die PMMA-Kalibrierkurve.

Tab.17: Bestimmung des mittleren Molekulargewichts mittels GPC (Oligomerensignal-Kalibrierung) von PMMA-COOCH₃ Oligomeren.

Bezeichnung ^{a)}	M _n ^{b)}	M _w ^{c)}	M _w /M _n ^{d)}	P _n ^{e)}
PMMA-COOCH ₃ -1	690	820	1,19	5,8
PMMA-COOCH ₃ -2	670	800	1,20	5,6
PMMA-COOCH ₃ -3	720	850	1,17	6,1

a) Die Ziffer in der Bezeichnung gibt die Nummer des Reaktionsansatzes an.

b) M_n: Zahlenmittel des Molekulargewichts.

c) M_w: Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

d) M_w/M_n: Polydispersität.

e) P_n: Polymerisationsgrad, bestimmt aus M_n nach Abzug der Mercaptoessigsäuremethylestergruppe (106 g/mol).

Die PMMA-Kalibrierkurve und die hier aus den Oligomerensignalen aufgestellte Kalibrierkurve in Abb.48 zeigen zwar ähnliche, aber nicht so gut übereinstimmende Verläufe, wie im Fall der PMMA-OH Oligomeren (Abb.39, Kapitel 4.4.2.3.3.2). Dies zeigt an, daß die Mercaptoessigsäuremethylesterendgruppe der PMMA-COOCH₃ Oligomeren einen größeren Einfluß auf das hydrodynamische Volumen und damit das Elutionsverhalten der PMMA-COOCH₃ Oligomeren hat als die Mercaptoethanolendgruppe in den PMMA-OH Oligomeren. Die aus der Oligomerensignal-Kalibrierung bestimmten mittleren Molekulargewichte (M_n, s. Tab.17) für die PMMA-COOCH₃ Oligomeren liegen etwas höher als die Werte, welche aus der PMMA-Kalibrierung erhalten werden (Tab.16). Diese Unterschiede liegen außerhalb der Fehlergrenzen, mit der die Messung und Bestimmung des mittleren Molekulargewichts (M_n ± 10%) erfolgt. Das heißt, daß der Einfluß der Mercaptoessigsäuremethylesterendgruppe auf das hydrodynamische Volumen der PMMA-COOCH₃ Oligomeren so groß ist, daß mittlere Molekulargewichte, welche mittels PMMA-Kalibrierung ermittelt werden mit einem Fehler > 10% behaftet sind.

4.4.3.4 Umsetzung von PMMA-COOH zu Makromonomeren

Das Anhängen einer polymerisierbaren Methacrylatendgruppe an COOH-terminiertes PMMA erfolgt durch Umsetzung von PMMA-COOH mit Glycidylmethacrylat (GMA) in Anwesenheit von geringen Mengen an N,N-Dimethyl-laurylamin und Hydrochinon in Xylol bei 140°C [63-66] (Abb.49). Die Umsetzung erfolgte in mehreren Ansätzen mit den in Kapitel 4.4.3.2 erhaltenen PMMA-COOH Oligomeren (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.5.3). Die Charakterisierung der erhaltenen PMMA-GMA-Makromonomeren findet sich im folgenden Kapitel.

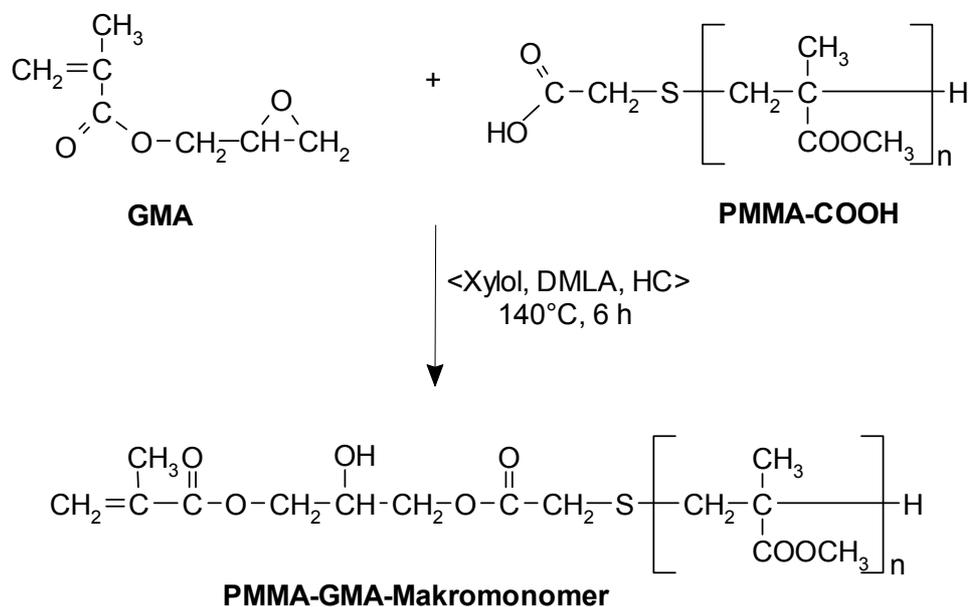


Abb.49: Umsetzung von COOH-terminiertem PMMA (PMMA-COOH) mit Glycidylmethacrylat (GMA) in Anwesenheit von N,N-Dimethyl-laurylamin (DMLA) und Hydrochinon (HC) zu PMMA-GMA-Makromonomeren.

4.4.3.5 Charakterisierung von PMMA-GMA-Makromonomeren

Durch Umsetzung der COOH-terminierten Oligomeren PMMA-COOH-1 und 2 aus Kapitel 4.4.3.2 mit Glycidylmethacrylat wurden PMMA-GMA-Makromonomere (PMMA-GMA-1 und 2) erhalten (Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.5.3). Die Charakterisierung der PMMA-GMA Makromonomeren erfolgt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie.

4.4.3.5.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Abb.50 zeigt exemplarisch die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eines PMMA-GMA-Makromonomeren, aus welchem die Funktionalität f der erhaltenen Makromonomeren, d.h wieviel Prozent der COOH-Gruppen tatsächlich zu einer Glycidylmethacrylatendgruppe umgesetzt wurden, bestimmt wird. Dazu wird die Signalintensität der Methylensulfanylprotonen SCH_2 (H-e) mit der Intensität für die Methylenprotonen der Glycidyleinheit $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$ (H-c) verglichen.

Der Vergleich der Signalintensitäten für die Methylensulfanylprotonen (H-e) mit der für die Methylesterprotonen (H-h) liefert den Polymerisationsgrad der PMMA-GMA-Makromonomeren. In Tab.18 sind die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Analytik angegeben.

Tab.18: $^1\text{H-NMR}$ -Analytik von PMMA-GMA-Makromonomeren.

Bezeichnung ^{a)}	$f^{\text{b)}$ $^1\text{H-NMR}$	$P_n^{\text{c)}$ $^1\text{H-NMR}$
PMMA-GMA-1	88%	3,7
PMMA-GMA-2	90%	3,4

^{a)} Die Ziffer in der Bezeichnung korrespondiert zu denen in Tab.16 (Kapitel 4.4.3.3.2).

^{b)} f : Funktionalität.

^{c)} P_n : Polymerisationsgrad.

Der Vergleich der mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Polymerisationsgrade der PMMA-GMA-Makromonomeren (Tab.17) mit denen für die entsprechenden PMMA-COOH

Vorstufen (PMMA-COOH-1 und 2 in Tab.16, Kapitel 4.4.3.3.2) ergibt jeweils übereinstimmende Werte.

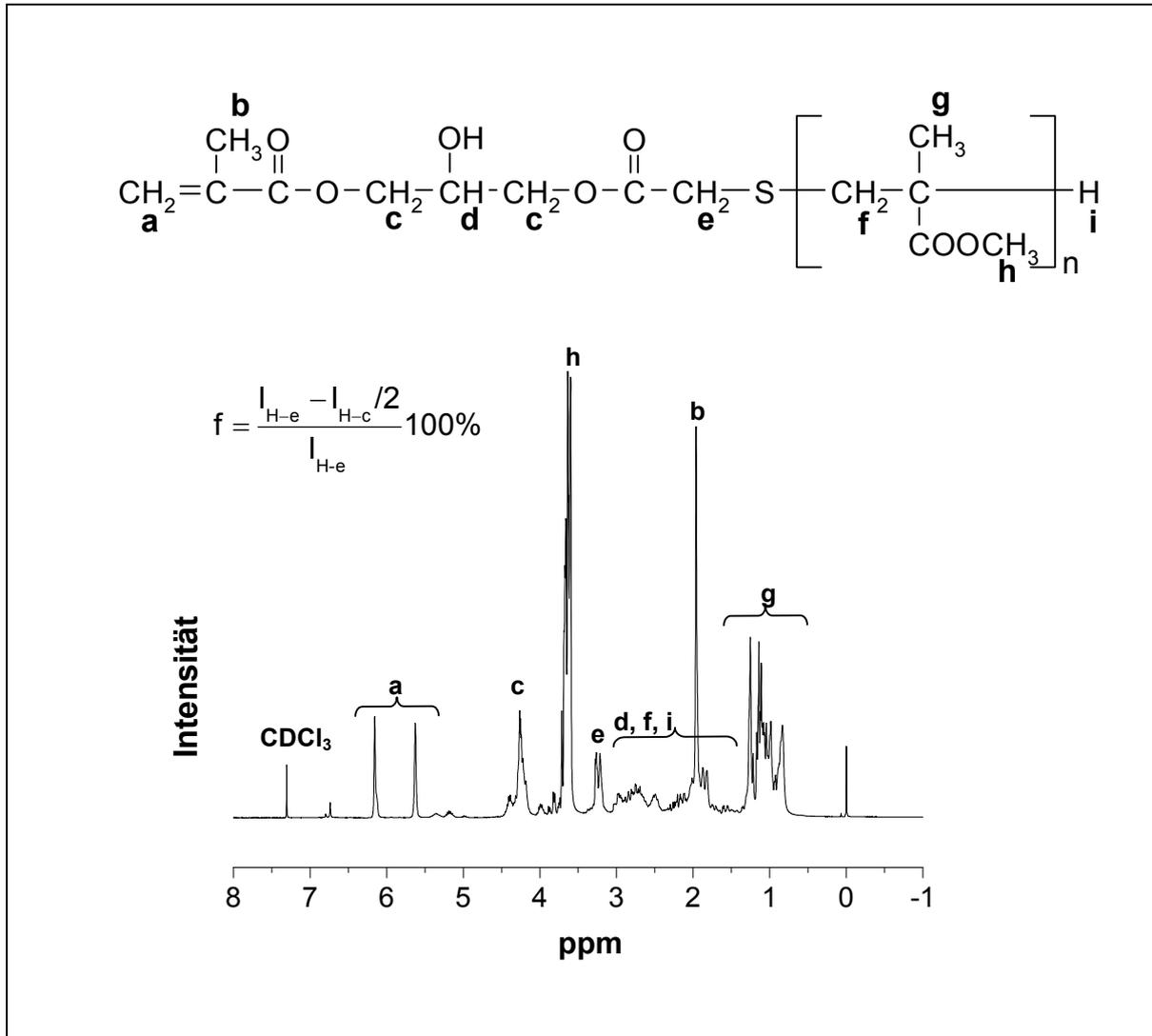


Abb.50: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) von PMMA-GMA.

4.4.3.5.2 Gelpermeationschromatographie

Mittels GPC wird das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen PMMA-GMA-Makromonomeren bestimmt. In Tab.19 sind die erhaltenen Daten aufgeführt. In Abb.51 sind exemplarisch die GPC-Elutionskurven von PMMA-GMA-1 und dessen Vorstufe PMMA-COOH-1 sowie des zugehörigen PMMA-COOCH₃-1 dargestellt. Der Vollständigkeit halber ist das Chromatogramm des Mercaptoethanol-terminiertem PMMA-OH-1 (Kapitel 4.4.2.3.3.2) ebenfalls in Abb.51 dargestellt.

Zu Vergleichszwecken sind in Tab.20 die Retentionszeiten der einzelnen Oligomere signale (Signalmaximum) und die Differenzen aufeinanderfolgender Oligomere signale für PMMA-OH-1, PMMA-COOH-1, PMMA-COOCH₃-1 und PMMA-GMA-1 aufgeführt.

Tab.19: GPC-Analytik (PMMA-Kalibrierung) von PMMA-GMA-Makromonomeren.

Bezeichnung ^{a)}	M_n ^{b)} GPC, PMMA	M_w ^{c)} GPC, PMMA	M_w/M_n ^{d)} GPC, PMMA	P_n ^{e)} GPC
PMMA-GMA-1	910	1040	1,15	6,7
PMMA-GMA-2	880	1010	1,15	6,5

^{a)} Die Ziffer in der Bezeichnung korrespondiert zu den Bezeichnungen für PMMA-COOH in Tab.16 (Kapitel 4.4.3.3.2).

^{b)} M_n: Zahlenmittel des Molekulargewichts.

^{c)} M_w: Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

^{d)} M_w/M_n: Polydispersität.

^{e)} P_n: Polymerisationsgrad, berechnet aus M_n nach Abzug der Endgruppe (Glycidylmethacrylat + Mercaptoessigsäure = 234 g/mol).

Bei Vergleich der mittleren Molekulargewichte der PMMA-GMA-Makromonomeren (Tab.19) mit den Werten der PMMA-COOH/CH₃ Vorstufen (Tab.16 und Tab.17, Kapitel 4.4.3.3.2) muß zunächst berücksichtigt werden, daß die Funktionalität der PMMA-GMA-Makromonomeren ca. 90% beträgt (Tab.18, Kapitel 4.4.3.5.1). D.h., daß die Werte für das mittlere Molekulargewicht der PMMA-GMA-Makromonomeren in Tab.19 Mischungen aus 90% des Makromonomeren und 10% der PMMA-COOH Vorstufe repräsentieren, was sich im entsprechenden GPC-Elutionsdiagramm (Abb.51) als „doppelte“ Signale im Oligomerenbereich (nicht aufgelöst) bemerkbar macht. Darüber hinaus ist für die PMMA-GMA-Makromonomeren eine exakte Zuordnung der einzelnen Oligomere signale und somit die Erstellung einer entsprechenden Kalibrierkurve in Ermangelung einer entsprechenden Modellverbindung nicht möglich und deshalb erfolgt die Auswertung der Chromatogramme lediglich mittels PMMA-Kalibrierung.

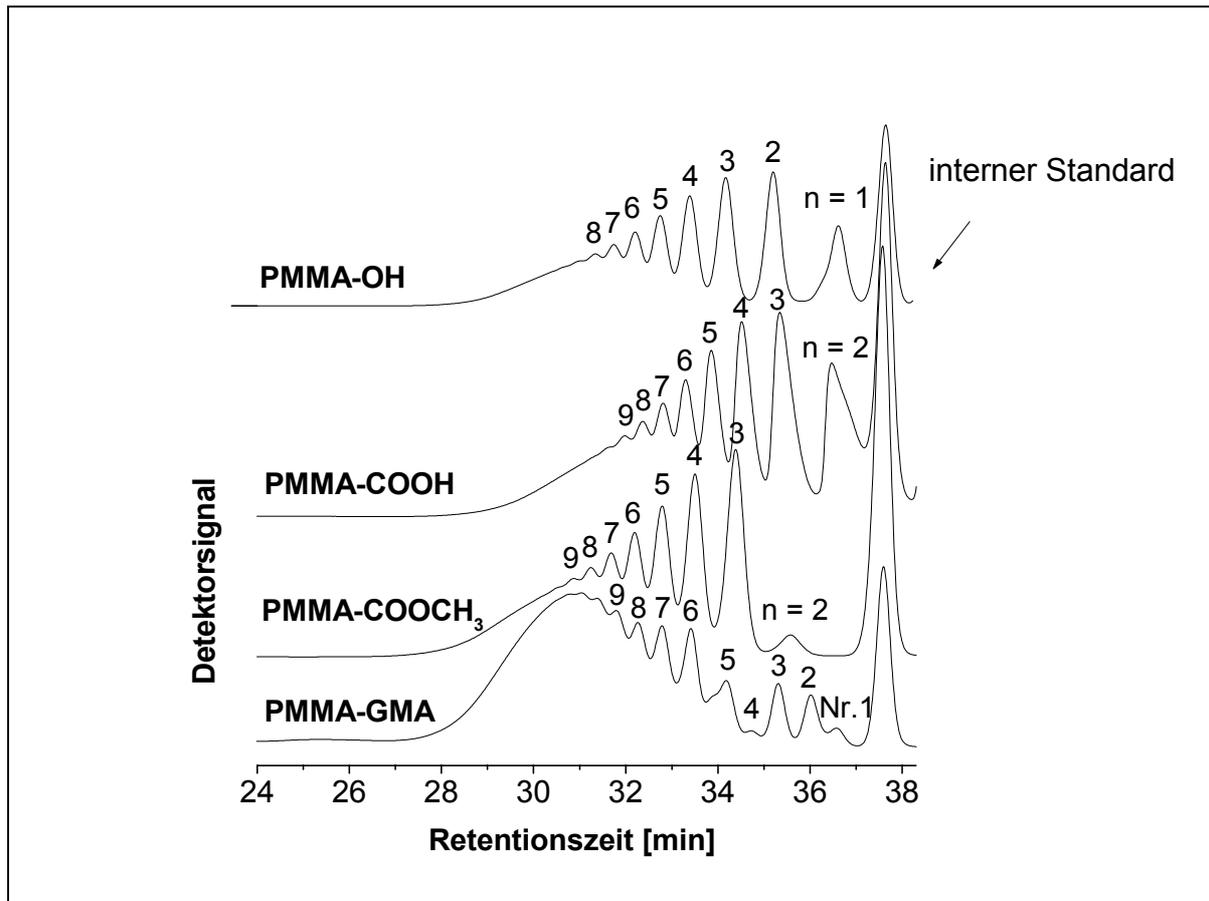


Abb.51: GPC-Elutionskurven von PMMA-COOH-1, PMMA-COOCH₃-1 und PMMA-GMA-1 sowie PMMA-OH-1.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erläutert wurde, können auch die mittleren Molekulargewichte der PMMA-GMA-Makromonomeren, welche mittels PMMA-Kalibrierung bestimmt werden, mit einem unabschätzbaren Fehler behaftet sein, da die Endgruppe der Makromonomeren Einfluß auf das Elutionsverhalten dieser Oligomeren haben kann. Daß die Endruppen der Makromonomeren Einfluß auf das Elutionverhalten hat geht deutlich aus Tab.20 hervor:

Wie im Fall der bereits untersuchten PMMA-OH und PMMA-COOH/CH₃ Oligomeren (Kapitel 4.4.2.3.3.2 und 4.4.3.3.3.2) sind die Differenzen aufeinanderfolgender Oligomerensignale nicht konstant. Anhand der Differenzen aufeinanderfolgender Oligomerensignale allein kann jedoch nicht abgeschätzt werden, wie groß der Fehler bei Bestimmung der mittleren Molekulargewichte mittels PMMA-Kalibrierung ist.

Tab.20: Retentionszeiten t der einzelnen Oligomerensignale und Differenzen in aufeinanderfolgender Oligomerensignale Δt in den GPC-Chromatogrammen für PMMA-OH-1, PMMA-COOH-1, PMMA-COOCH₃-1 und PMMA-GMA-1.

PMMA-OH-1									
t [min]	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 9
	36,62	35,20	34,17	33,39	32,76	32,21	31,74	31,35	-
Δt [min]	1,42	1,03	0,78	0,63	0,55	0,47	0,39	-	
PMMA-COOH-1									
t [min]	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 9
	-	36,50	35,37	34,54	33,89	33,32	32,84	32,41	32,02
Δt [min]	-	1,13	0,83	0,65	0,57	0,48	0,43	0,39	
PMMA-COOCH ₃ -1									
t [min]	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 9
	-	35,60	35,42	34,52	33,82	33,22	32,71	32,25	
Δt [min]	-	1,18	0,90	0,70	0,60	0,51	0,46	-	
PMMA-GMA-1									
t [min]	peak 1	peak 2	peak 3	peak 4	peak 5	peak 6	peak 7	peak 8	peak 9
	36,60	36,05	35,33	34,75	34,20	33,43	32,81	32,29	31,81
Δt [min]	0,55	0,72	0,58	0,55	0,77	0,62	0,52	0,48	

Denn werden z.B. die Differenzen aufeinanderfolgender Oligomerensignale bei gleichem Polymerisationsgrad für PMMA-OH, PMMA-COOH und PMMA-COOCH₃ miteinander verglichen (Tab.20), so wird festgestellt, daß diese sich nicht signifikant unterscheiden. Gleichzeitig jedoch wurde für die PMMA-OH Oligomeren gefunden, daß der Einfluß der Mercaptoethanolendgruppe auf das Elutionsverhalten nicht so groß ist, als daß die Werte für das mittlere Molekulargewicht, welche mittels PMMA-Kalibrierung bestimmt werden, mit einem signifikanten Fehler (> 10 %) behaftet sind (Kapitel 4.4.2.3.3.2). Hingegen wurde für PMMA-COOH/CH₃ Oligomere gefunden, daß Werte für das mittlere Molekulargewicht aus der PMMA-Kalibrierung mit einem Fehler > 10 %) behaftet sind (Kapitel 4.4.3.3.3.2).

Es wurde zwar nicht überprüft, doch kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Endgruppe der PMMA-GMA-Makromonomeren ebenfalls einen so großen Einfluß-Einfluß auf das Elutionsverhalten der PMMA-GMA-Makromonomeren hat, daß die aus der PMMA-Kalibrierung bestimmten mittleren Molekulargewichte mit einem relativ großen Fehler ($> 10\%$) behaftet sind.

Werden die Differenzen der Retentionszeiten aufeinanderfolgender Oligomerensignale der verschiedenen Oligomeren PMMA-OH, PMMA-COOH/CH₃ und PMMA-GMA bei konstantem Polymerisationsgrad betrachtet, so wird festgestellt, daß diese sich für PMMA-OH, PMMA-COOH und PMMA-COOCH₃ nicht stark, für PMMA-GMA hingegen signifikant unterscheiden⁶.

Auch dies zeigt deutlich, daß die mittels PMMA-Kalibrierung bestimmten mittleren Molekulargewichte bei unterschiedlichen Endgruppen der Oligomeren mit unterschiedlich großen Fehlern behaftet sein können. Deshalb sind direkte Vergleich der mittleren Molekulargewichte der PMMA-GMA-Makromonomeren (Tab.19) mit den Werten der PMMA-COOH/CH₃ Vorstufen (Tab.16 und Tab.17) nur eingeschränkt zulässig.

Bei Vergleich der mittleren Molekulargewichte der PMMA-GMA-Makromonomeren (Tab.19) mit den Werten der PMMA-COOH/CH₃ Vorstufen (Tab.17, Oligomerensignalkalibrierung, Kapitel 4.4.3.3.2) ergibt sich, daß die Molekulargewichte für die Makromonomeren im Rahmen der Meßgenauigkeit ($M_n \pm 10\%$) in dem Bereich liegen, der nach Addition der Glycidylmethacrylatgruppe an die PMMA-COOH Oligomeren erwartet wird ($M_n(\text{PMMA-COOCH}_3) + M_n(\text{GMA}) = \sim 700 \text{ g/mol} + \sim 140 \text{ g/mol} = 840 \text{ g/mol}$).

Bei diesem Vergleich muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Molekulargewichte für die PMMA-GMA-Makromonomeren aus einer PMMA-Kalibrierung stammen, während die mittleren Molekulargewichte der PMMA-COOH Vorstufen nach Umsetzung mit Diazomethan und Auswertung mit der Oligomerensignal-Kalibrierung bestimmt wurden.

Bei einem Vergleich der mittleren Molekulargewichte der PMMA-GMA-Makromonomeren (Tab.19) mit denen der Vorstufen, die nach Umsetzung mit Diazomethan und Auswertung mit der PMMA-Kalibrierkurve erhalten wurden (Tab.16, Kapitel 4.4.3.3.2), so ergibt sich, daß die Molekulargewichte für die Makromonome

⁶ Unter Vernachlässigung der Funktionalität f der Makromonomeren, d.h unter Annahme einer vollständigen, polymeranalogen Umsetzung von PMMA-COOH zu PMMA-GMA, wird dem Signal Nr.1 im Chromatogramm für PMMA-GMA-1 ein Polymerisationsgrad von $n = 2$ zugeordnet.

ren um ca. 200 g/mol höher liegen, als nach Addition der Glycidylmethacrylatgruppe an die PMMA-COOH Oligomeren erwartet wird. Bei diesem Vergleich liegt zwar jeweils die gleiche PMMA-Kalibrierung zugrunde, doch sind die Werte aus Tab.19 auch hier nicht direkt mit den Werten aus Tab.16 (Kapitel 4.4.3.3.2) vergleichbar. Denn wie oben erläutert, tragen die PMMA-GMA-Makromonomeren und deren Vorstufen verschiedene Endgruppen. Diese wiederum können zu unterschiedlich großen Fehlern bei der Bestimmung des mittleren Molekulargewichts führen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Polymerisationsgrade der PMMA-GMA-Makromonomeren (Tab.18, Kapitel 4.4.3.5.1) mit denen der PMMA-COOH Vorstufen (Tab.16, Kapitel 4.4.3.3.2) übereinstimmen.

Im Hinblick auf eine spätere radikalische Copolymerisation der PMMA-GMA-Makromonomeren zu Pfropfcopolymeren muß berücksichtigt werden, daß die Makromonomeren eine gewisse Verteilung bzgl. des Molekulargewichts bzw. Polymerisationsgrades besitzen (Tab.19). Das Vorliegen der Makromonomeren als Mischung verschiedener Oligomeren mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden kann bei der späteren radikalischen Copolymerisation der PMMA-GMA-Makromonomeren zu Pfropfcopolymeren ungünstig sein.

Denn Makromonomere mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden können unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen [61,71,72]. Dabei werden dann bei der radikalischen Copolymerisation der PMMA-GMA-Makromonomeren Pfropfcopolymere erhalten, deren Zusammensetzung (Pfropfastlänge) von der angepeilten Zusammensetzung abweicht. Denn wird eine bestimmte Pfropfcopolymerzusammensetzung (ein bestimmter Anteil an Pfropfästen mit vorgegebener Pfropfastlänge) eingestellt, so wird zunächst davon ausgegangen, daß alle Makromonomeren unabhängig von ihrem Polymerisationsgrad in das Pfropfcopolymere eingebaut werden und die resultierende mittlere Pfropfastlänge dem mittleren Polymerisationsgrad (Molekulargewicht) der Ausgangsmakromonomeren entspricht. Werden entgegen dieser Voraussetzung nun kürzere/längere Makromonomerketten aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität bevorzugt in das Copolymer eingebaut [61,73,74], resultiert eine andere Pfropfcopolymerzusammensetzung (kürzere Pfropfäste/längere) als angepeilt wurde.

4.4.3.5.3 Hydrolysebeständigkeit von PMMA-GMA-Makromonomeren

Die Copolymerisation der PMMA-GMA-Makromonomeren zu PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymeren kann entweder mit Methacrylsäure oder ^tButylmethacrylat mit anschließender saurer Hydrolyse erfolgen (vgl. Abb.10, Kapitel 3.3). Der Vorteil einer Copolymerisation mit ^tBuMA mit anschließender Hydrolyse liegt darin, daß das Einbauverhältnis von Makromonomer zu ^tBuMA sehr einfach und genau ¹H-NMR-spektroskopisch durch den Vergleich der Signalintensität der Methylesterprotonen COOCH₃ (Pfropfäste, Makromonomer) mit der für die ^tButylmethylesterprotonen COOC(CH₃)₃ (Rückgrat) bestimmt werden kann.

Um ^tBuMA bei der Copolymerisation einsetzen zu können, muß jedoch sicher gestellt sein, daß beide Esterbindungen, über welche die polymerisierbare Endgruppe des Makromonomeren am PMMA-Pfropfast gebunden ist (Methacrylsäure-Glycerin-Esterbindung und Mercaptoessigsäure-Glycerin-Esterbindung), bei einer anschließenden Hydrolyse nicht gespalten werden, da sonst neben der Hydrolyse des P^tBuMA-Rückgrates zum PMAA-Rückgrat auch die Pfropfäste abgespalten werden würden. Dies wurde z.B. bereits bei Polystyrol-Makromonomeren mit Acrylsäure-Esterendgruppen gefunden [32].

Um zu überprüfen, ob die betreffenden Esterbindungen (Methacrylsäure-Glycerin-Esterbindung und Mercaptoessigsäure-Glycerin-Esterbindung) hydrolysebeständig sind, wurde probeweise PMMA-GMA in einer HCl/Dioxan-Mischung 4 h auf 80°C erhitzt und das erhaltene Reaktionsgemisch nach Abzug des Lösungsmittels im Vakuum ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Abb.52).

Aus Abb.52 geht hervor, daß die betreffenden Esterbindungen des PMMA-GMA-Makromonomeren nicht hydrolysebeständig sind. Sowohl die Methacrylsäure-Glycerin-Esterbindung als auch die Mercaptoessigsäure-Glycerin-Esterbindung wird gespalten. Dies geht aus der deutlichen Abnahme der Signalintensitäten für die vinyli-schen Protonen (H-a) und der α-Methylgruppenprotonen (H-b) der Methacrylatgruppe bzw. der Abnahme der Signalintensität für die Methylenprotonen der Glycidyleinheit (H-c) hervor.⁷

⁷ Die Abnahme der jeweiligen Signalintensität beruht darauf, daß die resultierenden Hydrolyseprodukte (Methacrylsäure und Glycerin) beim Einengen des Reaktionsgemischs am Rotationsverdampfer zusammen mit dem Lösungsmittel abgezogen werden.

Eine Copolymerisation der Makromonomeren mit ^tBuMA mit anschließender Hydrolyse zu PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymeren ist daher nicht möglich, da die beiden entscheidenden Esterbindungen der Makromonomeren nicht hydrolysebeständig sind. Die PMMA-Pfropfäste in den P^tBuMA-graft-PMMA Precursor-Pfropfcopolymeren würden bei der sich anschließenden Hydrolyse abgespalten werden. Die Copolymerisation erfolgt daher mit Methacrylsäure (s. Kapitel 4.4.3.6).

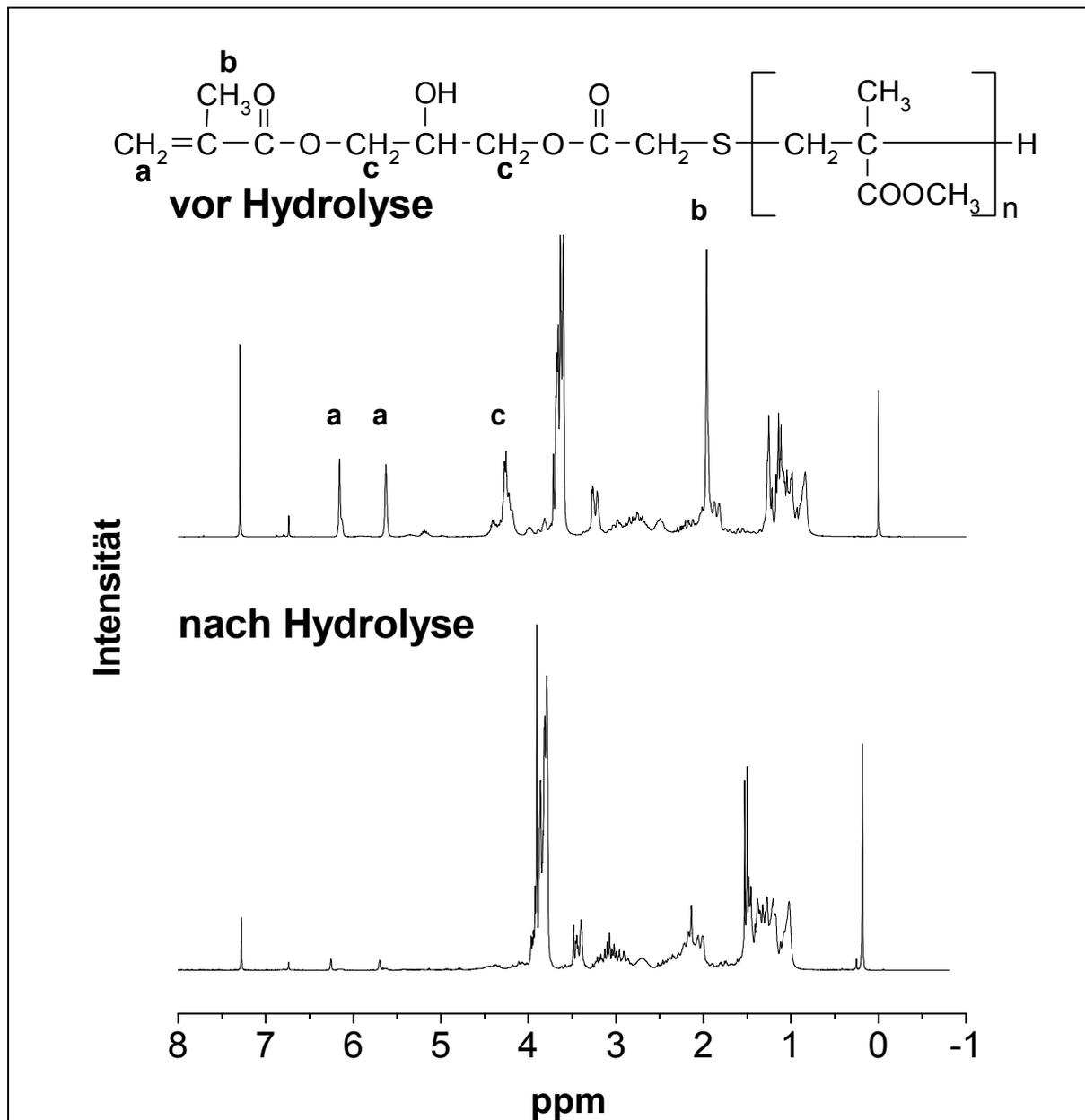


Abb.52: ¹H-NMR-Spektren (250 MHz, CDCl₃) von PMMA-GMA vor und nach der Hydrolyse, bei dem PMMA-GMA handelt es sich um das Reaktionsprodukt nach Abb.49, ausgehend von PMMA-COOH hergestellt mit [S]/[M] = 1/2,5 (s. Tab.15, Kapitel 4.4.3.1).

4.4.3.6 Copolymerisation von PMMA-GMA-Makromonomeren mit MAA zu Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA

Um PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymeren zu erhalten, werden PMMA-GMA-Makromonomeren mit Methacrylsäure (MAA) in THF bei 60°C mit AIBN als Initiator und unter Einsatz von Mercaptoessigsäure (s.u.) copolymerisiert (Abb.53).

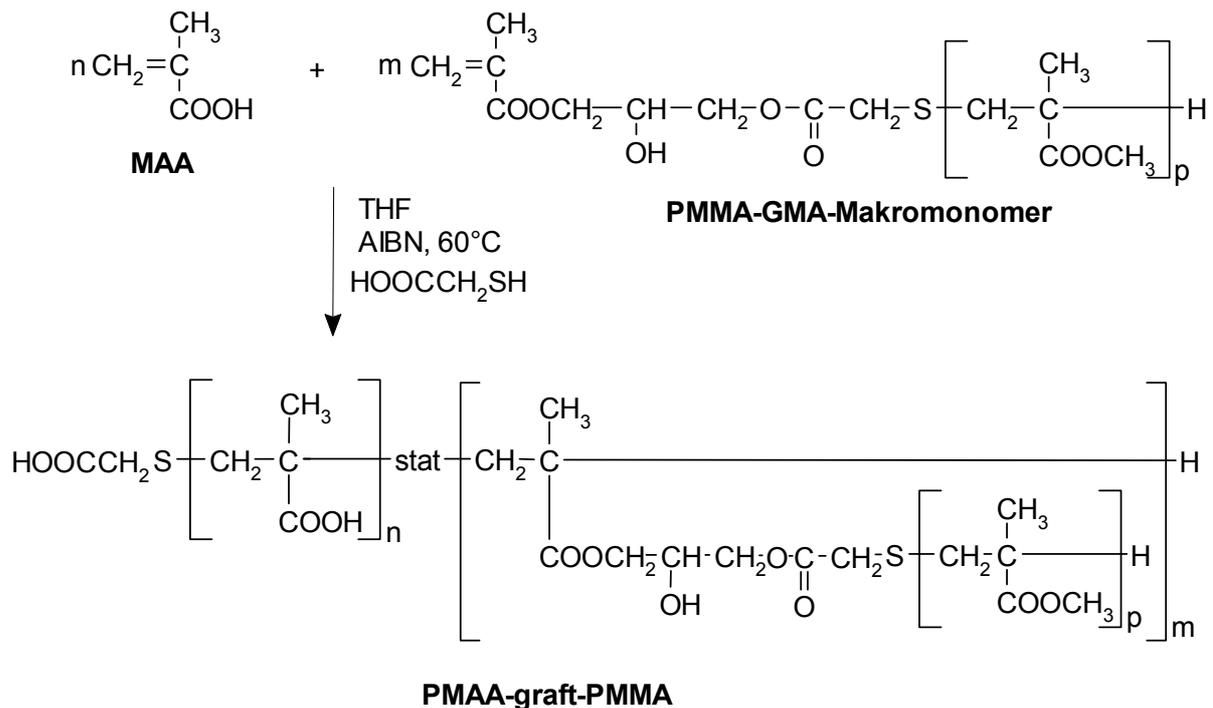


Abb.53: Radikalische Copolymerisation von MAA mit PMMA-GMA-Makromonomeren zu PMAA-graft-PMMA-Pfropfcopolymeren.

Um die Pfropfcopolymerzusammensetzung (Einbauverhältnis von Makromonomer zu Methacrylsäure) gezielt einstellen zu können, wäre die Kenntnis der Copolymerisationsparameter von MAA und der PMMA-GMA-Makromonomeren von Interesse. Im Hinblick auf den zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit und dem synthetischen Aufwand der Makromonomersynthese, welche aufwendige Reinigungsschritte erfordert (vgl. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.5.2 und 9.3.5.3), wurden die Copolymerisationsparameter jedoch nicht bestimmt.

Die Copolymerisation wurde, unter der Annahme einer idealen Copolymerisation ($r_{\text{MAA}} = r_{\text{Makromer}} = 1$) durchgeführt (Die Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation von Methacrylsäure mit Glycidylmethacrylat betragen $r_{\text{MMA}} = 0,980$ und $r_{\text{GMA}} = 1,200$ [44], d.h. daß Abweichungen von einer idealen Copolymerisation durchaus zu erwarten sind). Bei der Copolymerisation wurde ein Verhältnis von Makromo

nomer zu MAA $m : n = 1 : 4$ eingesetzt. Bei einem entsprechenden Einbauverhältnis von $m : n = 1 : 4$ (ideale Copolymerisation) und bei den bestimmten Molekulargewichten von ca. 500 g/mol⁸ und einer Funktionalität f von ca. 90% der Makromonomeren (s. Tab.18, Kapitel 4.4.3.5.1) sollte dies zu Pfropfcopolymeren mit 40 bis 50 mol-% MAA führen.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, soll die Länge des PMAA-Rückgrats ca. 1000-1500 g/mol betragen, und durch den Einsatz eines Mercaptans eingestellt werden. Auch hier wurde im Hinblick auf den zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestimmt, welche Mercaptane zur Kontrolle des Molekulargewichts bei der radikalischen Copolymerisation von MAA und den PMMA-GMA-Makromonomeren besonders geeignet sind. Es wurde vielmehr auf die Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel zurückgegriffen. Bei den vorangegangenen Synthesen wurden Benzylmercaptan (statistische Copolymere, Kapitel 4.2.3) sowie Mercaptoethanol und Mercaptoessigsäure (oligomeres PMMA-OH bzw. PMMA-COOH, Kapitel 4.4.2.2 bzw. Kapitel 4.4.3.2) eingesetzt, weshalb diese für den Einsatz bei der Synthese der Pfropfcopolymeren in Betracht gezogen wurden. Darüber hinaus zeigte sich z.B. bei Verwendung von Benzylmercaptan, daß dessen Reglerwirksamkeit, welche ursprünglich für die Homopolymerisation von MMA untersucht wurde (Kapitel 4.2.2), auf die Copolymerisation von MMA mit ^tBuMA sowie die Homopolymerisation von MAA übertragbar ist (Kapitel 4.2.4.2 sowie Kapitel 4.3.2). Deshalb wurde davon ausgegangen, daß die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel auf die Copolymerisation von MMA mit Makromonomeren, welche eine Methacrylatendgruppe besitzen, anwendbar sind.

Für das bei der Synthese der statistischen Copolymeren verwendete Benzylmercaptan ist nicht bekannt, ob und inwiefern sich das Molekulargewicht von PMMA im Bereich unterhalb von 2000 g/mol kontrollieren und steuern läßt (vgl. Abb.22, Kapitel 4.2.2). Für Mercaptoethanol und Mercaptoessigsäure hingegen ist die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von PMMA in Abhängigkeit der eingesetzten Reglermenge im hier benötigten Molekulargewichtsbereich von 1000 - 1500 g/mol bekannt (s. Abb.33, Kapitel 4.4.2.1 und Abb.42, Kapitel 4.4.3.1). Die Entscheidung, Mercaptoessigsäure bei der radikalischen Copolymerisation der PMMA-GMA-Makromonomeren mit MAA einzusetzen, ist willkürlich.

⁸ Der Wert von ca. 500 g/mol ergibt sich als Mittelwert aus ¹H-NMR-spektroskopischer und GPC-analytischer Bestimmung (Kapitel 4.4.3.5).

Gemäß der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von PMMA bei der radikalischen Homopolymerisation von MMA vom Mercaptoessigsäure/Monomer-Verhältnis (s. Abb.42, Kapitel 4.4.3.1) wurde ein Mercaptoessigsäure/Monomer-Verhältnis von $[S]/[M] = 1/5$ eingesetzt, um eine Rückgratlänge von ca. 1000 g/mol einzustellen. Dabei wird angenommen, daß die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der eingesetzten Mercaptoessigsäuremenge bei der radikalischen Homopolymerisation von MMA auf die Copolymerisation von PMMA-GMA-Makromonomeren mit MAA übertragbar ist.

Die wie oben beschrieben durchgeführte Copolymerisation vom PMMA-GMA-Makromonomeren mit Methacrylsäure führt nur zu äußerst geringen Ausbeuten, die sich auch durch eine längere Reaktionszeit nicht wesentlich steigern lassen (24 h, 20 Gew.-% bzw. 142 h, 30 Gew.-%). Die Charakterisierung der erhaltenen Pfropfcopolymeren findet sich im folgenden Kapitel.

4.4.3.7 Charakterisierung von Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA

In Tab.21 und Tab.22 sind die charakteristischen Daten für die synthetisierten PMAA-graft-PMMA Copolymeren aufgeführt (Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.6).

Das mittlere Molekulargewicht der PMAA-graft-PMMA Copolymeren wird mittels Gel-permeationschromatographie nach Umsetzung mit Diazomethan bestimmt. Die erhaltenen Werte (Tab.21) für das mittlere Molekulargewicht liegen wesentlich höher ($M_n \sim 4000$ g/mol) als dies bei Einsatz von Mercaptoessigsäure im Verhältnis $[S]/[M] = 1/5$ erwartet wird ($M_n \sim 2000$ g/mol, Kapitel 4.4.3.1). Die Wahl der eingesetzten Mercaptoessigsäuremenge richtete sich nach der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von PMMA von der Reglerkonzentration bei der Homopolymerisation von MMA (Abb.42, Kapitel 4.4.3.1). Offensichtlich ist diese Abhängigkeit nicht auf die Copolymerisation der PMMA-GMA-Makromonomeren mit MAA übertragbar, wie dies bei der Synthese zunächst vorausgesetzt wurde, und die erhaltenen Molekulargewichte, d.h. die Rückgratlängen der Pfropfcopolymeren, sind höher als erwartet.

Die Copolymerzusammensetzung (Einbauverhältnis von Makromonomer zu Methacrylsäure $m : n$) wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb.54) bestimmt. Dazu wird die Signalintensität der Methylenprotonen der Glycidyleinheit (H-d) mit der für

die Methylen- und α -Methylprotonen der PMAA (H-a, H-b) verglichen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Signale der Methylen- und α -Methylprotonen der PMAA mit den entsprechenden Signalen der Methacrylatendgruppe (H-a', H-b') und dem PMMA (H-a'', H-b'') des Makromonomeren zusammenfallen und diese Anteile entsprechend abgezogen werden müssen. Der Anteil an der Signalintensität für die Methylen und α -Methylprotonen, welcher von der Methacrylatendgruppe (H-a', H-b') stammt, wird dabei aus der Signalintensität der Methylenprotonen der Glycidyleinheit (H-d) zurückgerechnet und abgezogen. Der Anteil, welcher aus den PMMA-Pfropfästen stammt (H-a'', H-b''), wird aus der Signalintensität für die Methylesterprotonen (H-c) zurückgerechnet und abgezogen.

Durch Vergleich der Signalintensität der Methylenprotonen der Glycidyleinheit (H-d) mit der für die Methylesterprotonen (H-c) wird die Pfropfastlänge p der ins Pfropfcopolymer eingebauten Makromonomeren bestimmt.

Mit den mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Einbauverhältnissen und Pfropfastlängen aus Tab.21 kann der Anteil an Methacrylsäure in Gew.-% bezogen auf die Gesamtpolymermasse berechnet werden und mit Werten, die aus der Titration der Copolymeren erhalten werden verglichen werden (Tab.22). Die Titration der Copolymeren erfolgt potentiometrisch an Lösungen der Polymeren in THF/Methanol (50/50 Vol-%) mit 0,1 N NaOH-Lösung. In Tab.22 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Ergebnisse der Titration bestätigen die Daten, die aus der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhalten werden.

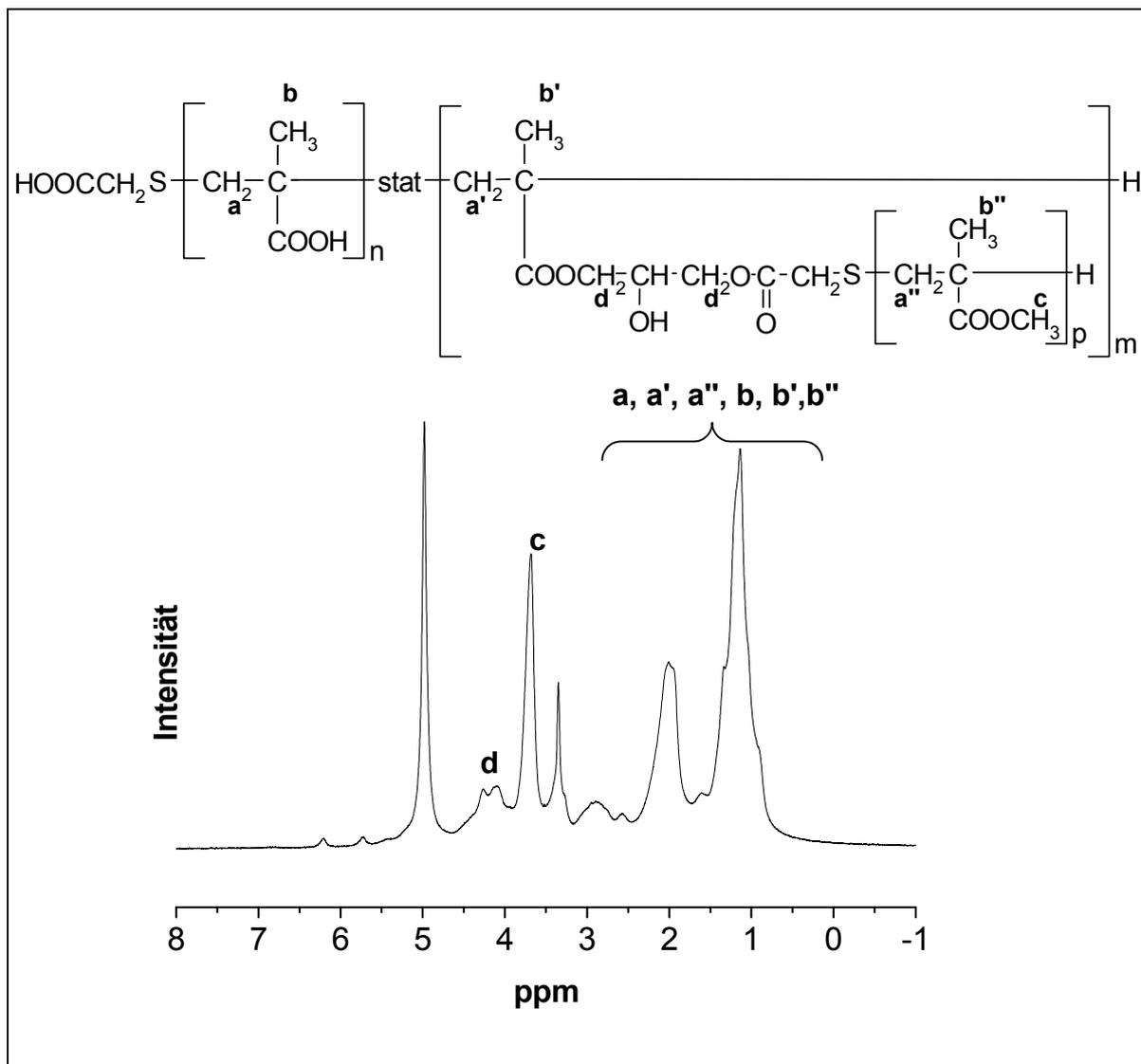


Abb.54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_3OD) von PMAA-graft-PMMA.

Tab.21: $^1\text{H-NMR}$ - und GPC-Analytik von PMAA-graft-PMMA Copolymeren (PMMA-Kalibrierung, nach Umsetzung mit Diazomethan).

Bezeichnung ^{a)}	M_n ^{b)} GPC, PMMA	M_w ^{c)} GPC, PMMA	M_w/M_n ^{d)} GPC, PMMA	p ^{e)} $^1\text{H-NMR}$	$m : n$ ^{f)} $^1\text{H-NMR}$
PMAA-graft-PMMA-1	4160	12040	2,9	2,32	1 : 3,8
PMAA-graft-PMMA-2	3860	12230	3,2	3,00	1 : 3,6

a) Die Ziffer in der Bezeichnung gibt die Nummer des Makromonomers an, mit welchem die Copolymerisation erfolgte (Tab.19, Kapitel 4.4.3.5.2)

b) M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts.

c) M_w : Gewichtsmittel des Molekulargewichts.

d) M_w/M_n : Polydispersität.

e) p : Pfropflänge.

f) $m : n$: molares Einbauverhältnis von Makromonomer zu MAA.

Tab.22: Ergebnisse der Titration von PMAA-graft-PMMA Copolymeren.

Bezeichnung ^{a)}	Einwaage ^{b)}	Verbrauch ^{c)}	Gew.-% MAA ^{d)}	Gew.-% MAA ^{e)}
	[mg]	[ml]	Titration	¹ H-NMR
PMAA-graft-PMMA-1	21,6	0,871	35	35
PMAA-graft-PMMA-2	43,2	1,866	37	37

a) Die Ziffer in der Bezeichnung gibt die Nummer des Makromonomers an, mit welchem die Copolymerisation erfolgte (Tab.19, Kapitel 4.4.3.5.2).

b) Einwaage an Polymer.

c) Verbrauch an 0,1 N NaOH.

d) MAA-Anteil in Gew.-%, berechnet aus Einwaage und Verbrauch.

e) MAA-Anteil, berechnet aus ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmtem Einbauverhältnis und Pfropfastlänge (Tab.21).

Die bestimmten Einbauverhältnisse in Tab.22 entsprechen annähernd den Monomerverhältnissen in der Ausgangsmischung ($m : n = 1 : 4$, vgl. Kapitel 4.4.3.6). Die resultierenden Anteile an MAA in den Pfropfcopolymeren liegen mit 35 bzw. 37 Gew.-% (Tab.22) im unteren Teil des angestrebten Bereichs von 40 bis 50 mol-% MAA (35 bis 45 Gew.-% MAA).

Bei Vergleich der mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Pfropfastlängen p der ins Pfropfcopolymer eingebauten Makromonomeren in Tab.21 mit den ebenfalls ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Polymerisationsgraden der eingesetzten Makromonomeren (Tab.18, Kapitel 4.4.3.5.1), ergeben sich für die Pfropfastlängen in den Pfropfcopolymeren kleinere Werte als in den Ausgangsmakromonomeren. Dies bedeutet, daß Makromonomere mit kürzeren Ketten bevorzugt in das Copolymer eingebaut werden. Dabei ist anzumerken, daß bei einer Pfropfastlänge von nur 2-3 MMA-Einheiten (s. Tab.21) diese zum Gesamtmolekulargewicht des Pfropfastes nur zu zwei Dritteln beitragen, während ein Drittel vom Mercaptoessigsäure-Glycidyl-Spacer stammt.

Dies wäre hinsichtlich einer direkten Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Copolymerarten (Pfropf-, Block- und statistische Copolymere) bei Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung ungünstig. Schließlich wird z.B. in den Blockcopolymeren der unpolare Block zu 100% von PMMA gebildet, während im Falle der Pfropfcopolymeren, die unpolare Pfropfäste zu 1/3 aus dem Spacer und nur zu 2/3 von PMMA gebildet werden.

Da die hier erhaltenen Pfropfcopolymeren zwar in ihrer Zusammensetzung annähernd, jedoch nicht in ihrem Molekulargewicht dem PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren entsprechen, wie dies angestrebt wurde (vgl. Kapitel 2), werden diese nicht bei Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung eingesetzt.

Im Hinblick auf den zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch keine weiteren Versuche unternommen, um Pfropfcopolymere im angestrebten Molekulargewichts- und Zusammensetzungsbereich zu synthetisieren.

5 Löslichkeitsverhalten der amphipolaren Copolymeren in Wasser

5.1 Löslichkeitsverhalten von PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymer (Handelsprodukt) in Wasser

Nach Umfällen des kommerziellen PMMA-block-PMAA (Synthese und Charakterisierung in Kapitel 4.1.1) wurde festgestellt, daß das gereinigte Produkt selbst in geringer Konzentration (oberhalb 0,05%) beim Lösen in wäßrigen Alkalien (wäßrige NaOH oder KOH, pH = 8-13) milchig-weiße Emulsionen ergibt, während das ungereinigte Polymer optisch klare Lösungen liefert.

Das Phänomen, daß beim Lösen von amphipolaren Blockcopolymeren in Wasser, wobei Micellbildung auftreten kann, Schwierigkeiten auftreten, wurde bereits mehrfach beobachtet [75,76,77,78,79]. Dies wird darauf zurückgeführt, daß der Austausch von einzelnen Blockcopolymerketten zwischen Aggregaten sehr langsam ist (bis zu Tagen und Wochen). D.h. daß die Bildung von einheitlichen, kleinen Micellen (kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes) aus zunächst beim „Lösen“ gebildeten größeren Aggregaten (Micellen) und damit die Bildung von optisch klaren Lösungen durch einen extrem langsamen Austausch der Polymerketten zwischen den Micellen verzögert bzw. verhindert wird. Dieser langsame Austausch, wie er bereits bei Poly(methylmethacrylat-block-acrylsäure) Blockcopolymeren ($M_n(\text{GPC}) = 5000-20000$, MMA/AA = 1/1) beobachtet wurde [75,76], d.h. die geringe Beweglichkeit der Polymerketten, wird auf die Unlöslichkeit des hydrophoben Blockes in Wasser zurückgeführt, und darauf, daß sich der hydrophobe Block, welcher den Kern der Micellen bildet, im Glaszustand befindet (Glastemperatur $T_g > \text{Raumtemperatur}$) [75-79].

