





Dissertation

Synthese von Polydien- und Polydien-Copolymernanopartikeln mittels Miniemulsionsverfahren



zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Maria-Verena Kohnle

Ulm/Donau

2008

Amtierender Dekan

Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

1. Gutachterin

2. Gutachter

Prof. Dr. Katharina Landfester Prof. Dr. Boris Mizaikoff

Tag der Promotion

08. Dezember 2008

Für Thomas und Elena

INHALTSVERZEICHNIS

DISSERTATION	I
<u>1</u> EINLEITUNG	1
2 THEORIE UND GRUNDLAGEN	5
2.1 HETEROPHASENSYSTEME	5
2.2 EMULSIONEN	6
2.2.1 MAKROEMULSION UND MIKROEMULSION	8
2.2.2 MINIEMULSION	9
2.3 RADIKALISCHE POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION	17
2.3.1 RADIKALISCHE POLYMERISATION	17
2.4 POLYDIEN-LATIZES UND IHRE STYROL-COPOLYMER-LATIZES	24
2.4.1 POLYISOPREN-LATEX	25
2.4.2 POLYBUTADIEN-LATEX	29
<u>3</u> MESSMETHODEN	33
3.1 Dynamische Lichtstreuung und ζ-Potential	33
3.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE	37
3.3 Gelpermeationschromatographie	40
3.4 KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE	41
3.5 DYNAMISCHE DIFFERENTIALKALORIMETRIE	43
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1 POLYISOPREN UND POLY(ISOPREN- <i>CO</i> -STYROL)-LATIZES	47
4.1.1 POLYISOPREN-LATIZES	47
4.1.2 POLY(ISOPREN-CO-STYROL)-LATIZES	64
4.1.3 ZELLAUFNAHME IN VERSCHIEDENE ZELLLINIEN	70
4.2 POLYBUTADIEN- UND POLY(BUTADIEN-CO-STYROL)-LATIZES	79
4.2.1 POLYBUTADIEN-LATIZES	79
4.2.2 POLY(BUTADIEN- <i>CO</i> -STYROL)-LATIZES	91
4.2.3 UPSCALING-EXPERIMENTE	109

	- ii	Inhaltsverzeichnis
5 ZUSAMMENFASSUNG		113
6 CONCLUSION		117
7 EXPERIMENTELLES		121
7.1 POLYISOPREN UND POI	Y(ISOPREN-CO-STYROL)	121
7.1.1 ISOPREN-MINIEMULSI	ONSPOLYMERISATION	122
7.1.2 ISOPREN-STYROL-MIN	IEMULSIONSCOPOLYMERISATION	128
7.2 STYROL-MINIEMULSIC	NSPOLYMERISATION	130
7.3 POLYBUTADIEN UND PO	DLY(BUTADIEN-CO-STYROL)	131
7.3.1 BUTADIEN-MINIEMUL	SIONSPOLYMERISATION	131
7.3.2 BUTADIEN-STYROL-M	INIEMULSIONSCOPOLYMERISATION	134
7.3.3 UPSCALING EXPERIME	ENTE	139
LITERATURVERZEICHN	IS	141
ABKÜRZUNGSVERZEICH	INIS	149
ANHANG		153
DANKSAGUNG		157
LEBENSLAUF		159
PUBLIKATIONEN		161
EIDESSTATTLICHE ERKI	LÄRUNG	163

Schlagwörter:

Miniemulsionspolymerisation, Polyisopren, Polybutadien, Poly(isopren-*co*-styrol), Poly(butadien-*co*-styrol), Nanopartikel, Zellaufnahme

Keywords:

miniemulsion polymerization, polyisoprene, polybutadiene, poly(isoprene-*co*-styrene), poly(butadiene-*co*-styrene), nanoparticles, cell uptake

1 Einleitung

Die Möglichkeiten der Nanotechnologie wurden schon 1959 von Richard P. Feynman in seiner Rede "There is plenty of room at the bottom"¹ erkannt und beschrieben. Die Forschungen in der Größenordnung im unteren Mikrometer- bzw. Nanometerbereich vor allem im Zusammenhang mit Polymeren hatten allerdings schon viel früher mit Beginn der Verbindung von Kolloid- und Polymerchemie begonnen.

Zunächst konzentrierte man sich auf die Erforschung des Naturkautschuks, also cis-Polyisopren aus dem Milchsaft (Latex) verschiedener tropischer Pflanzen, z.B. *Euphorbiaceae-* oder *Asteraceae-*Arten, aber auch den Terpenoiden im Allgemeinen. Schon im ausgehenden 19. Jahrhundert, nachdem C. Greville Williams das Isopren als Grundeinheit des Naturkautschuks² identifiziert hatte, wurde versucht, Kautschuk synthetisch herzustellen.

Erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts war es möglich, verschiedene 1,3-Diene zu polymerisieren ³⁻⁵. Zunächst wurde angenommen, dass man ein Heterophasengemisch benötigt, um einen Polymerlatex ähnlich dem natürlichen Polyisopren-Latex herzustellen. Es sollte aus kolloid-chemischer Sicht eine Öl-in-Wasser Emulsion vorliegen, um eine derartige Polymerisation durchführen zu können. Später wurde erkannt, dass zur Herstellung eines naturnahen Produkts (synthetisches cis-Polyisopren) keine Emulsion vorliegen muss.

Die moderne Polymerchemie bzw. makromolekulare Chemie gründet auf den Erkenntnissen einer Vielzahl von Forschern, die sich zum Teil noch unwissentlich mit eben solchen Makromolekülen beschäftigten. Herausragende Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Staudinger durchgeführt, 1953 erhielt er hierfür den Nobelpreis für Chemie. Eine Vielzahl seiner Veröffentlichungen über Isopren und Polyisopren beschäftigen sich mit dem Verhalten und der Charakterisierung kolloidaler Partikel und der Konstitution dieser Partikel hinsichtlich ihres makromolekularen Charakters⁶⁻⁹.

Die Emulsionspolymerisation stellt eine industriell einfach umsetzbare Technik zur Herstellung von Polymerdispersionen dar. Die Entwicklung der Emulsionspolymerisation im Allgemeinen und speziell für die Herstellung von Gummi, der die charakteristischen Eigenschaften des Naturkautschuks hat, wurde durch die beiden Weltkriege im letzen Jahrhundert entscheidend vorangebracht ¹⁰. In den Zwanziger bis Vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde eine Vielzahl verschiedener Polymere mit Hilfe der freien radikalischen Polymerisation erstmalig synthetisiert und zur industriellen Anwendung geführt. Zum Teil sind diese Verfahren unverändert oder zumindest in angelehnter Form heute noch im Einsatz ¹¹⁻¹³.

Die Synthese von polymeren Partikeln in kolloidalen Systemen wurde in den vergangenen Jahrzehnten eingehend untersucht. Aufgrund der technologischen Fortschritte in Forschung und chemischer Industrie wurde eine Vielzahl unterschiedlichster Polymere auf der Grundlage der Emulsionspolymerisation entwickelt. Neue Impulse setzte und setzt die Miniemulsionspolymerisation. Dieses Verfahren erfüllt die historische Annahme, dass die Polymerisation *in* den Monomertröpfchen stattfindet. Beschrieben wurde dies erstmals Anfang der 70er Jahre von Ugelstad, El-Aasser und Vanderhoff¹⁴⁻¹⁶. Diese Voraussetzung ermöglicht viele Entwicklungen, die aufgrund von Diffusionsprozessen in einer klassischen Emulsionspolymerisation extrem hydrophober Monomere wie Laurylmethacrylat oder Fluoracrylate^{17, 18}. Es gibt eine Vielzahl an unterschiedlichen Synthese- und "Design-Möglichkeiten" mittels des Miniemulsionsverfahrens. So können sowohl kompakte Nanopartikel als auch hohle Nanokapseln oder Kern-Schale-Partikel hergestellt werden^{19, 20}.

In Miniemulsionen kann sowohl radikalisch polymerisiert werden, dies ist am ausführlichsten in der Literatur beschrieben, es können aber auch anionische ²¹ oder enzymatische Polymerisationen durchgeführt werden ^{22, 23}. Des Weiteren werden auch die Polyaddition und die Polykondensation für verschiedene Monomere beschrieben ^{24, 25}. So können zum Beispiel hydrophobe Substanzen wie Farbstoffe ^{26, 27} oder pharmazeutische Wirkstoffe ^{28, 29}, aber auch anorganische Materialien wie Magnetit ³⁰ oder Eisen- oder Gadolinium-haltige Kontrastmittel ³¹ sowie organische Pigmente ³² einpolymerisiert oder verkapselt werden. Ein weiterer hervorstechender Vorteil ist die Copolymerisation von Monomeren mit sehr verschiedenen Polaritäten ^{18, 33, 34}.

Bedingt durch ihre Vielseitigkeit in der Synthese verschiedener Polymere und Copolymersysteme ergeben sich weit gefächerte Einsatzgebiete für diese Polymerlatizes bzw. Nanopartikel oder Nanokapseln. Die Verwendung sowohl im technischen Bereich wie die Anwendung für druckbare Polymerfilme ³⁵, oder auch die vielseitige Verwendung

im biomedizinischen Bereich als Trägermaterial oder Kontrastmittel in der Diagnostik, aber auch für den Wirkstofftransport und die Freisetzung ist möglich. Interessant für biologische und medizinische Anwendungen sind biologisch abbaubare, aber auch biokompatible Polymere, die im Organismus nicht abgebaut werden und somit eine Langzeitanwendung ermöglichen. In Miniemulsion wurden schon verschiedene bioabbaubare Polymere wie Poly(L-lactid) oder Poly(ε-caprolacton) synthetisiert. *In vitro*-Untersuchungen zeigen eine endozytotische Aufnahme in unterschiedliche Zelllinien^{23, 36}.

- 3 -

Für die biomedizinische Anwendung steht die Biokompatibilität der verwendeten Polymere im Vordergrund. Polyisopren stellt einen potentiellen Kandidaten für ein solches biokompatibles Polymer dar, da seine terpenoide Grundstruktur auch in vielen natürlichen Substanzen wie Pheromonen oder ätherischen Ölen zu finden ist. Es wird angenommen, dass Polyisopren aufgrund seines Aufbaus mit den lipophilen Bestandteilen der Zellmembranen positiv interagieren wird. Polyisopren-Nanopartikel könnten sich als geeignet für Langzeitanwendungen erweisen, da sie von den meisten Organismen nicht metabolisiert werden können. Die Synthese von Polyisopren-Nanopartikeln mittels 37 seit mehreren bekannt Die Emulsionspolymerisation ist Jahrzehnten Miniemulsionspolymerisation lässt aber im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation die direkte, quantifizierbare Markierung der Polydienpartikel mit einem Fluoreszenzfarbstoff zu, der für die spätere Detektion in der biomedizinischen Anwendung nötig ist. Neben dem "Einbau" eines Fluoreszenzfarbstoffes könnten auch der Transport von Wirkstoffen oder die weitere Funktionalisierung mögliche Anwendungen für diagnostische Zwecke ergeben. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Polyisoprenminiemulsionen vorgestellt, es wird die Funktionalisierung mit einem Fluoreszenzfarbstoff beschrieben und die in vitro Zellaufnahme dieser Partikel an verschiedenen Zelllinien getestet. Ebenso wird hier die Copolymerisation mit Styrol in Miniemulsion durchgeführt, die Copolymerpartikel sind ebenfalls fluoreszenzmarkiert und dienen der Untersuchung des Polymereinflusses auf die Zellaufnahme.

Die Miniemulsionstechnik eignet sich allerdings nicht nur zur Herstellung von Nanopartikeln für die biomedizinische Forschung. Technisch relevante Polymerdispersionen können ebenfalls über das Miniemulsionsverfahren dargestellt werden. Standardbedingungen gasförmige Butadien gezeigt. Die erfolgreiche Synthese von Polybutadienminiemulsionen ebnete den Weg für die Synthese von *Styrene Butadiene Rubber* Latizes *(Styrol-Butadien-Gummi, kurz SBR)* mit sehr hohen Butadienanteilen über das Miniemulsionsverfahren.

Die Synthese von Styrol-Butadien-Copolymeren über die Miniemulsionspolymerisation ist für niedrige Butadienanteile (< 30%) in der Literatur beschrieben, dabei handelt es sich um ein industriell wenig verwendetes Copolymer^{38, 39}. Bei den hier vorgestellten Latizes lag das Augenmerk auf der technisch relevanten Zusammensetzung des Copolymers, 76.5% Butadien zu 23.5% Styrol des klassischen E-SBR. Die Miniemulsion ermöglicht die Synthese von Copolymer-Latizes mit hohem Butadienanteil und der Miniemulsionsprozess lässt die Synthese von Polymer-Latizes mit sehr hohen Feststoffgehalten (> 50%) zu.

2 Theorie und Grundlagen

Es gibt keine großen Entdeckungen und Fortschritte, solange es noch ein unglückliches Kind auf Erden gibt. A. Einstein, deutscher Physiker, 1879-1955

Dieses Kapitel widmet sich den verschiedenen Heterophasengemischen, ihrer Herstellung sowie den verschiedenen Stabilisierungsarten mit besonderem Augenmerk auf der Miniemulsionstechnik. Des Weiteren wird hier ein Überblick bezüglich der verschiedenen Polydiene sowie der Synthesen mit Schwerpunkt auf der radikalischen Polymerisation und Copolymerisation gegeben.

2.1 Heterophasensysteme

Heterophasensysteme sind in unserem Alltag häufig zu finden, Beispiele für diese Gemische sind Milch, aber auch Nebel oder Rauch, ebenso wie Wandfarbe oder Styropor®. Diese Heterophasengemische bestehen aus mindestens zwei Phasen, die nicht oder nur in sehr geringem Maß miteinander mischbar sind.

Heterophasengemische, die aus einer flüssigen kontinuierlichen Phase und einer flüssigen oder festen dispersen Phase bestehen, werden allgemein als Dispersionen bezeichnet. Handelt es sich um feste Teilchen, die in einem wässrigen Medium dispergiert sind, wie z. B. in einer Wandfarbe, so spricht man von einer Suspension. Wird eine flüssige innere Phase in einer flüssigen äußeren Phase dispergiert, wie z.B. bei Hautlotionen, so spricht man von Emulsionen. Als kolloid-disperse Systeme werden solche Heterophasengemische bezeichnet, deren innere Phase im mikroskopischen Größenbereich liegt ⁴⁰. In Tabelle 2-1 sind verschiedene Kolloide aufgeführt.

Im Folgenden sollen die physiko-chemischen Unterschiede und Besonderheiten der Emulsion und Miniemulsion diskutiert werden. Dabei wird auf die Herstellungsart und Stabilisierung der Miniemulsion eingegangen und verschiedene Aspekte der radikalischen Polymerisation in Heterophasengemischen erläutert.

Kontinuierliche (äußere) Phase	Disperse (innere) Phase	Bezeichnung	Alltagsbeispiele
Gas	Flüssigkeit	Flüssigaerosol	Deodorant
	Feststoff	Festaerosol	Rauch
Flüssigkeit	Gas	Schaum	Badeschaum
	Flüssigkeit	Emulsion	Mayonnaise
	Feststoff	Sol, Suspension, kolloidale Dispersion (Polymerlatex)	Zahnpasta, Sonnencreme, Dispersionskleber
Feststoff	Gas	Festschaum	PU-Schaum (Bau)
	Flüssigkeit	Festemulsion	Eiskrem
	Feststoff	Festsuspension	Plaste mit Pigmenten

Tabelle 2-1 Arten von kolloid-dispersen Systemen, ihre Bezeichnung und Beispiele.

2.2 Emulsionen

Emulsionen sind, wie bereits in Tabelle 2-1 beschrieben, flüssig/flüssig-Systeme aus zwei nicht mischbaren Substanzen. Emulsionen werden allgemein in Öl-in-Wasser-(o/w) oder Wasser-in-Öl-(w/o) Emulsionen eingeteilt. Liegt als kontinuierliche Phase eine polare Substanz (meist Wasser) vor, so wird dies auch häufig als direkte Emulsion bezeichnet. Handelt es sich um eine unpolare äußere Phase, so wird dieses System als inverse oder indirekte Emulsion bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird nur die direkte Emulsion verwendet, daher soll in der weiteren Beschreibung nur die direkte Emulsion näher betrachtet werden.

Um eine Emulsion herzustellen, ist eine Arbeit dW (z. B. Rühren, Schütteln oder Ultraschall) erforderlich, da die Grenzfläche A zwischen den beiden Phasen erhöht wird. Dies bedingt den Anstieg der Gibbsschen Energie ΔG im System. Die Arbeit dW, die nötig ist, die Grenzfläche A um einen infinitesimalen Betrag zu vergrößern, kann aufgrund einer einfachen Proportionalitätsbeziehung direkt aus der Grenzflächenspannung γ der beiden Phasen berechnet werden ^{41,42}:

$$dW = \gamma \cdot dA$$
 Formel 2-1

Emulsionen bilden sich leichter und sind stabiler bei Anwesenheit von Tensiden. Um eine Emulsion herzustellen, ist folglich eine Reduktion der Grenzflächenspannung vorteilhaft. Die Grenzflächenspannung kann über grenzflächenaktive Substanzen wie Tenside deutlich herabgesetzt werden. Dies führt zu einem verminderten Arbeitseintrag in das System, so dass die Bildung einer Emulsion begünstigt wird.

Als Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen bezeichnet, welche die Oberflächenspannung der äußeren Phase (Wasser), bzw. die Grenzflächenspannung(en) in einem Heterophasensystem verringern. Ihre Wirkung beruht auf ihrer Molekülgestalt, sie sind amphiphil und tragen daher je nach Kategorie verschiedene polare und unpolare Gruppen. Tenside bzw. Emulgatoren werden in nichtionische, anionische und kationische Tenside unterteilt. Durch ihre Molekülgestalt bedingt können Tenside Aggregate wie Mizellen ausbilden. Typische Vertreter der anionischen Tenside sind Natriumdodecylsulfat (SDS) und Kaliumoleat (K-Oleat) (Abbildung 2-1), diese wurden in der vorliegenden Arbeit überwiegend verwendet.

Aber auch kationische Tenside wie Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) und nichtionische Tenside wie Lutensol AT50, ein Polyethylenoxid-Hexadecylether oder ein Polyethylenoxid-Octadecylether mit je 50 Ethylenoxid-Einheiten können zur Stabilisierung verwendet werden. Die Stabilität eines Kolloids kann mit ionischen Tensiden über elektrostatische Wechselwirkung erreicht werden oder bei nichtionischen über eine sterische Hinderung der Annäherung zweier Teilchen.



Abbildung 2-1 oben: Natriumdodecylsulfat (SDS), die C12-Kette stellt den unpolaren Teil dar, die Sulfatgruppe die polare Kopfgruppe; unten: Kaliumoleat (K-Oleat) einer einfach ungesättigten C-Kette als unpolarer Teil und der Carboxylgruppe als Kopfgruppe.

Emulsionen können in drei Überkategorien eingeteilt werden:

- 1. Makroemulsionen
- 2. Mikroemulsionen und
- 3. Miniemulsionen

Diese unterscheiden sich in ihrer Herstellungstechnik und der Art ihrer Stabilisierung. Alle Emulsionstypen können zur Herstellung von Polymerlatizes verwendet werden. Auf die Makro- und Mikroemulsion wird hier nur kurz eingegangen. Die Miniemulsion wird im darauf folgenden Abschnitt separat behandelt.

2.2.1 Makroemulsion und Mikroemulsion

Makroemulsionen, welche meist unter Rühren hergestellt werden, weisen Tröpfchengrößen zwischen 100 nm und mehreren Mikrometern mit einer breiten Verteilung auf und können als thermodynamisch instabile flüssig/flüssig-Dispersionen beschrieben werden. Durch den Einsatz von Tensiden kann die Stabilität einer Emulsion erhöht werden, allerdings sind sie dennoch kinetisch begrenzt stabil. Die kolloidale Stabilität einer Emulsion, d.h. die Beständigkeit gegen das Brechen der Emulsion, ist durch viele Faktoren wie z.B. die Temperatur oder die Elektrolytkonzentration zu beeinflussen.

Die Mikroemulsion ist im Gegensatz zur Makro- und Miniemulsion als thermodynamisch stabiles System zu betrachten ⁴³. Die Bildung einer Mikroemulsion erfolgt spontan infolge der niedrigen Grenzflächenspannung (10⁻²-10⁻⁶ mN/m), dies wird meist durch die Zugabe sehr großer Tensidmengen realisiert. Häufig kommen zusätzlich Substanzen, so genannte Co-Tenside, zum Einsatz, die die Tensidwirkung "verbessern" und so die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen weiter erniedrigen. Die verwendeten Tensidmengen liegen hier immer über der so genannten kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc). Dadurch sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabile Systeme und zeigen bei längerer Lagerung im Gegensatz zu den anderen Emulsionstypen keine Instabilität ⁴⁴. Die geringen Teilchengrößen von 10 bis 100 nm lassen die Mikroemulsionen meist als klare bis opaleszente Systeme erscheinen.

2.2.2 Miniemulsion

Miniemulsionen sind stabile Dispersionen, die im Allgemeinen eine sehr enge Tröpfchengrößenverteilung zeigen. Die Tröpfchengrößen liegen je nach Art und Herstellung der Miniemulsionen im Bereich von 50-500 nm.

Als Miniemulsionen werden Systeme bezeichnet, die folgende Kriterien erfüllen^{19, 45-48}:

- i. Eine Miniemulsion ist im Gleichgewichtszustand in osmotischer Hinsicht beständig, aber kritisch stabilisiert bezüglich ihrer kolloidalen Stabilität.
- ii. Die Grenzflächenenergie zwischen disperser und kontinuierlicher Phase in Miniemulsion ist deutlich größer Null, das heißt die Oberflächenbedeckung der Tröpfchen mit Tensid ist unvollständig, sodass im Unterschied zur Makro- und Mikroemulsion die Grenzflächenspannungen deutlich höher liegen. Die verwendeten Tensidmengen bzw. grenzflächenstabilisierenden Gruppen sind im Vergleich zu Mikroemulsionssystemen sehr niedrig, meist unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc). Stabile und polymerisierbare Miniemulsionen können schon mit 0.25 Gew.-% SDS, bezogen auf das Monomer, hergestellt werden.
- iii. Die Herstellung einer Miniemulsion erfordert hohe Scherkräfte, um einen stationären Zustand, gegeben durch das Gleichgewicht zwischen der Teilung und dem Verschmelzen der Tröpfchen, zu erreichen.

- iv. Die Stabilität einer Miniemulsion hinsichtlich diffusionsbedingter Prozesse wie der Ostwald-Reifung wird durch den osmotischen Druck des Tröpfchens direkt beeinflusst. Man erreicht einen erhöhten osmotischen Druck im Tröpfchen durch das Zugeben eines osmotisch wirksamen Reagenzes wie Hexadecan oder Cetylalkohol. Dies unterdrückt weitestgehend die Diffusion von Monomer aus den Tröpfchen. Dieses osmotische Reagenz muss in der direkten Miniemulsion eine sehr geringe Wasserlöslichkeit, geringer als jede andere Tröpfchenkomponente, aufweisen und wird daher auch als Hydrophob bezeichnet.
- v. Die Tröpfchen einer Miniemulsion können als Nanoreaktoren bezeichnet werden, da hier die Polymerisation ausschließlich über den Mechanismus der Tröpfchennukleation erfolgt. Die Polymerisation direkt in den Miniemulsionströpfchen entspricht der historischen Annahme der Vorgänge bei der Emulsionspolymerisation⁴⁹.
- vi. Das Tröpfchenwachstum ist in Miniemulsion durch das Hydrophob und seine Auswirkung auf die Polymerisationsprozesse nahezu Null. Durch das osmotische Agens spielt der Einfluss der schnell wachsenden Polymerketten auf den osmotischen Druck und somit auf die Diffusion keine Rolle.

2.2.2.1 Herstellung einer polymerisierbaren Miniemulsion

Um eine Miniemulsion herzustellen werden die folgenden Komponenten benötigt: eine wässrige (kontinuierliche) Phase mit Tensid und eine zu dispergierende (Öl-) Phase bestehend aus Monomer(en) und Hydrophob. Zusätzlich kann noch ein Transferreagenz als Regler eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Miniemulsion entweder aus der Wasserphase mit wasserlöslichen Initiatoren gestartet werden oder auch aus der dispergierten Phase mit Als wasserlösliche Initiatortypen hydrophoben Initiatoren. werden häufig Kaliumperoxodisulfat (KPS) oder Redox-Initiatoren (z.B. Fe²⁺/H₂O₂) wie in der großtechnischen Emulsionspolymerisation eingesetzt 50-52. In Miniemulsion werden meist hydrophobe Derivate des Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) als Initiatoren verwendet z.B. V59, V65 oder V70 (vgl. Abbildung 2-2).



Abbildung 2-2 Hydrophobe AIBN-Derivate als Initiatoren für die Miniemulsionspolymerisation a) 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59), b) 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (V65), c) 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V70).

Die schematische Darstellung der Miniemulsionsherstellung mit anschließender Polymerisation ist in Abbildung 2-3 gezeigt.

Die beiden Phasen werden zusammengegeben und zunächst intensiv gerührt. Das Rühren führt zu einem grob-dispergierten System mit unterschiedlichsten Tröpfchengrößen, allerdings trägt es nicht ausreichend Energie ein, um das System zu homogenisieren ¹⁵. Daher wird anschließend das System sehr hohen Scherkräften z.B. durch Ultraschall oder mittels Hochdruckhomogenisierung ausgesetzt. Dies führt zu einer Verkleinerung und Homogenisierung der Tröpfchen, wobei der hohe Energieeintrag nötig ist, um eine geringe Polydispersität zu erreichen ⁵³. In der vorliegenden Arbeit wird meist Ultraschall verwendet, bei Upscaling-Experimenten kam ein Hochdruckhomogenisator zum Einsatz.

Die emulgierende Wirkung des Ultraschalls kann man auf das Phänomen der Kavitation zurückführen. Durch den Ultraschall wird die Flüssigkeit abwechselnd einem Über- und Unterdruck ausgesetzt. Durch diese periodischen Druckschwankungen bilden sich so genannte Kavitäten. Als Kavitäten bezeichnet man Gas- bzw. Dampfblasen, die durch das Reißen der Flüssigkeit im akustischen Feld, deren Intensitäten dabei variieren können, erzeugt werden. Kollabieren die Gasblasen, kommt es zu drastischen Temperaturschwankungen (bis ca. 5000 K) und sehr hohe Drücke (bis ca. 1000 bar) können entstehen. Beim Kollabieren

können durch die hohen Druckschwankungen Flüssigkeitsstrahlen mit sehr hohen Geschwindigkeiten, die auch als "Jets" bezeichnet werden, entstehen ^{54, 55}.



Abbildung 2-3 Herstellungsprozess einer polymerisierbaren Miniemulsion mit anschließender Polymerisation: I Kontinuierliche (mit Tensid) und disperse (mit Hydrophob) Phase vor Emulgierung; II Voremulgierung durch starkes Rühren; III Emulgieren durch hohen Schereintrag, hier Ultraschall, nach dem Beschallen ordnen sich die Tensidmoleküle endgültig an; IV Polymerisation bei bestimmter Temperatur.

Bezieht man nun die Kavitation auf ein voremulgiertes Heterophasengemisch, so werden durch die Gasblasen und die entstehenden "Jets" die Tropfen und Tröpfchen der voremulgierten Phase zerrissen und es kommt bei einer häufigen Wiederholung dieses Prozesses zu einer deutlichen Verkleinerung der Tröpfchen. Das Tensid wirkt hier höchstens unterstützend, da die Adsorption an die neu entstehenden Grenzflächen langsamer erfolgt, als die neue Fläche gebildet wird. Die entstehende Tröpfchengröße, ihre Verteilung, sowie die daraus anteilig resultierende Stabilisierung der Emulsion bzw. hier der Miniemulsion, ist abhängig von Dauer und Intensität der Scherung durch Ultraschall und bedingt so auch die Stabilität der Miniemulsion^{53, 56, 57}.

2.2.2.2 Stabilität von Emulsionen und Miniemulsionen

Die Stabilität einer Emulsion bzw. auch einer Miniemulsion unterliegt im Wesentlichen zwei Mechanismen, der Ostwald-Reifung und der Koaleszenz.

Als Koaleszenz bezeichnet man das Zusammenfließen von Tröpfchen, sie hängt direkt mit der Zahl der möglichen Kollisionen im System zusammen. Durch elektrostatische Abstoßung oder auch sterische Hinderung können über Zugabe von entsprechenden Tensiden, aber auch entsprechend gewählten Comonomeren oder funktionalisierten Monomeren die Kollisionen von Tröpfchen oder Partikeln in Miniemulsion minimiert werden.

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf dem Wechselspiel der Coulomb-Abstoßung geladener Gruppen, der Bornschen Abstoßung sowie den attraktiven van-der-Waals-Kräften und wird durch die nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannten DLVO-Theorie näher beschrieben $^{58-60}$. In Abbildung 2-4 wird verdeutlicht wie sich das Gesamtpotential V aus den attraktiven und repulsiven Potentialen zusammensetzt und über folgende Formel beschrieben wird:

$$V_G = V_A + V_B + V_R$$
 Formel 2-2

mit V_G als Gesamtpotentialverlauf, V_A als van-der-Waals-Anziehung, V_B Bornsche Kernabstoßung und V_R als Coulomb-Abstoßung.

Das Verhalten zweier geladener Teilchen zueinander ändert sich mit ihrem Abstand. Nähern sich die Teilchen einander an, so nehmen sowohl die Coulombsche Abstoßung durch die elektrostatische Doppelschicht als auch die van-der-Waals-Anziehung zu. Bei einem gewissen Abstand r kann das Gesamtpotential ein lokales Minimum erreichen, in der Abbildung 2-4 als sekundäres Minimum bezeichnet. Es kommt hier zu einer Aggregation der Latexteilchen aufgrund der überwiegenden van-der-Waals-Anziehung V_a , die mit r^{-6} bezüglich der kolloidalen Partikel eingeht. Dahingegen ist die elektrostatische Abstoßung sowohl von der Elektrolytkonzentration und der Oberflächenladung als auch vom Abstand der Teilchen (r^{-12}) abhängig. Um den Abstand zwischen den Teilchen weiter zu verringern, ist Energie (z. B. Temperaturerhöhung oder Veränderung der Elektrolytkonzentration) notwendig. Die Energiebarriere des Maximums wird überwunden und die Teilchen koagulieren irreversibel (primäres Minimum).



Abbildung 2-4 Beispiel eines Gesamtpotentials V als Funktion des Abstandes r zweier Latexteilchen mit V_A als van-der-Waals-Anziehung, V_B als Bornsche Kernabstoßung und V_R als Coulomb-Abstoßung sowie V_G als Gesamtpotentialverlauf (durchgehend).

Um eine stabile Emulsion bzw. Miniemulsion zu erhalten, muss das Anwachsen der Tröpfchen verhindert werden. Es gibt zwei Mechanismen, die das Wachsen der Tröpfchen fördern, die Ostwald-Reifung, bedingt durch einen osmotischen Druck Π , und die Koaleszenz, erzeugt durch Kollisionen der Tröpfchen im System und durch den Laplace-Druck $p_{laplace}$. Beide Mechanismen, die zum Brechen einer Emulsion führen können, sind in Abbildung 2-5 gezeigt, im oberen Teil der Abbildung wird die Koaleszenz verdeutlicht, im unteren die Ostwald-Reifung durch Diffusion.



- 15 -

Ostwald-Reifung

Abbildung 2-5 Schematische Darstellung von Koaleszenz und Ostwald-Reifung (Diffusion).

Die Ostwald-Reifung, die auf Diffusionsvorgängen zwischen den Tröpfchen beruht, kann durch Tensidzugabe nicht reguliert werden. Will man nun diesen Reifungsprozess unterdrücken, so wird der zu dispergierenden Phase ein osmotisches Reagenz zugegeben. Durch die Erhöhung der Osmolarität der dispergierten Phase kommt es zu einem "inneren" Druck des Tröpfchens, der dem Laplace-Druck entgegenwirkt (vgl. Abbildung 2-6). Durch die van't Hoffsche Gleichung kann der osmotische Druck beschrieben werden ⁴²:

$$\Pi = \frac{n \cdot R \cdot T}{M}$$
 Formel 2-3

mit osmotischem Druck Π , Konzentration c und molarer Masse M des osmotisch wirksamen Reagenzes, Temperatur T und der idealen Gaskonstante R.

Der Laplace-Druck $p_{laplace}$ kann als Druck der äußeren Phase auf die innere Phase angesehen werden und wirkt besonders in polydispersen Emulsionen diffusionsunterstützend. Große Tröpfchen wachsen auf Kosten kleinerer Tröpfchen an, da dies zu einem energetischen Minimum bezüglich der Gesamtoberflächenenergie hin führt ⁶¹. Nimmt der Radius *r* eines Tröpfchens ab, so erhöht sich der Laplace-Druck des Tröpfchens und unterstützt so die Diffusion hin zu größeren Tröpfchen. Diese Abhängigkeit wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$p_{laplace} = \frac{2 \cdot \gamma}{r}$$
 Formel 2-4

mit Oberflächenspannung γ und Tröpfchenradius r.

Die kleinen Tröpfchen verschwinden gänzlich, das heißt ausgehend von einem polydispersen System kommt es zu einem Anwachsen der durchschnittlichen Tröpfchengröße bei gleichzeitiger Verringerung der Polydispersität^{62, 63}.

Das osmotisch wirksame Reagenz in direkten Miniemulsionen ist ein hydrophobes Reagenz. Bis sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Drücken Π und $p_{laplace}$ einstellt, findet Diffusion statt. Das dabei resultierende System ist als metastabil zu betrachten. Dieses Prinzip liegt der Bildung bzw. Stabilisierung einer Miniemulsion zu Grunde. Die Miniemulsionströpfchen können daher als Nanoreaktoren betrachtet werden. Die Tröpfchen bilden separate Kompartimente, die nicht durch Diffusionsprozesse beeinflusst werden^{22, 47}.



Abbildung 2-6 Unterdrückung der Diffusion aufgrund eines osmotisch wirksamen Reagenzes.

In der vorgestellten Arbeit wurde immer Hexadecan als osmotisch wirksames Reagenz verwendet, für verschiedene Ansätze wurden auch Alkylmercaptane eingesetzt. Diese dienen als Kettenübertragungsreagenzien in der radikalischen Polymerisation, können aber sowohl alleine, als auch in Kombination mit einem weiteren Hydrophob die Ostwald-Reifung unterdrücken und zu stabilen Miniemulsionen führen⁶⁴.

2.3 Radikalische Polymerisation und Copolymerisation

Die radikalische Polymerisation beschreibt alle Polymerisationsreaktionen, die aufgrund entstehender Radikale und anschließender Fortpflanzung über Makroradikale stattfinden. Diese Polymerisationsart ist industriell weit verbreitet, da eine Vielzahl verschiedener Monomere verwendet werden können. Zum Beispiel können vinylische Monomere wie Butadien, Styrol oder auch fluorierte Monomere in Substanz, Suspension oder Emulsion radikalisch polymerisiert werden. Als Initiatoren können thermische Initiatoren wie Azoverbindungen und Peroxoverbindungen, Redoxinitiatoren und Photoinitiatoren verwendet werden.

2.3.1 Radikalische Polymerisation

Die Polymerisationsbedingungen entscheiden häufig über die resultierenden Polymercharakteristika wie den Grad der Verzweigung, Molmasse und Molmassenverteilung oder auch, wie im Fall von Dienen, über die Verteilung von Strukturisomeren. Vorteilhaft an der radikalischen Polymerisation gegenüber beispielsweise der anionischen Polymerisation ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, ihre vielfältige Anwendung bezüglich der Monomere und Durchführungsarten sowie die einfache Handhabung der Initiatoren. Weiterhin können auch schon bei geringen Umsätzen aufgrund des Kettenwachstums hohe Molmassen erreicht werden; sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch die Polymerisationsgrade sind gut regelbar. Auch die Herstellung von Copolymeren über eine radikalische Polymerisation ist mit vielen verschiedenen Monomeren in unterschiedlichen Verhältnissen möglich.

Die radikalische Polymerisation gliedert sich in die folgenden Einzelschritte:

i. Initiierung

Hier zerfällt der Initiator *I* zu R; die Radikale reagieren mit den Doppelbindungen des Monomers M und bilden so ein neue Radikale R-M·.

ii. Wachstum

Das gebildete Monomerradikal R-M· reagiert mit weiteren Monomeren und wächst zu

einem Oligoradikal (später Makroradikal P·) heran. Werden weitere Monomere angelagert, bildet sich in der Folge das Polymer.

iii. Abbruch

Die Reaktion kann durch die Rekombination zweier Radikale oder durch Disproportionierung abgebrochen werden.

Bei den meisten radikalischen Polymerisationen stellt sich kurz nach Beginn eine konstante Radikalzahl ein. In diesem stationären Zustand bilden sich und rekombinieren Radikale gleich schnell. Daraus lässt sich folgende Formel für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ableiten:

$$v_{brutto} = -\frac{d[M]}{dt} = k_w \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_2}{k_a}} \cdot \sqrt{[I]} \cdot [M]$$
 Formel 2-5

mit v_{brutto} als Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, [M] als Monomerkonzentration, k_w als Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, k_2 als Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls, k_a als Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion und [I] als Initiatorkonzentration.

Die Effizienz f des Initiators gibt an, wie viele aktive Radikale vorhanden sind, sie liegt zwischen 0 und 1, da ein Teil der sich bildenden Radikale sofort wieder rekombiniert.

