

**Nanopartikel durch Strukturfixierung
mizellarer Assoziate aus amphiphilen,
endgruppenfunktionalisierten
Diblockcopolymeren**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften”

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Oliver Rheingans

geboren in Ziegenhain (Hessen)

Mainz 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von November 1996 bis Januar 2000
am Institut für Physikalische Chemie
der Universität Mainz
angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2000

meinen Großeltern

1 Einleitung	1
1.1 Nanopartikel durch Selbstorganisation	1
1.2 Supramolekulare Strukturen amphiphiler Diblockcopolymere	3
1.3 Fixierte Nanopartikel mit funktionellen Oberflächengruppen	5
1.4 Problemstellung	7
2 Methodische Grundlagen	9
2.1 Lichtstreuung	9
2.1.1 Statische Lichtstreuung	9
2.1.2 Dynamische Lichtstreuung	12
2.1.3 Teilchenformfaktoren	14
2.2 Rasterkraftmikroskopie (RKM, AFM)	15
2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	16
2.4 Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)	17
2.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)	19
2.6 Asymmetrische Fluß-Feldflußfraktionierung (AF-FFF)	20
3 Heterobifunktionelle Polydimethylsiloxan-b-Polyethylenoxid- Diblockcopolymere	21
3.1 Einleitung	21
3.2 Synthesestrategie	21
3.3 Charakterisierung der Homo- und Diblockcopolymere	25
3.3.1 Einleitung	25
3.3.2 Molmassenbestimmung mit MALDI-TOF-MS und GPC	25
3.3.3 Bestimmung des Endgruppenfunktionalisierungsgrades der Homo- und Diblockcopolymere über ¹ H-NMR-Spektroskopie	37
3.4 Versuche zur linearen radikalischen Polymerisation der funktionellen PDMS-PEO-Diblockcopolymere	39
3.4.1 Einleitung	39
3.4.2 Modellsystem Methacryloyloxypropylpentamethyldisiloxan (MA-D2)	39
3.4.3 Synthese und Charakterisierung des α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl- Polydimethylsiloxans (Me-PDMS24-MA)	42
3.4.4 Lineare radikalische Polymerisation des α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl- Polydimethylsiloxans (Me-PDMS24-MA)	43

3.5	Supramolekulare Assoziate in selektiven Lösungsmitteln	47
3.5.1	Einleitung	47
3.5.2	Ergebnisse der Lichtstreuung	47
3.5.3	Strukturvorschlag für MA-PDMS49-PEO56-Bz in wäßriger Lösung	59
3.5.4	Zusammenfassung der Lichtstreuerggebnisse an wäßrigen Lösungen der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren	65
3.5.5	Ergebnisse der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie	66
3.5.6	Diskussion und Vergleich der Ergebnisse aus Lichtstreuung, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie	72
3.6	Fixierung der supramolekularen Assoziate und Transfer der fixierten Strukturen in nicht selektive Lösungsmittel	73
3.6.1	Einleitung	73
3.6.2	Fixierungsmethoden	73
3.6.3	Polymerisationsbedingungen und Umsatzbestimmung über Gelpermeationschromatographie	74
3.6.4	Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie	77
3.6.5	Diskussion der AFM- und TEM-Ergebnisse vor und nach Fixierung und nach Lösungsmitteltransfer	82
4	Funktionalisierte Polybutadien-b-Polyethylenoxid Diblockcopolymeren	83
4.1	Einleitung	83
4.2	Synthesestrategie	83
4.3	Charakterisierung der Diblockcopolymeren	86
4.3.1	Einleitung	86
4.3.2	Molmassenbestimmung mit MALDI-TOF-MS und GPC	86
4.3.3	Bestimmung des Endgruppenfunktionalisierungsgrades und der Mikrostruktur über ¹ H-NMR-Spektroskopie	91
4.4	Supramolekulare Assoziate in selektiven Lösungsmitteln	95
4.4.1	Einleitung	95
4.4.2	Lichtstreuung am Diblockcopolymer PB37-PEO51-H in Methanol	95
4.4.3	Strukturvorschlag für PB37-PEO51-H in Methanol	109
4.5	Fixierung der Supramolekularen Assoziate und Transfer der fixierten Strukturen in nicht selektive Lösungsmittel	112
4.5.1	Einleitung	112
4.5.2	Umsatzbestimmung über GPC-Eichung	112
4.5.3	Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO51-H in Methanol	114
4.5.4	Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO51-H in Wasser	121
4.5.5	Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO51-COOK in Methanol	127
4.5.6	Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO28-H in Methanol	130
4.5.7	Diskussion der Ergebnisse aus Lichtstreuung, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie	131
4.5.8	Untersuchung der fixierten Strukturen mit AF-FFF	134
5	Zusammenfassung und Ausblick	135

6 Experimentelles	137
6.1 Meßmethoden und Geräte	137
6.2 Chemikalien	141
6.3 Synthese des Polydimethylsiloxans (PDMS)	142
6.4 Synthese der Polyethylenoxide (PEO)	144
6.5 Synthese der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren	145
6.6 Synthese der PB-PEO-Diblockcopolymeren	147
6.7 Reaktionsbedingungen der radikalischen Polymerisationen	149
Abkürzungsverzeichnis	151
Danksagung	153
Literatur	154

1 Einleitung

1.1 Nanopartikel durch Selbstorganisation

In den letzten Jahren erlebte das Gebiet der Supramolekularen Chemie einen regelrechten Boom. Supramolekulare Strukturen wurden einerseits zugänglich durch die Weiterentwicklung der Chemie der Kronenether und Kryptanden andererseits durch die Untersuchung der Selbstorganisation von Molekülen [1].

Das Phänomen der Selbstorganisation [2] tritt in vielen biologischen Systemen auf. Als Beispiel sei hier der Aufbau einer Zellmembran aus Phospholipiden genannt. Phospholipide sind fettähnliche Triglyceride, die zwei langkettige Fettsäuren und einen Phosphorsäurerest enthalten, an den eine Base gebunden ist. Diese Amphiphile ordnen sich zu einer Doppelschicht an, welche die Zelle nach außen abgrenzt.

An die Stelle der Phospholipide treten als einfachste synthetische Vertreter die Tenside. Der Aufbau eines Tensidmoleküls aus einem apolaren, hydrophoben Schwanz und einer polaren, hydrophilen Kopfgruppe führt in Wasser oberhalb einer kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) zu organisierten supramolekularen Strukturen.

Neben dem einfachsten Fall der sphärischen Mizelle treten mit Erhöhung der Tensidkonzentration weitere geometrische Strukturen wie Ellipsoide und Zylinder auf. Aus Tensiden geringer Wasserlöslichkeit lassen sich zum Beispiel durch Ultraschallbehandlung der Lösungen geschlossene Doppelschichtvesikel wie Mikro- oder Multischalenvesikel präparieren [3, 4, 5, 6, 7]. Einige Beispiele für organisierte Tensidstrukturen sind in Abbildung 1-1 dargestellt. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration treten flüssigkristalline Mesophasen mit meist fadenähnlicher (nematischer) Struktur auf.

Hinsichtlich der Ursache für die Assoziation von Amphiphilen zu Mizellen in wässriger Lösung kommt den anziehenden Wechselwirkungen der hydrophoben Teile des Amphiphils nur eine geringe Rolle zu, während die abstoßenden Kräfte zwischen den hydrophoben Gruppen des Amphiphils und den Wassermolekülen die Hauptrolle spielen.

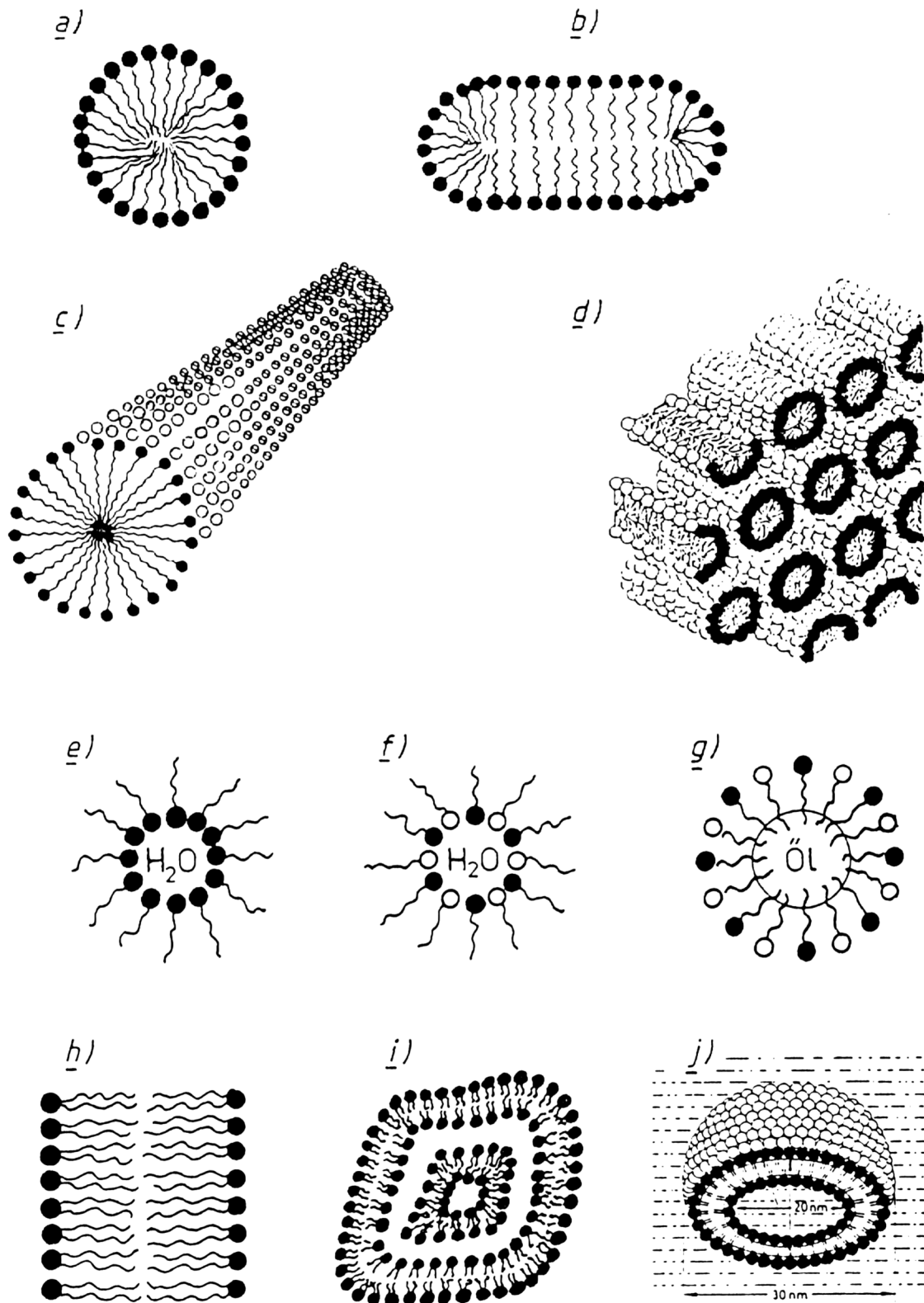


Abbildung 1-1: Organisierte Tensidstrukturen: Sphärische (a), ellipsoide (b) und zylinderförmige (c) Mizellen; flüssigkristalline Mesophasen: hexagonal angeordnete Zylindermizellen (d); inverse Mizelle (e); Wasser-in-Öl-Emulsion (f); Öl-in-Wasser-Emulsion (g); Tensiddoppelschicht (h); Multischalenvesikel (i); Mikrovesikel (j) [1].

Die Triebkraft dieser Strukturbildung im wäßrigen Medium ist der „hydrophobe Effekt“ [8]. Beim Lösen eines hydrophoben Stoffes in Wasser wird die Ordnung der Wassermoleküle untereinander gestört, was zu einem Entropiegewinn für das Gesamtsystem führt.

1.2 Supramolekulare Strukturen amphiphiler Diblockcopolymerer

Amphiphile Diblockcopolymerer sind aus zwei Teilpolymeren unterschiedlicher Monomere aufgebaut. Die Kombination aus hydrophoben und hydrophilen Blöcken bestimmt das Lösungsverhalten [9, 10, 11]. In einem für einen Block selektiven Lösungsmittel bilden sich aufgrund der Assoziation der unlöslichen Blöcke Aggregate der Blockcopolymerketten.

Abhängig von der absoluten Molmasse und Zusammensetzung der Blockcopolymerer, dem relativen Blocklängenverhältnis und den relativen Löslichkeiten der Blöcke im Lösungsmittel, bilden sich durch Selbstorganisation - wie bei den Tensiden - Teilchenstrukturen unterschiedlicher geometrischer Gestalt aus.

Die Inkompatibilität der kovalent verbundenen, chemisch verschiedenen Teilblöcke führt im Festkörper zu einer Entmischung der Teilblöcke, die als Mikrophasenseparation [12] bezeichnet wird.

Die Mikrophasen der amphiphilen Diblockcopolymerer zeichnen sich im Vergleich mit niedermolekularen Tensiden durch höhere thermodynamische und kinetische Stabilität aus. Die Mikrophasenseparation vermindert die Anzahl der energetisch ungünstigen Wechselwirkungen der Teilblöcke und senkt so die freie Energie ab.

Ist die Grenzschicht zwischen den einzelnen Phasen scharf ausgebildet, so spricht man von starker Entmischung („strong segregation limit“), andernfalls von schwacher Entmischung („weak segregation limit“). In Abhängigkeit von der Temperatur und der mittleren Zusammensetzung des Blockcopolymerers treten im Festkörper Mesophasen unterschiedlicher Architektur auf. Diese können entweder kubisch innenzentrierte Kugeln (S: sphärisch), hexagonal gepackte Zylinder (C: zylindrisch), Gyroidstrukturen (G: gyroid) oder lamellare Strukturen (L: lamellar) sein (Abbildung 1-2) [13, 14, 15, 16, 17, 18].

Wichtige Untersuchungsmethoden sind die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).

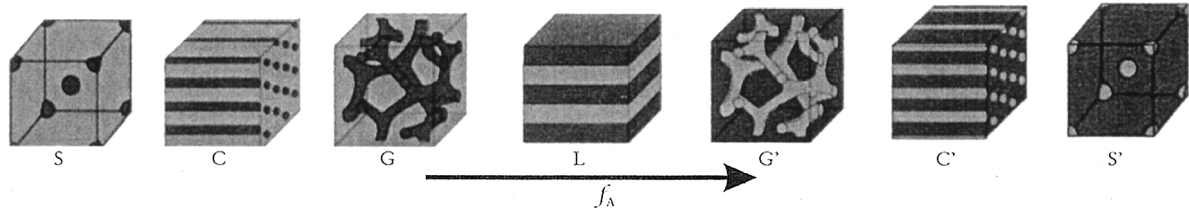


Abbildung 1-2: Mögliche Diblockcopolymer-Morphologien (S: sphärisch, C: zylindrisch, G: gyroid, L: lamellar) im Grenzfall starker Entmischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung $f_A = N_A/N$ (N_A : Zahl der A-Monomere bei einem Diblockcopolymer mit N Monomereinheiten) [12, 19].

Die supramolekularen Strukturen in verdünnter Lösung sind nicht weniger vielfältig. Im einfachsten Fall bilden sich in polaren Lösungsmitteln sphärische Mizellen [20, 21, 22] mit einem hydrophoben Kern und einer hydrophilen Korona. In unpolaren Lösungsmitteln bilden sich inverse Mizellen mit hydrophilem Kern und hydrophober Korona. In diesen beiden Fällen ist der Kern wesentlich kleiner als die Korona.

Hinweise auf nicht-sphärische Mizellen in Lösung zeigten erstmals Arbeiten von C. Price [23], A. P. Gast [24], B. Chu [25], T. Nose [26] und M. Möller [27]. Insbesondere Zylinderstrukturen wurden von F. S. Bates [28] und S. Förster [29] an Polybutadien-*b*-Polyethylenoxid-Diblockcopolymeren in Wasser untersucht. S. Förster gelang dabei auch der Nachweis von Toroiden [30]. Komplexere Strukturen amphiphiler Diblockcopolymeren in verdünnter Lösung wurden erst in den letzten Jahren etwa von A. Eisenberg gefunden, der hoch asymmetrische Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure Diblockcopolymeren (PS-*b*-PAA) mit kurzem PAA-Block in wässriger Lösung untersuchte. Durch Variation der Blocklänge des PAA-Blocks lassen sich neben Kugelmizellen auch Zylindermizellen und Vesikel oder lamellare Strukturen aus wässriger Lösung mit der Transmissionselektronenmikroskopie nachweisen. Als neue Struktur werden große Kugeln mit hydrophiler Oberfläche beschrieben, die mit inversen Mizellaggregaten gefüllt sind [31].

Aggregate dieser asymmetrischen Diblockcopolymeren werden als „crew-cut“ bezeichnet, da die Länge des die Korona formenden Blocks im Vergleich zur Länge des den Kern formenden Blocks sehr klein ist. Das Verhältnis der Polymerisationsgrade von Polystyrol zu Polyacrylsäure reicht von 200/21 (Kugelmizellen mit Durchmesser von 26 nm) über 200/15 (Übergang zu Stäbchenmizellen mit einem Durchmesser von 23 nm) und 200/8 (Vesikel mit einem Durchmesser von bis zu 100 nm) bis zu 200/4 (große sphärische Aggregate, gefüllt mit inversen Mizellen, mit einem Durchmesser von bis zu 1 μ m) [32, 33].

Ähnliche, aber auch komplexere Strukturen zeigen Polystyrol-b-Polyethylenoxid Diblockcopolymeren mit vergleichbarem relativen Blocklängenverhältnis in wässriger Lösung [34]. Strukturübergänge von Kugel- über Stäbchenmizellen zu Vesikelstrukturen können auch in Lösungen eines Diblockcopolymeren mit festem Blocklängenverhältnis durch Zugabe von Säure (HCl), Base (NaOH) oder Salz (NaCl, CaCl₂) induziert werden [35, 36].

Auch die Probenpräparation hat Einfluß auf die in wässriger Lösung entstehenden Strukturen. Die oben beschriebenen wässrigen Lösungen von PS-b-PAA erhält man durch Dialyse einer Lösung des Diblockcopolymeren in DMF/Wasser gegen Wasser. Löst man PS-b-PAA zunächst in THF/Wasser und dialysiert gegen Wasser, so zeigt ein gegebenes Diblockcopolymer andere Strukturen in wässriger Lösung [37]. Weitere Morphologien können durch Abkühlen von Lösungen des Diblockcopolymeren in niederen Alkoholen (Methanol bis Butanol) induziert werden [38].

Als Gemeinsamkeit weisen die oben angeführten Diblockcopolymerensysteme einen hydrophoben Block aus Polystyrol auf. Polystyrol hat eine Glasübergangstemperatur ($T_g = 100 \text{ °C}$) oberhalb der Raumtemperatur. Deshalb ist die Beweglichkeit der Polymerketten des hydrophoben Polystyrolblocks eingefroren und eine Relaxation der Strukturen in einen Gleichgewichtszustand erschwert. Ein Erweichen des Kerns kann z.B. durch Zusatz eines Lösungsmittels für Polystyrol erreicht werden.

Liegt die Glasübergangstemperatur T_g des hydrophoben Teilblocks eines amphiphilen Diblockcopolymeren unterhalb der Raumtemperatur wie bei Polybutadien ($T_g = -85 \text{ °C}$) oder Polydimethylsiloxan ($T_g = -123 \text{ °C}$), so werden Gleichgewichtsstrukturen leichter erreicht.

1.3 Fixierte Nanopartikel mit funktionellen Oberflächengruppen

Die unter 1.2 beschriebenen Strukturen sind in wässriger Lösung oder allgemein in für einen Teilblock selektiven Lösungsmitteln durch die Selbstassoziation der amphiphilen Diblockcopolymeren stabil. Überführt man sie jedoch in ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke, so erhält man eine molekularisperse Lösung einzelner Polymerketten.

Eine Möglichkeit zur Fixierung der durch Selbstassoziation entstehenden Strukturen ist die vernetzende radikalische Polymerisation entweder innerhalb des hydrophoben Kerns, an der Grenzfläche zwischen hydrophobem und hydrophilem Teil oder auf der Oberfläche der Partikel [40].

Voraussetzung für eine Fixierung durch vernetzende radikalische Polymerisation sind polymerisierbare Gruppen an den genannten Stellen der amphiphilen Diblockcopolymeren.

Derart fixierte Partikel lassen sich z.B. als „drug-delivery“-Systeme [39] oder als Mikroreaktoren einsetzen. Außerdem kann eine Strukturfixierung die selbstorganisierten Systeme einer intensiveren Strukturuntersuchung zugänglich machen. Die fixierten Strukturen sind auch in für beide Blöcke guten Lösungsmitteln formstabil und charakterisierbar [40]. Einige Diblockcopolymerensysteme, welche sich durch vernetzende radikalische Polymerisation fixieren lassen, sollen im folgenden detaillierter betrachtet werden.

G. Liu untersuchte wasserlösliche Poly(2-cinnamoyl-ethylmethacrylat)-b-Polyacrylsäure Diblockcopolymeren. Durch Photovernetzung der Zimtsäuregruppen innerhalb des Mizellkerns erhält er formstabile Nanokugeln mit hydrodynamischen Radien von z.B. $R_h = 48$ nm [41].

Wasserlösliche Hohlkugeln lassen sich auch aus Polyisopren-b-Poly(2-cinnamoyl-ethylmethacrylat) (PI-b-PCEMA), welches in einer Mischung der organischen Lösungsmittel THF und Hexan Vesikel bildet, herstellen. Zunächst wird das Innere der Vesikelschale durch Photovernetzung der Zimtsäuregruppen fixiert, dann werden die hydrophoben Polyisoprenketten durch Hydroxylierung in Poly(2,3-dihydroxy-2-methylbutan) überführt. Die „drug-carrier“-Eigenschaften dieser Hohlkugeln werden durch Aufnahme von Rhodamin B in einem organischen Lösungsmittel und gezielte Freigabe des Farbstoffs in wässriger Lösung getestet [42, 43].

Das oben beschriebene System stellt einen passiven Transportbehälter dar, welcher unter bestimmten Bedingungen eine Substanz aufnehmen und wieder abgeben kann. Gerade für „drug-delivery“-Systeme ist es aber interessant, die Wirkstoffe an ganz bestimmte Stellen im Körper zu bringen („active targeting“). Dazu müssen funktionelle Gruppen auf der Oberfläche eines solchen Transportbehälters angebracht werden. Einen Ansatz hierzu liefern die Arbeiten von K. Kataoka [44, 45]. Heterobifunktionelle α -acetal- ω -methacryl-Polyethylenglykol-b-Polylactid Diblockcopolymeren bilden Mizellen in wässriger Lösung. Durch Säurebehandlung können die Acetalgruppen auf der Mizelloberfläche in Aldehydgruppen umgewandelt werden. Die Methacrylatgruppen im hydrophoben Mizellkern werden durch thermisch induzierte radikalische Polymerisation mit Azobis(2,4-dimethylvaleriansäurenitril) bei 60 °C linear polymerisiert. Ferner werden erste Versuche mit Zuckergruppen auf der Mizelloberfläche beschrieben [46].

1.4 Problemstellung

Aufgabenstellung dieser Arbeit ist es, das Prinzip der Selbstassoziation zum Aufbau komplexer Moleküle auszunutzen. Dazu werden neue Diblockcopolymersysteme synthetisiert und hinsichtlich ihres Assoziationsverhaltens in selektiven Lösungsmitteln wie Wasser untersucht. Die Diblockcopolymere sollen dabei alle in Kapitel 1.3 aufgeführten Eigenschaften vereinen: sie sollen einen hydrophoben Teilblock bestehend aus einem Polymer mit einer möglichst niedrigen Glasstemperatur T_g besitzen, um die Ausbildung von Gleichgewichtsstrukturen zu ermöglichen. Um den hydrophoben Teil dieser Strukturen durch vernetzende radikalische Polymerisation zu fixieren, müssen dort vernetzbare funktionelle Gruppen vorhanden sein. Als weitere wichtige Eigenschaft sollte der hydrophile Teilblock mit einer funktionellen Gruppe terminiert sein, die der Oberfläche der Nanopartikel definierte Eigenschaften verleiht (Abbildung 1-3).

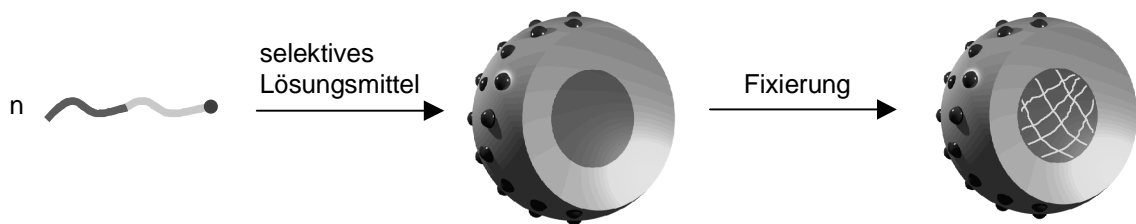


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Selbstassoziation funktionalisierter amphiphiler Diblockcopolymere im selektiven Lösungsmittel mit nachfolgender Strukturfixierung im Kern durch vernetzende radikalische Polymerisation am Beispiel einer sphärischen Mizelle.

Mit Molmassen der Diblockcopolymere unterhalb 10000 g/mol sollten Zielstrukturen im Bereich von 10 bis einigen 100 Nanometern zu erreichen sein.

Die oben beschriebenen Anforderungen sollen von neuartigen heterobifunktionellen α,ω -funktionalisierten Polydimethylsiloxan-b-Polyethylenoxid-Diblockcopolymeren erfüllt werden [47]. Dazu gilt es zunächst eine Synthesestrategie zu entwickeln, welche die Einführung einer Methacrylatgruppe bei der anionische Synthese des Polydimethylsiloxans und zusätzlich eine variable Endgruppenfunktionalisierung über die Abbruchreaktion der Polyethylenoxidsynthese ermöglicht.

Durch Untersuchung der Selbstassoziation eines solchen Diblockcopolymersystems in selektiven Lösungsmitteln soll der Einfluß des Blocklängenverhältnisses der Teilblöcke und der Einfluß der verschiedenen Endgruppen auf die entstehenden Strukturen geklärt werden.

Zur Fixierung dieser durch Selbstassoziation entstehenden mizellaren Strukturen über eine radikalische Polymerisation (Abbildung 1-3) müssen Initiator- und Vernetzermoleküle in den hydrophoben Mizellkern gebracht werden. In diesem Zusammenhang sollen geeignete Initiatoren und Vernetzer gefunden werden und mögliche Einflüsse auf die Mizellstruktur untersucht werden. Besonderes Interesse gilt dabei den möglichen Auswirkungen der Fixierungsreaktion auf die Mizellstruktur.

Eine Möglichkeit eventuelle Strukturveränderungen im oben beschriebenen Sinne zu vermeiden, besteht in der Verwendung eines amphiphilen Diblockcopolymers, dessen hydrophober Teilblock die zur vernetzenden Fixierung notwendigen Gruppen in der Wiederholungseinheit trägt. Diese Anforderungen werden von endgruppenfunktionalisierten Polybutadien-b-Polyethylenoxid-Diblockcopolymeren (PB-PEO) erfüllt.

Zur Selbstassoziation der PB-PEO-Diblockcopolymeren sollte geklärt werden, inwieweit die in einem selektiven Lösungsmittel (Wasser, Methanol) für den hydrophilen Block PEO entstehenden Teilchenstrukturen durch die absoluten und das relative Blocklängenverhältnis der Teilblöcke beeinflusst werden. Als alternative Initiierungsmethode der vernetzenden radikalischen Polymerisation im hydrophoben Mizellkern sollte γ -Strahlung untersucht werden.

Zur Charakterisierung der Mizellstrukturen der amphiphilen Diblockcopolymeren eignen sich als Methoden statische und dynamische Lichtstreuung, Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die im folgenden neben den Standardmethoden zur Polymercharakterisierung zunächst einführend beschrieben werden.

2 Methodische Grundlagen

2.1 Lichtstreuung

2.1.1 Statische Lichtstreuung

In der statischen Lichtstreuung [48, 49, 50] wird die über einen längeren Zeitraum gemittelte Streuintensität einer Lösung bei verschiedenen Winkeln gemessen. Hieraus lassen sich das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ und der zweite Viralkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 bestimmen.

Trifft das oszillierende elektromagnetische Feld des Primärstrahls auf Teilchen in einer Lösung, so werden in den Elektronenhüllen der Moleküle oszillierende Dipole induziert, die ihrerseits elektromagnetische Strahlung aussenden. Dieses Streulicht stimmt bei elastischer Streuung in seiner Frequenz mit dem Primärlicht überein. Bei idealen Gasen gilt nach Rayleigh für das Verhältnis der Intensitäten des gestreuten und des einfallenden Lichts:

$$R(\theta) = \frac{I r^2}{I_0} = \frac{8\pi^2}{\lambda^4} \sum_{k=1}^{\infty} N_k \alpha_k (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.1)$$

R	Rayleighverhältnis
I	Intensität des gestreuten Lichts
I_0	Intensität des Primärlichts
r	Abstand zwischen Detektor und Streuvolumen
λ	Wellenlänge des Primärlichts im Vakuum
N_k	Anzahl der Streuzentren
α_k	Polarisierbarkeit des Streuzentrums k
θ	Beobachtungswinkel.

Für vertikal polarisiertes Laserlicht hat der Polarisationsfaktor den Wert $(1 + \cos^2 \theta) = 2$.

Nach der Fluktuationstheorie von Einstein und Smoluchowski [51, 52] werden Schwankungen in der Polarisierbarkeit α in einer Flüssigkeit oder Lösung auf Dichte- und Konzentrationsschwankungen durch thermische Bewegungen zurückgeführt. Zur Streuung tragen nur Volumenelemente bei, die sich in ihrem Brechungsindex von der Umgebung unterscheiden. Für kleine Teilchen ergibt sich:

$$R_{\theta} = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_L} \left[\rho n_0^2 \left(\frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + \left(n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \left(\frac{-d\Delta\mu}{dc} \right) \right] \quad (2.2)$$

- N_L Loschmidtsche Zahl
 ρ, ρ_0 Dichte der Lösung, Dichte des Lösungsmittels
 n, n_0 Brechungsindex der Lösung, Brechungsindex des Lösungsmittels
 R Gaskonstante
 T absolute Temperatur in K
 β isotherme Kompressibilität
 M_0 Molmasse des Lösungsmittels
 c Konzentration der gelösten Substanz
 $\Delta\mu$ Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel.

In Gleichung (2.2) tragen zwei Anteile zum Rayleighverhältnis bei. Der erste Summand gibt den Streubeitrag durch Dichteschwankungen, der zweite Summand den Streubeitrag durch Konzentrationsschwankungen in der Lösung an. Für verdünnte Lösungen kann angenommen werden, daß sich die Dichteschwankungen des reinen Lösungsmittels nicht von denen des Lösungsmittels in der Lösung unterscheiden. Damit ergibt sich für die Streuung durch die gelöste Substanz:

$$R_{\theta} = R_{\theta, \text{Lösung}} - R_{\theta, \text{Lösungsmittel}} = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{RTM_0 c}{\rho_0 \left(\frac{-d\Delta\mu}{dc} \right)} \quad (2.3)$$

Die Änderungen des chemischen Potentials mit der Konzentration können durch Änderungen des osmotischen Drucks Π mit der Konzentration ausgedrückt werden:

$$-\left(\frac{d\Delta\mu}{dc} \right) = \frac{M_0}{\rho_0} \left(\frac{d\Pi}{dc} \right) \quad (2.4)$$

Entwickelt man den osmotischen Druck in einer Virialreihe nach der Konzentration

$$\left(\frac{d\Pi}{dc} \right) = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right) \quad (2.5)$$

mit den Virialkoeffizienten A_2, A_3 und setzt (2.4) und (2.5) in (2.3) ein, so ergibt sich:

$$\frac{kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \right) \quad (2.6)$$

mit der optischen Konstante $k = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$ und der Molmasse M des gelösten Stoffes.

Die Gleichung (2.6) gilt für kleine, punktförmige Teilchen, die regellos im Lösungsmittel verteilt sind. Betrachtet man aber Polymere, deren Abmessungen im Vergleich zur Wellenlänge λ des Lichts nicht mehr vernachlässigbar sind (größer $\lambda/20$), so kommt es zur Interferenz der an mehreren Streuzentren eines Polymermoleküls gestreuten Lichtwellen. Diese Interferenz führt zu einer Abschwächung der beobachteten Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ . Dieser Einfluß auf die Streuintensität wird durch die Einführung des Formfaktors $P(q)$ korrigiert.

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_1^N \sum_1^N \langle \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle \quad (2.7)$$

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Betrag des Streuvektors}$$

N	Anzahl der Streuzentren
$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$	Abstand der Streuzentren i und j
n	Brechungsindex des Lösungsmittels.

Für polydisperse Polymersysteme ergibt sich aus (2.6) und (2.7) unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich bei der gemessenen Molmasse um ein Gewichtsmittel und beim Formfaktor um ein z -Mittel handelt:

$$\frac{kc}{R_q} = \left(\frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \right) \quad (2.8)$$

Der Formfaktor, welcher von der geometrischen Gestalt der streuenden Teilchen abhängt, läßt sich für kleine Werte von q in einer Reihe entwickeln.

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \quad (2.9)$$

mit $\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_i m_i M_i \langle R_g^2 \rangle}{\sum_i m_i M_i}$ als z-Mittel des Trägheitsradienquadrats.

Aus (2.8) und (2.9) ergibt sich die Zimm-Gleichung

$$\frac{kc}{R_q} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right) + 2A_2 c \quad (2.10),$$

mit der durch Auftragung von $\frac{kc}{R_q}$ gegen $q^2 + bc$ mit der Skalierungskonstanten b und Extrapolation für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle_z$ und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 bestimmt werden können.

2.1.2 Dynamische Lichtstreuung

In der dynamischen Lichtstreuung [49, 50, 53] wird die zeitliche Fluktuation der Streuintensität, welche durch thermische Bewegungen der Teilchen hervorgerufen wird, monitorisiert. Durch Autokorrelation der Streuintensität gewinnt man Informationen über die Teilchenbewegungen, die sich im Diffusionskoeffizienten ausdrücken. Meßgröße ist die Autokorrelationsfunktion (AKF) der Streuintensität

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (2.11)$$

mit der Zeit $t = n\tau$, wobei n die Anzahl der Meßkanäle und τ der Zeitabstand zwischen zwei Kanälen ist. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten benötigt man die experimentell nicht zugängliche AKF des elektrischen Feldes

$$g_1(t) = \frac{S(q,t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (2.12),$$

definiert als Quotient des dynamischen und des statischen Strukturfaktors. Über die Siegert-Relation (2.12) läßt sich die gesuchte AKF des elektrischen Feldes aus der experimentell bestimmbaren AKF der Intensität und der ebenfalls meßbaren Basislinie A berechnen.

Für kleine, monodisperse Teilchen gehorcht $g_1(t)$ einem Exponentialgesetz

$$g_1(t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (2.13)$$

B Signal-Rausch-Verhältnis
 D Diffusionskoeffizient der Translation.

Bei polydispersen Teilchen entspricht die AKF des elektrischen Feldes einem z -Mittel von Exponentialfunktionen für die Teilchensorte i :

$$g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i} \quad (2.14).$$

Für große Teilchen muß der jeweilige Formfaktor P_i berücksichtigt werden:

$$g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i P_i(q) \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i P_i(q)} \quad (2.15).$$

Die Abweichungen vom einfachen exponentiellen Verhalten lassen sich durch Annäherung der logarithmierten AKF mit einer Kumulantenreihe beschreiben

$$\ln g_1(t) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2!} \Gamma_2^2 t^2 - \frac{\mu_3}{3!} \Gamma_3^3 t^3 + \dots \quad (2.16)$$

Γ_n n -ter Kumulant
 μ_2, μ_3 Parameter.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient $D_{app}(q)$ ist über die Anfangssteigung Γ definiert

$$D_{app}(q) = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (2.17).$$

Bei Extrapolation auf $q = 0$ liefert D_{app} das z -Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z . Die höheren Kumulanten stellen ein qualitatives Maß für die Polydispersität der Probe dar, falls $g_1(t)$ nur von der Translationsdiffusion der Moleküle abhängt. Dies ist der Fall für Werte von $\langle R_g^2 \rangle_z q^2 < 1$. Für größere Werte wird $g_1(t)$ auch von inneren Relaxationen und Rotationsdiffusion der Moleküle beeinflusst.

Die im scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} enthaltenen Winkel- und Konzentrationsabhängigkeiten müssen zur Ermittlung des realen Diffusionskoeffizienten auf $q = 0$ und $c = 0$ extrapoliert werden:

$$D_{app}(q, c) = D_z (1 + C \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots) (1 + k_D c + \dots) \quad (2.18).$$

Hierin ist C eine dimensionslose, von der Molekülstruktur abhängige Größe und $k_D = 2A_2 - k_f - v_2$ vom zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks A_2 , dem Reibungskoeffizienten k_f und dem partiellen Molvolumen v_2 des Polymers abhängig.

Der extrapolierte Diffusionskoeffizient ermöglicht über die Stokes-Einstein-Beziehung die Berechnung des hydrodynamischen Radius aus dem z-gemittelten Diffusionskoeffizienten D_z :

$$R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad (2.19).$$

2.1.3 Teilchenformfaktoren

Durch Kombination der statischen und dynamischen Lichtstreuung lassen sich Strukturaussagen über die untersuchten Polymere machen. Eine wichtige Größe hierbei ist das ρ -Verhältnis [54, 55], welches als Quotient aus dem Trägheitsradius und dem hydrodynamischen Radius als dimensionsloser Parameter definiert ist als

$$\rho = \left\langle R_g^2 \right\rangle_z^{\frac{1}{2}} \left\langle R_h^{-1} \right\rangle_z = \frac{R_g}{R_h} \quad (2.20).$$

Für definierte geometrische Strukturen nimmt ρ bestimmte Werte an, wie Tabelle 2-1 zeigt.

Tabelle 2-1: ρ -Verhältnisse für verschiedene Teilchengemetrien [49].

Teilchengemetrie	berechnetes ρ -Verhältnis	experimentelles ρ -Verhältnis
harte Kugel	0.775	+ ¹
Hohlkugel	1	+
Ellipsoid	0.775 bis 4	+
undurchspültes Knäuel	1.505	< 1.3
Stäbchen ²	$(\sqrt{1/3}) \ln(L/D - 0.5)$	+
gequollene μ -Gele	> 0.8	< 0.8
Sternpolymere	≥ 1.2	0.8 – 1.4

1) relativ gute Übereinstimmung mit berechneten Werten

2) Länge L und Durchmesser D des Stäbchens.

2.2 Rasterkraftmikroskopie (RKM, AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie dient der Abbildung von Strukturen und Oberflächentopologien im Bereich von wenigen Nanometern bis zu Mikrometern [56]. Entwickelt wurde die Methode von C. Quate, G. Binnig, und C. Gerber [57, 58] in den 80er Jahren.

Bei diesem einfachen Meßprinzip werden die Kräfte gemessen, die zwischen einer feinen Spitze und der Probenoberfläche herrschen (Abbildung 2-1). Dazu wird die Probe auf einen Probenträger mit glatter Oberfläche wie z.B. Glimmer (mica) oder Graphit (HOPG: highly ordered pyrolytic graphite) aufgetragen. Die Spitze ist an einer Biegefeder (Cantilever) befestigt und befindet sich direkt über der Probe. Der Probenträger wird mittels einer piezoelektrischen Positionierungseinrichtung zeilenweise unter der Spitze bewegt und so die Probenoberfläche abgetastet. Durch die Kräfte zwischen Spitze und Probe wird der Cantilever ausgelenkt. Zur Messung dieser Auslenkung wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und die Positionsveränderung des reflektierten Strahls von einer segmentierten Photodiode detektiert.

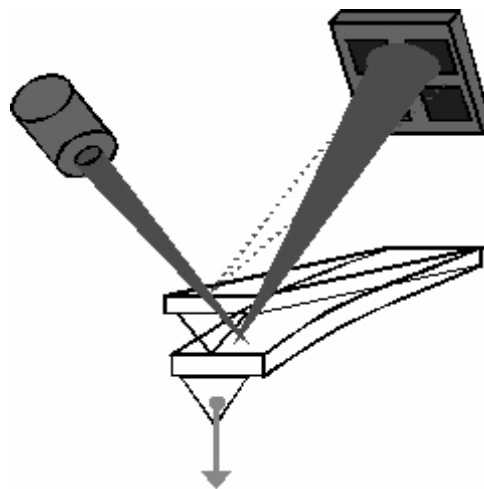


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des AFM-Meßprinzips.

Zwei Meßmethoden lassen sich prinzipiell unterscheiden. Beim „contact mode“ steht die Spitze in ständigem Kontakt mit der Probenoberfläche. Über die Detektion der Auslenkung des Cantilevers wird ein Bild der Probenoberfläche berechnet.

Im „tapping mode“ wird der Cantilever über einen piezoelektrischen Schwinger nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Spitze und Probe sind nicht in ständigem Kontakt miteinander.

Eine Höhenveränderung der Probe verursacht eine Amplituden und Phasenverschiebung des Photodiodensignals, die rechnerisch in ein Bild der Probenoberfläche umgewandelt wird.

Zusätzlich zur Höheninformation kann aus der Phasenverschiebung auf die Härte des Probenmaterials geschlossen werden.

Prinzipiell ist bei Messungen im „tapping mode“ die Gefahr einer Veränderung der Probenoberfläche durch die Spitze geringer als im „contact mode“.

2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie liefert eine vergrößernde Abbildung von Objekten mit Hilfe von Elektronenstrahlen [56]. Das Auflösungsvermögen eines optischen Gerätes ist definiert als der reziproke Wert des kleinsten Abstandes, den zwei Objektpunkte gerade haben dürfen, um noch getrennt abgebildet zu werden. Die Wellenlänge von Elektronenstrahlen ist im Vergleich zu Licht im konventionellen Lichtmikroskop um den Faktor 100 bis 1000 kleiner, deshalb können auch submikroskopische Strukturen abgebildet werden, da das Auflösungsvermögen mit abnehmender Wellenlänge zunimmt.

Nach Durchgang des Elektronenstrahls durch die Probe erhält man eine Intensitätsverteilung, die durch elastische und inelastische Streuung am Probenmaterial zustande kommt. Durch eine Objektivapperturbblende werden nur Elektronen mit bestimmten Streuwinkeln zur Abbildung benutzt. Die elastische Streuung erfolgt durch Wechselwirkungen der Elektronen des Primärstrahls mit den Atomkernen der Probe. Die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit den Elektronenhüllen der Probenatome führen zu einer inelastischen Streuung.

Der Abbildungscontrast im Elektronenmikroskop ist um so größer, je schwerer die Atome der Probe sind. Um auch Proben mit leichteren Atomen wie organische Polymere gut abbilden zu können, bedient man sich verschiedener Kontrastierungsmethoden. Durch Zugabe anorganischer Salze schwerer Atome, die mit bestimmten organischen Gruppen der Polymere reagieren, können diese kontrastiert werden. Eine weitere Methode ist das negative Kontrastieren „negative staining“. Hierzu wird Uranylacetat auf Probe und Probenträger (Kupfernetz mit Kohlenstoff-Film) aufgebracht, welches nicht mit der Probe, sondern nur mit dem Kohlenstoff-Film wechselwirkt. Dadurch erhält man ein Bild von der Kontur der Polymere.

2.4 Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie wird zur Molmassenbestimmung von Proteinen und synthetischen Polymeren eingesetzt. Das Grundprinzip aller massenspektrometrischen Methoden ist die Auftrennung elektrisch geladener und in der Gasphase beschleunigter Teilchen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z). Dabei gibt es unterschiedliche Methoden, die Teilchen zu ionisieren und in die Gasphase zu bringen. Die Standardmethoden wie Elektronenstoßionisation (EI) oder „fast atom bombardement“ (FAB) eignen sich für organische Verbindungen. Bei diesen Verfahren tritt eine thermische Fragmentierung der untersuchten Moleküle auf, welche bei der Untersuchung von Polymeren aber unerwünscht ist. Weitgehend fragmentierungsfrei arbeiten die Methoden der Felddesorption (FD) [59] und MALDI.

Die MALDI-Methode, als matrixunterstützte Laserdesorptions- und Ionisationspektrometrie mit Flugzeitdetektion, wurde 1988 von Karas, Hillenkamp [60] und Tanaka [61] erstmals erfolgreich eingesetzt. Zu einer Lösung des Polymers wird etwa der 1000-fache Überschuß einer aromatischen, organischen Verbindung wie Benzoesäure oder Dithranol und zusätzlich ein Metallsalz wie Silbertrifluoracetat zugesetzt. Diese Lösung wird auf einen Metallträger aufgetragen und das Lösungsmittel evaporiert. Im Vakuum des MALDI-TOF-Spektrometers wird das Polymer/Matrix/Salz Feststoffgemisch mit einem gepulsten UV-Laser (N_2 , $\lambda = 337$ nm) beschossen. Die vom Laserstrahl auf die Matrix übertragene Energie wird von dieser an die Polymermoleküle weitergegeben, welche daraufhin in die Gasphase übergehen und Addukte mit den Metallionen des Salzes bilden. Über die Laserleistung ($10^6 - 10^7$ W/cm) kann bei einer Pulslänge von 4 ns der Energieübertrag auf die Polymermoleküle so dosiert werden, daß es nicht zur Fragmentierung kommt. Die neben dieser Desorption/Ionisation als Konkurrenz auftretenden Photoreaktionen (Photodissoziation, -assoziation) werden durch den Überschuß an Matrixmolekülen unterdrückt [62, 63].

Die desorbierten und ionisierten Polymermoleküle werden in der Gasphase im Vakuum durch ein elektrisches Feld linear beschleunigt. Nach der Beschleunigungsstrecke folgt eine feldfreie Driftstrecke. Über die Zeit, die von der Desorption der Polymermoleküle bis zum Auftreffen auf den Detektor vergeht, kann die Masse bestimmt werden. Zuvor muß das MALDI-TOF-MS Spektrometer mit Biopolymeren oder eng verteilten Polystyrolstandards bekannter Molmasse geeicht werden. Die Auftrennung der einzelnen Polymerketten erfolgt nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) [64].

Im Reflektronmodus kann durch eine Verdopplung der Flugstrecke und eine Zeitfokussierung der Polymerketten mit gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung eine Steigerung der Auflösung gegenüber dem oben beschriebenen Linearmodus erreicht werden. Eine geeignete Wahl des Reflektorpotentials führt dazu, daß Polymerketten mit gleichem Verhältnis m/z , die bei der Ionisation eine Geschwindigkeitsverteilung aufweisen und deshalb den Reflektor zu leicht unterschiedlichen Zeiten erreichen, verschieden weit in das Reflektorfeld eindringen und die Reflektorebene nahezu zeitgleich wieder verlassen.

Im Reflektronmodus können Polymere mit Molmassen bis 15000 g/mol und im Linearmodus bis zu mehreren 100000 g/mol gemessen werden.

2.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die in den fünfziger und sechziger Jahren entwickelte Größenausschlußchromatographie (SEC, GPC) ist die Standardmethode zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren [65, 66]. Dabei werden die zu trennenden Polymere unterschiedlicher Molmasse in verdünnter Lösung durch eine mit makroporösen Gelen gefüllte Säule gepumpt. Die Füllung besteht aus vernetztem Polystyrol, vernetztem Dextran, vernetztem Polyacrylamid, Zellulose oder Silica Partikeln. Die durch Quellung des Säulenmaterials entstehenden makroporösen Gele besitzen Hohlräume unterschiedlicher Größe, welche zur Trennung der Makromoleküle unterschiedlicher Molmasse in einem chromatographischen Prozeß beitragen.

Das Gesamtvolumen des Gelbettes in der Säule setzt sich zusammen aus dem Volumen des Gelgerüsts, dem inneren Volumen V_i und dem äußeren Volumen V_o zwischen den Gelpartikeln. Für Makromoleküle großer Molmasse ist das Elutionsvolumen V_e identisch mit V_o , da diese aufgrund ihrer Größe nicht in die Poren des Gels eindringen können. Kleine Moleküle, die in die Poren des Gels diffundieren können, nutzen zusätzlich das innere Volumen aus, werden also später als die großen mit dem Elutionsvolumen $V_e = V_o + V_i$ eluiert. Da die Abhängigkeit der Elutionszeit bzw. des Elutionsvolumens von der Molmasse der eluierten Moleküle aufgrund der komplizierten experimentellen Verhältnisse in der Säule nicht berechenbar ist, muß die GPC geeicht werden. Zur Eichung kommen eng verteilte Polystyrolstandards mit bekannter Molmasse zum Einsatz. Nach der Eichung läßt sich jedem Elutionsvolumen eine Molmasse zuordnen.

Die Detektion der Makromoleküle am Ende der Trennsäule kann mit RI- und UV-Detektoren erfolgen. Je nach Art des zu untersuchenden Polymers und der Initiatorgruppe erhält man zunächst ein Zahlen- oder Massenmittel der Verteilung des Polymers, welches dann in die jeweiligen anderen Molmassenmittelwerte umgerechnet werden kann.

2.6 Asymmetrische Fluß-Feldflußfraktionierung (AF-FFF)

Die Trenngröße bei der AF-Feldflußfraktionierung ist der Diffusionskoeffizient der untersuchten Teilchen. Da der Diffusionskoeffizient über die Stokes-Einstein-Beziehung mit dem hydrodynamischen Radius verknüpft ist, erfolgt letztendlich wie bei der Gelpermeationschromatographie eine Trennung nach der Teilchengröße. Diese Auftrennung wird durch Anlegen eines Feldgradienten orthogonal zur Flußrichtung des Eluenten erreicht. Neben der AF-FFF gibt es Feldfraktionierungsanlagen mit Schwerkraft-, Thermo- und Flußgradienten [67].

Bei der AF-Feldflußfraktionierung (Abbildung 2-2) wird der Querflußgradient über eine am Boden des Trennkanals liegende Membran erzeugt. Im ersten Schritt der Messung wird eine Lösung der zu untersuchenden Teilchen in den Trennkanal injiziert. An der Injektionsstelle herrscht ein Kräftegleichgewicht der Ströme, so daß die Teilchen zunächst an einer bestimmten z -Position auf der Membran im Trennkanal festgehalten werden (a: Fokussierung). In x -Richtung drückt der Querflußgradient die Teilchen auf die Membran. Dieser Kraft wirkt die Diffusion der Teilchen entgegen, was dazu führt, daß kleinere Teilchen mit größerem Diffusionskoeffizienten sich weiter von der Membran weg bewegen (b: Relaxation). Im dritten Schritt (c: Elution) wird der Fluß entlang des Trennkanals in z -Richtung eingeschaltet. Im Trennkanal herrscht ein hyperbolisches Flußprofil mit einer Maximalgeschwindigkeit in der Mitte des Kanals nach Hagen-Poiseuille bei parallelen Platten. Die kleinen Teilchen werden wegen ihrer geringeren Entfernung zur Kanalmitte schneller transportiert und zuerst eluiert (Normal Mode, Brownian Mode). Um die Teilchen bei Austritt aus dem Kanal nachzuweisen, kommen UV- und RI-Detektoren zum Einsatz.

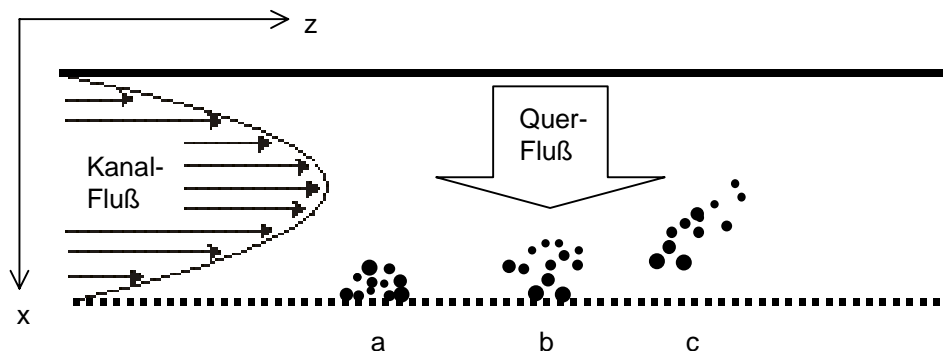


Abbildung 2-2: Trennkanal der AF-FFF. a: Fokussierung, b: Relaxation (gleiche z -Position wie a), c: Elution (Kanalfluß eingeschaltet).

3 Heterobifunktionelle Polydimethylsiloxan-b-Polyethylenoxid-Diblockcopolymere

3.1 Einleitung

Zur Darstellung der Diblockcopolymere mit funktionalisierten Endgruppen bietet sich die anionische Polymerisation als Methode an, da mit ihr definierte Molmassen und kleine Molmassenverteilungen zu erreichen sind. Eine Möglichkeit zur Funktionalisierung besteht in der Reaktion des aktiven, anionischen Kettenendes mit einem Abbruchreagens, welches die funktionelle Gruppe trägt. Dabei werden hohe Funktionalisierungsgrade erzielt. Eine zweite funktionelle Gruppe kann durch Start der anionischen Polymerisation mit einem funktionalisierten Initiator in das Makromolekül eingeführt werden. Auf diesem Weg sind heterobifunktionelle Diblockcopolymere zugänglich. Einen Überblick über die Synthesemöglichkeiten von Blockcopolymeren durch anionische Methoden geben J. E. McGrath und P. Rempp [68, 69].

3.2 Synthesestrategie

Mit der Synthesestrategie für α,ω -funktionalisierte PDMS-b-PEO-Diblockcopolymere werden zwei Ziele verfolgt, die durch die über Selbstassoziation in selektiven Lösungsmitteln entstehenden Strukturen vorgegeben werden. Im einfachsten Fall bilden sich in Wasser oder anderen hydrophilen Lösungsmitteln Mizellen der Diblockcopolymere mit einem hydrophoben Kern aus PDMS und einer Korona aus PEO. Um die angestrebte Strukturfixierung zu erreichen, müssen sich im hydrophoben Kern radikalisch polymerisierbare Gruppen befinden. Deshalb wird das α -Ende der PDMS-Kette mit einer Methacrylatgruppe funktionalisiert, welche über einen funktionellen Initiator eingeführt wird.

Eine Variation der Oberfläche der PEO-Korona kann über eine Funktionalisierung des ω -Endes der PEO-Ketten erzielt werden. Dabei werden die Eigenschaften hydrophob, hydrophil-nichtionisch und hydrophil-ionisch über eine Benzyl-, eine Hydroxy- oder eine Carboxylat-Endgruppe definiert (1.4).

Im Gegensatz zur Polymerisation von Polystyrol-Polyethylenoxid- (PS-PEO) [70] oder Polystyrol-Polydimethylsiloxan-Diblockcopolymeren (PS-PDMS) [71] ist die sequentielle Monomeraddition bei PDMS-PEO problematisch. Die Polymerisation von PDMS gelingt mit enger Molmassenverteilung nur mit Lithium als Gegenion des Initiatormoleküls [72].

Kaliumsilanolate als Initiatoren der anionischen Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan führen zu breit verteiltem PDMS, da hier als Konkurrenz zur Wachstumsreaktion Redistributionsreaktionen auftreten [73]. Bei der Polymerisation von PEO dagegen ist Kalium das bevorzugte Gegenion. Da PS sowohl mit Lithium als auch mit Kalium in enger Molmassenverteilung polymerisiert werden kann, wird das Diblockcopolymer PS-PEO mit einem Kalium-Initiator für PS und das System PS-PDMS mit einem Lithium-Initiator für PS gestartet. Im Falle von PDMS-PEO ist weder Lithium, noch Kalium als Gegenion zur Polymerisation beider Monomere geeignet.

Bei der sequentiellen Polymerisation des PDMS-PEO-Diblockcopolymers entsteht als weiterer Nachteil eine hydrolyseempfindliche Si-O-C-Bindung [74, 75, 76], welche die Langzeitstabilität des Polymers stark einschränkt.

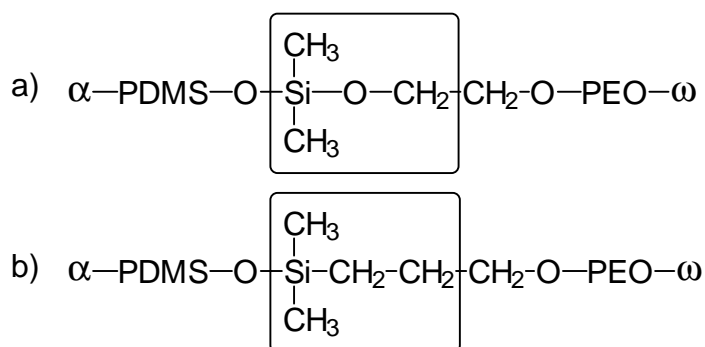


Abbildung 3-1: PDMS-PEO-Diblockcopolymer: synthetisiert durch a) sequentielle Monomeraddition (hydrolyseempfindliche Si-O-C-Bindung) und b) Hydrosilylierung.

Sowohl das Problem der Hydrolyseempfindlichkeit als auch das Problem des geeigneten Gegenions läßt sich umgehen, wenn die PDMS- und PEO-Teilblöcke in getrennten anionischen Polymerisationen hergestellt und die Blockkopplung anschließend über eine Hydrosilylierungsreaktion durchgeführt wird (Abbildung 3-1).

Das heterobifunktionelle PDMS-b-PEO-Diblockcopolymer wird aus den heterobifunktionellen Homopolymeren α -Methacryloyl- ω -hydrido-Polydimethylsiloxan (7) und α -Allyl- ω -X-Polyethylenoxid (11a, 11b, 11c) synthetisiert (Abbildung 3-2).

Die anionische Polymerisation des PDMS- und des PEO-Polymers muß jeweils mit einem funktionellen Initiator gestartet, als auch mit einem funktionellen Abbruchreagens terminiert werden.

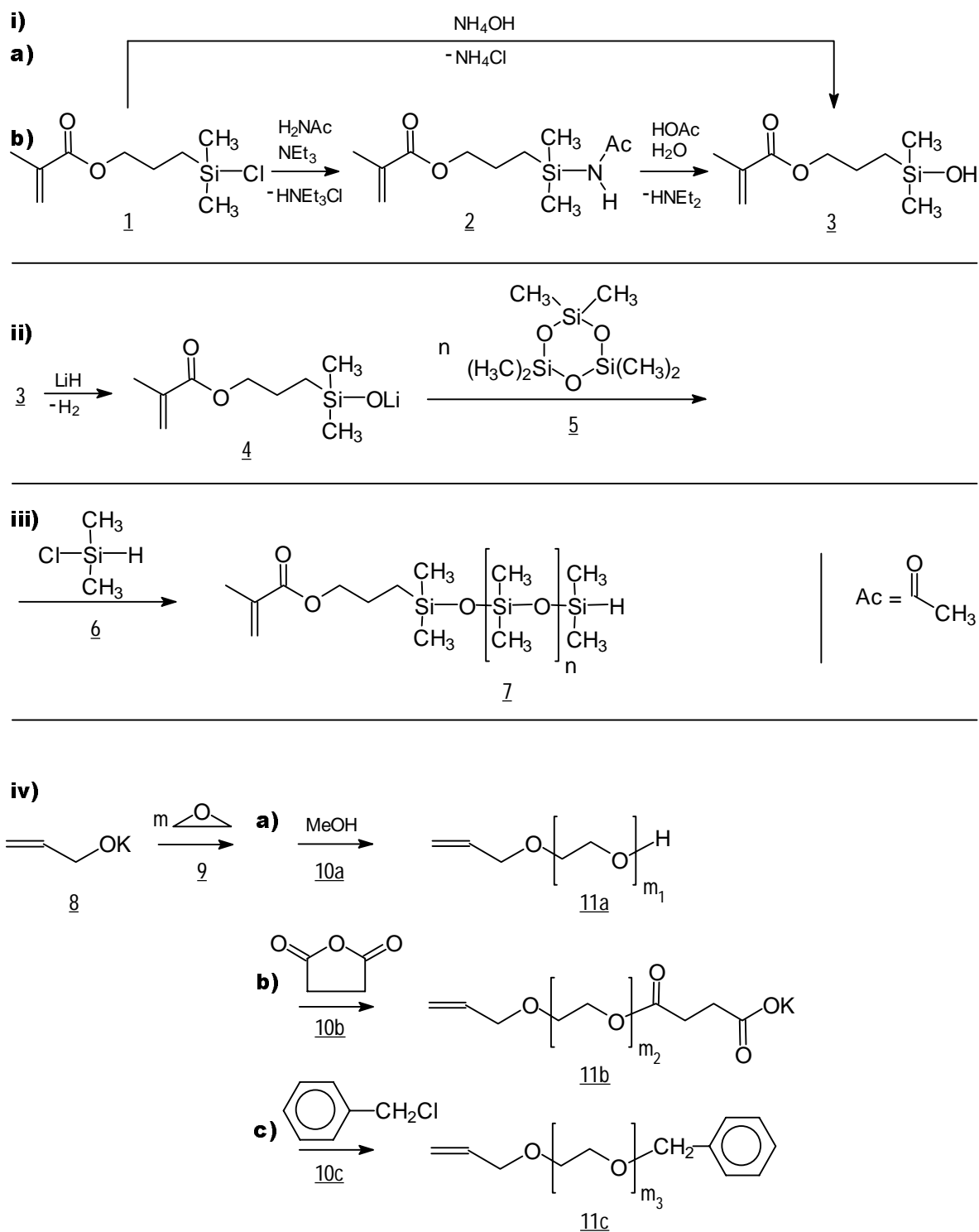


Abbildung 3-2: Reaktionsschema zur Synthese von α,ω -funktionalisierten PDMS- und PEO-Homopolymeren: PDMS: i) Synthese des Präinitiators, ii) Initiator darstellung und ringöffnende anionische Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan, iii) Endgruppenfunktionalisierung; PEO: iv) Polymerisation von Ethylenoxid und Endgruppenfunktionalisierung (a, b, c).

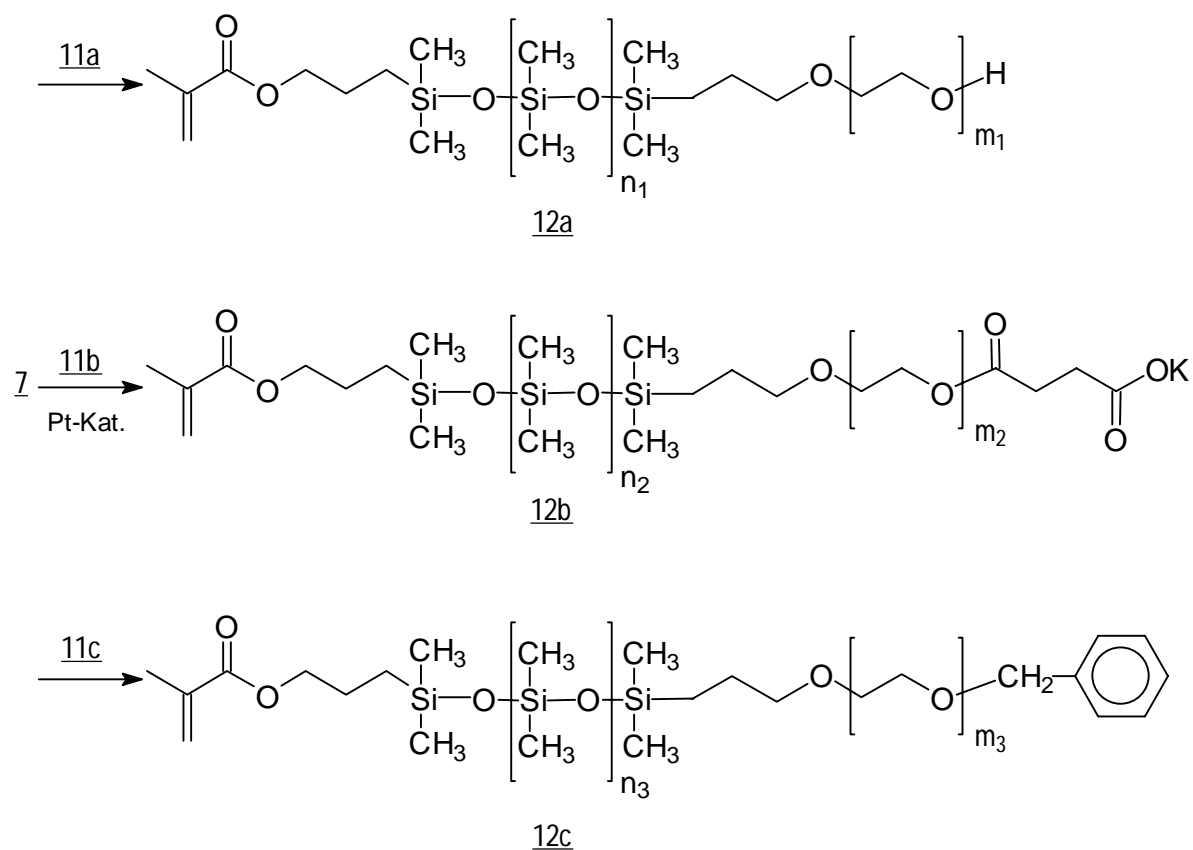


Abbildung 3-3: α,ω -funktionalisierte PDMS-b-PEO Diblockcopolymere durch Hydrosilylierung von α -Methacryloyl- ω -hydrido-Polydimethylsiloxan (7) und α -Allyl- ω -X-Polyethylenoxid (11a, 11b, 11c).

Die funktionellen Gruppen für die Hydrosilylierungsreaktion können durch den Abbruch der Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan (5) mit Dimethylchlorsilan (6) (Si-H-Gruppe) und den Start der Polymerisation von Ethylenoxid (9) mit Kaliumallylkoholat (8) (Allylfunktion) eingeführt werden. Die Methacrylatgruppe als α -Funktion des PDMS ist im funktionellen Initiator Lithium-Methacryloyloxypropyldimethylsilanolat (4) enthalten. Das Ende der PEO-Kette trägt dann entweder einen hydrophoben Benzylrest (Abbruch der Polymerisation von (9) mit Benzylbromid (10c)), eine Hydroxyfunktion (Abbruch mit Methanol (10a)), oder eine ionische Carboxylatgruppe (Abbruch mit Bernsteinsäureanhydrid (10b)) (Abbildung 3-2).

Die Hydrosilylierung von α -Methacryloyl- ω -hydrido-Polydimethylsiloxan (7) und α -Allyl- ω -X-Polyethylenoxid (11a, 11b, 11c) mit Hilfe eines Platinkatalysators führt dann zu den heterobifunktionellen PDMS-b-PEO-Diblockcopolymeren (12a, 12b, 12c) (Abbildung 3-3).

Die Synthese der funktionellen Initiatorvorstufe Methacryloyloxypropyldimethylsilanol (3) aus Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan (1) kann entweder über die Zwischenstufe des Acetaminosilans (2) oder direkt durch Hydrolyse mit Ammoniumhydroxid im Zweiphasensystem [77] erfolgen. In beiden Fällen ist die saure Kondensationsreaktion zweier Silanole zurückgedrängt, die zu unerwünschten Bis-Methacrylaten führt [78]. Eine saure Hydrolyse ist auch wegen der Gefahr einer Spaltung des Methacrylsäureesters zu vermeiden.

Die Deprotonierungsreaktion des Präinitiators Methacryloyloxypropyldimethylsilanol (3) mit LiH greift die Doppelbindung der Methacrylatgruppe nicht an. Auch eine Michael-Addition findet nicht statt [79]. Lithiumhydrid hat außerdem den Vorteil, das Silanol rückstandsfrei zu deprotonieren, da der entstehende Wasserstoff aus der Initiatorlösung entweicht.

