

Darstellung und Charakterisierung perlenkettenartiger und zylindrischer Polyelektrolyte

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Norbert Hugenberg
geboren in Nettetal

Mainz 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Oktober 1997 bis März 2000
am Institut für Physikalische Chemie
unter der Betreuung von
Herrn Prof. Dr. M. Schmidt
angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. W. Tremel

Tag der mündlichen Prüfung: 05.07.00

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Lichtstreuung.....	3
2.1.1	Statische Lichtstreuung.....	3
2.1.2	Dynamische Lichtstreuung.....	6
2.1.3	Rasterkraftmikroskopie.....	8
2.2	Polyelektrolyte.....	10
2.2.1	Donnan-Effekt.....	10
2.2.2	Struktur in Lösung.....	10
2.2.3	Gegenionencondensation.....	11
2.2.4	Wurmketten-Modell.....	12
3	Molekulare, ionische Perlenketten.....	15
3.1	Intramolekulare Micellisierung hydrophob modifizierter Polyelektrolyte.....	15
3.1.1	Experimentelle Befunde.....	15
3.1.2	Theoretische Modelle.....	19
3.1.2.1	Micellbildung von Polyseifen.....	19
3.1.2.2	Polyelektrolyte in schlechten Lösungsmitteln.....	22
3.2	Chemische Fixierung vinylfunktionalisierter, intramolekular micellisierter Polyelektrolyte.....	24
3.2.1	Ziele.....	24
3.2.2	Darstellung der Quaternisierungsreagentien.....	26
3.2.3	Darstellung der Polyseifen und Diskussion.....	27
3.2.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	33
4	Zylindrische Polyelektrolyt-Polymakromonomere.....	35

4.1	Einleitung.....	35
4.2	Ziele.....	37
4.3	Zylindrische Polyelektrolyt-Polymakromomere aus Poly-2-vinylpyridin.....	40
4.3.1	Synthese der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromomere.....	40
4.3.2	Charakterisierung der neutralen Poly-2-vinylpyridin-Bürsten in Lösung.....	43
4.3.3	Synthese der Polyelektrolyte aus Poly-2-vinylpyridin-Polymakromomeren.....	52
4.3.4	Charakterisierung der quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Bürsten in wäßriger Lösung.....	53
4.4	Zylindrische Polyelektrolyt-Polymakromomere aus Polystyrol.....	66
4.4.1	Synthese sulfonierter Polystyrol-Polymakromomere.....	66
4.4.1.1	Sulfonierung mit H_2SO_4/P_2O_5	66
4.4.1.2	Sulfonierung mit Ac_2O/H_2SO_4	72
4.4.2	Charakterisierung der teilsulfonierten Polystyrol-Polymakromomere in salzhaltiger, wäßriger Lösung.....	78
4.4.3	SANS-Experimente.....	82
4.4.3.1	Neutrale Polystyrol-Polymakromomere.....	83
4.4.3.2	Polyelektrolyt-Polymakromomere.....	88
4.5	„Superbürsten“.....	91
4.6	Zusammenfassung und Ausblick.....	98
5	Experimenteller Teil.....	100
5.1	Quaternisierungsreagentien für die hydrophoben Polyelektrolyte.....	100
5.1.1	p-Vinylbenzylbromid.....	100
5.1.2	ω -Bromalkylcarbonsäure-(4-vinylbenzyl)-ester.....	100
5.1.3	ω -Bromalkyl-(p-vinylbenzyl)-ether.....	101
5.1.4	1-(ω -Bromdecyl)-p-divinylbenzol.....	101
5.1.4.1	11-Bromundecanal.....	101

5.1.4.2	p-Vinyl-benzyltriphenylphosphoniumbromid.....	102
5.1.4.3	Wittig-Reaktion.....	102
5.1.5	1-(ω -Trifluormethansulfonyl-decyl)-p-divinylbenzol.....	102
5.1.6	1-(ω -Tosyl-decyl)-p-divinylbenzol.....	103
5.1.7	1-Dodecyltriflat.....	103
5.1.8	1-Alkyltosylate.....	103
5.1.9	10-Undecen-1-tosylat.....	103
5.2	Quaternisierungsreaktionen der hydrophoben Polyelektrolyte.....	104
5.2.1	Quaternisierungsreaktionen mit Bromiden.....	104
5.2.2	Quaternisierungsreaktionen mit Triflaten.....	104
5.2.3	Quaternisierungsreaktionen mit Tosylaten.....	105
5.3	Synthese der Poly-2-Vinylpyridin-Polymakromonomere.....	106
5.3.1	Anionische Polymerisation des 2-Vinylpyridin.....	106
5.3.2	Radikalische Polymerisation der endfunktionalisierten Makromonomere.....	107
5.4	Quaternisierung der Poly-2-Vinylpyridin-Polymakromonomere.....	107
5.4.1	Darstellung der Tosylate.....	107
5.4.2	Quaternisierungsreaktionen der Poly-2-Vinylpyridin-Polymakromonomere.....	107
5.5	Sulfonierung von PM-PS- und PS-PS-Polymakromonomeren.....	108
5.5.1	Sulfonierung mit H_2SO_4/P_2O_5	108
5.5.2	Sulfonierung mit H_2SO_4 /Acetanhydrid.....	109
5.6	Konzentrationsbestimmung der Lichtstreuungen.....	109
5.7	Bestimmung des Brechungsindexinkrementes der Lichtstreuungen.....	111
5.8	Methoden und Geräte.....	111
6	Literaturverzeichnis.....	115

1 Einleitung

Polyelektrolyte sind Makromoleküle, welche entlang ihrer Kette eine große Anzahl von ionisierbaren Gruppen enthalten. Dabei werden die Ladungen der Polymerkette durch eine äquivalente Anzahl von niedermolekularen Ionen entgegengesetzter Ladung, den sogenannten Gegenionen, kompensiert. Aufgrund des Vorliegens dissoziationsfähiger ionischer Gruppen sind Polyelektrolyte zumeist gut wasserlöslich. Sie besitzen daher in Lösung sowohl die Eigenschaften von Makromolekülen als auch von Elektrolyten. Es handelt sich dabei jedoch nicht um eine einfache Superposition von Polymer- und Elektrolytverhalten. Das Wechselwirkungspotential, welches für Punktladungen durch das Coulombsche Gesetz exakt gegeben ist, gestaltet sich im Fall der Polyelektrolyte weitaus komplexer. Durch die Überlagerung der Wechselwirkungen von Ladungen innerhalb einer Polymerkette sowie zwischen verschiedenen Ketten entsteht ein komplexes Zusammenspiel von intramolekularen Konformationsübergängen und intermolekularen Effekten. Desweiteren hängen die Eigenschaften dieser Substanzklasse von der Art und der Verteilung der ionischen Gruppen, sowie deren Wechselwirkung miteinander ab.

Daher gewinnen seit längerer Zeit kettensteife Polyelektrolyte an Bedeutung; durch einen Vergleich des Verhaltens der flexiblen linearen Polyelektrolyte mit dem der stäbchenförmigen Modellsysteme sollte eine Trennung zwischen inter- und intramolekularen Beiträgen möglich werden.

Das Interesse an Polyelektrolyten ist sowohl auf technische Anwendbarkeit dieser Polymere als auch auf deren Bedeutung bei biologischen Vorgängen zurückzuführen. Eine der im Alltag wohl bekanntesten Anwendung ist der Einsatz in Baby-Windeln. Dort wird leicht vernetzte Polyacrylsäure verwendet, die in der Lage ist, große Mengen Wasser zu binden.

Polyelektrolyte werden in breitem Umfang auch als Hilfsmittel in zahlreichen fest/flüssig Trennverfahren wie Flockung, Koagulation, Entwässerung, Solubilisierung und Retention angewandt. Sie spielen überdies eine große Rolle beim Galvanisieren, bei der Farbstofffixierung auf Fasermaterialien, sowie bei der Farbübertragungsinhibierung und als Verdickungsmittel bei der Erdölgewinnung. Als Antistatika oder Stabilisatoren werden sie in vielen Kosmetika, Haarpflege- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Überdies ermöglichen sie Oberflächenmodifizierungen.

Wichtig ist auch ihre Verwendung als Wirkstoff zur Verhinderung von Kalkablagerungen in Heiz- und Kühlsystemen sowie beim Waschprozeß und der Meerwasserentsalzung. Vernetzte Strukturen und

Gele werden als Verdicker benutzt.

Polymere aus Vinylpyridin besitzen einen weiten technischen Anwendungsbereich, da sie potentielle Polyelektrolyte darstellen und mit ihrem basischen Stickstoffatom als Ligand Komplexe bilden können. Als Polyelektrolyt finden Polyionen auf der Basis von Polyvinylpyridinen Anwendung als Ionenaustauscher, Flockungsmittel oder Emulgatoren. Amphotere Ionenaustauscher lassen sich durch eine Copolymerisation mit aciden Monomeren herstellen. Außerdem können durch eine Ausnutzung der Komplexbildungseigenschaft der Pyridinseitengruppe selektive Ionenaustauscher für Metalle dargestellt werden. Desweiteren wird Poly(2-vinylpyridin) auch als Katalysator verwendet, z.B. zur Sulfonierung von Stärke, zur Polymerisation von N-carboxyanhydrid und Aminosäuren zu Polypeptiden oder zur Polymerisation von Propylen. Im letzten Beispiel besitzt der Polymerkatalysator eine höhere Reaktivität als Pyridin.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lichtstreuung

2.1.1 Statische Lichtstreuung (SLS)^{1,2,3,4}

In der statischen Lichtstreuung beobachtet man die über einen längeren Zeitraum gemittelte Streuintensität bei verschiedenen Winkeln. Dies ermöglicht die Bestimmung des z-Mittels $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_z}$ des Trägheitsradius, des Gewichtsmittels M_w der Molmasse, sowie des zweiten Virialkoeffizienten A_2 des osmotischen Druckes, der die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen beschreibt. Für das als Rayleigh-Faktor $R(\theta)$ bezeichnete Verhältnis der Intensität des einfallenden Primärlichtes $I(0)$ zur Intensität des unter dem Winkel θ gestreuten Lichtes $I(\theta)$ gilt unter der Annahme eines Systems ungeordneter und wechselwirkungsfreier Teilchen:

$$(2.1) \quad R(\theta) = \frac{I(\theta) \cdot r^2}{I(0)} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} \left[\rho n_0^2 \left(\frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT \beta + n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \frac{c}{(d\Delta\mu/dc)} \right]$$

mit:	θ	: Winkel zwischen Primär- und Streustrahl
	λ_0	: Vakuum-Wellenlänge des einfallenden Lichts
	r	: Abstand vom Detektor zum Streuvolumen
	ρ, ρ_0	: Dichte der Lösung bzw. des Lösungsmittels
	n, n_0	: Brechungsindex der Lösung bzw. des Lösungsmittels
	β	: isotherme Kompressibilität
	M_0	: Molmasse des Lösungsmittels
	$\Delta\mu$: Differenz des chemischen Potentials von Lösung und Lösungsmittel
	$dn/d\rho$: Änderung des Brechungsindex mit der Dichte
	dn/dc	: Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration c

Der erste Summand in (2.1) beschreibt den Einfluß der Dichtefluktuationen, der zweite den Anteil der Konzentrationsschwankungen. In verdünnten Lösungen sind nun die Dichtefluktuationen mit denen im reinen Lösungsmittel vergleichbar, so daß man nach Subtraktion des Rayleigh-Faktors $R(\theta)_0$ des reinen Lösungsmittels nur noch den Einfluß der Konzentrationsschwankungen beobachtet:

$$(2.2) \quad R(\theta) = R(\theta)_{\text{Lösung}} - R(\theta)_0 = Kc \frac{M_0 RT}{r_0 (d \Delta \mu / dc)}, \quad \text{mit} \quad K = \frac{4 \pi^2}{\lambda_0^4 N_L} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

Für $\Delta \mu$ gilt nun der folgende Zusammenhang mit dem osmotischen Druck π :

$$(2.3) \quad -\frac{d \Delta \mu}{dc} = \left(\frac{M_0}{\rho_0} \right) \frac{d \pi}{dc}$$

Die nach dem zweiten Glied abgebrochene Virialentwicklung des osmotischen Druckes nach der Konzentration mit anschließender Ableitung nach der Konzentration ergibt schließlich für polydisperse Systeme:

$$(2.4) \quad \frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} + A_2 c$$

Eine Voraussetzung für diese Ableitung ist jedoch, wie schon oben erwähnt, daß im betrachteten System keine interpartikulären Wechselwirkungen stattfinden. Überdies müssen sich die Teilchendimensionen unterhalb der kritischen Länge von $\lambda/20$ bewegen.

Bei größeren Teilchen jedoch muß die intramolekulare Interferenz berücksichtigt werden, die zu einer Abhängigkeit des Rayleigh-Faktors $R(\theta)$ vom Streuvektor q führt:

$$(2.5) \quad q = \frac{4 \pi}{\lambda_0} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

Zusätzlich wird eine intramolekulare Interferenz durch die Einführung des Strukturfaktors $S(q)$ berücksichtigt:

$$(2.6) \quad S(q) = \sum_i^x \sum_j^x \exp(iqr_{ij}) \quad , \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} x: \text{Anzahl der Streuzentren} \\ r_{ij} = r_i - r_j \end{array}$$

Im Grenzfall unendlicher Verdünnung kann die intermolekulare Interferenz vernachlässigt werden, womit sich der Strukturfaktor $S(q)$ zum Formfaktor $P(q)$ reduziert:

$$(2.7) \quad P(q) = \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^x \sum_j^x \exp(iqr_{ij}) \quad , \quad N: \text{Anzahl der Streuzentren pro Molekül}$$

Einsetzen von (2.7) in (2.4) ergibt nun wiederum für polydisperse Systeme:

$$(2.8) \quad \frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2 c \quad , \quad \text{mit} \quad P_z(q) = \frac{\sum m_i M_i P_i}{\sum m_i M_i}$$

Für kleine Werte von qr_{ij} kann der Formfaktor $P(q)$ in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

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

Dabei ist das Trägheitsradienquadrat $\langle R_g^2 \rangle_z$ definiert als der mittlere Abstand S_i aller Polymersegmente vom Schwerpunkt des Moleküls:

$$(2.10) \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum |S_i|^2 \quad \text{mit dem z-Mittelwert} \quad \langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i (R_g^2)_i}{\sum m_i M_i} ;$$

Dabei gilt: $m_i = \text{Massenanteil der Teilchensorte } i$
 $M_i = \text{Molmasse der Teilchensorte } i$

Einsetzen der Gleichungen (2.8), (2.9) und (2.10) in (2.7) ergibt schließlich die Zimm-Gleichung:

$$(2.11) \quad \frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2 c$$

Aus dieser Beziehung erhält man nun durch doppelte Extrapolation für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ das z-Mittel

$\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_z}$ des Trägheitsradius, das Gewichtsmittel M_w der Molmasse, sowie den zweiten Virialkoeffizienten A_2 des osmotischen Druckes.

2.1.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)^{3,4}

In der dynamischen Lichtstreuung läßt sich aus der durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufenen zeitlichen Fluktuation der Streuintensität das z-Mittel D_z des Diffusionskoeffizienten und daraus wiederum der kugeläquivalente hydrodynamische Radius R_h ermitteln. Darüber hinaus wird auch eine qualitative Abschätzung der Polydispersität der Probe möglich.

Die gemessene normierte Autokorrelationsfunktion

$$(2.12) \quad g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle_T, \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} I(0) = \text{Streuintensität zum Zeitpunkt } 0 \\ I(t) = \text{Streuintensität zum Zeitpunkt } t \\ \langle \dots \rangle_T = \text{zeitlicher Mittelwert} \end{array}$$

stellt eine vom Wert 2 (volle Korrelation) auf den Wert 1 (keine Korrelation) abfallende Funktion dar, deren Abklingkonstante τ_D ein Maß für die Dynamik der Teilchenbewegung ist. Für eine Autokorrelationsfunktion $g_1(t)$ des elektrischen Feldes gilt nun allgemein:

$$(2.13) \quad g_1(t) = \frac{S(q,t)}{S(q)}, \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} S(q,t) = \sum_i^x \sum_j^x \exp(iqr_{ij}(t)): \text{dynamischer Strukturfaktor} \\ S(q): \text{statischer Strukturfaktor} \end{array}$$

Der Zusammenhang zwischen $g_1(t)$ und der Meßgröße $g_2(t)$ ist durch die Siegert-Beziehung gegeben:

$$(2.14) \quad g_1(t) = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}}, \quad \text{mit} \quad A: \text{Basislinie}$$

Für kleine monodisperse Teilchen fällt $g_1(t)$ monoexponentiell ab:

$$(2.15) \quad g_1(t) = B \exp(-q^2 D_i t) \quad , \text{ mit } \begin{array}{l} D : \text{ translatorischer Diffusionskoeffizient} \\ B : \text{ Signal - Rausch - Verh\u00e4ltnis} \end{array}$$

F\u00fcr kleine polydisperse Teilchen ergibt sich $g_1(t)$ dagegen aus der Summe der Exponentialfunktionen der einzelnen Komponenten:

$$(2.16) \quad g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i}$$

F\u00fcr gro\u00dfe polydisperse Teilchen mu\u00df der Formfaktor $P(q)$ eingef\u00fchrt werden:

$$(2.17) \quad g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i P_i(q) \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i P_i(q)}$$

Aus der Anfangssteigung einer logarithmischen Auftragung von $g_1(t)$ gegen q^2 erh\u00e4lt man das z-Mittel D_z des Diffusionskoeffizienten:

$$(2.18) \quad D_z = \lim_{q \rightarrow 0} D_{app}(q) \quad , \text{ mit } \left[\frac{-d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i P_i(q) D_i}{\sum m_i M_i P_i(q)} = q^2 D_{app}(q)$$

Da eine \u00dcberlagerung vieler Exponentialfunktionen nach (2.16) bzw. (2.17) praktisch nicht auswertbar ist, erfolgt die Datenanalyse nach der Methode des „Kumulantenfits“, also einer Potenzreihenentwicklung der logarithmierten Autokorrelationsfunktion:

$$(2.19) \quad \ln g_1(t) = -\Gamma_1 t + \frac{\mu_2}{2!} \Gamma_2^2 t^2 - \frac{\mu_3}{3!} \Gamma_3^3 t^3 + \dots \quad , \text{ mit } \Gamma_n : \text{ Kumulant } n\text{-ter Ordnung}$$

Der erste Kumulant Γ_1 dieser N\u00e4herung liefert in Abh\u00e4ngigkeit vom Streuvektor q den scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} :

$$(2.20) \quad D_{app} = \frac{\Gamma_1}{q}$$

Der zweite Kumulant dagegen beschreibt die Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten. μ_2 ermöglicht eine grobe Abschätzung der Polydispersität der Probe: So liegt μ_2 für monodisperse Proben unter 0.05, während Werte über 0.1 auf eine deutliche Polydispersität hinweisen.

Analog dem Zimm-Plot in der statischen Lichtstreuung erhält man nun aus der doppelten Extrapolation für $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ der Reihenentwicklung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} nach (2.20) das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z :

$$(2.21) \quad D_{app}(q, c) = D_z \left(1 + C \left\langle R_g^2 \right\rangle_z q^2 + \dots \right) (1 + k_d + \dots) \quad ,$$

C : Konstante
 $k_d = 2A_2 - k_f - v_p$
 v_p : partielles Molvolumen des Polymeren
 $f = f_0(1 + k_f c + \dots)$
 f : Reibungskoeffizient

Mit dem Stokes-Einstein-Gesetz läßt sich schließlich mit der Viskosität η_0 des Lösungsmittels der kugeläquivalente hydrodynamische Radius R_h der Teilchen berechnen:

$$(2.22) \quad R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad .$$

2.1.3 Rasterkraftmikroskopie (RKM)

Abb. 2.1 zeigt den schematischen Aufbau des Rasterkraftmikroskops. Die zu vermessende Materialprobe wird auf einem Piezo-Scanner befestigt, der durch Anlegen elektrischer Spannung die Bewegung des Meßobjekts in den drei Raumrichtungen ausführt. Darüber befindet sich eine "atomare" Spitze aus Silizium oder Siliziumnitrid, die computergesteuert so nahe an die Oberfläche herangeführt wird, daß die van-der-WAALS-Anziehungskräfte 10^{-7} bis 10^{-9} N betragen (Kontakt-RKM). Nur für laterale atomare Auflösung nähert man noch weiter an, bis die abstoßenden Kräfte wirksam werden. Die Spitze ist an einer geneigten winzigen Blattfeder (Cantilever aus Si_3N_4) befestigt, die auf der

Rückseite vergoldet ist. Dort trifft ein fokussierter Laserstrahl auf, der über einen Spiegel auf eine geteilten Photodiode reflektiert wird. Höhenveränderungen beim punktwweisen Abrastern der Fläche in x- und y-Richtung werden über den z-Piezo ausgeglichen, der seine Spannung rückgekoppelt aus der geteilten Photozelle erhält, so daß der Abstand (die Kraft) während der ganzen Messung konstant gehalten wird. Aus den dafür notwendigen Zusatzspannungen wird über Computer und Bildverarbeitungssoftware die RKM-Topographie mit submikroskopischer Auflösung bis in den atomaren Bereich erzeugt.

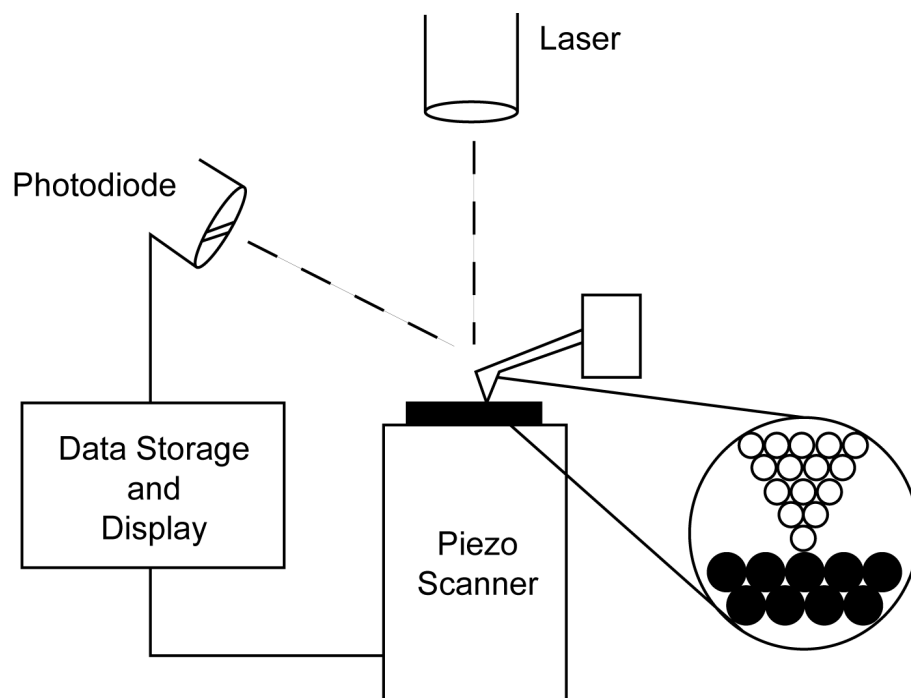


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops⁵

Beim Tapping-RKM vibriert der Cantilever an der Luft mit seiner Resonanzfrequenz. Der z-Piezo hebt die Probe nun an, so daß die oszillierende Spitze immer wieder auf die Oberfläche trifft. Der am Cantilever reflektierte Laser-Strahl erzeugt nun ein regelmäßiges Muster auf der Photodiode, welche ein sinusförmiges Signal erzeugt. Aus diesem Meßsignal können nun Informationen über die vertikale Höhenverteilung auf der Probe und über Materialeigenschaften wie das Elastizitätsmodul oder in der Probe anwesende elektrische oder magnetische Felder gewonnen werden. Da bei diesem Meßverfahren keine Scherkräfte auf die Oberfläche einwirken, welche unter Umständen die Probenoberfläche beschädigen und somit die Bildauflösung beeinträchtigen können, lassen sich auch "weiche" Oberflächen einwandfrei untersuchen.

2.2 Polyelektrolyte

2.2.1 Donnan-Effekt

Der Donnan-Effekt tritt bei der Messung des osmotischen Druckes von Polyelektrolytlösungen auf, welche zusätzlich niedermolekulares Salz enthalten. Da sich im klassischen Osmose-Experiment die Gegenionen des Polyions aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung nicht gleichmäßig auf beide Phasen verteilen können, entsteht ein zusätzlicher Beitrag zum osmotischen Druck, den man als Donnan-Effekt bezeichnet. Es gilt⁶:

$$(2.23) \quad \frac{\Pi}{c_p} = RT \left(\frac{1}{M} + \frac{z^2}{4Mc_s} c_p + \dots \right)$$

Der Donnan-Effekt äußert sich also im zweiten Virialkoeffizienten $A_2 = \frac{z^2}{4Mc_s}$. Aus diesem Grunde ist es notwendig, zur Molekulargewichtsbestimmungen bei hohen Salzkonzentrationen zu messen, da sonst eine Extrapolation auf $c_p=0$ sehr unsicher würde.

Man erhält aus Lichtstreuemessungen an Polyelektrolyten nach Vrij et al.⁷ immer nur scheinbare Werte für A_2 und M_w , sofern die Lichtstreuulösungen nicht zuvor durch isoionische Verdünnung hergestellt wurden. Überdies muß auch das Brechungsindexinkrement im Donnan-Gleichgewicht bestimmt werden.

2.2.2 Struktur in Lösung

In verdünnten, salzfreien Polyelektrolytlösungen (bzw. Lösungen geringer Ionenstärke) werden die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Polyionen nur unwesentlich abgeschirmt, so daß diese sehr langreichweitig werden. Durch diese elektrostatischen Abstoßungskräfte ordnen sich die Polymerketten im größtmöglichen Abstand voneinander an, und man erhält eine regelmäßige Anordnung der Polyionen in der Lösung, die in Streuexperimenten zu einem Maximum in der winkelabhängigen Streuintensität führt. Aus der Bragg-Gleichung kann man den Abstand der nächsten Nachbarn zu

$$(2.24) \quad d = \frac{2\pi}{q_{\max}}$$

berechnen. Unter der Annahme eines kubischen Gitters skaliert das Maximum der Streuintensität q_{\max} in verdünnten Polyelektrolytlösungen unabhängig von der Molekülgeometrie mit $c_p^{1/3}$.

2.2.3 Gegenionenkondensation

Im wässrigen Medium wird das elektrostatische Potential in der Umgebung des teilweise dissoziierten Polyelektrolyten durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben. Es gilt:

$$(2.25) \quad \nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon \epsilon_0} \rho(r) \quad , \quad \text{mit} \quad \rho(r) = \rho_0 e^{-\frac{e \phi(r)}{kT}} \quad \begin{array}{l} \phi(r) : \text{Potential} \\ \rho(r) : \text{Ladungsdichte} \end{array}$$

Nach der Debye-Hückel-Theorie kann Gl. (2.25) linearisiert werden. Ist nämlich die thermische Energie kT sehr viel größer als die der elektrostatischen Wechselwirkung $e\phi(r)$, so gilt die Näherung:

$$(2.26) \quad \phi(r) = \frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) \quad \begin{array}{l} \kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} I} : \text{Abschirmkonstante} \\ I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i : \text{Ionenstärke} \\ z_i : \text{Ladung der Ionensorte } i \end{array}$$

Aus der Potentialfunktion, welche bei Polyelektrolyten von der Gestalt der Ketten abhängt, lässt sich nun näherungsweise die Verteilung der Gegenionen berechnen.

Das Manning-Modell⁸ beschreibt stäbchenförmige Polyelektrolyte als unendlich lange Geraden, auf denen sich in gleichmäßigen Abständen d Elementarladungen befinden. Die Ladung der Polyelektrolytkette wird durch eine äquivalente Anzahl punktförmiger Gegenionen ausgeglichen. Ein Anteil Φ dieser Gegenionen befindet sich in unmittelbarer Umgebung und reduziert so deren Ladung auf $(1-\Phi)$ des ursprünglichen Wertes. Die übrigen Ionen bewegen sich frei in der Lösung. Der Abstand zweier Elementarladungen, bei dem die thermische Energie gleich der elektrostatischen

Abstoßungsenergie zweier nicht abgeschirmter Elementarladungen ist, entspricht dem kleinstmöglichen Ladungsabstand d^* , der sogenannten Bjerrumlänge l_b :

$$(2.27) \quad l_b = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}$$

Für Wasser ergibt sich l_b zu 7.1 Å. Die Länge pro Wiederholeinheit im Poly-vinylpyridin beträgt aber nur 2.5 Å; daher kann nach Manning vollständig quaternisiertes Poly-vinylpyridin nur zu 35% dissoziieren.

2.2.4 Wurmketten-Modell

Das Verhalten semiflexibler Makromoleküle in Lösung wird häufig mit dem Wurmkettenmodell von Kratky und Porod⁹ beschrieben. Die Polymerkette wird dabei als strukturlose und kontinuierlich gekrümmte Raumkurve der Konturlänge L aufgefaßt. Es gilt:

$$(2.28) \quad L = n \cdot L_{Mon} \quad , \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} L : \text{Konturlänge} \\ n : \text{Polymerisationsgrad} \\ L_{Mon} : \text{Monomerkonturlänge} \end{array}$$

Die Monomerkonturlänge entspricht dabei der Projektion eines Segmentes auf die Polymerkette.

Die Persistenz-Länge l_p stellt ein Maß für die Krümmung der Polymerkette dar. Sie wird definiert als der Abstand, bei dem das mittlere Skalarprodukt der Tangenteneinheitsvektoren $\vec{t}(0)$ und $\vec{t}(x)$ an den Stellen 0 und x der Polymerkette auf den Wert $1/e$ abgefallen ist. Dies entspricht einem Winkel von 68.4° zwischen den beiden Enden einer Persistenzeinheit.

$$(2.29) \quad \langle \vec{t}(x) \vec{t}(0) \rangle = \exp\left(-\frac{x}{l_p}\right) .$$

Im Grenzfall für $l_p \rightarrow \infty$ entspricht die Kratky-Porod-Kette der Konformation eines Stäbchens und für

$l_p \rightarrow 0$ der einer Gauß-Kette.

Als ein anderes Maß für die Kettensteifheit führte Kuhn die Kuhn-Länge l_k ein. Es gilt:

$$(2.30) \quad \langle R^2 \rangle = N_k \cdot l_k^2, \text{ mit} \quad \begin{array}{l} \langle R^2 \rangle : \text{mittlerer Fadenendenabstand} \\ N_k : \text{Anzahl der Kuhn-Segmente} \\ l_k : \text{Kuhn-Länge} \end{array}$$

Eine höhere Kettensteifheit hat eine größere Kuhn-Länge und dementsprechend eine verringerte Segmentzahl zur Folge. Für den Fall sehr langer Ketten läßt sich zeigen⁷, daß die Kuhn-Länge der doppelten Persistenz-Länge entspricht:

$$(2.31) \quad l_k = 2 \cdot l_p \quad \text{für} \quad L \rightarrow \infty.$$

Nach Benoit und Doty¹⁰ gilt für das Trägheitsradienquadrat R_g^2 einer Wurmkeite:

$$(2.32) \quad R_g^2 = \frac{l_k L}{6} - \frac{l_k^2}{4} + \frac{l_k^3}{4L} - \frac{l_k^4}{8L^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2L}{l_k}\right) \right).$$

Diese Beziehung gilt aber nur für monodisperse Polymere. Oberthür¹¹ erweiterte die Theorie auf polydisperse Systeme:

$$(2.33) \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{m+2}{6y} l_k^2 - \frac{l_k^2}{4} + \frac{y l_k^3}{4(m+1)} - \frac{l_k^4}{8m(m+1)} \left(y^2 - \frac{y^{m+2}}{\left(\frac{y+2}{l_k}\right)^m} \right);$$

m ist der Kopplungsparameter: $\frac{M_w}{M_n} = 1 + 1/m$ und $y = \frac{m+1}{L}$.

Im Grenzfall des Gauß-Knäuels $\left(\frac{L}{l_k} \gg 1\right)$ folgt für das Trägheitsradienquadrat:

$$(2.34) \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{m+2}{m+1} \frac{l_k L}{6}, \text{ bzw. } \langle R_g^2 \rangle = \frac{l_k L}{6} \text{ für monodisperse Polymere.}$$

$\frac{L}{l_k} \ll 1$ bezeichnet den Grenzfall des steifen Stäbchens:

$$(2.35) \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{(m+3)(m+2)}{(m+1)^2} \frac{L^2}{12}, \text{ bzw. } \langle R_g^2 \rangle = \frac{L^2}{12} \text{ für monodisperse Systeme.}$$

3 Molekulare, ionische Perlenketten

3.1 Intramolekulare Micellisierung hydrophob modifizierter Polyelektrolyte

3.1.1 Experimentelle Befunde

Hydrophob modifizierte Polyelektrolyte sind seit langem Gegenstand intensiver Forschung. Sie werden formal durch Anbinden amphiphiler Moleküle an ein neutrales Polymer erhalten und werden daher auch als Polyseifen bezeichnet.

So untersuchte Strauss et al.¹² schon 1951 die Viskosität von Polyseifen in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Solubilisierungsverhalten am Beispiel von Poly-2-vinylpyridin, welches mit Dodecylbromid quaternisiert wurde. Er fand, daß die reduzierte Viskosität der Polyseife in Wasser sehr viel kleiner ist als die in Ethanol (siehe Abb. 3.1). Überdies liegen die Viskositäten von neutralem Poly-2-vinylpyridin und der Polyseife in Ethanol in derselben Größenordnung.

Da nun die reduzierte Viskosität $\frac{\eta_{spec}}{c}$ ein Maß für das spezifische Volumen des Polymers ist, schloß er, daß die Struktur der Polyseifen-Moleküle sehr kompakt sein muß, und postulierte eine intramolekulare Micellisierung der hydrophoben Seitenketten im schlechten Lösungsmittel (Wasser), während in Ethanol das spezifische Volumen der Polyseife und das des neutralen Polymers in der gleichen Größenordnung liegen. Im guten Lösungsmittel findet also - wie bei den entsprechenden monomeren Amphiphilen - keine Micellisierung statt. Dennoch zeigt der Anstieg der spezifischen Viskosität mit abnehmender Konzentration das normale Polyelektrolyt-Verhalten.

Wie man in Abb. 3.2 erkennt, verhält sich eine Polyseife mit einem Gehalt von 6.7% an hydrophoben Gruppen noch wie ein hydrophiler Polyelektrolyt, während die reduzierte Viskosität bei einem Gehalt von 13.6% sprunghaft abnimmt, d. h. die kritische Assoziationskonzentration (CAC) der hydrophoben Seitenketten liegt zwischen 6.7% und 13.6%.

An hydrolysierten Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und n-Alkylvinylethern studierte Strauss^{13,14} die Abhängigkeit der intramolekularen Micellisierung von der Kettenlänge der hydrophoben Gruppe. Enthielt die Alkylgruppe 1 bis 3 C-Atome, so verhielt sich die Polysäure wie ein hydrophiler

Polyelektrolyt; ab einer Kettenlänge von 10 C-Atomen und länger jedoch fand er das typische Verhalten einer Polyseife.

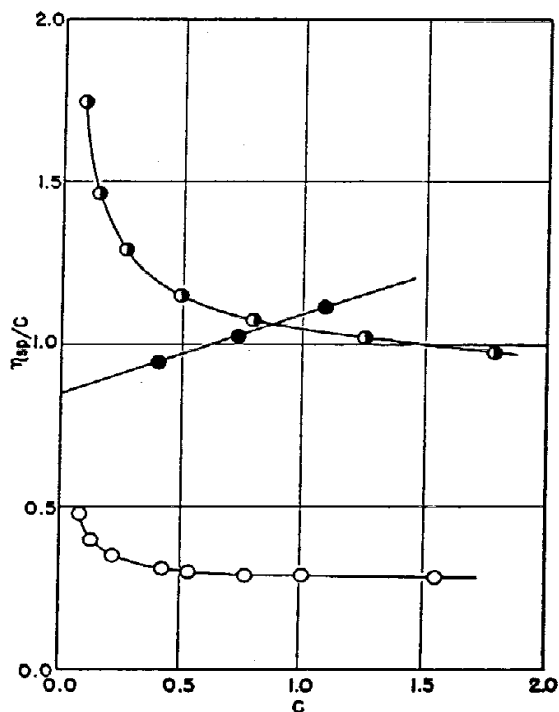


Fig. 3. Viscosity curves for polysoap J 39 and its parent polymer: (○) polysoap in water; (◐) polysoap in 92.80% ethanol; (●) poly-2-vinylpyridine in 92.80% ethanol.

Abb. 3.1: Reduzierte Viskositäten von Polyseifen und dem entsprechenden neutralen Polymer in Wasser und Ethanol¹²

Am Beispiel von Poly-4-vinylpyridin untersuchte Strauss¹⁵ die Abhängigkeit der intramolekularen Micellisierung vom Gehalt an hydrophoben Dodecylgruppen (siehe Abb. 3.2).

Das Solubilisierungsverhalten von Polyseifen in wäßriger Lösung wird - so Strauss^{12,16} - bestimmt durch die lokal sehr hohe Konzentration amphiphiler Gruppen entlang des Polyelektrolyten. Die Micellen, die zur Solubilisierung eines Öles wie zum Beispiel Isooctan benötigt werden, sind bei jeder auch noch so kleinen Polymerkonzentration vorhanden. Daher ist die Löslichkeit von Isooctan proportional zur Polyseifenkonzentration. Bei Polyseifen ist also nicht die kritische Micell-Konzentration (CMC) für das Solubilisierungsverhalten verantwortlich, sondern die kritische Assoziationskonzentration (CAC) der hydrophoben Seitenketten.

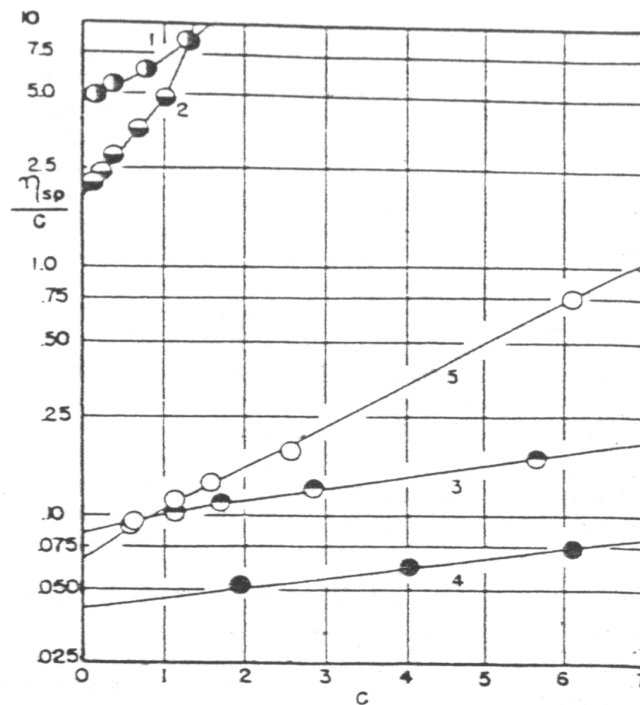


FIGURE 2. Effect of dodecyl group content on reduced viscosity of polyelectrolytes and polysoaps in 0.0226 M KBr: (1) PEB; (2) 6.7% polysoap; (3) 13.6% polysoap; (4) 28.5% polysoap; (5) 37.5% polysoap. (From Strauss, U. P. et al., *J. Phys. Chem.*, 60, 577, 1956. With permission of the American Chemical Society.)

Abb. 3.2: Reduzierte Viskositäten von Polyseifen mit verschiedenen Gehalten an hydrophoben Gruppen¹³

Die Dimensionen der einzelnen intramolekularen Micellen lassen sich durch Fluoreszenz-Löschexperimente¹⁷ oder Röntgenkleinwinkelstreuung¹⁸ messen.

So bestimmte Strauss¹⁷ den Radius einer intramolekularen Micelle am Beispiel von hydrolysierten Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und n-Alkylvinylethern zu ca. 3 nm, so daß sie aus ca. 30 - 40 hydrophoben Seitenketten gebildet werden muß, während K. Kajiwara¹⁸ einen Wert von 4.5 nm für dodecyliertes Poly-2-vinylpyridin fand.

Durch statische und dynamische Lichtstreuuntersuchungen gewann M. Beer¹⁹ Aufschluß über die Gestalt des dodecylierten Poly-2-vinylpyridin in wäßriger Lösung.

Durch eine Variation der Quaternisierungsreagentien erhielt er sowohl stark hydrophile als auch hydrophobe Polyelektrolyte. In der salzabhängigen Lichtstreuung zeigten nun Polyelektrolyte, welche mit Protonen, Ethyl-, Butyl- oder Octylgruppen modifiziert waren, nur geringe Unterschiede in den Trägheits- und hydrodynamischen Radien (siehe Abb. 3.3). Der hydrophobe dodecylierte Polyelektrolyt

hingegen schrumpft in seinen Dimensionen sprunghaft um die Hälfte, während jedoch das ρ -Verhältnis, ein Maß für die Konformationsänderung von Makromolekülen, annähernd konstant bei 1.9 bleibt – ein Wert typisch für expandierte Knäuel. Daher muß man davon ausgehen, daß sich die hydrophoben Seitenketten micelförmig zusammenlagern und von den ionischen Gruppen nahe der Hauptkette solubilisiert werden. Dies bedeutet, daß die Hauptkette gezwungen wird, ihre Konformation der Oberfläche der kleinen Untereinheiten anzupassen.

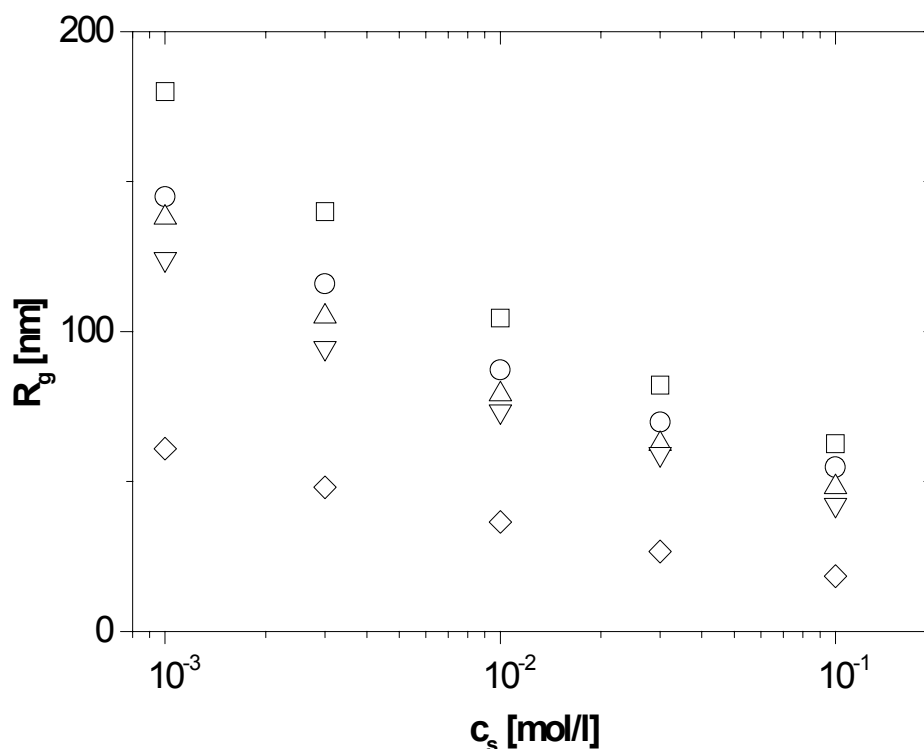


Abb. 3.3: Einfluß der Hydrophobie auf den salzabhängigen Trägheitsradius¹⁹. X-PVP (Br): X = H(□), Et(○), Bu(△), Oc(▽), Do(◇)

Die Existenz globulärer Untereinheiten konnte schließlich sowohl durch Zana et al.²⁰ mit Hilfe der Kryoelektronenmikroskopie als auch von G. Nelles²¹ durch AFM-Messungen in wäßriger Lösung veranschaulicht werden; so konnte nach der Adsorption der Polyseife auf Mica eine dichte Packung sphärischer Teilchen mit einem Radius von ca. 3 nm abgebildet werden. Aussagen über die Konnektivität der einzelnen Untereinheiten konnten aber nicht getroffen werden, da eine Vereinzelung der Strukturen nicht gelang.

3.1.2 Theoretische Modelle

3.1.2.1 Micellbildung von Polyseifen

Bereits 1964 lieferten H. Inoue et al.²² eine statistische Betrachtung über den Lösungszustand eines polymeren Seifenmoleküls. Dabei fanden sie, daß intramolekulare Micellen auch in unendlich verdünnten Lösungen von Polyseifen existieren. Überdies postulierten sie eine Kontraktion der Molekülform beim Übergang vom Polyelektrolyten zur Polyseife.

O. V. Borisov et al.²³ beschrieben das Selbstorganisationsverhalten von Polyseifen auf der Grundlage eines phänomenologischen Modells für monomere Amphiphile²⁴.