Aus der Formel für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit lässt sich erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Monomer- und Initiatorkonzentration abhängig ist, d.h. auch die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt wie die Monomerkonzentration mit der Zeit ab. Allerdings wird experimentell am Ende der Polymerisation meist ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit verzeichnet. Dies ist eine direkte Folge der hohen Molmassen, die schon bei kleinen Umsätzen gebildet werden. Die langen Polymerketten führen zu einem raschen Anstieg der Viskosität im Reaktionsgemisch, die Beweglichkeit der Makroradikale wird eingeschränkt und die Wahrscheinlichkeit der Abbruchreaktion durch Rekombination wird damit verringert. Daher steigt die Radikalzahl wieder an und ergibt so die höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt wird als Geleffekt, auch als Norrish-Trommsdorf-Effekt bekannt, bezeichnet und wird für die Emulsionspolymerisation genauer beschrieben (vgl. 2.3.1.1). Die Viskosität steigt weiter an, bis diese im Reaktionsgemisch so hoch ist, dass auch die Monomerdiffusion behindert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab und geht mit dem Monomerverbrauch gegen Null.

2.3.1.1 Radikalische Polymerisation in Emulsion

In der großtechnischen Synthese von vielen wasserunlöslichen Monomeren (dispergierte Phase) findet die Emulsionspolymerisation ihren Einsatz. Hier handelt es sich meist um Makroemulsionen; in der kontinuierlichen (wässrigen) Phase bilden sich durch Rühren und Tensidzugabe leere, wenige Nanometer große Mizellen (ca. 10¹⁸ pro ml) und tensidstabilisierte Monomerdepottropfen (ca. 10¹⁰ pro ml), die durchaus mehre Mikrometer groß sein können. Die Polymerisation kann unter Zuhilfenahme von wasserlöslichen Radikalstartern, wie Kaliumperoxodisulfat (KPS), initiiert werden ⁶⁵⁻⁶⁸.

Das Prinzip der Emulsionspolymerisation beruht auf der Diffusion von Monomer aus den Monomerdepottropfen in die wässrige Phase. In dieser entstehen dann Oligoradikale, die wiederum aufgrund ihres hydrophoben Charakters in Mizellen eindringen können und so von Tensid stabilisiert werden. Die Polymerisation setzt sich im Inneren der Mizelle fort. Das Monomer wird ständig aus den Tropfen "nachgeliefert", über Diffusion gelangt es ebenfalls in die Mizellen, die so schließlich zu Latexpartikeln anwachsen.

Die Emulsionspolymerisation kann nach der Harkins-Smith-Ewart-Theorie zeitlich in drei (in der Praxis in vier) große Abschnitte unterteilt werden^{69,70}:

- i. Der erste Abschnitt wird als Nukleationsphase beschrieben. Es bilden sich die Makroradikale zunächst in der wässrigen Phase; nachdem sie in leere Tensidmizellen oder Monomertröpfchen eingedrungen sind wachsen sie weiter an. Das noch frei vorliegende Tensid wird nun zur Stabilisierung der anwachsenden belegten Mizellen verbraucht, die cmc wird hierbei unterschritten. Daraus folgt ein Anstieg der Grenzflächenspannung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt stark zu und die Zahl der aktiven Radikale liegt im Mittel bei 0.5 pro belegter Mizelle.
- ii. Die Wachstumsphase findet überwiegend in den Mizellen statt, da die Konzentration der Mizellen die Zahl der Monomertropfen deutlich übersteigt. Die Nachdiffusion aus den Tröpfchen gewährleistet eine konstante Monomerkonzentration in den wachsenden Mizellen; die Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht einen konstanten Bereich. Aufgrund des schnelleren Wachstums kleinerer gequollener Latexteilchen und der

Diffusion von Monomer aus den Monomerdepottropfen verringert sich gleichzeitig die Polydispersität des Systems. In dieser Phase erhöht sich die Anzahl der späteren Latexteilchen nicht mehr. Daher steigt nun die Grenzflächenspannung langsamer an.

- iii. Im dritten Abschnitt sind im System keine Monomertropfen mehr vorhanden, je nach Randbedingungen bei ca. 50-80% des Umsatzes. Es liegen nur noch mit Monomer gequollene Latexteilchen vor, diese verarmen nun schnell an Monomer. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt dadurch exponentiell ab. Die Grenzflächenspannung erreicht in dieser Phase ein Plateau.
- iv. Durch die hohe Viskosität in den gequollenen Latexteilchen wird die Beweglichkeit der Makroradikale gehemmt, zudem findet nur noch eine verlangsamte Diffusion der Monomere innerhalb der Tröpfchen statt. Zusammen führt dies zu einer Erhöhung der aktiven Radikale pro Latexteilchen und es kommt zu einem erneuten Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Viskosität erhöht sich nun weiter, bis die Diffusion der Monomere weiter eingeschränkt wird und demzufolge die Reaktionsgeschwindigkeit wieder rapide abnimmt. Dieser Effekt gerade bei hohen Umsätzen wird Geleffekt oder auch Norrish-Trommsdorf-Effekt genannt⁷¹.

Das Schema in Abbildung 2-7 verdeutlicht den Ablauf einer Emulsionspolymerisation.

Aufgrund des Geleffektes und anderer verfahrenstechnischer oder reaktionstechnischer Gründe werden industriell häufig keine vollständigen Polymerisationen angestrebt und meist schon bei ca. 60% Umsatz abgebrochen ^{38, 72}; es gibt aber verschiedene Verfahren, die bis zu einem sehr hohen Umsatz (>95%) gefahren werden. Daher werden teilweise auch Kettenübertragungsreagenzien zugegeben, diese führen bei gleich bleibendem Wachstum zu einem niedrigeren Polymerisationsgrad, zu kleineren Molmassen und somit kommt der Norrish-Trommsdorf-Effekt erst später oder gar nicht zum Tragen. Es können so höhere Umsätze auf Kosten des Molekulargewichts erreicht werden. Des Weiteren kann der Einsatz von Transferreagenzien auch zu einer gezielten Steuerung des Molekulargewichts und des Vernetzungsgrades eingesetzt werden.



Abbildung 2-7 Schematische Darstellung einer Emulsionspolymerisation, aus Monomerdepottropfen gelangt Monomer durch Diffusion in die wässrige Phase; in dieser bildet der Initiator Radikale, die auf die Monomere übertragen werden; so erzeugte Oligoradikale können in leere oder belegte Mizellen eindringen; in diesen Mizellen wachsen nun die Makroradikale über nachdiffundierendes Monomer zu Latexpartikeln an.

2.3.1.2 Radikalische Polymerisation in Miniemulsion

Hier sollen die wichtigsten Unterschiede zwischen der radikalischen Polymerisation in Miniemulsion und der konventionellen Emulsionspolymerisation aufgeführt werden.

Zunächst ist der Nukleationstypus zu unterscheiden, in Miniemulsion findet die Teilchennukleation überwiegend in den Monomertröpfchen statt. Daher ist die Tröpfchenstabilität in Miniemulsion auch von entscheidender Bedeutung. Je besser die Tröpfchen gegen die Diffusionsprozesse der Ostwald-Reifung geschützt sind, desto häufiger findet die Nukleation in den Tröpfchen statt. In der Emulsionspolymerisation entfällt der Hauptanteil auf die mizellare Nukleation, selten kommt es zur Nukleation in homogener Phase. Die Kinetik der Miniemulsionspolymerisation unterscheidet sich von der Emulsionspolymerisation im Hinblick auf die Harkins-Smith-Ewart-Theorie durch das Fehlen der Monomerdiffusion (Intervall II) der Wachstumsphase. Da hier keine Monomerdiffusion durch die wässrige Phase stattfindet, können die Miniemulsionströpfchen somit als Nanoreaktoren angesehen werden. Die Miniemulsionspolymerisation kann damit über die erste und dritte Phase nach Harkins beschrieben werden. Im ersten Intervall, welches sich durch die Teilchennukleation auszeichnet, erreicht das System ein Gleichgewicht bezogen auf die Radikalzahl pro Tröpfchen. In der Initiierungsphase steigt die durchschnittliche Radikalzahl n pro Tröpfchen langsam auf 0.5 an. Der Umsatz in den einzelnen Nanoreaktoren kann infolge zeitlich unterschiedlicher Polymerisationsstarts variieren ⁷³.

Das Verarmen an Monomer ist in den Miniemulsionströpfchen von Reaktionsbeginn an zu beobachten, die Monomerkonzentration und auch die Polymerisationsgeschwindigkeit nehmen hier exponentiell ab. Die Kinetik ist in diesem Abschnitt der einer Substanzpolymerisation vergleichbar. Die durchschnittliche Zahl der Radikale bleibt in diesem Abschnitt noch bei 0.5.

Ebenso wie in der Emulsionspolymerisation kann im letzten Intervall der Polymerisation teilweise der Norrish-Trommsdorf-Effekt beobachtet werden. Durch die schon weit voran geschrittene Polymerisation kann hier schon eher von Polymerpartikeln gesprochen werden, das heißt die Viskosität kann durch die entstandenen Polymerketten rapide ansteigen und nun die Diffusion der Makroradikale behindern. Dadurch kann die durchschnittliche Radikalzahl pro Tröpfchen/Partikel auch größer 0.5 werden, die Reaktion wird folglich schneller.

2.3.1.3 Radikalische Copolymerisation in Heterophasensystemen

Neben der radikalischen Homopolymerisation kann auch die radikalische Copolymerisation in Emulsion und Miniemulsion durchgeführt werden. Allgemein ist die Copolymerisation ein interessanter Weg, die Eigenschaften wie Elastizität oder Sprödigkeit eines Polymers gezielt zu verändern.

Prinzipiell können die verschiedensten Monomere zur radikalischen Copolymerisation verwendet werden. Zunächst kann allgemein die Copolymerzusammensetzung und Copolymerstruktur durch die Copolymergleichung, die sich aus den Copolymerisationsparametern r_i der Monomere ergibt, beschrieben bzw. auch vorhergesagt werden. Die Copolymerisationsparameter beschreiben das Verhalten der Comonomere relativ

zueinander. Bei der radikalischen Copolymerisation sind die Copolymerisationsparameter weitgehend unabhängig vom Reaktionsmedium⁷⁴.

Für eine Heterophasenpolymerisation in wässriger Emulsion und Miniemulsion hängt die Copolymerisation jedoch auch von der jeweiligen Wasserlöslichkeit der verwendeten Monomere ab.

Die in dieser Arbeit verwendeten Monomere gelten allgemein hin als schlecht bis sehr schlecht wasserlöslich (Butadien (ca. 740 ppm), Isopren (ca. 640 ppm) und Styrol (322 ppm))⁷⁵. Jedoch ist die geringe Löslichkeit ausreichend, um eine Monomerdiffusion auch in einer Emulsionspolymerisation zu gewährleisten. Ein so hergestelltes, industriell weit verbreitetes Copolymer, ist das Poly(butadien-co-styrol), auch als E-SBR bezeichnet. Die Synthese dieses Copolymers in Miniemulsion ist Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Wu et al. zeigten anhand verschiedener Copolymerisationen von Vinylacetat mit unterschiedlich hydrophoben Comonomeren in Makro- und Miniemulsion deutlich den Systems auf die radikalische Copolymerisation ⁷⁶. Die beiden Einfluss des Heterophasensysteme unterscheiden sich durch die Comonomerzusammensetzungen in den jeweiligen Reaktionsorten. In der Makroemulsion wird durch eine konstante (Co-) Monomerdiffusion eine andere Reaktionsmischung vorgelegt als in Miniemulsion, d.h. die Copolymerzusammensetzung ist hier sowohl vom Verbrauch am Reaktionsort als auch von der Diffusion zum Reaktionsort hin abhängig. In Miniemulsion kann der Reaktionsort als Nanoreaktor mit konstanter Comonomermischung beschrieben werden, d.h. es kommt während der Polymerisation nur durch den Verbrauch an Monomer zu einer Veränderung in der Tröpfchenzusammensetzung. Daher entsprechen die Copolymerzusammensetzungen in Miniemulsionscopolymerisationen bei hydrophoben Monomeren unterschiedlichster Wasserlöslichkeit eher der Vorhersage aus den Copolymerisationsparametern in Substanz- als der in Emulsionspolymerisation⁷⁶.

Bei der Copolymerisation eines polaren Monomers wie Acrylamid mit einem unpolaren Monomer wie Styrol oder Methylmethacrylat zeigt sich in direkter und inverser Miniemulsion deutlich der Einfluss des Reaktionsortes. Im von Willert et al. ⁷⁷ beschriebenen System zeigt der Radikalbildungsort eine entscheidende Auswirkung auf die endgültige Struktur bzw. Zusammensetzung des entstehenden Copolymers. Wählt man eine Initiierung in der wässrigen Phase eines inversen Systems, so erhält man ein Minimum an Homopolymer, die Blockcopolymerbildung ist dann bevorzugt. Daraus folgerten Willert et al. die Wichtigkeit des

77 Reaktionsortes Demnach Reaktionsmediums sowie des ist die klassische Copolymerisationsgleichung verlässliche Vorhersage der Copolymerfür eine zusammensetzung in Miniemulsion unzureichend.

Die Copolymerisation von zwei hydrophoben Monomeren ist bereits mit einer Vielzahl von verschiedenen Monomeren wie z.B. Styrol und Butylacrylat oder Fluoralkylacrylaten erfolgreich in Miniemulsion durchgeführt worden ^{18, 34, 78}. Besonders wichtig für die Copolymerisation in Miniemulsion ist die Wahl des Radikalstarters. Wird ein öllöslicher Initiator verwendet, so kommt es bevorzugt zur Tröpfchennukleation, wohingegen es bei der Verwendung eines wasserlöslichen Initiators auch zu einer homogenen Nukleation, also in wässriger Phase, kommen kann. Dies kann sowohl Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die Makrostruktur des entstehenden Polymers haben ⁷⁸.

2.4 Polydien-Latizes und ihre Styrol-Copolymer-Latizes

Bei der Betrachtung von Kautschuken aus Dienen muss zunächst der Naturkautschuk berücksichtigt werden. Circa 40% der Weltproduktion der Kautschuke wird nach wie vor durch den Naturkautschuk (1,4-cis Polyisopren) abgedeckt, großtechnisch aufbereitet wird nur das Polyisopren der *Hevea brasiliensis*-Pflanze. Die restlichen 60% der Kautschuke werden synthetisch hergestellt. Die hier zur Synthese ausgewählten Monomere sind Butadien, Isopren und Styrol, sie sind alle Produkte der Petrochemie ⁷⁹. Die Verwendung verschiedenster Polymerisationsarten findet im Bereich der elastomeren Polymere ihren Einsatz. Industriell relevante Methoden sind die anionische Lösungspolymerisation von Isopren zu cis-Polyisopren (häufig auch als IR abgekürzt) und die radikalische Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol zu Poly(butadien-co-styrol)⁶⁶.

Die Emulsionspolymerisation sowie die Miniemulsionspolymerisation gehören beide zu den umweltfreundlichen Verfahren zur Herstellung von Polymeren. Abgesehen von der guten Umweltverträglichkeit aufgrund der wässrigen kontinuierlichen Phase zeichnen sich beide Verfahren durch weitere positive Eigenschaften aus: speziell für die Produktion im industriellen Maßstab spielt die Viskosität der Polymerdispersion eine große Rolle, bei beiden Verfahren ergibt sich eine geringe Viskositätssteigerung während der Polymerisation im Vergleich zur Lösungspolymerisation oder einer Polymerisation in Substanz. Des Weiteren können in einem definierten Reaktionsvolumen hohe Feststoffgehalte, > 50% (*high solid*

- 24 -

latex), erzielt werden ⁸⁰. Um das Polymer weiter zu verarbeiten, wird es häufig ausgefällt und für die unterschiedlichsten Produkte verarbeitet.

Die hier vorgestellten Polymere, insbesondere das Poly(butadien-co-styrol), werden beispielsweise zur Herstellung von Autoreifen⁸¹, als Kaugummi-Basis⁸² oder in der Bau-, Teppich- und Papierindustrie als Unterfütterung bzw. Haft- und Glanzvermittler und zur Förderung der Reißfestigkeit und Witterungsbeständigkeit eingesetzt. Sie finden auch Verwendung in der Asphaltherstellung. Hier sorgen sie für eine verbesserte Elastizität des Endproduktes⁷⁹.

2.4.1 Polyisopren-Latex

Der Naturkautschuk war der ursprüngliche Anreiz, überhaupt einen Polymerlatex herzustellen. Die ersten Ansätze der Emulsionspolymerisation hatten die Absicht, dem Naturkautschuk in seiner chemischen Zusammensetzung hinsichtlich des Polymeren oder wenigstens seinen Eigenschaften nachzueifern.

Der Polyisopren-Latex des *Hevea brasiliensis*-Baumes ist das Vorbild vieler Generationen von synthetisch hergestellten Polymerlatizes ^{3, 4, 83, 84}. Dieses natürliche Polyisopren weist fast ausschließlich 1,4-cis-Einheiten (98%) auf, wohingegen *Guttapercha* fast ausschließlich aus 1,4-trans-Einheiten aufgebaut ist. Der Polymerisationsgrad des Rohkautschuks (cis-Polyisopren) liegt bei etwa 5000⁸⁵. Beide Polymere können direkt aus den Pflanzen gewonnen werden, allerdings hat das natürliche trans-Polymer einen deutlich geringeren Markt.

Seit der Entwicklung der Ziegler-Natta-Polymerisation, für die K. Ziegler und G. Natta 1963 den Nobelpreis für Chemie erhielten, kann auch das Isopren stereoregulär polymerisiert werden ⁸⁶⁻⁸⁸. Allerdings ist die Mikrostruktur für viele Anwendungen nicht entscheidend. Die radikalische Polymerisation von Isopren liefert ein Polymer, das die vier Strukturisomere 1,4-cis und -trans, 1,2 und 3,4 enthält (vgl. Abbildung 2-8). Die verschiedenen Isomere, hier die 1,2- und die 3,4-Einheiten, erlauben die Herstellung eines gezielt vernetzten Polyisoprens. Neben dem Isopren wird in der vorliegenden Arbeit auch die Synthese von PB-Latizes beschrieben. Für das Butadien ergeben sich drei Strukturisomere, da hier die 1,2- und 3,4-Einheiten identisch sind.



Abbildung 2-8 Chemische Isomere des Polyisoprens ($R = CH_3$) bzw. Polybutadiens (R = H); für Polyisopren gibt es 4 verschiedene Isomere, bei Butadien ergeben sich allerdings aufgrund der Molekülgeometrie nur 3 mögliche Typen.

Seit den Vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts gibt es die verschiedensten Ansätze, Diene zu polymerisieren bzw. Polydien-Latizes herzustellen ³⁷. Cheong et al. zeigen einen einfachen und überzeugenden Weg auf, Isopren in Emulsion oder bei Vorlage eines Polymeren mit verschiedenen Initiatorsystemen, meist Redoxsystemen, zu polymerisieren. Die erhaltenen Polymerpartikel weisen einen geringen Vernetzungsgrad auf. Im Weiteren beschreiben sie eine gezielte Vernetzung mit Hilfe von Benzoylperoxid ⁸⁹.

Interessant ist die Emulsionspolymerisation von Isopren aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der Funktionalisierung noch während oder gegebenenfalls nach der Polymerisation; beispielsweise können hydrophile wie Comonomere das Dimethylaminoethylmethacrylat eingesetzt werden, um eine so genannte haarige Schicht ("hairy layer") um den Partikel herum zu bilden ⁹⁰. Die nach der Polymerisation verbleibenden Doppelbindungen an der Partikeloberfläche können ebenfalls zur Funktionalisierung herangezogen werden, wie dies von Derouet et al. beschrieben wurde. Zunächst wird eine Epoxidierung durchgeführt, eine anschließende S_N2-Reaktion kann zu unterschiedlich funktionalisierten Partikeln führen^{91,92}.

2.4.1.1 Copolymerisation mit Styrol

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt, kann eine Modifizierung der polymeren Nanopartikel über eine Copolymerisation mit einem weiteren Monomer realisiert werden, als Comonomer wurde ein hydrophobes Monomer gewählt. In dieser Arbeit wird die Copolymerisation mit Styrol über die radikalische Copolymerisation vorgestellt.

Die weit auseinander liegenden Glasübergangstemperaturen der Homopolymere PI (cis-Polyisopren: -72 °C und trans-Polyisopren: -60 °C, ^{93, 94}) und PS (100-105 °C ^{94, 95}) erleichtern zudem die Charakterisierung der entstehenden Copolymerisate im Hinblick auf ihre Zusammensetzung. Über die Verhältnisse in der Monomermischung können die Glastemperaturen gezielt variiert und so die Eigenschaften der resultierenden Partikel beeinflusst werden.

2.4.1.2 Biologisch-medizinische Anwendung von polymeren Nanopartikeln

Die Zellaufnahme von Nanopartikeln, speziell polymeren Nanopartikeln, ist ein entscheidender Schritt für die mögliche biomedizinische Anwendung. Es sind die verschiedensten Verwendungen denkbar und möglich, beispielsweise können magnetische Partikel als Zell-Marker für die Magnetresonanztomographie^{30, 31, 96} oder Medikamenten-gefüllte Partikel für den gerichteten Wirkstofftransport⁹⁷ eingesetzt werden.

Für die eigentliche Zellaufnahme sind zwei Vorgänge besonders hervorzuheben: die Interaktion der Nanopartikel mit der Zelloberfläche als auch die Internalisierung durch endozytotische Vorgänge ⁴³. Um Nanopartikel herzustellen, die diese Voraussetzungen erfüllen, müssen sowohl die Interaktionen an der Zelloberfläche sowie die Prozesse der Zellaufnahme in die Zielzelle(n) charakterisiert werden und möglicherweise gezielt verändert werden.

Die Anlagerung an die Zelloberflächen und die Aufnahme der polymeren Nanopartikel kann durch verschiedene Faktoren verändert werden. Zum einen kann die Oberfläche der Partikel durch Adsorption verschiedener Substanzen wie Dextran und Dextran-Derivate oder Poly-L-Lysin beschichtet werden, die Partikel können über kovalent gebundene Oberflächengruppen modifiziert werden oder aber die Art und Struktur des Polymerpartikels wird verändert ⁹⁸⁻¹⁰⁰.

Es ist bekannt, dass die Hydrophilie der Partikeloberfläche einen Einfluss sowohl auf die Anlagerung an die Zelloberfläche als auch auf die Aufnahme der Partikel in die Zelle hat. Es wird von Hu et al. berichtet, dass durch die Hydrophobizität des gewählten Polymers sowohl die Anlagerung als auch die nachfolgende Aufnahme verstärkt wird ¹⁰¹.

Aufgrund des Polymereinflusses selbst wird angenommen, dass sich die Zellaufnahme von Nanopartikeln gezielt erreichen lässt, wenn die Polymerstruktur einer natürlichen Struktur ähnlich ist. Isopren stellt den Grundbaustein der Terpenoide dar und liegt so den Strukturen verschiedener biologischer Substanzklassen wie ätherischen Ölen oder auch bestimmten Hormonen zugrunde. Guttapercha und cis-Polyisopren stellen die stereoregulären Polymere des Isoprens dar. Ein radikalisch polymerisierter Polyisopren-Latex ist aus dem gleichen Baustein aufgebaut und unterscheidet sich damit lediglich in der jeweiligen Verknüpfung der Monomereinheiten.

Die direkte Herstellung von Polymerlatizes, die entweder einen (Fluoreszenz-)Farbstoff oder eine Substanz (etwa einen Medikamentenwirkstoff) beinhalten, lässt sich bisher am einfachsten über die Miniemulsionspolymerisation verwirklichen. Wie unter 2.3.1.1 bereits beschrieben, unterliegen die Monomertropfen während der Emulsionspolymerisation starken Diffusionsprozessen, wodurch eine gleichmäßige Verteilung eines Markers unmöglich ist. In Miniemulsion hingegen ist z.B. der gelöste Farbstoff oder ein Medikament gleichmäßig auf die einzelnen Monomertröpfchen verteilt. Da diese als Nanoreaktoren fungieren, ist der Farbstoff folglich auch nach der Polymerisation in den Polymerpartikeln gleichmäßig verteilt. Die über Miniemulsionspolymerisation hergestellten Polyisopren-Nanopartikel wurden hier für Zellaufnahmeuntersuchungen mit einem Fluoreszenzfarbstoff, einem Perylenmonoimid, für die spätere Detektion hergestellt ^{19, 26, 46}.

Bisherige Untersuchungen zur Zellaufnahme von polymeren Nanopartikeln, die über das Miniemulsionsverfahren hergestellt wurden, zeigen je nach Art des Monomers bzw. des daraus resultierenden Polymers ein unterschiedliches Aufnahmeverhalten. Die Zellaufnahme-Experimente wurden mit einer adhärenten Zelllinie (HeLa; Epithelzellen aus Cervix-Karzinom) und einer Suspensionszelllinie (Jurkat; Blutzellen der humanen T-Zell-Leukämie) durchgeführt. Alle verwendeten polymeren Nanopartikel wurden fluoreszenzmarkiert, die Nanopartikel der folgenden Polymere wurden untersucht: Polystyrol (PS) unfunktionalisiert, carboxyl- oder aminofunktionalisiert ¹⁰²; Poly-L-Lactid (PLLA), Poly(D,L-lactid-*co*-glycolid) (PLGA) und Poly(ε-caprolacton) (PCL) ³⁶ und Polybutylcyanacrylat (PBCA) ^{103, 104}.

Die PS-Nanopartikel sind nicht bioabbaubar und weisen *in vitro* eine niedrige Zelltoxizität auf. Die Funktionalisierung über eine Copolymerisation mit Aminoethylmethacrylathydrochlorid der Partikel führt zu NH₂-Gruppen an der Partikeloberfläche. Im Vergleich zu unfunktionalisierten PS-Nanopartikeln kann so eine Zellaufnahme verbessert werden ¹⁰².

Die Experimente zur Zellaufnahme der bioabbaubaren Polyester-Nanopartikel zeigen eine niedrige Zelltoxizität; die Aufnahme der PLGA-Partikel ist höher als die der anderen Polyester-Nanopartikel, die größere Hydrophilie des PLGA wird hierfür verantwortlich gemacht. Vergleicht man die Aufnahmekinetik der unfunktionalisierten PS-Nanopartikel mit

PLLA- und PCL-Nanopartikeln, so zeigen diese eine effizientere Aufnahme in HeLa- und Jurkat Zellen ³⁶.

Für die bioabbaubaren PBCA-Nanopartikel wurde in *in vitro* Experimenten zur Zellaufnahme eine niedrigere Zelltoxizität festgestellt, wenn PBCA mit hohen Molekulargewichten verwendet worden ist. Neben der Aufnahme von PBCA-Nanopartikeln in Tumorzelllinien wurde die Partikelaufnahme *in vivo* an Ratten getestet. Mit Hilfe der Fluoreszenzmarkierung der PBCA-Nanopartikel konnte ein Überschreiten der Blut-Hirn-Schranke und Blut-Retina-Schranke nachgewiesen werden. Die PBCA-Nanopartikel könnten somit als ein biokompatibles und bioabbaubares System zum Wirkstofftransport in das Gehirn fungieren ^{103, 104}.

2.4.2 Polybutadien-Latex

Das Homopolymer Polybutadien (PB) und das Copolymer Poly(butadien-co-styrol) (SBR) in verschiedenen Zusammensetzungen stellen die Hauptgruppe der synthetisch hergestellten industriell und technisch relevanten Gummis. Meist werden sie großtechnisch unter Verwendung einer semikontinuierlichen oder kontinuierlichen Syntheseroute über eine radikalische Heterophasenpolymerisation hergestellt. Auch gibt es die Möglichkeit zur anionischen Polymerisation, diese wird meist in Lösung durchgeführt. Hierbei werden in der Regel *n*- oder *sec*-Butyllithium als Starter verwendet.

Die Wahl zwischen anionischer und radikalischer Polymerisation entscheidet hier, ebenso wie bei Isopren, über die resultierende Mikrostruktur sowohl des Homopolymers als auch des entstehenden Copolymers. Typische Zusammensetzungen für anionisch polymerisiertes PB sind 35% 1,4-cis-, 55% 1,4-trans- und 10% 1,2- (3,4-) Isomere ¹⁰⁵.

Die Zusammensetzung von radikalisch polymerisiertem Polybutadien unterscheidet sich vor allem durch den wesentlich höheren 1,4-trans-Isomerenanteil (E-PB bei 5 °C: 69% 1,4-trans, 1,4-cis 14% und 1,2 17%) ^{95, 106}. Diese Zusammensetzung findet sich auch im radikalisch polymerisierten Styrol-Copolymer bei entsprechender Polymerisationstemperatur wieder.

2.4.2.1 SBR- Copolymerisation mit Styrol

Die Suche nach Ersatzwerkstoffen für den Naturkautschuk begann schon vor dem 1. Weltkrieg. Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts wurden erstmalig die folgenden Kautschuke synthetisiert: Polyisopren, Poly-2,3-dimethylbutadien¹⁰⁷, Poly-1-methylbutadien und Polybutadien¹⁰⁸. Die Rohstoffverknappung in Europa, verursacht durch den 1. Weltkrieg, speziell in Deutschland, förderte und forderte die Forschung im Hinblick auf synthetische Kautschuke. Die neu entwickelten Butadien-Copolymere wurden in den Zwanziger und Dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts von der I.G. Farben AG vorgestellt. Ein unter Verwendung von Natriumkatalysatoren hergestelltes Polybutadien, sowie das erste in Emulsion polymerisierte Styrol-Butadien-Copolymer, bekannt als BUNA S[®], wurden auf dem Markt eingeführt ¹⁰⁹. Zusammen mit BUNA N[®] (Acrylnitril-Butadien-Copolymer) waren es die wichtigsten Emulsionscopolymere der damaligen Zeit¹¹⁰. Zeitgleich wurde von Carothers et al. die Synthese von Chloropren-Kautschuk entwickelt ¹¹¹. Weitere Forschung im Bereich synthetischer Kautschuke wurde in den USA ab 1940 durch die staatlich gegründete Rubber Reserve Company vorangetrieben. Nach dem Eintritt der USA in den 2. Weltkrieg wurde dieses Programm intensiviert. Zunächst galt das Hauptaugenmerk der Heißpolymerisation (ca. 40 °C bis 70 °C) von Styrol-Butadien-Latex. Die Produktion im industriellen Maßstab von Styrol/76.5% Butadien-Copolymer wurde schnell realisiert, 23.5% die deutsche Kautschukproduktion wurde schon 1943, nur ein Jahr nach Aufnahme der Produktion, überflügelt. Kurz nach Kriegsende wurde ein Kaltpolymerisat vorgestellt. Dieser E-SBR wird bei 5 °C unter Verwendung von Redoxinitiatoren hergestellt und weist teilweise bessere kautschuktechnologische Eigenschaften im Vergleich zum Heißpolymerisat auf. Bei der Heißpolymerisation bei 70°C wird meist das wasserlösliche Kaliumperoxodisulfat als Initiator verwendet, hohe Polymerisationstemperaturen führen zu einem Anstieg des 1,4-cis-Anteils im Polybutadien.

Um die für Emulsionpolymerisate typischen hohen Molekulargewichte und breite Verteilungen zu unterdrücken, werden z.B. Alkylmercaptane als Transferreagenzien eingesetzt. Außerdem wird bei hohen Umsätzen trotz Einsatz der Mercaptane ein hohes Maß an Vernetzung beobachtet, daher wird die Polymerisation im großtechnischen Betrieb meist bei Umsätzen von ca. 60-70% gestoppt (vgl. Referenz in ³⁸).

Die Mikrostrukturzusammensetzung von Heiß- und Kaltpolymerisaten kann als statistisches Copolymer beschrieben werden. Das Kaltpolymerisat weist in dem Butadienanteil jedoch mit
9% cis-Anteil einen geringeren Anteil auf als das Heißpolymerisat mit knapp 17%, wie auch im Homopolymer zu beobachten ist; Binder et al. berichtet aber auch von einer Comonomerabhängigen Mikrostrukturänderung bei E-SBR ¹¹²⁻¹¹⁴.

3 Messmethoden

Nichts ist im Verstand, was nicht vorher in der Wahrnehmung wäre. Arabisches Sprichwort

3.1 Dynamische Lichtstreuung und ζ-Potential

Dynamische Lichtstreuung (DLS, auch häufig: Photonen-Korrelations-Spektroskopie) ist ein einfaches Verfahren, um die Teilchengröße sowie die Verteilung der Partikelgrößen in kolloidalen Systemen zu ermitteln^{40, 43, 115}.

Partikel in einem kolloidalen System unterliegen der Brownschen Molekularbewegung und sind daher nicht statisch. Über die Bewegung der Teilchen kann auf deren Größe geschlossen werden, große Partikel bewegen sich langsamer als kleine. Der hydrodynamische Radius r_H der Teilchen wird über die Stokes-Einstein-Gleichung erhalten:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}$$
 Formel 3-1

bzw.

$$r_{H} = \frac{k_{B}T}{6\pi\eta D}$$
 Formel 3-2

Hierbei ist *D* der Diffusionskoeffizient, k_B die Boltzmann-Konstante, *T* die Temperatur in Kelvin und η die Viskosität.

Betrachtet man nun den Messaufbau für die DLS, zeigt sich ein einfaches Bild (vgl. Abbildung 3-1): Die Dispersion wird mit Laserlicht bestrahlt, der Laserstrahl kann die Probe durchdringen. Die dabei entstehende Streustrahlung wird von einem Detektor unter einem festen Streuwinkel (Malvern Zetasizer Nano ZS: 173°) aufgenommen. Die Streulichtintensität

wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Durch die Teilchenbewegung entsteht neben dem Intensitätsmaximum bei der Frequenz des Laserlichts eine Frequenzverschiebung aufgrund des Doppler-Effekts. Die Halbwertsbreite Γ dieser spektralen Verteilung ist proportional dem Diffusionskoeffizienten D. Um eine Umrechnung zu ermöglichen, bedient man sich des Wiener-Khinchine-Theorems, bei dem durch eine Fourier-Transformation die Frequenzverteilung $I(\omega)$ in eine Autokorrelationsfunktion g(t) im reziproken Raum umgewandelt wird.

Vergleicht man die Intensität des Streulichts zum Zeitpunkt t, I(t), mit der Intensität zum Zeitpunkt $t+\tau$, $I(t+\tau)$, so kann daraus folgende Korrelation erstellt werden: Bei großem τ sind die Intensitäten als unabhängig zu betrachten, ist τ jedoch sehr klein, so ergibt sich eine direkte Beziehung. Die Korrelation stellt damit ein Maß für die Bewegung der Teilchen im Zeitraum τ dar. Kleine Teilchen bewegen sich sehr schnell, hier nimmt die Korrelation sehr schnell ab. Bei großen Teilchen, die sich langsamer bewegen, nimmt die Korrelation langsamer ab. Für eine verdünnte monodisperse Kolloidprobe gilt folgende vereinfachte Funktion:

$$g(t) = \exp(-\Gamma t)$$
 Formel 3-

mit

$$\Gamma = DK^2$$
 Formel

mit Streuvektor K. Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann so der hydrodynamische Radius r_H berechnet werden.

-3

3-4



Abbildung 3-1 DLS – Schema (basierend auf Malvern Zetasizer Nano ZS).

ζ-Potential

Der ζ -Potentialmessung liegt das gleiche Prinzip wie der Elektrophorese zugrunde. Hierbei wird die Beweglichkeit von Partikeln in einem angelegten elektrischen Feld, hier in wässrigem Medium, als Messgröße ausgenutzt. Genauer gesagt wird die Geschwindigkeit der Bewegung gemessen, denn diese erlaubt es, Rückschlüsse auf die Partikelladung zu ziehen. Je höher die Ladung eines Partikels ist, desto höher ist die Teilchengeschwindigkeit. Die elektrochemische Doppelschicht, die um einen Partikel besteht, wird bei der Bewegung abgestreift, und es entsteht eine Ladung, die als ζ -Potential gemessen werden kann. Das Messprinzip ist in Abbildung 3-2 aufgezeigt.

Die mit einer Elektrolytlösung verdünnten Partikeldispersionen werden einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt. Die Geschwindigkeit der Teilchen kann über die Frequenzänderung, die durch den Laser-Doppler-Effekt bei Streuung an den Partikeln hervorgerufen wird, berechnet werden. Die Berechnung erfolgt über die Henry-Gleichung:

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(ka)}{3\eta}$$
 Formel 3-5

Formel 3-6.

mit U_E als elektrophoretische Beweglichkeit, ε als dielektrische Konstante, ζ als ζ -Potential sowie η als Viskosität und f(ka) als Henrys Funktion.



Abbildung 3-2 Messanordnung für ζ-Potential (basierend auf Malvern Zetasizer Nano ZS).

Für die Funktion f(ka) kann in wässrigen Medien und moderaten Elektrolytlösungen 1.5 (dünne Doppelschichten) angenommen werden. Diese sog. Helmholtz-Smoluchowski-Näherung ergibt folgende Vereinfachung für einen kugelförmigen Partikel zur Berechnung des ζ -Potentials:

$$\zeta = \frac{U_E \eta}{\varepsilon}$$

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für kolloidale Partikel, mit ihrer Hilfe lassen sich Systeme im Nanometerbereich untersuchen. Die Partikelgröße, die Größenverteilung sowie die Partikelmorphologie lassen sich im Fall der hergestellten Proben zuverlässig mit der Elektronenmikroskopie bestimmen. Die lichtmikroskopische Auflösung ist hier nicht mehr ausreichend.

Das Auflösungsvermögen d eines Mikroskops ist ausschlaggebend, welche Größenbereiche noch abgebildet werden können. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts und des Auflösungsvermögens d wurde schon um 1900 von Abbé erkannt und in folgender Formel auf das Auflösungsvermögen eines Mikroskops übertragen:

$$d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin(\alpha/2)}$$
 Formel 3-7

wobei *n* den Brechungsindex und α den Öffnungswinkel zwischen Objektiv und Probe darstellen, *n sin a/2* beschreibt die numerische Apertur.

Als Grundlage für die Elektronenmikroskopie kann der Welle-Teilchen-Dualismus betrachtet werden. Jedem Materieteilchen, d.h. auch einem Elektron, wird ein Wellencharakter zugeschrieben. De Broglie formuliert die Abhängigkeit der Wellenlänge λ vom Impuls *p* des Teilchens:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$
 Formel 3-8

mit dem Plankschen Wirkungsquantum h, der Masse m und der Geschwindigkeit v des Teilchens.