Warum für das gereinigte Produkt nur milchig-weiße „Lösungen“ erhalten werden, während das ungereinigte Produkt optisch klare Lösungen liefert, ist nicht geklärt. Ob dieses Verhalten wie oben beschrieben ebenfalls auf einem extrem langsamen Austausch von einzelnen Polymerketten zwischen den Micellen/Aggregaten beruht, wurde nicht untersucht.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung von Wasser in Abhängigkeit der zugesetzten Polymermenge, welche häufig zur Bestimmung der kritischen Micellkonzentration (CMC) herangezogen wird, sowohl für das ungereinigte als auch für das durch Umfällen gereinigten Polymeren (s. Abb.55) ergeben keinen Aufschluß über ein un

terschiedliches Aggregationsverhalten von ungereinigtem und gereinigtem Polymer. Beide Kurven zeigen einen identischen Verlauf und im Rahmen der Genauigkeit der graphischen Bestimmung ($\pm 10\%$) werden keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Micellbildung beobachtet ($CMC_{\text{ungereinigt}} = 44,4 \text{ mg/l}$ und $CMC_{\text{gereinigt}} = 54,0 \text{ mg/l}$).

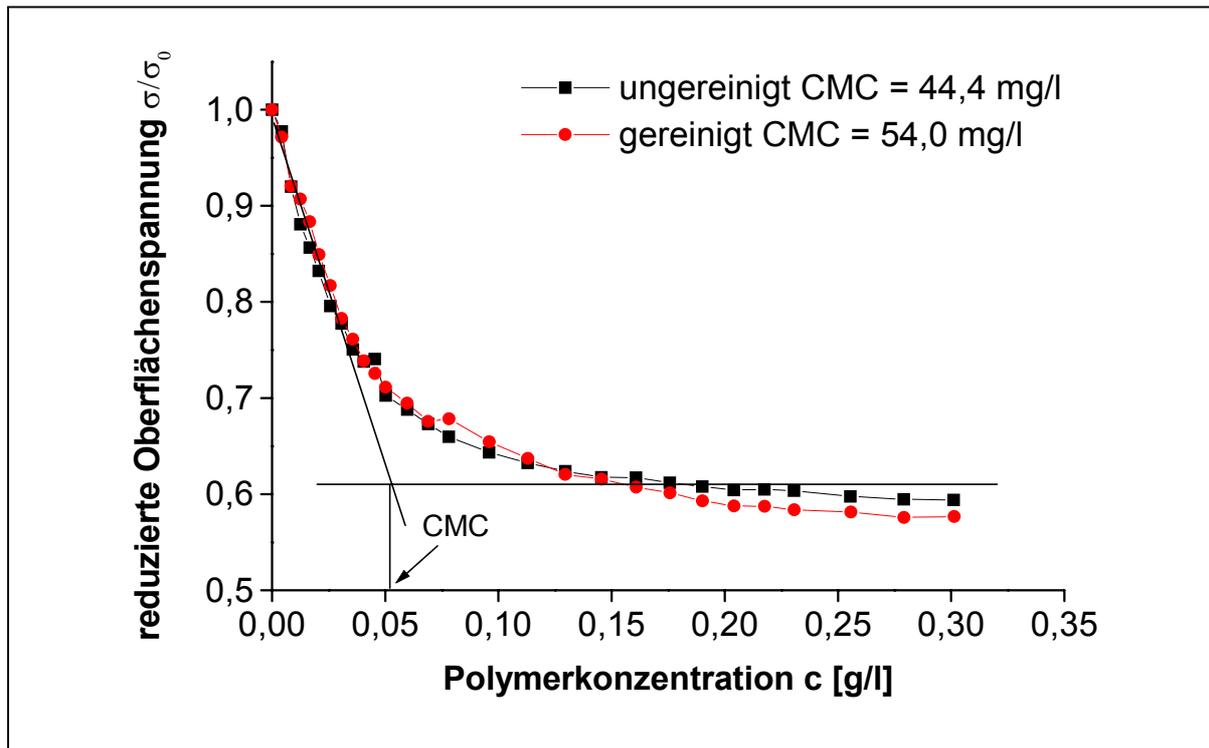


Abb.55: Reduzierte Oberflächenspannung σ/σ_0 von Wasser ($pH = 8$, 1 mS/cm (KNO_3)) in Abhängigkeit der Polymerkonzentration c und Bestimmung der kritischen Micellkonzentration CMC von ungereinigtem und gereinigtem PMMA-block-PMAA (σ_0 = Oberflächenspannung für $c = 0$).

Die im ungereinigten Produkt enthaltenen Verunreinigungen (u.a. p-Toluolsulfonsäure bzw. PMAA-Homopolymeren) sind für die beobachteten Unterschiede im Löslichkeitsverhalten nicht verantwortlich. Denn setzt man die durch die Fällung abgetrennten Bestandteile zu „Lösungen“ des gereinigten Produktes wieder hinzu, bleiben diese milchig-trüb. Auch beim Lösen des gereinigten Polymeren, welches zuvor wieder mit den Verunreinigungen vermischt wurde, werden nur milchig-trübe „Lösungen“ erhalten.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die Th. Goldschmidt AG ihren Produkten, welche bereits als Dispergieradditive vertrieben werden, noch weitere Additive zusetzt, um eine spontane Löslichkeit der Polymeren zu gewährleisten. Neben p-

Toluolsulfonsäure noch enthaltene niedermolekulare Verbindungen im ungereinigtem Polymeren lassen sich mittels GPC zwar nachweisen (s. Abb.13, Kapitel 4.1.1.2.2.2), jedoch z.B. NMR-spektroskopisch nicht identifizieren, da neben den Signalen für p-Toluolsulfonsäure und des Polymeren keine weiteren Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (s. Abb.12, Kapitel 4.1.1.2.2.1) auftreten.

5.2 Löslichkeitsverhalten von PMMA-block-PMAA aus vollständiger Hydrolyse von PMMA-block- P^tBuMA in Wasser

Das aus der vollständigen Hydrolyse des PMMA-block- P^tBuMA erhaltene PMMA-block-PMAA Copolymere (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.3.1.3) zeigt das gleiche „Löslichkeitsverhalten“ wie das kommerzielle, gereinigte PMMA-block-PMAA Copolymere (vgl. Kapitel 5.1). Auch hier werden beim Lösen des Polymeren in wässrigen Alkalien (wässrige NaOH oder KOH, pH = 8-13) in geringer Konzentration (oberhalb 0,05%) keine optisch klaren Lösungen, sondern milchig-weiße Emulsionen erhalten. Dieses Verhalten wurde bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert und es gelten hier die Überlegungen, die bereits in Kapitel 5.1 angestellt wurden.

5.3 Löslichkeitsverhalten PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) in Abhängigkeit des Hydrolysegrades

Wie in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben, wurde der Hydrolysegrad des PMMA-block- P^tBuMA Copolymeren in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestimmt. Beim Lösen der dort erhaltenen Polymerproben in wässrigen Alkalien (wässrige NaOH oder KOH, pH = 8-13) wird ein vom Hydrolysegrad abhängiges Löslichkeitsverhalten gefunden. Optisch klare Lösungen, auch in hohen Konzentrationen (10%-ig) werden nur für PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) Polymere erhalten, deren Hydrolysegrad mindestens 50% (MAA-Anteil 26 mol-%) und höchstens 80% (MAA-Anteil 40%) beträgt. In PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) Copolymeren mit einem Hydrolysegrad von weniger als 50% ist der Methacrylsäureanteil zu gering, um Löslichkeit in wässrigen Systemen zu gewährleisten. Diese Polymeren sind unlöslich. PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) Copolymere, deren Hydrolysegrad mehr als 80% beträgt, liefern auch in geringer Konzentration (0,05%) keine optisch klaren Lösun

gen, und es werden nur milchig-weiße „Lösungen“ erhalten. In Abb.56 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt.

Daß und warum beim Lösen von amphipolaren Copolymeren Schwierigkeiten auftreten und keine optisch klaren Lösungen erhalten werden, wurde bereits in Kapitel 5.1 diskutiert. Daß beim Lösen von amphipolaren Blockcopolymeren in Wasser nur milchig-weiße „Lösungen“ erhalten werden, wird auf einen extrem langsamen Austausch von Polymerketten zwischen den zunächst gebildeten Aggregaten/Micellen zurückgeführt, was auf der Unlöslichkeit des hydrophoben Blockes in Wasser beruht, und/oder darauf, daß sich der hydrophobe Block, welcher den Kern der Micellen bildet, im Glaszustand befindet (vgl. Kapitel 5.1).

Da alle PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren jedoch denselben PMMA-Block aufweisen, kann dessen Unlöslichkeit bzw. Glas temperatur nicht dafür verantwortlich sein, daß PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere mit einem Hydrolysegrad von mehr als 80% keine optisch klaren Lösungen liefern. Denn PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren mit einem Hydrolysegrad zwischen 50 und 80% weisen den gleichen PMMA-Block auf, liefern jedoch optisch klare Lösungen.

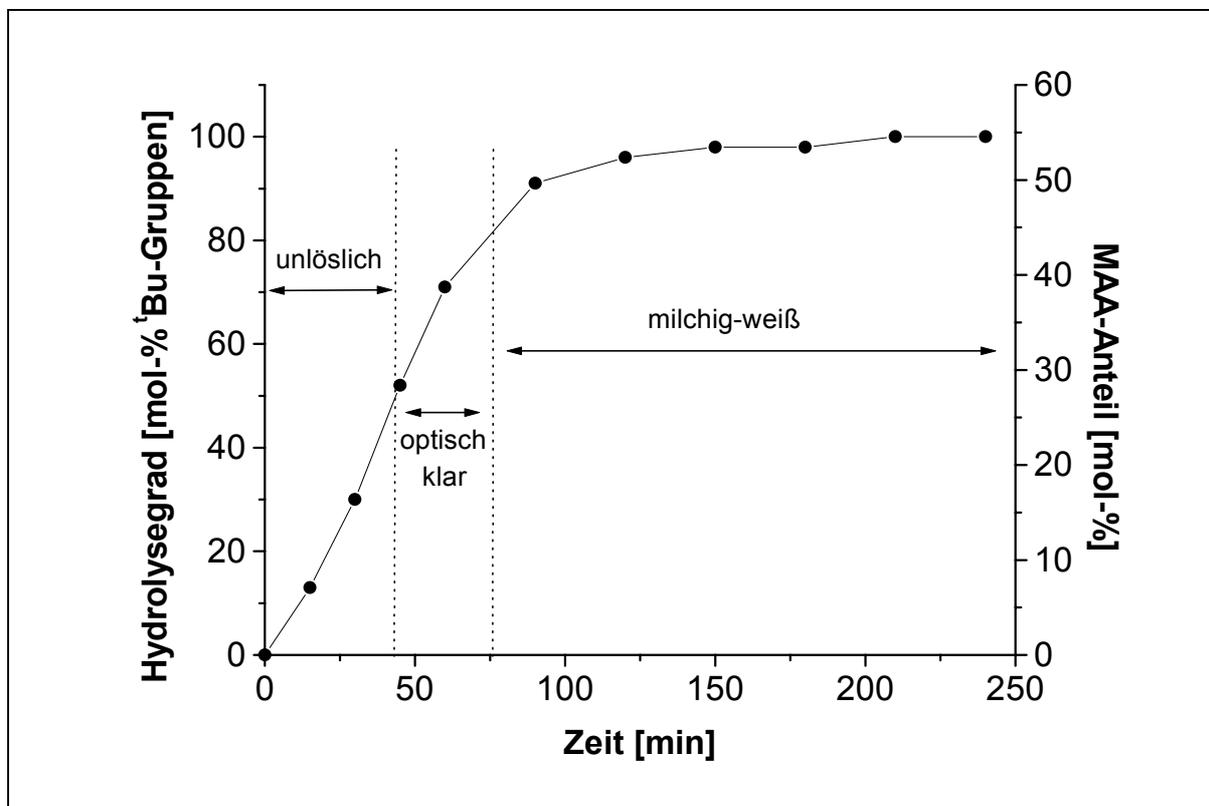


Abb.56: Löslichkeitsverhalten von PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) in wäßrigen Alkalien (wäßrige KOH oder NaOH, pH = 8 bis 13) in Abhängigkeit des Hydrolysegrades bzw. des MAA-Anteils (vgl. Tab.5 und Abb.16, Kapitel 4.1.3).

Die Möglichkeit, daß PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere mit einem Hydrolysegrad von weniger als 80% keine Micellen bilden und deshalb optisch klare Lösungen liefern, bestätigt sich nicht. In Abb.57 ist die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser von der zugesetzten Polymermenge für die beiden, in größeren Mengen synthetisierten, PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren graphisch dargestellt⁹. Aus dieser geht hervor, daß PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere mit einem Hydrolysegrad von weniger als 80% Aggregate/Micellen bilden (Konstruktion einer CMC). Gleichzeitig liefern diese, auch in Konzentrationen weit oberhalb der CMC¹⁰ (10%-ig), optisch klare Lösungen.

Da Unterschiede zwischen den PMMA-block-(P^tBuMA-block-PMAA) Copolymeren nicht durch den hydrophoben PMMA-Block gegeben sind, und auch die Copolymeren, welche optisch klare Lösungen liefern, Aggregate/Micellen bilden, ist zu vermuten, daß die unterschiedlichen Hydrolysegrade (MAA-Gehalte) der PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren für die Unterschiede im „Löslichkeitsverhalten“ verantwortlich sind. Ob und inwiefern ein steigender Hydrolysegrad (MAA-Anteil) Einfluß auf das Aggregationsverhalten der PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren hat, konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht festgestellt werden.

⁹ Eine detaillierte Charakterisierung (NMR, GPC, CMC) erfolgte nur an den in größeren Mengen synthetisierten (PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren (vgl. Kapitel 4.1.3). Polymerproben, die bei der Bestimmung des Hydrolysegrades in Abhängigkeit der Reaktionszeit erhalten wurden (Kapitel 4.1.3), wurden weder GPC-analytisch untersucht, noch wurde deren CMC bestimmt.

¹⁰ Innerhalb der Genauigkeit der graphischen CMC-Bestimmung ($\pm 10\%$) weisen beide PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren die gleiche CMC auf.

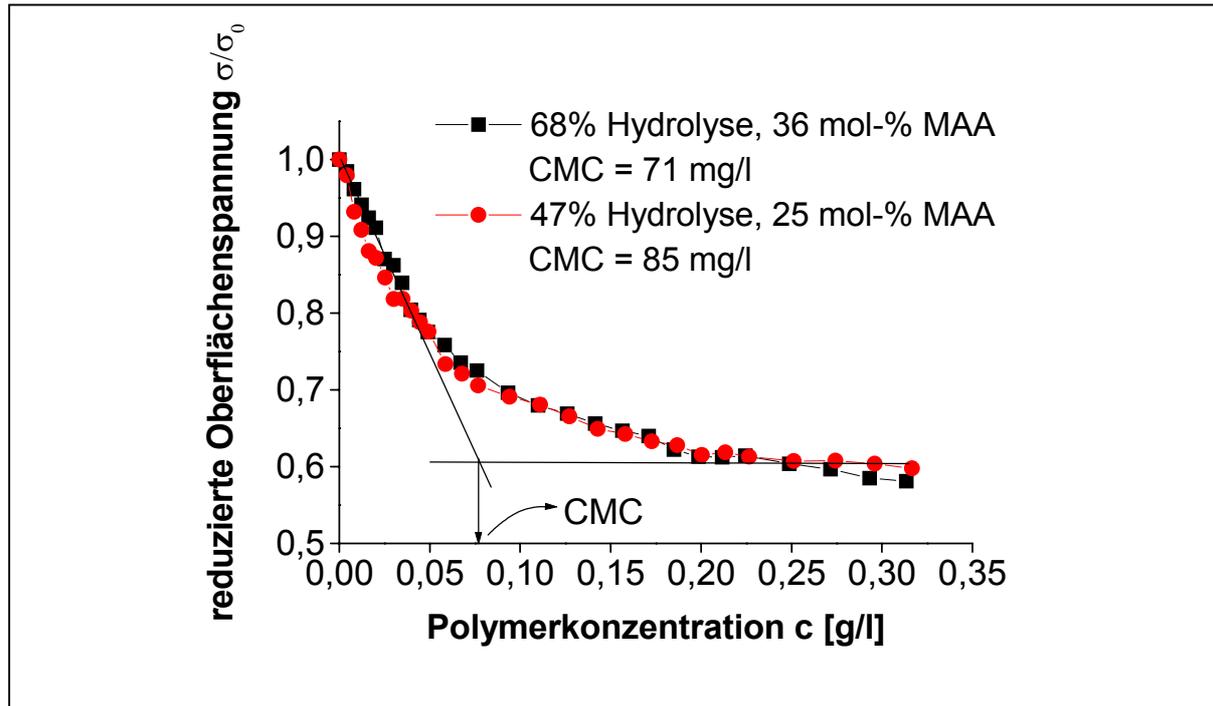


Abb.57: Reduzierte Oberflächenspannung σ/σ_0 von Wasser ($\text{pH} = 8$, 1 mS/cm (KNO_3)) in Abhängigkeit der Polymerkonzentration c und Bestimmung der kritischen Micellkonzentration CMC von PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) Copolymeren (σ_0 = Oberflächenspannung für $c = 0$).

Aus Gründen, die in Kapitel 6.1 erläutert werden, sind PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) Copolymere, welche unter entsprechenden Bedingungen entweder unlöslich sind oder keine optisch klaren Lösungen liefern, nicht für Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung geeignet. Deshalb wurden in größeren Mengen nur zwei PMMA-block-($\text{P}^t\text{BuMA-co-PMAA}$) Copolymere synthetisiert, wobei der Hydrolysegrad so eingestellt wurde (47% bzw. 68%), daß beim Lösen optisch klare Lösungen erhalten werden. Die Charakterisierung dieser beiden Copolymeren findet sich in Kapitel 4.1.3.2.

5.4 Löslichkeitsverhalten von statistischen Copolymeren PMMA-stat-PMAA in Wasser

Alle statistischen Copolymeren (Synthese und Charakterisierung in Kapitel 4.2) ergeben beim Lösen in wässrigen Alkalien (wässrige NaOH oder KOH, $\text{pH} = 8-13$), auch in hohen Konzentrationen (10%-ig), optisch klare Lösungen. Offensichtlich sind die statistischen Copolymeren nicht in der Lage, Micellen oder Aggregate zu bilden, die

größer sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, oder der Austausch von einzelnen Polymerketten zwischen Aggregaten/Micellen erfolgt ohne Verzögerung. Bei Bestimmung der der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser von der zugesetzten Polymermenge für die statistischen Copolymeren (Abb.58) wird gefunden, daß außer für das Copolymere mit dem niedrigsten MAA-Gehalt (Stat30) keine ausgeprägte Micellbildung zu beobachten ist.

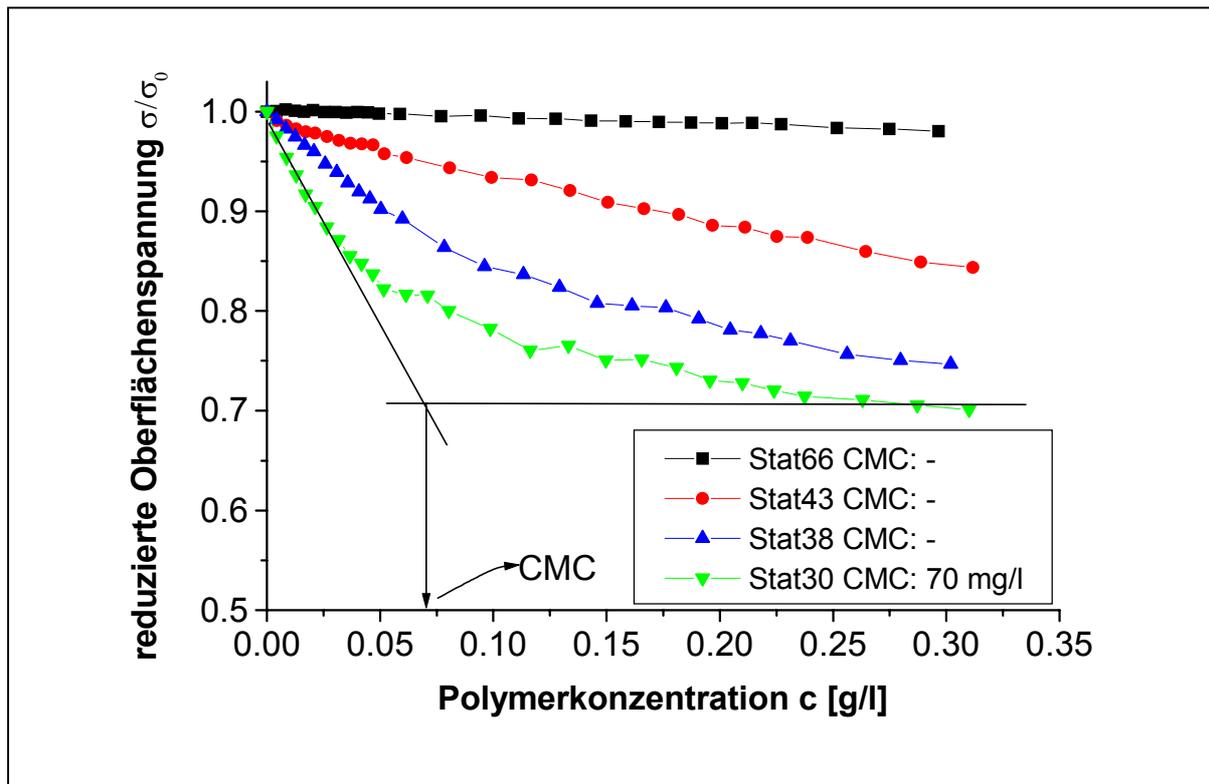


Abb.58: Reduzierte Oberflächenspannung σ/σ_0 von Wasser ($\text{pH} = 8$, 1 mS/cm (KNO_3)) in Abhängigkeit der Polymerkonzentration c und Bestimmung der kritischen Micellkonzentration CMC von statistischen PMMA-stat-PMAA Copolymeren ($\sigma_0 = \text{Oberflächenspannung für } c = 0$).

Wie aus Abb.58 hervorgeht, zeigen die statistischen Copolymeren eine mit steigendem MMA-Anteil steigende Oberflächenaktivität, wobei eine ausgeprägte CMC nur für das Stat30 Copolymere angegeben werden kann.

Warum die übrigen statistischen Copolymeren, im Gegensatz zu den Blockcopolymeren (vgl. Kapitel 5.1 und 5.3), keine ausgeprägte CMC angegeben werden kann, kann erklärt werden, wenn bedacht wird, daß eine Micellbildung darauf beruht, daß sich die hydrophoben Teile eines Moleküls bzw. einer Polymerkette zum Kern der Micelle zusammenlagern, während sich die hydrophilen Teile nach außen in die Lösung orientieren. In Abb.59 ist schematisch dargestellt, wie man sich die Micellbildung von Blockcopolymeren bzw. statistischen Copolymeren vorstellen kann.

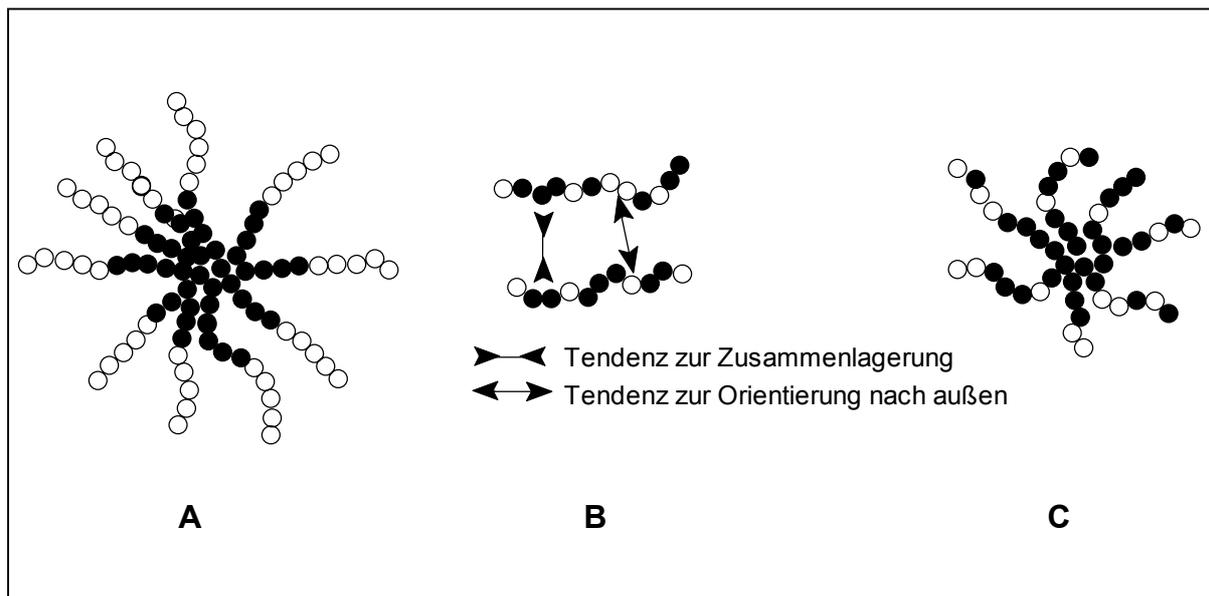


Abb.59: Schematische Darstellung der Micellbildung bei **(A)** Blockcopolymeren: Zusammenlagerung der hydrophoben Blöcke (●) und Orientierung der hydrophilen Blöcke (○) nach außen **(B)** Statistische Copolymeren: Verhinderung der Zusammenlagerung der hydrophoben Einheiten (●) durch gleichzeitige Orientierung der hydrophilen Teile (○) nach außen **(C)** Statistische Copolymeren mit größerem Anteil an hydrophoben Einheiten (längere Sequenzen): Teilweise Zusammenlagerung der hydrophoben Sequenzen möglich.

Für die Blockcopolymeren erfolgt die Micellbildung durch das Zusammenlagern der hydrophoben PMMA-Blöcke zum Micellkern, während die hydrophilen PMAA-Blöcke in die Lösung weisen (Abb.59(A)).

Wird davon ausgegangen, daß in den statistischen Copolymeren eine mehr oder weniger statistische Abfolge der hydrophoben MMA- und hydrophilen MAA-Einheiten entlang der Polymerkette vorliegt¹¹, so kann man sich leicht vorstellen, daß eine Zusammenlagerung der hydrophoben MMA-Einheiten/Sequenzen nicht so einfach erfolgen kann. Da die direkt benachbarten MAA-Einheiten/Sequenzen das Bestreben

¹¹ Die Bestimmung der tatsächlichen Sequenzlängenverteilung bzw. mittleren Sequenzlängen der statistischen Copolymeren ist nicht möglich (vgl. Kapitel 4.2.5.2).

haben, sich nach außen zu orientieren, wirkt dies einer Zusammenlagerung der MMA-Einheiten/Sequenzen entgegen (Abb.59(B)).

Werden mit steigendem MMA-Gehalt und gleichzeitiger Abnahme der MAA-Einheiten, die einer Zusammenlagerung entgegenwirken, die MMA-Sequenzen länger, so wird die Zusammenlagerung der MMA-Sequenzen nicht mehr so stark verhindert und es kann – wie im Fall des Stat30 Copolymeren – eine ausgeprägte Micellbildung beobachtet werden (Abb.59(C)).

5.5 Löslichkeitsverhalten von Poly(methacrylsäure) PMAA in Wasser

Beim Lösen der erhaltenen PMAA (Synthese und Charakterisierung in Kapitel 4.3) in wässrigen Alkalien (wässrige NaOH oder KOH, pH = 8-13) werden, auch in hohen Konzentrationen (10%-ig), optisch klare Lösungen erhalten.

PMAA zeigt keinerlei Oberflächenaktivität; eine Micellbildung erfolgt, aufgrund des Fehlens von hydrophoben Strukturelementen in PMAA, nicht (s.Abb.60).

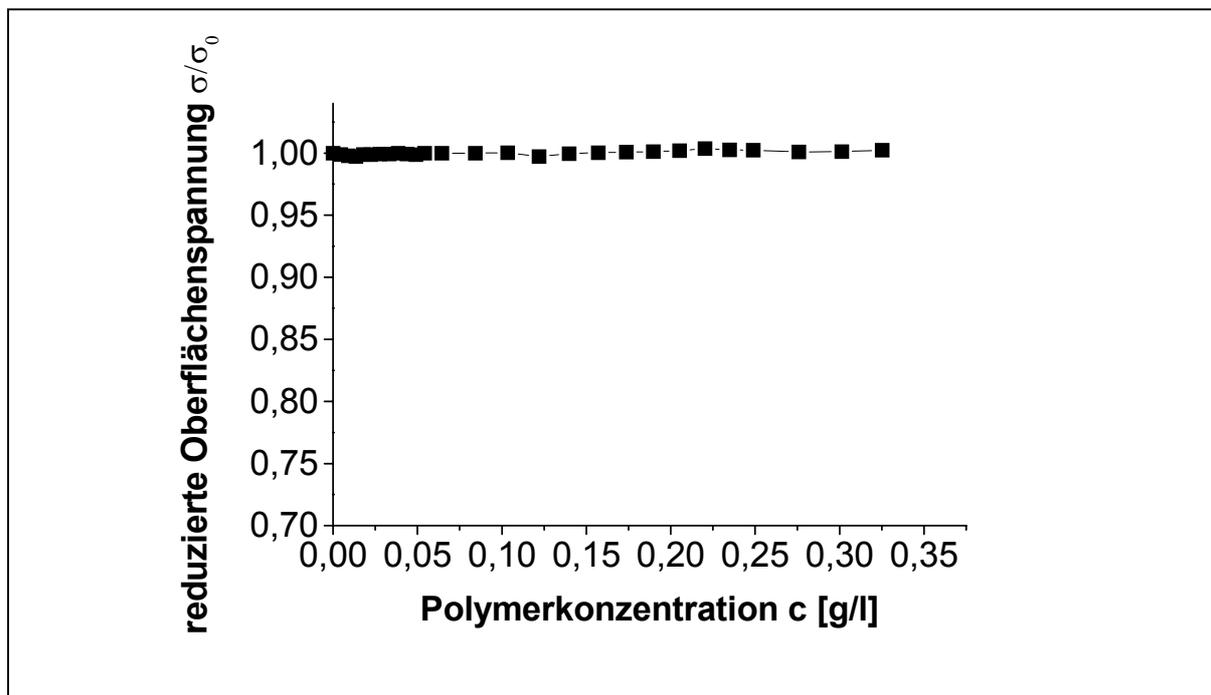


Abb.60: Reduzierte Oberflächenspannung σ/σ_0 von Wasser (pH = 8, 1 mS/cm (KNO_3)) in Abhängigkeit der Polymerkonzentration c (PMAA), σ_0 = Oberflächenspannung für $c = 0$.

6 Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung

In den folgenden Kapiteln wird zunächst erläutert, welche Methoden angewandt wurden, um das Adsorptionsverhalten der amphipolaren Copolymeren auf ausgewählte Titandioxid-Pigmente zu untersuchen, und es werden die den einzelnen Meßmethoden zugrunde liegenden Prinzipien und Theorien vorgestellt; anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Erste Aussagen zum Adsorptionsverhalten der amphipolaren Copolymeren werden durch eine spezielle Anwendung der IR-Spektroskopie, der Fourier Transform IR-Spektroskopie in diffuser Reflektion (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT)-Spektroskopie, an pulverförmigen, mit Polymer modifizierten Pigmenten erhalten. Die Modifizierung der Pigmente mit Polymer erfolgt in wäßriger Dispersion. Aus den erhaltenen Spektren läßt sich bestimmen, ob und mit welchem der beiden Strukturelemente (MMA oder MAA) sich die amphipolaren Copolymeren auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, d.h. welches der beiden Strukturelemente als Ankergruppe fungiert (Kapitel 6.3).

Als Hauptuntersuchungsmethode wird die Elektrokinetische Schallamplituden (ESA)-Methode angewendet, deren theoretische Grundlagen und Meßprinzip in Kapitel 6.4.1 beschrieben werden. Hier werden an wäßrigen Titandioxiddispersionen Aussagen zur Kinetik des Adsorptionsvorgangs getroffen (Kapitel 6.4.4) und „Quasi“-Adsorptionsisothermen erhalten (Kapitel 6.4.6). Über eine Variation des pH-Wertes bei den ESA-Messungen wird darüber hinaus der Einfluß des Ladungsverhältnisses der Polymere und Pigmente zueinander bei der Adsorption untersucht (Kapitel 6.4.7).

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können die adsorbierten Polymerschichten visualisiert und Aussagen zur Adsorptionsschichtdicke getroffen werden. TEM-Aufnahmen werden an den pulverförmigen, mit Polymer modifizierten Pigmenten durchgeführt (Kapitel 6.5), wobei die Modifizierung an wäßrigen Pigmentdispersionen erfolgt.

Durch Sedimentationsanalysen an wäßrigen Dispersionen der Pigmente werden Aussagen zur Dispersionsstabilität erhalten (Kapitel 6.6).

6.1 Untersuchte amphipolare Copolymere

6.1.1 Anforderungen bezüglich der Löslichkeit und des Löslichkeitsverhaltens

Die Löslichkeit der Copolymeren in wäßrigen Systemen, in welchen die Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung erfolgen sollen, ist eine Grundvoraussetzung für deren Einsatz bei der Pigmentstabilisierung [1]. Nur Polymere, die zunächst im Dispergiermedium löslich sind, können auf die Pigmentoberfläche gelangen und sich dort adsorbieren.

Bilden die eingesetzten Polymeren im Dispergiermedium Micellen (Blockcopolymere, vgl. Kapitel 5.1 und 5.3), so kann die Adsorption von Micellen oder von Unimeren erfolgen. Im Allgemeinen erfolgt die Adsorption von Unimeren, welche vom Unimer \leftrightarrow Micelle-Gleichgewicht geliefert werden [8,80]. Ist dieses Gleichgewicht gestört, d.h. ist die Einstellung dieses Gleichgewichts gehindert, kann nicht angenommen werden, daß alleinige Adsorption von Unimeren erfolgt, sondern auch die Adsorption von Micellen. Dies macht einen Vergleich mit Polymeren, welche keine Micellen bilden (statistische Copolymere, vgl. Kapitel 5.4) unmöglich, da hier nur Einzelketten adsorbiert werden können. Das bedeutet, daß zu Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung micellbildende Polymere (Blockcopolymere, vgl. Kapitel 5.1 und 5.3) nur dann eingesetzt werden können, wenn der Austausch von einzelnen Polymerketten zwischen den Micellen nicht gestört ist.

Diese Einschränkung gilt natürlich nur dann, wenn bei den Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung die kritische Micellkonzentration der Polymeren erreicht bzw. überschritten wird, was in der vorliegenden Arbeit jedoch der Fall ist. Erfahrungsgemäß liegen bei Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung an wäßrigen Pigmentdispersionen (ESA, Sedimentation) die eingesetzten Polymerkonzentrationen in den Dispersionen im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% bezüglich des untersuchten Pigmentes [32,33 ,81]. Dies bedeutet, daß die Polymerkonzentrationen, mit ca. 0,2 g/l bis 4,5 g/l in den Dispersionen, oberhalb der CMC der Blockcopolymere (44 bis 85 mg/l, vgl. Kapitel 5.1 und 5.3) liegt.

6.1.2 Auswahl der amphipolaren Copolymeren

Da in der vorliegenden Arbeit ein den Block- bzw. statistischen Copolymeren entsprechendes Pfropfcopolymer nicht erhalten wurde (Synthese Kapitel 4.4.3.6, Charakterisierung Kapitel 4.4.3.7), beschränken sich Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung auf die beiden ersten Copolymerentypen.

Im Falle des von Goldschmidt gelieferten PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren (Synthese Kapitel 4.1.1.1, Charakterisierung Kapitel 4.1.1.2) wurde festgestellt, daß dieses in gereinigter Form bereits in niedrigen Konzentrationen ($< \text{CMC}$) keine optisch klaren Lösungen in wäßrigen Alkalien (wäßrige NaOH oder KOH, $\text{pH} = 8-13$) liefert, wobei vermutet, jedoch nicht nachgewiesen wurde, daß die Trübung der Lösungen auf einer Nichteinstellung des Unimer \leftrightarrow Micelle-Gleichgewichts beruht (langsamer Austausch von Polymerketten zwischen Micellen) (vgl. Kapitel 5.1). Da dies jedoch als Grund für die Trübung der Lösungen nicht ausgeschlossen werden kann, wird vom Einsatz des gereinigten PMMA-block-PMAA bei den Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung aus den in Kapitel 6.1.1 erläuterten Gründen abgesehen. Die Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung wurden demnach am ungereinigten PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren durchgeführt, da dieses auch in hohen Konzentrationen (10%-ig) optisch klare Lösungen lieferte. Es muß jedoch dabei berücksichtigt werden, daß die im ungereinigten Produkt enthaltenen Verunreinigungen (Homopolymere, p-Toluolsulfonsäure und weitere, unbekannte Zusätze) ebenfalls Einfluß auf das Adsorptionsverhalten des PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren haben können. Daher können aus dem Adsorptionsverhalten des ungereinigten Polymeren nicht uneingeschränkt Struktur-Wirkungsbeziehungen abgeleitet werden.

Um auch für das gereinigte PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren optisch klare Lösungen zu erhalten und sie somit für Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung einsetzen zu können, wäre zwar der Einsatz von organischen Kosolventien denkbar. ESA-Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung beschränken sich jedoch auf wäßrige Systeme. Außerdem könnten sich diese Kosolventien ebenfalls auf das Adsorptionsverhalten der Polymeren auswirken und die erhaltenen Ergebnisse verfälschen.

Im Falle der PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren (Synthese Kapitel 4.1.3.1, Charakterisierung Kapitel 4.1.3 und 4.1.3.2) sind diejenigen, deren Hydrolysegrad weniger als 50% beträgt (MAA-Anteil 26 mol-%), aufgrund des zu geringen Säureanteils im Copolymeren in wässrigen Systemen unlöslich (vgl. Kapitel 5.3) und daher grundsätzlich nicht einsetzbar¹².

Für PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere, deren Hydrolysegrad (MAA-Anteil) mehr als 80% (40 mol-%) beträgt, wird das gleiche „Löslichkeitsverhalten“ wie für das gereinigte PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymere gefunden (keine optisch klaren Lösungen, vgl. Kapitel 5.2), weshalb sie aus den in Kapitel 6.1.1 erwähnten Gründen nicht zu Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung geeignet wären¹².

Für die Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung sind daher nur PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Blockcopolymeren geeignet, deren Hydrolysegrad zwischen 50 und 80% liegt (MAA-Anteil zwischen 26 und 40 mol-%), da hier keine mit dem Auge sichtbaren Probleme bezüglich der Löslichkeit in wässrigen Systemen auftreten (vgl. Kapitel 5.3). Für die beiden gezielt, in größeren Mengen synthetisierten PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymeren (Synthese Kapitel 4.1.3.1, Charakterisierung Kapitel 4.1.3.2) liegt der eingestellte Hydrolysegrad (MAA-Anteil) mit 47 bzw. 68% (25 bzw. 36 mol-% MAA) im oben angegebenen Bereich, weshalb diese bei den Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung eingesetzt werden können.

Im Falle der statistischen Copolymeren (Synthese Kapitel 4.2.3, Charakterisierung Kapitel 0), sind alle vier synthetisierten Polymeren für die Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung in wässrigen Systemen geeignet. Alle statistischen Copolymeren sind auch in hohen Konzentrationen (10%-ig) in wässrigen Alkalien (wässrige NaOH oder KOH, pH = 8-13) löslich und liefern optisch klare Lösungen (s. Kapitel 5.4). Untersucht wurden die drei statistischen Copolymeren, die einen den Blockcopolymeren vergleichbaren Methacrylsäureanteil aufweisen (Stat43, Stat38 und Stat30).

¹² Ohnehin wird nicht über genügend Mengen solcher PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere verfügt, da diese nur in geringen Mengen bei der Bestimmung des Hydrolysegrades in Abhängigkeit der Reaktionszeit (Kapitel 4.1.3) erhalten werden.

PMAA (100% MAA, Synthese Kapitel 4.3.1, Charakterisierung Kapitel 4.3.2), welche in wäßrigen Alkalien (wäßrige NaOH oder KOH, pH = 8-13) auch in hohen Konzentrationen (10%-ig) löslich ist und optisch klare Lösungen liefert (s. Kapitel 5.5), wurde zum Vergleich, und als ein Beispiel für ein Polymeres ohne hydrophobe Komponenten, ebenfalls bezüglich seiner Polymer/Pigment-Wechselwirkung untersucht.

Zur Übersicht sind in Tab.23 die Copolymeren, welche zu Untersuchungen an Pigmentdispersionen herangezogen wurden, mit ihrer polymeranalytischen Charakterisierung aufgeführt. Aus dieser ist ersichtlich, daß die Bedingungen, daß alle Copolymeren eine ähnliche Bruttozusammensetzung und ein vergleichbares Molekulargewicht aufweisen müssen, um allein den Einfluß der Molekülarchitektur auf die Polymer/Pigment-Wechselwirkung untersuchen zu können, erfüllt sind (vgl. Kapitel 2).

Tab.23: Übersicht über die zur Untersuchung der Polymer/Pigment-Wechselwirkung eingesetzten amphipolaren Copolymeren.

Bezeichnung ^{a)}	Struktur ^{b)}	Mol-% MAA ^{c)} Titration/ ¹ H-NMR	P _{n+m} ^{d)}	n ^{e)}	m ^{f)} (x + y)	x + y ^{g)}
Block40[*] Ungereinigt Gereinigt	PMMA-block-PMAA	45/49 38/43	28	17	11	x = 0
Block36	PMMA-block- (P ^t BuMA-co-PMAA)	36/-	23	11	12	4 + 8
Block25	PMMA-block- (P ^t BuMA-co-PMAA)	25/-	23	11	12	6 + 6
Stat43	PMMA-stat-PMAA	43/44	20	11	9	x = 0
Stat38	PMMA-stat-PMAA	38/36	26	16	10	x = 0
Stat30	PMMA-stat-PMAA	30/28	26	19	7	x = 0
PMAA	PMAA	100	22	0	22	x = 0

a) Die Ziffer in der Bezeichnung beschreibt den Methacrylsäure (MAA)-Anteil im Copolymeren in mol-%, wie er mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bzw. Titration der Carboxylgruppen bestimmt wird.

b) Beschreibt die Struktur der Copolymeren.

c) Methacrylsäure (MAA)-Anteil, bestimmt mittels ¹H-NMR bzw. Titration.

d) P_{n+m}: Gesamtpolymerisationsgrad.

e) n: Anzahl MMA-Einheiten.

f) m: Anzahl ^tBuMA- plus MAA-Einheiten (x + y).

g) x: Anzahl ^tBuMA-Einheiten, y: Anzahl MAA-Einheiten.

*) Es wird das ungereinigte PMMA-block-PMAA eingesetzt. Dieses enthält noch Reste an p-Toluolsulfonsäure und PMAA-Homopolymer (vgl. Kapitel 4.1.1.2.2.1), weshalb die Angaben sich auf die Mischung beziehen. Wirklicher Polymerisationsgrad und Copolymerzusammensetzung ergeben sich aus den Daten, die für das gereinigte Polymer erhalten werden und sind deshalb ebenfalls aufgeführt.

6.2 Auswahl und Charakterisierung der Titandioxid-Pigmente

Da Titandioxid ein in der Lackpraxis weit verbreitetes Pigment ist, dessen Oberflächeneigenschaften bereits gut untersucht und verstanden sind, wird es in der vorliegenden Arbeit als repräsentatives anorganisches Pigment eingesetzt.

Um Unterschiede bei der Polymeradsorption, welche sich aus unterschiedlicher Hydrophilie bzw. Basizität verschiedener Pigmente ergeben können, zu untersuchen (vgl. Kapitel 1.4.1), werden zwei verschiedene Titandioxidpigmente der Firma Kronos International (Leverkusen), welche unterschiedliche Oberflächenmodifizierungen aufweisen, verwendet. In beiden Fällen handelt es sich um nach dem Sulfatverfahren [82] hergestellte TiO_2 -Pigmente vom Rutil-Typ [83]. Bei Pigment K2056A handelt es sich um ein unmodifiziertes TiO_2 -Pigment, welches also keinerlei Nachbehandlung unterzogen wurde. Pigment K2056B weist eine anorganische Oberflächenmodifizierung auf, welche qualitativ aus den Oxidhydraten der Elemente Al und Si besteht (Al: 2,0 Gew.-%, Si: 4,0 Gew.-%¹³). Die unterschiedliche Oberflächenmodifizierung der beiden Pigmente führt zu unterschiedlichen Basizitäten, was sich in deren unterschiedlichen isoelektrischen Punkten bemerkbar macht (s.u.).

Um sich an den Systembedingungen von lacktechnischen Anwendungen von Titandioxiddispersionen zu orientieren [84], wurde festgelegt, daß ESA-Untersuchungen, zur Untersuchung der Adsorptionskinetik und zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen, und Sedimentationsanalysen, zur Bestimmung der Dispersionsstabilität, an wäßrigen Titandioxiddispersionen (1 Vol-% Feststoffgehalt) bei einem pH-Wert von 8 und einer Leitfähigkeit von 1 mS/cm dieser Dispersionen erfolgen sollen. Darüber hinaus soll über eine Variation des pH-Wertes bei den ESA-Messungen, der Einfluß des Ladungsverhältnisses der Polymere und Pigmente zueinander auf die Adsorption untersucht werden.

Da das Zetapotential (Oberflächenladung) der Pigmente vom pH-Wert abhängig ist (Kapitel 1.3 und 1.4.2.2), wird zunächst das Zetapotential der beiden Pigmente (als Maß für die Oberflächenladung der Partikel, vgl. Kapitel 1.3) in Abhängigkeit des pH-Wertes bestimmt. Bei Kenntnis des Zetapotentials (Oberflächenladung) der beiden Pigmente bei gegebenem pH-Wert können eventuell auftretende Unterschiede zwi

¹³ Bestimmt mittels ICP (Inductively Coupled Plasma Emissionsspektroskopie) am MPI für Festkörperforschung, Stuttgart

schen beiden Pigmenten bei der Adsorption der amphipolaren Copolymeren interpretiert werden.

In Abb.61 ist für beide Pigmente K2056A und B das mittels ESA bestimmte Zetapotential (vgl. Kapitel 6.4.1) in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß Pigment K2056B bei pH-Werten von ≤ 8 ein betragsmäßig niedrigeres Zetapotential besitzt als Pigment K2056A. Dies bedeutet, daß in diesem pH-Bereich Pigment K2056B eine weniger negative Oberflächenladung aufweist als Pigment K2056A. Für pH-Werte ≥ 9 weisen beide Pigmente ein Zetapotential von ca. -45 bis -50 mV auf. Als charakteristische Daten für die Basizität der beiden Pigmente wird aus dem Nulldurchgang für Pigment K2056A ein isoelektrischen Punkt von IEP = 3.9 bestimmt, für Pigment K2056B IEP = 5.9.

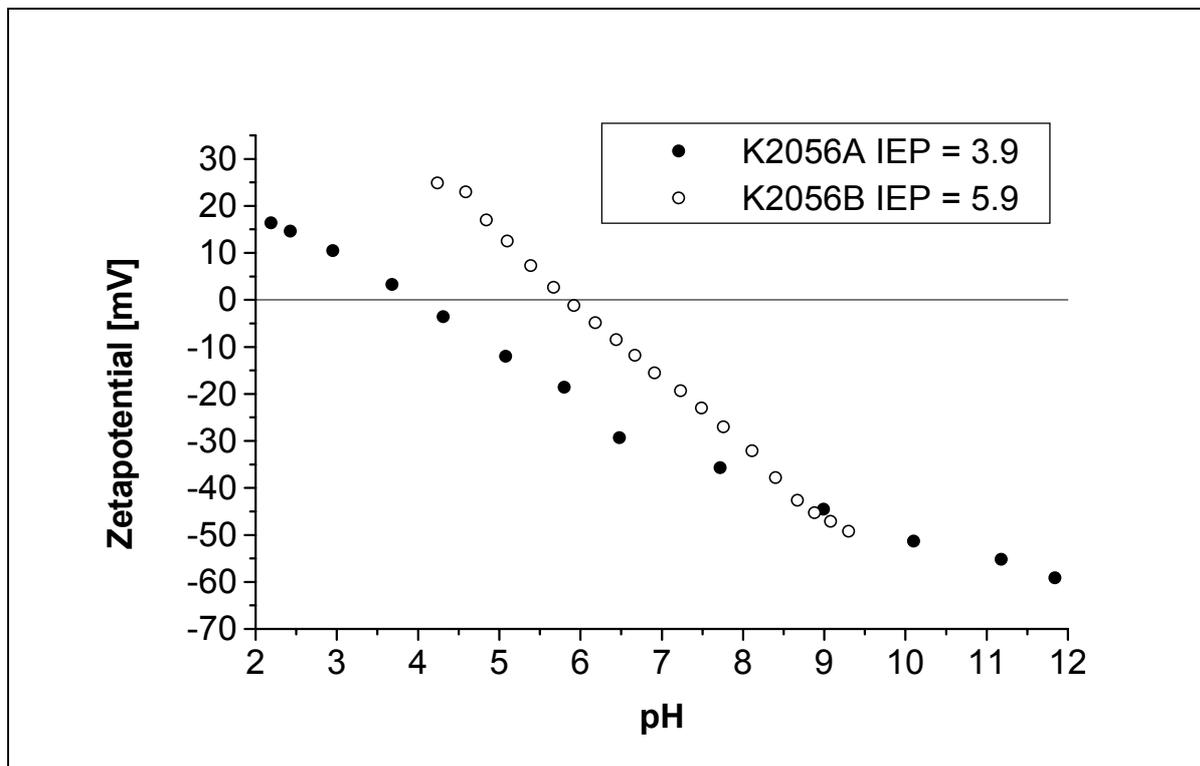


Abb.61: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes für die Pigmente K2056A und K2056B bestimmt mittels ESA (wäßrige Dispersion, 1 Vol-% TiO_2 , 1 mS/cm).

Bei der Bestimmung von adsorbierten Polymermengen auf den Pigmenten sowie bei Sedimentationsanalysen zur Beurteilung der Dispersionsstabilität spielt die Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Je größer die Gesamtoberfläche von Pigmentpartikeln ist, welche durch die Partikelgröße bestimmt wird, um so mehr Polymer kann sich auf die Pigmentoberfläche adsorbieren. Bei der Sedimentation muß die Partikel

größe berücksichtigt werden, da große Teilchen schneller sedimentieren als kleine (vgl. Kapitel 6.6). Daher muß auch die Partikelgröße der beiden Pigmente bekannt sein, um Unterschiede in adsorbierten Mengen sowie im Sedimentationsverhalten interpretieren zu können.

Vom Hersteller wird zwar für beide Pigmente eine Partikelgröße von jeweils $d_{50} = 360$ nm angegeben, es ist jedoch nicht bekannt, unter welchen Bedingungen (pH-Wert, Leitfähigkeit) die Partikelgrößenbestimmung beim Hersteller erfolgt. Deshalb wurde für beide Pigmente die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung mittels ESA, bei den für die in der vorliegenden Arbeit gewählten Bedingungen (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm), bestimmt. In Abb.62 sind die mittels ESA bestimmten Partikelgrößenverteilungen (Massenverteilung) für beide Pigmente in wässriger Dispersion (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, 1 mS/cm) dargestellt. Für das Pigment K2056A ergibt sich ein mittlerer Teilchendurchmesser von $d_{50} = 330$ nm und für das Pigment K2056B $d_{50} = 480$ nm.

Die Bestimmung der Partikelgröße mittels ESA erfolgt mit dem AcoustoSizer®II (vgl. Fußnote 14, S. 3), welcher über die Möglichkeit verfügt, die Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung über die Akkustische-Schalldämpfungs-Spektroskopie (Ultrasound Attenuation Spectroscopy) [85] unabhängig von der Partikelladung bzw. der elektrischen Doppelschicht, zu bestimmen.

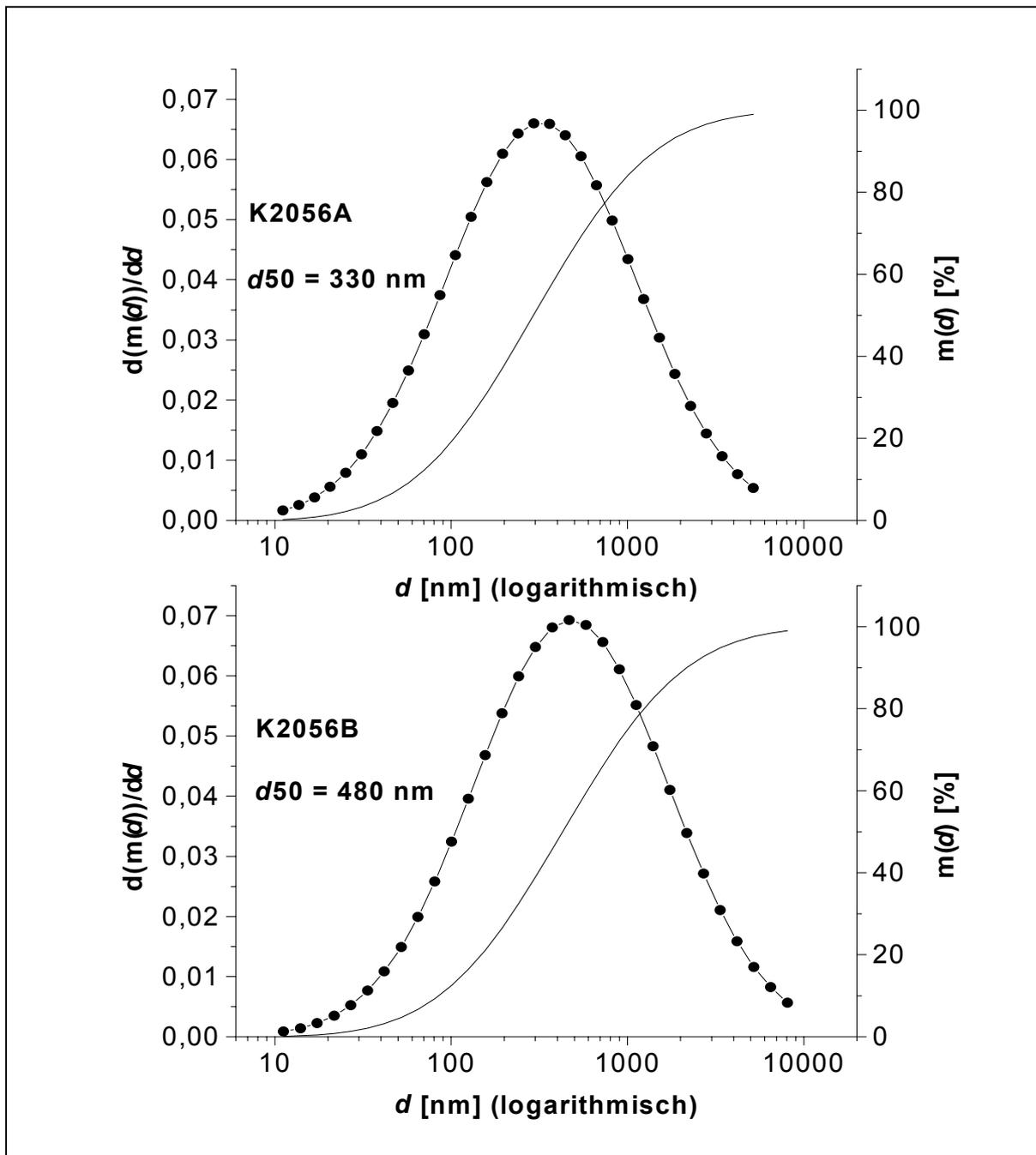


Abb.62: Differentielle (●) und integrale (—) Partikelgrößenverteilung (Massenverteilung) von wässrigen TiO₂-Dispersionen (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, 1 mS/cm); K2056A (oben) und K2056B (unten).

