

Sphärische Bürsten
in polymeren Schmelzen
Synthetische Entwicklung,
Struktur und Dynamik

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

am

Fachbereich Chemie und Pharmazie

der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Gudrun Ines Lindenblatt

Mainz 2000

© 2000 by Gudrun Ines Lindenblatt
All rights reserved.

Die Wahrheit liegt innerhalb eines kleinen,
bestimmten Umkreises, doch der Irrtum ist immens.

HENRY ST. JOHN, VISCOUNT BOLINGBROKE

Meiner Familie

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Kolloidale Dispersionen	5
2.1.1	Wechselwirkung der Kolloide mit dem Dispersionsmittel	6
2.1.2	Phasenübergangsverhalten von Kolloiden	6
2.2	Kolloid-Polymer-Mischungen	9
2.2.1	Depletion-Kräfte	10
2.3	Haarige Kugeln	12
2.4	Mechanisches Verhalten von Polymeren	16
2.4.1	Hookscher Körper und Newtonsche Flüssigkeit	16
2.4.2	Mechanische Modelle und Spektren	18
2.5	Theorien zur Diffusion	20
2.5.1	Diffusion von Kolloiden	20
2.5.2	Diffusion von Polymeren	22
2.5.3	Diffusion von Sternmolekülen	25
3	Polyorganosiloxanmikrogele	27
3.1	Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilane	27
3.2	Polykondensation in Mikroemulsion	30
3.3	Redispergierbare Polyorganosiloxanmikrogele	32
3.4	Synthese funktionalisierter Polyorganosiloxanmikrogele	33
4	Methoden zur Charakterisierung	37
4.1	Charakterisierung der Einzelkomponenten	37

4.1.1	Gelpermeationschromatographie	37
4.1.2	Asymmetrische Feld-Fluß-Fraktionierung	38
4.1.3	MALDI-TOF-Massenspektrometrie	40
4.1.4	Lichtstreuung	43
4.1.5	Messung des Brechungsindexinkrements	48
4.1.6	UV/VIS-Spektroskopie	50
4.1.7	Thermoanalyse	51
4.1.8	Rasterkraftmikroskopie	51
4.1.9	Transmissionselektronenmikroskopie	54
4.2	Strukturaufklärung zur Kompatibilität der Filme	54
4.2.1	Röntgenkleinwinkelstreuung	55
4.3	Methoden zur Untersuchung der Dynamik	57
4.3.1	Dynamisch-mechanische Analyse	57
4.3.2	Forcierte Rayleighstreuung	60
5	Sphärische Bürsten	65
5.1	Synthese und Charakterisierung der Makromonomere	66
5.1.1	Synthese der Haare	66
5.1.2	Charakterisierung der Polystyrolmakromonomeren	69
5.2	Hydridofunktionalisierte Kugelkerne	76
5.2.1	Synthese hydridofunktionalisierter Mikrogele	76
5.2.2	Charakterisierung der hydridofunktionalisierten Mikrogele	80
5.3	Synthese und Charakterisierung der haarigen Kugeln	87
5.3.1	Synthese der haarigen Kugeln	87
5.3.2	Kinetik der „grafting onto“-Reaktion	91
5.3.3	Charakterisierung der haarigen Kugeln	94

6	Haarige, farbige Tracer	102
6.1	Tracerfarbstoff	102
6.1.1	Forderungen an den photoreaktiven Farbstoff	102
6.1.2	Photoreaktiver Farbstoff Ortho-Nitrostilben	103
6.2	Kugelkerne der haarigen und farbigen Tracer	104
6.2.1	Synthese des chlorbenzylfunktionalisierten Kugelkerns	107
6.2.2	Charakterisierung der wäßrigen Dispersionen chlorbenzylfunktionalisierter Mikrogelpartikel	111
6.2.3	Charakterisierung der redispergierten Kugeln	114
6.3	Synthese und Charakterisierung der farbigen, haarigen Tracer	120
6.3.1	Synthese der Tracer	120
6.3.2	Charakterisierung der haarigen, noch ungefärbten Tracer	122
6.3.3	Charakterisierung der haarigen und farbigen Tracer	131
7	Haarige, Goldkolloid-beladene Tracer	136
7.1	Synthese goldbeladender, haariger Polyorganosiloxankugeln	137
7.2	Charakterisierung goldbeladender, haariger Polyorganosiloxankugeln	139
8	Untersuchungen zur Struktur und Kompatibilität der Filme ...	142
8.1	Synthese und Charakterisierung der Polystyrolmatrices	142
8.2	Herstellung der Polymer-Kolloid-Blends	143
8.3	Qualitative Untersuchungen zur Struktur der Filme	144
8.3.1	Mischungen aus haarlosen, glatten Mikrogelen und den Polystyrolmatrices	145
8.3.2	Filme aus haarigen Kugeln in der Polymermatrix	148
8.4	Quantitative Strukturuntersuchungen mittels SAXS	155
8.5	Strukturuntersuchungen ternärer Mischungen	174
8.5.1	Mischungen mit haarigen Kugeln und kurzen Zylindern	174