Die Nutzung von Elektronen für die Mikroskopie ist aufgrund ihrer viel kleineren Wellenlängen im Vergleich zu Wellenlängen des sichtbaren Lichts bedingt. Die Wellenlängen bzw. Energien werden hier über die Beschleunigungsspannung eingestellt. Wird beispielsweise eine Beschleunigungsspannung von 100 kV angelegt, so beträgt die Somit 4 Wellenlänge ca. pm. liegt das Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops ca. 1000-mal höher als das eines Lichtmikroskops, das sich des sichtbaren Spektrums des Lichts bedient. Theoretisch ist eine atomare Auflösung möglich, aber die Apertur des Objektivs begrenzt das Auflösungsvermögen auf ca. 1 nm. In der nachfolgenden Skizze (vgl. Abbildung 3-3) ist schematisch der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops sowie der Verlauf des Strahlengangs gezeigt.

Prinzipiell unterscheidet sich das Elektronenmikroskop im apparativen Aufbau wenig von einem Lichtmikroskop, allerdings erfolgen einige wichtige Anpassungen. Das Elektronenmikroskop muss unter Hochvakuumbedingungen betrieben werden, da die Elektronen sonst eine starke Ablenkung durch die Luftmoleküle erfahren würden.



Abbildung 3-3 Skizze eine Transmissionselektronenmikroskops mit Strahlengang.

Die Lichtquelle (z.B. eine Glühlampe) des Lichtmikroskops ist analog zu den obigen Ausführungen durch eine Elektronenquelle ersetzt. Diese Quelle besteht aus einer Kathode, dem Wehnelt-Zylinder und der Anode. Wird hier eine Spannung angelegt, werden die Elektronen in Richtung Anode beschleunigt. Kondensor-, Objektiv- und Projektivlinse sind durch elektromagnetische Linsen im Vergleich zu Glaslinsen im Lichtmikroskop ersetzt ¹¹⁶. Die Bildaufzeichnung erfolgt über das Endbild auf einem Fluoreszenzschirm mit darunter liegendem CCD-Kamerasystem.

Polymere wie Polyisopren und Polybutadien zeigen analog zu biologischen Proben einen geringen Kontrast durch ihre geringen Massendichten. Zudem liegen die Glasübergänge beider Polymere ($T_{gPI} \approx -63$ °C und $T_{gPB} \approx -80$ °C) und teilweise auch der Styrol-Copolymere weit unter 0 °C. Die Untersuchung von "weichen" Polymernanopartikeln, wie auch bei biologischen Proben, stellt hier eine besondere Herausforderung dar. Dieses Problem kann durch die Fixierung mit Osmiumtetroxid (OsO₄), dieses lagert sich selektiv an die verbleibenden Doppelbindungen der Polydiene an, umgangen werden. Durch die Anlagerung des OsO₄ an die Doppelbindungen im Polymer erhöht man die Massendichte, außerdem wird das Polymer gehärtet ¹¹⁷. Dies unterdrückt das "Verschwimmen" der Probe im Elektronenstrahl ¹¹⁸. Die Einbettung in ein Kunststoffharz erhöht zudem nochmals die Stabilität der Proben.

3.3 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist ein Standardverfahren zur Bestimmung der Molmasse sowie deren Verteilung und der Polydispersität eines Polymers.

Das Trennprinzip bei der Gelpermeationschromatographie beruht auf einem siebartigen Effekt, die entsprechenden Moleküle werden nach ihrem effektiven Molekülvolumen getrennt. Das effektive Volumen entspricht dem hydrodynamischen Volumen des Makromoleküls bei einer vollständigen Solvatation im Lösungsmittel. Dieses ist direkt vom Molekulargewicht und der Molekülgestalt im Lösemittel abhängig.

Als Trennphase werden hier poröse Gele wie z. B. hochvernetztes Polystyrol-*co*divinylbenzol verwendet. Diese Gele sollten nicht komprimierbar sein, da bei hohem Druck (ca. 35-80 bar) eluiert wird. Die Trennung erfolgt durch die Poren des gequollenen Gels, die Moleküle dringen in das poröse Gel der Trennschicht ein; in Abhängigkeit von ihrem effektiven Volumen durchdringen sie die Gelpartikel oder umwandern diese. Somit verlassen die Moleküle mit dem größten effektiven Volumen, denen ein Eindringen in die gequollenen Gelpartikel nicht möglich ist, als erste die Säule. Im Eluat erscheinen die Moleküle ihrer Größe nach geordnet, da das Quadrat des effektiven Molekülradius $\overline{r_s^2}$ proportional zum Polymerisationsgrad und dieser proportional zur Molmasse ist ¹⁰⁶. Die GPC stellt somit ein sehr geeignetes Verfahren sowohl zur Molmassenbestimmung als auch zur Auftrennung von Substanzen dar.

Die Detektion im Eluat kann über die Veränderungen des Brechungsindex RI (engl. refractive index), aber auch durch spektroskopische Methoden wie der UV-Absorption erfolgen.

3.4 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Struktur von Polymeren. Für diese Arbeit sind die Anwendung zur Sequenzanalyse und Bestimmung der Copolymerzusammensetzung der Makromoleküle in Lösung relevant.

Will man ¹³C- und ¹H-NMR-Messungen vergleichen, müssen die Isotopenhäufigkeiten und die daraus resultierenden Empfindlichkeiten der Kerne berücksichtigt werden. Aufgrund der niedrigen Isotopenhäufigkeit sind homonukleare Kopplungen zwischen ¹³C-Kernen nicht zu beobachten, allerdings führen heteronukleare Kopplungen mit Protonen zu einer Verteilung der Signalintensität des ¹³C-Signals. Dies kann durch das Einstrahlen eines Frequenzbandes mit der Protonenfrequenz unterdrückt werden. Bedient man sich der Protonen-Entkopplung, kommt allerdings der Kern-Overhauser-Effekt (engl. nuclear Overhauser effect, NOE) zum Tragen. Dieser Effekt muss zur quantitativen Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren unterdrückt werden, dies erfolgt über eine entsprechende Entkopplung und Pulseinstellung während des NMR-Experiments ¹¹⁹⁻¹²¹.

Bei den verwendeten Monomeren Isopren und Butadien treten besonders bei der radikalischen Polymerisation verschiedene Verknüpfungen auf. Isopren weist hierbei vier mögliche Verknüpfungsmöglichkeiten auf, 1,4-cis und trans sowie 1,2 und 3,4 (vgl. 2.4.1). Die Quantifizierung der einzelnen Einheiten kann hier über ¹H-NMR-Spektroskopie erfolgen. Das Butadien zeigt nur drei Sequenzen, da die 1,2- und die 3,4-Verknüpfung aufgrund der Molekülgestalt identisch sind. Hier erfolgt die Berechnung der Verteilung anhand der ¹³C-Spektren, da die trans- und cis-Sequenzen im ¹H-Spektrum nicht ermittelt werden können. Die Zuordnung der entsprechenden chemischen Verschiebungen, sowohl bei den Homopolymeren als auch der jeweiligen Copolymeren erfolgte entsprechend der angegeben Literatur ^{89, 122-124}. Des Weiteren kann die Copolymerzusammensetzung der jeweiligen Styrol-Copolymeren sowohl mit Isopren als auch mit Butadien ermittelt werden.

"reverse-gated decoupling"-¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Methode der "reverse-gated decoupling"-¹³C-NMR-Spektroskopie bedient sich zwar der Protonen-Entkopplung, allerdings erfolgt die Protonen-Entkopplung nur während der Datenaquisition. Der Aufbau des NOE kann hier vernachlässigt werden, da die

3.5 Dynamische Differentialkalorimetrie

Die dynamische Differentialkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) dient der Untersuchung thermischer Materialeigenschaften.

Neben den Phasenumwandlungen, thermodynamischen Übergängen 1. Ordnung, wie dem Schmelzen und der Kristallisation, können teilkristalline und amorphe Polymere auch eine stufenartige Veränderung der Wärmeflusskurve erfahren. Hierbei handelt es sich um den Glasübergang, eine Umwandlung 2. Ordnung¹²⁵.

Dem kalorimetrischen Verfahren liegt das in Abbildung 3-4 dargestellte Messprinzip zugrunde: Um sowohl die Probenzelle als auch die Referenzzelle (meist ein leerer Tiegel) zu temperieren, werden zwei voneinander getrennte Heizplatten verwendet. Beide Zellen werden über die jeweiligen Heizplatten mit der gleichen spezifischen Heizrate $\beta = \Delta T / \Delta t$ erhitzt oder abgekühlt, dabei sollte die Temperaturdifferenz zwischen Probenzelle und Referenzzelle während der Messung Null Kelvin betragen.



Abbildung 3-4 Messanordnung für eine DSC-Apparatur.

Die eigentliche Messgröße der DSC ist folglich der Heizleistungsunterschied ΔP der beiden Heizplatten. Diese berechnet sich aus der Differenz der Heizleistung der Probenplatte P_{Probe} und der Referenzplatte $P_{Referenz}$:

$$\Delta P = P_{Probe} - P_{Referenz}$$
 Formel 3-9

Der Heizleistungsunterschied ΔP ist proportional zum Unterschied der Wärmekapazitäten $\Delta C(T)$ der Probe und der Referenz:

$$\Delta C(T) = C_{Probe} - C_{Referenz} = \frac{\Delta P(T)}{\beta}$$
 Formel 3-10

Damit lässt sich die Umwandlungsenthalpie ΔH eines Phasenübergangs durch Integration über die Temperatur aus dem Unterschied der Wärmekapazitäten $\Delta C(T)$ berechnen:

$$\Delta H = \int C(T) dt$$
 Formel 3-11

Das Schaubild (Abbildung 3-5) ist ein typisches DSC-Messdiagramm für ein Polymer. Sowohl beim Heizen (rote Kurve), als auch Kühlen (blaue Kurve), erkennt man die Glasübergangstemperatur T_g , einen endothermen Übergang, sowie den endothermen Schmelzund exothermen Kristallisationsübergang.



Diese Methode eignet sich ausgesprochen gut zur Charakterisierung von Polymeren sowie Copolymeren, da hier nur wenige Milligramm an Probeneinsatz nötig sind und da die Ermittlung der Glasübergangstemperatur schnell abgeschlossen ist. Die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen geben Auskunft über Zusammensetzung und Einheitlichkeit der



Polymere bzw. Copolymere sowie über das Verhalten der untersuchten Polymere gegenüber Temperaturveränderungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Unser größter Ruhm ist nicht, niemals zu fallen, sondern jedes Mal wieder aufzustehen. R. W. Emerson, amerikanischer Dichter und Philosoph, 1803-1882

4.1 Polyisopren und Poly(isopren-co-styrol)-Latizes

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Ansätze zur radikalischen Polymerisation von Isopren und radikalischen Copolymerisation mit Styrol mithilfe der Miniemulsionstechnik vorgestellt. Die Synthese und Charakterisierung der Polymerlatizes wird anhand verschiedener Ergebnisse erläutert und hinsichtlich der Polymereigenschaften diskutiert. Anschließend wird die Verwendung der hergestellten polymeren Nanopartikel für *in vitro*-Experimente zur Untersuchung der Zellaufnahme nanoskaliger Polymerpartikel in zwei Krebszelllinien gezeigt. Fluoreszenzmarkierte Polyisopren-Nanopartikel und Poly(isopren-co-styrol)-Nanopartikel werden hier für die Zellexperimente verwendet. Aufgrund ihrer isoprenoiden Grundstruktur, die in vielen verschiedenen Bausteinen biologischer Systeme zu finden ist, wird hier eine Zellaufnahme in die verschiedenen Zelllinien erwartet.

4.1.1 Polyisopren-Latizes

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Übertragung des Miniemulsionsprozesses mit anschließender Polymerisation auf das Isopren als wichtigen Vertreter der Diene. Es wird zunächst ein Standardrezept für die radikalische Polymerisation des Isoprens in Miniemulsion vorgestellt. Der resultierende Polyisopren-Latex soll zum einen eine definierte Partikelgröße und zum anderen einen möglichst hohen Umsatz aufweisen. Im Folgenden werden die Variationen des Standardrezepts im Hinblick auf die jeweiligen Probencharakteristika ausführlich beschrieben.

4.1.1.1 Methodenentwicklung

Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Isopren (34 °C) bei Standardbedingungen ist die Präparation der Miniemulsion hinsichtlich des schnellen Verdampfens des Isoprens aus der dispergierten Phase ein zusätzlicher Punkt, der die Stabilisierung der Miniemulsion erschweren kann. Für die Herstellung der Isopren-Miniemulsion wurde das für Styrol entwickelte Modellsystem^{30, 48, 102} auf die besonderen Ansprüche des Monomers angepasst. Das heißt, es wird hier nicht mehr in einem offenen Kolbensystem gearbeitet. Die Miniemulgierung findet im geschlossenen Reaktionsgefäß statt, um das Monomer auf Grund seines niedrigen Siedepunktes auch bei höheren Temperaturen durch den sich aufbauenden Druck im Reaktionsgefäß in der flüssigen Phase vorliegen zu haben. Das Isopren wurde zunächst in das Reaktionsgefäß gegeben und Hexadecan als Hydrophob (und ggf. der öllösliche Azoinitiator) zugegeben. Nach dem Zufügen der kontinuierlichen Phase, bestehend aus einer Tensid-Lösung und dem wasserlöslichen Initiator Kaliumperoxodisulfat (KPS), wurde das Reaktionsgefäß sicher verschlossen. Die Emulgierung erfolgte zunächst über starkes magnetisches Rühren und anschließend über Ultraschall. Es wurde ein so genannter Becherresonator verwendet, dieser ermöglicht den Miniemulsionsprozess in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, nach der Scherung des Systems wird die Probe auf 72 °C erhitzt. Die Polymerisationen wurden über Nacht durchgeführt.

4.1.1.2 Verwendung verschiedener Tenside und Herstellung fluoreszierender PI-Partikel

Die Synthese von Polyisoprenpartikeln über die Miniemulsionspolymerisation ermöglicht eine gezielte Größeneinstellung über die verwendete Tensidmenge. Als Tensid wurde, sofern nicht anders erwähnt, Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet. Dieses Tensid gilt als Modelltensid für die Miniemulsionspolymerisation. Es wurde nach oben beschriebener Methode vorgegangen und 0, 1.6, 3.2, 4, 5.6, 7.2, 8.8 und 10.4 Gew.-% SDS bezogen auf das Monomer eingewogen. In Tabelle 4-1 sind die Charakteristika dieser PI-Latizes zusammengefasst (mkpi11 und mkpi15-20). Die Polymerisationsdauer für die vorgestellten Proben lag bei ca. 18 h.

Die Partikelgrößen der hier vorgestellten Latizes zeigen, ebenso wie für andere Miniemulsionssysteme bekannt ^{126, 127}, eine Abhängigkeit der resultierenden Partikelgrößen von der eingesetzten Tensidmenge. Trägt man den hydrodynamischen Durchmesser gegen die

Tensidmenge bezogen auf das Monomer auf, so erhält man die in Abbildung 4-1 A dargestellte Abhängigkeit. Es zeigt sich ein exponentieller Abfall der resultierenden Partikelgröße.

Für alle weiteren Versuche mit SDS wurde 1.65 Gew.-% bezogen auf das Monomer verwendet.



Abbildung 4-1 Hydrodynamischer Durchmesser (A) und Umsatz (B) der PI-Partikel in Abhängigkeit des Tensidverhältnisses.



Abbildung 4-2 TEM-Aufnahme der Probe mkpi33, A und B zeigen verschiedene Vergrößerungen

In Tabelle 4-1 sind die Charakteristika der fluoreszierender PI-Latizes, mkpi33 und mkpi67, mit SDS zusammengefasst. Diese Proben wurden nach dem Standardrezept mit KPS hergestellt und wurden im Hinblick auf die spätere Verwendung in Zellaufnahme-Experimenten mit dem Fluoreszenzfarbstoff N-(2,6-isopropylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid (PMI) für die Detektion *in vitro* markiert (vgl. 4.1.3 und 7.1.1.2). Beide Proben zeigen eine monodisperse Partikelgrößenverteilung, Probe mkpi67 wurde 5 min im Ultraschall emulgiert was such in einer engeren Verteilung der Partikelgrößen mit einem geringeren hydrodynamischen Durchmesser zeigt.

Tabelle 4-1 Charakteristika der Polyisopren-Latizes polymerisiert bei 72°C mit verschiedenen Tensiden: Initiator, Tensid, Partikelgröße, PdI und Umsatz.

Probe	Initiator	Tensid	Tensidmenge	Hydro-	PdI	Umsatz	PMI bezogen
			bezogen auf	dynamischer			auf Polymer
			Monomer	Durchmesser		F0 / 3	r ()
			[Gew%]	[nm]		[%]	[µg/g]
mkpi			Ani	ionisches Tensid			
11	KPS	SDS	1.6	150	0.081	77	-
15	KPS	SDS	3.2	137	0.185	56	-
16	KPS	SDS	4	145	0.145	73	-
17	KPS	SDS	5.6	113	0.110	72	-
18	KPS	SDS	7.2	106	0.079	34	-
19	KPS	SDS	8.8	75	0.098	80	-
20	KPS	SDS	10.4	96	0.100	61	-
33	KPS	SDS	1.65	192	0.190	65	1167
67*	KPS	SDS	1.65	145	0.014	77	93
mkKat-			kati	ionische Tenside			
а	V59	CTMA-Cl	8	86	0.135	79	92
b	V59	CP-Cl	8	100	0.090	81	90
с	V59	CTMAT-Sulfonat	8	81	0.150	71	103
d	V59	CP-Cl	1.65	140	0.064	60	120
e	V59	CTMAT-Sulfonat	1.65	138	0.138	56	128

* 5 min Ultraschalldauer

Des Weiteren sind in Tabelle die Proben mkKat-a bis e vorgestellt. Hier wurde das anionische Tensid SDS in der Herstellung der Latizes durch verschiedene kationische Tenside ersetzt.

In Tabelle 4-1 sind die Eigenschaften dieser Latizes im Einzelnen aufgezeigt. Für die Polymerisation dieser Miniemulsionen wurde V59, ein öllöslicher Azoinitiator verwendet, der bei 72 °C eine Halbwertszeit von 10 h aufweist. Der Wechsel des Initiators dient zur Vermeidung negativer Ladungen des Initiators und der Bildung von Koagulat. Die verwendeten kationischen Tenside Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) Cetylpyridiniumchlorid (CP-Cl) und Hexadecyltrimethylammonium-4-toluolsulfonat (CTMAT-Sulfonat) wurden schon für andere Miniemulsionspolymerisationen erfolgreich eingesetzt ¹²⁸ (vgl. 7.1.1.1).

Wie bei SDS-stabilisierten Proben erhält man nach der Polymerisation PI-Latizes mit monodisperser Partikelgrößenverteilung. Wie erwartet, liegen die Partikelgrößen der Proben mkKat-a bis c mit 8 Gew.-% Tensid deutlich niedriger (zwischen 80 und 100 nm) als die Proben mkKat-d und e mit ca. 140 nm. Es kommt zu höheren Umsätzen für die Proben mit hohem Tensidanteil als bei der Verwendung von 1.65 Gew.-% (Proben mkKat-b und d sowie Proben mkKat-c und e).

Die Proben mkKat-a bis e wurden ebenso wie die Proben mkpi33 und mkpi67 für Zellexperimente mit PMI modifiziert. Die hierfür relevanten Partikelcharakteristika sind später aufgeführt (vgl. 4.1.3).

In biologischen Systemen kommen Isopren-Einheiten, überwiegend 1,4 verknüpft (Sterole oder auch die Vitamine K und E weisen terpenoide Strukturen auf) vor und demgemäß wird eine Biokompatibilität der Partikel angenommen. Daher wird die Mikrostruktur dieser Partikel über ¹H-NMR-Messungen hinsichtlich ihres 1,4-Gehalts untersucht (vgl.

Tabelle 4-2). Die Mikrostruktur der PI-Proben entspricht mit ca. 90 mol% 1,4-Anteilen und ca. 10 mol% 1,2- und 3,4-Einheiten den Literaturwerten für die Mikrostruktur eines über eine radikalische Emulsionspolymerisation hergestellten Polyisoprens ¹²⁹.

Des Weiteren wurde die Glasübergangstemperatur der Polymerpartikel bestimmt, sie liegt hinsichtlich der Mikrostrukturverhältnisse bei ca. 90 mol% 1,4-Anteile im erwarteten Temperaturbereich von -64 bis -62 °C ^{95, 130}, denn mit ca. 90 mol% 1,4-Anteilen überwiegt der Einfluss hin zu niedrigen Glasübergangstemperaturen von ca. -65 bis -60 °C ($T_{gl,4-cisPl}$: -72 °C und $T_{gl,4-trans-Pl}$: -60 °C, $T_{g3,4-Pl}$: 29 °C, für 1,2-Polyisopren keine Angaben zu Homopolymer ^{93, 94}).

Probe		T_g			
		[°C]			
	1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4	-
mkpi33	34	55	6	5	-64
mkpi67	30	58	6	6	-62

Tabelle 4-2 Fluoreszierende Polyisopren-Nanopartikel: Mikrostruktur und Glasübergangstemperatur.

4.1.1.3 Verschiedene Initiatorsysteme und Reaktionstemperaturen

Der Einfluss verschiedener Initiatorsysteme auf den resultierenden PI-Latex im Bezug auf seine kolloidalen wie auch seine polymeren Eigenschaften wird hier untersucht. Es wurden verschiedene wasserlösliche Redoxinitiatorsysteme und der thermischer Radikalbildner KPS (dieser wurde in der Entwicklung des Standardrezeptes verwendet) bei den entsprechenden Temperaturen untersucht. Diese wasserlöslichen Initiatoren werden alle bekanntermaßen auch in Emulsionspolymerisationen eingesetzt.

Ferner wurden die öllöslichen Azoinitiatoren 2,2'-Azobis(4-methoxy-2.4-dimethylvaleronitril) (V70), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (V65) und 2,2'-Azobis(isomethylbutyronitril) (V59) verwendet. Diese Azoinitiatoren weisen die gleiche Halbwertszeit ($t_{1/2}$ = 10 h) bei entsprechenden Temperaturen 30 ° (V70), 50 ° (V65) und 72 °C (V59) auf ¹³¹.

In der Literatur ist die radikalische Polymerisation von Isopren eingehend, teils für Subtanzpolymerisation, aber auch für die Emulsionspolymerisation, bei verschiedenen Temperaturen beschrieben. Allgemein lässt sich sagen, dass. je höher die Polymerisationstemperatur ist, desto stärker treten die 1,4-Verknüpfungen in den Vordergrund. Hier kommt es dann zu einer vermehrten Bildung von 1,4-cis-Addukten^{132, 133}. Für die Proben wurde daher jeweils die Mikrostruktur bestimmt, der Einfluss der jeweiligen Polymerisationstemperatur und des verwendeten Initiators wird dabei berücksichtigt.

4.1.1.3.1 Einfluss von Redoxinitiatoren

In den bisher vorgestellten Miniemulsionspolymerisationen von Isopren wurden die Radikale durch thermischen Zerfall des Initiators in der wässrigen Phase (KPS) gebildet. Für eine weitere Reihe von Experimenten wurden Redoxinitiatoren zur Radikalbildung eingesetzt, die Radikalbildung findet in der wässrigen Phase bzw. an der Isopren/Wasser Grenzfläche statt. Aufgrund der stabilen Miniemulsionströpfchen und der geringen Wasserlöslichkeit des Monomers kann eine homogene Nukleation in der wässrigen Phase ausgeschlossen werden. Es wurden drei verschiedene Initiatorsysteme in der Miniemulsionspolymerisation von Isopren verwendet. Im Einzelnen sind dies die folgenden Systeme: Vitamin C/Wasserstoffperoxid (Vit C/H₂O₂), Kaliumdisulfit/Kaliumperoxodisulfat (KDS/KPS) und t-Butylhydroperoxid/Tetraethylenpentamin (t-BHP/TEPA). Die Herstellung erfolgte wie im Standardrezept beschrieben, die Redoxinitiatorsysteme wurden der wässrigen Phase zugegeben. Alle Proben wurden über Nacht polymerisiert, es zeigte sich hier im Vergleich zu den thermisch initiierten Systemen ein signifikant niedrigerer Umsatz für alle redoxinitiierten PI-Latizes. Es resultierten nach der Polymerisation stabile Dispersionen (vgl. Tabelle 4-3), allerdings weisen die Proben mkRed-c bis e größere hydrodynamische Durchmesser auf als bisher gezeigte PI-Proben, die höheren PdI-Werten weisen auf eine breitere Partikelgrößenverteilung hin.

Probe mkRed-	Initiator Hydrodynamischer Durchmesser		PdI	Umsatz
		[nm]		[%]
а	Vit C/H202	165	0.096	14
b	Vit C/H202	158	0.038	23
c	KDS/KPS	180	0.246	37
d	KDS/KPS	161	0.245	22
e	t-BHP/TEPA	171	0.201	13
f	t-BHP/TEPA	280	0.261	14

Tabelle 4-3 Charakteristika der Polyisopren-Latizes, polymerisiert bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Redoxinitiatoren: Initiator, Partikelgröße, PdI und Umsatz.

Mit dem Vit C/H₂O₂-System kann nach 14 h Polymerisation bei einer Polymerisationstemperatur 50 °C nur ein Umsatz von maximal 23% erreicht werden. Die in

der wässrigen Phase gebildeten Hydroxylradikale können aufgrund ihrer Hydrophilie vermutlich nicht oder nur schwer in die Miniemulsionströpfchen eindringen. Die Übertragungsreaktion kann folglich nur an der Grenzfläche durch die Übertragung auf ein Monomermolekül erfolgen oder es befindet sich in der wässrigen Phase ausreichend gelöstes Monomer, um über mehrere Additionsschritte ein Oligoradikal mit ausreichender Hydrophobizität zu bilden und in ein Miniemulsionströpfchen eindringen zu können ^{134, 135}. Außerdem kann es möglicherweise zu bimolekularen Abbruchreaktionen in der wässrigen Phase kommen und so kann die Zahl der effektiven Radikale reduziert werden. Der Umsatz in den t-BHP/TEPA-Systemen (Proben mkRed-e und liegt nach derselben f) Polymerisationsdauer von 14 h bei maximal 14%. Die Ergebnisse dieser Proben widersprechen der Annahme, dass ein hydrophobes Radikal wie das tert-Butoxy-Radikal leichter in die Miniemulsionströpfchen eindringt und über eine effizientere Übertragung der Radikale auf die Miniemulsionströpfchen einen höheren Umsatz erreicht. Für die Emulsionspolymerisation von Isopren werden ebenfalls niedrige Umsätze bei ähnlichen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur (RT), Initiatormenge und Polymerisationsdauer) erhalten⁸⁹. Die Polymerisation mit KDS/KPS wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Für dieses Redoxpaar wird in der Literatur die Bildung des Sulfatradikalanion und des Disulfitradikals beschrieben ¹³⁶, d.h. im Vergleich zu den verwendeten Redoxsystemen ergibt sich die doppelte Radikalzahl. Die Radikalzahl beeinflusst an sich nur die Länge der Partikelnukleationsphase in Miniemulsion¹³⁷, aber der Eintritt der Radikale in die Miniemulsionströpfchen scheint trotz der hohen Hydrophilie hier effizienter zu sein. Die Proben mkRed-c und d ergeben den höchsten Umsatz in der Reihe der verwendeten Redoxsysteme, die Werte liegen bei 22% bzw. 37%.

In Tabelle 4-1 sind die Ergebnisse der ¹H-NMR-Messungen zusammengefasst. Es zeigt sich bei den Proben mkRed-a und b ein höherer 1,4-trans-Anteil als bei mkpi33 und 67, polymerisiert bei 72 °C mit KPS. Auch die Proben mkRed-c, e und f weisen einen höheren 1,4-trans-Anteil auf, das thermodynamisch stabilere Isomer wird bevorzugt bei niedrigen Polymerisationstemperaturen erhalten. Bei den Proben mkRed-a und e mit dem niedrigsten 1,4-trans-Anteil zeigt sich jeweils ein höherer 1,2-Anteil. Der 1,4-cis-Anteil dieser Proben ist meist entsprechend niedriger.

Probe mkRed-	Initiator	Mikrostruktur des Polyisoprens						
		[mol%]						
	-	1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4			
а	Vit C/H202	27	59	9	5			
b	Vit C/H202	30	61	5	5			
c*	KDS/KPS	-	-	-	-			
d	KDS/KPS	25	64	6	5			
e	t-BHP/TEPA	24	59	13	4			
f	t-BHP/TEPA	24	65	6	5			

Tabelle 4-4 Charakteristika der PI-Proben mkRed-a bis f: Mikrostruktur.

* nicht messbar; Probe nicht in ausreichender Menge vorhanden.

4.1.1.3.2 Einfluss von Mercaptan auf die Miniemulsionspolymerisation

In der Emulsionspolymerisation von Isopren werden häufig nur niedrige Umsätze mit wasserlöslichen Redoxinitiatoren oder auch KPS erreicht, ebenso zeigen die Ergebnisse der Miniemulsionspolymerisation von Isopren keinen vollen Umsatz. Die höchsten Polymerausbeuten konnten mit KPS über die thermische Initiierung erreicht werden, hier liegen die Umsätze meist bei 65-70%.

Für den Fall einer persulfat-initiierten Emulsionspolymerisation von Isopren ist eine niedrige Kettenwachstumsrate beschrieben, bedingt durch die hohe Stabilität der Isoprenyl-Radikale als möglicher Grund für niedrige Umsätze. Des Weiteren kann es, indirekt durch die niedrige Wachstumsrate der Oligoradikale bedingt, zu erhöhten Abbruchreaktionen in der wässrigen Phase und somit auch zu einer geringen Übertragung in die Mizellen kommen⁸⁹. Um dennoch hohe Umsätze zu erreichen, hat sich wie auch in der Emulsionspolymerisation von Butadien der Zusatz von tert-Dodecylmercaptan (t-DM), einem Kettenüberträger, als geeignet erwiesen^{138, 139}. Es wird angenommen, dass das Mercaptan nach einer Kettenübertragungsreaktion von Oligoradikalen oder direkt vom Primärradikal in die Mizelle bzw. den wachsenden Partikel aufgrund seines hydrophoben Charakters eindringen kann. Damit wird 139 die Eintrittseffizienz deutlich erhöht Im Folgenden werden Miniemulsionspolymerisationen vorgestellt, die unterschiedliche Mengen an t-DM enthalten, prüfen, ob die Umsatzsteigerung durch Mercaptanzusatz auf das um zu

Miniemulsionspolymerisationssystem übertragbar ist. Im Weiteren wurde untersucht, ob der Zusatz von Mercaptan die Mikrostruktur verändert und dieser Zusatz Einfluss auf die Glastemperatur hat.

Für die Herstellung der Proben mkDM-a bis k wurden *t*-DM -Verhältnisse zwischen 0 und 5 Gew.-% bezogen auf das Monomer gewählt, die Probencharakteristika sind in Tabelle 4-5 aufgeführt. Alle PI-Latizes mit Mercaptan weisen eine enge Partikelgrößenverteilung im Bereich zwischen 160-200 nm auf, da das Tensid auf die Monomereinwaage bezogen wurde, ergibt sich bei zunehmendem *t*-DM-Gehalt der Proben eine Vergrößerung der Partikel.

Bei einer Polymerisationsdauer von ca. 14 h führt der Einsatz des Mercaptans entgegen der für Emulsionspolymere in der Literatur beschriebenen erhöhten Ausbeute nicht zu signifikant höheren Umsätzen. Die erhaltenen Umsätze liegen zwischen 82% bei nur 0.37% *t*-DM (Probe mkDM-a) und 56% für Probe mkDM-i (3.18 Gew.-%) und weisen somit eine leicht sinkende Tendenz auf. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei Polybutadien-Proben erhalten, hier werden zwar höhere Umsätze als bei der Isopren-Miniemulsionspolymerisation erreicht, der Umsatz nimmt aber mit zunehmender Mercaptanmenge deutlicher ab (vgl. 4.2.1). Als Transferreagenz nimmt das Mercaptan auch Einfluss auf die resultierende Molmasse des Polymeren sowie auf die Verteilung der Molmassen. Eine Abnahme des Gewichts- und des Zahlenmittleren M_w und M_n ist mit steigendem Mercaptangehalt in Abbildung 4-3 zu erkennen. Es kommt neben der Abnahme der Molmassen auch zu einer Verringerung der Polydispersität der Proben, dies weist auf eine geringere Vernetzung im Polymer hin.



Abbildung 4-3 Abhängigkeit der Molmassen M_w (gefüllt) und M_n (ungefüllt) in A und der Polydispersität in B von *t*-DM-Monomer-Verhältnis.

Vergleicht man die Mikrostruktur der mit *t*-DM synthetisierten Proben mit den Proben mkpi033 und 67, die ohne den Zusatz von Mercaptan hergestellt wurden, zeigen sich leichte Veränderungen der Mikrostruktur sowie der Glasübergangstemperaturen durch den Einsatz des Mercaptans. Der cis-Anteil im Polymer nimmt auf etwas über 30 mol% auf Kosten der trans-Isomeren zu, wohingegen die 1,2- und 3,4-Anteile (je ca. 5 mol%) kaum schwanken.

Probe	t-DM	Hydro-	PdI	Umsatz	M_w	M_n	Poly-
mkDM-	bezogen auf	dynamischer					dispersität
	Monomer	Durchmesser					M_w/M_n
	[Gew. %]	[nm]		[%]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]	
a	0.37	168	0.053	82	1.35E+05	3.42E+04	3.95
b	0.46	165	0.017	60	1.27E+05	2.87E+04	4.43
с	0.47	193	0.003	82	1.73E+05	3.83E+04	4.52
d	1	177	0.036	58	8.58E+04	2.06E+04	4.17
e	1.1	162	0.007	66	7.18E+04	2.39E+04	3.00
f	2.16	159	0.056	75	2.92E+04	9.69E+03	3.01
g	2.25	181	0.032	60	2.80E+04	1.16E+04	2.41
h	2.87	178	0.035	74	2.25E+04	8.85E+03	2.54
i	3.18	187	0.041	56	3.02E+04	1.02E+04	2.96
j	4.13	188	0.002	63	1.33E+04	6.65E+03	2.00
k	4.38	196	0.058	68	2.13E+04	7.86E+03	2.71

Tabelle 4-5 Charakteristika der Polyisopren-Latizes mit *t*-DM als Kettenüberträger: Partikelgröße, PdI, Molmassen, Polydispersität und Umsatz.

Die Glastemperaturänderungen korrelieren mit den Veränderungen der Mikrostruktur, die Proben zeigen tendenziell eine Erniedrigung der Glastemperatur (vgl. Tabelle 4-6). Die bestimmten Glasübergangstemperaturen liegen mit Werten zwischen -68 °C und -60 °C im erwarteten Bereich, denn mit ca. 90 mol% 1,4-Anteilen überwiegt der Einfluss hin zu niedrigen Glasübergangstemperaturen um -60 °C ($T_{g1,4-cisPl}$: -72 °C und $T_{g1,4-trans-Pl}$: -60 °C, $T_{g3,4-Pl}$: 29 °C, für 1,2-Polyisopren keine Angaben zu Homopolymer ^{93, 94}).

Probe	t-DM		T_{g}				
mkDM-	bezogen auf Monomer [Gew. %]		[mol%]				
		1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4	-	
а	0.37	31	59	5	5	-64	
b	0.46	32	57	5	6	-60	
c	0.47	31	57	5	6	-61	
d	1	31	60	5	5	-65	
e	1.1	32	58	4	6	-61	
f	2.16	31	60	4	5	-62	
g	2.25	30	60	5	5	-65	
h	2.87	34	54	5	6	-63	
i	3.18	32	58	5	5	-63	
j	4.13	33	57	5	5	-68	
k	4.38	34	58	4	5	-63	

Tabelle 4-6 Veränderung der Mikrostruktur und der Glastemperatur durch den Einsatz von t-DM.

4.1.1.3.3 Einfluss der verschiedenen Reaktionstemperaturen

Das Standardsystem, wie unter 4.1.1.1 beschrieben, wird beibehalten, allerdings werden jeweils verschiedene öllösliche Initiatoren in der dispergierten Phase gelöst. Hier soll überprüft werden, welchen Einfluss die Polymerisationstemperatur bzw. der verwendete Initiator auf den Umsatz, die Mikrostruktur und die Glasübergangstemperatur der PI-Latizes haben. Für die Polymerisation bei 72 °C wird V59 verwendet, wie auch schon für die kationisch stabilisierten Latizes beschrieben. Für die niedrigeren Temperaturen wurden V65 bei 50 °C und V70 bei 30 °C eingesetzt, die Polymerisation wurde nach 14 h gestoppt.

In Tabelle 4-7 sind die entstandenen Latizes im Hinblick auf Partikelgröße, PdI, Umsatz und Glasübergangstemperatur charakterisiert. Die Proben zeigen alle eine einheitliche Partikelgrößenverteilung und weisen einen hydrodynamischen Durchmesser von ca. 150 nm auf. Deutliche Schwankungen ergeben sich bei Betrachtung der Umsätze; die Polymerisation in Miniemulsion mit den Initiatoren V59 und V65 ergeben sehr hohe Umsätze mit über 85% für die vorgestellten Proben, wohingegen die Polymerisation mit V70 nur 49% für Probe

mkV-e und für mkV-f nur 12% Umsatz erreichen bei gleicher Polymerisationsdauer. Diese Umsatzeinbußen zeigen deutlich, dass dieser Initiator bzw. die niedrige Polymerisationstemperatur für das vorliegende Miniemulsionssystem schlechter geeignet ist als V59 und V65.

Die Umsätze für V59 und V65 liegen deutlich über den bisher beschriebenen Umsätzen für die Miniemulsionspolymerisation von Isopren mit KPS. Die höheren Polymerausbeuten sind auf die Initiierung direkt im Miniemulsionströpfchen begünstigt, dies wurde schon für die Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit V59 beschrieben ¹⁴⁰. Hier müssen die gebildeten Radikale nicht wie bei wasserlöslichen Initiatoren erst einen hydrophoben Charakter über die Anlagerung von Monomer erreichen, um so als Oligoradikale in die Miniemulsionströpfchen einzudringen; somit entfällt die Möglichkeit einer Termination der Radikale bzw. Oligoradikale in der wässrigen Phase.