So betrachteten sie die Polyseife als ein Copolymer, in dem m amphiphile Gruppen durch neutrale, hydrophile Spacer mit dem Polymerisationsgrad n verbunden sind. Damit folgt für den Polymerisationsgrad N der Polyseife:

$$(3.1) \quad N = m \cdot n.$$

Die Diskussion beschränkt sich auf ein wäßriges Medium, also ein gutes, athermisches Lösungsmittel für die hydrophilen Spacer, welche überdies selbst mit den Amphiphilen keine Assoziation eingehen sollen. Für Micellen monomerer Amphiphile setzt sich die freie Energie E_q aus zwei widerstrebenden Beiträgen zusammen:

- a) Die freie Grenzflächenenergie der Micell-Grenzfläche begünstigt das Wachstum, um die freie Grenzflächenenergie E_γ pro Kette zu minimieren.

$$(3.2) \quad E_\gamma = kT \gamma a$$

γa : Grenzflächenspannung (dimensionslos)
 a : Flächenbedarf pro Kopfgruppe

- b) Die Abstoßung der Kopfgruppen wirkt der Micellbildung entgegen:

$$(3.3) \quad E' = kt \frac{K}{a}$$

K : Konstante

Damit folgt für die freie Energie E_q :

$$(3.4) \quad E_q = \sum (E_y + E') = kT \sum \left(\gamma a + \frac{K}{a} \right) = kT \sum \epsilon_q \quad \epsilon_q: \text{Freie Energie eines Amphiphils in der Micelle}$$

Die Minimierung von ϵ_q im Bezug auf a liefert:

$$(3.5) \quad \epsilon_q(\min) = 2\gamma a_0 \quad \text{mit} \quad a_0 \approx \sqrt{\frac{K}{\gamma}} \quad a_0: \text{optimaler Flächenbedarf pro Kopfgruppe}$$

Die Geometrie der Micelle wird durch den dimensionslosen Packungsparameter $\frac{v}{a_0 l_c}$ bestimmt,

wobei v das Volumen des unpolaren Restes ist und l_c dessen Länge. Es gilt²⁴:

$$\begin{aligned} \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{3} &: \text{sphärisch} \\ \frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{2} &: \text{zylindrisch} \\ \frac{1}{2} < \frac{v}{a_0 l_c} < 1 &: \text{Vesikel, Doppelschicht} \\ \frac{v}{a_0 l_c} > 1 &: \text{invertierte Strukturen} \end{aligned}$$

Bei den Polyseifen muß nun ein zusätzlicher Energieverlust F_{Corona} aufgrund der Anhäufung der Spacer-Verschlaufungen an der Oberfläche der Micellen berücksichtigt werden, für den im Falle sphärischer Micellen folgt:

$$(3.6) \quad \frac{F_{\text{Corona}}}{kT} = \sqrt{p} \ln \left(\frac{R_m + H}{R_m} \right) / R_m \approx \sqrt{p} \ln n \quad ,$$

wobei eine Polyseifen-Micelle aus p amphiphilen Gruppen gebildet wird, und H bzw. R_m den äußeren bzw. inneren Radius der Micelle angeben.

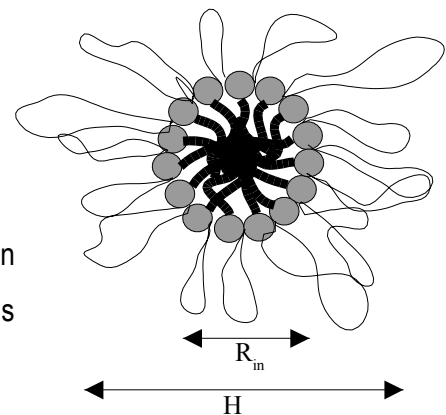


Abb. 3.4: Schematische Darstellung einer Polyseifen-Micelle

Nach der Einführung des Wichtungsparmeters κ kann nun der Einfluß der Spacer- Verschlaufungen auf die intramolekulare Micellbildung in zwei Grenzfällen diskutiert werden. Es sei:

$$(3.7) \quad \kappa = \sqrt{p_0} \ln \frac{n}{\gamma a_0},$$

wobei die Größen p_0 bzw. a_0 die Micellen freier Amphiphile charakterisieren, diejenigen ohne Subskript 0 die Polyseifen-Micellen. Ist $\kappa \ll 1$, so ist der Einfluß der Corona vernachlässigbar, und die Polyseifen-Micelle läßt sich im wesentlichen durch die Größen p_0 und a_0 beschreiben:

$$(3.8) \quad p_0 - p \approx \left(p_0^{2/3} \ln n \right) \frac{1}{\gamma a_0} \ll p_0, \text{ und } r_{\text{Micelle}} / b \approx p_0^{1/5} n^{3/5} \quad b: \text{ Monomerlänge}$$

Überwiegt dagegen der Energiebeitrag der Corona, $\kappa \gg 1$, so gilt für die Zahl p amphiphiler Micellen pro Micelle:

$$(3.9) \quad p \approx p_0^{2/5} \left(\frac{\gamma a_0}{\ln n} \right)^{6/5}, \text{ und } r_{\text{Micelle}} / b \approx p_0^{2/25} n^{6/25} \left(\frac{\gamma a_0}{\ln n} \right)^{6/25}$$

Im Falle sphärischer Natrium-dodecylsulfat(SDS)-Micellen in basischer Lösung ($a_0 \approx 0.6 \text{ nm}^2$, $p_0 \approx 56$, $\gamma kT \approx 20\text{-}50 \text{ mJ m}^{-2}$)²⁴ muß der Beitrag der Corona ab einer Spacerlänge von $n = 10$ berücksichtigt werden; bei einem Wert von $n = 400$ wird die Micellbildung unterdrückt.

Ist nun die Zahl m amphiphiler Gruppen entlang der Polyseife kleiner als die Anzahl p amphiphiler Gruppen pro Micelle, so werden bevorzugt intermolekulare Micellen gebildet. Besitzt dagegen die Polyseife mehr amphiphile Gruppen als zum Aufbau einer Micelle benötigt werden, so nimmt die Polyseife im Falle kinetischer Kontrolle die Überstruktur einer linearen Perlenkette an, da in diesem Falle nur benachbarte Gruppen assoziieren.

Bei thermodynamischer Kontrolle können aber auch nicht unmittelbar benachbarte amphiphile Gruppen micellisieren, so daß die Polyseife eine verzweigte Struktur annimmt (Abb. 3.5).

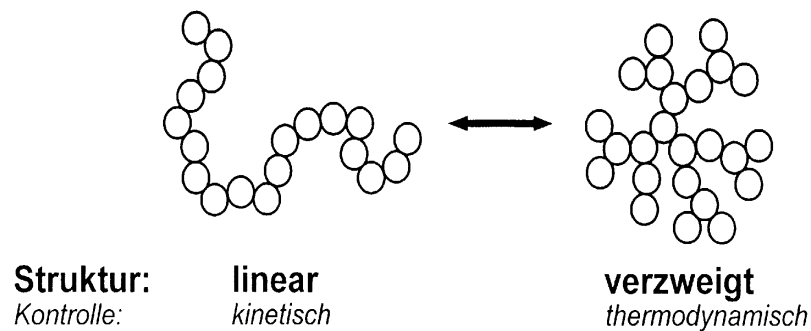


Abb. 3.5: Mögliche Überstrukturen der intramolekular micellisierten Polyseife

3.1.2.2 Polyelektrolyte in schlechten Lösungsmitteln

Rubinstein et al.²⁵ beschreiben die Abhängigkeit der Konformation einer Polyelektrolytkette im schlechten Lösungsmittel von der Temperatur (LM-Qualität) und der Anzahl der Ladungen auf der Kette. Dabei wird die Gestalt des Polyelektrolyten durch ein Gleichgewicht zwischen der elektrostatischen Abstoßung und der Grenzflächenspannung bestimmt.

Nach Khokhlov²⁶ nimmt die Polyelektrolytkette zur Optimierung dieser Balance die Struktur eines zylindrisch gedehnten Partikels an. Dieser jedoch ist instabil im Bezug auf Kapillarwellen-Fluktuationen, ähnlich denen, die auch die Aufspaltung eines geladenen Flüssigkeitstropfens bewirken.

Kantor et al.²⁷ entwickelten ein Modell, nachdem ein Polymer mit kurzreichweitiger Anziehung und langreichweitiger Abstoßung die Form einer Perlenkette mit kompakten Perlen annimmt, welche durch kurze Kettenabschnitte miteinander verbunden sind.

Rubinstein²⁵ erweiterte dieses Modell und lieferte eine Scaling-Theorie, nach der ein Polyelektrolyt im schlechten Lösungsmittel einer Kaskade von Übergängen zwischen perlenketten-artigen Strukturen mit unterschiedlicher Anzahl von Perlen auf der Kette unterliegt.

Die elektrostatische Abstoßungsenergie ist gegeben durch den Term

$$(3.10) \quad F_{Coul} = \frac{e^2 f^2 N^2}{\epsilon R} \quad , \quad \begin{array}{l} f : \text{Ladungsdichte} \\ N : \text{Polymerisationsgrad} \\ R : \text{Radius des Teilchens} \end{array}$$

während für die Grenzflächenenergie gilt:

$$(3.11) \quad F_{Surf} = \frac{kT R^2}{\xi_T^2} .$$

Dabei ist die Grenzflächenspannung in einem Kettenabschnitt der Dimension ξ_T in der Größenordnung von kT (thermischer Blob), d. h. auf dieser Längenskala ist die Kettenstatistik ungestört, und der Kettenabschnitt verhält sich wie ein Gauß-Knäuel.

Sind nun beide Energien in der gleichen Größenordnung, so kann die Gesamtenergie des Polyelektrolyten entweder durch eine Elongation zum Zylinder oder eine Aufspaltung zur Perlenkette gesenkt werden. Dabei ergibt sich die Struktur aus einer Minimierung der Gesamtenergie

$$(3.12) \quad F_{tot} = F_{Coul} + F_{Surf} .$$

Für den Zylinder ergibt sich nach Khokhlov²⁶ dann eine Energie von

$$(3.13) \quad \frac{F_{Cyl}}{kT} = \frac{l_b f^2 N^2}{L_{Cyl}} = \tau (u f^2)^{1/3} N$$

l_b : Bjerrum – Länge
 L_{Cyl} : Zylinder – Länge
 $\tau = \frac{T_\theta - T}{T_\theta}$: Lösungsmittelqualität
 $u = l_b / b$

Rubinstein²⁵ berechnete die freie Energie für eine Perlenkette, welche aus N_{bead} Perlen der Größe d_{bead} besteht. Diese Perlen sind durch Kettenabschnitte der Länge l_{string} miteinander verbunden.

Für deren freie Energie F_{nec} gilt:

$$(3.14) \quad \frac{F_{nec}}{kT} = N f (\tau u)^{1/2}$$

Diese Energie ist kleiner als die des zylindrischen Partikels. Damit ist die Perlenkette stabiler als der Zylinder, und es ergibt sich weiter:

$$(3.18) \quad d_{\text{bead}} = b (u f^2)^{-1/3} \quad \text{und} \quad l_{\text{string}} = b \left(\frac{\tau}{u f^2} \right)^{1/2}$$

Die Zahl N_{bead} der Perlen entlang der Kette kann nach diesem Modell nur ganzzahlig sein und ergibt sich zu:

$$(3.19) \quad f = \left(\frac{\tau N_{\text{bead}}}{u N} \right)^{1/2}, \quad \text{mit } N_{\text{bead}} = 1, 2, 3, \dots$$

Bei einer Änderung der Ladungsdichte f oder der Lösungsmittelqualität τ unterliegt der Polyelektrolyt einer Kaskade von Übergängen mit einer unterschiedlichen Zahl von Perlen entlang der Kette.

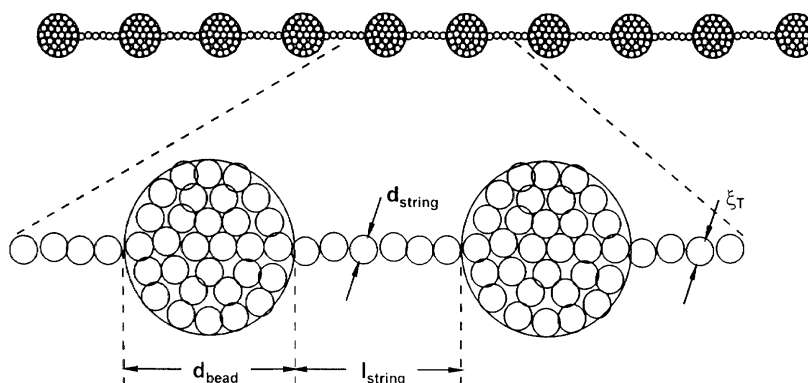


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Perlenketten-Struktur²⁵

3.2 Chemische Fixierung vinylfunktionalisierter, intramolekular micellisierter Polyelektrolyte

3.2.1 Ziele

Im Rahmen dieses Projektes sollen strukturell fixierte, perlenkettenartige Polyelektrolyte dargestellt werden, um deren Verhalten dann im nächsten Schritt mit den theoretischen Vorhersagen vergleichen zu können. Überdies wäre eine fixierte Perlenkette eine bedeutsame Modellstruktur für das Masse-Feder-Modell zur Beschreibung linearer Polymere. Ein weiterer Vorteil der Perlenkettenstruktur liegt

darin, daß aufgrund der geringen Anzahl kollabierter Domänen entlang der Polyelektrolytkette (typisch 100-200) ein direkter Vergleich mit Computersimulationen möglich ist.

Dazu soll lineares Poly-2-vinylpyridin mit vinylfunktionalisierten, hydrophoben Quaternisierungsagentien zu einer Polyseife umgesetzt werden. Bei der Quaternisierungsreaktion läßt sich auf einfache Weise der Gehalt an hydrophoben Gruppen variieren, wodurch Polyseifen mit unterschiedlichen Ladungsdichten zugänglich sind. Dadurch sollte es möglich sein, Perlenketten mit einer variablen Anzahl von Perlen herzustellen. Durch die Struktur des Quaternisierungsagentes läßt sich auch die Hydrophobie der Polyseife gezielt einstellen.

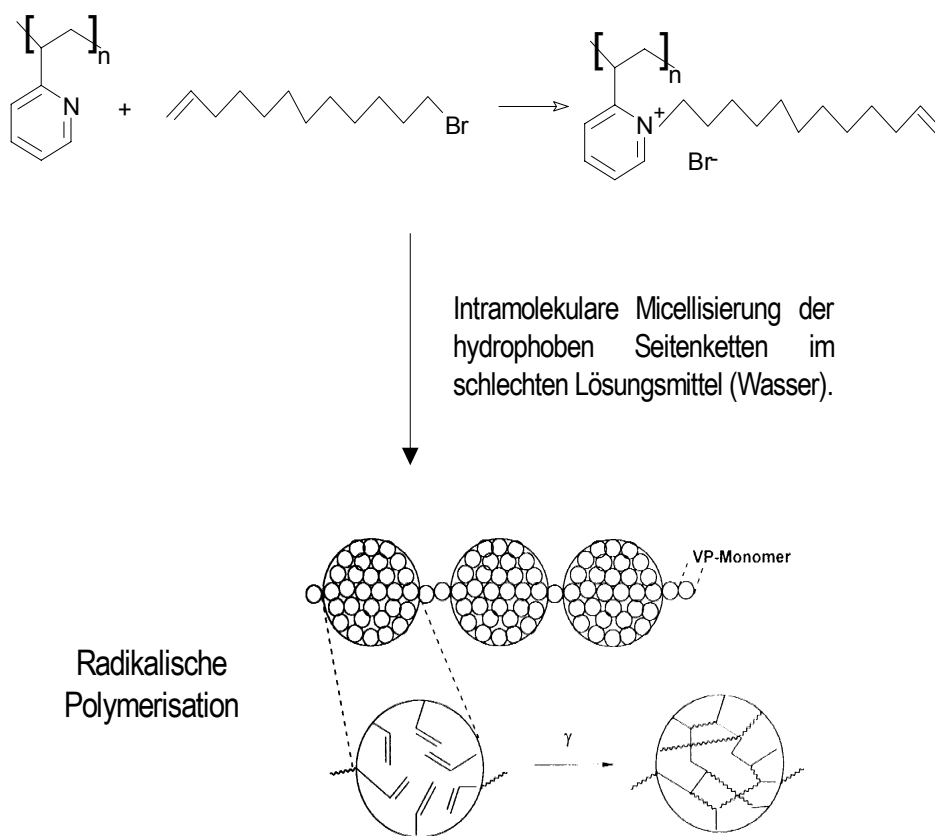
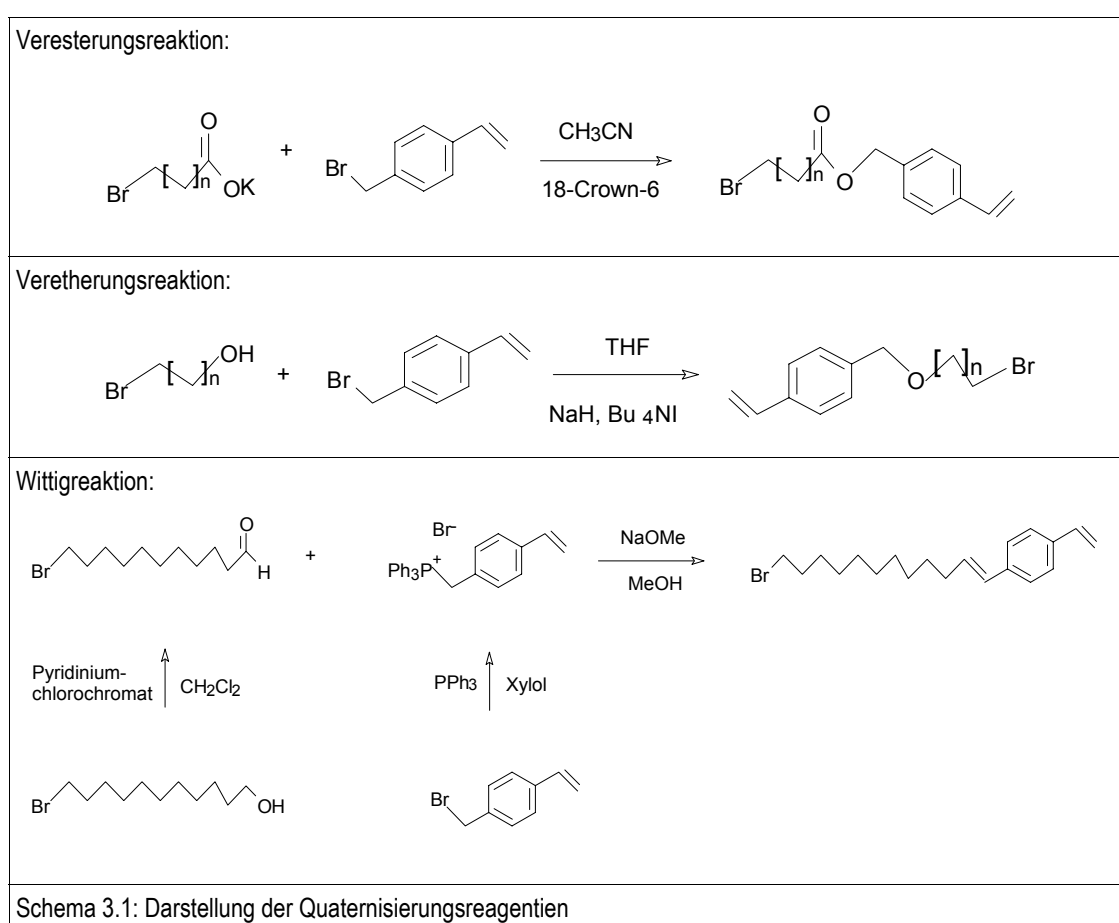


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Syntheseweges der fixierten Perlenketten

Nach der radikalischen Polymerisation läßt sich die Konformation der Perlenketten dann sowohl im wäßrigen als auch in organischen Lösungsmittel als Funktion der Ionenstärke durch Lichtstreuung untersuchen. Auch sollte eine Vereinzelnung der fixierten Perlenketten auf Mica oder Graphit gelingen, so daß sich mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie die Konnektivität der einzelnen Micellen untersuchen läßt. Dadurch wird eine Unterscheidung zwischen einer linearen oder verzweigten Überstruktur möglich.

3.2.2 Darstellung der Quaternisierungsreagentien

Die Quaternisierungsreagentien enthalten aufgrund ihrer hohen Polymerisationsaktivität zumeist eine Styroleinheit als vernetzbare Gruppe. Zur Darstellung geht man daher zweckmäßig aus von p-Vinylbenzylbromid, welches man einer Veresterung, einer Veretherung oder aber einer Wittigreaktion unterwirft, um den hydrophoben Rest, welcher auch die Abgangsgruppe für die sich anschließende Quaternisierungsreaktion enthält, anzubinden (siehe Schema 3.1).



Durch die unterschiedlichen Kupplungsreaktionen werden verschieden polare Gruppen in die Reagentien eingeführt, welche im Falle der veresterten Derivate aufgrund der Carbonylfunktion recht polar oder auch sehr hydrophob sein können, wie zum Beispiel im Falle der über eine Wittig-Reaktion entstandenen zweiten Doppelbindung. Auf dem Wege einer Variation der Kettenlänge n des hydrophoben Restes ist eine weitere Abstufung der Hydrophobie möglich.

Durch die Veresterungs- und Veretherungsreaktion wurden jeweils zwei Reagentien mit einer Kettenlänge des hydrophoben Spacers $n = 8$ und $n = 11$ hergestellt. Durch die Wittigreaktion wurde ein

Quaternisierungsreagenz mit der Kettenlänge $n = 11$ des Spacers synthetisiert.

3.2.3 Darstellung der Polyseifen und Diskussion

Zur Herstellung der Polyseifen wurde im Falle der Ester- und Etherreagentien lineares Poly-2-vinylpyridin der Molmasse $M_w = 860,000$ g/mol in Dimethylformamid, einem guten Lösungsmittel für eine Bromid-Abgangsgruppe, gelöst und mit einem vierfachen Überschuß an Quaternisierungsreagenz versetzt. Diese Mischung rührte dann jeweils 3 Wochen unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur. Der entstandene Polyelektrolyt wurde dann in Diethylether gefällt und anschließend durch Umfällung aus Methanol/Diethylether aufgereinigt. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Dargestellte funktionelle Quaternisierungsreagentien

Quaternisierungsreagenz	Quaternisierungsgrad [%]	Polyseife
ω -Bromooctylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester	3	ES2QPVP
ω -Bromundecylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester	33	ES1QPVP
ω -Bromooctyl-(p-vinylbenzyl)-ether	<1	ET2QPVP
ω -Bromundecyl-(p-vinylbenzyl)-ether	7	ET1QPVP

Wie man aus Tabelle 3.1 erkennt, sind die Umsetzungsgrade zumeist gering; nur im Falle des ω -Bromundecylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester wurde ein Quaternisierungsgrad von 33% erreicht. Daher muß man davon ausgehen, daß die Bromid-Abgangsgruppe unter den milden Bedingungen, die im Falle von styrolhaltigen Reagentien erforderlich sind, um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden, zu unreaktiv ist, um eine effektive Quaternisierung zu gewährleisten. Überdies handelt es sich ausnahmslos um sterisch anspruchsvolle Moleküle, welche schon durch ihre ausladende Struktur hohe Ansprüche an die Qualität der Abgangsgruppe stellen. Dennoch ist der Quaternisierungsgrad beim ES1QPVP und unter Umständen beim ET1QPVP hoch genug, um einen intramolekularen Knäuelkollaps zur Perlenkette zu bewirken. Daher wurden diese Polyelektrolyte mit der Röntgenkleinwinkelstreuung auf das Vorhandensein globulärer Untereinheiten untersucht.

Abb. 3.8 zeigt beispielhaft die Streukurve für ES1QPVP. Alle anderen Polyseifen zeigen das gleiche Verhalten.

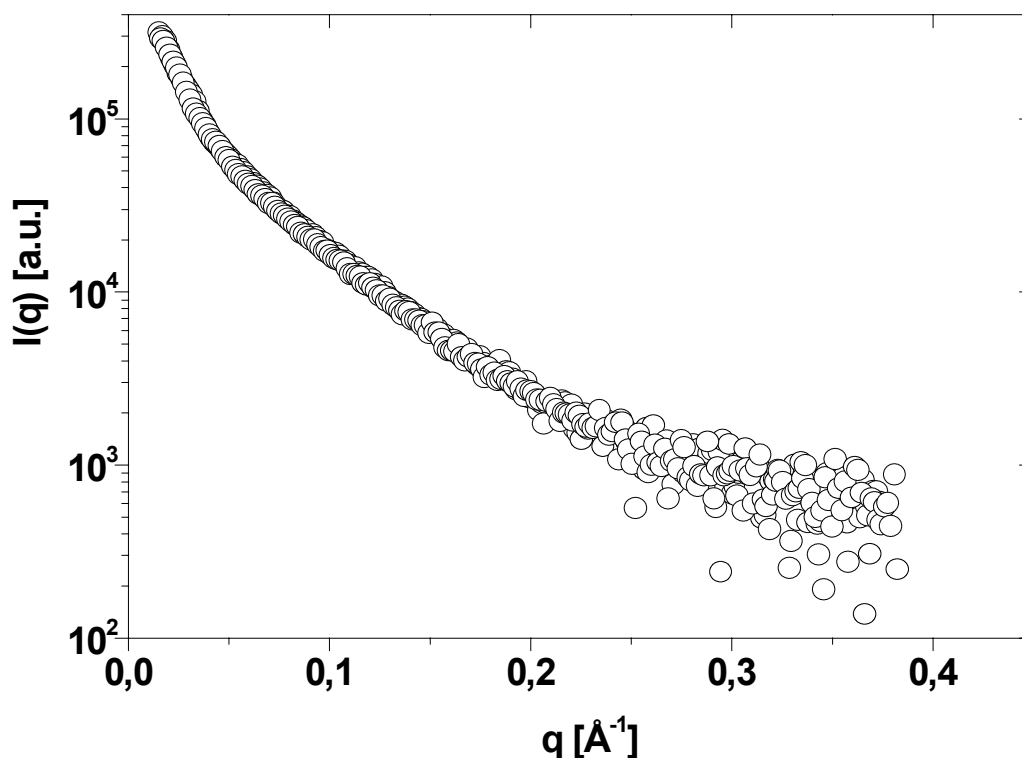


Abb. 3.8: SAXS-Streukurve für ES1QPVP in 0.1 N-HCl ($c = 20 \text{ g/l}$)

Das Fehlen eines Minimums zeigt, daß diese Polyseifen offensichtlich in wäßriger Lösung nicht intramolekular zu einer Perlenkette kollabieren. Auch die statische und dynamische Lichtstreuung zeigt expandierte Polyelektrolyte (siehe Tabelle 3.2), wie ein Vergleich mit linearem, hydrogenierten Poly-2-vinylpyridin zeigt, welches auch in 0.1 N-HCl vermessen wurde. Hier liegen die Radien bei $R_g = 63.5 \text{ nm}$ und $R_h = 37.2 \text{ nm}$.

Eine Möglichkeit zur Induktion der intramolekularen Micellisierung besteht darin, die Lösungsmittelqualität für die hydrophoben Gruppen weiter zu verschlechtern. Daher wurde die Polyseife ES1QPVP in 0.001N-NaBr vermessen. Doch die sehr großen Radien $R_g = 152 \text{ nm}$ und $R_h = 66.4 \text{ nm}$ mit einem ρ -Verhältnis von 2.3 zeigen, daß es sich wieder um einen expandierten Polyelektrolyten handelt (siehe auch Abb. 3.3). Auch in der SAXS-Streukurve ist wiederum kein Minimum zu erkennen. Bei höheren Salzgehalten ist ES1QPVP nicht mehr löslich.

Zur Kontrolle wurden daraufhin dodecylierte Polyseifen mit verschiedenen Quaternisierungsgraden hergestellt und in 0.1 N-HCl charakterisiert. In der Röntgenkleinwinkelstreuung tritt bei jedem Quaternisierungsgrad ein Minimum auf, wobei sich dessen Streuvektor q_{\min} nicht verschiebt (siehe Abb. 3.9).

Tabelle 3.2: Lichtstreuungsergebnisse der Polyseifen (0.1 N-HCl)

Polyseife	n	QG(NMR) [%]	R_g [nm]	R_h [nm]	R_g/R_h
ES1QPVP	11	33	91.7	53.1	1.73
ES2QPVP	8	3	71.4	42.3	1.69
ET1QPVP	11	7	92.3	50.3	1.83
ET2QPVP	8	< 1	89.7	50.7	1.77

Auch in der Lichtstreuung erkennt man die im Vergleich zu den expandierten Strukturen deutlich kollabierten Dimensionen (siehe Tabelle 3.3). Der Knäuelkollaps scheint also bei den dodecylierten Proben ab der CAC, welche nach U. P. Strauss¹⁴ bei linearen Polyvinylpyridinen bei einem Gehalt an hydrophoben Gruppen von ca. 10 % liegt (siehe Kap. 3.1.1), unabhängig vom Quaternisierungsgrad zu sein, und auch die Größe der intramolekularen Micellen bleibt konstant, wie man aus den SAXS-Messungen erkennt. Die Radien dieser Polyseifen werden mit kleiner werdendem Quaternisierungsgrad etwas größer, da weniger hydrophobe Gruppen für eine Micellisierung zur Verfügung stehen.

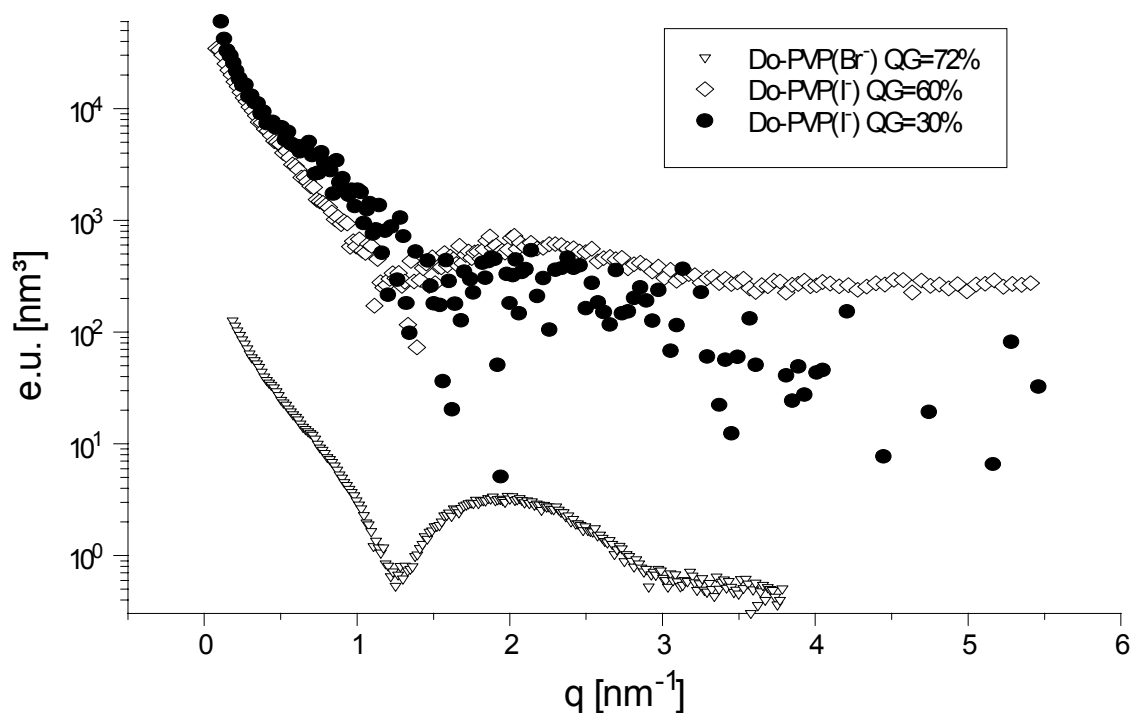


Abb. 3.9: SAXS-Streukurven der dodecylierten Proben in 0.1 N-HCl (c = 20 g/l)

An der Tatsache, daß man auch in 0.1 normaler Salzsäure den Knäuelkollaps beobachten kann, erkennt man, daß die intramolekulare Micellisierung offenbar nur von der Hydrophobie der Seitenketten abhängt, sofern die CAC überschritten wurde. Sogar die bei der nur zu 35 % dodecylierten Polyseife auftretende Hydrogenierung der restlichen freien 65 % N-Atome verhindert die Micellisierung nicht; d.h. offenbar brechen die in der deutlichen Überzahl vorhandenen polaren, hydrogenierten Domänen die hydrophoben Micellen nicht auf.

Tabelle 3.3: Lichtstreuerggebnisse der dodecylierten Polyseifen (0.1 N-HCl)

Polyseife	<i>n</i>	QG(IR) [%]	<i>R_g</i> [nm]	<i>R_h</i> [nm]	<i>R_g/R_h</i>
Do-PVP35	12	35	49.9	26.1	1.91
Do-PVP60	12	60	34.0	20.5	1.66
Do-PVP75	12	75	18.4	14.6	1.26

Da die bisherigen Polyseifen zu hydrophil für den Knäuelkollaps sind und überdies nur über geringe Quaternisierungsgrade verfügen, müssen die funktionellen Seitenketten neuer Polyelektrolyte deutlich hydrophober sein. Überdies muß auch die Qualität der Abgangsgruppe verbessert werden, um höhere Umsetzungsgrade zu erreichen.

Daher wurde über eine Wittigreaktion 1-(ω -Bromdecyl)-p-divinylbenzol hergestellt, welches außer den Doppelbindungen und der aromatischen Gruppe keinerlei polare Gruppen enthält. Dieses Molekül ist das unpolarste funktionelle Quaternisierungsreagenz auf Styrolbasis.

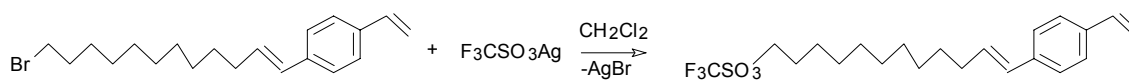
Das Iodid-Ion ist zwar eine bessere Abgangsgruppe als das Bromid-Ion, doch muß auch hier erfahrungsgemäß das Polymer mit einem vielfachen Überschuß des Quaternisierungsgenozes über einen längeren Zeitraum erhitzt werden, um hohe Umsetzungsgrade zu erreichen. Somit ist diese Abgangsgruppe ungeeignet, um unter milden Bedingungen effektiv zu quaternisieren.

Eine sehr gute Abgangsgruppe ist das Trifluormethansulfonat-Ion. So verwendeten W. K. Fife et al.²⁸ primäre Alkyltriflate, um monomeres 4-Vinylpyridin zu quaternisieren, welches sie im Anschluß daran polymerisierten.

In einem Vorversuch wurde daher Dodecyltriflat synthetisiert, welches dann in Dichlormethan mit linearem Poly-2-vinylpyridin umgesetzt wurde. Nach 12 Stunden wird ein Quaternisierungsgrad von 60 % erreicht, der Polyelektrolyt fällt aber während der Reaktion aus der Lösung aus, da das unpolare Dichlormethan hohe Ladungsdichten nicht solubilisieren kann. Ein polareres Lösungsmittel wie zum Beispiel Methanol, in dem sich auch der Polyelektrolyt löst, kann nicht verwendet werden, da sonst

Nebenreaktionen des Triflates mit dem Lösungsmittel auftreten. Dennoch ist der Umsetzungsgrad von 60 % ausreichend hoch, um einen intramolekularen Knäuelkollaps bei der Polyseife zu induzieren.

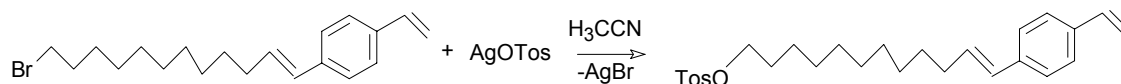
Im nächsten Schritt wurde 1-(ω -Bromdecyl)-p-divinylbenzol mit dem Silbersalz der Trifluormethansulfonsäure nach Schema 3.2 in das entsprechende Triflat überführt und anschließend in Dichlormethan mit Poly-2-vinylpyridin umgesetzt. Das Reaktionsgemisch gelierte jedoch bereits nach kurzer Zeit. Auch eine Variation der Lösungsmittel (MEK, THF) ergab nur vernetzte Produkte, so daß man davon ausgehen muß, daß die in Spuren vorhandene Trifluormethansulfonsäure eine vernetzende Polymerisation initiiert.



Schema 3.2: Darstellung von 1-(ω -Trifluormethansulfonyl-decyl)-p-divinylbenzol

Eine weitere Gruppe mit hoher Abgangstendenz in protischen Lösungsmitteln ist das p-Toluolsulfonat-Ion. Die freie p-Toluolsulfonsäure ist überdies nicht in der Lage, eine Polymerisation zu initiieren. C. Chovino et al.²⁹ benutzten primäre Alkyltosylate, um monomeres 4-Vinylpyridin zu quaternisieren, welches sie im Anschluß daran polymerisierten.

In einem Vorversuch wurde daher Dodecyltosylat synthetisiert, welches dann in Methanol mit linearem Poly-2-vinylpyridin umgesetzt wurde. Nach 1 Woche wird ein Quaternisierungsgrad von 50 % erreicht. Zur Synthese des entsprechenden Tosylates wurde 1-(ω -Bromdecyl)-p-divinylbenzol mit dem Silbersalz der p-Toluolsulfonsäure versetzt (Schema 3.3). Die anschließende Quaternisierungsreaktion zeitigte nach 1 Woche die Polyseife WIQPVP mit einem Umsetzungsgrad von ca. 30 %.



Schema 3.3: Darstellung von 1-(ω -p-Toluolsulfonyl-decyl)-p-divinylbenzol

Doch auch diese stark hydrophobe Polyseife WIQPVP zeigt in der Röntgenkleinwinkelstreuung kein Minimum. In der Lichtstreuung erkennt man Aggregate, deren Größe überdies von der verwendeten Filtergröße abhängen. So haben diese Aggregate in 0.1 N-HCl bei Verwendung eines 0.22 μm -Lichtstrefilters einen hydrodynamischen Radius von 128 nm, mit einem 0.45 μm -Filter ermittelt man 182 nm.

Überdies wurde versucht, durch eine Co-Quaternisierung der zu 35 % mit Dodecylidiodid umgesetzten Polyseife Do-PVP35, welche in Wasser intramolekular micellisiert, mit p-Vinylbenzylbromid eine Funktionalisierung zu erreichen, um im nächsten Schritt die perlenkettenartige Überstruktur fixieren zu können. Nach der vollständigen Quaternisierung der noch freien N-Atome jedoch löste sich die nun funktionalisierte Polyseife nur noch in Methanol, nicht jedoch in Wasser oder verdünnter Salzsäure. Damit war eine weitere Untersuchung auf das Vorhandensein globulärer Untereinheiten unmöglich.

Betrachtet man die Ergebnisse, so erkennt man, daß es trotz Verwendung stetig hydrophober werdender Quaternisierungsagentien nicht gelang, bei den entsprechenden Polyseifen eine intramolekulare Micellisierung der Seitenketten zu induzieren. Entweder entstanden wie im Falle von ES1QPVP expandierte Polyelektrolyte, oder man beobachtete bei WIQPVP eine intermolekulare Aggregatbildung, jedoch keinen Knäuelkollaps.

Diese Effekte stehen im Zusammenhang mit den Solubilisierungsversuchen, welche U. P. Strauss³⁰ mit dodecylierten Poly-2-vinylpyridinen unternahm (siehe auch Kap. 3.1.1):

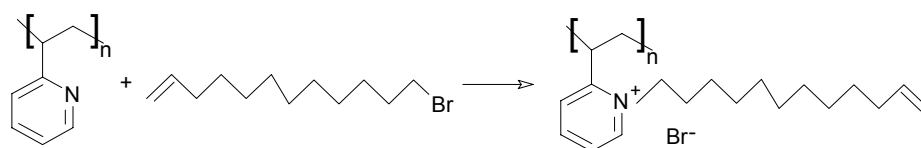
So versuchte er, neben den aliphatischen Ölen auch aromatische Verbindungen in den intramolekularen Micellen der Polyseife zu solubilisieren. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen interpretierte er dahingehend, daß eine aromatische oder auch eine polare Verbindung wie ein langkettiger Alkohol nicht nur vom hydrophoben Inneren der Micelle solubilisiert wird, sondern vielmehr auch an der Micelle/Wasser-Grenzfläche. Dadurch aggregieren die polaren Kopfgruppen der Polyseife, was ein Aufbrechen der Micellen und eine intermolekulare Aggregation zur Folge hat. Ungesättigte aliphatische Verbindungen wie 1-Hexen zeigten dagegen das normale Solubilisierungsverhalten.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß auch bei den funktionellen Seitenketten der polymerisierbaren Polyseifen –hier sollte eine Solubilisierung der polaren Gruppe im Inneren der Micelle durch die chemische Anbindung des Aromaten an den aliphatischen Rest erzwungen werden- ähnlich komplexe Wechselwirkungen eine intramolekulare Micellisierung verhindern und wie im Falle der Polyseife WIQPVP eher eine intermolekulare Aggregation bewirken. Aus denselben Gründen erscheint es auch aussichtslos, in den Micellen einer dodecylierten Polyseife einen Vernetzer wie Divinylbenzol zu solubilisieren, um auf diesem Wege eine chemische Fixierung der Perlenkette zu erreichen.

Nach den bisherigen Erfahrungen besteht noch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß durch eine Quaternisierung von Poly-2-vinylpyridin mit langkettigen Monoolefinen eine Perlenkette hergestellt

werden kann, wenn auch eine chemische Fixierung derselben infolge der geringen Polymerisationsaktivität einer isolierten Doppelbindung fraglich erscheint.

Zu diesem Zweck wurde lineares Poly-2-vinylpyridin mit 1-Undecyltosylat bis zu einem Quaternisierungsgrad von 72 % umgesetzt (siehe Schema 3.4). Um einen Gegenioneneffekt der Tosylat-Gruppe auszuschließen, wurde ein Gegenionentausch zum Bromid durchgeführt.



Schema 3.4: Darstellung einer Polyseife mit ω -Undecylbromid

Doch in der Lichtstreuung beobachtet man erneut einen expandierten Polyelektrolyten mit $R_g = 70.2$ nm und $R_h = 36.7$ nm (0.1 N-HCl). Auch die SAXS-Streukurve weist kein Minimum auf. Offensichtlich können ungesättigte aliphatische Verbindungen zwar durch Polyseifen solubilisiert werden, sind aber wahrscheinlich aufgrund einer gewissen Hydrophilie der Doppelbindung nicht in der Lage, selbsttätig einen Knäuelkollaps zu induzieren.

Man muß also davon ausgehen, daß es nicht möglich ist, mit funktionellen, polymerisationsaktiven Quaternisierungsreagentien Polyseifen herzustellen, welche in der Lage sind, intramolekular zu micellisieren.

3.2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Trotz vielfältiger Versuche war es nicht möglich, eine polymerisationsfähige Polyseife herzustellen, welche in wässriger Lösung intramolekular micellisiert und die Überstruktur einer Perlenkette annimmt. Selbst das Einführen einer einfachen olefinischen Doppelbindung in ein langkettiges, hydrophobes Quaternisierungsreagenz reicht aus, um den Knäuelkollaps zu unterdrücken; man beobachtet vielmehr einen expandierten Polyelektrolyten.

Dies liegt offenbar in der Komplexität polarer Wechselwirkungen der aromatischen bzw. vinylischen Gruppen mit der Micell/Wasser-Grenzfläche begründet, wie sie bereits von U. P. Strauss³⁰ diskutiert wurde (siehe auch Kapitel 3.2.3).

Damit konnte das Ziel -die chemische Fixierung einer molekularen, ionischen Perlenkette- nicht erreicht werden. Überdies konnten im Verlaufe der Arbeiten auch keine Zwischenzustände partiell kollabierter Polyseifen beobachtet werden, die eine Richtung für weitere Versuche hätten erahnen lassen, um schließlich dennoch zu intramolekular kollabierenden, funktionellen Polyseifen zu gelangen.

Es erscheint daher wenig aussichtsreich, in zukünftigen Untersuchungen weiter über den Weg hydrophober Polyseifen zu fixierten perlenkettenartigen Strukturen gelangen zu wollen. Vielmehr wäre es höchst interessant, von hydrophilen Polyelektrolyten ausgehend, durch eine stetige Verschlechterung der Lösungsmittelqualität die von M. Rubinstein²⁵ postulierte Kaskade von Übergängen zwischen Perlenketten mit einer jeweils unterschiedlichen Anzahl von Perlen entlang der Hauptkette experimentell zu untersuchen (siehe auch Kap. 3.1.2.2).

Die kontinuierliche Verschlechterung der Lösungsmittelqualität kann vorteilhaft durch eine Titration erreicht werden. Der Polyelektrolyt wird dabei in einem guten Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird dann unter kontinuierlichem Rühren in der Lichtstreuküvette Fällungsmittel zudosiert. Die statische und dynamische Lichtstreuung erfolgt am besten mit einer Vielwinkel-Lichtstreuanlage, welche es erlaubt, die gesamte winkelabhängige Streukurve innerhalb nur einer Sekunde zu vermessen. Danach kann weiteres Fällungsmittel zugegeben werden.

Um aber unerwünschte Effekte wie präferentielle Solvatation oder die Ausbildung von Dichtegradienten zu vermeiden, müssen Lösungs- und Fällungsmittel nahezu dieselben Brechungsindices, Dichten und Dielektrizitätskonstanten besitzen. Eine Kombination von Ethanol als Lösungsmittel und Aceton als Fällungsmittel erfüllen diese Voraussetzungen nahezu vollständig.

4 Zylindrische Polyelektrolyt-Polymakromonomere

4.1 Einleitung

Polymakromonomere stellen eine spezielle Klasse kettensteifer Polymere dar, die durch eine Polymerisation endfunktionalisierter, polymerisationsaktiver Oligomere, den sogenannten Makromonomeren, erhalten werden. Der Begriff „Makromonomer“ wurde von Milkovich³¹ eingeführt. Als polymerisationsaktive Endgruppe finden im allgemeinen Vinyl-, Styryl- oder Methacrylgruppen Verwendung. In der anschließenden radikalischen Polymerisation dieser Makromonomere entstehen dann die Polymakromonomere. Aufgrund des sterischen Raumbedarfs der oligomeren Seitenketten wird die Hauptkette in eine gestreckte Form gezwungen, so daß man diese Polymere auch als „zylindrische Bürste“ bezeichnen kann (siehe Abb. 4.1).

