

Diblock- und Pfropfcopolymere aus n-Butylacrylat (nBA) und tert-Butylacrylat (tBA) unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung wurden synthetisiert und mittels 2D-Chromatographie charakterisiert. Durch Verseifung der tert-Butylgruppen wurden amphiphile Block- und Pfropfcopolymere mit Polyacrylsäuresegmenten erhalten und der Einfluss der Topologie auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung untersucht. Mizellare Strukturen dieser Art finden vielfältige Anwendungen, z.B. in der Kosmetik. Da man solche Systeme reversibel schalten kann, wäre ein Einsatz als sogenannte "drug-carrier"-Substanzen denkbar; dabei könnte der Wirkstoff durch die Änderung des pH-Wertes im Mizellkern eingelagert und wieder freigesetzt werden.

Für die Synthese der Block- und Pfropfcopolymere wurde die kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) benutzt. Die Blockcopolymer-Synthese erfolgte durch sequentielle Addition von tBA und nBA. Die Synthese der Pfropfcopolymere gelang mittels der Makromonomermethode. Dabei konnten die PtBA-Makromonomere durch eine neue Syntheseroute in einer zweistufigen Reaktion erhalten werden; der hohe Funktionalisierungsgrad der Produkte wurde durch die HPLC unter kritischen Bedingungen (LACCC) nachgewiesen. Eine spezielle Aufreinigungs-Technik war notwendig, um die so hergestellten Makromonomere mit dem Comonomer nBA bis zu hohem Umsatz zu copolymerisieren. Hierbei wurden Einflüsse wie Lösungsmittel, Temperatur, Katalysator und Ligand auf das Polymerisationsverhalten untersucht, um wohldefinierte Produkte zu erhalten. Dabei wird die Kettenlänge des Rückgrats über das Verhältnis von Monomer zu Initiator konstant gehalten, während der Abstand der Seitenketten variiert wird. Die so erhaltenen Produkte wurden mithilfe der 2D-Chromatographie charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Polymere eine breite chemische Verteilung aufweisen, die auch das Verhalten in wässriger Lösung beeinflussen sollte.

Die saure Hydrolyse der PtBA-Segmente der Block- und Pfropfcopolymere führte zu einem Hydrolysegrad  $> 95\%$ . Dynamische Lichtstreuung in Wasser (0.17 M NaCl-Lösung) bei  $\text{pH} = 10$  zeigte, dass unter diesen Bedingungen nur das PnBA-g-PAA-Pfropfcopolymere mit einem Acrylsäureanteil von 26 mol-% Mizellen bildet, wobei ein kleiner Teil aufgrund der breiten chemischen Verteilung als Unimer in Lösung geht. Alle anderen Copolymere mit einem Polyacrylsäureanteil  $x_{AA} \geq 47\%$  liegen unter diesen Bedingungen hauptsächlich als Unimere vor. Bei sämtlichen Strukturen konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF) und Neutronkleinwinkelstreuung (SANS) ein Anteil von ca. einem Gewichtsprozent an Riesenaggraten nachgewiesen werden. Bestätigt wurde das Vorhandensein dieser Species auch mithilfe der Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie.

SANS-Messungen zeigten eine starke pH-Abhängigkeit des Aggregationsverhaltens. Block- und Pfropfcopolymere mit einem Polyacrylsäureanteil  $x_{AA} \geq 47\%$  liegen bei  $\text{pH} 8 - 10$  praktisch als Unimere vor. Erst bei  $\text{pH} = 6$  zeigen sich signifikante Unterschiede, resultierend aus der unterschiedlichen Topologie. So sind die Blockcopolymere unter diesen Bedingungen