6.3 Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung mittels FT-IR Spektroskopie in diffuser Reflektion

6.3.1 Grundlagen der DRIFT-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von festen Proben und Pulvern sowie der Adsorption von Polymeren auf Oxide, welche aufgrund zu starker Lichtabsorption nicht in Transmission vermessen werden können, kann die Fourier Transform Infrarot Spektroskopie in diffuser Reflektion (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFT) herangezogen werden [86]. Dabei wird der IR-Meßstrahl unter einem bestimmten Winkel auf das pulverförmige Probenmaterial gerichtet. Beim Auftreffen des Laserstrahl wird dieser an der Probe reflektiert. Das reflektierte Licht setzt sich dabei aus zwei Anteilen zusammen; der gerichteten (regulären) Reflektion an spiegelnden Flächen und der diffusen Reflektion. Bei der diffusen Reflektion tritt Licht in die Probe ein, wird gestreut und gelangt an die Oberfläche zurück. Die reflektierte Strahlung enthält somit Informationen über das Reflektionsvermögen der Probe. Zur Verringerung des Anteils der gerichteten Reflektion sowie der Absorption des Laserlichtes, werden die Proben mit einem nicht absorbierendem Material (KBr) verdünnt. Die Auswertung der erhaltenen Reflektionsspektren erfolgt über die Kubelka-Munk-Theorie [87,88].

Aussagen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung können dann durch adsorptionsbedingte Änderungen von charakteristischen Schwingungsbanden des Oxides [89] und/oder funktioneller Gruppen der adsorbierenden Spezies [90] erhalten werden.

Bei den hier untersuchten amphipolaren Copolymeren werden eventuelle Änderungen der Carbonylschwingungsbanden der Säure bzw. Estergruppen COOH/COO^- bzw. COOCH_3 verfolgt. Zum einen soll die Adsorption der Polymeren auf Titandioxid qualitativ nachgewiesen werden und zum anderen kann bestimmt werden, mit welchen Strukturelementen sich die Polymeren adsorbieren. Denn wie in den Kapiteln 1.4.1 und 1.4.2 beschrieben, können die unterschiedlichen Strukturelemente von amphipolaren Copolymeren je nach Substratbeschaffenheit und Lösungsmittelwahl unterschiedliche Affinitäten zum Substrat aufweisen. Dabei stehen der einfachen Überlegung, daß sich in wäßrigen Medien die hydrophoben PMMA-Segmente der amphipolaren Copolymeren auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, während die löslichen PMAA-Segmente in die Lösung hineinragen, literaturbekannte Beispiele

entgegen, bei denen Poly(meth)acrylsäure in wäßrigen Systemen große Affinität zu anorganischen Oxiden zeigt [7,13,14]. Auch bei der Adsorption von PMMA-block-PMAA Blockcopolymeren auf Al_2O_3 [20] sowie der Adsorption von Poly(styrol)-block-Poly(acrylsäure) Blockcopolymeren auf Titandioxid [33] wurde gefunden, daß der PMAA- bzw. PAA-Block als Ankergruppe fungiert.

6.3.2 DRIFT-Spektroskopische Untersuchungen

DRIFT-Spektroskopische Untersuchungen wurden exemplarisch unter Verwendung des Block40 Copolymeren, als Beispiel für die Blockcopolymeren, und am Stat43 Copolymeren, als Beispiel für die statistischen Copolymeren, jeweils an beiden Pigmenten K2056A und B durchgeführt.

Bei der Modifizierung der Pigmentdispersionen, welche bei einem pH-Wert von 8 erfolgt, werden die Polymeren in Form von alkalischen (KOH), wäßrigen Lösungen, d.h. als Kalium-Salze eingesetzt (s. Experimenteller Teil, Kapitel 9.1.7). Das bedeutet, daß bei der Modifizierung der Pigmente nicht die undissoziierten Polymeren (COOH), sondern deren Kalium-Salze (COO^-) als adsorbierende Spezies fungieren. Das bedeutet, daß adsorptionsbedingte Änderungen von charakteristischen Schwingungsbanden der Kalium-Salze der Polymeren Aufschluß über die Polymer/Pigmentwechselwirkung geben. In Abb.63 sind die DRIFT-Spektren der Polymer-Kalium-Salze (Block40-K bzw. Stat43-K) [91] dargestellt.

In den Spektren für die Kaliumsalze der beiden Copolymeren Block40 und Stat43 (Abb.63) tritt für Block40-K bei 1730 cm^{-1} bzw. für Stat43-K bei 1716 cm^{-1} eine Bande auf, welche jeweils der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_s(\text{COOCH}_3)$ zugeordnet wird [51]. Die Bande bei ca. 1570 cm^{-1} , welche sich in den Spektren beider Kaliumsalze (Block40-K und Stat43-K) findet, wird jeweils der antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppen $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ zugeordnet. Die Banden im Spektrum für Block40-K bei 1670 cm^{-1} und im Spektrum für Stat43-K bei 1667 cm^{-1} können nicht zugeordnet werden.

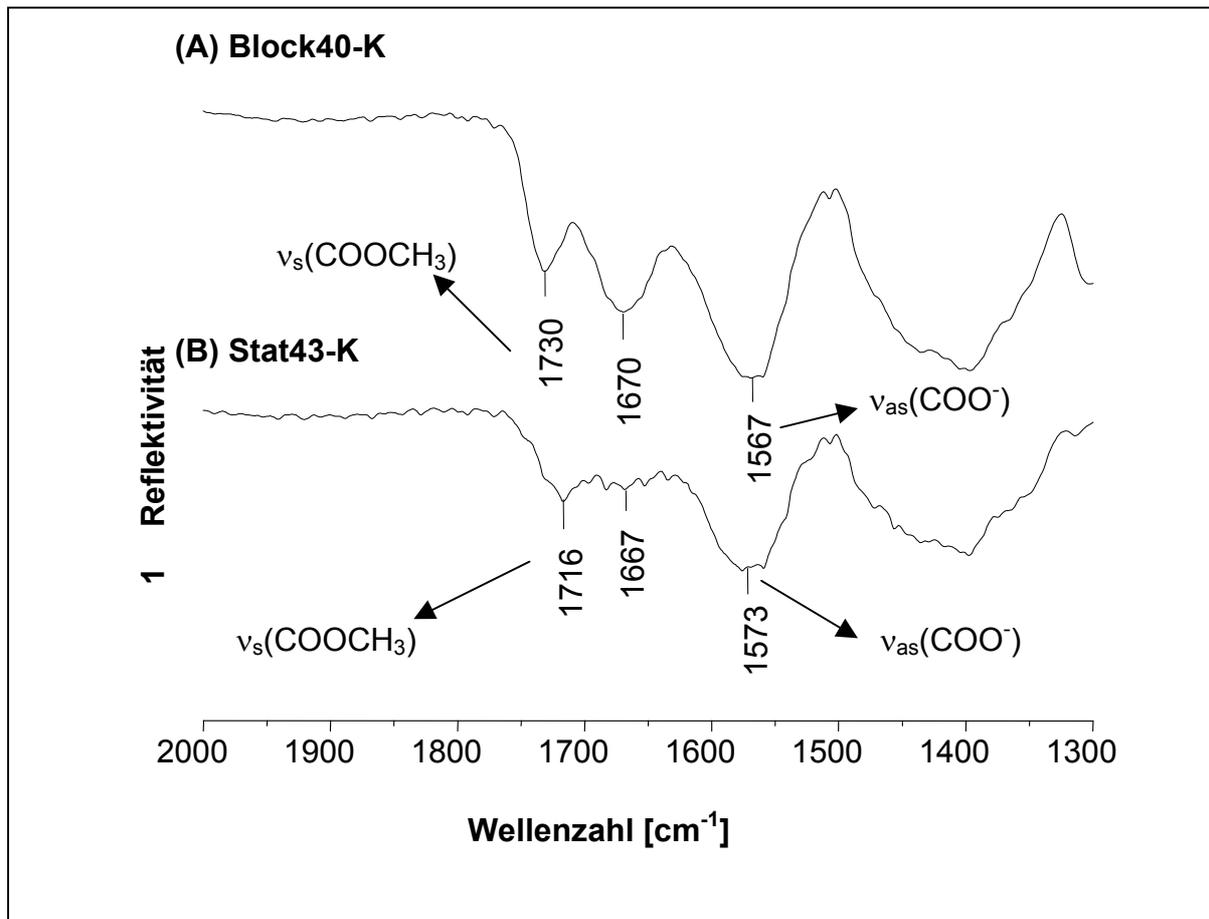


Abb.63: Ausschnitte aus DRIFT-Spektren (KBr-Verreibung) der Kaliumsalze von **(A)** Block40 (Block40-K) und **(B)** Stat43 (Stat43-K).

Um nun Rückschlüsse auf eine mögliche Wechselwirkung der funktionellen Gruppen der Polymeren (COO⁻ bzw. COOCH₃) mit der Pigmentoberfläche ziehen zu können, wird wie folgt vorgegangen.

Zunächst werden DRIFT-Spektren von Mischungen der Kaliumsalze der beiden Copolymeren (Block40-K bzw. Stat43-K) mit den Pigmenten K2056A bzw. B aufgenommen. Diese Mischungen werden durch einfaches Verreiben der Polymer-Kaliumsalze mit den Pigmenten (6 Gew.-% Polymer bezüglich TiO₂) hergestellt, so daß weitestgehend ausgeschlossen ist, daß sich die Polymeren auf die Pigmentoberfläche adsorbieren. Die Spektren dieser Mischungen werden dann mit denen der Polymer-Kaliumsalze, der reinen Pigmente sowie den Spektren der modifizierten Pigmente, verglichen. Die Modifizierung der Pigmente erfolgte an wäßrigen Pigment-Dispersionen, welche mit Polymer-Kaliumsalz-Lösungen (6 Gew.-% Polymer bzgl. TiO₂) versetzt wurden (Experimenteller Teil, Kapitel 9.1.7), wobei dann die Möglichkeit der Adsorption besteht.

Aus eventuellen Unterschieden zwischen den Spektren der Polymer-Kaliumsalze, der reinen Pigmenten, Polymer-Kaliumsalz/Pigment-Mischungen und den mit Polymer (als Kaliumsalz) modifizierten Pigmenten, können dann Rückschlüsse auf die Polymer/Pigment-Wechselwirkung gezogen werden. In Abb.64 sind für beide Pigmente K2056A und B sowie die beiden Polymer-Kaliumsalze Block40-K und Stat43-K die entsprechenden DRIFT-Spektren dargestellt.

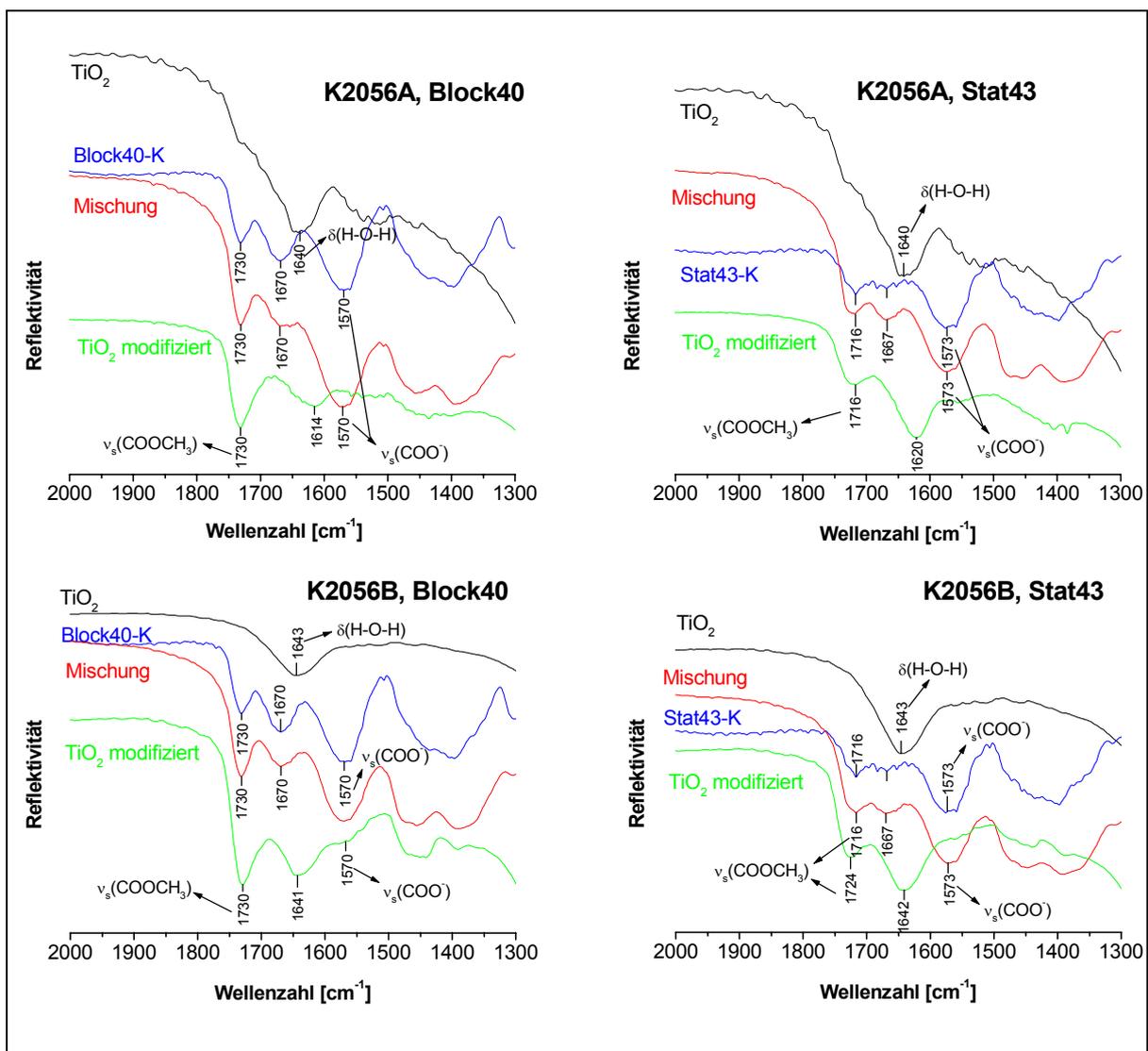


Abb.64: Vergleich der DRIFT-Spektren (Ausschnitte, KBr-Verreibung) der reinen Pigmente K2056A und B, der Polymer-Kaliumsalze Block40-K und Stat43-, der Polymer-Kaliumsalz/Pigment-Mischung und der mit Polymer (als Kaliumsalz) modifizierten Pigmente.

Die Bande in den Spektren der reinen Pigmente K20556A und B (TiO_2 , Abb.64) bei 1640 cm^{-1} rührt von der Deformationsschwingung $\delta(\text{H-O-H})$ von undissoziiertem, auf der Pigmentoberfläche physisorbiertem Wasser her [92].

Werden die Spektren der Polymer-Kaliumsalz/Pigment-Mischungen mit den Spektren der reinen Polymer-Kaliumsalze verglichen, so werden keine Änderungen der charakteristischen Schwingungsbanden beobachtet. Für das Block40 Copolymere (Kaliumsalz) (Abb.64 links) bleiben sowohl in den Mischungen mit Pigment K2056A als auch K2056B, die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_s(\text{COOCH}_3)$ bei 1730 cm^{-1} , die antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ bei 1570 cm^{-1} sowie die nicht zugeordnete Bande bei 1670 cm^{-1} unverändert (links).

Auch für das Stat43 Copolymere (Kaliumsalz) (Abb.64, rechts) bleiben in den Mischungen mit beiden Pigmenten, die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_s(\text{COOCH}_3)$ bei 1716 cm^{-1} , die antisymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ bei 1573 cm^{-1} sowie die nicht zugeordnete Bande bei 1667 cm^{-1} unverändert.

Bei Vergleich der Spektren der modifizierten Pigmente mit denen der reinen Polymer-Kaliumsalze sind hingegen deutliche Unterschiede zu beobachten.

Für Pigment K2056A, welches mit Block40 modifiziert wurde (Abb.64 oben, links), wird beobachtet, daß sowohl die Bande bei 1670 cm^{-1} als auch die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ bei 1570 cm^{-1} nicht vorhanden sind. Dafür tritt eine neue Bande bei 1614 cm^{-1} auf. Die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_s(\text{COOCH}_3)$ bei 1730 cm^{-1} hingegen bleibt unverändert.

Für Pigment K2056B, welches mit Block40 modifiziert wurde (Abb.64 unten, links), wird ebenfalls beobachtet, daß die Bande bei 1670 cm^{-1} nicht auftritt, die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ bei 1570 cm^{-1} aber als Schulter vorhanden ist und auch eine neue Bande bei 1641 cm^{-1} auftritt. Die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_s(\text{COOCH}_3)$ bei 1730 cm^{-1} bleibt auch hier unverändert.

Für Pigment K2056A, welches mit Stat43 modifiziert wurde (Abb.64 oben, rechts), wird beobachtet, daß die Bande bei 1667 cm^{-1} sowie die Bande der antisymmetri

schen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ bei 1573 cm^{-1} nicht auftreten und eine neue Bande bei 1620 cm^{-1} auftritt. Die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_{\text{s}}(\text{COOCH}_3)$ bei 1716 cm^{-1} bleibt wiederum unverändert.

Auch für Pigment K2056B, welches mit Stat43 modifiziert wurde (Abb.64 unten, rechts), wird beobachtet, daß die Bande bei 1667 cm^{-1} sowie die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ bei 1573 cm^{-1} nicht vorhanden sind und eine neue Bande bei 1642 cm^{-1} auftritt. Die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_{\text{s}}(\text{COOCH}_3)$ bei 1716 cm^{-1} bleibt erhalten.

Die Unterschiede zwischen den Spektren der mit Polymer (als Kaliumsalz) modifizierten Pigmente und denen der Polymer-Kaliumsalze bzw. Polymer-Kaliumsalz/Pigment-Mischungen weisen deutlich die Adsorption der Polymeren, unter den in Kapitel 6.2 gewählten Bedingungen, nach.

Worauf das Auftreten einer jeweils neuen Bande in den Spektren für die polymermodifizierten Pigmente beruht, kann nicht geklärt werden. Daß in den Spektren der polymermodifizierten Pigmente in allen Fällen (Block40-K/Stat43-K und Pigment K2056A und B) die Bande der symmetrischen Carbonylschwingungsbande der Estergruppen $\nu_{\text{s}}(\text{COOCH}_3)$ erhalten bleibt, zeigt an, daß die Carbonylgruppen der Estergruppen nicht mit der Pigmentoberfläche wechselwirken. Das Fehlen der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ in allen Spektren für die polymermodifizierten Pigmente, zeigt an, daß die Wechselwirkung zwischen den Polymeren (als Kaliumsalz) und den Pigmenten über die Carboxylatgruppen der amphipolaren Copolymeren erfolgt. D.h. daß im hier gewählten wäßrigen Medium und auf beiden unterschiedlich basischen Pigmenten K2056A und B (vgl. Kapitel 6.2) die Methacrylsäure-Segmente als Ankergruppe fungiert.

Auch DRIFT-spektroskopische Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung von Poly(styrol)-Poly(acrylsäure) Copolymeren mit Titandioxid haben bereits gezeigt, daß in diesen die Acrylsäuresegmente als Ankergruppe fungieren [33].

6.4 Adsorptionsuntersuchungen mittels ESA

6.4.1 Grundlagen und Meßprinzip der Elektrokinetischen Schallamplitude (ESA)

Das Prinzip einer ESA-Messung beruht auf dem Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Wechselfeldes (MHz-Bereich) an eine Pigmentdispersion [93]. Die Partikel werden dabei bedingt durch ihre Oberflächenladung in dem Feld entsprechende oszillierende Bewegung versetzt. Wenn sich die Partikel auf eine Elektrode hin bewegen, bewegen sich die entgegengesetzt geladenen Ionen der elektrischen Doppelschicht in die entgegengesetzte Richtung, wobei es zu einer Verzerrung der umgebenden Ionenwolke kommt (Relaxationseffekt). Es resultiert daraus keine globale Veränderung der Dispersion, die unterschiedlichen Bewegungen der Partikel und der Matrixmoleküle machen sich erst am Rande der Meßzelle, d.h. im Bereich der Elektroden bemerkbar. Im unmittelbaren Bereich der Elektroden entsteht ein momentaner Überdruck, eine Schallwelle. Diese Schallwelle wird nach Weiterleitung über Glasblöcke und Umwandlung als ESA-Signal registriert. In Abb.65 sind der schematische Aufbau der ESA-Meßanordnung sowie die Entstehung der Schallwellen schematisch dargestellt.

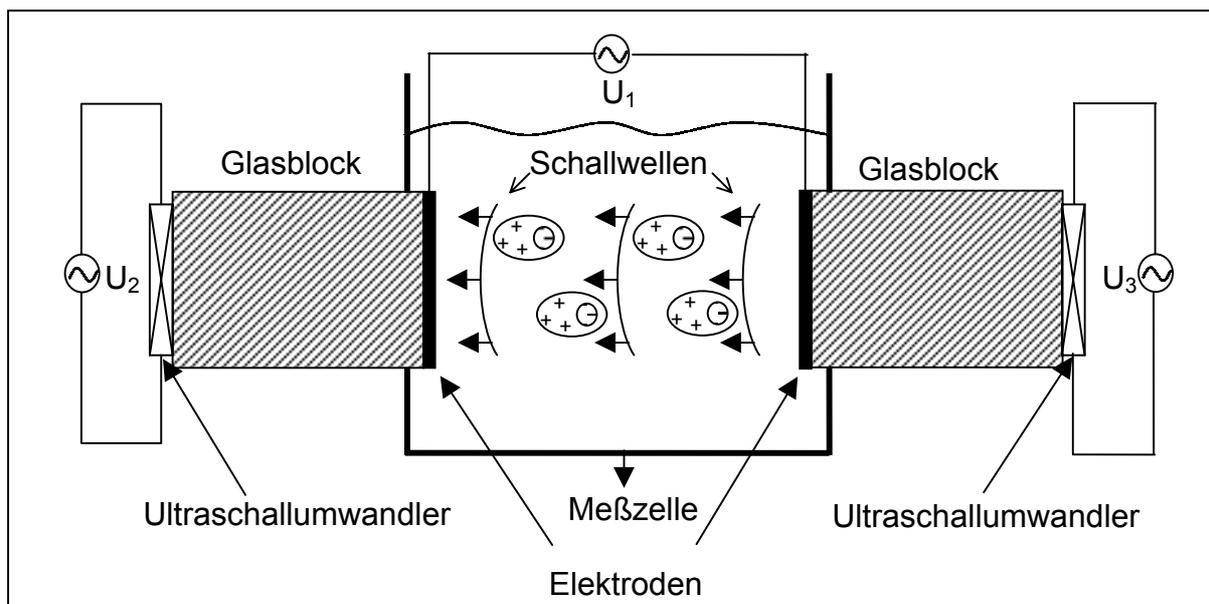


Abb.65: Schematische Darstellung der ESA-Meßanordnung und Entstehung von Schallwellen.

Das ESA-Signal repräsentiert die Summe aller Schallwellen bezogen auf die elektrische Feldstärke und ist der dynamischen Mobilität μ_D der Partikel direkt proportional (Gl.9) [93]. Änderungen der dynamischen Mobilität durch Adsorption von Polymeren auf die Pigmentoberfläche sind ein Maß für die Polymer/Pigment-Wechselwirkung (s. Kapitel 6.4.2).

$$ESA = \frac{P}{E} = A\phi \frac{\Delta\rho}{\rho} \mu_D \quad (9)$$

P: Druckwellenamplitude E: Elektrische Feldstärke A: Apparatekonstante

ϕ : Volumenfraktion der Partikel $\Delta\rho$: Dichtedifferenz Partikel-Matrix

ρ : Dichte Matrix μ_D : dynamische Mobilität

Die dynamische Mobilität repräsentiert die elektrophoretische Mobilität in einem elektrischen Wechselfeld. Beim Anlegen eines z.B. sinusoidalen Feldes, folgt die Partikelbewegung diesem Feld. Bei hohen Frequenzen ω kommt es aufgrund der wirksam werdenden Trägheitskräfte zu einer Phasenverschiebung der Partikelgeschwindigkeit V gegenüber dem angelegten Feld E (Relaxationseffekt) wie dies in Abb.66 dargestellt ist.

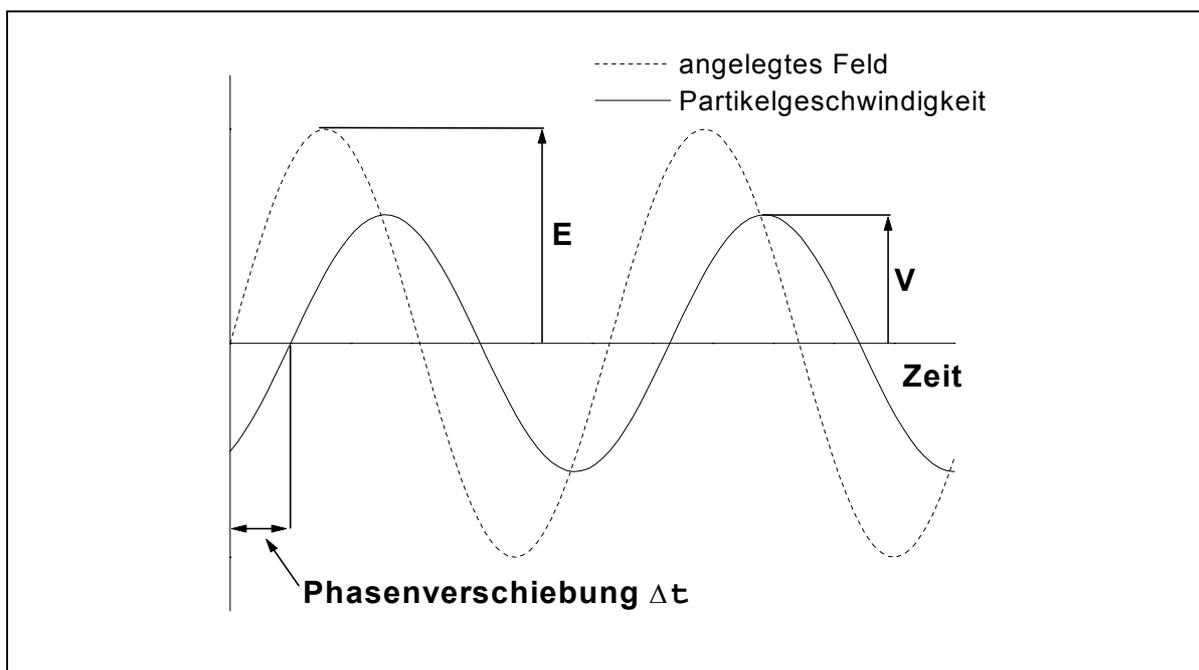


Abb.66: Darstellung der Phasenverschiebung Δt der Partikelgeschwindigkeit beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes.

Die dynamische Mobilität μ_D stellt eine komplexe Größe dar, deren Betrag $|\mu_D|$ und Argument $\arg(\mu_D)$ nach Gl.(10) definiert sind [93,94].

$$|\mu_D| = \frac{V}{E} \quad \text{und} \quad \arg(\mu_D) = -\omega\Delta t \quad (10)$$

V: Geschwindigkeitsamplitude E: Elektrisches Feld $\omega = 2\pi\nu$: Frequenz
 Δt : Zeitliche Differenz zwischen Feld und Partikelbewegung

Für verdünnte Dispersionen (≤ 4 Vol-%) mit sphärischen Partikel und dünnen Doppelschichten ist die dynamische Mobilität μ_D nach Gl.(11) [95,96] gegeben als:

$$\mu_D = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} G(\alpha) = \mu_E G(\alpha) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\omega a^2 \rho}{\eta} \quad \text{und} \quad \omega = 2\pi\nu \quad (11)$$

ε : Dielektrizitätskonstante ζ : Zetapotential η : Viskosität a: Partikelradius
 G: Trägheitsterm μ_E : Elektrophoretische Mobilität ν : Frequenz ρ : Dichte
 η : dynamische Viskosität

Die dynamische Mobilität μ_D stellt nach Gl.(11) die mit dem Trägheitsfaktor G erweiterte elektrophoretische Mobilität $\mu_E = \varepsilon\zeta/\eta$ nach Smoluchowski [1] dar. Die Frequenzabhängigkeit und die Phasenverschiebung der dynamischen Mobilität μ_D werden daher vollständig vom Trägheitsfaktor G bestimmt. Das heißt, daß das Argument von μ_D unabhängig vom Zetapotential ζ ist und somit für eine monodisperse Dispersion die Partikelgröße d aus dem Argument und das Zetapotential aus dem Betrag von μ_D berechnet werden kann. Der Trägheitsterm G beschreibt den Einfluß der Trägheitskräfte auf die dynamische Mobilität μ_D . Für kleine Frequenzen ($\omega a^2 \rho / \eta \ll 1$) wird $G \approx 1$, d.h. die Trägheitskräfte sind vernachlässigbar und werden nur noch von der Oberflächenladung der Partikel bestimmt. Geht die Frequenz gegen Null, geht die dynamische Mobilität μ_D in die elektrophoretische Mobilität μ_E über.

In der vorliegenden Arbeit wurden die ESA-Messungen mit dem AcoustoSizer® I und II der Firma Colloidal Dynamics durchgeführt. Beide AcoustoSizer messen Betrag und Phasenwinkel der dynamischen Mobilität bei dreizehn verschiedenen Frequen

zen (AcoustoSizer® I 0.3 bis 11.1 MHz, AcoustoSizer® II 1 bis 18 MHz). Das sich ergebende Frequenzspektrum kann mit folgender Formel beschrieben werden [95]:

$$\langle \mu_D(\omega) \rangle = \int_0^{\infty} \mu(\omega, a) m(a) da \quad (12)$$

$m(a)da$: Massenfraktion von Partikeln mit einem Radius zwischen $a + da/2$ und $a - da/2$

Für verdünnte Systeme kann mithilfe von Gl.(11) $\mu_D(\omega)$ für jeden Wert von a verwendet werden. Die verbleibenden Unbekannten in Gl.(12) sind dann das Zetapotential ζ und die Partikelgrößenverteilung $m(a)$. Beide Größen werden durch ein optimales Fitting an das Mobilitätsspektrum angepaßt. Dazu nimmt die Software des Acoustosizers eine log-normale Verteilung an und man erhält die mittlere Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und das Zetapotential.

Der Vorteil der ESA-Methode gegenüber konventionellen Methoden wie der Partikelgrößenbestimmung durch Lichtstreuexperimente [97] oder Zetapotentialmessungen nach dem mikroelektrophoretischen Verfahren [5] zur Beurteilung der Stabilität von Dispersionen ist, daß hier Messungen an relativ hoch konzentrierten Proben von bis zu 40 Vol-% möglich sind. Bei konventionellen Methoden ist zur Messung eine relativ starke Verdünnung der Probe notwendig. Da Pigmente jedoch bei höheren Konzentrationen in Beschichtungen eingesetzt werden, muß der Veränderung der Partikel durch die Verdünnung Rechnung getragen werden. Die ESA-Methode stellt also eine praxisnähere Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Polymer/Pigment-Wechselwirkung dar.

6.4.2 Einfluß der Polymeradsorption auf das ESA-Signal und dynamische Mobilität

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, wird die dynamische Mobilität μ_D von Partikeln, nach Gl.(11) durch das Zetapotential ζ und den Trägheitsfaktor G , welcher wiederum vom Partikelradius abhängt, bestimmt. Änderungen von ζ und G führen zu Änderungen der dynamischen Mobilität. Bei der Adsorption von Polymeren können sich der Partikelradius und somit G , sowie das Zetapotential der Partikel ändern. D.h. daß die dynamische Mobilität zur Verfolgung der Polymer/Pigment-Wechselwirkung herangezogen werden kann. Änderungen des Zetapotentials, und damit der dynamischen Mobilität μ_D , durch die Adsorption von Polymeren können auf einer Verschiebung der Scherebene und/oder Änderungen der Oberflächenladung der Partikel beruhen (s.u.). Wird die dynamische Mobilität für kleine Frequenzen verfolgt, wird $G \approx 1$ und der Einfluß von der Teilchengröße (Massenträgheit) auf die dynamische Mobilität μ_D ist vernachlässigbar (s. Kapitel 6.4.1, Gl.(11)).

Bei der Adsorption von nicht-ionischen Polymeren kann eine Abnahme der dynamischen Mobilität beobachtet werden. So zeigte bereits Maier et al. [98], daß das der Betrag des ESA Potentials von Siliciumdioxid mit der Adsorption von Poly(ethylenoxid) sinkt. Ähnliche Ergebnisse erhielten Entenmann [81] sowie Miller und Berg [99] bei der Adsorption von Poly(vinylalkohol) auf Titandioxidpartikel. Die Abnahme des Betrages der dynamischen Mobilität wird durch eine Abschirmung der Oberflächenladung und/oder eine Verschiebung der Scherebene zu größeren Abständen und eine damit verbundene Erniedrigung des Betrages des Zetapotentials interpretiert. Carasso et al. [94] untersuchten den Einfluß von Poly(vinylalkohol) auf Siliciumdioxidpartikel und erhielten ähnliche Ergebnisse. Aus dem Frequenzspektrum der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ ($\mu_{D,0}$: dynamische Mobilität ohne Belegung mit Polymer) läßt sich nach der dort entwickelten „Gel-Schicht-Theorie“ die Dicke sowie Elastizität der adsorbierten Polymerschicht berechnen. Für eine detaillierte Beschreibung der „Gel-Schicht-Theorie“ sei auf entsprechende Literatur [94] verwiesen.

Bei der Adsorption von ionischen Polymeren wird außerdem die Oberflächenladung der Partikel geändert. Dabei bestimmt die Ladung der Polymeren im Vergleich zur Oberflächenladung der Partikel die Änderungen der dynamischen Mobilität der Partikel [12,14,33-35,100]. So wird eine Abnahme des Betrages des ESA-Signals bei der Adsorption von kationischen Polyelektrolyten auf negativ geladene Siliciumnitridpartikel beobachtet, was auf einer Umladung der Partikeloberfläche beruht [14]. Ein entsprechend entgegengesetztes Verhalten ergibt sich, wenn anionische Polyelektrolyte wie Polyacrylsäure auf negativ geladene Partikel adsorbieren [12,33,100], was auf der Anhäufung von zusätzlicher Ladung auf die Partikeloberfläche beruht.

Bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Polyelektrolyten, muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß diese ihre Konformation in der Lösung aufgrund der Änderung der Ladungsverhältnisse im Polymeren in Abhängigkeit des pH-Wertes ändern (vgl. Kapitel 1.4.2.2). Kompaktere Konformationen von ionischen Polymeren in nicht-dissoziierter Form können zu größeren adsorbierten Mengen führen als bei pH-Werten, bei denen diese aufgrund vollständiger Dissoziation in einer gestreckten Konformation vorliegen [30,31]. D.h. daß bei z.B. geknäuelter Konformation der Polymeren, größere adsorbierte Mengen erreicht werden können und sich die dynamische Mobilität der Partikel stärker ändert als im Falle einer gestreckten Konformation [12,100]. Je nach Konformation und damit pH-Wert des Systems können sich demnach unterschiedliche Änderungen der dynamischen Mobilität bei der Adsorption ergeben.

6.4.3 Experimentelle Parameter bei ESA-Untersuchungen

Wie in Kapitel 6.2 bereits erwähnt, werden ESA-Messungen zur Untersuchung der Adsorptionskinetik und zur Aufnahme von Adsorptionisothermen an wäßrigen Dispersionen der beiden Pigmente K2056A und B, bei einem Titandioxidgehalt von jeweils 1 Vol-%, einem pH-Wert von 8 und einer Leitfähigkeit von 1 mS/cm dieser Dispersionen durchgeführt. Die Herstellung der Dispersionen erfolgt nach DIN-Norm [101] und ist wie der genaue Ablauf einer ESA-Messung im Experimentellen Teil (Kapitel 9.1.8) beschrieben. Die gewünschte Leitfähigkeit (1 mS/cm) wird durch Zugabe von gesättigter KNO_3 -Lösung eingestellt, der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von 1 N HCl/KOH.

Die ESA-Messungen wurden mit dem AcoustoSizer®I und dessen Nachfolgemodell, dem AcoustoSizer®II, der Firma Colloidal Dynamics durchgeführt¹⁴. Wie bereits in Kapitel 6.4.1 erwähnt, liegen die Wechselfeldfrequenzen für den AcoustoSizer®I im Bereich von 0,3 bis 11,1 MHz (0,3; 0,4; 0,54; 1,60; 2,68; 3,74; 4,81; 5,86; 6,92; 7,97; 9,03; 10,10; 11,10 MHz), für den AcoustoSizer®II im Bereich von 1 bis 18 MHz (1,00; 1,27; 1,62; 2,06; 2,62; 3,33; 4,24; 5,40; 6,87; 8,50; 11,12; 14,14; 18,00 MHz).

Um die Daten, die aus ESA-Messungen mit den verschiedenen AcoustoSizern® erhalten werden, miteinander vergleichen zu können, müssen die dynamischen Mobilitäten möglichst bei gleicher Wechselfeldfrequenz verfolgt werden. Bei Messungen mit dem AcoustoSizer®I werden deshalb die dynamischen Mobilitäten verfolgt, die sich bei einer Wechselfeldfrequenz von 1,60 MHz ergeben, bei Messungen mit dem AcoustoSizer®II die, die sich bei einer Frequenz von 1,62 MHz ergeben. Dies sind die beiden möglichst kleinen, übereinstimmenden Frequenzen der beiden AcoustoSizer®.

Es wird hier eine möglichst kleine Wechselfeldfrequenz gewählt, da für kleine Frequenzen der Einfluß von der Teilchenträgheit auf die dynamische Mobilität μ_D vernachlässigbar klein ist (vgl. Gl.(11), Kapitel 6.4.1). Außerdem werden für kleine Frequenzen größere Meßeffekte beobachtet als für hohe Frequenzen, da der Betrag der dynamischen Mobilität mit zunehmender Frequenz abnimmt und die Phasenwinkel der Partikelbewegung mit zunehmender Frequenz größer werden (Mit steigender Frequenz kommen die Trägheitskräfte immer stärker zum Tragen und die Partikel werden immer stärker abgebremst) [93].

Zur Untersuchung der Polymer/Pigment-Wechselwirkung mittels ESA, werden den wäßrigen Titandioxiddispersionen (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) definierte Mengen an Polymer, in Form von wäßrigen Lösungen bekannter Konzentration zugesetzt (ca. 0,1 g/ml) und die Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ bei konstanter Wechselfeldfrequenz (AcoustoSizer®I: 1,60 MHz, AcoustoSizer®II: 1,62 MHz) verfolgt¹⁵ ($\mu_{D,0}$ = dynamische Mobilität der Partikel vor Zugabe von Polymer).

¹⁴ Im Laufe der vorliegenden Arbeit erfolgte die Neuanschaffung des AcoustoSizer®II, nach der das ältere Modell (AcoustoSizer®I) nicht mehr zur Verfügung stand.

¹⁵ Es wird jeweils der Betrag des Quotienten $\mu_D/\mu_{D,0}$ angegeben.

Die Normierung der dynamischen Mobilität μ_D auf die Anfangsmobilität $\mu_{D,0}$ erfolgt, da letztere bei den jeweiligen Messungen nicht immer exakt den gleichen Wert liefern ($\mu_{D,0} = (-2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}$ für Pigment K2056A, pH = 8, 1 mS/cm und $\mu_{D,0} = (-2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}$ für Pigment K2056B, pH = 8, 1 mS/cm). Die Schwankungen der jeweiligen Anfangsmobilität beruhen auf den Genauigkeiten bzw. Ungenauigkeiten, mit denen pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur eingestellt werden können (pH = $8 \pm 0,1$; Leitfähigkeit $1 \pm 0,05 \text{ mS/cm}$; Temperatur $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$) (vgl. Experimenteller Teil, Kapitel 9.1.8).

Da sich bei Zugabe der jeweiligen Polymerlösung zu den Pigmentdispersionen der pH-Wert der Dispersionen ändert, wird dieser nach jeder Polymerzugabe je nach Bedarf mit 1 N HCl bzw. KOH wieder auf den Ausgangswert eingestellt.

Der Volumenänderung durch Zugabe von HCl/KOH und der Polymerlösungen wird durch entsprechendes Anpassen der Meßparameter in der Software der AcoustoSizer® Rechnung getragen. Änderungen der Viskosität, sowie Änderungen sowohl der Partikeldichte als auch der Matrixdichte - insbesondere durch die Polymerzugabe - können nicht berücksichtigt werden, da der Einfluß der Polymerzugabe auf diese Parameter nicht bekannt ist. Da erfahrungsgemäß nur äußerst geringe Mengen an Polymer zu den Dispersionen zugegeben werden (0,1 bis 10 Gew.-% bzgl. TiO_2), wird davon ausgegangen, daß der Einfluß auf diese Parameter vernachlässigbar ist [32,33 ,81].

Des weiteren erhöht sich im Laufe einer ESA-Messung sowohl durch die Zugabe der Polymerlösungen als auch durch die Zugabe von NaOH bzw. HCl zur Wiedereinstellung des pH-Wertes die Leitfähigkeit der Dispersionen (bis zu 3 mS/cm). Deshalb wurde überprüft, welchen Einfluß eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf die reduzierte dynamische Mobilität hat. Dazu wurde die Leitfähigkeit der wäßrigen Dispersionen der Pigmente K2056A und B (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8) durch schrittweise Zugabe von gesättigter KNO_3 -Lösung erhöht und die reduzierte dynamische Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ der Partikel bestimmt. In Abb.67 ist für beide Pigmente K2056A und B die reduzierte dynamische Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ in Abhängigkeit der Leitfähigkeit graphisch dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß eine Erhöhung der Leitfähigkeit bis zu 3 mS/cm, zu einem Absinken der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ führt. Da der isoelektrische Punkt der beiden Pigmente für K2056A bei pH = 3,9 und für Pigment K2056B bei pH = 5,9 liegt (vgl. Abb.61, Kapitel 6.2), weisen diese bei einem pH-Wert von 8, bei

welchem die Messungen erfolgen, eine negative Oberflächenladung auf und die dynamische Mobilität μ_D ist negativ. Wenn sich die negative Nettoladung der Partikel z.B. durch Abschirmung (s.u.) erniedrigt, resultiert dies in einem Anstieg des Negativbetrages der dynamischen Mobilität μ_D , d.h. daß eine Abnahme der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ eine Zunahme (des Negativbetrages) der dynamischen Mobilität μ_D bedeutet.

Die Abnahme der reduzierten dynamischen Mobilität mit steigender Leitfähigkeit beruht auf der zunehmenden Abschirmung der Partikelladung bzw. auf der Kompression der elektrischen Doppelschicht durch die Ionen in der Lösung (vgl. Gl.(1), Kapitel 1.3).

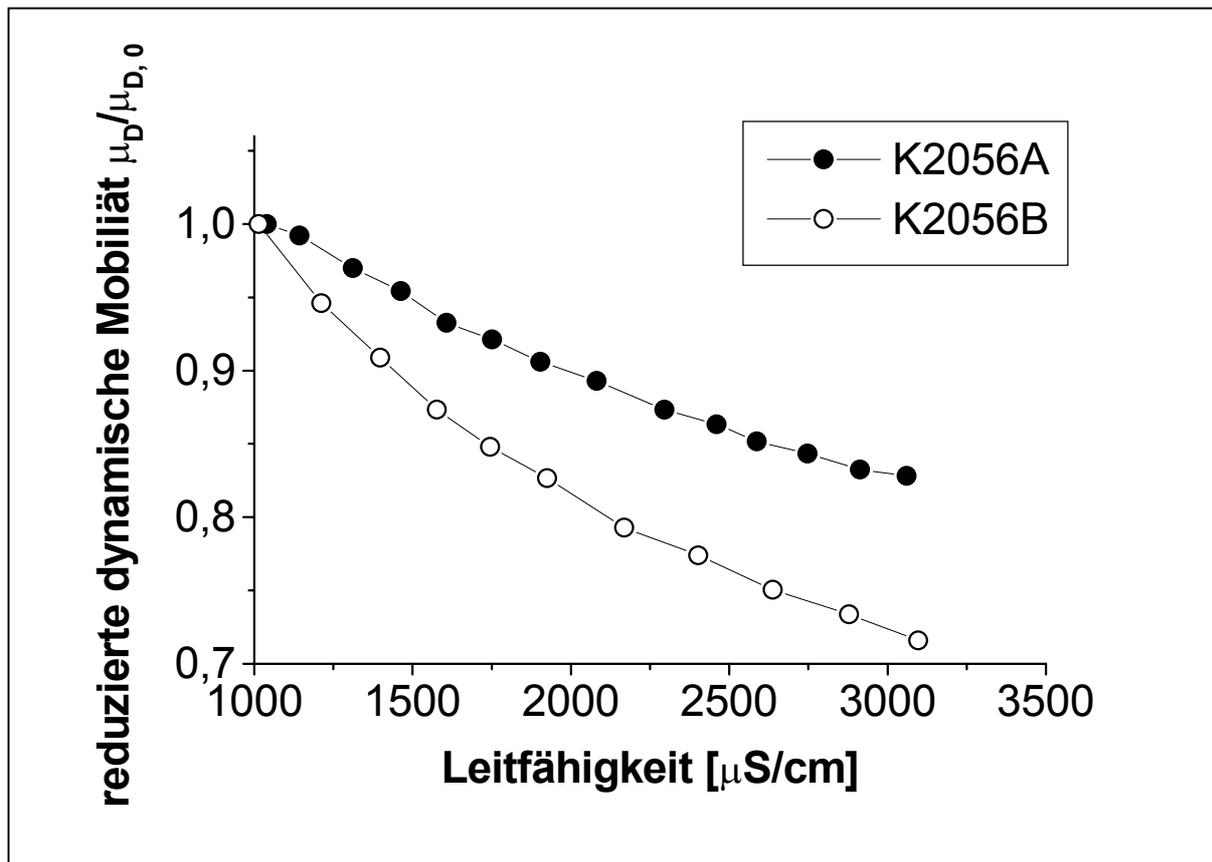


Abb.67: Abhängigkeit der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% K2056A bzw. K2056B, pH = 8) von der Leitfähigkeit.

6.4.4 Kinetische Adsorptionsuntersuchungen mittels ESA

Um einen ersten Eindruck über die Wechselwirkung der amphipolaren Copolymeren mit Titandioxidpartikeln zu erhalten und kinetisch, d.h. in Abhängigkeit der Zeit, zu verfolgen, wird den wäßrigen Pigmentdispersionen (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) eine definierte Menge an Polymer (0,5 Gew.-% bezüglich TiO_2) in Form von wäßrigen Lösungen bekannter Konzentration (ca. 0,1 g/ml) zugesetzt und die Änderung der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ bei konstanter Wechselfeldfrequenz (AcoustoSizer®I: 1,60 MHz, AcoustoSizer®II: 1,62 MHz) mit der Zeit verfolgt ($\mu_{D,0}$ = dynamische Mobilität der Partikel vor Zugabe von Polymer, d.h. zum Zeitpunkt $t = 0$).

In Abb.68 ist der jeweilige Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität für die beiden Pigmente K2056A und K2056B nach Zugabe der amphipolaren Copolymeren in Abhängigkeit der Zeit graphisch dargestellt.

Ohne Polymerzusatz (Abb.68, Nullprobe) bleibt die reduzierte dynamische Mobilität im beobachteten Zeitraum für beide Pigmente nahezu konstant. Für die Dispersionen, welche mit Polymer versetzt wurden, wird in allen Fällen ein Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet. Da der isoelektrische Punkt der beiden Pigmente für K2056A bei pH = 3,9 und für Pigment K2056B bei pH = 5,9 liegt (vgl. Abb.61, Kapitel 6.2), weisen diese bei einem pH-Wert von 8, bei welchem die Messungen erfolgen, eine negative Oberflächenladung auf und die dynamische Mobilität μ_D ist negativ. Wird die negative Nettoladung der Partikel erhöht bzw. zusätzliche negative Ladung auf die Partikel gebracht, resultiert dies in einem weiteren Absinken des Negativbetrages der dynamischen Mobilität. D.h., daß eine Zunahme der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ eine Abnahme (des Negativbetrages) der dynamischen Mobilität μ_D bedeutet.

Wie bereits erwähnt, sind beim hier gegebenen pH-Wert von 8, die Pigmentoberflächen negativ geladen (negatives Zetapotential) und die Polymeren liegen in deprotonierter Form vor ($\text{pH} > \text{p}K_{0,\text{PMAA}} = 5,65$, vgl. Kapitel 1.4.2.2.). Daß eine Adsorption von negativ geladenen Polymeren auf eine negativ geladene Oberfläche erfolgt, wird wie folgt gedeutet. Wie in Kapitel 1.4.2.2 erläutert, spiegeln Messungen der dynamischen Mobilität bzw. des Zetapotentials als Funktion der dynamischen Mobilität (vgl. Gleichung (11), Kapitel 6.4.1) immer nur die (negative) Nettoladung der Partikel wi

der. Die Pigmentoberfläche selbst kann, bei negativer Nettoladung, über vereinzelte neutrale oder positive Oberflächenstellen (TiOH , bzw. TiOH_2^+ , vgl. Gleichung (2), Kapitel 1.4.2.2), verfügen, über welche die Adsorption der negativ geladenen Polymeren dann erfolgt [23,24].

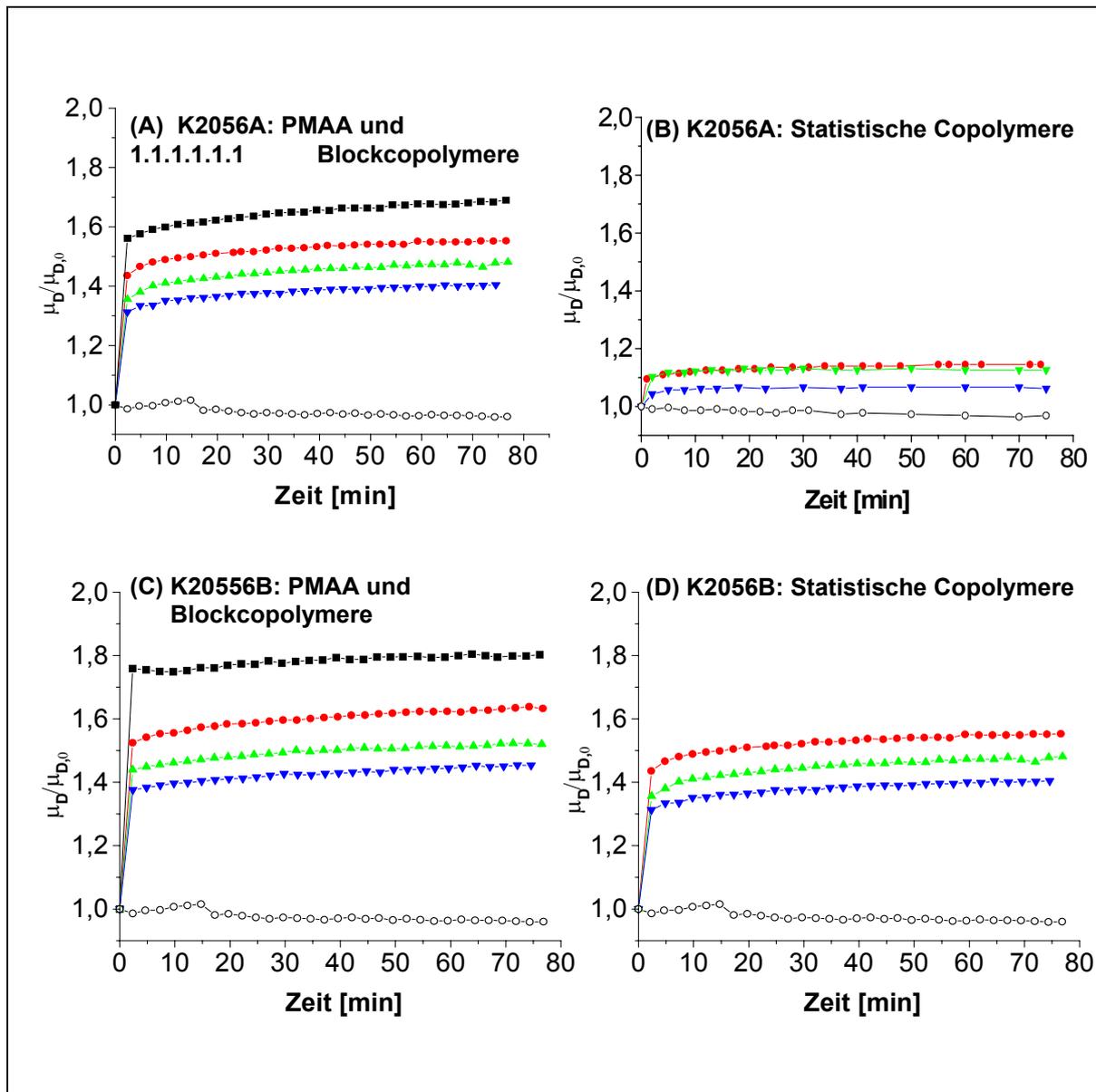


Abb.68: Zeitlicher Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, 1 mS/cm) nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Polymer bezüglich TiO_2 .

(A) K2056A, PMAA und Blockcopolymer: ■ PMAA ● Block40 ▲ Block36 ▼ Block25 ○ TiO_2 (Nullprobe)

(B) K2056A, statistische Copolymer: ● Stat43 ▲ Stat38 ▼ Stat30 ○ TiO_2 (Nullprobe)

(C) K2056B, PMAA und Blockcopolymer: ■ PMAA ● Block40 ▲ Block36 ▼ Block25 ○ TiO_2 (Nullprobe)

(D) K2056B, statistische Copolymer: ● Stat43 ▲ Stat38 ▼ Stat30 ○ TiO_2 (Nullprobe)

Das heißt, daß durch die Adsorption der Polymeren auf die Pigmentoberfläche die negative Nettoladung der Partikel erhöht wird bzw. zusätzliche negative Ladung auf die bereits negativ geladene Partikeloberfläche gebracht wird. Dies resultiert dann in einem weiteren Absinken des Negativbetrages der dynamischen Mobilität μ_D bzw. in einem Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität, wie dies in Abb.68 beobachtet wird (vgl. auch Kapitel 6.4.2)

Wie aus Abb.68 hervorgeht, hat bei der Wechselwirkung aller Copolymeren mit beiden Pigmenten bereits nach 5 min die Änderung der reduzierten dynamischen Mobilität einen Endzustand (Plateau) erreicht. Dies läßt auf eine relativ hohe Affinität zwischen Polymer und Pigment sowie eine schnelle Physisorption der Polymeren schließen [7,82]. Da Pigment K2056B beim hier gegebenen pH-Wert von 8 ein höheres Zetapotential („positivere“ Oberflächenladung) aufweist als Pigment K2056A (vgl. Abb.61, Kapitel 6.2), wäre zu erwarten, daß die Affinität zwischen Pigment K2056B und den negativ geladenen Polymeren größer ist und somit die Adsorption der Polymeren auf Pigment K2056B schneller erfolgt als auf Pigment K2056A. Mögliche Unterschiede in den Adsorptionsgeschwindigkeiten auf die beiden Pigmente, die eventuell im Bereich von Minuten oder sogar Sekunden liegen, können mit der ESA-Methode nicht erfaßt werden, da eine Einzelmessung bereits zwei Minuten in Anspruch nimmt. Deshalb sind auch eventuell auftretende Unterschiede zwischen Adsorptionsgeschwindigkeiten der einzelnen Polymeren, die aufgrund deren unterschiedlichen Anteilen von MAA im Copolymeren erwartet werden könnten, zeitlich nicht auflösbar.