Aus den getrockneten Polymerlatizes wurden sowohl die Glasübergangstemperatur als auch die Zusammensetzung des Polyisoprens bestimmt. Die Ergebnisse der DSC-Messungen weisen für diese Proben eine Glasübergangstemperatur zwischen -65 ° und -63 °C und für die Probe mkV-a und b auf und für mkV-c und d zwischen -67 ° und -61 °C auf. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Probe mkV-f ist aufgrund des niedrigen Umsatzes nicht möglich, für Probe mkV-e wurde -61 °C ermittelt.

Probe mkV-	Initiator	Polymerisations- temperatur	Hydrodynamischer Durchmesser	PdI	Umsatz	T_g
		[°C]	[nm]		[%]	[°C]
а	V59	72	154	0.006	91	-65
b	V59	72	163	0.019	90	-63
с	V65	50	152	0.021	86	-67
d	V65	50	137	0.008	93	-62
e	V70	30	138	0.099	49	-61
f	V70	30	134	0.198	12	_*

Tabelle 4-7 Polyisopren-Latizes polymerisiert bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Initiatoren –Partikelgröße, PdI, Umsatz und Glasübergangstemperatur T_g .

* Glaspunkt konnte aufgrund des niedrigen Umsatzes nicht bestimmt werden.

Da die Zusammensetzung aus den verschiedenen Isomeren die Glasübergangstemperaturen beeinflusst, weisen die ähnlichen Glasübergangstemperaturen der PI-Proben auf eine sehr ähnliche Mikrostruktur hin. Daher wurde zusätzlich die Mikrostrukturzusammensetzung aus ¹H-NMR-Messungen berechnet.

In Tabelle 4-8 sind die Ergebnisse der Berechnungen aus den ¹H-NMR-Spektren aufgeführt. Wie erwartet lassen sich keine signifikanten Unterschiede im Bereich der 1,2 sowie 3,4-Verknüpfungen (je 5% für alle Proben) feststellen, jedoch weisen die 1,4-Einheiten einen tendenziell niedrigeren cis-Anteil bei einer Polymerisationstemperatur von 30 °C auf, ähnlich den für Redoxinitiatoren vorgestellten Werten. Dies entspricht früheren Untersuchungen, bei denen bei niedrigen Polymerisationstemperaturen auch die geringeren cis-Anteile gefunden wurden ¹³². Dabei wurde ein sehr breiter Temperaturbereich (ca. -20 ° bis 260 °C) untersucht, die dort vorgestellten Daten weisen eine relativ konstante Zusammensetzung bei einer Polymerisationstemperatur zwischen 80 ° und 100 °C auf. Die deutliche Veränderung der Mikrostruktur hinsichtlich der cisund trans-Anteile zeigt sich erst bei Polymerisationstemperaturen unter Raumtemperatur.

Probe	Initiator	Mikrostruktur des Polyisoprens					
ткν-		[mol%]					
		1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4		
а	V59	30	60	5	5		
b	V59	31	58	5	5		
с	V65	28	62	4	5		
d	V65	29	61	5	5		
e	V70	26	64	5	5		
f	V70	30	59	6	5		

Tabelle 4-8 Charakteristika der Polyisopren-Latizes polymerisiert bei verschiedenen Temperaturen mit den Azoinitiatoren V59, V65 und V70: Mikrostruktur.

4.1.1.3.4 Vergleich von KPS mit V59

Im Folgenden werden die Polymerisation mit dem wasserlöslichen Initiator KPS und dem öllöslichen Initiator V59 bei 72 °C miteinander verglichen. Der wasserlösliche Initiator KPS und der Azoinitiator V59 führen, neben V65, in der Miniemulsionspolymerisation von Isopren zu den höchsten Umsätzen. Um diese Initiatoren zu vergleichen, wurde für die beiden Initiatoren jeweils ein 2.5-facher Ansatz nach dem Standardrezept erstellt und auf sechs Proben (mkKPS-1 bis 6) bzw. sieben Proben (mkV59-1 bis 7) aufgeteilt. Die Probencharakteristika sind in Tabelle 4-9 aufgeführt.

Tabelle 4-9 Charakteristika der Polyisopren-Latizes mit KPS und V59 bei 72°C: Polymerisationsdauer, Umsatz und Mikrostruktur.

Probe	Zeit	Umsatz	Mikrostruktur des Polyisoprens						
	[h]	[%]		[mol ⁹	%]				
		-	1,4-cis	1,4-trans	1,2	3,4	-		
		Wasse	rlöslicher Initiato	or: KPS			-		
			mkKPS						
1	1	10.0	36	50	7	7			
2	2	16.8	33	54	6	7			
3	3	18.6	32	55	6	7			
4	4	22.3	30	56	7	6			
5	6	18.4	32	56	6	6			
6	14	60.7	30	59	6	5			
		Öllö	slicher Initiator:	V59					
			mkV59						
1	1	14.4	33	54	8	5			
2	2	27.5	29	60	6	5			
3	3	39.8	31	59	5	5			
4	4	42.2	30	59	6	5			
5	6	44.9	30	60	5	5			
6	14	90.4	30	60	5	5			
7	14	86.9	30	61	5	5			

Die Polymerisation wurde nach 1, 2, 3, 4, 6 und 14 h gestoppt und die erhaltenen Latizes wurden gravimetrisch auf den entstandenen Polymeranteil hin überprüft. Die Polymerisationsdauer wurde auf 14 h festgelegt, da sich in vorangegangenen Versuchen (Proben mkpi15-20) auch bei einer längeren Polymerisationsdauer (ca.18 h) keine signifikant höheren Umsätze ergaben. Nach dem Trocknen wurde die Zusammensetzung des erhaltenen Polyisoprens mittels NMR-Messungen bestimmt.



Abbildung 4-4 Umsatz gegen Polymerisationsdauer: für KPS (gefüllt) und V59 (ungefüllt) initiierte Proben (mkKPS-1bis 6 und mkV59-1 bis 7).

Bei der Betrachtung des Umsatzes mit der Zeit zeigt sich, dass die Polymerisation mit dem Azoinitiator V59 schneller höhere Umsätze an Polyisopren erzielt als mit dem wasserlöslichen KPS. Dies ist graphisch in Abbildung 4-4 dargestellt, besonders deutlich tritt dieser Unterschied zu Beginn der Polymerisation hervor. Dies lässt sich durch die Unterschiede beim Start der Polymerisation erklären. Im Fall des KPS kommt es zunächst zur Bildung von Oligoradikalen in der wässrigen Phase, diese müssen anschließend in die Miniemulsionströpfchen eindringen um dort die Reaktion fortzusetzen. Bei der Polymerisation mit V59 werden die Radikale in den Miniemulsionströpfchen erzeugt; diese unterschiedlichen Mechanismen führen zu den großen Umsatzunterschieden. Der Umsatz für Probe mkKPS-6 liegt mit ca. 60% niedriger als erwartet, hier wurden Werte über 65%

- 62 -

erwartet, Probe mkpi33 und mkpi67 weisen Umsätze in diesem Bereich bei gleicher Polymerisationsdauer auf. Außerdem wurde neben dem Umsatz die Entwicklung der Mikrostruktur mit Polymerisationsdauer bzw. mit dem Umsatz untersucht. Eine Veränderung der Mikrostruktur des Polyisoprens lässt sich bei den Proben der beiden Reihen erkennen. Hier zeigt sich bei geringen Umsätzen (mkKPS-1 bis 3) ein signifikant niedrigerer trans-Anteil der 1,4-Verknüpfungen zugunsten der 1,4-cis-, 1,2- sowie 3,4-Einheiten. Der cis-Anteil in Probe mkKPS-1 liegt bei 36 mol%, bei mkKPS6 liegt diese Verknüpfung nur noch zu 30% im Polymeren vor. Die langsamere Umsetzung bei den persulfat-initiierten Proben führt zu einer deutlichen Veränderung der Mikrostruktur mit dem Umsatz, Abbildung 4-5 A zeigt den Abfall von 36 mol% bei 10 % Umsatz auf 30 mol% bei einem Umsatz von über 20%. Für die Proben, die mit V59, polymerisiert wurden lässt sich ein weniger ausgeprägter Rückgang des 1,4-cis-Anteils erkennen (vgl. Abbildung 4-5 B), dies ist auf die schnellere Umsetzung zum Polymer zurückzuführen.



Abbildung 4-5 1,4 Anteil der Mikrostruktur in Abhängigkeit von dem Polymerisationsumsatz 1,4-cis (gefüllt) und 1,4-trans (ungefüllt), Polymerisation bei 72° C: A mit KPS und B mit V59.

4.1.2 Poly(isopren-co-styrol)-Latizes

Neben der radikalischen Homopolymerisation von Isopren in Miniemulsion wurde hier auch die Copolymerisation von Isopren mit Styrol in Miniemulsion untersucht. Betrachtet man die Copolymerisationsparameter r_i der beiden hydrophoben Monomere, so zeigt sich für die Beispiele aus der Emulsionspolymerisation^{141, 142} die in Abbildung 4-6 gezeigte Copolymerzusammensetzung.



Abbildung 4-6 Copolymerisationsdiagramm für Isopren und Styrol mit durchgezogenem Kurvenverlauf für r_{iso} = 1.92 und r_{sty} = 0.54 bei 80 °C und r_{iso} = 1.30 und r_{sty} = 0.48 bei -18 °C mit Punkt-Strich-Kurvenverlauf in Emulsionspolymerisation, die gepunktete Kurve zeigt den Verlauf einer idealen Copolymerisation mit $r_a = r_b = 1$.

Diese können über das Terminal-Modell der Copolymerisationsgleichung berechnet werden:

$$X_{iso} = \frac{r_{iso} \cdot x_{iso}^2 + x_{iso} \cdot x_{sty}}{r_{iso} \cdot x_{iso}^2 + 2 \cdot x_{iso} x_{sty} + r_{sty} \cdot x_{sty}^2}$$
 Formel 4-1

mit Molenbruch X_{iso} im Copolymerisat, mit x_{iso} und x_{sty} als Molenbrüche in der Monomermischung, sowie riso und rsty die jeweiligen Copolymerisationsparameter.

Betrachtet man die Copolymerisationsparameter r_i von Isopren (r_{iso}) mit Styrol (r_{sty}) und das resultierende Copolymerisationsdiagramm (vgl. Abbildung 4-6), die aus Literaturwerten bei 80 °C ¹⁴² und -18 °C ¹⁴¹ in radikalischer Emulsionspolymerisation berechnet sind, so ergibt sich für die hohen Temperaturen (80 °C) eine symmetrische ¹⁴³ Copolymerisation mit Abweichung von einer idealen Copolymerisation zum Vorteil des Isopreneinbaus. Für die Copolymerisation bei -18 °C zeigt sich ebenfalls eine Abweichung vom Idealverlauf, jedoch ergibt sich hier ein unsymmetrischer Kurvenverlauf zugunsten des Isoprens mit besonderer Ausprägung im Bereich von ca. 30 mol% Isopren in der Ausgangsmischung. Die Literaturwerte für die Copolymerisation von Isopren ($r_{iso} > 1$ und $r_{iso} > r_{sty}$) mit Styrol zeigen alle, dass das Isoprenmonomer für alle eingesetzten Monomerverhältnisse bevorzugt an die wachsende Polymerkette addiert, daher ergibt sich ein nach oben gewölbter Kurvenverlauf. Die Copolymerisation ergibt daher in allen Fällen für Isopren erhöhte Anteile im resultierenden Copolymeren bei geringen Umsätzen.

4.1.2.1 Methodenentwicklung für Poly(isopren-co-styrol)-Latizes

Aufgrund der ähnlichen Hydrophobizität der Monomere (Wasserlöslichkeit unter 650 ppm)⁷⁵ und vollständigen Löslichkeit der Monomere ineinander wurde hier zum Starten der Copolymerisation in Miniemulsion auch der wasserlösliche Initiator KPS verwendet. Neben Hexadecan wurde der dispergierten Phase der Fluoreszenzfarbstoff PMI (0.1 mg) zugefügt. Die dispergierte Phase wurde mit einer wässrigen SDS-Lösung im geschlossenen Reaktionsgefäß voremulgiert und anschließend über Ultraschall geschert, um eine Miniemulsion aus fluoreszierenden Comonomertröpfchen zu erhalten. Anschließend erfolgte die Polymerisation bei 72 °C (14 h).

Neben der Untersuchung polymer-chemischer Aspekte der Copolymerisation von Isopren mit Styrol in Miniemulsion, wurde die gezielte Synthese von Copolymerpartikeln unterschiedlicher Isopren/Styrol-Verhältnisse in dieser Breite durchgeführt, um die Wirkung auf biologische Systeme, hier die Zellaufnahme der Copolymerpartikel in zwei unterschiedliche Zelllinien, zu prüfen (vgl. 4.1.3).

4.1.2.2 Charakterisierung der Poly(isopren-co-styrol)-Latizes

Für alle Copolymerisationsansätze wurden stabile Latizes erhalten. Die Hauptcharakteristika der Poly(isopren-*co*-styrol)-Proben sind in Tabelle 4-10 zusammengefasst. Die synthetisierten Latizes weisen alle eine monodisperse Partikelgrößenverteilung auf. Die Partikelgröße variiert zwischen 130 nm (mksi6) und 170 nm (mksi13). Probe mksi13 weist einen sehr großen hydrodynamischen Durchmesser und einen hohen PdI auf, diese Probe zeigt auch den niedrigsten Umsatz mit 38%. Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Messungen für Probe mksi12, auch hier liegt ein niedriger Umsatz von 49% zusammen mit großen Partikeln vor. Alle weiteren Proben zeigen einen höheren Umsatz als diese Proben, die im Bereich des erwarteten Umsatzes von über 60% (vgl. Tabelle 4-1 Umsatz der Homopolymer-Latizes) oder höher liegen. Die Zusammensetzung der getrockneten Latizes wurden mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierfür wurden die Integrale der Signalintensitäten der aromatischen Protonen des Polystyrols und die im Polymer verbleibenden Doppelbindungen des Isoprens herangezogen.

Probe	Isopren	Hydro- dynamischer Durchmesser	PdI	Umsatz	PI in Copolymer	PMI bezogen auf Copolymer	T _g
	[mol%]	[nm]		[%]	[mol%]	[µg/g]	[°C]
mkpi67	100.0	145	0.014	77	100		-62
mksi13	93.2	168	0.137	38	96.8	189	-43
mksi12	86.0	163	0.035	49	89.4	147	-38
mksi11	78.1	154	0.038	73	85.2	97	-40
mksi10	69.6	158	0.021	86	65.2	83	-22
mksi9	60.4	155	0.033	90	52.3	79	-12
mksi15	39.6	141	0.017	59	41.7	91	26
mksi6	27.7	131	0.004	78	25.3	81	39
mksi5	14.5	134	0.046	88	12.7	75	51
mksi14	0	148	0.025	95	0	132	77

Tabelle 4-10 Charakteristika der PI-co-PS-Latizes: Partikelgröße, PdI, Umsatz Copolymerzusammensetzung, PMI-Gehalt und Glasübergangstemperatur.

Die unvollständige Umsetzung der Monomere zeigt keinen erkennbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der Partikel hinsichtlich des Isoprenanteils. Trägt man die erhaltenen
Verhältnisse aus den NMR-Messungen gegen die Molverhältnisse der Monomere auf, so weichen sie bei den Proben mksi9, 10 und 11 signifikant ab, die Abweichungen ergeben aber keinen Zusammenhang mit dem jeweiligen Umsatz der Probe. Betrachtet man zugleich die theoretische Zusammensetzung aus dem Copolymerisationsdiagramm für $r_{iso} = 1.92$ und $r_{sty} =$ 0.54, die für die Emulsionspolymerisation bei 80 °C bestimmt wurden ¹⁴², so zeigt die Miniemulsionscopolymerisation ein Verhalten, das deutlich näher am idealen Verlauf einer Copolymerisation mit $r_{iso} \approx 1$ und $r_{sty} \approx 1$ liegt.

- 67 -

Da diese Copolymerisationen allerdings bis zu hohen Umsätzen durchgeführt wurden, kann dies nur als Indiz auf eine ideal statistische Copolymerisation gewertet werden (vgl. Abbildung 4-7).



Abbildung 4-7 Zusammensetzung der Probe mkpi67 und mksi-Proben aus Miniemulsionspolymerisation (Quadrate); Copolymerisationsdiagramm für $r_{iso} = 1.92$ und $r_{sty} = 0.54$, bestimmt für die Emulsionspolymerisation bei 80 °C¹⁴² (gestrichelt) und der ideale Verlauf (gepunktet).

Um die Bildung statistischer Copolymerpartikel zu bestätigen, wurde das thermische Verhalten der Proben untersucht. Bei der Bildung eines Copolymers kommt es zur Mittelung der Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Homopolymere, die neu entstehende einzelne Glasübergangstemperatur ist charakteristisch für die Bildung eines homogenen Copolymers. Alle hergestellten Copolymer-Proben weisen einen einzigen T_g auf. Die Copolymerisation war folglich in allen gewählten Comomomer-Verhältnissen erfolgreich. Die Entwicklung der

Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Isoprengehalt kann gut über die folgende Näherung beschrieben werden:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{PI}}{T_{gPI}} + \frac{W_{PS}}{T_{gPS}}$$
Formel 4-2.

Dabei stellen w_{PI} und w_{PS} die Gewichtsanteile und T_{gPI} und T_{gPS} die Glastemperaturen der Homopolymere aus Miniemulsionspolymerisation (T_{gPI} (mkpi67) = -62 °C und T_{gPS} (mksi14) = 77 °C) dar.

Die Erniedrigung des T_g des Polystyrols auf 77 °C (mksi14) kann auf das eingesetzte Hexadecan zurückgeführt werden. Die experimentell erhaltenen Werte sind in Tabelle 4-10 gezeigt, die Glasübergangstemperatur des resultierenden Copolymers für eine beliebige Copolymerzusammensetzung kann über die beschriebene Näherungsgleichung ermittelt werden (vgl. Abbildung 4-8).



Abbildung 4-8 Glasübergangstemperaturen der Polyisopren-Probe mkpi67, der Poly(isopren-costyrol)-Proben mit fallendem Isoprenanteil und der Polystyrol-Probe mksi14: der gepunktete Kurvenverlauf zeigt die Näherung für den berechneten T_g bei bekanntem Gewichts Anteil w_{iso} .

Exemplarisch wurde die Bildung von homogenen Copolymerpartikeln mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt. Hierfür wurde die Probe mksi10 herangezogen.

Die verbliebenen Doppelbindungen des PI-Anteils können mit OsO₄ selektiv kontrastiert werden. Um ein "Zerfließen" der Partikel im Elektronenstrahl zu vermeiden, wird die Probe in EPON eingebettet. In Abbildung 4-9 erkennt man bei den Aufnahmen der Probe mksi10 eine einheitliche Kontrastierung, eine Bildung von Homopolymerdomänen kann hier nicht erkannt werden. Die TEM-Aufnahmen bestätigen die Bildung eines homogenen Copolymers, wie dies auch schon das Auftreten nur eines T_gs in den DSC-Messungen zeigte.



Abbildung 4-9 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der Probe mksi10 A und B verschiedene Vergrößerungen; die Probe wurde mit OsO₄ kontrastiert.

4.1.3 Zellaufnahme in verschiedene Zelllinien

Die fluoreszierenden Polyisopren-Nanopartikel mkpi33 und 67, hergestellt mit anionischem Tensid (SDS) und die Proben der Reihe mkKat-a bis e, stabilisiert mit verschiedenen kationischen Tensiden, werden für die Zellaufnahme-Experimente verwendet. Neben den Homopolymerpartikeln werden auch die Poly(isopren-*co*-styrol)-Partikel der mksi-Reihe für Zellexperimente eingesetzt, um den Einfluss einer unpolaren Partikelmodifikation durch die Copolymerisation mit Styrol zu untersuchen. Die Synthese und Charakterisierung dieser Proben sind bereits unter Punkt 4.1.1.2 und Punkt 4.1.2.2 beschrieben.

Für die *in vitro* Experimente zur Untersuchung der Zellaufnahme wurden am Beispiel von zwei immortalen Zelllinien, einer adhärenten Zelllinie (HeLa; Epithelzellen aus Cervix-Karzinom) und einer Suspensionszelllinie (Jurkat; Blutzellen der humanen T-Zell-Leukämie), durchgeführt. Die hier vorgestellten Zellexperimente wurden von Dr. Myriam Lorenz im Rahmen ihrer Dissertation und von Anita Höcherl während ihrer Bachelor-Arbeit am Institut für klinische Transfusionsmedizin der Universität Ulm durchgeführt.

Zur späteren Detektion in den Zellen wurde in den Partikelsynthesen der öllösliche Fluoreszenzfarbstoff in der dispergierten Phase der Miniemulsionen gelöst, aufgrund der Miniemulsionsrahmenbedingungen kann es hier nicht zu einer Diffusion des gelösten Farbstoffes aus den Miniemulsionströpfchen kommen. Wegen der hohen Flüchtigkeit des Monomers kann nach abgeschlossener Polymerisation der PMI-Gehalt aus der Einwaage des PMIs und dem erhaltenen Polymerisationsumsatzes über nachfolgende Formel einfach berechnet werden. Der PMI-Gehalt der einzelnen Proben ist in Tabelle 4-1 und Tabelle 4-10 aufgeführt.

$$PMI = \frac{PMI_{Einwaage}[g]}{disperse \ Phase \ [g] \cdot \ Umsatz_{Polymer}}$$

Formel 4-3

Die Bestimmung der PMI-Menge bezogen auf das Polymer und somit auf die Polymerpartikel ist notwendig um die Partikel untereinander zu vergleichen, da die verschiedenen Zelllinien eine unterschiedliche Eigenfluoreszenz aufweisen und nur so ein qualitativer Vergleich der verschiedenen Zellaufnahmen möglich ist. Für die Probe mkpi33 wurde zunächst eine hohe PMI-Einwaage (1 mg) gewählt, es zeigte sich aber in der Partikeldetektion, dass ein

geringerer PMI-Gehalt zur Detektion ausreichend ist. Alle weiteren Proben wurden mit 0.1 mg Fluoreszenzfarbstoff hergestellt.

Probe	Tensid	ζ-Potential [mV]		
		nach Synthese	nach Diafiltration	
		Polyisopren-Nanopartikel		
mkpi33	SDS	-61.5	-59.6	
mkpi67	SDS	-77.4	-63.8	
mkKat-a	CTMA-Cl	+74.0	-	
mkKat-b	CP-Cl	+42.8	-	
mkKat-c	CTMAT-Sulfonat	+60.7	-	
mkKat-d	CP-Cl	+66.8	-	
mkKat-e	CTMAT-Sulfonat	+81.4	-	
	Pol	y(isopren-co-styrol)-Nanopartikel		
mksi13	SDS	-81.2	-57.5	
mksi12	SDS	-79.3	-64.6	
mksi11	SDS	-75.1	-58.3	
mksi10	SDS	-70.4	-67.1	
mksi09	SDS	-69.6	-59.2	
mksi15	SDS	-79.2	-65.3	
mksi06	SDS	-77.4	-64.7	
mksi05	SDS	-93.4	-74.6	
mksi14	SDS	-73.3	-69.4	

Tabelle 4-11 Fluoreszierenden Polyisopren-Nanopartikel und PI-co-PS-Nanopartikel: Partikeleigenschaften - verwendetes Tensid und ζ-Potential. Γ

Die PI-Partikel mkpi33 und 67 weisen ein negatives ζ -Potential von -61.5 und -77.4 mV nach der Synthese auf. Sowohl SDS als auch der Initiator KPS, beide bringen SO₄-Gruppen ein, tragen zur negativen Oberflächenladung bei. Die ζ -Potentiale der Proben mkKat-a bis e liegen zwischen +42 mV und +82 mV. Die positive Oberflächenladung kann hier ausschließlich auf das jeweilige Tensid zurückgeführt werden, da der verwendete Initiator V59 nicht zur

Oberflächenladung beitragen kann. Die Copolymerpartikel wurden wie mkpi033 und 67 mit SDS stabilisiert, die gemessenen ζ -Potential-Werte liegen zwischen -93.4 und -69.6 mV nach der Synthese. Um auch den Einfluss des Tensids auf die Zellaufnahme zu untersuchen, wurde das adsorptiv gebundene SDS, das zur Stabilisierung der Miniemulsion benötigt wurde, weitgehend entfernt (vgl. Tabelle 4-11). Hierfür wurden die Partikel über Diafiltration gereinigt (Größenauschluß: 100 kDa), bis das Waschwasser eine konstante Leitfähigkeit unter 3 μ S·cm⁻¹ erreicht. Da sich das ζ -Potential nach der Diafiltration der Partikeldispersion nur unwesentlich ändert, wird deutlich, dass die Oberflächenladung der Nanopartikel fast ausschließlich auf den Persulfat-Initiator zurückzuführen ist. Messungen der dialysierten Proben ergeben ein ζ -Potential von -59.6 mV für Probe mkpi33 und für mkpi67 von -63.8 mV, die Copolymer-Proben zeigen vergleichbare Ergebnisse zwischen -57.5 und -74.6 mV.

Es wurden Zellaufnahme-Experimente für beide Zelllinien, HeLa und Jurkat durchgeführt. In den hier vorgestellten Experimenten wurde kein Poly-L-Lysin als Transfektionsreagenz verwendet. Die Detektion der Nanopartikel erfolgt über FACS-Messungen (fluorescent activated cell sorter), über den Fluoreszenzfarbstoff PMI (Absorptionsmaximum bei 488 nm) der Nanopartikel. Um die Nanopartikel in den Zellkompartimenten zu lokalisieren, wurden die konfokale Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) sowie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genutzt. Für die CLSM-Untersuchungen wurden die Zellmembranen mit dem Fluoreszenzfarbstoff RH414 angefärbt, dies dient zum einen der besseren optischen Abgrenzung der einzelnen Zellen und zum anderen färbt dieser Farbstoff auch apoptotische sowie tote Zellen an. Es wurden je 75 μ g·ml⁻¹ Polymerpartikel für die FACS-Experimente und je 300 μ g· ml⁻¹ Polymerpartikel für die TEM/CLSM-Untersuchungen verwendet.

Die Polyisopren-Nanopartikel zeigen eine extrem effiziente und schnelle Aufnahme in die Zellen beider Zelllinien und führen insgesamt zu einer sehr hohen Beladung der Zellen mit fluoreszenzmarkierten Partikeln sowohl im Vergleich zu Polystyrol-Nanopartikeln als auch zu anderen Polymerpartikeln^{26, 144, 145}. In Abbildung 4-10 ist die Aufnahmekinetik über 4 h von Polyisopren-Nanopartikeln im Vergleich zu Polystyrol-Nanopartikeln gezeigt, die Aufnahme von Polyisopren-Nanopartikeln verläuft schneller und führt zu einer höheren relativen Fluoreszenz. Die Aufnahme in Jurkat-Zellen zeigt ebenfalls eine schnellere und effizientere Aufnahme der Polyisopren-Nanopartikel (vgl. Dissertation M. Lorenz¹⁴⁵). Sowohl die CLSM- als auch TEM-Untersuchungen für beide Zelllinien ermöglichen den Nachweis einer

Aufnahme der Nanopartikel über das gesamte Cytoplasma. In Abbildung 4-11 sind eine Negativkontrolle (Zellen ohne Partikel) und die Partikelaufnahme in die Jurkat-Zellen über die grün-fluoreszierenden Partikel gezeigt, die Zellmembranen erscheinen hier rot durch den Farbstoff RH414.



Abbildung 4-10 Zellaufnahmekinetik von Polyisopren-Nanopartikel (gefüllt) und Polystyrol-Nanopartikeln (ungefüllt) über 4 h in HeLa-Zellen.



Abbildung 4-11 CLSM-Aufnahmen von Jurkat-Zellen, Bild A zeigt die Negativkontrolle und Bild B zeigt die grün-fluoreszierenden PI-Partikel innerhalb der Zellen.

Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass einzelne PI-Partikel meist in den Endosomen vorliegen. Hier ist die Aufnahme von mkpi67 in HeLa-Zellen gezeigt (vgl. Abbildung 4-12).



Abbildung 4-12 TEM-Aufnahmen von Polyisopren-Nanopartikeln (mkpi67) in HeLa-Zellen. Bild A zeigt einzelne Partikel in der Nähe des Zellkerns, Bild B zeigt Partikel am Mikrovilli-Saum der Zellaußenseite, Bild C und D zeigen die Vesikel um die Partikel im Detail.

Alle Versuche wurden nach der gleichen Vorgehensweise mit den dialysierten Proben durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben keinen signifikanten Einfluss der Diafiltration und somit der an der Partikeloberfläche adsorbierten Tensidmenge (1.65 Gew.-% bezogen auf das Monomer wurden zur Synthese eingesetzt) auf die Zellaufnahme.

Die bisherigen Polyisopren-Nanopartikel weisen durch die anionische Stabilisierung eine negative Oberfläche auf, in weiteren Versuchen wird nun der Einfluss einer geladenen positiven Partikeloberfläche hinsichtlich der Zellaufnahme aufgezeigt. Für die Zellexperimente wurden die Proben der Reihe mkKat-a bis e verwendet, die Inkubationszeit betrug 24 h. Für die Probe mkKat-a wurde CTMA-Cl (8 Gew.-%) verwendet, für mkKat-b und d CP-Cl (8 und 1.65 Gew.-%) und für mkKat-c und e CTMAT-Sulfonat wurden (vgl.

Tabelle 4-1). Trotz der bekannten zelltoxischen Wirkung der kationischen Tenside werden die PI-Partikel in die Zellen aufgenommen, jedoch sind die Fluoreszenzintensitäten hier niedriger als bei den Zellversuchen mit SDS-stabilisierten PI-Partikeln. Dies wurde als Hinweis aufgenommen, dass das gewählte Polymer Einfluss auf die Zellaufnahme nimmt (vgl. Abbildung 4-13).



Abbildung 4-13 Zellaufnahme in HeLa- und Jurkat-Zellen (A und B), kationisch stabilisierte Proben mkKat-a bis e; mkKat-a bis c sind mit jeweils 8 Gew.-% Tensid bezogen auf Monomer hergestellt, mkKat-d und e mit 1.65 Gew.-% Tensid.

Die Lebensfähigkeit der Zellen, die mit kationisch stabilisierten PI-Partikeln inkubiert wurden, kann mit Hilfe des 7-AAD, einem Apoptosemarker, überprüft werden. Apoptotische und tote Zellen werden über das 7-AAD markiert und können im FACS separat voneinander detektiert werden. Bei den Toxizitätsuntersuchungen der Suspensionszelllinie zeigt sich ein sehr niedriger Anteil von lebenden Zellen für die hohen Tensidkonzentrationen (Proben

mkKat-a bis c). Dahingegen liegt die Anzahl lebender Zellen bei über 80% bei einer reduzierten Tensidmenge wie bei den Proben mkKat-d und e (1.65 Gew.-% Tensid).

Die Untersuchungen zeigen, dass HeLa-Zellen durch die kationisch stabilisierten PI-Partikel weniger stark als die Jurkat-Zellen beeinflusst werden. Es zeigen sich auch bei den Proben mit 8 Gew.-% Tensid unter 5% tote Zellen und weniger als 40% apoptotische Zellen. Die Toxizitätsuntersuchungen für beide Zelllinien sind in Abbildung 4-14 zusammengefasst.



Abbildung 4-14 Zelltoxizität der Partikel mkKat-a bis e für Jurkat-Zellen und HeLa-Zellen (A und B): Prozentualer Anteil der lebenden (gefüllt), apoptotischen (schraffiert) und toten (ungefüllt) Zellen; mkKat-a bis c sind mit jeweils 8 Gew.-% Tensid bezogen auf Monomer hergestellt, mkKat-d und e mit 1.65 Gew.-% Tensid, NK ist die Negativkontrolle (Zellen ohne Partikel).

Vergleicht man die Zellaufnahme von PS-Partikeln mit der von PI-Partikeln, zeigt sich eine erheblich schnellere und höhere Aufnahmerate für die PI-Partikel. Polyisopren stellt damit einen potentiellen Kandidaten für die *in vitro*-Markierung von Zellen dar. Aufgrund des unterschiedlichen Aufnahmeverhaltens der beiden Polymere wird angenommen, dass über die

Einstellung unterschiedlicher Polyisoprengehalte in einem Copolymerpartikel das Aufnahmeverhalten in die Zellen gezielt gesteuert werden kann. Experimente mit Poly(isopren-co-styrol)-Nanopartikeln wurden ebenfalls für HeLaund Jurkat-Zellen durchgeführt. Die Copolymerpartikel wurden 4.1.2 hinsichtlich unter ihrer Polymereigenschaften vorgestellt, weitere relevante Partikelcharakteristika für die Zellaufnahme sind in Tabelle 4-11 gezeigt.

Wie bei den Zellaufnahme-Experimenten der Polyisopren-Nanopartikeln wurden für die Experimente 75 μ g·ml⁻¹ Copolymerpartikel bezogen auf Zellmedium eingesetzt, die Inkubationszeit betrug jeweils 24 h. In Abbildung 4-15 sind die Ergebnisse der FACS-Messungen für die verschiedenen Copolymerpartikel graphisch dargestellt. Es zeigt sich hier sehr deutlich, dass ein Anstieg an PI im Copolymer die Zellaufnahme in beiden Zelllinien fördert.



Abbildung 4-15 Zellaufnahme in Jurkat- und HeLa-Zellen (A und B), beide Zelllinien zeigen eine deutliche Zunahme der Partikelaufnahme mit steigendem PI-Gehalt, undialysierte PI-co-PS-Partikel (ungefüllt) und dialysierte PI-co-PS-Partikel (gefüllt).

Die Aufnahmerate von undialysierten Proben wurde hier mit denen der dialysierten Proben verglichen, da das an der Oberfläche adsorbierte SDS durch seine negative Ladung eine Zellaufnahme verändern könnte. Betrachtet man die Zellaufnahme von Proben vor und nach der Diafiltration mit gleichem PI-Anteil, zeigen sich sehr ähnliche Aufnahmemuster. Die Zellaufnahme der Copolymerpartikel zeigt sich unabhängig von der negativen Oberflächenladung der Partikel.

Sowohl Jurkat- als auch HeLa-Zellen weisen eine ausgeprägte Tendenz zur Aufnahme von Copolymerpartikeln mit hohem PI-Anteil auf. Es ist hier anzunehmen, dass die isoprenoide Struktur der Polymerpartikel zu einer, für die Zellaufnahme förderlichen Interaktion mit der Zellmembran kommt. Die höheren Werte der Fluoreszenzintensität für die Proben mit 30 Gew.-% und 70 Gew.-% scheinen Ausreißer zu sein, da im Hinblick auf die Partikel keine signifikanten Unterschiede zu den anderen PI-*co*-PS-Partikeln festzustellen sind.

4.2 Polybutadien- und Poly(butadien-co-styrol)-Latizes

Im Folgenden werden die hier über Miniemulsionspolymerisation hergestellten PB-Latizes sowie SBR-Latizes bezüglich ihrer kolloid-chemischen sowie polymer-chemischen Eigenschaften vorgestellt und mit Literaturergebnissen bzw. einer Referenzprobe verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

Ein industriell hergestellter E-SBR-Latex der Fa. EOC, Belgien, wurde als Referenz für SBR-Miniemulsionslatizes verwendet.

4.2.1 Polybutadien-Latizes

4.2.1.1 Methodenentwicklung

Der niedrige Siedepunkt des Butadien (-4 °C) erfordert die Anpassung der Miniemulsionsprozesse zur Synthese von reinen Polybutadien-Nanopartikeln. Die besten Ergebnisse resultieren aus folgendem Vorgehen: Das Butadien wird zunächst in das Reaktionsgefäß einkondensiert und Hexadecan als Hydrophob und der öllösliche Azoinitiator V65 zugegeben. Nach dem Zufügen der kontinuierlichen Phase, bestehend aus einer wässrigen Kaliumoleat- bzw. SDS-Lösung, wird das Reaktionsgefäß sicher verschlossen und die Probe langsam aufgetaut. Die Emulgierung erfolgt zunächst am Minischüttler und anschließend über Ultraschall im geschlossenen Gefäß. Es wird ein so genannter Becherresonator verwendet, dieser ermöglicht den Miniemulsionsprozess in einem unter Druck stehenden Reaktionsgefäß. Die Polymerisationen werden bei 50 °C über Nacht durchgeführt. Die Wahl des öllöslichen Initiators V65 dient dem Vermeiden einer möglichen sekundären Nukleation in der wässrigen Phase, die aufgrund der geringfügigen Wasserlöslichkeit des Butadiens möglich wäre.

Für die PB-Latizes wurden die Referenzwerte der gängigen Literatur entnommen.

Alle so hergestellten PB-Latizes weisen monomodale Partikelgrößen mit einer engen Partikelgrößenverteilung auf. In Abbildung 4-16 sind die Proben mkpb5, 21, 22 und 26 exemplarisch für die synthetisierten Polybutadien-Nanopartikel gezeigt. Diese Proben sind mit unterschiedlichen Mercaptangehalten bei 50 °C polymerisiert wurden (vgl. 7.3.1). Die Aufnahmen zeigen, dass die Nanopartikel alle im Größenbereich von 100 nm liegen. In Bild

C sind größere Partikel zusehen, aber nur in geringer Anzahl. Hierbei kann es sich jedoch auch um Präparationsartefakte handeln, die bei der Einbettung in Kunstharz entstehen können.



Abbildung 4-16 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der Homopolymer-Partikel, mit OsO₄ kontrastiert, A Probe mkpb5, B Probe mkpb21, C Probe mkpb22 und D Probe mkpb26.