3.3 Charakterisierung der Homo- und Diblockcopolymeren

3.3.1 Einleitung

Mit den polymeranalytischen Methoden MALDI-TOF-MS und GPC werden die heterobifunktionellen PDMS- und PEO-Homopolymere und die aus diesen hergestellten α,ω -funktionalisierten PDMS-PEO-Diblockcopolymeren hinsichtlich ihrer Molmasse und Molmassenverteilung untersucht. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wird der prozentuale Funktionalisierungsgrad der Polymeren mit der jeweiligen Endgruppe bestimmt.

3.3.2 Molmassenbestimmung mit MALDI-TOF-MS und GPC

Im MALDI-TOF-Massenspektrum des PEO-Homopolymers PEO56-H treten zwei Polymereserien auf, die Polymerespezies zugeordnet werden müssen, welche sich in der Masse ihrer Endgruppen oder Kationisierungsmetalle unterscheiden.

Berechnungen für Polymerketten, deren Endgruppen sich von α -Allyl und ω -Hydroxy unterscheiden, wie z. B. ω -Hydroxymethyl, zeigen keine Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Serien. Demnach müssen Addukte einer Polymerespezies mit verschiedenen Kationisierungsmetallen vorliegen.

Da bei der Probenpräparation kein Kationisierungsmittel zugesetzt wurde muß es sich um „natürlich“ vorkommende Metallkationen wie z. B. Na^{\oplus} oder K^{\oplus} handeln, welche in Spuren am Polymer haften.

Eine genaue Analyse der Massen der einzelnen Peaks unter Berücksichtigung der in Tabelle 3-1 angegebenen Endgruppen- und Adduktmassen zeigt, daß im MALDI-TOF-MS von PEO56-H die beiden Serien einem Natrium- und einem Kaliumaddukt von α -Allyl- ω -hydroxy-PEO zuzuordnen sind.

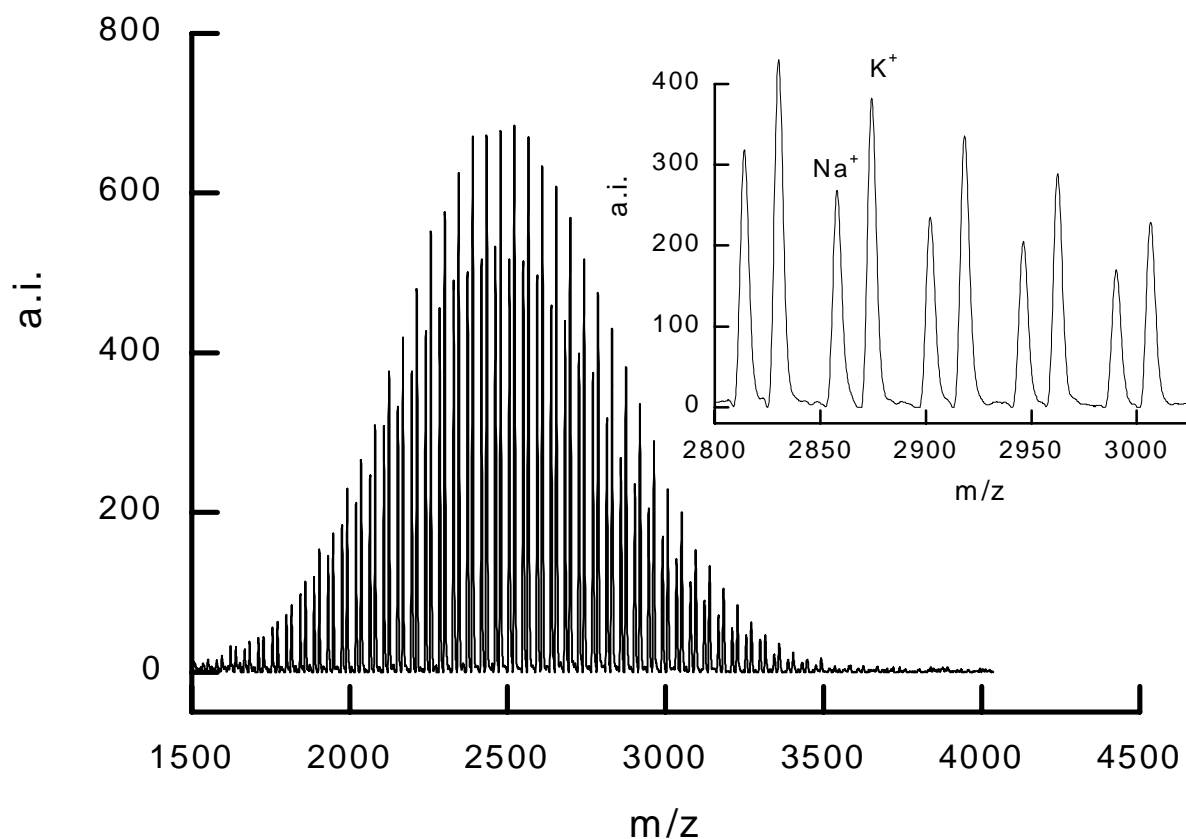


Abbildung 3-4: MALDI-TOF-MS von PEO56-H mit Vergrößerung der beiden Polymer-serien (Natrium- und Kaliumaddukt). Matrix: Dithranol, kein Kationisierungsagens.

Tabelle 3-1: Molmassen der Wiederholungseinheit und der Endgruppen sowie der Addukt molmassen bei PEO-Homopolymeren im MALDI-TOF-MS.

Gruppen	Summenformel	Molmasse [g/mol]
Wiederholungseinheit:	-CH ₂ -CH ₂ -O-	44.05
Addukte:	Na [⊕]	22.98
	K [⊕]	39.09
Endgruppen:	-H	1.00
Allyl-	H ₂ C=CH-CH ₂ -O-	57.07
-Carboxylat	-(CO)CH ₂ CH ₂ (CO)OK	139.17
-Benzyl	-CH ₂ -C ₆ H ₅	91.13

Beispielhaft sei die Berechnung der Molmassen zweier nebeneinander liegender Peaks durchgeführt, welche Polymerketten gleicher Polymerisationsgrade (z.B. $n = 50$) repräsentieren: Für das Na^{\oplus} -Addukt ergibt sich theoretisch $M_n = 50 \cdot 44.05 + 57.07 + 1.00 + 22.98 = 2283.55$ g/mol. Für das K^{\oplus} -Addukt entsprechend $M_n = 50 \cdot 44.05 + 57.07 + 1.00 + 39.09 = 2299.66$ g/mol. Beide Werte stimmen exakt mit den aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum ermittelten Molmassen überein.

Die Polydispersität der Probe wurde aus der Verteilung der Serien zu $\text{PD} = 1.03$ berechnet.

In Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 sind die jeweiligen MALDI-TOF-Massenspektren für das mit einer Carboxylatgruppe funktionalisierte PEO64-COOK und das mit einer Benzylgruppe funktionalisierte PEO56-Bz gezeigt.

Analoge Berechnungen der Molmassen und ein Vergleich mit den experimentell aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum ermittelten Werten zeigt auch in diesen Fällen das Auftreten einer Natrium- und einer Kaliumserie mit den jeweiligen gewünschten Endgruppen.

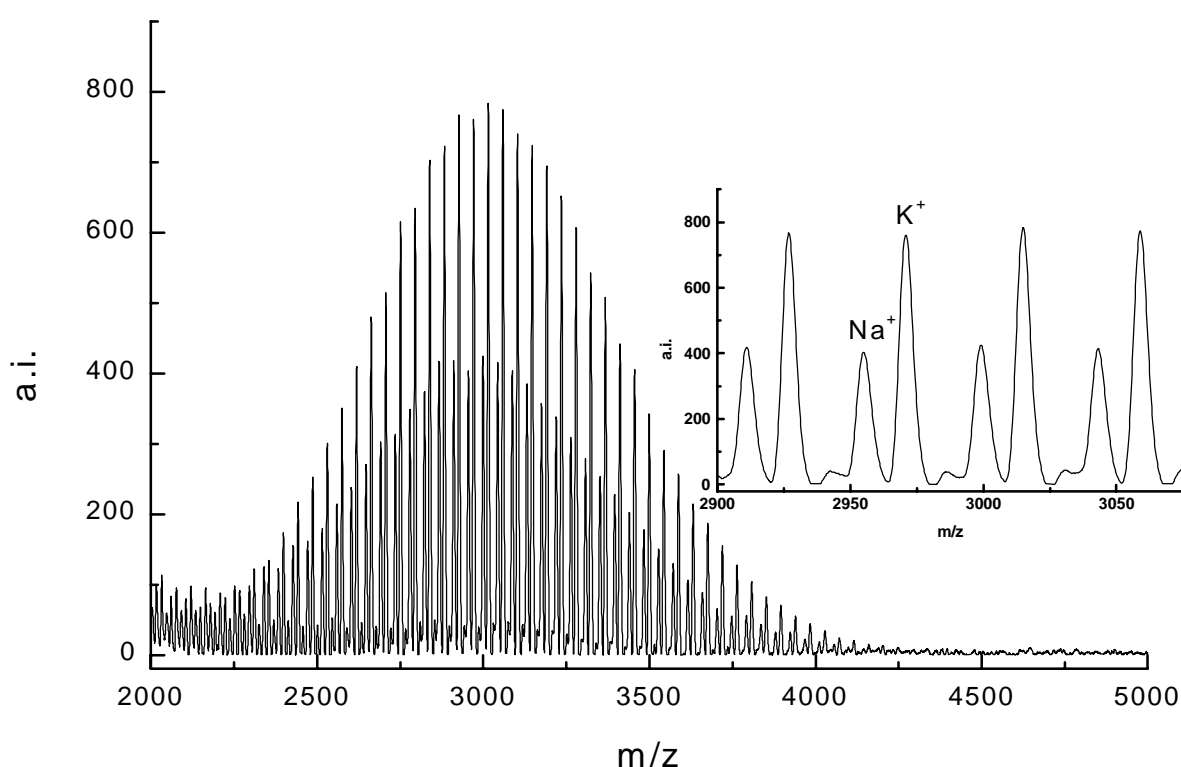


Abbildung 3-5: MALDI-TOF-MS von PEO64-COOK mit Vergrößerung der beiden Polymererien (Natrium- und Kaliumaddukt). Matrix: Dithranol, kein Kationisierungsagens.

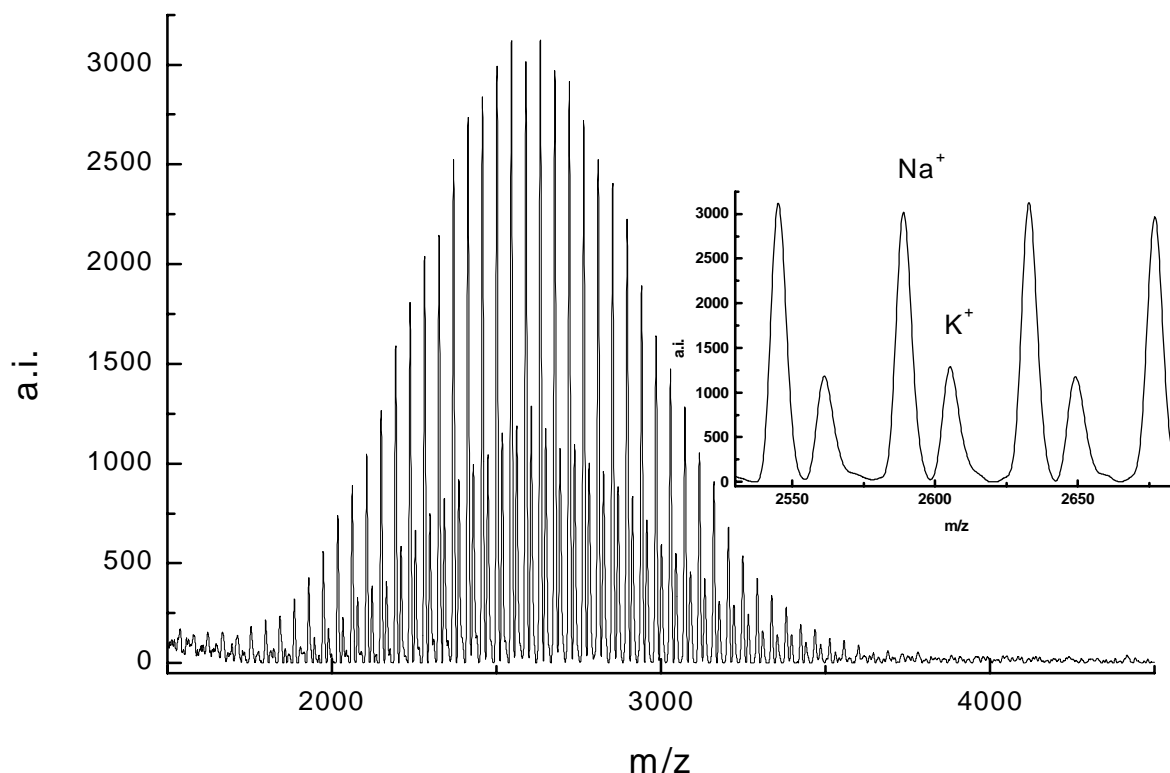


Abbildung 3-6: MALDI-TOF-MS von PEO56-Bz mit Vergrößerung der beiden Polymer-serien (Natrium- und Kaliumaddukt). Matrix: Dithranol, kein Kationisierungsagens.

Die Molmasse und Molmassenverteilung der PEO-Homopolymere wurde ebenfalls mit GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-5 aufgeführt. Abweichungen gegenüber den mit MALDI-TOF-MS ermittelten Molmassen sind durch die GPC-Kalibrierung mit PS-Standards bedingt. Die mit MALDI-TOF-MS erhaltenen Polydispersitäten liegen unter den aus der GPC ermittelten Werten. Dieses Verhalten wird prinzipiell für alle Polymere in der MALDI-TOF-MS beobachtet [80].

Die PDMS-Homopolymere wurden ebenfalls mit MALDI-TOF-MS untersucht. Ein typisches Massenspektrum von α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydrido-Poly(dimethylsiloxan) (MA-PDMS65) ist in Abbildung 3-7 zu sehen. Als Matrix und Kationisierungsagens kamen Nitrophenyloctylether und Silbertrifluoracetat zum Einsatz.

Das Spektrum von MA-PDMS65 konnte nicht in besserer Auflösung erhalten werden. Unfunktionalisiertes Poly(dimethylsiloxan) dagegen zeigt ein Spektrum mit basislinienseparierten Peaks. Vermutlich verhindern die funktionellen Endgruppen bei MA-PDMS65 eine für den Reflektronmodus ausreichende Desorption und Ionisierung des Polymers, was zu einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis führt.

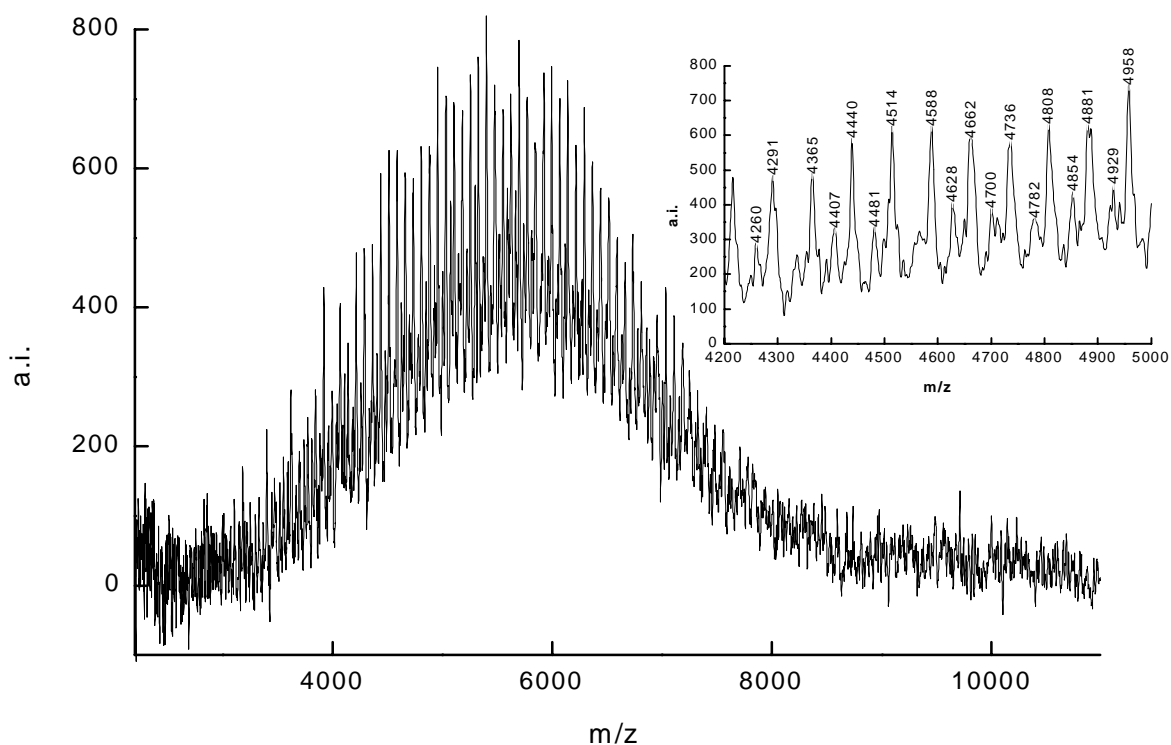


Abbildung 3-7: MALDI-TOF-MS von MA-PDMS65. Matrix: Nitrophenyloctylether, Kationisierungsgens: Silbertrifluoracetat, Reflektronmodus.

Trotz dieser Schwierigkeiten wird eine Endgruppenanalyse durchgeführt. Dazu werden die experimentellen Molmassen der Einzelpeaks der beiden Hauptserien (Abbildung 3-7, Vergrößerung) mit den theoretisch berechneten Molmassen eines α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydrido-Polydimethylsiloxans (gewünschtes Produkt) und mit den Molmassen eines α,ω -Bis(methacryloyloxypropyl)-Polydimethylsiloxans bzw. α,ω -Dihydrido-Polydimethylsiloxans (mögliche Nebenprodukte bei der anionischen Polymerisation) verglichen.

Grundlage dieser Berechnungen sind die in Tabelle 3-2 aufgeführten Molmassen der Wiederholungseinheit, der Endgruppen und der Kationisierungsmetalle.

Tabelle 3-2: Molmassen der Wiederholungseinheit und der Endgruppen sowie der Addukt molmassen bei PDMS-Homopolymeren im MALDI-TOF-MS.

Gruppen	Summenformel	Molmasse [g/mol]
Wiederholungseinheit:	-Si(CH ₃) ₂ -O-	74.15
Addukte:	Ag [⊕]	107.86
	Li [⊕]	6.94
	Na [⊕]	22.98
	H [⊕]	1.00
Endgruppen:		
Methacryloyloxypropyl-	H ₂ C=C(CH ₃)-(CO)-O-(CH ₂) ₃ -	127.16
Methacryloyloxypropyl- dimethylsilyl	H ₂ C=C(CH ₃)-(CO)-O-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -	185.33
-dimethyl-hydrosilyl	-Si(CH ₃) ₂ -H	59.16

Bei einem Polymerisationsgrad von $P_n = 59$ ergibt sich für das α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydrido-Poly(dimethylsiloxan) (MA-PDMS65) eine Molmasse von $M_n = 59 \cdot 74.15 + 127.16 + 59.16 = 4561.17$ g/mol. Ein α, ω -Bis(methacryloyloxypropyl)-Poly(dimethylsiloxan) hätte bei einem Polymerisationsgrad von $P_n = 59$ eine Molmasse von $M_n = 59 \cdot 74.15 + 127.16 + 185.33 = 4687.34$ g/mol. Das α, ω -Dihydrido-Poly(dimethylsiloxan) kommt bei $P_n = 59$ auf $M_n = 59 \cdot 74.15 + 59.16 + 1 = 4435.01$ g/mol.

Aufgrund der oben angesprochenen Schwierigkeiten entspricht der Abstand der einzelnen Peaks einer Serie mit 74 g/mol zwar prinzipiell der Wiederholungseinheit des PDMS, bei einzelnen Peaks treten aber Abweichungen von bis zu 2 g/mol von diesem Wert auf. Das führt zu Unsicherheiten beim Vergleich der berechneten Molmassen mit den aus dem MALDI-TOF-Spektrum ermittelten experimentellen Molmassen.

Der Vergleich der experimentellen Peakmolmassen mit den theoretisch berechneten Werten für die drei Polymerspezies ist in Tabelle 3-3 zu sehen. Als Kationisierungsmetalle kommen das bei der Abbruchreaktion der anionischen Synthese entstehende Li[⊕], das zugesetzte Ag[⊕] oder das in allen Proben enthaltene Na[⊕] oder H[⊕] in Frage.

Tabelle 3-3: Molmassen der Kationaddukte der drei möglichen Polymerspezies

exp. Peakmolmasse [g/mol]	Polymerspezies	berechnete Molmasse für $P_n = 59$	H^{\oplus} [g/mol]	Ag^{\oplus} [g/mol]	Li^{\oplus} [g/mol]	Na^{\oplus} [g/mol]
4407	A	4561.17	4412.87			
4407	B	4687.34			4397.68	4413.72
4407	C	4435.01				
4440	A	4561.17		4446.58		4435.85
4440	B	4687.34				
4440	C	4435.01	4436.01		4441.95	

A: α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydrido-Poly(dimethylsiloxan); B: α,ω -Bis(Methacryloyloxypropyl)-Poly(dimethylsiloxan); C: α,ω -Dihydrido-Poly(dimethylsiloxan). Es sind nur Molmassen eingetragen, deren Abweichung von einer der experimentellen Serien (4407 bzw. 4440) kleiner 10 g/mol beträgt.

Durch Variation des Polymerisationsgrades P_n läßt sich die Polymerspezies A mit der kleinen experimentellen Serie bei 4407 g/mol als H^{\oplus} -Addukt mit einer Differenzen von 6 g/mol zur Deckung bringen. Eine Übereinstimmung mit den Peaks der großen Serie bei 4400 g/mol wird beim Ag^{\oplus} -Addukt mit einer Differenz von 7 g/mol und beim Na^{\oplus} -Addukt mit einer Differenz von 4 g/mol erreicht.

Die Polymerspezies B läßt sich als Li^{\oplus} -Addukt bzw. Na^{\oplus} -Addukt mit Differenzen von 9 bzw. 7 g/mol mit der kleinen Serie zur Deckung bringen. Mit der großen Serie kann keine Übereinstimmung erzielt werden.

Polymerspezies C stimmt als H^{\oplus} -Addukt mit einer Differenz von 4 g/mol und als Li^{\oplus} -Addukt mit einer Differenz von 2 g/mol mit der großen Serie überein. Mit der kleinen Serie kann keine Übereinstimmung erreicht werden.

Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß die Polymerprobe hauptsächlich das gewünschte α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydro-Poly(dimethylsiloxan) (A) enthält, da diese Spezies als einzige mit dem zugesetzten Ag^{\oplus} als Addukt detektiert wird. Außerdem lassen sich mit der Spezies A sowohl die große als auch die kleine Serie erklären. Alternativ wäre auch möglich, daß Spezies B als Li^{\oplus} -Addukt die kleine Serie repräsentiert und Spezies C als Li^{\oplus} -Addukt die große Serie. In diesem Fall wäre Spezies A nicht vertreten.

Spezies B und C können während der anionischen Polymerisation nur über eine Äquilibrierungsreaktion entstehen, die zu einer breiten Molmassenverteilung führen würde.

Gegen eine solche Äquilibrierung spricht aber die enge Molmassenverteilung ($PD = 1.14$) (Tabelle 3-5), die für MA-PDMS65 in der GPC gefunden wird.

Die Unsicherheit bei der Interpretation der Einzelpeaks des MALDI-TOF-Spektrums des Polydimethylsiloxans MA-PDMS65 können nur durch weitere Experimente eventuell mit alternativen Matrices und optimierten Flugbedingungen beseitigt werden, die zu einem basislinienseparierten Spektrum führen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es aber nicht gelungen, eine besser aufgelöstes Spektrum zu erhalten.

Aus der Einhüllenden der Molmassenverteilung läßt sich aber die mittlere Molmasse des Polymers MA-PDMS65 und die Polydispersität bestimmen. Diese Ergebnisse der MALDI-TOF-MS sind zusammen mit den Ergebnissen der GPC in Tabelle 3-5 aufgeführt.

Die MALDI-TOF-Massenspektren der PDMS-PEO-Diblockcopolymere konnten nur im Linearmodus aufgenommen werden. Als Beispiel sei hier das mit einer Benzylgruppe funktionalisierte MA-PDMS49-PEO56-Bz aufgeführt (Abbildung 3-8).

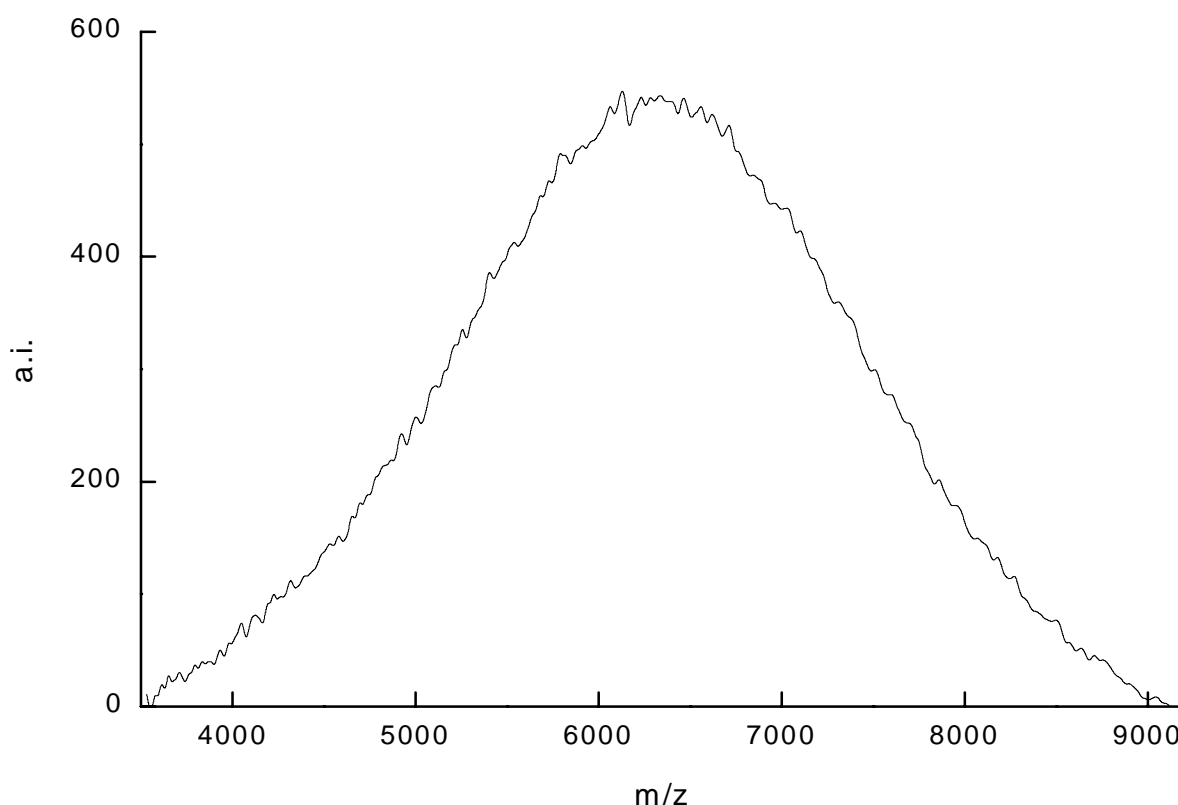


Abbildung 3-8: MALDI-TOF-MS von MA-PDMS49-PEO56-Bz. Matrix: Dithranol, Kationisierungsgens: Silbertrifluoracetat, Linearmodus.

Die aus der Einhüllenden bestimmten Molmassen und Polydispersitäten für die PDMS-PEO-Diblockcopolymer MA-PDMS59-PEO56-H, MA-PDMS65-PEO64-COOK und MA-PDMS49-PEO56-Bz sind ebenfalls in Tabelle 3-5 aufgeführt.

Wie in der Synthesestrategie (Kap. 3.2) beschrieben, werden die PDMS-PEO-Diblockcopolymer durch Hydrosilylierung der funktionalisierten PDMS- und PEO-Homopolymere hergestellt.

Der Verlauf der Hydrosilylierungsreaktion wurde mit der IR-Spektroskopie monitoriert. Detektiert wurden die Valenz- und die Deformationsschwingung der Si-H-Gruppe des PDMS-Homopolymers bei $\nu = 2124 \text{ cm}^{-1}$ und 913 cm^{-1} . Bereits nach einer Reaktionszeit von 15 min sind keine Schwingungen der Si-H-Gruppe des PDMS mehr zu sehen. Die Hydrosilylierung scheint nach dieser Zeit abgeschlossen zu sein.

Trotzdem ist der Umsatz dieser Reaktion nicht vollständig. Deshalb werden die neben dem Diblockcopolymer vorliegenden Homopolymere säulenchromatographisch abgetrennt, wobei zunächst unreaktiertes PDMS-Homopolymer mit Toluol eluiert wird und danach das PDMS-PEO-Diblockcopolymer mit dem Eluentengemisch THF/Methanol. Das Ergebnis der Säulenchromatographie wird mit Hilfe der GPC überprüft. In Abbildung 3-9 bis Abbildung 3-11 sind die GPC-Elugramme der Diblockcopolymer abgebildet.

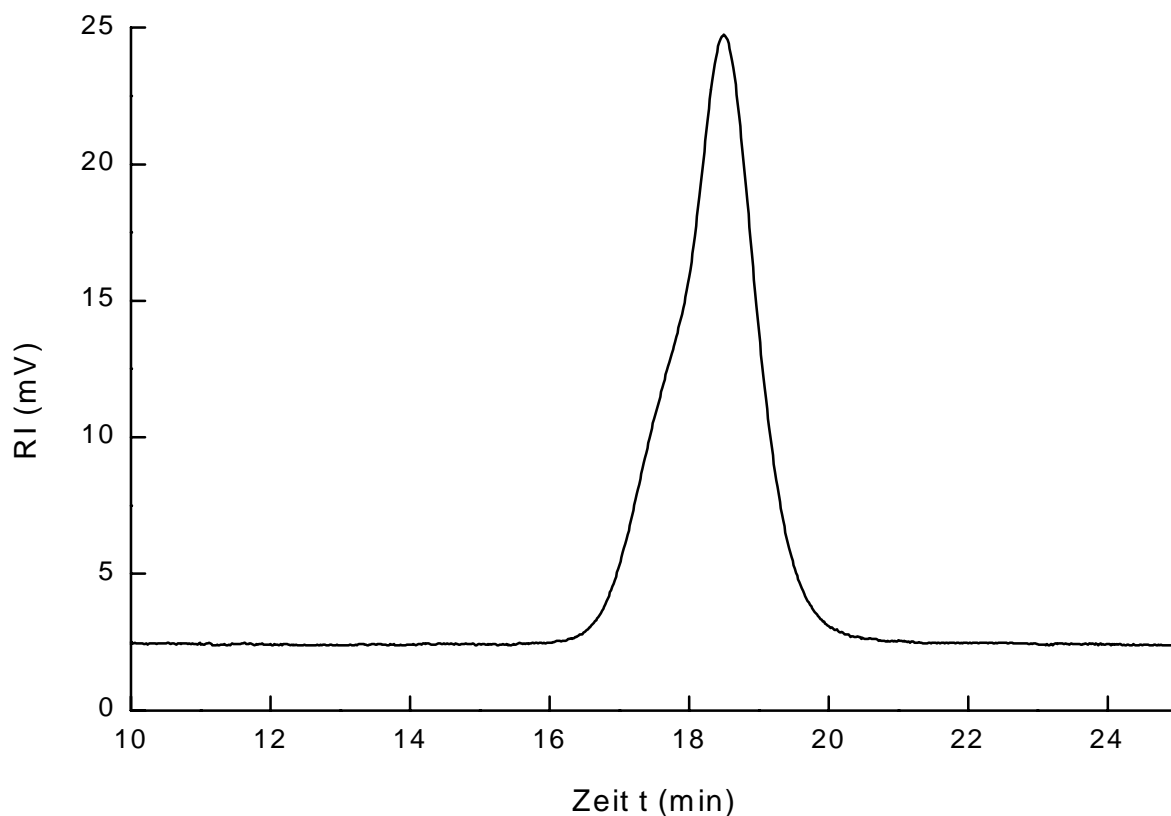


Abbildung 3-9: GPC-Eluogramm von MA-PDMS59-PEO56-H in THF.

Die Schulter bei kleiner Elutionszeit wird teilweise auch in den GPC-Eluogrammen der methacrylatfunktionalisierten PDMS-Homopolymere beobachtet. Sie tritt insbesondere dann auf, wenn die entsprechenden Polymerlösungen bei der Aufarbeitung Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur ausgesetzt werden. Erhöhte Temperaturen können eine spontane Polymerisation der Methacrylatgruppen initiieren. Die Tatsache, daß die Schulter bei allen PDMS-PEO-Diblockcopolymeren auftritt, läßt vermuten, daß sie während der Hydrosilylierungsreaktion entsteht, die bei 40 °C durchgeführt wird. Die an die Hydrosilylierung anschließende säulenchromatographische Trennung der Homo- und Diblockcopolymeren vermag diese Nebenprodukte offensichtlich nicht vollständig abzutrennen.

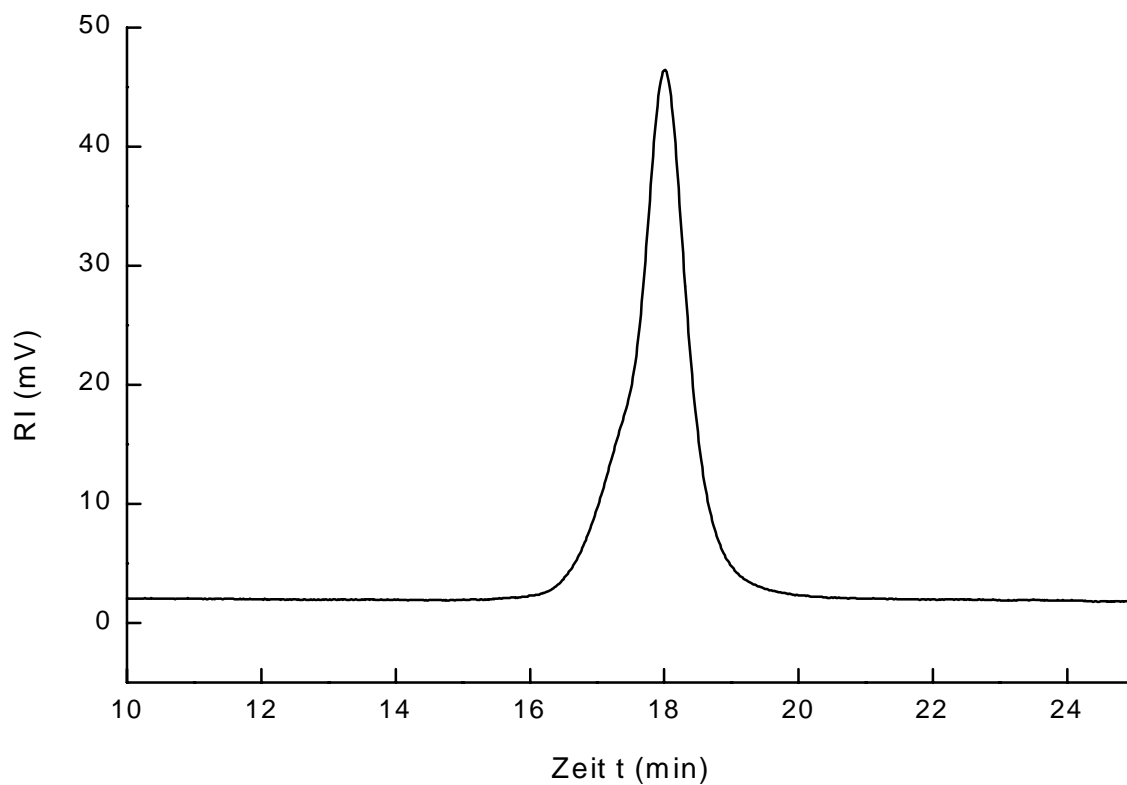


Abbildung 3-10: GPC-Elugramm von MA-PDMS65-PEO64-COOK in THF.

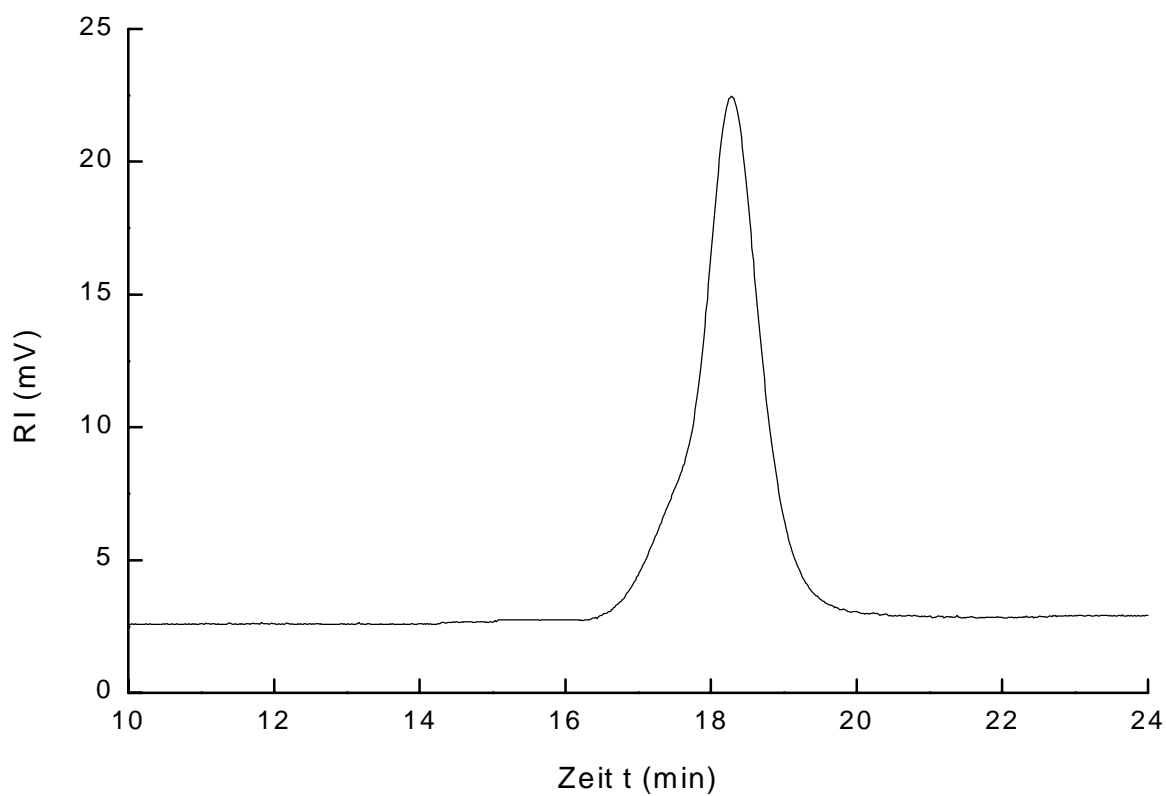


Abbildung 3-11: GPC-Elugramm von MA-PDMS49-PEO56-Bz in THF.

In allen drei GPC-Elugrammen tritt jeweils nur ein Peak auf, welcher dem PDMS-PEO-Diblockcopolymer zugeordnet werden kann. Niedermolekulare polymere Anteile, die in ihrer Molmasse den PDMS- oder PEO-Homopolymeren entsprechen, werden nicht gefunden.

Zum Vergleich ist in Abbildung 3-12 das GPC-Elugramm einer Fraktion der Säulenchromatographie von MA-PDMS49-PEO56-Bz mit 3% PEO-Anteil (Peak bei 21 Minuten) zu sehen. Der PEO-Anteil wurde dabei über eine Eichung der GPC mit PEO-Homopolymerlösungen bekannter Konzentration bestimmt.

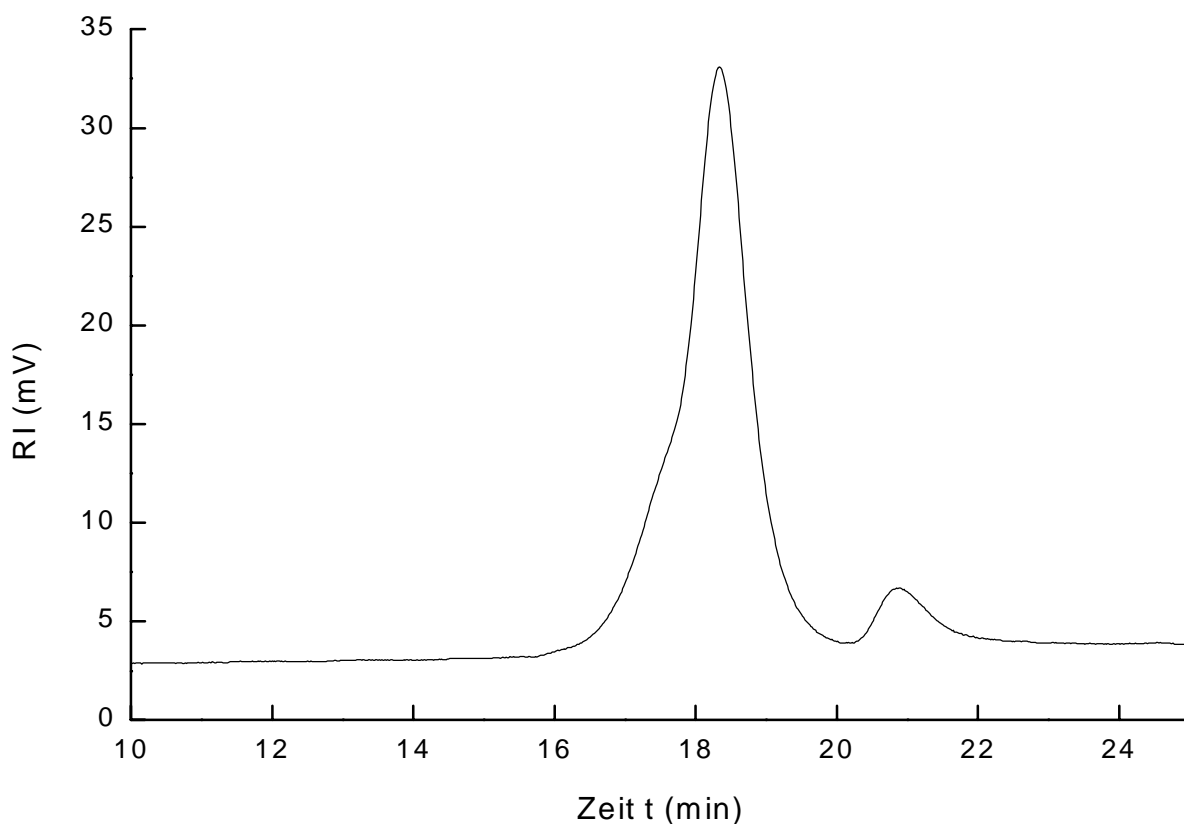


Abbildung 3-12: GPC-Elugramm MA-PDMS49-PEO56-Bz in THF mit 3% PEO-Homopolymer-Anteil (Peak bei 21 Minuten).

Die Ergebnisse für Molmassen und Polydispersität der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren sind in Tabelle 3-5 aufgeführt.

3.3.3 Bestimmung des Endgruppenfunktionalisierungsgrades der Homo- und Diblockcopolymere über $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Der Endgruppenfunktionalisierungsgrad der PDMS- und PEO-Homopolymere, sowie der PDMS-PEO-Diblockcopolymere wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ ermittelt. In Abbildung 3-13 und Tabelle 3-4 wird die Vorgehensweise am Beispiel von α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydrido-Poly(dimethylsiloxan) MA-PDMS49 erläutert.

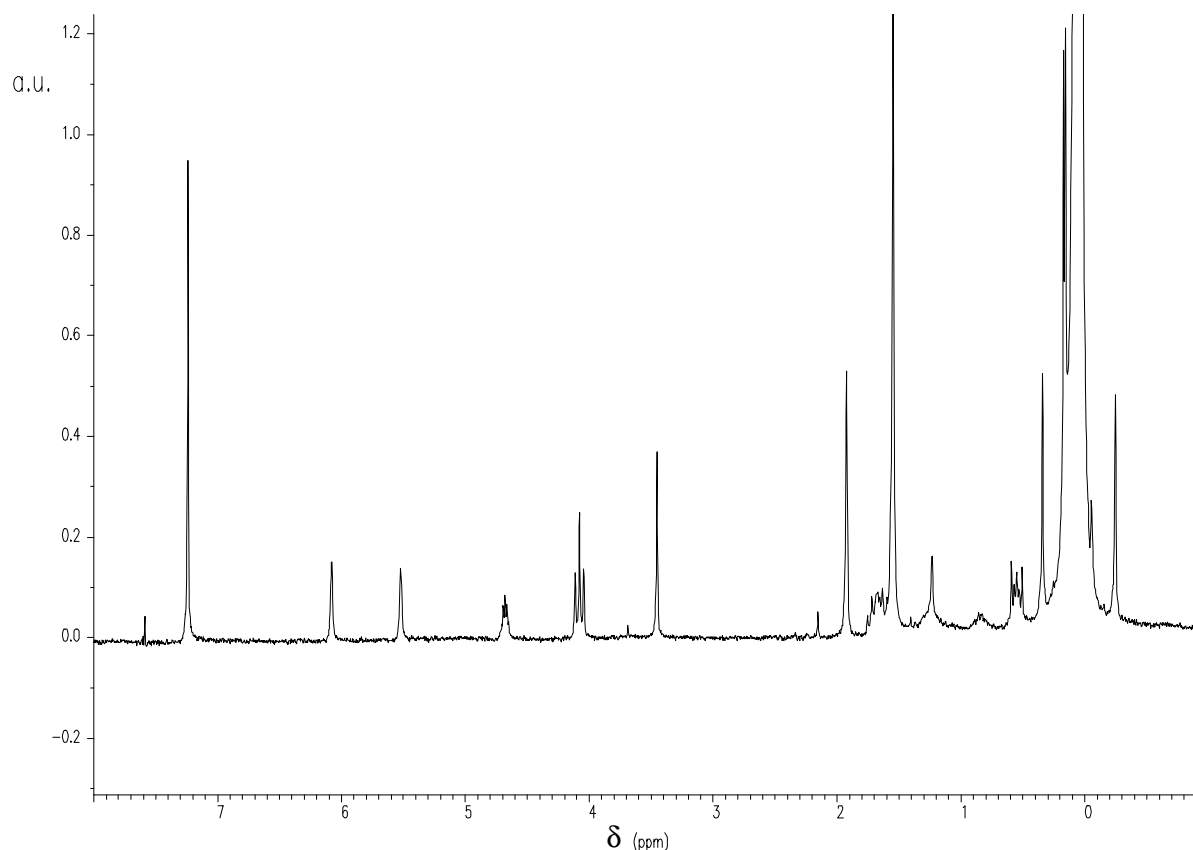


Abbildung 3-13: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von MA-PDMS49.

Tabelle 3-4. Auswertung des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ von MA-PDMS49.

Protonen	Signal ^a	Anzahl	δ (ppm) ^b	Fläche
$\underline{\text{H}}\text{-CH=C(CH}_3\text{)-}$	s	1 H	6.08	1.00
$\underline{\text{H}}\text{-CH=C(CH}_3\text{)-}$	s	1 H	5.52	0.95
$\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}\underline{\text{H}}$	se	1 H	4.68	0.97
$\text{-O-}\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	t	2 H	4.08	2.01
$\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-}$	s	3 H	1.92	2.99
$\text{-O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	m	2 H	1.68	2.00 ^c
$\text{-}\underline{\text{CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{O-}$	m	2 H	0.55	1.92
$\text{-(Si(CH}_3\text{)}_2\text{O)}_{y-1}\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{H}$	m	6y H	0.25 ...– 0.15	417

a) s = Singulett, t = Triplett, se = Septett, m = Multiplett., b) Linien bei $\delta = 3.45$, 1.55 und 1.24 Methanol und Wasser, c) Vom Wassersignal teilweise überdeckt.

Der Endgruppenfunktionalisierungsgrad f kann aus den Peakflächen von Protonen der Endgruppe und Protonen der Initiatorgruppe unter Berücksichtigung der Molmasse M_n , bestimmt über GPC für PDMS-Homopolymere oder MALDI-TOF-MS für PEO-Homopolymere, ermittelt werden.

Für die PDMS-Homopolymere sind das die Doppelbindungsprotonen der Methacrylatgruppe (a, b) und die Si-H-Gruppe (c); bei den PEO-Homopolymeren entsprechend die Doppelbindungsprotonen der Allylgruppe ($\delta = 5.85$) und die Methylenprotonen der Carboxylatgruppe ($\delta = 4.55$) bzw. der Benzylgruppe ($\delta = 4.55$). Der Abbruch der OH-Gruppe bei PEO56-H wird als vollständig angenommen.

Bei den PDMS-PEO-Diblockcopolymeren werden die Endgruppenfunktionalisierungsgrade analog bestimmt. Die relevanten Gruppen sind jeweils die Methacrylatgruppe und die Hydroxy-, Carboxylat- bzw. Benzylgruppe des PEO.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der PDMS- und PEO-Homopolymere bzw. der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren bezüglich Molmasse, Polydispersität und Grad der Endgruppenfunktionalisierung sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Tabelle 3-5: Charakterisierung der PDMS- und PEO-Homopolymere und der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren.

Polymer ^a	GPC		MALDI-TOF-MS		Mol-% PEO ^d	Gew.-% PEO ^e	Funktionalisierung ^f
	M_n [g/mol]	M_w/M_n	M_n [g/mol]	M_w/M_n			
	b						
MA-PDMS65	5000 ^b	1.14	5500	1.04			>0.90
MA-PDMS49	4000 ^b	1.15					>0.90
PEO56-H	3500 ^c	1.04	2500	1.03			>0.95
PEO64-COOK	3900 ^c	1.04	3000	1.02			>0.90
PEO56-Bz	3400 ^c	1.04	2600	1.02			>0.90
MA-PDMS59-PEO56-H	8700 ^c	1.15	6600	1.04	48.7	35.2	>0.90
MA-PDMS65-PEO64-COOK	11500 ^c	1.10	8500	1.03	49.6	37.5	>0.90
MA-PDMS49-PEO56-Bz	10300 ^c	1.11	6200	1.03	53.3	39.4	>0.90

a: Zahlen geben den mittleren Polymerisationsgrad P_n an, berechnet aus M_n (Wert für PDMS aus GPC, für PEO aus MALDI); b: Lösungsmittel THF, Polystyrolstandards, Kalibrierungsfaktor 0.717 [81]; c: THF, Polystyrolstandards; d: berechnet aus P_n ; e: berechnet aus M_n des Homopolymere (Wert für PDMS aus GPC, für PEO aus MALDI); f: berechnet aus $^1\text{H-NMR}$ mit M_n aus GPC für PDMS bzw. MALDI für PEO und PDMS-PEO.

Die mit MALDI-TOF-MS ermittelten Molmassen für die PEO-Homopolymere und die PDMS-PEO-Diblockcopolymere sind aufgrund der Meßmethode Absolutwerte und werden daher für die weiteren Berechnungen benutzt. Wegen der oben beschriebenen Probleme der MALDI-TOF-MS an den PDMS-Homopolymeren wurden deren Molmassen über GPC bestimmt. Die Eichung der GPC erfolgte mit Polystyrolstandards. Die so erhaltenen Molmassen wurden mit dem Kalibrierungsfaktor 0.717 multipliziert und so auf eine PDMS-Eichung umgerechnet. Der Kalibrierungsfaktor ist nach H. Kazama et al. [81] für PDMS-Oligomere mit Molmassen bis 10000 g/mol gültig.

Die mit GPC bestimmten Molmassen der PEO-Homopolymere und PDMS-PEO-Diblockcopolymere wurden nicht korrigiert und liegen deshalb aufgrund der Eichung der Messungen mit Polystyrolstandards über den mit MALDI-TOF-MS ermittelten Werten.

3.4 Versuche zur linearen radikalischen Polymerisation der funktionellen PDMS-PEO-Diblockcopolymere

3.4.1 Einleitung

Bevor in Kapitel 3.5 die strukturfixierende Polymerisation der amphiphilen Diblockcopolymere in selektiven Lösungsmitteln diskutiert wird, soll hier zunächst prinzipiell die Polymerisationsfähigkeit von methacrylatfunktionalisiertem Polydimethylsiloxan und anschließend von PDMS-PEO-Diblockcopolymeren überprüft werden. Die eingesetzten UV- und thermischen Initiatorsysteme führen ohne Zusatz von Vernetzermolekülen im Prinzip zu linearen Polymakromonomeren [82, 83, 84, 85] mit einem Rückgrat aus PMMA und PDMS- bzw. PDMS-PEO-Seitenketten.

3.4.2 Modellsystem Methacryloyloxypropylpentamethylidisiloxan (MA-D2)

Das Methacryloyloxypropylpentamethylidisiloxan (MA-D2) (21) besitzt eine polymerisationsfähige Methacrylatgruppe und die Dimethylsiloxaneinheit und eignet sich daher als Modellverbindung für methacrylatfunktionalisiertes Polydimethylsiloxan (22) (Abbildung 3-14).

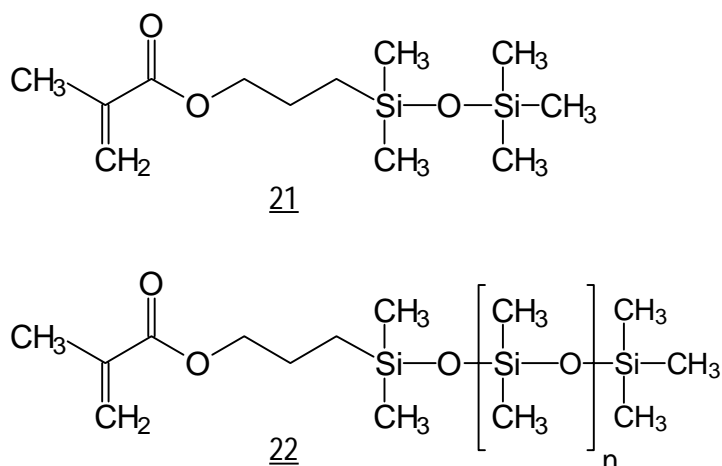


Abbildung 3-14: Modellsystem Methacryloyloxypropylpentamethyldisiloxan MA-D2 (21) und monofunktionelles α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl-Polydimethylsiloxan Me-PDMS24-MA (22).

Mögliche Radikalinitiatoren für die Polymerisation der Methacrylatgruppe sind in Abbildung 3-15 aufgeführt.

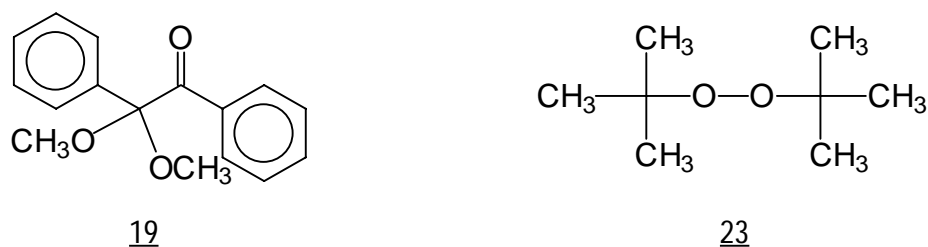


Abbildung 3-15: UV-Initiator 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (19) und thermischer Initiator Di-*t*-butylperoxid (23).

Dabei handelt es sich beim 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (19) um einen mit UV-Licht bei 366 nm spaltbaren Initiator, während Di-*t*-butylperoxid (23) thermisch ab 110 °C spaltbar ist.

Die thermisch bei 120 °C mit Di-*t*-butylperoxid initiierte radikalische Polymerisation der Modellverbindung Methacryloyloxypropylpentamethyldisiloxan (MA-D2) führte nach 14 Stunden zu einem hochviskosen, in THF gut löslichen Polymer. Das GPC-Elugramm in Abbildung 3-16 zeigt einen hochmolekularen Anteil mit einer auf die PS-Eichung bezogenen Molmasse von $M_n = 196000$ g/mol bei einer Polydispersität von $PD = 2.3$ neben einem kleinen Anteil an MA-D2 bei einer Elutionszeit von 41 Minuten.

Die radikalische Polymerisation von MA-D2 mit 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon und UV-Initiierung bei 366 nm führt nach 16 Stunden ebenfalls zu einem hochviskosen Polymer.

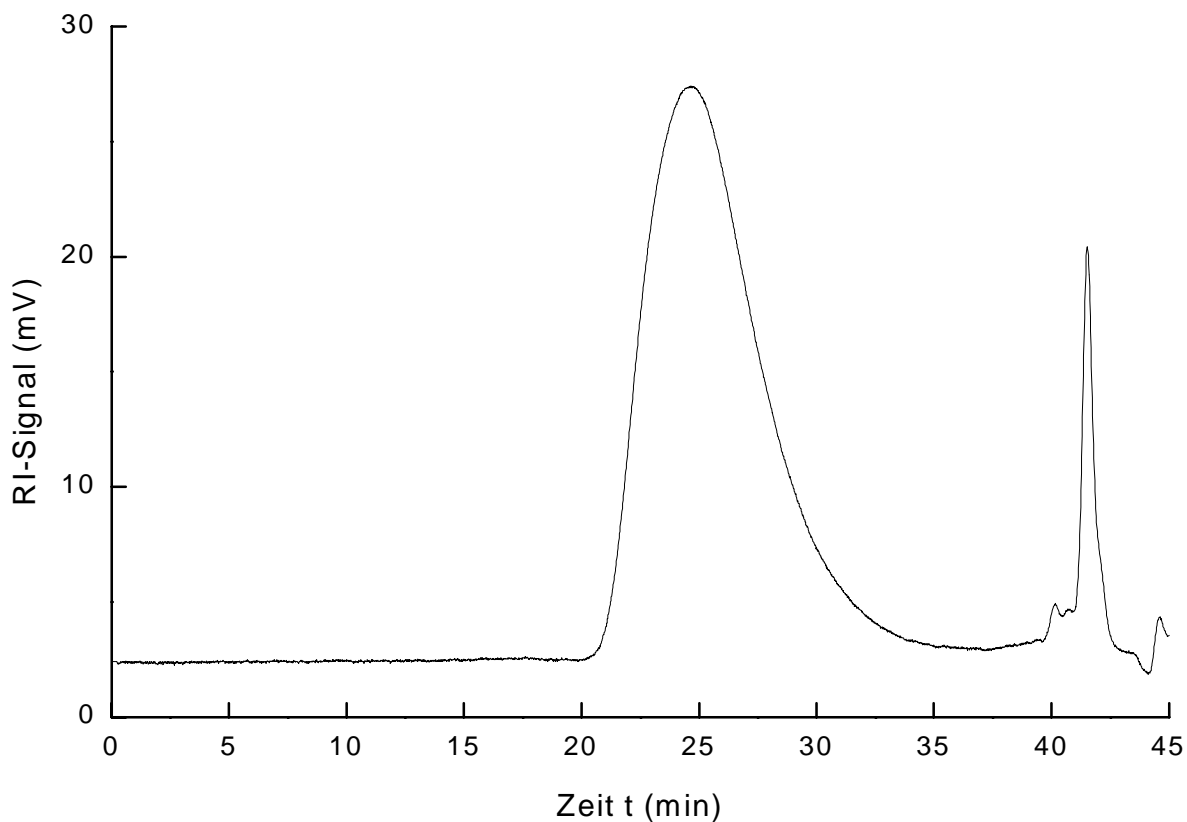


Abbildung 3-16: GPC-Eluogramm nach radikalischer Polymerisation von MA-D2 mit Di-t-butylperoxid.

Diese beiden Versuche der radikalischen Polymerisation der Modellverbindung Methacryloyloxypropylpentamethylsiloxan mit 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon als UV-Initiator und Di-t-butylperoxid als thermischen Initiator belegen prinzipiell die Polymerisierbarkeit von methacrylatfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen mit den beiden Initiatoren. Auf dieser Grundlage wird nun die Polymerisation von Me-PDMS24-MA untersucht.

3.4.3 Synthese und Charakterisierung des α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl-Polydimethylsiloxans (Me-PDMS24-MA)

Bei der Synthese des monofunktionellen α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl-Polydimethylsiloxans (Me-PDMS24-MA) kann auf eine aufwendige Synthese eines funktionalisierten Initiator-moleküls, wie in Abbildung 3-2 gezeigt, verzichtet werden. Die anionische Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan wurde daher mit dem Standardinitiator Lithiumtrimethylsilanolat initiiert und mit Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan abgebrochen. Aus dem GPC-Eluogramm (Abbildung 3-17) ergibt sich nach Umrechnung der PS-Kalibrierung auf PDMS [81] eine Molmasse von $M_n = 1950$ bei einer Polydispersität von $PD = 1.08$. Die Abbruchreaktion mit Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan führt zu einer aus dem $^1\text{H-NMR}$ ermittelten Endgruppenfunktionalisierung von $> 90\%$.

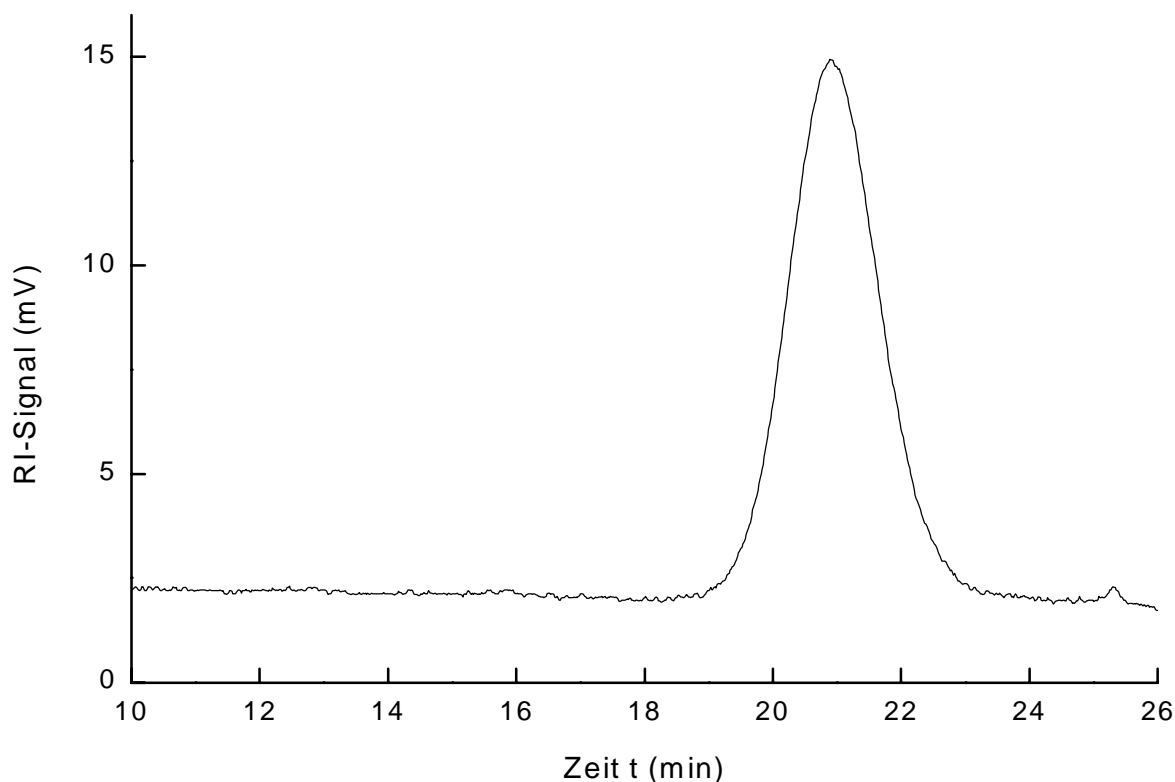


Abbildung 3-17: GPC-Eluogramm von Me-PDMS24-MA in THF.

3.4.4 Lineare radikalische Polymerisation des α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl-Polydimethylsiloxans (Me-PDMS24-MA)

Die radikalische Polymerisation von Me-PDMS24-MA wurde mit Di-t-butylperoxid 5 Tage bei 120 °C durchgeführt. Als Produkt wurde, wie bei der Modellverbindung MA-D2, ein hochviskoses, in THF lösliches Polymer erhalten. Die GPC-Analyse ist in Abbildung 3-18 zu sehen.

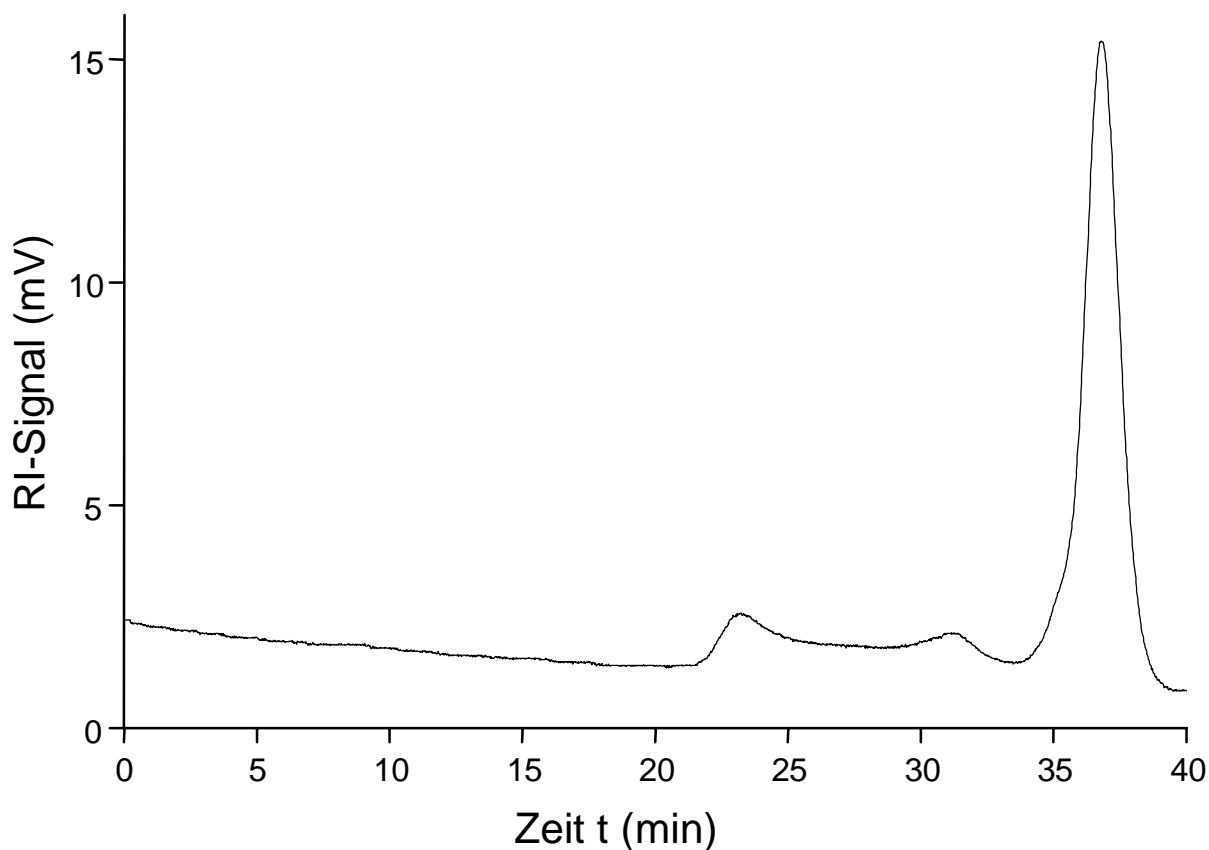


Abbildung 3-18: GPC-Eluogramm des mit Di-t-butylperoxid polymerisierten Polydimethylsiloxans Me-PDMS24-MA.