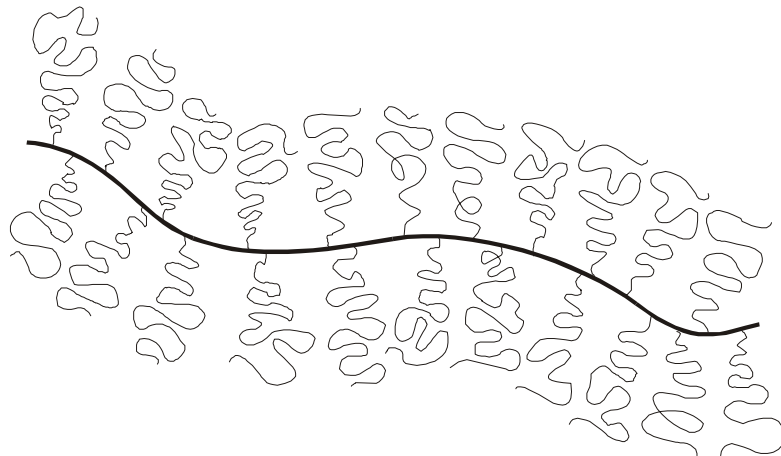


Abb 4.1: Schematische Darstellung eines Polymakromonomers

Am intensivsten wurden bislang Polymakromonomere untersucht, welche aus einem Polymethylmethacrylat-Rückgrat und Polystyrol-Seitenketten bestehen. Die Synthese dieser Polymakromonomere gelingt dabei durch eine radikalische Homopolymerisation anionisch hergestellter Polystyrol-Makromonomere mit einer Methylmethacrylat-Endgruppe. Zunächst führte die radikalische Polymerisation jedoch nur zu kurzen Polymer-Sternen, deren Polymerisationsgrad den Wert 10 nicht überschritt^{32,33,34}. Erst Tsukuhara et al. gelangen die Darstellung von Polymakromonomeren, deren Hauptkette aus einigen hundert Seitenketten bestand^{35,36}.

Der kettensteife Charakter dieser Polymakromonomere wurde von Wintermantel et al. mit der SEC-

MALLS-Kopplung nachgewiesen³⁷; dabei wurden Kuhlängen von über 200 nm bestimmt³⁸. SAXS-Messungen an konzentrierten Lösungen zeigten die Ausbildung lyotroper Phasen³⁹; überdies wurden anisotrope Domänen in Polymakromonomer-Filmen gefunden³⁹. Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die direkte Abbildung einzelner Polymakromonomere sowie ultradünner Filme⁴⁰, welche an nematische Phasen erinnern.

Später wurden auch Makromonomere aus Polymethylmethacrylat⁴¹, Poly-2-vinylpyridin⁴², und Polypropylen⁴³ zu Polymakromonomeren umgesetzt. Die radikalische Polymerisation von Blockco-Makromonomeren führte zu amphipolaren zylindrischen Bürsten mit einer Kern-Schale-Struktur⁴⁴. Durch radikalische Copolymerisation sind mittlerweile auch Copolymakromonomere zugänglich⁴⁵.

Die polymeranaloge Umsetzung der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere mit Alkylhalogeniden liefert zylindrische Polyelektrolytbürsten.

Leitfähigkeitsmessungen hatten zum Ergebnis, daß die effektive Ladungsdichte der quaternisierten Polymakromonomere offenbar stark von der Hydrophobie der Polyionen abhängt, aber deutlich niedriger als die der entsprechenden linearen Polyelektrolyte ist⁴⁶.

Die so erhaltenen Ergebnisse lassen sich qualitativ gut mit dynamischen Lichtstremessungen korrelieren⁴⁶. In Abb. 4.2 sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten als Funktion der reduzierten Polyionenkonzentration aufgetragen. Man erkennt, daß das Auftreten von „slow-“ und „fast-mode“ für alle zylindrischen Polyelektrolytbürsten bei $C_p^m(\text{effektiv})/C_s = 1$ beobachtet wird, während dies für lineare Polyelektrolyte ca. 2 Dekaden früher auftritt.

Während der „fast-mode“ durch eine Kopplung der Bewegung der schnellen niedermolekularen Ionen mit den langsamen Polyionen erklärt werden kann, ist der „slow-mode“ bislang unverstanden.

Überdies zeigen Polyelektrolytbürsten, welche mit Benzylbromid quaternisiert wurden, in der statischen Lichtstreuung im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis 5 g/l keinen Strukturpeak in salzfreiem Wasser⁴⁶; ein weiterer Hinweis auf eine extrem niedrige effektive Ladungsdichte.

Im hohen q -Bereich, d. h. $qR_g \gg 1 > qR_{gc}$ wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuung der Trägheitsradius des Zylinderquerschnitts, R_{gc} , der Polyelektrolytbürsten bestimmt⁴⁶. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß R_{gc} über einen großen Fremdsalzbereich konstant bleibt und sich innerhalb des Meßfehlers nicht vom Querschnittsträgheitsradius der ungeladenen Bürste unterscheidet.

Aufgrund der niedrigen effektiven Ladungsdichte ist eine signifikante Streckung der Seitenketten

aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung zwar nicht zu erwarten; dennoch sollte der osmotische Druck im Inneren der Bürste eine deutliche Quellung verursachen. Diese Messungen deuten also darauf hin, daß die Gegenionen im Konzentrationsbereich der SAXS-Messungen osmotisch inaktiv, also kondensiert vorliegen.

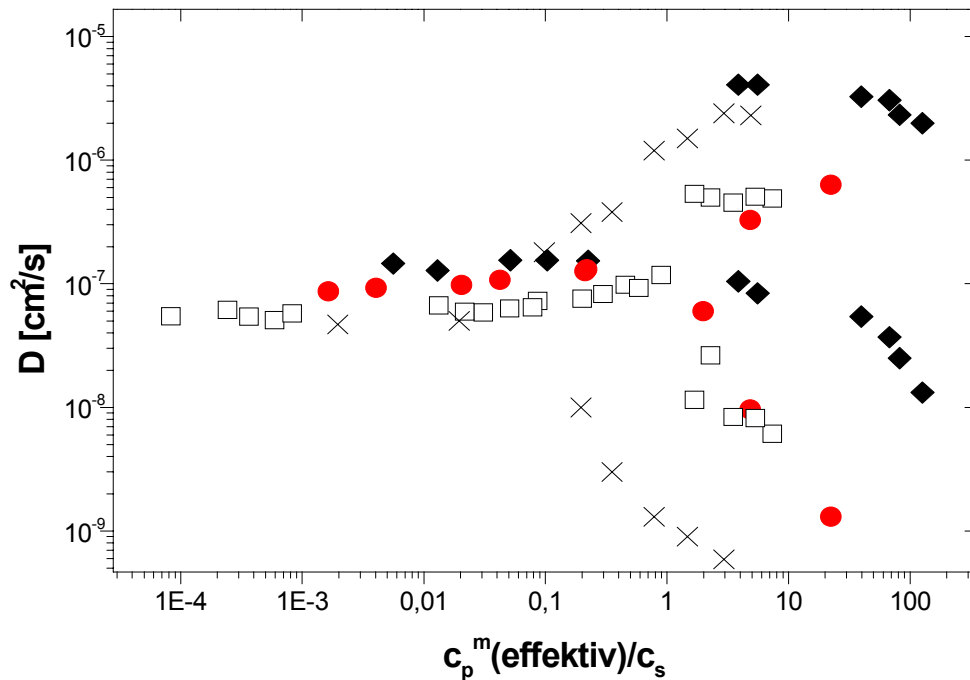


Abb. 4.2: Diffusionskoeffizienten von dem linearen Polyelektrolyten Et-PVP (x), sowie von zylindrischen Polyelektrolytbürsten als Funktion der reduzierten Konzentration: PM-PVP2500-BzBr (□), PM-PVP3000-MeBr (◆) und PM-PVP4000-EtBr (●)⁴⁶

4.2 Ziele

Einen ersten Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die Synthese und Charakterisierung von ionischen Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomeren dar. Sie sind durch eine Polymerisation von endfunktionalisierten Poly-2-vinylpyridin-Makromonomeren mit anschließender Quaternisierung zugänglich. Dabei ist es wichtig, daß die radikalische Polymerisation der Makromomere zu hohen Polymerisationsgraden führt, da sonst nur kugel- oder kartoffelförmige Moleküle erhalten werden.

Folglich muß es ein Ziel sein, eine Syntheseroute zu finden, welche es erlaubt, Polymakromomere aus Poly-2-vinylpyridin mit hohem Polymerisationsgrad reproduzierbar herzustellen.

Weiterhin stellt eine präzise Analytik dieser Polymere mit der statischen und dynamischen Lichtstreuung sowie der Rasterkraftmikroskopie eine wichtige Aufgabe dar.

Im nächsten Schritt sollen aus den neutralen Polymakromomeren durch eine Quaternisierungsreaktion hochreine Polyelektrolytbürsten hergestellt werden, die anschließend in wäßriger Lösung mit der statischen und dynamischen Lichtstreuung auf eine eventuelle Veränderung der Kettensteifigkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration untersucht werden.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Synthese und Charakterisierung negativ geladener Polystyrolsulfonat-Polymakromomere. Sie sind zugänglich durch eine Sulfonierung von Polystyrol-Polymakromomeren.

Dabei wird untersucht, ob es möglich ist, durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen Polymakromomere, bei denen die Polystyrol-Seitenketten über eine Esterbindung an die Polymethylmethacrylat-Hauptkette angebunden sind, zersetzungsfrei zu sulfonieren, oder ob es notwendig ist, die Sulfonierung an Polystyrol-Bürsten durchzuführen, deren Hauptkette auch aus Polystyrol besteht und somit keine instabile Estergruppe enthält.

Auch die so erhaltenen, negativ geladenen zylindrischen Polyelektrolyte sollen mit der statischen und dynamischen Lichtstreuung in wäßriger Lösung bei verschiedenen Salzkonzentrationen analysiert werden; dabei erscheint es sehr interessant, das Verhalten der unterschiedlich geladenen zylindrischen Polyelektrolyte miteinander zu vergleichen.

Überdies wird deren Struktur an der Oberfläche fester Substrate mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Durch Neutronenkleinwinkelstreuung lassen sich die Querschnittsträgheitsradien der zylindrischen Polystyrolsulfonate bestimmt, welche dann wiederum mit denen der positiv geladenen zylindrischen Bürsten verglichen werden sollen.

Durch eine Quaternisierung der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromomere mit langkettigen Reagentien sollte es möglich sein, eine völlig neuartige, hochverzweigte Polyelektrolytarchitektur herzustellen, in der jede Seitenkette des Polymakromomers büstenartig modifiziert ist, so daß man von einer

„Superbürste“ sprechen kann (siehe Abb. 4.3).

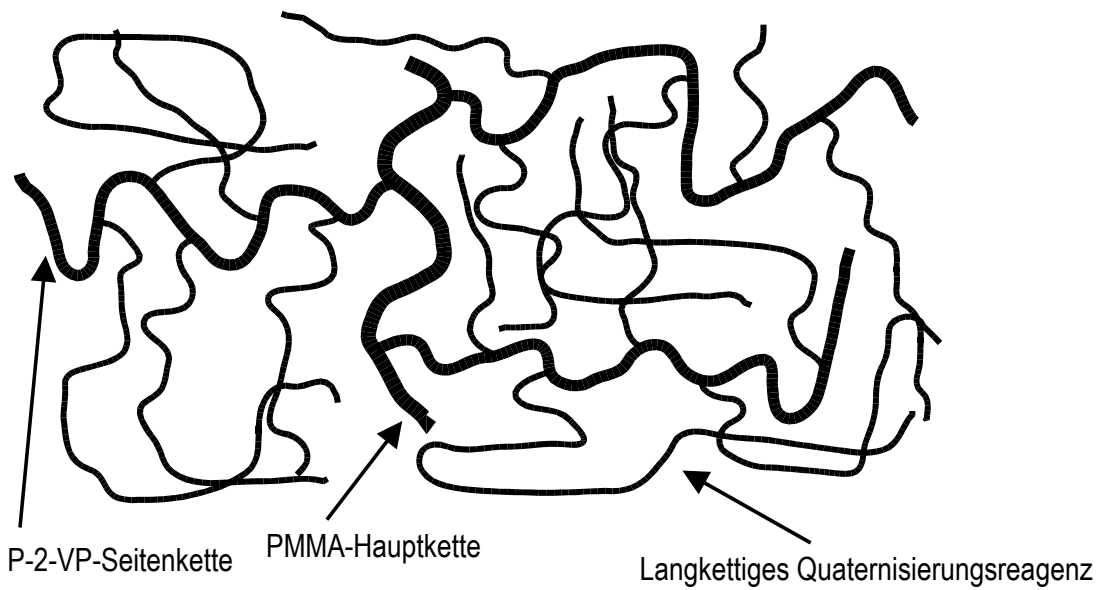


Abb. 4.3: Schematische Darstellung einer „Superbürste“

Die Synthese und Charakterisierung eines solchen Polymers stellt einen dritten Schwerpunkt der Arbeit dar.

4.3 Zylindrische Polyelektrolyt-Polymakromonomere aus Poly-2-vinylpyridin

4.3.1 Synthese der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere

Abb. 4.4 zeigt das Syntheschema.

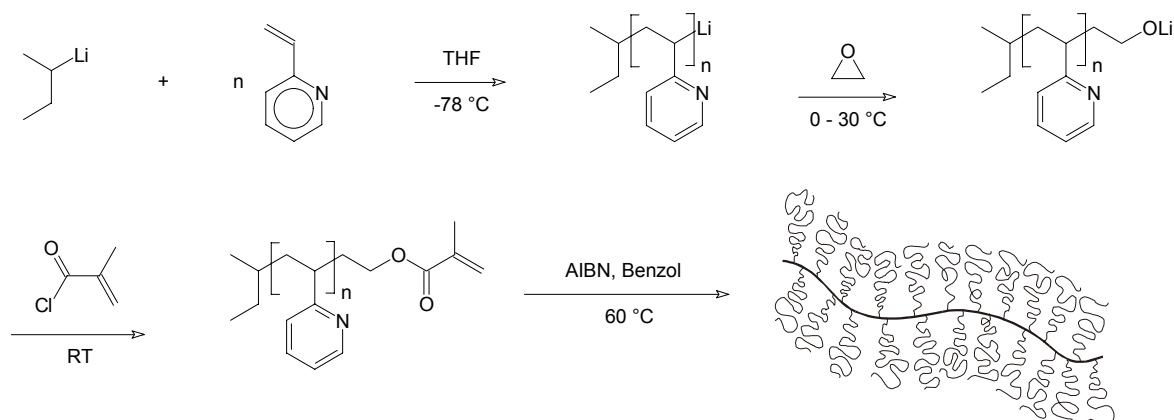


Abb. 4.4: Syntheschema der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere

Die Charakterisierung des Makromonomers erfolgt mit der MALDI-TOF-Massenspektrometrie (siehe Abb. 4.5):

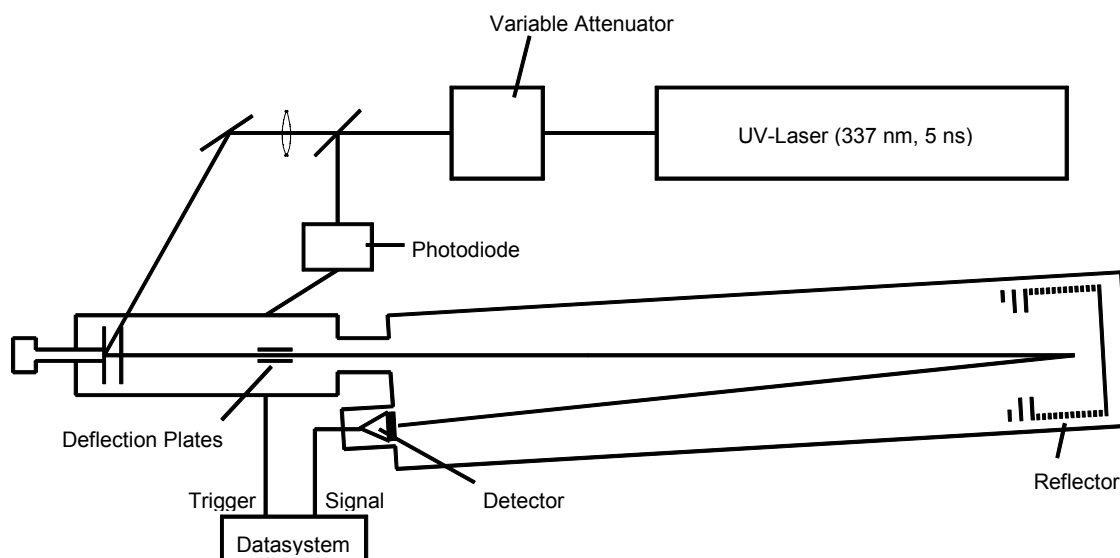


Abb. 4.5: Schematische Darstellung eines MALDI-TOF-Massenspektrometers

Bei der MALDI-TOF-Massenspektrometrie wird die Probe mit einer organischen, im UV-Bereich stark

absorbierenden Substanz, der sogenannten Matrix gemischt. Zur Verstärkung der Kationisierung wird meistens noch ein Metallsalz zugesetzt. Diese Mischung wird auf einen Probeträger (Target) gebracht und im Spektrometer mit einem gepulsten UV-Laser beschossen, wobei die Matrix diese Strahlung absorbiert. Die Energie wird dann von der Matrix auf die Probe übertragen, welche im nächsten Schritt desorbiert und gleichzeitig ionisiert wird. Es entsteht eine Ionenwolke aus Matrix- und Polymermolekülen, die in einem elektrostatischen Feld beschleunigt wird.

Die im MALDI-Prozeß erzeugten Ionen gelangen dann zur Massenbestimmung in ein Flugzeit-Massenspektrometer, in dem die einzelnen Massen über ihre Flugzeit zum Detektor bestimmt werden.

In Abb. 4.6 ist das Massenspektrum des anionisch hergestellten Makromonomers MM-PVP5100 dargestellt. Dabei entsprechen die einzelnen Signale den jeweiligen Polymerisationsgraden. Die Peaks der intensiven Signalserie stimmen innerhalb von ± 1 Dalton mit den theoretisch erwarteten Molmassen der endfunktionalisierten Poly-2-vinylpyridin-Makromonomere überein. Der Ursprung der intensitätsschwächeren Nebenserie ist bislang ungeklärt⁴⁶.

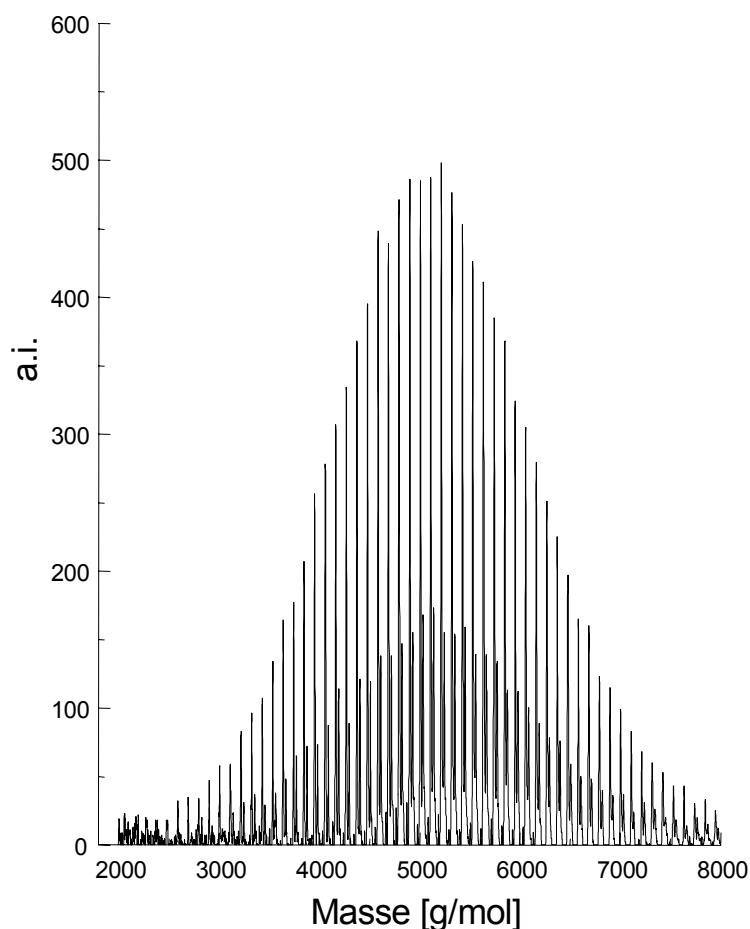


Abb. 4.6: Massenspektrum des Makromonomers MM-PVP5100

Durch eine polymeranalytische Auswertung lässt sich das hergestellte Makromonomer charakterisieren. Mit der ^1H -Kernresonanzspektroskopie wird der Funktionalisierungsgrad bestimmt. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 4.1: Polymeranalytische Charakterisierung des Makromonomers MM-PVP5100

Probe	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D	Funktionalisierungsgrad [%]
MM-PVP5100	5390	5190	1,04	80

Durch dreimaliges Umfällen aus Benzol/Petrolether mit anschließendem wiederum dreimaligem(!) Gefriertrocknen aus Benzol erhält man ein hochreines Makromonomer, welches sich auch in höchster Konzentration noch klar in Benzol löst.

Die anschließende radikalische Polymerisation in Benzol führt zu den Polymakromonomeren. Tabelle 4.2 zeigt die Charakteristika der beiden hergestellten Polymakromonomere.

Tab. 4.2: Polymeranalytische Charakterisierung der hergestellten Polymakromonomere

Probe	M_w (LS) [g/mol]	P_w
PM-PVP5100-A	$3,99 \cdot 10^6$	782
PM-PVP5100-B	$2,87 \cdot 10^6$	563

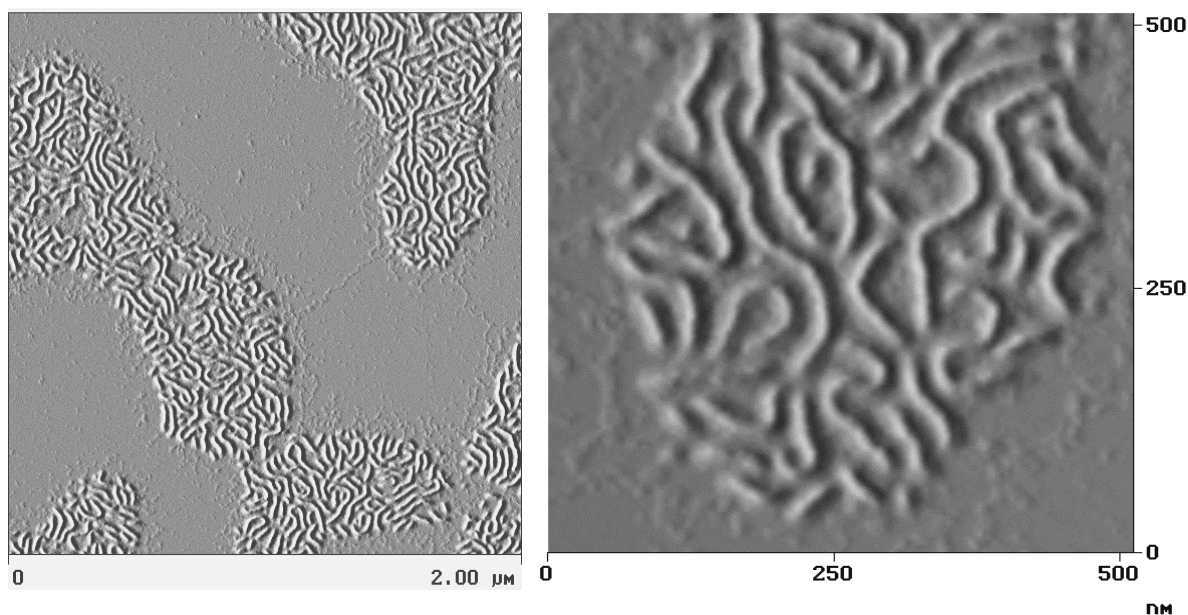


Abb. 4.7: AFM Aufnahme von hochmolekularen zylindrischen Bürsten mit P-2-VP-Seitenketten
links: Übersichtsbild, rechts: vergrößerter Ausschnitt

Damit konnten durch Verwendung hochreiner Makromonomere zwei Polymakromonomere mit extrem hohen Polymerisationsgraden reproduzierbar hergestellt werden. In der AFM-Aufnahme des PM-PVP5100-A erkennt man die kettensteife Struktur dieser büstenartigen Polymere; außerdem erreichen einzelne Polymakromonomere eine Länge von über 300 nm (siehe Abb. 4.7).

4.3.2 Charakterisierung der neutralen Poly-2-vinylpyridin-Bürsten in Lösung

Für eine Bestimmung der Molmasse und der Radien der beiden hergestellten Polymakromonomere eignet sich DMF + 1 g/l LiBr als Lösungsmittel, da durch das zugesetzte Salz eine Strukturbildung aufgrund möglicher ionischer Verunreinigungen auf dem Polymer vermieden wird. Abb. 4.8 zeigt beispielhaft einen Zimmplot für das PM-PVP5100-A.

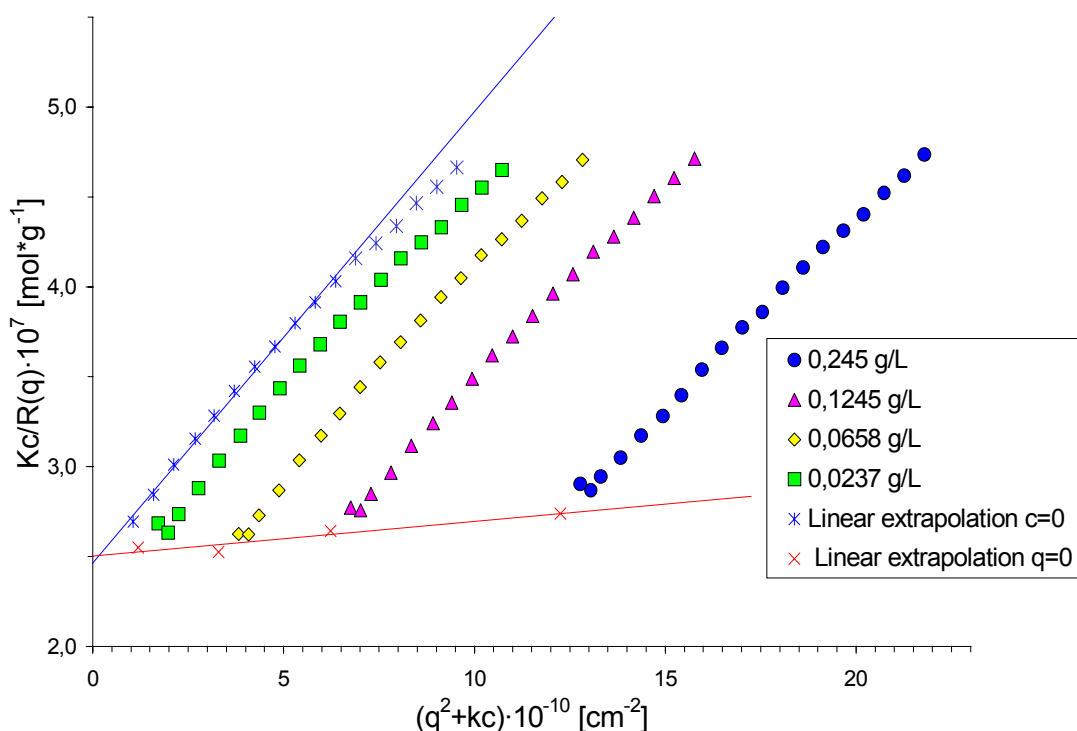


Abb. 4.8: Zimmplot für PM-PVP-5100-A in DMF + 1 g/l LiBr

In Abb. 4.8 erkennt man deutlich, daß die statische Lichtstreuung der Poly-2-vinylpyridin-Bürsten in DMF + 1 g/l LiBr weder durch eine Strukturbildung noch durch Aggregation beeinflusst wird. Dennoch erscheinen die winkelabhängigen Streukurven aufgrund der Polydispersität des radikalischen

Polymersats leicht gekrümmt. Beschränkt man sich bei der Auswertung der Streukurven jedoch auf die Verwertung der Anfangssteigung, so ergeben sich die in Tabelle 4.3 zusammengefaßten Charakteristika.

Tab. 4.3: Lichtstreuergebnisse der P-2-VP-Polymakromonomere in DMF + 1 g/l LiBr

<i>Probe</i>	M_w [g/mol]	A_2 [mol·ml/g ²]	R_g [nm]	R_h [nm]	R_g/R_h
PM-PVP-5100-A	$3,99 \cdot 10^6$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	53	36,3	1,46
PM-PVP-5100-B	$2,87 \cdot 10^6$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	45,5	29,4	1,55

Bei der Analyse der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere in salzfreien Lösungsmitteln wie THF, Methanol, Ethanol und MEK beobachtet man jeweils das konzentrationsabhängige Auftreten von Strukturpeaks in der statischen und dynamischen Lichtstreuung. Diese Strukturbildung soll im folgenden am Beispiel des THF diskutiert werden (siehe Abb. 4.9):

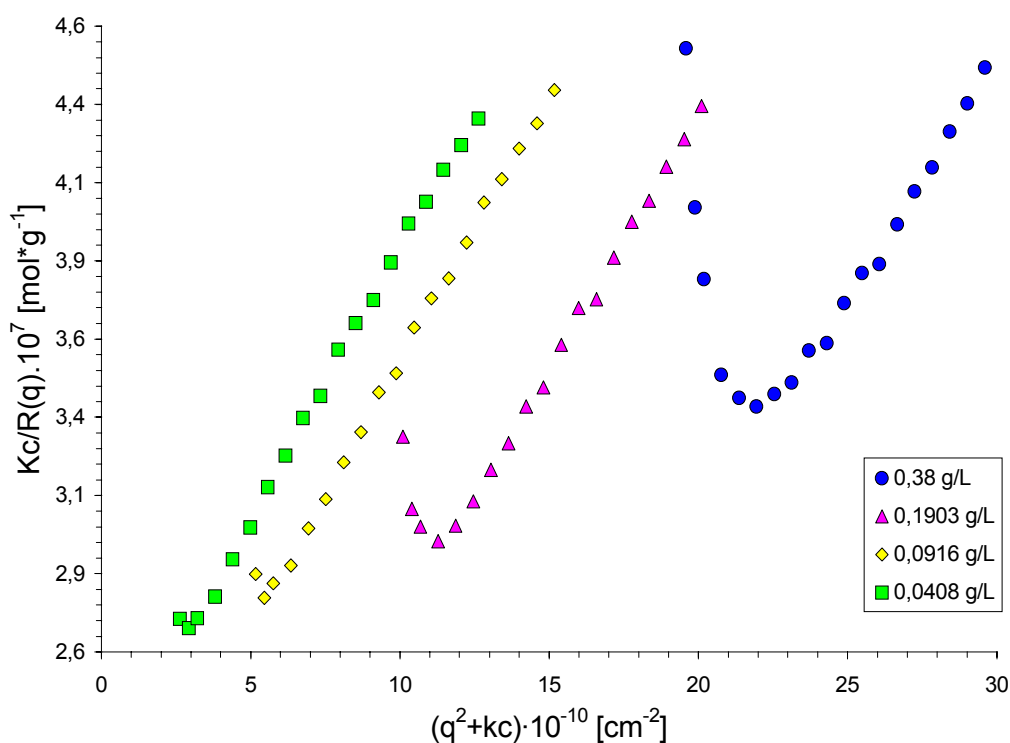


Abb. 4.9: Zimmplot für PM-PVP-5100-A in THF

Die gitterartige intermolekulare Strukturbildung von flexiblen oder kettensteifen Polyelektrolyten und Kolloiden in verdünnter wässriger Lösung bei niedrigen Ionenstärken ist wohlbekannt^{47,48,49}. Dabei sind

die Abstände zwischen den geladenen Partikeln um ein Vielfaches größer als die Dimensionen eines einzelnen Teilchens. Der physikalische Ursprung dieses Phänomens kann durch eine langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung der geladenen Teilchen erklärt werden, obgleich die für eine quantitative Beschreibung erforderlichen exakten Werte für die effektive Ladungsdichte dieser Partikel nicht bekannt sind⁴⁹.

Das Auftreten solcher Struktur-Peaks im Streuexperiment ist jedoch auch bei nicht-ionischen Blockcopolymeren in organischen Lösungsmitteln beobachtet worden^{50,51,52,53,54,55}. Schnee et al.⁵³ entwickelten ein Gitter-Modell, um die Wechselwirkungsenergie im Falle nicht-ionischer Blockcopolymer-Mizellen abschätzen zu können.

So nahmen sie an, daß das Polymer durch ionische Verunreinigungen aufgeladen wird. Dabei liegen die auftretenden elektrostatischen Wechselwirkungen in organischen Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante in der Größenordnung der thermischen Energie kT . Nimmt man der Einfachheit halber an, daß sich alle Ladungen z_p im Zentrum der Blockcopolymer-Mizelle befinden und über ein Debye-Hückel-Potential $\Phi(r)$ miteinander wechselwirken, so ergibt sich die folgende Gleichung für die Wechselwirkungsenergie:

$$(4.1) \quad \frac{U}{kT} = \frac{\Phi(r)z_p}{kT} = k_1 z_p^2 \left(\frac{c_p}{M_w} \right)^{1/3} \exp \left[-k_2 \left(\frac{c_p}{M_w} \right)^{1/3} \left(k_3 c_s + k_4 z_p c_p \right)^{1/2} \right]$$

Somit hängt die Energie in erster Linie von der Molmasse M_w , der Polymerkonzentration c_p , der Salzkonzentration c_s und der Zahl der Ladungen z_p auf dem Polymer ab.

In Abb. 4.10 sind nun die berechneten Wechselwirkungsenergien als Funktion der Polymerkonzentration und der Ladungsdichte für den Fall einer Blockcopolymer-Mizelle der Masse $M_w = 20 \cdot 10^6$ g/mol in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 5$ und der Salzkonzentration $c_s = 10^{-7}$ mol/l aufgetragen⁵⁴.

Man erkennt, daß die Wechselwirkungsenergie bei einer Polymerkonzentration von 0,2 g/l einen Maximalwert von nahezu 1 kT annimmt. Bei einer Verringerung oder Erhöhung der Polymerkonzentration sinkt diese Energie dann langsam auf den Wert 0, so daß bei sehr hohen oder sehr kleinen Polymerkonzentrationen kein Strukturpeak auftreten sollte. Die gleichen Überlegungen gelten für den Einfluß der Ladungsdichte Q .

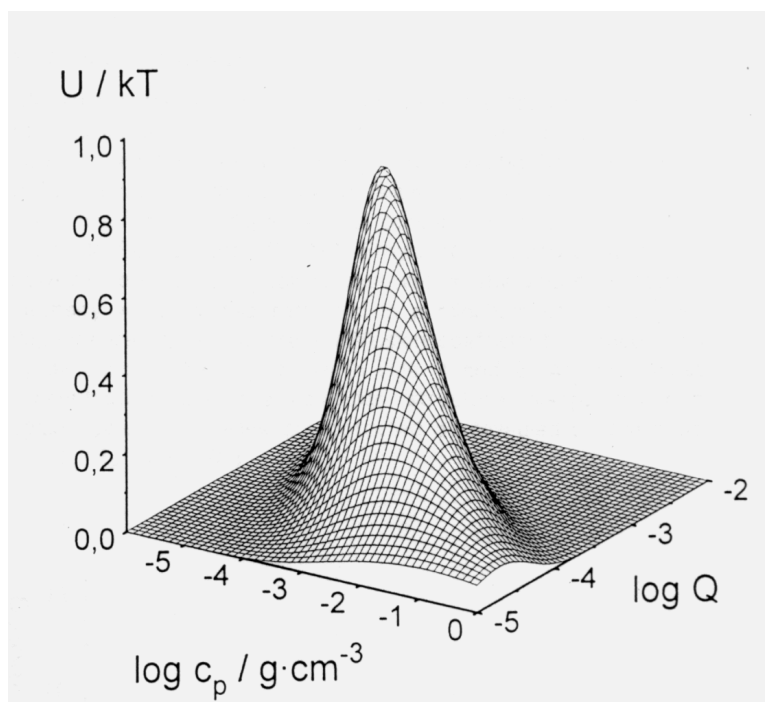


Abb. 4.10: Berechnete Wechselwirkungsenergie als Funktion der Polymerkonzentration c_p und der Ladungsdichte Q ⁵⁴

Um zu überprüfen, ob dieses Modell auch im Falle der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromomere anwendbar ist, wurden die P-2-VP-Polymakromomere in THF über einen großen Konzentrationsbereich mit der statischen und dynamischen Lichtstreuung untersucht.

In Abb. 4.11 sind nun die einzelnen winkelabhängigen Streukurven aufgetragen; in allen Streukurven ist ein ausgeprägter Strukturpeak zu sehen. Bei der kleinsten bzw. höchsten Konzentration ist jedoch kein oder ein zumindest nur sehr schwach ausgeprägter Strukturpeak zu erkennen. Dies deutet darauf hin, daß sich das System bei der höchsten bzw. kleinsten Konzentration langsam aus dem für eine Strukturbildung energetisch begünstigten Bereich hinausbewegt.

Betrachtet man nun aber die Position des in der Lichtstreuung auftretenden Maximums (siehe Abb. 4.12), so kann keine Abhängigkeit von der Polymerkonzentration festgestellt werden. Unter der Annahme eines kubischen Gitters sollte jedoch die Peakposition mit dem Wert $1/3$ gegenüber der Polymerkonzentration skalieren (siehe Kap. 2.2.2).

Der Abstand zwischen den Partikeln nach der Bragg-Relation liegt bei 420 nm. Unter der Annahme eines kubischen Gitters, bei dem der Abstand der Netzebenen gleich dem Teilchenabstand ist, kann bei Kenntnis der Molmasse aus der Einwaage c ebenfalls ein Teilchenabstand $d_{c,MW}$ berechnet

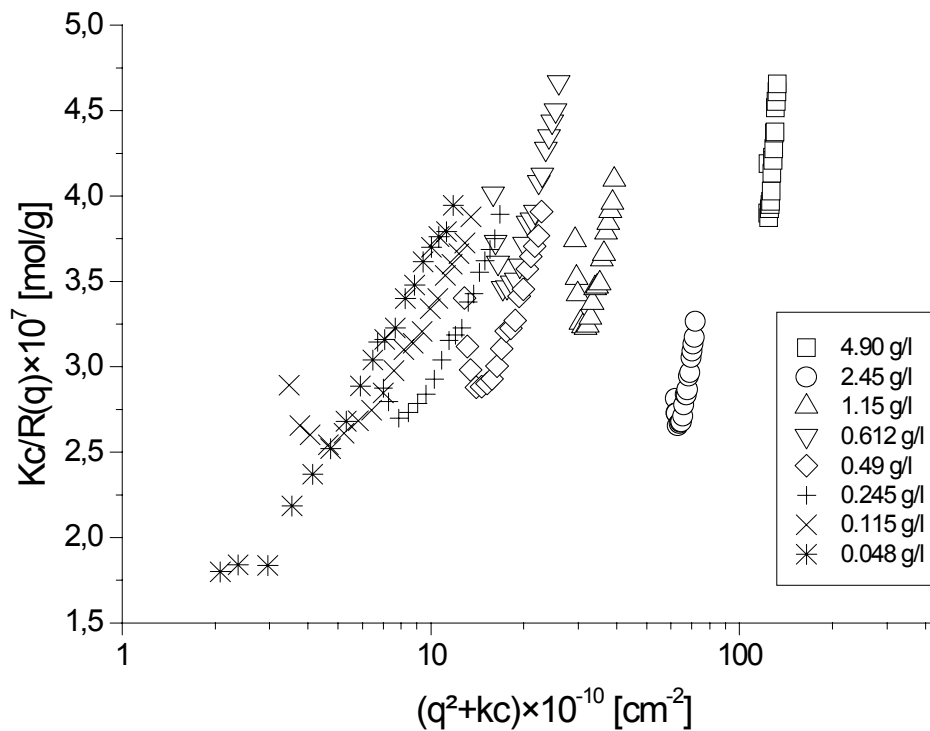


Abb. 4.11: Statische Lichtstreuung an PM-PVP5100-A in THF über einen großen Konzentrationsbereich

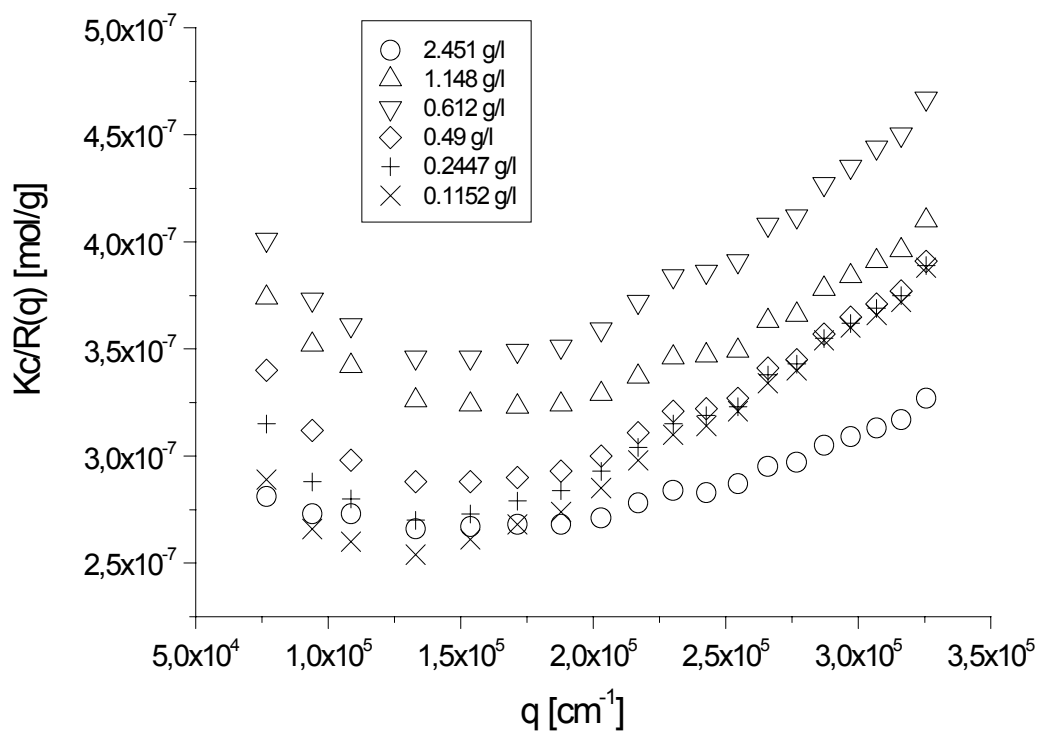


Abb. 4.12: Reduzierte Streuintensitäten für PM-PVP5100-A in THF bei verschiedenen Konzentrationen; es gilt $c \ll c^* = 8.11 \text{ g/l}$

werden:

$$(4.2) \quad d_{c,M_w} = \sqrt[3]{\frac{M_w}{cN_L}}$$

Falls tatsächlich ein solches Gitter vorliegt, sollten die Abstände d_q aus der Streukurve und die berechneten Abstände d_{c,M_w} identisch sein. Die aus der Polymerkonzentration berechneten Abstände liegen jedoch in einem Bereich von 111 nm bei 4,9 g/l und 386 nm bei 0,115 g/l. Somit sind also die experimentell bestimmten Abstände größer als die theoretisch erwarteten.

Die winkelabhängigen statischen und dynamischen Streukurven der neutralen P-2-VP-Polymakromonomeren in salzfreien organischen Lösungsmitteln korrelieren miteinander, d.h. in dem q -Bereich, in welchem die Streuintensität $I(q)$ bzw. Kc/R_θ ein Maximum durchläuft, zeigt auch der scheinbare Diffusionskoeffizient $D(q)$ ein analoges Verhalten. Dies soll am Beispiel der P-2-VP-Polymakromomere in Ethanol demonstriert werden (siehe Abb. 4.14 und 4.15).