Die Ergebnisse der DLS-Messungen können damit auch wieder durch die TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Die Miniemulsionspolymerisation von Butadien führt zu hohen Umsätzen, meist wird ein Umsatz von ungefähr 80% erreicht. In Tabelle 4-12 bis Tabelle 4-17 sind die

Hauptmerkmale der Polybutadien-Proben erfasst, im Folgenden werden diese nun detailliert besprochen.

4.2.1.2 Einfluss von Mercaptanen auf die Miniemulsionspolymerisation von Butadien

Unterschiedliche Mercaptane finden in der industriellen Synthese von verschieden Polymeren als Transferreagenzien zur Kontrolle bzw. Steuerung sowohl des Molekulargewichts als auch zur Regelung des Vernetzungsgrades ihren Einsatz. Im Folgenden wird auf den Einfluss von *n*-Dodecylmercaptan (*n*-DM) und *tert*-Dodecylmercaptan (*t*-DM) im Miniemulsionsprozess eingegangen. Proben, die mit unterschiedlichen Mengen von *n*-Dodecylmercaptan synthetisiert wurden, sind in den Tabelle 4-12 bis Tabelle 4-14 ausführlich charakterisiert.

Bei steigendem Mercaptangehalt zeigt sich tendenziell ein Anstieg der Partikelgröße. Die Probe mkpb2, ohne Mercaptan, weist einen deutlich höheren hydrodynamischen Durchmesser auf als erwartet, Probe mkpb23 liegt mit 102 nm unter dem erwarteten Wert. Die Abweichungen in dieser Reihe können auf Unterschiede in der Homogenisierung zurückgeführt werden, da die Reaktionsgefäße eine unterschiedliche Wanddicke aufwiesen.

Probe mkpb	Transferreagenz <i>n</i> -DM bezogen auf Monomer	Hydrodynamischer Durchmesser	PdI	Umsatz
	[Gew%]	[nm]		[%]
1	0.00	83	0.023	86
2	0.00	123	0.021	~100
18	0.52	104	0.031	91
19	0.60	121	0.002	88
23	0.88	102	0.026	88
20	1.06	114	0.038	82
22	2.51	121	0.022	90
24	3.67	137	0.012	81
25	4.30	132	0.025	76

Tabelle 4-12 Charakteristika der Polybutadien-Latizes, polymerisiert bei 50 °C mit n-DM als Kettenüberträger.

Mit zunehmendem *n*-DM-Gehalt, jeweils im Bezug auf das Monomer angegeben, sinkt der Umsatz der Polymerisation. Der niedrigste Umsatz bei einem Mercaptangehalt von 4.3 Gew.-% beträgt 76% (Probe mkpb25). Die Umsatzerniedrigung durch Transferreagenzien wird auch bei verschiedenen Emulsionspolymerisationen von Butadien oder seinen

Copolymeren beschrieben ^{138, 146}. Es kommt hier vermutlich vermehrt zu Abbruchreaktionen in den Tröpfchen; des Weiteren führt ein steigender *n*-DM-Anteil zu größeren PB-Partikeln.

Probe	Transferreagenz <i>n</i> -DM	Unvernetzter Anteil	Molmasse		Polydispersität
шкро	[Gew%]	[%]	[g·m	ol ⁻¹]	IVI W ^y IVI n
		-	M_{w} M_{n}		-
1	0.00	16	1.62E+05	4.24E+04	3.83
2	0.00	13	1.48E+05	3.81E+04	3.89
18	0.52	18	1.53E+05	3.45E+04	4.43
19	0.60	16	5.16E+04	1.69E+04	3.06
23	0.88	17	4.80E+04	1.54E+04	3.13
20	1.06	14	5.17E+04	1.71E+04	3.02
22	2.51	27	5.10E+04	8.80E+03	5.80
24	3.67	30	4.16E+04	6.80E+03	6.13
25	4.30	27	4.33E+04	1.05E+04	4.14

Tabelle 4-13 Charakteristika der Polybutadien-Latizes, polymerisiert bei 50 °C mit *n*-DM: Vernetzungsanteil, Molmassen und Polydispersität.

Die Verwendung eines Transferreagenzes führt zu niedrigeren Molekulargewichten bei gleichen Reaktionsparametern Das Molekulargewicht nimmt von 160 000 g·mol⁻¹ ohne Mercaptan auf 43 000 g·mol⁻¹ bei 4.3 Gew.-% ab, das Molekulargewicht dieser Probe beträgt ca. 40% des Ausgangswertes. Betrachtet man das Zahlenmittlere der Molmasse, so wird die Verringerung durch das Transferreagenz noch deutlicher, hier verringert sich das Molekulargewicht von 42 000 g·mol⁻¹ ohne Mercaptan auf ca. 9000 g·mol⁻¹ bei 4.3 Gew.-%. Dabei zeigt sich eine Verringerung des Molekulargewichts um über 75%. Untersuchungen der Verwendung von Mercaptanen in Emulsionspolymerisation zeigten ebenfalls eine deutliche Verringerung des Molekulargewichts, dies wird mit der höheren Übertragungsrate der Radikale vom Transferreagenz begründet ^{138, 147}. Weniger deutlich ist die Reduktion des

Gewichtsmittleren M_w bei der Verwendung von *t*-DM erkennbar, es sinkt von 160 000 g·mol⁻¹ ohne Mercaptan (Probe mkpb1) auf 120 000 g·mol⁻¹ mit 4.9 Gew.-% Mercaptan (Probe mkpb15); für M_n ergibt sich entsprechend eine Verringerung von 42 000 g·mol⁻¹ auf 18 000 g·mol⁻¹.^{139, 147-149}

Die Polydispersität der Proben nimmt mit steigendem *n*-DM-Anteil zu, so zeigt sich ohne Mercaptan ein Wert von 3.85 und bei Mercaptanmengen über 2.5 Gew.-% ein Wert von über 5 (vgl. Abbildung 4-17).



Abbildung 4-17 Abhängigkeit der Molmassen M_w (gefüllt) und M_n (ungefüllt) in A und der Polydispersität in B vom *n*-DM-Monomer-Verhältnis.

Außerdem beeinflusst die *n*-DM -Menge auch die Vernetzung der Butadieneinheiten, hier führt es zu einer Reduktion der Vernetzung (Gelanteil) auf ca. 70%. Beide verwendeten Transferreagenzien, *n*-DM und *t*-DM, führen zu einer deutlichen Reduktion des Gelanteils. Bei der Verwendung von *n*-DM wird der Gelanteil reduziert, durch die Zugabe von *t*-DM hingegen kann dieser unterdrückt werden. 3 Gew.-% des *t*-DMs sind bereits ausreichend, um Proben ohne signifikanten Gelanteil (< 10%) zu erhalten.

Ob der Einsatz von *n*-DM auch zu einer Veränderung der Zusammensetzung des Polybutadiens im Hinblick auf die 1,4- und 1,2 Verknüpfungen führt, war Bestandteil weiterer Untersuchungen. Die Mikrostruktur der Polymer-Proben wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten untersucht. In Tabelle 4-14 ist die Zusammensetzung der PB-Latizes hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und der Glasübergangstemperatur beschrieben, für Proben mit *t*-DM ist nur ein gemittelter Wert angegeben. Das aus der Miniemulsionspolymerisation erhaltene Polybutadien besteht im Mittel aus ca. 63 mol% 1,4-trans-Einheiten, 22 mol% 1,4-

- 83 -

cis- und 15 mol% 1,2-Einheiten. Die verwendeten Mengen an Mercaptan zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur des entstehenden Homopolymers. Für die Reihe mit *t*-DM sind nur die Mittelwerte und die Standardabweichungen angegeben, hier wird ein 1,4-trans-Anteil von 64 mol% und 21 mol% 1,4-cis- und 15 mol% 1,2-Einheiten ermittelt. Die Verwendung eines *n*-Thiols im Vergleich zu einem *tert*-Thiols zeigt hinsichtlich der resultierenden Mikrostruktur des Polymers keinen Einfluss.

Probe mkpb	Mikrostruktur des Polybutadiens			T_g
		[mol%]		[°C]
	1,4-trans	1,4-cis	1,2	-
		Transferreagenz <i>n</i> -DM		
1	63	24	13	-82
2	64	22	14	-82
18	63	20	17	-82
19	63	21	16	-82
23	64	22	14	-82
20	62	22	16	-82
22	65	21	14	-83
24	61	22	17	-84
25	63	22	15	-82
\overline{x}	63.0	21.8	15.2	-82.2
σ	1.30	1.18	1.61	0.69
		Transferreagenz t-DM		
\overline{x}	63.9	21.4	14.6	-82.4
σ	1.94	1.42	2.05	1.09

Tabelle 4-14 Charakteristika der Polybutadien-Latizes, polymerisiert bei 50 °C (V65) mit Transferreagenz *n*-DM oder *t*-DM: Mikrostruktur und Glastemperaturen T_g .

Da die Mikrostruktur auch einen direkten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat, wurden hier zusätzlich zur Bestimmung der Mikrostruktur über NMR-Messungen DSC-Messungen durchgeführt. Hierfür werden die T_{gs} der Homopolymere herangezogen ($T_{g1,4-PB}$ = -106 °C und $T_{gl,2-PB}$ = -15 °C ⁹⁴). Die Ergebnisse bestätigen die erhaltenen Werte für die 1,2-Einheiten, berechnet aus einer Näherungsgleichung:

$$T_g = 91w_{1,2} - 106$$
 Formel 4-4

mit $w_{1,2}$ als Gewichtsanteil des 1,2 Polybutadiens.

Die berechneten Werte liegen ca. 10 °C niedriger als die experimentell erhaltenen Werte (ca. 82 °C) die höheren Werte sind vermutlich auf "Verunreinigungen" wie Hexadecan und Mercaptan zurückzuführen ¹⁵⁰.

Die eingesetzten Mercaptane *n*-DM und *t*-DM zeigen auch bei hohen Mengen keinen Einfluss auf die Mikrostruktur, allerdings liegt die experimentell bestimmte Glasübergangstemperatur höher als die berechneten Werte aus der Näherungsgleichung.

4.2.1.3 Einfluss der verschiedenen Reaktionstemperaturen

Die radikalische Polymerisation führt zu einer statistischen Mikrostrukturzusammensetzung, es kommt zu 1,4-cis- und trans-Verknüpfungen sowie zu 1,2 Verknüpfungen in der wachsenden Polymerkette. Es ist vor allem für Emulsionspolymerisationen beschrieben ¹¹², dass die erhaltene Mikrostruktur stark von der jeweiligen Polymerisationstemperatur abhängt. Der Einfluss auf die Miniemulsionspolymerisate wird daher bei zwei Temperaturen untersucht.

Hierfür wurden Proben mit unterschiedlichen Initiatoren hergestellt, die für die entsprechende Temperatur jeweils eine Halbwertszeit von 10 h aufweisen, für die Polymerisation bei 72 °C wurde V59 und bei 50 °C V65 verwendet. Das Modelltensid SDS wurde für die Stabilisierung der Miniemulsionen eingesetzt. Dies dient der Überprüfung des Einflusses des Tensids auf die Proben bei verschiedenen Polymerisationtemperaturen (50 °C und 72 °C). Die Proben mkpb33, 34 und 40 sowie mkpb39 und 41 wurden mit V59 hergestellt und bei 72 °C polymerisiert. Die Proben mkpb33, 34 und 40 wurden mit SDS stabilisiert. Die Proben mkpb39 und 41 wurden mit Kaliumoleat hergestellt, dieses Tensid findet breite Anwendung in der industriellen Herstellung von Polymerdispersionen. Beide Proben wurden ebenfalls bei 72 °C polymerisiert. Für die Polymerisationen bei 50 °C wurde der Azoinitiator V65 verwendet, Probe mkpb35 wurde hier ebenfalls mit SDS stabilisiert. Im vorangegangen Abschnitt wurden schon die Oleat-stabilisierten PB-Proben, die mit V65 synthetisiert wurden, ausführlich diskutiert. Die Charakteristika dieser Proben sind in Tabelle 4-15 bis Tabelle 4-17 wiedergegeben.

Probe	Transferreagenz	Hydrodynamischer	PdI	Umsatz	Tensid
mkpb	<i>t</i> -DM	Durchmesser			
	bezogen auf Monomer				
	[Gew%]	[nm]		[%]	
	Poly	merisationstemperatur: 72 °	°C; Initiator V59;	SDS	
33	4.68	74	0.198	92	SDS
34	3.71	82	0.228	88	SDS
40	4.83	95	0.051	91	SDS
\overline{x}	4.41	84	0.159	90	SDS
σ	0.61	11	0.094	2.1	
	Polyn	nerisationstemperatur: 72 °C	; Initiator V59; K	-Oleat	
39	4.82	105	0.163	~100	K-Oleat
41	4.06	104	0.114	99	K-Oleat
\overline{x}	4.44	105	0.138	100	K-Oleat
σ	0.54	0.7	0.035	0.7	
	Poly	merisationstemperatur: 50 °	°C; Initiator V65;	SDS	
35	3,64	83	0.102	100	SDS

Tabelle 4-15 Charakteristika der Polybutadien-Latizes, polymerisiert bei 72°C (V59) und 50°C (V65) mit *t*-DM: Partikelgröße, PdI, Umsatz und verwendetes Tensid.

Die SDS-stabilisierten Latizes zeigen einen geringen hydrodynamischen Durchmesser, die großen PdI-Werte 0.198 bzw. 0.228 der Proben mkpb33 bzw. 34 sprechen für eine breitere Verteilung der Partikelgröße als bei Probe mkpb 41, diese zeigt einen PdI-Wert von 0.051. Die SDS-stabilisierten Proben weisen eine gemittelte Partikelgröße von ca. 84 nm auf, damit liegen sie ca. 20 nm unter dem Wert des hydrodynamischen Durchmessers, der im Durchschnitt für die Oleat-stabilisierten Proben bei 72 °C erhalten wurde. Die Oleat-stabilisierten Proben mkpb39 und 41 weisen im Mittel einen PdI-Wert von 0.138 auf. Bei dieser Polymerisationstemperatur werden niedrigere Partikelgrößen erhalten als bei vergleichbaren t-DM-Gehalten Die SDS-stabilisierte Probe mkpb35 die bei 50 °C

- 86 -

polymerisiert wurde, weist einen hydrodynamischen Durchmesser von 83 nm und einen PdI-Wert von 0.102 auf. Die Partikelgrößen wurden mit transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt. Abbildung 4-18 zeigt die Proben mkpb33 und mkpb40, polymerisiert bei 72° C und die Probe mkpbb35, die bei 50 °C polymerisiert wurde.



Abbildung 4-18 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der Homopolymer-Partikel, mit OsO₄ kontrastiert, A Probe mkpb33, B Probe mkpb35, C Probe mkpb40.

So wie die DLS-Messungen weist die mikroskopische Betrachtung der Proben auf eine breite Größenverteilung bei den entsprechenden PdI-Werten. Da es sich um Ultradünnschnitte eingebetteter Proben handelt, ist eine Aussage über die Verteilung der Partikelgrößen nur bedingt möglich.

Tabelle 4-16 zeigt die über GPC ermittelten Molmassen und die Polydispersitäten für die PB-Proben mkpb33- 35 und mkpb39-41. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Proben mit *n*-DM und *t*-DM (V65, mit Oleat-stabilisiert) sind die Molmassen deutlich niedriger. So erhält man für die SDS-stabilisierten Proben einen Mittelwert von M_w = 31 000 g·mol⁻¹ und einen Mittelwert des M_n =10 500 g·mol⁻¹; eine bei 50 °C polymerisierte Oleat-stabilisierte Probe (mkpb15) zeigt bei GPC-Messungen folgende Werte: M_w = 120 000 g·mol⁻¹ und M_n =18 000 g·mol⁻¹. Somit kommt hier der Einfluss der Polymerisationstemperatur zum Tragen, die Molmasse wird durch eine steigende Temperatur erniedrigt.

Probe	Transferreagenz	Mol	Molmasse	
mkpb	<i>t</i> -DM bezogen auf Monomer	[ø·r	nol ⁻¹]	$M_{ m w}/M_n$
	[00w70]		M	_
		1VI _W	1 /1 n	
	Polymerisation	nstemperatur: 72 °C; In	itiator V59; SDS	
33	4.68	3.10E+04	1.16E+04	2.68
34	3.71	3.34E+04	1.04E+04	3.21
40	4.83	2.86E+04	9.40E+03	3.04
\overline{x}	4.41	3.10E+04	1.05E+04	2.97
σ	0.61	2.40E+03	1.10E+03	0.27
39	4.82	2.62E+04	9.40E+03	2.78
41	4.06	2.75E+04	7.00E+03	3.92
\overline{x}	4.44	2.69E+04	8.20E+03	3.35
σ	0.54	9.00E+02	1.70E+03	0.80
	Polymerisation	nstemperatur: 50 °C; In	itiator V65; SDS	
35	3.64	4.65E+04	1.19E+04	3.92

Tabelle 4-16 Charakteristika der Polybutadien-Latizes, polymerisiert bei 72°C (V59) und 50°C (V65) mit *t*-DM: Molmassen und Polydispersität.

Stellt man den Werten aus Tabelle 4-13 die Werte der Proben mkpb33-35 und mkpb39-41 gegenüber, sieht man, dass hohe Mercaptanmengen die Molmassen unabhängig von der

Polymerisationstemperatur erniedrigen. Für die Miniemulsionsprodukte liegen die Werte zwischen 2.68 für Probe mkpb33 und 3.92 für mkpb39 sowie mkpb35; Polydispersitätswerte zwischen 2 und 3 sind typisch für die radikalische Polymerisation mit Umsätzen < 80%; sehr große Polydispersitätswerte weisen auf eine sehr breite Verteilung und somit eine große Uneinheitlichkeit in Bezug auf die entstandenen Molekulargewichte hin.

Tabelle 4-17 zeigt, dass es im Temperaturbereich von 72 °C bis 50 °C bei der beschriebenen Herstellung der Proben über die Miniemulsionspolymerisation zu keiner signifikanten Änderung der Mikrostruktur oder der Glasübergangstemperatur kommt.

Tabelle 4-17 Charakteristika der Polybutadien-Latizes, polymerisiert bei 72 °C und 50 °C mit t-DM: Mikrostruktur und Glastemperatur T_g .

Probe mkpb	Mikı	T_g		
		[mol%]		[°C]
	1,4-trans	1,4-cis	1,2	-
	Polymerisationste	emperatur: 72 °C; Initiato	r V59; SDS	
33	63	24	13	-83
34	61	23	16	-83
40	62	23	15	-83
\overline{x}	62	23	15	-83
σ	1.0	0.6	1.3	0.3
39	62	23	15	-85
41	63	23	14	-83
\overline{x}	63	23	14	-84
σ	0.8	0.1	0.7	0.8
	Polymerisationste	mperatur: 50 °C; Initiato	r V65; SDS	
35	63	21.0	16	-83

Die Glasübergangstemperaturen der Proben liegen alle bei ca. -83 °C, sie liegen somit 1K tiefer als die der Proben, die bei 50 °C mit *n*-DM synthetisiert wurden. Die Mikrostrukturverhältnisse der einzelnen Proben für die verschiedenen Temperaturen wurden gemittelt und die Standardabweichung berechnet, um die Einheitlichkeit der Messergebnisse

zu überprüfen. Der 1,4-trans-Anteil liegt in allen Proben, die mit V59 bei 72°C synthetisiert wurden, bei ca. 62-63 mol%; für die cis-Anteile und 1,2-Anteile im Polymer wurden Werte von durchschnittlich 23 mol% und 15 mol% ermittelt. Vergleicht man diese Zusammensetzungen mit den bei 50 °C polymerisierten Proben, die in Tabelle 4-14 dargestellt sind, so zeigt sich kein signifikanter Unterschied in den Ergebnissen. Betrachtet man die Mittelwerte und die geringen Standardabweichungen, wird deutlich, dass weder die Polymerisationstemperatur noch der Einsatz der Kettenüberträger *n*-DM und *t*-DM einen Einfluss auf die Beschaffenheit der Mikrostruktur in den hergestellten Polybutadien-Latizes haben. In der Miniemulsionspolymerisation führt die Temperaturerhöhung um 20 K zur Erniedrigung des Molekulargewichts des resultierenden Polybutadiens, die Mikrostruktur und Glastemperatur bleiben konstant.

4.2.2 Poly(butadien-co-styrol)-Latizes

4.2.2.1 Copolymerisation von Butadien und Styrol

Die Copolymerisation von Butadien und Styrol wurde hinsichtlich der Copolymerisationsparameter und somit der resultierenden Copolymerzusammensetzung bereits mehrfach untersucht. Aus bekannten Copolymerisationsparametern kann man über das Terminal-Modell die zu erwartende Copolymerzusammensetzung berechnen ^{151, 152} (vgl. 4.1.2). Hierfür wird die folgende Formel verwendet:

$$X_{but} = \frac{r_{but} \cdot x_{but}^2 + x_{but} \cdot x_{sty}}{r_{but} \cdot x_{but}^2 + 2 \cdot x_{but} x_{sty} + r_{sty} \cdot x_{sty}^2}$$
 Formel 4-5

mit Molenbruch X_{but} im Copolymerisat, x_{but} und x_{sty} die Molenbrüche in der Monomermischung, sowie r_{but} und r_{sty} die jeweiligen Copolymerisationsparameter.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Copolymerisation von Butadien und Styrol bei verschiedenen Temperaturen (30 °C, 50 °C und 72°C) in Miniemulsion durchgeführt. Da die Copolymerisationsparameter für die verschiedenen Temperaturen stark variieren können, wird im Folgenden auf eine hohe Polymerisationstemperatur (60 °C) und eine sehr niedrige Polymerisationstemperatur (5 °C) eingegangen. Diese Temperaturen entsprechen ca. den Polymerisationstemperaturen der industriellen Synthesen von SBR als Heiß- und Kaltpolymerisat. Betrachtet man die Copolymerisationsparameter r_i von Butadien ($r_{but} = 1.39$ bzw. 1.4) mit Styrol ($r_{stv} = 0.78$ bzw. 0.38) und das resultierende Copolymerisationsdiagramm (vgl. Abbildung 4-19), berechnet aus Literaturwerten bei 60 °C bzw. bei 5 °C in einer radikalischen Emulsionspolymerisation^{143, 153}, so ergibt sich eine ideal statistische Copolymerisation für die Polymerisation bei 60 °C mit einer geringen Abweichung von einer idealen Copolymerisation. Die Emulsionspolymerisation bei 5 °C zeigt eine bauchigere Kurve. Der Verlauf beider Kurven macht deutlich, dass bei der Copolymerisation das Butadien-Monomer etwas schneller an die wachsende Polymerkette angelagert wird als ein Styrol-Monomer. Dadurch erhält man bei geringen Umsätzen ein Copolymer bei der hier verwendeten 86/14-Monomermischung, das aus ca. 89.4 mol% (für 60 °C) respektive 90 mol% (für 5 °C) Butadieneinheiten aufgebaut ist. Da bei einem sich schneller einbauenden Monomer (Butadien) bei zunehmenden Umsätzen ein Ungleichgewicht zugunsten des langsamer anwachsenden Monomers (Styrol) in der Reaktionsmischung entsteht, liegen bei hohen Umsätzen Copolymere mit einem höheren Styrol-Anteil vor; theoretisch kommt es zur Bildung von Homopolymerem nahe dem vollständigen Reaktionsumsatz.



Abbildung 4-19 Copolymerisationsdiagramm für Butadien und Styrol mit gestricheltem Kurvenverlauf für r_{but} = 1.39 und r_{sty} = 0,78 bei 60 °C und durchgezogenem Kurvenverlauf für r_{but} = 1.4 und r_{sty} = 0,38 bei 5 °C in Emulsionspolymerisation, die gepunktete Kurve zeigt den Verlauf einer idealen Copolymerisation mit $r_a = r_b = 1$.

Um eine Verschiebung der Copolymerzusammensetzung hin zu einer Bildung eines Homopolymers zu vermeiden, wird in der großtechnischen Synthese meist mit semi-batchoder kontinuierlichen Verfahren gearbeitet und so über die Konzentration der Monomerenmischung gesteuert ¹⁴³. Wenn das schneller eingebaute Monomer nicht verarmt und ausreichend langsam einpolymerisierendes Comonomer vorhanden ist, so sollte die Homopolymerbildung unterdrückt werden.

Betrachtet man nun die Copolymerisation von Butadien und Styrol in Miniemulsion, so stellt sich die Frage, ob eine einheitliche Copolymerzusammensetzung realisierbar ist. Denn im Labormaßstab wurden alle Miniemulsionsansätze als "single-batch" angesetzt, d.h. die Miniemulsionströpfchen dienten als Nanoreaktoren für die Copolymerisation und kein zusätzliches Monomer wird bei hohen Umsätzen zugegeben. Daher ist die Untersuchung mittels TEM und DSC unerlässlich, da eventuelle Homopolymerdomänen in den SBR-Partikeln so erkannt werden können.

4.2.2.2 Industrieller Referenzlatex

SBR-Latizes werden industriell üblicherweise über eine kontinuierliche oder semi-batch-Emulsionspolymerisation hergestellt. Ein so industriell hergestellter SBR-Latex (Fa. EOC, Belgien (EOC-SBR)), mit Kaliumoleat stabilisiert und einem Feststoffgehalt von 66.2%, diente als Referenzsystem für die in dieser Arbeit vorgestellten Polymerproben. Der Referenzlatex zeigt bei Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) eine bimodale Verteilung der Partikelgrößen, die kleineren Partikel weisen einen durchschnittlichen hydrodynamischen Partikeldurchmesser von 107 nm auf, die großen Partikel einen Durchmesser von 559 nm. Die DLS-Messungen können durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt werden, die Partikel weisen unterschiedliche Größen auf. Abbildung 4-20 zeigt eine TEM-Aufnahme der Referenzprobe.



Abbildung 4-20 TEM-Aufnahme der Referenzprobe (industrieller SBR): Partikel mit bimodaler Verteilung, Ultradünnschnitt mit OsO_4 kontrastiert.

Die TEM-Aufnahmen zeigen einheitlich kontrastierte Partikel. Da die verbleibenden Doppelbindungen der Butadieneinheiten durch das OsO₄ selektiv kontrastiert werden, können eventuell auftretende Mikrodomänen erkannt werden. In den vorliegenden Latexpartikeln können jedoch keine Mikrodomänen detektiert werden. Dies weist darauf hin, dass es sich bei der untersuchten Probe um Partikel homogener Zusammensetzung handelt.

Die DSC-Messungen weisen nur eine einzelne Glasübergangstemperatur von -59 °C wie für ein statistisches Copolymer typisch auf. Dies korrespondiert sehr gut mit den mikroskopischen Aufnahmen. Abschließend wurde die Copolymerzusammensetzung über DSC-Messungen sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente ermittelt. Folgende Zusammensetzung wurde aus den Messungen errechnet: das Copolymer enthält 13 mol% PS-Einheiten und 87 mol% PB-Einheiten (Herstellerangaben: 14 mol% PS-Einheiten und 86 mol% PB-Einheiten). Folgende Verteilung der Polybutadieneinheiten konnte bestimmt werden: 19% 1,2-Einheiten, 16% 1,4-cis und 52% 1,4-trans Einheiten.

4.2.2.3 Polystyrol-Referenzlatex

Als Referenzlatex wurde eine Polystyrol-Miniemulsion mit einem Feststoffgehalt von 20% synthetisiert. Der PS-Latex ergibt ein monodisperses System mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 109 nm. Dieses Oleat-stabilisierte System weist eine sehr enge Partikelgrößenverteilung (PdI 0.01) auf. Für den mit SDS stabilisierten zweiten PS-Latex ergibt sich ebenfalls ein monodisperses System (PdI 0.02) mit einer Partikelgröße von 105 nm.

Die Glasübergangstemperatur wurde für die Polystyrol-Proben mit 74 °C über DSC-Messung ermittelt, diese weicht deutlich von dem Literaturwert von 100-105 °C ab ^{94, 95, 154, 155}. Der sehr niedrige Glasübergangspunkt kann auf das in den PS-Partikeln homogen verteilte Hexadecan zurückgeführt werden, dieses fungiert hier als eine Art Weichmacher. Die T_{gs} des Polystyrols sowie des Polybutadiens aus der Miniemulsionspolymerisation werden für die Berechnung der Copolymerzusammensetzung nach Gordon und Taylor herangezogen ^{106, 156}. Die GPC-Messungen zur Bestimmung der Molmassen ergeben ein Gewichtsmittleres M_w von $3.82 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹ und für das Zahlenmittlere M_n von $6.41 \cdot 10^4$ g·mol⁻¹.

4.2.2.4 Methodenentwicklung für SBR-Latizes via Miniemulsionspolymerisation

Für die Herstellung der SBR-Latizes wird das Verfahren zur Miniemulsionspolymerisation auf eine Monomermischung von Butadien zu Styrol (76 : 24 Gew.-%) angepasst. Hierfür wird das Verfahren der Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit dem Verfahren für die Butadien-Miniemulsionspolymerisation kombiniert. Zunächst wird hier jeweils eine Styrol-Miniemulsion nach dem Standardrezept, wie unter 7.2 beschrieben, hergestellt. Die Styrol-Miniemulsion wird dann eingefroren und die berechnete Menge Butadien einkondensiert. Anschließend wird die Probe wieder aufgetaut. Beim Auftauen im geschlossenen Reaktionsgefäß baut sich so ein Druck auf, der ausreicht, das Butadien im flüssigen Zustand zu halten. Die Proben werden mit dem Minischüttler homogenisiert, das Butadien diffundiert durch die Wasserphase zu den Styrol-Miniemulsionströpfchen. Die Polymerisation findet über Nacht bei der gewählten Temperatur statt. Für die Polymerisation werden ausschließlich hydrophobe Initiatoren verwendet, um die Homopolymerisation von Butadien in der wässrigen Phase zu unterdrücken.

Im Weiteren wird die Herstellung von SBR-Latizes unter Verwendung von SDS als Modelltensid vorgestellt ¹⁹ und mit dem industriell wichtigen Tensid Kaliumoleat verglichen. Bei der Verwendung von Kaliumoleat muss sichergestellt werden, dass das Miniemulsionssystem insgesamt einen pH-Wert im alkalischen Bereich aufweist, um aufgrund der Deprotonierung ein amphiphiles Tensid vorliegen zu haben. In den vorgestellten Systemen wird für die Einstellung des pH-Wertes ein NaHCO₃-Puffer verwendet, um die Stabilisierung über die deprotonierten Carboxylgruppen des Oleats zu gewährleisten.

Alle beschriebenen Proben wurden mittels DSC-Messungen auf ihren Copolymercharakter hin untersucht. Die Messungen zeigen jeweils nur eine einzelne Glasübergangstemperatur, somit bestätigt sich für alle Proben die Bildung eines Copolymers. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen ermöglichen eine weitere unabhängige Berechnung der Copolymerzusammensetzung.

Hierfür wurde die Gleichung nach Gordon und Taylor zur Bestimmung der Zusammensetzung unter Zuhilfenahme von Literaturwerten verwendet ^{156, 157}. Da keine experimentellen Werte der spezifischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten über die k (Korrekturfaktor) berechnet wird, für die Miniemulsionspolymere vorhanden sind, können diese Werte nur als Näherung betrachtet werden. Zur Berechnung wird folgende Formel verwendet:

Formel 4-6

$$T_g = \frac{w_{PS}T_{gPS} + kw_{PB}T_{gPB}}{w_{PS} + kw_{PB}}$$

 w_{PS} und w_{Pb} stehen für die Gewichtsanteile im Copolymer, $T_{gPS} = 74$ °C und $T_{gPB} = -83$ °C für die Glasübergangstemperaturen der Miniemulsionspolymere, $k = 1.7^{156}$ (Abweichung vom linearen Verhalten).

Abbildung 4-21 zeigt die Entwicklung der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Polybutadien-Anteil für Proben, die über das Miniemulsionsverfahren hergestellt wurden; die Gordon-Taylor-Funktion dient als Grundlage zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung aus den Glasübergangstemperaturen der hergestellten Proben.



Abbildung 4-21 Verlauf der Glasübergangstemperatur der Miniemulsions-SBRs in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil w_{PB} (gefüllt) im Vergleich zum T_g , berechnet für die entsprechende Einwaage w_{but} (ungefüllt) und idealer Verlauf (gepunktet).

Die Proben GT-1 bis 5 wurden wie unter 7.3.2.1 beschrieben hergestellt, die Polymerisation bei 50 °C mit V65. Die Ergebnisse der Proben GT-1 bis 5, die zur Überprüfung der Berechnung synthetisiert wurden, sind in Tabelle 4-18 zusammengefasst. Hier wurden verschiedene Butadienverhältnisse eingesetzt. Die T_{gs} dieser Proben wurden ebenfalls mittels DSC-Messungen bestimmt. Die experimentell ermittelten Daten zeigen, dass die GordonTaylor-Gleichung als Näherungsgleichung für den Verlauf der Glasübergangstemperatur mit steigendem Butadiengehalt verwendet werden kann.

Probe	Einwaage Butadien	Umsatz	Berechnete Copolymer- zusammensetzung	T_g	
	[Gew%]	[%]	PB-Anteil [Gew%]	[°C]	
			-	experimentell	berechnet*
GT1	71.2	86	70	-52	-53
GT2	69.9	84	73	-57	-51
GT3	51.1	83	50	-24	-26
GT4	33.1	83	41	-12	2
GT5	30.8	98	27	13	8

Tabelle 4-18 Proben GT-1 bis 5 zur Beschreibung der weiteren SBR-Proben über die Gordon-Taylor-Gleichung

* mit Formel 4-6.

4.2.2.5 Einfluss der verschiedenen Reaktionstemperaturen

Die Polymerisation bei hohen Temperaturen ist besonders für industrielle Prozesse interessant, da die Produktionskosten vergleichsweise niedrig sind. Es müssen keine speziellen Kühlsysteme für die entstehende Reaktionsabwärme verwendet werden, eine Kühlung des Synthesereaktors mit Brauchwasser ist ausreichend. Daher sollen die resultierenden Copolymer-Latizes hinsichtlich ihrer polymer- und kolloidchemischen Eigenschaften charakterisiert und bewertet werden. Es wurden drei mögliche Reaktionstemperaturen, 72 °C, 50 °C und 30 °C unter Verwendung der vergleichbaren Azoinitiatoren V59, V65 und V70 (für alle: Halbwertszeit ~ 10 h bei den entsprechenden Temperaturen) untersucht. In Tabelle 4-19 und Tabelle 4-20 werden die Proben bezüglich ihrer Partikelgröße und ihrer Verteilung sowie ihres Umsatzes, der Glasübergangstemperatur und Mikrostruktur beschrieben.

Probe	Butadien	Hydrodynamischer	PdI	Umsatz	T_g
	[Gew%]	[nm]		[%]	[°C]
		Polymerisationstem	nperatur: 72 °C ; In	itiator V59	
A-72	76.70	134	0.01	96	-71
		Polymerisationstem	nperatur: 30 °C ; In	itiator V70	
C-30	71.30	90	0.19	56	-63
D-30	75.20	72	0.07	51	-58
		Polymerisationsten	nperatur: 50 °C; Ini	itiator V65	
F-50	77.10	114	0.10	91	-68
G-50	76.40	103	0.01	86	-67
H-50	76.20	101	0.03	86	-70
I-50	77.40	109	0.09	94	-68
J-50	77.60	106	0.04	83	-66

Tabelle 4-19 Charakteristika der SBR-Latizes, hergestellt bei 72 °, 30 ° und 50 °C mit den entsprechenden Azoinitiatoren: Partikelgröße, PdI und Umsatz.

Die Probe A-72 ergibt einen SBR-Latex mit sehr enger Größenverteilung bei einer gemessenen Partikelgröße von 134 nm. Aufgrund der hohen Polymerisationstemperatur kommt es trotz der Verwendung von 4.45 Gew.-% t-DM zu einem hohen Vernetzungsgrad und es resultiert eine schlechte Löslichkeit. Die Probe A-72 weist einen Umsatz von 96% auf. ¹H-NMR-Messungen der Probe ergeben einen Polybutadien-Gehalt von 92 mol%; das PB ist zu einem Fünftel aus 1,2-Einheiten aufgebaut. Im Vergleich zu dem Referenzlatex zeigt sich ein etwas höherer PB-Anteil, die Werte bezüglich der 1,2-Einheiten stimmen aber gut überein. Aufgrund der geringen Löslichkeit muss auf die genaue Bestimmung des PB-Anteils hinsichtlich der Mikrostruktur verzichtet werden. Wie bei dem Referenzlatex ergeben hier die DSC-Messungen nur eine einzelne Glasübergangstemperatur. Es kann somit davon ausgegangen werden. dass ein einheitliches Copolymer vorliegt. Die Glasübergangstemperatur liegt mit -71 °C etwa 12 °C niedriger als die des Industrie-Polymers, bedingt durch den höheren Anteil an PB im Copolymer ¹⁰⁶. Da allerdings die genaue Rezeptur des industriellen Referenzlatex nicht bekannt ist, lässt sich dieser Unterschied nur schwer erklären. Während die DSC-Messung Aussagen über die gebildeten liefert. Homogenität der Copolymere kann die Transmissionselektronenmikroskopie für die hergestellten Latizes helfen, die Morphologie der Polymerpartikel zu klären. Die Proben wurden für allylische Doppelbindungen selektiv mit OsO₄ kontrastiert. Die TEM-Aufnahmen der Ultradünnschnitte von Probe A-72 weisen, in Abbildung 4-22 für die Probe A-72 gezeigt, überwiegend homogen kontrastierte Partikel, Mikrodomänen der jeweiligen Homopolymere sind nicht zu erkennen. Teilweise weisen die Partikel eine graduelle Kontrastierung auf, diese deuten auf Bereiche mit höherem PB-Anteil im Copolymer hin. Aber zusammen mit dem einzelnen Glasübergangspunkt bestätigen diese Aufnahmen die Bildung eines überwiegend einheitlichen Copolymers in Miniemulsion.



Abbildung 4-22 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der SBR-Probe A-72, mit OsO₄ kontrastiert.