8.5.2	Polymerfilme mit haarigen Kugeln und langen Zylindern	176
9	Untersuchungen zur Dynamik der kompatiblen Mischungen ..	179
9.1	Rheologische Untersuchungen	179
9.1.1	Rheologisches Verhalten der reinen Matrix	180
9.1.2	Relaxationsverhalten von „sphärische Bürsten“-Polymer- Mischungen	183
9.2	FRS zur Diffusion haariger Kugeln in polymerer Schmelze	196
10	Zusammenfassung	203
Literatur	206
A	Chemikalien und Lösungsmittel	212
B	Synthesevorschriften	213
B.1	Darstellung der Polystyrol-Makromonomere	213
B.1.1	Reinigung der Lösungsmittel	213
B.1.2	Herstellung von p-Vinylbenzylbromid	213
B.1.3	Aufbereitung des Abbruchreagenzes p-Vinylbenzylbromid	214
B.1.4	Reinigung des Monomeren Styrol	214
B.1.5	Synthese der Polystyrol-Makromonomere	214
B.2	Synthese der Polystyrol-Matrix	215
B.3	Synthese der hydridofunktionalisierten Kugelkerne	216
B.3.1	Synthese in saurer Basisdispersion	216
B.3.2	Synthese der redispergierbaren, hydridofunktionalisierten Polyorganosiloxanmikrogele	216
B.3.3	Synthese in wässrigen basischer Dispersionen	217
B.3.4	Hydrophobisierung der in basischer Dispersion synthetisierten, hydridofunktionalisierten Mikrogele	217

B.4	Synthese der haarigen Kugeln	217
B.5	Proben für die Rheologie	218
B.6	Synthese des Farbstofflabels ONS-Cs	218
B.7	Synthese der farbigen Tracer	220
B.7.1	Synthese der chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogele	220
B.7.2	Hydridofunktionalisierung durch „Endstoppern“ der chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogele	220
B.7.3	Vernichtung der überschüssigen Hydridofunktionalitäten	221
B.7.4	Färbereaktion zur Darstellung haariger, farbiger Tracer	221
B.8	Proben für die FRS	222
B.9	Synthese der amphiphilen, goldbeladenen Mikrogele	222
B.9.1	Synthese der wässrigen Dispersionen	222
B.9.2	Umsetzung mit wässriger Tetrachlorogold(III)säure	223
B.9.3	Hydridofunktionalisierung der Goldkolloid-beladenen Mikrogele ..	223
B.9.4	Synthese der goldbeladenen Tracer	223
C	Verwendete Geräte und Meßapparaturen	225
C.1	Verwendete Geräte zur Analyse der Einzelkomponenten	225
C.1.1	Gelpermeationschromatographie	225
C.1.2	Asymmetrische Feld-Fluß-Fraktionierung (AF-FFF)	225
C.1.3	Ultrafiltration	226
C.1.4	Differentialkalorimetrie (DSC)	226
C.1.5	Transmissionselektronenmikroskopie	226
C.1.6	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	226
C.1.7	NMR-Spektroskopie	227
C.1.8	FT-IR-Spektroskopie	227
C.1.9	UV/ VIS-Spektroskopie	227

C.2	Verwendete Geräte für die Analyse mittels Lichtstreuung	227
C.2.1	Lichtstreuung	228
C.2.2	Brechungsindexinkrement-Messungen	228
C.3	Verwendete Geräte zur Analyse der Mischungen	228
C.3.1	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	229
C.3.2	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	229
C.3.3	Forcierte Rayleighstreuung	229
D	Weitere MALDI-TOF-Spektren	232

1

Einleitung

Frühere Forschungsbemühungen zielten auf die Entwicklung innovativer polymerer Werkstoffe mit veränderten, neuen Eigenschaften mittels der Synthese und Polymerisation neuer Monomere. Erst seit wenigen Jahren bemüht man sich nun, durch die Verwendung sogenannter Effektstoffe neue Materialien zu entwickeln oder bestehende durch gezielte Modifikationen zu verbessern. Die Effektstoffe sind dabei primär nicht aufgrund ihrer chemischen Struktur von Interesse, sondern aufgrund ihrer Wirkung — oft bereits in geringen Mengen — auf die physikalischen Eigenschaften eines Werkstoffs. Wichtige physikalische Eigenschaften, die durch Effektstoffe beeinflusst werden, sind beispielsweise:

- Materialeigenschaften, wie etwa die mechanische Stabilität von Kunststoffen oder
- die Farbe, die durch Farbstoffe und Pigmente verändert wird.