Im GPC-Eluogramm tritt neben dem Peak des bei der radikalischen Polymerisation nicht umgesetzten, methacrylatfunktionalisierten Polydimethylsiloxans Me-PDMS24-MA ein breiter Peak von 21 bis 31 Minuten auf. Den Maxima dieses hochmolekularen Anteils entsprechen Molmassen von $M_n = 50000$ g/mol und $M_n = 1000000$ g/mol (PS-Kalibrierung), die bei einer Molmasse des Me-PDMS24-MA von $M_n = 1950$ g/mol einem Polymerisationsgrad von 25 bzw. 513 entsprechen.

Die radikalische Polymerisation von Me-PDMS24-MA mit 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon als UV-Initiator führt zu einem gelartig vernetzten Polymer, welches sich mit THF anquellen läßt, aber nicht vollständig löslich ist. Die GPC-Analyse des in THF löslichen Anteils ist in Abbildung 3-19 zu sehen. Der Peak bei 38 min entspricht dem Makromonomer Me-PDMS24-MA. Ein weiterer polymerer Anteil im hochmolekularen Bereich ist nicht zu erkennen.

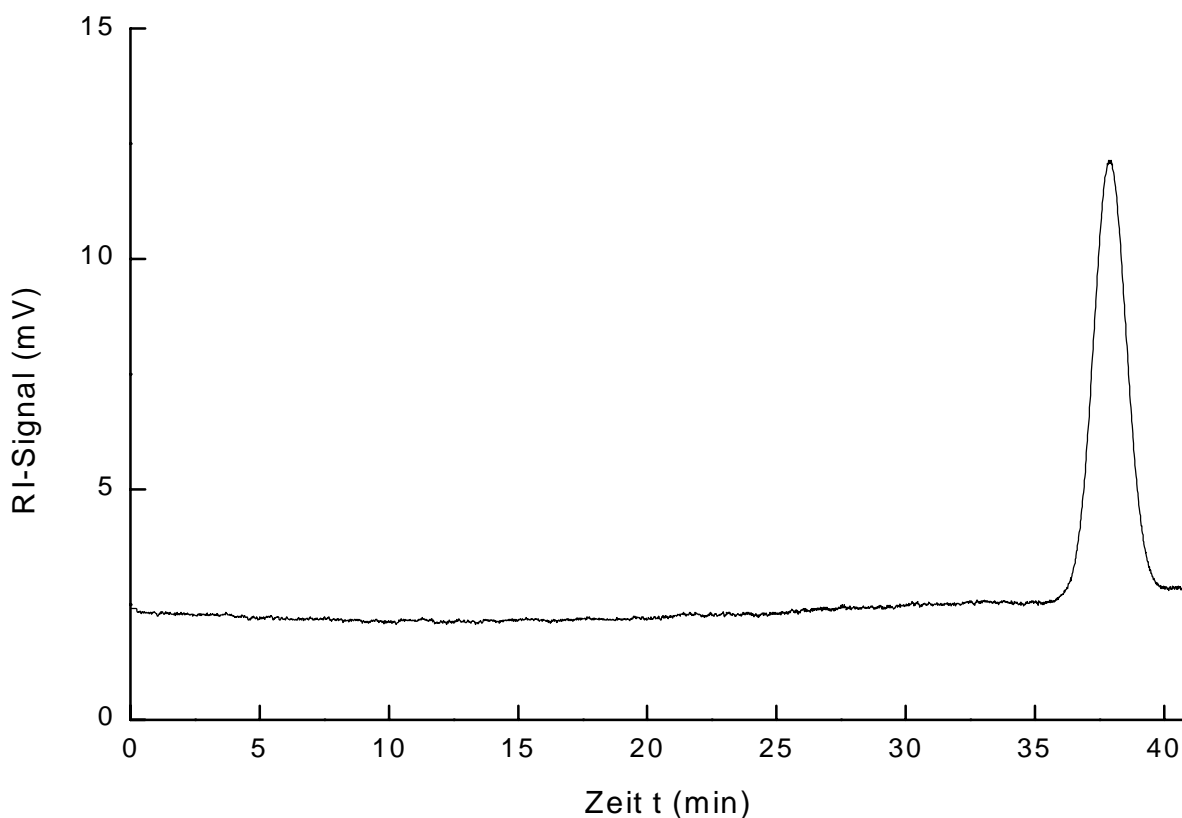


Abbildung 3-19: GPC-Eluogramm des in THF löslichen Anteils von Me-PDMS24-MA nach radikalischer Polymerisation mit 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon.

Diese beiden Polymerisationsversuche zeigen, daß die radikalische Polymerisation des Makromonomers Me-PDMS24-MA im Gegensatz zur Modellverbindung MA-D2 nicht zu einem linearen Polymerisationsprodukt führt. Vielmehr ist aufgrund der breiten, bimodalen Verteilung in Abbildung 3-18 und der Unlöslichkeit des Polymerisationsproduktes (Abbildung 3-19) in THF anzunehmen, daß Vernetzungsreaktionen während der radikalischen Polymerisation auftreten.

Identische radikalische Polymerisationsversuche an PDMS-Makromonomeren, die über den funktionellen Initiator Methacryloyloxypropyldimethylsilanolat und einen Abbruch mit Trimethylchlorsilan synthetisiert wurden (MA-PDMS-Me) (Kap. 6.3.3), zeigten ebenfalls eine Vernetzungstendenz.

Um zu untersuchen, warum die methacrylatfunktionalisierten Polydimethylsiloxane im Gegensatz zur Modellverbindung MA-D2 bei radikalischer Polymerisation vernetzen, muß die Synthese der beiden Verbindungen näher betrachtet werden.

Die Modellverbindung Methacryloyloxypropylpentamethyldisiloxan wird nicht über eine anionische Polymerisation, sondern aus Tetramethyldisiloxan und dem entsprechenden Methacrylsäureallylester über eine Hydrosilylierungsreaktion hergestellt. Eventuell können bei der anionischen Synthese der methacrylatfunktionalisierten Polydimethylsiloxane in Nebenreaktionen niedermolekulare Bismethacrylate oder α,ω -Bis(methacryloyloxypropyl)-Polydimethylsiloxane (vgl. MADI-TOF Abbildung 3-7) entstehen, die bei der radikalischen Polymerisation als Vernetzer wirken.

Des weiteren könnten sich niedermolekulare Bismethacrylate bei der Initiatorsynthese während der Deprotonierung des Silanols mit Lithiumhydrid durch Kondensation zweier Silanole bilden (Abbildung 3-2, i, ii). Auch nach der Abbruchreaktion mit Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan besteht die Möglichkeit, daß ein Überschuß des Abbruchreagens beim Ausfällen in Methanol zu Bismethacrylat kondensiert. Prinzipiell sind diese niedermolekularen Bismethacrylate im Fällungsmittel Methanol der Polydimethylsiloxane löslich und sollten daher beim Aus- bzw. Umfällen abgetrennt werden. Allerdings reichen geringe Mengen dieser Bismethacrylate aus, um bei der späteren radikalischen Polymerisation des methacrylatfunktionalisierten PDMS eine Vernetzung zu bewirken.

Die prinzipielle Möglichkeit zur Bildung von Vernetzern ist während der anionischen Polymerisation des Hexamethylcyclotrisiloxans durch Äquilibrierung und Kettenübertragung zwischen dem Silanolat als wachsendem Kettenende und Silanolen in der Polymerisationslösung gegeben. Dieser Silanol-Silanolat-Austausch, der durch Spuren von Wasser ermöglicht werden würde, führte dann zur Bildung von homobifunktionellen Polydimethylsiloxanen. Da sich die α,ω -Bis(methacryloyloxypropyl)-Polydimethylsiloxane von den α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydro-Polydimethylsiloxanen nur in der Endgruppe unterscheiden, ist eine Abtrennung durch Umfällen des Polymers schwierig.

Vermutlich sind es diese α,ω -Bis(methacryloyloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, die während der linearen, durch UV- oder thermische Initiatoren gestarteten, radikalischen Polymerisation der PDMS-Makromonomere zur Vernetzung führen und die definierte Polymerisation zu linearen Polymakromonomeren mit Polymethylmethacrylat Rückgrat und PDMS-Seitenketten verhindern.

Für die in den nächsten Kapiteln diskutierte Fixierung der supramolekularen Assoziate von PDMS-PEO-Diblockcopolymeren ist das Vorhandensein von Vernetzungsmolekülen nicht störend, sondern essentiell. Dort werden gezielt hydrophobe Vernetzermoleküle zugesetzt, um den hydrophoben Kern der Assoziate vernetzend zu fixieren.

3.5 Supramolekulare Assoziate in selektiven Lösungsmitteln

3.5.1 Einleitung

Nachdem in Kapitel 3.3 die Ergebnisse der Charakterisierung der Einzelmoleküle diskutiert wurden, folgt nun die Untersuchung der amphiphilen Diblockcopolymeren in für einen Teilblock selektiven Lösungsmitteln. Als selektives Lösungsmittel für den Polyethylenoxidblock bietet sich Wasser an. Der Polydimethylsiloxanblock ist in Wasser unlöslich, deshalb sollten sich Mizellen des amphiphilen PDMS-PEO-Diblockcopolymeren in wässriger Lösung bilden. Zunächst wurden die supramolekularen Assoziate in wässrigen Lösungen mit dynamischer und statischer Lichtstreuung untersucht, um Informationen über ihre Größe und geometrische Gestalt zu bekommen. Rasterkraft- (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie dienten zur weiteren Charakterisierung der Assoziate, wobei davon ausgegangen wurde, daß sich ihre Struktur beim Auftragen auf das Substrat nicht ändert.

3.5.2 Ergebnisse der Lichtstreuung

Der Konzentrationsbereich der mit Lichtstreuung untersuchten wässrigen PDMS-PEO-Diblockcopolymer-Lösungen erstreckte sich von 0.05 g/l bis 1.00 g/l. Die obere Grenze der Löslichkeit in Wasser wird durch den PEO-Anteil am Diblockcopolymer, der bei 35.2 – 39.4 Gew.-% liegt, bestimmt. Bei kleineren Konzentrationen als 0.05 g/l nimmt die Streuintensität der Lösung ab, was zu einer Streuung der Meßwerte führt, die eine Auswertung erschweren. Allerdings wurde bei einer Konzentration von 0.0053 g/l für MA-PDMS49-PEO56-Bz noch ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 63.9$ nm gefunden, was bedeutet, daß die kritische Mizellbildungs-Konzentration (cmc) unterhalb dieser Konzentration ($< 10^{-6}$ mol/l) liegen muß.

Auswertung der Dynamischen Lichtstremessungen

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurden die apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} der Assoziate in wässriger Lösung in einem Winkelbereich von 30 bis 130 ° bestimmt und über die Stokes-Einstein-Beziehung (2.19) nach Extrapolation auf $q = 0$ die hydrodynamischen Radien R_h berechnet. Zur Beurteilung der Radiendispersität wurde der aus dem Kumulantenfit erhältliche Parameter μ_2 (2.19) herangezogen. Streng monodisperse Proben haben Werte von $\mu_2 < 0.05$. Ab einem Wert $\mu_2 > 0.10$ sind Verteilungen als polydispers anzusehen.

Bestimmung des Brechungsindexinkrements

Experimentell wurde für das Diblockcopolymer MA-PDMS65-PEO64-COOK in Wasser ein Brechungsindexinkrement von $(dn/dc) = 0.099$ ml/g bei einer Wellenlänge von $\lambda = 543$ nm und 20 °C ermittelt.

Das Brechungsindexinkrement des Diblockcopolymers kann auch theoretisch aus den Brechungsindexinkrementen des PDMS-Blocks und des PEO-Blocks, gewichtet mit den Massenanteilen w_{PDMS} und w_{PEO} berechnet werden:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right) = w_{PDMS} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PDMS} + w_{PEO} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PEO} \quad (3.1).$$

Das Brechungsindexinkrement des PEO beträgt $(dn/dc) = 0.1350$ ml/g in Wasser bei 586 nm und 25 °C. Der Wert des PDMS in Wasser wurde aus den Werten in Benzol, Methylethylketon und Toluol extrapoliert und zu $(dn/dc) = 0.0703$ ml/g bestimmt [86].

Man erhält einen Wert von 0.094 ml/g für das Diblockcopolymer, der mit dem experimentell bestimmten vereinbar ist. Die Abweichungen sind auf den Fehler bei der Extrapolation des Brechungsindexinkrements des PDMS zurückzuführen. Auch der Beitrag der Endgruppen zum Brechungsindexinkrement und die Wellenlängenabhängigkeit wurden nicht berücksichtigt. Für die Auswertung der statischen Lichtstreuung wurde für alle PDMS-PEO-Diblockcopolymere der experimentell bestimmte Wert von $(dn/dc) = 0.099$ ml/g zugrunde gelegt.

Auswertung der statischen Lichtstreuungsmessungen

Grundlage der Auswertung nach Zimm [87] ist die Gleichung

$$\frac{kc}{R_q} = \frac{1}{M_w} + \frac{\langle R_g^2 \rangle}{3M_w} q^2 \quad (3.2).$$

Für die Auftragung nach Berry [88] wird die Wurzel aus (3.2) gezogen, der rechte Term in einer Reihe entwickelt und nach dem linearen Glied abgebrochen:

$$\sqrt{\frac{kc}{R_q}} = \sqrt{\frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{\langle R_g^2 \rangle}{3} q^2\right)} = \sqrt{\frac{1}{M_w}} + \sqrt{\frac{1}{M_w}} \frac{\langle R_g^2 \rangle}{6} q^2 \quad (3.3).$$

Die Berry-Gleichung ermöglicht die Linearisierung und Auswertung von statischen Lichtstreuendaten, deren Auftragung nach Zimm eine nach oben gekrümmte Kurve ergibt. Mit der Auftragung nach Berry wird dem Einfluß des dritten Virialkoeffizienten A_3 Rechnung getragen.

Für noch stärker nach oben gekrümmte Meßkurven kann der Formfaktor $P(q)$ für globulare Strukturen nach Guinier über einen weiten Bereich von q angenähert werden durch

$$\frac{1}{P(q)} = \exp\left(\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (3.4)$$

Mit (2.8) für $c \rightarrow 0$ erhält man nach Logarithmieren

$$\ln\left(\frac{kc}{R_q}\right) = \frac{1}{3} R_g^2 q^2 - \ln M_w \quad (3.5)$$

als Formel für die Auftragung nach Guinier.

Dynamische Lichtstreuung an MA-PDMS59-PEO56-H

Abbildung 3-20 zeigt die q -Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} am Beispiel einer wäßrigen 0.40 g/l Lösung des amphiphilen Diblockcopolymer. In Tabelle 3-6 sind die durch Extrapolation von $q \rightarrow 0$ erhaltenen Diffusionskoeffizienten und die daraus berechneten hydrodynamischen Radien R_h aufgeführt. Der bei einem Winkel von 30° ($q^2 = 7.11 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) gemessene Diffusionskoeffizient D_{app} wird in die Extrapolation nicht mit einbezogen, wegen seiner Abweichung von der Linearität. Diese Krümmung der Meßkurve tritt bei allen in Tabelle 3-6 aufgeführten Konzentrationen auf. Aus dem Kumulantenfit ergibt sich zusätzlich ein Wert von $\mu_2 = 0.10$, was eine mäßige Polydispersität in den hydrodynamischen Radien der Diblockcopolymer-Assoziante in der Lösung bedeutet. Dieses Ergebnis wird zusammen mit den Streukurven der statischen Lichtstremessungen diskutiert.

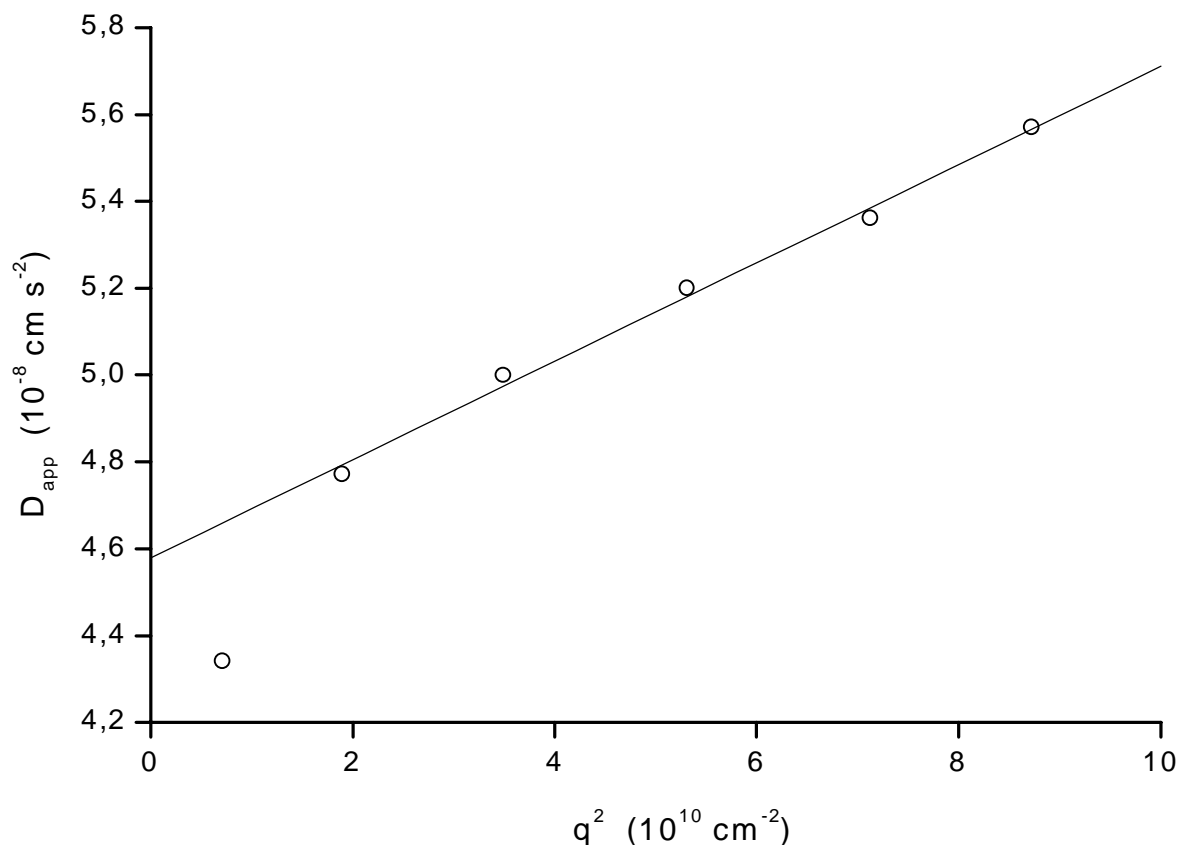


Abbildung 3-20: q -Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten einer wässrigen Lösung ($c = 0.40 \text{ g/l}$) von MA-PDMS59-PEO56-H.

Statische Lichtstreuung an MA-PDMS59-PEO56-H

Zur Bestimmung des Trägheitsradius R_g und der mittleren Molmasse M_w der Assoziate in Wasser wurden statische Lichtstremessungen durchgeführt. Als Beispiel ist das Ergebnis der Messung einer 0.40 g/l Lösung in Abbildung 3-21 im Zimm-Plot gezeigt.

Ähnlich wie in der dynamischen Messung beobachtet man eine ausgeprägte Abwärtsbiegung der Streukurven bei kleinen q -Werten. Ein solches Verhalten wird allgemein bei Gegenwart von Staub oder einer bimodalen Verteilung der Partikelgröße in der Probe verursacht, wobei ein vernachlässigbarer Massenanteil einer hochmolekularen Spezies ausreicht, um die Abwärtsbiegung zu erzeugen. Bei monomodalen Proben tritt die Abwärtsbiegung auf, wenn die Größenverteilung extrem breit verteilt ist. Solche Streukurven sind prinzipiell nicht quantitativ auswertbar: Um einen qualitativen Überblick über die Teilchendimensionen der Hauptfraktion zu erhalten, kann versucht werden, die Daten im hohen q -Bereich linear zu extrapolieren.

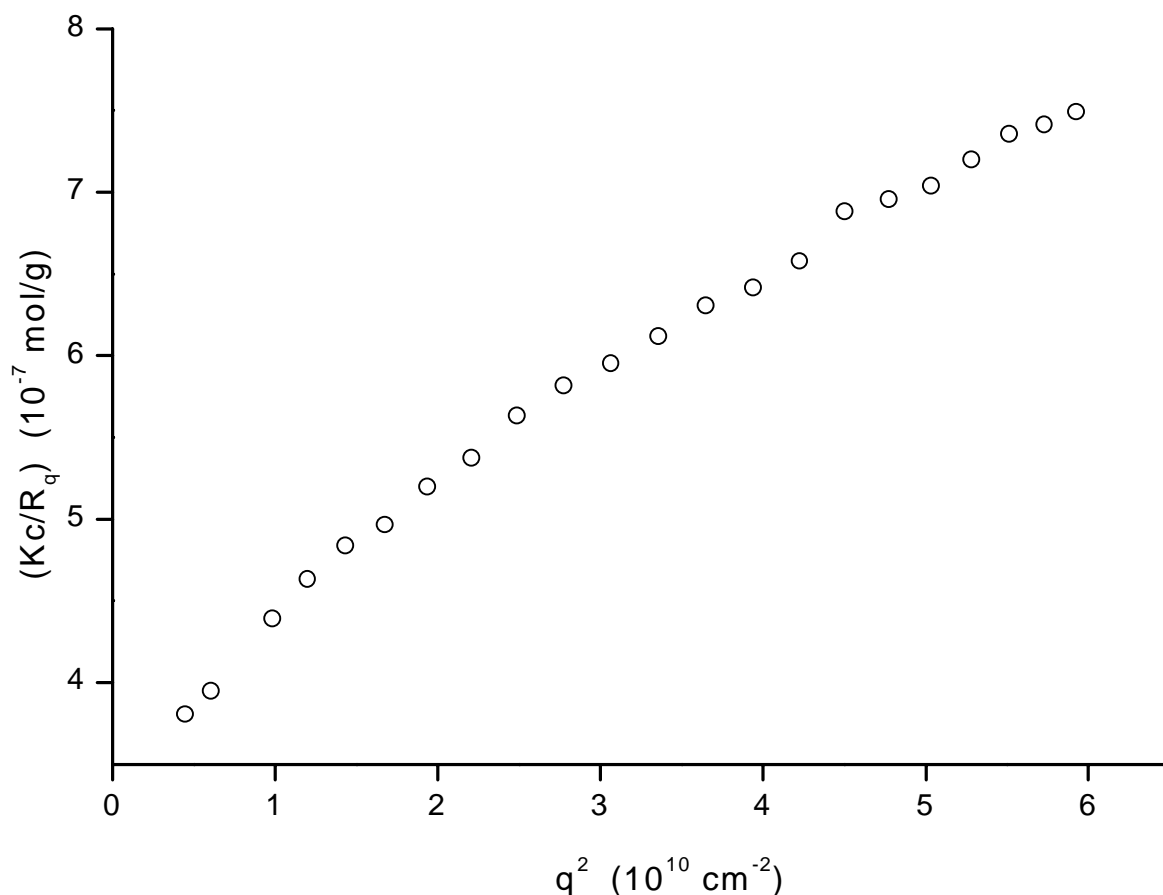


Abbildung 3-21: Lineare Anpassung der Meßwerte nach Zimm der wäßrigen Lösung von MA-PDMS59-PEO56-H ($c = 0.40 \text{ g/l}$).

Die erhaltenen Ergebnisse für R_g und M_w aus dieser linearen Extrapolation sind in Tabelle 3-6 aufgeführt und zeigen konzentrationsabhängige Schwankungen der apparenten Größen, die eine detaillierte Diskussion nicht sinnvoll erscheinen lassen. Eine Ursache der Konzentrationsabhängigkeit könnte in Filtrationsverlusten bei der getrennten Herstellung der Lösungen oder scherinduzierten Strukturänderungen bei der Filtration liegen.

Tabelle 3-6: Ergebnisse der Lichtstreuung an MA-PDMS59-PEO56-H.

	c in g/l	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	Mittel
	R_h in nm	51.2	49.8	46.7	56.4	63.3	63.0	55
1. Linearisierung: (großes q^2)	R_g in nm	69.0	68.3	63.4	73.6	77.1	81.0	72
	M_w in 10^6 g/mol	11.5	8.00	2.37	6.00	12.5	6.52	8
	ρ	1.35	1.37	1.36	1.30	1.22	1.29	1.31
2. Linearisierung: (kleines q^2)	R_g in nm	106	106	94.6	118	127	131	114
	M_w in 10^6 g/mol	15.3	10.3	2.93	8.40	18.6	9.43	11

Die Extrapolation bei kleinen q -Werten ergibt größere Molmassen und Trägheitsradien, die zum Vergleich in Tabelle 3-6 mit aufgenommen wurden. Eine entsprechende Extrapolation der dynamischen Daten erscheint nach Abbildung 3-20 nicht sinnvoll, da sich diese nur auf zwei Meßpunkte stützen würde.

Die aus der Extrapolation bei großen q -Werten aus dynamischer und statischer Lichtstreuung erhaltenen ρ -Verhältnisse liegen im Mittel bei $\rho = 1.31$, hierbei ist die Konzentrationsabhängigkeit weniger ausgeprägt. Ein solches ρ -Verhältnis hat nach Tabelle 2-1 z.B. ein Zylinder der Länge $L = 200$ nm und der Dicke $D = 20$ nm.

Aus den dynamischen und statischen Lichtstremessungen lassen sich aufgrund der Krümmung der Meßkurven keine eindeutigen Aussagen über die geometrische Gestalt der einzelnen Mizellen treffen. Vielmehr deuten die Ergebnisse auf eine internizellare Wechselwirkung, Polydispersität der Probe oder Polymorphismus der in der Lösung vorhandenen Assoziante hin. Liegen z.B. sphärische und Zylindermizellen nebeneinander vor, so erhält man eine über diese Strukturen gemittelte Streuintensität.

Die Zahl der an den Assoziaten beteiligten Makromoleküle läßt sich aus der Molmasse eines Diblockcopolymeres $M_w = 6600$ g/mol und der aus den Lichtstremessungen ermittelten Assoziatmolmasse berechnen. Daraus ergibt sich eine Assoziationszahl von $N_{ass} = 1200 - 1700$.

Dynamische Lichtstreuung an MA-PDMS65-PEO64-COOK

Die Lösungen dieses Diblockcopolymeres zeigen bei der Auftragung des apparenten Diffusionskoeffizienten gegen q^2 eine starke Winkelabhängigkeit der Meßwerte (Abbildung 3-22), die sich in einer Krümmung nach unten äußert.

Für die Biegung der Meßwerte nach unten sind prinzipiell die gleichen Gründe anzuführen, wie bei der Lichtstreuung an MA-PDMS59-PEO56-H. Die Meßkurven des MA-PDMS65-PEO64-COOK sind aber noch stärker gekrümmt und noch polydisperser, was auch die Werte für μ_2 von 0.14 - 0.16 belegen. Die zusätzliche Krümmung könnte durch elektrostatische Wechselwirkungen der Carboxylatgruppe hervorgerufen werden.

Die Extrapolation erfolgt auch hier nur für große Werte von q . Daraus ergeben sich für die verschiedenen Konzentrationen hydrodynamische Radien von ca. $R_h = 80 - 90$ nm.

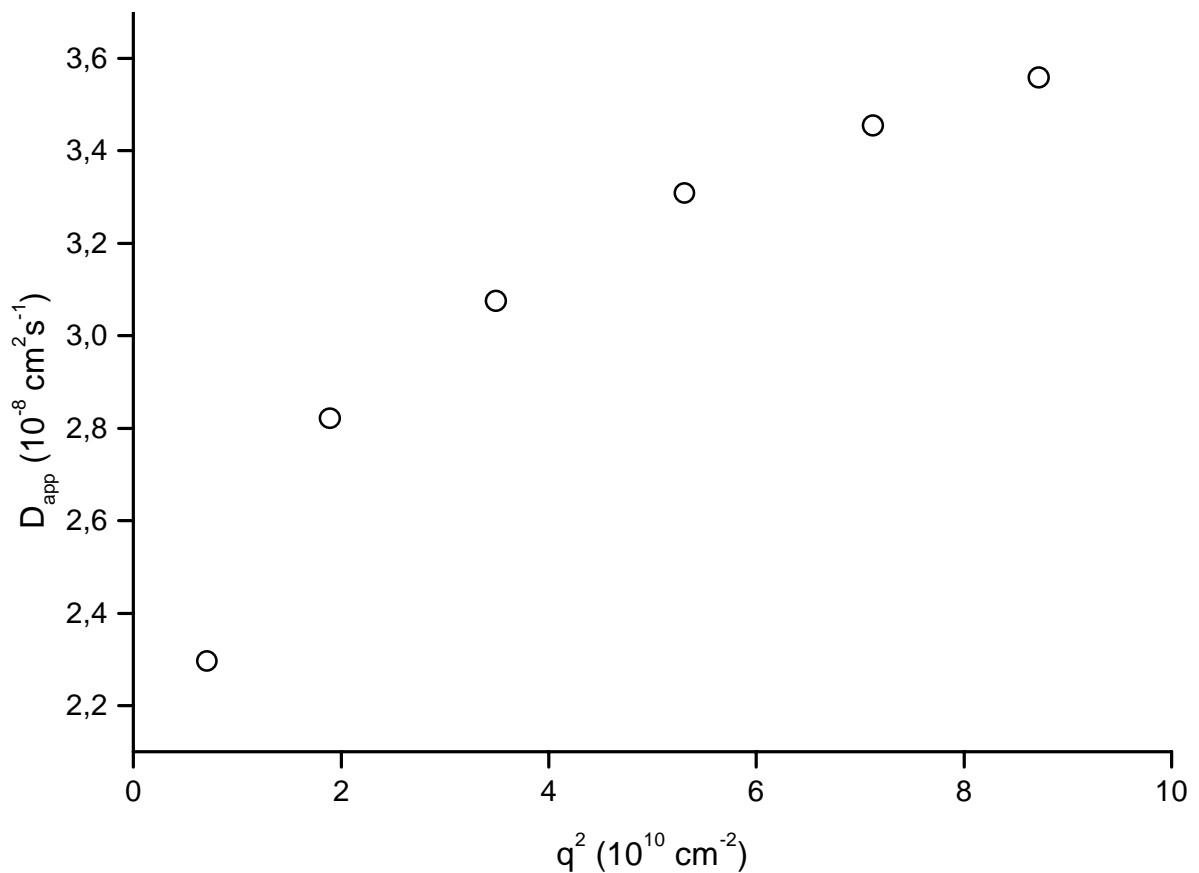


Abbildung 3-22: q -Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten einer wässrigen Lösung ($c = 0.500 \text{ g/l}$) von MA-PDMS65-PEO64-COOK.

Wenn elektrostatische Wechselwirkungen für die zusätzliche Krümmung der Meßkurve verantwortlich sind, dann sollte sich dieser Effekt durch Zugabe von Salz zur Lösung verringern, da die Ladungen dann abgeschirmt würden, wie es bei Polyelektrolytlösungen bekannt ist. Abbildung 3-23 zeigt die dynamische Lichtstreuung an einer 10^{-2} molaren Kaliumbromidlösung.

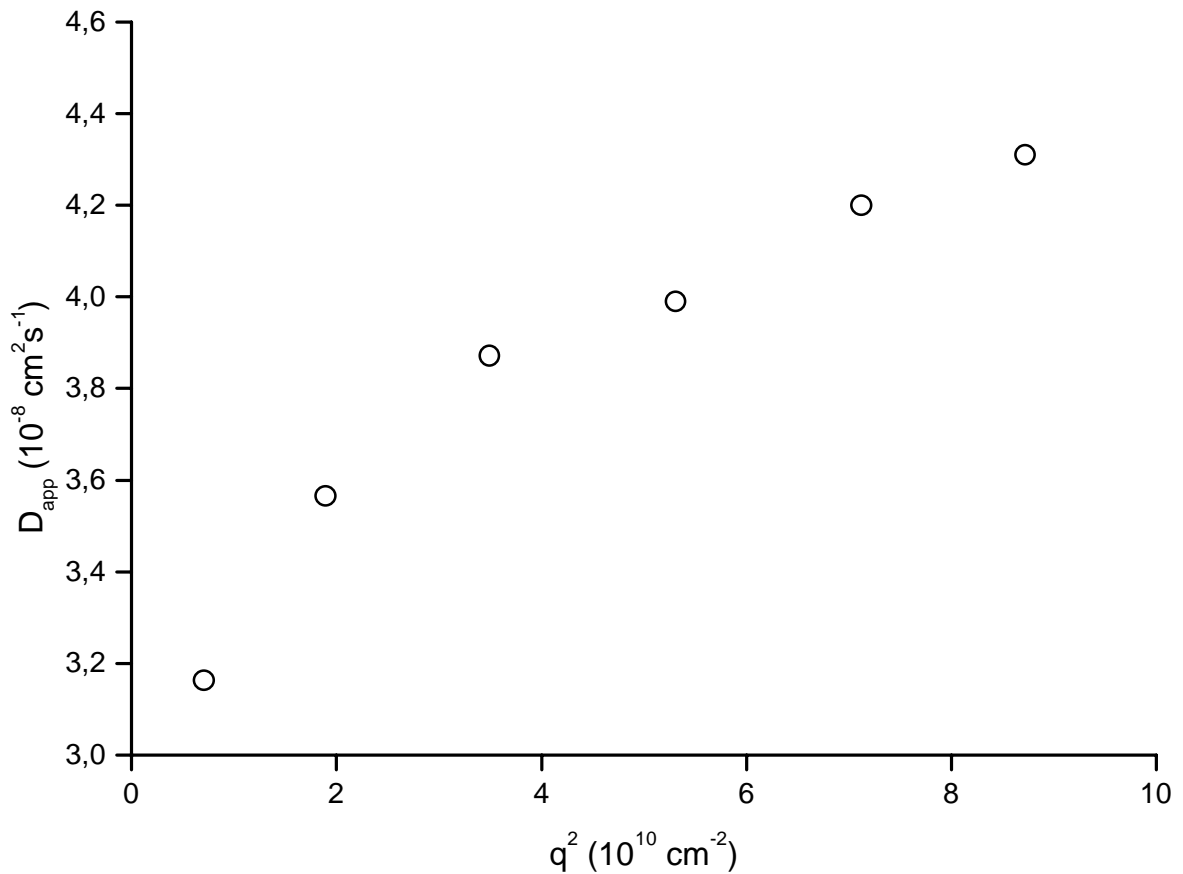


Abbildung 3-23: q -Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten ($c = 0.530 \text{ g/l}$) in 10^{-2} molarer wässriger Kaliumbromidlösung.

Tatsächlich verringert ein Salzzusatz die Partikelgröße auf Radien von $R_h = 60 \text{ nm}$, allerdings verringert sich die Krümmung der Kurve kaum. Aufgrund der Krümmung ist auch hier eine Auswertung nicht möglich.

Statische Lichtstreuung an MA-PDMS65-PEO64-COOK

Zur Auswertung der statischen Lichtstreuendaten werden die Meßwerte nach Zimm aufgetragen (Abbildung 3-24). Auch in der statischen Messung ergeben sich nach unten gebogene Meßkurven.

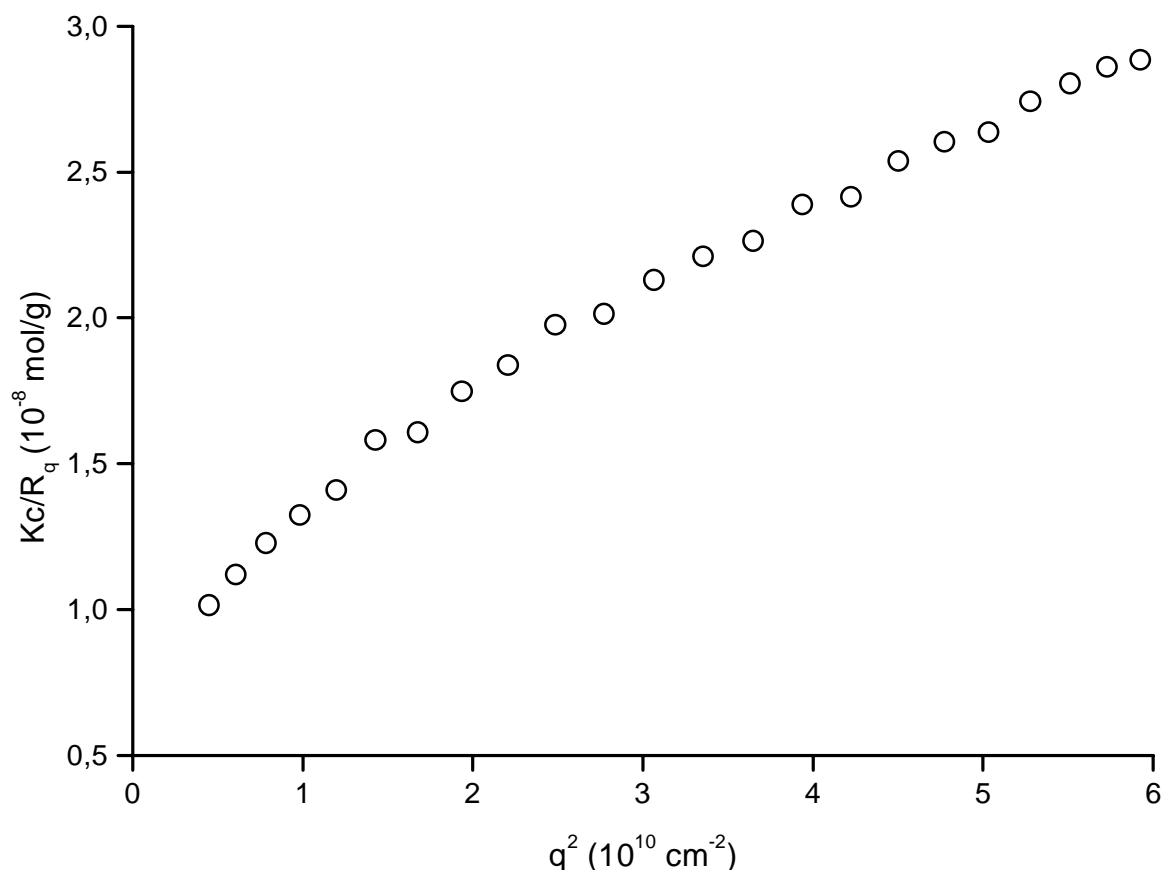


Abbildung 3-24: Anpassung der Meßwerte nach Zimm einer wäßrigen Lösung von MA-PDMS65-PEO64-COOK ($c = 0.2000 \text{ g/l}$).

Auch für dieses PDMS-PEO-Diblockcopolymer läßt sich aus den dynamischen und statischen Lichtstreuungsmessungen aufgrund der Krümmung der Meßkurven die geometrische Gestalt der einzelnen Diblockcopolymer-Assoziate nicht bestimmen. Vielmehr deuten die Ergebnisse wie bei MA-PDMS59-PEO56-H auf eine intermizellare Assoziation, Polydispersität der Probe oder Polymorphismus der in der Lösung vorhandenen Assoziate hin. Der Effekt der intermizellaren Assoziation wird eventuell durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der Carboxylatgruppen verstärkt.

Dynamische Lichtstreuung an MA-PDMS49-PEO56-Bz

Die Auftragung und Extrapolation des apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} gegen q^2 zeigt eine lineare Winkelabhängigkeit (Abbildung 3-25).

Die Werte der sechs höheren Konzentrationen ab $c = 0.1065 \text{ g/l}$ ergeben im Mittel einen Radius von $R_h = 76.2 \text{ nm}$, von dem der Wert für $c = 0.0533 \text{ g/l}$ mit $R_h = 66.8 \text{ nm}$ deutlich nach unten abweicht (Tabelle 3-7). Diese Konzentration wird daher im folgenden bei Mittelwertbildungen nicht mehr berücksichtigt. Bei einer um den Faktor 10 verdünnten Probe

mit $c = 0.0053$ g/l wurde ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 63.9$ nm gefunden, allerdings streuen die Meßwerte bei dieser kleinen Konzentration erheblich. Die Messungen bei den kleineren Konzentrationen zeigen, daß die cmc des Systems unterhalb von $c = 0.0053$ g/l liegen muß.

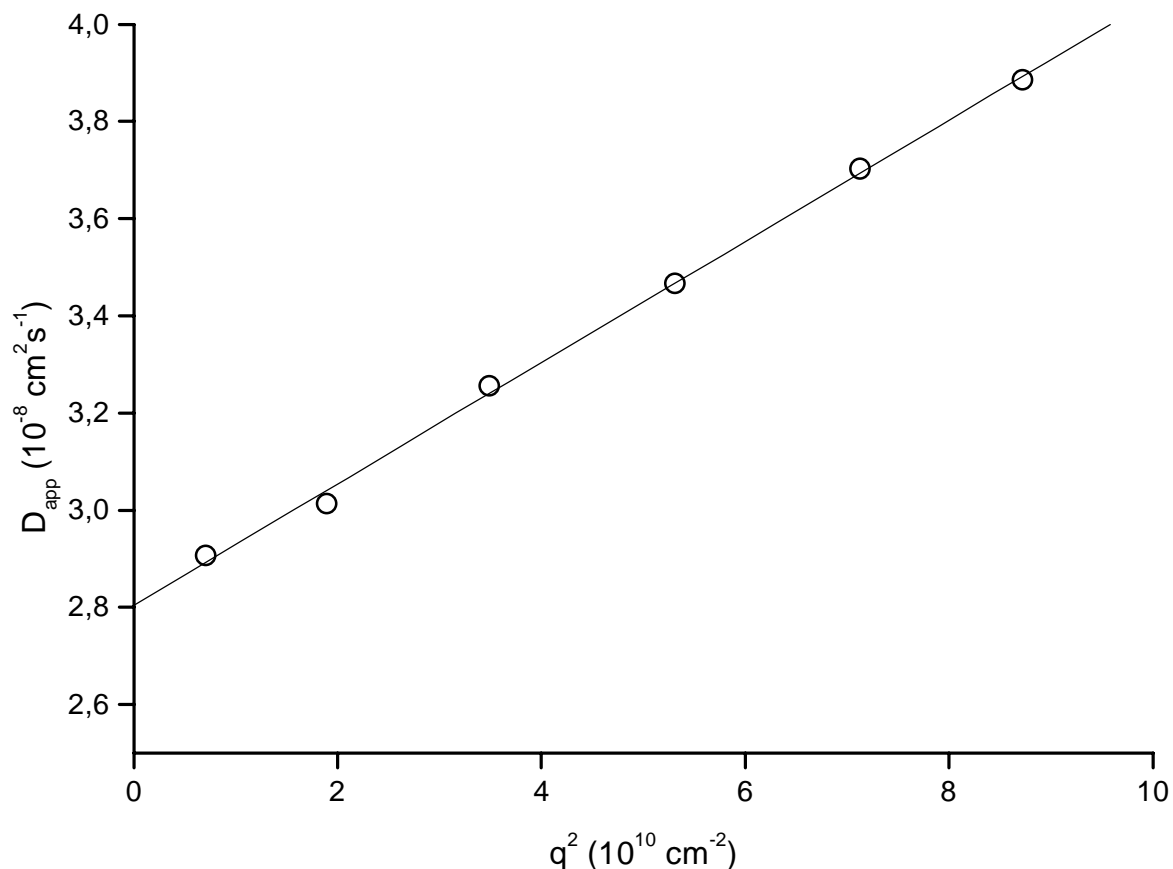


Abbildung 3-25: Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} von q^2 einer wäßrigen Lösung ($c = 0.2130$ g/l) von MA-PDMS49-PEO56-Bz.

Im Gegensatz zu den wäßrigen Lösungen von MA-PDMS59-PEO56-H und MA-PDMS65-PEO64-COOK nimmt der Parameter μ_2 der Kumulantenentwicklung kleine Werte von 0.04 bis 0.09 an. Die Radiendispersität der Assoziante dieses mit einer Benzylgruppe funktionalisierten Diblockcopolymers ist demnach niedriger. Die Werte für μ_2 nehmen mit steigendem Winkel ab [79].

Statische Lichtstreuung an MA-PDMS49-PEO56-Bz

Die Auftragung der Meßwerte im Zimm-Plot liefert eine nach oben gekrümmte Kurve (Abbildung 3-26), was eine Anpassung der Meßwerte durch eine Gerade im Bereich kleiner Werte von q^2 ungenau macht.

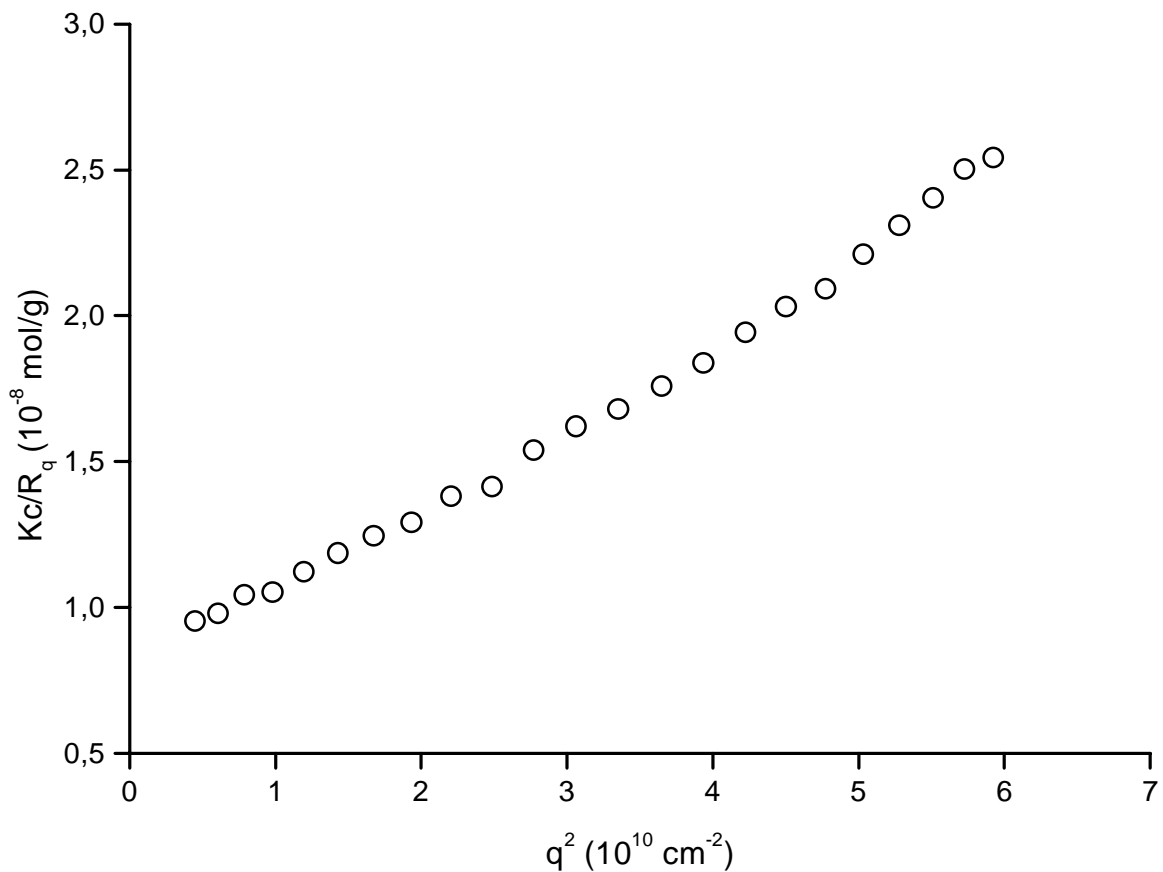


Abbildung 3-26: Anpassung der Meßwerte nach Zimm einer wäßrigen Lösung ($c = 0.2130 \text{ g/l}$) von MA-PDMS49-PEO56-Bz.

Die Ursachen für die Aufwärtskrümmung der Meßwerte im Zimm-Plot werden später diskutiert.

Eine weitere Auswertemöglichkeit der Daten ist nach Berry durch Auftragung der Wurzel

$\sqrt{\frac{kc}{R_q}}$ gegen q^2 gegeben. In dieser Auftragung kann in guter Übereinstimmung mit den

Meßwerten linear extrapoliert werden (Abbildung 3-27).

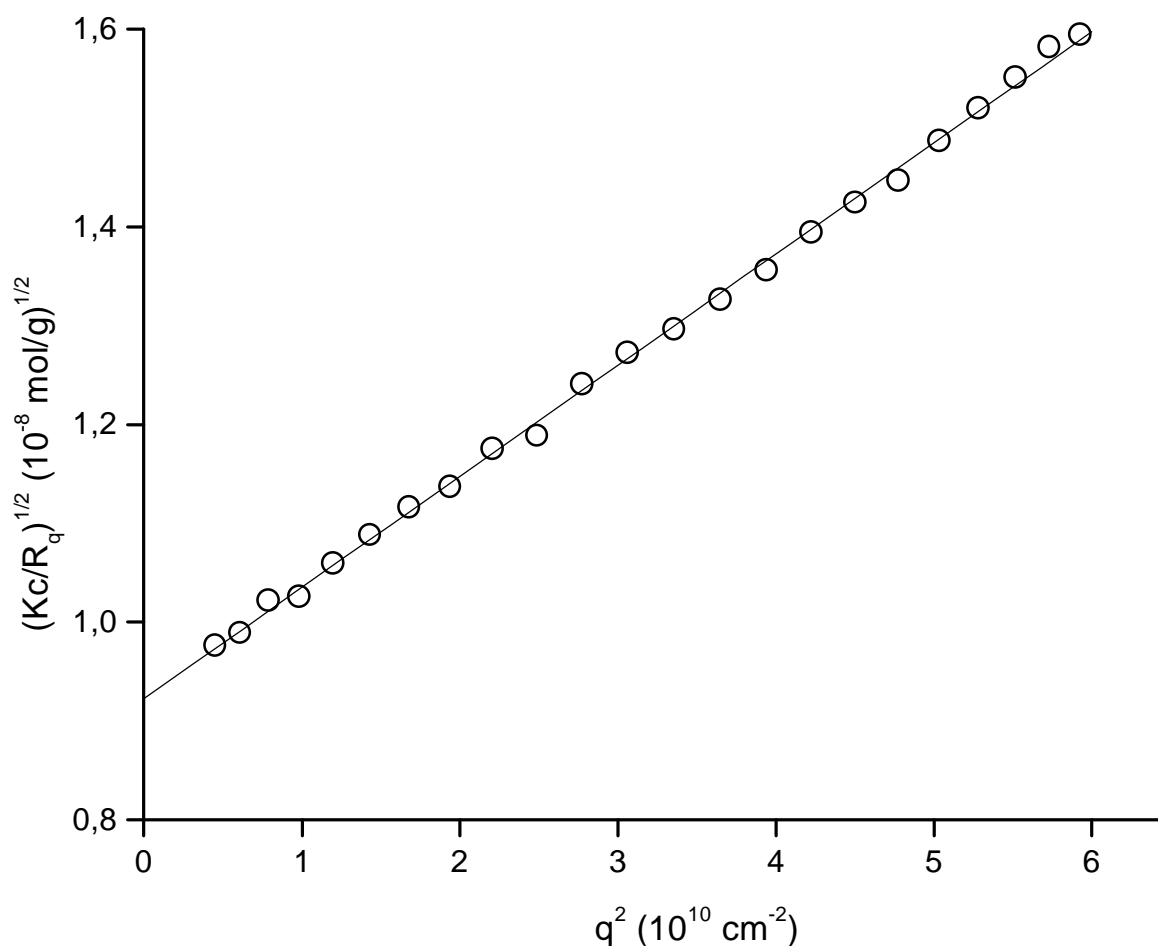


Abbildung 3-27: Lineare Anpassung der Meßwerte nach Berry der wäßrigen Lösung ($c = 0.2130 \text{ g/l}$) von MA-PDMS49-PEO56-Bz.

Tabelle 3-7. Ergebnisse der Lichtstreuung an MA-PDMS49-PEO56-Bz.

c in g/l	0.0533	0.1065	0.2130	0.3195	0.4260	0.5325	0.6000
R_h in nm	66.8	72.9	76.3	78.0	78.4	72.2	79.4
R_g in nm ^{a)}	75.1	80.9	85.6	90.8	90.4	84.0	90.1
M_w in 10^6 g/mol ^{a)}	98.3	97.6	118	125	125	96.7	101
$\rho = R_g/R_h$ ^{a)}	1.12	1.11	1.12	1.16	1.15	1.16	1.13

a) Anpassung der Meßwerte nach Berry.

Es ergibt sich aus den nach Berry berechneten Werten im gemessenen Konzentrationsbereich ein Mittelwert von $R_g = 87.0 \text{ nm}$ und eine mittlere Molmasse von $M_w = 109 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$. Die Konzentration $c = 0.0533 \text{ g/l}$ wurde wegen der starken Abweichung in R_g nicht berücksichtigt.

Mit der Molmasse von MA-PDMS49-PEO56-Bz $M_w = 6200 \text{ g/mol}$ ergibt sich eine Assoziationszahl von $N_{ass} = 17600$.

Im Vergleich mit den zuvor untersuchten PDMS-PEO-Diblockcopolymeren MA-PDMS59-PEO56-H und MA-PDMS65-PEO64-COOK weisen die LichtstreuKurven der Lösungen des benzylfunktionalisierten MA-PDMS49-PEO56-Bz keine Aufwärtskrümmung auf, sondern zeigen sowohl in den dynamischen Messungen, als auch im statischen Berry-Plot ein lineares Verhalten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in Lösung definierte Assoziate vorliegen, die nicht miteinander wechselwirken. Die Untersuchung der Assoziatstrukturen von MA-PDMS49-PEO56-Bz in Wasser und ein Strukturvorschlag werden im nächsten Kapitel besprochen.

3.5.3 Strukturvorschlag für MA-PDMS49-PEO56-Bz in wäßriger Lösung

Im folgenden wird versucht, aus den Ergebnissen der Lichtstremessungen an MA-PDMS49-PEO56-Bz in wäßriger Lösung über das ρ -Verhältnis und eine Analyse des Teilchenformfaktors $P(q)$ die geometrische Gestalt der Assoziate in Lösung abzuleiten. Einige Ergebnisse wurden bereits in der Diplomarbeit [79] diskutiert und werden hier mit aufgeführt. Zunächst ist festzuhalten, daß bei den untersuchten wäßrigen Lösungen eine Konzentrationsabhängigkeit des ρ -Verhältnisses nicht gefunden wird. Die Werte streuen vielmehr um den Mittelwert $\rho = 1.14$. Im gemessenen Konzentrationsbereich ändert sich an der Geometrie der Assoziate also nichts.

Welche Werte des ρ -Verhältnisses welchen geometrischen Strukturen zugeordnet werden können, wurde bereits in Kapitel 2.1.3 diskutiert. Mit dem für MA-PDMS49-PEO56-Bz experimentell gefundenen ρ -Verhältnis sind Hohlkugeln ($\rho = 1$), Ellipsoide ($0.775 < \rho < 4$), Scheiben oder Zylinder als Strukturen kompatibel. Einfache sphärische Mizellen sind mit $\rho = 0.775$ mit den experimentellen Daten nicht kompatibel. Zylinder scheiden als Strukturmodell aus, da die experimentell gefundenen Radiendispersitäten ausgedrückt im Parameter μ_2 der dynamischen Lichtstreuung sehr klein sind, was nicht typisch für Zylindermizellen ist.

Neben dem ρ -Verhältnis zeigt auch der Teilchenformfaktor $P(q)$ für verschieden Strukturen einen charakteristischen Verlauf. Trägt man $1/P(q)$ gegen $(qR_g)^2$ wie in Abbildung 3-28 auf, ergeben sich universelle theoretische Kurven für Kugeln, Knäuel und Stäbchen, die aufgrund der Skalierung mit R_g unabhängig von den jeweiligen Radien der Teilchen sind. Kurve (1) repräsentiert z.B. Kugelstrukturen mit beliebigem Radius R .

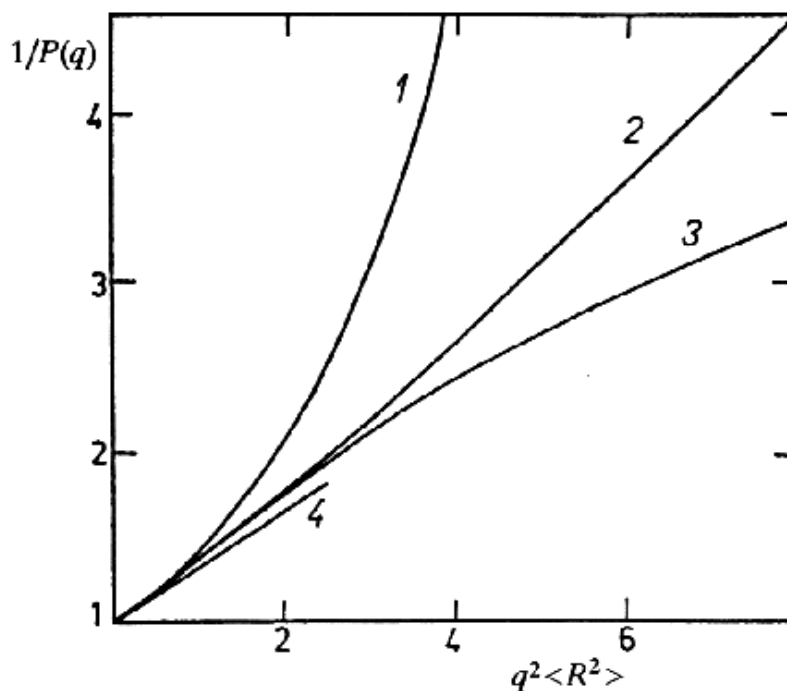


Abbildung 3-28: $1/P(q)$ -Funktionen für einige Partikelgestalten. (1) Kugel, (2) Knäuel, (3) Stäbchen, (4) Tangente mit der Steigung $1/3$ [89].

Allen theoretischen Kurven ist die Anfangssteigung von $1/3$ und der Punkt $(0,1)$ gemeinsam. Dies ergibt sich direkt aus der Definition des Formfaktors für kleine Werte von q

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{P(q)} = 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \quad \text{für } \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \text{ klein.}$$

Im folgenden sind die Formeln zur Berechnung der q -abhängigen Teilchenformfaktorfunktionen in Abhängigkeit von den jeweiligen Radien der unterschiedlichen Teilchenmodelle aufgeführt. Zusätzlich ist die jeweilige Beziehung zur Berechnung des Trägheitsradius R_g angegeben.

Der Kugelformfaktor ist bei einer Kugel mit dem Radius R nach [89] gegeben durch

$$P(q) = \left[3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (3.7)$$

$$\text{mit } R_g^2 = \frac{3}{5} R^2.$$

Der Formfaktor einer Hohlkugel mit einer endlich dicken Schale mit dem Innenradius R_i und dem äußeren Radius R_a ($R_a > R_i$) ergibt sich nach [90] zu

$$P(q) = (R_a^3 - R_i^3)^{-2} [R_a^3 \phi(qR_a) - R_i^3 \phi(qR_i)]^2 \quad (3.8)$$

$$\phi(qR) = 3 \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3}$$

mit $R_g^2 = \frac{3}{5} \frac{(R_a^5 - R_i^5)}{(R_a^3 - R_i^3)}$.

Die Grenzfälle der Hohlkugel mit endlich dicker Schale sind die Vollkugel mit $R_i = 0$ und die Hohlkugel mit unendlich dünner Schale, für die $R_i = R_a$ gilt.

Der Formfaktor für eine unendlich dünne Scheibe mit Radius R lautet nach [91]

$$P(q) = \frac{2}{(qR)^2} \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \quad (3.9)$$

mit J_1 : Besselfunktion 1. Ordnung,

$$R_g^2 = \frac{1}{2} R^2.$$

Für Rotationsellipsoide berechnet sich $P(q)$ nach [90] zu

$$P(q) = \int_0^1 \phi^2 \left[qb \left(1 + x^2 \left(\frac{a^2}{b^2} - 1 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \right] dx \quad (3.10)$$

$$\phi(t) = 3 \cdot \frac{\sin(t) - t \cdot \cos(t)}{t^3}$$

mit a, b : Halbachsen des Ellipsoids,

x : Integrationsvariable,

$$R_g^2 = \frac{a^2 + 2b^2}{5}.$$

Zum Vergleich der experimentellen Daten der statischen Lichtstreuung mit den theoretischen Formfaktorfunktionen werden die Werte für Kc/R_q (vgl. Abbildung 3-26) mit der zugehörigen Molmasse $M_w = 118 \cdot 10^6$ g/mol multipliziert, da

$$\frac{Kc}{R_q} M_w = \frac{1}{P(q)} \quad (3.11).$$

Die Berechnung von $q^2 R_g^2$ zur Auftragung der experimentellen Meßkurve erfolgt mit den experimentellen Werten für q^2 und dem extrapolierten Trägheitsradius $R_g = 85.6$ nm (Tabelle 3-5). In Abbildung 3-29 sind die experimentellen Daten zusammen mit den theoretischen Formfaktoren dargestellt.

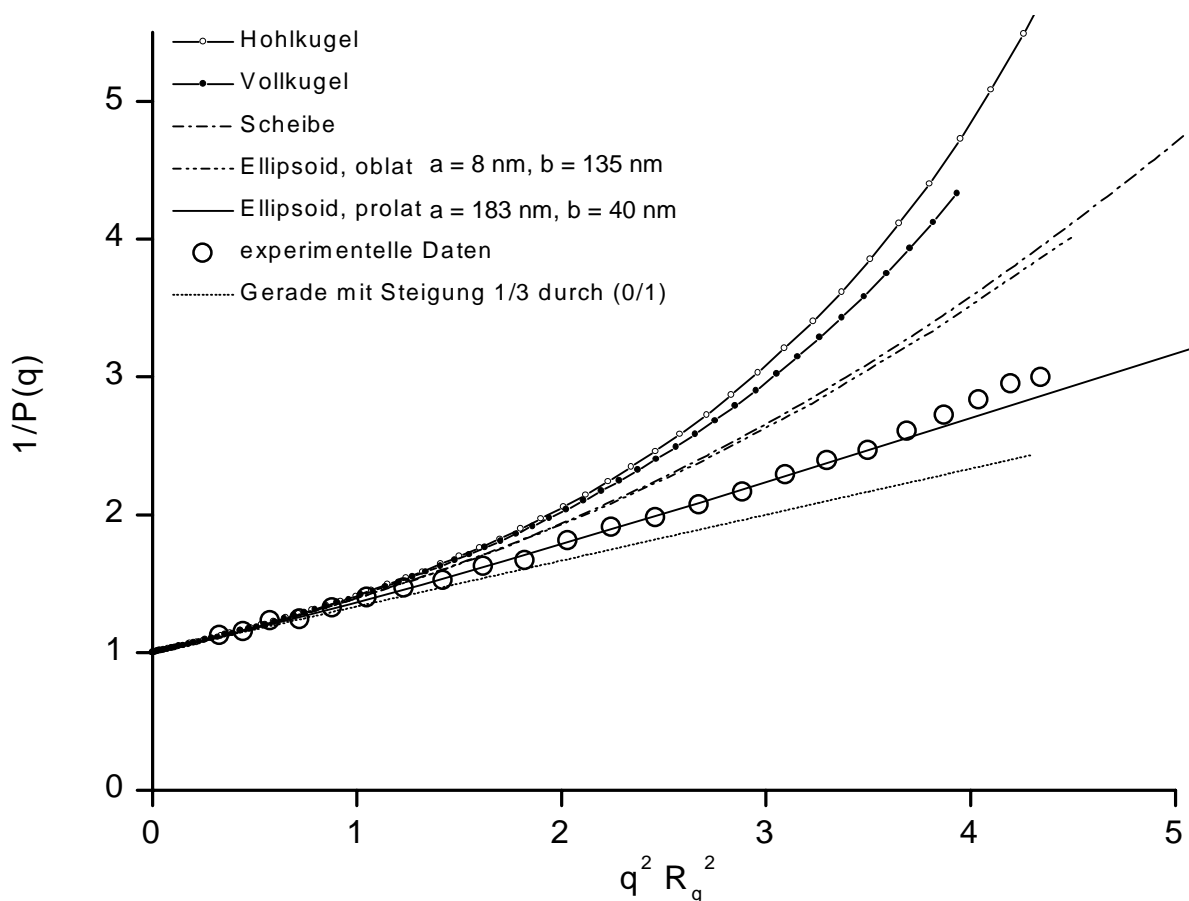


Abbildung 3-29: $1/P(q)$ -Funktionen für Hohl- und Vollkugel, Scheibe, oblates und prolates Ellipsoid im Vergleich mit den experimentellen Daten der statischen Lichtstreuung an MA-PDMS49-PEO56-Bz mit $c = 0.2130$ g/l in Wasser.

Durch Vergleich der experimentellen Lichtstreu Kurve (\circ) mit den theoretischen Formfaktorfunktionen in Abbildung 3-29 können Hohl- und Vollkugel, Scheibe und oblates Ellipsoid als mögliche Strukturmodelle der Teilchen in Lösung ausgeschlossen werden, da

sich die experimentellen Meßwerte mit diesen Formfaktorfunktionen nicht zur Deckung bringen lassen. Die Funktion des oblaten Ellipsoiden ist mit einem Halbachsenverhältnis von $a/b = 8 \text{ nm} / 135 \text{ nm}$ eingezeichnet und liegt nahe der Funktion einer unendlich dünnen Scheibe. Die Werte für a und b werden so gewählt, daß sich erstens eine möglichst gute Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve ergibt (wird für den oblaten Ellipsoiden nicht erreicht) und sich zweitens nach Gleichung (3.10) ein Trägheitsradius ergibt, der mit dem experimentell bestimmten von $R_g = 85.6 \text{ nm}$ übereinstimmt.

Eine gute Übereinstimmung der experimentellen Werte zeigt sich für einen prolaten Ellipsoiden mit Halbachsen von $a = 183 \text{ nm}$ und $b = 40 \text{ nm}$, wobei diese Werte ebenfalls so gewählt wurden, daß sich nach Gleichung (3.10) der experimentell bestimmte Trägheitsradius ergibt. Die Größenverhältnisse dieses Ellipsoiden sind in Abbildung 3-30 veranschaulicht.

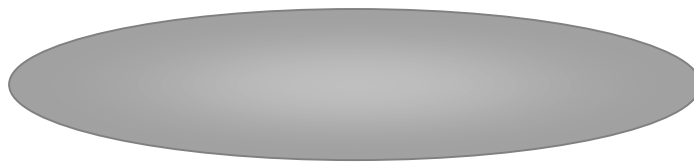


Abbildung 3-30: Modell eines prolaten Ellipsoiden mit den Halbachsen $a = 183 \text{ nm}$ und $b = 40 \text{ nm}$.

Als Ergebnis der Formfaktoranalyse ist festzuhalten, daß sich die experimentellen Daten der statischen Lichtstreuung an MA-PDMS49-PEO51-Bz mit dem Modell eines prolaten Ellipsoiden mit den oben angegebenen Halbachsen anpassen lassen. Prinzipiell sei noch angemerkt, daß die theoretischen Formfaktorfunktionen von streng monodisperser Größenverteilung der Teilchen ausgehen, die experimentell nicht zu erreichen sind. Die dynamischen Lichtstreuungsmessungen belegen aber, daß im Fall des MA-PDMS49-PEO51-Bz in Wasser nur eine geringe Polydispersität in den Radien der Assoziate vorliegt ($\mu_2 < 0.1$).