Für den scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D(q)$ gilt für nicht frei-durchspülte Knäuel⁵⁶:

$$(4.3) \quad D(q) = D_0 \frac{h(q)}{I(q)} \quad \text{mit} \quad D_0 = \lim_{q \rightarrow 0} D(q)$$

Dabei berücksichtigt $h(q)$ den Einfluß hydrodynamischer Wechselwirkungen. Für die Streuintensität $I(q)$ gilt nun⁵⁷:

$$(4.4) \quad I(q) \propto P(q) \cdot S(q)$$

Somit gilt für das Produkt aus dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D(q)$ und der Streuintensität $I(q)$:

$$(4.5) \quad I(q) \cdot D(q) = \frac{D(q)}{Kc/R(q)} = D_0 \cdot h(q) \quad .$$

Aus den Gleichungen (4.3) und (4.4) folgt mit $S(q) = 1$ und einer Reihenentwicklung des Formfaktors:

$$(4.6) \quad D(q) = D_0 \left(1 + c R_g^2 q^2 + \dots \right)$$

Ist nun der in den Streuexperimenten auftretende Strukturpeak ausschließlich auf den Einfluß des intermolekularen Strukturfaktors zurückzuführen, so sollte das inverse Produkt aus $I(q) \cdot D(q)$ in einem linearen Zusammenhang mit dem Streuvektor q^2 stehen (siehe Abb. 4.16). Dies ist offenbar bei den untersuchten P-2-VP-Polymakromonomeren in salzfreien organischen Lösungsmitteln der Fall. Aus der Steigung läßt sich bei Kenntnis der Konstanten c in Gleichung (4.6) der Trägheitsradius R_g ausrechnen. Der Strukturfaktor $S(q)$ ist gegeben durch die sogenannte Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ ⁵⁶:

$$(4.7) \quad S(q) - 1 = \rho \int \exp(iqr) [g(r) - 1] d^3 r$$

Dabei ist ρ die Teilchenzahldichte. $g(r)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r von einem anderen Teilchen zu finden. Für $r \rightarrow 0$ geht auch $g(r)$ gegen 0, da sich zwei Teilchen nicht durchdringen können. Für größer werdende Abstände durchläuft $g(r)$ dann zunächst ein Maximum, welches durch eine in Lösung vorliegende Nahordnung verursacht wird; jedes Teilchen ist schalenförmig von anderen umgeben. In der Lösung liegt jedoch keine Fernordnung vor, so daß $g(r)$ für große Abstände gegen 1 geht (siehe Abb. 4.13). Für den Fall eines „Korrelationslochs“ dagegen weist $S(q)$ kein Maximum auf. Ein solches Verhalten beschrieb de Gennes⁵⁸ für Teilchen, welche in Lösung abstoßenden Wechselwirkungen unterliegen. Dabei ist nicht die Ausbildung einer ausgedehnten, geordneten Struktur für den Strukturpeak verantwortlich, sondern vielmehr eine Art „verbotenes“ Volumen um die einzelnen Teilchen.

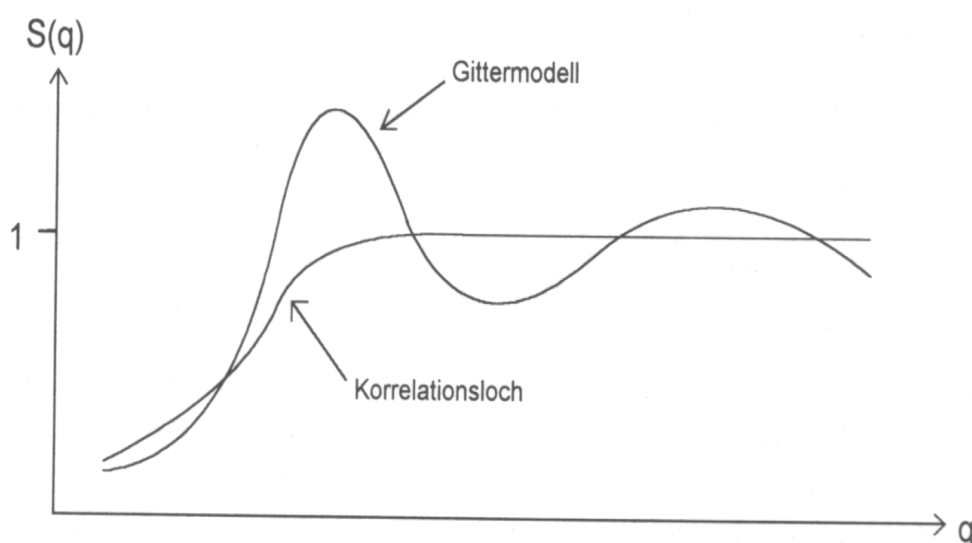


Abb. 4.13: Schematischer Verlauf des Strukturfaktors $S(q)$ für ein Gittermodell und ein Korrelationsloch⁵⁶

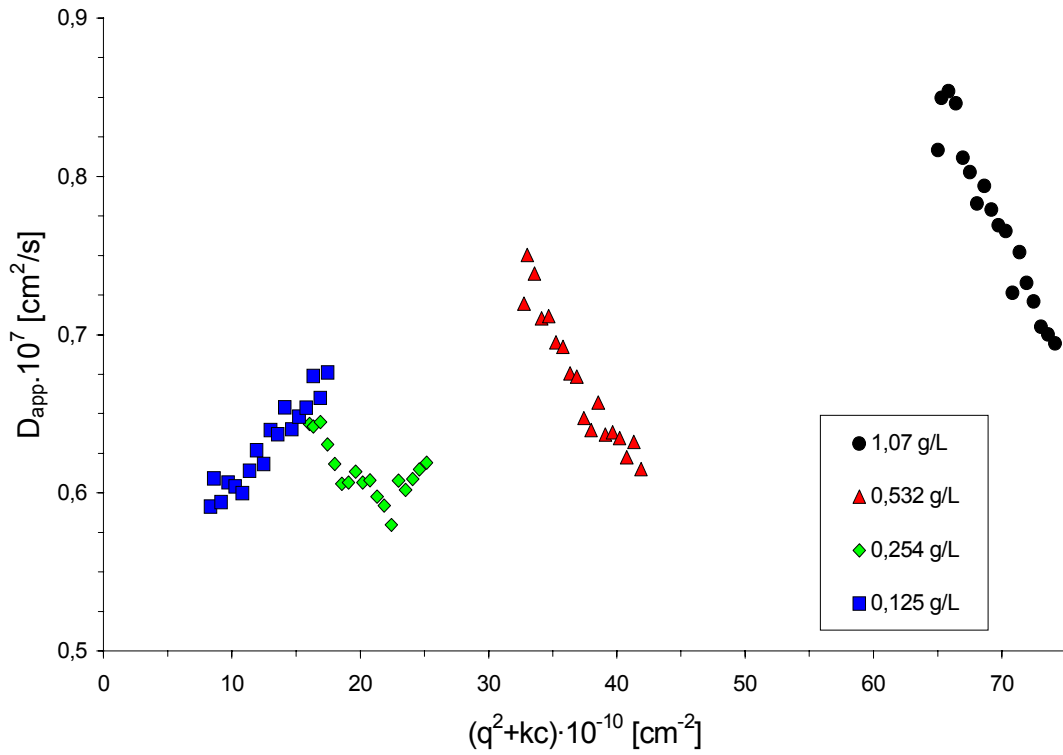


Abb. 4.14: Dynamischer Zimmplot von PM-PVP5100-A in Ethanol

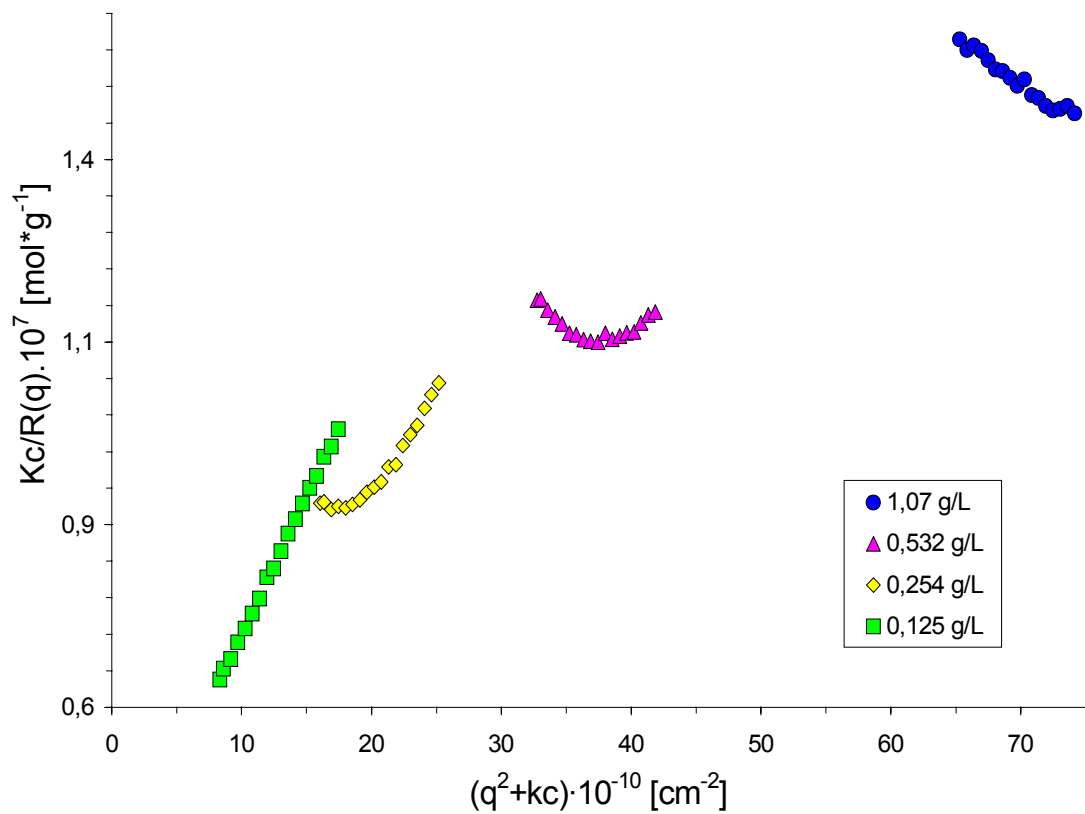


Abb. 4.15: Statischer Zimmplot von PM-PVP5100-A in Ethanol

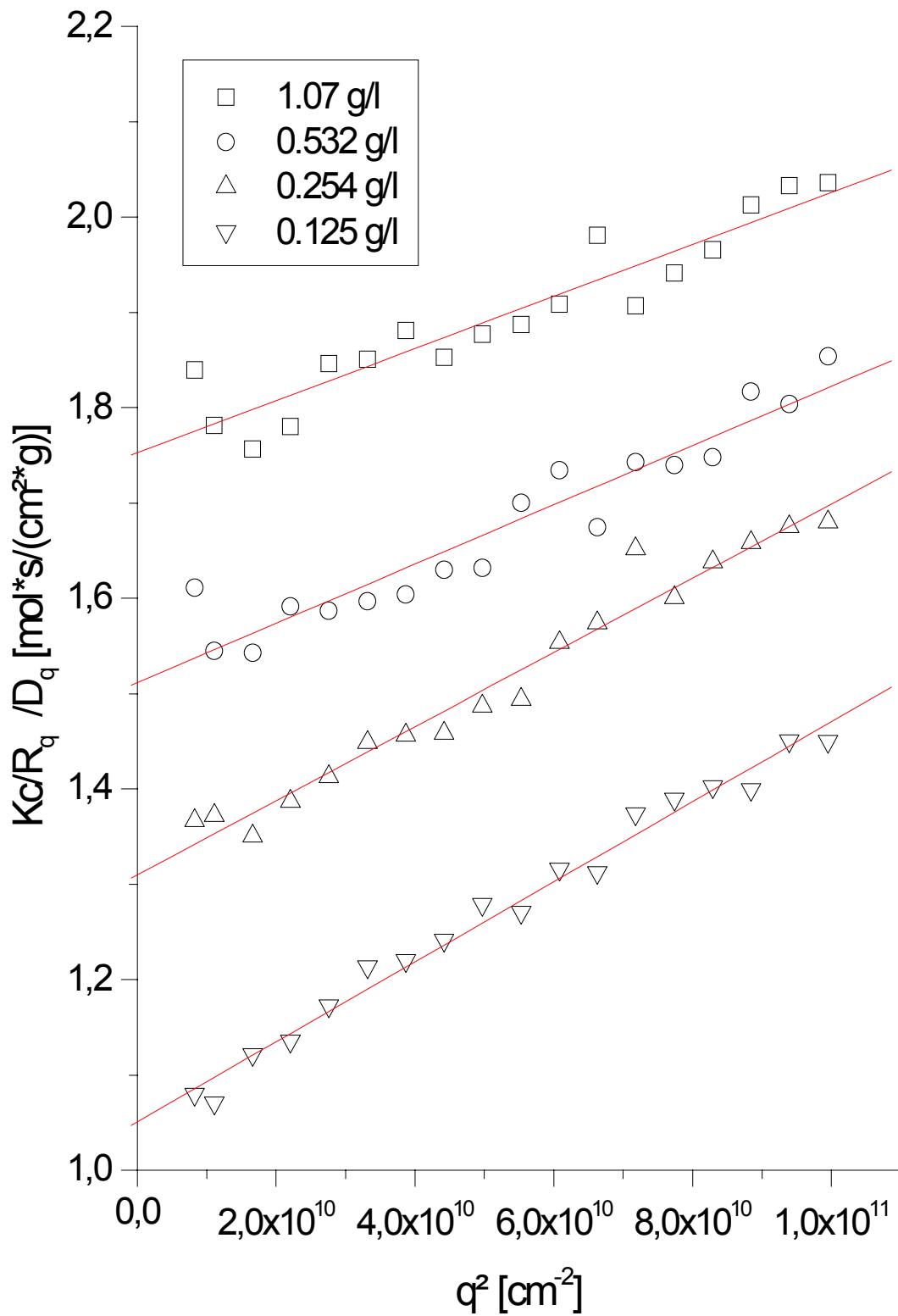


Abb. 4.16: Inverses Produkt aus normierter Streulichtintensität $(I_q \cdot D_q)^{-1}$ für PM-PVP5100-A in Ethanol

Trägt man nun den Strukturfaktor $S(q)$ für die Bürsten in Ethanol auf, so deutet dessen Verlauf darauf hin, daß das Verhalten in salzfreien organischen Lösungsmitteln durch das Auftreten eines Korrelationslochs beeinflusst wird (siehe Abb. 4.17).

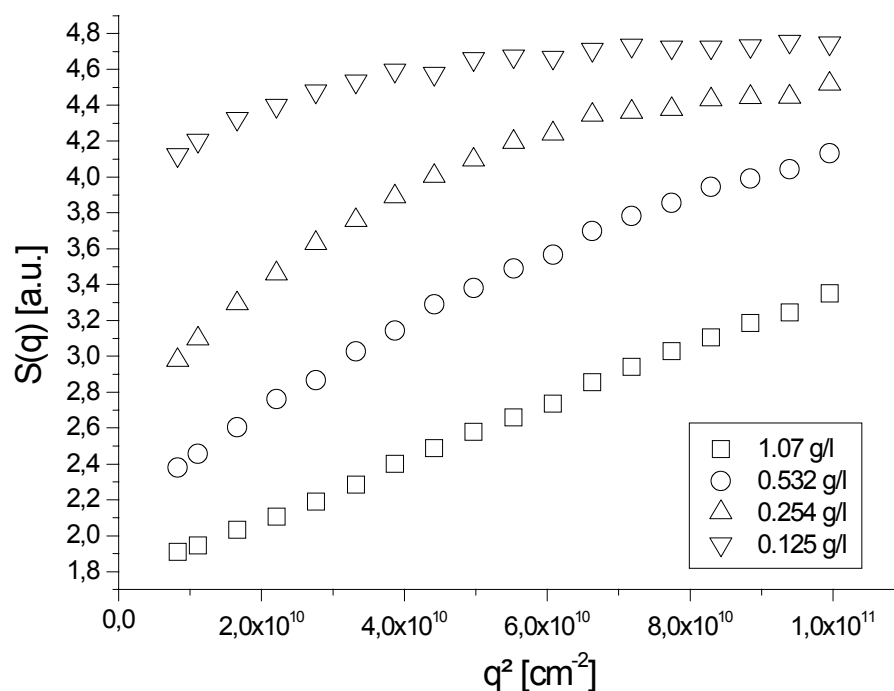


Abb. 4.17: Strukturfaktor von PM-PVP5100-A in Ethanol bei verschiedenen Konzentrationen; es gilt $c \ll c^* = 8.11 \text{ g/l}$

4.3.3 Synthese der Polyelektrolyte aus Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomeren

Durch eine polymeranaloge Umsetzung der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere mit Alkylhalogeniden entstehen zylindrische Polyelektrolytbürsten (siehe Abb. 4.18).

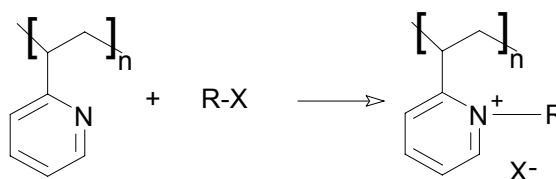


Abb. 4.18: Schematische Darstellung der Quaternisierungsreaktion

Dabei waren die Polyelektrolyte bisher aufgrund von Nebenreaktionen während der

Quaternisierungsreaktion jedoch immer gelblich bis bräunlich verfärbt, wodurch weitere Unsicherheiten bei der Analytik des Verhaltens in wässriger Lösung bedingt werden können. Aus diesem Grunde wurden die Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere nun mit p-Toluolsulfonsäure-methylester umgesetzt. Dieses Reagenz kann unter milden Bedingungen nicht oxidiert werden und ist weitgehend inert gegen sonstige Nebenreaktionen. Überdies zeigt p-Toluolsulfonsäure-methylester in protischen Lösungsmitteln wie Methanol, in dem sowohl die neutrale Bürste als auch der resultierende Polyelektrolyt sehr gut löslich sind, auch bei Raumtemperatur eine außerordentlich hohe Quaternisierungsaktivität. Damit sind nun also aufgrund der milden Reaktionsbedingungen nahezu vollständig quaternisierte Polyelektrolyte zugänglich, welche aufgrund der Abwesenheit etwaiger Nebenreaktionen reinweiß sind.

Für die weiteren Untersuchungen wurde PM-PVP5100-A mit p-Toluolsulfonsäure-methylester methyliert. Der Umsetzungsgrad wurde mit der IR-Spektroskopie bestimmt und liegt bei > 95%. Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Quaternisierungsreaktion

<i>Edukt</i>	<i>Produkt</i>	<i>Quaternisierungsgrad (IR) [%]</i>
PM-PVP5100-A	PM-PVP5100A-Me(Tos)	> 95

4.3.4 Charakterisierung der quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Bürsten in wässriger Lösung

Bei der statischen Lichtstreuung der quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere fällt auf, daß die für $q = 0$ extrapolierten Streuintensitäten mit sinkender Konzentration überproportional abfallen, so daß eine lineare Extrapolation für $c = 0$ unmöglich wird. Daher kann die Molmasse der Polyelektrolyte nicht durch eine einfache Extrapolation der Achsenabschnitte erfolgen. Dies ist in Abbildung 4.19 beispielhaft für eine Salzkonzentration von 10^{-3} mol/l-NaCl dargestellt. Die Polyelektrolyte zeigen bei allen Salzkonzentrationen ein analoges Verhalten.

Überdies werden die winkelabhängigen Streukurven unterhalb einer Salzkonzentration von 10^{-2} mol/l-NaCl mit abnehmender Polymerkonzentration immer steiler (siehe Abb. 4.19). Dies deutet auf eine stete Zunahme des apparenten Trägheitsradius mit sinkender Konzentration hin, während bei einer Salzkonzentration von 10^{-2} mol/l-NaCl ein nahezu konstanter Trägheitsradius beobachtet wird.

In den dynamischen Messungen dagegen treten keine derartigen Phänomene auf, und die dynamischen Radien lassen sich durch Extrapolation ermitteln (siehe Abb. 4.20).

Um den Phänomenen bei der statischen Lichtstreuung genauer auf den Grund zu gehen, wurden die Messungen über einen großen Konzentrationsbereich ausgedehnt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.21 und 4. 22 dargestellt.

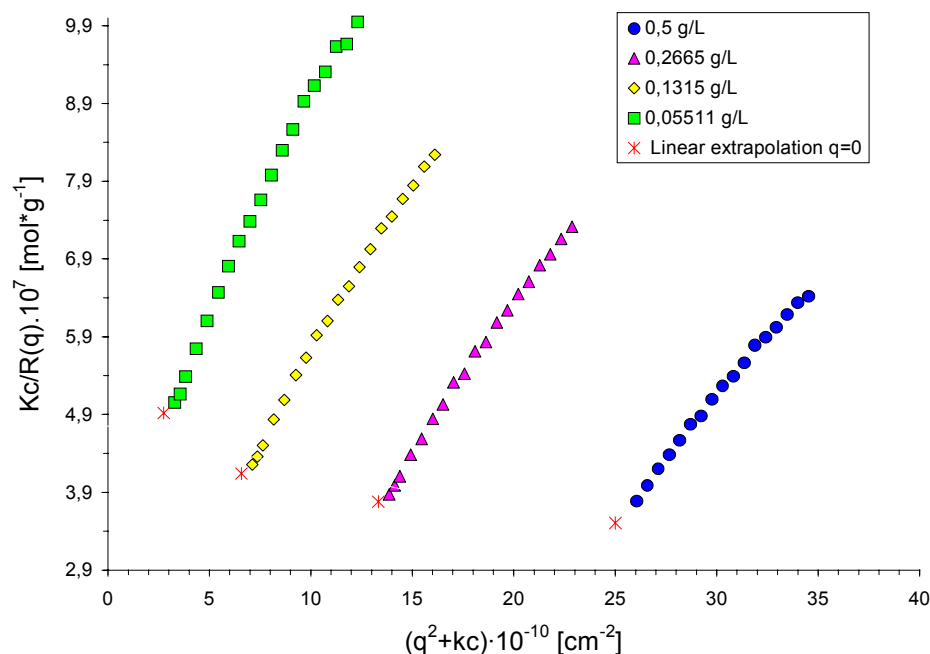


Abb. 4.19: Statischer Zimmplot für PM-PVP5100A-Me(Tos) in 10^{-3} mol/l-NaCl

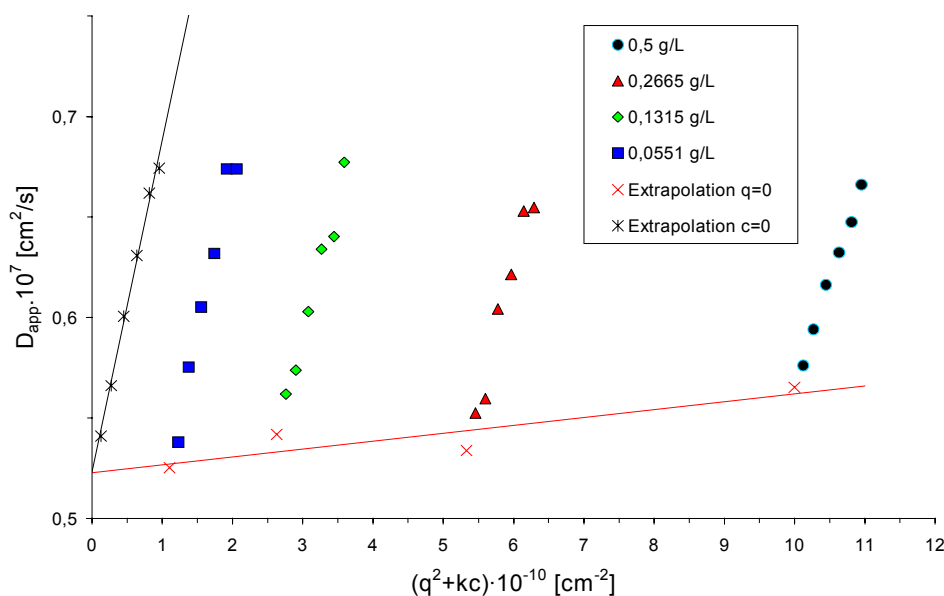


Abb. 4.20: Dynamischer Zimmplot für PM-PVP5100A-Me(Tos) in 10^{-3} mol/l-NaCl

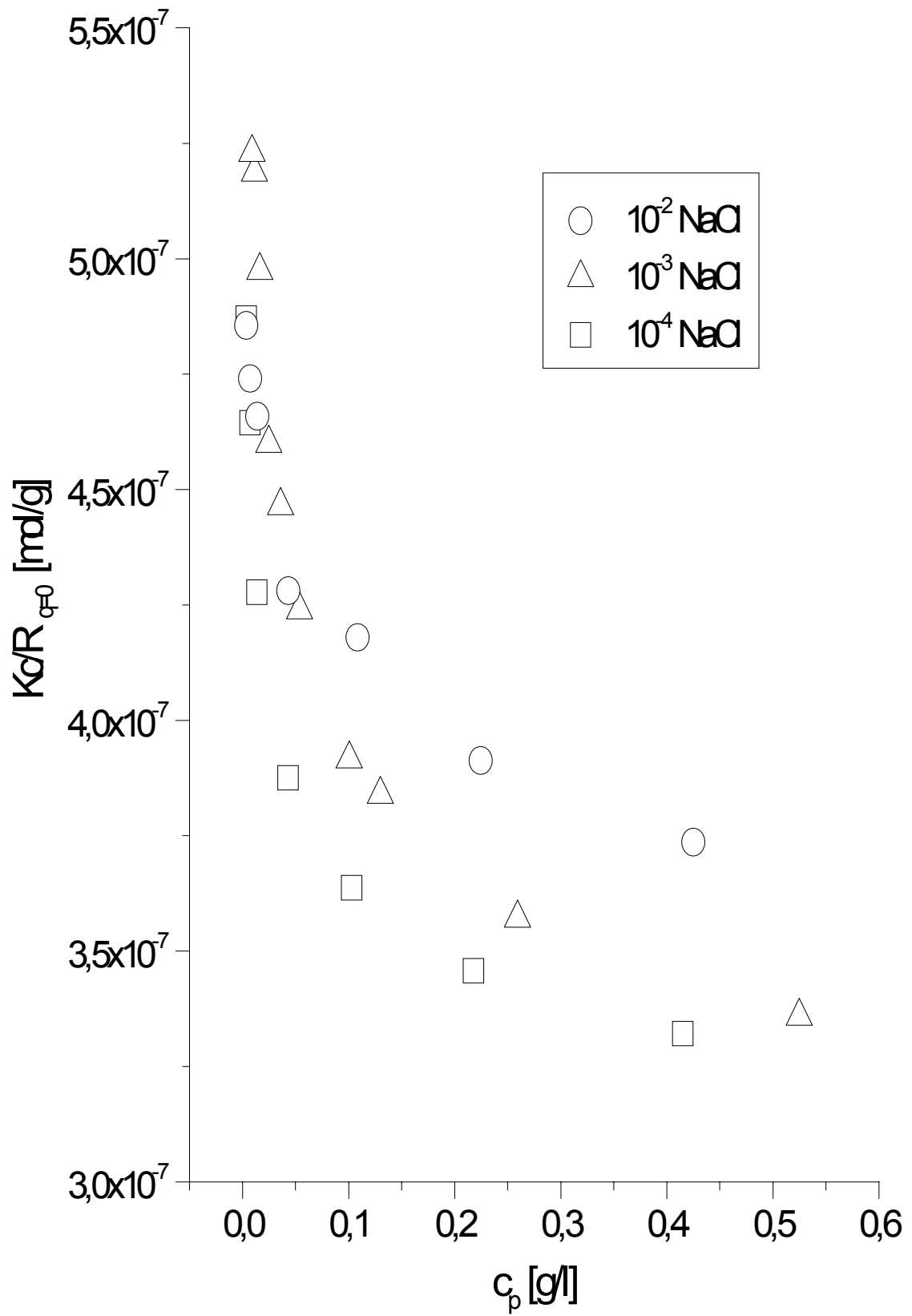


Abb. 4.21: Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für PM-PVP5100A-Me(Tos)

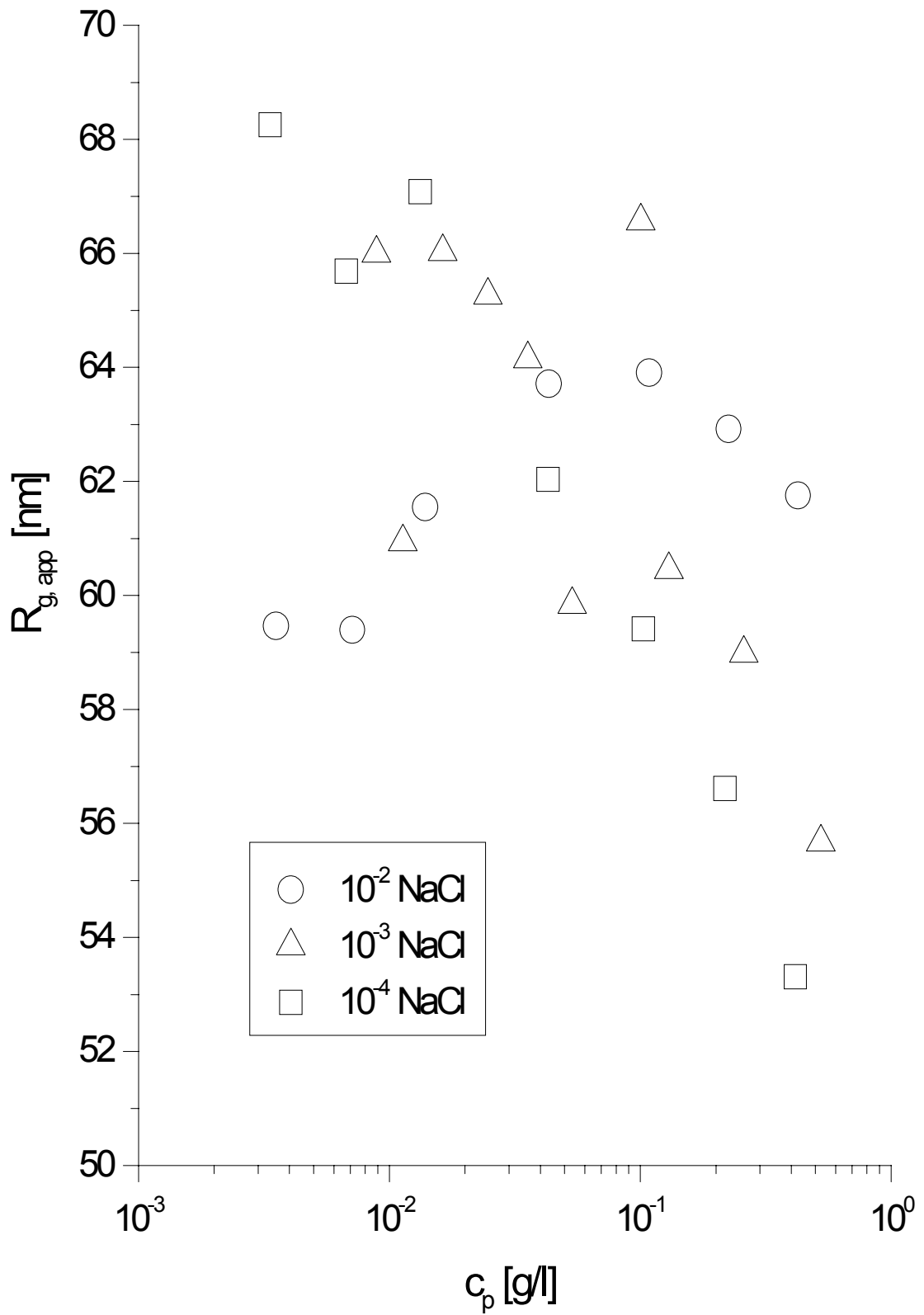


Abb. 4.22: Apparente Trägheitsradien des Polyelektrolyten PM-PVP5100A-Me(Tos)

Wie man in Abb. 4.21 erkennt, scheinen die für $q = 0$ extrapolierten reduzierten Streuintensitäten bei allen Salzkonzentrationen mit sinkender Konzentration zu divergieren, so daß eine Bestimmung der Molmasse unmöglich ist.

Auch die apparenten Trägheitsradien zeigen ein analoges Verhalten, obgleich man in 10^{-2} mol/l-NaCl einen nahezu konstanten Trägheitsradius von ca. 58 nm beobachtet. Somit ist eine Bestimmung des Trägheitsradius zumindest bei Salzkonzentrationen $< 10^{-2}$ mol/l-NaCl nicht möglich (siehe Abb. 4.22).

Ein solch ungewöhnliches, überproportionales Abfallen der Streuintensität bei sinkender Konzentration, welches bei den analogen linearen Polyelektrolyten nicht beobachtet wird¹⁹, kann verschiedene Ursachen haben:

Zum ersten kann ein Konzentrationsverlust ein solches Verhalten hervorrufen, welcher beim Verdünnen der Lichtstreulösung aufgrund von Adsorption am Filtermaterial auftreten kann. Da die Lichtstreuösungen jedoch durch ein Verdünnen der Stammlösung in der Küvette hergestellt wurden, und die Küvetten nach der Messung durch eine UV-Eichung auf ihre Konzentration überprüft wurden, scheidet dieser Fehler aus.

Ein Konzentrationsverlust kann ebenso durch eine Adsorption des Polyelektrolyten an der Glaswand der Küvette hervorgerufen werden. Dieser Effekt sollte um so dramatischer sein, je kleiner die Polymerkonzentration ist. Daher wurden die Lichtstreu Küvetten im nächsten Schritt durch eine Silanisierung mit Octadecyltrichlorsilan hydrophobisiert. Da der stark hydrophile Polyelektrolyt auf einer hydrophoben Oberfläche nicht adsorbieren sollte, wurde beispielhaft eine Konzentrationsreihe in 10^{-2} mol/l-NaCl vermessen. Abbildung 4.23 zeigt, daß die reduzierten Streuintensitäten auch bei der Verwendung hydrophobisierter Lichtstreu Küvetten divergieren, so daß auch eine Adsorption an der Küvettenwand nicht Ursache für das hier beobachtete Phänomen sein kann.

Weitet man die statischen und dynamischen Messungen am Beispiel von 10^{-2} mol/l-NaCl bis an die Messgrenze aus, so erkennt man, daß sowohl die apparenten Trägheitsradien als auch die hydrodynamischen Radien noch in höchster Verdünnung konstant bleiben (siehe Abb. 4.24).

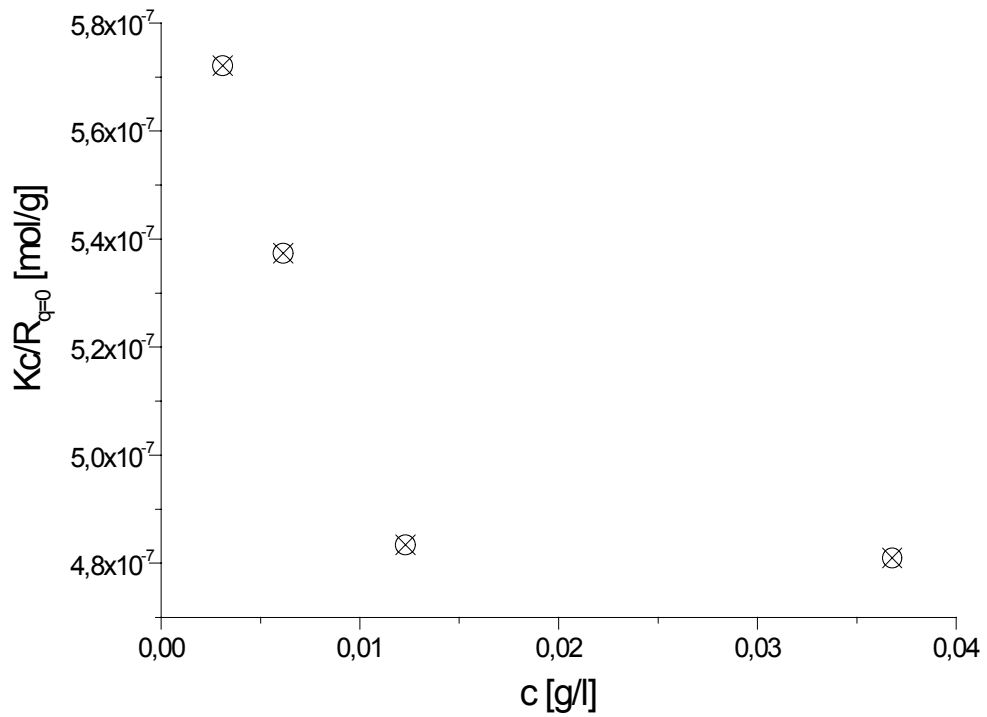


Abb. 4.23: Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für PM-PVP5100A-Me(Tos) in hydrophobisierten Lichtstreuküvetten in 10^{-2} mol/l-NaCl

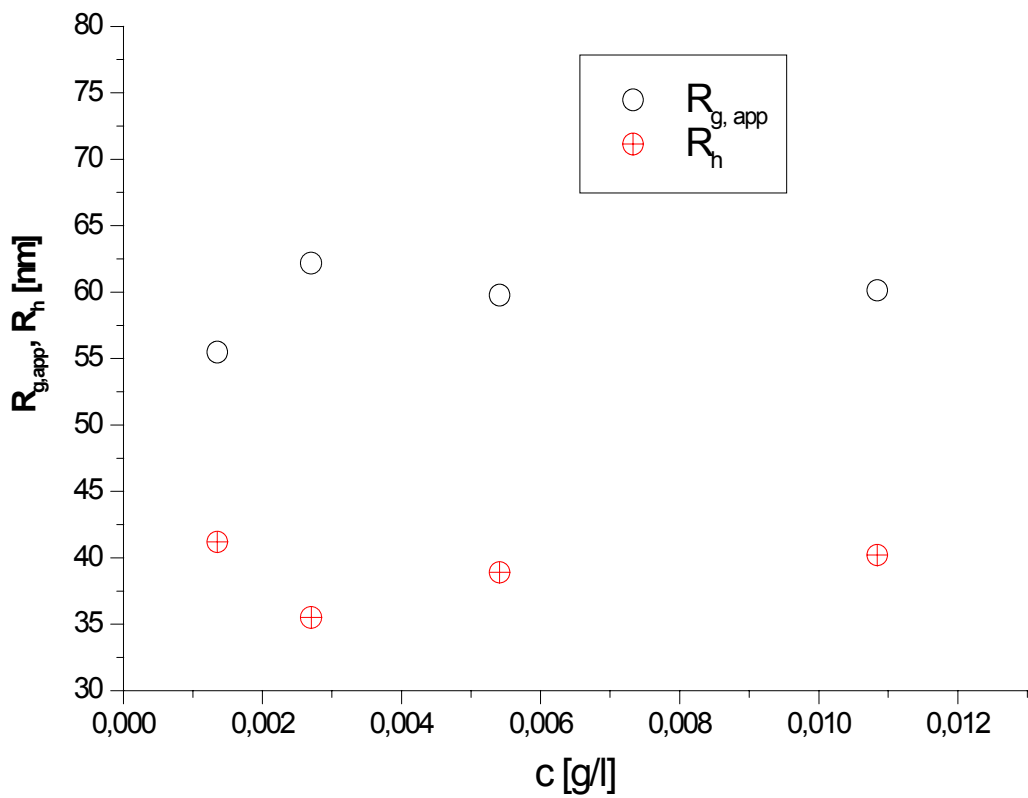


Abb. 4.24: Apparente Trägheitsradien und hydrodynamische Radien des PM-PVP5100A-Me(Tos) in 10^{-2} mol/l-NaCl

Kirkwood et al.⁵⁹ untersuchten den Einfluß von Fluktuationen der Ladungen und der Ladungsverteilung in isoionischen Protein-Lösungen auf das Verhalten in der statischen Lichtstreuung. Sie fanden, daß Fluktuationen der Ladungen bzw. der Ladungsverteilung auf den Protein-Molekülen zu einer zusätzlichen attraktiven Wechselwirkung führt, welche die ohnehin wirksame elektrostatische Abstoßung aufgrund ihrer Ladungsverteilung überlagert.

Die Theorie von Kirkwood und Shumaker⁶⁰ führt zu einem Wurzelgesetz für die reduzierte Streuintensität Kc/R_θ in salzfreier, isoionischer Lösung:

$$(4.8) \quad \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_2} + \left[1 - \frac{\sqrt{\pi} N_L e^3 \langle z^2 \rangle^3}{2(\epsilon kT)^{3/2} \sqrt{M_2}} \sqrt{c} + Bc + \dots \right]$$

Dabei ist e die Elementarladung, N_L die Avogadro-Konstante, k die Boltzmann-Konstante und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Überdies ergibt sich die Möglichkeit zur Bestimmung des Quadrates des z -Mittels der Ladung eines Protein-Moleküls $\langle z^2 \rangle$.

Nach Gleichung (4.8) sollte die reduzierte Streuintensität bei kleiner Konzentration proportional zur Wurzel der Polyelektrolytkonzentration sein (siehe Abb. 4.25). Aus der Anfangssteigung kann das Quadrat des z -Mittels der Ladung eines Protein-Moleküls $\langle z^2 \rangle$ bestimmt werden.

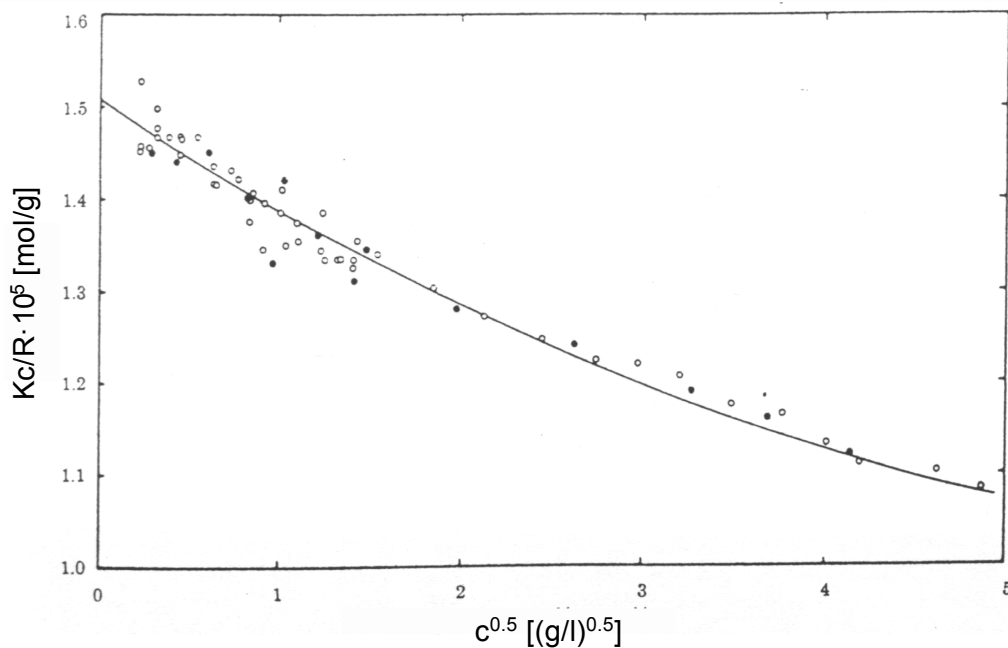


Abb. 4.25: Lichtstreuendaten für eine isoionische Lösung von bovine serum mercaptalbumin⁶⁰

Wird jedoch die Elektrolytkonzentration durch Zugabe von Kochsalz erhöht, so wird auch ein Ansteigen des Virialkoeffizienten beobachtet⁶⁰ (siehe Abb. 4.26).

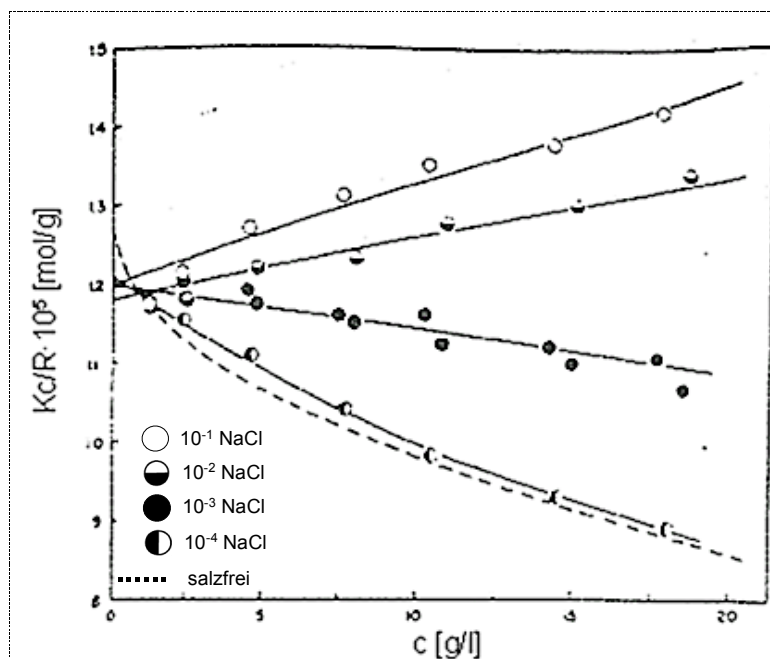


Abb. 4.26: Lichtstreudaten für eine isoionische Lösung von bovine serum mercaptalbumin⁶⁰

Aufgrund der steigenden Salzkonzentration lagern sich immer mehr Chlorid-Ionen an das Protein an, so daß sich die Zahl der negativen Ladungen am Polymer erhöht. Schließlich wird die attraktive Wechselwirkung der Ladungsfluktuation unterdrückt, und man beobachtet einen positiven Virialkoeffizienten⁶⁰.

Trägt man nun die Lichtstreudaten der quaternisierten P-2-VP-Polymakromonomere gegen die Wurzel der Konzentration auf (siehe Abb. 4.27), so erkennt man, daß bei keiner Salzkonzentration eine Linearisierung gelingt. Überdies wäre auch eine Erhöhung des Virialkoeffizienten mit steigender Salzkonzentration zu erwarten, wenn das Verhalten der Polyelektrolytbürsten durch Ladungsfluktuationen beeinflusst würde.

Durch eine doppelt logarithmische Auftragung der Daten (siehe Abb. 4.28) lassen sich Steigungen in der Größenordnung um -0.08 ermitteln - ein Wert, der sich nicht mit einem Wurzelgesetz vereinbaren läßt. Daher läßt sich das Verhalten der Polyelektrolyt-Bürsten in wässriger Lösung nicht durch ein Fluktuationsmodell beschreiben.