In diesem Zusammenhang ist die Erforschung von Kompositmaterialien, die sich aus der Kombination bekannter Materialien ergeben, zu sehen. Denn die resultierenden Komposite vereinigen in sich nicht nur die Charakteristika der Einzelkomponenten, sondern zeigen oft völlig neue Eigenschaften aufgrund synergetischer Effekte.

Bei der Weiterentwicklung neuer polymerer Werkstoffe spielen kolloidale Partikel als Effektstoffe eine zunehmend wichtigere Rolle. Typische Beispiele sind der Einsatz von Fasern zur molekularen Verstärkung von Polymeren oder Ruß zur Erhöhung der Zähigkeit in Autoreifen. Eine Hauptschwierigkeit bei der Modellierung solcher Kompositmaterialien ist die Entwicklung kolloidaler Partikel, die sich als Polymeradditive eignen und mit der polymeren Matrix kompatibel sind. Es ist sehr schwierig, Nanopartikel in polymeren Schmelzen auf molekularer Ebene zu dispergieren. Gewöhnlich führen *Depletion*-Wechselwirkungen zur Entmischung von kolloidalen Partikeln und Polymerknäueln in hochkonzentrierten Lösungen und Schmelzen. Eine Strategie, um eventuell hochkonzentrierte Komposite aus Nanopartikeln und flexiblen Polymerknäueln zu erhalten, kann von den Blockcopolymermizellen abgeleitet werden. Blockcop-

olymermizellen geben mit Homopolymerketten bis zu einem Gewichtsanteil von 50% homogene Mischungen [LD95]. Diese Mischbarkeit wird verursacht durch die mizellare Corona, die sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch in der Struktur mit den Polymerketten der Matrix identisch ist. Daher wird erwartet, daß Partikel mit einer Bürstenoberfläche kompatibel mit Polymerknäueln sind.

Das materialwissenschaftliche und technische Interesse an den Eigenschaften von Gemischen und Entmischungsprozessen ist groß, denn durch geeignete Materialkombinationen sowie durch eine Kontrolle des Entmischungsvorgangs können Stoffe hergestellt werden, die sich vorteilhaft in ihren Materialeigenschaften von den reinen Stoffen unterscheiden. Ein wichtiger Aspekt bei dieser Forschung ist die Verarbeitbarkeit der neuentwickelten Stoffe.

Die Aufgabe der mechanischen Meßmethoden besteht deshalb darin, die Auswirkung der Struktur auf die Relaxationsprozesse und damit auf die makroskopischen Eigenschaften zu untersuchen. Zahlreiche rheologische Studien wurden in jüngerer Zeit sowohl numerisch als auch experimentell an einfachen kolloidalen Systemen durchgeführt [RSS91], [LBS91], [FSM90]. Auch hochkonzentrierte Dispersionen harter Kugeln im Glasübergangsbereich wurden bereits untersucht [APB95]. Aber zum rheologischen Verhalten von Nanopartikeln mit komplexerer Topologie finden sich kaum Untersuchungen.

Neben strukturellen und mechanischen Untersuchungen wurden in der Vergangenheit optische Methoden genutzt, um die Dynamik kolloidaler Partikel näher zu analysieren. Wichtige Methoden, die auch zur Charakterisierung des kolloidalen Glasübergangs häufig eingesetzt wurden, sind Tracer-Diffusionsmessungen wie z.B. die Forcierte Rayleighstreuung. Optische Tracermethoden werden meist genutzt, um die Diffusion einzelner Teilchen in konzentrierten Lösungen und Schmelzen zu untersuchen. Die für solche Experimente eingesetzten kolloidalen Partikel müssen entsprechend der verwendeten Technik mit Labeln markiert werden.