bereits aggregiert ( $Z \sim 20$ ), während die Pfropfcopolymere hauptsächlich als Dimere vorliegen. Um dieses Phänomen zu erklären, muss man das Verhältnis von Oberflächenladung zum Volumen der Partikel heranziehen. Während bei den Blockcopolymeren die hydrophilen Blöcke weit ins Lösungsmittel hineinragen, ist die gleiche Anzahl an Ladungen bei den Pfropfcopolymeren auf mehrere kurze Seitenketten aufgeteilt. Somit erhält man eine höhere Ladungsdichte am Mizellkern, weswegen bei diesen Strukturen eine Stabilisierung des unpolaren Rückgrates durch die Ausbildung kleinerer Aggregate möglich ist. Somit hat die Topologie einen entscheidenden Einfluss auf das Aggregationsverhalten, die Pfropfcopolymere bilden Mizellen erst ca. eine pH-Einheit tiefer als die Blockcopolymeren ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Durch die Untersuchung des Aggregationsverhaltens mittels Gefrierbruchtechnik und Kryo-TEM konnte das bei den SANS-Messungen angenommene Modell polydisperser Kugeln bei niedrigem pH-Wert bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Neutronenstreuung wurden ähnliche Aggregationszahlen berechnet. Des Weiteren konnte mithilfe von AFM-Aufnahmen gezeigt werden, dass sich sowohl normale als auch inverse Mizellen aus wässriger bzw. toluolischer Lösung auf einem Silicium-Wafer abscheiden lassen.

Zur Untersuchung des strukturviskosen Verhaltens wurden darüber hinaus "inverse" Pfropfcopolymere mit hydrophilem Rückgrat und hydrophoben Seitenketten (PAA-g-PnBA) synthetisiert und ihre Lösungsviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate vermessen. In dem vorgegebenen Messbereich ( $0.05 \leq \dot{\gamma} \leq 70 \text{ s}^{-1}$ ) weist das Pfropfcopolymer mit einem Anteil hydrophober PnBA-Seitenketten von 20 mol-% über den gesamten Messbereich ein newtonisches Verhalten auf; dagegen konnte bei dem Pfropfcopolymer mit 40 mol-% hydrophober Seitenketten ein strukturviskoses Verhalten nachgewiesen werden. Das Viskositätsverhalten solcher Strukturen wird somit in entscheidendem Maße durch den Anteil hydrophober Wechselwirkungen, der mit der Anzahl hydrophober Seitenketten steigt, bestimmt. Das strukturviskose Verhalten wurde bei Variation der Polymerkonzentration untersucht; dabei wurde festgestellt, dass sämtliche Viskositätskurven im nicht-Newtonischen Bereich eine sehr ähnliche Steigung besitzen. Nach der Cross-Gleichung resultiert daraus die gleiche Materialkonstante, d.h. unabhängig von der Polymerkonzentration besitzt das System die gleiche Wechselwirkungsstärke. Dagegen weisen die Viskositätskurven bei Variation des pH-Wertes unterschiedliche Steigungen im nicht-Newtonischen Bereich auf. Diese unterschiedlich starken Wechselwirkungen werden hierbei auf das unterschiedliche Lösungsverhalten des Rückgrates zurückgeführt.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. B. Charleux (Paris) ist es durch den Einsatz der Pfropfcopolymere PnBA-g-PAA als Stabilisatoren bei der nitroxid-kontrollierten radikalischen Miniemulsionspolymerisation gelungen, Latices mit unimodaler Teilchengrößenverteilung zu synthetisieren. Unter den vorgegebenen Synthesebedingungen konnte nur mithilfe der polymeren Dispergatoren eine gute Reaktionskontrolle gewährleistet werden. Dabei wurden größere Monomerumsätze erzielt, wogegen die Polymerisation bei

Verwendung des niedermolekularen Tensids Dowfax 8390 schon bei kleinen Umsätzen abbricht. Bei identischer Wahl der Reaktionsparameter resultieren nur im Falle des Pfropfcopolymeren mit dem höchsten Polyacrylsäureanteil ( $x_{AA} = 79 \text{ mol-}\%$ ) monodisperse Teilchen.