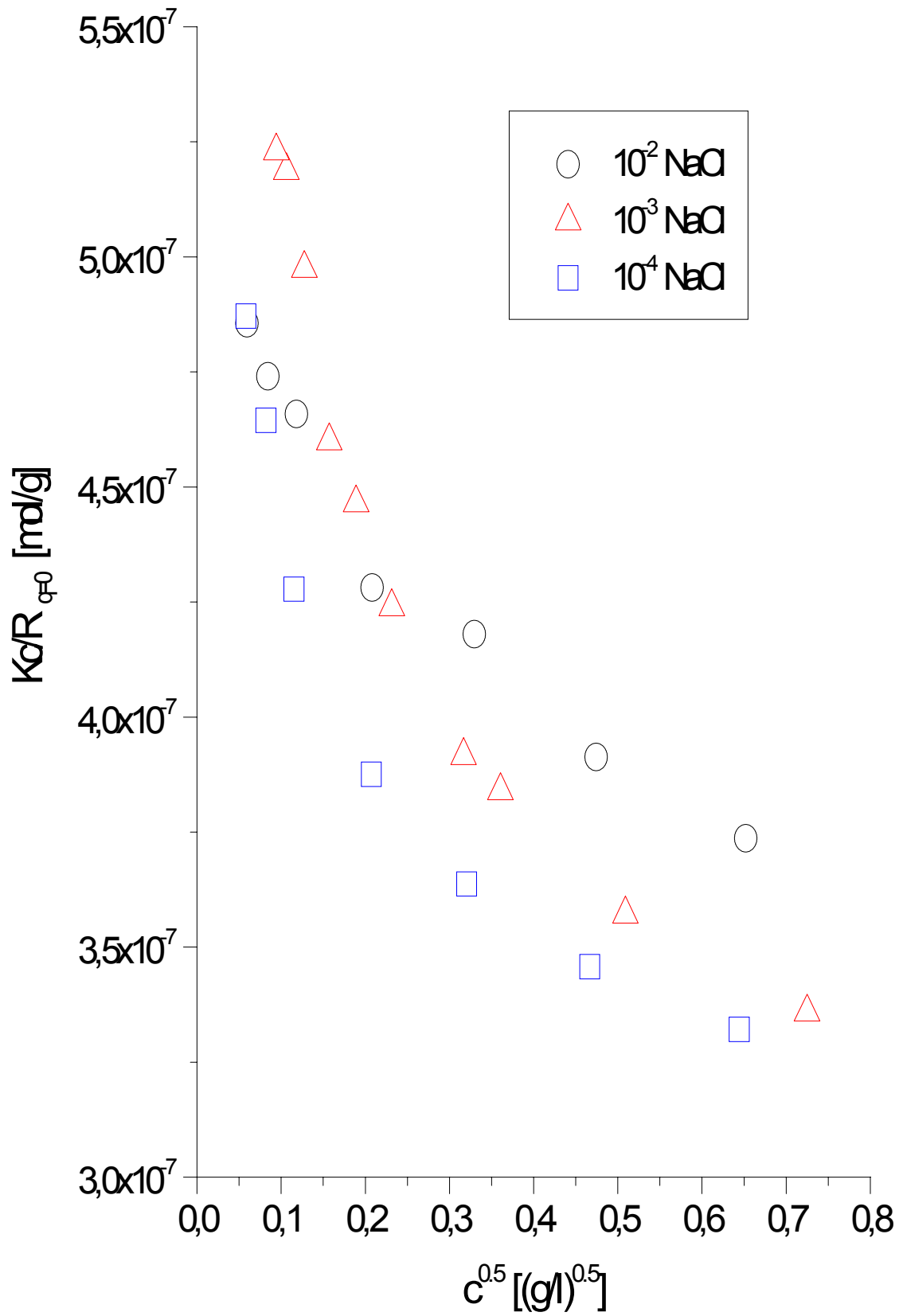


Abb. 4.27: Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für PM-PVP5100A-Me(Tos) gegen $c^{0.5}$

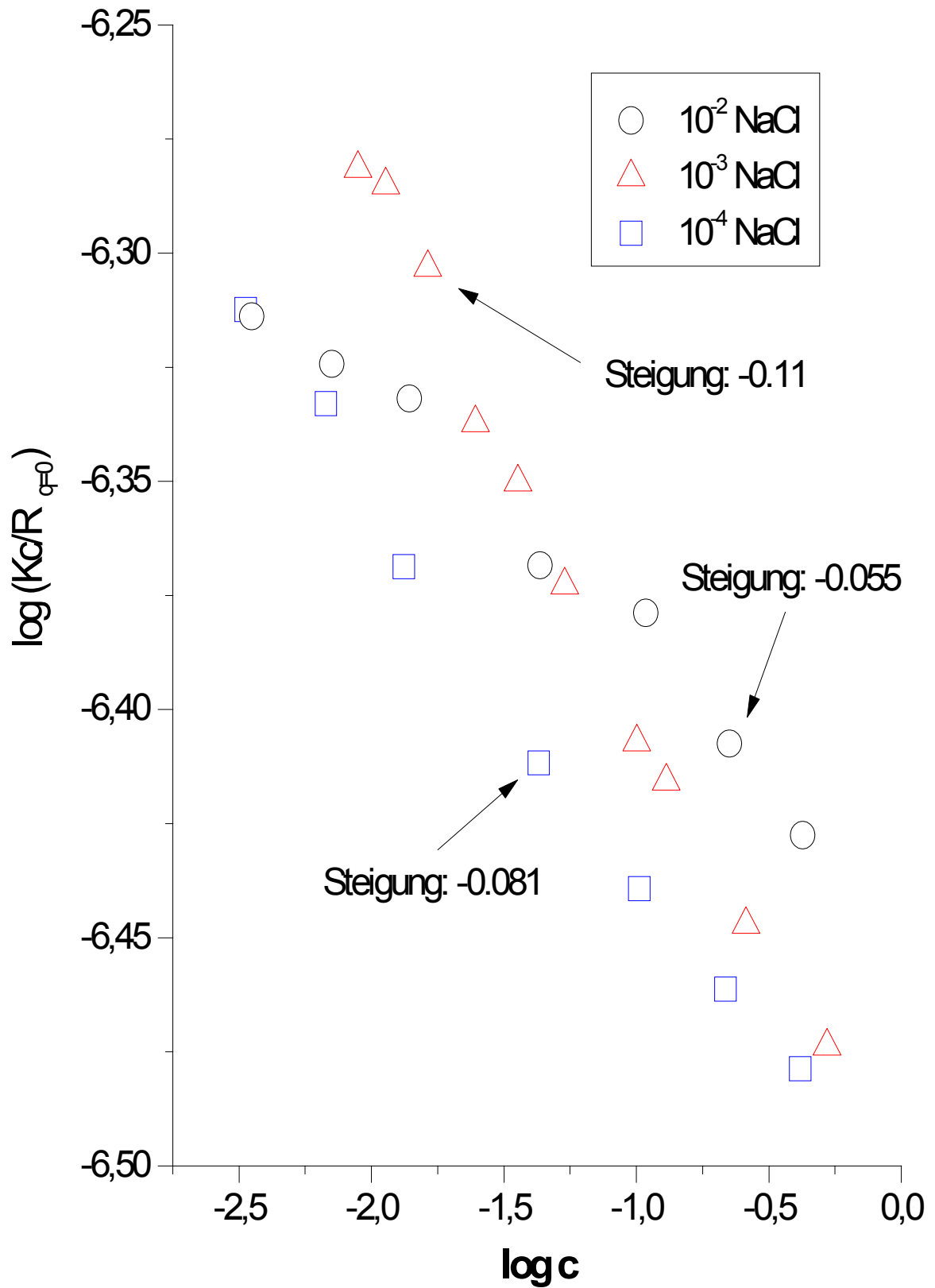


Abb. 4.28: Doppelt logarithmische Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für PM-PVP5100A-Me(Tos)

Nach Gleichung (2.23) wird in salzhaltiger Lösung der zweite Virialkoeffizient für Polyelektrolyte durch den osmotischen Druck der Gegenionen - den sogenannten Donnan-Effekt - bestimmt. Wenn nun im Falle der P-2-VP-Polyelektrolytbürsten die Gegenionen einen signifikanten Beitrag zum osmotischen Druck liefern, so beeinflusst dieser auch das Verhalten des zweiten Virialkoeffizienten. Daher wurde beispielhaft eine Lösung der Polyelektrolytbürsten in 10^{-2} mol/l-NaCl durch eine Dialyse ins osmotische Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde durch eine isoionische Verdünnung mit dem Dialysat eine Konzentrationsreihe hergestellt und mit der statischen Lichtstreuung untersucht (siehe Abb. 4.29).

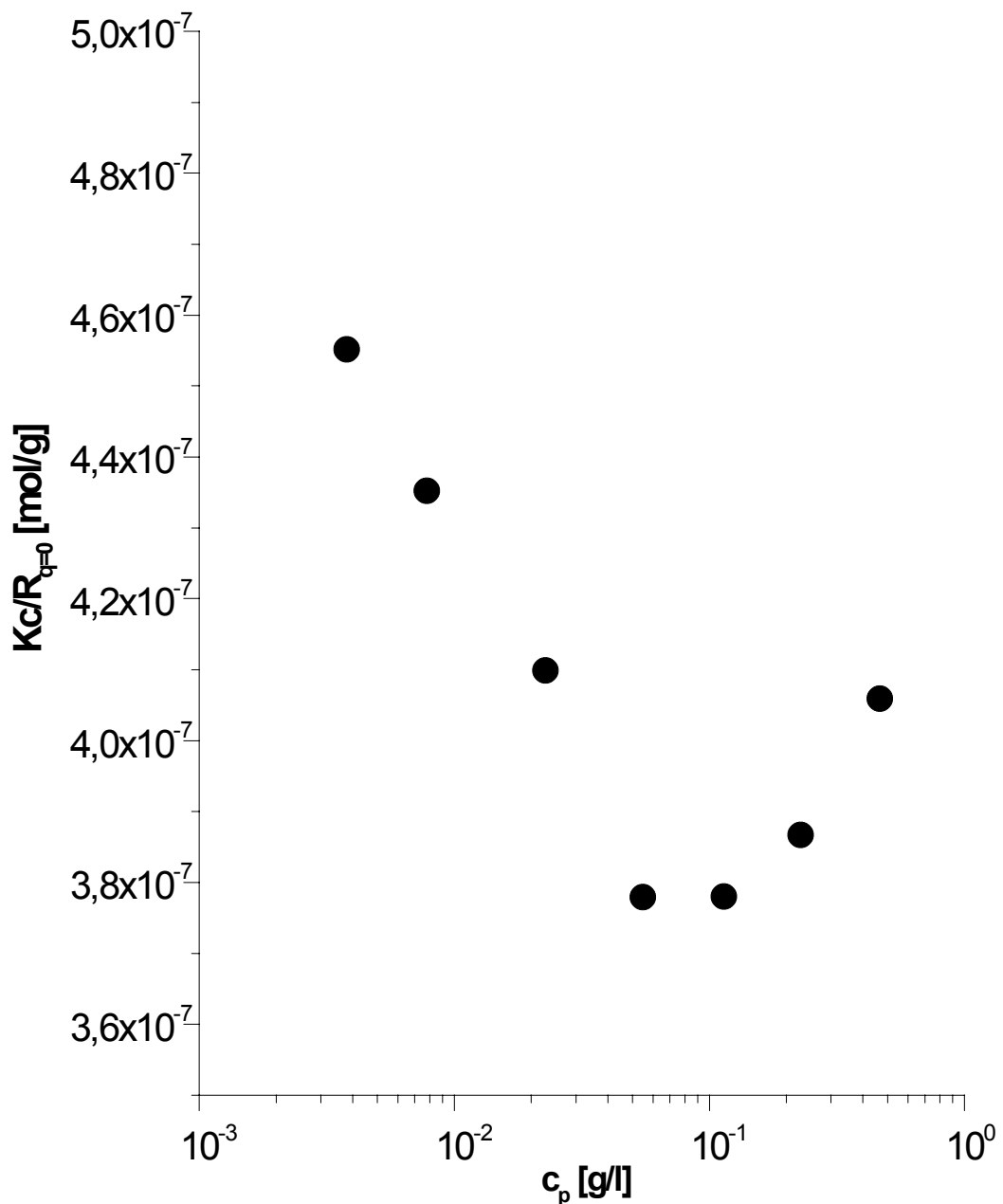


Abb. 4.29: Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für PM-PVP5100A-Me(Tos) im Dialysegleichgewicht

Die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung der Polyelektrolytbürsten im Dialyse-Gleichgewicht deuten darauf hin, daß der osmotische Druck der Gegenionen einen signifikanten Beitrag zum beobachteten Virialkoeffizienten liefert:

Man beobachtet bei den drei höchsten Konzentrationen eine positive Steigung. Mit steigender Verdünnung erkennt man jedoch wieder ein Divergieren der reduzierten Streuintensität.

Vor der Messung wurde jedoch nur die Stammkonzentration ins Dialyse-Gleichgewicht gebracht. Die restlichen Konzentrationen wurden durch eine Verdünnung mit dem Dialysat hergestellt. Da jedoch der osmotische Druck eine Funktion der Polymerkonzentration ist (siehe Gleichung (2.23)), stellt diese Vorgehensweise nur eine Näherung dar; eigentlich müßten alle Konzentrationen getrennt ins Dialyse-Gleichgewicht gebracht werden.

Verdünnt man nun dennoch mit dem Dialysat der Stammlösung, so muß man beim Unterschreiten einer gewissen Konzentration aus diesem Grunde damit rechnen, daß das Osmose-Gleichgewicht verloren geht. Daher kann man bezweifeln, daß sich die höchsten Verdünnungen noch im Dialyse-Gleichgewicht befinden.

Da jedoch eine Filtration hochverdünnter Lösungen mit den handelsüblichen Lichtstrefiltern aufgrund von Adsorption zu hohen Konzentrationsverlusten führt - im Falle der P-2-VP-Polyelektrolyte erfolgt unterhalb einer Konzentration von 10^{-2} g/l eine vollständige Adsorption am Filtermaterial -, ist es nicht möglich, jede einzelne Lösung ins thermodynamische Gleichgewicht zu bringen.

Ein solches Verhalten in der statischen Lichtstreuung läßt sich für Polyelektrolyte in salzfreier Lösung herleiten:

Trägt der Polyelektrolyt z Ladungen, und enthält die Lösung z Gegenionen pro Polyelektrolyt-Molekül, so gilt für den osmotischen Druck⁶¹:

$$(4.9) \quad \Pi = \Phi_m \frac{RT}{M} (z+1) c_p \quad \Phi_m: \text{osmotischer Koeffizient}$$

Dabei kann der osmotische Koeffizient nicht als schnell konvergierende Virial-Entwicklung ausgedrückt werden. Für die Streuintensität in solchen Systemen gilt⁶¹:

$$(4.10) \quad R_\theta \propto \frac{c_p}{\Phi_m} \left(1 - \frac{\partial \ln \Phi_m}{\partial \ln c_p} + \dots \right), \quad \text{für } z \gg 1, \quad q \rightarrow 0$$

Bei kleinen Konzentrationen kann der Quotient $\frac{\partial \ln \Phi_m}{\partial \ln c_p}$ normalerweise vernachlässigt werden; daher

hängt die Streuintensität in erster Linie von der Polymerkonzentration c_p und dem osmotischen Koeffizienten Φ_m ab und zeigt somit keine Abhängigkeit von der Molmasse des Polyelektrolyten.

Postuliert man nun, daß der osmotische Koeffizient mit abnehmender Konzentration steigt, daß also die Dissoziation der Gegenionen mit steigender Verdünnung fortschreitet, so ergibt sich daß beobachtete Verhalten. Die Ergebnisse der statischen Lichtstremessungen an quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Polymermakromonomeren lassen also darauf schließen, daß deren Verhalten in verdünnter wäßriger Lösung durch die osmotische Aktivität der Gegenionen beeinflusst wird, so daß eine Bestimmung der Molmasse, aber auch der exakten Trägheitsradien nicht möglich ist.

Für den in der dynamischen Lichtstreuung gemessenen Diffusionskoeffizienten D_m gilt⁵⁶:

$$(4.11) \quad D_m = \frac{M}{f} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} M: \text{Molmasse} \\ \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c} \right): \text{osmotische Kompressibilität} \\ f: \text{Reibungskoeffizient} \end{array}$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten ist durch hydrodynamische Wechselwirkungen gegeben, und es gilt:

$$(4.12) \quad f = f_0 (1 + k_f c + \dots) \quad f_0: \text{Reibungskoeffizient in unendlicher Verdünnung}$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gilt analog:

$$(4.13) \quad D = D_0 (1 + k_d c + \dots) \quad \text{mit} \quad k_d = 2A_2 M_w - k_f - V_m^0 \quad V_m^0: \text{partielles Molvolumen des Polymeren}$$

Da nach Gleichung (4.11) auch der Diffusionskoeffizient von der osmotischen Kompressibilität abhängt, muß ein Einfluß der osmotischen Aktivität der Gegenionen auch in der dynamischen Lichtstreuung beobachtbar sein. Jedoch liegen die hydrodynamischen Radien aber auch in höchster Verdünnung noch konstant bei ca. 40 nm (siehe Abb. 4.24). Somit kann der Beitrag der Gegenionen zum osmotischen Druck nicht das beobachtete Verhalten verursachen. Aufgrund der sich widersprechenden Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung der quaternisierten P-2-VP-Bürsten, bleibt deren ungewöhnliches Verhalten in verdünnter wäßriger Lösung unverstanden.

4.4 Zylindrische Polyelektrolyt-Polymakromonomere aus Polystyrol

4.4.1 Synthese sulfonierter Polystyrol-Polymakromonomere

4.4.1.1 Sulfonierung mit H_2SO_4/P_2O_5

Vollständig sulfonierte Polystyrol-Polymakromonomere sind durch eine Umsetzung mit H_2SO_4/P_2O_5 zugänglich (siehe Abb. 4.30):

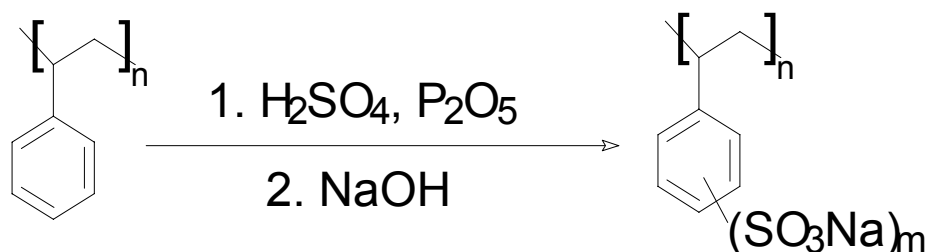


Abb. 4.30: Syntheschema für die Sulfonierung mit H_2SO_4/P_2O_5

Es wurden zuerst Polystyrol-Polymakromonomere sulfoniert, in welchen die Polystyrol-Seitenketten über eine Esterbindung an die Polymethylmethacrylat-Hauptkette angebunden sind. Dabei besteht die Gefahr, daß die vorhandene Esterbindung in Gegenwart starker Säuren zersetzt wird. Der Sulfonierungsgrad der so erhaltenen Polyelektrolyt-Polymakromonomere kann über eine Elementaranalyse bestimmt werden und liegt bei ca. 100 %, d. h. durch diese Sulfonierungsmethode sind vollständig umgesetzte Polyelektrolyte zugänglich. Die SEC-Eluogramme in Abb. 4.31 und 4.32 belegen eindeutig, daß die Polystyrol-Polymakromonomere mit Polymethylmethacrylat-Hauptkette unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

Eine AFM-Aufnahme (Abb. 4.33) der sulfonierten Probe zeigt nun neben hydrolysierten Makromonomeren nur intakte Polymakromonomere, jedoch keine Zwischenstufe des Abbaus, wie beispielsweise dünnere oder flexiblere Bürsten. Offenbar erfolgt der Abbau einer einmal anhydrolysierten Bürste sehr schnell und vollständig.

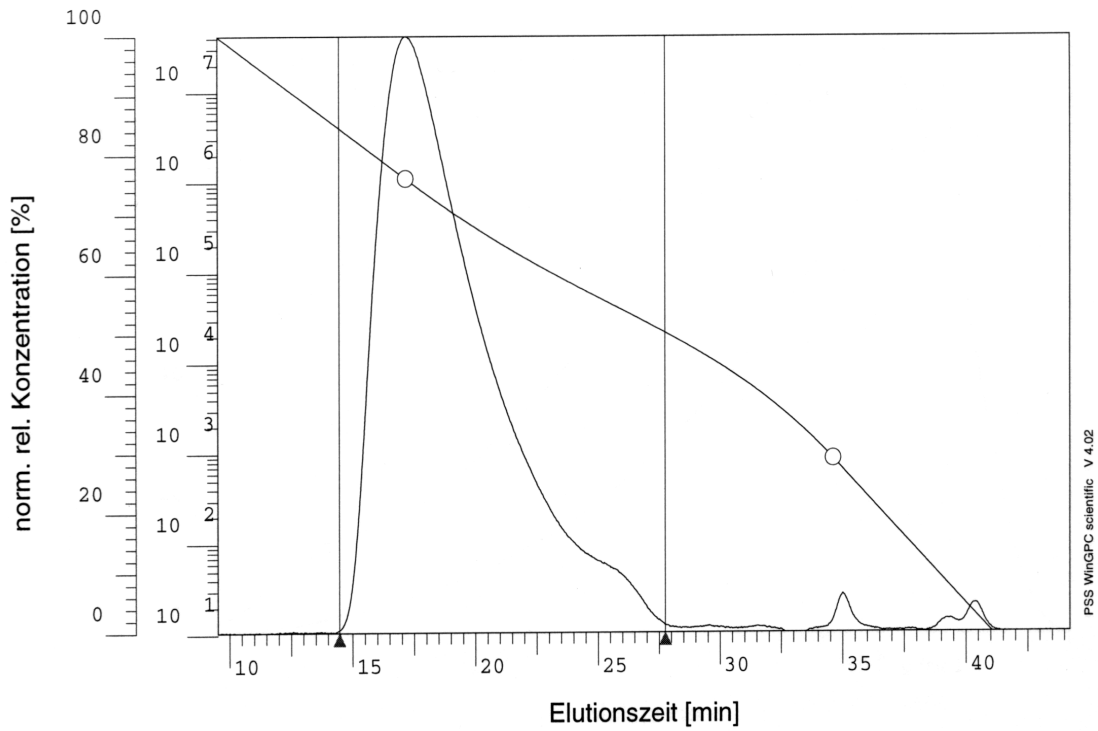


Abb. 4.31: SEC-Eluogramm der neutralen PM-PS-Bürste

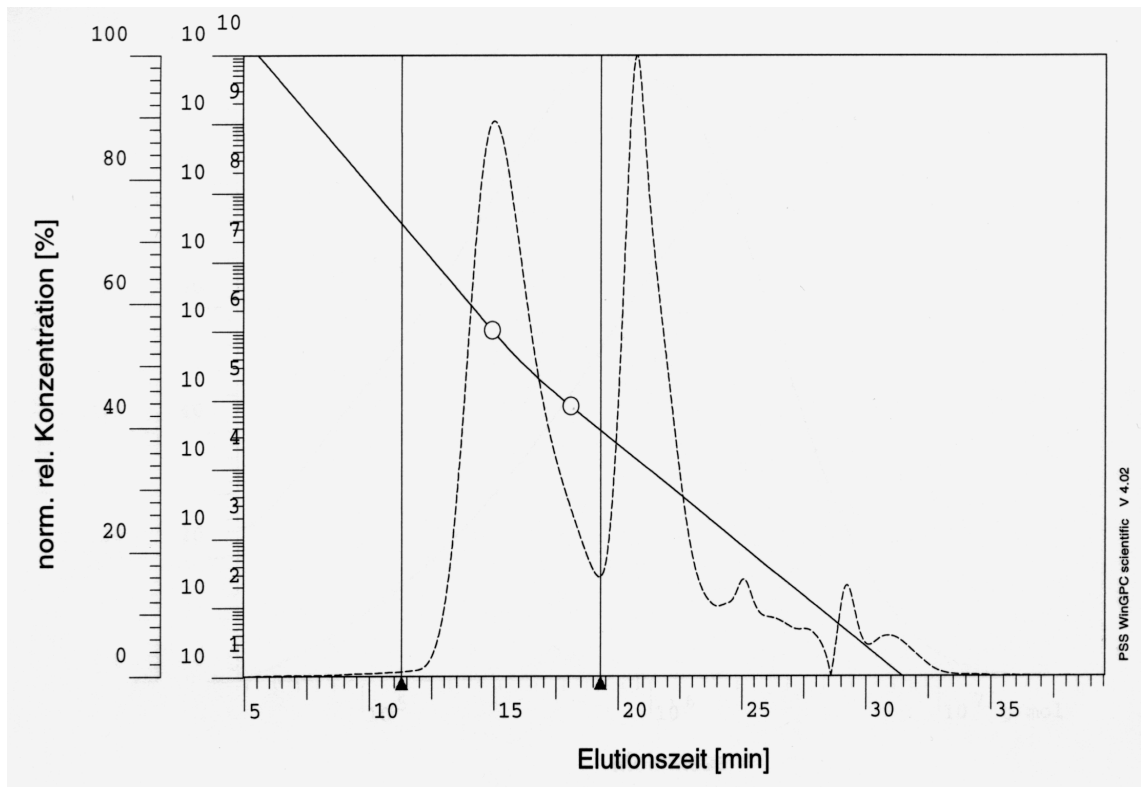


Abb. 4.32: SEC-Eluogramm der mit H_2SO_4/P_2O_5 sulfonierten PM-PSSNa-Bürste (gestrichelte Linie: Eluogramm; durchgezogene Linie: Eichkurve; gilt auch für die obere Abbildung)

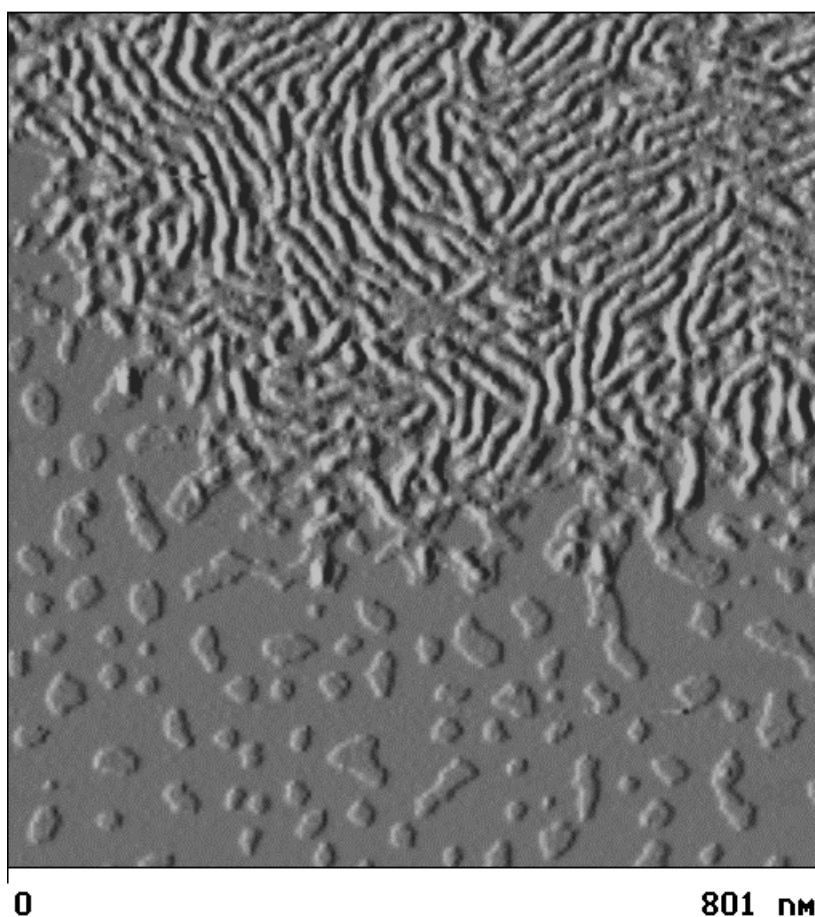


Abb. 4.33: AFM-Aufnahme der sulfonierten PM-PSSNa-Bürste auf Mica

Um diese Abbaureaktion vollständig zu umgehen, wurden für die Sulfonierung reine Polystyrol-Polymakromonomere verwendet, in denen die Hauptkette auch aus Polystyrol besteht, indem bei der anionischen Polymerisation der Makromonomere die Polystyrol-Anionen mit *p*-Vinylbenzylbromid endfunktionalisiert wurden⁶². Die SEC-Eluogramme in Abb. 4.34 und 4.35 belegen, daß die Polystyrol-Polymakromonomere mit Polystyrol-Hauptkette unter diesen Reaktionsbedingungen stabil sind. Der Sulfonierungsgrad der so erhaltenen Polyelektrolyt-Polymakromonomere wird wieder über eine Elementaranalyse bestimmt und liegt bei ca. 100 %.

In Abb. 4.36 ist eine AFM-Aufnahme der reinen Polystyrolbürsten abgebildet. Die neutralen Polymakromonomere sind teilweise kollabiert bzw. zurückgefaltet, weil vereinzelte Moleküle nur dann durch Schleuderbeschichtung verdünnter Lösungen auf Graphit erzeugt werden können, wenn die Lösungsmittelqualität sehr schlecht ist.

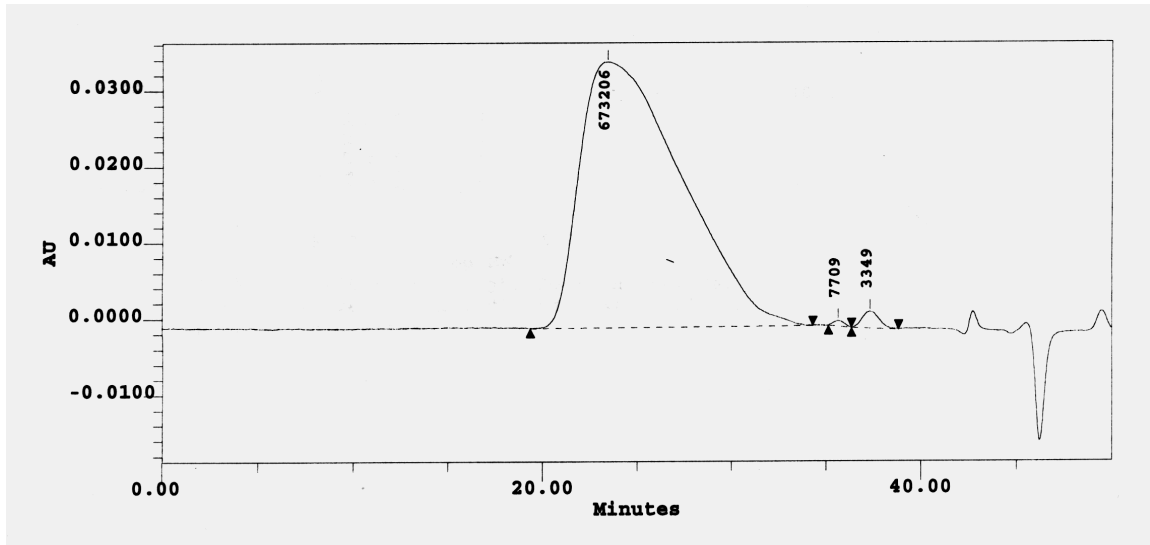


Abb. 4.34: SEC-Eluogramm der neutralen PSSP-Bürste

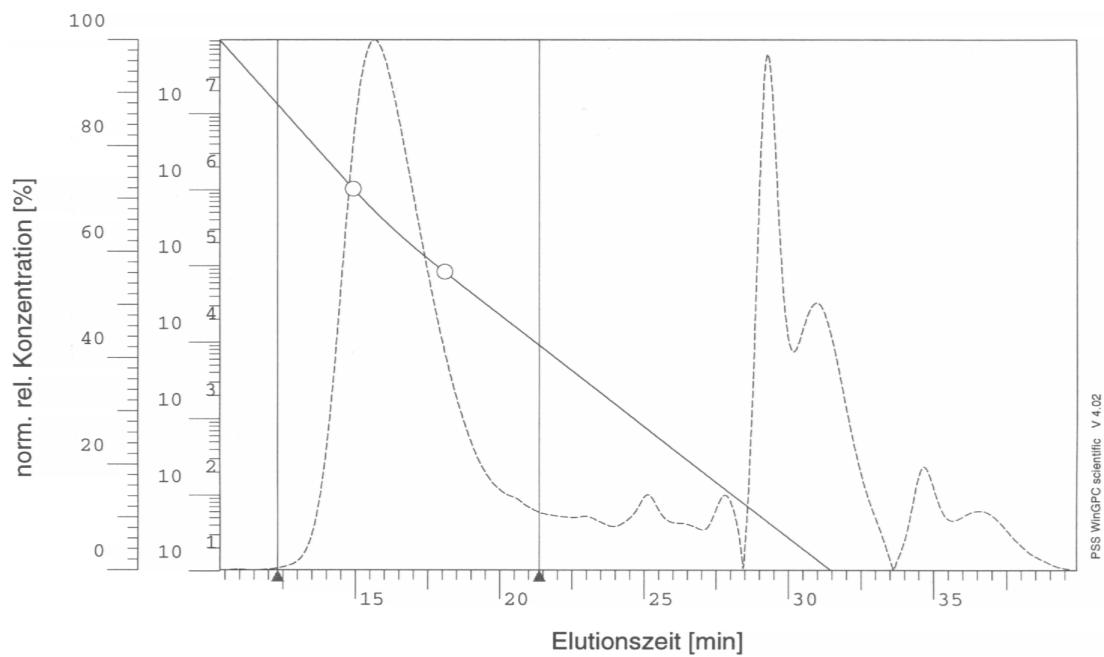


Abb. 4.35: SEC-Eluogramm der mit H_2SO_4/P_2O_5 sulfonierten PS-PSSNa-Bürste (gestrichelte Linie: Eluogramm; durchgezogene Linie: Eichkurve)

Abb. 4.37 zeigt die AFM-Aufnahme der vollständig sulfonierten Polymakromomere. Die Bürsten sind nun deutlich gestreckt.

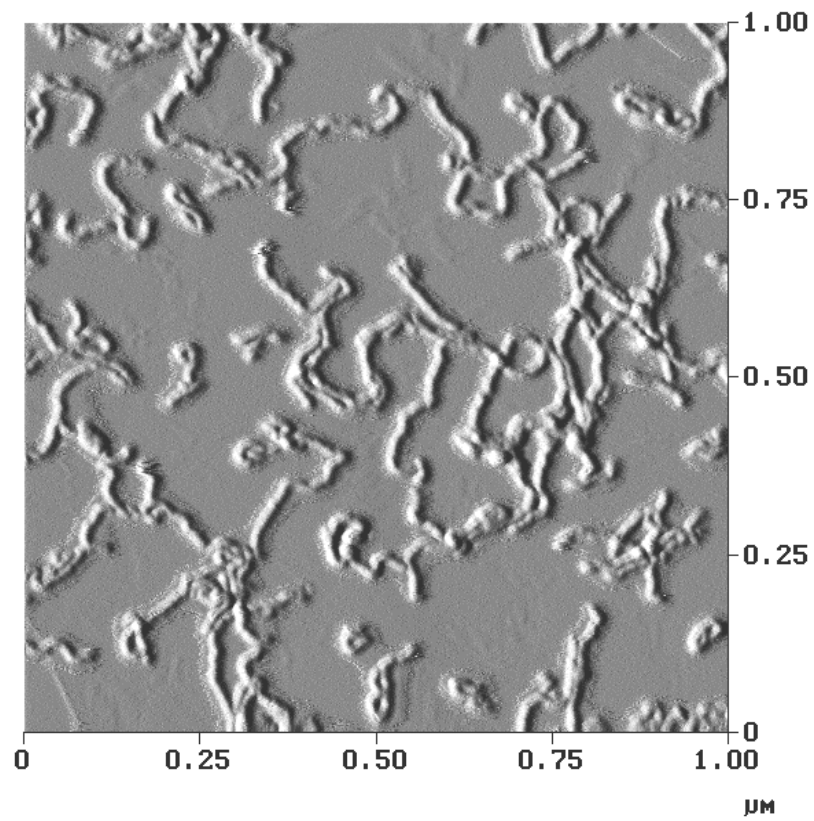


Abb. 4.36: AFM-Aufnahme neutraler Polystyrol-Polymakromomere auf Graphit

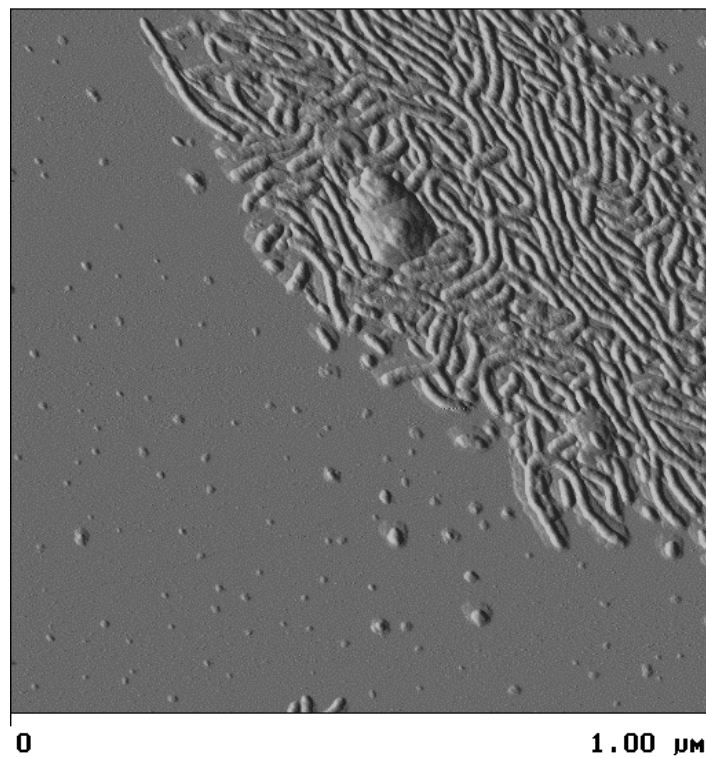


Abb. 4.37: AFM-Aufnahme vollständig sulfonierter PS-PS-Polyakromomere auf Mica

Bei der statischen und dynamischen Lichtstreuung der neutralen Polystyrol-Bürsten und der entsprechenden Polyelektrolyte fällt auf, daß die Polyelektrolyt-Bürsten in wäßriger Lösung Aggregate bilden. Dies erkennt man an den stark gekrümmten winkelabhängigen Streukurven (siehe Abb. 4.38), aber auch an den extrem großen Radien und Molmassen (siehe Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Ergebnisse der polymeranalytischen Charakterisierung der neutralen Polystyrol-Bürsten und der entsprechenden vollständig sulfonierten Polyelektrolyte

Probe	Lösungsmittel	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]
PS-PS4000	Toluol	$2,27 \cdot 10^6$	38,6	25,2
PS-PSSNa4000	0.01 M-NaCl	$12,6 \cdot 10^6$	104,7	71,3

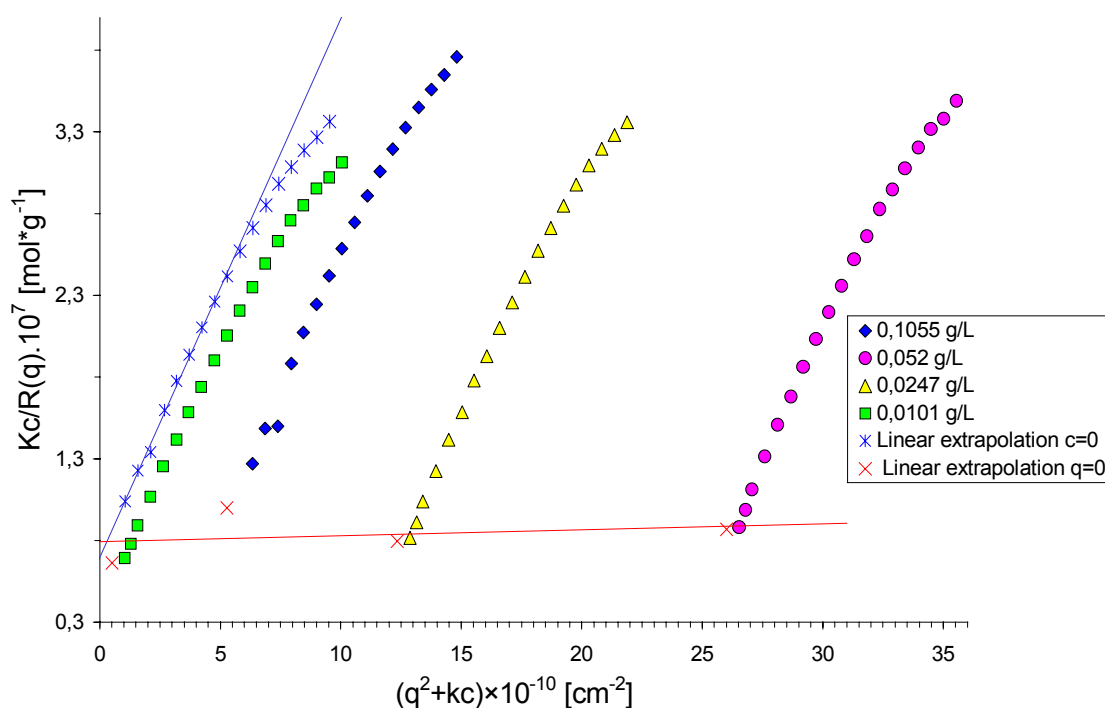


Abb. 4.38: Statischer Zimmplot von PS-PSSNa4000 in 0.01 M-NaCl

Diese Aggregation wird auch bei der Lichtstreuung in einem organischen Lösungsmittel wie Formamid beobachtet. In salzfreier wäßriger Lösung wird in Analogie zu den quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Bürsten⁴⁶ im Konzentrationsbereich von 5 g/l bis 0.01 g/l kein Strukturpeak beobachtet. Abb. 4.39 zeigt beispielhaft einen Zimmplot für den Konzentrationsbereich von 5 g/l bis 0.5 g/l.

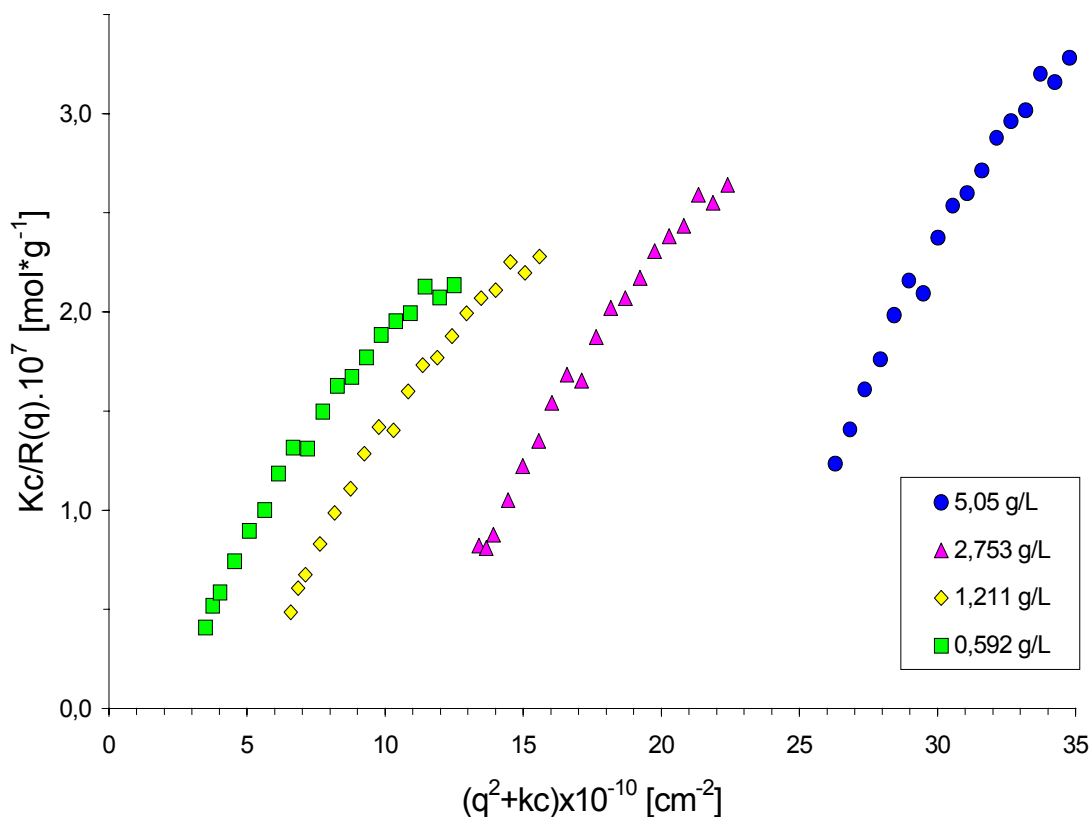


Abb. 4.39: Statischer Zimmplot von PS-PSSNa4000 in reinem Wasser

Aufgrund der in organischen, aber auch in wässrigen Lösungsmitteln beobachteten Aggregation der vollständig sulfonierten Polystyrol-Polymakromomere ist eine Analyse der Einzelteilcheneigenschaften in Lösung nicht möglich.

4.4.1.2 Sulfonierung mit Ac_2O/H_2SO_4

Teilsulfonierte Polystyrolsulfonsäuren sind durch eine Umsetzung mit Acetanhydrid / Schwefelsäure zugänglich. Abb. 4.40 zeigt das Syntheschema.

Durch die nun milden Reaktionsbedingungen lassen sich auch Polystyrol-Polymakromomere zersetzungsfrei sulfonieren, welche über eine Polymethylmethacrylat-Hauptkette verfügen. Das entsprechende SEC-Eluogramm (siehe Abb. 4.41) weist keinen Oligomerpeak auf und belegt, daß die

Esterbindung, mit der die Makromonomere an die Hauptkette angebunden sind, nicht angegriffen wird. Auch die reinen Polystyrol-Bürsten lassen sich nach dieser Methode zersetzungsfrei sulfonieren (siehe Abb. 4.42).