So untersuchten van Blaaderen et al. [BPMD92], [BV93] farbstoffmarkierte Silicapartikel mit der FRAP-Methode. Diese Partikel wurden aus Tetraethoxysilan nach der Methode von Stöber [SFB68] hergestellt. Sie besitzen im Gegensatz zu den in dieser Arbeit synthetisierten Polyorganosiloxanmikrogelen eine sehr hohe Dichte ($\approx 2 \text{ g/cm}^3$). Ein Vorzug des in dieser Arbeit untersuchten Systems — verglichen

mit den Silicapartikeln von van Blaaderen — ist (u.a.) der geringe Unterschied zwischen der Teilchendichte und der Dichte der umgebenden Matrix.

In dieser Arbeit soll eine neue Spezies von kolloidalen Partikeln mit Bürstenoberfläche ähnlich der Corona von Blockcopolymermizellen synthetisiert werden, von denen erwartet wird, daß sie eine erhöhte Mischbarkeit mit flexiblen Polymeren zeigen: sphärische Bürsten können durch Pfropfung von Polystyrol-Makromonomeren auf die Oberfläche von Polyorganosiloxanmikrogelen synthetisiert werden. Grafting-Reaktionen von Polymerketten auf multifunktionelle Kerne wie Dendrimere und Silica-Partikel, um Sternmoleküle als Modellpartikel herzustellen oder die Löslichkeit von Kolloiden zu verbessern, sind bereits beschrieben worden [AAL91], [RZT 93]. Jedoch finden sich in der Literatur bisher noch keine systematischen Untersuchungen zur Einbindung kolloidaler Partikel in polymere Matrices sowie zur resultierenden Struktur und Dynamik.

Ein Vorteil der in dieser Arbeit verwendeten Polyorganosiloxanmikrogele gegenüber anderen multifunktionellen Kernen ist die einfache, unkomplizierte Herstellung der Partikel durch Polykondensation in Mikroemulsion [BSD 94]. Zudem bieten die Mikrogele den Vorteil, daß sie sich relativ einfach chemisch modifizieren lassen [BDG 97b] und somit ihre Eigenschaften der jeweiligen Anwendung entsprechend angepaßt und variiert werden können. Die Vernetzungsdichte kann durch Cokondensation mit Dialkoxysilanen eingestellt werden [BDG 97a], [GDW94]. Es sind relativ einfach Kern-Schale-Topologien synthetisierbar [Emm99]. Ebenso leicht kann die Oberfläche modifiziert werden, indem funktionelle Monomere als Terminierungsreagenzien eingesetzt werden [Bau95]. Unter Verwendung kommerziell erhältlicher Trimethoxysilane lassen sich verschiedene funktionelle Gruppen (Si – X) in die Mikrogele einführen. Diese funktionellen Gruppen ermöglichen dann den Einbau von Farbstoffmolekülen oder Edelmetallkolloiden als Label für Diffusionsmessungen [SRGS99].

Das Mischungsverhalten der hergestellten Kugelbürsten in polymerer Matrix soll zunächst mittels der in Kapitel 4 vorgestellten mikroskopischen Techniken wie Kraftmikroskopie (AFM, Abschnitt 4.1.8), Elektronenmikroskopie (TEM, Abschnitt 4.1.9) und mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS, Abschnitt 4.2.1) eingehender untersucht werden, um homogene hochkonzentrierte Mischungen identifizieren zu können. Das dyna-

mische Verhalten dieser hinsichtlich ihrer Strukturen homogenen, hochkonzentrierten Schmelzen soll anschließend mittels dynamisch-mechanischer Messungen analysiert werden (Abschnitt 4.3). Schließlich wird durch den Einbau von dem photoreaktiven Farbstoff ONS — wie in Kapitel 6 beschrieben — die Einzelteilchenmobilität der haarigen Polyorganosiloxankugeln mit Hilfe der Forcierten Rayleighstreuung näher untersucht.