Ferner beinhalten die theoretischen Formfaktorfunktionen die Annahme eines konstanten Brechungsindexinkrements (dn/dc) in den Strukturen. Dies ist bei den PDMS-PEO-Diblockcopolymeren MA-PDMS49-PEO51-Bz nur näherungsweise gegeben, da sich PDMS und PEO in den Werten des Brechungsindexinkrements etwa um den Faktor zwei unterscheiden. Zur Quantifizierung des (dn/dc)-Einflusses ist eine detaillierte Kenntnis über die Struktur bezüglich der Anordnung der Polymerketten erforderlich.

Zunächst muß noch diskutiert werden, wie sich der oben dargestellte prolata Ellipsoid aus einzelnen PDMS-PEO-Diblockcopolymerketten aufbauen läßt. Tabelle 3-8 zeigt dazu die mittleren Kettenendenabstände r_o in ungestörter Kettenkonformation von PDMS- bzw. PEO-Ketten der angegebenen Molmasse .

Tabelle 3-8: Mittlerer Kettenendenabstand r_o für PEO und PDMS [86].

	$\frac{\langle r_o^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{M_n}}$ in $nm \cdot \sqrt{\frac{mol}{g}}$	M_n in g/mol	r_o in nm
PEO	0.0750	2600	3.8
PDMS	0.0670	4000	4.2

Die Längenausdehnung eines PDMS-PEO-Diblockcopolymer der in Tabelle 3-8 angegebenen Molmasse beträgt auf Grundlage der mittleren Kettenendenabstände 8 nm. Selbst mit der Annahme, daß die PEO-Kette in Wasser eine gestrecktere Konformation annehmen kann, ist die Halbachse des prolata Ellipsoiden mit $b = 40$ nm nicht mit einer Kette vom Mittelpunkt zum Rand aufzubauen (vgl. Abbildung 1-1, b). Selbst eine Doppelschicht aus PDMS-PEO-Diblockcopolymeren, wie bei Aufbau eines Vesikels (vgl. Abbildung 1-1, h - j) würde nur ca. 16 nm überspannen. Für solche Teilchenstrukturen würde auch der theoretisch angenommene Formfaktor des prolata Ellipsoiden keine Gültigkeit mehr haben, da sich auch Lösungsmittel im Inneren der Struktur befände.

Es bleibt also festzuhalten, daß einfache prolata Ellipsoide aufgrund der geometrischen Überlegungen bezüglich der Kettenlänge eines PDMS-PEO-Diblockcopolymer als Strukturmodell ausgeschlossen sind. Komplexere Modelle wie das eines Hohlellipsoiden, begrenzt durch eine Doppelschicht aus PDMS-PEO, könnten mit den experimentellen Ergebnissen eventuell in Einklang gebracht werden, allerdings existieren für solche Modelle keine analytischen Ausdrücke der Formfaktorfunktion $P(q)$. Es gibt aber Programme, mit denen sich der Formfaktor numerisch aus einer vorgegebenen geometrischen Struktur berechnen läßt. Eine solche numerische Formfaktoranalyse wird aber im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

3.5.4 Zusammenfassung der Lichtstreuungsergebnisse an wäßrigen Lösungen der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren

Für die beiden PDMS-PEO-Diblockcopolymeren MA-PDMS59-PEO56-H und MA-PDMS65-PEO64-COOK lassen sich aus den dynamischen und statischen Lichtstremessungen aufgrund der Krümmung der Meßkurven keine eindeutigen Aussagen über die geometrische Gestalt der einzelnen Mizellen treffen. Vielmehr deuten die Ergebnisse auf eine internizellare Wechselwirkung, Polydispersität der Probe oder Polymorphismus der in der Lösung vorhandenen Assoziate hin.

Das benzylfunktionalisierte PDMS-PEO-Diblockcopolymer MA-PDMS49-PEO56-Bz zeigt dagegen in der dynamischen Lichtstreuung eine lineare q -Abhängigkeit und kleine Radiendispersitäten mit Werten von $\mu_2 = 0.04 - 0.09$ und in der statischen Lichtstreuung nach oben gebogene Kurven, die auf einen Einfluß des Formfaktors schließen lassen. Aufgrund der Formfaktoranalyse und des ρ -Verhältnisses von $\rho = 1.14$ können Strukturmodelle wie Kugel oder Hohlkugel ausgeschlossen werden. Das Modell des prolaten Ellipsoiden kann in der Formfaktoranalyse mit den experimentellen Daten in Einklang gebracht werden, allerdings ist es aufgrund geometrischer Überlegungen nicht möglich diese Struktur aus den PDMS-PEO-Diblockcopolymeren aufzubauen. Weiterhin könnte der experimentelle Formfaktor eventuell mit dem Modell eines Hohllellipsoiden angepaßt werden, welches aber nicht berechnet worden ist.

Die im nächsten Kapitel folgenden Ergebnisse der Untersuchungen der wäßrigen PDMS-PEO-Diblockcopolymer-Lösungen mit Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie legen die Vermutung von Polymorphismus für alle drei PDMS-PEO-Diblockcopolymeren nahe (Abbildung 3-33, Abbildung 3-34). Für das MA-PDMS49-PEO56-Bz muß im Hinblick darauf überlegt werden, ob nicht auch eine Kombination von Formfaktoren verschiedener Teilchengestalten zu der experimentell beobachteten Aufwärtsbiegung führt. Aufgrund der Strukturen in AFM und TEM erscheint eine Kombination von polydispersen Stäbchen und Kugelformfaktor naheliegend.

3.5.5 Ergebnisse der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie

Zur Durchführung der AFM-Aufnahmen wurden die Polymerlösungen durch Schleuderbeschichtung auf Glimmer oder Graphit (HOPG) aufgetragen. Diese beiden Substrate unterscheiden sich in ihren Oberflächeneigenschaften. Während Glimmer sich durch eine hydrophile, mit OH-Gruppen funktionalisierte Oberfläche auszeichnet, ist Graphit hydrophob. Bei der Diskussion von Oberflächeneffekten auf die Strukturbildung der Assoziate müssen diese Unterschiede beachtet werden.

Zur Untersuchung der wäßrigen Diblockcopolymerlösungen im Elektronenmikroskop wurden die Lösungen auf ein mit einem Kohlenstofffilm überzogenes Kupfernetzchen aufgetropft. Zum Kontrastieren wurde auf das getrocknete Kupfernetzchen ein weiterer Tropfen einer wäßrigen 2 Gew.-% Uranylacetatlösung gegeben. Auch bei vorigem Mischen der beiden Tropfen vor der Präparation erhält man identische TEM-Aufnahmen [92].

MA-PDMS59-PEO56-H

Abbildung 3-31 zeigt die AFM-Aufnahme einer wäßrigen Lösung ($c = 0.40 \text{ g/l}$) von MA-PDMS59-PEO56-H auf Glimmer. Zu sehen sind sphärische Mizellen mit einem Durchmesser im Bereich von 6 – 20 nm. Der Mittelwert über 14 Mizellen ergibt 10 nm bei einer Standardabweichung von 1.5. Allerdings beträgt die Höhe der Partikel nur 1.5 nm, was auf einen Strukturkollaps auf der Glimmeroberfläche hindeutet.

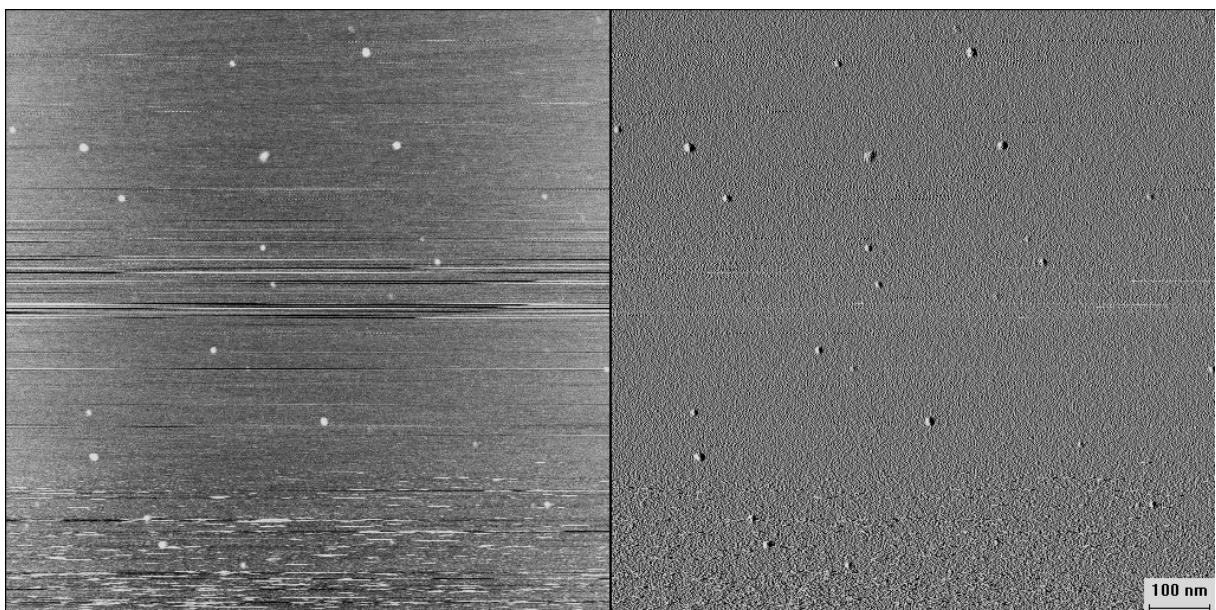


Abbildung 3-31: AFM auf Glimmer von MA-PDMS59-PEO56-H in Wasser ($c = 0.40 \text{ g/l}$). Höhenbild (links), Amplitude (rechts).

Ein Wechsel des Substrats von Glimmer nach Graphit führt zu dem in Abbildung 3-22 gezeigtem Bild.

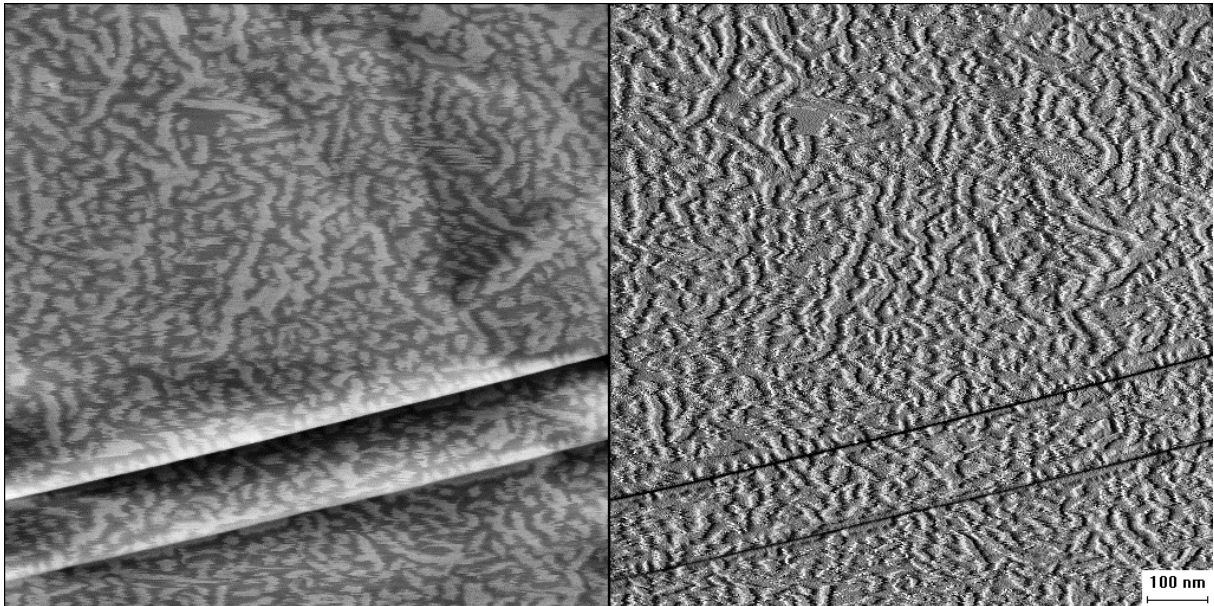


Abbildung 3-32: AFM auf Graphit von MA-PDMS59-PEO56-H in Wasser ($c = 1.0 \text{ g/l}$).

Auf Graphit sind hauptsächlich zylinderförmige Mizellen mit Durchmessern von 15 – 20 nm neben wenigen sphärischen Mizellen zu erkennen. Die Höhe der Mizellen liegt unter 1 nm. Die Oberflächenbelegung ist aufgrund der höheren Konzentration größer als in Abbildung 3-31.

Eine gleich konzentrierte wäßrige Lösung von MA-PDMS59-PEO56-H zeigt im TEM ebenfalls zylinderförmige Mizellen, neben einigen sphärischen Mizellen. Der Durchmesser liegt jeweils bei 25 nm, dabei sind die Zylinder bis zu mehreren Mikrometern lang (Abbildung 3-33).

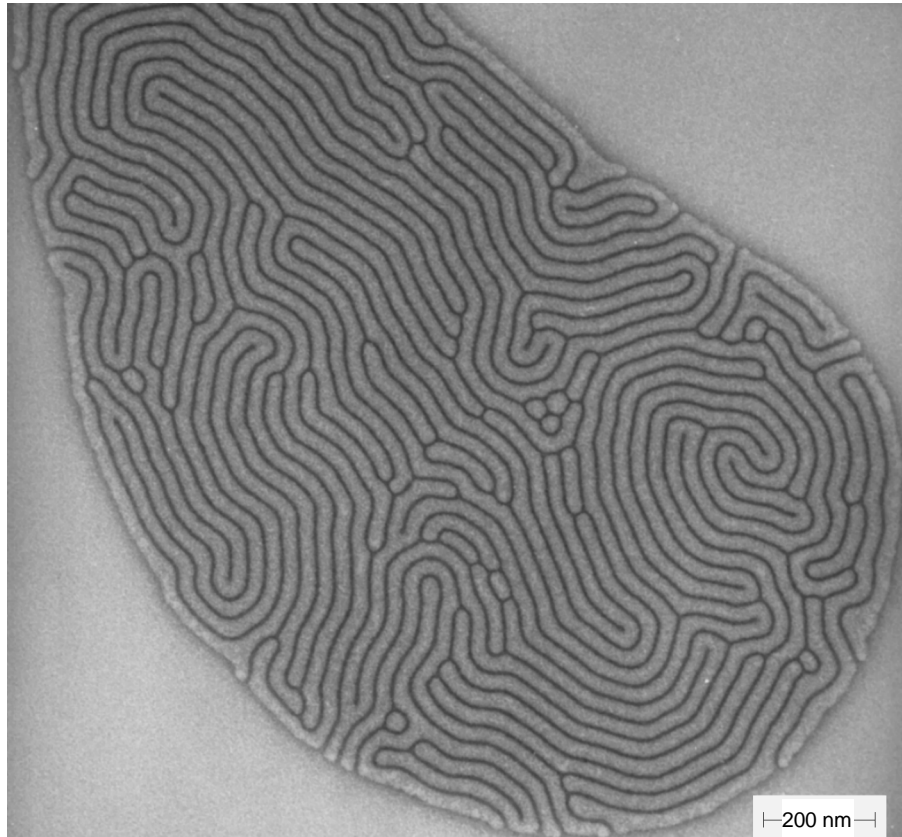


Abbildung 3-33: TEM-Aufnahmen der wäßrigen Lösung von MA-PDMS59-PEO56-H. Konzentration $c = 1.00$ g/l. Präparation durch negatives Kontrastieren mit 2 Gew.-% Uranylacetatlösung in Wasser.

Eine Lösung von MA-PDMS59-PEO56-H im guten Lösungsmittel THF dagegen zeigt im AFM weder auf Graphit, noch auf Glimmer definierte Partikel, sondern eine gleichmäßig mit Polymer beschichtete Oberfläche. Auch im TEM sind keine Strukturen zu erkennen.

MA-PDMS65-PEO64-COOK

Eine Lösung von MA-PDMS65-PEO64-COOK in Wasser zeigt auf Glimmer zu Abbildung 3-31 identische Strukturen im AFM. Die TEM-Aufnahme des Diblockcopolymers ist zusammen mit der TEM-Aufnahme des MA-PDMS49-PEO56-Bz in Abbildung 3-34 wiedergegeben.

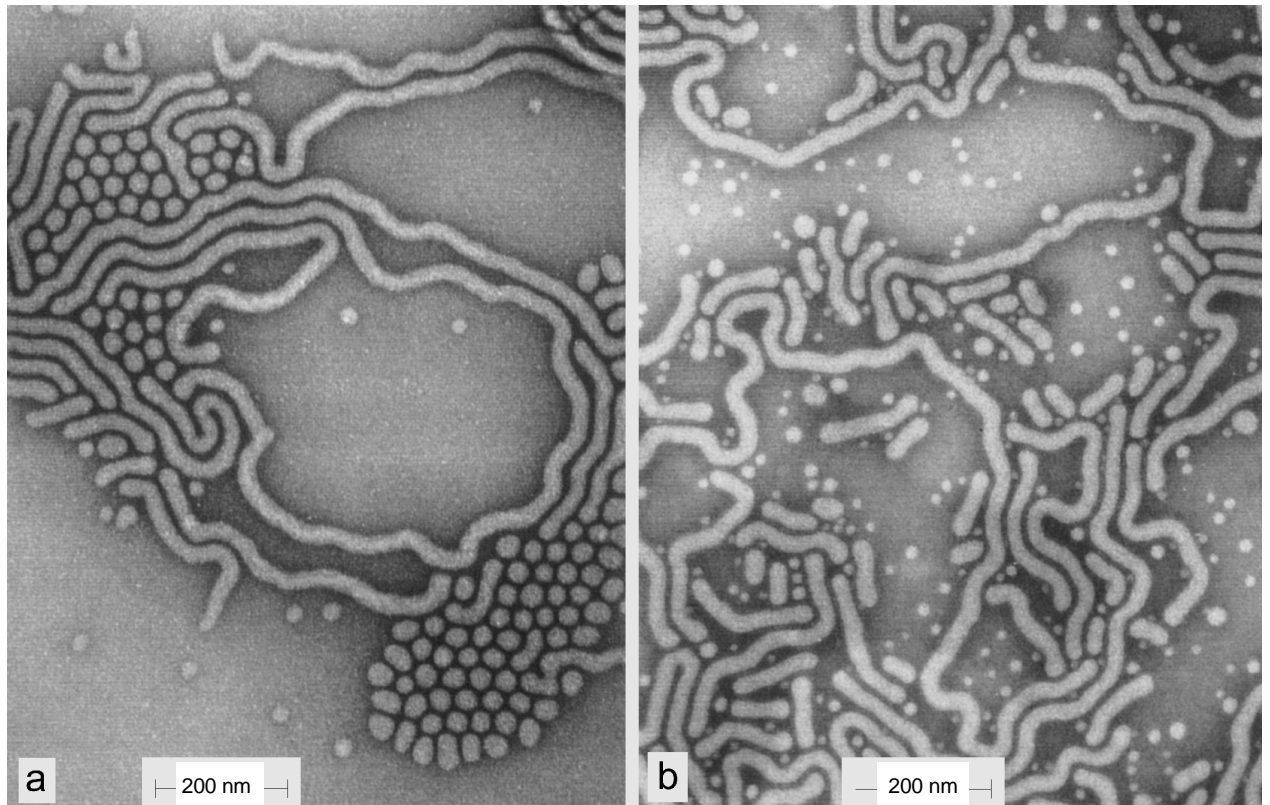


Abbildung 3-34: TEM-Aufnahmen der wässrigen Lösungen von MA-PDMS65-PEO64-COOK (a) und MA-PDMS49-PEO56-Bz (b). Konzentration $c = 1.00$ g/l. Präparation durch negatives Kontrastieren mit 2 Gew.-% Uranylacetatlösung in Wasser.

Der Durchmesser der sphärischen Mizellen des MA-PDMS65-PEO64-COOK (a) liegt bei 25 nm und ist identisch mit dem Zylinderdurchmesser von 25 nm, wobei die Zylindermizellen bis zu mehreren μm lang sind. Bei MA-PDMS49-PEO56-Bz (b) liegt neben den Zylindermizellen mit 20 - 25 nm Durchmesser eine Verteilung des Mizelldurchmessers der sphärischen Mizellen von 10 - 25 nm vor. Kleine sphärische Mizellen können im Fall der benzyliischen Endgruppe bei MA-PDMS49-PEO56-Bz mit einer Rückfaltung der hydrophoben Endgruppe in den ebenfalls hydrophoben Kern der Mizelle erklärt werden. Dadurch wird die Assoziationszahl der am Aufbau der Mizelle beteiligten Polymerketten erniedrigt und damit auch der Mizelldurchmesser verkleinert.

MA-PDMS49-PEO56-Bz

Analog zur TEM-Aufnahme (Abbildung 3-34, b) zeigt die AFM-Aufnahme (Abbildung 3-35) des mit einer Benzylgruppe funktionalisierten Diblockcopolymers MA-PDMS49-PEO56-Bz in wässriger Lösung auf Graphit neben sphärischen Mizellen mit Durchmessern von 20 nm und breiter Größenverteilung auch Zylindermizellen mit Durchmessern von 25 nm. Die Zylinder scheinen in der Mitte (dunkler Bereich, 8 nm) eine geringere Höhe als in den Außenbereichen (hell, je 8 nm) aufzuweisen.

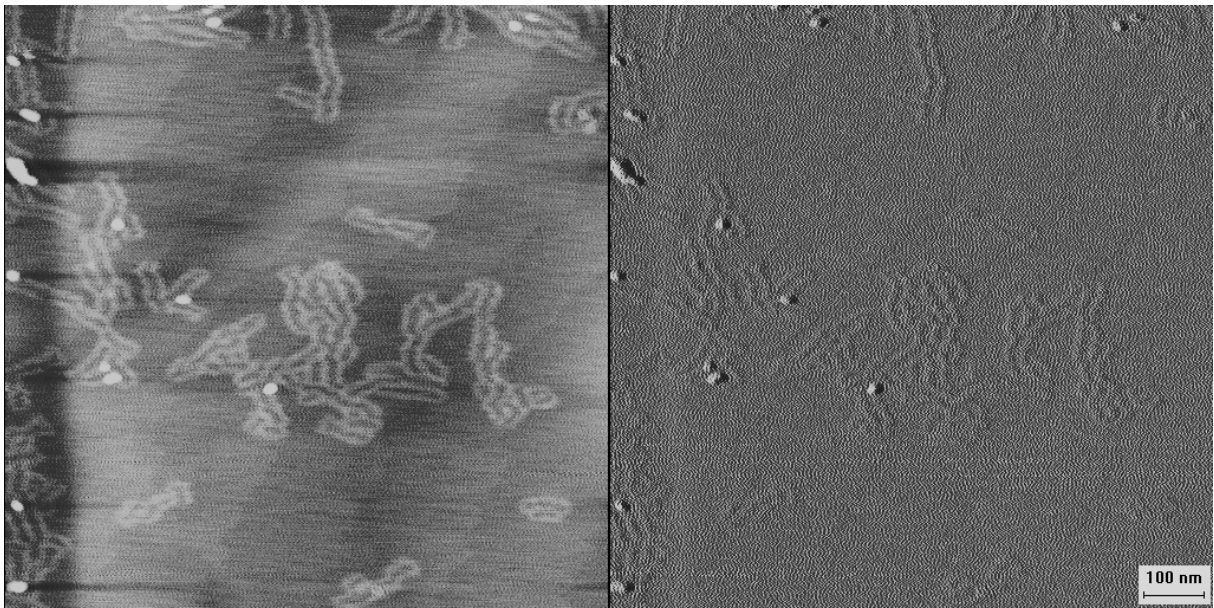


Abbildung 3-35: AFM auf Graphit von MA-PDMS49-PEO56-Bz in Wasser ($c = 0.92$ g/l).

Um die Höhendimensionen genauer zu untersuchen wird ein Höhenprofil (Abbildung 3-36) erstellt. Dabei wird ein Schnitt orthogonal zur Substratoberfläche durch die Aufnahme gelegt.

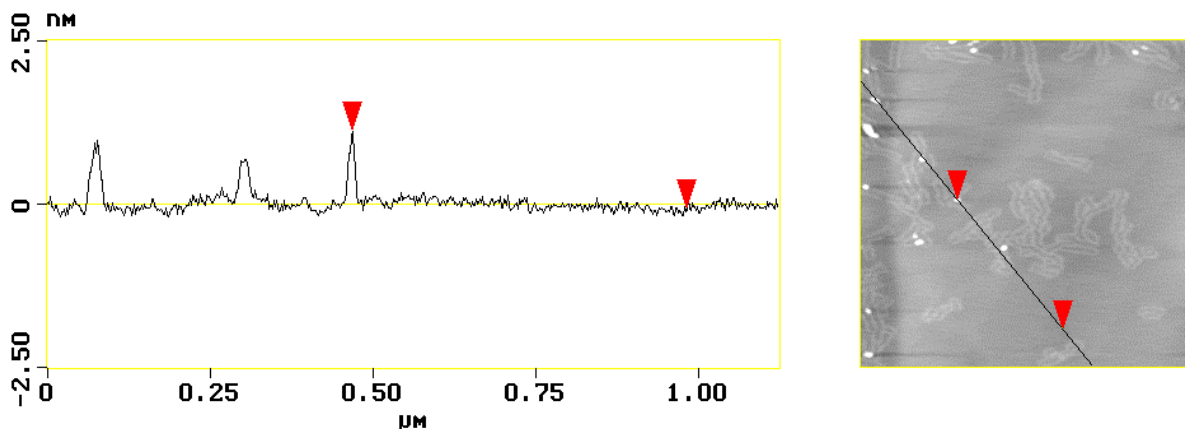


Abbildung 3-36: Höhenprofil von MA-PDMS49-PEO56-Bz in Wasser ($c = 0.92$ g/l).

Die Mizellen weisen dabei eine Höhe von 1.5 nm auf. Die Höhe der Zylinder liegt unterhalb von 1 nm und kann nicht genauer aufgelöst werden. Die Deformation der Strukturen kann durch Wechselwirkung mit der AFM-Spitze hervorgerufen werden, da es sich bei den untersuchten Polymeren um sehr weiche Materialien handelt.

Zur Untersuchung dieses Effekts wurde auf das mit Polymer schleuderbeschichtete Substrat aus Abbildung 3-36 zusätzlich eine wässrige Uranylacetatlösung, wie sie zur Kontrastieren im TEM verwendet wird, aufgetragen. Wie Abbildung 3-37 zeigt, lassen sich die Zylinderstrukturen nun wesentlich besser abbilden.

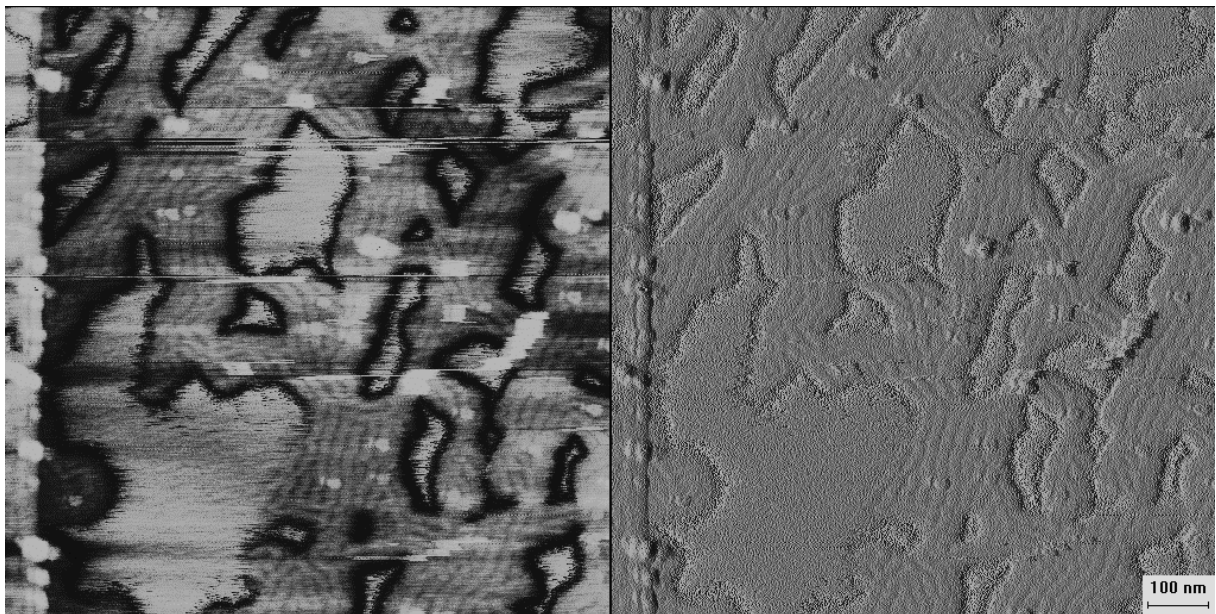


Abbildung 3-37: AFM auf Graphit von MA-PDMS49-PEO56-Bz in Wasser ($c = 0.92$ g/l), „kontrastiert“ mit 2 % Uranylacetatlösung.

Der Durchmesser der sphärischen Mizellen liegt bei 20 – 30 nm. Die Zylindermizellen weisen einen Durchmesser von 25 nm auf.

3.5.6 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse aus Lichtstreuung, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie

Die in Kapitel 3.5.4 zusammengefaßten Ergebnisse der Lichtstreuung deuten für die beiden Diblockcopolymeren MA-PDMS59-PEO56-H und MA-PDMS65-PEO64-COOK auf intermizellare Assoziation oder Polymorphismus in Lösung hin. Aussagen über Größe und Gestalt isolierter Mizellen in Lösung können nicht gemacht werden.

Die AFM- und TEM-Aufnahmen an den Lösungen dieser beiden Diblockcopolymeren zeigen auf Graphit sphärische und zylinderförmige Mizellen mit Durchmessern von 25 nm. Aus den Höhenprofilen der Mizellen wurden Werte von 1.0 – 1.5 nm ermittelt. Dieses Abflachen der Mizellen kann mit einem Strukturkollaps auf der Substratoberfläche erklärt werden. Ein weiterer Einfluß der Substratoberfläche zeigt sich im Vergleich der Mizellstrukturen auf Glimmer und Graphit. Während die Zylindermizellen auf Graphit im AFM und TEM eindeutig zu erkennen sind, zeigen die entsprechenden AFM-Aufnahmen auf Glimmer nur sphärische Mizellen. Eine Ursache hierfür könnten die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Glimmer und Graphit und die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit dem hydrophilen oder hydrophoben Teilblock der Diblockcopolymeren sein. Die durch OH-Gruppen hydrophile Glimmeroberfläche sollte stärkere Wechselwirkungen mit dem PEO zeigen als die hydrophobe Graphitoberfläche mit dem PDMS. Deshalb ist anzunehmen, daß eine Graphitoberfläche die Mizellstrukturen weniger beeinflusst.

Die Tatsache, daß sphärische und zylinderförmige Mizellen in den AFM- und TEM-Aufnahmen auf Graphit nebeneinander vorliegen, deckt sich mit der Annahme aus den Lichtstremessungen, wo die Abwärtskrümmung der Streukurven auf Polymorphismus der einzelnen Assoziate in Lösung zurückgeführt wird.

Für das Diblockcopolymer MA-PDMS49-PEO56-Bz wird aufgrund der geringen Radiendispersität in der dynamischen Lichtstreuung eine einheitliche Struktur der Diblockcopolymerassoziante angenommen. Mit Hilfe der Formfaktoranalyse (3.5.3) lassen sich Kugeln, Hohlkugeln und Ellipsoide als geometrische Gestalt dieser Assoziante ausschließen. Eine Übereinstimmung kann eventuell mit komplexeren Strukturen oder der Annahme von Polymorphismus erzielt werden. Im TEM und AFM treten nun sphärische und zylinderförmige Mizellen mit Durchmessern von 25 nm auf. Diese Strukturen auf der Oberfläche sind nicht kompatibel mit den definierten Assoziatstrukturen in Lösung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Reorganisation der Lösungsstrukturen auf der

Substratoberfläche von TEM und AFM (Graphit oder Glimmer) sowie eine Strukturänderung beim Eintrocknen der Lösung während der Schleuderbeschichtung. Die Möglichkeit der Lösungsstrukturen zur Reorganisation auf der Oberfläche kann dann ausgeschlossen werden, wenn die Assoziante in Lösung fixiert werden können. Deshalb wird im folgenden nun die Fixierung der mizellaren Assoziante im selektiven Lösungsmittel und der anschließende Transfer in gute Lösungsmittel diskutiert, wobei die fixierten Strukturen wieder mit AFM und TEM untersucht werden.

3.6 Fixierung der Supramolekularen Assoziante und Transfer der fixierten Strukturen in nicht selektive Lösungsmittel

3.6.1 Einleitung

Wie in Kapitel 3.1 vorgestellt, sollen die durch Selbstorganisation der amphiphilen PDMS-PEO-Diblockcopolymeren im selektiven Lösungsmittel entstehenden Mizellstrukturen durch vernetzende radikalische Polymerisation fixiert und zur Überprüfung ihrer Formstabilität in gute Lösungsmittel für beide Teilblöcke überführt werden. Dazu werden im folgenden zunächst zwei Fixierungsmethoden und dann anschließend die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen vorgestellt.

3.6.2 Fixierungsmethoden

UV-Bestrahlung

Eine Möglichkeit zur Fixierung der Mizellstrukturen der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren im selektiven Lösungsmittel ist die Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht. Dazu werden der Lösung ein mit UV-Licht spaltbarer Initiator und ein Vernetzer zugesetzt, welche eine vernetzende radikalische Polymerisation initiieren können. Damit diese Polymerisation ausschließlich im hydrophoben Kern der Diblockcopolymermizellen unter Einbeziehung der Methacrylatgruppen des PDMS abläuft, müssen Initiator und Vernetzer wasserunlöslich sein.

Als Photoinitiator wurde daher 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (19) gewählt, welches bei 366 nm ein Absorptionsmaximum besitzt und wasserunlöslich ist. Als Vernetzer kam das ebenfalls wasserunlösliche 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)-tetramethyldisiloxan (20) zum Einsatz (Abbildung 3-38).

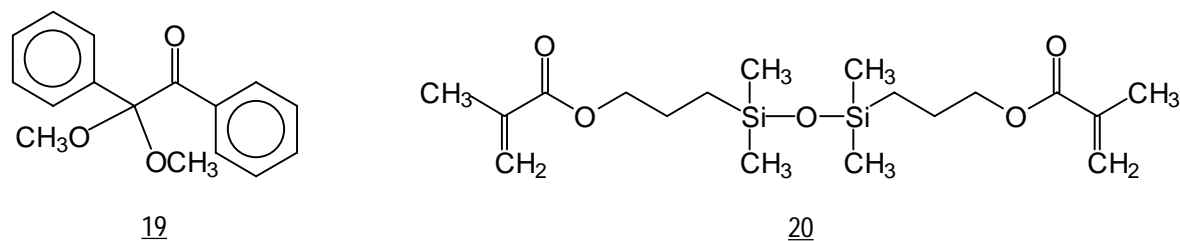


Abbildung 3-38: Photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (19) und Vernetzer 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)-tetramethyldisiloxan (20).

Initiator und Vernetzer wurden als Lösungen in Benzol angesetzt und nur wenige μl dieser Lösungen zur wässrigen Lösung der amphiphilen Diblockcopolymeren gegeben. Aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit diffundieren die Moleküle dann in den hydrophoben Teil der Assoziate.

Auf die Strukturen im AFM hat der Vernetzer- und Initiatorzusatz keine Auswirkungen. Ob die Lösungsstrukturen dadurch beeinflusst werden, könnte nur mit der Lichtstreuung festgestellt werden. Die Interpretation der Ergebnisse ist aber aufgrund der gekrümmten Kurven schwierig.

γ -Strahleninduzierte radikalische Polymerisation

Zur Vernetzung durch γ -Strahlen [93] wurden die wässrigen Lösungen der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren für drei Wochen einer ^{60}Co -Quelle (Prof. Tieke, Universität Köln) ausgesetzt. Die Strahlendosis lag bei etwa 200 kGy (20 MRad).

3.6.3 Polymerisationsbedingungen und Umsatzbestimmung über Gelpermeationschromatographie

Zur UV-Polymerisation der wässrigen PDMS-PEO-Diblockcopolymer-Lösungen wurden je 10 ml der Lösung mit der entsprechenden Menge an Initiator und Vernetzer (Tabelle 3-9) für 1-5 Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Die Menge des Vernetzers betrug 1/10 oder 1/20 bezogen auf die Zahl der Methacrylatgruppen. Die Initiatormenge lag entsprechend bei 1/50 oder 1/100.

Tabelle 3-9: Reaktionsbedingungen der UV-Polymerisation der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren.

Bezeichnung	Konzentration c		
	In mol/l (g/l)		
	Polymer	Initiator ^a	Vernetzer ^b
MA-PDMS59-PEO56-H	$6.17 \cdot 10^{-5}$ (0.407)	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$6.17 \cdot 10^{-6}$
MA-PDMS65-PEO64-COOK	$1.83 \cdot 10^{-4}$ (1.55)	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$9.13 \cdot 10^{-6}$
MA-PDMS49-PEO56-Bz	$8.84 \cdot 10^{-5}$ (0.550)	$8.84 \cdot 10^{-7}$	$4.42 \cdot 10^{-6}$
MA-PDMS59-PEO56-H	$1.67 \cdot 10^{-4}$ (1.10)	γ -Strahlung	

a: 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (19); b: 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)-tetramethyldisiloxan (20).

Diese Lösungen wurden direkt oder nach entsprechender Verdünnung zur Präparation der AFM- und TEM-Aufnahmen eingesetzt. Die Überführung in das gute Lösungsmittel THF wurde durch Abziehen des Wassers im Vakuum und anschließendes Lösen des Rückstandes in THF erreicht. Zur Bestimmung des Umsatzes bei der vernetzenden Polymerisation wurde über eine Konzentrationseichung der GPC (Abbildung 3-39) der Anteil an unumgesetztem PDMS-PEO-Diblockcopolymer bestimmt.

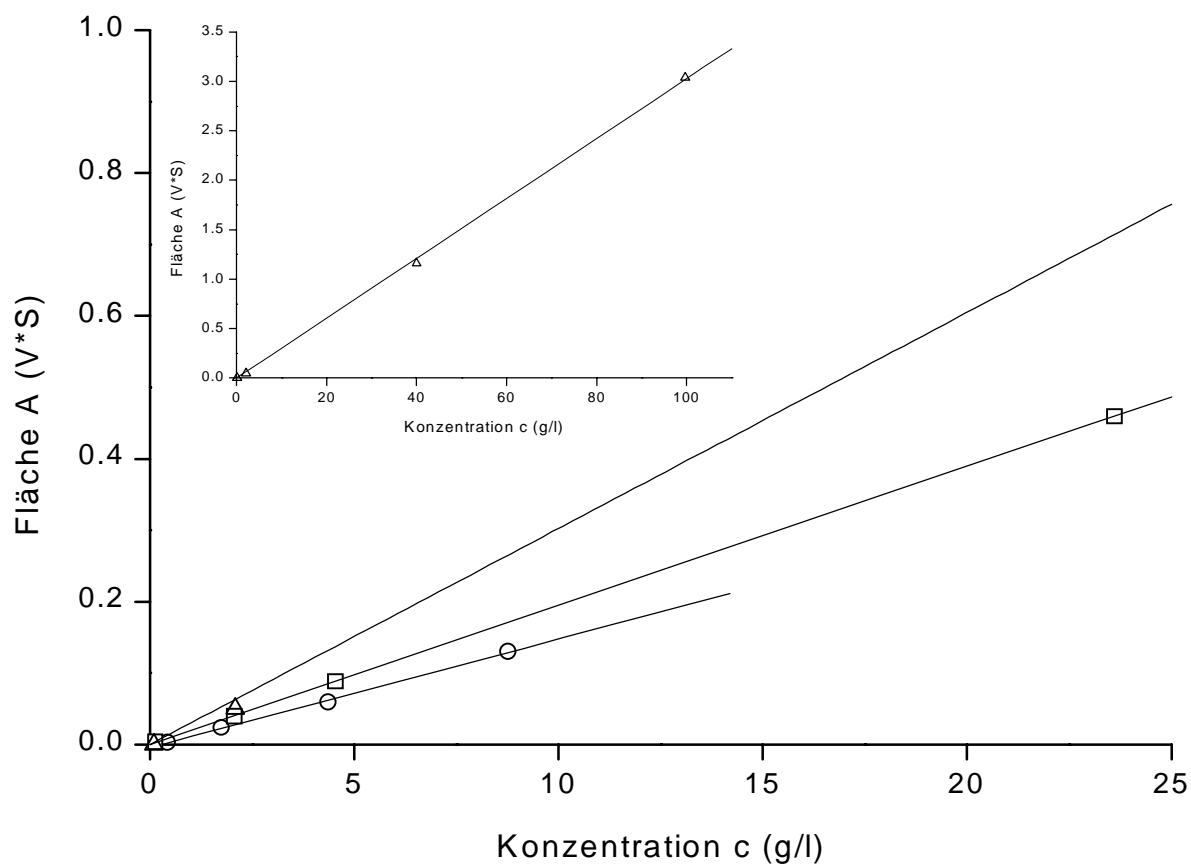


Abbildung 3-39: Abhängigkeit der Peakfläche A des GPC-RI-Signals von der Konzentration c von MA-PDMS59-PEO56-H (Δ), MA-PDMS65-PEO64-COOK (□) bzw. MA-PDMS49-PEO56-Bz (○) in THF.

Der Anteil an nicht umgesetztem Diblockcopolymer berechnet sich aus der Ausgangskonzentration der Lösung vor der radikalischen Polymerisation und der Konzentration des Diblockcopolymers nach der Polymerisation. Diese Konzentration wurde aus der Peakfläche über die Eichbeziehung berechnet.

Für die drei Proben MA-PDMS59-PEO56-H, MA-PDMS65-PEO64-COOK und MA-PDMS49-PEO56-Bz ergeben sich damit Umsätze an vernetztem Produkt von 38 %, 39 % und 45 %. In den GPC-Elugrammen werden neben dem Peak des Makromonomers auch Peaks bei höheren Molmassen beobachtet, wie aus Abbildung 3-40 hervorgeht.

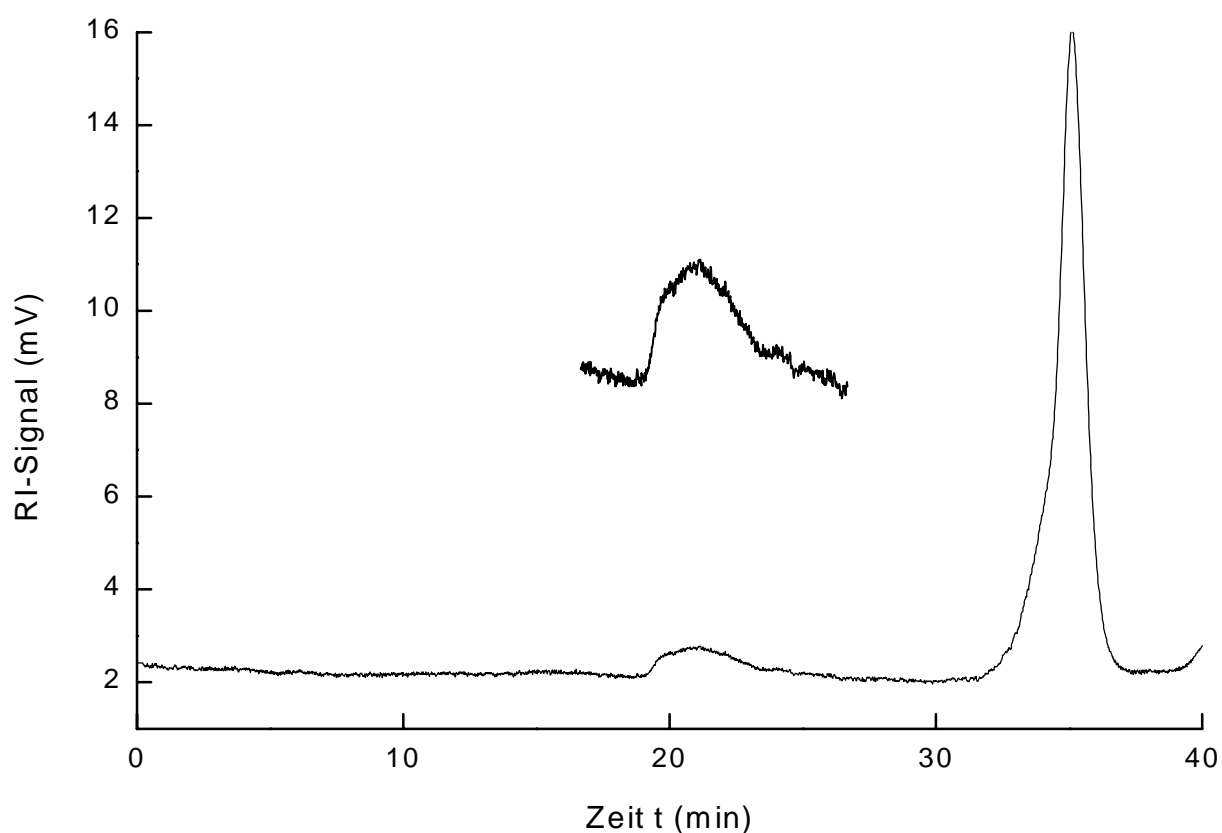


Abbildung 3-40: GPC-Elugramm einer fixierten Lösung von MA-PDMS65-PEO64-COOK nach Transfer in THF ($c = 7.76 \text{ g/l}$).

Um den Umsatz an vernetztem Polymer zu steigern, wurde die UV-Bestrahlungszeit bis auf 18 h erhöht. Dies führte allerdings zu makroskopisch vernetztem Polymer. Um fixierte Einzelpartikel in Lösung zu erhalten, wurde deshalb eine Bestrahlungszeit von 5 h nicht überschritten. Auch eine Variation der Vernetzer und Initiatorkonzentration innerhalb der in Tabelle 3-9 angegebenen Grenzen veränderte den Umsatz nur unwesentlich.

Bei der durch γ -Strahlung fixierten Lösung von MA-PDMS59-PEO56-H liegt der über GPC ermittelte Umsatz dagegen zwischen 90 und 100 %. Im folgenden werden die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen an den vorgestellten, bestrahlten Lösungen besprochen.

3.6.4 Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie

Nachdem in Kapitel 3.5.5 die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie an den unbestrahlten wäßrigen Lösungen der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren diskutiert wurden, folgen nun analoge Messungen an den bestrahlten Lösungen, um die Auswirkungen der strukturfixierenden, vernetzenden radikalischen Polymerisation auf die Formstabilität der Mizellen zu untersuchen.

MA-PDMS59-PEO56-H

Die AFM-Aufnahme einer mit UV-Licht bestrahlten wäßrigen Lösung des amphiphilen Diblockcopolymeren MA-PDMS59-PEO56-H ist in Abbildung 3-41 zu sehen. Der Durchmesser der Mizellen liegt zwischen 10 – 25 nm und ist damit breiter verteilt, als bei der nicht vernetzten Probe. Berücksichtigt man, daß die Fixierung nur zu einem Umsatz von 38 % erfolgte, so können die kleinen Partikel Mizellen aus unvernetzten Diblockcopolymeren zugeordnet werden, die diese auf der Glimmroberfläche günstige Größe annehmen. Die Höhe der kleineren Mizellen entspricht mit 1.5 nm der Höhe der Mizellen einer unfixierten Probe (vgl. Abbildung 3-31). Die Höhe der größeren Partikel liegt bei 2-3 nm, was auf eine Formstabilisierung durch die Fixierung hindeutet.

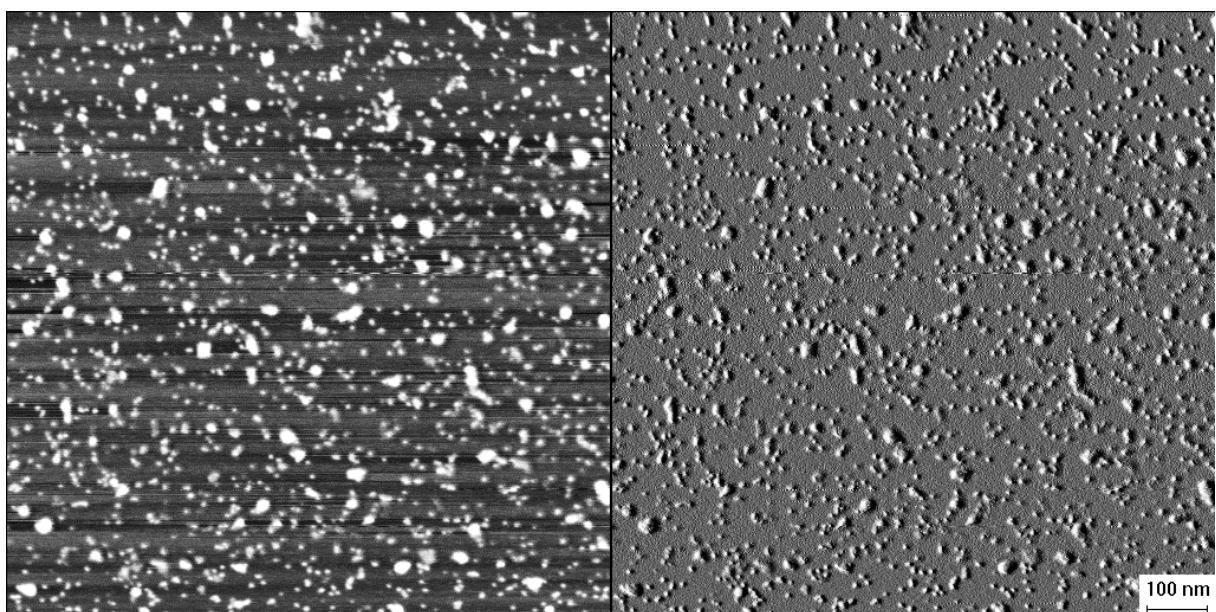


Abbildung 3-41: AFM auf Glimmer von MA-PDMS59-PEO56-H in Wasser ($c = 0.407 \text{ g/l}$) mit 1/50 Initiator und 1/10 Vernetzer nach 120 min UV.

Nach Überführung der Partikel in das für beide Teilblöcke gute Lösungsmittel THF ergibt sich das in Abbildung 3-42 gezeigte Bild.

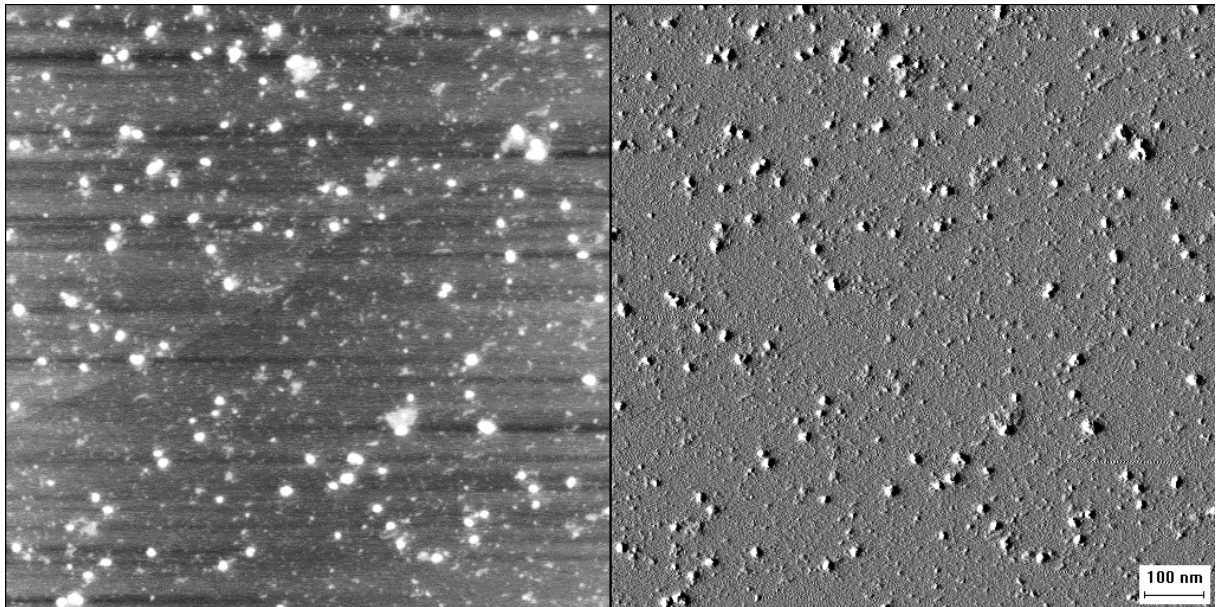


Abbildung 3-42: AFM auf Glimmer von MA-PDMS59-PEO56-H in THF ($c = 0.8 \text{ g/l}$) nach UV-Fixierung (5 h) in Wasser.

Die Tatsache, daß im für PDMS und PEO guten Lösungsmittel THF definierte Partikel zu sehen sind, ist das wichtigste Argument für eine erfolgreiche Fixierung der Mizellen durch die vernetzende UV-Polymerisation. Der beobachtete Mizellendurchmesser beträgt 15-30 nm bei einer Höhe von 3-4 nm. Wie oben schon erwähnt, zeigt eine Lösung nicht fixierter PDMS-PEO-Diblockcopolymeren in THF keine Struktur, sondern nur eine homogene Belegung des AFM-Substrats.

MA-PDMS65-PEO64-COOK (UV-Vernetzung)

Das Ergebnis der UV-Fixierung des mit einer Carboxylatgruppe funktionalisierten Diblockcopolymeren MA-PDMS65-PEO64-COOK in Wasser zeigt Abbildung 3-43, während in Abbildung 3-44 dieselben Partikel nach Transfer von Wasser in THF dargestellt sind.

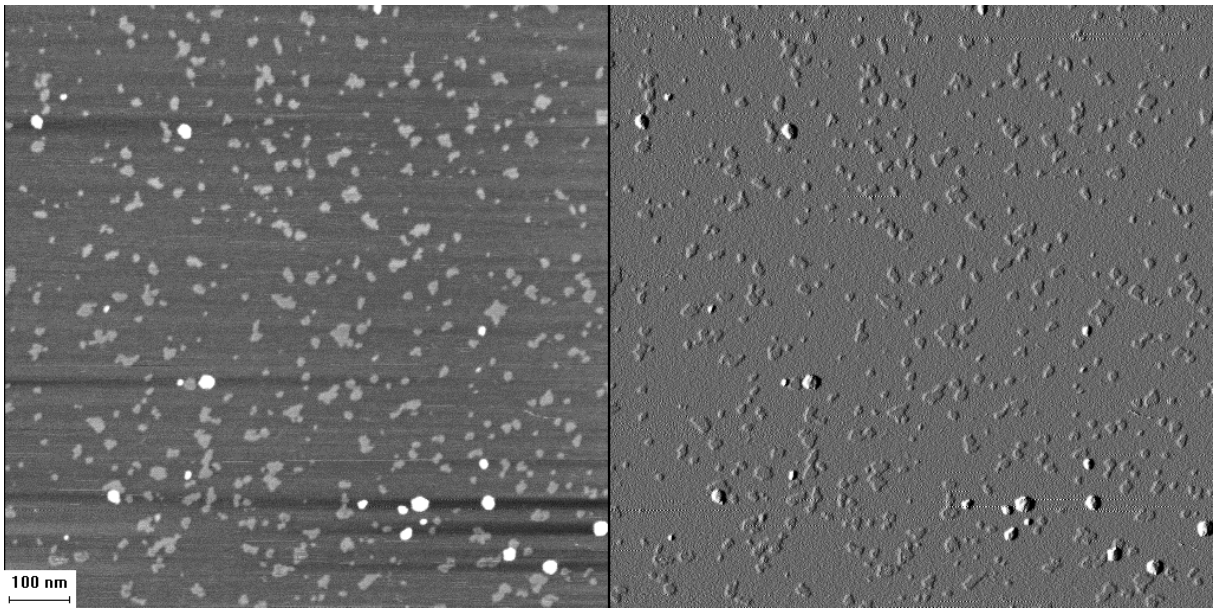


Abbildung 3-43: AFM auf Glimmer von MA-PDMS65-PEO64-COOK in Wasser ($c = 1.55 \text{ g/l}$) nach 120 min UV-Vernetzung mit 1/100 Initiator und 1/20 Vernetzer.

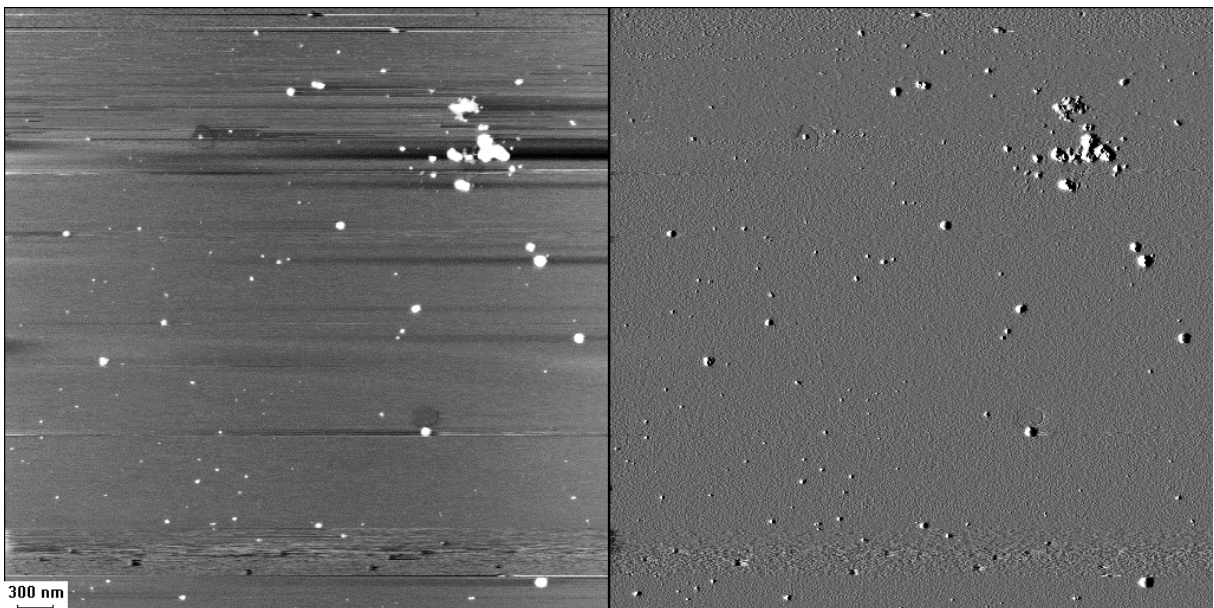


Abbildung 3-44: AFM auf Glimmer von MA-PDMS65-PEO64-COOK in THF ($c = 7.76 \text{ g/l}$) nach UV-Fixierung (120 min) in Wasser.

In Wasser liegt der Mizelldurchmesser des MA-PDMS65-PEO64-COOK zwischen 10 und 25 nm und ist damit etwas breiter verteilt als bei MA-PDMS59-PEO56-H. Die Höhe der Partikel liegt bei etwa 2.5 nm. Neben den fixierten Mizellen sind in Abbildung 3-43 auch Monolagen von unfixierten Diblockcopolymerketten als Flecken zu erkennen, was bei einem Umsatz der Fixierungsreaktion von 39 % auch zu erwarten ist.

Im Lösungsmittel THF sind die fixierten Partikel mit 15-30 nm Durchmesser größer als in Wasser. Ihre Höhe beträgt 3-5 nm. Die Größenzunahme kann durch das Anschwellen des hydrophoben PDMS-Kerns im guten Lösungsmittel THF gegenüber dem kollabierten Kern in Wasser erklärt werden. Dieser Strukturunterschied bleibt offensichtlich auch nach Präparation und Verdunstung des Lösungsmittels auf dem AFM-Substrat erhalten. Neben den beschriebenen Einzelpartikeln werden bei diesem Diblockcopolymer auch Cluster von Partikeln beobachtet, die bis zu 100 nm Größe annehmen. Besonders stark tritt dieser Effekt in THF auf, da die Konzentration dieser Lösung mit 7.76 g/l relativ hoch ist. Auf intermizellare Assoziate weisen auch die dynamischen Lichtstreuemessungen (Abbildung 3-23) an den wässrigen Lösungen dieses Diblockcopolymer hin.

MA-PDMS49-PEO56-Bz (UV-Vernetzung)

In Abbildung 3-45 sind fixierte Zylindermizellen abgebildet, die durch UV-Bestrahlung einer wässrigen Lösung von MA-PDMS49-PEO56-Bz bei $c = 0.55$ g/l erhalten und anschließend in THF überführt wurden.

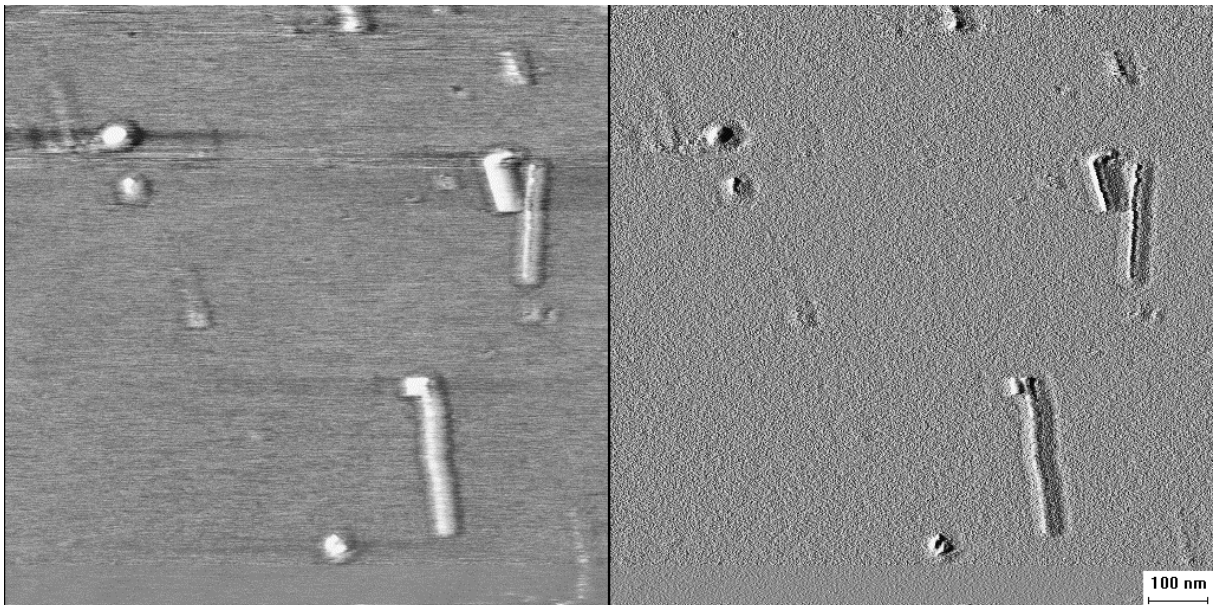


Abbildung 3-45: AFM auf Graphit von MA-PDMS49-PEO56-Bz in THF (1.14 g/l) nach 60 min UV-Fixierung in Wasser ($c = 0.55$ g/l).

Der Durchmesser der sphärischen Mizellen und der Zylinder ist in THF mit 25-30 nm bzw. 30 nm etwas größer als in wässriger Lösung (vgl. Abbildung 3-34 b, Abbildung 3-35, Abbildung 3-37), was wiederum auf eine Quellung des hydrophoben PDMS-Kerns zurückgeführt werden

kann. Die Höhe der Partikel liegt mit 3-8 nm über der Höhe der unfixierten Mizellen in wäßriger Lösung.

Mit den in Abbildung 4-35 gezeigten Strukturen konnten erstmals fixierte Zylindermizellen aus PDMS-PEO-Diblockcopolymeren mit PMMA-Rückgrat nachgewiesen werden. Diese Zylinder zeigen im Höhenprofil einen typischen Verlauf. Dabei legen sich die PEO-Seitenketten flacher auf die Substratoberfläche als das PMMA-Rückgrat und die PDMS-Ketten. Analoge Höhenprofile weisen auch von K. Ito synthetisierte Methacryloyloxydecyl-Polyethylenoxid-Polymakromonomere auf [94, 95].

MA-PDMS49-PEO56-Bz (γ -Vernetzung)

Führt man die Fixierung der Diblockcopolymermizellen in Wasser nicht unter Zusatz von UV-Initiator und Vernetzer, sondern mit γ -Strahlung durch, so erhält man auf Graphit das in Abbildung 3-46 gezeigte AFM-Bild. Durch die γ -Strahlung werden primär Radikale erzeugt, die eine lineare, nicht vernetzende Polymerisation der Methacrylatgruppen am PDMS initiieren, die zu fixierten Zylindermizellen bzw. Polyblockcomakromonomeren mit 25-30 nm Durchmesser und 300-400 nm Länge führt. Durch Abbruch- und Rekombinationsreaktionen entstehen allerdings auch sehr kurze Zylinder.

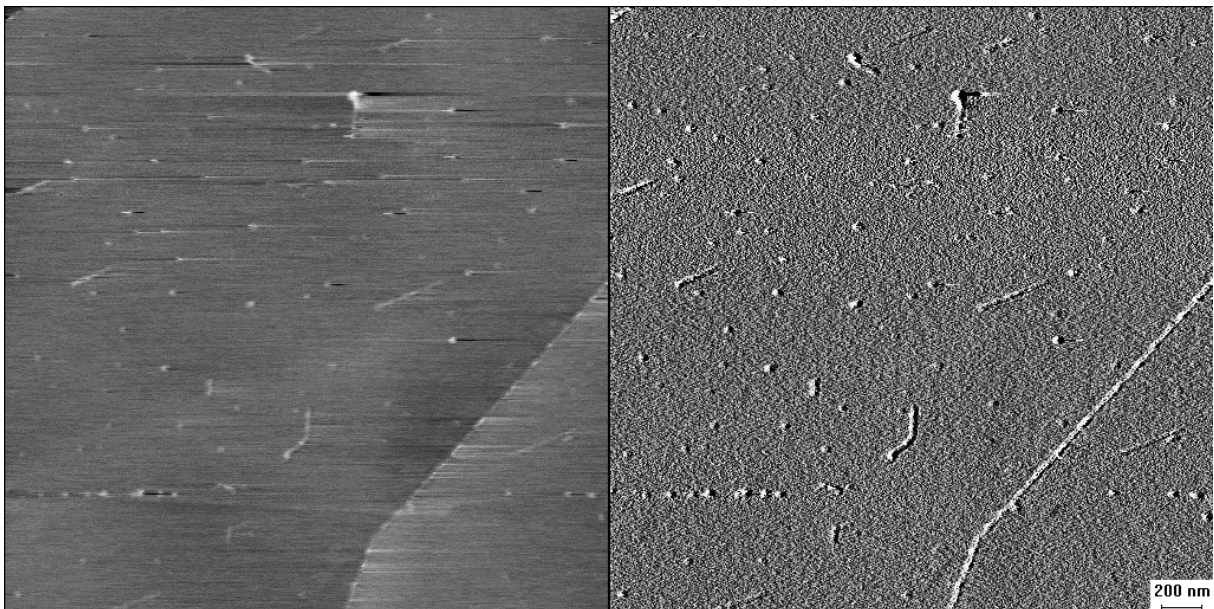


Abbildung 3-46: AFM auf Graphit von MA-PDMS59-PEO56-H in THF ($c = 0.1 \text{ g/l}$) nach γ -Bestrahlung in Wasser ($c = 1.10 \text{ g/l}$).