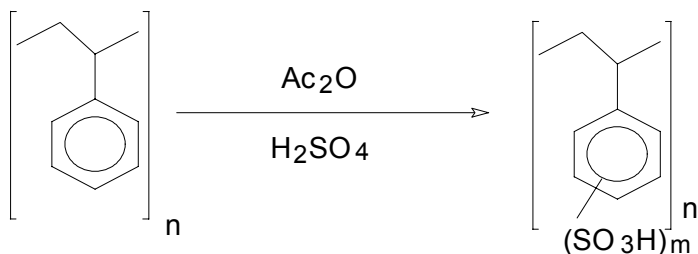


Abb. 4.40: Syntheschema für teilsulfonierte Polystyrole

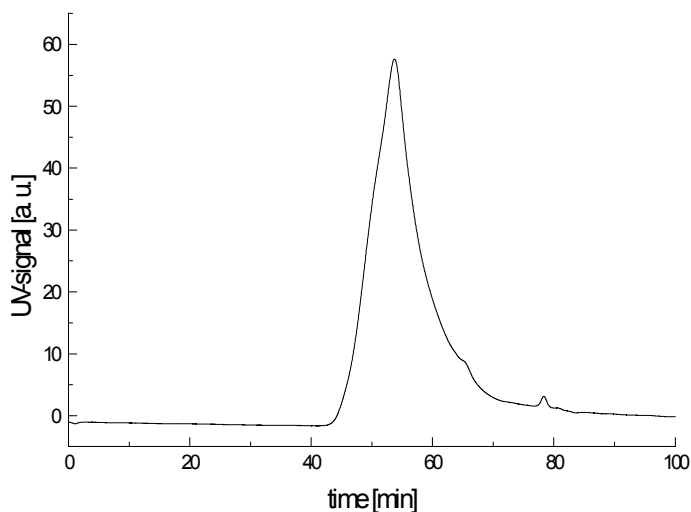


Abb. 4.41: SEC-Eluogramm des teilsulfonierten PM-PSSH

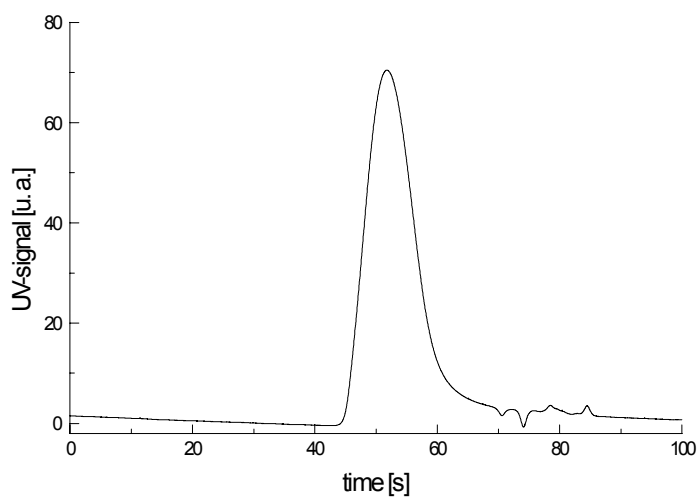


Abb. 4.42: SEC-Eluogramm des teilsulfonierten PS-PSSH

Da durch die Methode der kontinuierlichen Polymerfraktionierung engverteilte reine Polystyrol-Polymakromomere zugänglich sind⁶², wurden für Lichtstremessungen drei Polymere unterschiedlicher Molmasse teilsulfoniert. Der Sulfonierungsgrad wurde durch eine Titration mit verdünnter Natronlauge bestimmt. Tabelle 4.6 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4.6: Bestimmung des Sulfonierungsgrades für unterschiedliche Molmassen

Neutrale Probe	M_w [g/mol]	Sulfonierungsgrad [%]
S4S3-PS-PS4300	$1,22 \cdot 10^6$	61,6
S8-PS-PS4300	$2,60 \cdot 10^6$	57,7
8GB2-PS-PS4300	$5,37 \cdot 10^6$	66,4

Wie man erkennt, führt diese Sulfonierungsmethode molmassen-unabhängig zu einem Umsetzungsgrad von ca. 60%. Durch statische Lichtstreuung lassen sich die Molmassen der sulfonierten Proben bestimmen (Tabelle 4.7). Dabei fällt auf, daß die durch Lichtstreuung bestimmten Molmassen immer beträchtlich größer sind als diejenigen, welche unter Berücksichtigung des durch Titration gemessenen Sulfonierungsgrades berechnet wurden.

Tabelle 4.7: Vergleich der berechneten Molmassen mit den Lichtstreuergebnissen

Sulfonierte Probe	M_w^{theo} [g/mol]	M_w^{LS} [g/mol] (10^{-2}-NaCl)	Abweichung [%]
S4S3-PS-PSSH4300	$1,65 \cdot 10^6$	$2,37 \cdot 10^6$	44
S8-PS-PSSH4300	$3,45 \cdot 10^6$	$6,37 \cdot 10^6$	85
8GB2-PS-PSSH4300	$7,90 \cdot 10^6$	$14,3 \cdot 10^6$	81

Überdies weichen die tatsächlichen Molmassen um so mehr vom erwarteten Wert ab, je höher die Molmasse des Ausgangspolymers ist. Für diesen Massenzuwachs sind zwei Faktoren verantwortlich. Zum einen erfolgt bei der Aufarbeitung des Polyelektrolyten nach der Sulfonierung eine Fraktionierung durch das dreimalige Umfällen aus Methanol / Diethylether. Das SEC-Eluogramm des Endproduktes und des durch Umfällung abgetrennten Teils zeigt einen eindeutigen Fraktionierungseffekt (siehe Abb. 4.43).

Überdies beobachtet man in der statischen Lichtstreuung eine Tendenz zur Aggregation bei ansteigender Molmasse. So zeigt das schwerste Polymer 8GB2-PS-PSSH4300 nach der Sulfonierung stark gebogene winkelabhängige Streukurven, so daß man davon ausgehen muß, daß dieses Polymer

in aggregierter Form vorliegt (siehe Abb. 4.44).

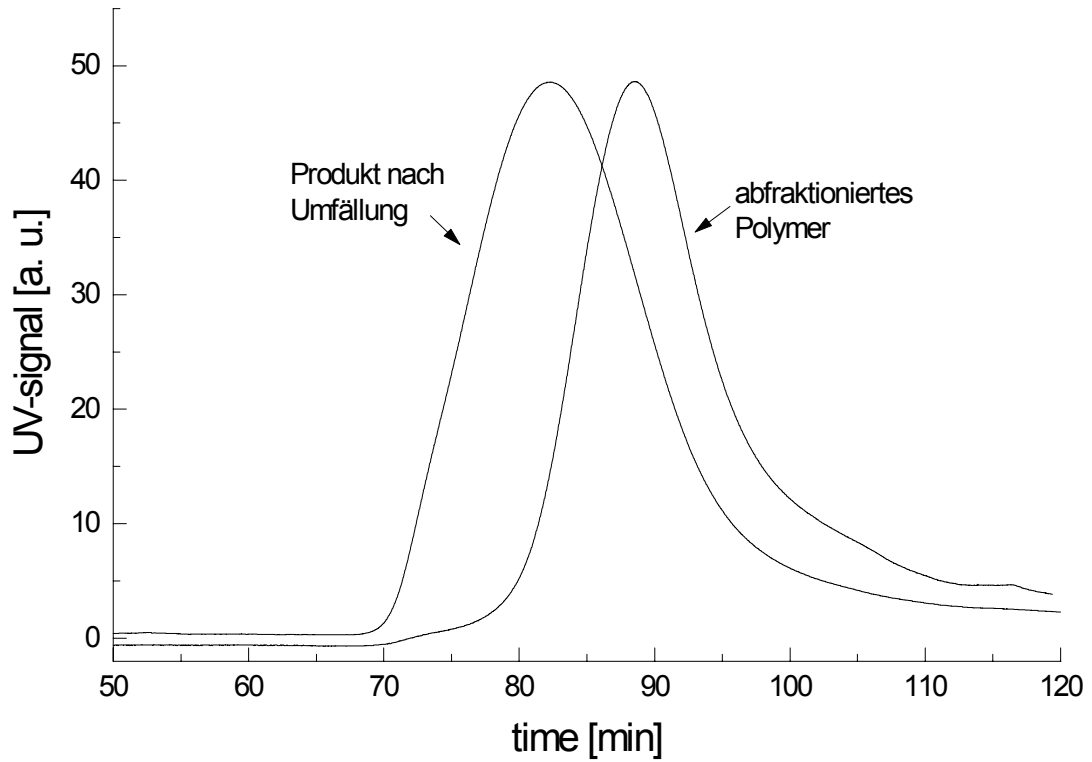


Abb. 4.43: SEC-Eluogramme der durch Fraktionierung aufgetrennten Sol- und Gelphase

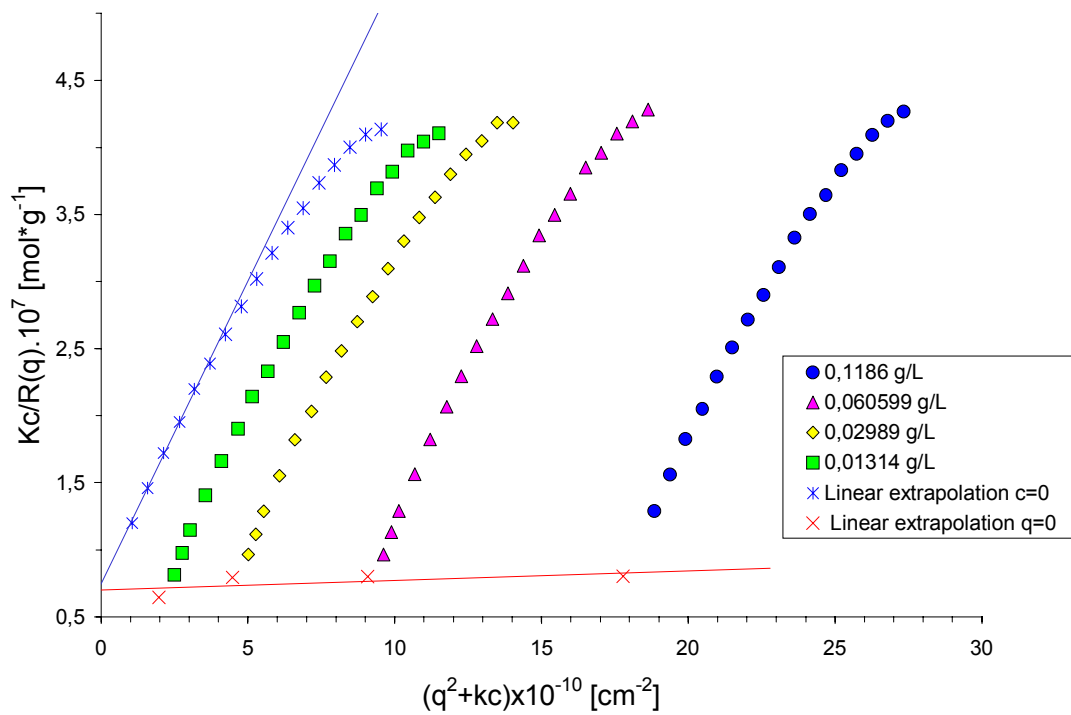


Abb. 4.44: Statischer Zimmplot für das sulfonierte 8GB2-PS-PSSH4300 in 0.01 M-NaCl

Bei der Lichtstreuung der teilsulfonierten Polymermakromonomere in reinem Wasser fällt im Gegensatz zu den vollständig sulfonierten Proben das Auftreten eines Strukturpeaks auf (siehe Abb. 4.45), wobei die Position des Maximums mit einem Wert von ca. $1/3$ gegenüber der Polymerkonzentration skaliert (siehe Abb. 4.46). Betrachtet man den Verlauf des Strukturfaktors $S(q)$, so erkennt man das winkelabhängige Durchlaufen eines Maximums (siehe Abb. 4.47). Dies deutet darauf hin, daß es sich um eine elektrostatische Wechselwirkung in einem kubischen Gitter handelt (vergl. Kap 4.3.2). Dieser Strukturpeak tritt interessanterweise im Gegensatz zu allen anderen Polyelektrolyt-Bürsten auch noch bei einer Salzkonzentration von 10^{-4} M-NaCl auf; erst unterhalb einer Polymerkonzentration von 0.1 g/l erhält man eine reguläre winkelabhängige Streukurve.

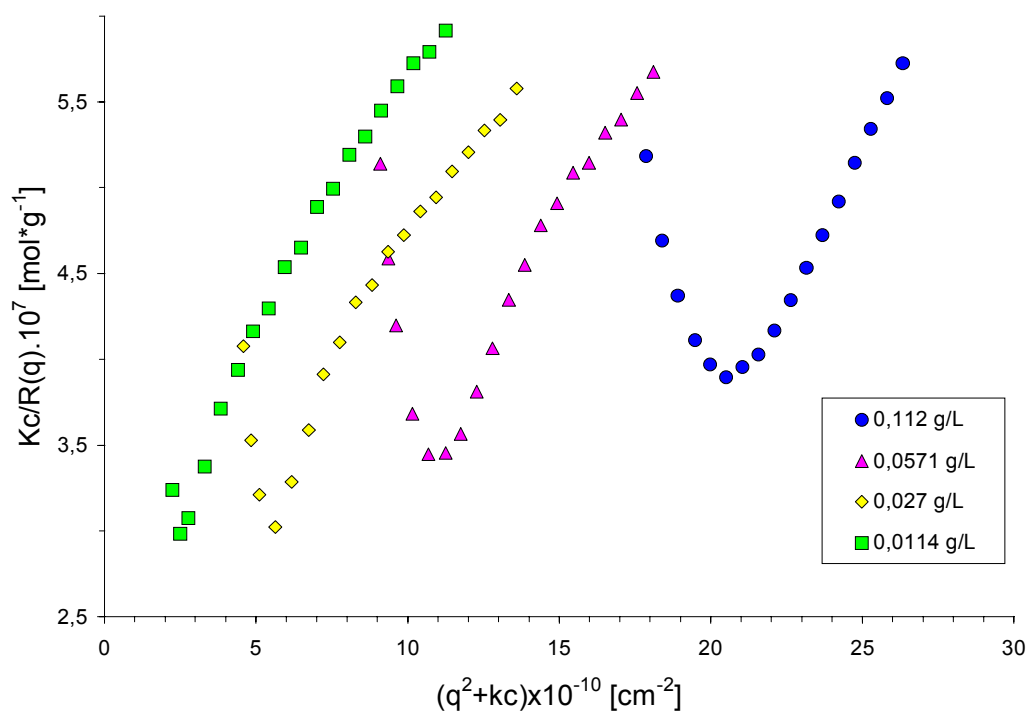


Abb. 4.45: Statischer Zimmplot des teilsulfonierten PS-PSSH4000 in reinem Wasser

Damit scheinen die teilsulfonierten Polyelektrolyt-Bürsten infolge des Auftretens eines Struktur-Peaks in reinem Wasser über eine größere effektive Ladungsdichte zu verfügen als die vollständig umgesetzten P-2-VP- und Polystyrol-Polyelektrolyte. Dieses überraschende Ergebnis läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß die Ladungen der vollständig quaternisierten bzw. sulfonierten Analoga durch die Gegenionen effektiver innerhalb der Bürste abgeschirmt werden und somit nicht in vollem Ausmaß elektrostatisch miteinander wechselwirken können.

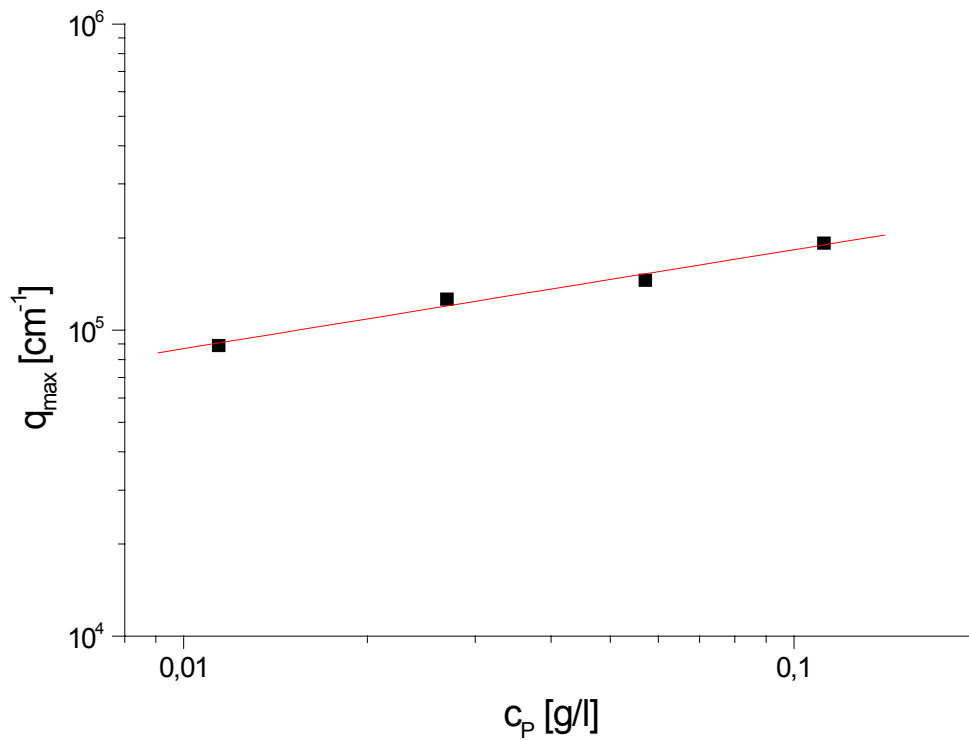


Abb. 4.46: Doppelt-logarithmische Auftragung der Peakposition des Maximums gegen die Polymerkonzentration. Steigung: 0,32; es gilt $c \ll c^* = 7.93$ g/l

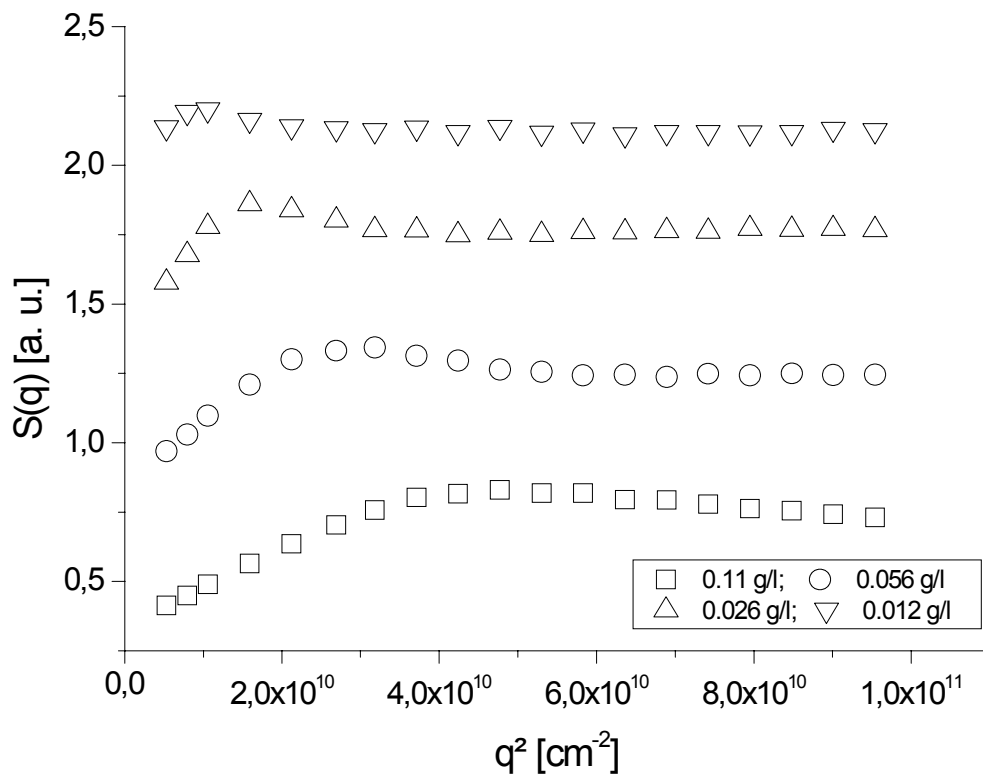


Abb. 4.47: Strukturfaktoren des teilsulfonierten PS-PSSH4000 in reinem Wasser; es gilt $c \ll c^* = 7.93$ g/l

Vergleicht man die experimentell nach der Bragg-Gleichung bestimmten Abstände d_q mit den nach Gleichung (4.2) berechneten $d_{c,Mw}$, welche allerdings noch durch Berücksichtigung der Polydispersität D der Probe in ein Zahlenmittel $d_{c,Mw/Mn}$ überführt werden müssen, so stimmen die Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein (siehe Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Teilchenabstände für PS-PSSH4000 in reinem Wasser

Konzentration [g/l]	d_q [nm]	$d_{c,Mw/Mn}$ [nm]
0,1120	296	275
0,0571	367	343
0,0270	493	440
0,0114	635	587

4.4.2 Charakterisierung der teilsulfonierten Polystyrol-Polymakromonomere in salzhaltiger, wäßriger Lösung

Bei der salzabhängigen Lichtstreuung der teilsulfonierten Polystyrol-Polymakromonomere fällt auf, daß man in Analogie zu den dialysierten quaternisierten P-2-VP-Bürsten bei höheren Polymerkonzentrationen einen positiven zweiten Virialkoeffizienten beobachtet (siehe Abb. 4.48). Bei niedrigen Konzentrationen dagegen scheint die für $q = 0$ extrapolierte reduzierte Streuintensität bei allen Salzkonzentrationen wieder leicht anzusteigen. Die apparenten Gyrationradien steigen bei Salzkonzentrationen unterhalb 10^{-2} M-NaCl mit fallender Polymerkonzentration an, während bei 10^{-2} M-NaCl in Analogie zu den P-2-VP-Polyelektrolyten ein nahezu konstanter apparter Trägheitsradius von ca. 55 nm beobachtet wird (siehe Abb. 4.49).

Analog zu den quaternisierten P-2-VP-Bürsten werden bei allen Salzkonzentrationen auch konstante hydrodynamische Radien selbst in höchster Verdünnung gemessen. Nach einer Dialyse beobachtet man bei höheren Konzentrationen ein ähnliches Verhalten wie bei der Messung ohne Dialyse, jedoch scheinen die extrapolierten reduzierten Streuintensitäten mit sinkender Konzentration auf einen konstanten Plateauwert hinauszulaufen (siehe Abb. 4.50). Zudem liegen die extrapolierten reduzierten Streuintensitäten nach einer Dialyse bei niedrigeren Werten als vorher.

Damit lassen sich für die teilsulfonierten Polystyrolbürsten die Molmassen und Trägheitsradien nicht durch eine einfache lineare Extrapolation für $c = 0$ ermitteln. Die Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten ist bislang unverstanden.

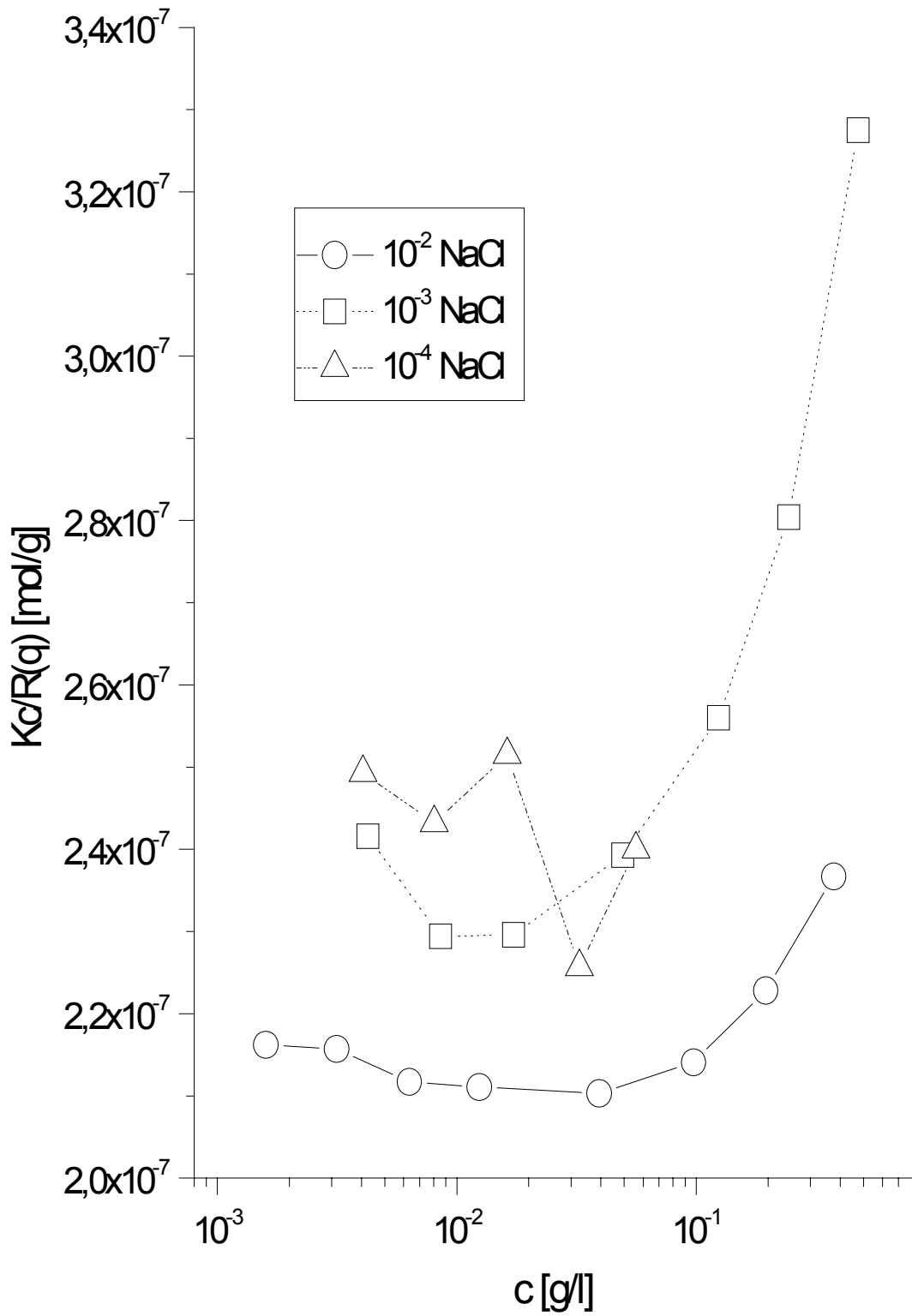


Abb. 4.48: Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für die teilsulfonierten PS-PSSH4000

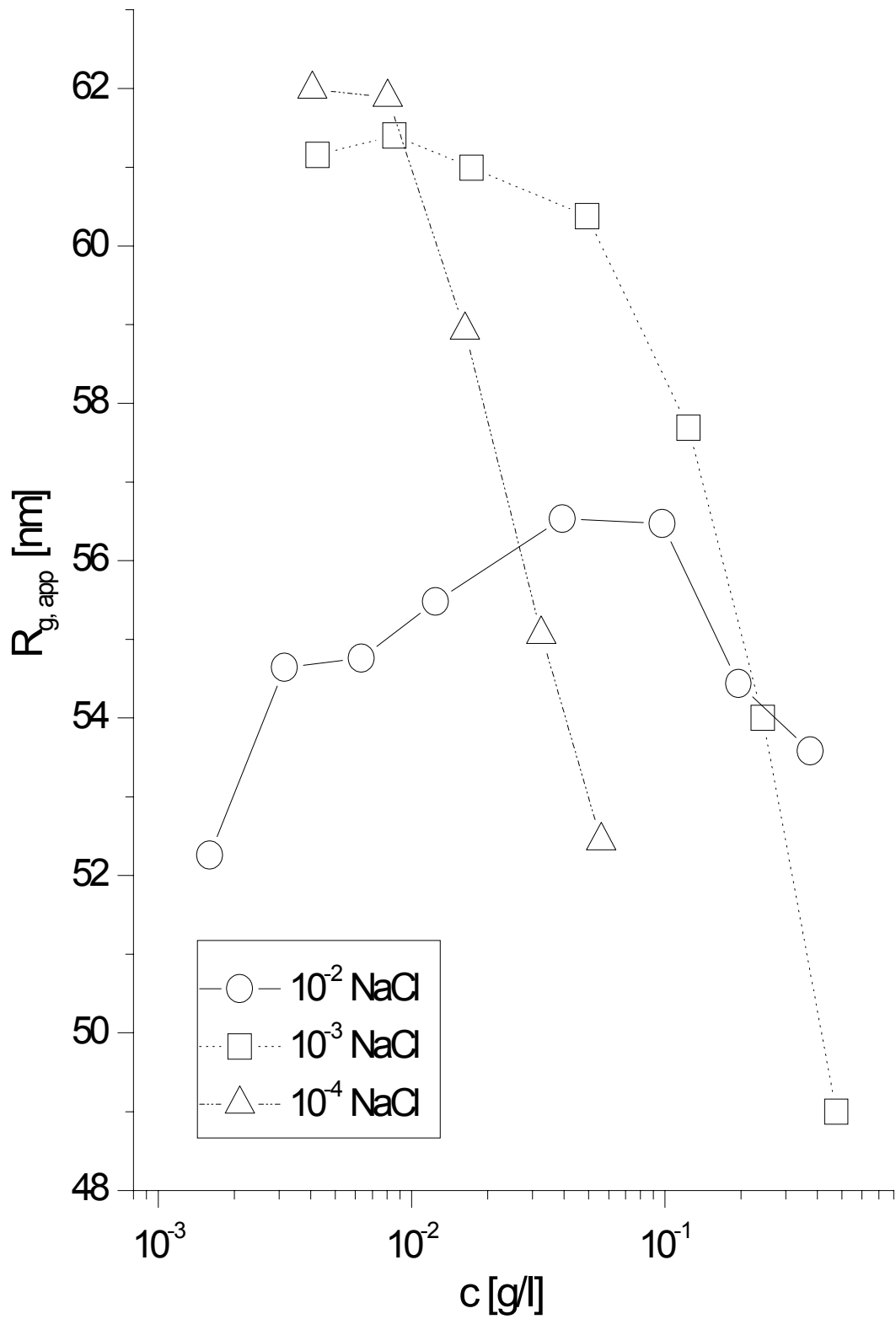


Abb. 4.49: Apparente Trägheitsradien der teilsulfonierten PS-PSSH4000

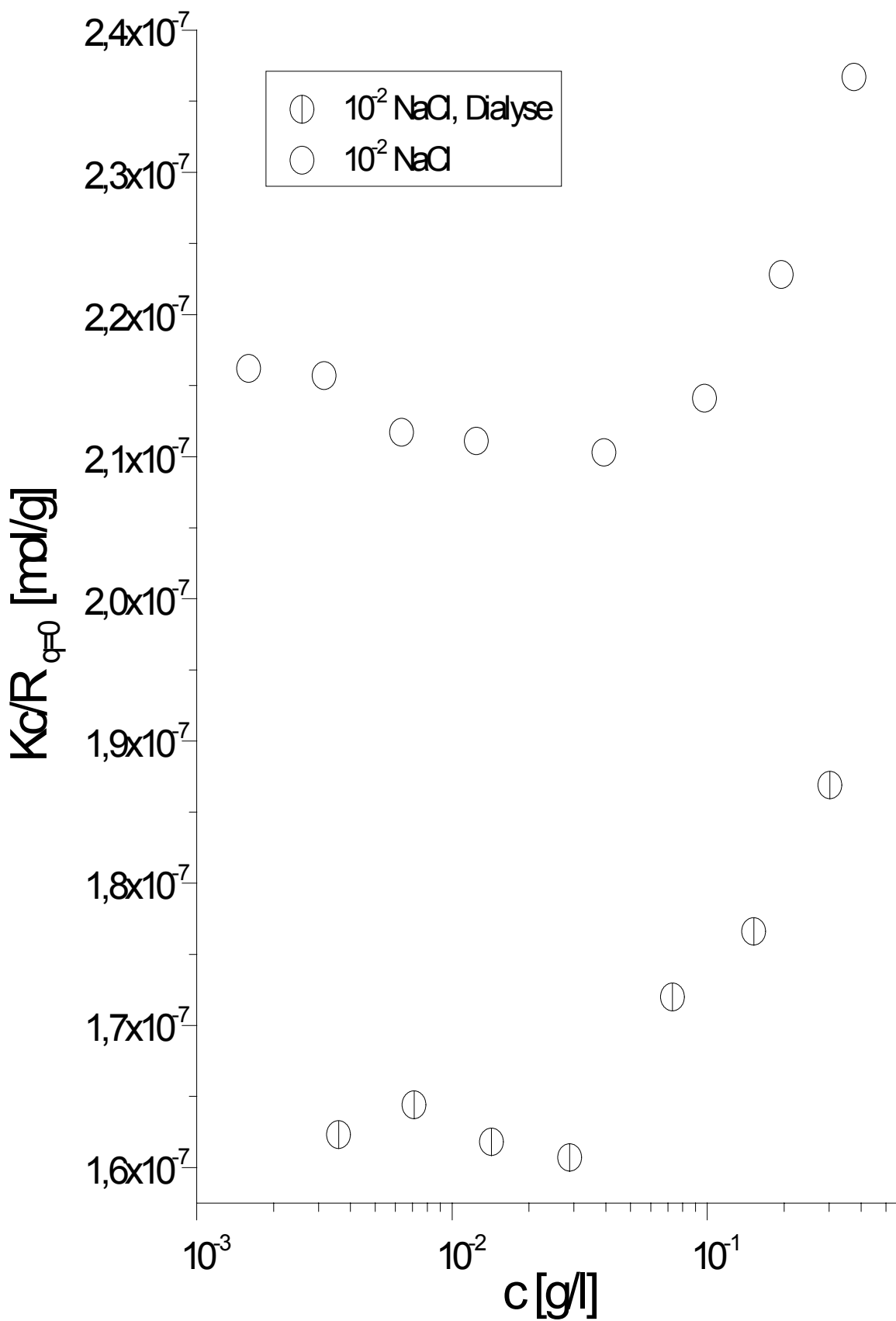


Abb. 4.50: Auftragung der extrapolierten reduzierten Streuintensitäten für die teilsulfonierten PS-PSSH4000

4.4.3 SANS-Experimente

Für die in der Neutronenstreuung gemessene, mittlere Streuintensität $R(q)$, welche in Analogie zur statischen Lichtstreuung als Rayleigh-Verhältnis bezeichnet wird, gilt⁶³:

$$(4.14) \quad R(q) \equiv \frac{I}{I_0} r^2 = \left\langle \sum_i \sum_j b_i b_j \exp(iqr_{ij}) \right\rangle ,$$

wobei die Streuintensität in der Neutronenstreuung durch die Streulängendichten b_i der beteiligten Atomkerne bestimmt wird. Da die Streulängen von der Zusammensetzung des Atomkernes und der Spinrichtung abhängen, läßt sich das Produkt $\langle b_i b_j \rangle$ in eine Summe aus zwei Termen für $j = i$ und $i \neq j$ zerlegen:

$$(4.15) \quad b_i b_j = \langle b \rangle^2 + \delta_{ij} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) .$$

Damit läßt sich das Rayleigh-Verhältnis in einen inkohärenten und einen kohärenten Anteil zerlegen:

$$(4.16) \quad R(q)_{\text{kohärent}} = \langle b \rangle^2 \left\langle \sum_i \sum_j b_i b_j \exp(iqr_{ij}) \right\rangle \equiv \langle b \rangle^2 P(q) \quad \text{und}$$

$$R(q)_{\text{inkohärent}} = N (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad \text{mit} \quad N = \text{Anzahl der streuenden Kerne}$$

Die für die Strukturaufklärung wichtigen Informationen über die relative Lage der Streuzentren sind im kohärenten Term enthalten, während der inkohärente Anteil durch die Unordnung der Isotope oder der Kernspins entsteht und als winkelunabhängiger Untergrund bei der Auswertung berücksichtigt wird. Im folgenden wird daher lediglich der kohärente Anteil als Rayleigh-Verhältnis bezeichnet.

Um das Rayleigh-Verhältnis unabhängig vom Probenvolumen zu machen, wird es auf das

Streuolumen $V = \frac{M}{N_L c}$ bezogen, wobei M die Monomer-Molmasse des streuenden Teilchens und c dessen Konzentration ist:

$$(4.17) \quad R(q) = \langle b \rangle^2 P(q) \frac{1}{V} = \langle b \rangle^2 P(q) c \frac{N_L}{M} \quad \text{mit} \quad \langle b \rangle^2 = \left(\sum_i b_{P,i} - \frac{v_P}{v_L} \sum_i b_{L,i} \right)^2$$

dabei sind $b_{P,i}$ die kohärenten Streulängen der untersuchten Probe und $b_{L,i}$ die des Lösungsmittels. Überdies müssen die jeweiligen partiellen Molvolumina v berücksichtigt werden. Vergleicht man Gleichung (4.17) mit der Zimm-Gleichung (2.8) so folgt für den Kontrastfaktor K :

$$(4.18) \quad K = \langle b \rangle^2 \frac{N_L}{M^2}$$

4.4.3.1 Neutrale Polystyrol-Polymakromomere

Durch SANS- bzw. SAXS-Messungen der neutralen Polymakromomere lassen sich Aussagen über die Haupt- und Seitenkettenkonformation der stäbchenartigen Moleküle in Lösung treffen.

So bestimmten insbesondere M. Gerle am Beispiel von Polystyrol-Polymakromomeren mit einer Polymethylmethacrylat-Hauptkette⁴³ und P. Dziezok am Beispiel von Poly-2-vinylpyridin-Polymakromomeren⁴⁶ die Querschnittsträgheitsradien der zylindrischen Bürsten und fanden, daß die Seitenketten trotz ihres großen sterischen Raumbedarfs in geknäuelter Form vorliegen müssen. Dabei stimmen die Ergebnisse der SAXS- und SANS-Messungen recht gut überein.

Für die Struktur der Hauptkette werden bislang zwei Modelle diskutiert⁴³:

- Aufgrund der gefundenen kleinen Monomersegmentlängen $L_{mon} = \frac{M_{n,sc}}{M_L}$ läßt sich postulieren, daß die Hauptketten von Polymakromomeren partiell-geknäuelte vorliegen. Eine helicale Struktur konnte durch Festkörper-NMR Messungen ausgeschlossen werden.
- Es ist möglich, daß die Polymakromomere nicht in einheitlich gestreckter Form vorliegen, so daß geknäuelte Domänen über gestreckte Domänen wie Perlen auf einer Kette miteinander verbunden

sind. Mit dieser Hypothese lassen sich einige am Beispiel der Poly-2-vinylpyridin-Bürsten mit der Rasterkraftmikroskopie beobachteten Phänomene wie sog. Hairpins und Einschnürungen⁴⁶ erklären. Ein solches Strukturmodell wird zum Beispiel von Rubinstein et al.²⁵ aufgrund der Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen und Streuexperimenten für Polyelektrolyte in schlechten Lösungsmitteln postuliert (siehe auch Kap. 3.1.2.2). TenBrinke et al.⁶⁴ führten Monte-Carlo-Simulationen zur Beschreibung des flüssigkristallinen Verhaltens von Polymakromonomeren durch und fanden unter anderem, daß für das Verhalten der Hauptkette mehr als eine charakteristische Längenskala berücksichtigt werden muß.

Um nun die für die Diskussion wichtigen Kenngrößen wie Querschnittsträgheitsradius und Masse pro Länge aus den Meßdaten extrahieren zu können, ist eine Analyse nach Holtzer⁶⁵ erforderlich. Dabei wird das Produkt aus der Streuintensität $I(q)$ und dem Streuvektor q gegen den Streuvektor q aufgetragen. Aus der Lage q_p des dabei auftretenden sog. „Holtzer-Plateaus“ läßt sich die Masse pro Länge M_L mit der Polymer-Molmasse M berechnen zu:

$$(4.19) \quad M_L = \frac{q_p M}{\pi}$$

Betrachtet man nun einen Holtzer-Plot des S8-PS-PS4300 in Toluol, so erkennt man das Fehlen dieses Plateaus (siehe Abb. 4.51). Vielmehr tritt bei $q = 0.14 \text{ nm}^{-1}$ ein Maximum der Streuintensität auf. M. Gerle fand⁴¹, daß dieses Maximum unabhängig von der Konzentration auch für die PM-PS-Bürsten immer an derselben Stelle auftritt; bislang ist der Ursprung dieses ungewöhnlichen Maximums unbekannt.

Daher ist eine Auswertung nach Gleichung (4.19) nicht möglich. Paßt man jedoch die Meßpunkte nach Gleichung (4.20) durch eine theoretische Funktion für den Formfaktor an⁶⁶, so lassen sich die Masse pro Länge M_L und der Querschnittsträgheitsradius $R_{g,c}$, allerdings unter Kenntnis der Kuhlänge l_k , ermitteln:

$$(4.20) \quad q \cdot P(q) \cdot M = \left(\pi M_L + \frac{4M_L}{3ql_k} \right) \exp\left(-0.5 R_{g,c}^2 q^2\right)$$

Kennt man die exakte Kuhlänge l_k jedoch nicht, so kann man im Falle der Polymakromomere der Einfachheit halber den Grenzfall für $l_k \rightarrow \infty$ betrachten, und die Auswertung gelingt durch einfache Extrapolation (Gleichung 4.21).