Betrachtet man die Resultate der Polymerisationen bei 50 °C mit V65, so liegen die erreichten Partikelgrößen für alle Proben sehr nahe an 100 nm und zeigen ebenfalls eine enge Verteilung, wie an den PdI-Werten in Tabelle 4-19 zu erkennen ist; alle PdI-Werte liegen unter 0.1. Ähnlich der Polymerisation bei 72 °C zeigen sich wiederum hohe Umsätze, diese liegen zwischen 83% für Probe J-50 und 94% für Probe I-50. DSC-Messungen ergeben hier für alle Proben einen einzigen T_g , die Glasübergangstemperaturen liegen zwischen -66 °C und -70 °C, der PB-Anteil im Copolymer liegt somit höher als im industriellen Copolymer. Die NMR-Messungen bestätigen einen niedrigeren Polystyrol-Anteil in den untersuchten Proben. Der PS-Anteil sinkt auf ca. 7-10 mol% im Vergleich zu 13 mol% in der Referenzprobe. Die Mikrostruktur der Proben F-50 bis J-50 ist in Bezug auf die 1,2-PB-Anteile einheitlich. Probe F-50 zeigt wie der Referenzlatex EOC-SBR einen 1,4-cis-Anteil von 22 mol% im Polybutadien; alle weiteren Proben weisen einen höheren 1,4-cis-Anteil zwischen 26 und 32 mol% auf. Der höhere 1,4-cis-Gehalt wird durch die höhere Polymerisationstemperatur bedingt und steigt auf Kosten des trans-Anteils. Der bei niedrigen Temperaturen hergestellte Referenzlatex weist im Vergleich zu den Proben G-50 bis J-50 einen trans-Anteil von 60% auf; das thermodynamisch stabilere 1,4-trans-Isomer wird bevorzugt bei niedrigen Temperaturen gebildet. Die 1,4-trans-Anteile der Proben G-50 und J-50 liegen zwischen 50 und 58 mol%.

Die Proben C-30 und D-30 wurden mit V70 bei 30 °C polymerisiert. DLS-Messungen der beiden Proben ergeben eine Partikelgröße von 90 bzw. 72 nm. Probe C-30 weist auch die breiteste Verteilung der Partikelgrößen mit einem PdI von 0.19 auf. Des Weiteren wird der Umsatz für beide Proben zu 56% (C-30) und 51% (D-30) bestimmt. Bei den höheren Polymerisationstemperaturen liegen die Umsätze der Proben A-72 und F-50-J-50 deutlich über 80%. Die Polymerisation bei 30 °C verläuft vermutlich langsamer, wodurch das Monomer in den Tröpfchen bei gleicher Polymerisationsdauer noch nicht umgesetzt ist. Die niedrigen Umsätze kommen vermutlich durch Abbruchreaktionen, bedingt durch die geringe Polymerisationsrate, zustande. Daher wird V70 als ungeeignet für die Copolymerisation in Miniemulsion befunden.

Die entstandenen Partikel zeigen jedoch einen einheitlichen Glasübergangsbereich; der T_g beider Proben (T_g (C-30) = -63 °C und T_g (D-30) = -58 °C) liegt jedoch höher als bei den bisher beschriebenen Proben, für Probe D-30 im Bereich des industriell hergestellten SBR-Latex was auf einen höheren Styrol-Anteil hindeutet. Die NMR-Messungen ergeben einen PB-Anteil im Copolymer von 85 bzw. 83 mol% und bestätigen die aus der Glasübergangstemperatur ermittelte Copolymerzusammensetzung. Die erhaltenen Werte für trans-Anteile im Polybutadien liegen bei 65 mol% für C-30 und bei 62 mol% für D-30; die Werte für Isomere 1,4-cis und 1,2 werden hier auf ca. 21 mol% bzw. 15 mol% erniedrigt (vgl. Tabelle 4-19 und Tabelle 4-20). Aufgrund der niedrigen Polymerisationstemperatur zeigen die NMR-Untersuchungen höhere 1,4-trans-Anteile auf als bei einer Polymerisation bei 50 °C (1,4-trans-Anteile zwischen 50 und 59 mol% und 1,2-Anteile zwischen 16 und 19 mol%). Das thermodynamisch stabilere 1,4-trans-Isomer wird bevorzugt bei dieser Temperatur gebildet.

Probe	Butadien	Transferreagenz <i>n</i> -DM bezogen auf Monomer	Copolymer- zusammensetzung PB-Anteil	Mikrostruktur des PB-Anteils					
	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]		[mol%]				
				PB-Anteil	1,2	1,4-trans	1,4-cis	_	
EOC- SBR	76.25 ^a	_ a	74	87	19	60	21		
		Polyr	nerisationstemperatu	r:72 °C; Initiato	or V59				
A-72	76.70	4.45	85	92	21	-	-		
		Polyn	nerisationstemperatu	r: 30 °C; Initiato	or V65				
C-30	71.30	0.00	79	85	14	65	21		
D-30	75.20	3.18	74	83	16	62	22		
		Polyn	nerisationstemperatu	r: 50 °C; Initiato	or V65				
F-50	77.10	3.67	84	91	19.	59	22		
G-50	76.40	3.41	82	91	18	50	32		
H-50	76.20	3.80	84	92	17	52	31		
I-50	77.40	2.28	82	90	16	58	26		
J-50	77.60	2.54	81	91	17	55	28		

Tabelle 4-20 Charakteristika der SBR-Latizes, hergestellt bei 72 °C, 30 °C und 50 °C mit den entsprechenden Azoinitiatoren: Copolymerzusammensetzung und Mikrostruktur des PB-Anteils.

^a Angabe aus dem Sicherheitsdatenblatt des Referenzlatex der Firma EOC, Belgien.

Die erhaltenen Polymerpartikel wurden hinsichtlich ihrer Morphologie ebenfalls am TEM untersucht, die nachstehenden Aufnahmen in Abbildung 4-23 zeigen im Gegensatz zu den bisher gezeigten TEM-Aufnahmen eine unregelmäßige Kontrastierung. Die helleren Anteile in den Partikeln sind den Copolymerbereichen mit hohen PS-Anteilen zuzuschreiben, da durch das Osmiumtetroxid die aromatischen Doppelbindungen nicht kontrastiert werden. Der einzelne Glasübergangspunkt der jeweiligen Probe zeigt die Bildung eines Copolymers an, aber es könnten sich Copolymerbereiche innerhalb der Partikel mit niedrigeren PB-Anteilen gebildet haben, die über die DSC-Messungen nicht detektiert werden konnten. Im Gegensatz zu anderen Proben wurde die Probe D-30 erst nach mehreren Monaten für die mikroskopischen Untersuchungen präpariert. die im Copolymer vorhandenen Doppelbindungen können bereits abreagiert haben. Allerdings sollte sich somit bei einem einheitlichen Copolymer eine zweiphasige Morphologie ausbilden.



- 102 -

Abbildung 4-23 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der SBR-Probe A C-30 und B D-30, mit OsO₄ kontrastiert.

4.2.2.6 Synthese von SBR-Latizes mit Kaliumoleat

Im Folgenden wird eine Reihe von Proben vorgestellt, die mit Kaliumoleat stabilisiert wurden. In der industriellen Emulsionspolymerisation ist dieses Tensid häufig zu finden. Ebenso wie bei den Polybutadien-Latizes wurde *n*-DM als Kettenüberträger verwendet, um die Löslichkeit der Proben zu gewährleisten. Es wurde in einem NaHCO₃-gepufferten System gearbeitet, um die Stabilisierung durch das K-Oleat zu gewährleisten. Die Synthese der Proben erfolgte mit V65 bei einer Polymerisationstemperatur von 50 °C.

Das Erzielen von hohen Umsätzen bei verhältnismäßig kurzer Polymerisationsdauer und gleichzeitig hohen Feststoffgehalten ist wichtig, um dieses Verfahren zu einem potentiellen Kandidaten für die industrielle Anwendung zu machen. Häufig werden Feststoffgehalte in dieser Größenordnung (>50%) nur erreicht, wenn zwei Polymerdispersionen unterschiedlicher Partikelgröße vermischt werden. Das Mischen von Polymerlatizes unterschiedlicher Partikelgröße dient außerdem dem Senken der Viskosität. In der vorgestellten Reihe wird zunächst die Verwendung von Kaliumoleat als Tensid vorgestellt (Probe K-50 und L-50); die schrittweise Steigerung des Feststoffgehalts auf theoretisch 70% wird anhand der Proben M-50 bis Q-50 gezeigt (vgl. Tabelle 4-21).

Die Verwendung von Kaliumoleat bei diesen Proben führt zu monodispersen Systemen mit Partikelgrößen von 75 bis 130 nm und niedrigen PdI-Werten, meist kleiner als 0.1. DLS-
Messungen ergeben für die Probe K-50 120 nm und für L-50 94 nm und zeigen Ergebnisse, die vergleichbar zu den SDS-stabilisierten Proben sind. Eine Steigerung des Feststoffgehalts zeigt keine Auswirkung auf die resultierenden Partikelgrößen, die PdI-Werte (> 0.1) der Proben O-50 und P-50 weisen auf eine breitere Größenverteilung hin.

Für alle Proben der Reihe können hohe Umsätze von deutlich über 70% erzielt werden. Der Tensidwechsel führt zu keinen Veränderungen in Bezug auf die Umsätze der Polymerisation, die Proben K-50 und L50 zeigen Umsätze von 81 bzw. 74%. Besonders interessant sind hohe Umsätze für die Proben mit höheren Feststoffgehalten, die Proben M50 bis O-50 mit theoretischen Feststoffgehalten von ca. 50% bei vollem Umsatz, erreichen Umsätze von 77 bis 85%. Die erzielten Feststoffgehalte liegen somit bei 38 bis 46%. Bei den Latizes P-50 und Q-50 mit ca. 70% theoretischem Feststoffgehalt werden Feststoffgehalte von über 50% erreicht. Nach der Miniemulsionspolymerisation erreichten beide Latizes einen Feststoffgehalt von ca. 61% (vgl. Tabelle 4-21).

Probe	Butadien	Theoretischer Feststoffgehalt	Hydrodynamischer Durchmesser	PdI	T_g	Umsatz
	[Gew%]	[%]	[nm]		[°C]	[%]
K-50	77.2	37	120	0.03	-63	81
L-50	75.9	36	94	0.05	-61	74
		SBR-Latize	s: Steigerung des Fests	toffgehalts		
M-50	75.9	49	75	0.08	-63	77
N-50	77.0	54	114	0.08	-64	85
O-50	77.3	51	118	0.23	-62	78
		SBR-Latiz	es mit Feststoffgehalt ü	iber 50 %		
P-50	75.0	70	92	0.18	-67	86
Q-50	75.0	71	131	0.04	-67	87

Tabelle 4-21 Charakteristika der SBR-Latizes K-50 bis Q-50, hergestellt bei 50°C mit Kaliumoleat und *n*-DM: Partikelgröße, PdI und Umsatz.

Bei hohen Feststoffgehalten zeigen Polymerdispersionen, die eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweisen, sehr hohe Viskositäten. Für Anwendungen zum Beispiel in der Papier- oder Teppichindustrie, bei denen neben einem hohen Feststoffgehalt auch gezielt bestimmte Partikelgrößen oder niedrige Tensidmengen, hier unter 2.5 Gew.-% im System, gewünscht sind, würden sich diese SBR-Latizes ebenfalls eignen.

Die Copolymerzusammensetzung und Partikelmorphologie für diese Proben, gezeigt in Tabelle 4-22 bzw. in Abbildung 4-24, weisen keine signifikanten Änderungen zur SDS-stabilisierten Probenreihe F-50 bis J-50 auf.



Abbildung 4-24 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der SBR-Proben K-50 (A und B), sowie N-50 (C und D) mit einem Feststoffgehalt von 46% sowie die Probe P-50 (E und F) mit einem Feststoffgehalt von 60% in unterschiedlicher Auflösung, mit OsO₄ kontrastiert.

Wie in Tabelle 4-21 gezeigt, finden sich auch hier nur einzelne abgegrenzte Glasübergangstemperaturen im Bereich zwischen -60 und -68 °C. Aus der jeweiligen Glasübergangstemperatur wurde die Copolymerzusammensetzung berechnet, diese weist besonders für die Proben K-50 bis O-50 nur geringe Abweichungen (76-79 Gew.-%) von der eingesetzten Butadienmenge (76-77 Gew.-%) auf. Die erhaltenen Werte für die Zusammensetzung der SBR-Proben P-50 und Q-50 zeigen im Vergleich zur Einwaage einen höheren PB-Anteil im Copolymer von etwa 82 Gew.-%. Die kleineren Schwankungen können sich aus unterschiedlichen Umsätzen oder Schwankungen im vernetzten Polymeranteil ergeben.

Probe	Butadien	Transferreagenz <i>n</i> -DM bezogen auf Monomer	Copolymer- zusammensetzung PB-Anteil	М	ikrostruktı	ur des PB-Anteil	ls	
	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]		[1	nol%]		
				PB gesamt	1,2	1,4-trans	1,4-cis	
K-50	77.2	3.72	78	94	19	51	30	
L-50	75.9	3.91	76	92	23	55	22	
	SBR-Latizes: Steigerung des Feststoffgehalts							
M-50	75.9	3.90	77	94	20	54	26	
N-50	77.0	3.70	79	91	21	57	22	
O-50	77.3	3.64	77	90	20	57	23	
	SBR-Latizes mit Feststoffgehalt über 50 %							
P-50	75.0	3.85	81	93	17	56	28	
Q-50	75.0	3.85	82	94	20	56	24	

Tabelle 4-22 Charakteristika der SBR-Latizes, hergestellt bei 50 °C mit Kaliumoleat und n-DM: Copolymerzusammensetzung und Mikrostruktur des PB-Anteils.

Damit zeigen der Tensidwechsel und die Erhöhung des Feststoffgehaltes keinen signifikanten Einfluss auf die Bildung eines homogenen Copolymers. Auch die TEM-Aufnahmen zeigen keinen Hinweis auf eine Strukturierung bzw. Phasenseparation in den Copolymerpartikeln. Die Mikrostruktur des PB-Anteils weist ebenso wie die SDS-stabilisierten Proben eine konstante Zusammensetzung auf, das Polybutadien besteht im Mittel aus ca. 20 mol% 1,2-Einheiten, ca. 55 mol% 1,4-trans- und 25 mol% 1,4-cis-Einheiten.

4.2.2.6.1 SBR-Latizes mit Kaliumoleat als Tensid und *t*-DM als Kettenüberträger

Abschließend wurden der Einfluss des Kettenüberträgers t-DM auf das Molekulargewicht und sowie der dessen Polydispersität Anteil an vernetztem Copolymer und die Copolymerzusammensetzung untersucht. Wie auch bei der Synthese von Polybutadienindustriell Latizes wurde das verwendete Mercaptan eingesetzt. Für die Emulsionspolymerisation von SBR wird beim Einsatz von geringeren t-DM-Mengen im Vergleich zu n-DM eine höhere Löslichkeit des Polymeren festgestellt ¹⁴⁷. Der Mercaptangehalt wurde zwischen 0.55 und 5.5 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, variiert. Tabelle 4-23 zeigt die erhaltenen Messergebnisse der DLS- und DSC-Messungen und der daraus berechneten Copolymerzusammensetzungen, sowie der Umsatzbestimmungen. Die Synthesen ergeben hinsichtlich ihrer Partikelgröße monodisperse SBR-Latizes. Die Partikelgrößen liegen zwischen 108 nm und 119 nm, der hydrodynamische Durchmesser der Proben W -50 und U -50 liegt im Vergleich dazu bei 168 nm bzw. 160 nm und weist größere PdI-Werte auf (ca. 0.2).

Wie schon bei den PB-Latizes beobachtet, führt die Verwendung von Mercaptanen zu einer leichten Reduktion des Umsatzes, von über 80% für Probe R-50 auf 73% bei Probe W-50. Dies ist auch in der Literatur beschrieben ^{138, 146}. Ferner ergeben die DSC-Messungen für alle Proben eine einzelne Glasübergangstemperatur, hier kann ein Absinken des T_{gs} von -60 auf -68 °C mit zunehmender Mercaptanmenge beobachtet werden, dies ist durch den entsprechenden PB-Anteil bedingt (vgl. Tabelle 4-23). Probe W-50 weist mit -68 °C die niedrigste Glasübergangstemperatur und den größten PB-Anteil im Copolymer auf.

Die Wirkung des Kettenüberträgers wird bei der Betrachtung des unvernetzten Polymeranteils und den Molmassen deutlich, die Ergebnisse sind in Tabelle 4-24 gezeigt. Hier kann man davon ausgehen, dass bei den Proben R-50 und S-50 der größte Teil des Polymers in Lösung ging, der Gelanteil dieser Proben beträgt noch rund 20%. Steigt der Mercaptangehalt, so verringert sich der Gelanteil bis auf 7% bei 5.47 Gew.-% *t*-DM und gilt somit als vollständig löslich.

Probe	Butadien	Transferreagenz	Hydrodynamischer	PdI	T_g	Umsatz	Copolymer-
		t-DM bezogen	Durchmesser				zusammensetzung
		auf Monomer					PB-Anteil
	[Gew%]	[Gew%]	[nm]		[°C]	[%]	[Gew%]
R-50	76.1	0.55	109	0.23	-59	82	75
S-50	76.4	1.07	119	0.05	-60	81	76
T-50	76.2	2.02	108	0.02	-63	79	78
W-50	76.6	2.97	168	0.21	-68	73	83
V-50	76.1	3.88	110	0.04	-65	76	79
U-50	76.6	5.47	160	0.28	-62	73	79

Tabelle 4-23 Charakteristika der SBR-Latizes, polymerisiert bei 50 °C mit *t*-DM: Partikelgröße, PdI, Copolymerzusammensetzung und Umsatz.

Abbildung 4-25 zeigt die Entwicklung der Molmasse in Abhängigkeit von dem eingesetzten Mercaptangehalt.



Abbildung 4-25 A Unvernetzter Anteil im Copolymer und B Molekulargewicht M_w (gefüllt) und M_n (ungefüllt) in Abhängigkeit vom *t*-DM-Gehalt.

Betrachtet man die erhaltenen Molmassen der Copolymeren, so zeigt sich für die Proben R-50 und S-50 mit 0.55 und 1 Gew.-% *t*-DM ein sehr niedriges Molekulargewicht. Zwischen 2 und 4 Gew.-% *t*-DM -Gehalt steigt M_w auf über 1 300 000 g·mol⁻¹ stark an; das Zahlenmittlere M_n zeigt nur einen geringen Anstieg im Vergleich zu den Proben R-50 und S-50. Probe U-50 zeigt wiederum einen deutlichen Abfall für M_w und M_n auf ca. 314 000 und 3300 g·mol⁻¹ (vgl. Tabelle 4-24).

Probe	Butadien	Transferreagenz t-DM bezogen auf Monomer	Unvernetzter Anteil	Molr	nasse	Polydispersität M _w /M _n
	[Gew%]	[Gew%]	[%o] -		M_n	-
R-50	76.1	0.55	80	1.57E+05	2.08E+04	8
S-50	76.4	1.07	80	2.01E+05	2.09E+04	10
T-50	76.2	2.02	84	7.71E+05	2.64E+04	29
W-50	76.6	2.97	84	5.34E+05	2.43E+04	22
V-50	76.1	3.88	86	1.37E+06	2.53E+04	54
U-50	76.6	5.47	93	3.14E+05	3.31E+03	95

Tabelle 4-24 Charakteristika der SBR-Latizes, polymerisiert bei 50°C mit *t*-DM: Vernetzungsanteil und Molmassen und Polydispersität.

Dieser Anstieg der Molmasse ist gegenläufig zu der Entwicklung bei PB-Latizes mit steigendem *t*-DM-Gehalt. Die Polydispersität der Molmasse nimmt mit steigendem Mercaptangehalt rapide zu; für 0.55 Gew.-% erhält man $M_w/M_n = 8$ und dieses Verhältnis steigt bis auf Polydispersitätswerte von 95 für 5.47 Gew.-%. Die Proben zeigen damit eine sehr große Uneinheitlichkeit. Der Referenzlatex EOC-SBR weist im Vergleich dazu ein M_w/M_n -Verhältnis von 8 auf (M_w =1 024 000 g·mol⁻¹ und M_n =128 600 g·mol⁻¹) und liegt im typischen Bereich für technische Polymerisationen ¹⁵⁸.

Die Homogenität der Morphologie der Polymerpartikel wurde auch hier mit Hilfe der TEM-Aufnahmen der Proben überprüft. Die Partikel der Probe T-50 erschienen einheitlich kontrastiert (vgl. Abbildung 4-26). Die Verringerung der Glastemperatur und die veränderte Molmassenverteilung hatten keinen Einfluss auf die Morphologie der Copolymerpartikel.



Abbildung 4-26 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der SBR-Proben T-50 (2 Gew.-% *t*-DM polymerisiert bei 50 °C) in A und B in unterschiedlicher Vergrößerung, mit OsO₄ kontrastiert.

4.2.3 Upscaling-Experimente

Um die Anwendbarkeit für einen industriellen Prozess zu prüfen, wurden abschließend Upscaling-Experimente durchgeführt. Hierfür wurden Proben mit einem Gesamtgewicht von etwa 3 kg mit einem theoretischen Feststoffgehalt von ca. 30% hergestellt. Hier werden zwei Proben vorgestellt, für die erste Probe 2-50 wird *n*-DM als Transferreagenz verwendet und in Probe 3-50 durch das *t*-DM ersetzt.

Hierzu wurde das Vorgehen zur Herstellung der zu polymerisierenden Miniemulsion wie folgt modifiziert: Die Styrol-Miniemulsion wurde wie unter 7.3.3 beschrieben über einen Hochdruckhomogenisator hergestellt, da die Miniemulgierung mittels Ultraschall für große Probenmengen nicht geeignet ist. Die "fertige" Miniemulsion mit Hexadecan, Transferreagenz und hydrophobem Initiator V65 wurde in den Batch-Versuchsreaktor überführt. Die berechnete Menge Butadien wurde in den Reaktor eingeleitet. Die weitere Homogenisierung des Systems erfolgt über starkes Rühren und ermöglichte so die Diffusion des Monomers in die Miniemulsionströpfchen. Anschließend wurde die Polymerisation unter Rühren bei 50 °C durchgeführt, durch die Verwendung von V65 wurde die Polymerisation in die tensidstabilisierten Miniemulsionströpfchen gedrängt; nach 12 h wurde die Polymerisation abgebrochen.

Beide Latizes ergeben bei ihrer Charakterisierung vergleichbare Ergebnisse wie die Proben im Labormaßstab (Partikelgrößen ~100-120 nm), hier erhält man monodisperse Systeme mit einer Partikelgröße von 119 nm (PdI 0.05) für Probe 2-50 mit n-DM und 108 nm (PdI 0.02) für Probe 3-50 mit t-DM. Beide Systeme erreichen hohe Umsätze (>75%), wobei SBR-Latex 3-50 mit 90% den höheren Umsatz erreicht. Die Transferreagenzien zeigen den erwarteten Einfluss auf den Vernetzungsgrad der Copolymerpartikel. Der Latex 2-50 mit n-DM weist einen Gelanteil von 28% auf, dahingegen zeigt Probe 3-50 einen Gelanteil von nur 6% trotz des hohen Umsatzes. Wie im Labormaßstab gezeigt, führt das t-DM nicht nur zu einer geringeren Vernetzung als die Verwendung gleicher Mengen *n*-DM, sondern auch zu höheren Molekulargewichten. So zeigen die GPC-Untersuchungen für Probe 3-50 440 000 g·mol⁻¹ und nur 120 000 g·mol⁻¹ für Probe 2-50. Die Untersuchung der Mikrostruktur ergibt ähnliche Werte wie für die Proben C-30 und D-30, die mit V70 bei 30 °C polymerisiert wurden, bzw. dem bei 5 °C hergestellten Kaltpolymerisat EOC-SBR. Der PB-Anteil im Copolymer setzt sich aus ca. 19 mol% 1,2-Einheiten, 57 mol% 1,4-trans- und 24 mol% 1,4-cis-Einheiten zusammen. Sie zeigen einen etwas niedrigeren PB-Anteil im Copolymer als vergleichbare Proben, die mit V65 als Initiator bei 50 °C im Labormaßstab (K-50 bis O-50 sowie T-50 und W-50) polymerisiert wurden. Dies wird durch die jeweiligen Glasübergangstemperaturen der Proben (T_g (2-50) = -58°C und T_g (3-50) = -59 °C) bestätigt, die Glasübergangstemperatur des Referenzlatex liegt bei -59 °C. Trotz der Diffusion des Butadiens in die "fertige" Styrol-Miniemulsion vor Beginn der Polymerisation können in den TEM-Aufnahmen weder Homopolymerpartikel aus PS noch PB, wie auch durch die Detektion einzelner Glasübergangstemperaturen erwartet, detektiert werden. Es sind homogen kontrastierte Copolymerpartikel zu sehen. Dies wird in Abbildung 4-27 exemplarisch für SBR-Latex 2-50 gezeigt.



Abbildung 4-27 TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten der SBR-Proben 2-50 in A und B in unterschiedlicher Auflösung, mit OsO_4 kontrastiert.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adaption des Miniemulsionsverfahrens zur radikalischen Polymerisation zweier wichtiger Vertreter der Diene, dem Isopren und dem Butadien und zur radikalische Copolymerisation dieser mit Styrol aufgezeigt

Die Anpassung des Miniemulsionsverfahrens zur radikalischen Polymerisation des Isoprens wurde hier gezeigt. Zur Herstellung der Isopren-Miniemulsion wurde aufgrund des niedrigen Siedepunkts des Monomers die Scherung der Proben mit Hilfe eines Becherresonators im geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt. Die anschließende radikalische Polymerisation resultierte in stabilen Polyisoprendispersionen. Die hergestellten Polyisopren-Latizes sind alle stabil und weisen eine monodisperse Partikelgrößenverteilung auf; die Partikelgröße kann in einem Größenbereich von ca. 100 bis 200 nm variiert werden.

Die Verwendung unterschiedlicher Initiatoren und ihr Einfluss auf die resultierenden Polymercharakteristika wurden untersucht. Sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Initiatoren können in der Miniemulsionspolymerisation von Isopren verwendet werden. Die Polymerisation von Isopren erzielt mit dem wasserlöslichen Initiator KPS und den öllöslichen Azoinitiatoren V59 und V65 hohe Umsätze bei einer vertretbaren Reaktionsdauer (14 h). Die Polymerisationen wurden bei 72 °C (KPS und V59) bzw. bei 50 °C (V65) durchgeführt. Die Polymerisation in Miniemulsion ist prinzipiell aber auch bei niedrigeren Temperaturen möglich, hierzu können die Redoxinitiatoren Vitamin C/Wasserstoffperoxid (50 °C), Kaliumdisulfit/Kaliumperoxodisulfat (RT) und *tert*-Butylhydroperoxid/Tetraethylenpentamin (RT) verwendet werden. Diese führen jedoch bei gleicher Reaktionsdauer ebenso wie der öllösliche Azoinitiator V70 (30 °C) zu Umsätzen unter 50%.

Die Polymerisationstemperaturen zeigen kaum Einfluss auf die Mikrostruktur der resultierenden Polyisopren-Nanopartikel, die Mikrostruktur weist aber eine leichte Tendenz zur erhöhten 1,4-cis-Verknüpfungen bei steigender Polymerisationstemperatur auf. Dies folgt dem Trend, der auch für Emulsionspolymerisationen vielfach beschrieben ist ¹³². Des Weiteren ändert sich die Mikrostruktur im Verlauf der Polymerisation in den V59 und KPS initiierten Systeme nicht signifikant.

Im Vergleich von aus der dispergierten Phase mit V59 und aus der Wasserphase mit KPS initiierten Systeme erreichen die Polymerisationen bei der Verwendung des öllöslichen

Initiators höhere Umsätze. In diesem System kommt es durch die direkte Initiierung im Miniemulsionströpfchen vermutlich zu weniger Abbruchreaktionen, die bei der Übertragung der Radikale auf das Isopren in der wässrigen Phase eher möglich sind. Die Verwendung von *tert*-Dodecylmercaptan in der Miniemulsion führt zu einer signifikanten Reduktion des Molekulargewichts und der Polydispersität des Polyisoprens. Jedoch geht mit hohen Mercaptangehalten eine Umsatzreduktion einher.

Neben der radikalische Homopolymerisation ist auch die radikalische Copolymerisation von Isopren mit Styrol in Miniemulsion möglich. Die Copolymerisation in Miniemulsion lässt sich auf alle Monomerverhältnisse anwenden. Alle gezeigten Poly(isopren-co-styrol)-Latizes (10 bis 90 Gew.-% Isopren) weisen eine enge Partikelgrößenverteilung auf und die Umsätze nach einer Reaktionsdauer von 14 h liegen meist deutlich über 70%. Die Copolymerpartikel alle charakteristische zeigen eine für ihre Zusammensetzung einzelne Glasübergangstemperatur, diese lässt sich über eine Näherungsgleichung aus den Gewichtsanteilen der Monomere und den Glastemperaturen der Homopolymere beschreiben. Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Bildung einer homogenen Partikelstruktur der Copolymerpartikel.

Über die Miniemulsionstechnik ist eine direkte Herstellung fluoreszenzmarkierter Polyisopren-Nanopartikel und Copolymerpartikel möglich. Als Fluoreszenzfarbstoff wurde das N-(2,6-isopropylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid (PMI) verwendet. Die Zellaufnahme der fluoreszenten Polyisopren-Nanopartikel in HeLa- und Jurkat-Zellen wurde gezeigt. Die PI-Nanopartikel zeigen eine effiziente Zellaufnahme und eignen sich somit für die biomedizinische Anwendung der Zellmarkierung ohne die Verwendung eines Hilfsmittels wie des Transfektionsagens Poly-L-Lysin. Im Vergleich mit anderen synthetischen Polymernanopartikeln zeigt sich eine schnellere und effiziente Zellaufnahme für beide Zelllinien. Dies wird hier auf die natürliche terpenoide Grundstruktur des Polymers zurückgeführt. Untersuchungen der Zellaufnahme der fluoreszenten PI-co-PS-Nanopartikel zeigen, dass die Zellaufnahme gezielt über den Isoprengehalt im Copolymer gesteuert werden kann. Dies bestätigt die Wichtigkeit der terpenoiden Grundstruktur des eingesetzten Polymers für die Zellaufnahme.

In dieser Arbeit wird die Miniemulsionspolymerisation als neues Verfahren zur Polymerisation eines gasförmigen Monomers (Butadien) und zur Copolymerisation mit Styrol vorgestellt.

Bisher wurde die Miniemulsionspolymerisation nur für Monomere bzw. Comonomersysteme verwendet, die unter Standardbedingungen im flüssigen Zustand vorliegen. Die Miniemulsionstechnik wird hier an die neuen Voraussetzungen angepasst, um unter Druck verflüssigte Heterophasensysteme zunächst in eine Miniemulsion zu überführen und anschließend zu polymerisieren. Es zeigt sich, dass, sobald das Butadien unter Druck verflüssigt wird, die Miniemulgierung mittels Ultraschall in einem Becherresonator durchgeführt werden konnte. Alle hier vorgestellten PB-Latizes zeigen eine monodisperse Partikelgrößenverteilung und sind über mehrere Monate stabil. Die Untersuchungen hinsichtlich der Mikrostruktur zeigten deutlich die gleich bleibende Zusammensetzung der Polybutadienisomere. Der Einsatz von Mercaptane *n*-DM und *t*-DM veränderte im Hinblick auf die Mikrostruktur die resultierenden PB-Latizes nicht signifikant. Die Verwendung von Mercaptanen ermöglichte die Regulation des Gelanteils und die Steuerung des

Für die Copolymerisation mit einem hydrophoben Monomer wurde aufgrund seiner industriellen Bedeutung das Styrol ausgewählt. Die Miniemulsionscopolymerisation von Butadien mit Styrol wurde hier für das großtechnisch wichtigste Gewichtsverhältnis von 75:25 gezeigt. Die synthetisierten SBR-Latizes zeigten alle ein milchig weißes Erscheinungsbild und weisen für beide verwendeten Tensidsysteme monodisperse Partikelgrößenverteilungen auf. Auch die Copolymerdispersionen zeigten eine Langzeitstabilität von mehreren Monaten, es bildete sich kein Koagulat.

Molekulargewichts des resultierenden Polymers.

Obwohl es, wenn man die Copolymerisationsparameter für ähnliche Systeme betrachtet, möglicherweise zu einer Homopolymerbildung bei hohem Umsatz durch eine an Butadien verarmende Monomermischung kommen könnte, zeigten die Proben bei TEM-Untersuchungen durchweg homogene Copolymerpartikel. Die Zusammensetzung hinsichtlich des PS-Anteils des gewünschten SBR-Latex lässt sich durch die vorgegebene Monomermischung einstellen.

Bei der Variation der Polymerisationstemperatur kam es bei hoher Temperatur zu einer leichten Erhöhung der 1,4-trans-Anteile in der PB-Zusammensetzung. Auch hier wurden in Bezug auf die Mikrostruktur des Copolymers keine signifikanten Veränderungen bei Verwendung der beschriebenen Mercaptane gefunden. Die Verwendung des Transferreagenz *n*-DM führte aber zu einer Reduktion der Vernetzung im Polymer; *t*-DM erwies sich als effizienter in der Reduktion des Gelanteils bei hohen Umsätzen.

Die Übertragung vom Labormaßstab auf einen industriellen Versuchsreaktor verläuft ohne signifikante Veränderung der untersuchten Copolymercharakteristika der SBR-Latizes im Vergleich zu entsprechenden Laboransätzen bezüglich der resultierenden Partikelgrößen, Umsätze, Gelanteilen und Molmassen. Die experimentell bestimmte Copolymerzusammensetzung und Mikrostruktur liegt nahe beiden Werten, die für das industrielle Kaltpolymerisat EOC-SBR erhalten wurden.

Die Miniemulsionspolymerisationstechnik eignet sich somit zur radikalischen Copolymerisation von Butadien mit Styrol bei hohen Temperaturen (50 °C). Die so hergestellten SBR-Latizes weisen ähnliche kolloid- und polymerchemische Charakteristika auf wie SBR-Latizes, die in Emulsion bei 5 °C polymerisiert wurden. Der Vorteil einer hohen Polymerisationstemperatur liegt im industriellen Maßstab bei der einfacheren und günstigeren Kühlung der Polymerisationsreaktoren. Des Weiteren bietet die Miniemulsionspolymerisation den Vorteil geringer Tensidmengen (<2.5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtsystem), um Partikelgrößen von ca. 100 nm zu erhalten.

6 Conclusion

The adaptation of the miniemulsion technique to the requirements of radical polymerization of volatile or gaseous diene monomers, like isoprene or butadiene, and the copolymerization of the same was the major objective of the presented work.

The use of a cup resonator facilitates the shearing by ultrasonication of a closed reaction system; therefore miniemulsion procedure is readily applicable for the radical polymerization of isoprene. All polyisoprene latexes show a monomodal size distribution and show a long term stability of at least 6 months; the particle size can easily be varied in a range between approximately 100 nm to 200 nm. The use and influence of different initiator systems on the resulting polymer particles were part of the objective for the polymerization of isoprene via miniemulsion technique. Either water soluble or oil soluble initiators can be applied to polymerize isoprene miniemulsions; the use of oil soluble azoinitiator V59 leads to higher conversion compared to water soluble potassium persulfate at 72 °C in a passable time frame (14 h). The polymerization of isoprene initiated by V65 at 50 °C also results in high conversions. The polymerization in miniemulsion at low temperatures can be utilized by redox initiator systems like ascorbic acid/ hydrogen peroxide at 50 °C and potassium disulfite/potassium persulfate or tert-butyl hydroperoxide/tetraethylenpentamine at room temperature leading to considerably lower conversions compared to aforementioned systems. Since azoinitiators showed higher conversions compared to water soluble systems, azoinitiator V70 was employed in miniemulsion polymerisation leading to conversion of less than 50%.

Considering the variation of polymerization temperatures the resulting microstructure of polyisoprene nanoparticles is quite stable consisting of 90 mol% of 1,4-units and each 5 mol% of 1,2- and 3,4-units. However a slight tendency of favouring 1,4-cis-composition with increasing polymerization temperature was found. This compositional change is also described for the emulsion polymerization of isoprene. No significant compositional deviations were found comparing polyisoprene latexes during the operation of polymerization initiated with either V59 or potassium persulfate.

Since systems initiated directly from miniemulsion droplets achieve higher conversions compared to systems where radical formation occurs in water phase, it is assumed that less termination reactions take place, during the radical transfer to the monomer. Using a transfer agent like *tert*-dodecyl mercaptane allows a significant reduction of the molecular weight and

the polydispersity of the resulting polyisoprene. In this case an increase of mercaptane leads to a reduction of conversion.

In addition to homopolymerization of isoprene the miniemulsion technique facilitates the copolymerization of isoprene and styrene. This is possible for all molar ratios. All poly(isoprene-*co*-styrene) latexes show a monomodal particle size distribution and lead mostly to high conversions above 70% after 14 h of polymerization. Indicated by a single glass transition temperature which is characteristic for the respective copolymer composition, the formation of copolymer particles can be verified. The resulting glass transition temperature can be approximately calculated, using the weight ratios of monomers and the glass transition temperature of the respective homopolymers. A homogeneous particle structure was validated by transmission electron microscopy.

Miniemulsion polymerization is a powerful technique to label or load polymeric nanoparticles with fluorescent dye or bioactive compounds. The cell uptake of fluorescent polyisoprene (PI) nanoparticles was investigated. All nanoparticles are internalized by different adherent or suspension cell lines (HeLa and Jurkat) and can therefore provide efficient marker particles. These particles may be used without application of transfection agents like poly-L-lysine. Compared to other synthetic particles, the uptake is very fast, which is probably due to a good interaction of the terpene structure of the polymer particles and the cell membrane. The internalized particles are localized in endosomes distributed throughout the cytoplasm. The uptake rates can be controlled by the amount of polyisoprene in poly(isoprene-co-styrene) (PI-co-PS) particles. The uptake of both homopolymer and copolymer particles is independent of the amount of negative charges on the particle surfaces (present due to anionic surfactant used in synthesis). As polyisoprene nanoparticles are internalized by different cell lines relevant to biomedical research, they can be used to label these cells efficiently if a marker like PMI is incorporated in the particles; polyisoprene is not or hardly biodegradable, the particles should be suited for long-term applications.