Wie aus Abb.68 hervorgeht, treten bei den Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität durch die Adsorption der Polymeren Unterschiede zwischen den Copolymeren auf. Der beobachtete Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität ist für beide Pigmente und alle Copolymeren um so größer, je höher der MAA-Anteil im Copolymeren ist. Zur Verdeutlichung sind in Abb.69 die Änderungen des Betrages der reduzierten dynamischen Mobilität $\Delta\mu$ ($\Delta\mu = (\mu_D/\mu_{D,0})_{t=20 \text{ min}} - (\mu_D/\mu_{D,0})_{t=0}$) gegen den MAA-Gehalt der Copolymeren aufgetragen.

Da der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität, wie oben bereits erläutert auf dem Aufbringen von zusätzlicher Ladung auf die Pigmentoberfläche beruht [102], ist dieser naturgemäß um so größer, je mehr Ladung mit einem Polymer auf die Oberfläche gelangt. Je größer der MAA-Gehalt, sprich der Anteil an negativen Carboxy

latgruppen im Copolymeren ist, um so größer ist daher der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität (Abb.69).

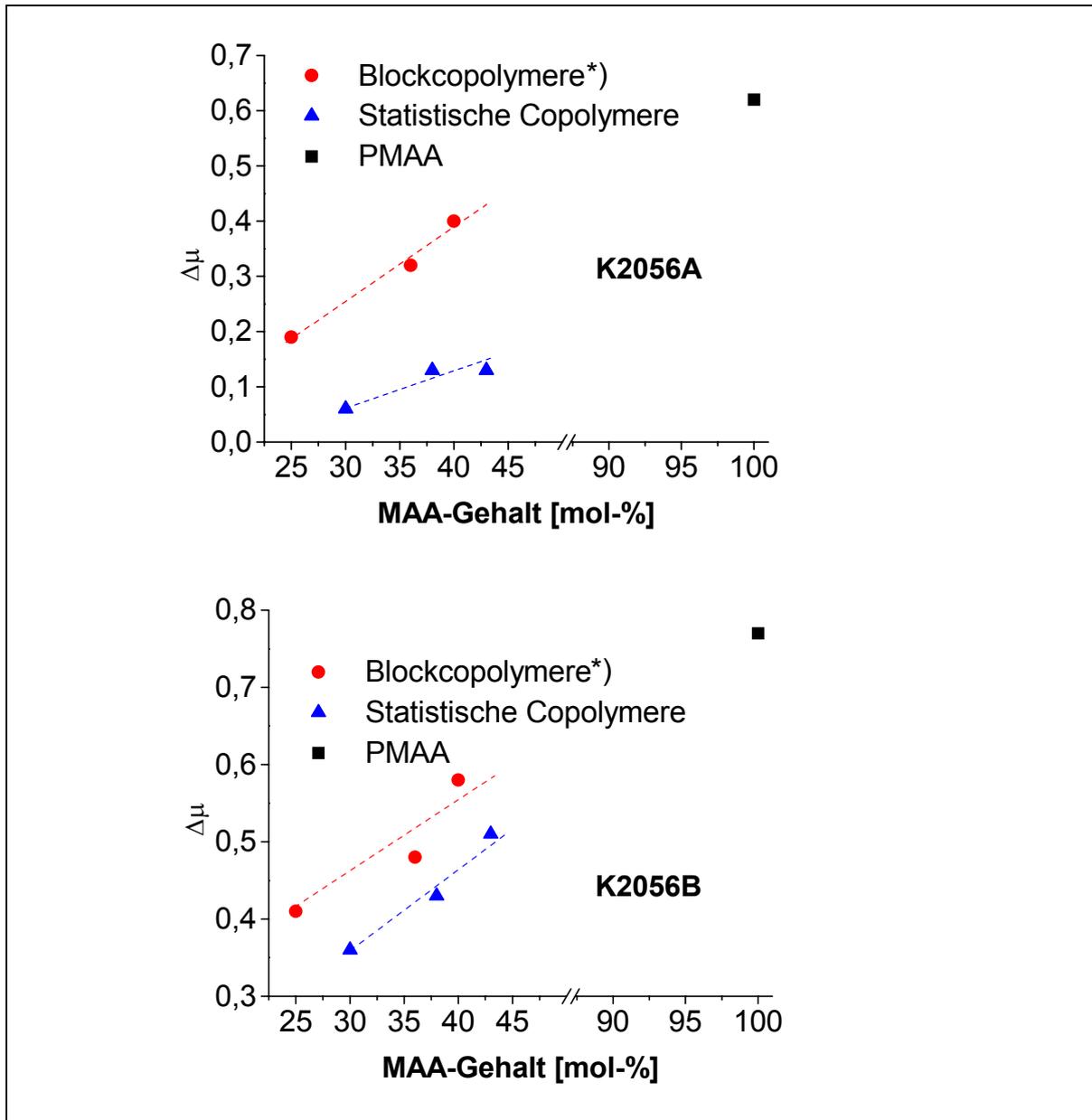


Abb.69: Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität $\Delta\mu$ ($\Delta\mu = (\mu_D/\mu_{D,0})_{t=20 \text{ min}} - (\mu_D/\mu_{D,0})_{t=0}$) von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, 1 mS/cm) nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Polymer bezüglich TiO_2 in Abhängigkeit des MAA-Anteils.

*) Das Block40 Copolymer wird in ungereinigter Form eingesetzt. Durch die noch enthaltenen PMAA-Homopolymeren besitzt das ungereinigte Polymer formal einen MAA-Anteil von 47 mol-%, was hier jedoch nicht berücksichtigt wird. Das Blockcopolymer selbst hat einen MAA-Anteil von 40 mol-% (vgl. Tab.23, Kapitel 6.1.2), wie dies in der Grafik eingezeichnet wurde.

Inwiefern unterschiedliche sterische (ladungsabschirmende) Effekte aufgrund unterschiedlicher Copolymerzusammensetzungen (MMA bzw. MAA-Anteile) der Copolymeren zu unterschiedlichen Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität führen können, wird in Kapitel 6.4.6.1 eingehend diskutiert.

Aus Abb.69 ist weiterhin zu ersehen, daß die Adsorption von Blockcopolymeren einen größeren Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität als die entsprechenden statistischen Copolymeren bewirkt. Eine detaillierte Erläuterung und Diskussion dieser Beobachtung erfolgt in Kapitel 6.4.6.2.

Des weiteren geht aus Abb.69 hervor, daß die Unterschiede im Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität zwischen Block- und statistischen Copolymeren für Pigment K2056B nicht so stark ausgeprägt sind wie für Pigment K2056A. Dieser Befund wird in Kapitel 6.4.6.3 diskutiert.

6.4.5 pH-Abhängigkeit der dynamischen Mobilität von polymermodifizierten TiO₂-Dispersionen

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, wird durch die Adsorption der Polymeren zusätzliche Ladung auf die Pigmentoberfläche gebracht. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, bedeutet ein höheres Zetapotential (Oberflächenladung) eine größere elektrostatische Stabilität einer gegebenen Dispersionen. D.h. daß für die mit Polymer modifizierten Dispersionen aufgrund der höheren Oberflächenladung unter den gewählten Bedingungen (pH = 8, 1 mS/cm) größere Stabilitäten erwartet werden können als für Dispersionen ohne Polymerzusatz, wie dies in Kapitel 6.6 untersucht wird.

Aufgrund der Änderung der Oberflächenladung der Pigmente durch die Polymeradsorption sollten die mit Polymer modifizierten Pigmente andere isoelektrische Punkte aufweisen als die entsprechenden Nullproben, welche nicht mit Polymer modifiziert wurden (Nullproben). Unterschiedliche isoelektrische Punkte, daß heißt unterschiedliche pH-Werte, bei welchem das Zetapotential zu Null wird, bedeuten, daß die Partikel der Dispersionen bei verschiedenen pH-Werten aggregieren bzw. flokkulieren, d.h. die jeweiligen Dispersionen sind in anderen pH-Wertbereichen stabil.

Wie in Kapitel 6.2 beschrieben wird der isoelektrische Punkt von Partikeln über die Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert ermittelt. Die in Kapitel 6.4.1 aufgeführten Gleichungen, auf welchen die Bestimmung des Zetapotentials mittels ESA beruht, gelten streng genommen jedoch nur für Teilchen ohne eine Belegung der Partikel mit Polymeren. Insbesondere für Partikel, welche mit ionischen Polymeren belegt sind, existiert keine fundierte Theorie. Deshalb liefern Zetapotentialmessungen mittels ESA für polymermodifizierte Pigmente lediglich Orientierungswerte. Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes der mit polymermodifizierten Pigmente wird daher die dynamische Mobilität der Partikel in Abhängigkeit des pH-Wertes verfolgt.

In Abb.70 ist die dynamische Mobilität μ_D (AcoustoSizer®I: 1,60 MHz, AcoustoSizer®II: 1,62 MHz) in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Modifizierung (0,5 Gew.-% bzgl. TiO₂) der beiden Pigmente K2056A und B mit den amphipolaren Copolymeren graphisch dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß durch die Polymeradsorption der isoelektrische Punkt der beiden Pigmente, d.h. der pH-Wert bei welchem die dynamische Mobilität zu Null wird, zu niedrigeren pH-Werten verschoben wird.

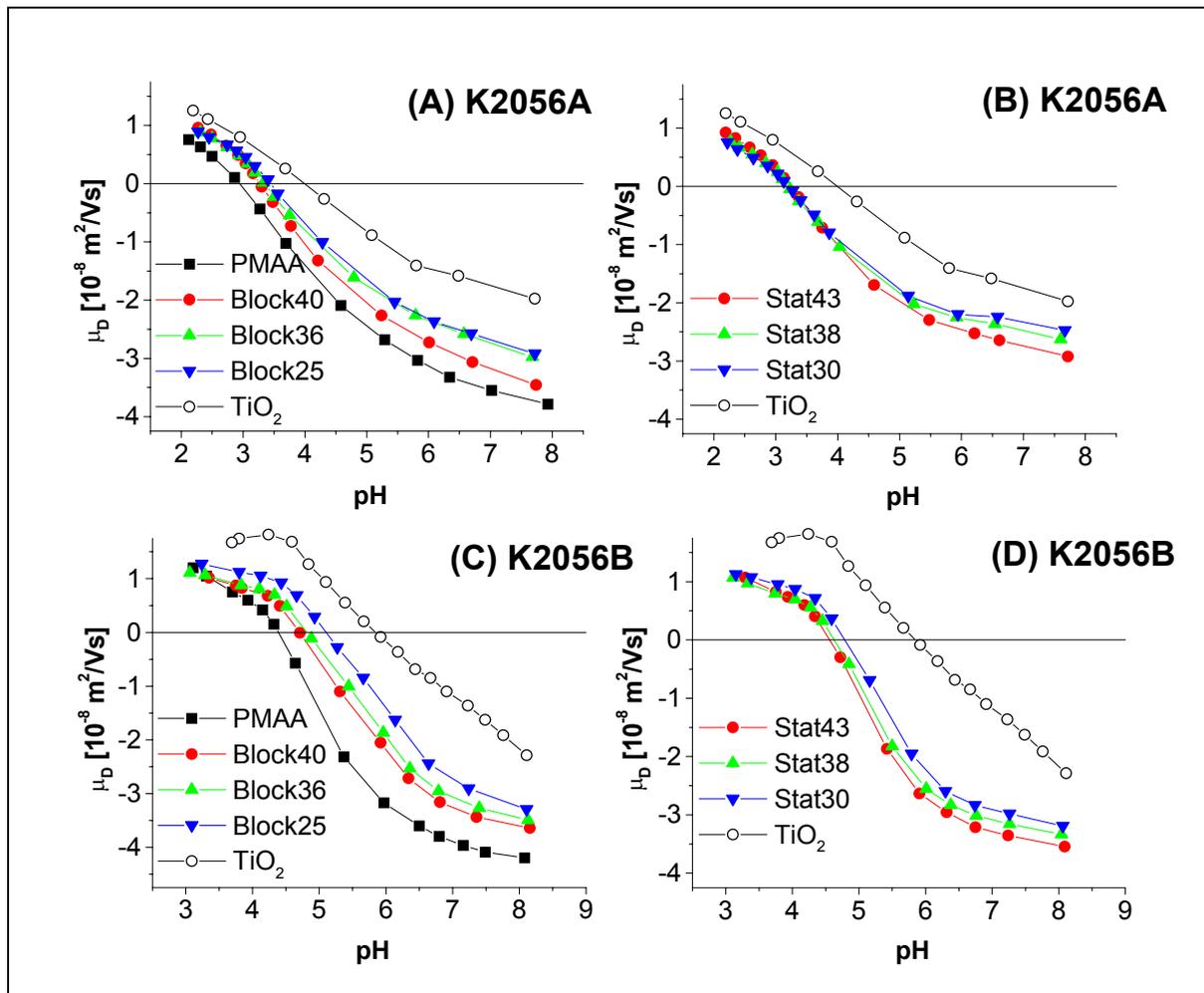


Abb.70: Dynamische Mobilität μ_D von mit Polymer modifizierten Titandioxid dispersionen (1 Vol-% TiO₂, 1 mS/cm, 0,5 Gew.-% Polymer bezüglich TiO₂) in Abhängigkeit des pH-Wertes. (A) K2056A, PMAA und Blockcopolymer (B) K2056A, statistische Copolymer (C) K2056B, PMAA und Blockcopolymer (D) K2056B, statistische Copolymer.

In Abb.71 ist die Verschiebung des isoelektrischen Punktes ΔIEP ($= \text{IEP}(\text{TiO}_2) - \text{IEP}(\text{TiO}_2, \text{modifiziert})$) in Abhängigkeit des MAA-Anteils der Polymeren graphisch dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß mit Ausnahme des K2056A, welches mit den statistischen Copolymeren modifiziert wurde, die Verschiebung des IEP zu niedrigeren pH-Werten der mit Polymer modifizierten Pigmente um so größer ist, je höher der MAA-Anteil im Polymeren ist. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits bei der Adsorption von Poly(acrylsäure) (PAA) auf Siliciumnitridpartikel [12], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ZrO_2 [29] sowie auf Titandioxid [102,103] gefunden. In allen diesen Fällen wird mit einer Zunahme der zugegebenen PAA-Menge zur Partikeldispersion eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes zu niedrigeren pH-Werten gefunden.

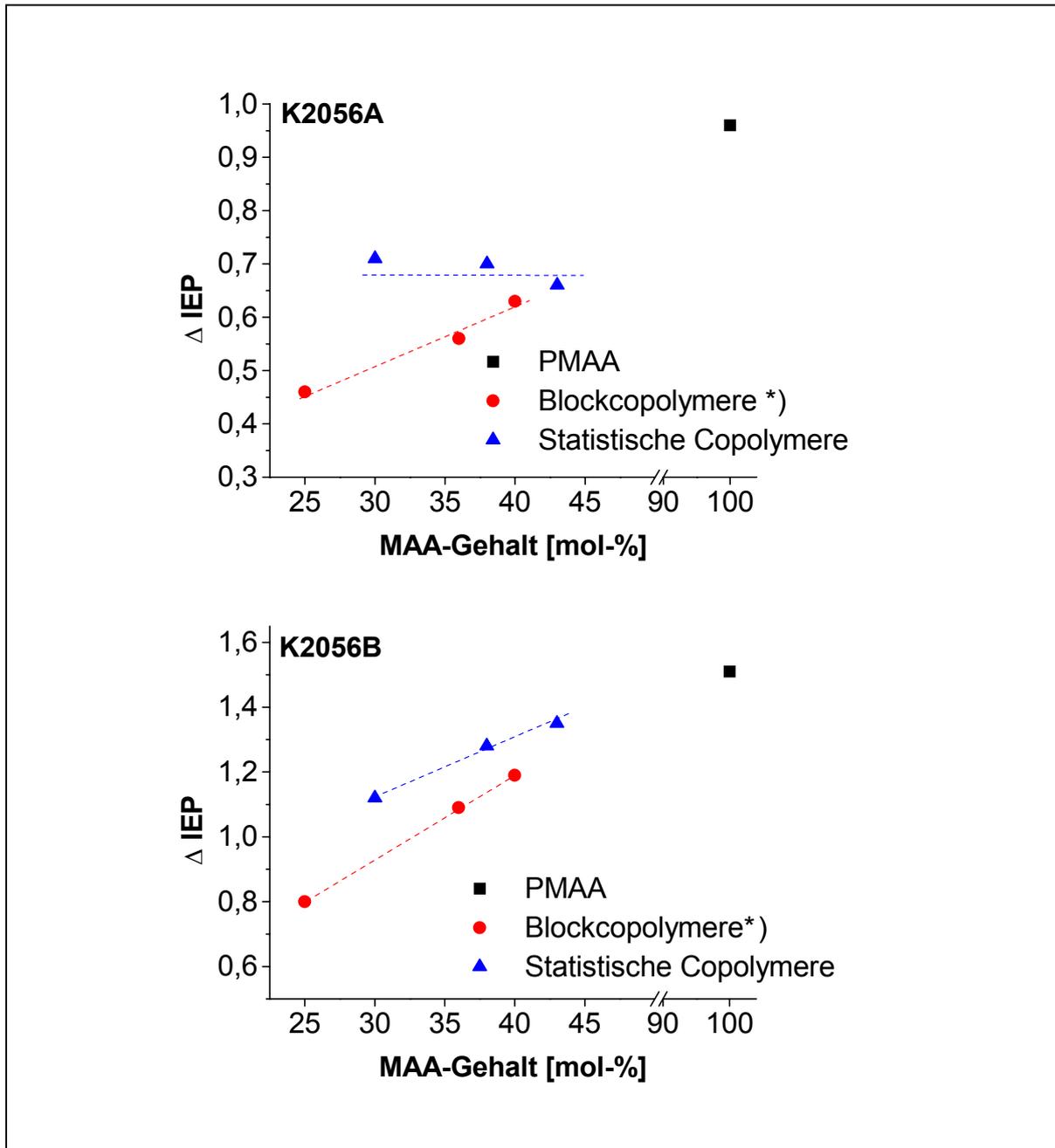


Abb.71: Verschiebung des isoelektrischen Punktes ΔIEP (= $IEP(TiO_2) - IEP(TiO_2, \text{modifiziert})$) von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol.-% TiO_2 , modifiziert mit 0,5 Gew.-% Polymer bezüglich TiO_2) in Abhängigkeit des MAA-Gehalts der Polymeren.

*) Das Block40 Copolymer wird in ungereinigter Form eingesetzt. Durch die noch enthaltenen PMAA-Homopolymeren besitzt das ungereinigte Polymer formal einen MAA-Anteil von 47 mol-%, was hier jedoch nicht berücksichtigt wird. Das Blockcopolymer selbst hat einen MAA-Anteil von 40 mol-% (vgl. Tab.23, Kapitel 6.1.2), wie dies in der Grafik eingezeichnet wurde.

Wie aus Abb.71 hervorgeht, ist für beide Pigmente die Verschiebung des IEP durch die Adsorption der statistischen Copolymeren größer als für die Blockcopolymeren. Dies zeigt an, daß nicht nur der Ladungszustand (MAA-Anteil) der Polymeren allein Einfluß auf die dynamische Mobilität der Partikel hat, sondern auch unterschiedliche sterische Effekte der beiden Copolymerarten. Worauf unterschiedliche sterische Effekte der beiden Copolymerarten beruhen und wie dies zu Unterschieden im Verlauf der dynamischen Mobilität führen kann, wird Kapitel 6.4.6.2 eingehend erläutert und diskutiert.

Zusammenfassend ergibt sich hier, daß durch Zusatz nur geringer Mengen an Polymer (0,5 Gew.-% bzgl. TiO_2) der isoelektrische Punkt der Titandioxiddispersionen geändert und somit bei pH-Werten, bei welchem die Dispersionen ohne Zusatz von Polymer bereits flockulieren, stabile Dispersionen erzeugt werden können.

Für das anorganisch modifizierte Pigment K2056B (Abb.70C und D) ist darüber hinaus der pH-Bereich, in welchem sich die dynamische Mobilität der Partikel mit dem pH-Wert ändert, für die polymermodifizierten Dispersionen kleiner als für das nicht mit Polymer belegte Pigment. Vor allem im Bereich von $\text{pH} = 8$ bis $6,5$ zeigen die mit Polymer modifizierten Dispersionen nur geringfügige Änderungen mit dem pH-Wert, während die dynamische Mobilität des reinen Pigmentes K2056B stark ansteigt. Dies bedeutet, daß in diesem pH-Wertbereich die Dispersionen des reinen Pigmentes bereits zu flockulieren beginnen, während die polymermodifizierten Dispersionen eine unveränderte Stabilität aufweisen. Für pH-Werte von weniger als 5 zeigen die dynamischen Mobilitäten des reinen Pigmentes K2056B und dessen polymermodifizierten Dispersionen die gleichen Verläufe.

Durch den Zusatz der Polymeren kann somit nicht nur der pH-Bereich geändert und festgelegt werden, bei welchem die Flockulation der Dispersionen erfolgt bzw. nicht erfolgt, sondern es können dadurch über einen größeren pH-Bereich stabile Dispersionen erhalten werden als für das reine Pigment. Die Anwendbarkeit eines einzigen Stabilisieradditives, oder einer Auswahl von Stabilisieradditiven, auf verschiedene Systembedingungen (hier pH-Wert) ist natürlich bei der Entwicklung von Stabilisieradditiven aus Zeit- und Kostengründen immer wünschenswert.

6.4.6 Thermodynamische Adsorptionsuntersuchungen mittels ESA

Um die Wechselwirkung der amphipolaren Copolymeren mit Titandioxidpartikeln thermodynamisch, d.h. in Abhängigkeit der zugesetzten Polymermenge, zu verfolgen, werden den wäßrigen Pigmentdispersionen (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) sukzessiv definierte Mengen an Polymer in Form von wäßrigen Lösungen bekannter Konzentration (ca. 0,1 g/ml) zutitriert und nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts (nach ca. 5 min, vgl. kinetische Adsorptionsuntersuchungen, Kapitel 6.4.4) die reduzierte dynamische Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ bei konstanter Wechselfrequenz (AcoustoSizer®I: 1,60 MHz, AcoustoSizer®II: 1,62 MHz) gemessen ($\mu_{D,0}$ = dynamische Mobilität der Partikel vor Zugabe von Polymer).

In Abb.72 ist der Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ in Abhängigkeit der Polymerkonzentration für alle Polymeren sowie beide Pigmente K2045A und K2056B graphisch dargestellt.

Die Änderung der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ in Abhängigkeit der zugesetzten Polymermenge wird im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit als „Quasi“-Adsorptionsisotherme aufgefaßt und interpretiert. Es sei darauf hingewiesen, daß in der Regel zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen die angegebenen Adsorptionsisothermen immer die adsorbierten Polymermengen Γ in Abhängigkeit der Polymerkonzentration im System beschreiben [37]. In der vorliegenden Arbeit werden die adsorbierten Mengen in Abhängigkeit der Polymerkonzentration nicht bestimmt, sondern wie oben beschrieben, wird der Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ in Abhängigkeit der Polymerkonzentration als Maß für die adsorbierte Polymermenge bestimmt, weshalb hier nicht von wahren Adsorptionsisothermen, sondern von „Quasi“-Adsorptionsisothermen gesprochen wird.

Daß die Auffassung bzw. Interpretation des Verlaufs der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration als „Quasi“-Adsorptionsisotherme zulässig ist, wurde bereits mehrfach bestätigt. So wurde bereits gezeigt, daß Änderungen des ESA-Signals, hervorgerufen durch die Adsorption von kationischen Polyelektrolyten auf SiO_2 -Partikel, den gleichen Verlauf zeigen wie Adsorptionsisothermen, bei welchen die adsorbierten Mengen mittels Sedimentvolumenmethode und

Viskositätsmessungen in Abhängigkeit der Polymerkonzentration bestimmt wurden [104]. Auch bei der Adsorption von Poly(acrylsäure) (PAA) auf Titandioxid wurden den mittels der Sedimentvolumenmethode bestimmten Adsorptionisothermen entsprechende Verläufe des Betrages der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration gefunden [33]. Korrelationen zwischen der elektro-phoretischen Mobilität von Titandioxidpartikeln bei der Adsorption von PAA und entsprechenden Adsorptionisothermen wurden bereits von Foissy et al. [30] und Huldén [105] beobachtet.

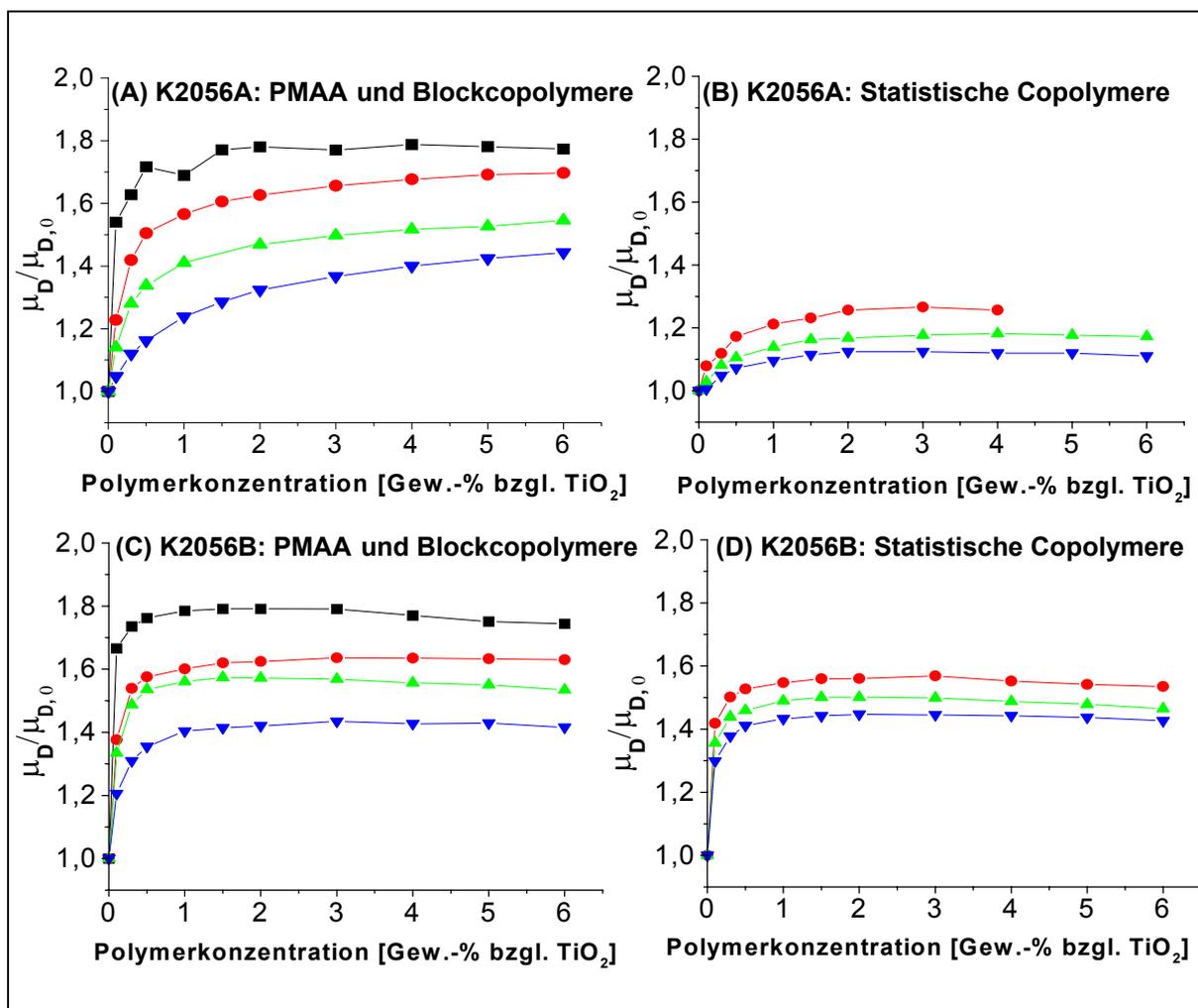


Abb.72: Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , pH = 8, 1 mS/cm) in Abhängigkeit der Polymerkonzentration.

(A) K2056A, PMAA und Blockcopolymerer: ■ PMAA ● Block40 ▲ Block36 ▼ Block25

(B) K2056A, statistische Copolymerer: ● Stat43 ▲ Stat38 ▼ Stat30

(C) K2056B, PMAA und Blockcopolymerer: ■ PMAA ● Block40 ▲ Block36 ▼ Block25

(D) K2056B, statistische Copolymerer: ● Stat43 ▲ Stat38 ▼ Stat30

6.4.6.1 Interpretation und Diskussion der „Quasi“-Adsorptionsisothermen im Hinblick auf die Copolymerzusammensetzung

Aus Abb.72 geht hervor, daß für alle Polymeren und beide Pigmente K2056A und B mit steigender Polymerkonzentration die reduzierte dynamische Mobilität ansteigt bis ein konstanter Plateauwertes erreicht wird.

Da die Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität auf der Adsorption von Polymer auf die Pigmentoberfläche beruhen, bedeutet das Erreichen eines Plateauwertes, daß keine weitere Adsorption von Polymer auf die Pigmentoberfläche mehr erfolgt und somit mit Erreichen des Plateauwertes die maximalen adsorbierten Mengen erreicht sind.

Wie bei einem pH-Wert von 8 die Adsorption von negativ geladenen Polymeren auf eine negativ geladene Oberfläche erfolgt, wurde bereits in Kapitel 6.4.4 erläutert. Bei negativer Nettoladung der Pigmente, verfügen diese noch über neutrale und positive Oberflächenstellen (TiOH , bzw. TiOH_2^+ , vgl. Gleichung (2), Kapitel 1.4.2.2), über welche die Adsorption von negativ geladenen Polymeren erfolgen kann. Durch die Adsorption der Polymeren auf die Pigmentoberfläche, wird dann die negative Nettoladung der Partikel erhöht bzw. wird zusätzliche negative Ladung auf die bereits negativ geladene Partikeloberfläche gebracht. Dies führt wie in Kapitel 6.4.4 bereits erläutert, zu einem Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ (Abnahme der (negativen) dynamischen Mobilität μ_D), wie dies in Abb.72 beobachtet wird.

Wie aus Abb.72 hervorgeht, ist der beobachtete Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität für beide Pigmente und alle Copolymeren um so größer, je höher der MAA-Anteil im Copolymeren ist, wie dies bereits bei den kinetischen Adsorptionsuntersuchungen gefunden wurde (Abb.69, Kapitel 6.4.4). Da der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität durch das Aufbringen von zusätzlicher Ladung auf die Pigmentoberfläche beruht, ist dieser um so größer je mehr Ladung mit einem Polymer auf die Oberfläche gelangt. Je größer der MAA-Gehalt, sprich der Anteil an negativen Carboxylatgruppen im Copolymeren ist, um so größer ist daher der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität (vgl. Abb.69, Kapitel 6.4.4).

Daß die Polymeren, welche einen niedrigeren MAA-Anteil aufweisen, geringere Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität hervorrufen, könnte außerdem dar

auf beruhen, daß mit einem steigenden Anteil von MMA in den statistischen Copolymeren bzw. mit steigendem Anteil von ^tBuMA im Ankerblock der Blockcopolymeren, die Oberflächenladung der Pigmente stärker abgeschirmt wird. In Abb.73 ist schematisch dargestellt, wie man sich eine zunehmende Abschirmung der Ladung durch den zunehmenden Anteil von nicht-ionischen Segmenten vorstellen kann.

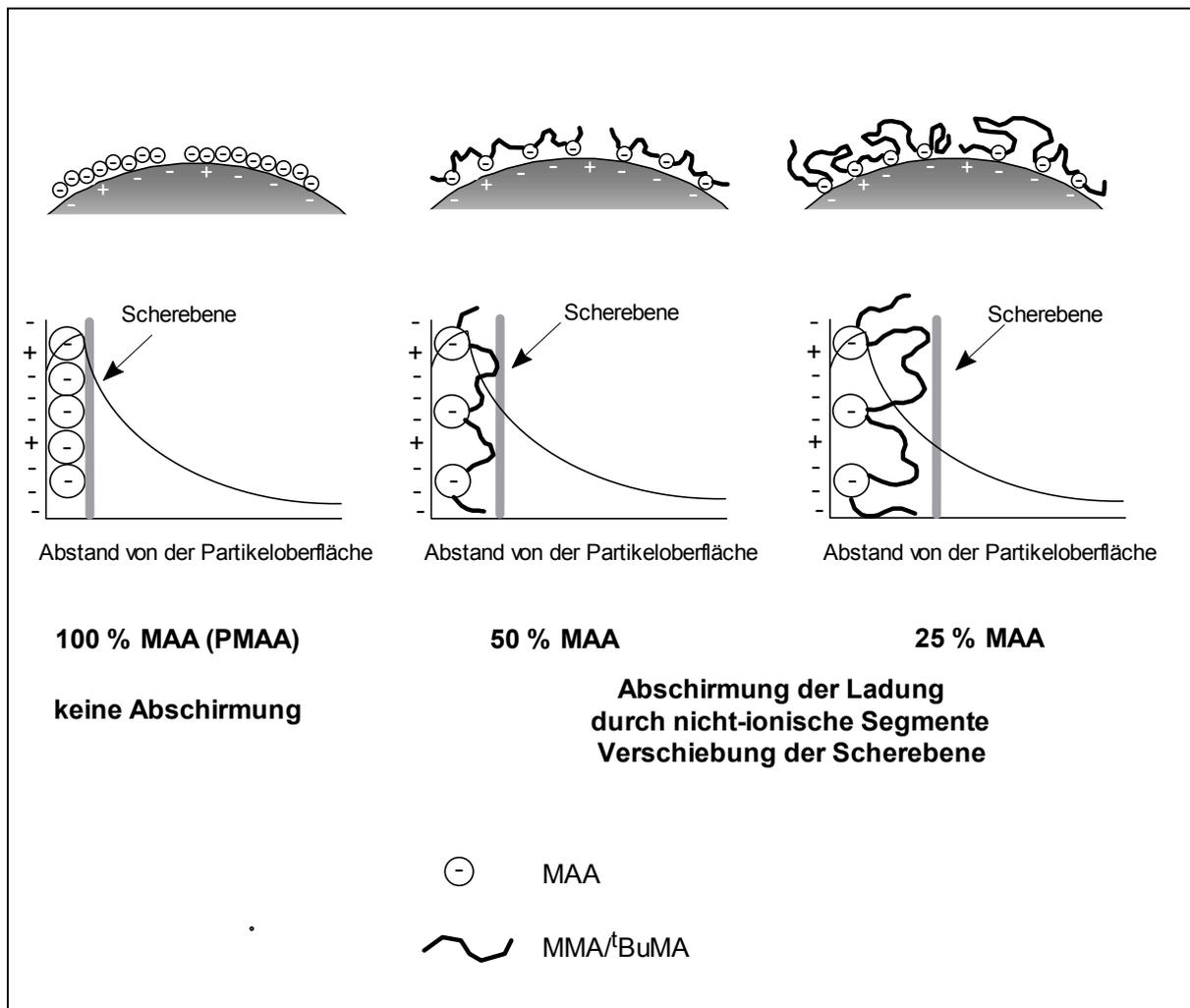


Abb.73: Schematische Darstellung der Polymerkonformationen auf der Pigmentoberfläche von Copolyelektrolyten mit unterschiedlichen MAA-Anteilen und resultierende Abschirmung der Oberflächenladung (Verschiebung der Scherebene zu größeren Abständen).

Wird von einem MAA-Anteil von 100% (PMAA) ausgegangen, ist die auf dem Pigment befindliche Ladung völlig unabgeschirmt. Mit zunehmendem Anteil bzw. räumlicher Ausdehnung der nicht-ionischen unpolaren Strukturelemente (MMA^tBuMA) wird die Oberflächenladung und auch die durch die Carboxylatgruppen zusätzlich aufgebraachte Ladung immer mehr abgeschirmt, d.h. die nach außen wirksame effektive

Ladung ist geringer. Wie in Kapitel 1.3 erläutert wurde, ist das Zetapotential (als Maß für die Oberflächenladung der Partikel) das Potential, daß sich an der Scherebene ergibt. Wird diese zu größeren Abständen hin verschoben, resultiert ein niedrigeres (weniger negatives) Zetapotential, d.h. die Oberflächenladung wird abgeschirmt (s. Abb.73). Aufgrund der größeren Abschirmung der Ladung (weitere Verschiebung der Scherebene nach außen) nimmt die dynamische Mobilität μ_D mit steigendem Anteil an unpolaren Strukturelemente (MMA^tBuMA) der Copolymeren nicht so stark ab und damit ist der Anstieg reduzierten dynamischen Mobilität geringer (vgl. auch Kapitel 6.4.2).

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß anscheinend die Abschirmung der Oberflächenladung der Pigmentpartikel durch die unpolaren, nicht-ionischen Strukturelemente der Copolymeren nur einen untergeordneten Einfluß auf die reduzierte dynamische Mobilität hat. Würde die Abschirmung der Oberflächenladung durch die unpolaren Strukturelemente über die Erhöhung der Oberflächenladung durch die Polymeradsorption dominieren, so würde ein Abfall der reduzierten dynamischen Mobilität resultieren, wie dies bereits bei der Adsorption von nicht-ionische Polymeren [81,94,99] und Poly(styrol)-block-Poly(acrylsäure) [33-35] mit geringem Poly(acrylsäure)-Anteil auf Titandioxid beobachtet wurde. Da hier jedoch für alle Copolymeren ein kontinuierlicher Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität mit der Polymerkonzentration beobachtet wird, wird davon ausgegangen, daß die durch Polymeradsorption aufgebrauchte zusätzliche Ladung einen größeren Einfluß auf die reduzierte dynamische Mobilität hat als eine mögliche Abschirmung der Oberflächenladung durch die unpolaren, nicht-ionischen Strukturelemente (s. auch Kapitel 6.4.6.2).

Zusammenfassend wird hier festgehalten, daß für die Polymeren mit einem geringeren Anteil an MAA der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität geringer ist. Dies beruht darauf, daß bei einer geringeren Anzahl von Carboxylatgruppen im Polymeren, weniger Ladung auf die Pigmentoberfläche gebracht wird als mit Copolymeren mit hohem MAA-Gehalt. Gleichzeitig wird mit einem größeren Anteil und daraus resultierender größerer räumlicher Ausdehnung der unpolaren, nicht-ionischen Strukturelemente die Ladung stärker abgeschirmt, wobei dieser Effekt nur eine untergeordnete Rolle spielt.

6.4.6.2 Interpretation und Diskussion der „Quasi“-Adsorptionsisothermen im Hinblick auf die Molekülarchitektur

Bei Vergleich des Verlaufs der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration für die Blockcopolymeren (Abb.72(A) und (C)) mit dem für die statistischen Copolymeren (Abb.72(B) und (D)) wird gefunden, daß sich für die Blockcopolymeren größere Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität ergeben als für die statistischen Copolymeren. Dies wird auf deren unterschiedliche Molekülarchitektur und damit verbundene unterschiedliche Konformationen auf der Pigmentoberfläche zurückgeführt.

Wenn Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität allein durch die Anhäufung von Ladung auf die Pigmentoberfläche beruhen, so können für Blockcopolymeren und statistische Copolymeren mit vergleichbarem Carboxylgruppengehalt gleiche Effekte erwartet werden. Dies jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die adsorbierten Mengen gleich groß sind und eine Abschirmung von Ladung durch die nicht-ionischen Segmente (vgl. Kapitel 6.4.6.1) in gleicher Weise erfolgt. Da zwischen Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren bei vergleichbarem MAA-Gehalt unterschiedliche Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet werden, muß dies auf unterschiedlichen adsorbierten Polymermengen und/oder einer unterschiedlichen Abschirmung der Ladung beruhen, was im folgenden diskutiert wird.

Wie in Kapitel 6.3.2 gezeigt wurde, adsorbieren sich die amphipolaren Copolymeren mit den Methacrylsäure-Segmenten auf die Pigmentoberfläche, während für die Methylmethacrylat-Segmente keine Wechselwirkung mit der Pigmentoberfläche festgestellt wurde. Die hydrophoben MMA-Segmente zeigen zwar keine Wechselwirkung mit der Pigmentoberfläche, haben jedoch aufgrund ihrer Unlöslichkeit im wäßrigen Medium auch kein Bestreben, sich nach außen in die Lösung zu orientieren und liegen in kollabierter Form vor. Für die MMA-Segmente/Blöcke sind verschiedene Anordnungen denkbar, wie dies in Abb.74 dargestellt ist. Entweder ordnen sich die MMA-Segmente/Blöcke auf der MAA-Schicht an (Abb.74(A) und (B)) oder die MMA-Segmente ordnen sich auf der Pigmentoberfläche an (Abb.74(C) und (D)), obwohl eine Wechselwirkung zwischen den MMA-Einheiten und der Pigmentoberfläche nicht festgestellt wurde (vgl. Kapitel 6.3.2).

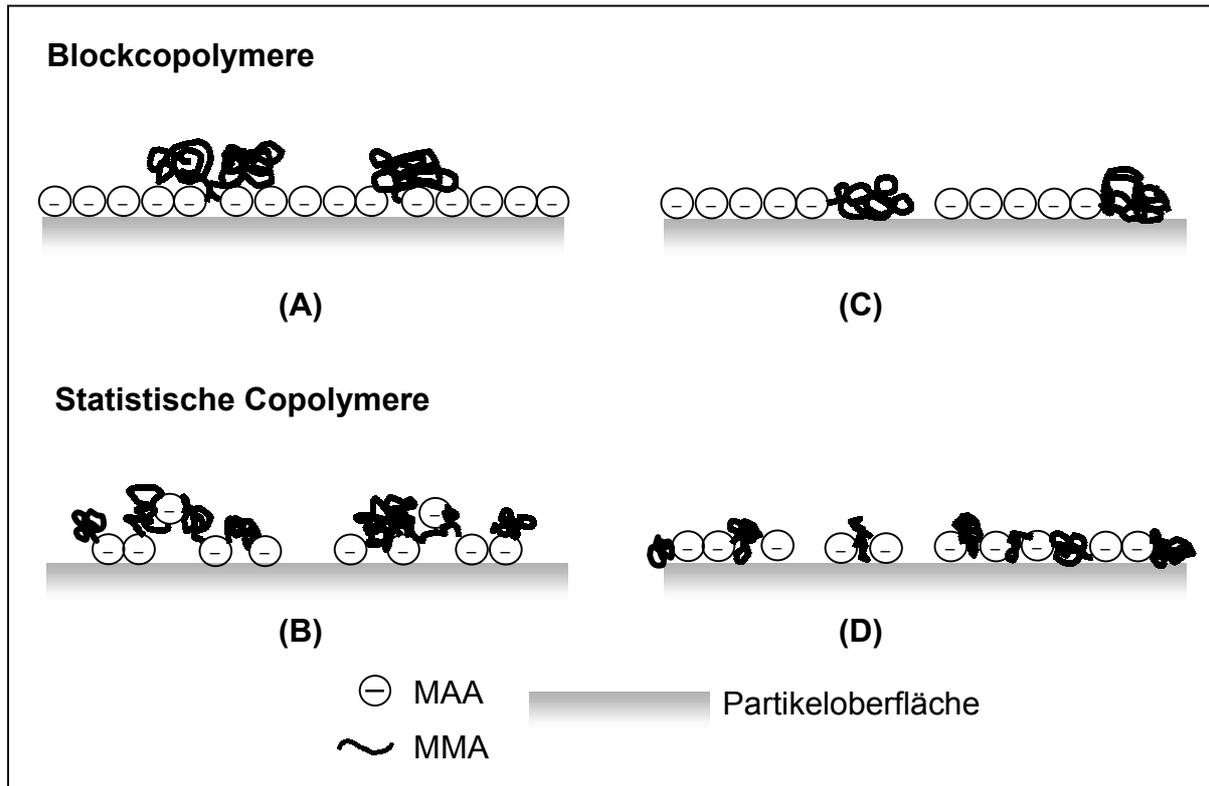


Abb.74: Schematische Darstellung der Konformation von Zweiblockcopolymeren und ((A) und (C)) sowie statistischen Copolymeren ((B) und (D)) auf der Pigmento-oberfläche bei unterschiedlicher Anordnung der hydrophoben MMA-Einheiten.

Wird von der letzteren Möglichkeit ausgegangen, so geht aus Abb.70 hervor, daß bei einer Anordnung der MMA-Segmente auf der Pigmento-oberfläche (Abb.70(C) und (D)) für beide Copolymer-typen eine Konformation der Polymeren resultiert, bei welcher alle Ankergruppen (Carboxylatgruppen) auf die Pigmento-oberfläche gelangen und somit die gesamte Ladung der Polymeren. Dies würde bedeuten, daß der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität für Blockcopolymer-e und statistische Copolymer-e mit vergleichbarem MAA-Gehalt gleich groß wäre, was den gemachten Beob-achtungen (Abb.72) jedoch widerspricht.

Wahrscheinlicher ist daher, daß sich die MMA-Segmente nicht auf der Pigmento-oberfläche anordnen, sondern sich über einer von PMAA-Pigment-Wechselwirkungen dominierten Schicht, der Matrix zugewandt, befinden (Abb.74(A) und (B)). Die Abfol-ge der MAA- und MMA-Einheiten in den statistischen Copolymeren kann hier dazu führen, daß nicht alle verfügbaren Ladungen (MAA-Ankergruppen) auf die Pigmento-oberfläche gelangen, wie dies in (Abb.74(B) angedeutet ist. Befindet sich z.B. eine Carboxylatgruppe (MAA-Einheit) in einer längeren Sequenz von MMA-Einheiten, könnte diese durch die MMA-Einheiten, wenn diese kein Bestreben haben, sich auf

die Pigmentoberfläche anzuordnen (oder zu adsorbieren), „zurückgehalten“ werden. Dies führt dann zu der gemachten Beobachtung, daß bei vergleichbarem MAA-Gehalt von Block- und statistischen Copolymeren, im Falle der statistischen Copolymeren die dynamische Mobilität weniger stark absinkt (die reduzierte dynamische Mobilität weniger stark ansteigt), da hier weniger elektrostatisch wirksame Ladung auf die Pigmentoberfläche gelangt.

Des Weiteren kann, wie dies in Kapitel 1.4.2.1 bereits erläutert wurde, bei der Adsorption von amphipolaren Copolymeren in selektiven Lösungsmitteln (hier Wasser) - wenn der lösliche Teil (hier MAA) bevorzugt adsorbiert wird - die Bildung von Bilayern erfolgen. Während die löslichen MAA-Einheiten adsorbiert werden, könnten sich vor allem im Falle der Blockcopolymeren die hydrophoben MMA-Segmente zusammenlagern und so eine zweite Adsorptionsschicht aufgebaut werden, wie dies in Abb.75 dargestellt ist (vgl. auch Abb.3, Kapitel 1.4.2.1).

So wurde bereits die Polymer/Pigment-Wechselwirkung von Poly(styrol)-block-Poly(acrylsäure) Blockcopolymeren an wäßrigen Titandioxid-Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 (IEP = 5,2); pH = 9; 0,5 mS/cm) mittels ESA untersucht [33-35]. Hier wurde ein vom Gesamtmolekulargewicht und vom PAA-Anteil der untersuchten Poly(styrol)-block-Poly(acrylsäure) Blockcopolymeren abhängiger Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität als Funktion der Polymerkonzentration gefunden.

Für Blockcopolymeren mit einem Gesamtmolekulargewicht von mehr als 5000 g/mol (61 mol-% AA) wurde mit steigender Polymerkonzentration zunächst eine Abnahme der reduzierten dynamischen Mobilität und nach Durchlaufen eines Minimums (0,15 Gew.-% Polymer bzgl. TiO_2) ein Wiederanstieg der reduzierten dynamischen Mobilität bis zum Erreichen eines Plateauwertes beobachtet. Der anfängliche Abfall der reduzierten dynamischen Mobilität wird dabei auf eine Abschirmung der Pigment-Oberflächenladung durch die Poly(styrol)-Blöcke der Blockcopolymeren zurückgeführt, welche die durch die Polymeradsorption bedingte Erhöhung der Oberflächenladung überwiegt. Der Wiederanstieg der reduzierten dynamischen Mobilität nach Durchlaufen des Minimums wird auf die Ausbildung von Überstrukturen (Bilayern und/oder Oberflächenmicellen) zurückgeführt, bei denen die Poly(acrylsäure)-Segmente nach außen gerichtet sind und somit die elektrostatisch wirksame Oberflächenladung wieder erhöht wird.

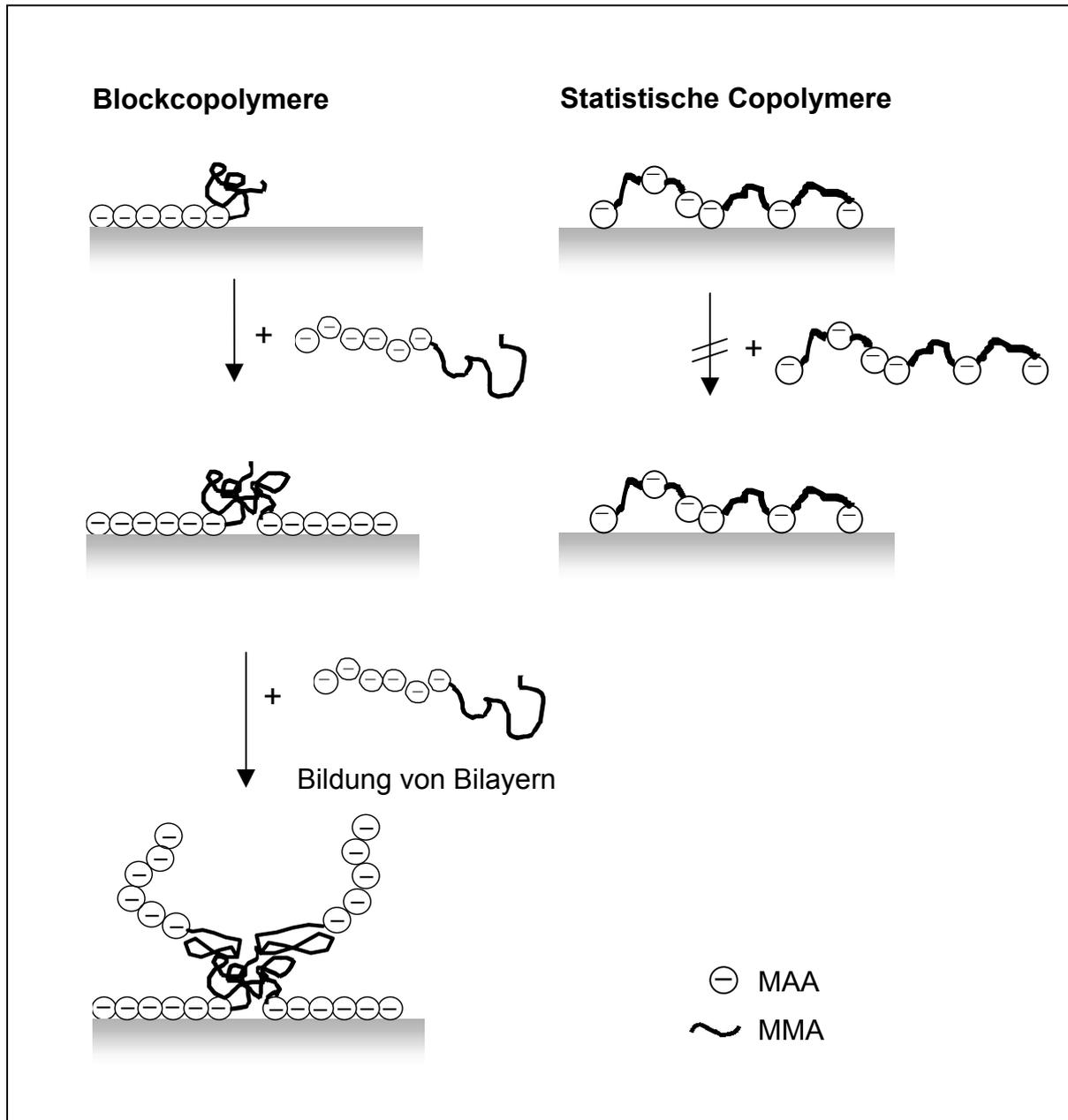


Abb.75: Schematische Darstellung der Konformation von Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren auf der Pigmentoberfläche und daraus resultierende unterschiedliche adsorbierte Mengen.

Für Poly(styrol)-block-Poly(acrylsäure) Copolymeren mit nicht so hohem Molekulargewicht ($M_n < 4000$) und vergleichsweise hohen PAA-Anteil (62 mol-%) tritt dieser abschirmende Effekt der Poly(styrol)-Blöcke nicht auf und es wird - wie in der vorliegenden Arbeit - mit steigender Polymerkonzentration ein kontinuierlicher Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet. Dieses Resultat wird darauf zurückgeführt, daß die durch die Polymeradsorption bedingte Erhöhung der Oberflächenladung über die mögliche Ladungsabschirmung durch die Poly(styrol)-Blöcke domi-

niert. Ob auch für Poly(styrol)-block-Poly(acrylsäure) Blockcopolymeren mit niedrigerem Molekulargewicht ($M_n < 4000$) eine Polymerdoppelschicht bei höheren Konzentrationen gebildet wird, oder ob elektrostatische Abstoßungskräfte eine weitere Anlagerung der Polymeren verhindern, konnte in den zitierten Arbeiten [33-35] nicht geklärt werden.

Gleiches gilt für die Resultate der vorliegenden Arbeit. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, sind die ladungsabschirmenden Effekte der unpolaren MMA^tBuMA-Segmente der Copolymeren vermutlich geringer als die Effekte, die durch die Anhäufung von zusätzlicher Ladung durch die MAA-Segmente auf die Partikeloberfläche verursacht werden. Ob der im Vergleich zu den statistischen Copolymeren größere Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität mit steigender Polymerkonzentration im Falle der Blockcopolymeren auf der Bildung einer Polymerdoppelschicht beruht, konnte nicht geklärt werden. Allerdings könnte die Ausbildung einer Polymerdoppelschicht zu größeren adsorbierten Mengen (Anhäufung von mehr elektrostatisch wirksamer Ladung auf die Pigmentoberfläche) im Vergleich zu den statistischen Copolymeren führen und damit zu einem größeren Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität.

Es wurde zwar nicht nachgewiesen, es muß jedoch immer berücksichtigt werden, daß Unterschiede im Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration zwischen Block- und statistischen Copolymeren auch darauf beruhen könnten, daß z.B. im Falle der Blockcopolymeren ganze Micellen adsorbiert werden (die bei den ESA-Messungen eingesetzten Polymerkonzentrationen liegen oberhalb der CMC der Blockcopolymeren), während im Falle der statistischen Copolymeren nur Einzelketten adsorbiert werden¹⁶. Im Allgemeinen wird zwar davon ausgegangen, daß die Polymeradsorption über Unimeren erfolgt, welche vom Unimer \leftrightarrow Micelle-Gleichgewicht geliefert werden [8,80]. Dies konnte jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden. D.h., daß durch die Adsorption von ganzen Micellen im Falle der Blockcopolymeren größere adsorbierte Mengen und damit auch ein vergleichsweise größerer Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität erreicht werden kann.