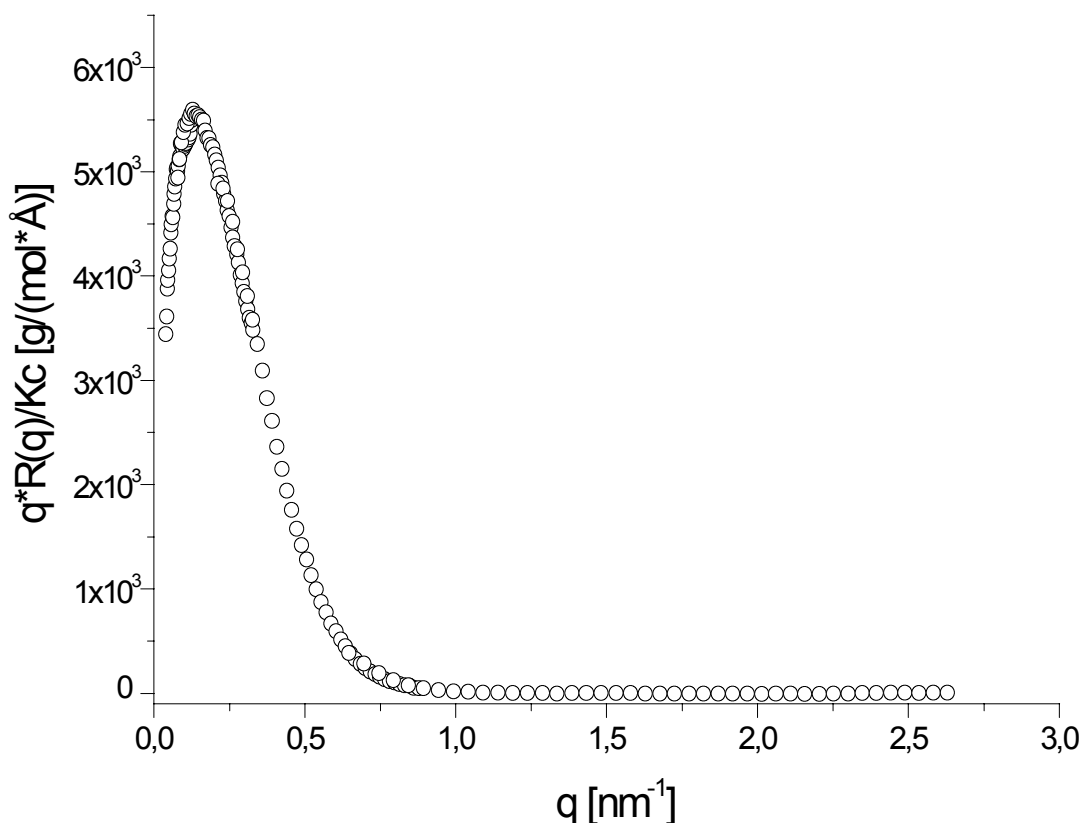


Abb. 4.51: Holtzer-Plot von S8-PS-PS4300 in Toluol ($c = 20$ g/l)

$$(4.21) \quad q \cdot P(q) \cdot M = \pi M_L \exp\left(-0.5 R_{g,c}^2 q^2\right)$$

Im folgenden werden die SANS-Messungen des S8-PS-PS4300 in Toluol und Cyclohexan diskutiert. In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse zusammengefasst, die Abbildungen 4.52 und 4.53 zeigen die entsprechenden Meßkurven.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der SANS-Messungen neutraler Polymakromomere

Polymer	Lösungsmittel	C [g/l]	M_L [g/(mol*Å)]	L_{mon} [Å]	$R_{g,c}$ [nm]
S8-PS-PS4300	Toluol-D8	20	2157	1,99	3,62
S8-PS-PS4300	Cyclohexan-D12	20	4415	0,98	3,14

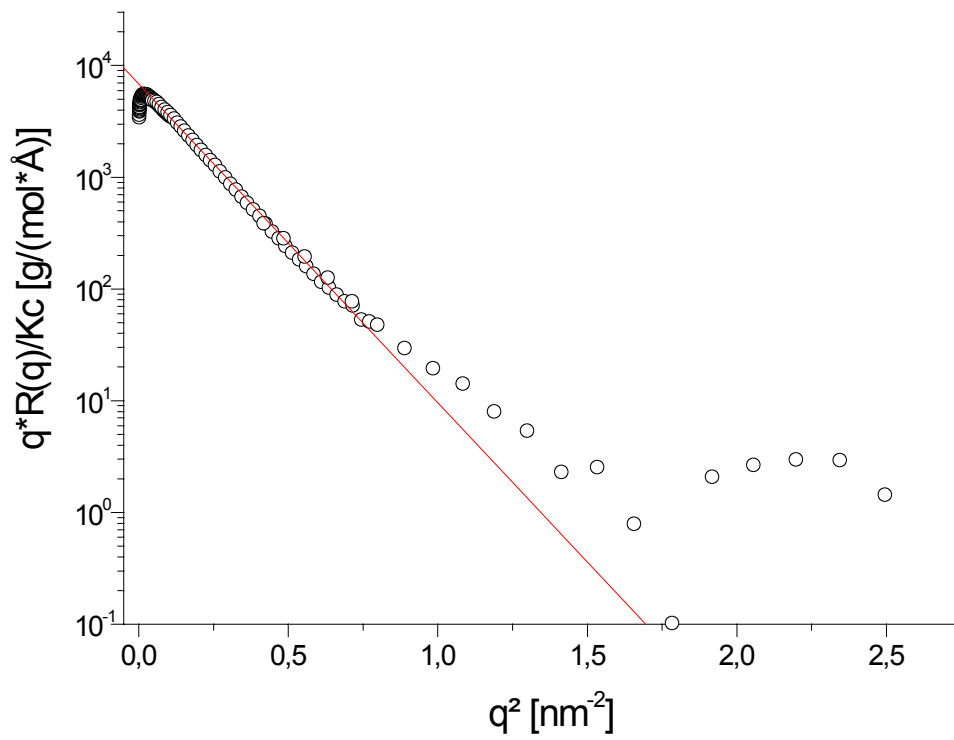


Abb. 4.52: Holtzer-Plot für S8-PS-PS4300 in Toluol-D8

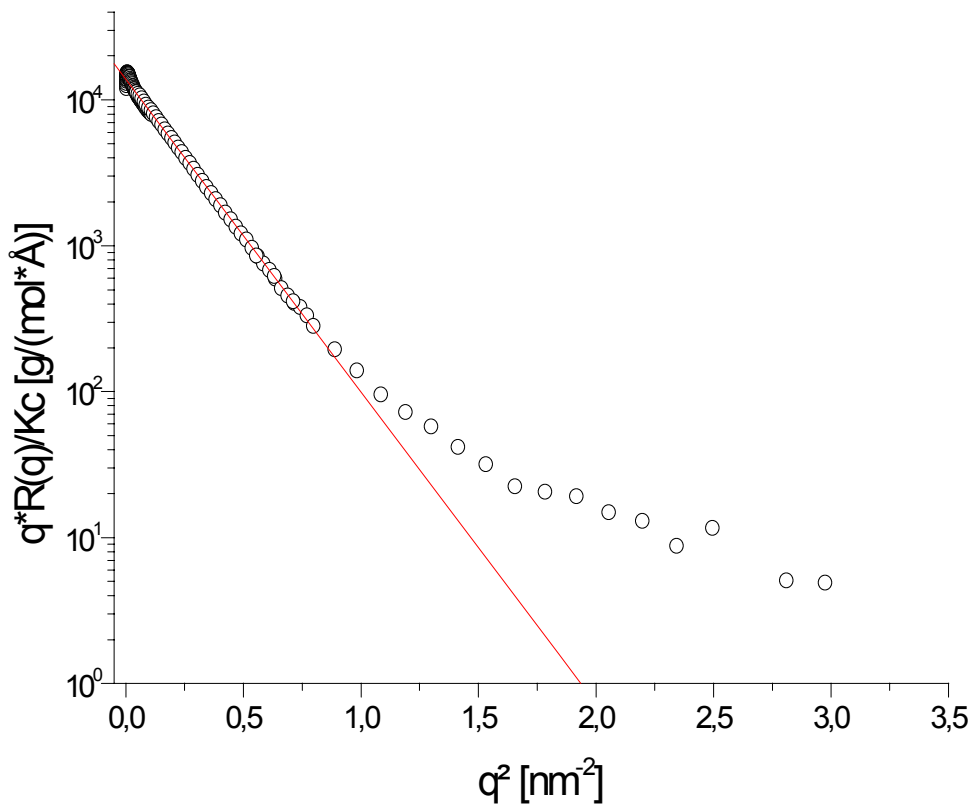


Abb. 4.53: Holtzer-Plot für S8-PS-PS4300 in Cyclohexan-D12

Vergleicht man nun die gefundenen Werte für die Querschnittsträgheitsradien mit den von M. Gerle⁴³ und P.Dziezok⁴⁶ bestimmten, so findet man ein konsistentes Verhalten (siehe Abb. 4.54).

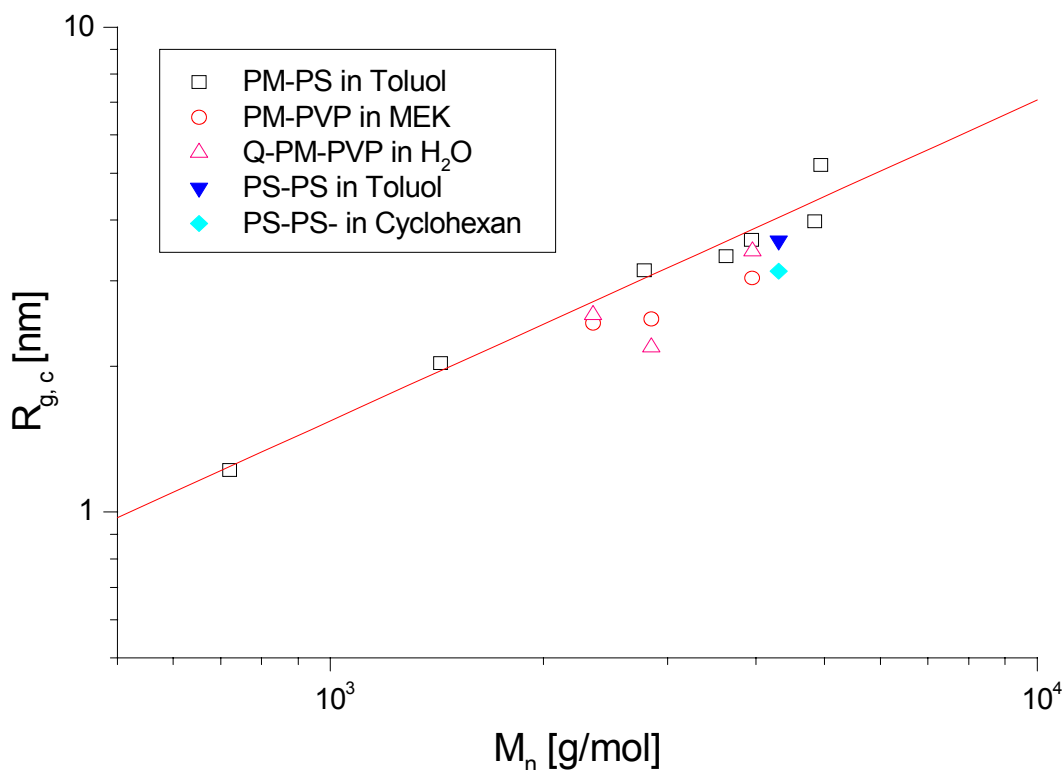


Abb. 4.54: Querschnittsträgheitsradien verschiedener Polymakromonomere

Die in Abb. 4.54 eingezeichnete Gerade besitzt in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine Steigung von 0.71. Dieser Wert entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem von Tirrel et al.⁶⁷ für Zylinder vorausgesagten Skalierungsgesetz $d \propto M^{3/4}$. Ten Brinke et al.⁶⁴ berechneten ein Skalierungsgesetz von $d \propto M^{0.682}$.

Vergleicht man dagegen die gemessenen Massen pro Länge, so erkennt man, daß das S8-PS-PS4300 in Toluol mit den PM-PS-Polymakromonomeren konsistente Werte liefert (siehe Abb. 4.55). Die Masse pro Länge in Cyclohexan dagegen zeigt eine nahezu doppelt so hohe Massenbelegung der Hauptkette. Dies läßt sich dadurch erklären, daß Cyclohexan ein sehr viel schlechteres Lösungsmittel für Polystyrol ist als Toluol, so daß Polymer-Polymer-Wechselwirkungen energetisch sehr viel günstiger sind als Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Somit müssen kollabierte Strukturen erwartet werden. Auch

der Querschnittsträgheitsradius ist in Cyclohexan kleiner als in Toluol.

Ein analoges Verhalten zeigen die Polystyrol-Bürsten, wenn sie aus Cyclohexan gespreitet mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht werden (siehe Abb. 4.36). Auch hier sind die neutralen Polymakromonomere teilweise kollabiert bzw. zurückgefaltet.

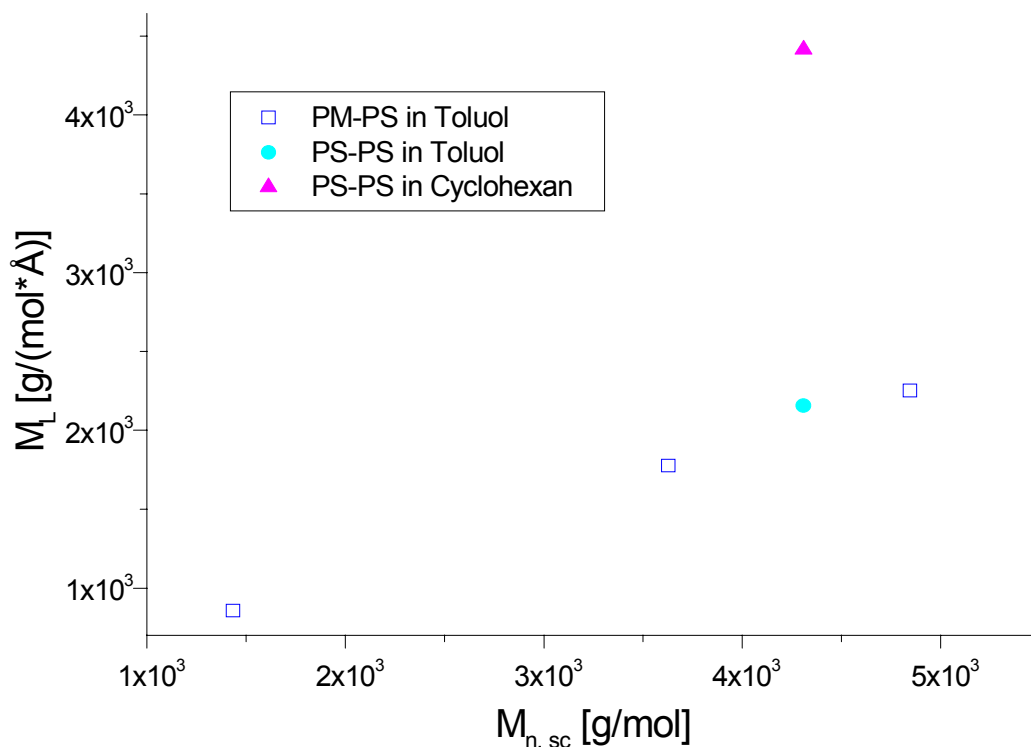


Abb. 4.55: Masse pro Länge als Funktion der Seitenketten-Molmasse der Polymakromonomere

4.4.3.2 Polyelektrolyt-Polymakromonomere

Durch SAXS-Messungen an quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomeren fand P. Dziezok⁴⁶, daß deren Querschnittsträgheitsradius über einen großen Fremdsalzbereich konstant bleibt und sich innerhalb des Meßfehlers nicht vom Querschnittsträgheitsradius der ungeladenen Bürste unterscheidet. Dies erklärte er durch eine extrem niedrige osmotische Aktivität der Gegenionen.

Um zu überprüfen, ob die negativ geladenen Polystyrolsulfonat-Bürsten ein analoges Verhalten in wäßriger Lösung zeigen, wurden SANS-Messungen an verdünnten Lösungen der teilsulfonierten Bürsten durchgeführt. Dabei wurde insbesondere auch der Einfluß der Gegenionen untersucht, indem

die hydrogenierte Bürste sowie deren Cäsium-Salz verwendet wurde. Überdies wurde die Säure mit Strontiumhydroxid neutralisiert und anschließend vermessen. Dadurch kann untersucht werden, ob der Einsatz zweiwertiger Gegenionen die Querschnittsdimensionen signifikant verändert. Abbildung 4.56 zeigt die entsprechenden Holtzer-Plots.

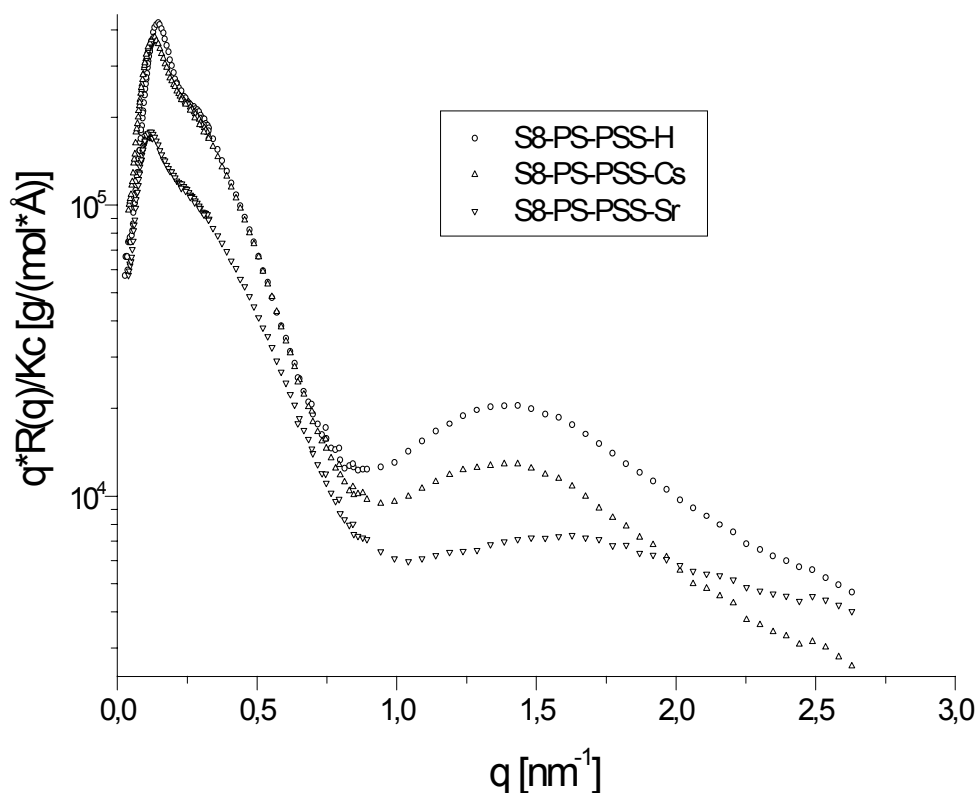


Abb. 4.56: Holtzer-Plots der Polyelektrolyt-Polymakromonomere in reinem Wasser ($c = 20 \text{ g/l}$)

Neben einem ersten Maximum, welches bei der reinen Säure bei 0.15 nm^{-1} auftritt und sich beim Übergang zum Strontiumsalz kontinuierlich bis auf 0.11 nm^{-1} verschiebt, tritt nun zusätzlich eine sich ebenfalls verschiebende Schulter bei 0.31 nm^{-1} auf. Überdies ist noch ein drittes Maximum bei einem q -Wert von 1.41 nm^{-1} zu erkennen. Die Streuintensität nimmt von der reinen Säure zum Strontiumsalz hin ab.

Da eine Linearisierung der Meßdaten, welche offenbar von einem Strukturpeak überlagert sind, nicht durchgeführt werden kann, ist eine Berechnung der Querschnittsdimensionen sowie der Massenbelegung nicht möglich.

Da sich die Maxima jedoch nicht durch die Annahme einer hexagonalen Packung von Zylindern

erklären lassen, bleibt der Ursprung dieser Peaks vorerst unbekannt. Um herauszufinden, ob es sich um das Auftreten einer lyotropen Phase, wie es bereits für die neutralen Polystyrol-Polymakromomere in konzentrierter Lösung beobachtet wurde³⁹, oder um Meßartefakte handelt, ist die Untersuchung einer Konzentrationsreihe unbedingt erforderlich. Dies konnte aber wegen der nur kurzen Meßzeit nicht durchgeführt werden.

Die Massenbelegung der Polyelektrolyt-Bürsten sollte vom Cäsium-Salz zur reinen Säure hin abnehmen. Dieser Gang kann jedoch in den Streuexperimenten nicht nachgewiesen werden. Wenn man einen Konzentrationsverlust ausschließt, bleibt die Ursache für das beobachtete Verhalten unklar. Da außerdem die Verschiebung der Maxima nicht durch einfache Überlegungen erklärt werden können, sind weitere SANS-Experimente an den teilsulfonylierten Polymakromomeren erforderlich.

Daher kann vorerst nur festgestellt werden, daß die teilsulfonylierten Polystyrol-Polymakromomere offenbar ein völlig anderes Verhalten in wäßriger Lösung aufweisen als die quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Bürsten, welche auch in salzfreier Lösung keinen Strukturpeak zeigen⁴⁶.

Die Beobachtungen stellen dabei vielmehr eine Analogie zu den Lichtstreuemessungen dar (siehe Kap. 4.4.1), in denen sich das Verhalten der vollständig umgesetzten Polyelektrolyte von dem nur partiell umgesetzter unterscheidet. So zeigen zum Beispiel nur die teilsulfonylierten Polymakromomere einen Strukturpeak in salzfreier Lösung. Damit scheinen auch die SANS-Messungen zu bestätigen, daß die Ladungen der vollständig quaternisierten bzw. sulfonylierten Analoga durch die Gegenionen effektiver innerhalb der Bürste abgeschirmt werden als bei den nur teilweise umgesetzten; sie können daher nicht in vollem Ausmaß elektrostatisch miteinander wechselwirken.

4.5 „Superbürsten“

Durch eine Quaternisierung der Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere mit langkettigen Reagentien sollte es möglich sein, eine völlig neuartige, hochverzweigte Polyelektrolytarchitektur herzustellen, in der jede Seitenkette des Polymakromonomers büstenartig modifiziert ist, so daß man von einer „Superbürste“ sprechen kann (siehe Abb. 4.3).

Um den Einfluß der Kettenlänge des Quaternisierungsreagenzes auf die Struktur der Bürste studieren zu können, wurde drei Versuche mit jeweils unterschiedlichen Reagentien unternommen. Abb. 4.57 zeigt das Syntheschema.

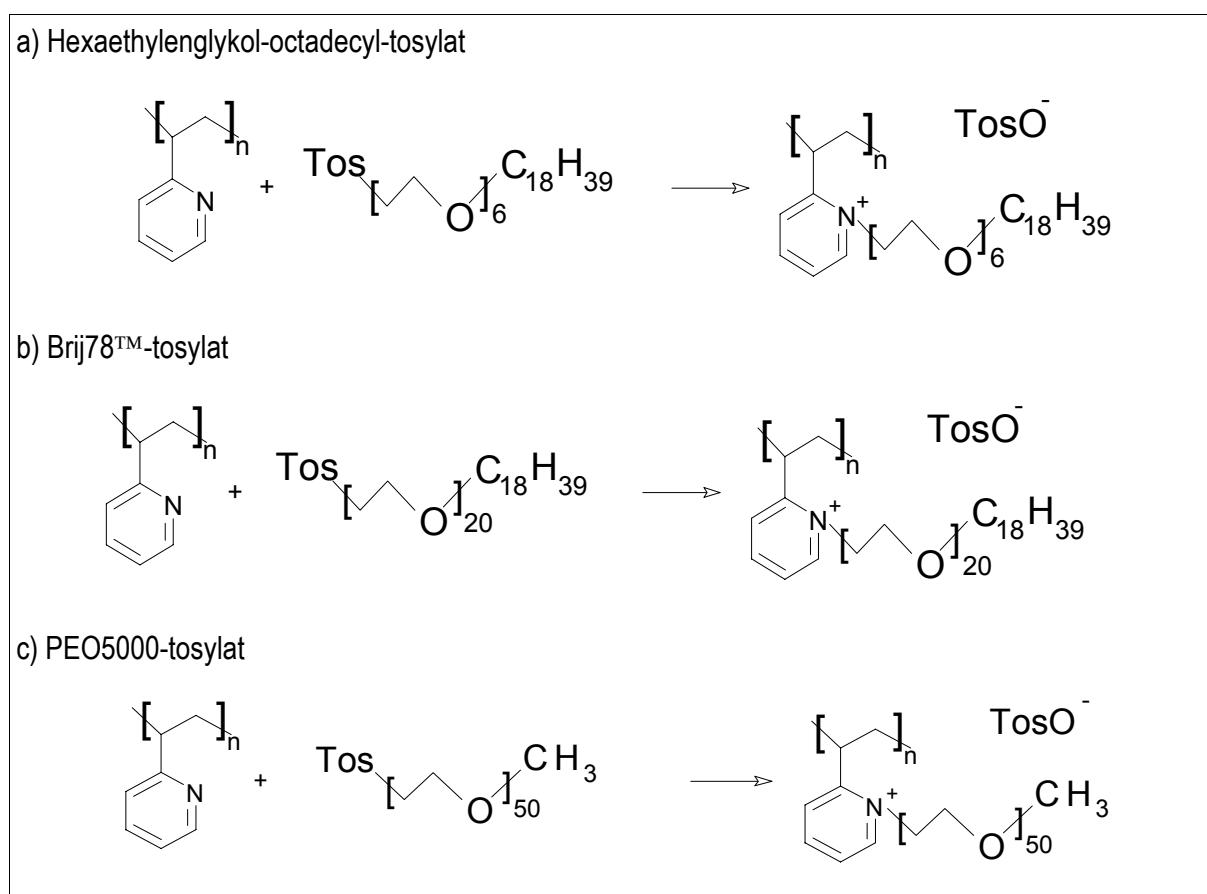


Abb. 4.57: Syntheschema der Quaternisierung mit langkettigen Reagentien

Dabei ist die Quaternisierung der Polymakromonomere mit amphiphilen Reagentien wie Hexaethylenglykol-octadecyl-tosylat oder insbesondere Brij78™-tosylat von besonderem Interesse, da das Verhalten der resultierenden „Superbürste“ aufgrund der selbst-organisierenden amphiphilen Seitenketten signifikant beeinflusst werden sollte. Überdies sollte die Struktur der Bürste selbst in

Abhängigkeit von der Kettenlänge des Quaternisierungsreagenzes stark verändert werden.

Die resultierenden Polyelektrolyte wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht; dabei konnte in jedem Fall ein Umsetzungsgrad von > 85 % ermittelt werden. Somit liegen also hochverzweigte, zylindrische Polyelektrolyte vor, deren Struktur im folgenden vornehmlich mit der Rasterkraftmikroskopie, im Falle der mit Brij78TM-tosylat umgesetzten Probe aber auch mit der statischen und dynamischen Lichtstreuung untersucht wird.

Dabei ergibt sich überraschenderweise, daß sich die Dimensionen der beiden mit amphiphilen Reagentien umgesetzten Proben an der Oberfläche nicht von denen einer mit Methyltosylat quaternisierten unterscheiden; weder der Durchmesser noch die Höhe der zylindrischen Bürsten wird durch diese oligomeren Reagentien verändert. Lediglich beim PEO5000 kann eine signifikante Zunahme des Durchmessers der Bürste beobachtet werden; Tabelle 4.10 faßt die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen zusammen.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der AFM-Untersuchungen

Polymer	Quaternisierungsreagenz	Durchmesser [nm]	Höhe [nm]
PM-PVP5100-B	Methyl-tosylat	22,5	3,1
PM-PVP5100-B	Hexaethylenglykol-octadecyl-tosylat	21,7	2,9
PM-PVP5100-B	Brij78 TM -tosylat	20,6	3
PM-PVP5100-B	PEO5000-tosylat	41,2	3,3

Vergleicht man nun das AFM-Bild des Polyelektrolyten PM-PVP5100B-PEO5000(Tos) mit der Abbildung eines reinen PEO-Polymakromonomers vergleichbarer Seitenkettenlänge, so ist dessen Durchmesser annähernd doppelt so groß, und man erkennt überdies eine Art „Saum“ um die Hauptkette herum, die dadurch entsteht, daß sich die kristallisierbaren PEO-Seitenketten flach auf der Oberfläche anordnen und einen Film um das Polystyrol-Rückgrat bilden (siehe Abb. 4.58 und 4.59). Überdies findet man im Falle der reinen PEO-Polymakromomere unabhängig von der Seitenketten-Molmasse eine Selbstorganisation zu einer Art nematischen Phase (siehe Abb. 4.60 und 4.61). Dabei wurden die PEO-Polymakromomere, welche durch eine radikalische Polymerisation styrylfunktionalisierter PEO-Makromomere erhalten werden⁶⁸, von K. Ito und S. Kawaguchi für AFM-Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

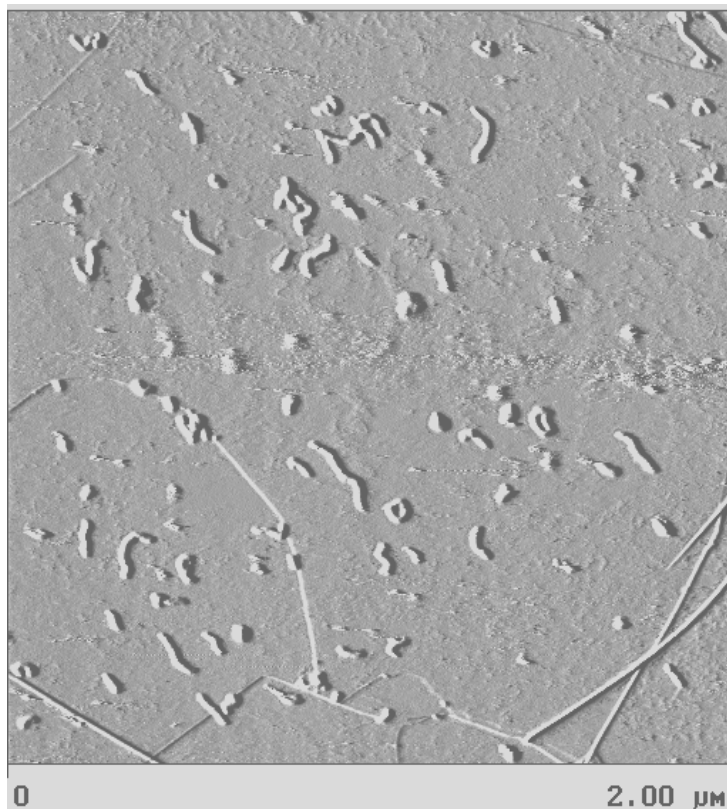


Abb. 4.58: AFM-Aufnahme von PM-PVP5100B-PEO5000(Tos)

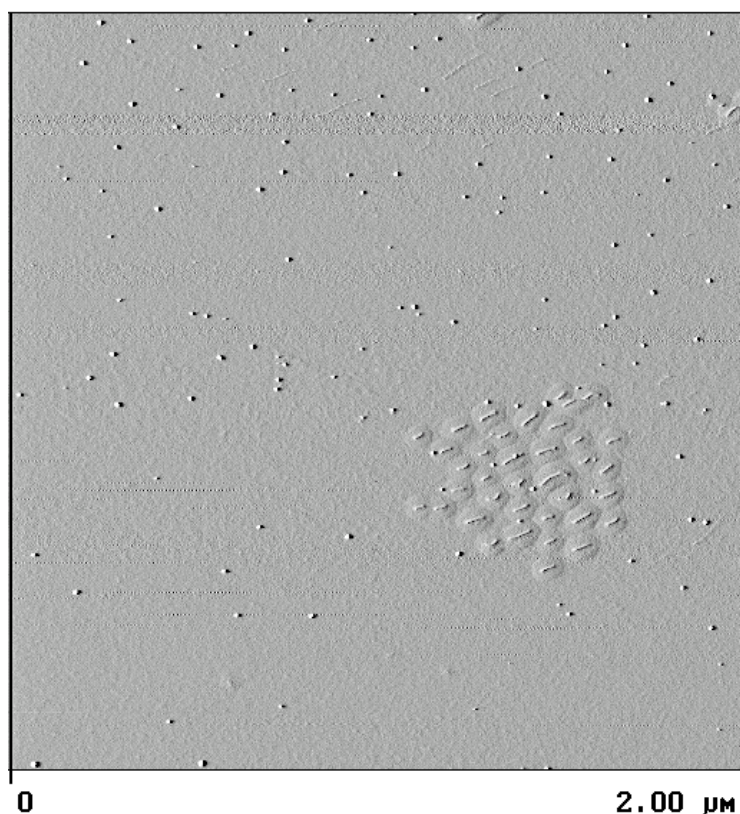


Abb. 4.59: AFM-Aufnahme eines PEO-Polymakromonomers⁶⁸ mit einer Seitenkette von $P_n = 115$

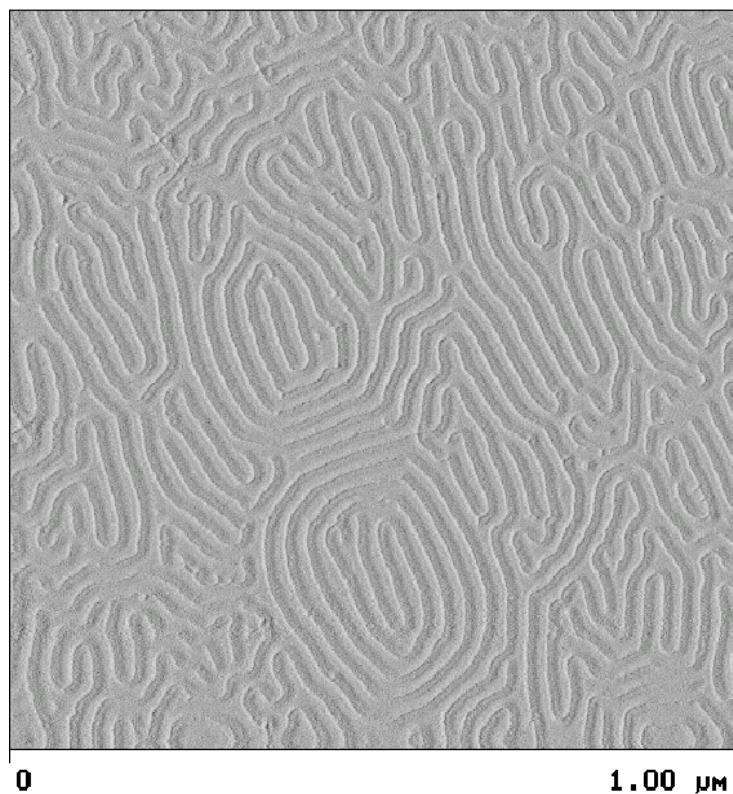


Abb. 4.60: AFM-Aufnahme eines PEO-Polymakromonomers⁶⁸ mit einer Seitenkette von $P_n = 46$

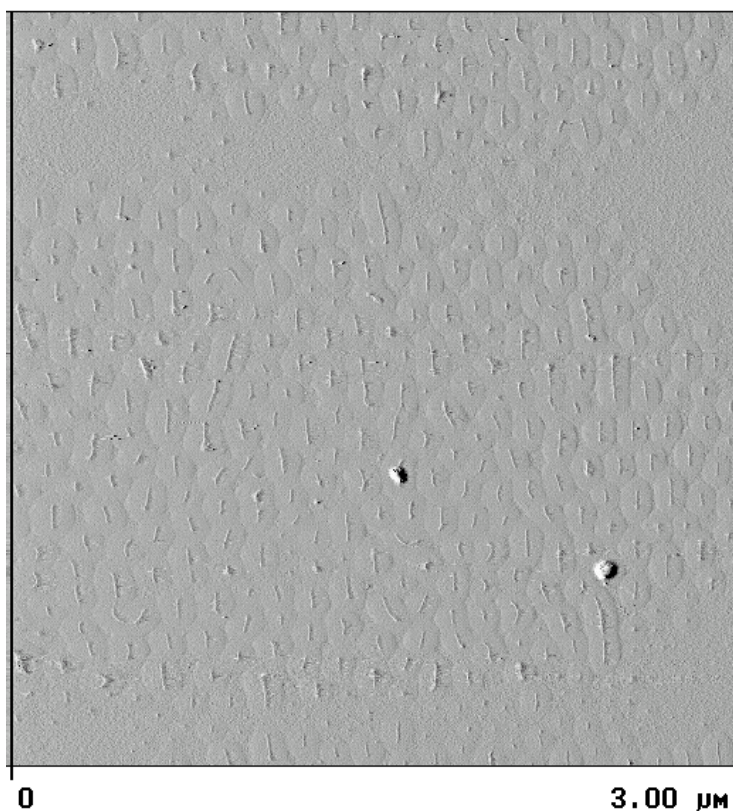


Abb. 4.61: AFM-Aufnahme eines PEO-Polymakromonomers⁶⁸ mit einer Seitenkette von $P_n = 263$

In Abb. 4.60 erkennt man selbst bei einem PEO-Polymermakromonomer mit nur 46 Wiederholeinheiten in der Seitenkette einen deutlichen Saum um das Rückgrat, während man bei der mit dem gut doppelt so langen PEO5000-tosylat umgesetzten Bürste nur eine Zunahme des Zylinderdurchmessers beobachtet. Ein Saum ist nicht zu erkennen.

Somit lassen sich die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen nur verstehen, wenn sich entweder langkettigen Seitenketten in die Bürste zurückfalten, so daß die Dichte der Polymere bei der Quaternisierung zunimmt, oder die IR-Spektroskopie liefert nur einen scheinbaren Quaternisierungsgrad, so daß die Polymere in Wirklichkeit nur zu einem Bruchteil quaternisiert wurden.

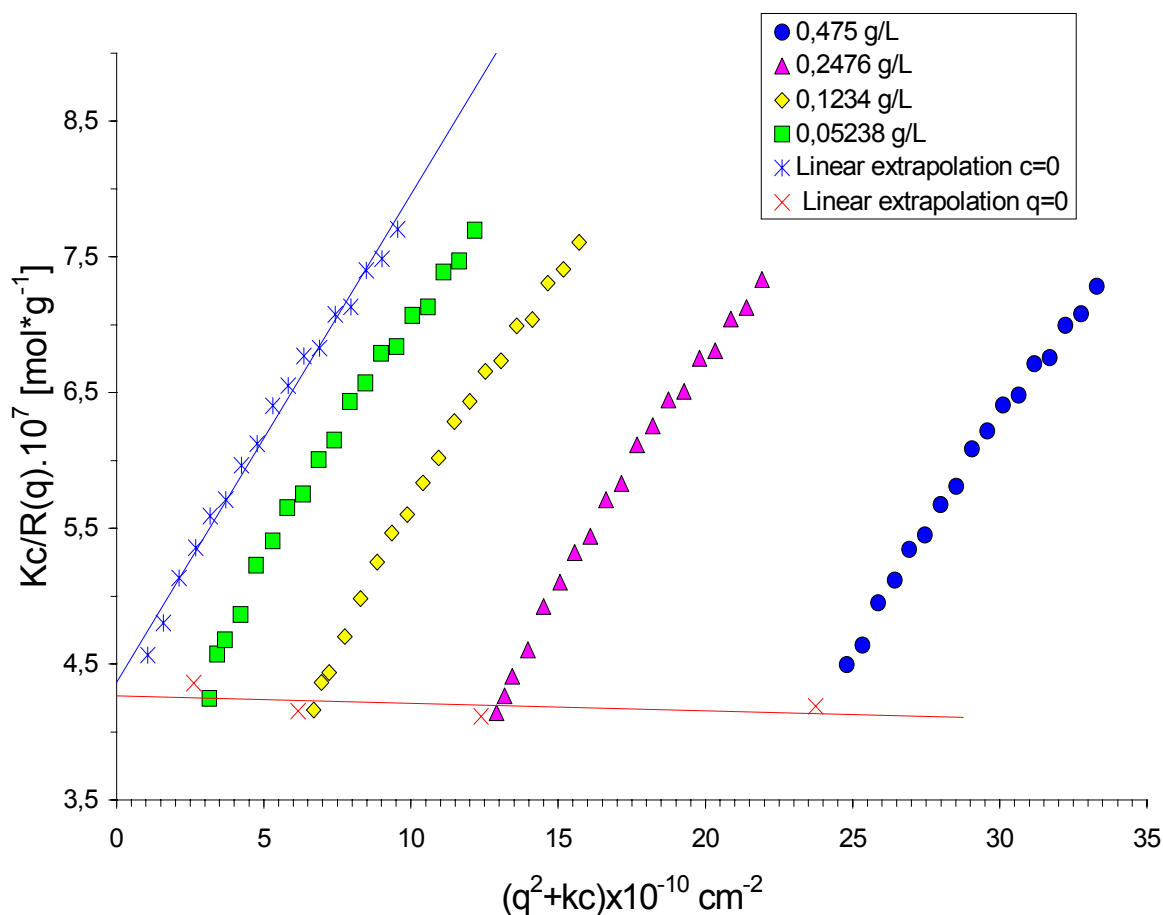
Daher sollte am Beispiel des PM-PVP5100B-Brij78(Tos) durch Lichtstreuung die Molmasse des Polyelektrolyten ermittelt werden, aus der sich bei Kenntnis der Masse des Stammpolymeren der Quaternisierungsgrad berechnen läßt. Tabelle 4.11 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4.11: Lichtstreuungsergebnisse einer „Superbürste“

Polymer	Lösungsmittel	M_w [g/mol]	R_g [nm]	R_h [nm]
PM-PVP5100-B	DMF + 1 g/l LiBr	$2,87 \cdot 10^6$	45,5	29,4
PM-PVP5100B-Brij78(Tos)	10^{-2} M-NaCl	$2,35 \cdot 10^6$	51,3	35,7

Da man für den Polyelektrolyten nur eine apparente Molmasse ermitteln kann, läßt sich durch die statische Lichtstreuung der Quaternisierungsgrad nicht überprüfen. Die extrapolierten reduzierten Streuintensitäten scheinen vielmehr wie im Falle der methylierten Bürsten zu divergieren (siehe Abb. 4.62).

Dennoch läßt sich die Tatsache, daß eine Quaternisierung mit langkettigen, amphiphilen Reagentien keinen Einfluß auf die Struktur der Bürste hat, nicht durch einfache Überlegungen erklären, wenn man davon ausgeht, daß eine Dichte von ca. 1 g/cm^3 nicht überschritten werden darf.

Abb. 4.62: Statischer Zimmplot für PM-PVP5100B-Brij78(Tos) in 10^{-2} M-NaCl

Durch eine Variation des Lösungsmittels beim Polyelektrolyten PM-PVP5100B-Brij78(Tos) jedoch kann man eine Veränderung des Verhaltens an der Oberfläche induzieren. Bei einer Benetzung der Graphitoberfläche aus einem guten Lösungsmittel wie Methanol beobachtet man mit dem AFM vereinzelte Moleküle (siehe Abb. 4.63). Führt man nun denselben Versuch mit einem schlechteren Lösungsmittel wie zum Beispiel Ethanol durch (siehe Abb. 4.64), so erkennt man eine parallele Orientierung der Bürsten innerhalb von Domänen, ähnlich denen, die von den reinen PEO-Bürsten gebildet werden (siehe Abb. 4.59-4.61).

Da ein solches Verhalten bei den methylierten Polyelektrolyten nicht beobachtet werden kann, scheint das Ordnungsverhalten der „Superbürsten“ an der Oberfläche durch die langkettigen, amphiphilen Seitenketten induziert zu werden.

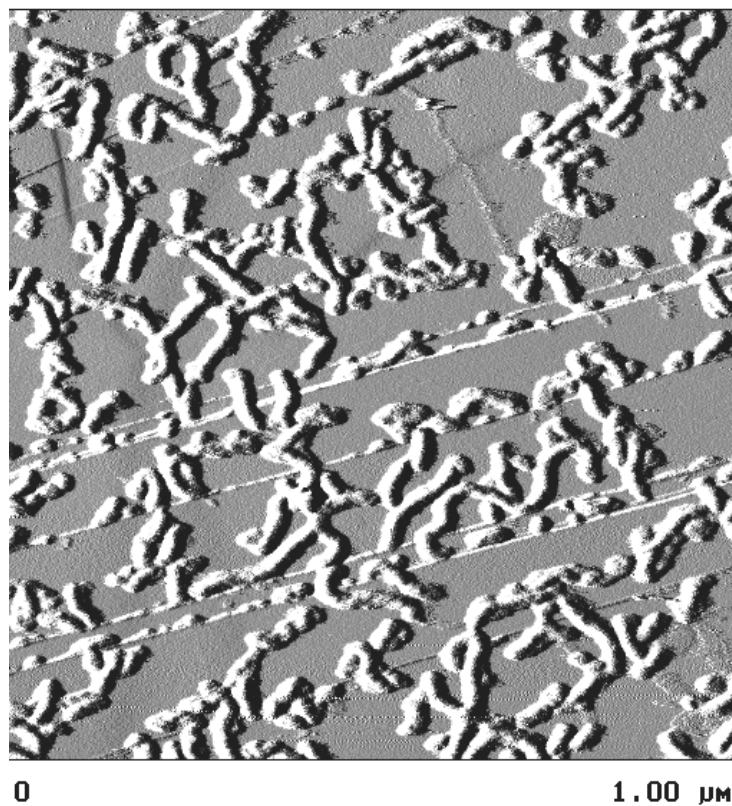


Abb. 4.63: AFM-Aufnahme von PM-PVP5100B-Brij78(Tos) auf Graphit aus Methanol

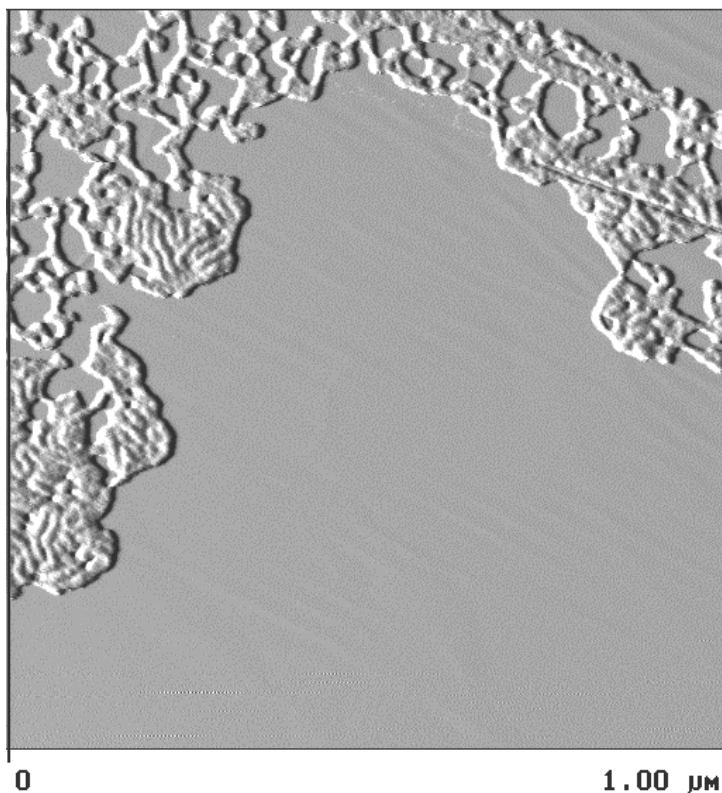


Abb. 4.64: AFM-Aufnahme von PM-PVP5100B-Brij78(Tos) auf Graphit aus Ethanol

4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Herstellung hochreiner Poly-2-vinylpyridin-Makromonomere konnten zylindrische Bürsten mit extrem hohen Polymerisationsgraden synthetisiert werden. Mit der Rasterkraftmikroskopie wurde nachgewiesen, daß einzelne Polymakromonomere eine Länge von über 300 nm erreichen.

In salzhaltigen organischen Lösungsmitteln lassen sich die Einzelteilchen-Eigenschaften dieser Polymere wie Molmasse und Radius bestimmen. Das Verhalten in salzfreien organischen Lösungsmitteln dagegen scheint durch das Auftreten eines Korrelationsloches beeinflusst zu werden.

Durch eine Umsetzung der Poly-2-vinylpyridin-Bürsten mit Methyltosylat sind unter milden Reaktionsbedingungen nahezu vollständig umgesetzte Polyelektrolyte zugänglich.

Die statischen Lichtstreu-Messungen an diesen zylindrischen Polyelektrolyten deuten darauf hin, daß deren Verhalten in verdünnter wäßriger Lösung maßgeblich durch die osmotische Aktivität der Gegenionen bestimmt wird. Daher ist eine einfache lineare Extrapolation der reduzierten Streuintensitäten auf $c = 0$ nicht möglich, so daß eine exakte Bestimmung der Molmasse und der Radien nicht gelang. Ein Beitrag der Gegenionen muß jedoch auch die dynamischen Messungen beeinflussen. Da jedoch kein analoger Verlauf der dynamischen Lichtstreudaten beobachtet wird, bleibt dieses ungewöhnliche Verhalten der quaternisierten Bürsten in verdünnter wäßriger Lösung bislang unverstanden.

Durch eine Sulfonierung von Polystyrol-Polymakromonomeren mit P_2O_5/H_2SO_4 sind vollständig umgesetzte Polyelektrolyte zugänglich. Während sich reine Polystyrol-Bürsten zersetzungsfrei sulfonieren lassen, beobachtet man bei Polymakromonomeren mit einer Polymethylmethacrylat-Hauptkette eine Abspaltung der Seitenketten.