So far the miniemulsion approach was solely employed to systems which are in the liquid state under standard conditions. In this study the miniemulsion approach was modified for the purpose of polymerizing gaseous monomer which is liquefied under pressure. The miniemulsion technique can readily be applied once butadiene is liquefied under pressure, using a cup resonator to attain a miniemulsion by sonication. Miniemulsion polymerization was carried out, employing two different polymerization temperatures: namely 72 °C and 50

°C. Respectively, the reactions were initiated by V59 and V65. In further investigations the influence of mercaptanes on the molecular weight and conversion was studied. All shown PB dispersions result in monomodal particle size distributions and show long-term stability over several weeks. The microstructure of the dried latex samples was analyzed via NMR experiments. A stable composition of the polybutadiene's structural isomers is obtained over the range of the aforementioned polymerization temperatures.

Transfer agents like the used mercaptanes can be readily applied to tune the molecular weight and distribution while leaving the microstructure unchanged. However, the use of mercaptanes leads to a slight reduction of the overall conversion.

Since the copolymerization of butadiene and styrene leads to one of the industrially most interesting high butadiene SB rubbers, the miniemulsion procedure was applied to this system. The aspired weight ratio of butadiene to styrene of 75:25 was achieved in the miniemulsion copolymerization. The miniemulsion systems were stabilized with either SDS which is a model system for anionic surfactants or potassium oleate which is of common use in industrial emulsion polymerization. All presented SBR latexes show monomodal particle size distributions for both surfactant systems used in these investigations. The obtained SBR samples show a long-term stability over several months. DSC measurements and transmission electron microscopy were used to clarify the formation of a copolymer and the respective copolymer particle morphology. A single glass transition temperature, typical to all copolymers, was found for all copolymer samples. These results were verified by a homogeneous particle morphology found by TEM.

Further investigations considered the influence of polymerization temperature and the use of mercaptanes as transfer agents. No microstructural changes in the copolymer samples occur when transfer agents are applied to regulate the molecular weight and the degree of crosslinking which is responsible for the gel content. Variation of the polymerization temperatures lead to a slight increase of 1,4-trans units in the polybutadiene fraction of the copolymer.

The described miniemulsion copolymerization procedure of the industrially highly relevant SBR system is, in contrast to industrial emulsion polymerization procedures ("cold" and "hot" rubber), fairly tolerant to variations of the synthesis parameters, especially to temperature, considering the microstructural characteristics of the resulting copolymer.

7 Experimentelles

Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt. Marie Curie, frz.-pol. Chemikerin und Physikerin, 1867-1934

In diesem Kapitel werden die Synthesen der vorgestellten Polydien-Nanopartikel beschrieben. Es handelt sich dabei um die Polydien-Homopolymerpartikel. Die Modifikation der Polymerpartikel mit dem hydrophoben Comonomer Styrol wird ebenfalls beschrieben.

7.1 Polyisopren und Poly(isopren-co-styrol)

Isopren und Styrol (beide Sigma Aldrich, 99%) wurden unter Vakuum destilliert und bis zur Verwendung bei -18 bzw. 5 °C gelagert. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet, N-(2,6-isopropylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid (PMI) (BASF), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59) (Wako Chemicals), Kaliumperoxodisulfat (KPS) (Sigma-Aldrich, 99%), Hexadecan (HD) (Sigma Aldrich, 99%), n-Dodecylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan (n-DM und t-DM) (beide: Sigma Aldrich, 99%), Vitamin C (Vit C) (99.7%, Merck), Wasserstoffperoxid (H₂O₂) (30%, VWR), Kaliumdisulfit (KDS) (96%, Riedel-de Häen) und tert-Butylhydroperoxid (t-BHP) (70%, Merck), Tetraethylenpentamin (TEPA) (Sigma Aldrich). Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) (Sigma Aldrich, 98%). Cetylpyridiniumchlorid (CP-Cl) (Sigma Aldrich, 98%) und Hexadecyltrimethylammonium-4-toluolsulfonat (CTMAT-Sulfonat) (Merck-Schuchhardt, >99%) wurden als kationische Tenside und Natriumdodecylsulfat (SDS) (Alfa Aesar, 99%) als anionisches Tensid eingesetzt. Für alle Experimente wurde demineralisiertes Wasser verwendet.

7.1.1 Isopren-Miniemulsionspolymerisation

Für das Standardrezept besteht die dispergierte Phase aus 1.25 g Isopren und 125 mg Hexadecan, die kontinuierliche Phase besteht aus einer wässrigen 0.4 Gew.-% SDS-Lösung (5 g demin. H₂O, 21 mg SDS). Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Isoprens (Sdp. 34 °C) wurde der entsprechende Initiator in die wässrige bzw. disperse Phase vor der Emulgierung eingebracht. Sowohl der wasserlösliche als auch der öllösliche Initiator wurden in der entsprechenden Phase gelöst, die verwendete Initiatormenge ist in allen Versuchen 1.8 Gew.-% bezogen auf das Monomer. Die beiden Phasen wurden vermischt und unter starkem Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur voremulgiert. Anschließend erfolgte die Scherung mittels Ultraschall. Hier wurde ein Branson Digital Sonifier W450 mit einem inversen Resonanzbecher verwendet (Schalldauer: 4 mal 1 min, 90% Amplitude, 0 °C). Die Polymerisation erfolgte bei 72 °C für KPS und V59. Änderungen werden an den entsprechenden Stellen erwähnt.

Die polymerisierte Miniemulsion wurde auf Koagulatbildung überprüft. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte nach dem Verdünnen der Probe (1:500) mit destilliertem Wasser am DLS. Für alle Proben wurde der Umsatz gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden je 0.5 g Latex eingewogen und über Nacht gefriergetrocknet und anschließend ausgewogen. Für die weitere Charakterisierung werden die getrockneten Proben verwendet. Für die GPC-Messungen wurden je 5 mg Probe auf 1 ml CHCl₃ eingewogen, durch einen 1µm Spritzenfilter gefiltert und gegen einen PS-Standard vermessen. Für die DSC-Messungen wurden ca. 15 mg in ein 40 µl Aluminium-Pfännchen mit Loch eingewogen. Im Temperaturbereich von -140 bis 50 °C erfolgt die Messung bei einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ (DSC-7, Fa. Perkin Elmer).

Für die ¹H-NMR-Messungen wurden jeweils 20 mg der getrockneten Proben in 0.7 ml gegeben, die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur am AMX400. Die Bestimmung der Mikrostruktur erfolgte über die Auswertung der Integrale der in Tabelle 7-1 angegebenen Signale. Abbildung 7-1 zeigt ein repräsentatives ¹H-NMR-Spektrum der Probe mkV-a, diese wurde bei 72 °C mit V59 polymerisiert. Farblich markiert sind die Signale, deren Intensitäten zur Bestimmung der Mikrostruktur herangezogen wurden.

Isopren-Einheiten	chemische Verschiebung δ [ppm]	Gruppe	
1,4	5.12-5.2	CH=	•
1,4 - cis	1.67-1.69	-CH ₃	
1,4-trans	1.57-1.59	-CH ₃	
3,4	4.6–4.78	=CH ₂	
1,2	4.8–4.95	=CH ₂	
1,2	5.8	=CH2-	

Tabelle 7-1 Chemische Verschiebung der relevanten Signale zur Berechnung der Mikrostruktur des Polyisoprens.



Abbildung 7-1 ¹H-NMR-Spektrum von Probe mkV-a in CDCl₃ (δ =7.26ppm); gelb: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 3,4 PI-Verknüpfung, hellrot: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,2-PI, blau: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,4-cis und 1,4-trans, lila: Protonen der 1,4-cis- Methylgruppe.

7.1.1.1 Variation der Tensidmenge zur Einstellung der Partikelgröße

Um die Abhängigkeit der Partikelgröße in Miniemulsionspolymerisation von der eingesetzten Tensidmenge zu zeigen, wurden Proben mit einem Tensidgehalt zwischen 0 und 10.4 Gew.-% hergestellt. Hier wurden, wie im Standardrezept beschrieben, je 1.25 g Isopren und 125 mg

Hexadecan als disperse Phase und 22.5 mg KPS in einer wässrigen SDS-Lösung (0.4 Gew.-%) eingesetzt. Nach der Voremulgierung und der anschließenden Scherung bei 90% Amplitude wurde über Nacht (18 h) bei 72 °C polymerisiert.

Für die Proben wurde neben der DLS-Messung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers und des PdIs der jeweilige Umsatz gravimetrisch bestimmt.

7.1.1.2 Verwendung von PMI als Fluoreszenzmarker für Zellaufnahme-Experimente

Die Miniemulsionspolymerisation lässt die direkte Markierung der synthetisierten Polymerpartikel über einen Fluoreszenfarbstoff zu. N-(2,6-isopropylphenyl)-perylen-3,4dicarboximid (PMI), siehe auch Abbildung 7-2, zeigt ein Absorptionsmaximum bei 488 nm und kann sowohl für die Detektion mittels des *fluorescent activated cell sorter* (FACS) als auch für die Untersuchungen mit dem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop verwendet werden. Die verwendete Menge an PMI wurde zunächst in der Größenordnung, wie in der Literatur beschrieben, gewählt ^{26, 102}. Für die Herstellung der Probe mkpi33 wurde 1 mg PMI verwendet. In weiteren Versuchen wurde die Menge des Fluoreszenzfarbstoffes (0.1 mg auf 1.25 g Monomer) deutlich reduziert, die Detektion wurde hiervon nicht beeinträchtigt.



Abbildung 7-2 Struktur des Fluoreszenzfarbstoffes PMI, M_w =481.96 g mol⁻¹.

Die Menge resultierenden Polymers wurde gravimetrisch bestimmt und anschließend auf die verwendete Mengen PMI bezogen. Die Bestimmung des PMI war hier einfach zu handhaben, da sich der sehr hydrophobe Farbstoff ausschließlich im Monomergemisch löst und das nach Polymerisation mögliche Restmonomer aus den Partikeln abdampfen kann. In Tabelle 7-2

sind die Einwaage für Monomer, Hydrophob sowie des Fluoreszenzfarbstoffes angegeben. Das PMI wurde bei der Vorbereitung der Proben direkt im Isopren-Hexadecan-Gemisch gelöst. Die weitere Vorbereitung der einzelnen Proben verlief analog zum Standardrezept. Nach der Polymerisation wurden die Proben zur Überprüfung auf vollständigen Einbau des PMIs 1 min bei 3000 rpm zentrifugiert.

Probe mkpi	Isopren	Hexadecan	PMI
	[mg]	[mg]	[mg]
33	1250	125	1
67	1250	125	0.1

Tabelle 7-2 Einwaage für Monomer, Hydrophob, PMI sowie der Umsatz und PMI.

7.1.1.3 Verwendung von kationischen Tensiden und öllöslichem Initiator (V59)

Anstelle des Tensids Natriumdodecylsulfat wurden hier verschiedene kationische Tenside in verschiedenen Konzentrationen zur Synthese von Polyisoprenpartikeln verwendet. Die Synthese verlief wie unter 7.1.1 beschrieben. Diese Polymerlatizes wurden ebenfalls mit dem Fluoreszenzfarbstoff PMI hergestellt, es wurde 0.1 mg PMI pro Ansatz eingewogen. In der nachfolgenden Tabelle 7-3 sind die entsprechenden Tenside, Tensidmengen und Fluoreszenzfarbstoffmengen angegeben.

Probe mkKat-	Isopren	Hexadecan	Tensid	Menge bezogen auf Monomer	PMI
	[mg]	[mg]		[Gew%]	[mg]
а	1250	125	CTMA-Cl	8.00	0.1
b	1250	126	CP-Cl	8.00	0.1
с	1250	124	CTMAT-Sulfonat	8.00	0.1
d	1269	127	CP-Cl	1.65	0.1
e	1264	126	CTMAT-Sulfonat	1.65	0.1

Tabelle 7-3 Einwaage für Monomer, Hydrophob, Tensid und PMI.

7.1.1.4 Verschiedene Initiatorsysteme und Reaktionstemperaturen

Redoxinitiatoren

Die Proben wurden nach dem Standardrezept mit SDS hergestellt. Anstelle der thermischen Initiatoren KPS und den verschiedenen Azoinitiatoren wurden verschiedene Redoxinitiatoren verwendet. Die hier verwendeten Initiatoren wurden der wässrigen Phase zugegeben. Die folgenden Systeme wurden eingesetzt: Vitamin C/Wasserstoffperoxid (Vit C/H₂O₂), Kaliumdisulfit/Kaliumperoxodisulfat (KDS/KPS) und t-Butylhydroperoxid/Tetraethylenpentamin (t-BHP/TEPA). Alle Polymerisationen mit diesen Initiatoren wurden über Nacht unter Rühren durchgeführt. Die entsprechenden Initiatorverhältnisse und Reaktionstemperaturen sind in Tabelle 7-4 angegeben.

Probe mkRed-	Redoxinitiator-Paar	Menge bezogen auf Monomer	Reaktionstemperatur
		[Gew%]	[°C]
a	Vit C/H ₂ 0 ₂	4.4/10.1	50
b	Vit C/H ₂ 0 ₂	4.3/10.0	50
с	KDS/KPS	3.4/2.4	Raumtemperatur (RT)
d	KDS/KPS	3.4/2.5	RT
e	t-BHP/TEPA	0.3/1.7	RT
f	t-BHP/TEPA	0.3/1.8	RT

Tabelle 7-4 Variation des Initiators: Redoxinitiatoren.

Verwendung von tert-Dodecylmercaptan

Die Proben wurden nach dem Standardrezept mit SDS und KPS hergestellt. Die Monomereinwaage betrug 1.25 g. *t*-DM wurde der Probe vor der Emulgierung zugegeben. Für die Herstellung der Proben mkDM-a bis k wurden *t*-DM-Anteile zwischen 0 und 5 Gew.-% bezogen auf das Monomer gewählt, die Probencharakteristika sind in Tabelle 4-5 aufgeführt. Die Polymerisation erfolgte bei 72 °C.

Azoinitiatoren

Es wurden die öllöslichen Azoinitiatoren 2,2'-Azobis(4-methoxy-2.4-dimethylvaleronitril) (V70), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (V65) und 2,2'-Azobis(isomethylbutyronitril) (V59) verwendet. Diese Azoinitiatoren weisen die gleiche Halbwertszeit ($t_{1/2} = 10$ h) bei entsprechenden Temperaturen 30 °C, 50 °C und 72 °C auf. Die Miniemulsionen wurden analog zum Standardrezept hergestellt, der Azoinitiator wurde jedoch in der dispersen Phase gelöst. Angaben zu den verwendeten Initiatormengen finden sich in Tabelle 7-5.

Probe mkV-	Azoinitiator	Menge bezogen auf Monomer	Reaktionstemperatur
		[Gew%]	[°C]
a	V59	1.4	72
b	V59	1.2	72
c	V65	1.5	50
d	V65	1.8	50
e	V70	2.1	30
f	V70	2.1	30

Tabelle 7-5 Variation der Temperatur und des Initiators: Azoinitiatoren.

Vergleich KPS mit V59

Um die Initiatoren KPS und V59 bei 72 °C zu vergleichen, wurde für die beiden Initiatoren jeweils ein 2.5-facher Ansatz nach dem Standardrezept erstellt und auf sechs Proben (mkKPS-1 bis 6) bzw. sieben Proben (mkV59-1 bis 7) aufgeteilt. Es wurden für jeden Ansatz 2 g Gesamtmenge eingesetzt. Die Polymerisation wurde nach 1, 2, 3, 4, 6 und 14 h gestoppt und die erhaltenen Latizes wurden gravimetrisch auf den entstandenen Polymeranteil hin überprüft. Der Umsatz der Proben wurde gravimetrisch bestimmt und die Mikrostruktur analysiert.

7.1.2 Isopren-Styrol-Miniemulsionscopolymerisation

Für die Copolymerisation mit Styrol wurde das Standardrezept entsprechend modifiziert. Die disperse Phase bestand aus 1.25 g Monomer (Isopren 90 - 10 Gew.-%) und Comonomer (Styrol 10 - 90 Gew.-%) und 125 mg Hexadecan, die kontinuierliche Phase bestand aus einer wässrigen 0.4 Gew.-% SDS-Lösung (5 g demin. H₂O, 21 mg SDS). Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Isoprens (Sdp. 34 °C) wurde der Initiator in die kontinuierliche Phase vor der Emulgierung eingebracht. Die verwendete KPS-Menge ist in allen Versuchen 1.8 Gew.-% bezogen auf das Monomer. Die beiden Phasen wurden vermischt und unter starkem Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur voremulgiert. Anschließend erfolgte die Scherung mittels Ultraschall in einem Becherresonator an einem Branson Digital Sonifier W450 (Schalldauer: 4 mal 1 min, 90% Amplitude, 0 °C Kühlsystem).

Die entsprechenden Einzelheiten der Proben sind in Tabelle 7-6 aufgeführt, der Vollständigkeit halber ist die Vergleichspolystyrol-Probe mit aufgeführt.

Probe mksi	Isopren	Isopren	Styrol	Hexadecan	Einwaage PMI
	[Gew%]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
05	10	125	1125	125	0.1
06	20	250	1000	125	0.1
09	50	625	625	125	0.1
10	60	750	500	125	0.1
11	70	875	375	125	0.1
12	80	1000	250	125	0.1
13	90	1125	125	125	0.1
14	100	0	1250	125	0.1
15	30	375	875	125	0.1

 Tabelle 7-6 Poly(isopren-co-styrol) Einzelansätze.

Für die DSC-Messungen wurden ca. 15 mg in ein 40 μ l Pfännchen mit Loch eingewogen. Im Temperaturbereich von -100 bis 120 °C erfolgt die Messung bei einer Heizrate von 10° C/min. Für die ¹H-NMR-Messungen wurden jeweils 20 mg der getrockneten Proben in 0.7 ml

- 129 -

gegeben, die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur am AMX400. Die Zusammensetzung des Copolymeren wird aus den ¹H-NMR-Messungen ermittelt. Das Integral der aromatischen Protonen ($\delta = 7.2 - 6.5$ ppm) wird zu den Integralen Protonen der verbleibenden Doppelbindungen im Polyisopren (vgl. Tabelle 7-1) ins Verhältnis gesetzt.

7.2 Styrol-Miniemulsionspolymerisation

Polystyrol-Latizes wurden als Referenzsysteme synthetisiert. Für die PS-Latizes wurde entweder mit einer wässrigen SDS-Lösung (0.3 Gew.-%) oder einer Oleat-Lösung (2 Gew.-%) als kontinuierlicher Phase gearbeitet. Die disperse Phase, bestehend aus Styrol, darin gelöstem Azoinitiator (V59 oder V65) (2 Gew.-% bezogen auf Monomer) und Hexadecan (2 Gew.-% bezogen auf Monomer), wurde der wässrigen Phase zugegeben. Unter starkem Rühren wurde das System voremulgiert. Für die weitere Emulgierung wurde ein Branson Digital Sonifier W450 mit einer ½"-Spitze (Schalldauer: 2 min, 90% Amplitude, Eiskühlung) verwendet. Das Nettogewicht für alle Styrol-Proben betrug 15 g.

Es wurde über Nacht bei 72 °C bzw. 50 °C polymerisiert. Mit der resultierenden polymerisierten Miniemulsion wurde wie bei PI-Latizes verfahren. Koagulat wurde abfiltriert.

Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte nach dem Verdünnen der Probe (1:500) mit dest. Wasser am DLS. Für alle Proben wurde der Umsatz gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden je 0.5 g Latex eingewogen und über Nacht gefriergetrocknet und anschließend ausgewogen. Für die weitere Charakterisierung werden die getrockneten Proben verwendet. Für die ¹H-NMR-Messungen wurden 20 mg der getrockneten Proben in 0.7 ml gegeben, die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur am AMX400. Für die DSC-Messungen wurden ca. 15 mg in ein 40 µl Aluminium-Pfännchen mit Loch eingewogen. Im Temperaturbereich von 0 bis 120 °C erfolgt die Messung bei einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹.

7.3 Polybutadien und Poly(butadien-co-styrol)

Natriumhydrogencarbonat (Merck, 99%), Natriumdodecylsulfat (SDS) (Alfa Aesar, 99%), Kaliumoleat (EOC, technische Reinheit); 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V70), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (V65) (Azoinitiatoren: Wako Chemicals), Hexadecan (HD) (Sigma Aldrich, 99%), Butadien (Sigma Aldrich, 99,8%), *n*-Dodecylmercaptan und *tert*-Dodecylmercaptan (*n*-DM und *t*-DM) (beide: Sigma Aldrich, 99%) wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Styrol (Sigma Aldrich, 99%) wurde unter Vakuum destilliert und bis zur Verwendung bei 5 °C gelagert. In allen Experimenten wurde demineralisiertes Wasser eingesetzt. Das SBR-Kaltpolymerisat (Polymerisationstemperatur 5 °C, Redoxinitiator) der Fa. EOC wurde für einige Messungen als Referenzmaterial verwendet.

7.3.1 Butadien-Miniemulsionspolymerisation

Die Tabelle 7-7 angegebenen Mengen an Butadien wurden in ein dickwandiges druckstabiles 10 ml Reaktionsgefäß, mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt, einkondensiert. Je 5 Gew.-% Hexadecan und 2 Gew.-% Initiator V65 wurden zu dem gefrorenen Butadien zugegeben. Als kontinuierliche Phase wurde eine wässrige Kaliumoleat-Lösung (2 Gew.-%) verwendet. Die wässrige Phase ist mit 0.5 Gew.-% NaHCO₃ gepuffert. Nach dem vollständigen Auftauen des 2-Phasengemischs wurde es mithilfe eines Minischüttlers grob voremulgiert. Anschließend erfolgte die Scherung mittels Ultraschall in einem Becherresonator an einem Branson Digital Sonifier W450 (Schalldauer: 2 mal 10 min, 90% Amplitude, 0 °C Kühlsystem). Die so hergestellte Miniemulsion wurde anschließend bei 50 °C über Nacht im Überkopfschüttler (Mini Hybridisation Oven, Appligene Oncor, Germany) polymerisiert.

Die einzelnen Proben sind in den folgenden Tabellen angegeben, die entsprechenden Änderungen vom Standardrezept sind darin vermerkt.

Probe	Kontinuierliche	Butadien	Hexadecan	Theoretischer	Kaliumoleat
mkpb	Phase		bezogen auf Monomer	Feststoffgehalt	bezogen auf Monomer
	[mg]	[mg]	[Gew%]	[%]	[Gew%]
1	3500	1080	5.6	26	6
2	3010	1058	4.9	28	5

Tabelle 7-7 Polybutadien-Proben mkpb1 und 2 ohne Transferreagenz polymerisiert bei 50°C über Nacht.

Die polymerisierte Miniemulsion wurde auf Koagulatbildung überprüft. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte nach dem Verdünnen der Probe (1:500) mit dest. Wasser am DLS Zeta Nanosizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). Für alle Proben wurde der Umsatz gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden je 0.5 g Latex eingewogen und für 2 Tage gefriergetrocknet und anschließend ausgewogen. Für die weitere Charakterisierung werden die getrockneten Proben verwendet. Für die GPC-Messungen wurden je 5 mg Probe auf 1 ml CHCl₃ eingewogen, durch einen 1µm Spritzenfilter gefiltert und gegen einen PS-Standard vermessen. Für die DSC-Messungen wurden ca. 15 mg eingewogen in ein 40 µl Pfännchen mit Loch eingewogen. Im Temperaturbereich von -140 bis 50 °C erfolgte die Messung bei einer Heizrate von 10°C·min⁻¹.

Für die NMR-Messungen wurden jeweils 20 mg der getrockneten Proben in 0.7 ml CDCl³ gegeben, die Messungen erfolgen bei 320 K am AMX500. Um die ¹³C-Messungen quantitativ auswerten zu können wurde ein "reverse gated decoupling"-Experiment durchgeführt. Die Zusammensetzung der getrockneten PB-Latizes wurde aus den Integralen der Tabelle 7-8 dargestellten Werte bestimmt ¹²⁴.

Butadieneinheiten	chemische Verschiebung δ [ppm]	Gruppe
1,2	43.5	-ĊH
1,4-cis	32.7	CH2
1,4-trans	27.5	CH ₂

Tabelle 7-8 Chemische Verschiebung der relevanten Signale für die Berechnung der Mikrostruktur des **Polybutadiens**

Die folgende Formel dient der Bestimmung des 1,4-cis-Anteils:

$${}^{\circ}_{cis} = \frac{A_{cis}}{A_{cis} + A_{trans} + A_{1,2}}$$
 Formel 7-1

Mit A sind alle Integralflächen bezeichnet, die Indizes geben die entsprechende Mikrostrukturkomponente an.

In den Proben mit Transferreagenz beträgt der Monomeranteil ca. 33 Gew.-%, der Hydrophobanteil liegt bei diesen Proben bei 4 Gew.-%. Genauere Zusammensetzungen und Änderungen zu diesem Rezept sind in Tabelle 7-9 a) und b) aufgeführt. Als Kettenüberträger werden n-Dodecylmercaptan und tert-Dodecylmercaptan eingesetzt. Hier wurden verschiedene Konzentrationen getestet. Die Einwaagen liegen zwischen 0 und 5 Gew.-% bezogen auf das Monomer, alle weitern Angaben in Gew.-% beziehen sich ebenfalls auf das Monomer.

Probe	Kontinuierliche	Butadien	Hexadecan	Transferreagenz	Theoretischer	Kaliumoleat		
mkpb	Phase				Feststoffgehalt			
	[g]	[g]	[Gew%]	[Gew%]	[%]	[Gew%]		
Transferreagenz: n-DM								
18	3.476	1.592	3.8	0.52	34	4		
19	3.497	1.610	3.9	0.60	34	4		
20	3.505	1.518	4.2	1.06	33	4		
21	2.459	1.073	4.7	2.38	33	4		
22	3.488	1.540	4.3	2.51	33	4		
23	3.531	1.593	4.1	0.88	33	4		
24	2.447	1.132	4.0	3.67	34	4		
25	2.477	1.110	4.0	4.30	34	4		

Tabelle 7-9 a) Polybutadien-Proben mit Transferreagenz n-DM polymerisiert bei 50 °C über Nacht.

Probe mkpb	Kontinuierliche Phase	Butadien	Hexadecan	Transferreagenz	Theoretischer Feststoffgehalt	Kaliumoleat			
	[g]	[g]	[Gew%]	[Gew%]	[%]	[Gew%]			
	Transferreagenz: t-DM								
3	3.501	1.618	3.7	0.47	34	4			
4	3.507	1.881	3.2	0.77	37	3			
5	3.569	1.726	3.5	0.35	35	4			
6	2.450	1.068	4.1	0.53	33	4			
7	3.505	1.663	3.7	1.74	35	4			
8	2.450	1.199	3.7	0.91	35	4			
9	3.494	1.590	4.8	1.85	34	4			
10	2.451	1.127	3.6	3.65	34	4			
14	2.446	1.087	3.9	2.38	33	4			
15	3.547	1.522	3.7	4.92	33	4			
26	3.541	1.522	4.0	4.18	33	4			

b) Polybutadien-Proben mit Transferreagenz t-DM polymerisiert bei 50 °C über Nacht.

7.3.2 Butadien-Styrol-Miniemulsionscopolymerisation

Zunächst wurde eine Standard-Styrol-Miniemulsion hergestellt, hierfür wurde entweder mit einer wässrigen SDS-Lösung oder mit einer Oleat-Lösung als kontinuierlicher Phase gearbeitet. Die wässrige Phase ist mit 0.5 Gew.-% NaHCO₃ gepuffert. Die disperse Phase bestehend aus Styrol und darin gelöstem Azoinitiator (V59, V70 oder V65) (2 Gew.-% bezogen auf Monomer) und Hexadecan (2 Gew.-% bezogen auf Monomer) wurde der wässrigen Phase zugegeben. Unter starkem magnetischem Rühren wurde das System voremulgiert. Für die weitere Emulgierung wurde ein Branson Digital Sonifier W450 mit einer ½"-Spitze (Schalldauer: 2 min, 90% Amplitude, 0 °C) verwendet.

Um das gewünschte Gewichtsverhältnis Butadien zu Styrol zu erhalten, wurde die entsprechende Menge Butadien unter Stickstoffkühlung in ein dickwandiges Druckröhrchen einkondensiert. Die Standard-Styrol-Miniemulsion wurde gekühlt bis sie 0 °C erreicht und langsam auf das gefrorene Butadien gegeben. Nach dem Auftauen wurde das Gemisch nochmals homogenisiert. Es wurde jeweils über Nacht bei verschiedenen den jeweiligen Initiatoren entsprechenden Temperaturen polymerisiert. Die Charakterisierung erfolgte wie für die Polybutadien-Proben beschrieben. Die Zusammensetzung des Copolymeren wurde aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen ermittelt (vgl. Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4).



Abbildung 7-3 ¹H-NMR-Spektrum von Probe F-50; gelb: Bereich der aromatischen Protonen des PS-Anteils, türkis: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,4-PB, grün: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,2-PB.



- 136 -

Abbildung 7-4 ¹³C-NMR-Spektrum von Probe F-50; grün: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,2-PB, blau: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,4-trans-Einheiten und violett: Protonen der verbleibenden Doppelbindungen in 1,4-cis-Einheiten.

7.3.2.1 Variation des Butadien/Styrol-Verhältnisses

Es wurden Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung bezüglich ihres eingesetzten Verhältnisses hergestellt. Die Synthese wurde analog dem Standardrezept für SBR bei 50 °C mit V65 durchgeführt, Einwaagen siehe Tabelle 7-10.

Probe	Butadieneinwaage [Gew%]	Gesamteinwaage [g]	Theoretischer Feststoffgehalt [Gew%]
GT1	71.2	16.65	26
GT2	69.9	16.66	27
GT3	51.1	16.57	26
GT4	33.1	16.65	26
GT5	30.8	16.68	27

Tabelle 7-10 Proben GT1-5 mit unterschiedlichen Butadien/Styrol-Verhältnis.

Dies diente der Erstellung eines Referenzsystems zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung aus der Glasübergangstemperatur nach der Gordon-Taylor-Gleichung.

7.3.2.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Polymerisation bzw. den resultierenden Latex zu untersuchen, wurden SBR-Proben bei 3 verschiedenen Temperaturen(72 °C, 50°C und 30°C) mit drei verschiedenen Azoinitiatoren (V59, V65 und V70) nach dem beschriebenen Standardrezept synthetisiert.

In Tabelle 7-11 werden die Proben A-J vorgestellt. Die Zahlen geben die jeweilige Polymerisationstemperatur an (A-W, sowie 2 und 3).

Probe	Butadien-	SDS bezogen auf	Transferreagenz <i>n</i> -DM	Theoretischer	Gesamteinwaage			
	einwaage	kontinuierliche Phase	bezogen auf Monomer	Feststoffgehalt				
	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[g]			
Polymerisationstemperatur: 72 °C; Initiator V59								
A-72	76.70	1.4	4.45	35	16.63			
Polymerisationstemperatur: 30 °C; Initiator V70								
C-30	71.30	1.4	0.00	30	15.39			
D-30	75.20	1.4	3.18	33	16.21			
Polymerisationstemperatur: 50 °C; Initiator V65								
F-50	77.10	1.4	3.67	35	16.69			
G-50	76.40	1.4	3.41	34	16.47			
H-50	76.20	1.4	3.80	34	16.55			
I-50	77.40	1.4	2.28	35	16.75			
J-50	77.60	1.4	2.54	35	16.76			

Tabelle 7-11 Zusammensetzung der Proben mit SDS: Variation der Polymerisationstemperatur bzw. Azoinitiatoren.

7.3.2.3 SBR-Latizes mit Kaliumoleat als Tensid

In den folgenden Reihen wurde das industriell verwendete Tensid Kaliumoleat verwendet. Die Anpassung der Miniemulsionspolymerisation auf unterschiedliche Feststoffgehalte der resultierenden Polymerdispersion wurde hier untersucht. In Tabelle 7-12 sind die Proben K-L näher beschrieben. Die Proben K-50 und L-50 unterscheiden sich nur in der Verwendung des Tensids von den Proben F-50 bis J-50. Die Tensidmenge wurde entsprechend angepasst, um Partikel vergleichbarer Größe zu erhalten, wie zuvor bei der Synthese mit SDS. Die Polymerisation wird bei 50 °C mit V65 durchgeführt. Die Feststoffgehalte wurden von 36 bis 71 Gew.-% variiert. Für die höheren Feststoffgehalte wurde bezogen auf die wässrige Phase bis zu 9 Gew.-% Tensid verwendet.

Probe	Butadien- einwaage	Kaliumoleat bezogen auf kontinuierliche Phase	Transferreagenz <i>n</i> -DM bezogen auf Monomer	Theoretischer Feststoffgehalt	Gesamteinwaage
	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[g]
K-50	77.20	2	3.72	37	16.11
L-50	75.90	2	3.91	36	15.63
M-50	75.90	2	3.90	49	14.28
N-50	77.00	4	3.70	54	18.09
O-50	77.30	3	3.64	51	9.80
P-50	75.00	9	3.85	70	14.34
Q-50	75.00	9	3.85	71	9.58

Tabelle 7-12 Zusammensetzung der Proben K-50 bis Q-50 mit Kaliumoleat und *n*-DM als Kettenüberträger, Polymerisationstemperatur 50 °C.

7.3.2.4 SBR-Latizes mit Kaliumoleat als Tensid und t-DM als Kettenüberträger

In dieser Probenreihe wurde der industriell relevante Kettenüberträger tert-Dodecylmercaptan verwendet. Wie schon bei der Synthese der PB-Latizes wurden die Proben anschließend hinsichtlich ihres Gelanteils untersucht. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Mengen *t*-DM synthetisiert, die Mengen lagen zwischen 0.55 und 5.5 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch. In Tabelle 7-13 sind die Ansätze dieser Reihe aufgezeigt.
Probe	Butadien- einwaage	Kaliumoleat bezogen auf kontinuierliche Phase	Transferreagenz <i>t</i> -DM bezogen auf Monomer	Theoretischer Feststoffgehalt	Gesamteinwaage
	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[g]
R-50	76.10	4	0.55	49	14.22
S-50	76.40	4	1.07	49	14.28
T-50	76.20	4	2.02	49	14.36
W-50	76.60	4	2.97	50	14.45
V-50	76.10	4	3.88	50	14.53
U-50	76.60	4	5.47	50	14.87

Tabelle 7-13 Zusammensetzung der Proben mit Kaliumoleat und t-DM als Kettenüberträger.

7.3.3 Upscaling Experimente

Zunächst wurde eine Standard-Styrol-Miniemulsion hergestellt. Hierfür wurde entweder mit einer wässrigen SDS-Lösung (Probe 2-50) oder mit einer Oleat-Lösung (Probe 3-50) als kontinuierlicher Phase gearbeitet. Die wässrige Phase war mit 0.5 Gew.-% NaHCO₃ gepuffert. Die disperse Phase, bestehend aus 204 g Styrol, darin gelöstem Azoinitiator (V59 oder V65) (2 Gew.-% bezogen auf Monomer) und Hexadecan (2 Gew.-% bezogen auf Monomer), wurde der wässrigen Phase zugegeben. Unter starkem magnetischem Rühren wurde das System voremulgiert. Für die weitere Emulgierung wurde ein APV Gaulin (LAB2000) Hochdruckhomogenisator verwendet.

Je 2,395 kg Styrol-Miniemulsion wurden anschließend in einen Versuchsreaktor mit 5 l Reaktionsvolumen überführt, der Reaktor ist mit einem Rührer sowie einer Druck- und Temperaturkontrolle ausgestattet. Butadien wurde über ein Ventil mit Durchflusserfassung in der berechneten Menge (612 g) zugegeben. Das System wurde stark gerührt um das Gemisch nun zu homogenisieren. Es wurde je ca. 3 kg Styrol-Butadien-Miniemulsion eingesetzt. Diese wurden über Nacht bei 50 °C polymerisiert.

Die Messungen im Reaktor ergaben 5 bar Druck zu Beginn der Polymerisationsreaktion; bei Reaktionsabbruch lag der Innendruck des Reaktors bei ca. 1 bar. Anschließend folgte die Charakterisierung wie für bisherige SBR-Proben beschrieben.