Wird davon ausgegangen, daß sich sowohl die statistischen als auch die Blockcopolymeren in einer Monoschicht auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, so kann der im

¹⁶ Die eingesetzten statistischen Copolymeren zeigten keine ausgeprägte CMC (vgl. Kapitel 5.4).

Vergleich zu den statistischen Copolymeren höhere Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität im Falle der Blockcopolymeren darauf zurückgeführt werden, daß für die Blockcopolymeren eine dichtere Belegung der Pigmentoberfläche mit den Polymeren (Monoschicht) möglich ist als für die statistischen Copolymeren. Denn wird davon ausgegangen, daß sich die amphipolaren Copolymeren mit den MAA-Einheiten adsorbieren, während die MMA-Einheiten sich nicht auf die Pigmentoberfläche orientieren, wie dies in Abb.74 schematisch dargestellt ist, führt dies im Falle der statistischen Copolymeren zu einer weniger dichten Packung der Molekülketten und damit zu einer geringeren adsorbierten Masse im Vergleich zur Adsorption von Blockcopolymeren, da die statistischen Copolymeren über ihre gesamte Kettenlänge verteilt Ankergruppen aufweisen (s. Abb. 74).

Da auch bei einer Monolagen-Adsorption im Falle der Blockcopolymeren demnach größere Mengen an Polymer und damit Ladung auf die Pigmentoberfläche gebracht werden kann, ist der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität für diese größer als für die statistischen Copolymeren.

Wie in Kapitel 6.4.6.1 und oben bereits erläutert, können die beobachteten Unterschiede im Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität nicht nur auf unterschiedlichen Ladungsmengen (adsorbierte Mengen), die durch die Polymeren auf die Pigmentoberfläche gebracht werden, beruhen, sondern auch auf sterischen Effekten bzw. einer Abschirmung der Oberflächenladung durch die nicht-ionischen Polymersegmente (vgl. Abb.73, Kapitel 6.4.6.1). Obwohl die nicht ionischen MMA-Blöcke/Segmente in den untersuchten Copolymeren kleine Polymerisationsgrade aufweisen (s. Tab.23, Kapitel 6.1.2) und jene aufgrund der Unlöslichkeit von PMMA im wäßrigen Medium in kollabierter Form vorliegen, weisen die PMMA-Blöcke in den Blockcopolymeren größere Dimensionen auf als die MMA Segemnte in den statistischen Copolymeren, wie dies in Abb.76 schematisch dargestellt ist.

Wie aus Abb.76 hervorgeht ist die räumliche Ausdehnung der PMMA-Blöcke in den Blockcopolymeren größer als die der MMA-Segmente in den statistischen Copolymeren. Bei einer größeren räumlichen Ausdehnung der nicht-ionischen Strukturelemente, könnte dies zu einer effektiveren Abschirmung der Oberflächenladung der Pigmente führen. Somit könnten bei einem signifikanten Einfluß der Ladungsabschirmung durch die unpolaren, nicht-ionischen Strukturelemente auf die reduzierte dynamische Mobilität für die Blockcopolymeren geringere Änderungen der reduzier

ten dynamischen Mobilität oder sogar ein Abfall der reduzierten dynamischen Mobilität erwartet werden, wie dies bereits für Poly(styrol-block-acrylsäure) Blockcopolymer beobachtet wurde [33-35].

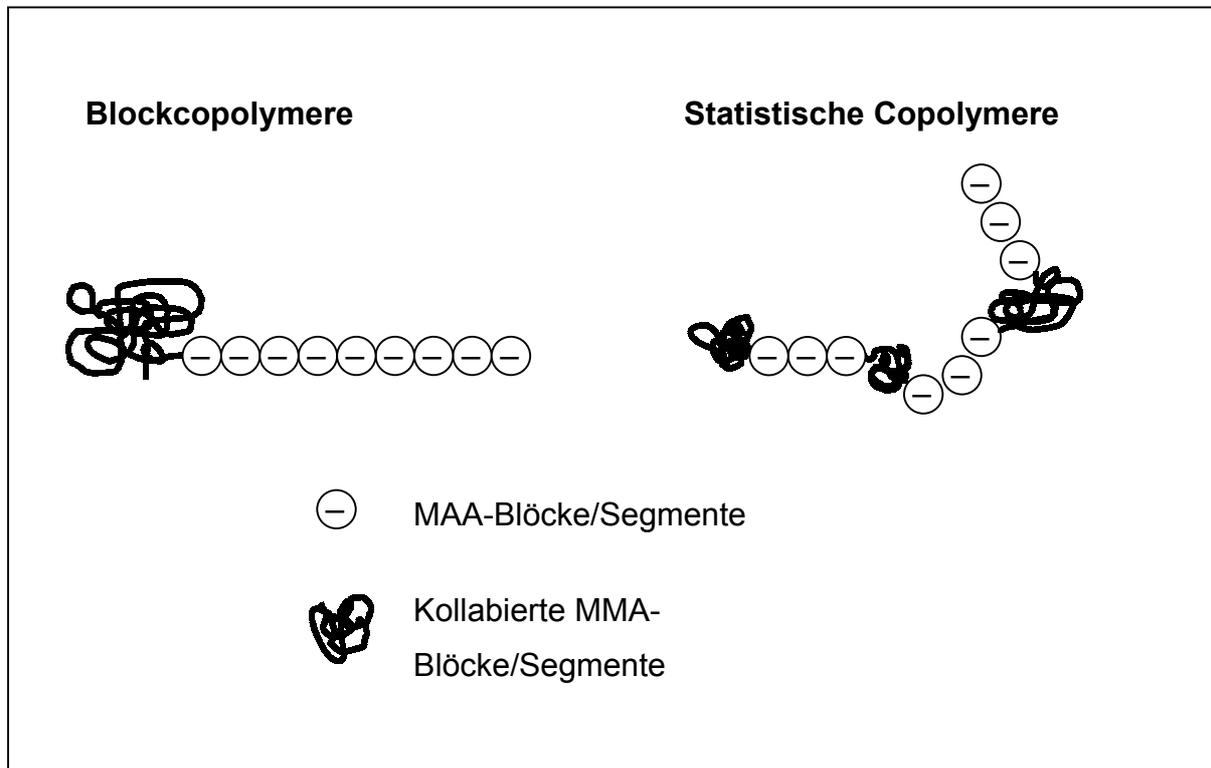


Abb.76: Schematische Darstellung der unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung von PMMA-Blöcken/Segmenten (kollabiert) in Block- und statistischen Copolymeren.

Wie in Kapitel 6.4.6.1 bereits erörtert wurde, werden sterische (ladungsabschirmende) Effekte auf die reduzierte dynamische Mobilität von der Ladungserhöhung durch die Polymeradsorption jedoch hier dominiert, d.h, daß sterische Effekte keinen signifikanten Einfluß auf die reduzierte dynamische Mobilität haben. Anhand der vorliegenden Daten kann daher nicht beurteilt werden, inwiefern die unterschiedliche räumliche Anordnung und Ausdehnung der unpolaren, nicht-ionischen MMA-Blöcke/Segmente in den beiden Copolymerarten zu unterschiedlichen sterischen (ladungsabschirmenden Effekten) führt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Unterschiede im Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration zwischen Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren auch auf deren unterschiedlicher Molekülarchitektur beruhen.

Die Copolymeren adsorbieren sich mit ihren MAA-Segmenten auf die Pigmentoberfläche, während sich die hydrophoben MMA-Einheiten wahrscheinlich nicht auf der Pigmentoberfläche anordnen. Dies kann im Falle der statistischen Copolymeren dazu führen, daß nicht die gesamte zur Verfügung stehende Ladung des Polymeren direkt auf die Pigmentoberfläche gelangt und somit der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität geringer ist als für die Blockcopolymeren mit vergleichbarem MAA-Anteil.

Des weiteren können unterschiedlich große adsorbierte Mengen für die beiden Copolymerentypen zu Unterschieden im Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität führen.

Wird davon ausgegangen, daß sich im Falle der Blockcopolymeren eine Polymer-Doppelschicht ausbildet, während die statistischen Copolymeren sich nur in einer Monoschicht adsorbieren, so können die durch die Ausbildung der Doppelschicht bedingten größeren adsorbierten Mengen zu einem größeren Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität führen. Gleiches gilt, wenn im Falle der Blockcopolymeren ganze Micellen adsorbiert werden. In der vorliegenden Arbeit konnte anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht geklärt werden, ob es zur Ausbildung von Polymerdoppelschichten und/oder zur Adsorption von ganzen Micellen kommt.

Wird von einer Monoschicht der Polymeren auf die Pigmentoberfläche ausgegangen, so ist für die statistischen Copolymeren aufgrund der Verteilung von Ankergruppen entlang der gesamten Polymerkette eine weniger dichte Belegung der Pigmentoberfläche möglich und es resultieren geringere adsorbierte Mengen und damit wiederum ein geringerer Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität als für die Blockcopolymeren.

Neben der Ladung (Polymermenge), welche mit den Polymeren auf die Pigmentoberfläche gelangt, können unterschiedliche sterische (ladungsabschirmende) Effekte beider Copolymerentypen zu Unterschieden im Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität führen. Anhand der vorliegenden Daten kann jedoch nicht beurteilt werden, inwiefern eine unterschiedliche räumliche Anordnung und Ausdehnung der unpolaren, nicht-ionischen MMA-Blöcke/Segmente in den beiden Copolymerentypen zu unter

schielichen sterischen (ladungsabschirmenden Effekten) führt, da sterische Effekte von der Erhöhung der Oberflächenladung durch die Polymeradsorption dominiert werden.

6.4.6.3 Interpretation und Diskussion der „Quasi“-Adsorptionsisothermen in Hinblick auf unterschiedliche Pigmentoberflächen

Beim Vergleich der „Quasi“-Adsorptionsisothermen der beiden Pigmente K2056A (Abb.72(A) und (B)) und K2056B (Abb.72(C) und (D)) wird deutlich, daß für die Blockcopolymeren annähernd gleich große Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet werden, während für die statistischen Copolymeren bei der Wechselwirkung mit Pigment K2056B größere Effekte beobachtet werden als bei der Adsorption der statistischen Copolymeren auf Pigment K2056A. Die Unterschiede in den Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität zwischen Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren sind für Pigment K2056B nicht so stark ausgeprägt wie für Pigment K2056A.

Dieser Befund konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Da die dynamische Mobilität der Pigmentpartikel nicht allein durch die Oberflächenladung (Zetapotential) der Partikel, sondern auch von anderen Faktoren, wie der Partikelgröße, Viskosität sowie der Partikel- und Matrixdichte (vgl. Kapitel 6.4.3), bestimmt wird, könnten die unterschiedlich großen Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität der beiden Pigmente auch darauf beruhen, daß diese Faktoren unterschiedlich großen Einfluß auf die dynamischen Mobilitäten der beiden Pigmentsorten haben.

Im Allgemeinen wird zwar davon ausgegangen daß der Einfluß dieser Faktoren, insbesondere auch Änderungen dieser Parameter durch die Polymerzugabe/-adsorption einen nur vernachlässigbaren Einfluß auf die dynamische Mobilität der Partikel hat [32,33 ,81], doch wird berücksichtigt, daß beide Pigmente beim hier gegebenen pH Wert von 8 unterschiedliche Zetapotentiale (vgl. Abb.61, Kapitel 6.2) aufweisen, so wird erwartet, daß für beide Pigmente unterschiedliche dynamische Mobilitäten gefunden werden. Wie in Kapitel 6.4.3 bereits erwähnt, weisen beide Pigmente beim hier gegeben pH-Wert von 8 jedoch eine vergleichbare dynamische Mobilität auf ($\mu_{D,0} = (-2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}$ für Pigment K2056A und $\mu_{D,0} = (-2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V s}$ für Pigment K2056B). Dies läßt vermuten, daß bei der Interpretation der Mobilitätsdaten immer berücksichtigt werden muß, daß die dynamische Mobilität und deren

Änderungen nicht allein durch die Oberflächenladung (Zetapotential) der Pigmentpartikel bzw. Änderungen des Zetapotentials durch die Polymeradsorption bestimmt werden. Ob und inwiefern andere Parameter zu den beobachteten Unterschieden der Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität zwischen den beiden Pigmenten K2056A und B führen können, bleibt jedoch ungeklärt.

6.4.6.4 Bestimmung von Sättigungskonzentrationen

Als Sättigungskonzentration C_S wird diejenige Polymerkonzentration bezeichnet, ab welcher keine Änderung der reduzierten dynamischen Mobilität mehr mit Zugabe von Polymer erfolgt (Erreichen des Plateauwertes) (Abb.72). Da bei Erreichen des Plateauwertes, keine weitere Polymeradsorption mehr erfolgt, entspricht diese Sättigungskonzentration der maximal adsorbierten Menge (in Gew.-% bzgl. TiO_2) (vgl. Kapitel 6.4.6.1). Die Sättigungskonzentrationen C_S werden durch Anlegen von Tangenten an den Anfangsverlauf (Anfangssteigung) der der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration (Abb.72) und deren Schnitt mit der dem Plateauwert entsprechenden Geraden bestimmt. Der Abszissenwert dieses Schnittpunktes wird dann als Sättigungskonzentration C_S (s. Abb.77) bezeichnet. In Tab.24 sind die so bestimmten Sättigungskonzentrationen angegeben. In Abb.78 sind die Sättigungskonzentrationen der Copolymeren in Abhängigkeit des Methacrylsäureanteils graphisch dargestellt.

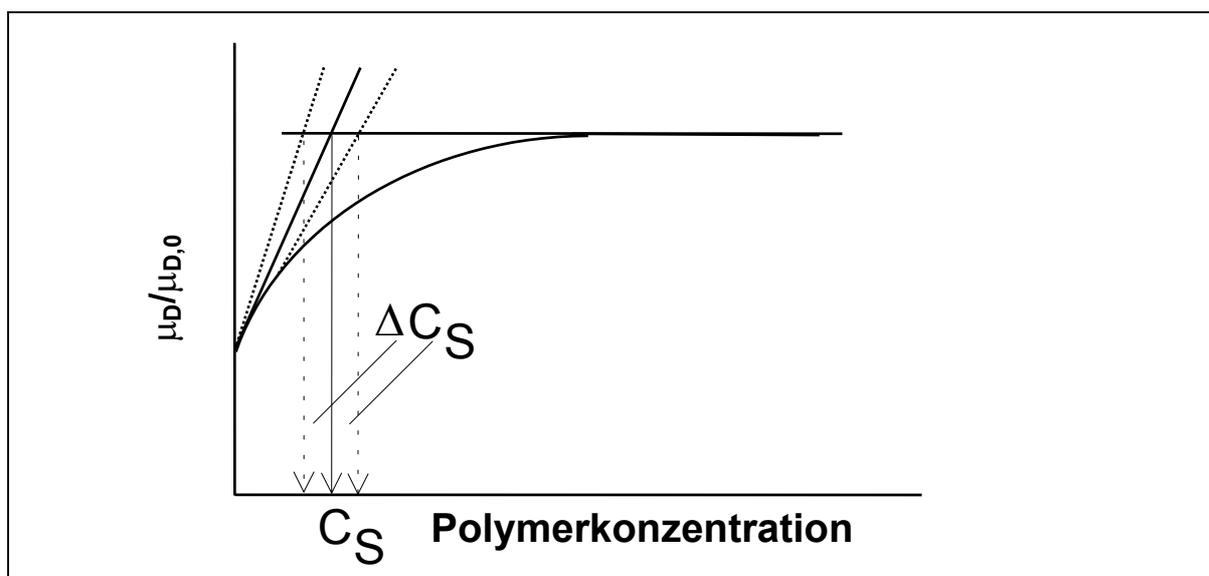


Abb.77: Schematische Darstellung zur graphischen Bestimmung der Sättigungskonzentrationen C_S aus „Quasi“-Adsorptionsisothermen.

Tab.24: Sättigungskonzentrationen C_S der untersuchten Polymere auf TiO_2 -Pigmente K2056A und K2056B.

Polymer	K2056A			K2056B		
	C_S [Gew.-%]	C_S [mg/g]	C_S [g/l]	C_S [Gew.-%]	C_S [mg/g]	C_S [g/l]
PMAA	0,11	1,1	0,045	0,09	0,9	0,037
Block40	0,41	4,1	0,169	0,19	1,9	0,078
Block36	0,51	5,1	0,210	0,28	2,8	0,115
Block25	1,02	10,2	0,418	0,43	4,3	0,177
Stat43	0,23	2,3	0,095	0,08	0,8	0,033
Stat38	0,55	5,5	0,227	0,12	1,2	0,049
Stat30	0,65	6,5	0,268	0,16	1,6	0,066

Da sich je nach Steigung der angelegten Tangenten an den Anfangsverlauf der „Quasi“-Adsorptionsisothermen Abweichungen für die bestimmten Sättigungskonzentrationen von bis zu $\Delta C_S = \pm 0,15$ Gew.-% ergeben (s. Abb.77), sind die in Tab.24 angegebenen Sättigungskonzentrationen mit einem relativen Fehler von bis 65% behaftet. Dabei ist die Ungenauigkeit der graphischen Bestimmung um so größer, je flacher der Anfangsanstieg der „Quasi“-Adsorptionsisothermen (s. Abb.72) ist.

Wie aus Abb.78 hervorgeht, ist bei der Adsorption der Polymeren auf beide Pigmente K2056A und B die Sättigungskonzentration um so geringer, je höher der Anteil an MAA im Polymeren ist. Dies beruht darauf, daß mit fortschreitender Adsorption der Polymeren auf die Pigmentoberfläche die Oberflächenladung des Pigmentes erhöht wird, so daß die elektrostatische Abstoßung zwischen Pigment bzw. bereits auf der Pigmentoberfläche befindlichem Polymer und nachfolgendem Polymeren immer größer wird und damit eine weitere Adsorption gehindert ist. Die elektrostatische Abstoßung zwischen bereits auf der Pigmentoberfläche befindlichem Polymer und nachfolgendem Polymer ist dabei naturgemäß um so größer, je höher der Anteil an Carboxylatgruppen (MMA-Anteil) der Copolymeren ist. Daher werden mit steigendem MAA-Anteil der Copolymeren aufgrund der größeren elektrostatischen Abstoßung geringere adsorbierte Mengen (Sättigungskonzentrationen) erreicht.

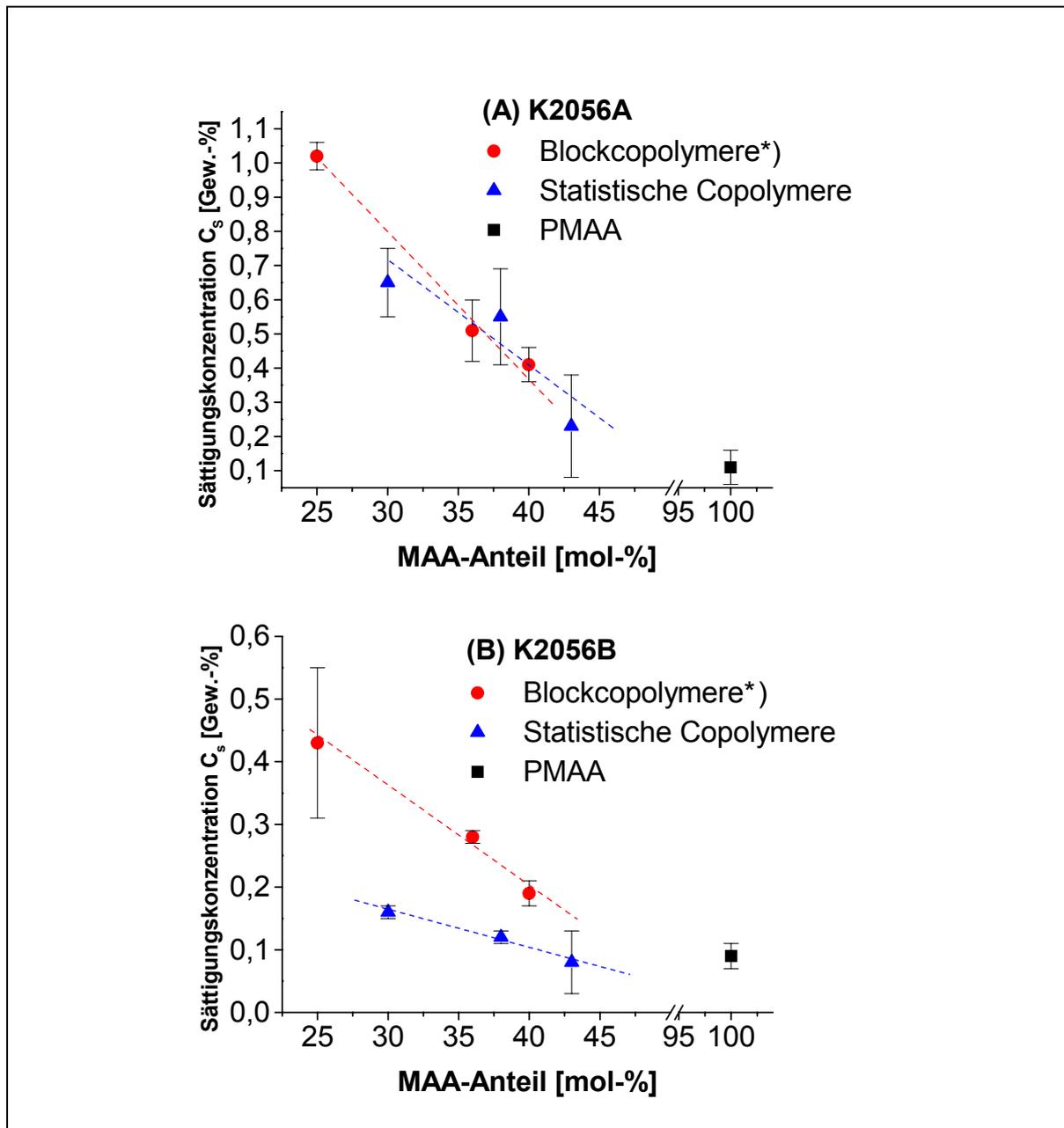


Abb.78: Sättigungskonzentrationen C_s in Abhängigkeit vom Methacrylsäure (MAA)-Anteil der Copolymeren. **(A) Pigment K2056A (B) Pigment K2056B** ■ PMAA ● Blockcopolymere ▲ Statistische Copolymere

*) Das Block40 Copolymer wird in ungereinigter Form eingesetzt. Durch die noch enthaltenen PMAA-Homopolymeren besitzt das ungereinigte Polymer formal einen MAA-Anteil von 47 mol-%, was hier jedoch nicht berücksichtigt wird. Das Blockcopolymere selbst hat einen MAA-Anteil von 40 mol-% (vgl. Tab.22, Kapitel 6.1.2), wie dies in der Grafik eingezeichnet wurde.

Weiterhin ist Abb.78 zu entnehmen, daß bei der Adsorption der Polymeren auf Pigment K2056A die Sättigungskonzentrationen höher sind, d.h. die maximal adsorbierten Mengen sind für Pigment K2056A größer als für Pigment K2056B (s. unterschiedliche Ordinatenkalierungen in Abb.78A und B). Da Pigment K2056A bei den hier gewählten Systembedingungen (pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) ein niedrigeres Zetapotential aufweist als Pigment K2056B (vgl. Abb.61, Kapitel 6.2), könnte entgegen der erhaltenen Ergebnisse (Abb.78) erwartet werden, daß die Sättigungskonzentrationen für Pigment K2056A kleiner sind als für Pigment K2056B, da bei einem kleinerem (negativerem) Zetapotential, weniger positive Oberflächenstellen TiOH_2^+ vorhanden sind, welche den Polymeren zur Adsorption Verfügung stehen.

Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die beiden Pigmente unterschiedliche spezifische Oberflächen O_{spez} (= Oberfläche/Masse [m^2/g]) aufweisen können. Bei z.B. einer größeren spezifischen Oberfläche eines der beiden Pigmente, steht den Polymeren bei einem konstanten Feststoffgehalt der Dispersionen (1 Vol-% = 4 Gew.-% TiO_2) eine größere Gesamtoberfläche zur Adsorption zur Verfügung und damit ergeben sich größere Sättigungskonzentrationen. Demnach sollte Pigment K2056A über einer größeren spezifischen Oberfläche verfügen als Pigment K2056B. Die spezifische Oberfläche, welche im allgemeinen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt [21] wird, ist jedoch nur für Pigment K2056A bekannt (s.Tab.25)¹⁷, so daß Vergleiche zwischen den beiden Pigmenten nicht möglich sind.

Hinweise auf unterschiedliche Gesamtoberflächen ergeben sich, wenn bedacht wird, daß die beiden Pigmente unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen. Pigment K2056A besitzt unter den hier gewählten Systembedingungen (pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) eine Teilchengröße von $d_{50} = 330$ nm, Pigment K2056B $d_{50} = 240$ nm (vgl. Abb.62, Kapitel 6.2). Bei einem konstanten Feststoffgehalt der Dispersionen führt die kleinere Partikelgröße des K2056A zu einer größeren Gesamtoberfläche, so daß den Polymeren bei der Adsorption auf Pigment K2056A dann mehr Fläche zur Verfügung steht (Unter der Annahme kugelförmiger Teilchen führt der gegenüber Pigment K2056B um ca. 2/3 kleinere Radius des Pigments K2056A zu einer 1,5-fach größeren Gesamtoberfläche). Aus der größeren Fläche, die den Polymeren bei Pig

¹⁷ Im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die BET von Pigment K2056B nicht bestimmt werden.

ment K2056A zur Verfügung steht, können dann größere Sättigungskonzentrationen resultieren.

Wie Tab.24 zu entnehmen ist werden für Pigment K2056A tatsächlich größere Sättigungskonzentrationen gefunden. Aus der obigen Überschlagsrechnung ergibt sich, daß die höheren Sättigungskonzentrationen auf einer größeren spezifischen Oberfläche von Pigment K2056A im Vergleich zu Pigment K2056B resultieren können, was experimentell jedoch nicht nachgewiesen wurde¹⁶.

Schließlich ist Tab.24 zu entnehmen, daß sich im Fall von Pigment K2056B für die statistischen Copolymeren kleinere Sättigungskonzentrationen ergeben als für die Blockcopolymeren. Für Pigment K2056A sind die Unterschiede in den Sättigungskonzentration von Block- und statistischen Copolymeren nicht so stark ausgeprägt. Warum für Pigment K2056A diese Unterschiede nicht so stark ausgeprägt sind, während für Pigment K2056B deutlich höhere Sättigungskonzentrationen für die Blockcopolymeren erhalten werden, ist nicht geklärt. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, daß die graphische Bestimmung der Sättigungskonzentrationen aus den „Quasi“-Adsorptionisothermen mit einem großen Fehler behaftet ist (s.o.). Daher können die unterschiedlichen Befunde für die beiden Pigmente auch auf dieser Ungeanauigkeit beruhen.

In unabhängigen Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Copolymeren bzw. durch Bestimmung der adsorbierten Mengen der Copolymeren auf Pigment K2056A mittels der Depletion-Methode wurde gefunden, daß die adsorbierten Mengen für die statistischen Copolymeren kleiner sind als für die Blockcopolymeren¹⁸ [106]. Bei der Depletion-Methode, wurden wäßrige Dispersionen (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, 10 mM KNO₃) mit entsprechenden Mengen an Polymer versetzt und die adsorbierten Mengen aus der Differenz der Konzentration in der Lösung vor und nach der Adsorption der Polymeren durch Titration mit 0,001 N Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (PolyDADMAC) bestimmt. In Tab.25 sind die maximal adsorbierten Mengen, wie sie aus den unabhängigen Adsorptionsuntersuchungen mittels Depletion bestimmt wurden, angegeben. In Abb.79 sind diese in Abhängigkeit des MAA-Anteils der Copolymeren graphisch dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß die Blockcopolymeren auch für Pigment K2056A größere adsorbierte Mengen ergeben.

¹⁸ Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines AiF-Projektes in Zusammenarbeit mit dem Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt, an welchem die Untersuchungen durchgeführt wurden.

Tab.25: Adsorbierte Polymermengen Γ_{\max} , bestimmt mittels Depletion an Pigment K2056A^{*)}.

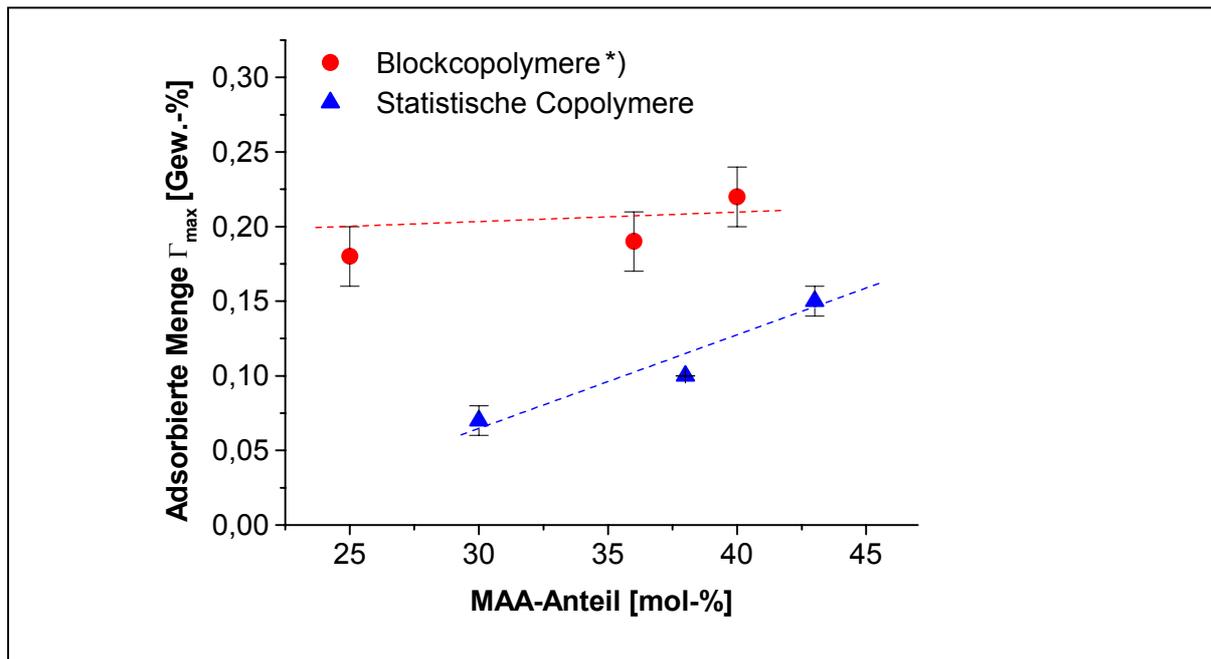
Polymer ^{**)}	Γ_{\max} ^{a)} [mg/m ²]	Γ_{\max} ^{b)} [Gew.-%]
Block40	0,28 ± 0,03	0,22 ± 0,02
Block36	0,24 ± 0,02	0,19 ± 0,02
Block25	0,22 ± 0,02	0,18 ± 0,02
Stat43	0,19 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Stat38	0,13 ± 0,0003	0,10 ± 0,0002
Stat30	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01

a) Adsorbierte Polymermengen Γ_{\max} , bestimmt mittels Depletion an Pigment K2056A in [mg/m²].

b) Adsorbierte Polymermengen Γ_{\max} , bestimmt mittels Depletion an Pigment K2056A nach Umrechnung von [mg/m²] auf [Gew.-% bzgl. TiO₂] (spezifische Oberfläche für K2056A: 8 m²/g, bestimmt nach BET am MPI für Metallforschung, Stuttgart).

^{*)} Depletion-Messungen erfolgten nur an Pigment K2056A. Pigment K2056B wurde nicht untersucht.

^{**)} PMAA wurde nicht untersucht.

**Abb.79:** Adsorbierte Polymermengen Γ_{\max} , bestimmt mittels Depletion-Methode an Pigment K2056A, in Abhängigkeit des MAA-Anteils der Copolymeren.

^{*)} Das Block40 Copolymer wird in ungereinigter Form eingesetzt. Durch die noch enthaltenen PMAA-Homopolymeren besitzt das ungereinigte Polymer formal einen MAA-Anteil von 47 mol-%, was hier jedoch nicht berücksichtigt wird. Das Blockcopolymer selbst hat einen MAA-Anteil von 40 mol-% (vgl. Tab.22, Kapitel 6.1.2), wie dies in der Grafik eingezeichnet wurde.

Daß sich für beide Pigmente K2056A und B für die statistischen Copolymeren niedrigere Sättigungskonzentrationen ergeben als für die Blockcopolymeren, bestätigt die Überlegungen aus Kapitel 6.4.6.2.

Wird angenommen, daß sich im Falle der Blockcopolymeren Polymerdoppelschichten ausbilden oder ganze Micellen adsorbiert werden können, während im Fall der statistischen Copolymeren nur Einzelketten adsorbiert werden (vgl. Abb.75, Kapitel 6.4.6.2), resultieren daraus größere adsorbierte Mengen/Sättigungskonzentrationen für die Blockcopolymeren.

Wird von einer Monolagen-Adsorption beider Copolymerarten ausgegangen so ergeben sich für die Blockcopolymeren aufgrund der dichteren Belegung der Pigmentoberfläche größere adsorbierte Mengen/Sättigungskonzentrationen für die Blockcopolymeren (vgl. Ausführungen in Kapitel 6.4.6.2).

Bei Vergleich der aus den ESA-Messungen bestimmten Sättigungskonzentrationen für Pigment K2056A in Tab.24 mit denen, welche mittels Depletion bestimmt wurden (Tab.25) geht hervor, daß letztere Methode kleinere Werte liefert. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit der Depletion-Methode, wird für die Blockcopolymeren keine Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom MAA-Gehalt gefunden, für die statistischen Copolymeren ein Anstieg der Sättigungskonzentration mit dem MAA-Anteil (Abb.79). Daß sich aus den beiden voneinander unabhängigen Methoden (Depletion, ESA) kleinere Werte für die adsorbierten Mengen aus den Depletions-Messungen ergeben, kann nicht geklärt werden. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei der Depletionsmethode die wahren adsorbierten Mengen aus dem Verbrauch an Poly-DADMAC bei der Titration bestimmt werden. Bei der graphischen Bestimmung der Sättigungskonzentrationen aus den „Quasi“-Adsorptionsisothermen wird der Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität als Maß für die adsorbierte Polymermenge angesehen, d.h., es wird davon ausgegangen, daß sich bis zum Erreichen des Plateauwertes die gesamte zugesetzte Polymermenge auf die Pigmentoberfläche adsorbiert (vgl. Kapitel 6.4.6). Die Erfüllung dieser Voraussetzung wurde in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen. Wenn sich entgegen der gemachten Voraussetzung nicht die gesamte zugesetzte Polymermenge auf die Pigmentoberfläche adsorbiert und ein Teil der zugesetzten Polymermenge in der Lösung verbleibt, so könnte dies erklären, daß die aus den ESA-Daten ermittelten Sättigungskonzentrationen höher liegen, als sie mittels der Depletion-Methode, bei welcher die tatsächlich adsorbierten

Polymermengen auf der Pigmentoberfläche nach Abzentrifugieren der überstehenden Lösung, bestimmt werden.

Warum sich aus den beiden voneinander unabhängigen Methoden unterschiedliche Abhängigkeiten der adsorbierten Mengen bzw. Sättigungskonzentrationen vom MAA-Gehalt der Copolymeren ergeben, kann nicht geklärt werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die bestimmten Werte teilweise mit großen Fehlern (ESA: bis zu 65%, Depletion bis zu 10%) behaftet sind. Diese großen Ungenauigkeiten führen auch dazu, daß ein Vergleich der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte für die Sättigungskonzentration mit Literaturwerten sich als schwierig gestaltet.

Arbeiten, welche zum Vergleich herangezogen werden können, befassen sich beispielsweise mit der Adsorption von Poly(acrylsäure) (PAA) auf Titandioxid und beim Vergleich der dort jeweils ermittelten adsorbierten Mengen mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Sättigungskonzentrationen finden sich sowohl übereinstimmende als auch abweichende Werte. In den Arbeiten von Schaller wurden in Analogie zur vorliegenden Arbeit die Sättigungskonzentrationen von PAA ($M_n \sim 2000$ g/mol) sowie von Poly(styrol-block-acrylsäure) Blockcopolymeren ($M_n \sim 2000-8000$ g/mol) auf Titandioxid (IEP = 5,2, pH = 9, 0,5 mS/cm) aus mittels ESA ermittelten „Quasi“-Adsorptionsisothermen bestimmt [33]. Dabei wurde eine lineare Abhängigkeit der Sättigungskonzentration vom PAA-Gehalt der eingesetzten Polymeren erhalten. So wurde z.B. für reine PAA ein Wert von 0,25 Gew.-% bzgl. TiO_2 , für Copolymere mit einem Acrylsäureanteil von ca. 30 mol-% ein Wert von ca. 0,6 Gew.-% bzgl. TiO_2 gefunden, was sehr gut mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten (Tab.24) übereinstimmt. Foissy et al. fanden adsorbierte Mengen von PAA (700, 2000, 4000 g/mol) auf TiO_2 (Anatas, pH = 9,8) von ca. 4,6 mg/g [30]. Huldén und Sjöblom fanden bei der Adsorption von PAA ($M_w = 2000, 6000$) auf anorganisch modifiziertes TiO_2 (Al_2O_3 , pH = 8,6; 10^{-2} M NaCl oder $NaHCO_3$) adsorbierte Mengen von ca. 5,5 mg/g [105]. Bei Verfolgung der PAA-Adsorption durch Beobachtung der elektropheretischen Mobilität mit der zugesetzten Polymermenge wurde dort jedoch bei weitaus geringeren Polymerkonzentrationen (0,01 g/l PAA) bereits Sättigung erreicht.

Banash et al. fanden weitaus geringere adsorbierte Mengen (0,3 mg/g) von PAA ($M_w = 8500 - 56000$) auf TiO_2 (modifiziert mit Al_2O_3 und SiO_2 , pH = 9; 0, 1 M $NaNO_3$) [102]. Abgesehen von den in der vorliegenden Arbeit großen Ungenauigkeit, mit welcher die Bestimmung der Sättigungskonzentrationen erfolgt, machen die in der Lite

ratur uneinheitliche Vielfältigkeit der untersuchten Titandioxidpigmente (Rutil bzw. Anatas, unterschiedliche Oberflächenmodifizierung), die unterschiedlichen Versuchsbedingungen (pH, Leitfähigkeit) und Molekulargewichte der eingesetzten PAAs (anstelle der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten PMAA-Copolymeren) einen direkten Vergleich mit Literaturwerten schwer.

6.4.7 pH-Abhängigkeit der Polymeradsorption am Beispiel von PMAA

Die pH-Abhängigkeit der Adsorption von Polymeren bzw. Polyelektrolyten auf Oxide beruht zum einen auf der Oberflächenchemie des Pigmentes sowie auf dem Ladungszustand und der Konformation des Polyelektrolyten. Wie der pH-Wert die Oberflächenchemie des Pigmentes, sowie Ladungszustand und Konformation von Polyelektrolyten und damit das Adsorptionsverhalten beeinflussen kann, wurde bereits in Kapitel 1.4.2.2) eingehend erläutert.

Am Beispiel von PMAA wurde die pH-Abhängigkeit der Polymeradsorption untersucht. Dazu wurde den wässrigen Pigmentdispersionen (1 Vol-% TiO₂, Leitfähigkeit 1 mS/cm) bei verschiedenen pH-Werten (pH = 5, 8, und 10) sukzessiv definierte Mengen an Polymer in Form von wässrigen Lösungen bekannter Konzentration zutitriert und nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts (Wartezeit ca. 15 min) die reduzierte dynamische Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ bei konstanter Wechselfeldfrequenz (AcoustoSizer®I: 1,60 MHz, AcoustoSizer®II: 1,62 MHz) gemessen ($\mu_{D,0}$ = dynamische Mobilität der Partikel vor Zugabe von Polymer).

In Abb.80 sind die entsprechenden Verläufe der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der PMAA-Konzentration der beiden Pigmente K2056A und B bei verschiedenen pH-Werten graphisch dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß für niedrige pH-Werte (pH = 5) für beide Pigmente die größten Änderungen in der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet werden. Geht man zu höheren pH-Werten über (pH = 8), werden geringere Effekte bei der Adsorption beobachtet, bis schließlich bei hohen pH-Werten (pH = 10) beinahe keine Adsorption mehr beobachtet wird (keine signifikante Änderung der reduzierten dynamischen Mobilität). Dieses Verhalten wurde bereits theoretisch für die Adsorption schwacher Polyelektrolyte vorhergesagt [107,108] und experimentell bei der Adsorption von Poly(meth)acrylsäure auf Titan

dioxid [30,31,103,109,110,] und auf Siliciumnitridpartikel [12,100] sowie der Adsorption von teilweise hydrolysierten Polyacrylamiden auf Titandioxid [111] bestätigt.

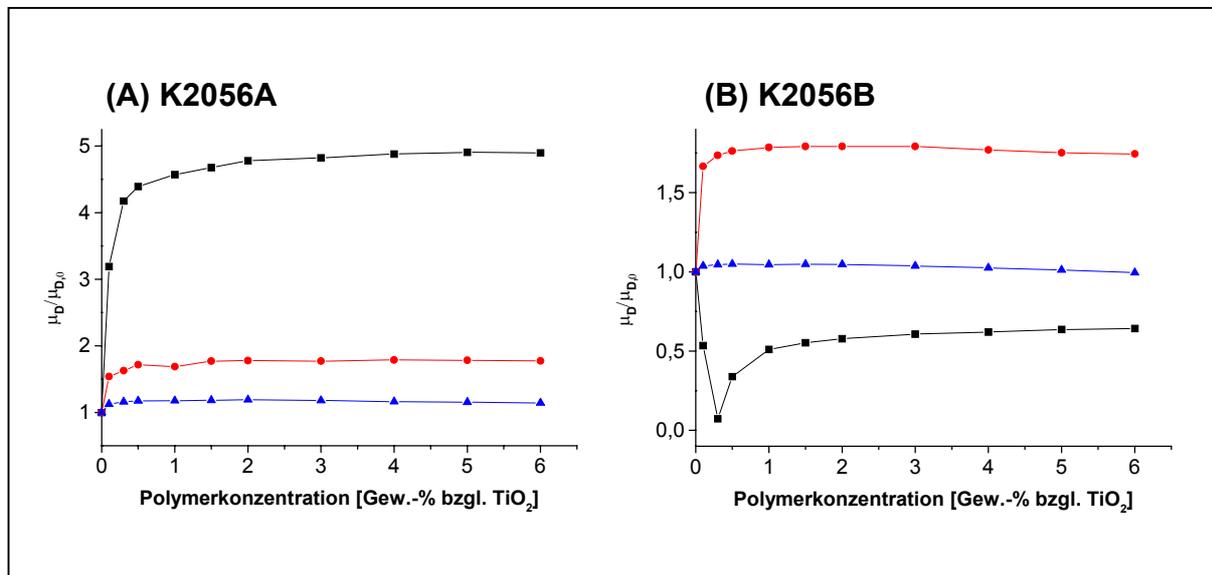


Abb.80: Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität $\mu_D/\mu_{D,0}$ von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , 1 mS/cm) in Abhängigkeit der zugesetzten Polymermenge für PMAA bei verschiedenen pH-Werten. (A) K2045A (B) K2056B ■ pH = 5 ● pH = 8 ▲ pH = 10

6.4.7.1 Einfluß der Oberflächenladung

Da das Zetapotential (Oberflächenladung) der beiden Pigmente ebenfalls vom pH-Wert abhängig ist (s. Abb.61, Kapitel 6.2), können durch die Adsorptionsuntersuchungen von PMAA bei verschiedenen pH-Werten Zusammenhänge zwischen Partikelladung und Adsorption der Polymeren aufgezeigt werden.

Da die Pigmente K2056A und B unterschiedliche anorganische Nachbehandlungen aufweisen, besitzen sie verschiedene isoelektrische Punkte (K2056A: IEP = 3,9; K2056B: IEP = 5,9; vgl. Abb.61, Kapitel 6.2). Aufgrund der unterschiedlichen IEPs der beiden Pigmente, werden vor allem bei pH = 5, welcher für Pigment K2056A bei pH > IEP und für Pigment K2056B bei pH < IEP liegt, deutliche Unterschiede im Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der Polymerkonzentration (Abb.80) beobachtet.

Pigment K2056A besitzt bei einem pH-Wert von 5 noch eine geringere negative Oberflächenladung (pH > IEP, negatives Zetapotential), während Pigment K2056B eine positive Oberflächenladung aufweist (pH < IEP, positives Zetapotential, vgl. Abb.61, Kapitel 6.2).

Für Pigment K2056A wird deshalb bei einem pH-Wert von 5 über den gesamten Konzentrationsbereich ein Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet (Abb.80(A)).

Für Pigment K2056B dagegen wird eine „Umladung“ der Pigmentoberfläche beobachtet (Abb.80(B)): Zunächst erfolgt eine Neutralisation der positiven Oberflächenladung durch die Adsorption von PMAA und es resultiert ein Abfall der reduzierten dynamischen Mobilität bis zum Erreichen eines Minimums (Elektroneutralität). Danach steigt die reduzierte dynamische Mobilität durch das Aufbringen von negativer Ladung auf die nun negativ geladene Pigmentoberfläche wieder an.

Aufgrund der zunehmenden elektrostatischen Abstoßung zwischen den negativ geladenen Partikeln und den negativ geladenen Polymeren, wird die Adsorption mit steigenden pH-Wert erschwert und die beobachteten Effekte werden geringer (vgl. auch das folgende Kapitel).

6.4.7.2 Einfluß von Polymerladung und Konformation

Bei der Interpretation der in Abb.80 dargestellten Mobilitätsdaten muß neben der Oberflächenladung der Pigmente auch der Ladungszustand und die damit verbundenen Konformationen der PMAA berücksichtigt werden. Je nach pH-Wert des Systems liegt PMMA in überwiegend protonierter oder deprotonierter Form vor. D.h., daß je nach pH-Wert die Wechselwirkung der PMAA mit der Pigmentoberfläche über die COOH und/oder COO⁻ - Gruppen erfolgen kann.

Für hohe pH-Werte (pH = 8, 10), liegt PMAA in vollständig deprotonierter und relativ gestreckter Form vor (pH >> pK₀ = 5,65, vgl. Kapitel 1.4.2.2) und beide Pigmente weisen ein negatives Zetapotential (Oberflächenladung) auf (vgl. Abb.61, Kapitel 6.2). Wie die Adsorption von negativ geladenen Polymeren auf eine negativ geladene Oberfläche erfolgt, wurde bereits in Kapitel 6.4.4 erläutert. Bei negativer Nettoladung der Pigmente, verfügen diese noch über neutrale und positive Oberflächenstellen (TiOH, bzw. TiOH₂⁺, vgl. Gleichung (2), Kapitel 1.4.2.2), über welche die Adsorption von negativ geladenen Polymeren erfolgen kann. Bei Wechselwirkung der negativen Carboxylatgruppen COO⁻ der PMAA mit diesen neutralen oder positiven

Oberflächenstellen, wird die Oberflächenladung der Pigmente erhöht, was zum beobachteten Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität führt (s. Abb.80).

Da mit zunehmendem pH-Wert die Anzahl von neutralen bzw. positiven Oberflächenstellen geringer wird (Verschiebung des Gleichgewichts Gl.(2) (Kapitel 1.4.2.2) nach rechts), wird die Adsorption der PMAA mit steigendem pH-Wert erschwert. Für $\text{pH} = 10$ wird daher für beide Pigmente nur noch minimale Adsorption der PMAA beobachtet (Abb.80). Hier überwiegt die elektrostatische Abstoßung zwischen der vollständig dissoziierten PMAA und der negativen Ladung der Pigmentoberfläche die Wechselwirkung zwischen restlichen positiven Oberflächenstellen und der PMAA.

Bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} = 5 < \text{pK}_0 = 5,65$, s. Kapitel 1.4.2.2) liegt PMAA überwiegend in protonierter und Form vor, das Polymer verfügt also über mehr COOH als COO^- -Gruppen. Beide Gruppen können mit der positiv geladenen Pigmentoberfläche bzw. den positiven Oberflächenstellen TiOH_2^+ der beiden Pigmente wechselwirken, Die Wechselwirkung der COO^- -Gruppen mit der Pigmentoberfläche beruht auf der elektrostatischen Anziehung zwischen diesen und den positiven TiOH_2^+ -Stellen [80].

Die Wechselwirkung der COOH -Gruppen mit den positiven TiOH_2^+ -Stellen beruht auf einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Polymer und der Oberfläche, welche stärker ist als die H-Brückenbindung zwischen der Oberfläche und Lösungsmittelmolekülen [31,80].

Es sei darauf hingewiesen, daß über den gesamten pH-Wertbereich auch eine Wechselwirkung der COO^-/COOH -Gruppen mit neutralen und auch negativen Oberflächenstellen (TiOH und TiO^-) des Pigmentes über H-Brückenbindung möglich ist [31].

Da bei einem pH-Wert von 5 PMAA nicht vollständig protoniert vorliegt (für $\text{pK}_\alpha = \text{pK}_0 = 5,65$ beträgt der Dissoziationsgrad nach Gleichung (4) (Kapitel 1.4.2.2) ungefähr 0,3), wird auch hier ($\text{pH} = 5$) durch die Adsorption der PMAA auf die Pigmentoberfläche negative Ladung auf die Pigmentoberfläche gebracht, was im Falle des unmodifizierten Pigmentes K2056A zum beobachteten Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität führt. Für das anorganisch modifizierte K2056B wird daher eine Umladung der Pigmentoberfläche durch die beim pH-Wert von 5 noch vorhandenen Carboxylatgruppen beobachtet.

Für niedrigere pH-Werte, d.h. bei pH-Werten, bei welchen PMAA vollständig protoniert vorliegt und keine ionischen Gruppen mehr trägt, würde deren Wechselwirkung mit der Pigmentoberfläche aufgrund der Abschirmung der Oberflächenladung bzw. einer Verschiebung der Scherebene zu einem Absinken der reduzierten dynamischen Mobilität führen, wie dies bei der Adsorption von nicht-ionischen Polymeren beobachtet und interpretiert wird [81,94,98,99]. Messungen bei pH-Werten kleiner als 5 wurden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Zu erwähnen ist noch, daß die geringere Adsorption von PMAA mit steigendem pH-Wert nicht nur auf der zunehmenden elektrostatischen Abstoßung zwischen der deprotonierten PMAA und der negativen Pigmentoberfläche, sondern auch auf Konformationsänderungen des Polymeren in der Lösung mit dem pH-Wert beruhen kann (vgl. Kapitel 1.4.2.2) [12,30,31,100]. So wurden z.B. bei der Adsorption von Poly(acrylsäure) (PAA) auf Titandioxid für niedrige pH-Werte (pH = 3 bis 4) bereits bis zu zehnfach größere adsorbierte Mengen gefunden als für hohe pH-Werte (pH = 10), wobei dies laut der Autoren, auf die kleineren molekularen Dimensionen der PAA bei niedrigen pH-Werten zurückgeführt werden kann [30,31]. D.h., daß aufgrund der kompakteren, geknäuelten Konformation der PMAA, in Lösung, bei niedrigen pH-Werten, größere adsorbierte Mengen erreicht werden können als bei hohen pH-Werten, bei denen PMAA in einer gestreckten Konformation vorliegt, wie dies in Abb.81 schematisch dargestellt ist. Diese mengenmäßigen Unterschiede könnten dann zu größeren Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität bei niedrigen pH-Werten führen, da hier bei einer Mehradsorption, trotz des geringeren Dissoziationsgrades, mehr Ladung auf die Oberfläche gebracht werden kann [12,100]. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die Konformation der PMAA auf der Pigmentoberfläche derjenigen in der Lösung entspricht, was jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde.

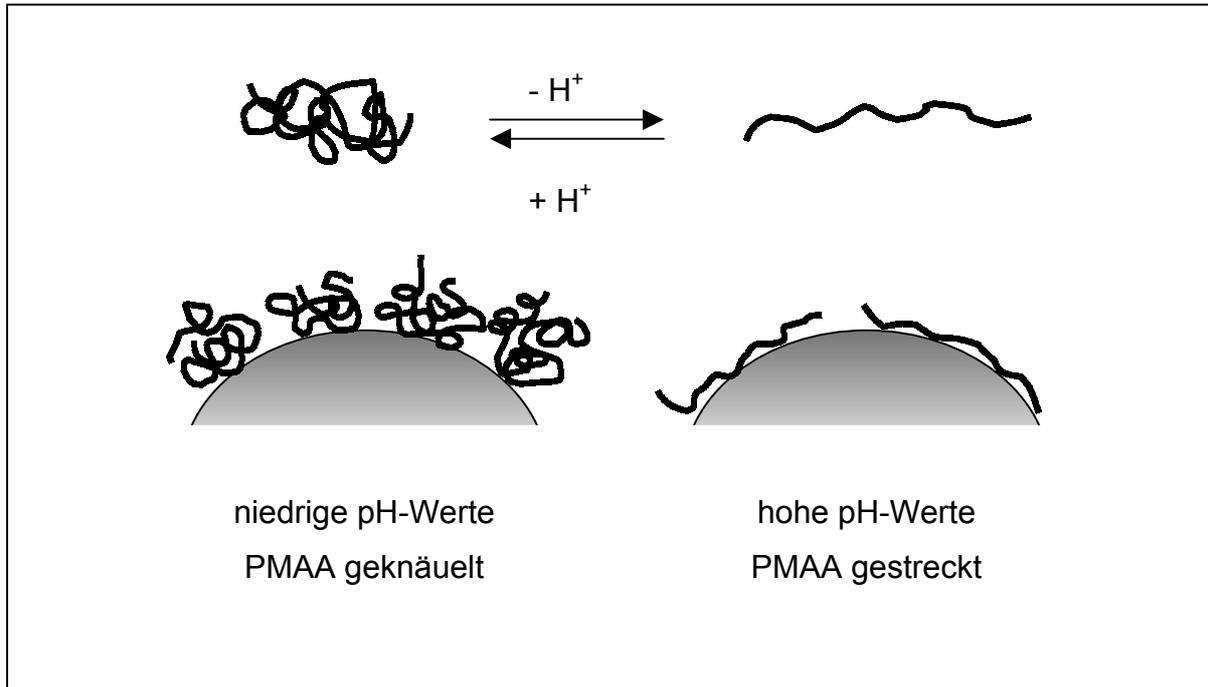


Abb.81: Schematische Darstellung der Konformation von PMAA bei verschiedenen pH-Werten.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die beobachteten Unterschiede bei der Adsorption von PMAA bei verschiedenen pH-Werten zwischen beiden Pigmenten K2056A und B, deutlich machen, daß nicht nur die Molekülarchitektur und Zusammensetzung der Polymeren Einfluß auf das Adsorptionsverhalten haben, sondern auch der pH-Wert des Mediums und die unterschiedliche Nachbehandlung (Oberflächenladung) der Pigmente.