Aufgrund der in organischen, aber auch in wäßrigen Lösungsmitteln beobachteten Aggregation ist eine Analyse der Einzelteilchen-Eigenschaften in Lösung nicht möglich. In Übereinstimmung zu den vollständig umgesetzten Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomeren beobachtet man bei den vollständig sulfonierten Polyelektrolyten in einem Konzentrationsbereich von 0.01 g/l bis 5 g/l keine Strukturbildung in salzfreier, wäßriger Lösung.

Durch eine Umsetzung mit Ac_2O/H_2SO_4 wurden teilsulfonierte Polystyrol-Bürsten hergestellt. Dabei lassen sich auch Polymakromonomere mit einer Polymethylmethacrylat-Hauptkette zersetzungsfrei

sulfonieren.

Im Gegensatz zu den vollständig umgesetzten Polyelektrolyten zeigen die teilsulfonierten Bürsten sowohl in der Lichtstreuung als auch in der Neutronenkleinwinkelstreuung eine Strukturbildung in salzfreiem Wasser. Die in der Lichtstreuung beobachtete Strukturbildung konnte durch eine elektrostatische Wechselwirkung in einem kubischen Gitter erklärt werden, während die in der Neutronenstreuung auftretende Strukturbildung aufgrund der nur kurzen Meßzeit in Geesthacht nicht weitergehend untersucht werden konnte.

In der statischen Lichtstreuung lassen sich die Molmassen und Trägheitsradien der teilsulfonierten Polystyrolbürsten in verdünnter, salzhaltiger Lösung nicht durch eine einfache lineare Extrapolation der reduzierten Streuintensitäten für $c = 0$ ermitteln. Da jedoch kein analoger Verlauf der dynamischen Lichtstreuendaten beobachtet wird, bleibt die Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten wie im Falle der quaternisierten Poly-2-vinylpyridin-Bürsten unklar.

Durch eine Quaternisierung der Poly-2-vinylpyridin-Bürsten mit langkettigen Reagentien wurden hochverzweigte Polyelektrolytarchitekturen, sog. „Superbürsten“ hergestellt. Dabei läßt sich die Tatsache, daß eine Quaternisierung mit solchen Reagentien einen nur unwesentlichen Einfluß auf die Struktur der Bürste hat, nicht durch einfache Überlegungen erklären, wenn man davon ausgeht, daß eine Festkörperdichte von 1 g/cm^3 nicht überschritten werden darf. Dennoch scheinen die langkettigen Seitenketten eine Ausbildung geordneter Strukturen innerhalb von Domänen an der Oberfläche zu induzieren.

Um weitere Informationen über die Ausbildung und Struktur lyotroper Phasen als Funktion der Ionenstärke zu erhalten, sollten in Zukunft die Röntgen- und Neutronenstreuungsmessungen an halbkonzentrierten Lösungen der anionischen und kationischen Polyelektrolytbürsten fortgesetzt werden. Durch eine Variation der Gegenionen läßt sich dabei in der Röntgenstreuung die Gegenionenverteilung innerhalb sowie außerhalb der Bürste studieren.

Besonders interessant erscheint der Einsatz bi- bzw. multivalenter Gegenionen, weil dadurch die zylindrischen Bürsten zumindest in hoher Verdünnung intramolekular vernetzt werden. Dies sollte sich in den Querschnittsdimensionen bemerkbar machen. Dabei ist es interessant, die Eigenschaften der durch mehrwertige Gegenionen elektrostatisch vernetzten Bürsten mit denen chemisch vernetzter zu vergleichen. Dabei kann eine chemische Vernetzung zum Beispiel durch eine Quaternisierung mit Tetraethylglykol-bistosylat oder einer Umsetzung mit radikalisch polymerisierbaren Reagentien wie p-Vinylbenzylbromid erfolgen. Durch eine solche Vernetzung lassen sich so zylindrische, ionische Mikronetzwerke bezüglich Quellung und Kollaps untersuchen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Quaternisierungsreagentien für die hydrophoben Polyelektrolyte

5.1.1 p-Vinylbenzylbromid

Eine Mischung aus 0.066 mol p-Vinylbenzylchlorid (Aldrich), 65 ml N-Methyl-2-pyrrolidinon (Aldrich), 0.66 mol Ethylbromid (FLUKA) und 0.014 mol NaBr (Aldrich) werden 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung in ein Gemisch aus jeweils 100 ml Eis, Wasser und Salzsole gegeben. Die organische Phase wird dann mit 100 ml Wasser und Salzsole gewaschen. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden bei Normaldruck (bis ca. 40 °C) über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das Produkt wird schließlich im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34$ (4 H), $\delta = 6.68$ (1 H), $\delta = 5.73$ (1 H), $\delta = 5.23$ (1 H), $\delta = 5.08$ (2 H)

5.1.2 ω -Bromalkylcarbonsäure-(4-vinylbenzyl)-ester

Zur Darstellung der Säureester werden 0.045 mol der ω -Brom-alkylcarbonsäure (Aldrich) mit KOH (FLUKA) in das Kaliumsalz überführt und sorgfältig im Vakuum über P_2O_5 (Merck) getrocknet. Anschließend wird das Kaliumsalz in 200 ml Acetonitril (Merck) gelöst und nach Zugabe von 0.05 mol 18-Krone-6 (Aldrich) unter Argon im Dreihalskolben gerührt. In diese Lösung werden langsam 0.09 mol p-Vinylbenzylbromid bei Raumtemperatur eingetropft und 24 h unter Argon gerührt. Das Lösungsmittel wird danach am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch eine Flash-Chromatographie auf Kieselgel (230-400 mesh) (Merck) mit Petrolether : Diethylether = 10 : 1 (beide Merck).

Dargestellte Derivate:

a) ω -Bromoctylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34$ (4 H), $\delta = 6.68$ (1 H), $\delta = 5.73$ (1 H), $\delta = 5.23$ (1 H), $\delta = 5.08$ (2 H),
 $\delta = 3.51$ (2 H), $\delta = 2.33$ (2 H), $\delta = 1.81$ -1.09 (16 H)

b) ω -Bromundecylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34$ (4 H), $\delta = 6.68$ (1 H), $\delta = 5.73$ (1 H), $\delta = 5.23$ (1 H), $\delta = 5.08$ (2 H),
 $\delta = 3.37$ (2 H), $\delta = 2.34$ (2 H), $\delta = 1.86$ - 1.15 (10 H)

5.1.3 ω -Bromalkyl-(p-vinylbenzyl)-ether

0.04 mol des ω -Bromalkylalkohols (Aldrich) werden in 200 ml THF (Riedel de Haen) im Dreihalskolben gelöst und unter Argon portionsweise mit 0.042 mol NaH (Merck) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.004 mol Bu_4NI (FLUKA) werden langsam 0.08 mol p-Vinylbenzylbromid eingetropft und im Anschluß daran 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Eine anschließende Flash-Chromatographie auf Kieselgel (230-400 mesh) (Merck) mit Petrolether : Diethylether = 30 : 1 (beide Merck) liefert das Produkt.

Dargestellte Derivate:

a) ω -Bromooctyl-(p-vinylbenzyl)-ether

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34$ (4 H), $\delta = 6.68$ (1 H), $\delta = 5.73$ (1 H), $\delta = 5.23$ (1 H), $\delta = 5.08$ (2 H),
 $\delta = 3.42$ (4 H), $\delta = 1.92$ - 1.24 (12 H)

b) ω -Bromundecyl-(p-vinylbenzyl)-ether

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34$ (4 H), $\delta = 6.68$ (1 H), $\delta = 5.73$ (1 H), $\delta = 5.23$ (1 H), $\delta = 5.08$ (2 H),
 $\delta = 3.42$ (4 H), $\delta = 1.91$ - 1.12 (18 H)

5.1.4 1-(ω -Bromdecyl)-p-divinylbenzol

5.1.4.1 11-Bromundecanal

0.06 mol 11-Bromundecanol (Aldrich) werden im Dreihalskolben in 220 ml CH_2Cl_2 (Merck) unter Argon gelöst. Dazu werden langsam 0.06 mol Pyridinium-chlorochromat (Aldrich) gegeben. Die resultierende dunkle Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Suspension über FlorisilTM (60-200mesh) (Aldrich) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das Produkt erhält man nach dem Abrotieren des CH_2Cl_2 .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.71$ (1 H), $\delta = 3.35$ (2 H), $\delta = 2.37$ (2 H), $\delta = 1.88$ - 1.13 (16 H)

5.1.4.2 *p*-Vinyl-benzyltriphenylphosphoniumbromid

0.08 mol *p*-Vinylbenzylbromid, 0.08 mol PPh₃ (Aldrich) und $6.4 \cdot 10^{-4}$ mol Dinitro-*o*-cresol (Aldrich) werden in 350 ml Xylol (Merck) gelöst und bei 60 °C für 4 h gerührt. Das Produkt wird nach Abkühlen abfiltriert, mit Xylol bis zur Farblosigkeit gewaschen und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.44-7.34 (15 H), δ = 7.05-6.82 (4 H), δ = 6.44 (1 H), δ = 5.11 (3 H)

5.1.4.3 Wittig-Reaktion

0.035 mol des Phosphoniumbromides, 0.035 mol 11-Bromundecanal werden unter Argon in 140 ml MeOH (Merck) langsam mit einer Lösung von 0.07 mol NaOMe (Merck) in 35 ml MeOH versetzt. Die resultierende tief-orange farbene Lösung wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt mit einer Flash-Chromatographie auf Kieselgel (230-400 mesh) (Merck) mit Petrolether : Diethylether = 10 : 1 (beide Merck) gereinigt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.44-7.09 (4 H), δ = 6.71 (1 H), δ = 6.32 (1 H), δ = 5.74 (2 H), δ = 5.24 (1 H),
δ = 3.41 (2 H), δ = 2.45-1.14 (18 H)

5.1.5 1-(ω-Trifluormethansulfonyl-decyl)-*p*-divinylbenzol

0.012 mol Ag-Triflat (Aldrich) werden unter Argon in einem Schlenkkolben mit Septum in 30 ml Benzol (Merck) dispergiert. Anschließend werden mit einer Spritze 0.012 mol 1-(ω-Bromdecyl)-*p*-divinylbenzol zugegeben. Die Mischung wird im Dunkeln über Nacht gerührt. Über eine Umkehrfritte wird die benzolische Lösung dann in einen zweiten Schlenkkolben filtriert und anschließend gefriergetrocknet.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.44-7.09 (4 H), δ = 6.71 (1 H), δ = 6.32 (1 H), δ = 5.74 (2 H), δ = 5.24 (1 H),
δ = 3.41 (2 H), δ = 2.45-1.14 (18 H)

5.1.6 1-(ω -Tosyl-decyl)-p-divinylbenzol

0.012 mol Ag-Tosylat (Aldrich) werden unter Argon in einem Schlenkkolben mit Septum in 30 ml Acetonitril (Merck) dispergiert. Anschließend werden mit einer Spritze 0.012 mol 1-(ω -Bromdecyl)-p-divinylbenzol zugegeben. Die Mischung wird im Dunkeln über Nacht gerührt. Über eine Umkehrfritte wird die Lösung dann in einen zweiten Schlenkkolben filtriert und abrotiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.64$ (2 H), $\delta = 7.44-7.06$ (6 H), $\delta = 6.71$ (1 H), $\delta = 6.32$ (1 H), $\delta = 5.74$ (2 H),
 $\delta = 5.24$ (1 H), $\delta = 3.21$ (2 H), $\delta = 2.45-1.14$ (21 H)

5.1.7 1-Dodecyltriflat

0.014 mol 1-Bromdodecan (Aldrich) und 0.014 mol Ag-Triflat (Aldrich) werden in 40 ml Benzol (Merck) 12 h im Dunkeln gerührt und dann über eine Umkehrfritte vom entstandenen AgBr abgetrennt. Das Benzol wird abrotiert und das Produkt ohne weitere Charakterisierung zur Quaternisierung eingesetzt.

5.1.8 1-Alkyltosylate

0.035 mol 1-Bromdodecan bzw. 1-Bromundecan (beide Aldrich) werden mit 0.035 mol Ag-Tosylat (Aldrich) über Nacht in 50 ml Acetonitril (Merck) im Dunkeln gerührt und dann über eine Umkehrfritte vom entstandenen AgBr abgetrennt. Das Acetonitril wird abrotiert und die Produkte ohne weitere Charakterisierung zur Quaternisierung eingesetzt.

5.1.9 10-Undecen-1-tosylat

0.1 mol 10-Undecen-1-ol (Aldrich) in 50 ml CH_2Cl_2 (Merck) werden mit 0.1 mol NEt_3 (FLUKA) und 0.1 mol Tosylchlorid (Aldrich) bei 0 °C versetzt und 4 d in den Kühlschrank gestellt. Danach wird mit 100 ml CH_2Cl_2 verdünnt und bei Raumtemperatur 5 h mit gesättigter wässriger Bicarbonat-Lösung (Merck) gerührt. Die organische Phase wird anschließend abgetrennt und mit 3N-HCl gewaschen. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.75$ (2 H), $\delta = 7.31$ (2 H), $\delta = 5.76$ (1 H), $\delta = 4.92$ (2 H), $\delta = 3.98$ (2 H),
 $\delta = 2.41$ (3 H), $\delta = 2.11$ -1.07 (16 H)

5.2 Quaternisierungsreaktionen der hydrophoben Polyelektrolyte

5.2.1 Quaternisierungsreaktionen mit Bromiden

0.0095 mol Poly-2-vinylpyridin ($M_w \approx 860000$ g/mol, $D = 1.35$) (PSS, Mainz) werden in 70 ml DMF (FLUKA) gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Argon 0.038 mol des Bromides und läßt 3 w unter Lichtausschluß rühren. Der Polyelektrolyt wird dann in Diethylether (Merck) bei -60 °C unter kräftigem Rühren gefällt, dann über eine Fritte (Pore 3) abfiltriert und ausgiebig mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt noch einmal aus MeOH (Merck) / Diethylether umgefällt. Die Bestimmung des Quaternisierungsgrades erfolgt über $^1\text{H-NMR}$ aus dem Flächenverhältnis der aromatischen Protonen zu den vinyllischen.

Ergebnisse:

Quaternisierungsreagenz	Quaternisierungsgrad [%]
ω -Bromooctylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester	3
ω -Bromoundecylcarbonsäure-(p-vinylbenzyl)-ester	33
ω -Bromooctyl-(p-vinylbenzyl)-ether	<1
ω -Bromoundecyl-(p-vinylbenzyl)-ether	7

5.2.2 Quaternisierungsreaktionen mit Triflaten

0.0095 mol Poly-2-vinylpyridin ($M_w \approx 860000$ g/mol, $D = 1.35$) (PSS, Mainz) werden in 60 ml CH_2Cl_2 (Merck), THF (Riedel de Haen) oder MEK (Merck) unter Argon bei Raumtemperatur in einem Schlenk Kolben mit Septum gelöst. Mit einer Spritze werden nun bei 0 °C 0.014 mol des in 10 ml des gleichen Lösungsmittels gelösten Triflates dazu gegeben und 4 h bei 0 °C unter Lichtausschluß gerührt. Allerdings ließ sich nur der Ansatz mit Dodecyltriflat in Diethylether fällen, da auch bei der Variation des Lösungsmittels jeder Versuch mit einem vinyllischen Reagenz bereits nach 30 min jeweils

zu einem gelartigen Netzwerk führte.

Die Bestimmung des Quaternisierungsgrades erfolgte bei allen gesättigten Quaternisierungsreagenzien über FT-IR aus dem Intensitätsverhältnis der Bande bei 1625 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung des quaternisierten Pyridinringes) zur Bande bei 1590 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung des unquaternisierten Pyridinringes). Eichkurve siehe Dissertation M. Beer, Bayreuth, 1995.

Ergebnis:

<i>Quaternisierungsreagenz</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Quaternisierungsgrad [%]</i>
1-Dodecyltriflat	CH ₂ Cl ₂	60
1-(ω -Trifluormethansulfonyl-decyl)-p-divinylbenzol	CH ₂ Cl ₂	Vernetztes Gel
1-(ω -Trifluormethansulfonyl-decyl)-p-divinylbenzol	THF	Vernetztes Gel
1-(ω -Trifluormethansulfonyl-decyl)-p-divinylbenzol	MEK	Vernetztes Gel

5.2.3 Quaternisierungsreaktionen mit Tosylaten

0.0095 mol Poly-2-vinylpyridin ($M_w \approx 860000\text{ g/mol}$, $D = 1.35$) (PSS, Mainz) werden in 60 ml MeOH (Merck) in einem Schlenkkolben mit Septum gelöst. Dazu gibt man mit einer Spritze 0.038 mol des in 20 ml MeOH gelösten Tosylats und läßt 1 w unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur rühren. Der Polyelektrolyt wird dann in Diethylether (Merck) bei -60 °C unter kräftigem Rühren gefällt, dann über eine Fritte (Pore 3) abfiltriert und ausgiebig mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt noch einmal aus MeOH (Merck) / Diethylether umgefällt.

Ergebnisse:

<i>Quaternisierungsreagenzien</i>	<i>Quaternisierungsgrad [%]</i>
1-(ω -Tosyl-decyl)-p-divinylbenzol	30
10-Undecen-1-tosylat	72
1-Dodecyltosylat	50
1-Undecyltosylat	50

Die Bestimmung des Quaternisierungsgrades erfolgte bei den gesättigten Quaternisierungsreagenzien über FT-IR, bei vinylischen indirekt über eine iodometrische Bestimmung des Doppelbindungsgehalts des Polyelektrolyten.

5.3 Synthese der Poly-2-Vinylpyridin-Polymakromomere

Die anionische Polymerisation des 2-Vinylpyridin und die anschließende radikalische Polymerisation der Makromomere sowie die Fraktionierung der Polymakromomere erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. Tim Stephan.

5.3.1 Anionische Polymerisation des 2-Vinylpyridin

Für die anionische Polymerisation des 2-Vinylpyridin werden ca. 500 ml THF (Riedel de Haen) mehrere Tage unter Argon über LiAlH_4 (Merck) unter Rückfluß gekocht, abdestilliert und anschließend dreimal im Ultrafeinvakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) entgast. Für die Reaktion wird das so aufgereinigte Lösungsmittel von sec.-BuLi / Diphenylethylen (Merck) direkt in den Reaktionskolben eindestilliert. 2-Vinylpyridin (FLUKA) (ca. 30 g) wird über basisches Aluminiumoxid (ICN) filtriert und unter Argon 24 Stunden über Calciumhydrid (Merck) gerührt, entgast und im Ultrafeinvakuum umkondensiert. Die zum Einstellen des gewünschten Polymerisationsgrades benötigte Menge an sec.-BuLi (Aldrich, 1.3M in Cyclohexan) berechnet sich für 2-Vinylpyridin zu

$$P_n^{\text{Theoretisch}} = 7.149 \frac{V_{2-VP}}{V_{\text{sec-BuLi}}} .$$

Das sec.-BuLi wird in THF vorgelegt. Bei -90 °C wird die anionische Polymerisation durch Zugabe des Monomers gestartet, woraufhin sich die Lösung tiefrot färbt. Der Abbruch erfolgt nach Beendigung der Polymerisation (ca. 45 min nach dem Eintropfen des Monomers) durch Einkondensation eines Überschusses an Ethylenoxid (FLUKA), woraufhin sich die Lösung entfärbt. Die Endfunktionalisierung der Makromomere wird durch die Zugabe eines Überschusses an Methacrylsäurechlorid (Merck) erreicht. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Das nun endfunktionalisierte Makromonomer wird nun dreimal in Petrolether (Merck, $40-60$ °C, über AIBN destilliert) gefällt und anschließend dreimal(!) aus Benzol gefriergetrocknet.

Der Funktionalisierungsgrad wird über $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und liegt normalerweise bei > 80 %. Die Bestimmung der Molmasse erfolgt durch MALDI-TOF-Spektroskopie.

5.3.2 Radikalische Polymerisation der endfunktionalisierten Makromonomere

5 g Makromonomer wird zusammen mit 2.5 mg AIBN (Merck, umkristallisiert aus EtOH) in 10 ml Benzol (Merck, destilliert über LiAlH₄) gelöst und gefriergetrocknet. Anschließend wird diese Mischung mit 2.2 ml Benzol (Merck, destilliert über LiAlH₄) versetzt und über Nacht geschüttelt. Am nächsten Morgen wird die hochviskose Lösung in einen Thermostaten (60 °C) gehängt. Nach 1 Woche wird das Polymer in 20 ml Benzol (Merck) gelöst und in Petrolether (Merck, 40-60 °C) gefällt. Der Umsetzungsgrad in solch hochviskoser Lösung liegt bei 50-60 %. Die Fraktionierung erfolgt durch kontrollierte Zugabe von Petrolether (Merck, 40-60 °C) zu einer Lösung des Polymers in iso-Propanol (Merck).

5.4 Quaternisierung der Poly-2-Vinylpyridin-Polymakromonomere

5.4.1 Darstellung der Tosylate

0.1 mol des Alkohols in 50 ml CH₂Cl₂ (Merck) werden mit 0.1 mol NEt₃ (FLUKA) und 0.1 mol Tosylchlorid (Aldrich) bei 0 °C versetzt und 4 d in den Kühlschrank gestellt. Danach wird mit 100 ml CH₂Cl₂ (Merck) verdünnt und bei Raumtemperatur 5 h mit gesättigter wässriger Bicarbonat-Lösung (Merck) gerührt. Die organische Phase wird anschließend abgetrennt und mit 3N-HCl gewaschen. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt.

Methyltosylat wurde von Fa. FLUKA geliefert.

5.4.2 Quaternisierungsreaktionen der Poly-2-Vinylpyridin-Polymakromonomere

0.0019 mol Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomer (200 mg) wird in 30 ml MeOH (Merck) gelöst. Dazu gibt man 0.0076 mol des in 10 ml MeOH gelösten Tosylats und läßt 2-3 w unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur rühren. Der Polyelektrolyt wird dann in Diethylether (Merck) bei -60 °C unter kräftigem Rühren gefällt, dann über eine Fritte (Pore 3) abfiltriert und ausgiebig mit Diethylether gewaschen.

Die Bestimmung des Quaternisierungsgrades erfolgt über FT-IR-Spektroskopie und liegt in jedem Fall über 95 %.

5.5 Sulfonierung von PM-PS- und PS-PS-Polymakromonomeren

Das verwendete PM-PS-Polymakromonomer wurde von Herrn Dipl.-Chem. Tim Stephan⁴³, die PS-PS-Polymakromonomere von Herrn Dipl.-Chem. Adrian Strack⁶⁰ hergestellt.

Dabei bestehen PM-PS-Polymakromonomere aus einer Polymethylmethacryl-Hauptkette mit Polystyrol-Seitenketten, welche in saurer Lösung durch eine Esterspaltungsreaktion abgetrennt werden können, und PS-PS-Polymakromonomere aus einer Polystyrol-Hauptkette mit Polystyrol-Seitenketten, welche selbst in stark saurer Lösung gegen Zersetzung stabil sind.

5.5.1 Sulfonierung mit H₂SO₄/P₂O₅

Zur Darstellung absoluter, wasserfreier Schwefelsäure werden 0.95 mol H₂SO₄ (FLUKA) portionsweise mit 0.04 mol P₂O₅ (Merck) versetzt und anschließend auf 40 °C temperiert.

0.02 mol Polystyrol wird bei 40 °C in 100 ml Cyclohexan (Merck) gelöst und langsam unter Rühren mit dem Sulfonierungsagensatz versetzt. Nach 10 min wird die nun rotbraune Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird verworfen, die wässrige unter intensiver Kühlung mit NaOH (Merck) neutralisiert. Die Lösung wird anschließend in Dialyseschläuchen (Roth Spectrapore[®], 1000 g/mol Ausschlußvolumen) gegen destilliertes Wasser dialysiert. Dabei wird über eine Woche täglich das Wasser gewechselt. Mit wässriger BaCl₂ (Merck) wird das Dialysat auf eventuell noch vorhandenes Na₂SO₄ untersucht.

Es wurden folgende Polystyrolsulfonat-Polymakromonomere hergestellt:

<i>Ausgangspolymer</i>	<i>Molmasse des Ausgangspolymeres [g/mol]</i>	<i>Sulfonierungsgrad (Elementaranalyse) [%]</i>
PS-PS4000	2.27 · 10 ⁶ [LS]	105
PM-PS4000	3 · 10 ⁶ [GPC]	105

5.5.2 Sulfonierung mit H₂SO₄/Acetanhydrid

Zur Darstellung des Sulfonierungsreagenzes werden 0.016 mol Acetanhydrid (Merck) in 4 ml 1,2-Dichlorethan (FLUKA) vorgelegt und vorsichtig mit 0.01 mol H₂SO₄ (FLUKA) versetzt.

0.0096 mol Polystyrol werden bei 50 °C in 30 ml 1,2-Dichlorethan (FLUKA) gelöst. Vorsichtig wird das Sulfonierungsreagenz zugetropft. Nach ca. 1 Stunde fällt das teilsulfonierte Produkt aus der Reaktionslösung aus. Es wird separiert und mit 1,2-Dichlorethan (FLUKA) gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Produkt dreimal aus MeOH (Merck)/Diethylether (Merck) umgefällt und danach aus Wasser gefriergetrocknet.

Der Sulfonierungsgrad wird volumetrisch bestimmt. Dazu werden 300 mg der Polystyrolsulfonsäure in 50 ml MeOH gelöst und mit methanolischer KOH (0.05 N) bis zum Phenolphthalein-Umschlagspunkt titriert. Die methanolische KOH wird mit Benzoesäure kalibriert.

Es wurden folgende Polystyrol-Polymermakromomere teilsulfoniert:

<i>Ausgangspolymer</i>	<i>Molmasse des Ausgangspolymer [g/mol]</i>	<i>Sulfonierungsgrad [%]</i>
PM-PS4000	3·10 ⁶ [GPC]	62.4
PS-PS4000	2.27·10 ⁶ [LS]	63.8
S4S3-PS-PS4300	1.22·10 ⁶ [LS]	61.6
S8-PS-PS4300	2.60·10 ⁶ [LS]	57.7
8GB2-PS-PS4300	5.37·10 ⁶ [LS]	66.4

5.6 Konzentrationsbestimmung der Lichtstreuungen

Sowohl die Lichtstreuungen der Poly-2-vinylpyridin-Polymermakromomere als auch die der Polystyrol-Polymermakromomere zeigten keine Filterverluste, wie ein Vergleich UV-Absorptionen der filtrierten mit der unfiltrierten Lösung ergab. Da jedoch beim Poly-2-vinylpyridin-Polymermakromomer eine Lichtstreuung im Dialysegleichgewicht durchgeführt wurde, musste die Konzentration der dialysierten Lösung durch eine UV-Eichung bestimmt werden.

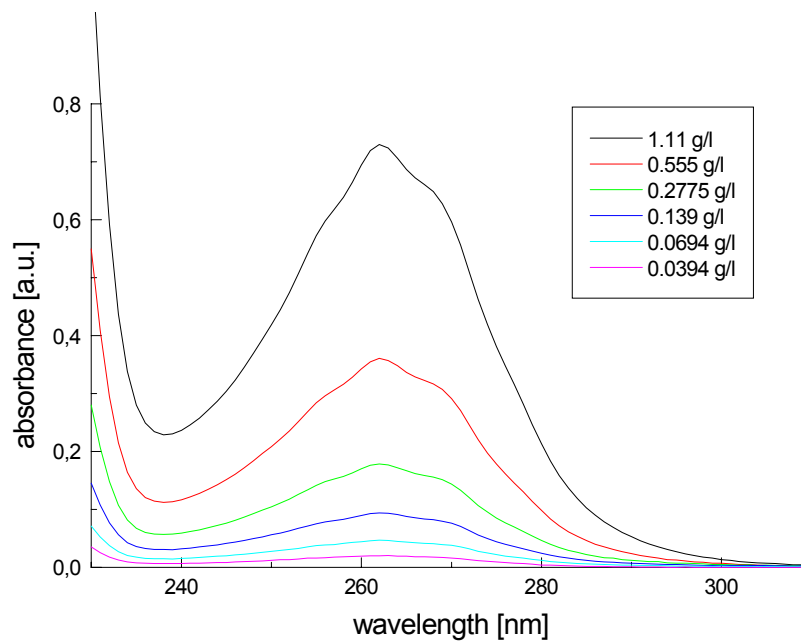


Abb. 5.1: UV/Vis-Spektren verschieden konzentrierter PM-PVP5100-Me(Tos)-Lösungen

Damit ergibt sich die folgende Eichgerade:

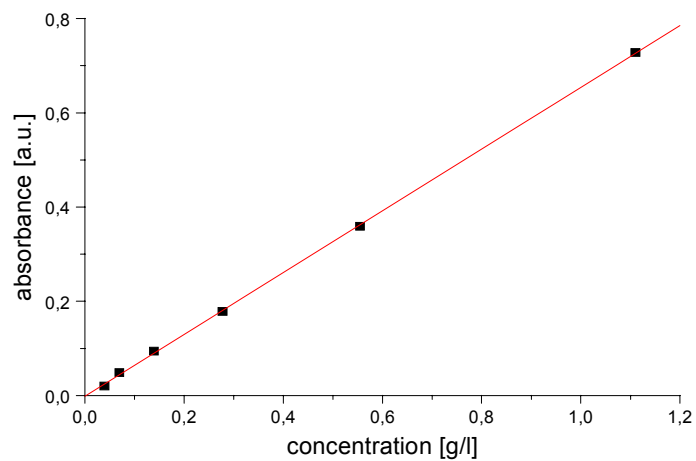


Abb. 5.2: Eichgerade zur Konzentrationsbestimmung wässriger PM-PVP5100-Me(Tos) Lösungen. $\text{Konzentration}[\text{g/l}] = \text{Extinktion} / 0,65557$.

Damit ergibt sich folgende Eichbeziehung: $\text{Konzentration}[\text{g/l}] = \text{Extinktion} / 0,65557$.

5.7 Bestimmung des Brechungsindexinkrementes der Lichtstreu- lösungen

Zur exakten Molmassenbestimmung ist eine Kenntnis des Brechungsindexinkrementes unerlässlich, daher wurde das dn/dc sowohl für die Poly-2-vinylpyridin-Polymakromonomere als auch für die Polystyrol-Polymakromonomere bestimmt:

<i>Polymer</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>dn/dc [ml/g]</i>
PM-PVP5100	DMF + 1 g/l LiBr	0.1579
PM-PVP5100-Me(Tos)	10^{-2} NaCl	0.2021
PM-PVP5100-Me(Tos)	10^{-2} NaCl	0.2062
PM-PVP5100-Me(Tos)	10^{-2} NaCl	0.2066
PS-PS4300	Toluol ⁶⁰	0.1058
PS-PS4300-SO ₃ H	H ₂ O	0.2105

5.8 Methoden und Geräte

Die **Lichtstremessungen** erfolgten an verschiedenen Apparaturen bestehend aus einem Stabilite™ 2060-KR-R Kryptonionenlaser ($\lambda = 647.1$ nm) von Spectra-Physics, einem Goniometer SP-86 von ALV und einem ALV-3000 Digital-Korrelator/Strukturator bzw. einem Stabilite™ 2060-4S Argonionenlaser von Spectra-Physics ($\lambda = 514$ nm) mit einem Goniometer SP-125 von ALV und einem ALV-5000 Multiple-Tau-Digitalkorrelator. Weiterhin wurden statische Lichtstremessungen auch an einer Vielwinkel-Lichtstreuapparatur durchgeführt, die aus einem Vielwinkel-Lichtstreuphotometer ALV-1800, einem Stabilite™ 2017 Argonionenlaser ($\lambda = 514$ nm) von Spectra-Physics und einer Remote Control 2670 von Spectra-Physics besteht. Der als Index-Matching-Bad verwendete Aluminiumtopf enthält zwanzig 0.2 bis 0.3 mm breite und 40 mm lange Schlitze, von denen jeder einen Streuwinkel definiert. Am Ende der Schlitze sind Glasfaserfenster in den Topf eingelassen, die das Streulicht an Photodioden in der Auswerteelektronik weiterleiten.

Die **Brechungsindexinkremente** wurden mit einem Scanning Michelson Interferometer⁶⁹ bestimmt.

Probenvorbereitung: Die wäßrigen Proben wurden vor der Messung dreimal mit zwei Millex-GS-Filtern (Porengröße: 0.22 µm) von Millipore in einer staubfreien Flow-Box filtriert. Die in organischen Lösungsmitteln gemessenen Proben wurden ebenfalls dreimal mit einem Millex-FGS-Filter (Porengröße: 0.2 µm) von Millipore von Staub befreit.

Messung: Die Meßtemperatur bei allen Lichtstremessungen betrug 20 °C. Die DLS wurde winkelabhängig von 30° bis 130° in 5°- oder 20°-Schritten gemessen. Der Winkelbereich bei der SLS lag bei 5°-Schritten zwischen 30° und 140°, der der Vielwinkel-Lichtstreuung zwischen 25.84° und 154.16°.

Die **Auswertung** der DLS erfolgte gemäß der folgenden Gleichung. An die Korrelationsfunktion $g_1(t)$ wird basierend auf einem Simplex-Algorithmus eine biexponentielle Funktion angefitet:

$$f(t) = a + b \cdot \exp\left[-\frac{t}{c}\right] + d \cdot \exp\left(-\frac{t}{e}\right)$$

Aus den Funktionsparametern ergibt sich $D_{app}(q)$ als gewichtetes arithmetisches Mittel entsprechend der folgenden Gleichung:

$$D_{app} = \frac{\frac{b}{cq^2} + \frac{d}{eq^2}}{b + d}$$

Der extrapolierte Wert für $D_{q=0}$ ergibt den hydrodynamischen Radius nach Gleichung (2.22).

Die **Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)** wurde von M. Bach, MPI-P, Mainz, mit einer Kratky-Kompakt-Kamera (A. Paar KG) durchgeführt, welche über einen eindimensionalen positionselektiven Detektor (M. Braun) verfügt. Die Ni-gefilterte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm) wurde von einem bei 35 kV und 30 mA betriebenen Siemens-Generator (Kristalloflex 710H) erzeugt.

Die **SANS**-Messungen wurden von Herrn Dipl. Phys. M. Wolkenauer bei der GKSS in Geesthacht unternommen. Die Neutronen, welche in einem Forschungsreaktor erzeugt und in einer sog. kalten Neutronenquelle moderiert wurden, besaßen eine Wellenlänge von 0.45 nm⁻¹. Zur Abdeckung eines möglichst großen q-Bereichs konnte ein als Detektor fungierender ortsauflösender Flächenzähler vom

Streuzentrum an unterschiedlich weit entfernte Positionen (0 m, 2 m, 7 m, 20 m) gefahren werden. Die Lösungen wurden in 1 cm dicken Quarzglas-Küvetten gemessen. Als Untergrund wurden die mit dem Lösungsmittel gefüllten Küvetten gemessen. Die Kalibrierung erfolgte mit dem Standardstreuer Vanadium.

Die **Rasterkraftmikroskopie** wurde mit einem Nanoscope III (Digital Instruments, St. Barbara) bei Raumtemperatur im tapping-mode™ mit Si-Spitzen durchgeführt, deren Federkonstante ca. 50 N/m betrug (Resonanzfrequenz > 270 kHz). Die Konzentrationen der Lösungen betragen ca. 0.1 g/l und wurden auf frisch gespaltenen Glimmer bzw Graphit bei ca. 2000 Umdrehungen pro Minute schleuderbeschichtet.

Die **¹H-NMR-Spektren** in der vorliegenden Arbeit wurden an folgenden Geräten gemessen:

Varian Gemini 200, Bruker AC 300 und Bruker AMX 500.

Als interner Standard dienten dabei die Lösungsmittelsignale.

Elementaranalysen wurden im Analyselabor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt.

UV/Vis-Spektren wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 0.1 cm mit einem Perkin Elmer Lambda 17 gegen Luft gemessen. Anschließend wurde das Spektrum des reinen Lösungsmittels abgezogen.

FT-IR-Spektren wurden an einem Fourier Transform Infrared Spectrometer 60 SX der Firma Nicolet aufgenommen. Feststoffe wurden als Gießfilme auf NaCl-Platten gemessen.

Der **Wassergehalt** der Polyelektrolyte wurde mit Hilfe des Karl-Fischer-Fertigttests von Merck bestimmt.

Für die analytische **Gelpermeationschromatographie (GPC)** standen zwei Anlagen zur Verfügung:

GPC in DMF bestehend aus: Gastorr 102 Degasser; Waters 510 Pumpe; Shodex Damper DP-I Pulsationsdämpfer; ERC-125 Säulenofen mit PSS SDV-Säulen, 5 μ , 30 cm (10^3 Å, 10^4 Å und 10^6 Å Porendurchmesser); Waters 486 UV-Detektor; ERC 7512 RI-Detektor; Flußrate: 1 ml/min bei 60 °C

Säulentemperatur

GPC in Wasser bestehend aus: ERC-3000 Degasser; Rheos 4000 Pumpe; TOSO Haas TSKgel Säulen 60 cm: G 3000 PW, G 5000 PW, G 6000 PW; Waters 481 UV-Detektor: Flußrate: 0.5 ml/min bei Raumtemperatur

Zur Eichung wurden engverteilte Poly-2-vinylpyridin- und Polystyrolsulfonatstandards der Firma PSS, Mainz, verwendet.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S. Förster; Diplomarbeit; Universität Mainz; 1989
- [2] S. Förster; Dissertation; MPI-P; Mainz; 1991
- [3] P. Kratochvil; Classical Light Scattering from Polymer Solutions; Polymer Science Library 5; Elsevier; Amsterdam; 1987
- [4] M. Schmidt; Simultaneous static and dynamic light scattering: application to structure analysis; in: Dynamic Light scattering; Oxford; 1993
- [5] D. F. Evans; The Colloidal Domain; VCH; Weinheim; 1994
- [6] C. Tanford; Physical Chemistry of Macromolecules; Wiley; NY; 1961
- [7] A. Vrij, J. Th. Overbeek; J. Colloid Science; **17**; (1962)570
- [8] G. S. Manning; Ann. Rev. Phys. Chem.; **56**; (1967)1
- [9] O. Kratky, G. Porod; Rec. Trav. Chem.; **68**; (1949)1106
- [10] H. Benoit, P. M. Doty; J. Phys. Chem.; **57**; (1953)958
- [11] R. C. Oberthür; Makromol. Chemie; **178**; (1978)2693
- [12] U. P. Strauss, E. G. Jackson; J. Pol. Sci; **6**; (1951)649
- [13] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, E. G. Crook; J. Phys. Chem.; **60**; (1956)577
- [14] U. P. Strauss, P. Dubin; J. Phys. Chem.; **71**; (1967)2757
- [15] U. P. Strauss, P. J. Martin, L. R. Morss; J. Phys. Chem.; **84**; (1980)577
- [16] U. P. Strauss, E. G. Jackson; J. Pol. Sci; **7**; (1951)473
- [17] U. P. Strauss, V. S. Zdanowicz, Y. Zong; in: „Macro-ion Characterization“; ACS Symp. Ser. 1994; **548**; 154
- [18] K. Kajiwara, K. Fischer, M. Beer, M. Schmidt; Universität Mainz; unveröffentlichte Ergebnisse
- [19] M. Beer, Dissertation, Bayreuth, 1995
- [20] R. Zana, Y. Talmon, D. Cochon, F. Candau; Macromolecules; **25**; (1992)4220
- [21] G. Nelles, H. J. Butt, M. Schmidt, Universität Mainz; unveröffentlichte Ergebnisse
- [22] T. Nakagawa, H. Inoue; Koll.-Zeitschr., Z. f. Polymere; **195**; (1964)93
- [23] O. V. Borisov, A. Halperin; Langmuir; **11**; (1995)2911
- [24] J. N. Israelachvili; Intramolecular and Surface Forces; 2. Ed.; Academic Press; London; 1991
- [25] A. V. Dobrynin, S. P. Obukhov, M. Rubinstein; Macromolecules; **29**; (1996)2974
- [26] A. R. Khokhlov; J. Phys. A; **13**; (1980)979
- [27] Y. Kantor, M. Kadar; Europhys. Lett.; **27**; (1994)643

- [28] W. K. Fife, P. Ranganathan, M. Zeldin; *J. Org. Chem.*; **55**; (1990)5610
- [29] C. Chovino, P. Gramain; *Macromolecules*; **31**; (1998)7111
- [30] U. P. Strauss; *Interact. Surf. Polym. Proteins*; CRC; (1993)277
- [31] R. Milkovich, M. T. Chiang; US Pat 3 786 116 (1974)
- [32] P. Chaumont, J. Herz, P. Rempp; *Eur. Polym. J.*; **15**; (1979)459
- [33] Y. Yamashita; *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*; **36**; (1981)193
- [34] Y. Tsukuhara, K. Mzuo, A. Segawa, Y. Yamashita; *Macromolecules*; **22**; (1989)1546
- [35] Y. Tsukuhara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimadu; *Macromolecules*; **23**; (1990)5201
- [36] Y. Tsukuhara, K. Tsutsumi, Y. Ukamoto; *Macromol. Chem. Rapid Commun.*; **13**; (1992)409
- [37] M. Wintermantel, Dissertation; Uni Bayreuth; 1994
- [38] M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urukawa, K. Kajiwara; *Macromolecules*; **29**; (1996)978
- [39] M. Wintermantel, K. Fischer, M. Gerle, R. Ries, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urukawa, K. Kajiwara; *Angew. Chem.*; **107**; (1995)1606
- [40] S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller; *Langmuir*; **13**; (1997)5368
- [41] M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller; *Macromolecules*; **32**; (1999)2629
- [42] P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller; *Angew. Chem.*; **109**; (1997)2894
- [43] M. Gerle; Dissertation; Mainz; 1998
- [44] R. Djalali, N. Hugenberg, K. Fischer, M. Schmidt; *Macromol. Chem. Rapid Commun.*; **13**; (1999)444
- [45] T. Stephan; Diplomarbeit; Mainz; 1998
- [46] P. Dziezok; Dissertation; Mainz; 1999
- [47] M. Drifford, J. P. Dalbiez; *J. Phys. Chem.*; **88**; (1984)5368
- [48] R. Krause, E. E. Maier, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber; *Physica A*; **160**; (1989)135
- [49] R. Krause, G. Nägele, D. Karrer, J. Schneider, R. Klein, R. Weber; *Physica A*; **153**; (1988)400
- [50] W. Burchard, *Polymer*; **10**; (1969)29
- [51] H. Utiyama, T. Takenaka, M. Mizumori, M. Fukuda; *Macromolecules*; **7**; (1974)78+515
- [52] G. R. Seely; *J. Phys. Chem.*; **71**; (1967)2091
- [53] J. Prud'homme, S. Bywater; *Macromolecules*; **5**; (1971)543
- [54] C. Schnee; Dissertation; Bayreuth; 1994
- [55] M. Mirke; Dissertation; Bayreuth; 1995
- [56] S. Förster, M. Schmidt; *Adv. Pol. Sci.*; **120**; (1995)51

- [57] M. Drifford, J. P. Dalbiez; *J. Colloid Interface Sci.*; **105**;(1985)587
- [58] P. G. de Gennes; „Scaling Concepts in Polymer Physics“; Cornell University Press; London;1979
- [59] S. N. Timasheff; H. M. Dintzis; J. G. Kirkwood, B. D. Coleman; *Proc. Natl. Acad. Sci. US*; **41**; (1956)710
- [60] J. G. Kirkwood, J. B. Shumaker; *Proc. Natl. Acad. Sci. US*; **38**; (1952)863
- [61] M. Mandel; „Polyelectrolytes“ in „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“; 2. nd Ed.; Wiley; N. Y.; 1988
- [62] A. Strack; Dissertation; Mainz; in Vorbereitung
- [63] J. S. Higgins, H. C. Benoit; *Polymers and Neutron Scattering*; Clarendon Press; Oxford; 1994
- [64] M. Saariaho, O. Ikkala, I. Szleifer, I. Erukhimovich, G. tenBrinke; *J. Chem. Phys.*; **107**; (1997)3267
- [65] M. Rawiso, J. P. Aime, J. L. Fave, M. Schott, M. A. Müller, M. Schmidt, H. Baumgartl, G. Wegner; *J. Phys. France*; **49**; (1988)861
- [66] R. Kirste in O. Glatter, O. Kratky(Ed.); *Small Angle X-Ray Scattering*; Academic Press; N.Y.; 1982
- [67] A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge; *Adv. Polym. Sci.*; **100**; (1992)31
- [68] K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka, G. Imai, S. Kawaguchi, S. Itsuno; *Macromolecules*, **24**; (1991)2348

LEBENS LAUF

Angaben zur Person

Name: Norbert Hugenberg
Geburtstag: 7. Januar 1972
Geburtsort: Nettetal
Familienstand: ledig
Anschrift: Neutorstr. 16-18
55116 Mainz

Schulbildung/Studium

1978-1982 Katholische Grundschule, Nettetal
1982-1991 Werner-Jaeger-Gymnasium, Nettetal
1991-1997 Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz
Studiengang: Chemie, Abschluß: Diplom-Chemiker

Thema der Diplomarbeit: Mono- und Multischichten aus zylindrischen
und kugelförmigen Polymeren

Poster: APS March Meeting 1998; Los Angeles (USA)

Publikation: Phys. Rev. E; **60**(4); (1999)4360

Ab 01.09.97 Promotionsstudium im Inst. für Physikal. Chemie, Uni-Mainz

Thema der Dissertation: Synthese und Charakterisierung zylindrischer
und perlenkettenartiger Polyelektrolyte

Poster: Gordon Research Conference, Polymers (East),
Oxford (UK), 1999

Publikationen: Macromol. Rapid Commun.; **20**; (1999)444

Adv. Mater.; **11**(15); (1999)1299

Langmuir; **15**(19); (1999)6170

Proc. ACS Div. Pol. Mat.: Sci. Eng.; **80**; (1999)141

Macromolecules, eingereicht

Adv. Mater.; eingereicht