3.6.5 Diskussion der AFM- und TEM-Ergebnisse vor und nach Fixierung und nach Lösungsmitteltransfer

In Kapitel 3.5.6 wurden die Ergebnisse von AFM und TEM im selektiven Lösungsmittel vor Fixierung diskutiert, hier folgt nun der Vergleich der Partikelmorphologie und -größe nach der vernetzenden Fixierung und dem Transfer in ein gutes Lösungsmittel. Die aus den AFM- und TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößen sind in Tabelle 3-10 zusammengefasst. Prinzipiell treten bei den drei untersuchten PDMS-PEO-Diblockcopolymeren sphärische und zylinderförmige Mizellen nebeneinander auf, was insbesondere durch die TEM-Aufnahmen belegt wird. Betrachtet man die Höhen der Partikel in den AFM-Aufnahmen, so nehmen diese bei Vergleich der unfixierten mit den fixierten Proben etwa um den Faktor zwei zu, was auf eine Formstabilisierung der Partikel durch die Fixierung zurückzuführen ist. Die Dimensionen der fixierten Partikel nach Transfer in das gute Lösungsmittel THF liegen aufgrund der Quellung des hydrophoben Kerns der Partikel leicht über den Werten im selektiven Lösungsmittel nach Fixierung.

Tabelle 3-10: Zusammenfassung der mit AFM und TEM bestimmten Partikelgrößen der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren im selektiven Lösungsmittel, nach Fixierung und nach Transfer in ein gutes Lösungsmittel für beide Teilblöcke.

Polymer	AFM			TEM selektives Lösungsmittel	
	Selektives. Lösungsmittel ^f	nach Fixierung	gutes Lösungsmittel ^g		
MA-PDMS59-PEO56-H Mizellen ^a	10-20 ^c	10-25 ^c	15-30 ^c 25-30 ^e	25	
	Zylinder ^b	15-20	o	30 ^e	25
MA-PDMS65-PEO64-COOK	Mizellen	-	10-25 ^c	10-30 ^{c,d}	25
	Zylinder	-	o	o	25
MA-PDMS49-PEO56-Bz	Mizellen	20	-	25-30	10-25
	Zylinder	25	-	30	20-25

a: Mizelldurchmesser, b: Zylinderdurchmesser. Als Substrat wurde Glimmer (c), sonst Graphit verwendet.

d: auch größere Cluster. e: γ -Bestrahlung, sonst UV-Fixierung. f: Lösungsmittel Wasser, g: Tetrahydrofuran.

-: nicht untersucht; o: nicht gefunden.

Die im folgenden Kapitel besprochenen Polybutadien-Polyethylenoxid-Diblockcopolymeren können aufgrund der Doppelbindungen des Polybutadiens ohne Zusatz von externen Vernetzern strukturfixierend radikalisch polymerisiert werden.

4 Funktionalisierte Polybutadien-b-Polyethylenoxid Diblockcopolymer

4.1 Einleitung

Zur Fixierung der mizellaren Strukturen der PDMS-PEO-Diblockcopolymer im selektiven Lösungsmittel durch radikalische Polymerisation muß ein Vernetzer zugesetzt werden, da jede Polymerkette nur eine polymerisierbare Gruppe trägt. Dabei muß der Vernetzer so beschaffen sein, daß er in den hydrophoben Kern der Mizellen, in dem die vernetzende Fixierung stattfinden soll, eindringt.

Die Verwendung von Polybutadien statt funktionalisiertem Polydimethylsiloxan als hydrophobem Block der amphiphilen Diblockcopolymer hat den Vorteil, daß bereits jede Wiederholungseinheit des Polybutadiens eine Doppelbindung trägt, welche zur späteren Vernetzung des hydrophoben Blocks verwendet werden kann.

4.2 Synthesestrategie

Im Gegensatz zu den PDMS-PEO-Diblockcopolymeren können PB-PEO-Diblockcopolymer durch sequentielle Monomeraddition von Butadien und Ethylenoxid synthetisiert werden [96]. Allerdings kommt eine Initiierung mit Butyllithium nicht in Frage, da das Ethylenoxid nur mit Kalium als Gegenion polymerisiert. Deshalb kommt als Initiator Cumylkalium (15) zum Einsatz, welches aus α -Methylstyrol (13) über saure Methanolyse und anschließende Metallierung des Cumylmethylethers (14) hergestellt wird [97] (Abbildung 4-1, i).

Die Polymerisation des Butadiens (16) bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF führt nach Morton [98] hauptsächlich zu 1,2-PB Strukturen, welche eine polymerisierbare Doppelbindung als Seitengruppe tragen (ii). Nach Zugabe des Ethylenoxids (9) und Polymerisation bei Raumtemperatur (iii) erfolgt die Endgruppenfunktionalisierung (iv a, b) zu ω -Hydroxy-Polybutadien-b-Polyethylenoxid (a) und ω -Carboxylat-Polybutadien-b-Polyethylenoxid (b).

Die von Hillmayer et al. [99] vorgeschlagene Methode, zuerst Butadien mit Butyllithium zu polymerisieren und zu isolieren und dann Ethylenoxid mit einem PB-Makroinitiator zu polymerisieren, wurde nicht angewandt, da unter diesen Reaktionsbedingungen hauptsächlich 1,4-Mikrostrukturen entstehen. Zwar liegt die Glasübergangstemperatur T_g der 1,4-Strukturen niedriger, die 1,2-Strukturen lassen sich aber effizienter vernetzen.

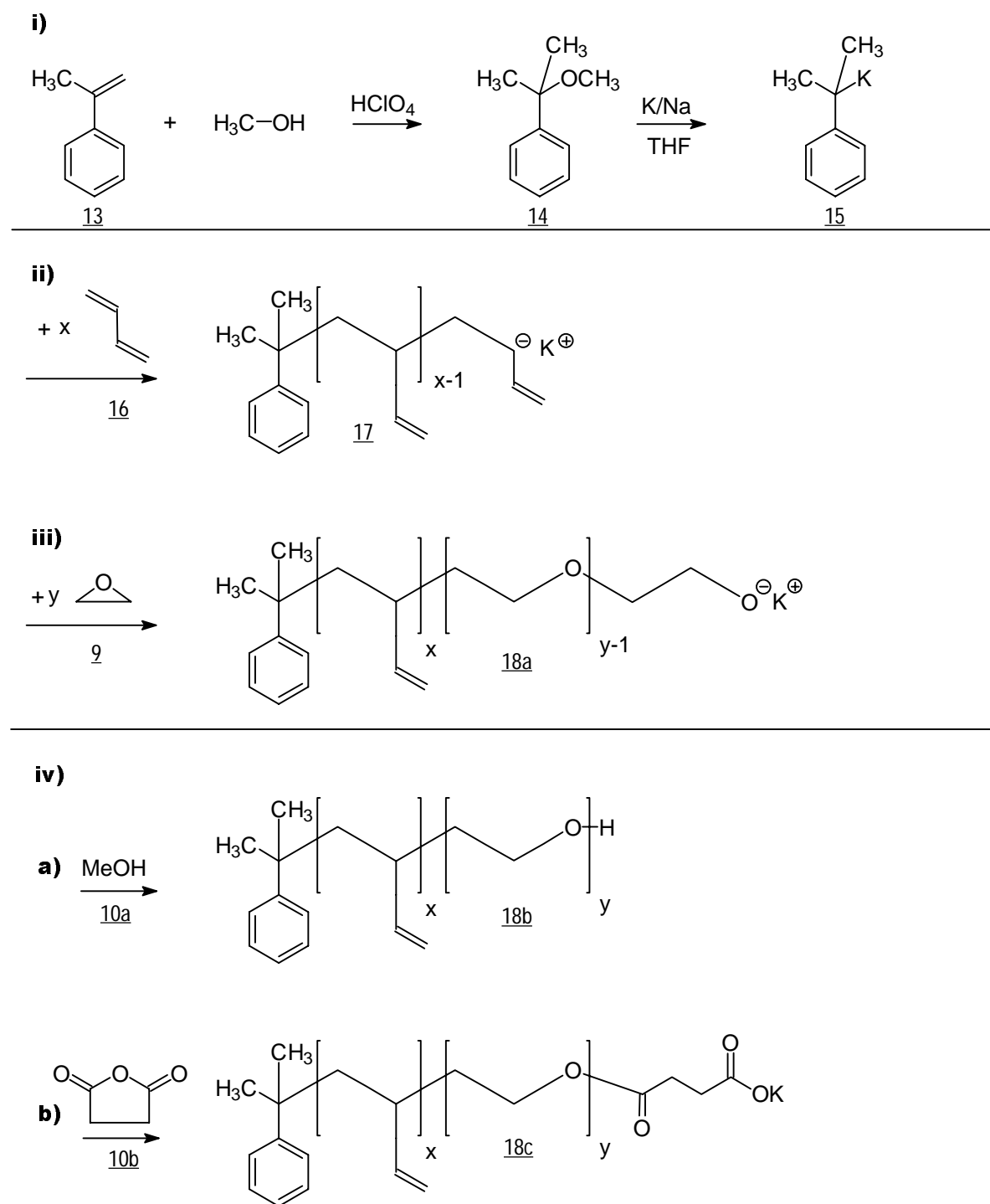


Abbildung 4-1: Syntheschema zur anionischen Polymerisation eines ω -X-Polybutadien-*b*-Polyethylenoxid Diblockcopolymers: i) Darstellung des Initiators Cumylkalium (15), ii) Polymerisation von 1,3-Butadien (16), iii) Polymerisation von Ethylenoxid (9), iv) Endgruppenfunktionalisierung: a) Hydroxygruppe, b) Carboxylatgruppe.

Um Diblockcopolymere mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen und unterschiedlichen Endgruppen zu erhalten, wurde nach Abbildung 4-1 zunächst in einem

Reaktionskolben ein PB-PEO-Diblockcopolymer mit im Mittel 37 PB- und nur fünf PEO-Wiederholungseinheiten (PB37-PEO5-H, Tabelle 4-2) anionisch synthetisiert und die Reaktionslösung unter Schutzgas in verschiedene Reaktionskolben verteilt. In diese Kolben wurden unterschiedliche Mengen Ethylenoxid einkondensiert, um jeweils andere PEO-Blocklängen zu erreichen. Nach Polymerisation des Ethylenoxids wurde der Kolbeninhalt jeweils halbiert, um die Diblockcopolymere entweder hydroxy- oder carboxylatfunktionalisiert abbrechen zu können (Abbildung 4-2).

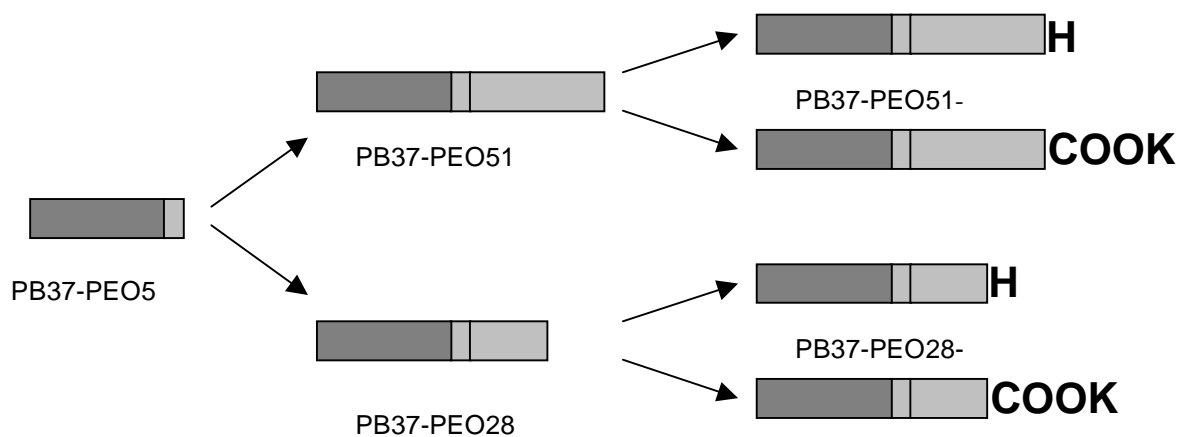


Abbildung 4-2: Vorgehensweise bei der anionischen Synthese der PB-PEO-Diblockcopolymere.

4.3 Charakterisierung der Diblockcopolymeren

4.3.1 Einleitung

Die PB-PEO-Diblockcopolymeren wurden mit den polymeranalytischen Methoden MALDI-TOF-MS und GPC hinsichtlich ihrer Molmasse und Molmassenverteilung untersucht. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wird der Anteil an 1,2- und 1,4-verknüpften Butadieneinheiten und der prozentuale Funktionalisierungsgrad der jeweiligen Endgruppe bestimmt.

4.3.2 Molmassenbestimmung mit MALDI-TOF-MS und GPC

Die Molmasse und Polydispersität der PB-PEO-Diblockcopolymeren wurde aus den MALDI-TOF-Massenspektren Abbildung 4-3 bis Abbildung 4-5 im Linearmodus ermittelt. Die Werte der aus der Einhüllenden des Spektren berechneten mittleren Molmassen M_w und der Polydispersitäten sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Die Massenzuordnung der einzelnen Peaks ergibt bei PB37-PEO5-H (Abbildung 4-5) einen Abstand der Peaks innerhalb der Vierer- oder Fünfergruppen von im Mittel 10 g/mol, während die Distanz der Peaks innerhalb einer Serie bei 54.3 bis 54.6 g/mol liegt, was etwa der Wiederholungseinheit des Polybutadiens von 54.09 g/mol entspricht. Die Differenz von 10 g/mol innerhalb der Fünfergruppen deckt sich mit der Differenz zwischen der Wiederholungseinheit des Polybutadiens und des Polyethylenoxids von $54.09 - 44.05 = 10$ g/mol, ist also direkt auf die chemische Heterogenität der Polymerketten zurückzuführen.

Die MALDI-TOF-Spektren von PB37-PEO51-H und PB37-PEO28-H zeigen auf der niedermolekularen Flanke des Spektrums Einzelpeaks mit Distanzen von 42 bis 46 g/mol, was etwa der Wiederholungseinheit von Polyethylenoxid mit 44.05 g/mol entspricht. Möglich ist, daß diese Peaks von Spuren an PEO-Homopolymer in der Probe hervorgerufen werden, allerdings ist dieser Anteil in der GPC nicht detektierbar. Geht man in diesen beiden Spektren zu kleineren Molmassen so findet sich dort tatsächlich eine PEO-Verteilung, die aber wiederum von den Signalen der MALDI-Matrix überlagert wird. Die PEO-Homopolymere könnten durch Fragmentierungsreaktionen vom Diblockcopolymer abgespalten werden. Dabei würde schon ein sehr geringer Anteil an PEO-Homopolymer ausreichen, um detektiert zu werden und das Diblockcopolymerenspektrum zu überlagern. Des Weiteren sind die Massenpeaks im Vergleich zu denen von PB37-PEO5-H verbreitert. Dies deutet darauf hin,

daß die chemische Heterogenität auch in diesen Diblockcopolymeren präsent ist, die Auflösungsgrenze bei der Detektion aber erreicht ist.

Versuche, Spektren im Reflektronmodus mit basislinienseparierten Peaks zu erhalten, die eine genauere Einzelpeakanalyse erlauben, führten mit 1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol (POPOP) als Matrix und Silberacetylacetonat als Kationisierungsmittel und anderen gängigen Matrizes für PEO oder PB nicht zum Ziel.

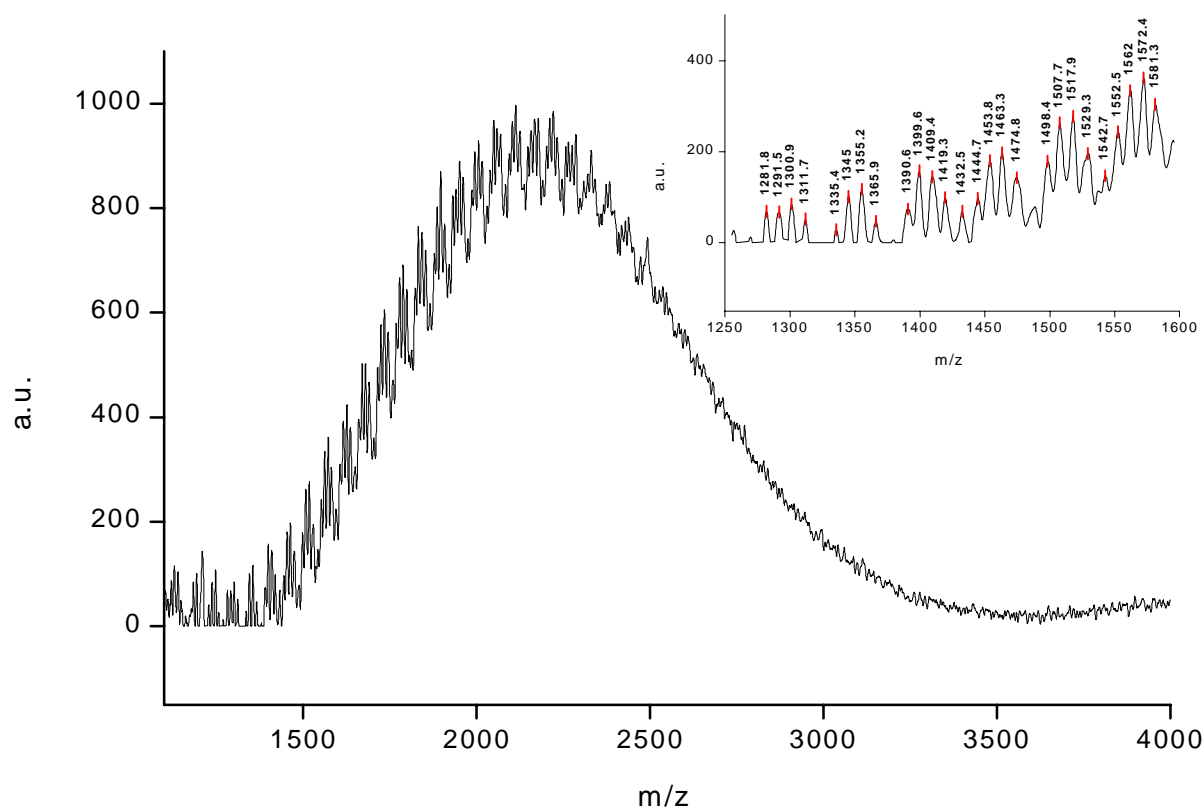
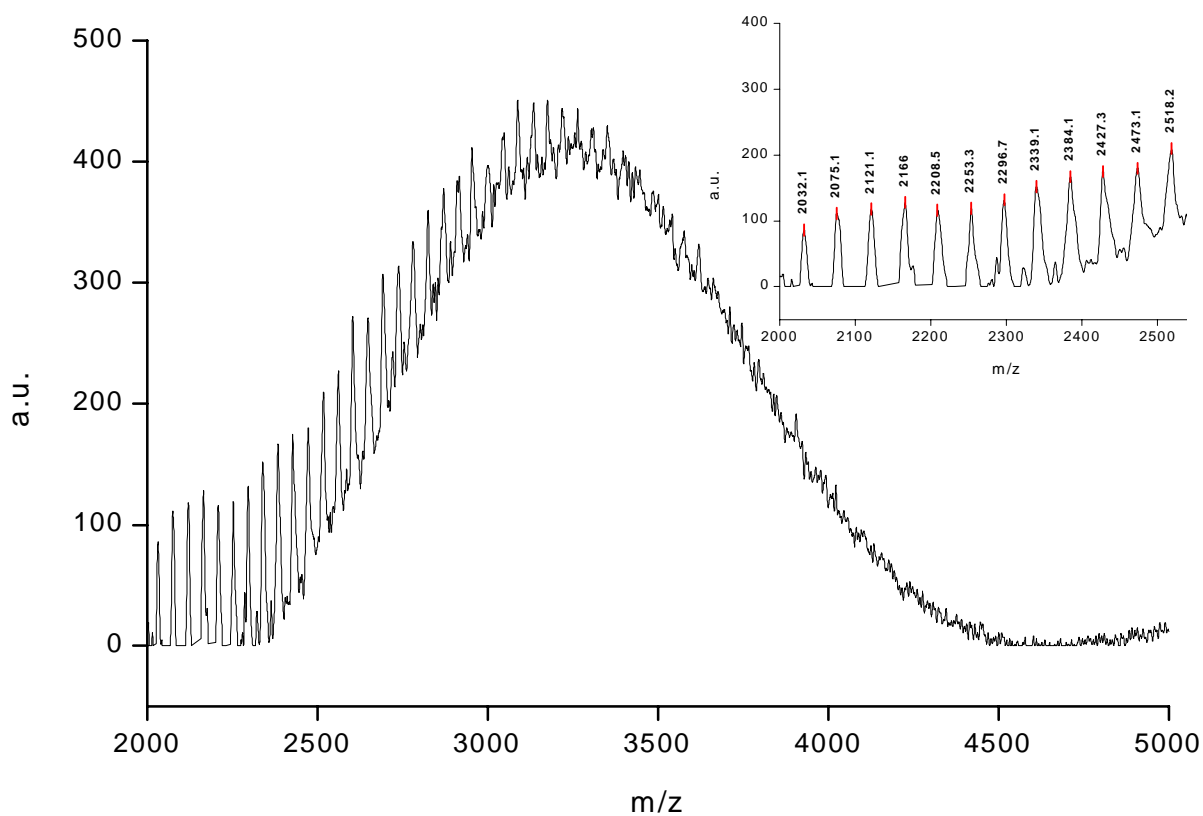
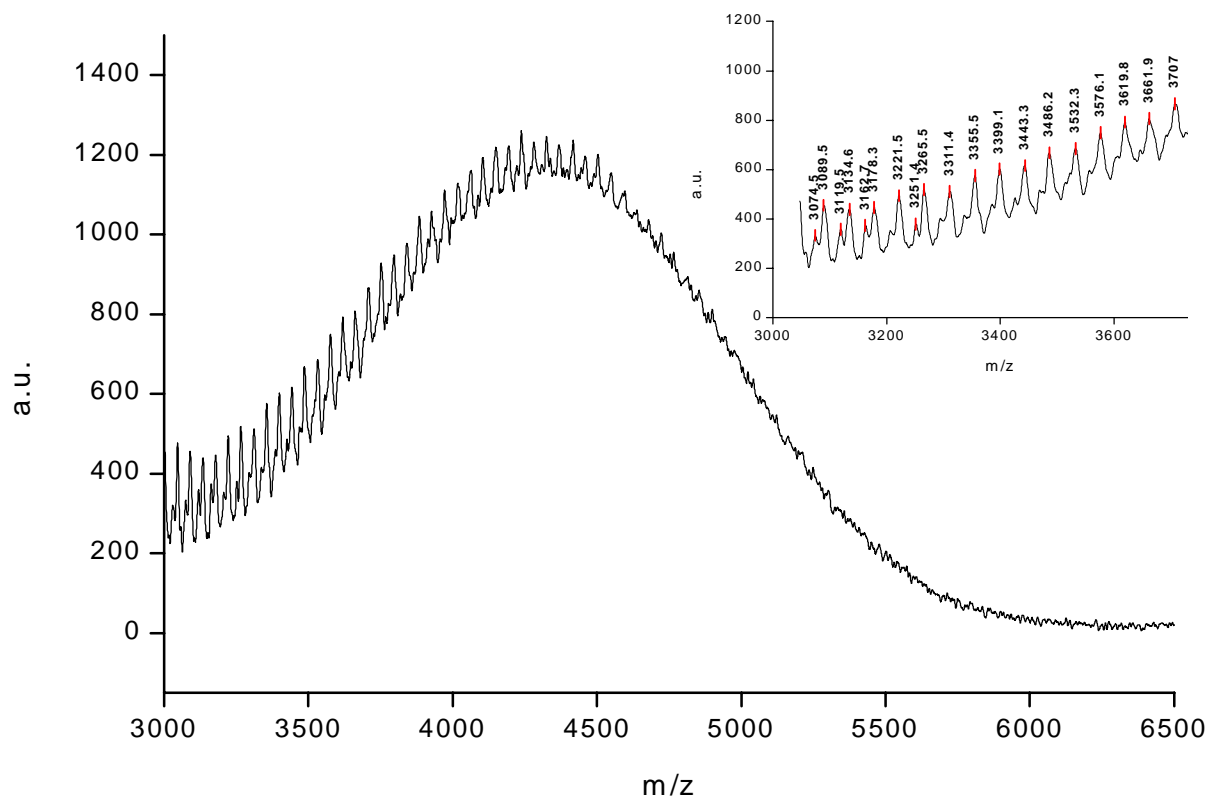


Abbildung 4-3: MALDI-TOF-MS von PB37-PEO5-H. Matrix: POPOP, Kationisierungsmittel: Silberacetylacetonat, Linearmodus.



In Abbildung 4-6 sind die GPC-Elugramme der PB-PEO-Diblockcopolymere aufgeführt. Zu erkennen ist die Molmassenzunahme an der Verringerung der Elutionszeiten t von PB37-PEO5-H (—) über PB37-PEO28-H/ PB37-PEO28-COOK (●, ○) zu PB37-PEO51-H/ PB37-PEO51-COOK (■, □).

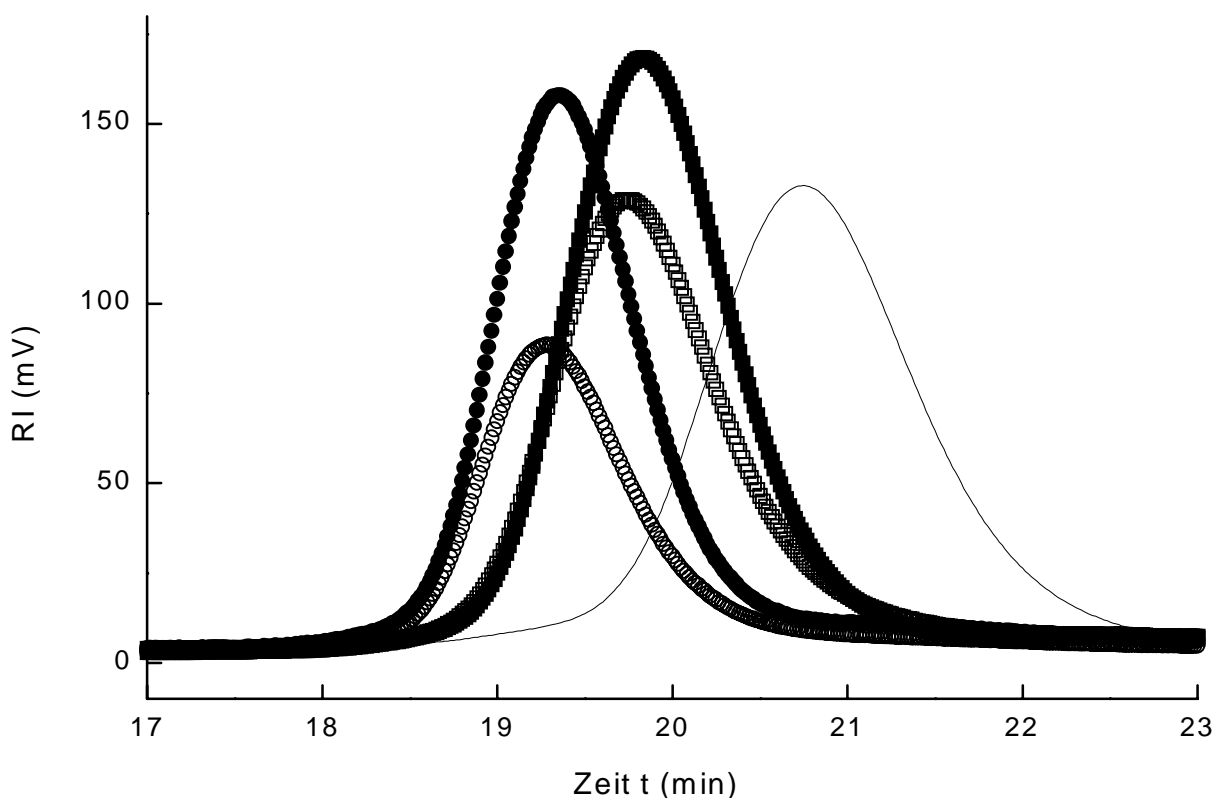


Abbildung 4-6: GPC-Elugramme von PB37-PEO51-H (●), PB37-PEO51-COOK (○), PB37-PEO28-H (■), PB37-PEO28-COOK (□) und PB37-PEO5-H (—). Die Daten wurden auf die Konzentration $c = 38$ g/l der PB37-PEO5H-Probe in THF normiert.

Die Diblockcopolymere mit Carboxylatgruppe sind im Vergleich zu den jeweiligen OH-terminierten Diblockcopolymeren geringfügig zu kleineren Elutionszeiten verschoben, was auf die um 100 g/mol höhere Molmasse und die unterschiedlichen Endgruppenwechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zurückzuführen ist.

Die Meßdaten der Elugramme wurden auf eine einheitliche Konzentration von $c = 38$ g/l normiert, so daß die Flächen unter den RI-Signalen direkt vergleichbar sind. In Tabelle 4-1 sind die ermittelten Werte der Peakflächen für die einzelnen PB-PEO-Diblockcopolymere aufgelistet und zusätzlich der prozentuale Flächenanteil bezogen auf die Fläche von PB37-PEO5-H angegeben.

Tabelle 4-1: Flächen unter den RI-Signalen in Abbildung 4-6.

Polymer	Fläche (mVs) ^a	Flächenanteil (%) aus GPC ^b	(dn/dc) [ml/g] ^c	Flächenanteil (%) über (dn/dc) ^d
PB37PEO51H	159	76	0.098	78
PB37PEO51C	90	43		
PB37PEO28H	191	91	0.108	86
PB37PEO28C	148	70		
PB37PEO5H	210	100	0.126	100

a: aus GPC-RI-Signal, b: Anteil bezogen auf PB37-PEO5-H, c: berechnet aus (dn/dc) für PB und PEO in THF und den Massenanteilen im Diblockcopolymer nach Gleichung (3.1), d: berechnet aus Quotienten der (dn/dc).

Das Verhältnis der Flächenanteile der RI-Signale der einzelnen Diblockcopolymere in THF läßt sich theoretisch über das (dn/dc) berechnen. Die aus den Massenanteilen von PB und PEO (Tabelle 4-2) über Gleichung (3.1) mit (dn/dc) = 0.068 für PEO und (dn/dc) = 0.132 für PB in THF [86] berechneten (dn/dc)-Werte der drei Diblockcopolymere PB37-PEO51-H, PB37-PEO28-H und PB37PEO5H sind ebenfalls zusammen mit den auf PB37-PEO5-H normierten Flächenanteil in Tabelle 4-1 aufgelistet. Ein Vergleich dieser über das (dn/dc) berechneten Flächenanteile mit den aus der GPC experimentell bestimmten Flächenanteilen zeigt eine relativ gute Übereinstimmung bei PB37-PEO51-H mit 78 zu 76 % und bei PB37-PEO28-H mit 86 zu 91 %.

Die Fläche der carboxylatfunktionalisierten Diblockcopolymere PB37-PEO51-COOK und PB37-PEO28-COOK sind dagegen kleiner, als die Flächen der entsprechenden hydroxyfunktionalisierten PB-PEO-Diblockcopolymere. Dieser Flächenunterschied kann mit Adsorption eines Teils des Polymers aufgrund der Carboxylatgruppe durch das GPC-Säulenmaterial erklärt werden. Die aus der GPC ermittelten Molmassen und Polydispersitäten und die jeweiligen Anteile von PEO im Diblockcopolymer sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Charakterisierung der PB-b-PEO-Diblockcopolymere.

Polymer ^a	GPC ^b		MALDI-TOF-MS		mol-% PEO ^c	Gew.-% PEO ^d
	M_n [g/mol]	M_w/M_n	M_n [g/mol]	M_w/M_n		
PB37PEO51H	4810	1.11	4260	1.02	58.0	52.6
PB37PEO51C	4850	1.12	4260	1.02	58.0	52.6
PB37PEO28H	4000	1.09	3240	1.02	43.1	38.0
PB37PEO28C	4030	1.11	3240	1.02	43.1	38.0
PB37PEO5H	2860	1.13	2220	1.02	11.9	9.92

a: Nummern geben mittleren Polymerisationsgrad P_n an, berechnet über M_n aus MALDI-TOF-MS;

b: Lösungsmittel THF, PS-Standards; c: berechnet aus P_n (a) ; d: berechnet über M_n aus MALDI-TOF-MS.

Die mittleren Polymerisationsgrade werden aus den mit MALDI-TOF-MS gemessenen Molmassen M_n berechnet. Die mit GPC ermittelten Molmassen liegen wegen der PS-Eichung über diesen Werten.

4.3.3 Bestimmung des Endgruppenfunktionalisierungsgrades und der Mikrostruktur über $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Bei der anionischen Synthese des Butadiens können durch unterschiedliche Addition des Butadienmoleküls an die Polymerkette 1,2- oder 1,4-Verknüpfungen entstehen (Abbildung 4-7).

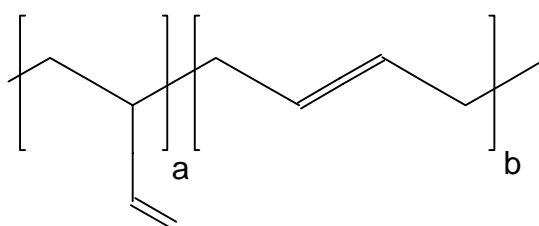


Abbildung 4-7: Polybutadien: 1,2- und 1,4-Verknüpfung (a,b).

Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ lässt sich die Mikrostruktur des Polybutadiens untersuchen (Abbildung 4-8). Dabei repräsentiert die Fläche A_2 des Signals bei $\delta = 5.1 - 4.7$ die beiden vinylic Protonen der 1,2-Einheit ($=\text{CH}_2$). Die Fläche A_1 des Signal bei $\delta = 6.1 - 5.2$ repräsentiert das eine vinylic Proton der 1,2-Einheit ($-\text{CH}=\text{}$) und die beiden Doppelbindungsprotonen der 1,4-Einheit ($-\text{CH}=\text{CH}-$) [100].

Bezeichnet man mit a und b die Zahl der 1,2- bzw. 1,4-Einheiten in der Polymerkette, so ergibt sich aus $A_1 = a/2 + b$ und $A_2 = a$ über $A_1/A_2 = 1/2 + b/a$ ein Ausdruck für das Verhältnis der Zahl der 1,2- und 1,4-Einheiten.

Für das in Abbildung 4-8 gezeigte $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von PB37PEO5H ergibt sich mit $A_1 = 1.00$ und $A_2 = 1.61$ ein Anteil der 1,2-Einheiten von 88%.

Das Signal bei $\delta = 4.0 - 3.2$ lässt sich den vier Protonen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ der Wiederholungseinheit des PEO zuordnen.

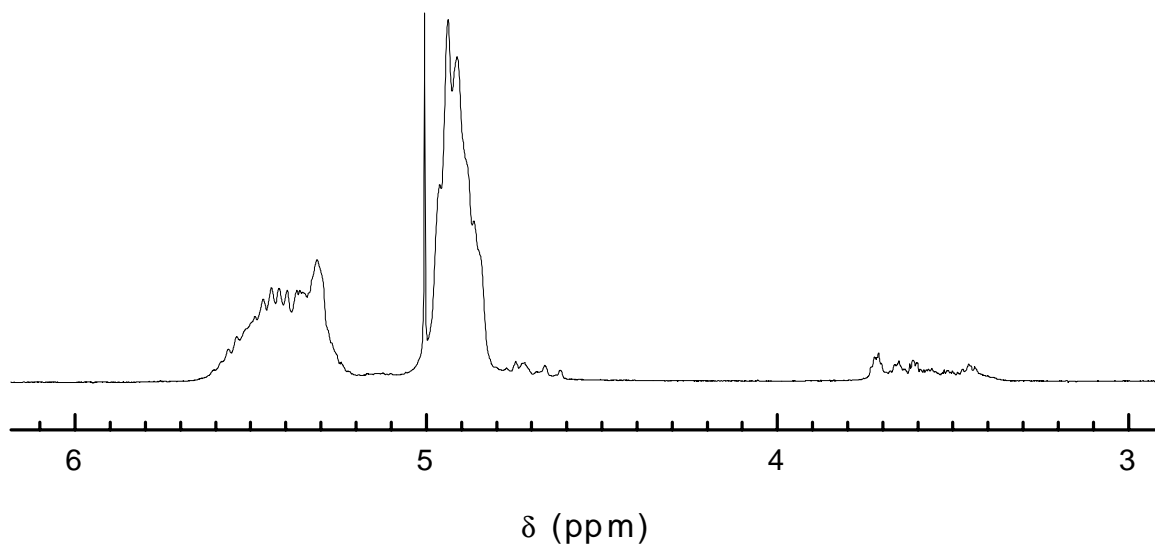


Abbildung 4-8: ¹H-NMR-Spektrum von PB37PEO5H: Fläche A₂ über δ = 5.1 - 4.7 und A₁ über δ = 6.1 – 5.2 ppm.

Neben den Signalen der Wiederholungseinheiten von PB und PEO sind in den Spektren den carboxylatfunktionalisierten PB-PEO-Diblockcopolymeren (Abbildung 4-10 und Abbildung 4-12) noch die Signale der Methylengruppe von $-(C=O)-O-\underline{C}H_2-CH_2-$ zu sehen. Aus dem Flächenverhältnis zum Polymersignal des PEO ergibt sich ein Funktionalisierungsgrad von nahe 100 %.

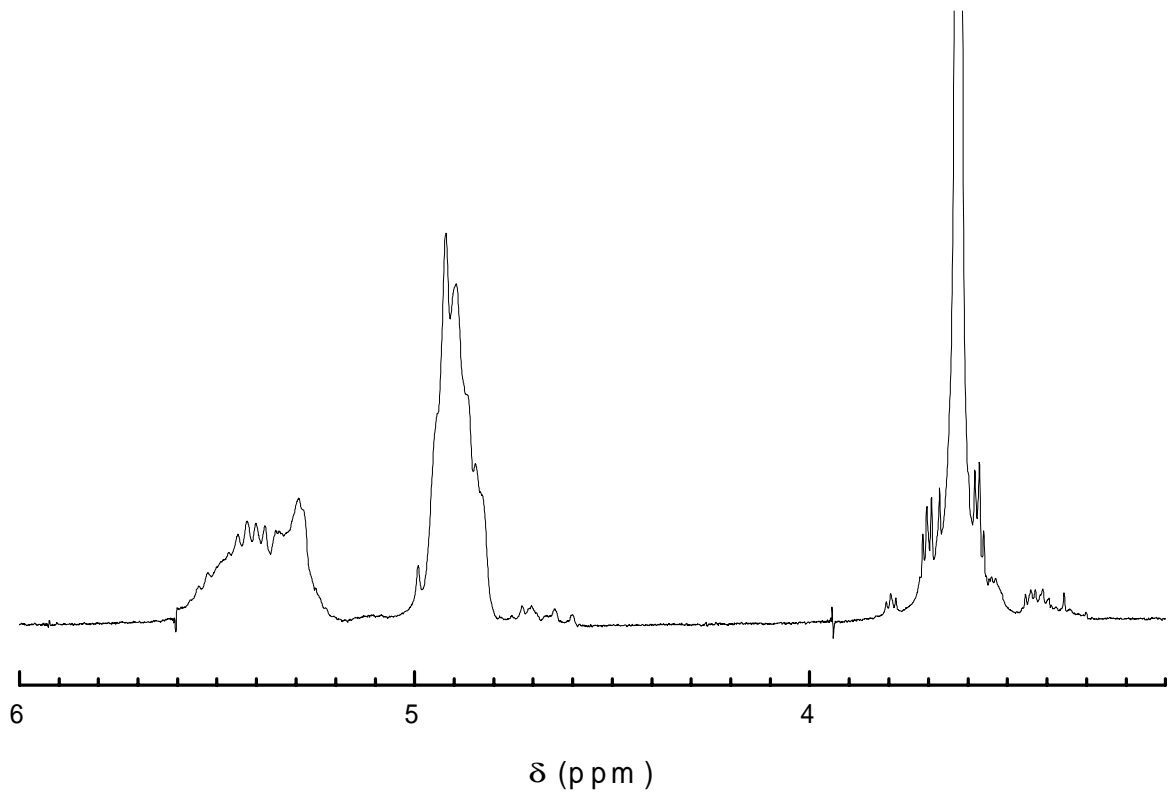


Abbildung 4-9: ¹H-NMR-Spektrum von PB37-PEO28-H.

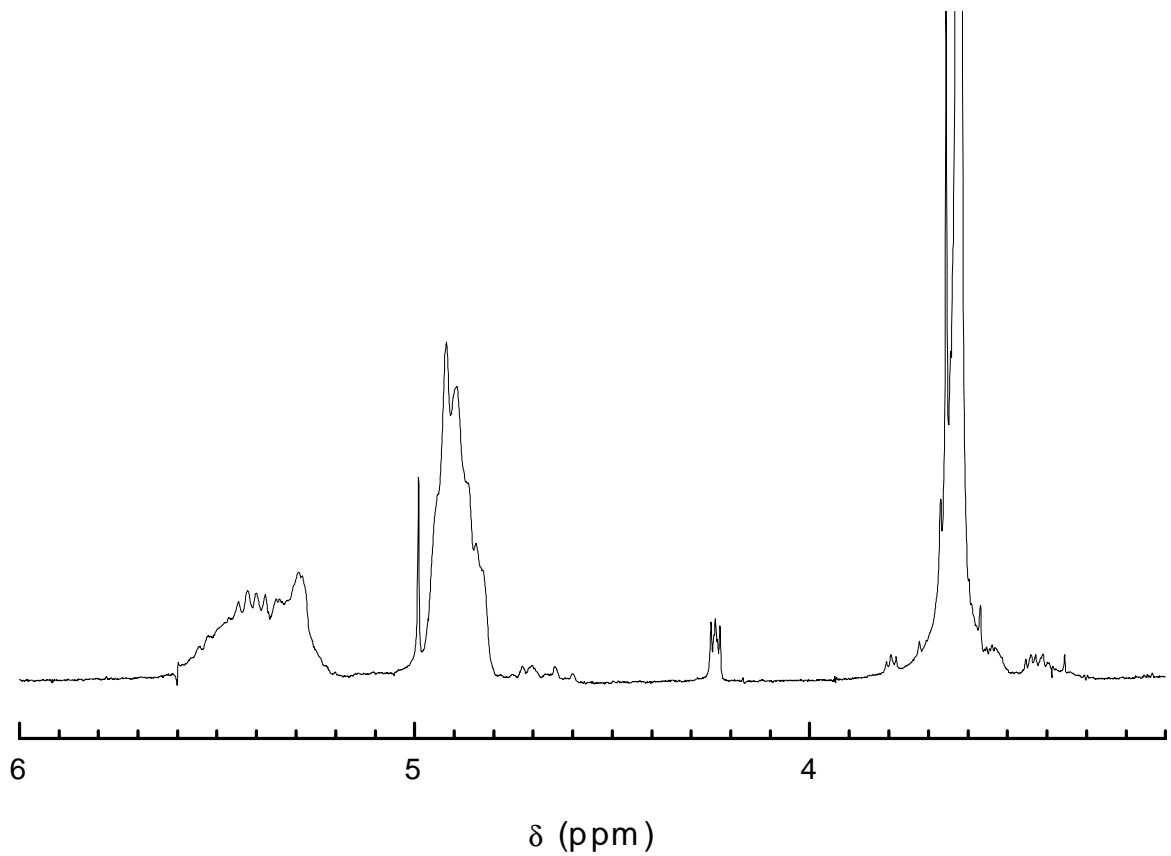


Abbildung 4-10: ¹H-NMR-Spektrum von PB37-PEO28-COOK.

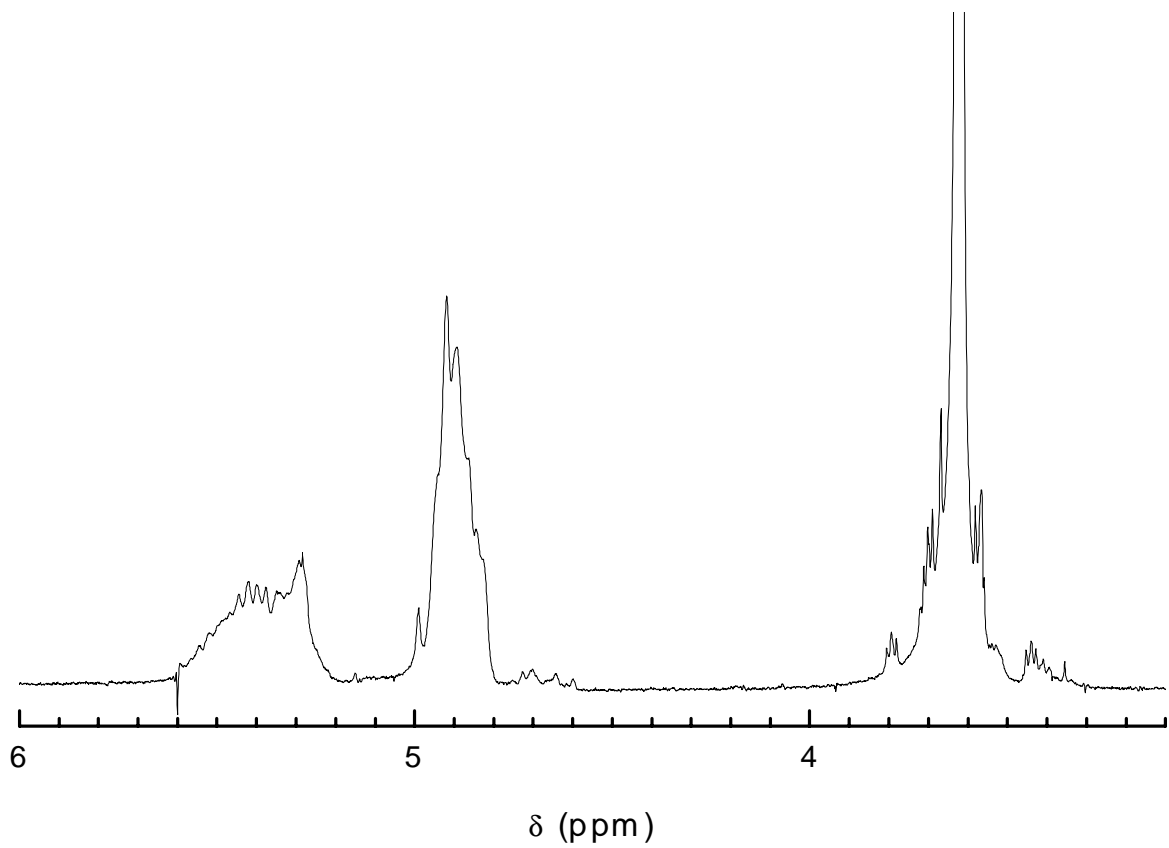


Abbildung 4-11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PB37-PEO51-H.

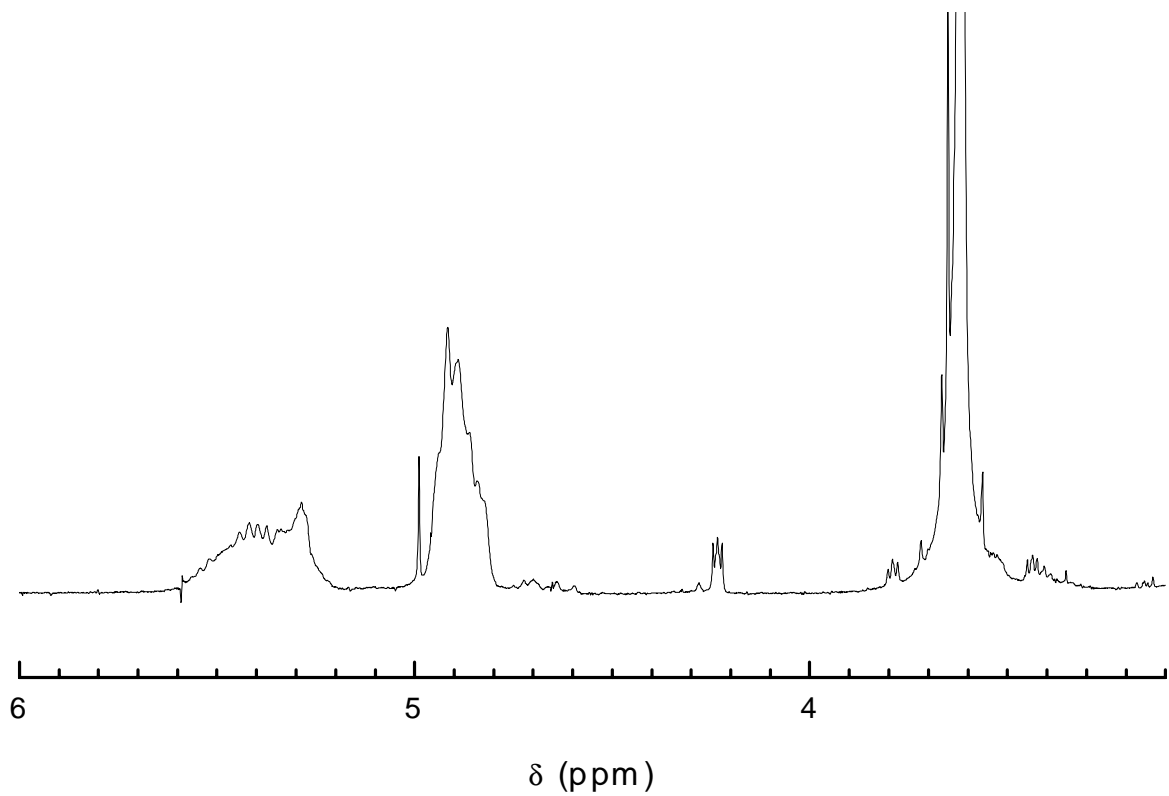


Abbildung 4-12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PB37-PEO51-COOK.

4.4 Supramolekulare Assoziat in selektiven Lösungsmitteln

4.4.1 Einleitung

Nach der Charakterisierung der PB-PEO-Diblockcopolymeren als Einzelmoleküle folgt nun die Untersuchung der Assoziation der Amphiphile in selektiven Lösungsmitteln für den PEO-Block. Dabei kommen Wasser und Methanol zum Einsatz. Zunächst werden die Ergebnisse der Lichtstreuung vorgestellt und daran anschließend die Resultate der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie diskutiert.

4.4.2 Lichtstreuung am Diblockcopolymer PB37-PEO51-H in Methanol

Zunächst wurden die Lösungen der PB-PEO-Diblockcopolymeren mit dynamischer Lichtstreuung untersucht. Bei einer frisch angesetzten Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol mit $c = 1.60 \text{ g/l}$ ¹ wurde zunächst ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 42 \text{ nm}$ ermittelt. Nach einem Tag betrug der Radius $R_h = 49 \text{ nm}$. Offensichtlich fand in der Lösung eine Umstrukturierung der Assoziate statt, die zu einer Radiuszunahme führte. Durch die zusätzliche Behandlung der Lösung mit Ultraschall konnte dieser Vorgang beschleunigt und der Radius nach einer Stunde auf $R_h = 65 \text{ nm}$ erhöht werden. Nach einer Woche betrug der gemessene Radius $R_h = 95 \text{ nm}$, um dann nach zwei Wochen einen Endwert von $R_h = 101 \text{ nm}$ zu erreichen (Tabelle 4-3, Abbildung 4-13). Dieser Radius erwies sich auch nach einer weiteren Woche als konstant.

Tabelle 4-3: Zunahme des hydrodynamischen Radius R_h mit der Zeit für eine Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.60 \text{ g/l}$).

Alter der Lösung	R_h (nm)	μ_2^a
nach Präparation	42	0.045
nach 1 Tag	49	0.023
Zusätzlich 1h Ultraschall	65	0.025
nach 1 Woche	95	0.030
nach 2 Wochen	101	0.030

a: Koeffizient μ_2 (bei 30°) aus Kumulantenfit (2.16) zur Beurteilung der Radiendispersität.

¹ Zu Filtrationsverlusten siehe 6.1.1 im experimentellen Teil.

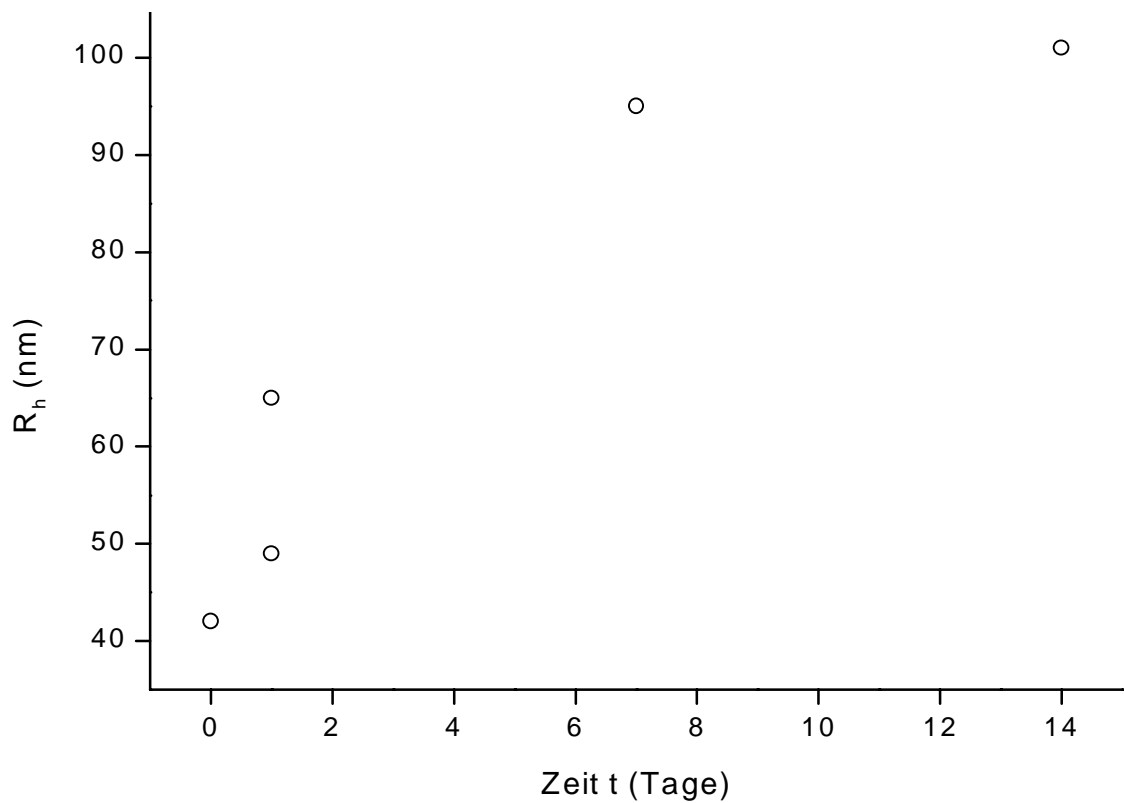


Abbildung 4-13: Zunahme des hydrodynamischen Radius R_h mit der Zeit für eine Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.60$ g/l).

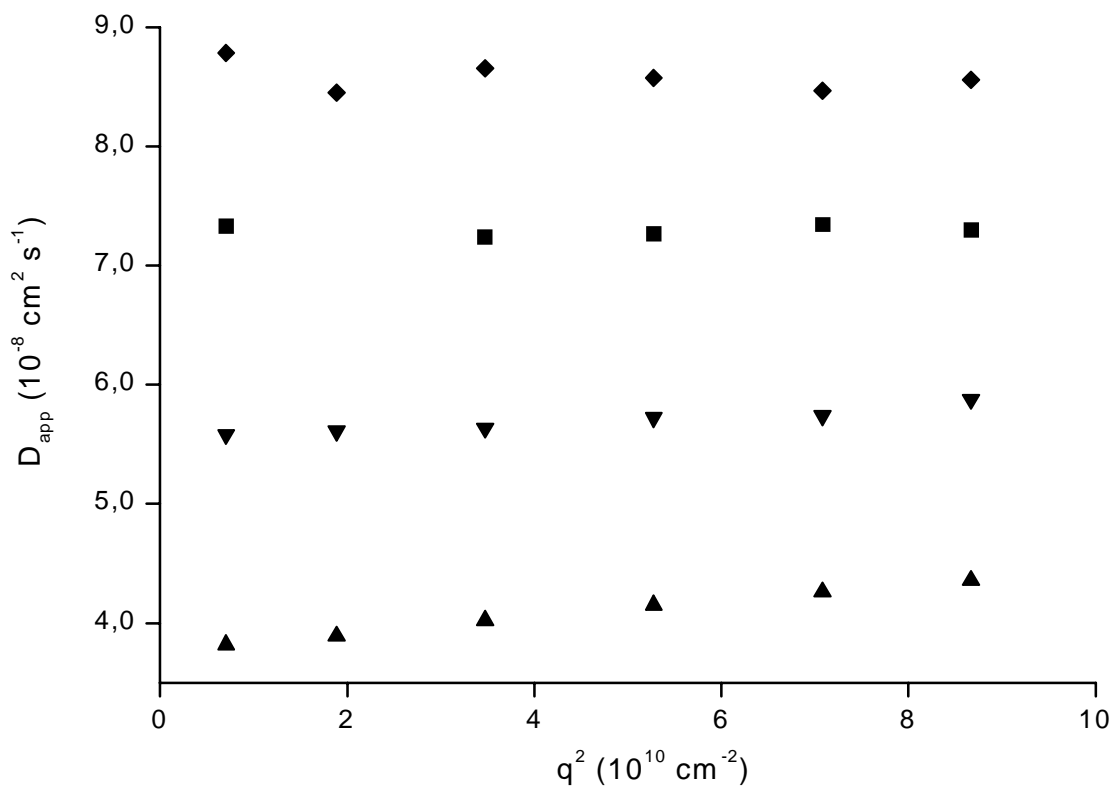


Abbildung 4-14: Zunahme des hydrodynamischen Radius $R_h \propto 1/D_{app}$ mit der Zeit (◆: nach Präparation der Lösung; ■: nach einem Tag; ▼: nach zusätzlich einer Stunde Ultraschall; ▲: nach einer Woche) für PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.60$ g/l).

Zur Beurteilung der Radiendispersität der Assoziate in Lösung können die Koeffizienten μ_2 aus dem Kumulantenfit (2.16) der Meßwerte herangezogen werden. Die bei einem Streuwinkel von 30° ermittelten Werte deuten mit $\mu_2 = 0.023-0.030$ auf eine geringe Polydispersität hin. Direkt nach der Probenpräparation liegt der Wert mit $\mu_2 = 0.045$ deutlich höher.

Die in Abbildung 4-14 gezeigten dynamischen Streukurven zeigen eine sich mit zunehmender Größe der Teilchen verstärkende lineare Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{app} . Eine Krümmung der Kurven tritt nicht auf, wie in Abbildung 4-15 am Beispiel der Lösung nach zwei Wochen zu sehen ist.

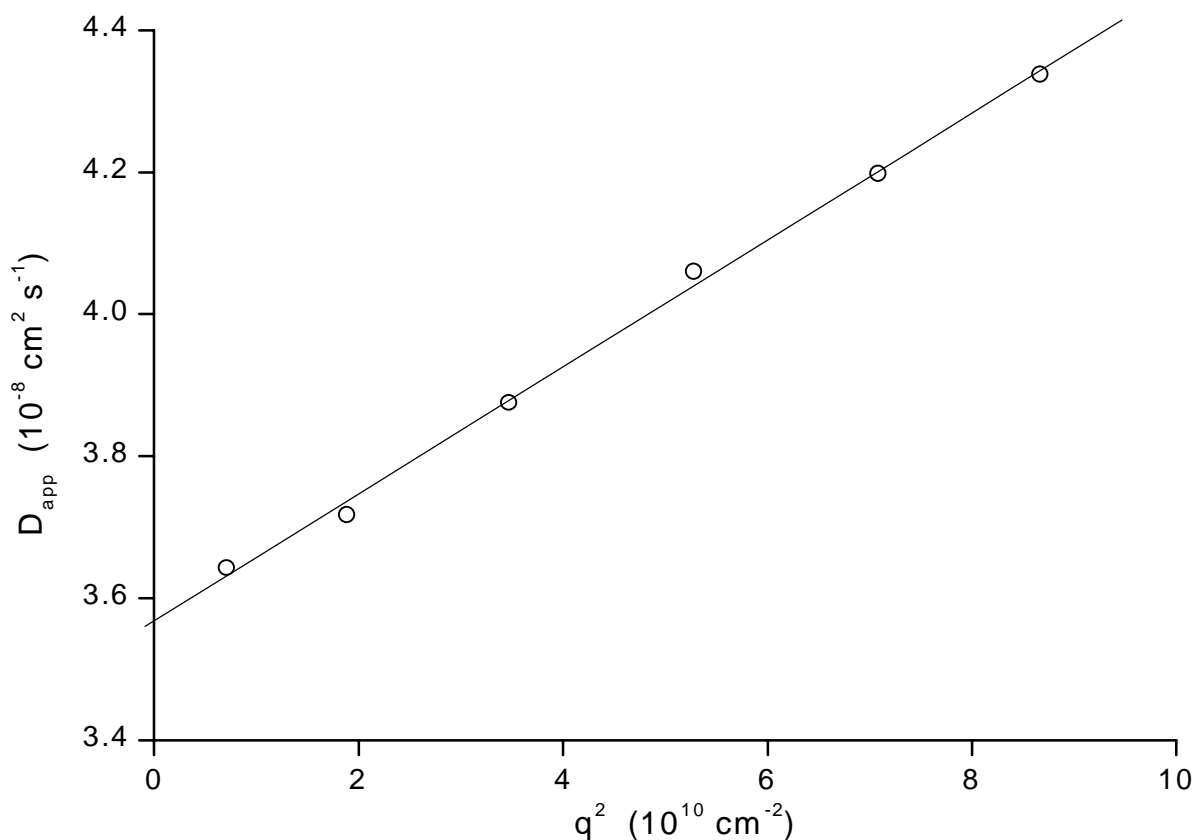


Abbildung 4-15: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{app} vom Streuvektor q^2 für PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.60 \text{ g/l}$) nach zwei Wochen.

Der ermittelte Endradius der Assoziate des amphiphilen Diblockcopolymers PB37-PEO51-H in Methanol von $R_h = 101 \text{ nm}$ ist mit der Bildung einfacher sphärischer Mizellen nicht zu erklären. Allerdings deutet die Linearität der dynamischen Streukurven und die kleinen Werte für μ_2 zunächst auch nicht auf intermizellare Assoziate hin.

Zur genaueren Strukturuntersuchung der Assoziate von PB37-PEO51-H in Methanol wurden daher statische Lichtstreuungsmessungen durchgeführt (Abbildung 4-16), um über den Vergleich der hydrodynamischen Radien und der Trägheitsradien über das ρ -Verhältnis die möglichen Assoziat-Geometrien einzuschränken.

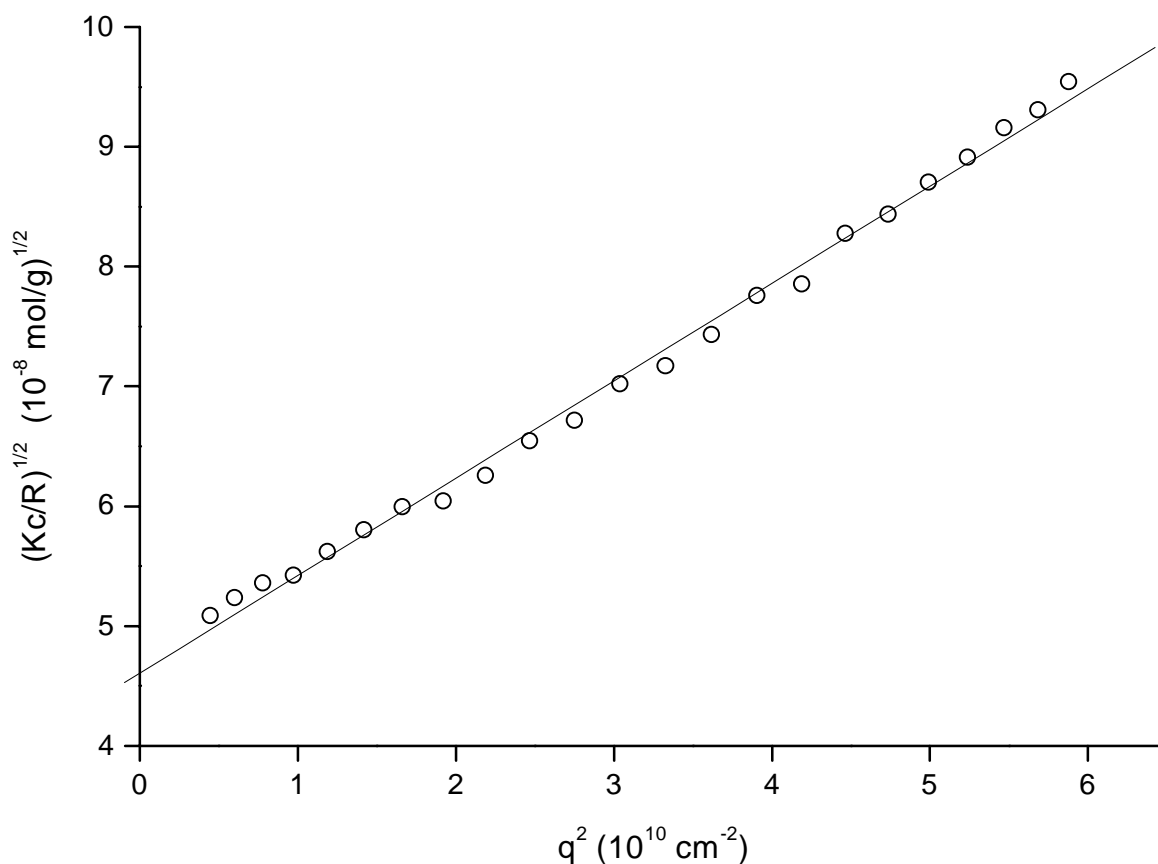


Abbildung 4-16: Berry-Plot von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.60 \text{ g/l}$) nach zwei Wochen.

Die Meßwerte der statischen Lichtstreuung an PB37-PEO51-H in Methanol sind im Zimm-Plot nach oben gekrümmt. Dieses Verhalten ist analog zum Diblockcopolymer MA-PDMS49-PEO56-Bz (Abbildung 3-26). Eine Auftragung nach Berry wie in Abbildung 4-16 läßt sich linearisieren. Allerdings zeigt sich auch hier noch eine leichte Aufwärtskrümmung. In der Auftragung nach Guinier (Abbildung 4-18) wird die Krümmung der Meßwerte in eine leichte Abwärtskrümmung überkompensiert. Zur Ermittlung des Trägheitsradius R_g und der Molmasse M_w wird daher der Mittelwert der Linearisierungen nach Berry und Guinier gebildet.