2

Theoretische Grundlagen

Kolloide als Füllpartikel in polymeren Matrices homogen zu dispergieren ist ein Hauptziel dieser Arbeit gewesen. Wie Kolloid-Polymer-Mischungen aufgrund der *Depletion*-Kräfte phasenseparieren, wird im folgenden u.a. vorgestellt. Es mußte ein Weg gefunden werden, diese entropische Entmischung von Polymerketten und Kolloiden zu unterdrücken. Polymerhaare wurden auf die Oberfläche von Kolloidpartikeln aufgefropft, um die Kompatibilität der Kolloide mit der polymeren Matrix zu erhöhen. Theoretische Grundlagen, die für das Verständnis des in dieser Arbeit vorgestellten Systems und der Ergebnisse wichtig sind, sollen daher in diesem Kapitel kurz erläutert werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten haarigen Kugeln sind unter anderem von großem Interesse, da sie für die Wissenschaft durch die bei diesem System problemlose Variation der Kettenlänge der aufgegrafteten Polymerhaare die Lücke zwischen harten Kugeln und Sternmolekülen „füllen“. Mit diesem Modellsystem ist also eine genauere Untersuchung des Übergangs in der Struktur und in der Dynamik von Harte-Kugel-Kolloiden zu Sternmolekülen möglich, wodurch man sich auch ein besseres Verständnis der Diffusion von Sternpolymeren erhofft. Bisher gibt es noch keinen gut verstandenen Mechanismus zur theoretischen Beschreibung der Diffusion von Sternmolekülen mit vielen Haaren.

2.1 Kolloidale Dispersionen

Unter Kolloiden versteht man mehrphasige Systeme, bei denen mindestens eine Phase in fein verteilter, dispergierter Form vorliegt. Das umgebende dispergierende Medium wird als strukturloses Kontinuum betrachtet, das heißt es wird nur durch seine makroskopischen Eigenschaften wie Viskosität, Temperatur und Dichte charakterisiert. Diese Betrachtungsweise bezeichnet man als „coarse graining“ [Pus90].

Ein wichtiger Parameter, der die Eigenschaften eines kolloidalen Systems bestimmt, ist die Partikeldimension. Typischerweise liegt der Radius eines Kolloidpar-

tikels im Bereich von wenigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. Es gibt eigentlich keine Mindestgröße der Partikel für kolloidales Verhalten, aber die Größe der umgebenden Lösungsmittelpartikel spielt eine wichtige Rolle. Die untere Grenze ist dadurch gegeben, daß Kolloide die mehrfache Größe der Moleküle des Dispersionsmediums haben müssen, damit das Medium als strukturlos angesehen werden kann und das „coarse graining“ zur Beschreibung der Eigenschaften des Systems zulässig ist [Pus90]. Bei Kolloiden, deren Größe im Mikrometerbereich liegt, treten Gravitationseffekte auf (abhängig vom Dichteunterschied zwischen Teilchen und Umgebung), so daß keine ungestörte Brownsche Molekularbewegung mehr stattfinden kann, da sie von Sedimentationseffekten überlagert wird; dadurch ist die Obergrenze des kolloidalen Bereichs gegeben.

2.1.1 Wechselwirkung der Kolloide mit dem Dispersionsmittel

Kolloide können grob nach ihren Wechselwirkungen mit dem Dispersionsmittel in lyophobe und lyophile Kolloide klassifiziert werden. Eine Einstellung der Interpartikelwechselwirkung ist über geeignete Struktur- und Oberflächenmodifikationen prinzipiell möglich [Ver95].

In lyophoben Systemen bestehen keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Teilchen und den Molekülen des Dispersionsmittels, deshalb kommt es nicht zu einer thermodynamisch stabilen Einlagerung der dispergierten Teilchen in die Phase des Dispersionsmittels. Lyophobe kolloidale Partikel bilden mit dem Medium ein Zwei-Phasen-System.

Lyophile Dispersionen sind echte Lösungen im thermodynamischen Sinne und sind als solche Ein-Phasen-Systeme. Die disperse und die kontinuierliche Phase können als gelöste Teilchen und Lösungsmittel betrachtet werden.

Einige kolloidale Systeme sind jedoch schwer zu klassifizieren. So kann man Mikroemulsionen nur schlecht einer dieser beiden Klassen zuordnen.

2.1.2 Phasenübergangsverhalten von Kolloiden

Die Wechselwirkungen dispergierter Kolloidteilchen untereinander werden durch ihr effektives Paar-Wechselwirkungspotential beschrieben. Typischerweise setzt sich das

Gesamtpotential stabiler Kolloidsuspensionen aus einem repulsiven, stabilisierenden Anteil und einem mehr oder weniger starken attraktiven Anteil zusammen. Ein solcher Potentialverlauf ist qualitativ dem von (nicht metallischen) atomaren Systemen (Lennard-Jones-Potential) ähnlich [Pus90]. Aufgrund der Ähnlichkeiten im Paarpotential zeigen kolloidale und atomare Systeme ein vergleichbares Phasenverhalten. Das effektive Paarpotential kolloidaler Systeme kann aber im Gegensatz zu atomaren Systemen mit der Temperatur, der Konzentration an Kolloidpartikeln und weiteren Parametern variieren. Für den Fall eines konstanten, vom Volumenbruch unabhängigen Paarpotentials kann ein Π - ϕ -Phasendiagramm (Π : osmotischer Druck, ϕ : Volumenbruch an dispergierten Teilchen) für Kolloide analog dem p - V -Diagramm (p : Druck, V : Volumen) für atomare Systeme erstellt werden. In der Abbildung 1 ist ein solches Phasendiagramm für Kolloiddispersionen gezeigt [Pus90].