Dies muß auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der amphipolaren Copolymeren als Stabilisieradditive berücksichtigt werden. Denn aus dem oben Gesagten ergibt sich daß z.B. bei einem pH-Wert von 5, die hier untersuchte PMAA bei Pigment K2056A als Stabilisieradditiv eingesetzt werden könnte. Hier wird zusätzliche negative Ladung auf die Pigmentoberfläche gebracht (Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität), was zu einer effizienteren elektrostatischen Abstoßung der Partikel und somit Stabilisierung der Partikel führen würde. Hingegen ist eine effiziente elektrostatische Stabilisierung des Pigmentes K2056B mit PMAA bei einem pH-Wert von 5 nicht möglich. Die anfängliche Neutralisation der positiven Oberflächenladung durch die PMAA führt zu einer Destabilisierung der Dispersion, da hier die Oberflächenladung reduziert wird.

Allein aus den hier durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen und Schlußfolgerungen kann jedoch nicht entschieden werden, ob ein gegebenes Polymer (hier PMAA) für das eine oder andere Pigment zur Stabilisierung geeignet wäre oder nicht.

Denn sterische Effekte, die hier nicht untersucht wurden, können durchaus bewirken, daß z.B. trotz einer Ladungsreduktion der Partikel eine effiziente Stabilisierung erreicht werden kann. Aufschluß darüber würden Sedimentationsanalysen bei entsprechenden pH-Werten geben. Sedimentationsanalysen wurden jedoch ausschließlich bei einem pH-Wert von 8 durchgeführt (Kapitel 6.6).

6.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können anhand der Beugungsbilder des Elektronenstrahls kristalline, nicht-transparente Bereiche des Titandioxids von amorphen, transparenten, Bereichen der Polymerschichten unterschieden werden und somit die adsorbierten Polymerschichten visualisiert werden [81]. Die mittels TEM bestimmten Adsorptionsschichtdicken können dann hinsichtlich der Konformation der Polymeren auf der Pigmentoberfläche betrachtet werden.

In Abb.82 sind exemplarisch TEM-Aufnahmen des reinen Pigmentes K2056B, sowie Aufnahmen nach dessen Modifizierung mit Block40 bzw. Stat43 dargestellt. TEM-Aufnahmen wurden nur unter Verwendung dieser beiden Copolymeren (Block40 als Beispiel für die Blockcopolymeren und Stat43 als Beispiel für die statistischen Copolymer) angefertigt. Die Auswahl des K2056B-Pigmentes für die TEM-Aufnahmen ist willkürlich.

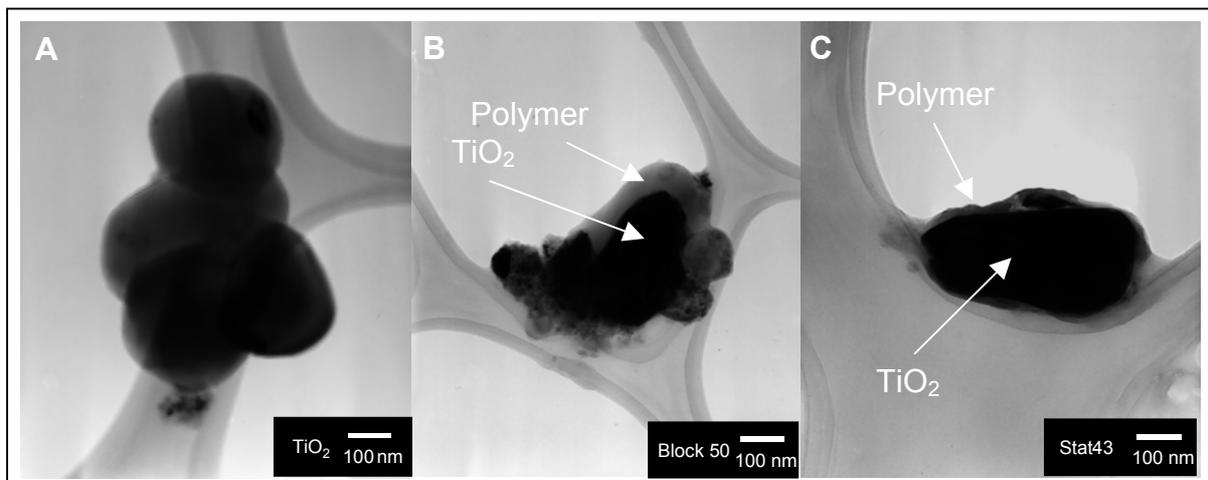


Abb.82: TEM-Aufnahmen von polymermodifiziertem TiO_2 (6 Gew.-% bzgl. TiO_2) (K2056B) (A) ohne Modifizierung (B) Modifizierung mit Block40 (C) Modifizierung mit Stat43.

In Abb.82 sind die Schichten von adsorbiertem Polymer auf der Pigmentoberfläche deutlich zu erkennen. Für das mit dem Blockcopolymer modifizierte TiO_2 (Abb.82(B)) läßt sich eine gut ausgebildete Polymerschicht mit einer Dicke von 20 bis 50 nm erkennen. Für das mit dem statistischen Copolymer modifizierte TiO_2 (Abb.82(C)) wird ebenfalls eine Adsorptionsschicht gefunden, welche allerdings mit einer Dicke von 10 bis 20 nm nicht so ausgedehnt ist wie die Adsorptionsschicht des Blockcopolymeren.

Dies kann als Hinweis darauf aufgefaßt werden, daß sich die Copolymeren in unterschiedlichen räumlichen Anordnungen auf die Pigmentoberfläche adsorbieren.

Wird bedacht, daß es bei der Adsorption der Blockcopolymeren auf die Pigmentoberfläche zur Ausbildung einer Polymerdoppelschicht oder zur Adsorption ganzer Micellen kommen kann, während die sich statistischen Copolymeren in einer Monoschicht auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, könnte dies zu den beobachteten dickeren Polymerschichten für die Blockcopolymeren führen. Ob und inwiefern es zur Ausbildung einer Polymerdoppelschicht und/oder zur Adsorption von ganzen Micellen kommt, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden (vgl. Kapitel 6.4.6.2).

Wird davon ausgegangen, daß sich beide Copolymerarten in einer Monolage auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, so kann für die Blockcopolymeren eine dichtere Belegung der Pigmentoberfläche erreicht werden als für die statistischen Copolymeren. Da die statistischen Copolymeren über ihre gesamte Kettenlänge verteilt Ankergruppen aufweisen, führt dies zu einer weniger dichten Packung der Moleküle (vgl. Abb.75, Kapitel 6.4.6.2). Obwohl die kurzen MMA-Segmente/Blöcke der Copolymeren aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Wasser in kollabierter Form vorliegen, könnten sich Unterschiede bezüglich der räumlichen Ausdehnung der MMA-Segmente/Blöcke in Block- bzw. statistischen Copolymeren ergeben, wie dies in Kapitel 6.4.6.2 (Abb.76) bereits erläutert wurde. Die größere räumliche Ausdehnung der PMMA-Blöcke in den Blockcopolymeren als die der MMA-Segmente in den statistischen Copolymeren kann erklären, warum für die Blockcopolymeren ausgedehntere Adsorptionsschichten gefunden werden als für die statistischen Copolymeren.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Interpretation der TEM-Aufnahmen berücksichtigt werden muß, daß diese an pulverförmigen Pigmentproben, also im „trockenen“ Zustand der Pigmente, erfolgen, während die Modifizierung der Pigmente bzw. die Adsorption der Polymeren auf die Pigmentoberfläche in wäßriger Dispersion erfolgt. Direkte Rückschlüsse zur Konformation der Polymeren auf der Pigmentoberfläche in der wäßrigen Dispersion aus den mittels TEM bestimmten Adsorptionsschichtdicken sind daher nicht möglich. Denn es kann nicht vorausgesetzt werden, daß beim Übergang von den wäßrigen Dispersionen zum pulverförmigen Zustand (Trocknen der Proben), die Konformation der Polymeren, insbesondere die der PMMA-Blöcke/Segmente auf der Pigmentoberfläche erhalten bleibt.

6.6 Sedimentationsanalysen

Mittels Sedimentationsanalysen lassen sich direkte Aussagen zur Stabilität einer Pigmentdispersion treffen. Je langsamer sich die Teilchen einer Dispersion beim Stehenlassen im Schwerfeld der Erde absetzen, um so stabiler ist die Dispersion. Die Sedimentationsgeschwindigkeit hängt über die Stoke'sche Gleichung (13) von Teilchengröße, Viskosität des Dispergiermediums sowie der Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Flüssigkeit ab [112].

$$d = 17,5 \sqrt{\frac{\eta}{\rho_{\text{fest}} - \rho_{\text{fl}}}} u \quad \text{mit } u = h/t \quad (13)$$

d : Partikeldurchmesser [μm] η : Viskosität [mPa s] ρ_{fest} : Dichte Partikel [g/cm^3]

ρ_{fl} : Dichte Flüssigkeit [g/cm^3] u : Sedimentationsgeschwindigkeit

h : Sedimentationshöhe [cm] t : Zeit [min]

Für die Sedimentationsanalysen wurden den wäßrigen TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , $\text{pH} = 8$, Leitfähigkeit 1 mS/cm) eine definierte Menge an Polymer (2,5 Gew.-% bezüglich TiO_2) in Form von wäßrigen Lösungen bekannter Konzentration zugesetzt, die Dispersionen in 10 ml Sedimentationsröhrchen (mm-Skalierung) gefüllt und die Sedimentationshöhe (Grenze zwischen überstehender, klarer Lösung und Dispersion) visuell mit der Zeit verfolgt.

Bei der Interpretation der erhaltenen Daten wird davon ausgegangen, daß sich erfahrungsgemäß die Teilchengröße und Dichte der Teilchen, sowie die Viskosität des Dispergiermediums durch die Zugabe von Polymer zu den Dispersionen, nicht signifikant ändern [33,113]. Das bedeutet, daß mögliche Unterschiede in den Sedimentationsgeschwindigkeiten für Dispersionen, die mit unterschiedlichen Polymeren modifiziert wurden, nur auf unterschiedlich starken stabilisierenden Effekten der Polymeren beruhen.

In Abb.83 sind die Sedimentationshöhen für wäßrige Dispersionen der beiden Pigmente K2056A und K2056B (1 Vol-% TiO_2 , $\text{pH} = 8$, 1 mS/cm) ohne (Nullprobe) und unter Zusatz der amphipolaren Copolymeren (2,5 Gew.-% bzgl. TiO_2) in Abhängigkeit der Zeit graphisch dargestellt.

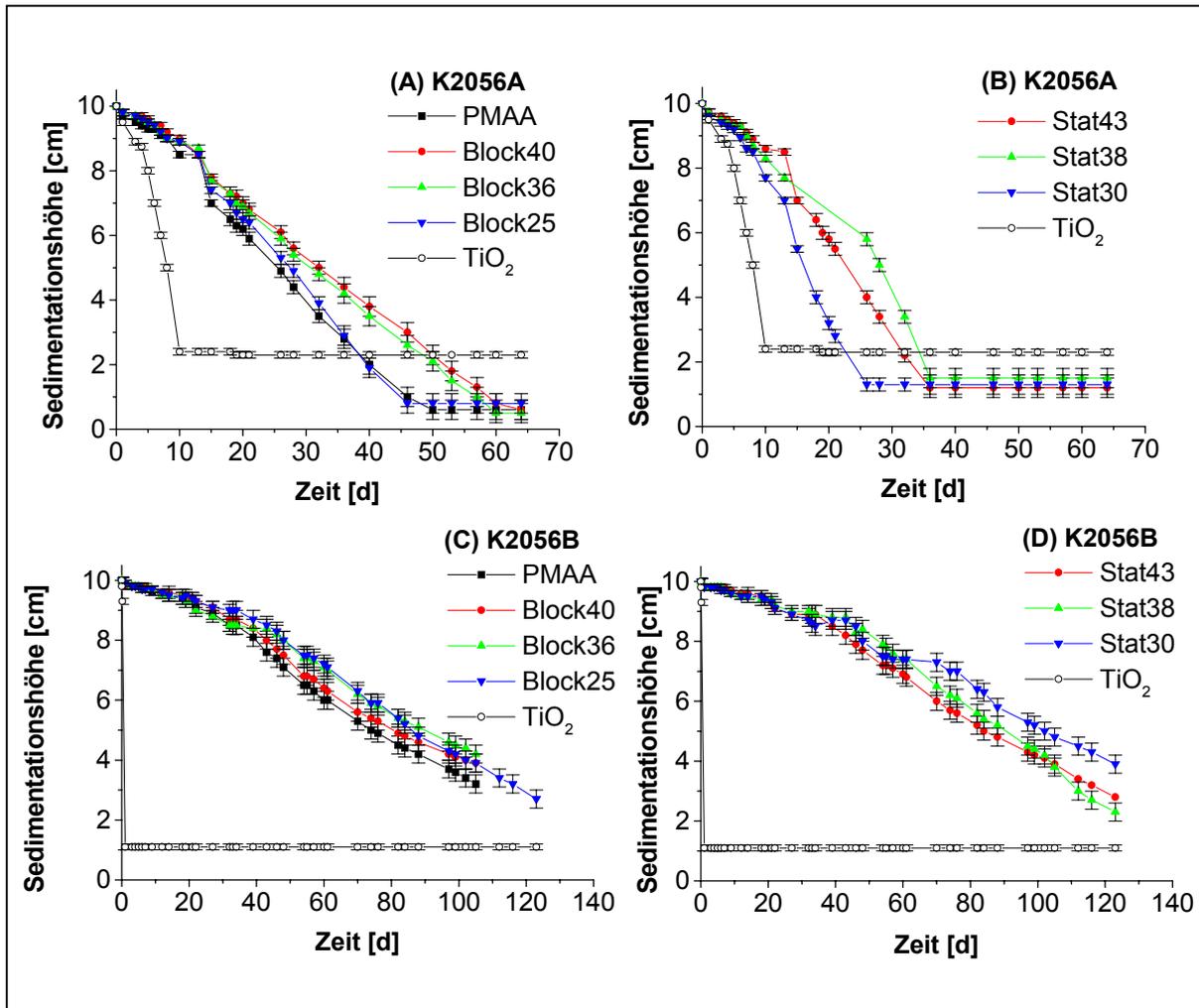


Abb.83: Sedimentationshöhen von wäßrigen TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , $\text{pH} = 8$, 1 mS/cm) ohne und nach Zusatz von 2,5 Gew.-% Polymer bzgl. TiO_2 . (A) K2056A, PMAA und Blockcopolymer (B) K2056A, statistische Copolymer (C) K2056B, PMAA und Blockcopolymer (D) K2056B, statistische Copolymer

Wird zunächst das Sedimentationsverhalten der reinen Pigmente K2056A und K2056B (TiO_2 , Nullprobe) betrachtet, so wird beobachtet, daß unter den hier gewählten Bedingungen Dispersionen mit Pigment K2056A eine größere Stabilität besitzen als K2056B-Dispersionen. Dies beruht darauf, daß Pigment K2056B bei den hier gewählten Systembedingungen ($\text{pH} = 8$, Leitfähigkeit 1 mS/cm) größere Teilchen ($d_{50} = 480 \text{ nm}$) aufweist als Pigment K2056A ($d_{50} = 330 \text{ nm}$, vgl. Abb.62, Kapitel 6.2). Dies führt gemäß Gl.(13) zu höheren Sedimentationsgeschwindigkeiten. Außerdem bedingt das betragsmäßig niedrigere Zetapotential von Pigment K2045B beim hier gegebenen pH -Wert von 8 (s. Abb.61, Kapitel 6.2) eine geringere Stabilität gegenüber K2056A-Dispersionen, bei welchem die negative Oberflächenladung (das Zetapotential betragsmäßig) höher ist.

Beim Übergang zu den mit Polymer versetzten Dispersionen wird beobachtet, daß diese langsamer sedimentieren als die entsprechenden Nullproben, was auf die stabilisierende Wirkung der eingesetzten Polymeren zurückzuführen ist.

In Abb.84 sind die Sedimentationsgeschwindigkeiten, welche aus dem zeitlichen Anfangsabfall der Sedimentationshöhe (Abb.83) durch lineare Regression bestimmt werden, in Abhängigkeit des Methacrylsäure (MAA)-Anteils graphisch dargestellt. Aufgrund der visuellen Verfolgung der Sedimentationshöhen (Grenze zwischen überstehender, klarer Lösung und Dispersion), die mit einer maximalen Ungenauigkeit von $\pm 0,3$ cm erfolgt, besitzen die bestimmten Sedimentationsgeschwindigkeiten eine Genauigkeit von $\pm 10\%$.

Bei Betrachtung der Sedimentationsgeschwindigkeiten für Pigment K2056A (Abb.84(A)) wird beobachtet, daß die Dispersionen mit Zusatz der Blockcopolymeren langsamer sedimentieren als mit Zusatz der statistischen Copolymeren (Abb.84(B)). Die Blockcopolymeren haben hier demnach eine größere stabilisierende Wirkung als entsprechende statistische Copolymere. Die größere Stabilität der mit Blockcopolymeren versetzten K2056A-Dispersionen kann durch die größere räumliche Ausdehnung der Adsorptionsschichten der Blockcopolymeren im Vergleich zu den statistischen Copolymeren (s. Kapitel 6.5) erklärt werden. Warum für die Blockcopolymeren die Adsorptionsschichten eine größere Ausdehnung besitzen als für die statistischen Copolymeren, wurde im vorangegangenen Kapitel erläutert. Die größere sterische Barriere im Falle der Blockcopolymeren führt zu einer höheren Dispersionsstabilität. Da im Falle der Blockcopolymeren eine größere Polymermenge auf die Pigmentoberfläche adsorbiert werden kann als im Falle der statistischen Copolymeren (s. Kapitel 6.4.6.2 und 6.4.6.4), kann die höhere Stabilität auch auf dem Aufbringen von mehr zusätzlicher Ladung auf die Pigmentoberfläche durch die Mehradsorption bei den Blockcopolymeren beruhen. Hier wird die elektrostatische Abstoßung zwischen zwei Partikeln und somit die Dispersionsstabilität größer. Warum für die Blockcopolymeren größere adsorbierte Mengen erreicht werden können als für die statistischen Copolymeren, wurde bereits in den Kapiteln 6.4.6.2 und 6.4.6.4 erläutert.

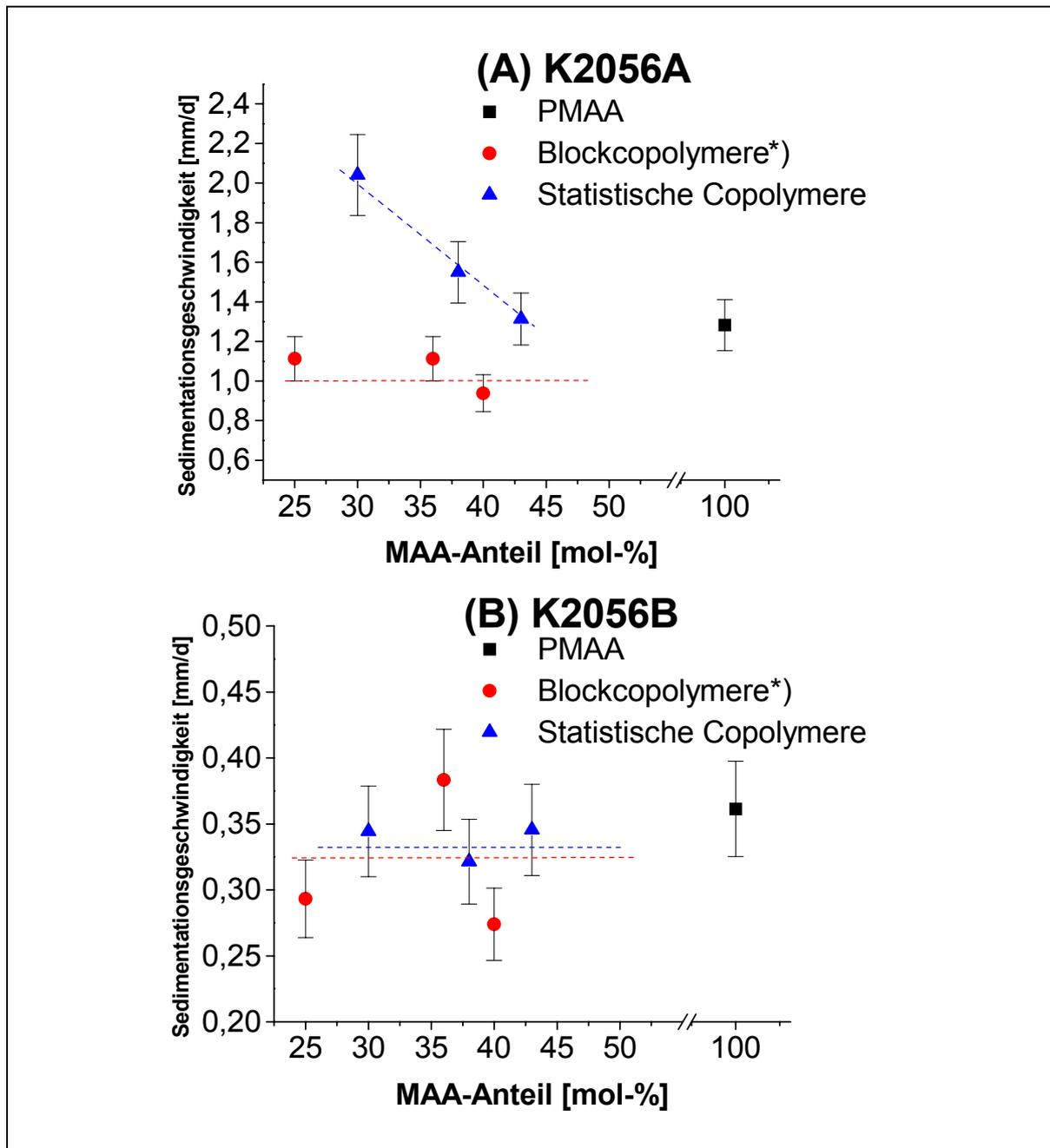


Abb.84: Sedimentationsgeschwindigkeiten von TiO_2 -Dispersionen (1 Vol-% TiO_2 , $pH = 8$, 1 mS/cm , 2,5 Gew.-% Polymer bzgl. TiO_2) in Abhängigkeit des MAA-Anteils. **(A) K2056A (B) K2056B**

*) Das Block40 Copolymer wird in ungereinigter Form eingesetzt. Durch die noch enthaltenen PMAA-Homopolymeren besitzt das ungereinigte Polymer formal einen MAA-Anteil von 47 mol-%, was hier jedoch nicht berücksichtigt wird. Das Blockcopolymer selbst hat einen MAA-Anteil von 40 mol-% (vgl. Tab.22, Kapitel 6.1.2), wie dies in der Grafik eingezeichnet wurde.

Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Dispersionsstabilität vom Säureanteil der Copolymeren kann nur für die mit statistischen Copolymeren versetzten K2056A-Dispersionen beobachtet werden. Mit steigendem MAA-Gehalt der Copolymeren se-

dimentieren die K2056A-Dispersionen langsamer, d.h. die Dispersionen sind stabiler.

Die Stabilität der mit PMAA versetzten K2056A-Dispersion liegt zwischen der der Blockcopolymeren und der der statistischen Copolymeren. Dies zeigt, daß zur Stabilisierung der Dispersionen nicht nur die Ladung der Polymeren möglichst hoch sein muß, sondern daß zusätzliche sterische Effekte, wie im Falle der Blockcopolymeren, die Stabilität einer Dispersion erhöhen.

Bei Betrachtung der Sedimentationsgeschwindigkeiten für die K2056B-Dispersionen (Abb.84(B)) ergeben sich für alle mit Polymer versetzten Dispersionen vergleichbare Werte. Weder die Architektur noch der Ladungszustand (MAA-Anteil) der eingesetzten Polymeren haben einen deutlichen Einfluß auf die Dispersionsstabilität. Auffällig hingegen sind die weitaus geringeren Sedimentationsgeschwindigkeiten dieser Dispersionen im Vergleich zu den K2056A-Dispersionen (unterschiedliche Absolutwerte der Abszisse Abb.83 bzw. der Ordinaten in Abb.84). Wird berücksichtigt, daß das reine Pigment K2056B wesentlich schneller sedimentiert als Pigment K2056A (Abb.83), so wird die langsamere Sedimentation der mit Polymer versetzten K2056B-Dispersionen noch bemerkenswerter. Die K2056B-Dispersionen werden durch die Polymeren also wesentlich besser stabilisiert als die K2056A-Dispersionen. Aufgrund der nur sehr langsamen Sedimentation der K2056B-Dispersionen werden Unterschiede zwischen den einzelnen Copolymeren nicht erfaßt. Mögliche Unterschiede könnten eventuell durch Sedimentationsanalysen im Zentrifugalfeld festgestellt werden, bei denen die Sedimentation beschleunigt wird [112].

An dieser Stelle läßt sich zusammenfassend festhalten, daß nicht nur die Architektur bzw. der Ladungszustand der eingesetzten Polymeren einen Einfluß auf die Dispersionsstabilität hat, sondern daß auch je nach Beschaffenheit des Pigmentes (hier Nachbehandlung) die Polymeren eine unterschiedliche Stabilisierungswirkung haben. Dispersionen von Pigment K2056B werden durch die Polymeren wesentlich besser stabilisiert als die K2056A-Dispersionen.

Für Pigment K2056A haben sich die Blockcopolymeren als die effizienteren Stabilisatoren erwiesen, was zum einen auf deren größeren Ausdehnung der adsorbierten Schicht (größere sterische Effekte) im Vergleich zu den statistischen Copolymeren

zurückzuführen ist. Zum anderen können im Falle der Blockcopolymeren größere adsorbierte Mengen erreicht werden, was zu mehr Ladung auf der Pigmentoberfläche und damit zu einer erhöhten elektrostatischen Stabilisierung führt.

Die Mittelstellung zwischen statistischen Copolymeren und Blockcopolymeren, welche PMAA hinsichtlich der Stabilisierwirkung einnimmt zeigt an, daß eine effiziente Stabilisierung durch elektrostatische Effekte eher erreicht werden kann, als durch elektrostatische Effekte allein.

Für Pigment K2056B wurde weder ein Einfluß der Architektur noch des Ladungszustandes (MAA-Anteil) der eingesetzten Polymeren auf die Dispersionsstabilität festgestellt.

7 Zusammenfassung

Eine große Auswahl an Dispergier- und Stabilisieradditiven für Pigmentdispersionen und –pasten ist bereits kommerziell erhältlich. Allerdings liegen nur wenige Kenntnisse über die Zusammenhänge der Struktur des Additives und der Wirkung bei der Stabilisierung vor. Im Hinblick auf umweltrelevante Fragen sind lösungsmittelfreie Pigmentdispersionen, Pasten und Lacke immer stärker gefragt, was die Entwicklung neuer wasserlöslicher Stabilisieradditive interessant macht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Grundlagen für eine gezielte Auswahl eines Stabilisators für wäßrige Systeme zu erarbeiten und neue Erkenntnisse darüber zu erhalten, welche Strukturen der Copolymeren welche Effekte bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung verursachen. Dazu sollten mögliche Unterschiede zwischen amphipolaren Copolymeren mit unterschiedlicher Molekülarchitektur bei ähnlicher Bruttoszusammensetzung aufgezeigt und daraus resultierende Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufgestellt werden.

Um den Einfluß der Molekülarchitektur bei der Polymer/Pigment-Wechselwirkung zu untersuchen, sollten amphipolare Zweiblockcopolymere, statistische Copolymere und Pfropfcopolymere mit hydrophilen und hydrophoben Strukturelementen synthetisiert und miteinander verglichen werden. Als hydrophiles Strukturelement wurde Methacrylsäure (MAA), als hydrophobes Strukturelement Methylmethacrylat (MMA) gewählt. Durch Änderung der jeweiligen Copolymerzusammensetzung (Anteile an MAA und MMA) sollte der Einfluß der Polarität der Polymeren auf das Adsorptionsverhalten untersucht werden.

Bei der Synthese der Zweiblockcopolymeren wurde zunächst auf ein kommerziell erhältliches Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeres zurückgegriffen ($M_n(\text{GPC}, \text{CH}_2\text{N}_2) = 2560$, 40 mol-% MAA). Dieses wurde in ungereinigter Form zu Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung eingesetzt, da nur für das ungereinigte Polymer beim Lösen in wäßrigen Alkalien optisch klare Lösungen erhalten wurden. Da das Löslichkeitsverhalten des gereinigten Produktes, welches beim Lösen in wäßrigen Alkalien nur milchig-

weiße Emulsionen lieferte, nicht geklärt werden konnte, wurde von dessen Einsatz bei Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung abgesehen.

Ebenfalls kommerziell erhältlich ist Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat) PMMA-block-P^tBuMA ($M_n(\text{GPC}, \text{CH}_2\text{N}_2) = 2170$, 53 mol-% ^tBuMA), welches ein Precursorpolymeres für PMMA-block-PMAA darstellt. Eine vollständige polymeranaloge, saure Hydrolyse führt zu einem PMMA-block-PMAA Zweiblockcopolymeren ($M_n(\text{GPC}, \text{CH}_2\text{N}_2) = 2280$, 53 mol-% MAA). Eine nur teilweise Hydrolyse führt zu Poly(methylmethacrylat-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure) PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Blockcopolymeren. Bei einer gezielten Kontrolle des Hydrolysegrades des PMMA-block-P^tBuMA lassen sich PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Zweiblockcopolymeren mit unterschiedlich polarem Hydrophil-Block synthetisieren.

Nachdem der Hydrolysegrad von PMMA-block-P^tBuMA in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt worden war, wurden gezielt zwei PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Blockcopolymere mit unterschiedlichem Hydrolysegrad synthetisiert ($M_n(\text{GPC}, \text{CH}_2\text{N}_2) = 2770$ und 2960 , 36 und 25 mol-% MAA). Der Hydrolysegrad bzw. MAA-Gehalt dieser beiden Blockcopolymeren wurde dabei so eingestellt, daß beim Lösen in wäßrigen Alkalien optisch klare Lösungen erhalten werden. Für die bei der Hydrolyse des PMMA-block-P^tBuMA erhaltenen Polymeren wurde ein vom Hydrolysegrad abhängiges Löslichkeitsverhalten gefunden. Teilverseifte Blockcopolymere, die einen Hydrolysegrad von weniger als 50% (26 mol-% MAA) aufweisen, sind unlöslich in wäßrigen Alkalien, da der MAA-Anteil zu gering ist, um Löslichkeit zu gewährleisten. Deshalb können sie in wäßrigen Dispersionen nicht eingesetzt werden. PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere mit einem Hydrolysegrad vom mehr als 80% (40 mol-% MAA) zeigen das gleiche Löslichkeitsverhalten wie das gereinigte, kommerzielle PMMA-block-PMAA Copolymere, weshalb diese ebenfalls für Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung ungeeignet sind.

Worauf die Abhängigkeit des Löslichkeitsverhaltens vom Hydrolysegrad (MAA-Anteil) der Blockcopolymeren beruht, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Die Synthese von Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymeren erfolgte durch radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit ^tButylmethacrylat (^tBuMA) zu Poly(methylmethacrylat-stat-^tbutylmethacrylat) PMMA-stat-P^tBuMA und anschließender saurer Hydrolyse der

PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren. Die Copolymerzusammensetzung der statistischen Copolymeren (MAA-Anteil) wurde durch Variation des eingesetzten Monomerverhältnisses bei der radikalischen Copolymerisation geändert. Um das Molekulargewicht an das der Blockcopolymeren anzupassen wurde Benzylmercaptan als Regler eingesetzt. Insgesamt wurde eine Serie von vier statistischen Copolymeren hergestellt, deren Molekulargewicht ($M_n(\text{GPC}, \text{CH}_2\text{N}_2)$) zwischen 2000 und 2600 liegt und deren MAA-Anteil 30 bis 66 mol-% beträgt. Alle statistischen Copolymeren ergaben beim Lösen in wässrigen Alkalien optisch klare Lösungen, weshalb alle vier zu Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung geeignet sind. Eingesetzt wurden die drei, den Blockcopolymeren entsprechenden, statistischen Copolymeren, mit den niedrigsten MAA-Anteilen.

Zu Vergleichszwecken wurde reine Poly(methacrylsäure) PMAA durch radikalische Polymerisation von Methacrylsäure mit Benzylmercaptan als Regler synthetisiert. PMAA ist vollständig in wässrigen Alkalien löslich und lieferte optisch klare Lösungen, weshalb sie ebenfalls zu Untersuchungen der Polymer/Pigment-Wechselwirkung verwendet werden konnte.

Die Synthese von Poly(methacrylsäure-graft-methylmethacrylat) PMAA-graft-PMMA Pfropfcopolymeren sollte über die Makromonomertechnik erfolgen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst OH- bzw. COOH-terminierte PMMA-Oligomere durch radikalische Polymerisation von MMA unter Einsatz von Mercaptoethanol bzw. Mercaptoessigsäure synthetisiert. Die zunächst favorisierte Umsetzung von PMMA-OH Oligomeren mit Methacrylsäurechlorid bzw. Methacrylsäure zu entsprechenden Makromonomeren gelang nicht. Es wurden hier nur vernetzte, unlösliche Produkte erhalten. Die Umsetzung von PMMA-COOH Oligomeren mit Glycidylmethacrylat (GMA) führte zu den gewünschten PMMA-GMA-Makromonomeren.

Erste Versuche der radikalischen Copolymerisation dieser Makromonomeren mit Methacrylsäure lieferten PMAA-graft-PMMA Copolymeren, welche zwar annähernd den angestrebten Anteil von MAA (35, 37 Gew.-%) aufweisen, deren Molekulargewichte ($M_n(\text{GPC}, \text{CH}_2\text{N}_2) \sim 4000$) jedoch doppelt so hoch sind, wie angestrebt wurde (2000 - 3000). Außerdem waren die erzielten Ausbeuten (Umsätze) unbefriedigend gering. Im Hinblick auf den zeitlichen Rahmen der Arbeit und den mit der Makromonomersynthese verbundenen synthetischen Aufwand wurden keine weiteren Versu

che unternommen, den Block- bzw. statistischen Copolymeren entsprechende Pfropfcopolymere zu synthetisieren.

Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung wurden deshalb an der Serie der drei Blockcopolymeren (kommerzielles PMMA-block-PMAA und zwei PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Copolymere mit unterschiedlichem MAA-Anteil) und an der Serie der drei statistischen Copolymeren PMMA-stat-PMAA unterschiedlicher Copolymerzusammensetzung sowie an PMAA durchgeführt.

Die Untersuchungen zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung wurden am Beispiel von zwei repräsentativen Titandioxidpigmenten der Firma KRONOS International durchgeführt. In beiden Fällen handelt es sich um nach dem Sulfatverfahren hergestellte TiO₂-Pigmente vom Rutil-Typ. Pigment K2056A war unmodifiziert, während Pigment K2056B einer anorganischen Nachbehandlung (Oxidhydrate der Elemente Al und Si) unterzogen wurde.

Erste Einblicke in das Adsorptionsverhalten der amphipolaren Copolymeren wurden mittels FT-IR Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRIFT-Spektroskopie) erhalten. DRIFT-Spektroskopische Untersuchungen an den mit Polymer modifizierten Titandioxiden K2056A und B ergaben, daß sich die Polymeren auf beiden Pigmenten mit ihren hydrophilen Methacrylsäuresegmenten auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, die MAA-Gruppe also als Ankergruppe fungiert. Die MMA-Einheiten zeigten keine Wechselwirkung mit der Pigmentoberfläche.

Als Hauptuntersuchungsmethode zur Polymer/Pigment-Wechselwirkung wurde die Elektrokinetische Schallamplituden (ESA)-Methode angewendet, wobei als Maß für die Polymer/Pigment-Wechselwirkung die reduzierte dynamische Mobilität der Partikel in wäßriger Dispersion verwendet wird.

Kinetische Adsorptionsuntersuchungen an wäßrigen TiO₂-Dispersionen (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) mittels ESA, bei welchem die reduzierte dynamische Mobilität der Partikel nach Zugabe einer definierten Menge an Polymer mit der Zeit verfolgt wurde, ergaben, daß die Wechselwirkung zwischen Polymer und

Pigment bereits nach einigen Minuten abgeschlossen ist, was auf eine Physisorption der Polymeren hinweist.

Durch die Polymeradsorption wird über die Säure- bzw.- Carboxylatgruppen der Copolymeren zusätzliche Ladung auf die Pigmentoberfläche gebracht, was zu einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes der beiden Pigmente zu niedrigeren pH-Werten führt. Dabei ist der resultierende isoelektrische Punkt um so niedriger, je höher der Anteil an MAA in den Copolymeren ist. Dies bedeutet, daß durch Modifizierung der TiO₂-Dispersionen mit Polymer stabile Dispersionen in unterschiedlichen und teilweise auch über größere pH-Wertbereiche hinweg erzeugt werden können.

Bei thermodynamischen Untersuchungen an wäßrigen TiO₂-Dispersionen (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, Leitfähigkeit 1 mS/cm) mittels ESA, bei welchen der Verlauf der reduzierten dynamischen Mobilität in Abhängigkeit der zugesetzten Polymermenge als „Quasi“-Adsorptionsisotherme aufgefaßt werden kann, wurde für beide Pigmente und alle eingesetzten Polymeren, wie auch schon bei den kinetischen Adsorptionsuntersuchungen, ein Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet. Dieser beruht auf dem Aufbringen von zusätzlicher Ladung auf die Pigmentoberfläche durch die Polymere. Daher ist der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität um so stärker ausgeprägt, je höher der Anteil an Methacrylsäure im Copolymer ist. Gleichzeitig wird mit einem steigenden Anteil von unpolaren, nicht-ionischen MMA-Einheiten der Copolymeren die Oberflächenladung der Pigmente stärker abgeschirmt und somit resultiert mit steigendem Anteil von MMA (sinkendem Anteil von MAA) in den Copolymeren ein geringerer Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität mit der zugesetzten Polymermenge. Die sterischen (ladungsabschirmenden) Effekte werden jedoch von der Ladungserhöhung durch die Polymeradsorption dominiert.

Für beide Pigmente wurden für die Blockcopolymeren größere Anstiege der reduzierten dynamischen Mobilität beobachtet als für die entsprechenden statistischen Copolymeren. Die Unterschiede im Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität zwischen Block- und statistischen Copolymeren beruhen auf den unterschiedlichen Anordnungen der beiden Copolymerentypen auf der Pigmentoberfläche.

Wird davon ausgegangen, daß es im Falle der Blockcopolymeren zur Ausbildung einer Polyerdoppelschicht und/oder zu einer Adsorption von ganzen Micellen kommen kann, während sich die statistischen Copolymeren in einer Monoschicht auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, resultieren für die Blockcopolymeren größere adsor

bierte Mengen als für die statistischen Copolymeren und damit ein größerer Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität. Ob und inwiefern es zur Ausbildung einer Polymerdoppelschicht und/oder der Adsorption von ganzen Micellen im Falle der Blockcopolymeren kommt, konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht geklärt werden.

Wird davon ausgegangen, daß sich beide Copolymerentypen in einer Monolage auf die Pigmentoberfläche adsorbieren, so ist für die Blockcopolymeren eine dichtere Belegung der Pigmentoberfläche möglich, als für die statistischen Copolymeren, bei denen die Ankergruppen über die gesamte Kettenlänge verteilt sind. Deshalb werden für die statistischen Copolymeren geringere adsorbierte Mengen erreicht und somit ist der Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität geringer als für die Blockcopolymeren. Daß für die statistischen Copolymeren geringere adsorbierte Mengen erreicht werden als für die Blockcopolymeren, wird durch die Bestimmung von Sättigungskonzentrationen aus den „Quasi“-Adsorptionsisothermen und aus unabhängigen Bestimmungen der adsorbierten Mengen mittels Depletion bestätigt.

Die Unterschiede im Anstieg der reduzierten dynamischen Mobilität zwischen Block- und statistischen Copolymeren können nicht nur auf unterschiedlichen Ladungsmengen (adsorbierte Mengen), die durch die Polymeren auf die Pigmentoberfläche gebracht werden, beruhen, sondern auch auf sterischen Effekten bzw. einer Abschirmung der Oberflächenladung durch die nicht-ionischen Polymersegmente. Obwohl die nicht ionischen MMA-Blöcke/Segmente in den untersuchten Copolymeren kleine Polymerisationsgrade aufweisen, und jene aufgrund der Unlöslichkeit von PMMA im wässrigen Medium in kollabierter Form vorliegen, weisen die PMMA-Blöcke in den Blockcopolymeren größere Dimensionen auf als die MMA Segmente in den statistischen Copolymeren. Bei einer größeren räumlichen Ausdehnung der nicht-ionischen Strukturelemente, würde dies zu einer effektiveren Abschirmung der Oberflächenladung der Pigmente führen. Somit könnten bei einem signifikanten Einfluß der Ladungsabschirmung durch die unpolaren, nicht-ionischen Strukturelemente auf die reduzierte dynamische Mobilität für die Blockcopolymeren – entgegen den erhaltenen Ergebnissen - geringere Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität oder sogar ein Abfall der reduzierten dynamischen Mobilität erwartet werden.

Da sterische Effekte von der Erhöhung der Oberflächenladung durch die Polymeradsorption dominiert werden, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden, inwiefern eine unterschiedliche räumliche Anordnung und Ausdehnung der unpolaren, nicht-ionischen MMA-Blöcke/Segmente in den beiden Copolymerentypen zu

unterschiedlichen sterischen (ladungsabschirmenden Effekten) führt. Die pH-abhängigen thermodynamischen ESA-Untersuchungen an wäßrigen TiO₂-Dispersionen, am Beispiel von PMAA, haben gezeigt, daß nicht nur die Molekulararchitektur der Copolymeren einen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten hat, sondern auch der jeweilige Ladungszustand der Polymeren im Vergleich zur Oberflächenladung des Pigmentes: Bei niedrigen pH-Werten wurden für beide Pigmente die größten Änderungen der reduzierten dynamischen Mobilität gefunden, wobei für Pigment K2056B aufgrund dessen höheren isoelektrischen Punktes eine Umladung der Pigmentoberfläche durch die Polymeradsorption zu beobachtet ist. Bei höheren pH-Werten wird die Polymer/Pigment Wechselwirkung aufgrund der zunehmenden elektrostatischen Abstoßung zwischen negativ geladener Pigmentoberfläche und negativ geladenen Polymerketten schwächer.

Die geringere Adsorption von PMAA mit steigendem pH-Wert kann auch auf Konformationsänderungen des Polymeren in der Lösung mit dem pH-Wert beruhen. Aufgrund der kompakteren, geknäuelten Konformation von PMAA in Lösung bei niedrigen pH-Werten, können größere adsorbierte Mengen erreicht werden können als bei hohen pH-Werten, bei denen PMAA in einer gestreckten Konformation vorliegt.

TEM-Aufnahmen von mit Polymer modifizierten Pigment zeigten, daß für Blockcopolymerere dickere adsorbierte Polymerschichten erreicht werden als für statistische Copolymerere. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß TEM-Aufnahmen an trockenen Pigmentproben erfolgen und direkte Rückschlüsse aus den TEM-Aufnahmen auf die Konformation der Polymeren auf der Pigmentoberfläche in wäßriger Dispersion nur mit Vorsicht zu ziehen sind.

Direkte Aussagen zur Dispersionsstabilität beider Pigmente wurden durch Sedimentationsanalysen erhalten. Der Zusatz von Polymer zu den Dispersionen bewirkt in allen Fällen eine deutliche Stabilisierung, wobei Dispersionen von Pigment K2056B durch den Zusatz der Polymeren wesentlich besser stabilisiert werden als die Dispersionen von Pigment K2056A.

Während für Pigment K2056B weder die Molekulararchitektur noch die Copolymerzusammensetzung (MAA-Anteil) einen Einfluß auf die Stabilität hat, wird für Pigment K2056A eine größere Stabilität bei Zusatz von Blockcopolymeren beobachtet als bei Zusatz von statistischen Copolymeren. Die größere Stabilität bei Zusatz von Block

copolymeren beruht zum einen auf der größeren adsorbierten Polymermenge, d.h. auf mehr Ladung auf der Pigmentoberfläche und somit zu einer größeren elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln beruhen. Zum anderen kann die höhere Stabilität von Dispersionen, welche mit Blockcopolymeren modifiziert wurden, auf größeren, sterischen Effekten bzw. der größeren Ausdehnung der Adsorptionsschicht im Vergleich zu den statistischen Copolymeren beruhen.

In Summe ergibt der Vergleich der beiden Copolymerarten, daß die amphipolaren Blockcopolymeren effizienter bei der Adsorption auf Titandioxidpigmente und der Stabilisierung von Pigmentdispersionen sind als entsprechende statistische Copolymeren mit vergleichbarem Molekulargewicht und Copolymerzusammensetzung.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Wirkung von amphipolaren Copolymeren können zu einer weiteren Verbesserung und Optimierung der Stabilisierung von Pigmenten genutzt werden.

Von Interesse kann hier zum einen die Optimierung der Systembedingungen, wie pH-Wert oder auch Elektrolytgehalt des jeweiligen Systems sein. Auch Untersuchungen der Wirkung von amphipolaren Copolymeren in nicht-wässrigen, organischen Medien oder auch an anderen sowohl anorganischen als auch organischen Pigmenten könnten von Interesse sein.

In Bezug auf die Polymerstruktur sind neben Änderungen des Molekulargewichts noch vielfältige Variationen denkbar. Im Falle der Blockcopolymeren kann z.B. an unterschiedliche Blocklängenverhältnisse gedacht werden. Sicherlich steht auch noch eine befriedigende Synthese von entsprechenden amphipolaren Pfropfcopolymeren sowie Untersuchungen zu deren Adsorptionsverhalten aus. Dabei könnte auch hier die Pfropfastlänge als auch die Pfropfastdichte variiert werden.

8 Summary

This work deals with the stabilization of pigment dispersions. In all applications of pigments a high degree of dispersion is required, that the pigments can gain their best properties, such as coverage, colour and glance. The stabilization of pigment dispersions, i.e. means avoiding an aggregation and flocculation, is a basic requirement for optimal coating properties. The stabilization of pigment dispersions can be achieved by electrostatic, steric and electrosteric mechanisms.

In electrostatic stabilization, which is mostly used in aqueous media, the surface charge (zeta potential) and the double layer of the particles play an important role. The electrostatic interaction between particles and the mechanism of the electrostatic stabilization is described by the theory of Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (DLVO theory). According the DLVO theory an efficient repulsion between the particles is achieved, when particles bear the same high surface charge and have an extended double layer. This can be achieved by adjusting the system pH and ionic strength of the dispersion or by modifying the particle surface with inorganic oxides.

Due to the lower surface charge of particles in organic media, here pigments are stabilized by adding polymer to the dispersion. If polymer is adsorbed onto the particle surface, the approach of such modified particles is avoided for entropic reasons (steric stabilization). In depletion stabilization, where an excess of polymer is added to the dispersion, the polymer does not adsorb onto the particle and the pigment is stabilized by osmotic effects, that occur with an approach of particles.

Best stabilization effects can be achieved when principles of electrostatic and steric stabilization are combined in an electrosteric stabilization.

Today a great number of efficient dispersing and stabilizing agents is known, but there is only insufficient knowledge about relations between the structure of the additives and their stabilizing effects. Commonly the choice of an optimal stabilizer for a given pigment system is done by trial and error methods, which is mostly an expensive and long lasting procedure.

The aim of this thesis was to learn something about the interactions that take place between polymers and pigments in the adsorption process. Eventually occurring differences between amphipolar copolymers with different molecular architectures should be determined and relations between the structure of the polymers and their stabilizing efficiency should be worked out.

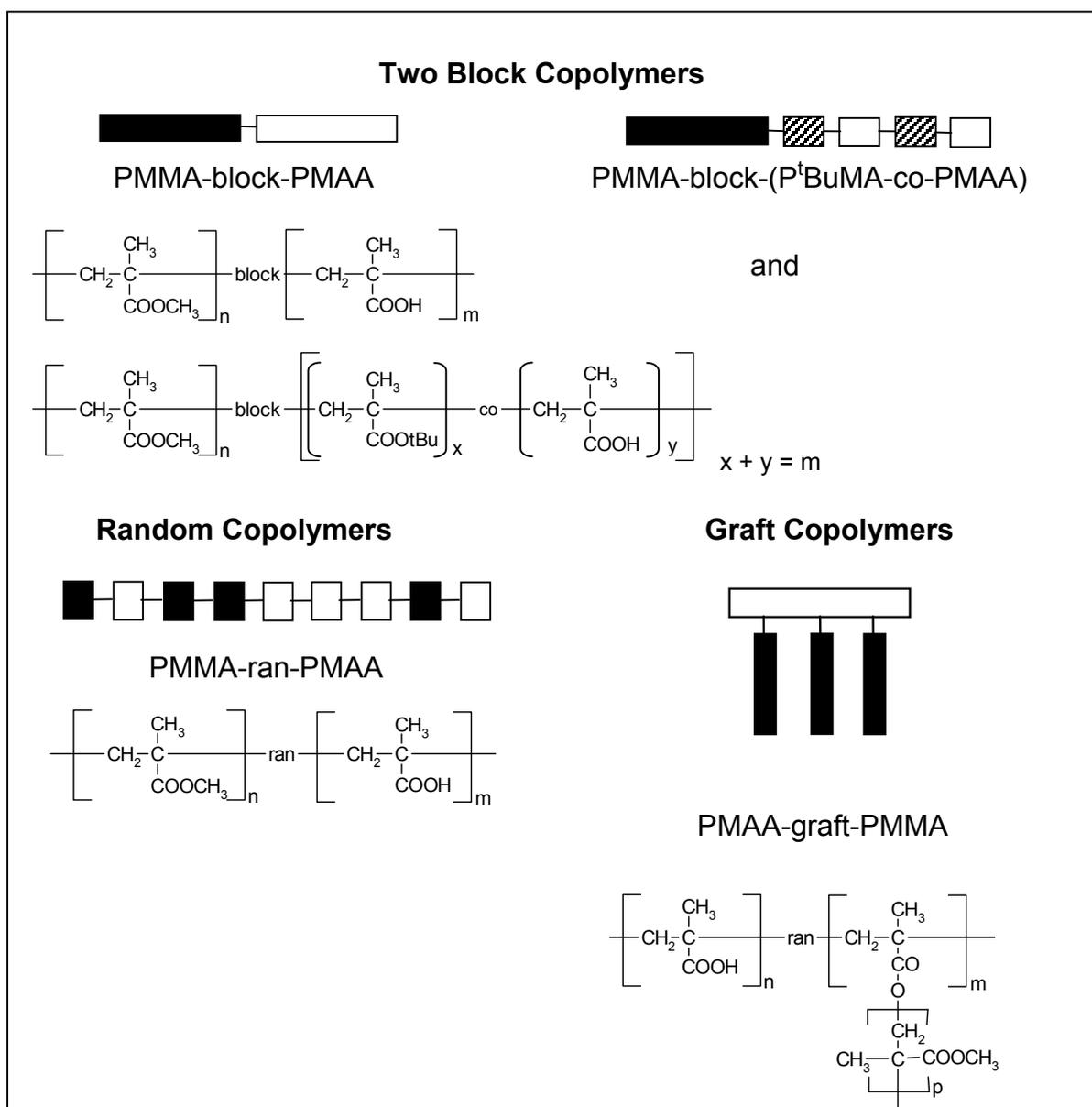


Fig.1: Synthesized and studied amphipolar copolymers with different molecular architecture: Poly(methylmethacrylate-block-methacrylic acid) PMMA-block-PMAA, Poly(methylmethacrylate-block-(^tbutylmethacrylate-co-methacrylic acid)) PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA), Poly(methylmethacrylate-ran-methacrylic acid) (PMMA-ran-PMMA), Poly(methacrylic acid-graft-methylmethacrylate) PMAA-graft-PMMA.

For this purpose amphipolar block, grafted and random copolymers consisting of polymethylmethacrylate (MMA) as the hydrophobic part and methacrylic acid (MAA) as the hydrophilic part, should be synthesized and their adsorption behaviour onto titanium dioxide investigated. In fig.1 a schematic description and the structures of the studied polymers is given.

The Poly(methylmethacrylate-block-methacrylic acid) PMMA-block-PMAA two block copolymer is commercially available at the Th. Goldschmidt AG (Essen, Germany).

Poly(methylmethacrylate-block-(^tbutylmethacrylate-co-methacrylic acid) PMMA-block-P^tBuMA-co-PMAA two block copolymers were synthesized by partial hydrolysis of poly(methylmethacrylate-block-^tbutylmethacrylate) (PMMA-block-P^tBuMA) in a HCl/dioxane mixture (see fig.2). PMMA-block-P^tBuMA is also available at the Th. Goldschmidt AG.

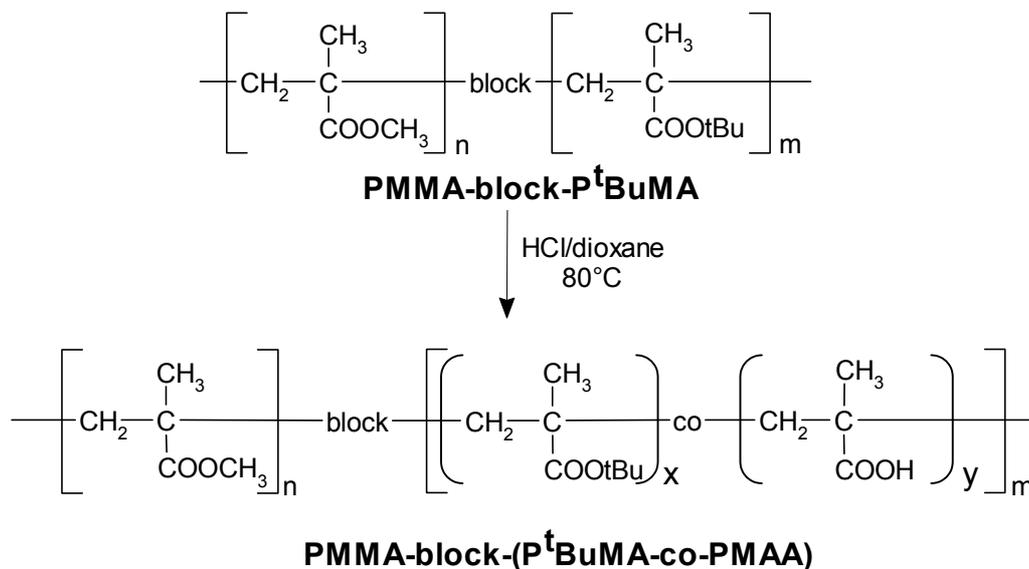


Fig.2: Synthesis of PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) block copolymers via partial hydrolysis of commercially available PMMA-block-P^tBuMA; for $x = 0$ the resulting polymer is a PMMA-block-PMAA two block copolymer.

Poly(methylmethacrylate-ran-methacrylic acid) PMMA-ran-PMAA random copolymers were synthesized by radical copolymerization of methylmethacrylate (MMA) and ^tbutylmethacrylate (^tBuMA), where benzylmercaptane (BzSH) was used to control the molecular weight. After polymerization the poly(methylmethacrylate-ran-^tbutylmethacrylate) precursor polymers were converted into PMMA-ran-PMAA by hydrolysis as shown in fig.3.