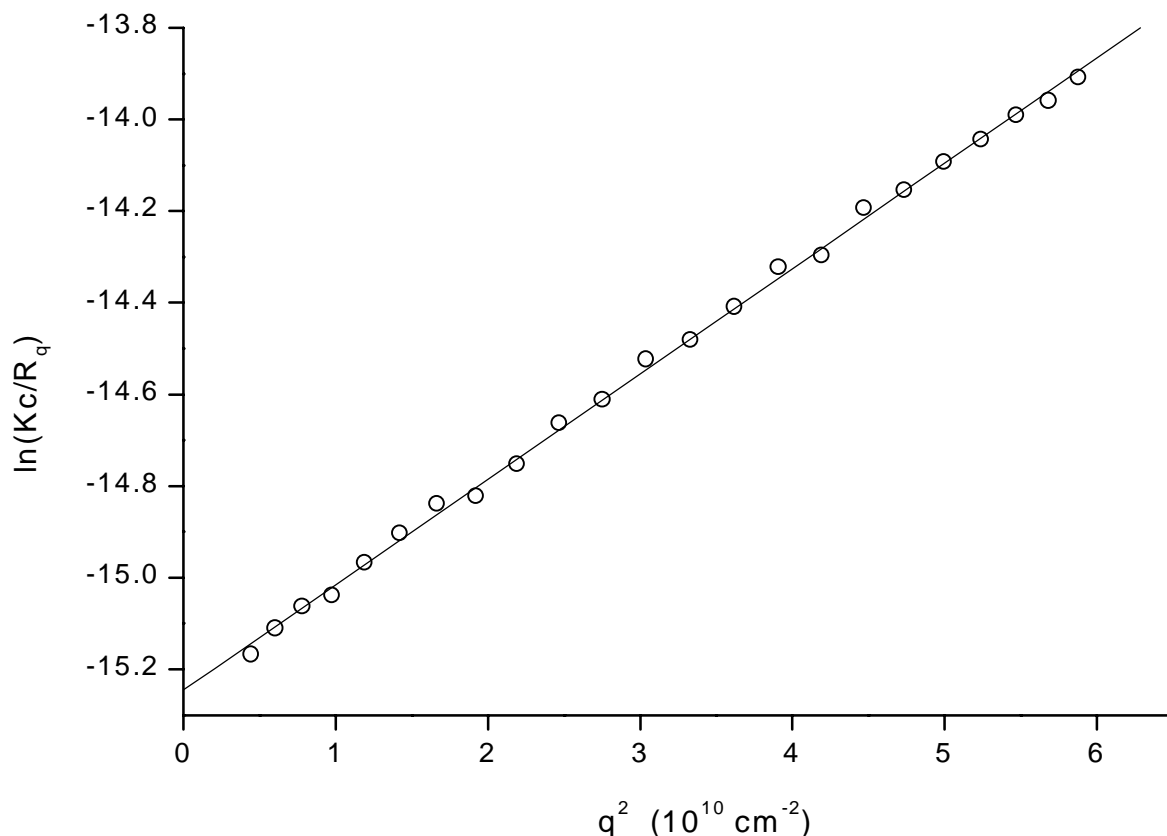


Abbildung 4-17: Guinier-Plot von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.60 \text{ g/l}$) nach zwei Wochen.

Als Trägheitsradius ergibt nach (3.3) bzw. (3.5) ein mittlerer Wert von $R_g = (103 + 83.0) \text{ nm} = 93.0 \text{ nm}$ und damit ein ρ -Verhältnis von $\rho = R_g/R_h = 0.921$. Mit dem experimentell bestimmten Brechungsindexinkrement für PB37-PEO51-H in Methanol von $(dn/dc) = 0.1710 \text{ ml/g}$ berechnet sich aus den Achsenabschnitten eine Molmasse der Assoziat von $M_w = (4.71 + 4.18) 10^6 \text{ g/mol} = 4.45 10^6 \text{ g/mol}$. Bei einer Molmasse von 4260 g/mol einer PB37-PEO51-H-Polymerkette entspricht das $N_{ass} = 1040$ Ketten pro Assoziat.

Die Ergebnisse der dynamischen und statischen Lichtstreuungsmessungen deuten darauf hin, daß sich in der Lösung des Diblockcopolymers PB37-PEO51-H in Methanol nach zwei Wochen Assoziat mit einem hydrodynamischen Radius von $R_h = 101 \text{ nm}$ und einem Trägheitsradius von $R_g = 93 \text{ nm}$ bilden. Aufgrund dieser Radien und dem ρ -Verhältnis von $\rho = 0.921$ können einfache sphärische Mizellen ($\rho = 0.775$) ausgeschlossen werden. Vielmehr könnte es sich um vesikuläre Assoziat des PB-PEO-Diblockcopolymers in Methanol handeln, welche sich in der oben besprochenen Zeit ausbilden (Tabelle 4-3).

Im folgenden soll neben der Wachstumskinetik die Konzentrationsabhängigkeit der Assoziatstrukturen von PB37-PEO51-H in Methanol untersucht werden. Dazu wird zunächst eine Stammlösung mit $c = 2.01 \text{ g/l}^{-1}$ angesetzt und mit dynamischer (Abbildung 4-18) und statischer (Abbildung 4-19) Lichtstreuung untersucht.

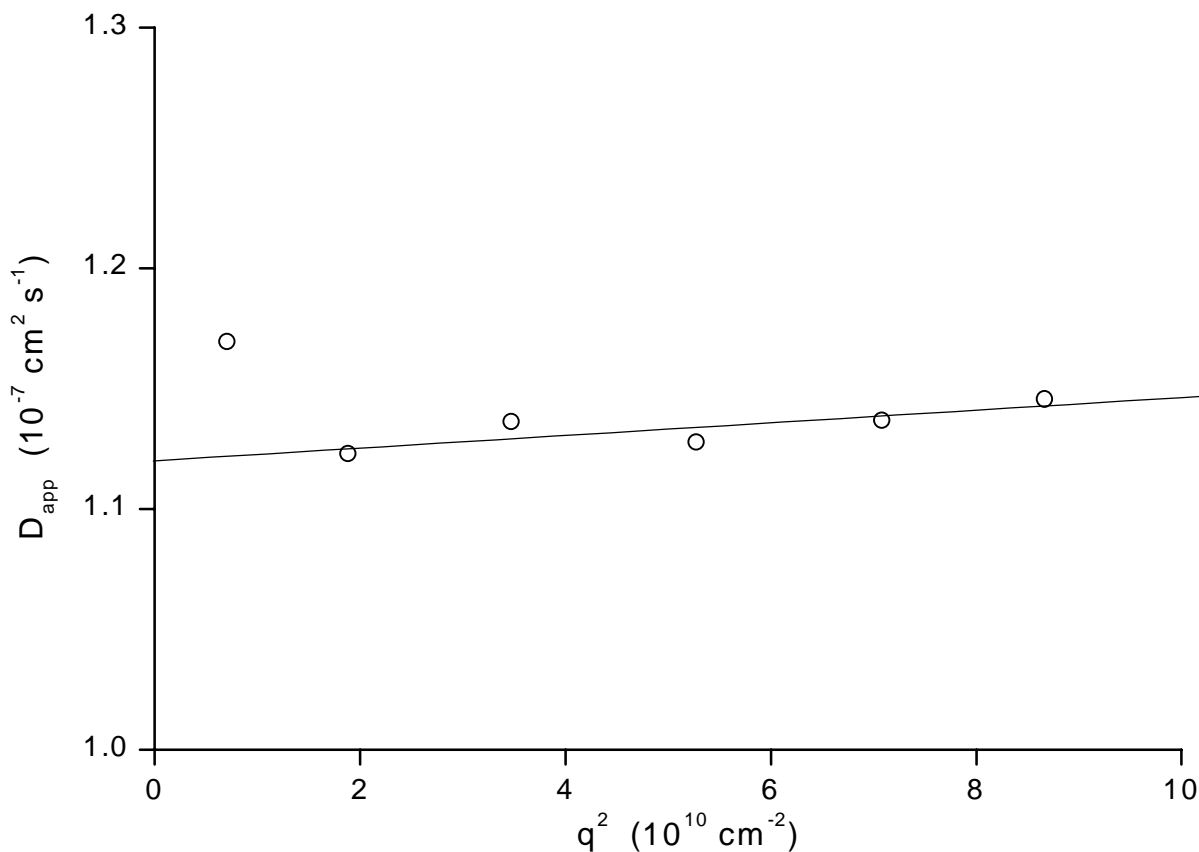


Abbildung 4-18: Dynamische Lichtstreuung an einer Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol bei $c = 2.01 \text{ g/l}$.

Aus der dynamischen Lichtstreuung ergibt sich unter Vernachlässigung des kleinsten Winkels ein extrapoliertes hydrodynamisches Radius von $R_h = 30.7 \text{ nm}$ bei einer kleinen Radiendispersität ausgedrückt in $\mu_2 = 0.05$. Der Trägheitsradius ermittelt sich aus der statischen Messung zu $R_g = 31.8 \text{ nm}$. Das ρ -Verhältnis liegt damit bei $\rho = 1.04$. Die mittlere Molmasse ergibt sich zu $M_w = 3.03 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$, was einer Assoziationszahl von $N_{\text{ass}} = 71$ entspricht.

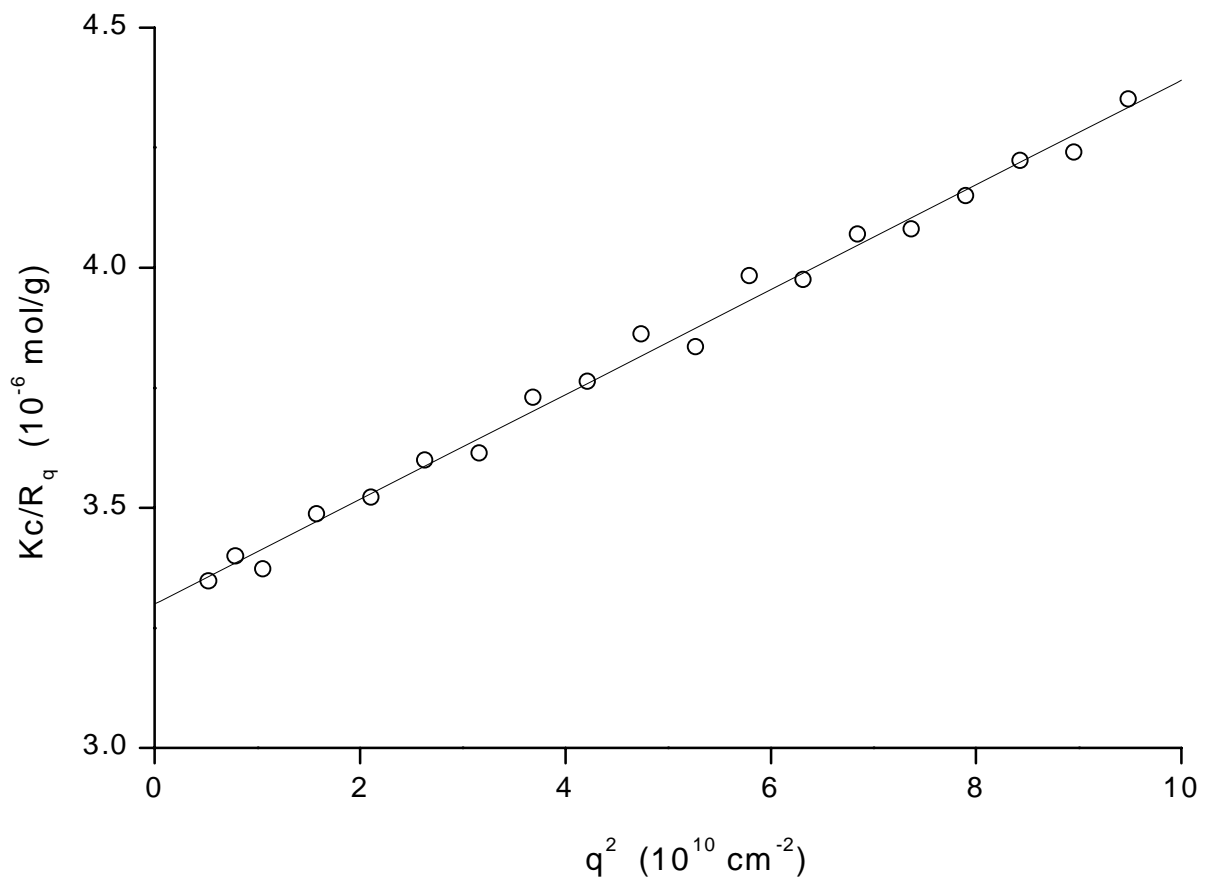


Abbildung 4-19: Statische Lichtstreuung an einer Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol bei $c = 2.01$ g/l (Zimm-Plot).

Aus dieser Lösung werden durch Zusatz von Methanol zwei Lichtstreueküvetten mit den niedrigeren Konzentrationen $c = 0.4925$ g/l und $c = 0.0993$ g/l hergestellt und mit statischer Lichtstreuung direkt nach dem Verdünnen (ausgefüllte Symbole) und jeweils 40 min später (offene Symbole) untersucht (Abbildung 4-20).

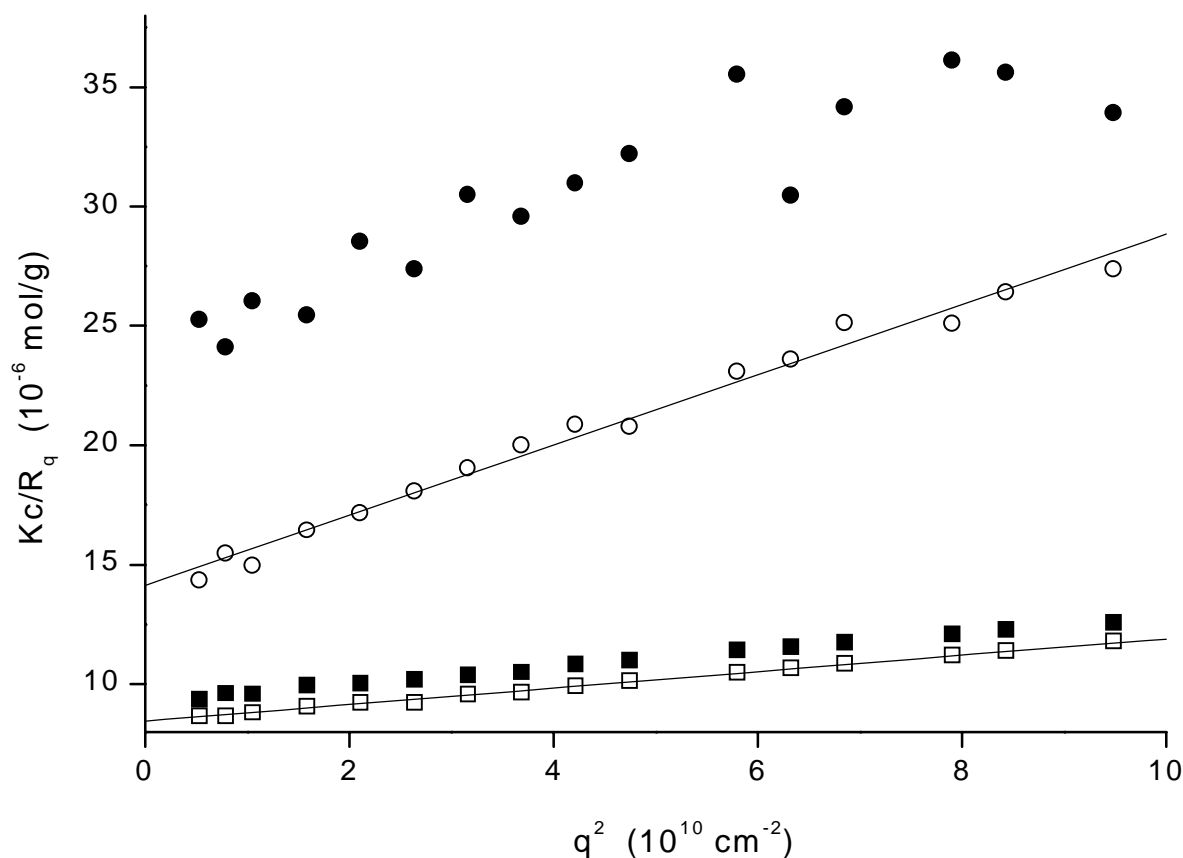


Abbildung 4-20: Statische Lichtstreuung an PB37-PEO51-H in Methanol bei $c = 0.4925$ g/l (■, □) und $c = 0.0993$ g/l (●, ○) im Zimm-Plot. Messung direkt nach Verdünnung (ausgefüllte Symbole) und Messung 40 min nach Verdünnung (offene Symbole).

Die Verdünnung der Lösungen bewirkt zunächst eine Zunahme der Werte für Kc/R_q gegenüber der Ursprungslösung. Das ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der Molmasse M_w der Assoziate. Mit der Zeit werden die Werte für Kc/R_q der Assoziate kleiner. Für die nach 40 min aufgenommenen Werte ergibt die Linearisierung nach Zimm einen Trägheitsradius von $R_g = 34.9$ nm und eine Molmasse von $M_w = 118000$ g/mol bei $c = 0.4925$ g/l (□) bzw. $R_g = 55.9$ nm und $M_w = 70\,800$ g/mol bei $c = 0.0993$ g/l (○).

Beide Lösungen zeigen in den dynamischen Messungen eine gegenüber der Ursprungslösung drastisch verringerte Streuintensität. Für die Lösung mit $c = 0.4925$ g/l ergibt sich ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 27.4$ nm ($\rho = 1.274$). Bei der Lösung mit $c = 0.0993$ g/l ist eine Auswertung der dynamischen Messung aufgrund der geringen Streuintensität nicht möglich.

Um weitere Aussagen über die Wachstumskinetik der Assoziate des Diblockcopolymers PB37-PEO51-H in Methanol machen zu können, werden die Lösungen nach 5 Tagen erneut mit dynamischer und statischer Lichtstreuung untersucht. In Abbildung 4-21 sind dazu die Autokorrelationsfunktionen der dynamischen Lichtstreuung an den Lösungen bei $c = 2.01$ g/l (1), 0.4925 g/l (2), 0.1300 g/l (3) und 0.0993 g/l (4) dargestellt.

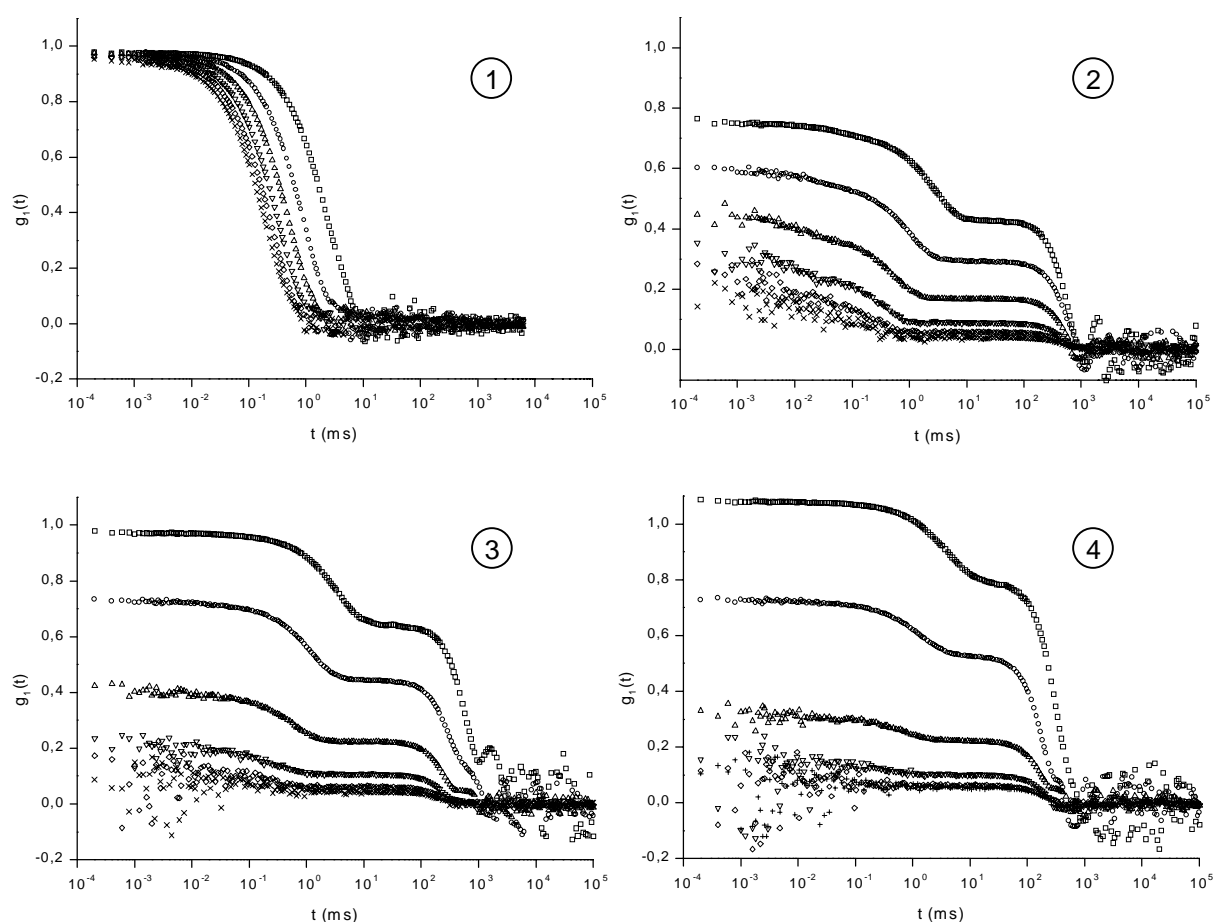


Abbildung 4-21: Dynamische Lichtstreuung an PB37-PEO51-H in Methanol: Autokorrelationsfunktionen der Lösungen nach 5 Tagen bei den Konzentrationen $c = 2.01$ g/l (①), 0.4925 g/l (②), 0.1300 g/l (③) und 0.0993 g/l (④). Streuwinkel: 30° (□), 50° (○), 70° (Δ), 90° (∇), 110° (•) und 130° (x).

Die Streuintensität der höchst konzentrierten Lösung (①) liegt wesentlich höher, als die der verdünnten Lösungen, so daß für die Lösung ① eine Korrelationszeit von 20 s ausreichend ist, für die Lösungen ② bis ④ allerdings 5 min korreliert werden muß. Trotz dieser langen Korrelationszeit verrauschen die Autokorrelationsfunktionen bei größeren Streuwinkeln (90° (∇), 110° (•) und 130° (x)). Außerdem unterliegt die Zählrate der verdünnten Lösungen starken Schwankungen.

Die Auswertung der Korrelationskurven der konzentrierten Lösung ① erfolgt mit einer biexponentiellen Fitfunktion nach (4.1) und (4.2).

$$f(t) = a + b \cdot \exp(-t/c) + d \cdot \exp(-t/e) \quad (4.1)$$

$$D_{app} = \frac{\frac{b}{cq^2} + \frac{d}{eq^2}}{b+d} \quad (4.2)$$

Zu Veranschaulichung ist die Autokorrelationsfunktion für die Lösung mit $c = 2.01 \text{ g/l}$ (①) bei 30° mit der zugehörigen Fitfunktion in Abbildung 4-22 dargestellt.

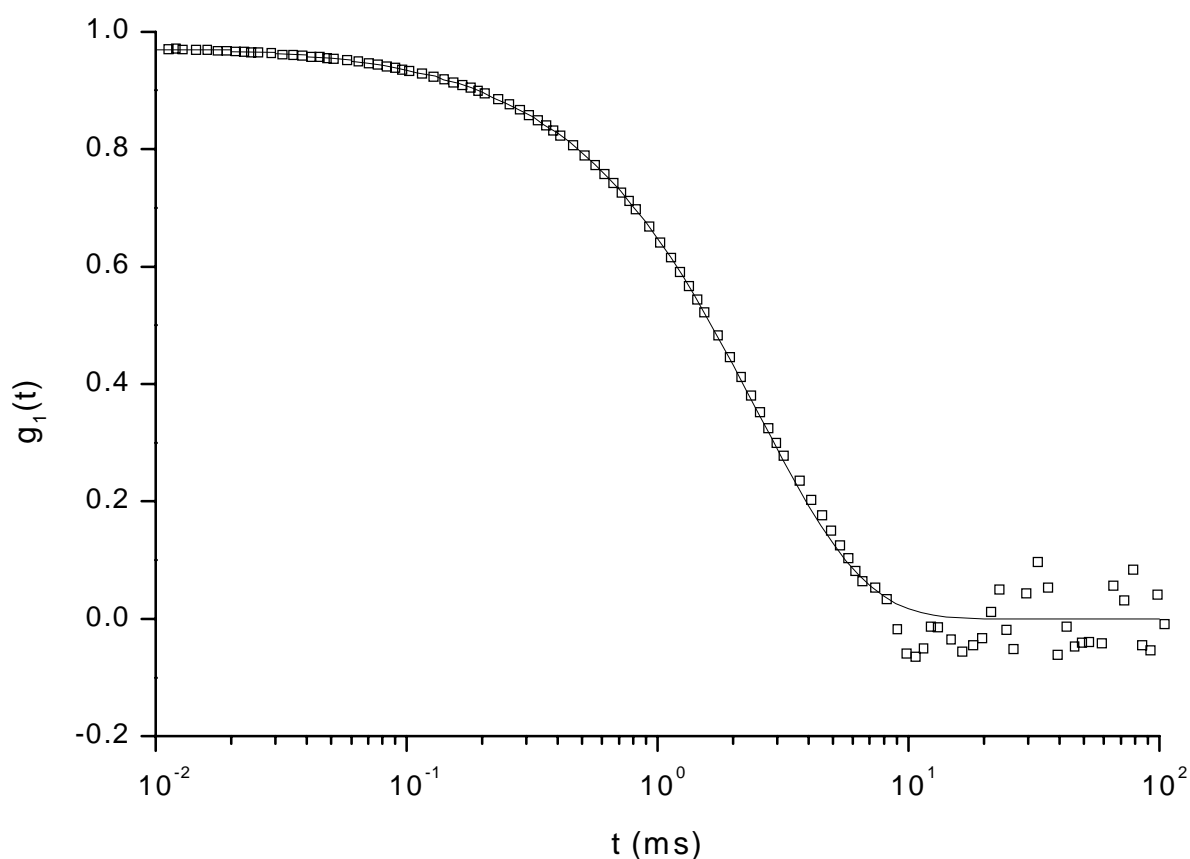


Abbildung 4-22: Autokorrelationsfunktion von ① bei 30° mit zugehöriger Fitfunktion (–).

Die Auswertung der Autokorrelationsfunktionen von ① (Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22) für alle Winkel ergibt nach dem Standardverfahren einen hydrodynamischen Radius von $R_h = 61.2 \text{ nm}$ (Abbildung 4-23). Die Radiendispersität ausgedrückt im Parameter μ_2 ergibt sich zu $\mu_2 = 0.06$.

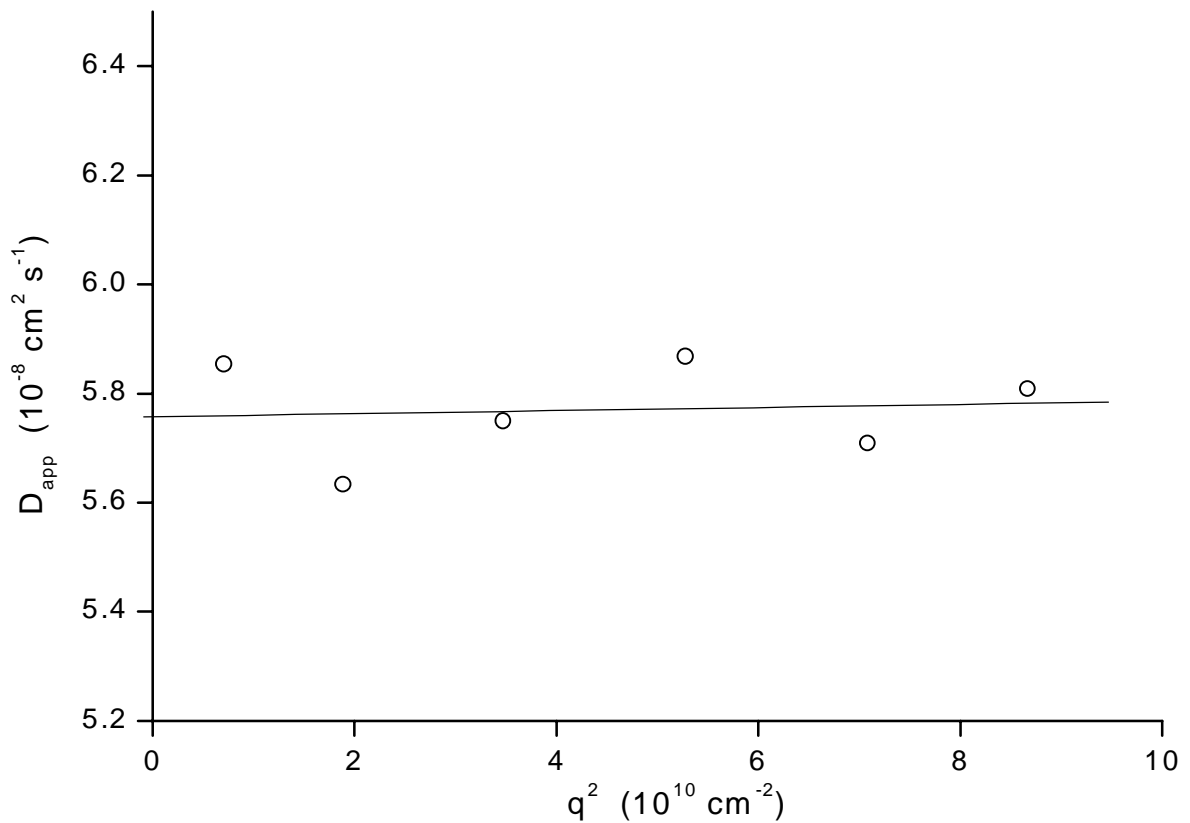


Abbildung 4-23: Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an der Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol bei $c = 2.01 \text{ g/l}$ (①).

Bei der verdünnten Lösung mit $c = 0.4925 \text{ g/l}$ (②) zeigt die Autokorrelationsfunktion im Gegensatz zu ① mehrere Abfälle (Abbildung 4-24).

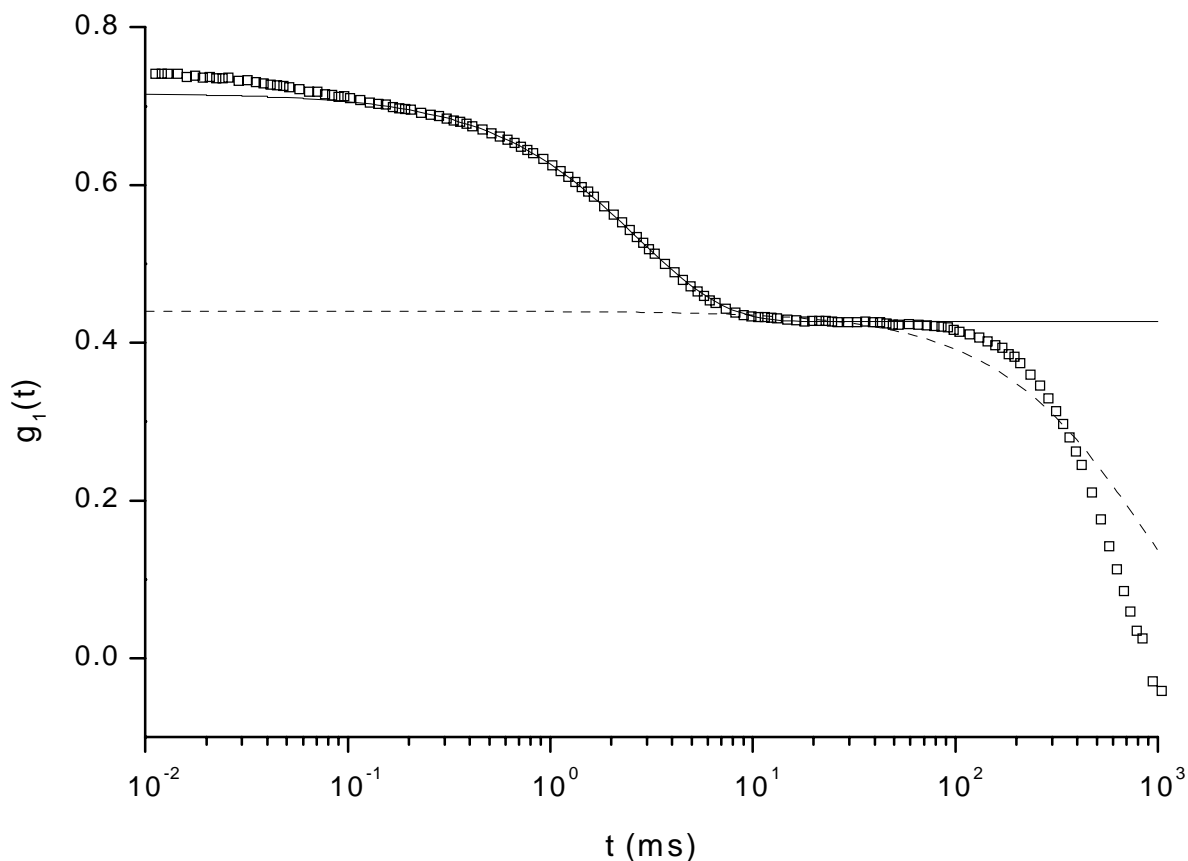


Abbildung 4-24: Autokorrelationsfunktion von ② bei 30° mit zugehöriger Fitfunktion für schnellen Prozeß (–) und langsamen Prozeß (--).

Diese drei unterschiedlich schnellen Prozesse, können durch Zerlegen der Autokorrelationsfunktion getrennt ausgewertet werden. Die so erhaltenen Fitfunktionen sind für einen schnellen Prozeß (–) und den langsamen Prozeß (--) eingezeichnet. Für den schnellen Prozeß (–) ergibt sich aus der Fitfunktion ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 10.9$ nm. Bei sehr kleinen Zeiten wird dieser Prozeß nochmals von einem schnelleren Prozeß überlagert, der auf die nicht mizellisierten PB-PEO-Diblockcopolymerketten zurückzuführen ist. Die Lösungen ③ und ④ zeigen ein analoges Verhalten.

Der langsame Prozeß (--) läßt sich nicht mit einem exponentiellen Abfall anfitzen. Es handelt sich hierbei um sehr große Teilchen im Mikrometerbereich, die sich nicht lange genug im Streuvolumen aufhalten (kein random walk) und deshalb einem anderen Geschwindigkeitsgesetz ($\sim \exp(\tau \cdot t^2)$) folgen. Die verdünnten Lösungen werden nicht mit statischer Lichtstreuung untersucht, da aufgrund der unterschiedlich großen Teilchen in Lösung keine interpretierbaren Ergebnisse zu erwarten sind.

Die statische Lichtstreuung an der konzentrierten Lösung ① ergibt einen Trägheitsradius von $R_g = 55.1$ nm ($\rho = 0.900$) und eine Molmasse von $M_w = 1.27 \cdot 10^6$ g/mol bei $N_{ass} = 298$ (Abbildung 4-25).

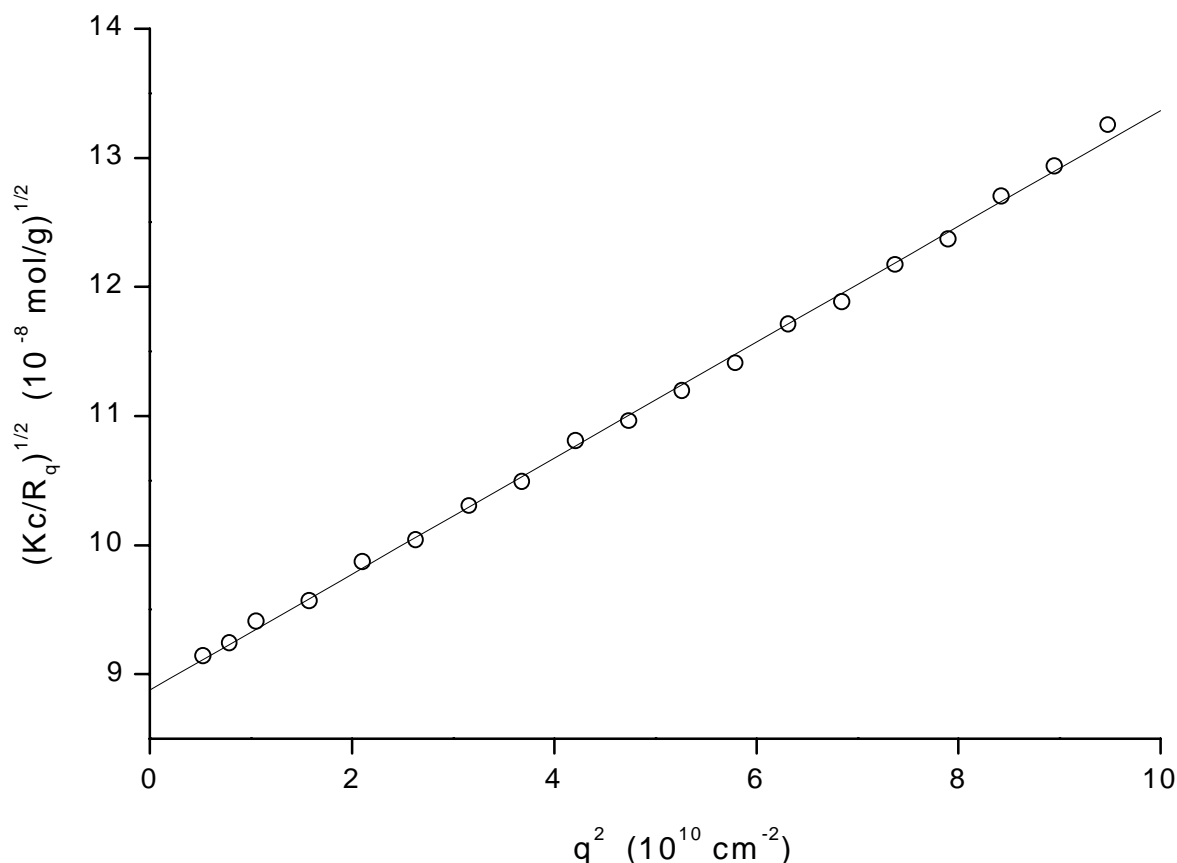


Abbildung 4-25: Berry-Plot der Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol nach 5 Tagen mit $c = 2.01$ g/l (①).

Die Lichtstreuung an den Lösungen des PB-PEO-Diblockcopolymer PB37-PEO51-H in Methanol zeigt zusammengefaßt, daß sich zeit- und konzentrationsabhängig unterschiedliche Mizell- und Assoziatstrukturen ausbilden können. Direkt nach der Präparation zeigt eine Lösung der Konzentration $c = 2.01$ g/l Radien von $R_h = 30.7$ nm und $R_g = 31.8$ nm und Werte von $\rho = 1.04$, $M_w = 3.03 \cdot 10^5$ g/mol und $N_{ass} = 71$. Nach 5 Tagen vergrößern sich die Werte auf $R_h = 61.2$ nm, $R_g = 55.1$ nm, $\rho = 0.900$, $M_w = 1.27 \cdot 10^6$ g/mol und $N_{ass} = 298$.

Eine Lösung mit einer Konzentration von $c = 1.60$ g/l zeigt analoges Verhalten und erreicht nach 2 Wochen einen stabilen Zustand mit $R_h = 101$ nm, $R_g = 93$ nm, $\rho = 0.921$ und $M_w = 4.45 \cdot 10^6$ g/mol bei $N_{ass} = 1044$.

Zur Veranschaulichung dieses Wachstumsprozesses ist Abbildung 4-26 der Verlauf von R_g bzw. R_h zu M_w dargestellt.

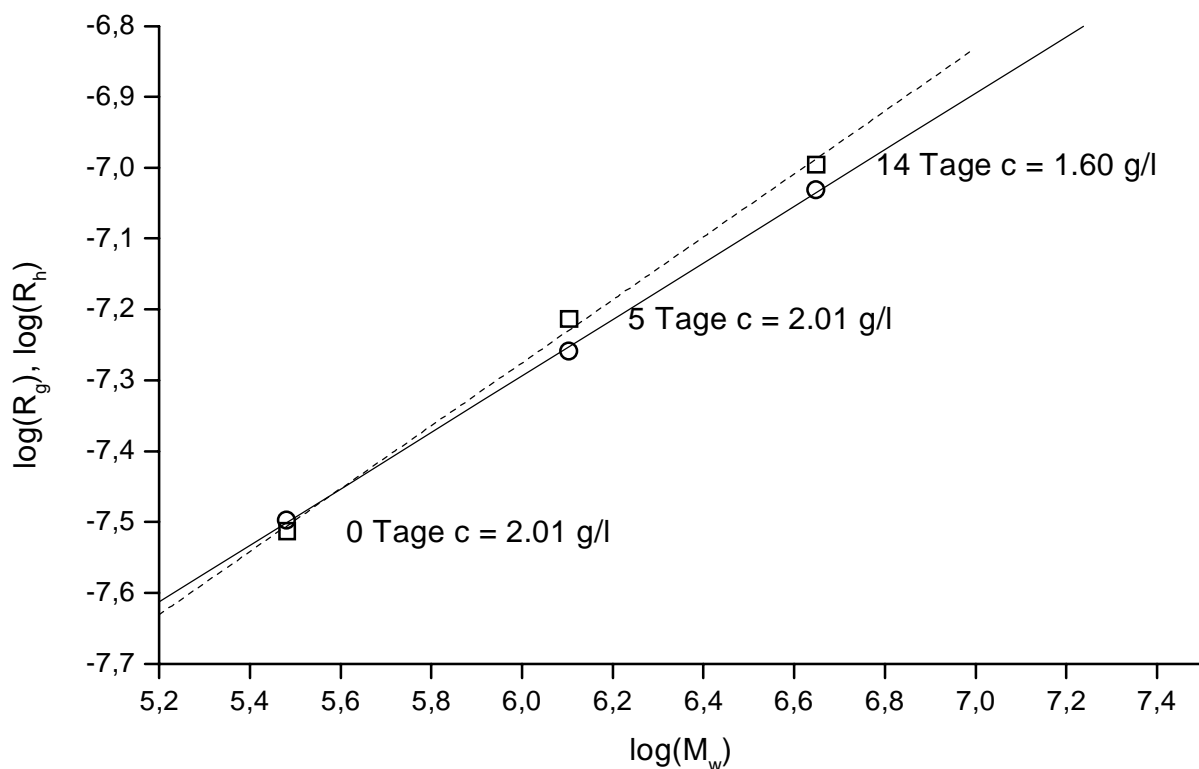


Abbildung 4-26: Abhängigkeit von $\log(R_g)$ (—) bzw. $\log(R_h)$ (---) von $\log(M_w)$ für PB37-PEO51-H in Methanol in der Wachstumsphase der Assoziate in Lösung.

Die Molmasse und der Trägheitsradius bzw. hydrodynamischer Radius nehmen mit der Zeit kontinuierlich zu. Aus der Steigung dieser Auftragung läßt sich nach

$$R_g \propto R_h \propto M^\nu \quad (4.3)$$

eine Aussage über die Form der Teilchen in Lösung machen, dabei wird selbstähnliches Wachstum vorausgesetzt, d.h. daß sich die Gestalt der Teilchen während des Wachstumsprozesses nicht ändern darf. Eine Kugel würde bei selbstähnlichem Wachstum ihren Radius vergrößern, bei einer Hohlkugel müßte die Schalendicke konstant bleiben, Zylinder dürften nur in der Länge wachsen bei konstanter Dicke und bei selbstähnlichen Ellipsoiden müßte das Achsenverhältnis a/b konstant bleiben. Unter diesen Voraussetzungen besitzen Kugeln einen Wert von $\nu = 1/3$, Ellipsoide $\nu = 1/3 - 1$, Hohlkugeln und Scheiben $\nu = 1/2$ und Zylinder $\nu = 1$.

Experimentell ergibt sich $\nu = 0.40 - 0.44$ aus der Extrapolation für R_g bzw. R_h . Dieser Wert kann von Ellipsoiden erreicht werden. Allerdings zeigen auch Mischungen verschiedener Teilchensorten z.B. Hohlkugeln (Vesikel) und kleine Kugeln (Mizellen) oder Zylinder und kleine Kugeln solche Werte für ν bzw. fraktale Dimensionen von $1/\nu = 2.5$ (siehe hierzu 4.4.3 und 4.5.7).

Das ρ -Verhältnis liegt während der gesamten Wachstumsphase der Assoziate, die sich in einer Zunahme der Radien und der Molmasse äußert, in der Nähe von 1. Zusammen mit der geringen Radiendispersität und den großen Assoziationszahlen ist das ein Hinweis auf definierte Assoziatstrukturen des PB-PEO-Diblockcopolymer in Methanol.

Bei Verdünnung nimmt die Streuintensität der Lösungen und die Molmasse der Assoziate zunächst ab und mit der Zeit (40 min) langsam wieder zu, ohne die ursprünglichen Werte bei hoher Konzentration wieder zu erreichen. Nach 5 Tagen können mit der dynamischen Lichtstreuung mehrere unterschiedliche Assoziatstrukturen in den verdünnten Lösungen nachgewiesen werden. Neben freien PB-PEO-Diblockcopolymerketten treten Mizellen mit Radien von $R_h = 10.9$ nm auf. Außerdem treten große undefinierte Assoziate im μm -Bereich auf. Dasselbe Phänomen wird in zusätzlichen Experimenten auch bei Verdünnung der konzentrierten Lösung beobachtet, in der sich nach 5 Tagen stabile einheitliche Assoziatstrukturen ausbilden konnten.

Offensichtlich zerfallen die definierten Assoziatstrukturen mit der Verdünnung. Eine Ursache hierfür könnte das Unterschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) bzw. in diesem Fall das Unterschreiten der kritischen Assoziationskonzentration (cac) des Diblockcopolymer in Methanol sein. Die kritische Assoziationskonzentration ist abhängig von der Struktur der Assoziate.

Um genauere Informationen über die definierten Assoziatstrukturen in der konzentrierten Lösung nach zeitlicher Äquilibration zu erhalten, wird für diese Lösung eine Formfaktoranalyse der statischen Lichtstreuung vorgenommen.

4.4.3 Strukturvorschlag für PB37-PEO51-H in Methanol

Wie beim PDMS-PEO-Diblockcopolymer MA-PDMS49-PEO56-Bz (3.5.3) erfolgt nun eine Formfaktoranalyse der statischen Lichtstreuendaten von PB37-PEO51-H in Methanol. Die Diskussion wird anhand der Daten der zwei Wochen äquilibrierten Lösung mit der Konzentration von $c = 1.60$ g/l durchgeführt (Abbildung 4-17). Aus der statischen und

dynamischen Lichtstreuung ergibt sich für diese Lösung ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 101$ nm, ein Trägheitsradius von $R_g = 93.0$ nm ($\rho = 0.921$) bei einer Molmasse von $M_w = 4.45 \cdot 10^6$ g/mol. Aus der Assoziatmolmasse ergibt sich bei einer Molmasse von 4260 g/mol pro PB37-PEO51-H-Polymerkette eine Assoziationszahl von $N_{ass} = 1044$.

In Abbildung 4-27 sind die theoretischen Formfaktorfunktionen (Gleichung (3.7) -(3.10)) für Voll- und Hohlkugel, Scheibe, oblates und prolates Ellipsoid zusammen mit den experimentellen Daten der statischen Lichtstreuung an PB37-PEO51-H in Methanol eingezeichnet.

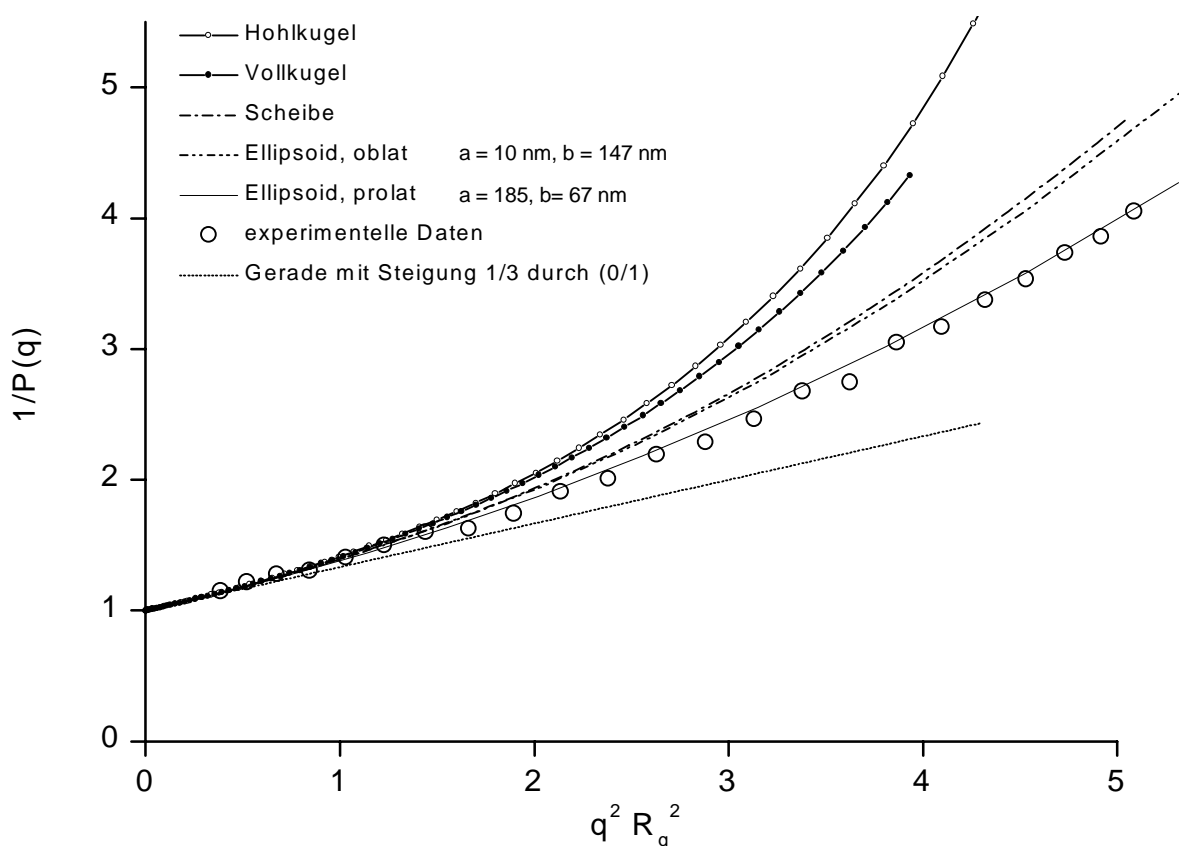


Abbildung 4-27: $1/P(q)$ -Funktionen für Hohl- und Vollkugel, Scheibe, oblates und prolates Ellipsoid im Vergleich mit den experimentellen Daten der statischen Lichtstreuung an PB37-PEO51-H in Methanol nach 2 Wochen mit $c = 1.6$ g/l.

Wie beim PDMS-PEO-Diblockcopolymer lassen sich die experimentellen Daten nur mit dem Modell eines prolates Ellipsoiden annähern. Bei der Anpassung werden die Halbachsen so gewählt, daß sich nach Gleichung (3.10) der experimentell bestimmte Trägheitsradius von $R_g = 93.0$ nm ergibt. Abbildung 4-28 zeigt ein Modell dieses optimal an die experimentellen Daten angepaßten Ellipsoiden mit den Halbachsen $a = 185$ nm und $b = 67$ nm.

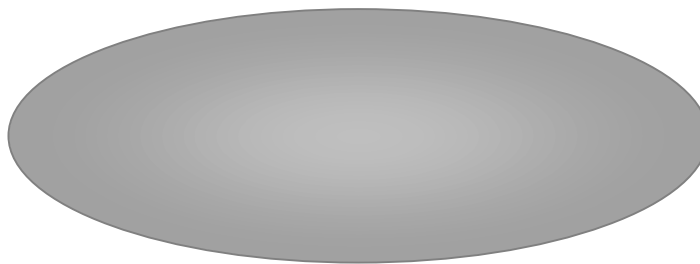


Abbildung 4-28: Modell eines prolaten Ellipsoiden mit den Halbachsen $a = 185 \text{ nm}$ und $b = 67 \text{ nm}$.

Wie beim PDMS-PEO-Diblockcopolymer gilt es auch hier das Volumen des Ellipsoidmodells mit den PB-PEO-Diblockcopolymerketten auszufüllen. Ein Aufbau des Ellipsoiden mit Einzelketten, die vom Mittelpunkt des Ellipsoiden entlang der Halbachsen zum Rand reichen, ist aber aufgrund der geringen Kettenlänge eines PB-PEO-Diblockcopolymer im Vergleich zur Dimension der Halbachse nicht möglich. Deshalb muß auch in diesem Fall an komplexere Strukturen oder eine Mischung unterschiedlicher Teilchenstrukturen gedacht werden. Der Formfaktor wäre dann zusammengesetzt aus den jeweiligen Formfaktoren der unterschiedlichen Teilchensorten.

Im Vergleich mit dem in Kapitel 3.5.2 (Tabelle 3-7) und Kapitel 3.5.3 analysierten PDMS-PEO-Diblockcopolymer in Wasser weist das hier in Methanol untersuchte PB-PEO-Diblockcopolymer eine um den Faktor 25 niedrigere Molmasse der Assoziate auf. Dieser drastische Unterschied im Assoziationsverhalten kann im Unterschied der Lösungsmittelqualität von Wasser für PDMS und Methanol für Polybutadien gesucht werden. Im Falle des PB-PEO-Diblockcopolymer ist Methanol kein streng selektives Lösungsmittel für den PEO-Block. Dieser Unterschied zeigt sich auch im Vergleich der kritischen Assoziationskonzentrationen (c_{ac}) der beiden Diblockcopolymerensysteme. Während mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung beim PDMS-PEO auch bei einer Konzentration von $c = 0.005 \text{ g/mol}$ keine merkliche Veränderung der Mizellstruktur festgestellt werden konnte, zeigen die methanolischen Lösungen von PB37-PEO51-H bei Verdünnung eine drastische Strukturänderung der Assoziate (vgl. 4.4.2).

Im folgenden werden zur Lichtstreuung analoge Lösungen mit Hilfe von AFM und TEM weiter untersucht. Dabei sind insbesondere die fixierten Assoziate interessant, da bei diesen Proben eine Strukturveränderung der Assoziate auf der Substratoberfläche unwahrscheinlich ist.

4.5 Fixierung der Supramolekularen Assoziante und Transfer der fixierten Strukturen in nicht selektive Lösungsmittel

4.5.1 Einleitung

Als Methode zur Fixierung der Diblockcopolymermizellen in Lösung bietet sich die durch γ -Strahlen induzierte radikalische Polymerisation an. Neben den erreichbaren hohen Vernetzungsgraden hat diese Methode die Vorteile, bei Raumtemperatur und ohne externen Zusatz chemischer Initiatoren abzulaufen. Ein Nachteil ist allerdings die lange Bestrahlungszeit von drei Wochen.

Zur Vernetzung durch γ -Strahlen wurden je 15 ml der Lösungen der PB-PEO-Diblockcopolymer, die zuvor für 30 min im Ultraschallbad behandelt wurden, für drei Wochen einer ^{60}Co -Quelle ausgesetzt. Die Strahlendosis lag bei etwa 200 kGy (20 MRad). Die Lösungsmittel, Konzentrationen und Umsätze der Polymerisationen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

4.5.2 Umsatzbestimmung über GPC-Eichung

Der Umsatz der vernetzenden radikalischen Polymerisation der PB-PEO-Diblockcopolymer wurde mit Hilfe einer GPC-Eichung bestimmt (Abbildung 4-29, Abbildung 4-30). Dabei wurde für jedes Diblockcopolymer die Konzentrationsabhängigkeit der Peakfläche ermittelt.

Über die Eichbeziehung ergibt sich aus der Peakfläche des unvernetzten Anteils der Lösung der Diblockcopolymer nach γ -Bestrahlung die Restkonzentration an unvernetztem Diblockcopolymer. Ein Vergleich mit der ursprünglichen Konzentration der Diblockcopolymer vor der Vernetzung ergibt den Verlust an Diblockcopolymer durch die Polymerisationsreaktion und damit als Differenz zu 100 % den Umsatz (Tabelle 4-4).

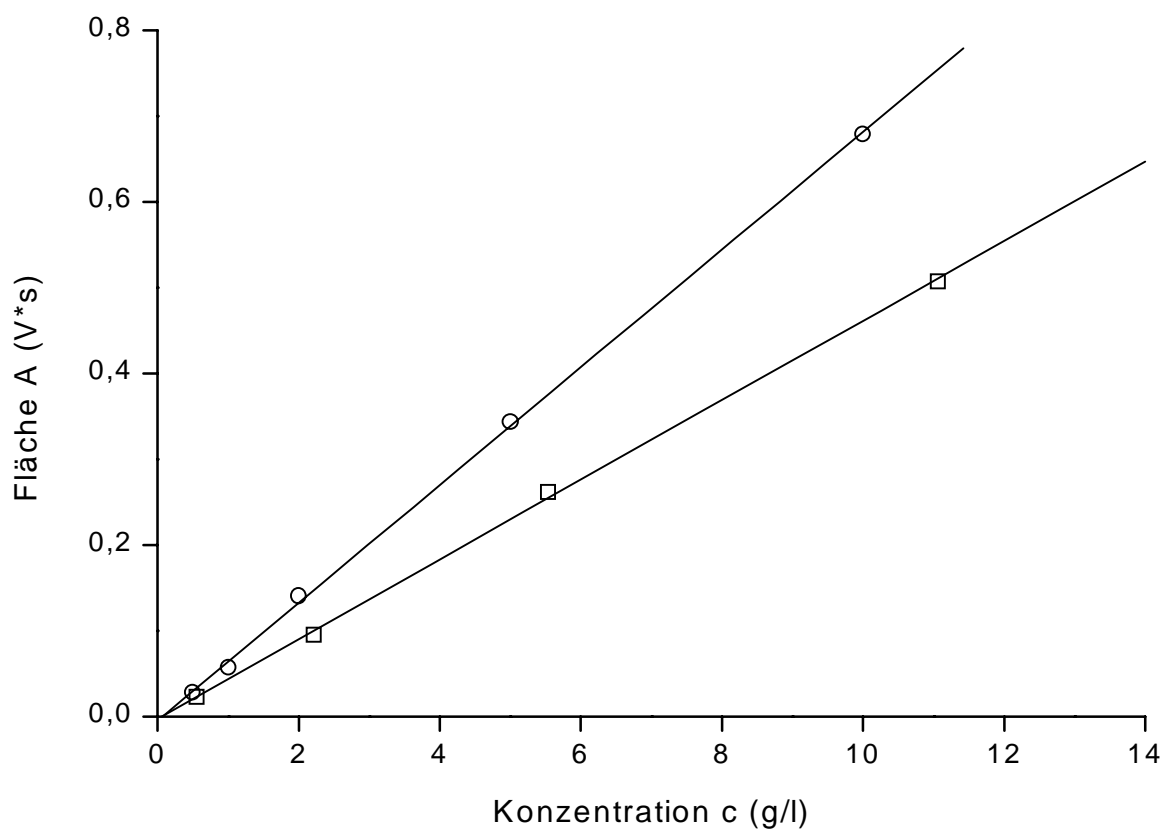


Abbildung 4-29: Abhängigkeit der Peakfläche A des GPC-RI-Signals von der Konzentration c von PB37-PEO51-H (○) bzw. PB37-PEO51-COOK (□) in THF.

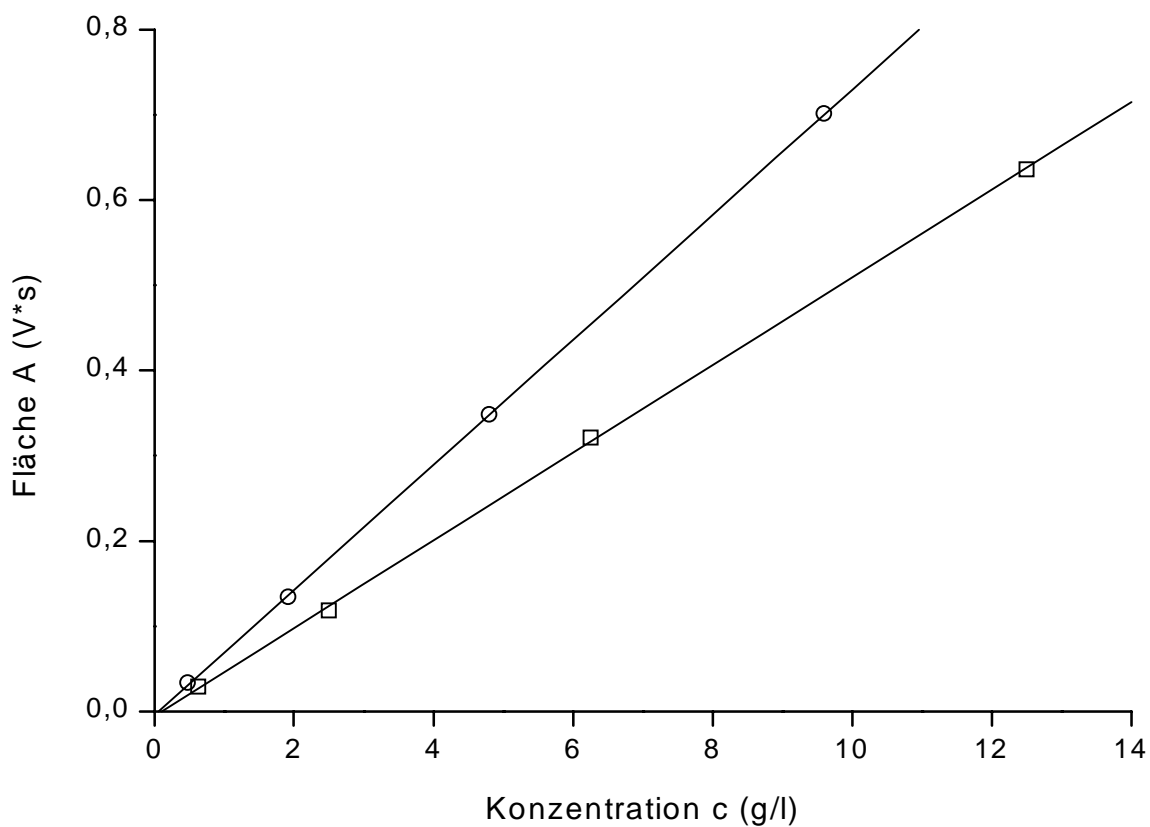


Abbildung 4-30: Abhängigkeit der Peakfläche A des GPC-RI-Signals von der Konzentration c von PB37-PEO28-H (○) bzw. PB37-PEO28-COOK (□) in THF.

Tabelle 4-4: Konzentrationen und Umsätze bei der Polymerisation mit γ -Strahlung.

Bezeichnung	Konzentration c in g/l	Lösungsmittel	Umsatz in %
PB37-PEO51-H	2.36	Methanol	78
PB37-PEO51-H	2.38	Wasser	100
PB37-PEO51-COOK	2.39	Methanol	82
PB37-PEO28-H ^a	2.32	Methanol	78
PB37-PEO28-COOK ^a	2.40	Methanol	92

a) noch nicht weiter untersucht.

4.5.3 Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO51-H in Methanol

Die in Kapitel 4.4 mit Lichtstreuung untersuchten Lösungen der PB-PEO-Diblockcopolymeren werden nun im AFM und TEM vermessen. Für die Untersuchung müssen die Diblockcopolymerlösungen verdünnt werden, da bei zu hohen Konzentrationen eine Überladung der Substratoberfläche auftritt, wie in Abbildung 4-40 gezeigt. Die TEM-Bilder wurden durch Kontrastieren der mit Polymerlösung präparierten Kupfernetzchen mit einer 2-% Uranylacetatlösung des jeweiligen Lösungsmittels erhalten.

Im folgenden werden die Lösungen von PB37-PEO51-H in Methanol untersucht. Die Lichtstreuung zeigt für diese Lösungen bei Konzentrationen über $c = 1$ g/l definierte Assoziatstrukturen, die beim Verdünnen zerfallen, wie in Kapitel 4.4.2 diskutiert.

Eine Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol weist die in Abbildung 4-31 gezeigten Mizellen auf. Dabei wurde eine bei $c = 2.36$ g/l über 2 Wochen äquilibrierte Lösung 1 Tag vor der Präparation auf $c = 0.500$ g/l verdünnt. Diese Strukturen sind also mit der Lichtstreuung an der verdünnten Lösung zu vergleichen (Abbildung 4-21 © bzw. Abbildung 4-24). Neben kleinen Mizellen, die einen Durchmesser von 10 - 20 nm besitzen, liegen auch größere Assoziate von 40 - 70 nm vor. Wie in der Lichtstreuung zeigt sich auch hier, daß sich neben den ehemals großen Assoziaten kleine Mizellen bilden.

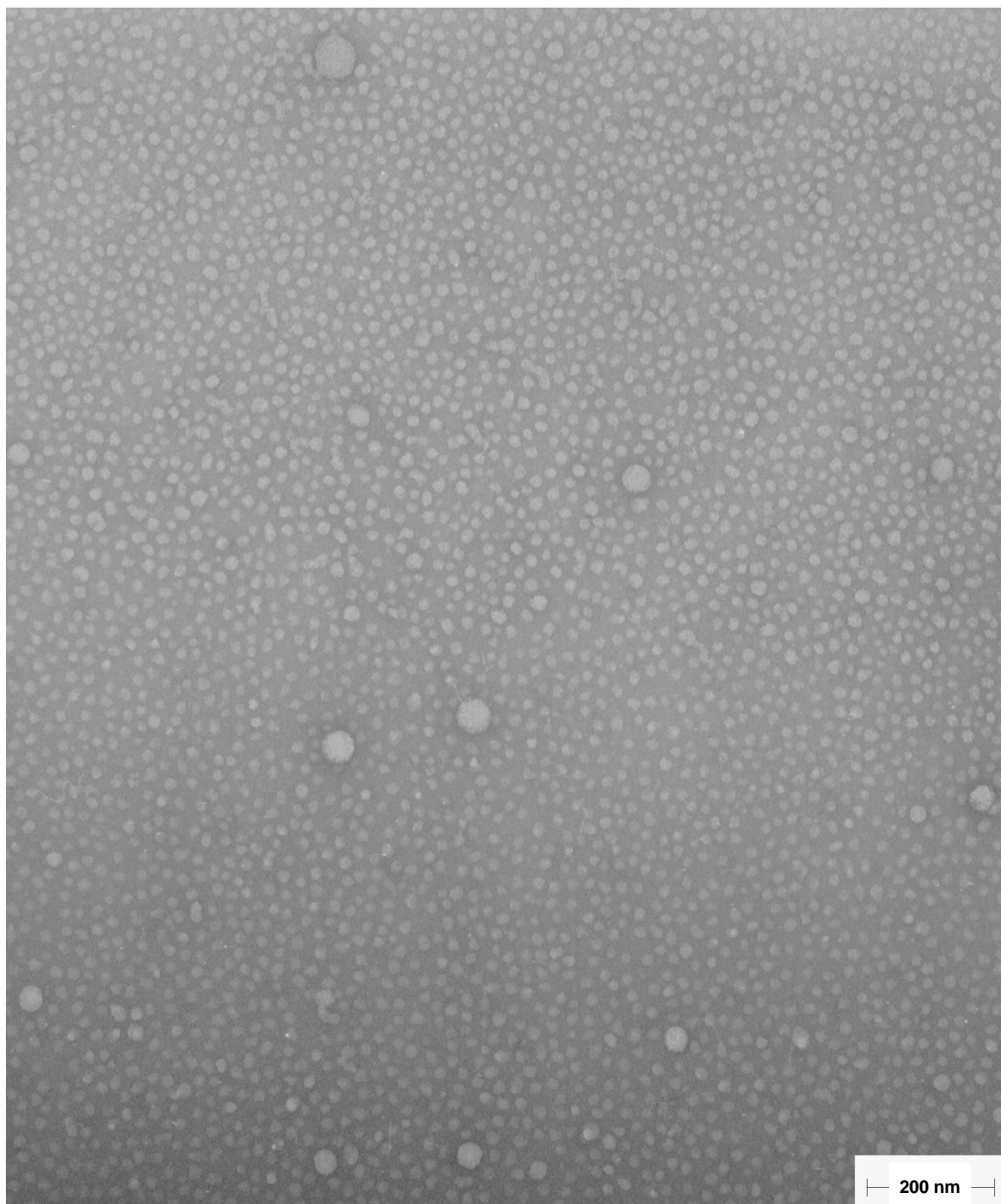


Abbildung 4-31: TEM von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 0.500$ g/l).

