

Struktureinheitliche Untersuchung zu ihrer weiteren Anwendbarkeit

120 ZBR 1+2

Es wurden Polyelektrolytkomplexe (PEC) aus struktureinheitlichen kationisch und anionisch modifizierten Maleinsäureanhydrid (MSA)-Copolymeren hergestellt. Von besonderem Interesse waren der Einfluss der Hydrophobie der zur Komplexbildung eingesetzten Polyelektrolyte (PEL) auf die kolloidale Stabilität, die Morphologie und Struktur sowie die Partikelgröße, die Polydispersität (PD), die Molmasse, die Dichte und den Quellungsgrad der gebildeten PEC-Partikel. Die Hydrophobie der eingesetzten PEL wird in der Reihe der Comonomeren Ethen < Isobuten < Styren der alternierenden Ausgangscopolymeren des MSA erhöht.

Die PEC mit positiver Überschussladung wurden aus Polykationen (PK) und Polyanionen (PA) gleicher Ausgangscopolymere auf zwei Wegen hergestellt: 1. PK vorgelegt, 2. PA vorgelegt. Für Komplexe aus Ethen-Copolymeren wurde ein dritter Weg untersucht nämlich PK und PA gleichzeitig vermischt. Charakterisiert wurden die entstandenen PEC-Dispersionen mit variablen Ladungsmischungsverhältnissen (n/n_+) mittels nephelometrischer Trübungsmessungen und dynamischer und statischer Lichtstreuung (DLS, SLS). Weiterhin wurden auf Si-Wafer und Glimmer adsorbierte PEC-Partikel mittels AFM Messungen untersucht.

Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse aufgeführt:

- Alle PEC-Dispersionen mit C0PK von 1 mol/l sind unabhängig vom Ausgangspolymeren des PK des PA lt. Trübung über einige Wochen stabil, wenn die PEC-Bildung im Überschuss der vorgelegten Komponente endet, d.h. wenn der isoelektrische Punkt des Systems (n/n_+)IP nicht überschritten wird.
- Die Größe und die Polydispersität der PEC sind bei Überschuss der vorgelegten Komponente kleiner als bei deren Unterschuss, unabhängig von der Art des vorgelegten Polyions.
- Wird während der Komplexbildung der isoelektrische Punkt (n/n_+)IP überschritten, nimmt die Stabilität der Komplexdispersion mit zunehmender Hydrophobie der verwendeten PEL ab. D.h. die Sedimentationsgeschwindigkeit der PEC-Partikel steigt mit steigender Hydrophobie der PEL.
- Aus den AFM-Messungen konnte in allen Fällen eine breite Partikelgrößenverteilung nachgewiesen werden. Das ist kohärent mit der großen Polydispersität die sowohl über dynamische als auch statische Lichtstreuung nachgewiesen wurde.
- Im Falle der PEC aus den Ethen-Copolymere wurden eindeutig kugelförmige Partikel beobachtet. Das Verhältnis von R_g zu R_h wurde im Bereich 0,7 - 0,85 ermittelt. Das deutet auf polydisperse, gequollene, kugelförmige Teilchen mit einem Dichtegradient (Kern-Schale-Struktur) hin. Diese Schlussfolgerung steht in guter Übereinstimmung mit KRATKY-Auftragungen basierend auf den statischen Lichtstreuungsexperimenten (SLS) und AFM-Aufnahmen. Für die Isobuten- und Styren-Copolymere, wo mittels DLS sehr breite Partikelgrößenverteilungen festgestellt wurden, zeigen AFM-Bilder relativ kleine harte Primärartikel ($d_h \gg 15\text{nm}$) und deren Aggregation zu größeren, unregelmäßigen Gebilden.
- Die Bildung kolloidal stabiler PEC der Styren-Copolymere ist nur möglich, wenn der isoelektrische Punkt des Systems während der Herstellung nicht überschritten wird. Mittels DLS konnte festgestellt werden., dass die Bildung von PEC auf Styren-MSA Basis zu einer bimodalen Verteilung von Primär- und Sekundärpartikeln führt. Dies erschwert die weitere Auswertung von experimentellen SLS-Ergebnissen bezüglich der strukturellen Parameter (Molmasse, Dichte etc.). Die resultierenden KRATKY-Auftragungen weisen auf die Anwesenheit irregulärer fraktalen Aggregaten hin.
- SLS-Experimente haben gezeigt, dass nur die PEC der Ethen-Copolymere sich als kugelförmige Partikel beschreiben lassen. Die anderen PEC bilden aufgrund ihrer höheren Hydrophobie irreguläre fraktale Aggregate. Außerdem sind die SLS bestimmten Werte für die M_w und damit auch die Dichte der PEC, verursacht durch deren sehr große Polydispersität, schwer interpretierbar. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in der Reihe Ethen - Isobuten - Styren die steigende Hydrophobie der PEC zum Übergang von kugelförmigen Strukturen zu irregulären fraktalen Aggregaten geringer Quellung führt.

In Flockungsexperimenten an Cellitonechtblau-Dispersion wurde im Gegensatz zu früheren Untersuchungen an Silica-Dispersionen kein Einfluss der Hydrophobie des Flockungsmittels auf die Breite des Flockungsfensters festgestellt.

Bearbeitet wurde das Forschungsthema von 11/03 bis 08/06 am **Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.** (Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Tel.: 0351/4658-333) unter der Leitung von Frau Dr. S. Schwarz (Leiterin der Forschungsstelle Prof. Dr. Brigitte Voit) und an der **TU Dresden**, Professur für Spezielle

Physikalische Chemie, Physikalische Chemie der Polymere (01062 Dresden, Tel.: 0351/4633-2013) unter der Leitung von Prof. Dr. K.-F. Arndt (Leiter der Forschungsstelle Prof. Dr. G. Seifert).

[--> TIB](#)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben Nr. 120 ZBR 1+2 der Forschungsvereinigung DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.