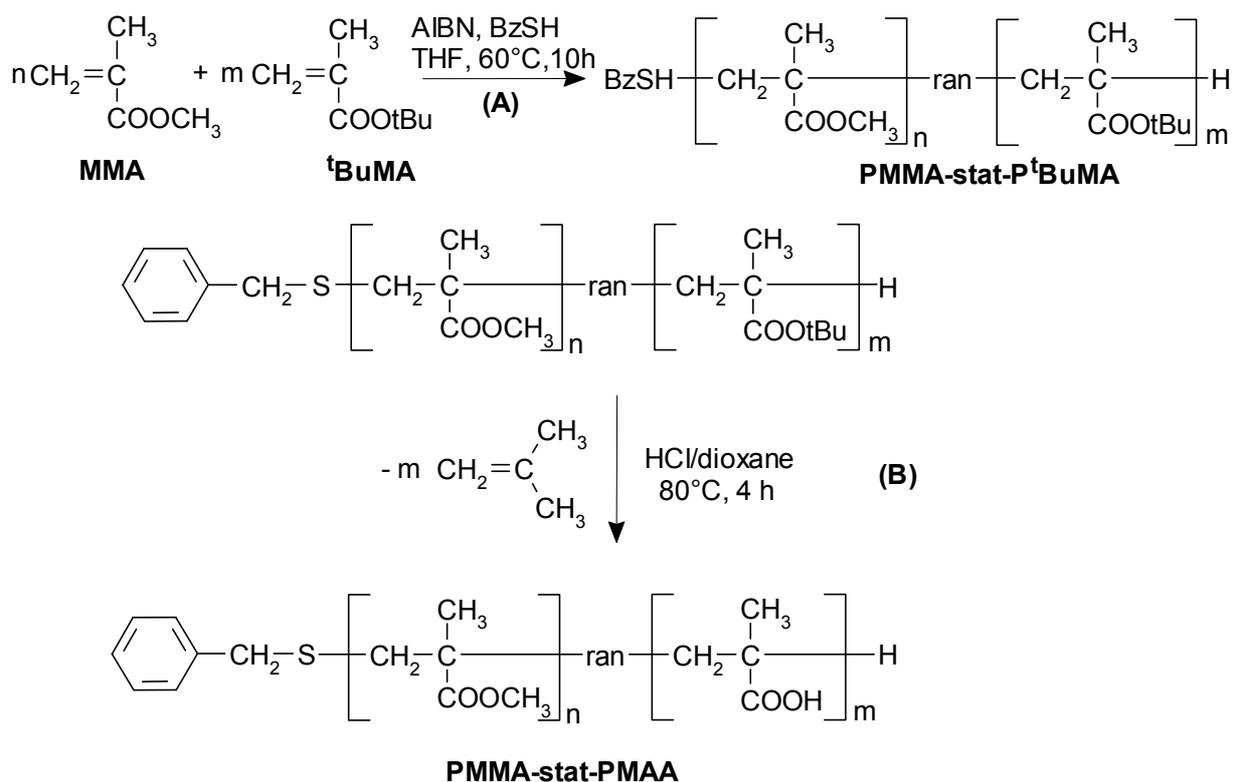


Fig.3: Synthesis of PMMA-stat-PMAA copolymers via (A) radical copolymerization of methylmethacrylate (MAA) and *t*-butylmethacrylate (*t*BuMA) with $[\text{BzSH}]/[\text{M}]_{\text{total}} = 1/14$, $[\text{M}]_{\text{total}} = 3 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN and (B) hydrolysis of PMMA-stat-P^tBuMA.

For graft copolymers two structures are possible. Either the backbone is built by MMA and the branches are formed by MAA or vice versa. Because better stabilization effects are assumed for graft copolymers with an adsorbing backbone only the latter PMAA-graft-PMMA copolymer were synthesized.

The synthesis of poly(methacrylic acid-graft-methylmethacrylate) PMAA-graft-PMMA copolymers was achieved by the macromonomer method, where PMMA macromonomers were copolymerized with MAA. PMMA macromonomers were obtained by radical polymerization of MMA in the presence of thioglycolic acid (TGA), followed by reaction with glycidylmethacrylate (GMA) (see fig.4). Because the resulting PMAA-graft-PMMA copolymers showed molecular weights, that were much higher than required, investigations of the polymer/pigment interaction are limited to block and random copolymers.

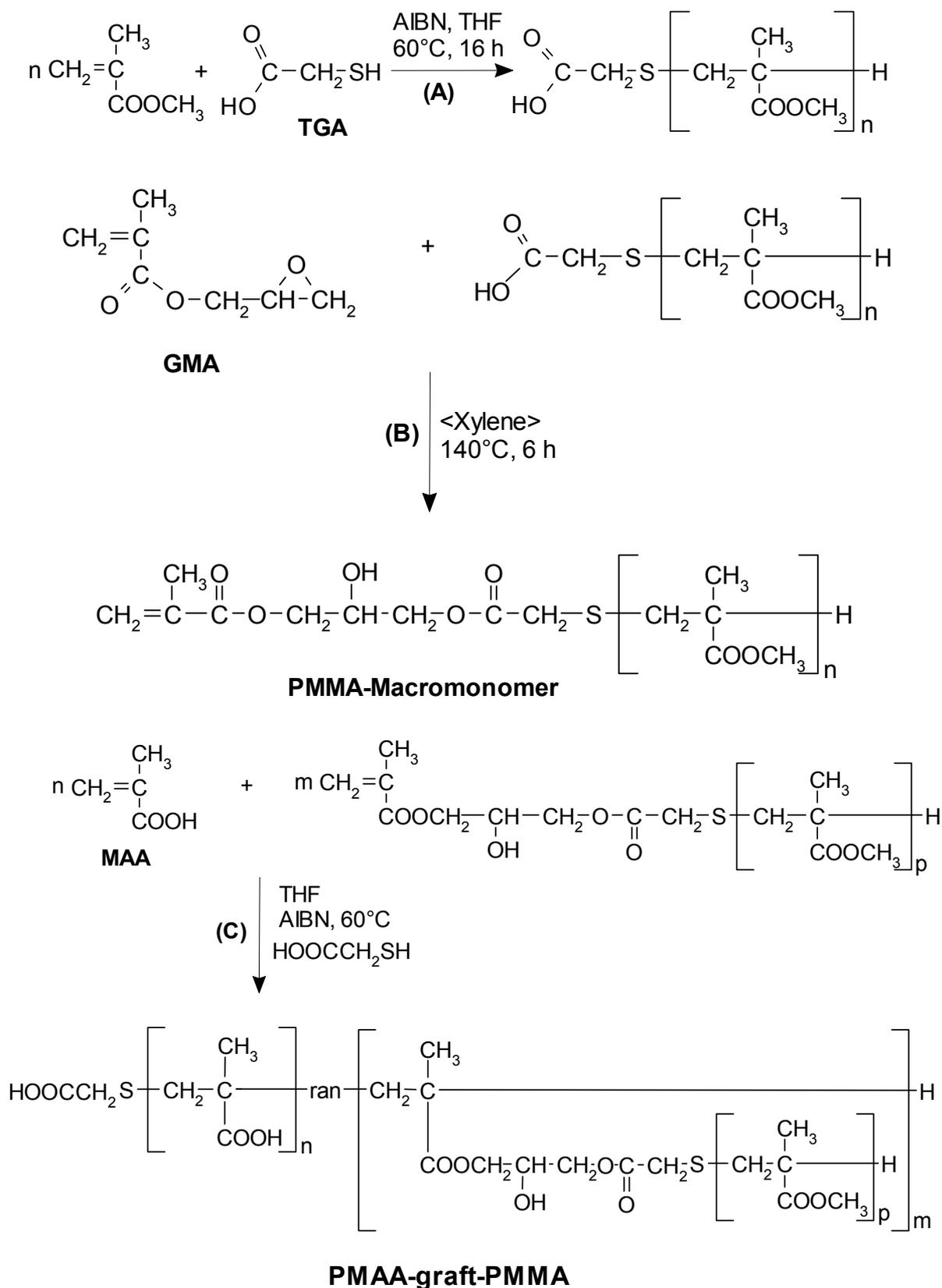


Fig.4: Synthesis of PMAA-graft-PMMA copolymers via the macromonomer method. Macromonomer synthesis via (A) radical polymerization of MMA in the presence of TGA followed by (B) reaction with GMA. (C) radical copolymerization of PMMA-macromonomer with MAA to PMAA-graft-PMMA.

Table 1 lists the structures of the investigated copolymers and their characterization data.

Table 1: Investigated amphipolar copolymers .

Notation ^{a)}	Structure ^{b)}	Mol-% MAA ^{c)} titration/ ¹ H-NMR	P _{n+m} ^{d)}	n ^{e)}	m ^{f)} (x + y)	x + y ^{g)}
Block40[*] unpurified purified	PMMA-block- PMAA	45/49 38/43	28	17	11	x = 0
Block36	PMMA-block- (P ^t BuMA-co- PMAA)	36/-	23	11	12	4 + 8
Block25	PMMA-block- (P ^t BuMA-co- PMAA)	25/-	23	11	12	6 + 6
Ran43	PMMA-ran-PMAA	43/44	20	11	9	x = 0
Ran38	PMMA-ran-PMAA	38/36	26	16	10	x = 0
Ran30	PMMA-ran-PMAA	30/28	26	19	7	x = 0
PMAA	PMAA	100	22	0	22	x = 0

a) The number in the notation corresponds to the methacrylic acid (MAA) content in mol-%.

b) Structure of copolymer.

c) MAA content determined by ¹H-NMR-spectroscopy and titration of carboxylic groups.

d) P_{n+m}: total degree of polymerization determined by GPC (PMMA calibration) after esterification with diazomethane.

e) n: number of MMA units.

f) m: total number of ^tBuMA and MAA units (x + y).

g) x: number of ^tBuMA units, y: number of MAA units.

^{*}) Unpurified PMMA-block-PMAA is used for investigations of the polymer/pigment interaction. The unpurified product contains residual p-toluenesulfonic acid and PMAA-homopolymers.

For polymer/pigment interaction studies two representative titaniumdioxide pigments (KRONOS International, Leverkusen, Germany), having the crystal structure of rutile, were chosen. Both pigments were made by the sulfate process. Pigment K2056A (IEP = 3,9; d₅₀ = 330 nm at pH = 8; conductivity 1 mS/cm) is unmodified, whereas pigment K2056B (IEP = 5,9; d₅₀ = 480 nm at pH = 8; conductivity 1 mS/cm), is modified with oxide hydrates of Al and Si.

First insights into the adsorption behaviour of the amphipolar copolymers were obtained by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy.

DRIFT spectroscopic studies of both pigments, modified with amphipolar copolymers, showed, that the polymers adsorb with their hydrophilic MAA segments onto the pigments surface, that means that the MAA group acts as the anchoring group. MMA shows no interaction with the particle surface.

The mostly used method to investigate the polymer/pigment interaction in this work, is the so-called Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) method. Here the normalized dynamic mobility of the particles as a function of the polymer/pigment interaction is observed.

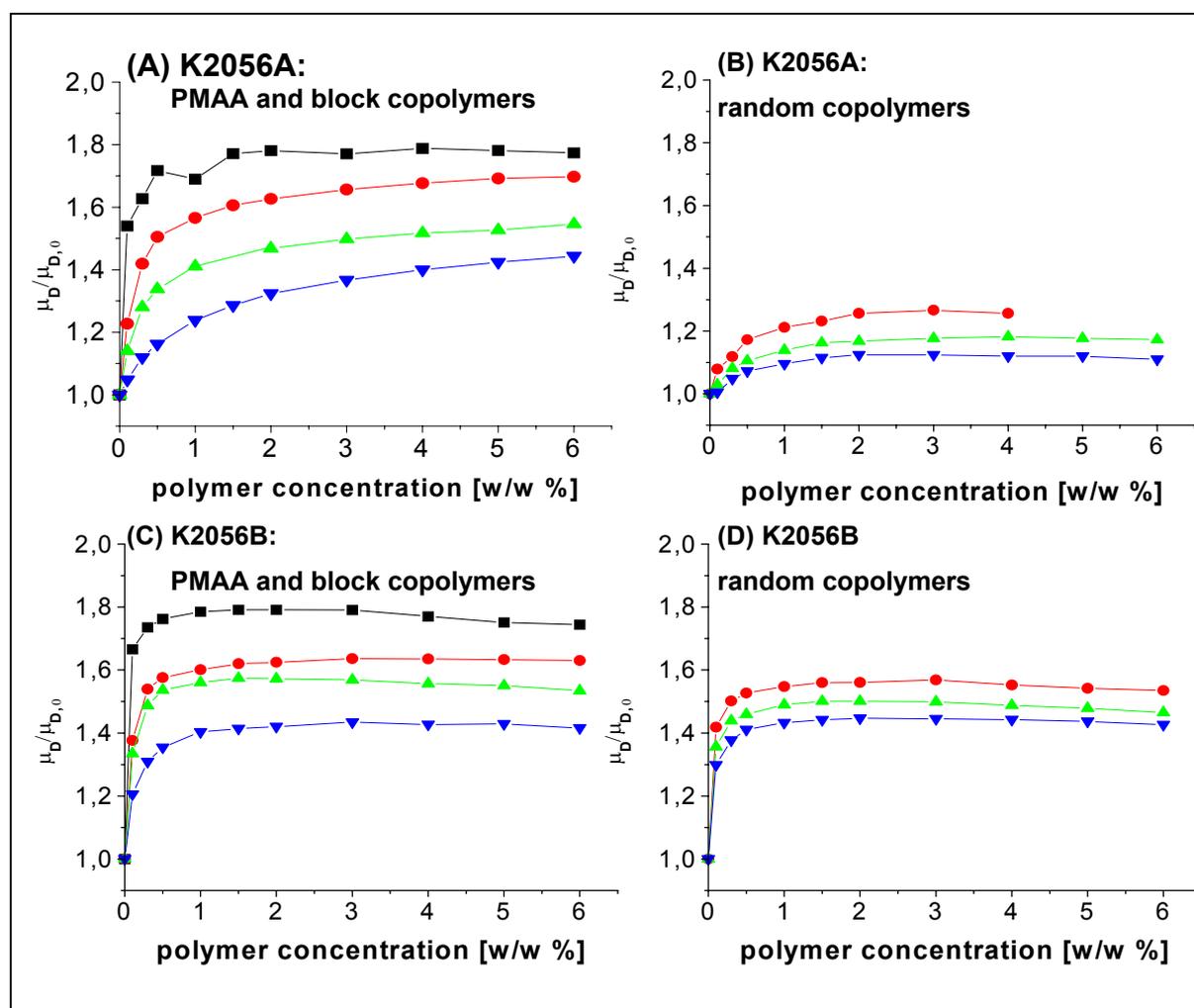


Fig.5: Normalized dynamic mobility $\mu_D/\mu_{D,0}$ of aqueous TiO_2 dispersions (1 vol-% TiO_2 , pH = 8, 1 mS/cm) as a function of polymer concentration, $\mu_{D,0}$ = dynamic mobility of uncoated pigment.

(A) K2056A, PMAA and block copolymers ■ PMAA ● Block40 ▲ Block36
▼ Block25

(B) K2056A, random copolymers ● Ran43 ▲ Ran38 ▼ Ran30

(C) K2056B, PMAA and block copolymers ■ PMAA ● Block40 ▲ Block36
▼ Block25

(D) K2056B, random copolymers ● Ran43 ▲ Ran38 ▼ Ran30

In kinetic studies of the polymer adsorption with ESA a defined amount of polymer is added to aqueous TiO_2 dispersions ($\text{pH} = 8$) and the normalized dynamic mobility of the particles is monitored with time. The kinetic studies showed a fast physisorption of the polymers onto the particle surface, which is completed after a few minutes.

Due to the polymer adsorption additional charges are introduced to the particle surface by the acid/carboxylate COOH/COO^- groups of the copolymers. These additional charges result in a shift of the isoelectric point (IEP) of the pigments to lower pH values. With increasing MAA content of the copolymers the IEP of the polymer modified pigments is shifted to lower pHs. By modification of TiO_2 dispersions with the amphipolar copolymers, dispersions can be generated, that are stable in a variable and greater pH range.

In thermodynamic studies with ESA the course of the normalized dynamic mobility as a function of the added polymer amount can be interpreted as a “quasi” adsorption isotherm. For both pigments and all polymers an increase of the normalized dynamic mobility was observed (see fig.5). The increase of the normalized dynamic mobility with increasing polymer concentration is caused by introducing additional charges to the particle surface by polymer adsorption. Therefore a greater increase of the normalized dynamic mobility results the higher the MAA content of the polymer is. At the same time, with an increasing content and thus greater dimensions of the non-ionic MMA block/segments of the amphipolar copolymers the surface charge of the particles is screened more efficiently. A more effective screening of the surface charge results in a minor increase of the normalized dynamic mobility as a function of added polymer mass with increasing MMA content (decreasing MAA content) of the copolymers. The steric effects (effects in screening the surface charge) are dominated by the introduction of additional charge to the pigments surface by polymer adsorption, however.

For both pigments K2056A and K2056B greater effects are observed for block copolymers than for their corresponding random copolymers. The differences between the effects of block and random copolymers are caused by their different conformation on the pigment surface.

Assuming, that in the case of the block copolymers polymer bilayers can be formed and/or the adsorption of micelles can take place, whereas the random copolymers adsorb in a polymer monolayer, results in greater adsorbed amounts of the block co

polymers than of the random copolymers. The greater adsorbed amounts for block copolymers result in a higher increase of the normalized dynamic mobility. The formation of bilayers and/or adsorption of micelles could not be evaluated in the course of this work, however.

Assuming, that both copolymer types adsorb in a polymer monolayer onto the particle surface, block copolymers adsorb in a more dense layer onto the particle surface than the random copolymers. In random copolymers the anchoring groups are distributed among the whole chain length. This leads to a less dense adsorbed layer and smaller amounts and therefore to a lower increase of the normalized dynamic mobility. The determination of saturation concentrations from „quasi“ adsorption isotherms and independent determinations of adsorbed amounts by the depletion method confirms the lower adsorbed amounts for the random copolymers.

Different steric effects (effects in screening the particle surface charge) of the non-adsorbing, non-ionic polymer segments can also cause the differences in the increase of the normalized dynamic mobility between block and random copolymers. The non-ionic MMA block/segments of the investigated copolymers have a small degree of polymerization (table1). Furthermore PMMA is insoluble in aqueous media and therefore is in a collapsed state. Nevertheless the PMMA blocks of the block copolymers have greater steric dimensions than the MMA segments of the random copolymers. Greater steric dimensions of the non-ionic parts could result in a more effective screening of the particle surface charge. Thus, if the screening effect of the non-ionic parts does influence the normalized dynamic mobility significantly, for block copolymers a minor increase or a decrease of the normalized dynamic mobility could be expected. This observation was not made, however.

Steric effects (effects in screening the particle surface charge) are dominated by the introduction of additional charges to the particle surface by polymer adsorption, however. Therefore, with the results obtained in this work it cannot be evaluated whether and to which extent different steric dimensions of the MMA block/segments of the both copolymer types result in different changes of the normalized dynamic mobility.

To investigate the pH dependence of the polymer adsorption thermodynamic ESA measurements were done for both pigments using PMAA at different pH values (fig.6).

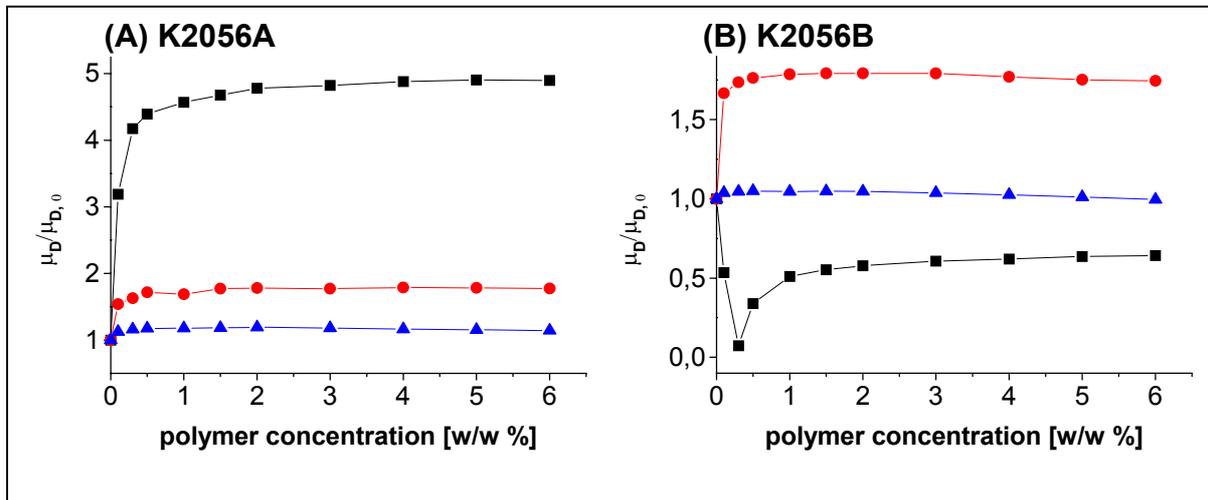


Fig.6: Normalized dynamic mobility $\mu_D/\mu_{D,0}$ of aqueous TiO_2 dispersions (1 vol-% TiO_2 , 1 mS/cm) as a function of polymer (PMAA) concentration at different pH values, $\mu_{D,0}$ = dynamic mobility of uncoated pigment. (A) K2045A (B) K2056B ■ pH = 5 ● pH = 8 ▲ pH = 10

The results in fig.6 show, that not only the molecular architecture of the polymer (block or random copolymer) influences the adsorption behaviour of the polymers, but also their state of charge compared to that of the surface charge of the pigments. At low pH values the greatest changes in the normalized dynamic mobility are observed for both pigments. For pigment K2056B the PMAA adsorption results in a change of the pigment surface charge from positive to negative. With increasingly alkaline pH values the polymer/pigment interaction decreases due to the increasing electrostatic repulsion between the negatively charged pigment particles and the negatively charged polymer chain.

A decreasing adsorption of PMAA with increasing pH can also be a result of configurational transitions of PMAA with changing pH. A coiled conformation of PMAA in solution at low pH values can result in larger adsorbed amounts than at high pH values, where the PMAA chain is more expanded.

TEM microscopy of polymer modified pigments showed, that block copolymers form more extended adsorption layers than random copolymers. Interpreting the TEM data you always have to take into account, that TEM microscopy is done with dried pigment samples. Therefore, conclusions from TEM microscopy about the polymer conformation on the particle surface in aqueous dispersions must be done with care.

Sedimentation tests for both pigments gave direct informations about dispersion stability (fig.7). Addition of the amphipolar copolymers in all cases improves the stability of the pigment dispersions significantly. For pigment K2056B neither the molecular architecture nor the copolymer composition (MAA content) influences the dispersion stability.

For pigment K2056A greater stabilization effects are observed when using block copolymers as additives. The better stabilization for adding block copolymers to the dispersions can be explained by greater adsorbed amounts of the block copolymers. Greater adsorbed amounts in the case of block copolymers lead to more charges onto the particle surface and therefore to stronger electrostatic repulsion between the particles. Also greater steric effects of the non adsorbing PMMA blocks in the block copolymers (more extended adsorbed layers) can cause a greater stability of the pigment dispersions than the shorter PMMA segments in the random copolymers.

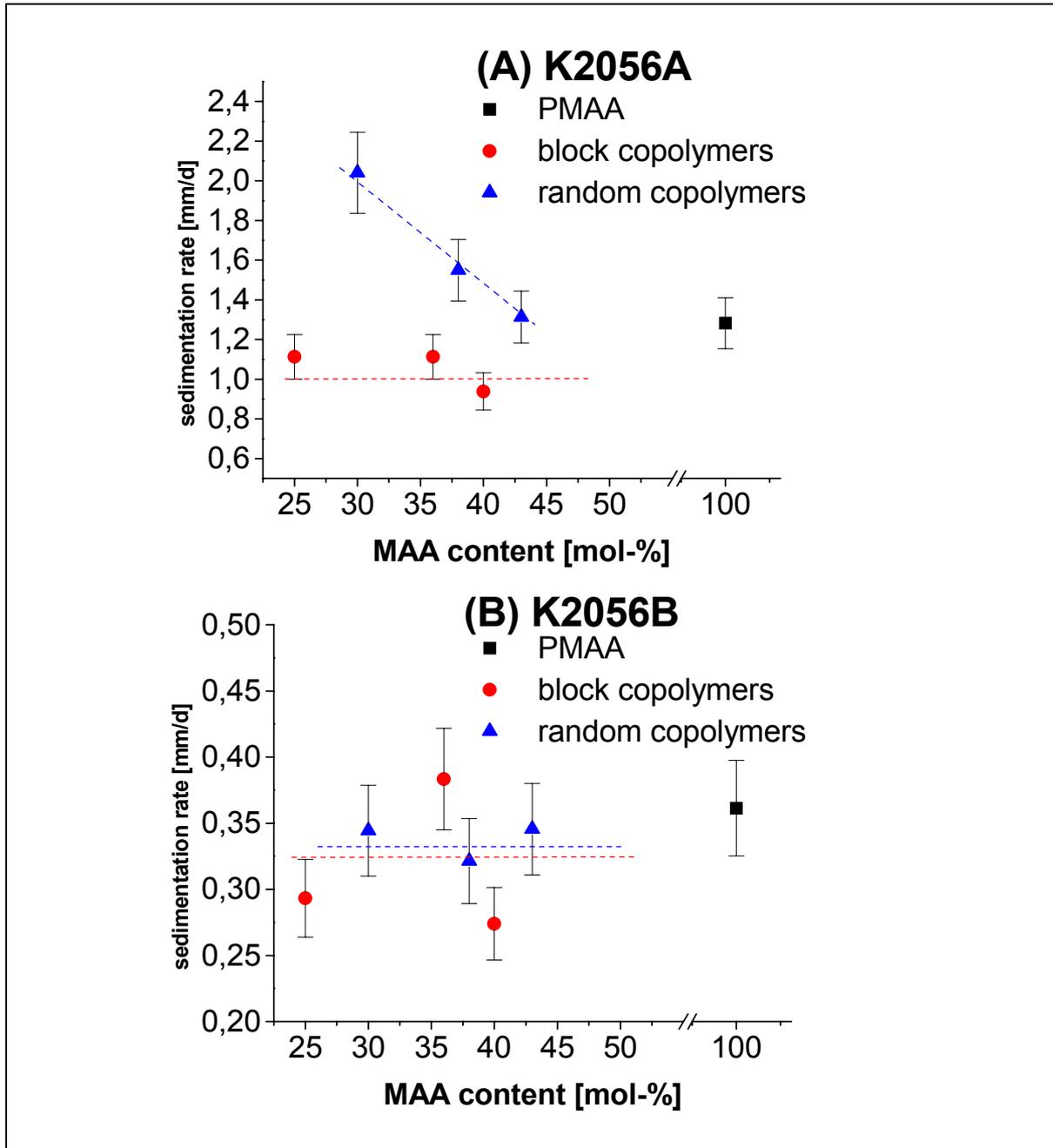


Fig.7: Sedimentation rates of aqueous TiO_2 dispersions (1 vol-% TiO_2 ; pH = 8; 1 mS/cm; 2,5 w/w % polymer) as a function of MAA content. (A) K2056A (B) K2056B

Summarizing the results and comparing both copolymer types, the amphipolar block copolymers are more efficient in the adsorption onto titaniumdioxide pigments and stabilization of pigment dispersion than the corresponding random copolymers with similar molecular weight and copolymer composition.

The results about the efficiency of amphipolar copolymers, worked out in this thesis, could be used for further improvement of pigment stabilization. Adjusting the systems parameter, such as pH or ionic strength, to optimal conditions could be of interest. Also investigations of the effects in non-aqueous, organic media or of the stabilization of other inorganic/organic pigments could be interesting.

With regard to the polymer structure changes in molecular weight and other variations are possible. Block copolymers with different ratios of their hydrophilic/hydrophobic block length could be studied. Certainly a satisfying synthesis of corresponding amphipolar graft copolymers and the investigation of their adsorption behaviour is missing yet. According to block copolymers, in grafted systems the branch length and branch density could be varied.

9 Experimenteller Teil

9.1 Methoden und Geräte

9.1.1 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -Kernresonanz-Spektren wurden mit einem AC 250 F Spektrometer (250 MHz und 62,9 MHz) der Firma BRUKER bei 298 K aufgenommen. Für die ^{13}C -NMR-Messungen wurde ein ^1H -Breitbandentkoppler zugeschaltet. Die Konzentrationen der Probelösungen lagen zwischen 10 und 100 mg/ml (^1H -NMR) bzw. 50 und 100 mg/ml (^{13}C -NMR). Die chemische Verschiebung δ ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard bezogen und wird in ppm angegeben.

Für die Signalstruktur bei den ^1H -NMR-Spektren gelten folgende Abkürzungen:

s = Singulett d = Dublett t = Triplett m = Multiplett (nicht aufgelöste oder überlappende Signale) b = breit

Zur Angabe der chemischen Verschiebung wurden die Signalschwerpunkte gewählt, bei breiten Multipletts das Signalmaximum.

9.1.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen wurden mit einer Anlage der Firma WATERS durchgeführt. Diese besteht aus einer HPLC-Pumpe (WATERS 515) und einem RI-Detektor (WATERS 410). Die Trennung erfolgte a.) am Oligomersäulensatz an vier hintereinander geschalteten, mit vernetztem Polystyrol beschickten Säulen (WATERS Ultrastyrigel HR, 0,5, 1, 2, 3 Å) und b.) am Polymersäulensatz an vier hintereinander geschalteten, mit vernetztem Polystyrol beschickten Säulen (WATERS Ultrastyrigel HR, 3, 4, 5, 6 Å). Als Elutionsmittel diente entgastes und filtriertes Tetrahydrofuran (Flußrate 1 ml/min, 30°C). Die Kalibrierung der Anlage erfolgte mit Polystyrol (PS)- bzw. Poly(methylmethacrylat) (PMMA)-Standards (Fa. Polymer Standard Service). Die Kalibrierkurven sind in Abb.85 dargestellt. Als interner Standard wurde Hexylbenzol ($M = 162$ g/mol) verwendet. Die Probenkonzentration betrug 10 bis 25 mg/ml THF.

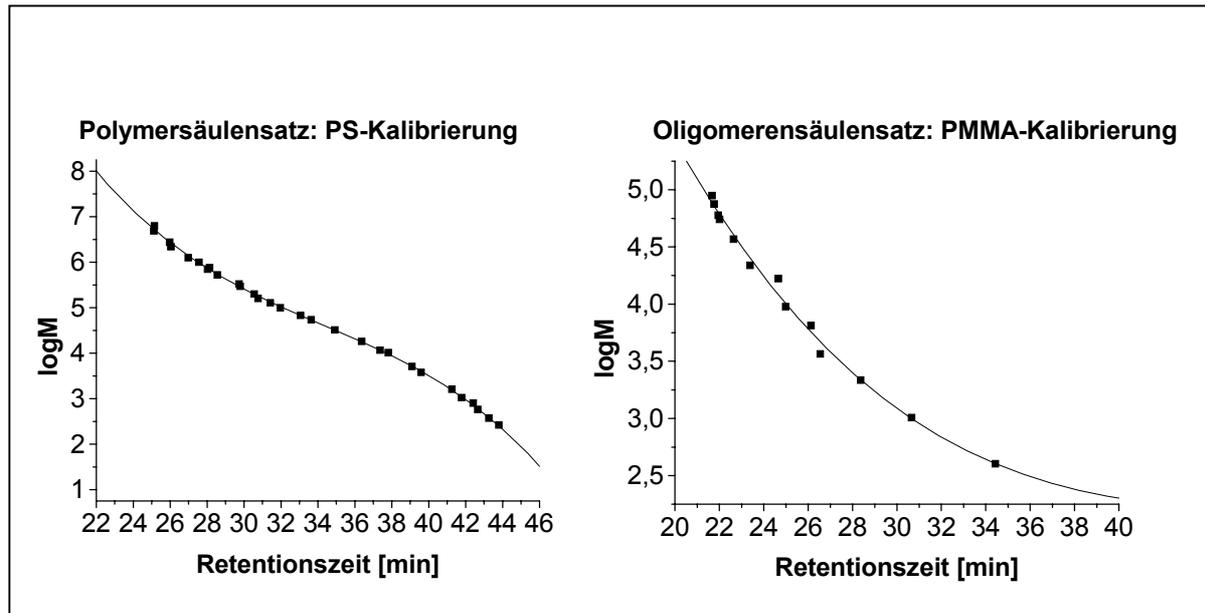


Abb.85: GPC-Kalibrierkurven.

9.1.3 Potentiometrie

Die potentiometrischen Titrationsen erfolgten mit einem SM Titrino 702 der Firma Metrohm mit einer pH-Einstabmeßelektrode (InLab®, Fa. Mettler-Toleda, Schweiz). Die Proben wurden in 75 ml einer Methanol/Tetrahydrofuran-Mischung (50/50 Vol-%) gelöst. Methanol und THF wurden zuvor destilliert. Als Maßlösung diente 0,1 N Natronlauge (Titrisol® Konzentrat zur Herstellung von 1000 ml Maßlösung, Fa. Merck).

9.1.4 Gaschromatographie (GC)

GC-Analysen wurden mittels eines SIGMA 2 Head-Space-Gaschromatographen der Firma Perkin Elmer, ausgestattet mit einer SE 54 Kapillarsäule (0,53 mm) und FID-Detektor, durchgeführt. Temperaturprogramm: 5 min 60°C, 6 K/min auf 180°C, 5 min, 24 K/min auf 240°C, 10 min.

9.1.5 Oberflächenspannungsmessung

Messungen der Oberflächenspannung bzw. Bestimmungen der kritischen Micellkonzentrationen erfolgten mit einem K12 Tensiometer der Firma KRÜSS, nach der Plattenmethode von Wilhelmy [114] bei 23°C, pH = 8 (KOH) und 1 mS/cm (KNO₃).

9.1.6 Herstellung von Pigmentdispersionen

Dispergieransatz: K2056A

4 mal: 950 g Mahlperlen
6.15 g TiO₂
148.5 g Wasser (dest.)

K2056B

950g Mahlperlen
6.15 g TiO₂ (gereinigt)
147,2 g Wasser (dest.)
0,5 ml 1N KNO₃
0,8 ml 1N KOH

Mahlperlen (Zirconox-CE-stabilisierte Mahlperlen, Ø 2,8-3,3 mm, Fa. Jyoti Ceramic), Titandioxid und Wasser werden in 500 ml PE-Schraubflaschen eingewogen und 30 min in einer Schüttelmaschine (Skandex) dispergiert. Die Zirkonoxidperlen werden abgetrennt und die Dispersion zügig weiterverarbeitet.

Pigment K2056B wird zunächst durch Dispergierung in Wasser (ohne KNO₃/KOH-Zusatz) gereinigt, um eventuelle Reste aus der anorganischen Nachbehandlung, welche nicht auf der Partikeloberfläche haften und somit inhomogen im Pigmentpulver verteilt sind, zu entfernen. Nach der Dispergierung wird das Pigment abfiltriert und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet und schließlich unter Zusatz von KNO₃ und KOH dispergiert, um eine Flockulation in neutralem Wasser zu vermeiden.

9.1.7 Fourier Transform Infrarot Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRIFT)

Die Modifizierung der Pigmente erfolgte dadurch, daß zu wäßrigen Dispersionen von K2056A und B (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, 1 mS/cm) definierte Mengen an Polymer (6 Gew.-% bzgl. TiO₂) in Form von wäßrigen Lösungen bekannter Konzentration (ca. 0,1 g/ml) zugegeben wurden und der pH-Wert mit 1 N HNO₃/KOH wieder auf den Ausgangswert (pH = 8) eingestellt wurde. Die Dispersionen wurden zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abzentrifugiert, mit dest. Wasser (pH = 8) gewaschen,

abermals abzentrifugiert und das Pigmentpulver im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

DRIFT-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer der Firma BRUKER (IFS 66/S) und einer Reflektionseinheit der Firma PIKE Technology aufgenommen. Dazu werden die Proben mit KBr gemörsert und verrieben (50/50 Gew.-%).

9.1.8 Elektrokinetische Schallamplitude (ESA)

ESA-Messungen wurden mit dem AcoustoSizer® I und II der Firma Colloidal Dynamics (Australien) bei 23°C und einer Rührergeschwindigkeit von 300 rpm durchgeführt.

Zur Messung wird die Pigmentdispersion (1 Vol-% Pigment) in die Meßzelle eingefüllt und die gewünschte Leitfähigkeit (1 mS/cm) durch Zugabe von gesättigter KNO₃-Lösung eingestellt, der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von 1 N HCl/KOH.

Ebenso wird nach jeder erfolgten Polymerzugabe (in Form von Lösungen bekannter Konzentration) der pH-Wert der Dispersion durch Zugabe von HCl/KOH wieder auf den gewünschten Wert eingestellt.

Die Polymerlösungen werden hergestellt, indem das Polymere zunächst in Maßkolben eingewogen und mit möglichst wenig wäßriger 1 N KOH gelöst wird. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Polymerkonzentrationen betragen ca. 0,1 g/ml.

9.1.9 Depletions-Messungen

Depletions-Messungen wurden am Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Dabei wurden wäßrige Pigmentdispersionen (1 Vol-% TiO₂, pH = 8, 10 mM KNO₃) mit Polyymmer versetzt und die adsorbierten Mengen aus der Differenz der Konzentration in der Lösung vor und nach der Adsorption der Polymeren durch Titration mit 0,001 N Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (PolyDADMAC) bestimmt.

9.1.10 Sedimentationsanalysen

Für die Sedimentationsanalysen werden wäßrige Titandioxiddispersionen (1 Vol-%, pH = 8 (KOH), 1 mS/cm (KNO₃) mit 2,5 Gew.-% Polymer bzgl. TiO₂ in Form von Lösungen bekannter Konzentration (ca. 0,1 g/ml) versetzt, der pH-Wert mit 1 N HNO₃/KOH wieder auf 8 eingestellt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Dispersionen in 10 ml Sedimentationsröhrchen (mm-Skalierung) gefüllt und die Sedimentationshöhe mit der Zeit verfolgt.

9.1.11 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart unter Anwendung eines Jeol 2000 FX Transmissionselektronenmikroskops angefertigt. Die Messung erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Dazu wurde eine 1 vol-%ige Dispersion der Pigmentproben mittels eines Ultraschallimpulses vernebelt (3 MHz, Fa. Schöller) und so auf Lacey-Kohlefilm-beschichtete Kupfer-Netzchen (3,95 mm, 300 mesh, Fa. Plannet GmbH) gebracht.

9.2 Reagentien und Lösungsmittel

Folgende Reagentien und Lösungsmittel müssen für bestimmte Synthesen besondere Reinheit besitzen:

α,α -Azo-bis-isobutyronitril (AIBN):

AIBN (≥ 98 %, Fa. Fluka) wird aus Methanol umkristallisiert und bei -14°C gelagert.

^tButylmethacrylat (^tBuMA):

^tBuMA (Fa. BASF) wird zunächst durch Filtration über Aluminiumoxid (basisch) entstabilisiert, über Nacht über Calciumhydrid und Kupfer(I)chlorid gerührt und im Hochvakuum destilliert. Gereinigtes ^tBuMA wird unter Argonatmosphäre bei -14°C gelagert.

Dimethylaurylamin (DMLA absolut):

Dimethylaurylamin (97%, Fa. Aldrich) wird über Sicapent® bei vermindertem Druck destilliert (Sdp.: 110-112°C/3 mm) und unter Argonatmosphäre gelagert.

Glycidylmethacrylat (GMA):

GMA (97 %, Fa. Aldrich) wird zunächst durch Filtration über Aluminiumoxid (basisch) entstabilisiert, über Nacht über Calciumhydrid und Kupfer(I)chlorid gerührt und im Hochvakuum destilliert (Sdp.: 189°C). Gereinigtes GMA wird unter Argonatmosphäre bei -14°C gelagert.

Methacrylsäure (MAA):

MAA (zur Synthese, Fa. Merck) wird über Aluminiumoxid (basisch) filtriert, im Hochvakuum über Kupfer(I)chlorid destilliert (Sdp.: 161°C) und unter Argonatmosphäre bei -14°C gelagert.

Methacrylsäurechlorid (MAC):

MAC (rein, dest., $\geq 97\%$, Fa. Fluka) wird über eine Etherbrücke im Hochvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage abkondensiert (Sdp.: 99°C) und unter Argonatmosphäre bei -14°C gelagert.

Methylenchlorid (CH₂Cl₂ absolut):

Technisches Methylenchlorid wird über Sicapent® bei Normaldruck destilliert (Sdp.: 40°C) und unter Argonatmosphäre gelagert.

Methylmethacrylat (MMA):

MMA (99%, Fa. Merck) wird zunächst durch Filtration über Aluminiumoxid (basisch) entstabilisiert, über Nacht über Calciumhydrid und Kupfer(I)chlorid gerührt und im Hochvakuum destilliert (Sdp.: 100°C). Gereinigtes MMA wird unter Argonatmosphäre bei -14°C gelagert.

Tetrahydrofuran (THF absolut):

Technisches THF wird zunächst über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Anschließend wird es unter Argonatmosphäre über Kalium unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert (Sdp.: 66°C) und unter Argonatmosphäre gelagert.

Toluol (absolut):

Technisches Toluol wird unter Argonatmosphäre über Natrium unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert (Sdp.: 110°C) und unter Argonatmosphäre gelagert.

Triethylamin (NEt₃ absolut):

Technisches NEt₃ wird zunächst über Kaliumhydroxid unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Anschließend wird es über Sicapent destilliert (Sdp.: 90°C) und unter Argonatmosphäre gelagert.

Xylol (absolut):

Technisches Xylol (Isomerengemisch) wird unter Argonatmosphäre über Natrium unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert (Sdp.: ca. 140°C) und unter Argonatmosphäre gelagert.

Folgende Reagentien und Lösungsmittel werden ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Aluminiumoxid basisch (Aluminiumoxid 90 aktiv basisch, 0.063-0.200 mm, Fa. Merck)

Aluminiumoxid neutral (For column chromatography, 50-200 micron, Fa. ACROS Organics)

Benzylmercaptan (99%, Fa. Aldrich)

Blei(II)acetat-Trihydrat ($\geq 99\%$, Fa. Fluka)

n-Butylmercaptan (99%, Fa. Aldrich)

Calciumhydrid (zur Synthese, 95%, Fa. Merck)

Chloroform (p.a., Fa. Merck)

DC-Platten (Polygam® Sil G/UV₂₅₄, 0.25 mm Kieselgel, Fa. Machery-Nagel)

Diazald® (99%, Fa. Aldrich)

Dicyclohexylcarbodiimid ($\geq 98\%$, Fa. Merck)

Diethylether (technisch)

4-(Dimethylamino)pyridin ($\geq 99\%$, Fa. Merck)

Dioxan (technisch)

Essigsäure (p.a., 99%, Fa. Merck)

Essigsäureethylester (technisch)

Ethanol (96%)

2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol (99%, Fa. Aldrich)

Hydrochinon

Kalium (98%, Riedel-de-Haën)

Kaliumhydroxid (Plätzchen)

Kaliumnitrat

Kieselgel (Kieselgel 60, 0.040-0.063 mm, Fa. Merck)

Kupfer(I)chlorid (98%, Fa. Aldrich)

Mercaptoessigsäure (rein, $\geq 99\%$ Fa. Fluka)

Mercaptoessigsäuremethylester (rein, Fa. Fluka)

Mercaptoethanol (98%, Fa. Aldrich)

Methanol (p.a., Fa. Merck)

Methylenchlorid (p.a., Fa. Merck)

Molybdophosphorsäure (20 Gew.-% Reagenzlösung in Ethanol, Fa. Aldrich)

Natrium

Natriumhydrogencarbonat

Natriumhydroxid (0,1 N Maßlösung, Titrisol®, Fa. Merck)

Natriumsulfat

Petrolether (tiefsiedend, technisch)

Salzsäure (38%, 12,5 N)

Sicapent® (P₂O₅ Trockenmittel, Fa. Merck)

Tetramethylammoniumhydroxid (25 Gew.-% in Methanol, Fa. Aldrich)

Tetrahydrofuran (LiChrosolv®, Fa. Merck)

Thiophenol (98%, Fa. Merck)

9.3 Beschreibung der Versuche zu Synthesen

Die Beschreibung der Versuchsaufbauten und –abläufe erfolgt in der Reihenfolge der Synthesen in Kapitel 4. Zunächst werden allgemeine Arbeitsvorschriften, nach welchen häufig die Synthese der Polymeren erfolgte, angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Polymeranaloge Hydrolyse

In einem Rundkolben, ausgestattet mit Magnetrührer und Rückflußkühler, wird das zu hydrolysierende Polymer in Dioxan gelöst und mit konzentrierter Salzsäure (12,5 N) versetzt (Für 1 g Polymer: 10 ml Dioxan und 2,5 ml HCl konz.). Die Reaktionsmischung wird im Ölbad auf 80°C erhitzt und nach entsprechender Reaktionszeit wird die Reaktionslösung in die 10-fache Menge dest. Wasser eingetropf. Das ausgefällte Polymere wird über eine G4-Glasfritte abfiltriert und bei 60°C im Hochvakuum (Trockenschrank) getrocknet. Eine weitere Reinigung erfolgt durch wiederholtes Umfällen aus Methanol in Wasser oder Petrolether.

Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Radikalische (Co)Polymerisation

In einen gut ausgeheizten Schlenkkolben, ausgestattet mit Magnetrührer, werden unter Argonatmosphäre der Ansatzgröße entsprechende Mengen an Initiator, Monomeren, Lösungsmittel und Mercaptan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird durch 3-maliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren, Belüften mit Argon und Auftauenlassen entgast und schließlich in einem Ölbad bei 60°C gerührt (Argonballon). Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionslösung unter Rühren und Eiskühlung oder Kühlung mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad in die 10-fache Menge an Petrolether (tiefsiedend) eingetropf. Das ausgefällte Polymere wird über eine (kühlbare) G4-Glasfritte abfiltriert und im Hochvakuum bei 60°C (Trockenschrank) getrocknet. Eine weitere Reinigung, wenn nicht anders angegeben, erfolgt durch wiederholtes Fällen in Petrolether.

9.3.1 Zweiblockcopolymere

9.3.1.1 Poly(methylmethacrylat-block-methacrylsäure) PMMA-block-PMAA

PMMA-block-PMAA ist kommerziell bei der Th.Goldschmidt AG (Essen) erhältlich. Die Reinigung erfolgte durch Umfällen aus Methanol in Wasser. Dazu wurde das Polymere in möglichst wenig Methanol gelöst und unter Rühren in die 10-fache Menge Wasser (Eiskühlung) eingetropf. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde über eine G4-Glasfritte abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Das gereinigte Polymer, sowie der Filtratrückstand (abgetrennte Bestandteile, 14 Gew.-%) wurden bei 60°C im Hochvakuum getrocknet.

Charakterisierung:

PMMA-block-PMAA

¹H-NMR (CD₃OD): 3.62 (s, 3H, COOCH₃), 1.99 und 1.53 (jeweils bm, 2H, CH₂), 1.00 (bm, 3H, α-CH₃); nicht eindeutig zugeordnet werden können: 4.15 (bs), 2.78 und 2.50 (jeweils bm überlagert), 1.29 (s). Diese Signale stammen vermutlich von Mercaptanen her, welche bei der Synthese des PMMA-block-P^tBuMA eingesetzt werden (Mercaptoethanol?, Dodecylmercaptan?) Im Rohprodukt finden sich außerdem Signale von p-Toluolsulfonsäure: 7.67 und 7.24 (jeweils d, 5H, aromatisch), 2.37 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (CD₃OD): 181.5-177.0 (mehrere Signale, C=O), 54.9 (CH₂), 51.6 (OCH₃), 45.2, 44.8 (C_α), 20.4-16.3 (mehrere Signale, α-CH₃) nicht zugeordnet werden können: 64.0, 36.4, 34.5, 32.2, 29.9-28.9 (mehrere Signale), 22.9, 13.7.

Im Rohprodukt finden sich außerdem Signale von p-Toluolsulfonsäure: 145.2, 143.5, 131.4, 128.4 (C₆H₅).

Filtratrückstand:

¹H-NMR (CD₃OD): 7.70 und 7.24 (jeweils d, C₆H₅, TsOH), 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.11 und 1.56 (jeweils bm, 2H, CH₂, PMAA?), 1.08 (bm, 3H, α-CH₃, PMAA?)

Nicht eindeutig zugeordnet werden können: 4.11 (bs), 3.62 (bs, CH₂O, Mercaptoethanolendruppe?), 2.68 (bm, CH₂S, Mercaptoethanolendruppe?)

9.3.1.2 Poly(methylmethacrylat-block-^tbutylmethacrylat) PMMA-block-P^tBuMA

PMMA-block-P^tBuMA ist kommerziell bei der Th.Goldschmidt AG (Essen) erhältlich und wird in Form einer 55 gew.-%igen Lösung in Toluol geliefert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne abgezogen und das Polymere im Hochvakuum getrocknet.

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): 3.60 (s, 3H, COOCH₃), 1.82 (bm, 2H, CH₂), 1.42 (s, 9H, COO(CH₃)₃), 0.88 (m, 3H, α-CH₃); nicht eindeutig zugeordnet werden können: 4.12 (bs), 2.71 und 2.47 (jeweils bm überlagert), 1.26 (s). Diese Signale stammen vermutlich von Mercaptanen, welche bei der Synthese des PMMA-block-P^tBuMA eingesetzt werden (Mercaptoethanol?, Dodecylmercaptan?).

¹³C-NMR (CDCl₃): 178.0-175.8 (mehrere Signale, C=O), 80.8, 80.7, 80.4 (C(CH₃)₃), 54.9 (CH₂), 51.7 (OCH₃), 44.7, 44.3 (C_α), 27.8 (C(CH₃)₃), 20.4-16.3 (mehrere Signale, α-CH₃)
nicht zugeordnet werden können: 46.2, 32.2, 31.8, 29.6-28.6 (mehrere Signale), 22.50, 14.0

9.3.1.3 Vollständige Hydrolyse von PMMA-block-P^tBuMA zu PMMA-block-PMAA

Ansatz: 2,0 g PMMA-block-P^tBuMA, 20 ml Dioxan, 5 ml HCl konz.

Durchführung: gemäß Arbeitsvorschrift A, Reaktionszeit 4 h.

Das Reaktionsgemisch wurde in die 10-fache Menge dest. Wasser eingetroppt, das ausgefallene Polymere abfiltriert und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet. Der pH-Wert des wässrigen Filtrats wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf 7 eingestellt und dieses bis zur Trockne eingedampft und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 1,33 g (67 Gew.-%) Hydrolyseprodukt.

Der Anteil der durch die Fällung abgetrennten Bestandteile kann nicht bestimmt werden, da der Hauptbestandteil des Filtratrückstandes NaCl ist, welches aus der Neutralisation der HCl mit NaHCO₃ stammt. Die Rückrechnung der Polymerausbeute ergibt einen Anteil von höchstens 10 Gew.-% P^tBuMA-Homopolymeren im PMMA-block-P^tBuMA Blockcopolymeren.

Charakterisierung:**Hydrolyseprodukt:**

¹H-NMR (CD₃OD): 3.62 (s, 3H, COOCH₃), 1.99 und 1.53 (jeweils bm, 2H, CH₂), 1.08 (bm, 3H, α-CH₃); nicht eindeutig zugeordnet werden können: 4.15 (bs), 2.81 und 2.48 (jeweils bm überlagert), 1.29 (s). Diese Signale stammen vermutlich von Mercaptanen her, welche bei der Synthese des PMMA-block-P^tBuMA eingesetzt werden (Mercaptoethanol?, Dodecylmercaptan?).

Filtratrückstand:

¹H-NMR (D₂O): 1.61 (jeweils bm, 2H, CH₂, PMAA?), 1.00 (bm, 3H, α-CH₃, PMAA?)
Nicht eindeutig zugeordnet werden können: 3.91 (bs), 3.62 (bs, CH₂O, Mercaptoethanolendruppe?), 2.63 (bm, CH₂S, Mercaptoethanolendruppe?)

**9.3.1.4 Poly(methylmethacrylat-block-(^tbutylmethacrylat-co-methacrylsäure)
PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA)**

Zur Bestimmung des Hydrolysegrades in Abhängigkeit von der Reaktionszeit wurden 20.0 g PMMA-block-P^tBuMA gemäß Arbeitsvorschrift A in 200 ml Dioxan und 50 ml HCl konz. umgesetzt und nach bestimmten Zeitintervallen 10 ml-Proben gezogen, ausgefällt und getrocknet.

Die Synthese der teilverseiften Blockcopolymeren Block25 und Block36 erfolgt ebenfalls nach Arbeitsvorschrift A gemäß den in Tab.26 angegebenen Parametern.

Tab.26: Ansätze, Reaktionszeiten und Ausbeuten für die PMMA-block-(P^tBuMA-co-PMAA) Blockcopolymeren Block25 und Block36.

Bezeichnung	Ansatz	Reaktionszeit	Ausbeute
Block25	10 g Polymer 100 ml Dioxan 25 ml HCl konz.	45 min	5,3 g farbloser Feststoff (53 Gew.-%)
Block36	10 g Polymer 100 ml Dioxan 25 ml HCl konz.	60 min	6,1 g farbloser Feststoff (61 Gew.-%)

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₃OD): 3.61 (s, 3H, COOCH₃), 1.87 (bm, 2H, CH₂), 1.45 (s, 9H, COO(CH₃)₃), 1.06 (bm, 3H, α-CH₃); nicht eindeutig zugeordnet werden können: 4.15 (bs), 2.76 und 2.48 (jeweils bm), 1.30 (s).

Diese Signale stammen vermutlich von Mercaptanen her, welche bei der Synthese des PMMA-block-P^tBuMA eingesetzt werden (Mercaptoethanol?, Dodecylmercaptan?).

Titration: Einwaage jeweils 20,0 mg

	Verbrauch 0,1 N NaOH	MAA-Gehalt [mol-%]
Block25	0,465 ml	47
Block36	0,703 ml	68

9.3.2 Statistische Copolymere**9.3.2.1 Copolymerisation von MMA und ^tBuMA unter Variation des Monomer-
verhältnisses**

Die Copolymerisation erfolgte gemäß Arbeitsvorschrift B mit den in Tab.27 angegebenen Mengen an Methylmethacrylat (MMA), ^tButylmethacrylat (^tBuMA), Tetrahydrofuran (THF) und Azo-bis-isobutyronitril (AIBN). Die Reaktionszeit betrug jeweils 17 Stunden. Alle Polymeren wurden als farblose Feststoffe erhalten.

Tab.27: Ansätze für die radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) und ^tButylmethacrylat (^tBuMA) unter Variation des eingesetzten Monomerverhältnisses, $[M]_{\text{ges}} \sim 1 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, 17 h, 60°C.

MMA M = 100,12 g/mol	14,78 mmol (1,48 g)	22,27 mmol (2,23 g)	37,16 mmol (3,72 g)	42,78 mmol (4,28 g)	52,54 mmol (5,26 g)	60,03 mmol (6,01 g)
^tBuMA M = 142,20 g/mol	66,88 mmol (9,51 g)	52,60 mmol (7,48 g)	37,34 mmol (5,31 g)	32,22 mmol (4,58 g)	23,07 mmol (3,28 g)	15,26 mmol (2,17 g)
THF (abs.)	75 ml					
AIBN M = 164,21 g/mol	0,75 mmol (123,2 mg)					
Ausbeute	7,14 g (65 Gew.-%)	7,40 g (76 Gew.-%)	5,66 g (63 Gew.-%)	4,54 g (51 Gew.-%)	5,44 g (64 Gew.-%)	4,74 g (58 Gew.-%)
M_n GPC, PMMA	25420	26570	26410	27450	24950	21330
M_w GPC, PMMA	45680	46230	41440	46390	43410	39580
M_w/M_n GPC, PMMA	1,80	1,74	1,57	1,69	1,74	1,86

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): 3.60 (s, 3H, COOCH₃), 1,80 (bm, 2H, CH₂), 1.42 (s, 9H, COO(CH₃)₃) 0.95 (bm, 3H, α-CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): 178.5-176.3 (mehrere Signale, C=O), 81.1, 80.9, 80.8, 80.7 (C(CH₃)₃), 54.2 (CH₂) 51.6 (OCH₃), 45.9, 44.9, 44.4 (α-C), 27.7 (C(CH₃)₃), 19.4-16.1 (mehrere Signale, α-CH₃)

9.3.2.2 Polymerisation von MMA unter Verwendung verschiedener Mercaptane und Mercaptanmengen

Die Polymerisation erfolgte gemäß Arbeitsvorschrift B mit den in Tab.28 angegebenen Mengen an Methylmethacrylat (MMA), Toluol, Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und Mercaptan. Die Reaktionszeit betrug jeweils 16 Stunden. Alle Polymeren wurden als farblose Feststoffe erhalten.