Literaturverzeichnis

- 1. Feynman, R.P. in Annual Meeting of the American Physical Society (California Institute of Technology, Pasadena, 1959).
- 2. Greville Williams, C. On isoprene and caoutchin. Journal of Chemical Society 15, 110 125 (1862).
- 3. Harries, C. Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten: I. Über Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe. Über Isopren oder beta-Methylbutadien. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **383**, 157-227 (1911).
- 4. Steimmig, G. Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **47**, 350-354 (1914).
- 5. Steimmig, G. Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **47**, 852-853 (1914).
- 6. Staudinger, H. & Fritschi, J. Über Isopren und Kautschuk. 5. Mitteilung. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution. *Helvetica Chimica Acta* **5**, 785-806 (1922).
- 7. Staudinger, H. & Bondy, H.F. Über Isopren und Kautschuk. 35. Mitteilung. Über löslichen und unlöslichen Kautschuk und über die Fraktionierung des Kautschuks. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **488**, 153-175 (1931).
- 8. Staudinger, H. Über Isopren und Kautschuk, 20. Mitteil.: Über die Kolloidnatur von Kautschuk, Guttapercha und Balata. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **63**, 921-934 (1930).
- 9. Staudinger, H. Über die Konstitution des Kautschuks und einen neuen Kautschuk. Zeitschrift für Angewandte Chemie **38**, 226-228 (1925).
- 10. Morton, M. History of Synthetic Rubber. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **15**, 1289-1302 (1981).
- 11. Dinsmore, R.P. (GOODYEAR TIRE & RUBBER, United States, 1929).
- 12. Luther, M. & Heuck, C. (IG FARBENINDUSTRIE AG, United States, 1932).
- 13. Luther, M. & Heuck, C. (IG FARBENINDUSTRIE AG, United States, 1932).
- 14. Ugelstad, J., El-Aasser, M.S. & Vanderhoff, J.W. Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets. *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition* **11**, 503-513 (1973).
- 15. Ugelstad, J., Hansen, F.K. & Lange, S. Emulsion polymerization of styrene with sodium hexadecyl sulphate/hexadecanol mixtures as emulsifiers. Initiation in monomer droplets. *Die Makromolekulare Chemie* **175**, 507 (1974).
- 16. Hansen, F.K. & Ugelstad, J. Particle nucleation in emulsion polymerization. IV. Nucleation in monomer droplets. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition* **17**, 3069-3082 (1979).
- Yildiz, U., Landfester, K. & Antonietti, M. The Fabrication of Very Small Miniemulsion Latexes from N–Stearoylglutamate and Lauryl Methacrylate: Evidence for Droplet Budding. *Macromolecular Chemistry and Physics* 204, 1966-1970 (2003).
- 18. Landfester, K., Rothe, R. & Antonietti, M. Convenient Synthesis of Fluorinated Latexes and Core-Shell Structures by Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules* **35**, 1658-1662 (2002).
- Landfester, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annual Review of Materials Research* 36, 231-279 (2006).
- 20. Landfester, K., Rothe, R. & Antonietti, M. 1658-1662 (2002).
- 21. Crespy, D. & Landfester, K. Anionic polymerization of ε-caprolactam in miniemulsion: Synthesis and characterization of polyamide-6 nanoparticles. *Macromolecules* **38**, 6882-6887 (2005).
- 22. Gröger, H. et al. Enantioselective enzymatic reactions in miniemulsions as efficient "nanoreactors". *Angewandte Chemie - International Edition* **45**, 1645-1648 (2006).
- 23. Taden, A., Antonietti, M. & Landfester, K. Enzymatic Polymerization towards Biodegradable Polyester Nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications* **24**, 512-516 (2003).
- Landfester, K. Synthesis of Colloidal particles in miniemulsions *Annual Review of Materials Research* 36, 231-279 (2006).

- 25. Schork, F.J. et al. in Polymer Particles 129-255 (Springer Berlin / Heidelberg, 2005).
- 26. Lorenz, M.R. et al. Uptake of functionalized, fluorescent-labeled polymeric particles in different cell lines and stem cells. *Biomaterials* **27**, 2820-2828 (2006).
- 27. Takasu, M. & Kawaguchi, H. Preparation of colored latex with polyurea shell by miniemulsion polymerization. *Colloid & Polymer Science* **283**, 805-811 (2005).
- 28. Paiphansiri, U., Tangboriboonrat, P. & Landfester, K. Antiseptic nanocapsule formation via controlling polymer deposition onto water-in-oil miniemulsion droplets. *Macromolecular Symposia* **251**, 54-62 (2007).
- 29. Paiphansiri, U., Tangboriboonrat, P. & Landfester, K. Polymeric nanocapsules containing an antiseptic agent obtained by controlled nanoprecipitation onto water-in-oil miniemulsion droplets. *Macromolecular Bioscience* **6**, 33-40 (2006).
- 30. Holzapfel, V. et al. Synthesis and biomedical applications of functionalized fluorescent and magnetic dual reporter nanoparticles as obtained in the miniemulsion process. *Journal of Physics Condensed Matter* **18** (2006).
- 31. Jagielski, N. et al. Nanocapsules synthesized by miniemulsion technique for application as new contrast agent materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* **208**, 2229-2241 (2007).
- 32. Steiert, N. & Landfester, K. Encapsulation of organic pigment particles via miniemulsion polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering* **292**, 1111-1125 (2007).
- Bradley, M.A., Prescott, S.W., Schoonbrood, H.A.S., Landfester, K. & Grieser, F. Miniemulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate by Ultrasonic Initiation. *Macromolecules* 38, 6346-6351 (2005).
- 34. Musyanovych, A., Rossmanith, R., Tontsch, C. & Landfester, K. Effect of Hydrophilic Comonomer and Surfactant Type on the Colloidal Stability and Size Distribution of Carboxyl- and Amino-Functionalized Polystyrene Particles Prepared by Miniemulsion Polymerization. *Langmuir* **23**, 5367-5376 (2007).
- 35. Mauthner, G. et al. Inkjet printed surface cell light-emitting devices from a water-based polymer dispersion. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9**, 164-170 (2008).
- 36. Musyanovych, A., Schmitz-Wienke, J., Mailänder, V., Walther, P. & Landfester, K. Preparation of biodegradable polymer nanoparticles by miniemulsion technique and their cell interactions. *Macromolecular bioscience* **8**, 127-139 (2008).
- 37. Dianni, J.D., Naples, F.J. & Field, J.E. Butadiene Polymers and Polyisoprene Prepared by Alfin and Emulsion Processes. *Industrial and Engineering Chemistry* **42**, 95-102 (1950).
- 38. Li, D., Sudol, E.D. & El-Aasser, M.S. Miniemulsion and conventional emulsion copolymerization of styrene and butadiene: A comparative kinetic study. *Journal of Applied Polymer Science* **101**, 2304-2312 (2006).
- 39. Li, D., Sudol, E.D. & El-Aasser, M.S. Miniemulsion and conventional emulsion copolymerization of styrene and butadiene: Effect of process on gel content. *Journal of Applied Polymer Science* **102**, 4616-4622 (2006).
- 40. Lagaly, G., Schulz, O. & Zimehl, R. Dispersionen und Emulsionen (Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, Darmstadt, 1997).
- 41. Atkins, P.W. Physikalische Chemie (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001).
- 42. Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
- 43. Dörfler, H.D. Grenzflächen und Kolloid-Disperse Systeme Plastik und Chemie (Springer Verlag, Heidelberg, 2002).
- 44. Paul, B.K. & Moulik, S.P. Microemulsioins : An overview. *Journal of Dispersion Science and Technology* **18**, 301-367 (1997).
- 45. Landfester, K. The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions. *Advanced Materials* **13**, 765-768 (2001).
- 46. Landfester, K. Polyreactions in miniemulsions. *Macromolecular Rapid Communications* **22**, 896-936 (2001).
- 47. Landfester, K., Bechthold, N., Förster, S. & Antonietti, M. Evidence for the preservation of the particle identity in miniemulsion polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **20**, 81-84 (1999).

- 48. Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. & Antonietti, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. *Macromolecules* **32**, 5222-5228 (1999).
- 49. Gilbert, R.G. Polymer science and technology in the past and the future: Heroism, exploration and enlightenment. *Chinese Journal of Polymer Science* **18**, 189-193 (2000).
- 50. van Herk , A.M. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation (Blackwell Publishing, Oxford, 2005).
- 51. Cowie, J.M.G. Chemie und Physik der synthetischen Polymeren / Ein Lehrbuch (Friedr. Viehweg & Sohn, Braunschweig, 1997).
- 52. Leal-Calderon, F., Schmitt, V. & Bibette, J. Emulsion Science Basic Principles (Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2007).
- 53. Abismail, B., Canselier, J.P., Wilhelm, A.M., Delmas, H. & Gourdon, C. Emulsification by ultrasound: Drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry* **6**, 75-83 (1999).
- 54. Lauterborn, W. & Ohl, C.-D. Peculiar dynamics of cavitation bubbles. *Applied Scientific Research (The Hague)* **58**, 63-76 (1997).
- 55. Lauterborn, W. & Ohl, C.D. Cavitation bubble dynamics. *Ultrasonics Sonochemistry* **4**, 65-75 (1997).
- 56. Cucheval, A. & Chow, R.C.Y. A study on the emulsification of oil by power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* **15**, 916-920 (2008).
- 57. Kentish, S. et al. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **9**, 170-175 (2008).
- Verwey, E.J.W. Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen. *Kolloid-Zeitschrift* 136, 46-52 (1954).
- 59. Verwey, E.J.W. & Overbeek, J.T.G. Long distance forces acting between colloidal particles. *Transactions of the Faraday Society* **42**, B117-B123 (1946).
- 60. Verwey, E.J.W. & Overbeek, J.T.G. Theorie der Stabilität lyophober Kolloide. *Kolloid-Zeitschrift* **141**, 44-45 (1955).
- 61. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. Z. Phys. Chem. 22 (1897).
- 62. Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. Z. Phys. Chem. **34** (1900).
- 63. Ostwald, W. Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Z. Phys. Chem. 35 (1900).
- 64. Mouran, D., Reimers, J. & Schork, F.J. Miniemulsion polymerization of methyl methacrylate with dodecyl mercaptan as cosurfactant. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **34**, 1073-1081 (1996).
- 65. Elaissari, A. (ed.) Colloidal Polymers Synthesis and Characterization (Marcel Dekker Inc., New York, 2003).
- 66. Elias, H.G. Makromoleküle Band 3 Industrielle Polymere und Synthesen (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2001).
- 67. Lechner, M.D., Gehrke, K. & Nordmeier, E.H. Makromolekulare Chemie (Birkhäuser Verlag, Berlin, 1996).
- 68. Wiskamp, V. Einführung in die makromolekulare Chemie (Verlag Harri Deutsch, Thun, 1999).
- 69. Harkins, W.D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **69**, 1428-1444 (1947).
- 70. Smith, W.V. & Ewart, R.H. Kinetics of Emulsion Polymerization. *The Journal of Chemical Physics* **16**, 592-599 (1948).
- 71. Trommsdorff, E., Köhle, H. & Lagally, P. Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters. *Die Makromolekulare Chemie* **1**, 169-198 (1948).
- R. Oertel, H.J.L. 104. Entmonomerisierung von Polymerisationslatices. *Chemie Ingenieur Technik CIT* 65, 1116 (1993).
- 73. Bechthold, N. & Landfester, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules* **33**, 4682-4689 (2000).
- 74. Odian, G. Principles of Polymerization (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991).
- 75. http://www.biomininc.com/tech37master.htm.

- 76. Wu, X.Q. & Schork, F.J. Batch and Semibatch Mini/Macroemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Comonomers. *Industrial & Engineering Chemical Research* **39**, 2855-2865 (2000).
- 77. Willert, M. & Landfester, K. Amphiphilic copolymers from miniemulsified systems. *Macromolecular Chemistry and Physics* **203**, 825-836 (2002).
- 78. Cai, N., Xu, Y., Jia, G. & Yuan, C. Particle Nucleation Loci in Styrene-Butyl Acrylate Miniemulsion Copolymerization. *Polymer Bulletin* **59**, 491-498 (2007).
- 79. Urban, D. & Takamura, K. Polymer Dispersions and Their Industrial Applications (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002).
- 80. Schlueter, H. Fast Emulsion Polymerization at High Solids. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **16**, 163-168 (1977).
- 81. Zanzig, D.J., Sandstrom, P.H., Miller, J.W. & Smith, R.R. (The Goodyear Tire & Rubber Company, USA, 2002).
- 82. Schulz, G.O. & Hill, V.A. (The Goodyear Tire & Rubber Company United States, 2001).
- 83. Carothers, W.H. Acetylene polymers and their derivatives. II. A new synthetic rubber: Chloroprene and its polymers *Journal of the American Chemical Society* **53**, 4203-4225 (1931).
- 84. Carothers, W.H. Polymerizations. *Chemical Reviews* **8**, 353-426 (1931).
- 85. Christen, H.R. Einführung in die Chemie (Diesterweg/Salle Verlag, Frankfurt a. M., 1975).
- 86. Bawn, C.E.H. Giulio Natta, 1903-1979. Nature 280, 707-707 (1979).
- 87. Eisch, J.J. Karl Ziegler: master advocate for the unity of pure and applied research. *Journal of Chemical Education* **60**, 1009 (1983).
- 88. Natta, G., Pasquon, I. & Zambelli, A. Stereospecific Catalysts for the Head-To-Tail Polymerization of Propylene to a Crystalline Syndiotactic Polymer. *Journal of the American Chemical Society* **84**, 1488-1490 (1962).
- 89. Cheong, I.W., Fellows, C.M. & Gilbert, R.G. Synthesis and cross-linking of polyisoprene latexes. *Polymer* **45**, 769-781 (2004).
- Lamb, D.J., Anstey, J.F., Fellows, C.M., Monteiro, M.J. & Gilbert, R.G. Modification of Natural and Artificial Polymer Colloids by "Topology-Controlled" Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules* 2, 518-525 (2001).
- 91. Derouet, D., Brosse, J.-C., Cauret, L., Morvan, F. & Mulder-Houdayer, S. Chemical modification of polydienic elastomers by organophosphorated reagents. *Journal of Applied Polymer Science* **87**, 47-60 (2003).
- 92. Derouet, D., Mulder-Houdayer, S. & Brosse, J.-C. Chemical modification of polydienes in latex medium: Study of epoxidation and ring opening of oxiranes. *Journal of Applied Polymer Science* **95**, 39-52 (2005).
- 93. Bertini, F., Canetti, M., Chirico, A.D. & Ricci, G. Thermal characterization of butadiene-isoprene copolymers with a 1,2/3,4 structure. *Journal of Applied Polymer Science* **88**, 2737-2743 (2003).
- 94. Mark, J.E. Polymer Data Handbook (Oxford University Press, New York, 1999).
- 95. Brandrup, J. & Immergut, E.H. Polymer Handbook (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989).
- 96. Jendelova, P. et al. Magnetic Resonance Tracking of CD34⁺ progeneitor Cells Seperated by Means of Immunomagnetic Selection and Transplanted Into Injured Rat Brain. *Cell Transplantation* **14**, 173-182 (2005).
- 97. A. K. Gupta & Curtis, A.S. Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: Interaction studies with human fibroblastin culture. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **15**, 493-496 (2004).
- 98. Duncan, R. The dawning era of polymer therapeutics. *Nature Reviews* 2, 347-360 (2003).
- 99. Ramge, P. et al. Polysorbate 80 coating ehances uptake of polybutylcyanoacylat (PBCA)-nanoparticles by human and bovine primary brain capllary endothelial cells. *European Journal of Neuroscience* **12**, 1931-1940 (2000).
- 100. Kreuter, J. Nanoparticles and microparticles for drug and vaccine delivery. *Journal of Anatomy* **189**, 503-505 (1996).
- 101. Y. Hu, J. Xie, Y. W. Tong & Wang, C.H. Effect of PEG conformation and particle size on the cellular uptake efficiency of nanoparticles with HepG2 cells. *Journal of Controlled Release* **118**, 7-17 (2007).

- 102. Holzapfel, V., Musyanovych, A., Landfester, K., Lorenz, M.R. & Mailänder, V. Preparation of Fluorescent Carboxyl and Amino Functionalized Polystyrene Particles by Miniemulsion Polymerization as Markers for Cells. *Macromolecular Chemistry and Physics* **206**, 2440-2449 (2005).
- 103. Weiss, C.K., Lorenz, M.R., Landfester, K. & Mailänder, V. Cellular uptake behavior of unfunctionalized and functionalized PBCA particles prepared in a miniemulsion. *Macromolecular Bioscience* **7**, 883-896 (2007).
- 104. Weiss, Clemens K. et al. The First Step into the Brain: Uptake of NIO-PBCA Nanoparticles by Endothelial Cells in vitro and in vivo and Direct Evidence for their Blood-Brain Barrier Permeation. *ChemMedChem* **3**, 1395-1403 (2008).
- Puskas, J.E. in Handbook of Elastomers (eds. Bhowmick, A.K. & Stephens, H.L.) 817-834 (CRC Press 2000).
- 106. Elias, H.G. Makromoleküle Band 2 Physikalische Strukturen und Eigenschaften (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2001).
- 107. Kondakow, J. & Lutschinin, E. Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe *Journal für praktische Chemie* **31**, 1-29 (1900).
- 108. Whitby, G.S. & Katz, M. Synthetic Rubber. *Industrial and Engineering Chemistry* 25, 1204-1211 (1933).
- 109. Tschunkur, E. & Bock, W. (IG FARBENINDUSTRIE AG, United States, 1933).
- 110. Konrad, E. & Tschunkur, E. (IG FARBENINDUSTRIE AG, United States, 1934).
- 111. Carothers, W.H., Williams, I., Collins, A.M. & Kirby, J.E. 4203-4225 (1931).
- 112. Binder, J.L. Microstructures of Polybutadienes and Butadiene-Styrene Copolymers. *Ind. Eng. Chem.* 46, 1727-1730 (1954).
- 113. Distler, D. Wässrige Polymerdispersionen (ed. Distler, D.) (VCH, Weinheim, 1999).
- 114. Meyer, A.W. Effects of Polymerization Temperature on Structure. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1570-1577 (1949).
- 115. Schärtl, W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions (Springer- Verlag, Heidelberg, 2007).
- R.Gruehn & Roß, R. Hochauflösende Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie. *Chemie in unserer Zeit* 21, 194-206 (1987).
- 117. Kato, K. Osmium Tetroxide Fixation of Rubber Latices. *Journal of Electron Microscopy* **14**, 219-220 (1965).
- 118. Purz, H.-J. & Schulz, E. Die Elektronenmikroskopie in der Polymerforschung. Fortschrittsbericht. *Acta Polymerica* **30**, 377-390 (1979).
- Arndt-Rosenau, M. & Beulich, I. Microstructure of Ethene/Norbornene Copolymers. *Macromolecules* 32, 7335-7343 (1999).
- 120. Friebolin, H. Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy (Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 1998).
- 121. Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Stuttgart, 2002).
- 122. Sato, H., Ishikawa, T., Takebayashi, K. & Tanaka, Y. Carbon-13 NMR signal assignment of styrenebutadiene copolymer. *Macromolecules* **22**, 1748-1753 (1989).
- 123. Sato, H., Takebayashi, K. & Tanaka, Y. Analysis of carbon-13 NMR of polybutadiene by means of low molecular weight model compounds. *Macromolecules* **20**, 2418-2423 (1987).
- 124. Brandolini, A.J. & Hills, D.D. NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives (Marcel Dekker AG, Basel, 2000).
- 125. Hoffmann, M., Krömer, H. & Kuhn, R. Polymeranalytik II (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977).
- 126. Bechtholt, N. in Max-Planck-Insitut für Kolloid- und Grenzflächenforschung 117 (Universität Potsdam, Golm, 2000).
- 127. Landfester, K. in Adsorption and Nanostructure 101-103 (Springer Berlin / Heidelberg, 2002).
- 128. Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. & Antonietti, M. Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization. *Macromolecules* **32**, 2679-2683 (1999).

- 129. Pham, Q.-T. & Petiaud, R. Spectres RMN des polymeres ¹H -¹³C NMR spectra of polymers (Editions SCM, 1980).
- 130. Mark, J.E. Physical Properties of Polymer Handbook (Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2007).
- 131. Produktiformationen. (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).
- 132. Richardson, W.S. The microstructure of diene polymers. I. Polyisoprenes and polybutadienes prepared at high temperatures. *Journal of Polymer Science* **13**, 229-234 (1954).
- 133. Morton, M. & Gibbs, W.E. The emulsion polymerization of 2,3-dimethylbutadiene-1,3. *Journal of Polymer science Part A: General Papers* 1, 2679-2695 (1963).
- 134. Ilundain, P. et al. Modification of the microstructure of emulsion polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **41**, 3744-3749 (2003).
- 135. Ilundain, P. et al. Knowledge-based choice of the initiator type for monomer removal by postpolymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **40**, 4245-4249 (2002).
- 136. Berry, K.L. & Peterson, J.H. Tracer Studies of Oxidation--Reduction Polymerization and Molecular Weight of "Teflon" Tetrafluoroethylene Resin. *Journal of the American Chemical Society* **73**, 5195-5197 (1951).
- Antonietti, M. & Landfester, K. Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 27, 689-757 (2002).
- 138. Weerts, P.A., German, A.L. & Gilbert, R.G. Kinetic aspects of the emulsion polymerization of butadiene. *Macromolecules* 24, 1622-1628 (1991).
- 139. Verdurmen, E.M., Geurts, J.M., Verstegen, J.M., Maxwell, I.A. & German, A.L. Seeded emulsion polymerization of butadiene. 2. Effects of persulfate and tert-dodecyl mercaptan. *Macromolecules* **26**, 6289-6298 (1993).
- Blythe, P.J., Klein, A., Phillips, J.A., Sudol, E.D. & El-Aasser, M.S. Miniemulsion polymerization of styrene using the oil-soluble initiator AMBN. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37, 4449-4457 (1999).
- 141. Orr, R. & Willams, H.L. The polymerization of isopren and 2,3-dimethylbutadiene and copolymerization with styrene at -18 °C in emulsion. *Canadian Journal of Chemistry* **30**, 108-123 (1952).
- 142. Wiley, R.H. & Davis, B. Tracer techniques for the determination of monomer reactivity ratios. IV. Monomer reactivity ratios for styrene-isoprene copolymerization. *Journal of Polymer science Part A: General Papers* **1**, 2819-2830 (1963).
- 143. Vollmert, B. Grundriss der Makromolekularen Chemie Bd. I Strukturprinzipien, Polymersynthesen I (Polymerisation) (E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, 1982).
- 144. Lorenz, M.R. et al. Synthesis of Fluorescent Polyisoprene Nanoparticles and their Uptake into Various Cells. *Macromolecular Bioscience* **8**, 711-727 (2008).
- 145. Lorenz, M. in Institut für klinische Transfusionsmedizin 181 (Universität Ulm, 2007).
- 146. Manders, B.G., Morrison, B.R. & Klostermann, R. Chain-transfer-dependent termination in emulsion polymerization. *Macromolecular Symposia* **155**, 53-62 (2000).
- 147. Václavek, V. Regulation of molecular weight of styrene-butadiene rubber. III. Choice of regulator from the homologous series of aliphatic mercaptans. *Journal of Applied Polymer Science* **11**, 1903-1914 (1967).
- 148. Václavek, V. Regulation of molecular weight of styrene-butadiene rubber. II. Influence of variation of polymerization recipe on the regulating efficiency of diisopropyl xanthogen disulfide. *Journal of Applied Polymer Science* **11**, 1893-1902 (1967).
- 149. Václavek, V. Regulation of molecular weight of styrene butadiene rubber. I. Choice of regulator from the homologous series of xanthogen disulfides. *Journal of Applied Polymer Science* **11**, 1881-1892 (1967).
- 150. Sircar, A.K. Characterization of isomeric elastomers using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis* **49**, 293-301 (1997).
- 151. Miri, M. & Morales-Tirado, J.A. Copoly: A Tool for Understanding Copolymerization and Monomer Sequence Distribution of Copolymers *Journal of Chemical Education* **80**, 839 (2003).

- 152. Ito, K. & Yamashita, Y. Copolymer composition and microstructure. *Journal of Polymer science Part A: General Papers* **3**, 2165-2187 (1965).
- 153. Lewis, F.M., Walling, C., Cummings, W., Briggs, E.R. & Wenisch, W.J. Copolymerization. VII.1 Copolymerizations of Some Further Monomer Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **70**, 1527-1529 (1948).
- 154. Brandrup, J., Immergut, E.H. & Grulke, E.A. Polymer Handbook Volume 1 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1999).
- 155. Brandrup, J., Immergut, E.H. & Grulke, E.A. Polymer Handbook Volume 2 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1999).
- 156. Cerveny, S., Bergman, R., Schwartz, G.A. & Jacobsson, P. Dielectric α– and β– Relaxations in Uncured Styrene Butadiene Rubber. *Macromolecules* **35**, 4337-4342 (2002).
- 157. Elias, H.G. Makromoleküle Band 2 Technologie (Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1992).
- 158. Vollmert, B. Grundriss der Makromolekularen Chemie Bd. III Eigenschaften des freien Makromoleküls (Molekülgrösse, Molekülgestalt) (E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, 1982).

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
[M]	Monomerkonzentration
A	Grenzflächen
α	Öffnungswinkel
β	spezifische Heizrate
с	Konzentration
С	Wärmekapazität
d	Auflösungsvermögen
D	Diffusionskoeffizient
γ	Grenzflächenspannung
h	Plancksches Wirkungsquantum
Н	Umwandlungsenthalpie
η	Viskosität
J	Streuwinkel
Κ	Streuvektor
k _B	Boltzmann-Konstante
λ	Wellenlänge
m	Masse
М	Molare Masse
M_n	Molekulargewicht - Zahlenmittleres
M_w	Molekulargewicht - Gewichtsmittleres
n	Brechungsindex
V	Geschwindigkeit
n	mittlere Radikalzahl pro Tröpfchen
Р	Heizleistung
П	osmotischer Druck
Plaplace	Laplace-Druck

Abkürzung	Bedeutung
r	Abstand zwischen 2 Teilchen
R	ideale Gaskonstante
r	Tröpfchenradius
$\overline{r_g^2}$	effektiven Molekülradius
r _H	hydrodynamischer Radius
Τ	Temperatur
t	Zeit
T _c	Kristallisationstemperatur
T _g	Glastemperatur
T_m	Schmelztemperatur
U_E	elektrophoretische Beweglichkeit
V	Gesamtpotential
V_A	van-der-Waals-Anziehung
V _B	Bornsche Kernabstoßung
V_{G}	Gesamtpotentialverlauf
V _R	Coulomb-Abstoßung
W	Arbeit
X_i	Molenbruch im Copolymerisat
X_i	Molenbruch in der Monomermischung
ζ	Zeta-Potential
Γ	Halbwertsbreite der spektralen Verteilung

Chemische Abkürzungen

Abkürzung	Voller Name
APS	Ammoniumperoxodisulfat
CTMA-Cl	Cetyltrimethylammoniumchlorid
HD	Hexadecan
K-Oleat	Kaliumoleat
KDS	Kaliumdisulfit
KPS	Kaliumperoxodisulfat
<i>n</i> -DM	<i>n</i> -Dodecylmercaptan
PBCA	Polybutylcyanacrylat
PCL	Poly(ɛ-caprolacton)
PI	Polyisopren
PLGA	Poly(D,L-lactid-co-glycolid)
PLLA	Poly-L-Lactid
PMI	N-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid
SDS	Natriumdodecylsulfat
t-BHP	tert-Butylhydroperoxid
TEPA	Tetraethylenpentamin
t-DM	tert-Dodecylmercaptan
V59	2,2'-Azobis(isomethylbutyronitril)
V65	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
V70	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)
Vit C	Vitamin C

Allgemeine Abkürzungen

Abkürzung	Voller Name			
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration,			
	englisch: critical micelle formation concentration			
DLS	Dynamische Lichtstreuung			
DSC	Dynamische Differentialkalorimetrie,			
DSC	englisch: differential scanning calorimetry			
FACS	englisch: fluorescence activated cell sorter			
FID	englisch: free induction decay			
GPC	Gelpermeationschromatographie			
	Protonen-Kernresonanzspektroskopie,			
ΠΝΜΚ	englisch: proton nuclear magnetic resonance			
PdI	Polydispersitätsindex (Dynamische Lichtstreuung)			
TEM	Transmissionselektronenmikroskop			
US	Ultraschall			
DI VO-Theorie	Theorie zur Stabilität von Kolloiden nach Derjaguin, Landau, Verwey und			
	Overbeek			
¹³ C NMR	Kohlenstoff-Kernresonanzspektroskopie,			
	englisch: carbon 13 nuclear magnetic resonance			
NOF	Kern-Overhauser-Effekt,			
NOL	englisch: nuclear Overhauser effect			

Anhang

Was wir am nötigsten brauchen, ist ein Mensch, der uns zwingt, das zu tun, was wir können. R. W. Emerson, amerikanischer Dichter und Philosoph, 1803-1882

Geräte und Methoden

Dynamische Lichtstreuung und ζ-Potentialmessungen

Die Partikelgröße der polymeren Nanopartikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Hierfür wurde das Gerät Zeta Nanosizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) verwendet. Für die Einzelmessungen wurde je 10 µl Latexprobe auf 1 ml Gesamtvolumen mit demin. Wasser verdünnt, für die Polydien- und Copolymer-Latizes wurden PS-Standard-Küvetten verwendet. Für die Polystyrol-Referenzlatizes wurden Quarzglas-Küvetten verwendet.

Für die ζ-Potentialmessungen wurde ebenfalls der Zeta Nanosizer verwendet. Hierfür wurden die Proben auf einen Feststoffgehalt von 0.1% mit 10⁻³ M KCl-Lösung verdünnt.

Feststoffgehalt und gravimetrische Umsatzbestimmung

Der Feststoffgehalt der Polymerdispersionen wurde über das schonende Gefriertrocknungsverfahren bestimmt, die Umsatzbestimmung erfolgte für alle Proben gravimetrisch. Die getrockneten Polymerproben wurden für die weitere Charakterisierung der verschiedenen Ansätze herangezogen. Hierfür wurde zwischen 0.5 und 1g Latex verwendet.

Gelpermeations chromatographie

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde eine GPC-Anlage mit Dionex P580 Pumpe, einem Waters 486 UV-Detektor ($\lambda = 254$ nm) und einem Waters 410 RI -Detektor (Säule: 2 x Linear M, Polymer Standards Service, Mainz) in Chloroform (CHCl₃) verwendet. Alle Proben wurden gegen eng verteilte Polystyrol-Standards mit der PSS (Mainz) Software vermessen, alle Messwerte sind folglich relativ zu PS zu sehen. Es wurden je 5 mg gefriergetrocknete Probe in 1 ml CHCl3 gelöst und filtriert (Porengröße: 1 µm).

Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Um die Glasübergangstemperatur der Homo- und Copolymere zu ermitteln wurde ein DSC-7 der Fa. Perkin Elmer verwendet. Hierfür wurden 40 µl Aluminium-Pfännchen mit gelochtem Deckel verwendet. Je 15 - 25 mg Polymer wurden zur Messung verwendet. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ durchgeführt, die entsprechenden Messbereiche sind für die einzelnen Probentypen im Folgenden angegeben.

Messungen für Homopolymere:	PB	-140 - 50 °C
	PI	-140 - 50 °C
	PS	0 – 120 °C
Messungen für Copolymere:	PI-co-PS	-100 – 120 °C
	PB-co-PS	-140 – 120 °C

Alle Messungen erfolgten in Stickstoffatmosphäre. Für die Bestimmung des T_{gs} wird die zweite Heizkurve herangezogen, hierfür wurde die Half Cup Extrapolated Methode der PYRIS Software 4.01 verwendet.

Bestimmung des Gelanteils

Zur Bestimmung des Gelanteils wurden je 50 mg der Probe in 10 ml Toluol gelöst, 24 h bei 300 rpm gerührt und anschließend über einen 1 µm Spritzenfilter abfiltriert. Das Filtrat wurde aufgefangen und bei 50 °C eingedampft. Aus Rückstand und der Einwaage wurde der lösliche Anteil des Polymers bestimmt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden die Proben auf 0.05% Feststoffgehalt mit demin. Wasser verdünnt. Die Probenfixierung erfolgte durch die Behandlung mit einer wässrigen 2 Gew.-% Osmiumtetroxid-Lösung (Os(VIII)O₄), anschließend wurden die Proben in einer Alkoholreihe getrocknet und in EPON eingebettet. Diese Kunstharzeinbettung war nötig um Ultradünnschnitte der Proben herzustellen. Die TEM-Aufnahmen wurden an einem Phillips 400 bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzmessungen wurden an den folgenden Messgeräten durchgeführt: ¹H-NMR: Bruker AMX 500 (500.14 MHz) und AMX 400 (400.10 MHz) ¹³C-NMR: Bruker AMX 500 (125.77 MHz) und AMX 400 (100.06 MHz)

Die chemische Verschiebung wurde immer in ppm angegeben. Die Normierung erfolgte immer auf das Gesamtintegral. Für die quantitative Auswertung der ¹³C-NMR-Spektren von Homo- und Copolymeren wurden die Messungen am AMX 500 durchgeführt. Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale [δ (CDCl₃) = 77.0 ppm; δ (CDCl₃) =7.26 ppm]. Hierfür wurden je 20 mg Polymer in 0.7 ml CDCl₃ gelöst.

Danksagung

Mein Dank geht an alle, die auf ihre ganz eigene Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In erster Linie gilt mein ganz besonders herzlicher Dank Frau Prof. Dr. Katharina Landfester, die mir dieses anspruchsvolle und interessante Thema zur Verfügung gestellt hat und stets Zeit und Geduld in der Betreuung mitbrachte.

Außerdem danke ich

Prof. Dr. Mizaikoff für die Übernahme des Zweitgutachtens.

der Fa. EOC, Belgien, für die produktive Zusammenarbeit.

Marlies Fritz und Elvira Kaltenecker-Zeisberger für die vielen DSC-Messungen.

Mike Wendel für die GPC-Messungen.

der Abteilung OC I für die vielen NMR-Messungen.

Dr. Volker Mailänder, Dr. Myriam Lorenz und Anita Höcherl für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Allen Abteilungsmitgliedern des Instituts für Organische Chemie III, jetzigen wie ehemaligen Mitgliedern, danke ich für die spannenden, nie langweiligen und abwechslungsreichen letzten Jahre.

Mein besonderer Dank gilt hier Dr. Clemens Weiß und Heike Weiß, die mich in jedweder Hinsicht immer wieder unterstützt haben.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Ulrich Ziener, der mir nicht nur durch viele anregende Diskussionen während dieser Arbeit zur Seite gestanden hat, sondern auch für die tolle Zusammenarbeit in Sachen Demokurs und vor allem im EMU-Lab. Hier auch noch ein großes Dankeschön an alle Mädels aus dem EMU-Lab und Demokurs.

Dr. Andreas Weiss und Dr. Verena Holzapfel danke ich für ihre Freundschaft und Hilfsbereitschaft. Eyk Schreiber danke ich für die Erlaubnis, sein hervorragendes Programm TEM2, das sich während der Erstellung dieser Dissertation als sehr hilfreich erwies, zu verwenden. Außerdem möchte ich mich bei Euch für viele anregende Diskussionen und schöne Snooker-Abende bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Grit, Anke, Annika und Eva bedanken, die das Arbeiten und die Freizeit in bzw. mit der Abteilung entscheidend bereichert haben.

Ohne meine Eltern und meine Brüder wäre ich nie soweit gekommen, ich danke Euch allen für die großartige Unterstützung, die ich bekomme seit ich denken kann. Zum Schluss möchte ich mich hier noch bei Thomas Linder und Elena von Anubis für ihre schier grenzenlose Geduld, wenn sie mir gefehlt hat, und Hilfe in jeglicher Form, Art und Weise, aus ganzem Herzen danken.

Lebenslauf

Persönliche Informationen:

Name:	Maria-Verena Kohnle	-				S	2	
Anschrift:	Dronneweg 6/1						Nº.	
	89160 Dornstadt				ć	A. The	7	
Telefon:	07348/201086					1	~	
Email:	mvkohnle@googlemail.de						New	
Geburtsdatum:	01.02.1979						1103	-
Staatsangehörigkeit:	deutsch						212	
Familienstand:	ledig					145)
Ausbildung:	seit 07/2005	Promotion	am	Institut	für	Organische	Chemie	III -
		Makromolek	culare	Chemie	und	Organische	Materialie	n, Prof.

		Makromolekulare Chemie und Organische Materialien, Prof.
		Dr. rer. nat. K. Landfester, Universität Ulm
	05/2006	Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
		"Pädagogikum"
	05/2005	Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien in
		den Fächern Biologie und Chemie (1. Staatsexamen)
	09/2003 - 03/2004	Staatsexamensarbeit "Biophysikalische Aspekte der Adhäsion
		und Proliferation von MC3.T3 Zellen auf mikro- und
		nanostrukturierten Substraten", Prof. Dr. rer. nat. H. Gruler,
		Abteilung "Biophysik", Universität Ulm
	1999 - 2005	Studium der Fächer Biologie und Chemie für das Lehramt an
		Gymnasien
		Universität Ulm
Berufliche Tätigkeit:	2007-2008	Demonstrationskurs Chemie für Lehramtsstudierende
	2005-2008	Forschungsarbeit (siehe Promotion), Mitarbeit und Betreuung
		des Schülerlabors "Emu-Lab", praktische Betreuung
		verschiedener naturwissenschaftlicher Bildungsprojekte
		(ChemTech, NatWorking, Summer Science Camp)
Schuldlidung:	1997 - 1999	Schubart-Gymnasium Ulm
Schuldlidung:	1997 - 1999 1996 - 1997	Schubart-Gymnasium Ulm Geelong High School, Geelong, Australien
Schulolidung.	1997 - 1999 1996 - 1997 1989 - 1996	Schubart-Gymnasium Ulm Geelong High School, Geelong, Australien Schubart-Gymnasium Ulm

Publikationen

Veröffentlichungen

Myriam R. Lorenz, Maria-Verena Kohnle, Martin Dass, Paul Walther, Anita Höcherl, Ulrich Ziener, Katharina Landfester, Volker Mailänder; Synthesis of Fluorescent Polyisoprene Nanoparticles and their Uptake into Various Cells, *Macromolecular Bioscience*, **8**, 711-727 (2008).

Clemens K. Weiss, Maria-Verena Kohnle, Katharina Landfester, Thomas Hauk, Dietmar Fischer, Julia Schmitz-Wienke, Volker Mailänder; The First Step into the Brain: Uptake of NIO-PBCA Nanoparticles by Endothelial Cells in vitro and in vivo, and Direct Evidence for their Blood-Brain Barrier Permeation, *ChemMedChem*, **3**, 1395-1403, (2008).

Maria-Verena Kohnle, Ulrich Ziener, Katharina Landfester; Synthesis of styrene butadiene rubber latex via miniemulsion copolymerization; eingereicht: *Colloid and Polymer Science*

Poster

März 2007Nanotech Northern Europe, Helsinki, FinnlandSeptember 2006INNANO, Innsbruck, Österreich

Eidesstattliche Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2005 bis September 2008 im Institut für Organische Chemie III – Makromolekulare Chemie und Organische Materialien der Universität Ulm erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Stellen, die im Sinn- oder Wortlaut aus anderen Arbeiten entnommen wurden, sind entsprechend kenntlich gemacht und durch die Angabe von Quellen belegt.

Dornstadt, den 29.09.2008

Maria-Verena Kohnle