Eine mit Methanol auf $c = 0.369$ g/l verdünnte Lösung führt im AFM analog zu den in Abbildung 4-32 gezeigten Strukturen.

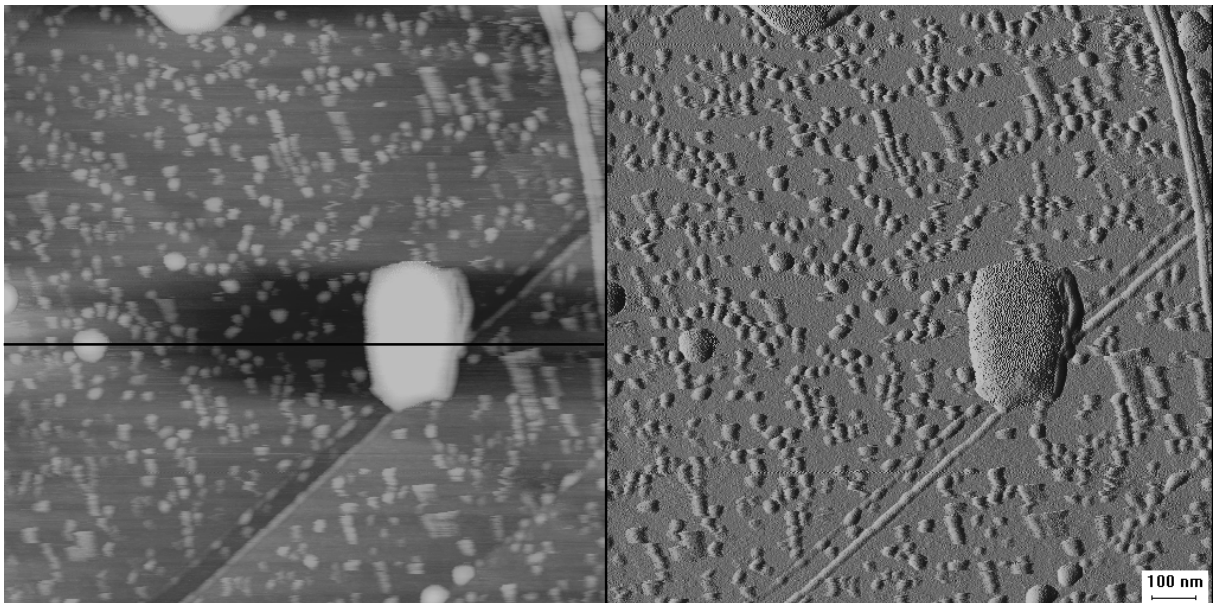


Abbildung 4-32: AFM-Aufnahme auf Graphit von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 0.369$ g/l) auf Graphit.

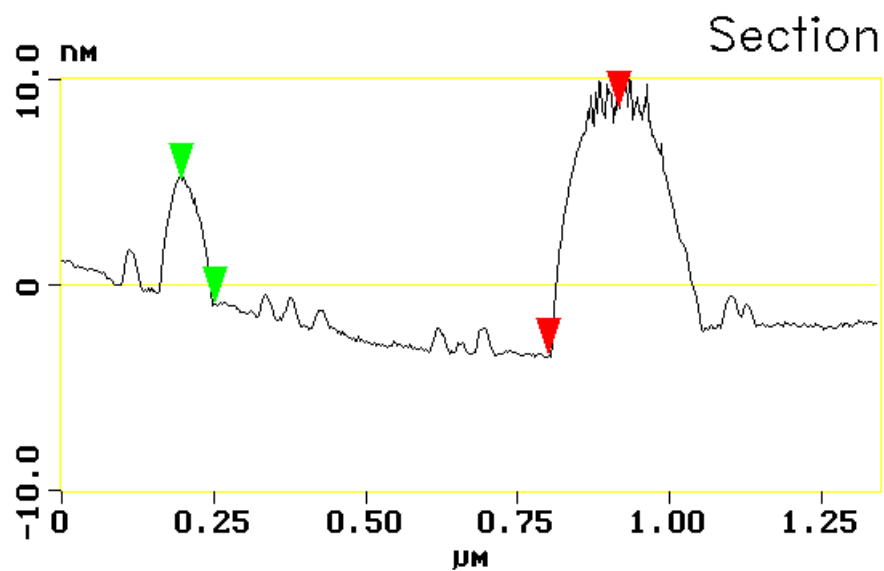


Abbildung 4-33: Höhenprofil zu Abbildung 4-32.

Zusammen mit dem Höhenprofil aus Abbildung 4-33 ergibt sich für die sphärischen Mizellen ein Durchmesser von 20-30 nm bei einer Höhe von 1.5 nm, neben einigen sphärischen Assoziaten von 80 nm bei einer Höhe von 6 nm und wenigen sphärischen Assoziaten mit Durchmessern von 300 nm bei einer Höhe von 12 nm. Auch diese Strukturen sind mit der dynamischen Lichtstreuung an der verdünnten Lösung ② aus Abbildung 4-21 kompatibel.

Eine direkte Abbildung der verdünnten Lichtstreuulösung ② aus Abbildung 4-21 zeigt die AFM-Aufnahme in Abbildung 4-34.

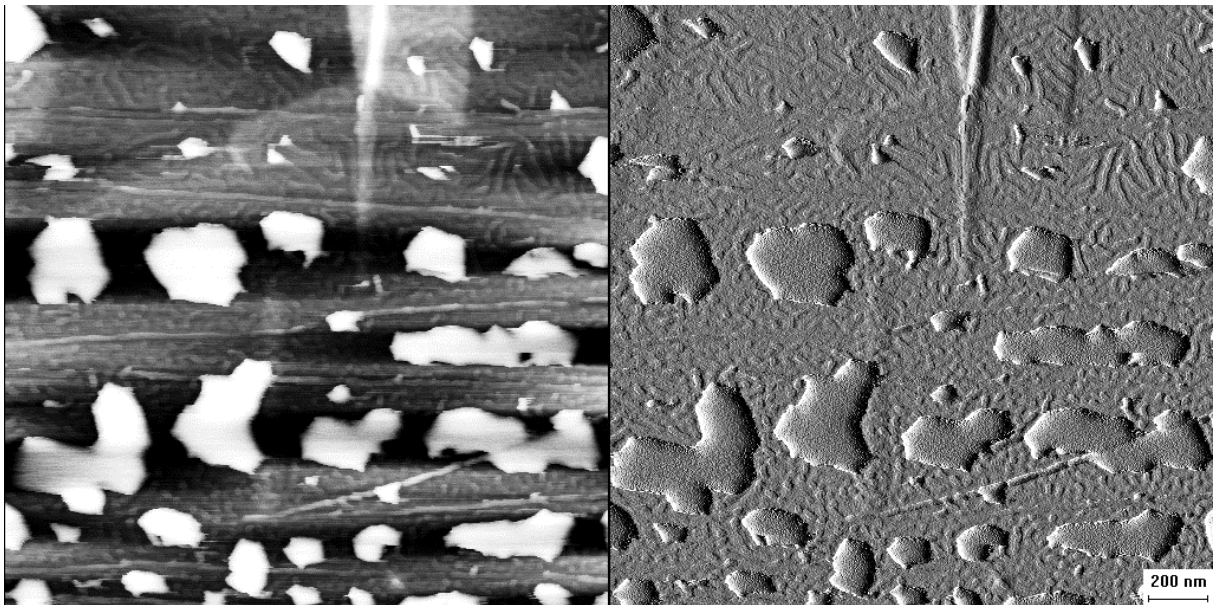


Abbildung 4-34: AFM-Aufnahme auf Graphit der Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 0.4925$ g/l), vgl. Lichtstreuung Abbildung 4-21 (②).

Auch hier sind wieder die großen undefinierten Teilchen zu erkennen und neben kleinen sphärischen Mizellen im unteren Bildbereich auch zylinderartige Mizellen, die sich eventuell erst auf der Oberfläche ausbilden.

In nächsten Experiment wurde eine Lösung, welche bei einer Konzentration von $c = 1.60$ g/l in der Lichtstreuung Radien von $R_h = 101$ nm und $R_g = 93$ nm zeigte, unmittelbar vor der AFM-Präparation mit Methanol auf $c = 0.112$ g/l verdünnt und durch Schleuderbeschichten aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-35 mit dem dazugehörigen Höhenprofil in Abbildung 4-36 zu sehen.

Man erkennt räumlich voneinander getrennte Assoziate, die jeweils eine Doppelstruktur, bestehend aus einem inneren Kern und einem umgebenden flacheren Teil aufweisen. Die

kleinsten dieser Assoziat besitzen einen Außendurchmesser von 40 nm, während die größten 360 nm Außen- bei 180 nm Innendurchmesser aufweisen. Dabei liegt die maximale Höhe mit 31 nm etwa 4 - 5 mal über der Höhe des Umgebenden mit 7 nm.

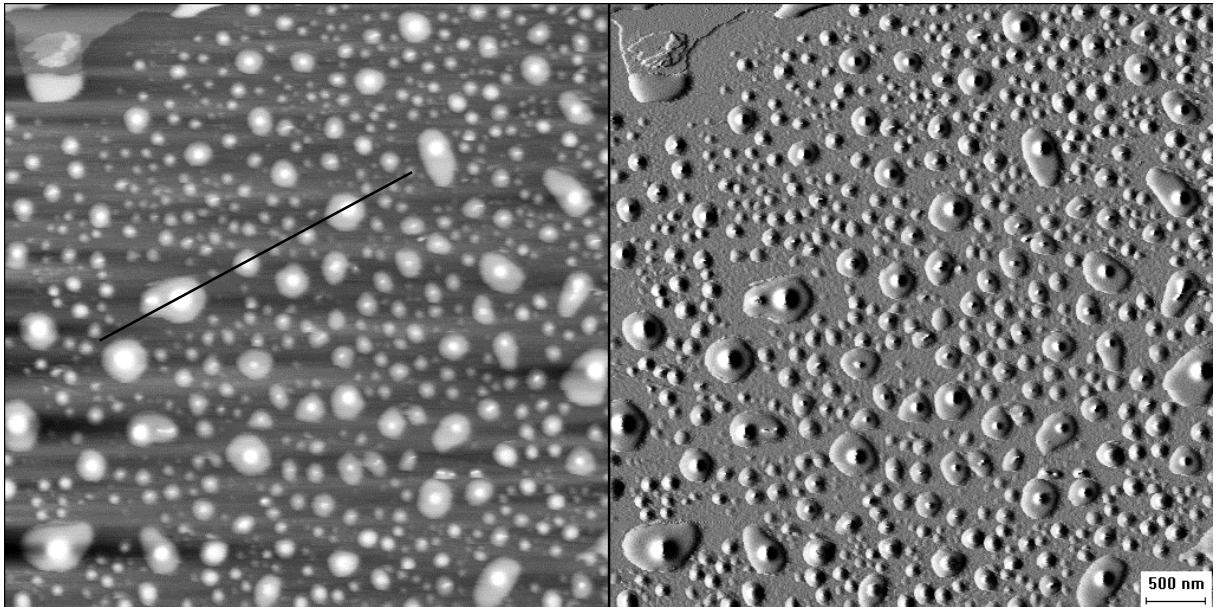


Abbildung 4-35: AFM-Aufnahme auf Graphit von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 0.112 \text{ g/l}$).

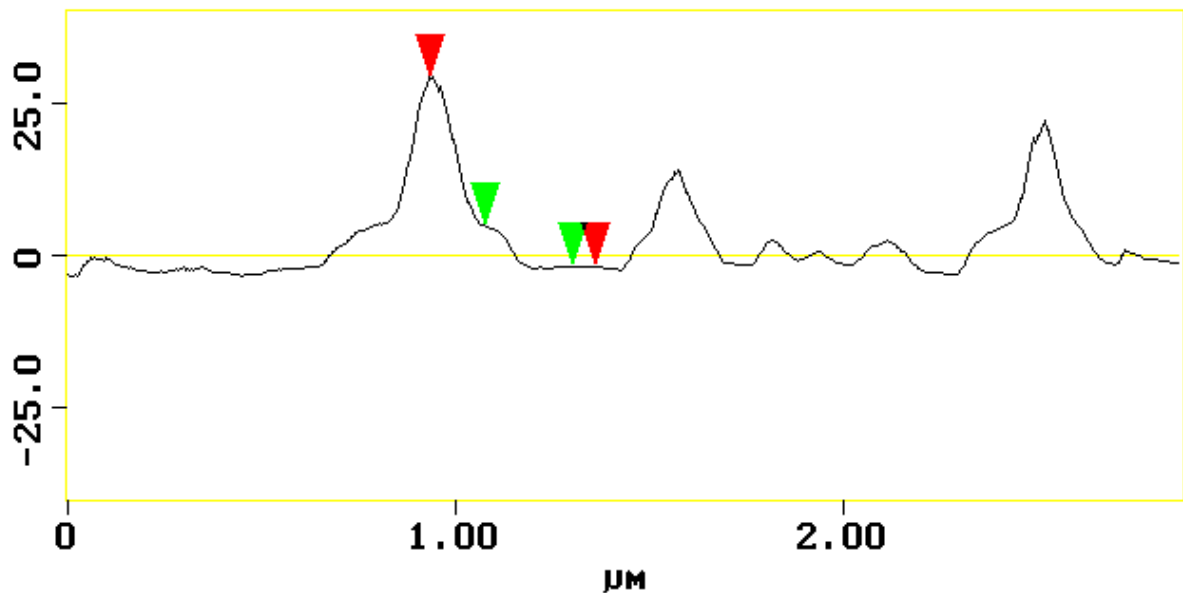


Abbildung 4-36: Höhenprofil zu Abbildung 4-35.

Eine weitere Verdünnung der Lösung auf $c = 1.84 \cdot 10^{-3}$ g/l führt zu kleineren sphärischen Assoziaten von 40-120 nm Durchmesser und Höhen bis zu 6 nm. Zylinderförmige Strukturen sind im Ansatz zu erkennen (Abbildung 4-37). Eine Behandlung der Lösung mit Ultraschall und eine erneute Präparation auf Graphit als Substrat führt zu der in Abbildung 4-38 gezeigten Aufnahme.

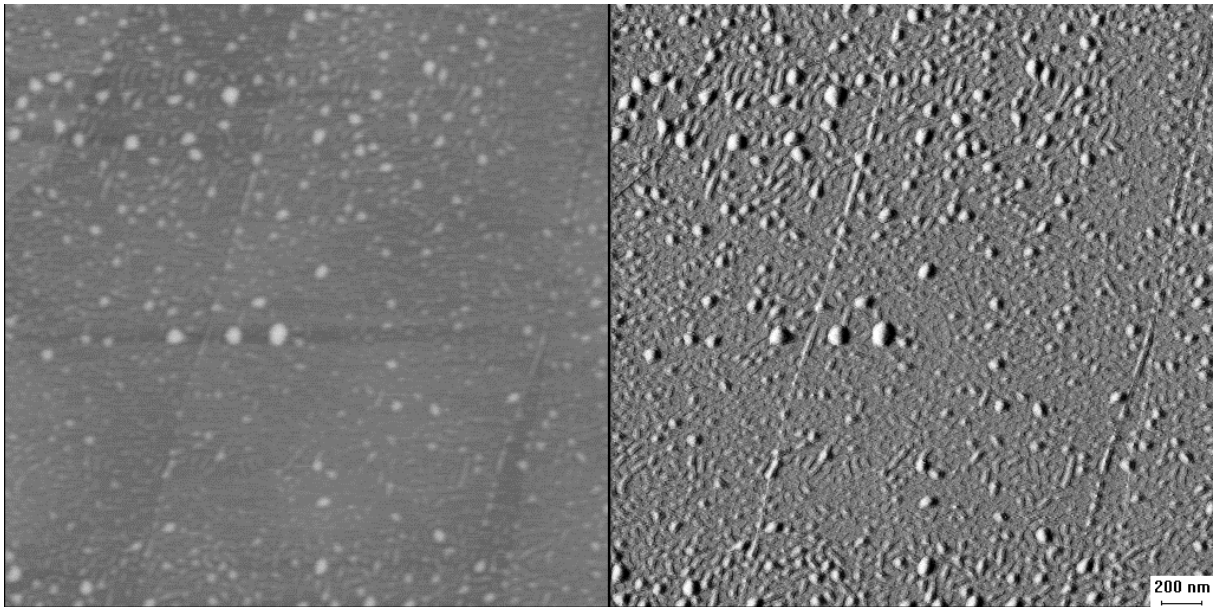


Abbildung 4-37: AFM auf Graphit von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.84 \cdot 10^{-3}$ g/l).

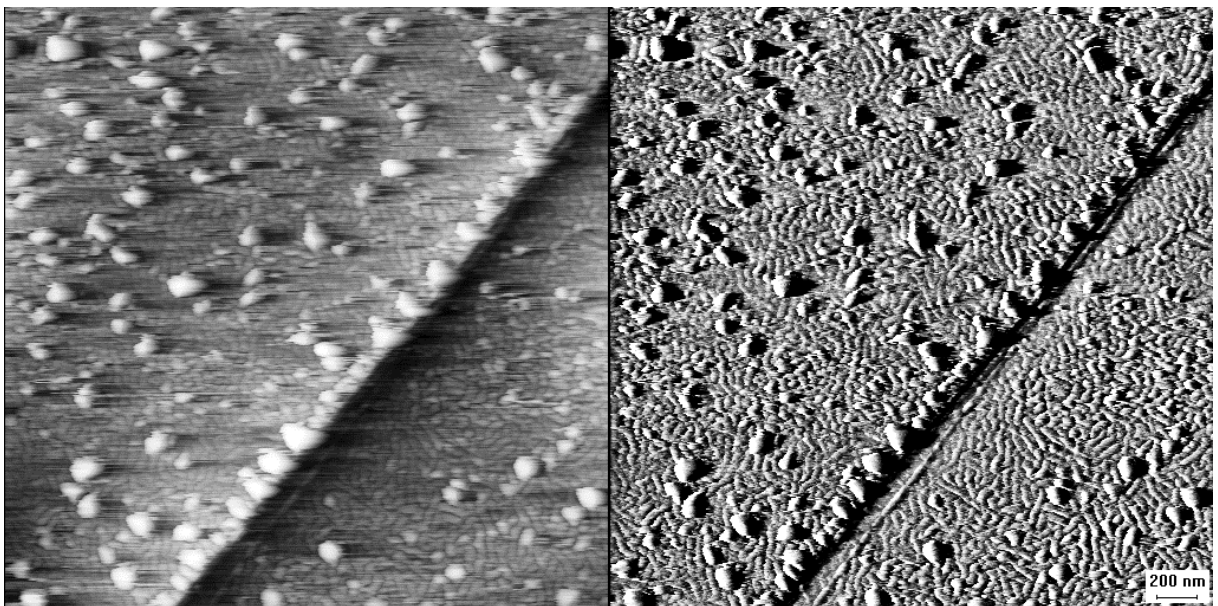


Abbildung 4-38: AFM-Aufnahme auf Graphit von PB37-PEO51-H in Methanol ($c = 1.84 \cdot 10^{-3}$). 10 Minuten Ultraschall vor Probenpräparation.

Wie bei der Verfolgung der Wachstumskinetik der Assoziat in Lösung mit dynamischer Lichtstreuung (Abbildung 4-13) hat die Behandlung mit Ultraschall einen Einfluß auf die Strukturen in Lösung und damit auch auf die im AFM beobachteten Strukturen. Nach Ultraschallbehandlung der Lösung treten neben den sphärischen Mizellen sehr vermehrt Zylindermizellen mit 25 nm Dicke und bis zu 250 nm Länge auf.

Nach der γ -Vernetzung einer Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol bei $c = 2.36$ g/l zeigt die auf $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ g/mol verdünnte Lösung die in Abbildung 4-39 abgebildeten Strukturen.

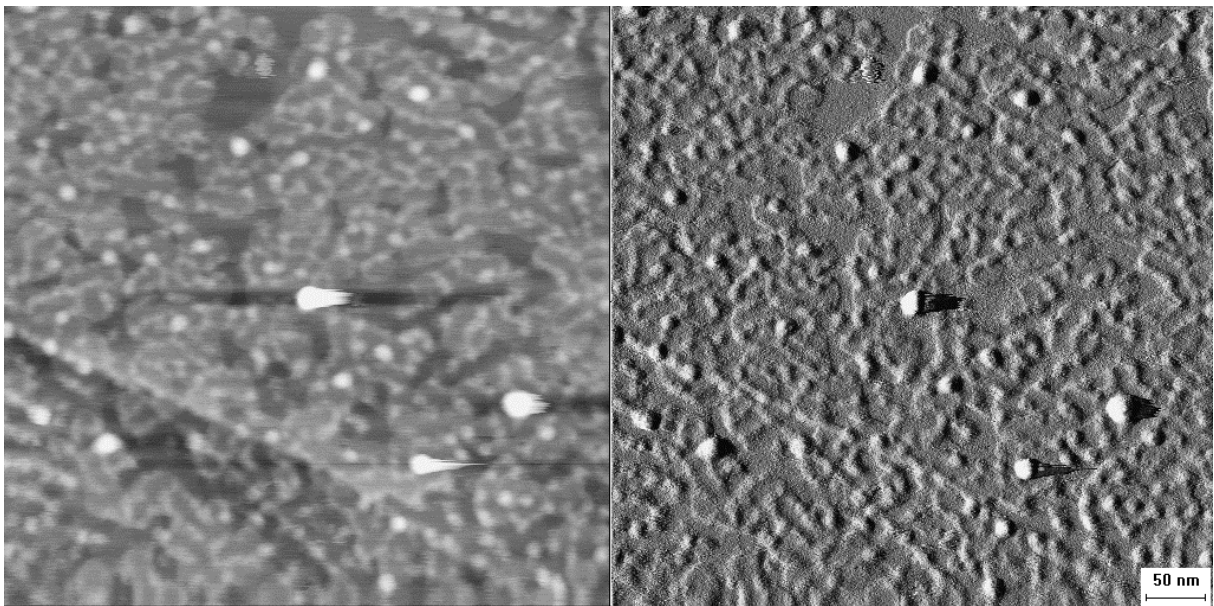


Abbildung 4-39: AFM-Aufnahme auf Graphit von PB37-PEO51-H in Methanol nach γ -Bestrahlung bei $c = 2.36$ g/l und Verdünnung auf $1.57 \cdot 10^{-2}$ g/l.

Da der Umsatz der γ -Bestrahlung von PB37-PEO51-H bei 78 % (Tabelle 4-4) liegt, sind im selektiven Lösungsmittel Methanol neben den fixierten Strukturen auch die Assoziat der nicht fixierten PB-PEO-Diblockcopolymer zu sehen. Neben kleinen sphärischen Mizellen von 10–20 nm, sind im Hintergrund Zylinder zu erkennen. Diese Aufnahme ist Vergleichbar mit Abbildung 4-37.

4.5.4 Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO51-H in Wasser

In dieser Aufnahme sieht man neben wenigen sphärischen Mizellen (20 nm Durchmesser) hauptsächlich zylinderförmige Mizellen (20 nm Dicke). Die Zylinder liegen aufgrund der hohen Konzentration der Lösung von $c = 2.38$ g/l sehr dicht. Diese und alle folgenden TEM-Aufnahmen wurden durch Kontrastieren der mit Polymerlösung präparierten Kupfernetzchen mit einer 2-% Uranylacetatlösung des jeweiligen Lösungsmittels erhalten.

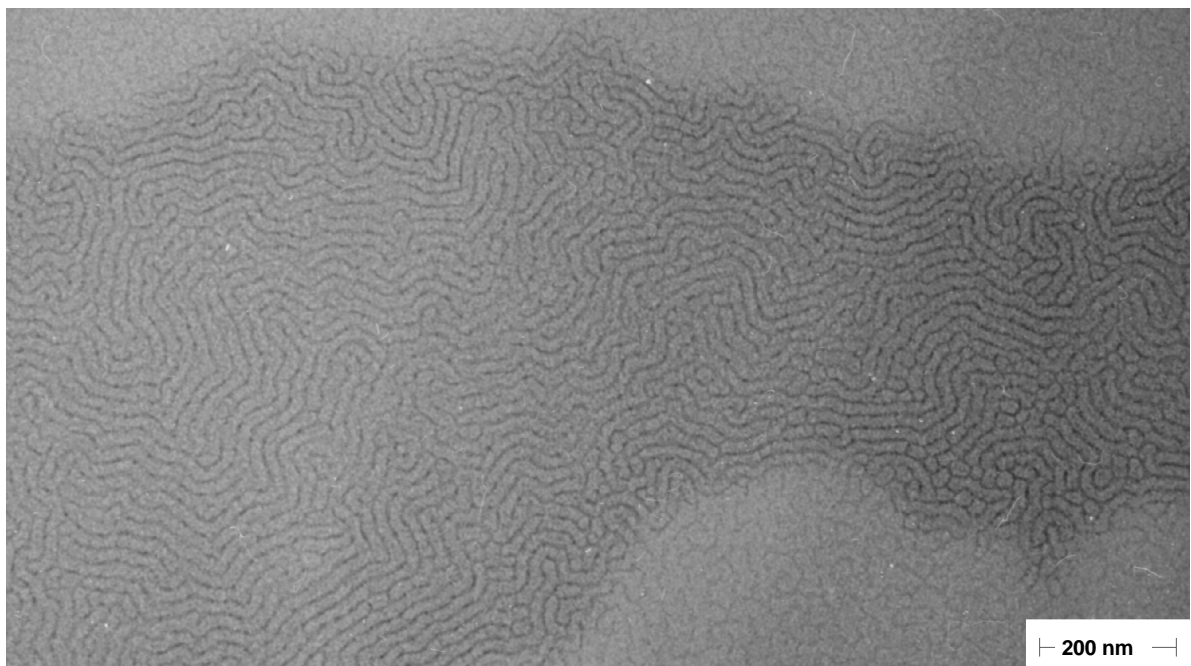


Abbildung 4-40: TEM von PB37-PEO51-H in Wasser ($c = 2.38$ g/l).

Im AFM zeigt eine Lösung von PB37-PEO51-H in Methanol mit der Konzentration $c = 1.60$ g/l beim Schleuderbeschichten eines Graphit-Substrats eine vollständige Belegung der Oberfläche mit Polymer, ohne daß definierte Strukturen zu erkennen sind. Eine Konzentration von etwa $c = 0.500$ g/l erwies sich im AFM als günstig, um räumlich voneinander getrennte Mizellstrukturen zu erhalten.

Bei den durch γ -Strahlung vernetzten Diblockcopolymerassoziaten sollten Strukturänderungen durch Verändern der Konzentration oder Einflüsse der Substratoberfläche eine geringere Rolle als bei den nicht fixierten Proben spielen (Abbildung 4-41).

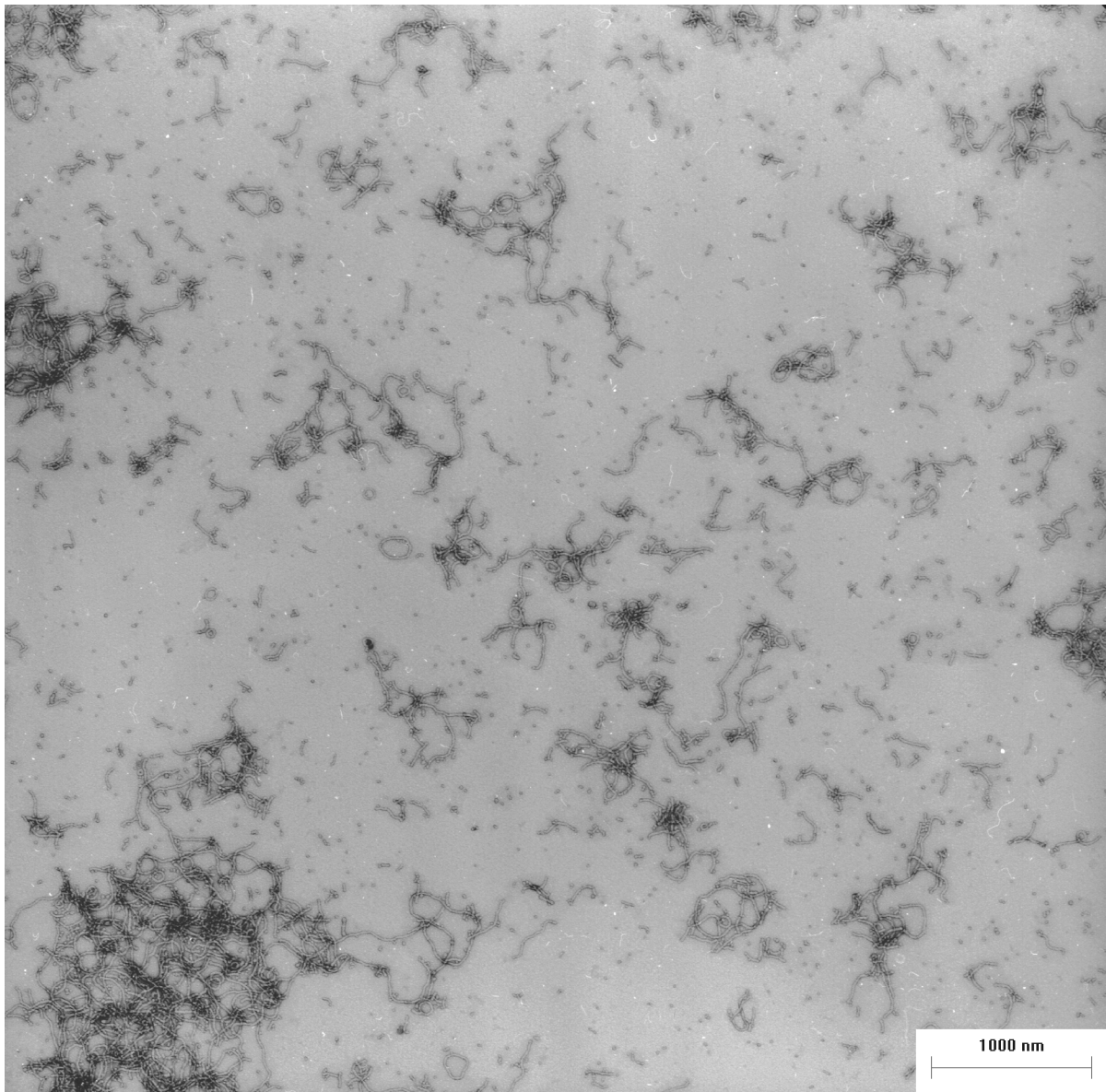


Abbildung 4-41: TEM von PB37-PEO51-H nach γ -Bestrahlung in Wasser ($c = 2.38$ g/l) und Verdünnung auf 0.500 g/l Wasser (Übersicht).

Findet die Fixierung in Wasser statt, so treten die in Abbildung 4-41 und Abbildung 4-42 im TEM gezeigten Zylinderstrukturen begleitet von einzelnen sphärischen Mizellen auf. Als neue Morphologie sind Toroide zu erkennen, die durch Ringschluß von Zylindern entstehen.

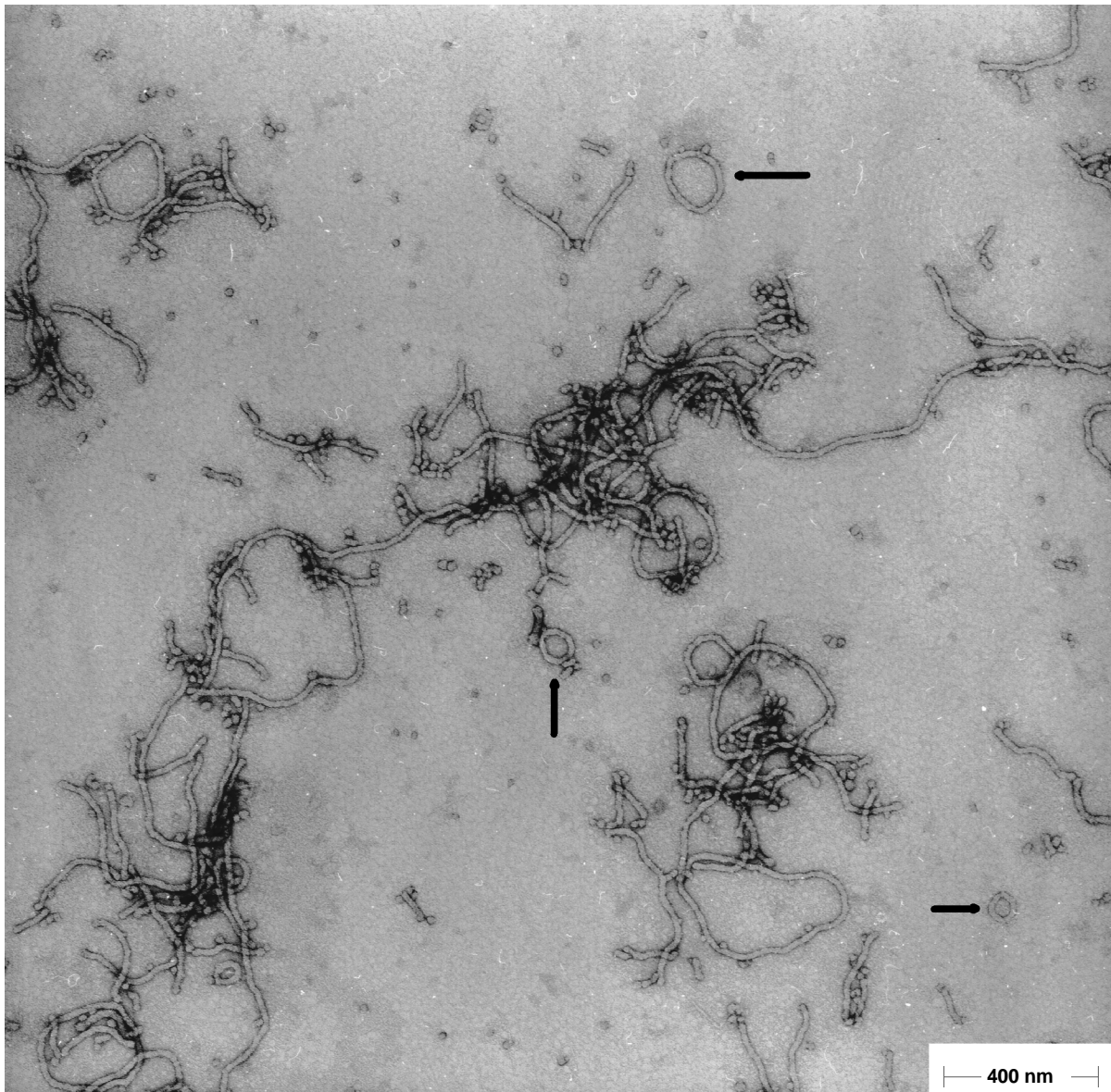


Abbildung 4-42: TEM von PB37-PEO51-H nach γ -Bestrahlung in Wasser ($c = 2.38 \text{ g/l}$) und Verdünnung auf 0.500 g/l Wasser (Vergrößerung). Toroide (\rightarrow).

Die Mizellen messen 10-20 nm im Durchmesser, was dem Zylinderdurchmesser mit 15-20 nm entspricht. Die Toroide erreichen Radien von mehreren 100 nm.

Die Zylinderstrukturen sind mit denen in der unfixierten Lösung (Abbildung 4-40) vergleichbar. Im Gegensatz zu den unfixierten wäßrigen Lösungen der Diblockcopolymeren sind die Strukturen in γ -bestrahlter Lösung forminvariant gegenüber einer Verdünnung. Diese Stabilität zeigt sich auch beim Transfer der Strukturen in andere Lösungsmittel wie Methanol (Abbildung 4-43) oder das für beide Teilblöcke gute Lösungsmittel THF (Abbildung 4-46).

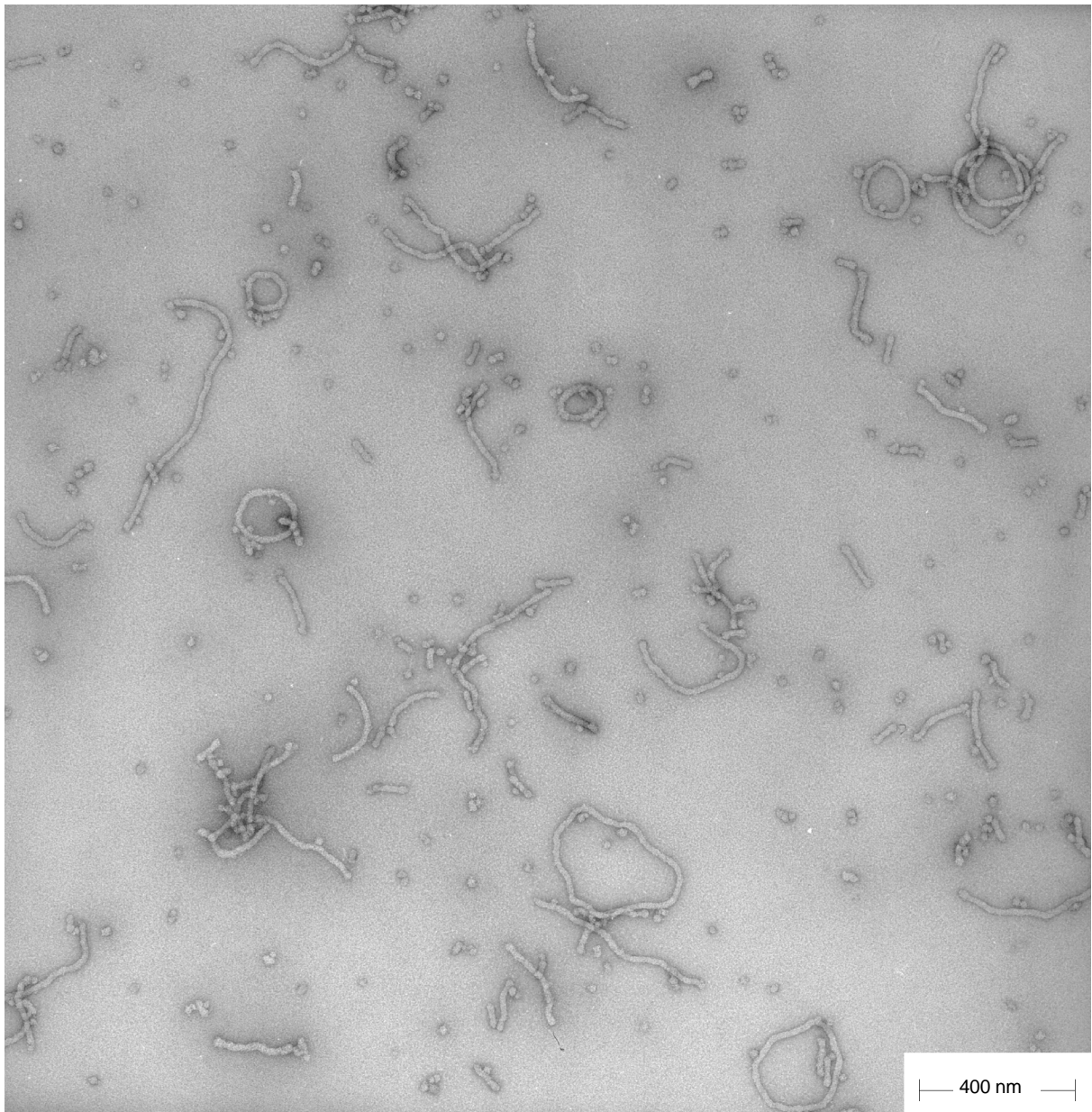


Abbildung 4-43: TEM von PB37-PEO51-H nach γ -Bestrahlung in Wasser ($c = 2.38$ g/l) und Transfer in Methanol ($c = 0.100$ g/l).

Die in Abbildung 4-43 im TEM untersuchten Strukturen lassen sich direkt auf dem mit Graphit beschichteten Kupfernetzchen mit einer AFM-Spitze abbilden (Abbildung 4-44).

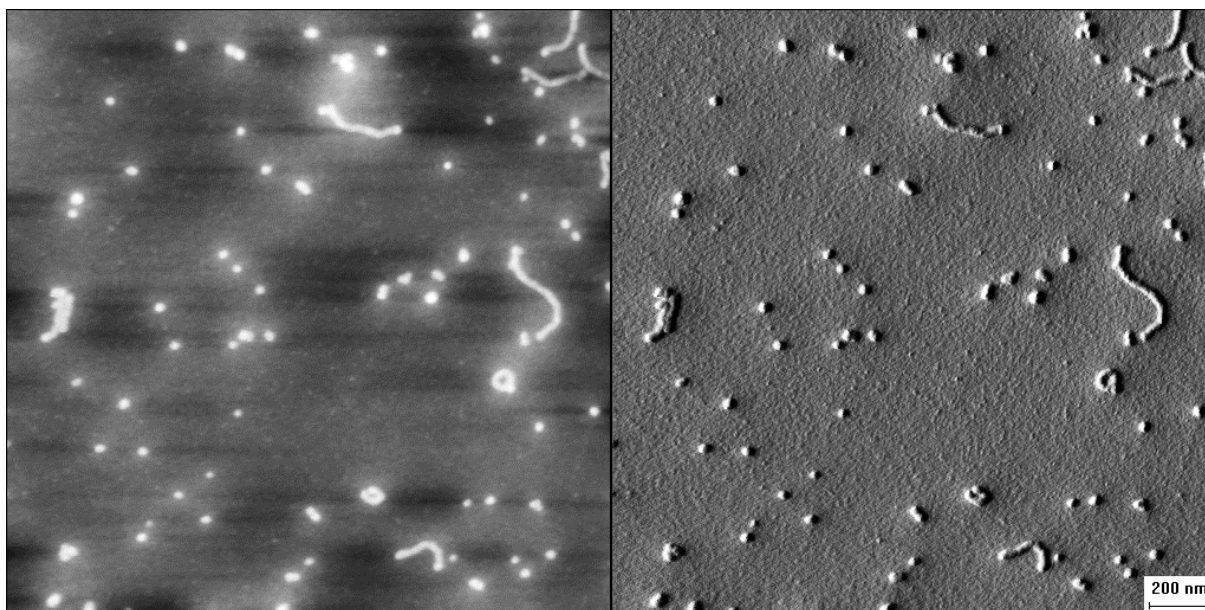


Abbildung 4-44: AFM-Aufnahme des TEM-Netzchens aus Abbildung 4-43.

Die Strukturen und Dimensionen im AFM stimmen exakt mit denen im TEM überein, was einen weiteren Hinweis auf die Forminvarianz der fixierten Partikel darstellt, da die AFM-Spitze durchaus Kräfte auf die Probe ausübt, welche bei weichen Proben zu Deformationen führen können. Als zusätzliche Information liefert die AFM-Aufnahme eine Höhe der Teilchen von 10 nm (Abbildung 4-45).

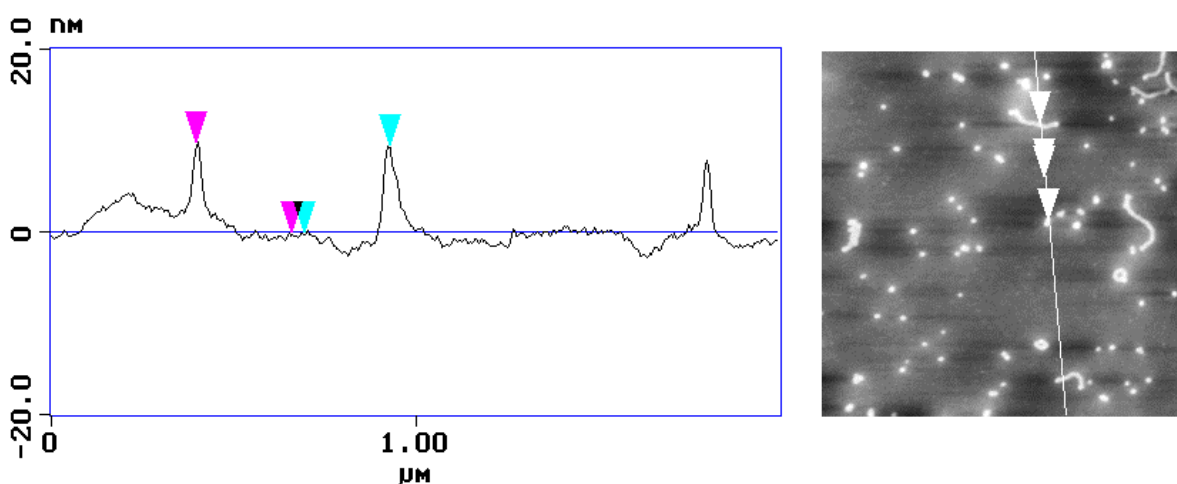


Abbildung 4-45: Höhenprofil zu Abbildung 4-44.

Die fixierten Mizellstrukturen bleiben auch nach Transfer in das für den PEO- und PB-Block gute Lösungsmittel THF formstabil (Abbildung 4-46).

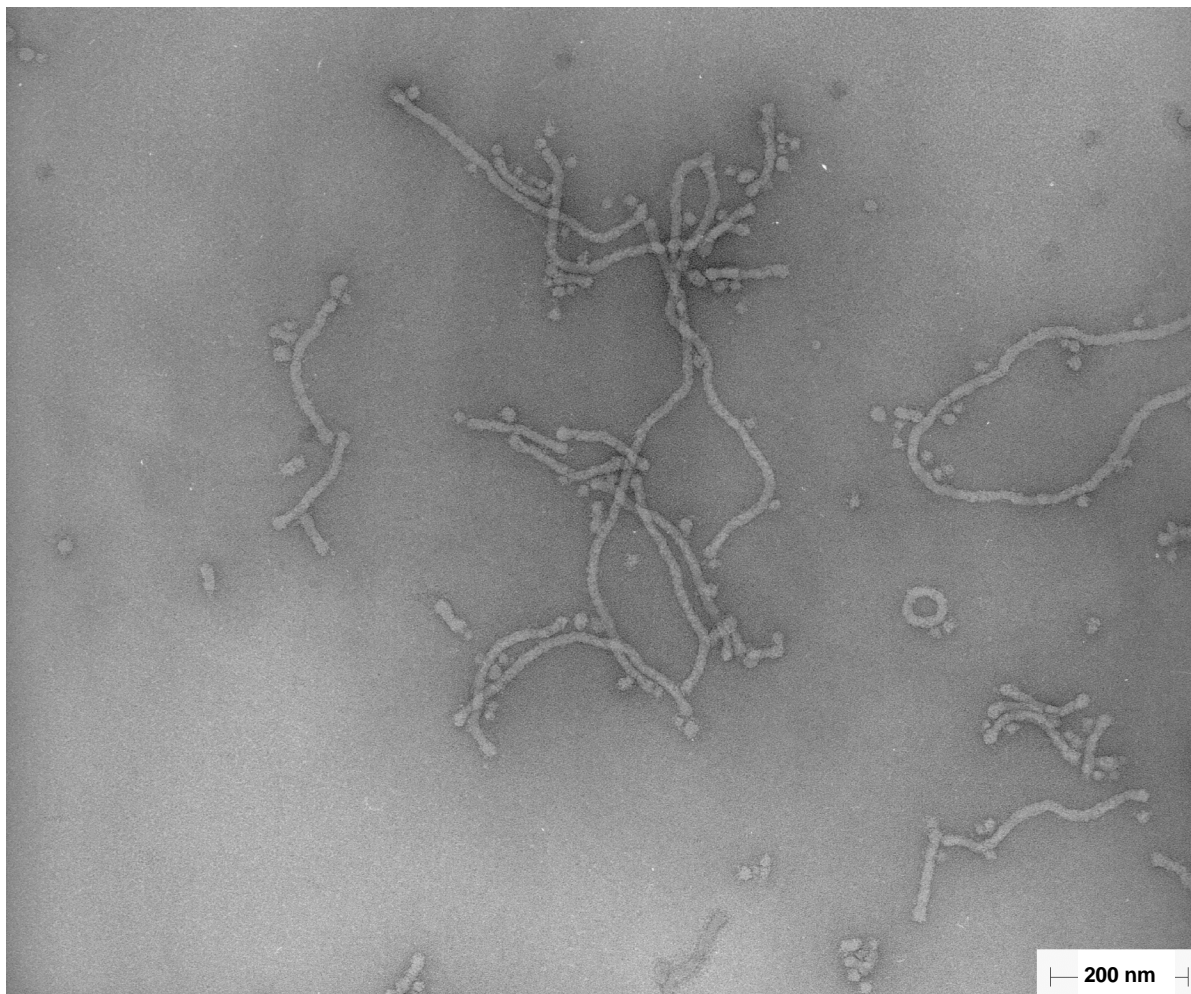


Abbildung 4-46: TEM von PB37-PEO51-H nach γ -Bestrahlung in Wasser ($c = 2.38 \text{ g/l}$) und Transfer in THF ($c = 0.100 \text{ g/l}$).

Die Lösungen des PB-PEO-Diblockcopolymers PB37-PEO51-H zeigen in Wasser sphärische und Zylindermizellen, die über γ -Bestrahlung in ihrer Struktur fixiert werden können. Die so fixierten Nanopartikel sind dann auch in guten Lösungsmitteln unter Strukturerhaltung löslich.

Es sei noch kurz angemerkt, daß auch die dynamische Lichtstreuung an Lösungen von PB37-PEO51-H in Wasser auf Zylinderstrukturen hindeutet. Dort werden sehr große Radiendispersitäten gemessen, die sich in Werten des Parameters $\mu_2 = 0.3$ äußern. Lichtstremessungen an polymerisierten Mizellen sind im Rahmen der Arbeit noch nicht verfügbar.

In den beiden folgenden Kapiteln werden Einzelergebnisse der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO28-H und PB37-PEO51-COOK in Methanol vorgestellt.

4.5.5 Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO51-COOK in Methanol

Für das mit einer Carboxylatgruppe funktionalisierte PB37-PEO51-COOK ergibt sich nach Fixierung in Methanol und Transfer in das gute Lösungsmittel THF das in Abbildung 4-47 gezeigte Bild bei einer Konzentration von $c = 0.478$ g/l.

Die gefundenen fixierten Strukturen bleiben in THF formstabil. Auch eine weitere Verdünnung der Lösung mit THF auf $c = 0.120$ g/l ändert an Form und Größe der Strukturen nichts (Abbildung 4-48).

Zusammen mit dem Höhenprofil in Abbildung 4-49 ergeben sich für die großen sphärischen Assoziate Durchmesser von 50-100 nm bei einer Höhe von bis zu 26 nm. Die kleinen Partikel (10 nm Durchmesser, 4 nm Höhe) sind vermutlich Bruchstücke von radikalischen Polymerisationen. Eine Abtrennung der unvollständig oder nicht reagierten PB-PEO-Diblockcopolymeren wurde nicht vorgenommen.

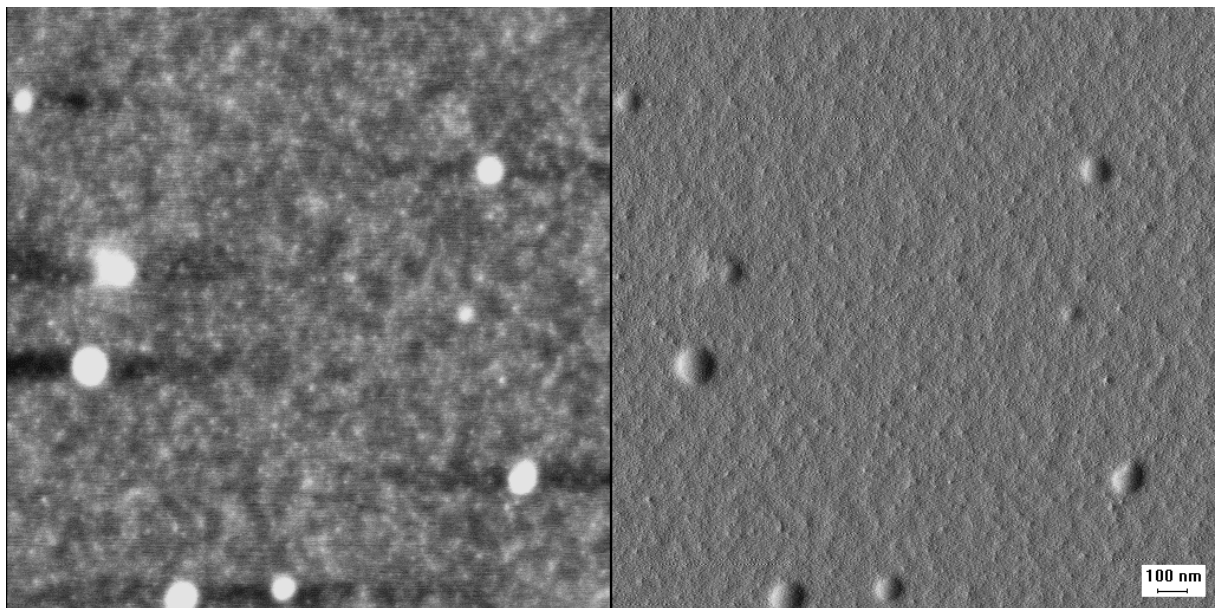


Abbildung 4-47: AFM auf Graphit von PB37-PEO51-COOK nach γ -Bestrahlung in Methanol ($c = 2.39$ g/l) und Transfer in THF ($c = 0.478$ g/l).

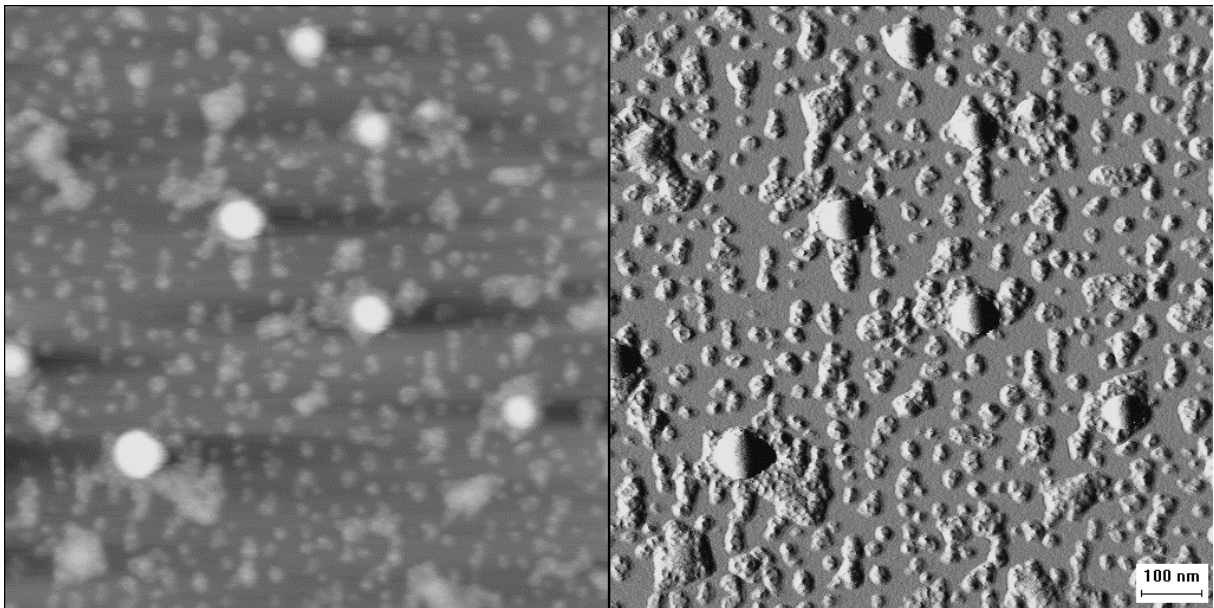


Abbildung 4-48: AFM der Lösung aus Abbildung 4-47 verdünnt auf $c = 0.120$ g/l THF.

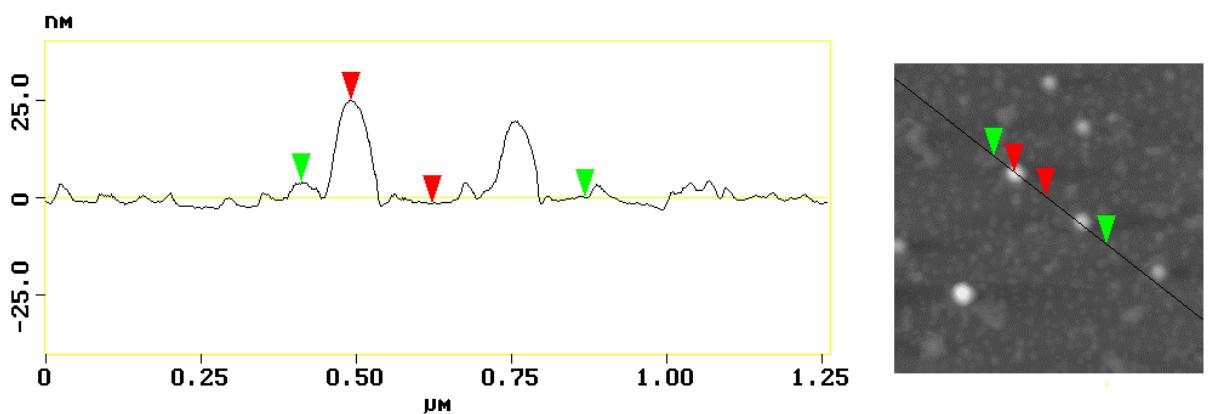


Abbildung 4-49: Höhenprofil zu Abbildung 4-48.

Eine Lösung von PB37-PEO51-COOK, welche in Methanol bei einer Konzentration von $c = 2.39$ g/l bestrahlt wurde, zeigt nach Transfer der fixierten Assoziante in THF im TEM die in Abbildung 4-50 dargestellten Strukturen.

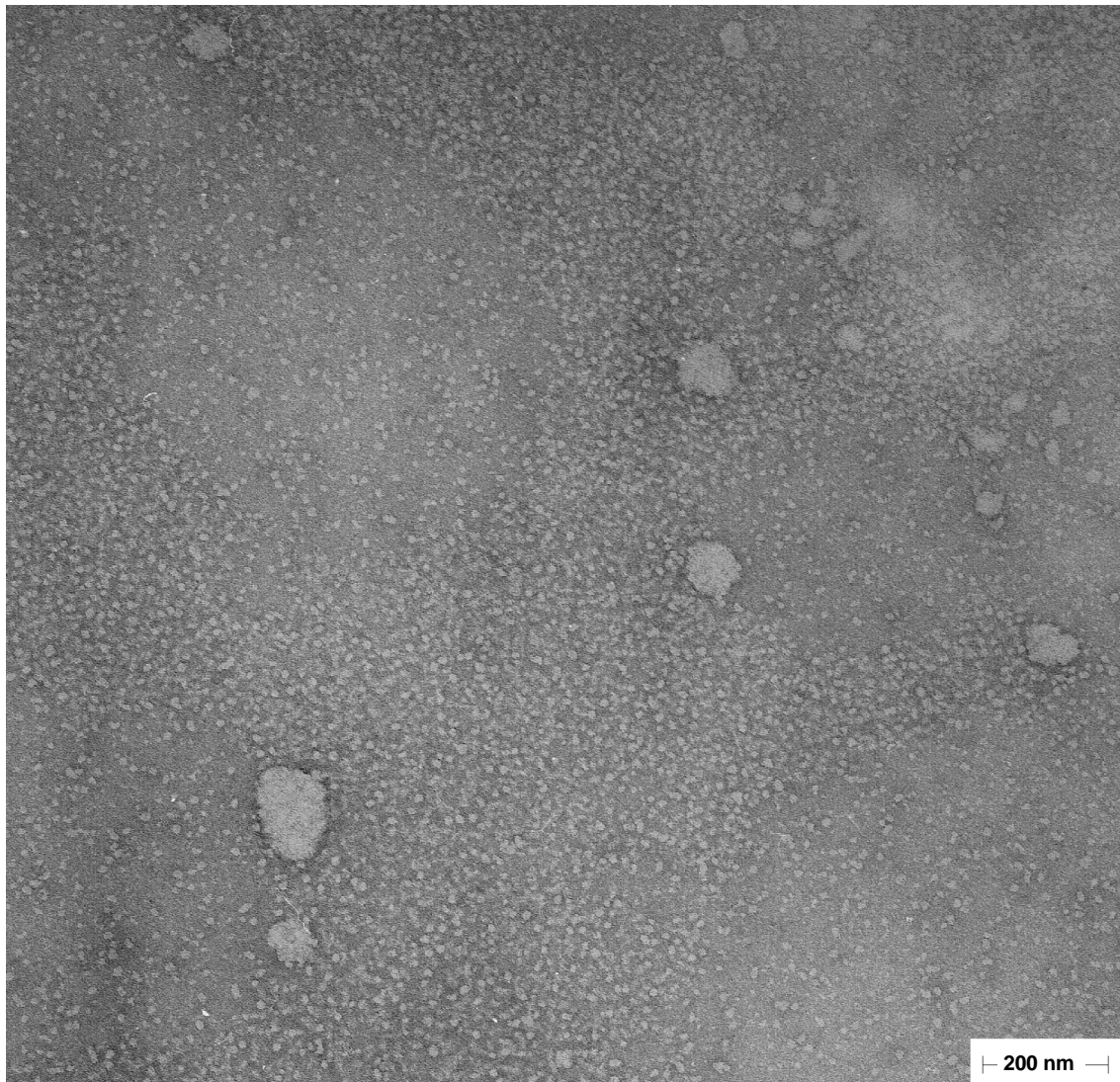


Abbildung 4-50: TEM von PB37-PEO51-COOK nach γ -Bestrahlung in Methanol ($c = 2.39$ g/l) und Transfer in THF ($c = 0.0956$ g/l).

Zu erkennen sind große Partikel mit Durchmessern von 50-100 nm und kleine Mizellen mit 10 nm Durchmesser, die mit denen der AFM-Aufnahme in Abbildung 4-47 vergleichbar sind.

4.5.6 Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie an PB37-PEO28-H in Methanol

Eine Lösung des Diblockcopolymer PB37-PEO28-H mit kürzerem PEO-Block zeigt bei einer Konzentration von $c = 0.500$ g/l die in Abbildung 4-51 dargestellten Strukturen.

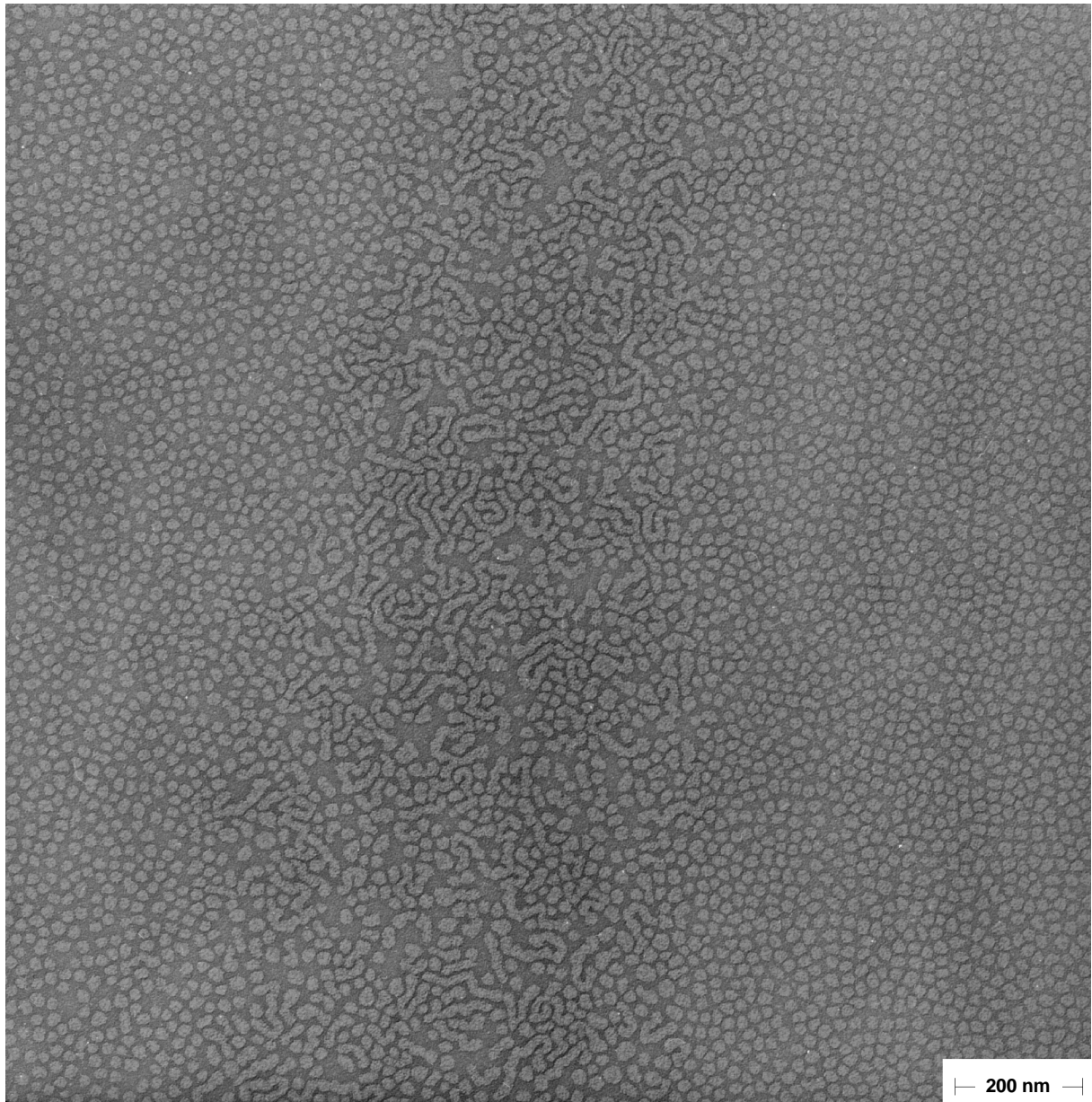


Abbildung 4-51: TEM von PB37-PEO28-H in Methanol ($c = 0.500$ g/l).

Hier liegen sphärische (15-20 nm Durchmesser) und zylinderförmige (15 nm Dicke) Mizellen nebeneinander vor. Im direkten Vergleich mit der Lösung des Diblockcopolymer PB37-PEO51-H (Abbildung 4-31) zeigt sich ein Unterschied in den Strukturen. Während dort größere sphärische Assoziate neben kleinen Mizellen vorliegen treten beim PB37-PEO28-H zylinderförmige neben sphärischen Mizellen auf. Dieser Unterschied im Assoziationsverhalten ist in der unterschiedlichen Kettenlänge der PEO-Blöcke der beiden Diblockcopolymeren begründet.

Die in Kapitel 4.5.5 und 4.5.6 dargestellten Ergebnisse für die Diblockcopolymeren PB37-PEO51-COOK und PB37-PEO28-H in Methanol stellen erste Untersuchungen dar, welche den Einfluß des Blocklängenverhältnisses und der Endgruppen auf die Assoziatstrukturen belegen. Weitere Untersuchungen insbesondere der fixierten Strukturen müssen diesen folgen, konnten aber im Rahmen der Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

4.5.7 Diskussion der Ergebnisse aus Lichtstreuung, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie

Eine wichtige Voraussetzung für die Mobilität der Strukturen im selektiven Lösungsmittel ist die Flexibilität des hydrophoben PB-Blocks aufgrund seiner niedrigen Glasübergangstemperatur. Dies erlaubt eine Strukturumwandlung der mizellaren Assoziate bei Verdünnung. Strukturumwandlungen in der Lösung und auf der Oberfläche werden auch dadurch begünstigt, daß die Energieübergänge zwischen sphärischer Mizelle, Zylindermizelle und Vesikel flach sind. Dies bedeutet auch, daß unterschiedliche Strukturen nebeneinander vorliegen können.