Die meisten Untersuchungen zum Phasenverhalten von Kolloidsystemen wurden im überkritischen Bereich durchgeführt, wobei Harte-Kugel-Systeme als häufig studierte Modellsysteme nur überkritisches Verhalten zeigen. Das Phasenverhalten eines kolloidalen Harte-Kugel-Systems ist in Abbildung 2 zu sehen.

Bei Erhöhung des Volumenbruchs wird bei kolloidalen Dispersionen ein fluid-fester-Phasenübergang beobachtet, der dem bei der Kompression von überkritischen atomaren Fluiden auftretendem Phasenübergang gleicht. Die Mobilität im System friert ein und die Kolloide erstarren in einer glasartigen Phase. Eine Kristallisation der Kolloide ist aufgrund ihrer Polydispersität selten zu beobachten, meist erstarren kolloidale Systeme bei einer Erhöhung des Volumenbruchs direkt in der Glasphase. Nur sehr monodisperse Kolloide ($\Delta R/R \leq 6\%$) zeigen eine kristalline Phase.

Die durch die Nahordnung der einzelnen Kolloidpartikel in einer Dispersion bedingte Teilchenanordnung entspricht also als Konsequenz der beschriebenen Analogie von Kolloiden und Atomen der Struktur atomarer Flüssigkeiten, die durch den statischen Strukturfaktor beschrieben wird. Eine atomare Flüssigkeit zeigt denselben Strukturfaktor wie eine Kolloid-Dispersion mit demselben effektiven Paarpotential, wenn dieser gegen den auf den Radienunterschied reskalierten Streuvektor qR aufgetragen wird.

Aufgrund der Analogie zu atomaren Systemen kann die Gleichgewichtskonfiguration einer Dispersion kolloidaler Mikropartikel durch Theorien der statistischen Me-

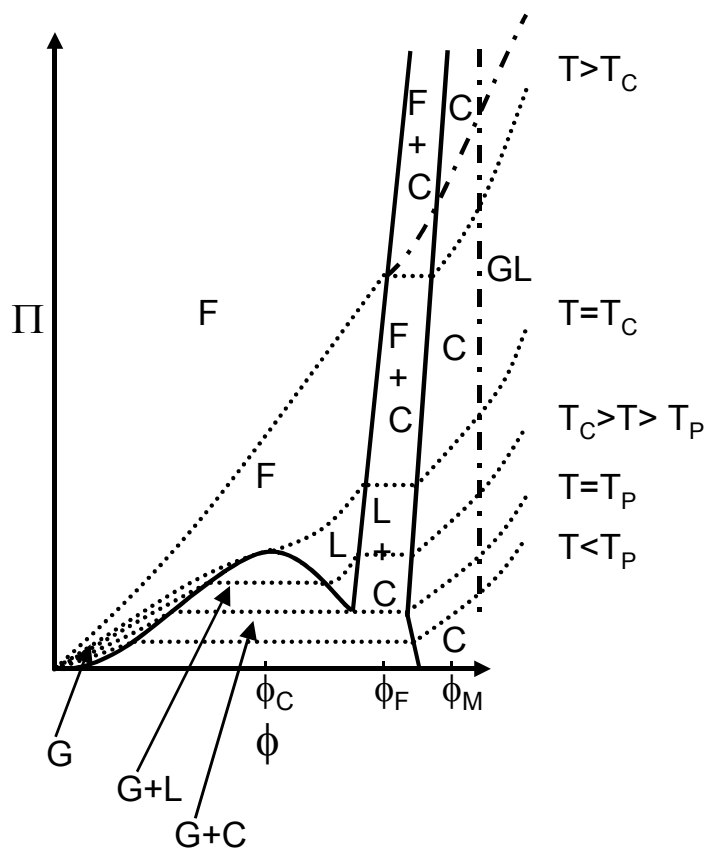


Abbildung 1: **Phasendiagramm für ein System sphärischer Kolloide** [Pus90]. Die Bezeichnungen der Phasen sind G (Gas), L (Flüssigkeit), F (Fluid, hyperkritisch), C (Kristall) und GL (Glas). Die durchgezogenen Linien geben Phasengrenzen wieder, gestrichelte Linien markieren Isothermen und die Strich-Punkt-Linie ist die Isotherme eines metastabilen Fluids. T_p bezeichnet die Temperatur am Tripelpunkt, T_c ist die kritische Temperatur. ϕ_c , ϕ_f und ϕ_m sind die Volumenbrüche am kritischen Punkt, beim Übergang vom fluid-kristallinen Koexistenzbereich zur rein fluiden Phase und am Schmelzpunkt.