Tab.28: Ansätze für die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit verschiedenen Mercaptanen, $[MMA] = 1 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, 16 h, 60°C.

	MMA M = 100,12 g/mol $\rho = 0,94 \text{ g/ml}$	Toluol (abs.)	AIBN M = 164,21 g/mol	Mercaptan	Ausbeute
Ohne Regler	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	36 ml	0,376 mmol 61,7 mg	-	1,23 g (33 Gew.-%)
n-Butylmercaptan M = 90,12 g/mol $\rho = 0,84 \text{ g/ml}$	18,78 mmol 1,88 g = 2,0 ml	17,9 ml	0,188 mmol 33,3 mg	0,93 mmol 84,0 mg = 0.1 ml	0,45 g (24 Gew.-%)
	18,78 mmol 1,88 g = 2,0 ml	17,8 ml	0,188 mmol 33,3 mg	1,86 mmol 168 mg = 0,2 ml	0,65 g (35 Gew.-%)
	18,78 mmol 1,88 g = 2,0 ml	17,6 ml	0,188 mmol 33,3 mg	3,73 mmol 336 mg = 0,4 ml	0,28 g (15 Gew.-%)
	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	34,4 ml	0,376 mmol 61,7 mg	14,90 mmol 1,34 g = 1,6 ml	0,13 g (4 Gew.-%)
Thiophenol M = 110,18 g/mol $\rho = 1,08 \text{ g/ml}$	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,8 ml	0,376 mmol 61,7 mg	1,96 mmol 216 mg = 0,2 ml	0,46 g (12 Gew.-%)
	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,6 ml	0,376 mmol 61,7 mg	3,92 mmol 432 mg = 0,4 ml	0,53 g (14 Gew.-%)
	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,2 ml	0,376 mmol 61,7 mg	7,84 mmol 864 mg = 0,8 ml	0,12 g (3 Gew.-%)
Benzylmercaptan M = 124,21 g/mol $\rho = 1,058 \text{ g/ml}$	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,8 ml	0,376 mmol 61,7 mg	1,70 mmol 210 mg = 0,2 ml	1,39 g (37 Gew.-%)
	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,7 ml	0,376 mmol 61,7 mg	2,56 mmol 320 mg = 0,3 ml	1,45 g (38 Gew.-%)
	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,6 ml	0,376 mmol 61,7 mg	3,41 mmol 420 mg = 0,4 ml	0,99 g (26 Gew.-%)
	37,55 mmol 3,76 g = 4,0 ml	35,2 ml	0,376 mmol 61,7 mg	6,81 mmol 0,85 g = 0,8 ml	0,69 g (18 Gew.-%)

Charakterisierung:

- ¹H-NMR:**
- Ohne Regler (CDCl₃):** 3.60 (s, 3H, COOCH₃), 1.82 (bm, 2H, CH₂), 0.85 (bm, 3H, α-CH₃)
 - mit n-Butylmercaptan (CDCl₃):** 3.60 (s, 3H, COOCH₃), 2.66 und 2.48 (jeweils bm überlagert, 5H, CH₂S und CH), 1.81 (bm, 2H, CH₂, PMMA und 4H, CH₂, nBuSH), 0.84 (bm, 6H, α-CH₃, PMMA und CH₃, nBuSH)
 - mit Thiophenol (CD₂Cl₂):** 7.20 (m, 5H, C₆H₅), 3.49 (s, 3H, COOCH₃), 3.10 und 2.87 (jeweils bm überlagert, 5H, CH₂S und CH), 1.73 (bm, 2H, CH₂), 0.72 (bm, 3H, α-CH₃)
 - mit Benzylmercaptan (CDCl₃):** 7.34 (m, 5H, C₆H₅), 3.60 (s, 3H, COOCH₃ und 2H, CH₂, C₆H₅-CH₂S), 2.59 und 2.21 (jeweils bm überlagert, 5H, CH₂S und CH), 2.20-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.22-0.84 (m, 3H, α-CH₃)
- ¹³C-NMR (CDCl₃):** **Ohne Regler:** 178.1-177.0 (mehrere Signale, C=O), 54.3 (CH₂), 51.8 (OCH₃), 44.8, 44.5 (C_α), 18.6, 16.2 (α-CH₃)

9.3.2.3 Poly(methylmethacrylat-stat-methacrylsäure) PMMA-stat-PMAA Copolymer

Zunächst erfolgte die radikalische Copolymerisation gemäß Arbeitsvorschrift B mit den in Tab.29 angegebenen Mengen von Methylmethacrylat (MMA), ^tButylmethacrylat (^tBuMA), Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), Tetrahydrofuran (THF) und Benzylmercaptan (BzSH). Die Reaktionszeit betrug jeweils 10 Stunden. Alle Polymeren wurden als farblose Feststoffe erhalten.

Tab.29: Ansätze für die radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) und ^tButylmethacrylat (^tBuMA) unter Verwendung von Benzylmercaptan (BzSH), $[M]_{ges} = 3 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, $[BzSH]/[M]_{ges} = 1/14$, 10 h, 60°C.

Bezeichnung	MMA	^t BuMA	AIBN	THF (abs.)	BzSH	Ausbeute
	100,12 g/mol	142,20 g/mol	164,21 g/mol		124,21 g/mol 1,058 g/ml	
P-Stat30	262,5 mmol 26,28 g	112,5 mmol 16,00 g	3,75 mmol 615,8 mg	125 ml	27,25 mmol 3,39 g = 3,2 ml	12,5 g (30 Gew.-%)
P-Stat40	225,0 mmol 22,53 g	150 mmol 21,33 g	3,75 mmol 615,8 mg	125 ml	27,25 mmol 3,39 g = 3,2 ml	10,9 g (25 Gew.-%)
P-Stat50	187,5 mmol 18,77 g	187,5 mmol 26,66 g	3,75 mmol 615,8 mg	125 ml	26,63 mmol 3,70 g = 3,5 ml	14,2 g (31 Gew.-%)
P-Stat70	90 mmol 9,01 g	210 mmol 29,86 g	3,00 mmol 492,8 mg	100 ml	21,31 mmol 2,65 g = 2,8 ml	6,6 g (17 Gew.-%)

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): 7.34 (m, 5H, C₆H₅), 3.60 (s, 3H, COOCH₃ und 2H, CH₂, C₆H₅-CH₂S), 2.64 und 2.38 (jeweils bm, 3H, CH₂S und CH), 1.89 (bm, 2H, CH₂), 1.42 (s, 9H, COO(CH₃)₃), 0.95 (bm, 3H, α-CH₃)

¹³C-NMR(CDCl₃): 181-176.1 (mehrere Signale, C=O), 128.9, 128.4, 127.0 (C₆H₅-CH₂-S), 81.0, 80.8, 80.5 (C(CH₃)₃), 54.4 (CH₂), 51.7 (OCH₃), 45.9, 44.8 (C_α), 27.7 (C(CH₃)₃), 18.3-17.1 (mehrere Signale, α-CH₃ und CH₂S)

Die PMMA-stat-P^tBuMA Precursorpolymeren wurden gemäß Arbeitsvorschrift A und den in Tab.30 angegeben Ansatzgrößen zu den entsprechenden PMMA-stat-PMAA

Copolymeren umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 4 Stunden. Alle Polymeren wurden als hellbraune Feststoffe erhalten.

Tab.30: Ansätze für die Hydrolyse von PMMA-stat-P^tBuMA Precursoren zu PMMA-stat-PMAA Copolymeren.

Bezeichnung	Einwaage Precursor	Dioxan	HCl konz.	Ausbeute
Stat30	10,0 g	100 ml	25 ml	6,6 g (66 Gew.-%)
Stat38	10, 0 g	100 ml	25 ml	6,9 g (69 Gew.-%)
Stat43	13,3 g	100 ml	25 ml	9,0 g (68 Gew.-%)
Stat66	6.0 g	100 ml	25 ml	4.0 g (67 Gew.-%)

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₃OD): 7.30 (m, 5H, C₆H₅), 3.65, 3.60 (je s überlagert, 5H, COOCH₃ und CH₂, C₆H₅-CH₂S), 2.63 und 2.47 (jeweils bm überlagert, 3H, CH₂S und CH), 1.85 (bm, 2H, CH₂), 0.83 (bm, 3H, α-CH₃)

¹³C-NMR (CD₃OD): 182.0-178.6 (mehrere Signale, C=O), 130.1, 129.5, 128.1 (C₆H₅-CH₂S), 55.6 (CH₂), 50.0 (OCH₃), 48.0, 45.8 (C_α), 19.7, 16.9 (α-CH₃)

Titration:	Polymer	Einwaage	Verbrauch	MAA-Anteil
			0,1 N NaOH	[mol-%]
	Stat30	20,1 mg	0,629 ml	30
	Stat38	20,0	0,802 ml	38
	Stat43	107,1	4,895 ml	43
	Stat66	110,7 mg	8,102 ml	66

9.3.4 PMMA-Makromonomere nach Syntheseroute A

9.3.4.1 Polymerisation von MMA unter Variation der Mercaptoethanolmenge

Die Polymerisation erfolgte gemäß Arbeitsvorschrift B mit den in Tab.31 angegebenen Mengen an Methylmethacrylat (MMA), Tetrahydrofuran (THF), Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und Mercaptoethanol (HOEtSH). Die Reaktionszeit betrug jeweils 15 Stunden. Alle Polymeren wurden als farbloser Feststoff erhalten.

Tab.31: Ansätze für die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) unter Variation der eingesetzten Mercaptoethanol (HOEtSH)-Menge, $[MMA] = 5 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, 15 h, 60°C.

MMA M = 100,12 g/mol $\rho = 0,94 \text{ g/ml}$	THF (abs.)	AIBN M = 164,21 g/mol	HOEtSH M = 78,13 g/mol $\rho = 1,114 \text{ g/ml}$	Ausbeute
100 mmol 10.01 g	20 ml	1 mmol 164.21 mg	10,00 mmol 781,3 mg = 0.7 ml	9,37 g (94 Gew.-%)
100 mmol 10.01 g	20 ml	1 mmol 164.21 mg	19,96 mmol 1,56 g = 1,4 ml	8,60 g (86 Gew.-%)
100 mmol 10.01 g	20 ml	1 mmol 164.21 mg	39,92 mmol 3,12 6 = 2,8 ml	nicht bestimmt

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.62 (m, 3H, COOCH_3 und 2H, CH_2OH), 2.68 (bm, 4H, CH_2S und 1H, CH), 2.36 (s, 1H, OH), 1.81 (bm, 2H, CH_2), 0.83 (bm, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$)

9.3.4.2 Oligomeres Poly(methylmethacrylat) PMMA-OH

Die PMMA-OH Oligomeren im benötigten Molekulargewichtsbereich wurden wie in Kapitel 9.3.4.1 beschrieben hergestellt. Die Ansatzgrößen sind Tab.32 zu entnehmen. Die Reaktionszeit betrug jeweils 20 Stunden. PMMA-OH-1 wurde durch wiederholtes Fällen aus Tetrahydrofuran in Petrolether (Kühlung mit Isopropanol/Trockeneis-Kühlbad) gereinigt, PMMA-OH-2 durch zweimalige Säulenchromatographie (s.u.). Bei PMMA-OH-3 wurde zunächst überschüssiges Mercaptoethanol mit Blei(II)acetat abgetrennt (s.u.) und anschließend zwei mal über Kieselgel chromatographiert. Alle Oligomeren wurden als farblose, zähflüssige Massen erhalten.

Fällung von Mercaptoethanol mit Blei(II)acetat:

Die Reaktionslösung wurde mit Ethanol verdünnt und im Ölbad auf ca. 60°C erwärmt. Unter Rühren wurden dann 100 ml einer ca. 0,25 M wässrig-ethanolischen (50/50 Vol-%) Blei(II)acetat-Lösung ($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 379,33 \text{ g/mol}$) zugeben, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag von Bleimercaptid $\text{Pb}(\text{SR})_2$ bildete. Nach dem Abkühlen, wurde der Niederschlag abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Diese Fällung wurde so oft wiederholt, bis sich bei Zugabe der Blei(II)acetat-Lösung kein Niederschlag mehr bildete. Beim Abkühlen bildet sich ein farbloser Niederschlag von überschüssigem Bleiacetat, welcher abfiltriert wurde. Die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt.

Säulenchromatographie:

Die Chromatographie erfolgte über Kieselgel. Zunächst wurden mit Chloroform als Laufmittel nicht näher charakterisierte Verunreinigungen abgetrennt ($R_f = 0,93$ und $0,48$) und anschließend mit Essigsäureethylester die Oligomeren von der Säule gewaschen ($R_f = 0$ bis $0,30$ in Chloroform).

Die Entwicklung der DC-Platten erfolgte mit einer ethanolischen Molybdätdiphosphorsäure-Lösung.

Tab.32: Ansätze für die Synthese von PMMA-OH Oligomeren durch radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) in Anwesenheit von Mercaptoethanol (HOEtSH), $[MMA] = 5 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, $[HOEtSH]/[MMA] = 1/2$, 20 h, 60°C.

Bezeichnung	MMA M = 100,12 g/mol	THF (abs.)	AIBN 164,21 g/mol	HOEtSH M = 78,13 g/mol $\rho = 1,114 \text{ g/ml}$	Ausbeute
PMMA-OH-1	200 mmol 20,02 g	40 ml	2,0 mmol 328,4 mg	100 mmol 7,81 g = 7,0 ml	21,2 g
PMMA-OH-2	375 mmol 37,5 mg = 40 ml	22 ml	3,8 mmol 624,0 mg	178,8 mmol 14,6 g = 13,2 ml	37,8 g
PMMA-OH-3	375 mmol 37,5 mg = 40 ml	22 ml	3,8 mmol 624,0 mg	178,8 mmol 14,6 g = 13,2 ml	36,8 g

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.60 (m, 3H, COOCH_3 und 2H, CH_2OH), 2.69 (bm, 4H, CH_2S und 1H, CH), variabel von 2.46 bis 2.17 (s, 1H, OH), 2.01 (bm, 2H, CH_2), 1.22 (bm, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$)

9.3.4.3 Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäurechlorid

Die Umsetzung wurde mit PMMA-OH-1 bis 3 wiederholt durchgeführt. Beschrieben wird hier nur die allgemeine Vorgehensweise.

Ansatz:

- Polymer (PMMA-OH):** 5 g = ca. 10 mmol
M ~ 500 g/mol
- Methacrylsäurechlorid:** 15 mmol = 1,57 g = 1,5 ml
M = 104,54 g/mol, $\rho = 1,08 \text{ g/ml}$
- Triethylamin (abs.):** 15 mmol = 1,52 g = 2,1 ml
M = 101,19 g/mol, $\rho = 0,726 \text{ g/ml}$
- Hydrochinon:** Spatelspitze
- Methylenchlorid (abs.):** 25 ml

Durchführung:

Unter Argonatmosphäre wurde in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Blasenähler und Septum, das PMMA-OH Oligomere in Methylenchlorid gelöst und Triethylamin zugegeben. Unter Eiskühlung wurde langsam Methacrylsäurechlorid zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag von Triethylammoniumhy

drochlorid bildete. Es wurde eine Stunde bei 0°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Triethylammoniumhydrochlorid wurde abfiltriert und die Lösung zwei mal mit 1 N wäßriger HCl gewaschen, die organischen Phasen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Die Lösung wurde unter Kühlung mit einem Isopropanol/Trockeneis-Kühlbad und Rühren in die 10-fache Menge Petrolether (tiefsiedend) eingetroppt. Da sich das Produkt am Boden des Becherglases als zähe Masse ansammelte, wurde der Petrolether abdekantiert, die Masse in Methylenchlorid aufgeschlämmt, am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Bei allen durchgeführten Ansätzen wurde ein farbloses, in gängigen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten (30-40 Gew.-%), weshalb hier keine Charakterisierung angegeben wird.

9.3.4.4 Umsetzung von PMMA-OH mit Methacrylsäure

Ansatz:	Polymer (PMMA-OH-1):	5 g = ca. 10 mmol
	M ~ 500 g/mol	
	Methacrylsäure:	12 mmol = 1,03 g = 1,0 ml
	M = 86,09 g/mol, $\rho = 1,01$ g/ml	
	Dicyclohexylcarbodiimid (DCC):	12 mmol = 2,48 g
	M = 206,33 g/mol	
	4-Dimethylaminopyridin (DMAP):	4 mmol = 0,49 g
	M = 122,17 g/mol	
	Hydrochinon:	Spatelspitze
	Methylenchlorid (abs.):	40 ml

Durchführung:

In einem Zweihalskolben, ausgestattet mit Trockenrohr (CaCl_2) und Magnetrührer, wurden PMMA-OH, DCC und DMAP in Methylenchlorid vorgelegt und unter Rühren Methacrylsäure zugetropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag von Dicyclohexylharnstoff bildete. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Harnstoff abfiltriert. Beim Stehenlassen des Filtrats bildete sich erneut ein Harnstoff-Niederschlag, welcher erneut abfiltriert wurde. Die Lösung wurde unter Kühlung mit einem Isopropanol/Trockeneis-Kühlbad und Rühren in die 10-fache Menge Petrolether (tiefsiedend) eingetroppt. Da sich das Produkt am Boden des Becherglases als zähe Masse ansammelte, wurde der Petrolether abdekantiert, die Masse in Methy

lenchlorid aufgeschlämmt, am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene farblose Feststoff ist unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Um eventuell lösliche Anteile abzutrennen wurde das Produkt drei mal mit Chloroform extrahiert und die flüssige Phase bis zur Trockne eingeengt.

Es werden 1,8 g (36 Gew.-%) unlösliches Produkt und 1,7 g (34 Gew.-%) lösliches Produkt erhalten. Dieses ist noch mit DMAP und Dicyclohexylharnstoff verunreinigt und besitzt eine Funktionalität von 65 % ($^1\text{H-NMR}$).

Charakterisierung (löslicher Anteil):

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 6.11 (s, 1H, $\text{CH}_2=$, trans zu CH_3), 5.60 (s, 1H, $\text{CH}_2=$, cis zu CH_3), 4.23 (m, 2H, $-\text{OOC}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2\text{S}$) 3.62 (m, 3H, COOCH_3), 2.73 (bm, 5H, CH_2S und CH), 1.94 (bm, 2H, CH_2), 1.95 (s, überlagert, 3H, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.24 (bm, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$)
Signale von DMAP: 8.78, 8.23, 6.50 (je d, 5H, aromatisch), 3.02 (s, 3H, CH_3)
Signale von Dicyclohexylharnstoff: 6.92 (d, 2H, NH), 3.27 (s, 6H, CH_3)

GPC (PMMA-Kalibrierung): $M_n = 607$, $M_w = 754$, $M_w/M_n = 1.26$

9.3.5 PMMA-Makromonomere nach Syntheseroute B

9.3.5.1 Polymerisation von MMA unter Variation der Mercaptoessigsäuremenge

Die Polymerisation erfolgte gemäß Arbeitsvorschrift B mit den in Tab.33 angegebenen Mengen an Methylmethacrylat (MMA), Tetrahydrofuran (THF), Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) und Mercaptoessigsäure (MES). Die Reaktionszeit betrug jeweils 17 Stunden.

Tab.33: Ansätze für die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) unter Variation der Mercaptoessigsäure (MES)-Menge. $[MMA] = 5 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, 17 h, 60°C.

MMA M = 100,12 g/mol $\rho = 0,94 \text{ g/ml}$	THF (abs.)	AIBN M = 164,21 g/mol	MES M = 92,12 g/mol $\rho = 1,325 \text{ g/ml}$	Ausbeute
93,9 mmol 9,4 g = 10,0 ml	8,1 ml	0,95 mmol 156,0 mg	9,39 mmol 865 mg = 0.65 ml	8,6 g (92 Gew.-%)
93,9 mmol 9,4 g = 10,0 ml	7,5 ml	0,95 mmol 156,0 mg	19,96 mmol 1,56 g = 1,4 ml	6,8 g (72 Gew.-%)
93,9 mmol 9,4 g = 10,0 ml	6,2 ml	0,95 mmol 156,0 mg	37,56 mmol 3,46 = 2,6 ml	7,9 g (84 Gew.-%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.60 (s, 3H, COOCH_3), 3.24 (d, 2H, $\text{HOOC-CH}_2\text{S}$), 2.71 (bm, 3H, S- CH_2 und CH), 1.87 (bm, 2H, CH_2), 1.23 (bm, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$)

9.3.5.2 Oligomeres Poly(methylmethacrylat) PMMA-COOH

Die PMMA-COOH Oligomeren im benötigten Molekulargewichtsbereich wurden in Analogie zur Synthese der PMMA-OH Oligomeren (Kapitel 9.3.4.2) hergestellt. Die Ansatzgrößen sind Tab.34 zu entnehmen.

Tab.34: Ansätze für die Synthese von PMMA-COOH Oligomeren durch radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) in Anwesenheit von Mercaptoessigsäure (MES), $[MMA] = 5 \text{ mol/l}$, 1 mol-% AIBN, $[MES]/[MMA] = 1/2$, 60°C .

Bezeichnung	MMA M = 100,12 g/mol	THF (abs.)	AIBN 164,21 g/mol	MES M = 92,12 g/mol $\rho = 1,325 \text{ g/ml}$	Zeit	Ausbeute
PMMA-COOH-1	375,5 mmol 37,6 g = 40 ml	22,2 ml	3,8 mmol 624 mg	178,8 mmol 17,3 g = 13,0 ml	17 h	35,3 g
PMMA-COOH-2	375,5 mmol 37,6 g = 40 ml	22,2 ml	3,8 mmol 624 mg	178,8 mmol 17,3 g = 13,0 ml	16 h	35,0 g
PMMA-COOH-3	375,5 mmol 37,6 g = 40 ml	22,2 ml	3,8 mmol 624 mg	178,8 mmol 17,3 g = 13,0 ml	21 h	16,1 g

PMMA-COOH-1 und 2 wurden durch wiederholte Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. Dabei wurden mit Chloroform als Laufmittel zunächst nicht weiter charakterisierte Verunreinigungen entfernt ($R_f = 0,9; 0,7; 0,5; 0,2$) und anschließend die Oligomeren mit Essigsäureethylester von der Säule gewaschen.

Bei PMMA-COOH-3 wird zunächst überschüssige Mercaptoessigsäure mit Blei(II)acetat abgetrennt (s. Kapitel 9.3.4.2) und anschließend zwei mal über Kieselgel chromatographiert.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.60 (m, 3H, COOCH_3), 3.24 (d, 2H, $\text{HOOC-CH}_2\text{S}$), 2.77 (bm, 3H, S- CH_2 und CH), 1.98 (bm, 2H, CH_2), 1.27 (bm, 3H, $\alpha\text{-CH}_3$)

9.3.5.3 Umsetzung von PMMA-COOH mit Glycidylmethacrylat zu PMMA-GMA-Makromonomeren

Ansatz:	PMMA-COOH-1 bzw. 2:	30 g (ca. 60 mmol)
	Glycidylmethacrylat (GMA):	90 mmol = 12,8 g = 12,3 ml
	M = 142,16 g/mol, ρ = 1,042 g/ml	
	Dimethylaurylamin (abs.):	2 mmol = 450 mg = 0,58 ml
	M = 213,41 g/mol, ρ = 0.775 g/ml	
	Hydrochinon:	1,8 mmol = 198 mg
	M = 110,11 g/mol	(2 mol-% bzgl. GMA)
	Xylol (abs.):	100 ml

Durchführung:

In einem Zweihalskolben, ausgestattet mit Ölbad, Magnetührer und Rückflußkühler, wurden PMMA-COOH und Hydrochinon in Xylol gelöst und GMA und Dimethylaurylamin zugegeben. Die Reaktionslösung wurde vier Stunden auf 140°C erhitzt. Von der resultierenden braunen Reaktionsmischung wurden unlösliche Anteile abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

Das Rohprodukt wurde mittels zweimaliger Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. Dabei wurden zunächst mit Chloroform als Laufmittel nicht weiter charakterisierte Verunreinigungen entfernt und anschließend mit Essigsäureethylester das Makromonomere von der Säule gewaschen. Die vereinigten Produkt-Fractionen aus der Chromatographie wurden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Die PMMA-GMA-Makromonomeren wurden als rotbraune, sehr zähflüssige Massen erhalten.

Ausbeute: PMMA-GMA-1: 26,8 g (89 Gew.-%)

PMMA-GMA-2: 25,2 g (84 Gew.-%)

Charakterisierung:

¹H-NMR(CDCl₃): 6.15 (s, 1H, C=CH₂, trans zu CH₃), 5.62 (s, 1H, C=CH₂, cis zu CH₃), 4.25 (m, 4H, O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O), 3.60 (m, 3H, COOCH₃), 3.26 (d, 2H, HOOC-CH₂S), 2.71 (bm, 2H, S-CH₂, 2H, CH und C(OH)H), 1.87 (bm, 2H, CH₂), 1.96 (s, überlagert, 3H,

C=C-CH₃), 1.25-0.84 (bm, 3H, α -CH₃); nicht zugeordnet werden kann: 6.73 (s)

9.3.5.4 Hydrolyse von PMMA-GMA-Makromonomer

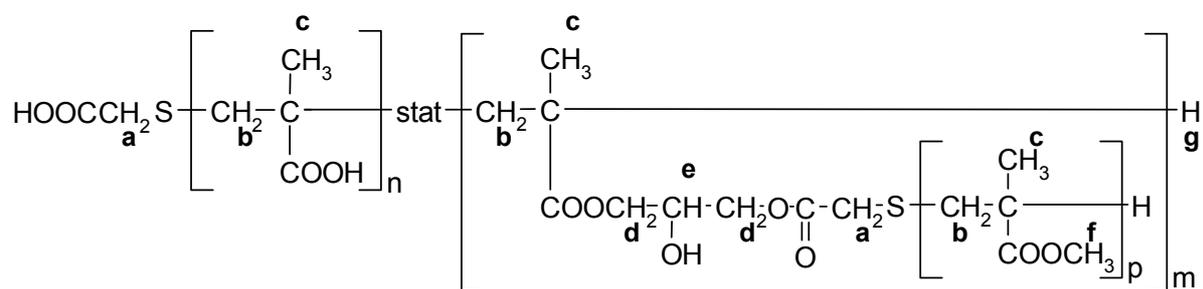
Gemäß Arbeitsvorschrift A werden 3 g PMMA-GMA in 30 ml Dioxan gelöst, mit 7,5 ml HCl konz. versetzt und im Ölbad 4 h auf 80°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

9.3.6 Poly(methylmethacrylat-graft-methacrylsäure) PMMA-graft-PMAA

Ansatz:	PMMA-GMA-1 bzw. 2:	12 g	bzw.	10 g
	Methacrylsäure:	90 mmol	bzw.	70 mmol
	M = 86,09 g/mol	7,6 g = 7,6 ml	bzw.	6,0 g = 6,0 ml
	$\rho = 1,01$ g/ml			
	Tetrahydrofuran (abs.):	29,1 ml	bzw.	22,8 ml
	AIBN:	1,08 mmol	bzw.	0,75 mmol
	M = 164,21 g/mol	177,3 mg	bzw.	123,2 mg
	Mercaptoessigsäure:	21,5 mmol	bzw.	17 mmol
	M = 92,12 g/mol	1,98 g = 1,5 ml	bzw.	1,57 g = 1,2 ml
	$\rho = 1,325$ g/ml			

Die radikalische Copolymerisation erfolgte nach Arbeitsvorschrift B. Die Reaktionszeit betrug 24 h für PMMA-graft-PMAA-1 und 142 h für PMMA-graft-PMAA-2. Zur Reinigung wurden die Polymeren wiederholt aus THF in Diethylether (Eiskühlung) gefällt.

Ausbeute: **PMMA-graft-PMAA-1:** 2,4 g (20 Gew.-%)
PMMA-graft-PMAA-2: 3,0 g (30 Gew.-%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 4.22-4.04 (bm, 4H, H_d), 3.63 (m, 3H, H_f), 2.85 und 2.51 (jeweils bm überlagert, 4H, H_b (SCH_2), 1H, H_e und 1H, H_g), 1.89 (bm, 2H, H_b), 1.09 (bm, 3H, H_c), Signale für H_a werden vom Signal für CD_3OD bei 3.30 überlagert. Außerdem finden sich noch Signale der vinylischen Protonen (6.11 und 5.60) von Makromonomer-Resten

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) nach Umsetzung mit Diazomethan:

4.22 (bm, 4H, H_d), 3.63 (m, 3H, H_f), 3.24-3.18 (m, 4H, H_a), 2.74 und 2.50 (jeweils bm überlagert, 4H, H_b (SCH_2), 1H, H_e und 1H, H_g), 1.81 (bm, 2H, H_b), 0.84 (bm, 3H, H_c)

9.3.7 Modellverbindungen

9.3.7.1 3-(2-Hydroxyethylsulfanyl)-2-methyl-propionsäuremethylester modPMMA-OH

Ansatz:	Methylmethacrylat:	100 mmol = 10,0 g
	M = 100,12 g/mol	
	Mercaptoethanol:	116 mmol = 9,06 g = 8,1 ml
	M = 78,13 g/mol, $\rho = 1,114$ g/ml	
	Tetramethylammoniumhydroxid:	0,1 ml
	(25 Gew.-% in Methanol)	

Durchführung:

In einem Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Magnetrührer, wurden Methylmethacrylat und Benzylmercaptan vorgelegt und unter Rühren Tetramethylammoniumhydroxid zugegeben. Kurz darauf erwärmte sich das Reaktionsgemisch, weshalb mit einem Eisbad gekühlt wurde. Nach ca. einer Stunde war keine weitere Erwärmung mehr festzustellen und es wurde noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Reinigung:

Die Reaktionsmischung wurde mit Methanol verdünnt und in 50 ml einer ca. 0,25 M wäßrig-methanolischen (50/50 Vol-%) Blei(II)acetat-Lösung gegeben. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt und erneut mit Methanol verdünnt. Die Lösung wurde abermals zu 50 ml einer Blei(II)acetat-Lösung gegeben, der gebildete Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Die Lösung wurde mit Chloroform verdünnt und das restliche Wasser im Scheidetrichter abgetrennt. Die Chloroformphase wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Es resultierte eine gelbe Flüssigkeit.

Diese wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel weiter gereinigt. Dabei wurde zunächst mit Chloroform als Laufmittel eine nicht weiter charakterisierte Verunreinigung abgetrennt ($R_f = 1,0$). Mit Essigsäureethylester wurde das Produkt anschließend von der Säule gewaschen ($R_f = 0$ bis 0,5 in Chloroform). Die erhaltene Flüssigkeit war immer noch leicht gelb gefärbt.

Der Chromatographie schloß sich eine Destillation über eine Etherbrücke im Hochvakuum an. Das gewünschte Produkt geht bei einer Ölbadtemperatur von 130°C über und ist farblos.

Ausbeute: 3,0 g (17 % der Theorie)

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): 3.71 (s, 5H, CH₂OH und COOCH₃), 2.86 (bs, 1H, OH), 2.81-2.51 (m, 5H, CH₂S und CH), 1.00 (d, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): 175.47 (C=O), 60.55 (CH₂OH), 51.70 (COOCH₃), 40.05, 39.78 (CH), 35.26, 34.86 (CH₂S), 16.63 (CH₃)

Elementaranalyse: C₇H₁₄O₃S, M = 178,25 g/mol

berechnet: C: 47,17 H: 7,92 S: 17,99 O: 26,93

gefunden: C: 45,85 H: 7,90 S: 16,86

**9.3.7.2 3-Methoxycarbonylmethylsulfanyl-2-methyl-propionsäuremethylester
modPMMA-COOCH₃**

Ansatz:	Methylmethacrylat:	100 mmol = 10,0 g
	M = 100,12 g/mol	
	Mercaptoessigsäuremethylester:	100 mmol = 10,6 g = 9,1 ml
	M = 106,14 g/mol, ρ = 1,166 g/ml	
	Aluminiumoxid (neutral):	50 g

Durchführung:

Unter Argonatmosphäre wurde in einem Schlenkkolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Aluminiumoxid vorgelegt und Mercaptoessigsäure zugegeben. Nach 10 min kräftigen Rührens wurde Methylmethacrylat zugegeben und es wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Reinigung:

Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit Methylenechlorid extrahiert und die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Überschüssige Mercaptoessigsäure wurde wie in Kapitel 9.3.7.1 mit Blei(II)acetat abgetrennt. Es resultierte eine

gelbe Flüssigkeit, welche im Hochvakuum über eine Etherbrücke destilliert wurde. Das Produkt geht bei 140°C (Ölbadtemperatur) über.

Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel weiter gereinigt. Dabei wurde zunächst mit Chloroform als Laufmittel eine nicht weiter charakterisierte Verunreinigung abgetrennt ($R_f = 0,6$). Mit Essigsäureethylester wurde das farblose Produkt anschließend von der Säule gewaschen ($R_f = 0,5$ in Chloroform).

Ausbeute: 2,5 g (12 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.82 (d, 3H, COOCH_3), 3.34 (s, 2H, $\text{H}_3\text{COOC-CH}_2\text{-S}$), 2.93 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{-CH}$ und CH), 1.35 (d, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 175.2, 170.7 (C=O), 52.3, 51.8 (OCH_3), 39.6 (CH), 35.6, 33.6 (CH_2S), 16.8 (CH_3)

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$, $M = 206.26$ g/mol

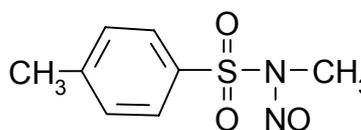
berechnet: C: 46,60, H: 6,79 S: 15,53 O: 31.06

gefunden: C: 46,64 H: 6,84 S: 15,34

9.3.8 Diazomethan

Ansatz:	Kaliumhydroxid:	10,69 mmol = 6 g in 10 ml Wasser
	M = 56,11 g/mol	
	2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol:	260,56 mmol = 34,97 g = 35 ml
	M = 134,18 g/mol, $\rho = 0,999$ g/ml	in 20 ml Diethylether
	Diazald®:	10,04 mmol = 21,5 g in 200 ml Diethylether
	M = 214,24 g/mol	

Diazald®: N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid:



Apparatur: Spezielle Destillationsapparatur für Diazomethan der Fa. Aldrich.

Durchführung:

In einem 250 ml-Kolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Ölbad, Hirsch, Tropfrichter und Claisenkühler, wurden die wässrige KOH-Lösung und die etherische 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol-Lösung vorgelegt. Das Ölbad wurde auf 60°C erhitzt und sobald der Diethylether begann, in die mit Eis gekühlte Vorlage überzudestillieren, wurde die etherische Lösung von Diazald® zugetropft. Dabei wurde so schnell zuge- tropft, wie der Ether überdestilliert. Nach vollständigem Zutropfen der Diazald®- Lösung wurden anschließend noch 60 ml Diethylether zugetropft. Die resultierende etherische Lösung von Diazomethan ist ca. 0,1 molar.

9.3.9 Veresterung mit Diazomethan

Das zu veresternde Polymere wurde in Methanol gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung Diazomethan-Lösung zugegeben. Proben mit geringen Mengen (mg-Bereich) wurden stehengelassen, bis das Lösungsmittel verdampft ist und im Hochvakuum bei 60°C getrocknet. Bei größeren Probenmengen (g-Bereich) wurde das überschüssige Diazomethan durch die Zugabe einiger Tropfen Essigsäure zerstört und die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Das Produkt kann dann vor der Trocknung im Hochvakuum (60°C) durch Fällung in Petrolether (tiefsiedend) gereinigt werden.

10 Literatur

- [1] Th. Tadros, *Solid/Liquid Dispersions*, Academic Press, London 1987
- [2] D. H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London 1983
- [3] T. Sato, *Stability of Dispersion*, J. Coat. Technol. 65 (1993) 113-121
- [4] H. Yotsumoto, R.-H. Yoon, *Application of Extended DLVO Theory*, J. Colloid. Interf. Sci. 157 (1993) 434-441
- [5] R. H. Müller, Paperback APV Bd.37, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996
- [6] T. Kato, H. Marubayashi, Y. Ishimura, M. Sakamoto, *The Acid-Base Interaction of TiO₂ Pigment and Vehicle*, Paintindia 45 (1995) 25-31
- [7] P. Somasundaran, S. Krishnakumar, *Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects 123/124 (1997) 491-513
- [8] H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, *Adsorption Kinetics of Diblock Copolymers from Micellar Solution on Silica and Titania*, Macromolecules 31 (1998) 9281-9294
- [9] H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, *Adsorption of Graft Copolymers onto Silica and Titania*, Macromolecules 31 (1998) 8981-8987
- [10] H. Walter, C. Harrats, P. Müller-Buschbaum, R. Jérôme, M. Stamm, *Adsorption of Ampholytic Diblock Copolymers from Dilute Aqueous Solutions at the Solid/Liquid Interface*, Langmuir 15 (1999) 1260-1267
- [11] H. Walter, P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz-Haas, C. Harrats, R. Jérôme, M. Stamm, *Lateral Structures of Thin Films of Ampholytic Diblock Copolymers Adsorbed from Dilute Aqueous Solution at the Solid/Liquid Interface*, Langmuir 15 (1999) 6984-6990
- [12] V. A. Hackley, *Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid)*, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2315-2325
- [13] D. Santhiya, S. Subramanian, K. A. Natarajan, S. G. Malghan, *Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly(methacrylate)*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects 164 (2000) 143-154

-
- [14] S. G. Malghan, R. S. Premachandran, P. T. Pei, *Mechanistic understanding of silicon nitride dispersion using cationic and anionic polyelectrolytes*, Powder Technology 79 (1994) 43-52
- [15] R. S. Premachandran, S. G. Malghan, *Dispersion characteristics of ceramic powders in the application of cationic and anionic polyelectrolytes*, Powder Technology 79 (1994) 53-60
- [16] J. Orth, W. H. Meyer, C. Bellman, G. Wegner, *Stabilization of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with block copolymers*, Acta Polymer 48 (1997) 490-501
- [17] M. R. Munch, A. P. Gast, *Kinetics of Block Copolymer Adsorption on Dielectric Surfaces from a Selective Solvent*, Macromolecules 23 (1990) 2313-2320
- [18] H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fler, *Effect of Block and Graft Copolymers on the Stability of Colloidal Silica*, J. Colloid. Interf. Sci. 210 (1999) 37-42
- [19] J. C. Meiners, A. Quintel-Ritzi, J. Mlynek, H. Elbs, G. Krausch, *Adsorption of Block-Copolymer Micelles from a Selective Solvent*, Macromolecules 30 (1997) 4945-4951
- [20] J. Rudolph, J. Patzsch, W. H. Meyer, G. Wegner, *The interaction of acrylic di-block-copolymers with aluminum oxide surfaces and their application for ceramic powder processing*, Acta Polymer 44 (1993) 230-237
- [21] KRONOS Titandioxid-Pigmente in Industrielacken, Juni 1996, Hrsg. KRONOS International, Leverkusen
- [22] W. H. Morrison Jr., *Stabilization of Aqueous Oxide Pigment Dispersions*, J. Coat. Technol. 57(721) (1985) 55-65
- [23] N. G. Hoogeveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fler, *Polyelectrolyte Adsorption on Oxides, I. Kinetics and Adsorbed Amounts*, J. Colloid. Interf. Sci. 182 (1996) 133-145
- [24] A. Pina, E. Nakache, B. Feret, P. Depraetere, *Copolymer polyelectrolyte adsorption onto titanium dioxide*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects 158 (1999) 375-384
- [25] M. Mandel, J. C. Leyte, M. G. Stadhouders, *The Conformational Transition of Poly(methacrylic acid) in Solution*, J. Phys. Chem. 71 (1967) 603-612
- [26] J. C. Leyte, M. Mandel, *Potentiometric Behavior of Polymethacrylic Acid*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. Ed. 2 (1964) 1879-1891
- [27] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, Encycl. Polym. Sci. Engineer., Vol.11, Polyelectrolytes, John Wiley and Sons, New York

-
- [28] J. W. Nemeč, W. Bauer Jr., *Encycl. Polym. Sci. Engineer.*, Vol.1, Acrylic and Methacrylic Ester Polymers, John Wiley and Sons, New York
- [29] Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo, J. B. Rosenholm, *Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂ and 3Y-ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte*, *J. Colloid Interf. Sci.* 228 (2000) 73-81
- [30] A. Foissy, A. El Attar, J. M. Lamarche, *Adsorption of Polyacrylic Acid on Titanium Dioxide*, *J. Colloid. Interf. Sci.* 96 (1983) 275-287
- [31] S. Chibowski, *Effect of Functional Groups of Polyacrylamide and Polyacrylic Acid on their Adsorption onto TiO₂ Surface*, *J. Colloid Interf. Sci.* 140 (1990) 444-449
- [32] Ch. Schaller, Diplomarbeit 1998, Universität Stuttgart
- [33] Ch. Schaller, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001
- [34] Ch. Schaller, Th. Schauer, K. Dirnberger, C. D. Eisenbach, *Wechselwirkungen von Block- und Pfropfcopolymeren mit TiO₂-Dispersionen*, *Farbe und Lack* 11 (2001) 58-73
- [35] Ch. Schaller, Th. Schauer, K. Dirnberger, C. D. Eisenbach, *Synthesis and Stabilizing Properties of Amphipolar Polyelectrolytes*, *Eur. Polym. J.*, im Druck
- [36] M. A. Cohen Stuart, T. Cosgrove, B. Vincent, *Experimental Aspects of Polymer Adsorption at Solid/Solution Interfaces*, *Adv. Colloid and Interf. Sci.* 24 (1986) 143-239
- [37] H. van Megen, *Zur Bestimmung der Adsorption von Polymethylmethacrylat-Acrylsäure-Copolymeren und Lösemitteln an Titandioxid (Rutil)*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1984
- [38] H. L. Jakubauskas, *Use of A-B Block Polymers as Dispersants For Non-aqueous Coating Systems*, *J. Coat. Technol.* 58(736) (1986) 71-82
- [39] A. Schoger, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [40] C. C. van der Linden, F. A. Leermakers, G. J. Fleer, *Adsorption of Comb Polymers*, *Macromolecules* 29 (1996) 1000-1005
- [41] Technical Information Bulletin Number AL-180, Fa. Aldrich
- [42] A. Katchalsky, H. Eisenberg, *Molecular Weight of Polyacrylic and Polymethacrylic Acid*, *J. Polym. Sci.* 6 (1949) 145-154
- [43] D. Winter, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [44] J. Bandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York 1989

-
- [45] H. Yuki, Y. Okamoto, Y. Shimada, K. Ohta, K. Hatada, *Microstructure of the Copolymers of Methyl Methacrylate with other Methacrylates by Radical and Anionic Copolymerizations in Tetrahydrofuran*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. Ed. (1979) 1215-1225
- [46] B. Vollmert, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1998
- [47] P. F. Rempp, E. Franta, *Macromonomers: Synthesis, Characterization and Applications*, Adv. Polym. Sci. 58 (1984) 1-53
- [48] P. Haug, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [49] E. Esselborn, J. Fock, A. Knebelkamp, *Polymethacrylsäure-Polyalkylenoxid-Blockcopolymeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Dispergiermittel*, Patent DE 197 05 470 A 1 (1998)
- [50] E. Esselborn, J. Fock, A. Knebelkamp; *Block Copolymers and Telechelic Oligomers by End Group Reaction of Polymethacrylates*, Macromol. Symp. 102 (1996) 91-98
- [51] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991
- [52] C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Procházka, S. E. Webber, P. Munk, *Styrene-tert-Butyl Methacrylate and Styrene-Methacrylic Acid Block Copolymers: Synthesis and Characterization*, Macromolecules 25 (1992) 2541-2545
- [53] J. Wang, S. K. Varshney, R. Jerome, P. Teyssie, *Synthesis of AB (BA), ABA and BAB Block Copolymers of tert-Butyl Methacrylate (A) and Ethylene Oxide (B)*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. Ed. 30 (1992) 2251-2261
- [54] J. Rudolph, *Synthese von amphiphilen Diblockcopolymeren und Untersuchung ihres Aggregationsverhaltens an oxidischen Oberflächen*, Dissertation, Mainz 1994
- [55] J. L. O'Brien, F. Gornick, *Chain Transfer in Polymerization of Methyl Methacrylate*, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4757-4763
- [56] E. Klesper, W. Gronski, *Complete Triad Assignment in the NMR Spectra of Methyl Methacrylate-Methacrylic Acid Copolymers*, J. Polym. Sci. B: Polym. Lett. 7 (1969) 727-738
- [57] E. Klesper, W. Gronski, *NMR Investigation of Compositional and Configurational Parameters in Methyl Methacrylate-Methacrylic Acid Radical Copolymers*, J. Polym. Sci. B: Polym. Lett. 7 (1969) 661-669

-
- [58] E. Klesper, A. Johnson, W. Gronski, F. W. Wehrli, *Evaluation of Triads in Methyl Methacrylate/Methacrylic Acid Copolymers by $^1\text{H-NMR}$ in Different Solvents and $^{13}\text{C-NMR}$* , Makromol. Chem. 176 (1975) 1071-1119
- [59] K. F. Gillman, E. Senogles, *Graft Copolymers with Short Side Chains*, J. Polym. Sci. B: Polym. Lett. 5 (1967) 477-481
- [60] J. M. DeSimone, A. M. Hellstern, E. J. Siochi, S. D. Smith, T. C. Ward, P. M. Gallagher, V. J. Krukonis, J. E. McGrath, *Homogeneous and Multiphase Poly(methyl methacrylate) Graft Copolymers via the Macromonomer Method*, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 32 (1990) 21-45
- [61] W. Radke, A. H. E. Müller, *Copolymerization of Methacryloyl-Terminated PMMA Macromonomers with Methylacrylate*, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 54/55 (1992) 583-594
- [62] Y. Gnanou, P. Rempp, *Macromonomer Synthesis. New functionalization methods*, Makromol. Chem. 188 (1987) 2111-2119
- [63] Y. Tsukahara, Y. Nakanishi, Y. Yamashita, H. Ohtani, Y. Nakashima; Y. F. Luo, T. Ando, S. Tsuge, *Investigation of the End Groups of Prepolymers/Macromonomers Prepared by Radical Chain Transfer Reaction*, Macromolecules 24 (1991) 2493-2497
- [64] Y. Tsukahara, K. Ito, H.-C. Tsai, Y. Yamashita, *Water-Soluble Graft Copolymers from Macromonomer Method*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. Ed. 27 (1989) 1099-1114
- [65] Y. Yamashita, Y. Tsukahara, H. Ito, *Surface Modification of Polymethyl Methacrylate by Graft Copolymers*, Polym. Bull. 7 (1982) 289-294
- [66] K. Ito, N. Usami, Y. Yamashita, *Synthesis of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography*, Macromolecules 13 (1980) 216-221
- [67] M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, *The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds. XXVIII. The Addition of Mercaptans to Methyl Methacrylate*, J. Org. Chem. 13 (1948) 97-100
- [68] H. Staudinger, *Anleitung zur organischen qualitativen Analyse*, Springer-Verlag
- [69] A. Schöberl, A. Wagner, *Herstellung und Umwandlung von Mercaptanen und Thiophenolen* in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IX: Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955

-
- [70] B. C. Ranu, S. Bhar, *Surface-Mediated Solid Phase Reaction: Dramatic Improvement of Michael Reaction on the Surface of Alumina*, *Tetrahedron* **48** (1992) 1327-1332
- [71] Y. Kawakami, *Encycl. Polym. Sci. Engineer.*, Vol.9, Macromers, John Wiley and Sons, New York
- [72] K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi, T. Kitano, E. Yamada, T. Matsumoto, *Reactivity of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Radical Copolymerization*, *Polym. J.* **17** (1985) 827-839
- [73] Y. Kawakami, *Encycl. Polym. Sci. Engineer.*, Vol.9, Macromers, John Wiley and Sons, New York
- [74] K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi, T. Kitano, E. Yamada, T. Matsumoto, *Reactivity of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Radical Copolymerization*, *Polym. J.* **17** (1985) 827-839
- [75] T. Rager, W. H. Meyer, G. Wegner, *Influence of Chain Length and Salt Concentration on Block Copolymer Micellization*, *Macromolecules* **30** (1997) 4911-4919
- [76] T. Rager, W. H. Meyer, G. Wegner, *Micelle formation of poly(acrylic acid)-block-poly(methylmethacrylate) block copolymers in mixtures of water with organic solvents*, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 1672-1680
- [77] Z. Tuzar, S. E. Webber, C. Ramireddy, P. Munk, *Association of Polystyrene-Poly(methacrylic acid) block copolymers in aqueous media*, *Polym. Prepr.* **32** (1991) 525-526
- [78] K. Procházka, T. J. Martin, P. Munk, S. E. Webber, *Polyelectrolyte-Poly(tert-butylacrylate)-block-poly(2-vinylpyridine) Micelles in Aqueous Media*, *Macromolecules* **29** (1996) 6518-6525
- [79] J. Selb, Y. Gallot, *Distinction entre les phénomènes d'agrégation et de micellisation présenté par des copolymères amphipathique*, *Makromol. Chem.* **181** (1980) 809-822
- [80] S. Creutz, R. Jérôme, *Effectiveness of block copolymers as stabilizers for aqueous titanium dioxide dispersions of a high solid content*, *Prog. Org. Coat.* **40** (2000) 21-29
- [81] M. Entenmann, *Organische Modifizierung von Pigmenten mit definierten Polyvinylalkoholen und Matrixwechselwirkungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2001

-
- [82] J. Winkler, Pigmenttechnologie I, Vorlesungsmanuskript, Universität Stuttgart, Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie, WS 1999/2000
- [83] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, 1985
- [84] Th. Tadros, *Industrial Applications of Dispersions*, Adv. Colloid Interf. Sci. 46 (1993) 1-47
- [85] A. S. Dukhin, P. J. Goetz, *Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*, Langmuir 12 (1996) 4336-4344
- [86] K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres, E. Koglin, *Adsorption of polyacrylic acid on aluminium oxide: DRIFT spectroscopy and ab initio calculations*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects 170 (2000) 181-189
- [87] W. Gottwald, G. Wachter, *IR-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1997
- [88] P. Kubelka, *New Contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I.*, Journal of the Optical Society of America 38 (1948) 448-457
- [89] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids: Methods of Molecular Structure Determination*, Benjamin, New York 1968
- [90] M. Nara, H. Torii, M. Tsaumi, *Correlation between the vibrational frequencies of the carboxylate group and the type of its coordination to a metal ion: an ab initio molecular orbital study*, J. Phys. Chem. 100 (1996) 19812-19817
- [91] Die Herstellung der Kalium-Salze erfolgt durch Lösen der Polymeren in 1N KOH, Abziehen des Wassers und Trocknung im Hochvakuum (60°C).
- [92] P. A. Connor, K. D. Dobson, *Infrared Spectroscopy of the TiO₂/Aqueous Solution Interface*, Langmuir 15 (1999) 2402-2408
- [93] R. J. Hunter, *Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects 141 (1998) 37-65
- [94] M. L. Carasso, W. N. Rowlands, R. W. O'Brien, *The Effect of Neutral and Nonionic Surfactant Adsorption on the Electroacoustic Signals of Colloidal Silica*, J. Colloid Interf. Sci. 193 (1997) 200-214
- [95] R. W. O'Brien, *Electroacoustic effects in a dilute suspension of spherical particles*, J. Fluid Mech. 190 (1988) 71-86

-
- [96] R. W. O'Brien, D. W. Cannon, W. N. Rowlands, *Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential*, J. Colloid Interf. Sci. 173 (1995) 406-418
- [97] R. H. Müller, R. Schuhmann, Paperback APV Bd.38, *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996
- [98] H. Maier, J. A. Baker, J. C. Berg, *The Effect of Adsorbed Polymers on the ESA Potential of Aqueous Silica Dispersions*, J. Colloid Interf. Sci. 119 (1987) 512-517
- [99] N. P. Miller, J. C. Berg, *A comparison of electroacoustic and microelectrophoretic zeta potential data for titania in the absence and presence of a Poly(vinyl alcohol) adlayer*, Colloids and Surfaces 59 (1991) 119-128
- [100] U. Paik, V. H. Hackley, H. W. Lee, *Dispersant-Binder Interactions in Aqueous Silicon Nitride Suspensions*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 833-840
- [101] DIN EN ISO 8780-2: Pigmente und Füllstoffe; Dispergiervverfahren zur Beurteilung des Dispergierverhaltens Teil 2: Dispergieren mit einer Schüttelmaschine, April 1995
- [102] M. A. Banash, S. G. Croll, *A Quantitative study of polymeric dispersant adsorption onto oxide-coated titania pigments*, Prog. Org. Coat. 35 (1999) 37-44
- [103] S. G. Heijman, H. N. Stein, *Electrostatic and Sterical Stabilization of TiO₂ Dispersions*, Langmuir 11 (1995) 422-427
- [104] C. Walldall, *Flocculation Studies with the ESA Technique*, J. Colloid and Interface Sci. 217 (1999) 49-59
- [105] M. Huldén, E. Sjöblom, *Adsorption of some common surfactants and polymers on TiO₂-pigments*, Prog. Colloid and Polym. Sci. 82 (1990) 28-37
- [106] H. Arndt, Th. Schauer, C. D. Eisenbach, D. Collins, W. H. Meyer, G. Wegner, *Mit ESA Pigment-Wechselwirkungen aufklären*, Farbe und Lack 3 (2002) 89-97
- [107] O. A. Evers, G. J. Fleer, J. M. H. M. Scheutjens, J. Lyklema, *Adsorption of Weak Polyelectrolytes from Aqueous Solution*, J. Colloid Interf. Sci. 111 (1986) 446-454
- [108] M. R. Böhmer, O. A. Evers, J. M. H. M. Scheutjens, *Weak Polyelectrolytes between Two Surfaces: Adsorption and Stabilization*, Macromolecules 23 (1990) 2288-2301
- [109] J. E. Gebhardt, D. W. Fürstenau, *Adsorption of poly(acrylic acid) at oxide/water interfaces*, Colloids and Surfaces 7 (1983) 221-231

-
- [110] R. R. Vedula, H. G. Spencer, *Adsorption of poly(acrylic acid) on titania (anatase) and zirconia colloids*, *Colloids and Surfaces* 58 (1991) 99-110
- [111] G. Girod, J. M. Lamarche, A. Foissy, *Adsorption of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides on Titanium Dioxide*, *J. Colloid. Interf. Sci.* 121 (1988) 265-272
- [112] DIN 66 111: Partikelgrößenanalyse; Sedimentationsanalyse; Grundlagen, Februar 1989
- [113] Persönliche Mitteilung, Dr. Th. Schauer, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart
- [114] Manual zum Prozessor-Tensiometer K12, Krüss GmbH, Hamburg