AFM und TEM bestätigen die Ergebnisse der Lichtstreuung an den konzentrierten Lösungen ($c = 1.60 \text{ g/l}$ und 2.01 g/l) von PB27-PEO51-H in Methanol insofern, als daß die Aufnahmen große Assoziate zeigen. Allerdings treten neben diesen kleine sphärische Mizellen auf, die entweder in Lösung von den großen Assoziaten verdeckt werden, oder sich erst auf der Oberfläche des AFM- oder TEM-Substrats ausbilden. Betrachtet man die Formfaktoranalyse der statischen Lichtstreuendaten, so können die dort gefundenen experimentellen Kurven auch mit einem Hybridformfaktor aus Kugeln und Vesikeln erklärt werden.

Bei Verdünnung dieser Lösungen werden die definierten großen Strukturen zerstört, was sich in der Lichtstreuung in einer Abnahme der Assoziationszahl N_{ass} und einer Vergrößerung der ρ -Verhältnisse gegenüber der konzentrierten Lösung äußert. Die in Abbildung 4-35 gezeigten zerlaufenden Strukturen könnten dabei eine Momentaufnahme des Zerfalls sein, der dann in der Bildung vieler kleiner Mizellen und undefinierter Assoziate endet, wie Abbildung 4-32 zeigt.

Zu den Strukturen in Abbildung 4-32 passen auch die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung an den verdünnten Lösungen von PB37-PEO51-H in Methanol. Dort liegen multimodale Autokorrelationsfunktionen (Abbildung 4-21) vor. Den unterschiedlichen Prozessen können kleine sphärische Mizellen und größere undefinierte Assoziate zugeordnet werden. Dieses Ergebnis wäre auch mit der fraktalen Dimension von $1/\nu = 2.5$, die in Abbildung 4-26 für die Auftragung von $\log(R_g)$ gegen $\log(M_w)$ gefunden wurde kompatibel.

In Wasser bildet das Diblockcopolymer PB37-PEO51-H hauptsächlich Zylinder aus, begleitet von wenigen sphärischen Mizellen (Abbildung 4-40). Vergleichbare Zylinderstrukturen wurden auch von Bates [28] in wäßriger Lösung gefunden. Dort treten die Zylinder aber in sehr hoher Konzentration mit vielen Überkreuzungspunkten auf. Da der Nachweis der Strukturen über TEM-Bilder von unfixierten und fixierten Lösungen der Proben im selektiven Lösungsmittel Wasser geführt wurde, konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, ob alle Zylinder fixiert sind und ob die Zylinder nicht an den Kreuzungspunkten miteinander verbunden sind, d.h., ob es sich um fixierte Einzelpartikel oder ein Polymernetzwerk aus Zylindern handelt. Um diese Fragen zu beantworten, wurden die in wäßriger Lösung fixierten Zylinder von PB37-PEO51-H in THF überführt. Wie die TEM-Aufnahme in Abbildung 4-46 zeigt, bleiben die Zylinderstrukturen formstabil und lassen sich als definierte Nanopartikel vereinzeln.

Zusätzlich zu den Zylindern treten Toroide als Einzelteilchen in den fixierten Lösungen auf (Abbildung 4-43 und Abbildung 4-46). In der unfixierten Ursprungslösung sind Toroide nicht zu erkennen (Abbildung 4-40). Entweder entstehen die Toroide erst bei der fixierenden radikalischen Polymerisation durch einen Zusammenschluß von Zylinderenden oder zerfallen bei der Präparation der unfixierten Lösung.

Eine Bestrahlung der Lösung mit γ -Strahlen führt zur Fixierung einzelnen Assoziate. Die resultierenden Nanopartikel sind dann in Lösung forminvariant gegenüber einer Verdünnung. Selbst beim Transfer in ein gutes Lösungsmittel für beide Teilblöcke des PB-PEO-

Diblockcopolymeren, bei dem unfixierte Diblockcopolymerassoziate strukturlos in Einzelketten zerfallen, bleiben die fixierten Nanopartikel formstabil (Abbildung 4-46).

Da die Zylinderstrukturen nach der Fixierung und dem Transfer in THF mit den Strukturen vor der Fixierung in Methanol identisch sind, findet in diesem Fall offensichtlich auf dem Substrat keine Reorganisation statt.

Die Fixierung von PB37-PEO51-COOK in Methanol und die nach Transfer in THF im AFM nachgewiesenen Nanopartikel (Abbildung 4-48) zeigen, daß sich neben den Zylinderstrukturen auch größere sphärische Partikel fixieren lassen. Weitere Erkenntnisse über diese Nanopartikel würden Lichtstreuuntersuchungen nach einer Abtrennung der unreaktierten PB-PEO-Diblockcopolymeren geben.

4.5.8 Untersuchung der fixierten Strukturen mit AF-FFF

Ein Versuch, die durch γ -Strahlung fixierten Assoziate in Lösung nachzuweisen, wurde mit Hilfe der Asymmetrischen Fluß-Feldflußfraktionierung unternommen. Dazu wurde eine Lösung von PB37-PEO51-H nach Fixierung bei einer Konzentration von $c = 2.38$ g/l eingespritzt. Das Ergebnis dieser Messung mit Wasser als Eluenten ist in Abbildung 4-52 abgebildet.

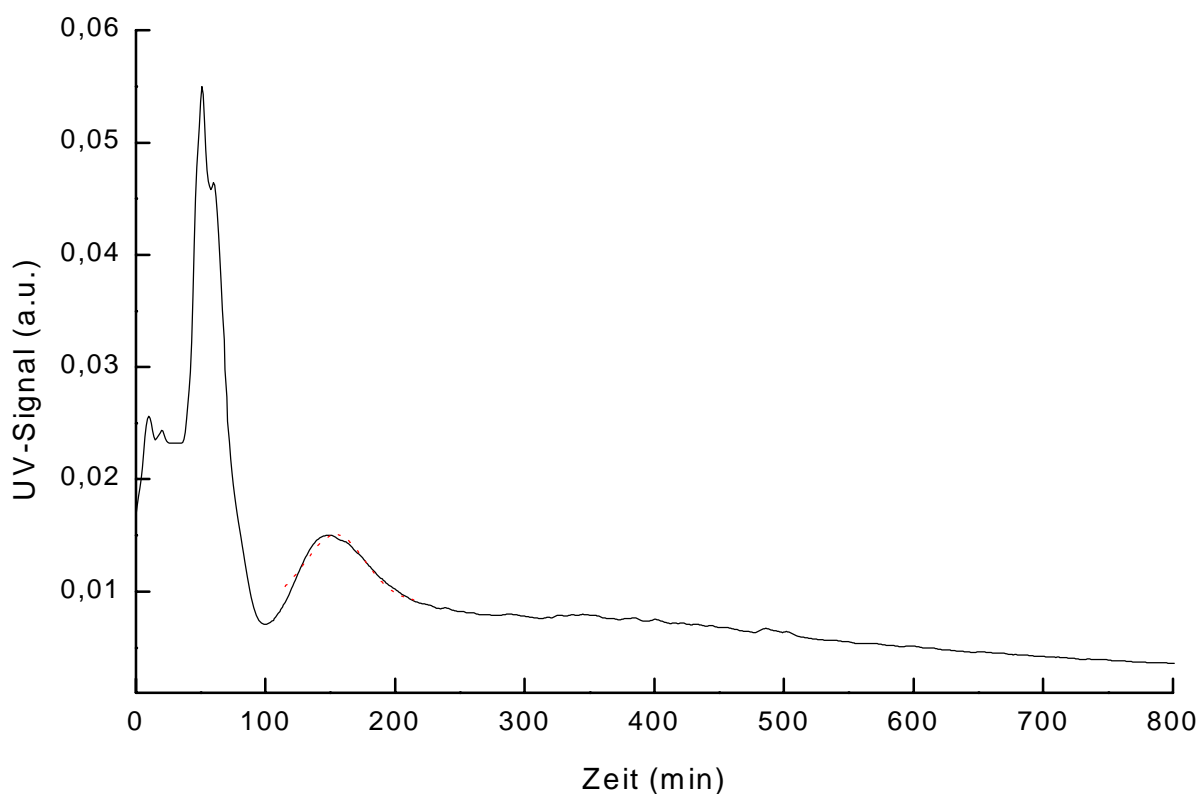


Abbildung 4-52: FFF-Elugramm einer fixierten, wässrigen Lösung von PB37-PEO51-H mit $c = 2.38$ g/l.

Neben dem Voidpeak, der bei jeder FFF-Messung prinzipiell auftritt, ist ein Peak bei einer Elutionszeit von 150 s zu erkennen. Die dort eluierten Teilchen haben einen auf die Kalibrierung mit Polyorganosiloxan- μ -Netzwerken (harter Kugelstandard) bezogenen kugeläquivalenten Radius von 6.5 nm. Dieser Wert entspricht den in der Probe vorhandenen vernetzten Mizellen. Die im AFM und TEM beobachteten Zylinder werden nicht detektiert. Dieser Umstand ist eventuell auf ein anomales Elutionsverhalten in der FFF zurückzuführen, konnte aber nicht vollständig aufgeklärt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Um oberflächenfunktionalisierte Nanopartikel aus mizellaren Assoziaten amphiphiler, endgruppenfunktionalisierter Diblockcopolymere zu erhalten, wurden mit den vorgestellten heterobifunktionellen PDMS-PEO- und PB-PEO-Diblockcopolymeren zwei Polymersysteme entwickelt und über anionische Polymerisation synthetisiert.

Mit der Synthese der heterobifunktionellen, amphiphilen PDMS-PEO-Diblockcopolymere wurde ein neuer Weg beschritten. Die PDMS-PEO-Diblockcopolymere wurden über eine Hydrosilylierungsreaktion durch Verknüpfung von α -Methacryloyloxypropyldimethyl- ω -hydrido-Poly(dimethylsiloxan) und α -Allyl- ω -X-Poly(ethylenoxid) hergestellt. Als Endgruppe X des PEO wurden eine Hydroxy-, Carboxylat- oder Benzylgruppe gewählt. Da diese Endgruppen über die Abbruchreaktion der anionischen Polymerisation des PEO eingeführt werden können, sind der Variation keine Grenzen gesetzt. Diese Endgruppen definieren nach Selbstassoziation der Diblockcopolymere die Oberflächenfunktionalität der resultierenden Nanopartikel. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn man an den Einsatz der funktionalisierten Nanopartikel als „drug delivery“-Systeme denkt, die an bestimmten Stellen im Körper gebunden werden („active targeting“). Für einen solchen Einsatz müßten die oben erwähnten Modellendgruppen durch Zucker oder kleine Proteine ersetzt werden. Durch ein Mischen von PDMS-PEO-Diblockcopolymeren mit unterschiedlichen Endgruppen ließe sich der Funktionalisierungsgrad der Oberfläche solcher Nanopartikel gezielt einstellen.

Die Ausbildung der mizellaren Strukturen wurde durch Selbstorganisation der amphiphilen Diblockcopolymere in Wasser als selektivem Lösungsmittel für den PEO-Block erreicht. Die AFM- und TEM-Aufnahmen zeigten eine Koexistenz von sphärischen und zylinderförmigen Mizellen. Durch Zusatz eines hydrophoben Vernetzers und eines UV-Initiators und anschließende UV-Bestrahlung gelang die fixierende Vernetzung über die im hydrophoben Kern befindlichen Methacrylatgruppen und damit die Stabilisierung der Partikel an sich. Die derart fixierten Nanopartikel erweisen sich auch in guten Lösungsmitteln für beide Teilblöcke wie THF als stabil. Im AFM wird lediglich eine leichte Vergrößerung im Vergleich zur wäßrigen Lösung beobachtet. Die Endgruppen haben nur im Fall des benzylich funktionalisierten Diblockcopolymers einen Einfluß auf die Mizellgröße. In diesem Fall werden auch kleinere Mizellen beobachtet, die aufgrund der Rückfaltung der Benzylgruppen in den hydrophoben PDMS-Kern und einer damit verbundenen Verringerung der Zahl der am Mizellaufbau beteiligten Polymerketten zu erklären ist.

Die in der Arbeit vorgestellten PB-PEO-Diblockcopolymere wurden ebenfalls über anionische Polymerisation synthetisiert. Dabei wurde mit Cumylkalium ein Initiatorsystem eingesetzt, welches die sequentielle Polymerisation von Butadien, gefolgt von Ethylenoxid, erlaubt. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, daß vorwiegend Polybutadien mit 1,2-Mikrostruktur entstand, um bei der fixierenden radikalischen Polymerisation der Assoziatstrukturen über γ -Bestrahlung eine möglichst hohe Vernetzung der Nanopartikel zu erreichen. Dieses Vorgehen hat im Gegensatz zur Fixierung der PDMS-PEO-Diblockcopolymere den Vorteil, daß keine Initiator- oder Vernetzermoleküle zugesetzt werden müssen.

Die endgruppenfunktionalisierten PB-PEO-Diblockcopolymere bilden in selektiven Lösungsmitteln für den PEO-Block wie Methanol und Wasser Assoziate unterschiedlicher Geometrie und Größe aus. Die unfixierten Lösungen der amphiphilen Diblockcopolymere in Methanol zeigen in Abhängigkeit von der Konzentration unterschiedliche Strukturen. Bei höheren Konzentrationen treten im AFM und TEM sphärische Assoziate auf. Dabei liegen neben kleinen, einfachen sphärischen Mizellen von 10 - 20 nm Durchmesser auch große definierte Assoziate vor. Zu diesem Ergebnis führt auch die Lichtstreuung mit Radien von $R_h = 101$ nm und $R_g = 103$ nm. Die großen Strukturen werden bei einer Verdünnung der Lösung zugunsten kleiner Mizellen und großer undefinierter Partikel zurückgebildet, was durch dynamische Lichtstreuung belegt wurde.

Eine Fixierung der Assoziate in konzentrierter Lösung konnte mit γ -Strahlen erreicht werden. Die daraus resultierenden Nanopartikel sind dann in Lösung forminvariant gegenüber einer Verdünnung und gegenüber Transfer in ein gutes Lösungsmittel. Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Fixierung der Nanopartikel waren die im AFM ermittelten Höhen der Teilchen von bis zu 26 nm.

In Wasser bildete das Diblockcopolymer PB37-PEO51-H hauptsächlich Zylinder aus, die nach Fixierung auch im guten Lösungsmittel THF formstabil blieben und sich als definierte Nanopartikel vereinzeln ließen. Zusätzlich zu den Zylindern traten Toroide als Einzelteilchen in den fixierten Lösungen auf. Die dynamische Lichtstreuung an diesen Lösungen zeigt eine für Zylinder typische große Radiendispersität.

6 Experimentelles

6.1 Meßmethoden und Geräte

6.1.1 Lichtstreuung (DLS, SLS)

Probenvorbereitung

Die wäßrigen Polymerlösungen wurden dreimal über einen Millex-GS-Filter (Porengröße 0.22 μm) filtriert. Der Filter wurde zuvor mit 2 ml der Lösung konditioniert. Für die organischen Lösungsmittel THF und Methanol kamen Millex-FG-PTFE-Filter (0.2 μm) zum Einsatz. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Das Wasser stammt aus einem Milli-Q Water Purification System. Andere Lösungsmittel wurden entsprechend in p.a.-Qualität verwendet.

Lichtstreuapparaturen

- 1) Apparatur aus einem StabiliteTM 2060-11S **Kryptonionenlaser** ($\lambda = 647.1 \text{ nm}$) von Spectra Physics, einem Goniometer SP-86 von ALV und einem ALV-3000 Digital-Korrelator/Strukturator und ODIL-Software. Hier erfolgten in der Regel die statischen Messungen.
- 2) Apparatur aus einem StabiliteTM 2060-4S **Argonionenlaser** ($\lambda = 514 \text{ nm}$) von Spectra Physics mit einem Goniometer SP-125 von ALV und einem ALV-5000 Multiple-Tau-Digitalkorrelator durchgeführt. Hier erfolgten in der Regel die dynamischen Messungen.

Brechungsindexinkrement

Brechungsindexinkremente wurden mit einem von W. Köhler, A. Becker und B. Müller entwickelten Scanning Michelson Interferometer bei einer Wellenlänge von 543 oder 633 nm bestimmt.

Auswertung

Bei den dynamischen Messungen wurde in einem Winkelbereich von 30 bis 150° in 20°-Schritten gemessen. Die statischen Messungen wurden für Winkel von 30 bis 140° in 5° Schritten durchgeführt. Die dynamischen Messungen wurden zur Bestimmung des Koeffizienten μ_2 mit einem Kumulantenfit und zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{app} mit einem biexponentiellen Fit, basierend auf dem Simplex-Algorithmus, ausgewertet. Dabei wurde linear mit der Zeit gewichtet. Die statischen Messungen wurden nach Zimm oder Berry aufgetragen und linearisiert, um aus Steigung und Achsenabschnitt Werte für R_g und M_w zu erhalten.

Konzentrationsbestimmung über Brechungsindexinkrement

Um Konzentrationsverluste bei der Filtration der Lösungen des Diblockcopolymers PB37-PEO51-H in Methanol zu bestimmen, wurde der Brechungsindex n einer mit $c = 2.19$ g/l angesetzten Lösung nach Filtration mit einem Millex-FG-PTFE-Filter ($0.2 \mu\text{m}$) bestimmt. Über die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex (dn/dc) kann daraus die Konzentration c nach Filtration berechnet werden. Dazu wurde die filtrierte Lösung selbst und eine exakt halb so konzentrierte Lösung vermessen (Abbildung 6-1).

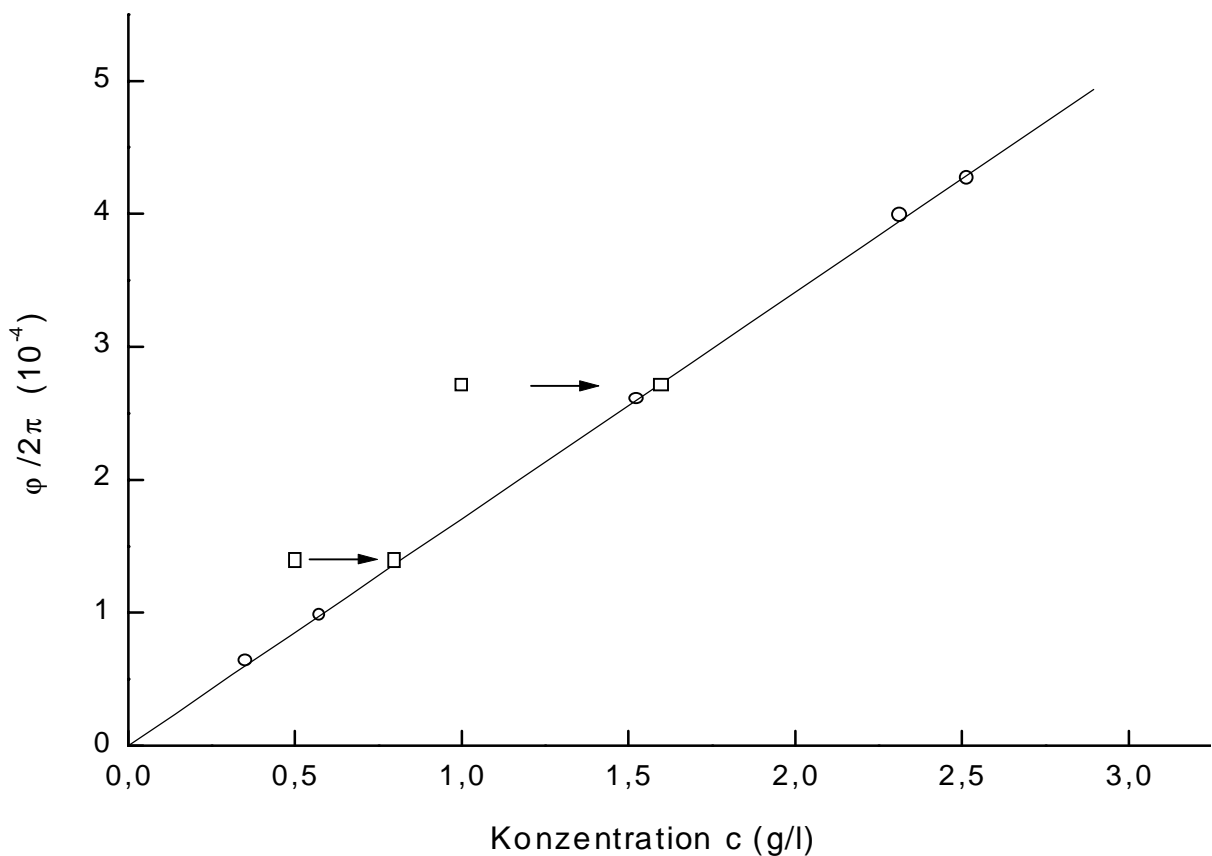


Abbildung 6-1: Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex $n \propto \varphi/2\pi$ für PB37-PEO51-H bei bekannter (○) und unbekannter Konzentration (filtrierte Lösung) (□).

Bei der Messung des Brechungsindexinkrements mit der oben beschriebenen Apparatur erhält man keine absoluten Werte für den Brechungsindex einer Lösungen sondern ein nach $n \propto \varphi/2\pi$ proportionales Signal. In der Regel werden die Signale von fünf Lösungen bekannter Konzentration (○) bestimmt und die, um ein vielfaches von 2π auf der y-Achse verschobenen Werte auf eine Gerade gebracht und linearisiert. Aus der Steigung ergibt sich dann der Wert für das Brechungsindexinkrement (dn/dc).

Die gemessenen Werte $\varphi/2\pi$ der filtrierten Probe unbekannter Konzentration (mit $c = 2.19$ g/l vor Filtration) und der exakt halb so konzentrierten Probe (\square) wurden in das Eichdiagramm (Abbildung 6-1) bei den fiktiven Konzentrationen $c = 1.00$ g/l und $c = 0.500$ g/l eingezeichnet und auf die Eichgerade verschoben. Auf der Konzentrationsachse wurden dann die richtigen Konzentrationen abgelesen. Es ergab sich $c = 1.60$ g/l bzw. $c = 0.80$ g/l.

Durch Filtration dieser Lösung verringerte sich also die Konzentration von $c = 2.19$ g/l auf $c = 1.60$ g/l. Zur Auswertung der Lichtstreuungsmessungen an dieser Probe wurde der korrigierte Wert verwendet.

Bei Verwendung eines alternativen Filters (Millex-FG, $0.5 \mu\text{m}$) traten keine Filtrationsverluste auf. Die Konzentration einer mit $c = 2.01$ g/l in Methanol angesetzten Lösung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren nach Filtration mit $c = 2.30$ g/l bestimmt. Die Abweichung der Konzentration von 13 % nach oben liegt im Fehlerbereich dieser Methode zur Konzentrationsbestimmung.

Als alternative Methode wurde die Konzentration der filtrierten Lösung über eine Konzentrationseichung der GPC in THF bestimmt. Dazu wurden 10 ml der filtrierten methanolischen Lösung ($c = 2.01$ g/l) durch Verdunsten vom Methanol befreit und der Polymerrückstand in 1 ml THF aufgenommen ($c = 20.1$ g/l). In der GPC erhält man eine Fläche von $A = 1.28$ Vs unter dem RI-Signal der Probe. Aus der Abhängigkeit der Peakfläche A von der Konzentration c erhält man nach Abbildung 4-40 eine Konzentration der Lösung in THF von 18.7 g/l, was einer Konzentration der ursprünglichen, filtrierten Lösung in Methanol von $c = 1.87$ g/l entspräche. Der Filtrationsverlust läge damit bei 7 %. Allerdings ist auch diese Methode der Konzentrationsbestimmung mit einem Fehler verbunden, so daß unter Einbeziehung der Konzentrationsbestimmung über das Brechungsindexinkrement davon ausgegangen wurde, daß die Verwendung eines Millex-FG-Filters mit $0.5 \mu\text{m}$ nicht zu Filtrationsverlusten führte.

6.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden an einem Digital Instruments MMAFM2 Rasterkraftmikroskop mit Nanoscope IIIa Scanning Probe Microscope Controller durchgeführt. Die Proben wurden durch Schleuderbeschichten auf frisch gespaltenem Glimmer oder Graphit (HOPG) als Substrat aufgebracht. Die Bilder wurden im tapping mode bei Resonanzfrequenzen um 300 kHz aufgenommen.

6.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Bilder wurden mit einem Philips EM 420 (120 kV) oder Zeiss EM900 (80 kV) auf kohlenstoffbedampften Kupfernetzchen aufgenommen. Das Kontrastieren der Proben erfolgte in der Regel mit einer Lösung von Uranylacetat (2 Gew.-%) im jeweiligen Lösungsmittel der Probe. Dabei wurde zunächst die Probenlösung aufgetragen und nach Abziehen der überschüssigen Lösung mit Filterpapier ein Tropfen der Kontrastlösung aufgetragen und ebenfalls abgezogen.

6.1.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen in THF wurden an Styragel-Polymersäulen der Porengrößen 100, 500 und 1000 Å (Homo- und Diblockcopolymere) oder Porengrößen 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å (vernetzte Polymere) mit einer Waters 510 HPLC-Pumpe durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Waters-486-UV/VIS-Detektor bei 254 nm und einem Waters-410-RI-Detektor. Die Eichung erfolgte mit PS-Standards und die Auswertung mit der Millennium-Software von Waters.

6.1.5 Asymmetrische-Fluß-Feldflußfraktionierung (AF-FFF)

Die Messungen wurden an einer Apparatur von Consensus mit Consta Metric[®] 3200 Pumpe, Waters-486-UV-Detektor bzw. Waters-410-RI-Detektor durchgeführt. Als Eluent wurde Milli-Q-Wasser mit 200 mg/l NaN_3 und 100 mg/l Tween20 verwendet. Die Cellulose-Membran besaß einen MWCO von 10 000 g/mol.

6.1.6 Matrixunterstützte-Laser-Desorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)

Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Micromass ToFSpecE im Reflektion- oder Linearmodus aufgenommen. Die Probenpräparation auf dem Target erfolgte mit 1 µl einer Lösung mit 5:5:2 Anteilen einer 1 g/l Polymerlösung und je 10 g/l Matrix- und Kationisierungsreagenslösung. Die PDMS- und PEO-Polymere wurden mit Dithranol und Silbertrifluoracetat, die PB-PEO-Polymere mit 1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol (POPOP) und Silberacetylacetonat aufgenommen.

6.1.7 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

¹H-Kernresonanzspektren wurden mit einem AM-400 und einem AC-200 FT-Gerät von Bruker aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte relativ zum Signal des deuterierten Lösungsmittels (CDCl₃ als interner Standard, ¹H: 7.24 ppm).

6.1.8 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 283B Analog-Spektrometer als Film zwischen zwei NaCl-Platten aufgenommen.

6.2 Chemikalien

Tetrahydrofuran p.a., **Diethylether** p.a. (Riedel de-Haen), **Cyclohexan** p.a., **Benzol** p.a. (Merck) wurden 48 h über Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in einer Umlaufdestille destilliert, dann dreimal durch Einfrieren im Hochvakuum entgast. **Methanol** p.a. (Merck) und **Petrolether** (40 bis 60 °C) (Merck) wurden über Azobisisobutyronitril (AIBN) destilliert. **Dichlormethan** p.a. (Merck) wurde über einem Molsieb (Porengröße 0.4 nm) getrocknet.

Zur Säulenchromatographie wurde **Silicagel 60** (Merck) mit einem mittleren Porendurchmesser von 0.063 bis 0.200 mm verwendet. **Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃)**, 98 % (ABCR) und **Ethylenoxid** p.a. (Fluka) wurden 1 h über Calciumhydrid (CaH₂) unter Rückfluß gehalten und dann im Hochvakuum umkondensiert bzw. destilliert. **Triethylamin** p.a. (Fluka) wurde 12 h über Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht und dann destilliert.

Alle übrigen Lösungsmittel und Chemikalien wurden in p.a.-Qualität eingesetzt, wobei die flüssigen Reagentien durch Destillation gereinigt wurden: **2-Propanol** und **Toluol** (Merck); **Allylkohol**, **12-Krone-4**, **18-Krone-6** (Aldrich). **Diethylamin**, **Acetamid**, **Naphthalin**, **Benzylbromid**, **2,2-Dimethoxyphenylacetophenon** (Umkristallisiert aus Petrolether), **Bernsteinsäureanhydrid**, **Lithiumhydrid**, **Lithiumaluminiumhydrid**, **Calciumhydrid**, **Dithranol**, **1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol (POPOP)**, **Silbertrifluoracetat**, **Silberacetylacetonat**, **Phenothiazin** (Fluka). **Natrium**, **Kalium**, **Methacryloxypropyl-dimethylchlorsilan**, **Trimethylchlorsilan**, **Dimethylchlorsilan**, **Lithiumtrimethylsilanolat**, **Platindivinyltetramethyldisiloxan-Katalysator** (3.0 - 3.5 % Pt) (ABCR). **Karstett-Katalysator** (Wacker-Chemie).

6.3 Synthese des Polydimethylsiloxans (PDMS)

6.3.1 Einleitung

Alle Synthesen von Initiatoren und die anionischen Polymerisationen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in mehrmals im Hochvakuum bei $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeheizten Reaktionsapparaturen durchgeführt. Alle Operationen, die ein Öffnen der Apparaturen erforderten, wurden im Argon-Gegenstrom vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden dreimal durch Einfrieren und Auftauen im Hochvakuum entgast.

6.3.2 α -Methacryloxypropyl- ω -hydro-Polydimethylsiloxan

Initiatorpräparation

Zur Synthese des Initiators Methacryloyloxypropyldimethylsilanol wurde eine Mischung von 3.12 g (53 mmol) Acetamid und 4.37 g (43 mmol) Triethylamin in 80 ml Benzol auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die klare Lösung wurde auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 8.83 g (40 mmol) Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan tropfenweise zugesetzt. Nach 1 h Rühren bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und ausgefallenes Diethylaminhydrochlorid entfernt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 7.70 g Acetamidomethacryloyloxypropyldimethylsilan als Öl erhalten.

Methacryloyloxypropyldimethylsilanol wurde durch Hydrolyse des Acetamidosilans in 30 ml Eiswasser durch Rühren für 30 Minuten erhalten. Nach Abtrennung der organischen Phase und zweimaliger Extraktion der Wasserphase mit je 15 ml Diethylether wurden die organischen Phasen vereinigt und der Diethylether abgezogen. Der Rückstand wurde nach Zusatz von Phenothiazin als Polymerisationshemmer im Vakuum bei $94\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.1 mbar) destilliert, um 5.33 g (26 mmol) Methacryloyloxypropyldimethylsilanol zu erhalten (66%).

Anionische Polymerisation

3.44 g (17 mmol) Methacryloyloxypropyldimethylsilanol wurden in 50 ml THF mit 0.135 g (17 mmol) Lithiumhydrid und 3.52 g (20 mmol) 12-Krone-4 bei $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gerührt.

Diese Initiatorlösung wurde über einen $0.22\text{ }\mu\text{m}$ Millipore Filter in den Reaktionskolben gegeben, 15 min im Ultraschallbad behandelt und dann auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Eine Lösung von 63 g (0.283 mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) in 150 ml THF wurde auf einmal zugesetzt und die Polymerisation für 24 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Polymerisation mit 4.83 g (51 mmol) Dimethylchlorsilan abgebrochen und 15 min im Ultraschallbad behandelt und für einige Stunden weiter gerührt. Ausgefallenes LiCl wurde

abfiltriert und die Lösung in Methanol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefällt, um das Polydimethylsiloxan als ölige Flüssigkeit zu erhalten, die nach Abtrennung des Methanols mit Benzol gefriergetrocknet wurde. Die Ausbeute waren 48 g (71 %). Das PDMS wurde ein zweites Mal aus Petrolether in Methanol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgefällt und gefriergetrocknet. Durch Variation der Monomermenge D_3 wurden Polymere mit unterschiedlichen Molmassen erzielt:

MA-PDMS65: $M_n = 5000\text{ g/mol}$; MA-PDMS49: $M_n = 4000\text{ g/mol}$; MA-PDMS59: $M_n = 4600\text{ g/mol}$ (GPC, PS-Standard mit Kalibrierungsfaktor 0.717 [81]).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ /(ppm):

6.08 [s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 5.52 [s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 4.68 [se, 1H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}\underline{\text{H}}$], 4.08 [t, 2H, $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-}$], 1.92 [s, 3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\underline{\text{CH}_3})\text{-}$], 1.68 [q, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-}$], 0.55 [m, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$], 0.25 ... -0.15 [m, 6yH, $-(\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2\text{O})_{y-1}\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$].

6.3.3 α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl-Polydimethylsiloxan

Monofunktionell mit einer Methacrylatgruppe funktionalisiertes PDMS wurde über Variante a aus Methacryloyloxypropyldimethylsilanol und über Variante b aus Trimethylsilanolat synthetisiert.

a) Das Methacryloyloxypropyldimethylsilanol wurde abweichend zu 6.3.2 hergestellt [101]. In einen 250-ml-Rundkolben wurde eine Lösung von 10.0 g (45.3 mmol) Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan in 30 ml Pentan (100-ml Tropftrichter) innerhalb von 30 min unter Rühren zu 70 ml einer 5 %-igen Ammoniklösung getropft. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, die Pentanphase dreimal mit Wasser (5 ml) neutral gewaschen und abgetrennt. Nach Zugabe des Polymerisationsinhibitors Phenothiazin (1 Spatelspitze) wurde das Pentan abrotiert und das verbleibende Silanol im Vakuum bei $93\text{-}94\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 0.1 mbar destilliert.

Die Deprotonierung des Silanols und die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan erfolgte analog zu 6.3.2. Die Abbruchreaktion erfolgte mit einem dreifachen Überschuß an Trimethylchlorsilan, um das monofunktionelle α -Methacryloyloxypropyl- ω -methyl-Polydimethylsiloxan MA-PDMS24-Me mit einer Molmasse von $M_n = 1950\text{ g/mol}$ nach GPC zu erhalten.

b) Als Initiator wurde käufliches Lithiumtrimethylsilanolat verwendet. Die Polymerisation erfolgte analog zu 6.3.2. Die Abbruchreaktion erfolgte mit einem dreifachen Überschuß an Methacryloyloxypropyldimethylchlorsilan.

6.4 Synthese der Polyethylenoxide (PEO)

6.4.1 Einleitung

Auch für die anionische Polymerisation des Ethylenoxids gelten die in 6.3.1 angeführten Richtlinien.

6.4.2 Naphthalinkaliumlösung in THF

In einem 100-ml-Dreihalsrundkolben bestückt, mit zwei Schlenzkappen und einem Tropftrichter, wurden unter Argon 0.98 g (25 mmol) Kalium in 25 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur 3.2 g (25 mmol) Naphthalin, gelöst in 25 ml THF, zugetropft. Die grüne Lösung wurde bis zur vollständigen Auflösung des Kaliums (1 h) gerührt. Der Tropftrichter wurde durch ein Septim ersetzt, durch welches die 0.5 M Naphthalinkaliumlösung über eine Kanüle entnommen werden konnte.

6.4.3 α -Allyl- ω -hydro-Polyethylenoxid (PEO56-H)

0.87 g (15 mmol) Allylalkohol, 4.5 g (17 mmol) 18-Krone-6 und 30 ml einer 0.5 M Kaliumnaphthalin-Lösung in THF wurden zu 100 ml THF zugesetzt. Bei Bedarf wurde Kaliumnaphthalin-Lösung nachdosiert, bis die Grünfärbung erhalten blieb. Über einen Kondensator wurden bei Raumtemperatur 41 g (0.93 mol) Ethylenoxid in die Lösung getropft und dann 48 h polymerisiert. Die Abbruchreaktion erfolgte durch Zusatz von 2 ml Methanol und weiteres Rühren für mehrere Stunden. Das Polymer wurde in 2-Propanol bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ als wachsiger Feststoff ausgefällt und in Benzol gefriergetrocknet, um 35 g (85 %) weißes Pulver zu erhalten. $M_n = 2500\text{ g/mol}$ (MALDI-TOF-MS).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ /(ppm):

5.85 [m, 1H, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$], 5.20 [dd, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$], 3.80 ... 3.45 [m, 4xH, $-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$].

6.4.4 α -Allyl- ω -carboxylat-Polyethylenoxid (PEO64-COOK)

Die Polymerisation erfolgte analog zu 6.4.3 mit 0.87 g (15 mmol) Allylalkohol, 4.5 g (17 mmol) 18-Krone-6, 30 ml 0.5 M Kaliumnaphthalin-Lösung und 50.0 g (1.14 mol) Ethylenoxid. Die Polymerisation wurde durch Zusatz von 4.50 g (45.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid, gelöst in 10 ml THF, abgebrochen und für mehrere Stunden weiter gerührt. Nach Aufarbeitung wurden 38 g (72 %) Polymer als weißes Pulver erhalten. $M_n = 3000$ g/mol (MALDI-TOF-MS).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ / (ppm):

5.85 [m, 1H, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$], 5.20 [dd, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\underline{\text{H}}-\text{CH}_2-$], 4.23 [t, 2H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$], 3.80 ... 3.45 [m, 4xH, $-\text{O}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O})_x-$].

6.4.5 α -Allyl- ω -benzyl-Polyethylenoxid (PEO56-Bz)

Analog zu 6.4.4. wurden 45.3 g (1028 mmol) Ethylenoxid polymerisiert und mit 5.13 g (30 mmol) Benzylbromid abgebrochen. Die Ausbeute: 35 g; 73 %. $M_n = 2600$ g/mol (MALDI-TOF-MS).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ / (ppm):

7.30 [m, 5H, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$], 5.85 [m, 1H, $\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$], 5.20 [dd, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\underline{\text{H}}-\text{CH}_2-$], 4.55 [s, 2H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ph}$], 3.80 ... 3.45 [m, 4xH, $-\text{O}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O})_x-$]; 1.9 Wasserspuren.

6.5 Synthese der PDMS-PEO-Diblockcopolymeren

6.5.1 α -Methacryloyloxypropyl- ω -hydro-Polydimethylsiloxan-*b*-Polyethylenoxid (MA-PDMS59-PEO56-H)

Zur Hydrosilylierung wurden 16.2 g (3.5 mmol) MA-PDMS59-H und 10.8 g (4.3 mmol) PEO56-H mit 0.2 g (1 mmol) Phenothiazin in 80 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 500 mg (2 Mol-% bezogen auf Si-H-Gruppen) Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Katalysatorkomplex und Rühren für 3 h bei 45 °C initiiert.

Die Kinetik der Hydrosilylierungsreaktion wurde mit IR-Spektroskopie an 0.1 ml Proben der Reaktionslösung (zwischen NaCl-Platten) verfolgt. Dabei wurde die Abnahme der Intensität der Si-H-Valenz- und Deformationsschwingungen bei den Wellenzahlen $\nu = 2124$ cm^{-1} und 913 cm^{-1} gemessen. Nach 15 min verschwanden die Banden vollständig.

Zur Befreiung von Katalysator und nicht umgesetztem Homopolymer wurde die Diblockcopolymerlösung säulenchromatographisch über Flash-Chromatographie gereinigt. Dazu wurden unter Rühren 32 g Silicagel zur Diblockcopolymerlösung gegeben und dann das Lösungsmittel abrotiert, um mit Blockcopolymer beschichtetes Kieselgel zu erhalten. Dieses wurde oben auf eine mit 25 cm Kieselgel in Toluol präparierte Säule (15 cm Durchmesser) gegeben. Zuerst wurde PDMS-Homopolymer mit Toluol eluiert. Ein Lösungsmittelwechsel zu THF/Methanol (8.5:1.5) (v:v) lieferte Fraktionen mit reinem Diblockcopolymer gefolgt von Fraktionen mit zusätzlichen PEO-Homopolymer. Die Zusammensetzung der Fraktionen wurde mit GPC überprüft. Die Ausbeute an reinem Diblockcopolymer lag bei 30 %. $M_n = 6600$ g/mol (MALDI-TOF-MS).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ /(ppm):

6.08 [s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 5.52 [s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 4.08 [t, 2H, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 3.80 ... 3.45 [m, 4xH, $\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-}$], 1.92 [s, 3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 1.68 [q, 2H, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 0.55 [m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$], 0.25 ... -0.15 [m, 6yH, $\text{-(Si}(\text{CH}_3)_2\text{O)}_{y-1}\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$].

6.5.2 α -Methacryloyloxypropyl- ω -carboxylat-Polydimethylsiloxan-b-Polyethylenoxid (MA-PDMS65-PEO64-COOK)

Gleiche Reaktionsbedingungen wie unter 6.5.1 mit 10.0 g (2 mmol) MA-PDMS65-H und 7.9 g (2.6 mmol) PEO64-COOK in 60 ml Dichlormethan mit 4 %-mol Pt-Katalysator bezogen auf Si-H-Gruppen. $M_n = 8500$ g/mol (MALDI-TOF-MS).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ /(ppm):

6.08 [s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 5.52 [s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 4.23 [t, 2H, $\text{-(C=O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 4.08 [t, 2H, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 3.80 ... 3.45 [m, 4xH, $\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-}$], 1.92 [s, 3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$], 1.68 [q, 2H, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 0.55 [m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$], 0.25 ... -0.15 [m, 6yH, $\text{-(Si}(\text{CH}_3)_2\text{O)}_{y-1}\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}$].

6.5.3 α -Methacryloyloxypropyl- ω -benzyl-Polydimethylsiloxan-b-Polyethylenoxid (MA-PDMS49-PEO56-Bz)

Gleiche Reaktionsbedingungen wie unter 6.5.1 mit 8.0 g (2 mmol) MA-PDMS49-H und 8.0 g (3 mmol) PEO56-Bz in 60 ml Dichlormethan mit 4 %-mol Pt-Katalysator bezogen auf Si-H-Gruppen. $M_n = 6200$ g/mol (MALDI-TOF-MS).

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , δ /(ppm):

7.30 [m, 5H, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$], 6.08 [s, 1H, $\text{H-CH=C(CH}_3\text{)-}$], 5.52 [s, 1H, $\text{H-CH=C(CH}_3\text{)-}$], 4.55 [s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$], 4.08 [t, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 3.80 ... 3.45 [m, 4xH, $-\text{O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-}$], 1.92 [s, 3H, $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-}$], 1.68 [q, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$], 0.55 [m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{O-}$], 0.25 ... -0.15 [m, 6yH, $-(\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{O)}_{y-1}\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$].

6.6 Synthese der PB-PEO-Diblockcopolymeren

6.6.1 Einleitung

Für die anionische Polymerisation der PB-PEO-Diblockcopolymeren gelten ebenfalls die in 6.3.1 angeführten Richtlinien.

6.6.2 Cumylmethylether

600 ml α -Methylstyrol wurden durch Waschen mit 400 ml 20-%iger Natriumhydroxid-Lösung und mehrmaliges Neutralwaschen mit je 200 ml Wasser destabilisiert. Nach zweistündiger Trocknung mit CaCl_2 wurde das Filtrat im Vakuum über eine Vigreuxkolonne bei 23 mbar und 59 °C destilliert. Die saure Methanolyse erfolgte mit 399.3 g (3.38 mol) destabilisiertem α -Methylstyrol und 216.5 g (6.76 mol) Methanol unter Zusatz von 3.1 g einer 70 %igen Perchlorsäure (HClO_4). Das Gemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung zunächst mit 100 ml Wasser, dann mit 100 ml 20 %iger NaOH und noch mehrmals mit Wasser neutral gewaschen, um Säurespuren und Methanol vollständig zu entfernen. Nach einstündiger Trocknung mit CaCl_2 wurde erneut fraktionierend über einer 1 m Glasperlen-Füllkörperkolonne destilliert, um bei 23 mbar und 77.5 °C eine Fraktion von 69.2 g mit reinem Cumylmethylether zu erhalten [97, 102], welcher zur Initiatorherstellung dreimal durch Einfrieren und Auftauen im Hochvakuum entgast wurde.

6.6.3 Initiatorlösung: Cumylkalium in THF

In einem Schlenkrohr mit aufgesetzter Umkehrfritte wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 5.9 g Kalium und 3.9 g Natrium durch Erhitzen mit dem Heißluftfön legiert. Diese bei Raumtemperatur flüssige Legierung wurde über die Fritte in einen 1-l-Dreihalsrundkolben mit Argon-Zuleitung gefüllt, in den zuvor durch Kryodestillation 500 ml THF (zuvor mit 5 ml Butyllithium gerührt) gegeben wurden. Bei Raumtemperatur im Wasserbad wurden über ein Septum 7.5 g Cumylmethylether unter Rühren zugetropft, um eine rotbraune Lösung zu erhalten, die über Nacht weitergerührt wird. Diese Initiatorlösung

wurde unter Druck über eine Umkehrfritte in einen mit Septum ausgestatteten Schlenkkolben überführt.

6.6.4 Polymerisation

250 ml der Initiatorlösung ($c = 0.084 \text{ mol/l}$) wurden in einen 1-l-Dreihalsrundkolben mit Tieftemperaturthermometer, Kondensator und U-Rohr mit Septum und Schlenkkappe über eine Kanüle überführt. Die Initiatorlösung wurde unter Rühren mit $\text{CO}_2/\text{Aceton}$ auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Über den Kondensator wurden 39.5 g (0.732 mol) Butadien, welches in einem Schlenkrohr vorkondensiert wurde, langsam zugetropft. Durch Variation der Zutropfgeschwindigkeit und der Kühlung wurde die Reaktionslösung bei einer Temperatur von $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Nachdem nach 25 min das Butadien zugetropft war, wurden 4.50 g (0.101 mol) vorkondensiertes Ethylenoxid über eine Kanüle zur Polymerisationslösung zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Polymerkonzentration in der Lösung lag bei 17 Gew.-%.

6.6.5 Aufteilen der Polymerlösung

Die Polymerlösung mit dem PB-PEO-Präpolymer wurde auf vier 100-ml-Schlenkkolben über eine Kanüle verteilt. Ein Teil der Präpolymerlösung wurde zur Analyse des Präpolymers mit 20 ml einer Lösung von 2 ml Essigsäure in 100 ml THF abgebrochen und aufgearbeitet. Über Differenzwägung der vier Schlenkkolben wurde die Masse an Präpolymerlösung in jedem Kolben bestimmt und daraus über die Polymerkonzentration der molare Anteil an Präpolymer in jedem Kolben berechnet. In jeden Kolben wurde eine bestimmte Menge vorkondensiertes Ethylenoxid über eine Kanüle gegeben (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Aufteilung der PB-PEO-Präpolymerlösung

Nr.	Masse [g]			Menge [mmol] PB ^c	Masse [g] Zugabe EO ^d	Molmasse [g/mol]		
	Polymer- lösung	PB-PEO ^a	PB ^b			PEO ^e Berechnet	PBPEO ^f berechnet	PBPEO MALDI
1	30	5.0	4.5	2.2	21	9600	11600	3040*
2	28	4.7	4.2	2.1	5.3	2757	4760	4260
3	53	8.9	7.9	4.0	6.2	1788	3790	3230
4	97	16.3	14.5	7.2	4.5	842	2840	2790
5	45	7.6	6.7	3.4	0	220	2220	2220

Polymere: PB37-PEO5- (5), PB37-PEO18- (4), PB37-PEO28- (3) und PB37-PEO51- (2). Der Anteil an PB-PEO an Gesamtmasse der Polymerlösung beträgt 17 % (a), davon sind 89 % PB (b). Aus Molmasse des PB von $M_n = 2000 \text{ g/mol}$ ergibt sich c. Die Molmasse des PEO-Teilblocks berechnet sich aus c und d plus 220 g/mol PEO aus dem PB-PEO-Präpolymer. f: Molmasse des PEO (e) plus 2000 g/mol PB.

Ungewollter vorzeitiger Abbruch der Polymerisation.

6.6.6 Abbruchreaktionen und Aufarbeitung

Nach 48 h Polymerisation des Ethylenoxids wurde jeweils die Hälfte der Polymerlösung jedes der vier Kolben über eine Kanüle in einen weiteren Schlenkkolben überführt.

Die eine Hälfte der Kolben aus 6.6.5 wurde mit je 20 ml einer Lösung von 2 ml Essigsäure in 100 ml THF abgebrochen, die andere Hälfte mit je 20 ml einer Lösung von 6 g (60 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 100 ml THF und über Nacht weiter gerührt. Die Polymerlösungen wurden einrotiert und die Polymere aus Benzol gefriergetrocknet.

6.7 Reaktionsbedingungen der radikalischen Polymerisationen

6.7.1 Reaktionsbedingungen der Photopolymerisationen (PDMS-PEO)

Als Photoinitiator wurde das wasserunlösliche 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (19) verwendet. Als Vernetzer kam das wasserunlösliche Bis(methacryloyloxypropyl)-dimethyldisiloxan (20) zum Einsatz. Dazu wurden je 10 ml Polymerlösung in einem Quarz-Zylinder mit Schliff mit etwa 10 µl des Initiators bzw. Vernetzers in Benzol versetzt. Zur Entfernung von Sauerstoffspuren wurde die Lösung im Quarz-Zylinder dreimal durch Einfrieren im Hochvakuum entgast.

Die Bestrahlung erfolgte bei 366 nm mit einer AMKO (MOD.03-MKLS0200-X, Tornesch, Germany) Quecksilber-UV-Lampe (HBO 100W). Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-2 aufgeführt.

Tabelle 6-2: Reaktionsbedingungen der Photopolymerisationen

Bezeichnung	Lösungsm.	Zeit in h	Konzentration c in mol/l (g/l)		
			Polymer	Initiator	Vernetzer
MA-D2	kein	16.5	14.6 10^{-3} mol (4.00 g)	4.1 10^{-6} mol (10.0 10^{-3} g)	kein
Me-PDMS24-MA	kein	0.25	0.53 10^{-3} mol (1.00 g)	1.1 10^{-5} mol (2.70 10^{-3} g)	kein
MA-PDMS59-PEO56-H	Wasser	5	6.17 10^{-5} (0.407)	1.23 10^{-6}	6.17 10^{-6}
MA-PDMS65-PEO64-COOK	Wasser	2	1.83 10^{-4} (1.55)	1.83 10^{-6}	9.13 10^{-6}
MA-PDMS49-PEO56-Bz	Wasser	1	8.84 10^{-5} (0.550)	8.84 10^{-7}	4.42 10^{-6}

6.7.2 Reaktionsbedingungen der thermischen Polymerisationen

Bei allen Polymerisationen wurde Di-t-butylperoxid bei 120 °C als Initiator verwendet. Zur Entfernung von Sauerstoffspuren wurde die Lösung dreimal durch Einfrieren im Hochvakuum entgast. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-3 aufgeführt.

Tabelle 6-3: Reaktionsbedingungen der thermischen Polymerisationen

Bezeichnung	Lösungsm.	Zeit in h	Konzentration c in mol (g)		
			Polymer	Initiator	Vernetzer
MA-D2	kein	14	16.0 10 ⁻³ (4.50)	6.8 10 ⁻⁵ (10.0 10 ⁻³)	kein
Me-PDMS24-MA	kein	60	2.00 10 ⁻³ (5.00)	2.5 10 ⁻⁵ (3.60 10 ⁻³)	kein

6.7.3 Reaktionsbedingungen der γ -strahleninduzierten Polymerisationen

Zur Vernetzung durch γ -Strahlen wurden je 15 ml der Lösungen der PDMS-PEO bzw. PB-PEO-Diblockcopolymeren, die zuvor 15 min im Ultraschallbad behandelt wurden, für drei Wochen einer ⁶⁰Co-Quelle (Prof. Dr. B. Tieke, Universität Köln) ausgesetzt. Die Strahlendosis lag bei etwa 200 kGy (20 MRad). Die Lösungsmittel und die Konzentrationen sind in Tabelle 6-4 aufgeführt.

Tabelle 6-4: Konzentrationen der Blockcopolymerlösungen bei der γ -Bestrahlung.

Bezeichnung	Konzentration c in g/l	Lösungsmittel	Umsatz in %
PB37-PEO51-H	2.36	Methanol	78
PB37-PEO51-H	2.38	Wasser	100
PB37-PEO51-COOK	2.39	Methanol	82
PB37-PEO28-H	2.32	Methanol	78
PB37-PEO28-COOK	2.40	Methanol	92
MA-PDMS59-PEO56-H	1.09	Wasser	100
MA-PDMS49-PEO56-Bz	0.470	Wasser	100

Abkürzungsverzeichnis

<i>AF-FFF</i>	<i>Asymmetrische-Fluß-Feldflußfraktionierung</i>
<i>AFM</i>	<i>Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie</i>
<i>A₂, A₃</i>	<i>zweiter und dritter Virialkoeffizient</i>
<i>c</i>	<i>Konzentration</i>
<i>cmc</i>	<i>kritische Mizellbildungskonzentration</i>
<i>D_{app}</i>	<i>apparenter Diffusionskoeffizient</i>
<i>(dn/dc)</i>	<i>Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindexinkrements</i>
δ	<i>chemische Verschiebung in NMR</i>
$\Delta\mu$	<i>chemisches Potential</i>
<i>f</i>	<i>Endgruppenfunktionalisierungsgrad</i>
<i>g₁(t)</i>	<i>Autokorrelationsfunktion der Amplitude</i>
<i>GPC</i>	<i>Gelpermeationschromatographie</i>
Γ_n	<i>n-ter Kumulant</i>
<i>I</i>	<i>Intensität des gestreuten Lichts</i>
<i>I₀</i>	<i>Intensität des Primärstrahl</i>
<i>K</i>	<i>optische Konstante</i>
<i>L</i>	<i>Länge eines Stäbchens/ Zylinders</i>
λ	<i>Wellenlänge</i>
<i>M₀</i>	<i>Molmasse</i>
<i>MALDI-TOF-MS</i>	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight Mass Spectrometry</i>
<i>M_n</i>	<i>Zahlenmittel der Molmasse</i>
<i>M_w</i>	<i>Massenmittel der Molmasse</i>
<i>NMR</i>	<i>Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz</i>
<i>(m/z)</i>	<i>Verhältnis von Masse zu Ladung</i>
μ_2, μ_3	<i>Koeffizienten der Kumulantenentwicklung</i>
<i>P_n, n, m, x, y</i>	<i>Polymerisationsgrade</i>
<i>n, n₀</i>	<i>Brechungsindices</i>
<i>N_{ass}</i>	<i>Assoziationszahl</i>
<i>N_L</i>	<i>Loschmidtsche Zahl</i>
<i>P(q)</i>	<i>Teilchenformfaktor</i>
<i>PB</i>	<i>Poly(butadien)</i>
<i>PDMS</i>	<i>Poly(dimethylsiloxan)</i>
<i>PEO</i>	<i>Poly(ethylenoxid)</i>
<i>PMMA</i>	<i>Poly(methylmethacrylat)</i>
<i>POPOP</i>	<i>1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol</i>

q	Streuvektor
R, R_q	Rayleigh-Verhältnis
R_a, R_i	Außen- und Innenradius einer Hohlkugel
R_g	Trägheitsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
$\langle R_g^2 \rangle_z$	z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius
ρ, ρ_0	Dichte
ρ	ρ -Verhältnis
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
θ	Streuwinkel
τ	Korrelationszeit
V	Volumen
V_0, V_e, V_i	Elutionsvolumina in der GPC
ν	Frequenz
W_{PDMS}, W_{PEO}	Massenanteile

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Manfred Schmidt und Herrn Dr. Michael Maskos danke ich an erster Stelle für die Überlassung des interessanten Themas, die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen und die gute Betreuung während der Anfertigung der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Karl Fischer, der bei vielen Diskussionen jedweder Art wichtige Literatur zur Hand hatte und mir auch sonst mit qualifiziertem Rat und Tat zur Seite stand.

Norbert Hugenberg sei für die unzähligen AFM-Aufnahmen und das Interesse an den Themen anderer gedankt. Weitere AFM-Aufnahmen fertigten Simona Loi und Helmut Meister an. Prof. H. J. Butt danke ich für die Diskussion einiger AFM-Aufnahmen.

J. Robin Harris, Dirk Scheffler und Herr Rudolf Würfel sei für die Zusammenarbeit im Bereich der Elektronenmikroskopie gedankt.

Die GPC-Messungen führte Eva Wächtersbach durch. Jochen Spickermann und Frau Bach verdanke ich die MALDI-TOF-Massenspektren.

Georg Conrad stand mir bei den (dn/dc)-Messungen und technischen Fragen zur Vielwinkellichtstreuung zur Seite. Bei Dr. Wolfgang Schärfl bedanke ich mich für die Überlassung der UV-Lampe und die auch sonst gute Zusammenarbeit. Die • -Bestrahlungen wurden von Dirk Pawlowski im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Tieke in Köln durchgeführt.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden von der Meßabteilung des Instituts für Organische Chemie aufgenommen.

Für die gute und abwechslungsreiche Laboratmosphäre danke ich meinen Laborkollegen Tim Stephan, Ramin Djalali und Adrian Strack.

Kerstin Spier danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und meiner WG für die nötige Ruhe während des Schreibens.

Schließlich möchte ich mich noch bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises und allen, die in irgendeiner Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Literatur

- 1 Vögtle, F., *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart 1992, 420-438
- 2 Ringsdorf, H.; Schlarb, B.; Venzmer, J., *Angew. Chem.* **100** (1988), 117
- 3 Gruen, D. W. R., *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 146
- 4 Kaler, E. W.; Murthy, A. K.; Rodriguez, B. E.; Zasadzinski, *Science* **245** (1989), 1371
- 5 Safran, S. A.; Pincus, P.; Andelmann, D., *Science* **248** (1990), 354
- 6 Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London 1992
- 7 Hoffmann, H., *Ber. Bunsengesellschaft, Phys. Chem.* **98** (1994), 1433
- 8 Tanford, C., *The hydrophobic Effect*, Wiley-Intersci. Publ., New York 1980
- 9 Allport, D. C.; Janes, W. H. (ed.), *Block Copolymers*, Halstead Press, New York 1972
- 10 Binder, K., in *Physik der Polymere (22. IFF-Ferienkurs)*, KFA Jülich, Jülich 1991, 17
- 11 Höcker, H., in *Physik der Polymere (22. IFF-Ferienkurs)*, KFA Jülich, Jülich 1991, 25
- 12 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990), 525
- 13 Brown, R. A.; Masters, A. J.; Price, C.; Yuan, X. F., in *Comprehensive Polymer Science: Polymer Properties*, ed. Allen, S.G.; Bevington, J. C.; Booth, C.; Price, C., Vol. 2, Pergamon, Oxford 1989
- 14 Thomas, E. L. et al., *Macromolecules* **19** (1986), 2197
- 15 Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T., *Macromolecules* **20** (1987), 1651
- 16 Förster, S. et al., *Macromolecules* **27** (1994), 6922
- 17 Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M., *J. Chem. Phys.* **104** (1996), 9956
- 18 Förster, S., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** (1997), 1671
- 19 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., *Physics Today* **52** (1999), 32
- 20 Price, C., in *Developements in Blockcopolymers*, ed. Goodman, I., Vol. 1, Applied Science, London 1982
- 21 Selb, J.; Gallot, Y., in *Developements in Blockcopolymers*, ed. Goodman, I.; Vol. 2, Applied Science, London 1982
- 22 Tuzar, Z.; Kratochvil, P., in *Surface and Colloid Science*, ed. Matijevic, E., Vol. 15, Plenum Press, New York 1993
- 23 Price, C., *Pure and Appl. Chem.* **55** (1983), 1563
- 24 Gast, A. P.; Vinson, P. K.; Cogan-Farinas, K. A., *Macromolecules* **26** (1993), 1774
- 25 Hilfiker, R.; Wu, D. Q.; Chu, B., *Colloid Interface Science* **135** (1990), 573
- 26 Honda, C.; Sakaki, K.; Nose, T., *Polymer* **35** (1994), 5309
- 27 Spatz, J. P.; Sheiko, S.; Möller, M., *Macromolecules* **29** (1996), 3220
- 28 Won, Y-Y.; Davis, H. T.; Bates, F. S., *Science* **283** (1999), 960
- 29 Förster, S., *Habilitationsarbeit*, Berlin 1998
- 30 Förster, S., *Vortrag Makromolekulares Kolloquium*, Freiburg 1999
- 31 Zhang, L.; Eisenberg, A., *Science* **268** (1995), 1728
- 32 Zhang, L.; Eisenberg, A., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996), 3168
- 33 Clarke, C. J.; Zhang, L.; Zhu, J. Yu, K.; Lennox, R. B.; Eisenberg, A., *Macromol. Symp.* **113** (1997), 647
- 34 Yu, K.; Eisenberg, A., *Macromolecules* **31** (1998), 3509

- 35 Zhang, L.; Yu, K.; Eisenberg, A., *Science* **272** (1996), 1777
- 36 Zhang, L.; Eisenberg, A., *Macromol. Symp.* **113** (1997), 221
- 37 Yu, Y.; Zhang, L.; Eisenberg, A., *Macromolecules* **31** (1998), 1144
- 38 Desbaumes, L.; Eisenberg, A., *Langmuir* **15** (1999), 36
- 39 Kabanov, A. V.; Alakov, V. Y., in *Micelles of Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, ed. Alexandris, P.; Lindman, B., Elsevier, Amsterdam 1997
- 40 Wooley, K. L., *Chem. Eur. J.* **3** (1997), 1397
- 41 Henselwood, F.; Liu, G., *Macromolecules* **30** (1997), 488
- 42 Ding, J.; Liu, G. J., *Macromolecules* **30** (1997), 655
- 43 Ding, J.; Liu, G., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 6107
- 44 Nagasaki, Y.; Okada, T.; Scholz, C.; Iijama, M.; Kato, M.; Kataoka, K., *Macromolecules* **31** (1998), 1473
- 45 Iihima, M.; Nagasaki, Y.; Okada, T.; Kato, M.; Kataoka, K., *Macromolecules* **32** (1999), 1140
- 46 Nagasaki, Y.; Kataoka, K., *Polymer Preprints* **40** (1999), 286
- 47 Rheingans, O.; Hugenberg, N.; Harris, J. R.; Fischer, K.; Maskos, M., *Macromolecules*, eingereicht
- 48 Kratochvil, P., in *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, ed. A. D. Jenkins, Polymer Science Library 5, Elsevier, Amsterdam 1987
- 49 Schmidt, M., in *Dynamic Light Scattering*, ed. W. Brown, Clarendon Press, Oxford 1993, 372
- 50 Burchard, W., *Adv. Polym. Sci.* **48** (1983), 1
- 51 Einstein, A., *Ann. Phys.* **33** (1910), 1275
- 52 Smoluchowski, M., *Ann. Phys.* **25** (1908), 205
- 53 Hendrix, M.; Leipertz, A., *Physik in unserer Zeit* **15(3)** (1984), 68
- 54 Burchard, W.; Schmidt, M.; Stockmayer, W. H., *Macromolecules* **13** (1980), 1265
- 55 Schmidt, M.; Neger, D.; Burchard, W., *Polymer* **20** (1979), 582
- 56 Fiegler, S. L.; Heckmann, J. W.; Klomparens, K. L., *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Verlag, Heidelberg 1995
- 57 Binning, G.; Rohrer, H., *Helv. Phys. Acta* **55** (1982), 726
- 58 Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.* **9** (1986), 930
- 59 Beckey, H. D., *Prinziples of Field Desorption Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford 1977
- 60 Karas, M.; Hillenkamp, F., *Anal. Chem.* **60** (1988), 2299
- 61 Tanaka, K. et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2** (1988), 151
- 62 Bahr, U.; Deppe, A.; Karas, M.; Hillenkamp, F.; Giesmann, U., *Anal. Chem.* **64/22** (1992), 2899
- 63 Hillenkamp, F.; Karas, M.; Beavis, R. C.; Chait, B. T., *Anal. Chem.* **63/24** (1991), 1193
- 64 Krüger, R.-P., *GIT Fachz. Lab.* **3/95** (1995), 189
- 65 Hunt, B. J.; Holding, S. R., *Size Exclusion Chromatography*, Chapman Hill, New York 1989
- 66 Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel 1993, 286
- 67 Giddings, J. C., *Science* **260** (1993), 1456
- 68 McGrath, J. E., *Pure Appl. Chem.* **55** (1983), 1573
- 69 Rempp, P.; Lutz, P., *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* **67** (1992), 1
- 70 Barker, M. C.; Vincent, B., *Colloids Surfaces* **8** (1984), 289
- 71 Saam, J. C.; Ward, A. H.; Fearon, F. W. G., *ACS Polymer Preprints* **13(1)** (1972), 524

- 72 Molenberg, A.; Siffrin, S.; Möller, M.; Boileau, S.; Teyssie, D., *Macromol. Symp.* **102** (1996), 199
- 73 Lee, C. L.; Frye, C. L.; Johannson, O. K., *Polym. Preprints* **10** (1969), 1361
- 74 Tezuka, Y.; Fukushima, A.; Imai, K., *Makromol. Chem.* **186** (1985), 685
- 75 Lefebvre, P. M.; Jerome, R.; Teyssie, Ph., *Macromolecules* **10** (1977), 871
- 76 Kiraly, Z.; Vincent, B., *Polym. Int.* **28**, (1992), 139
- 77 Efimov, Yu. T.; Tandura, T. A.; Kopylov, V. M.; Androsenko, S. I.; Shokol'nik, M. I., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **61** (1991), 2083
- 78 Birkhofer, L.; Ritter, A.; Dickopp, H., *Chem. Ber.* **96** (1962), 1473
- 79 Rheingans, O., Diplomarbeit, Mainz 1996
- 80 Räder, H. J.; Schrepp, W., *Acta Polymer.* **49** (1988), 272
- 81 Kazama, H.; Tezuka, Y.; Imai, K., *Macromolecules* **24** (1991), 122
- 82 Tsutsumi, K.; Okamoto, Y., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **13** (1992), 409
- 83 Tsukahara, Y.; Mizuno, K.; Segawa, A.; Yamashita, Y., *Makromolecules* **22** (1989), 1546
- 84 Tsukahara, Y.; Tsutsumi, K.; Yamashita, Y.; Shimada, S., *Macromolecules* **23** (1990), 5201
- 85 Wintermantel, M.; Gerle, M.; Ries, R.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Wataoka, H.; Urakawa, H.; Kjiwara, K., *Angew. Chem.* **107** (1995), 1606
- 86 Brandrup, J., Immergut, E. H. (Ed.), *Polymer Handbook*, Wiley, New York 1989
- 87 Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.* **16**, 1093 (1948)
- 88 Berry, G. C., *J. Chem. Phys.* **44**, 4550 (1966)
- 89 Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, Basel 1993
- 90 Fugin, L. A.; Svergun, D. L., in *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, ed. Taylor, G. W., Plenum Press, New York 1987
- 91 Burchard, W., *Adv. Polymer Sci.* **48** (1983), 1
- 92 Harris, J. R.; Roos, C.; Djalali, R.; Rheingans, O.; Maskos, M.; Schmidt, M., *Micron* **30** (1999), 289
- 93 Pawlowski, D.; Haibel, A.; Tieke, B., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998), 1865
- 94 Kawaguchi, S.; Ito, K., *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* **153** (1999), 173
- 95 Furuhashi, H.; Kawaguchi, S.; Itsuno, S.; Ito, K., *Colloid and Polymer Science* **275** (1997), 227 und persönliche Mitteilung über AFM-Ergebnisse
- 96 Hoerner, P.; Riess, G.; Rittig, F.; Fleischer, G., *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998), 343
- 97 Hruska, Z.; Hurtrez, G.; Walter, S.; Riess, G., *Polymer* **33** (1992), 2447
- 98 Santee, E. .R. jr.; Malotky, L. O.; Morton, M., *Rubber Chem. Technol.* **46** (1973), 1156
- 99 Hillmayer, M. A.; Bates, F. S., *Macromolecules* **29** (1996), 6994
- 100 Pham, Q. T.; Petiaud, R.; Waton, H.; Llauto-Darricades, M.-F., *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, Penton Press, London 1991
- 101 Efimov, Yu. T.; Tandura, T. A.; Kopylov, V. M.; Androsenko, S. I.; Shokol'nik, M. I., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **61** (1991), 2083
- 102 Zeigler, K.; Gellert, H. G.; Martin, H.; Nagel, K.; Schneider, J., *Liebigs Ann. Chem.* **589** (1954), 91