chanik für Flüssigkeiten beschrieben werden und ist im wesentlichen durch die Paarwechselwirkung bestimmt. Ist das Paarwechselwirkungspotential für ein System bekannt, so lassen sich für die flüssige und feste Phase Vorhersagen machen zum Phasenverhalten oder zu den im festen Zustand gebildeten Strukturen des Systems.

Zur Beschreibung der Dynamik stellt die Situation sich anders dar. In ihrem dynamischen Verhalten unterscheiden sich Kolloide fundamental von atomaren Fluiden. Thermische Fluktuationen des umgebenden Mediums führen bei Kolloiden zur Brownschen Bewegung der Partikel. Oberhalb der Brownschen Relaxationszeit ist ihre Bewegung nicht mehr ballistisch, sondern diffusiv (vgl. Abschnitt 2.5.1 zur Diffusion von

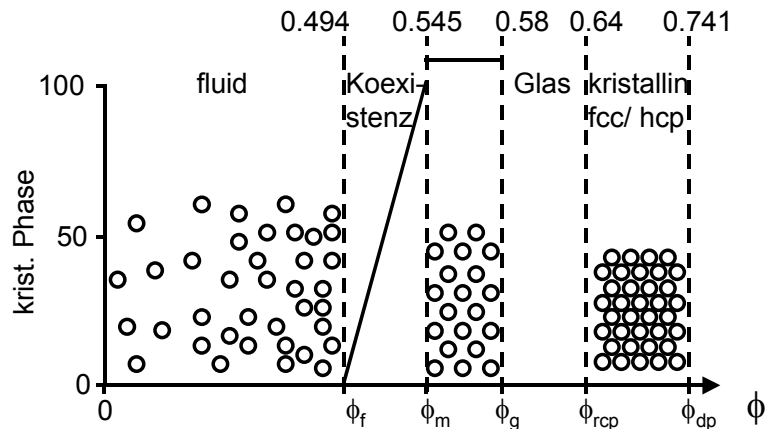


Abbildung 2: **Phasendiagramm für sterisch stabilisierte PMMA-Kolloide** [PM86b], [PM87]: Aufgetragen ist der Anteil an kristalliner Phase gegen den Volumenbruch ϕ für ein sterisch stabilisiertes Harte-Kugel-System. ϕ_f , ϕ_m , ϕ_{dp} und ϕ_{rcp} bezeichnen den Volumenbruch für den Gefrierpunkt, den Schmelzpunkt, den für eine dichteste Packung im Kristall und den für eine ungeordnete Dichtestpackung von Kugeln ("random close packing"). Die eingezeichnete Linie gibt den Anteil der kristallinen Phase am Gesamtvolumen an.

Kolloiden). Der Austausch von Impuls und Energie zwischen den Kolloidteilchen und den Teilchen des Mediums findet sehr schnell im Vergleich zur Bewegung der Kolloide selbst statt.

2.2 Kolloid-Polymer-Mischungen

In Kolloid-Polymer-Mischungen sind die Kolloidteilchen in einer ähnlichen Größenordnung wie die Teilchen des Dispersionsmediums. Das Medium kann deshalb nicht als strukturlos angesehen werden, so daß das „coarse graining“ zur Beschreibung der Eigenschaft des Systems nicht mehr zulässig ist. Der Zusatz von Polymeren zu Kolloiddispersionen kann außerdem unter bestimmten Bedingungen die Kolloidstabilität verbessern, aber auch verschlechtern. Wird die Teilchenaggregation durch die Polymermoleküle beschleunigt, so spricht man von Flockung. Diese kann sowohl durch im Dispersionsvolumen befindliche freie Polymermoleküle infolge von Destabilisierung durch entropisch bedingte Entmischung als auch durch an den Kolloidoberflächen chemisch oder physikalisch adsorbierte Polymermoleküle infolge von Teilchenverbrückung hervorgerufen werden. Eine Teilchenverbrückung ist jedoch nur bei ho-

hen Molekulargewichten der Polymerketten zu erwarten. Die entropisch bedingte Entmischung verursacht durch *Depletion*-Kräfte kann schon bei kurzkettigen Polymermolekülen auftreten.

2.2.1 Depletion-Kräfte

Die entropische Entmischung aufgrund von Depletion-Kräften ist nicht nur bei Kolloid-Polymer-Mischungen, sondern auch bei Harte-Kugel-Mischungen, die aus großen und kleinen Kugeln bestehen, zu beobachten. An diesem System ist die Wirkung von Depletion-Kräften besonders gut zu beobachten, da hier attraktive Wechselwirkungen bzw. Überbrückungseffekte ausgeschlossen werden können. Es zeigt sich, daß ein höherer Ordnungsgrad in einem System nicht automatisch mit einem Verlust an Entropie verbunden sein muß. Eine ungeordnete (homogene) Phase hat zwar stets eine höhere Konfigurationsentropie (Entropie, die sich allein auf die Mittelpunkte der Teilchen bezieht), diese muß aber ins Verhältnis gesetzt werden mit der „Entropie des freien Volumens“, die den Bewegungsspielraum, der jeder Kugel bleibt, berücksichtigt. So erfahren zwei große harte Kugeln im Bad kleiner Kugeln eine effektive Anziehung, obwohl keine direkten attraktiven Wechselwirkungen vorhanden sind. Dieser Effekt soll mit Hilfe der Abbildung 3 erklärt werden. Die dort gestrichelt eingezeichneten Bereiche kennzeichnen die Volumina, die für die Mittelpunkte der kleinen Kugeln nicht zugänglich sind. Sie werden als „ausgeschlossene Volumina“ oder als „Verarmungszone“ bezeichnet.

Kommen sich die großen Kugeln so nahe, daß dies zu einem Überlapp ihrer ausgeschlossenen Volumina führt, nimmt das für die kleinen Kugeln ausgeschlossene Volumen deutlich ab, d.h. das den kleinen Kugeln zur Verfügung stehende Volumen steigt an. Hiermit ist ein Entropiezuwachs des Systems verbunden. Von „außen“ stoßen kleine Kugeln weiterhin auf die großen; folglich werden die beiden großen Kugeln zusammengeschoben, wobei der Zwischenraum zwischen ihnen durch den geringen Abstand abgeschirmt, d.h. frei von kleinen Kugeln ist. Es kommt zur Entmischung von kleinen und großen Kolloiden, wenn der Entropieverlust durch die dichtere Packung der großen Kolloidkugeln geringer ist als der Entropiegewinn für das zusätzliche Bewegungsvolu-

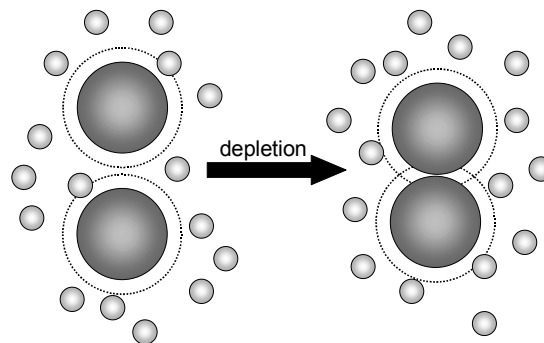


Abbildung 3: **Harte-Kugel-Mischungen.** Die gestrichelten Bereich kennzeichnen das für die Mittelpunkte der kleinen Kugeln ausgeschlossene Volumen. Bei einem Überlapp der ausgeschlossenen Volumina steigt das den kleinen Kugeln zur Verfügung stehende Volumen an, dadurch wird die Entropie der kleinen Kugeln erhöht. Das führt wiederum zu einer effektiven, attraktiven Kraft zwischen den großen Kugeln.

men der kleinen Kugeln. Die Entropiebilanz für das Gesamtsystem muß positiv sein, damit eine entropisch bedingte Entmischung auftritt.

Im Fall von Kolloiden und Polymeren stellen die kleineren Kugeln die Polymerknäuel dar. Die Reichweite der kurzreichweitigen Anziehung wird in diesem Fall durch den mittleren Polymerdurchmesser und die Tiefe des Potentialminimums durch die Polymerkonzentration bestimmt.

Die Existenz entropischer Kräfte bei Entmischungsvorgängen in Mischungen aus Kolloiden und Polymeren konnte vor kurzem experimentell eindeutig bestätigt werden [BRL 99].

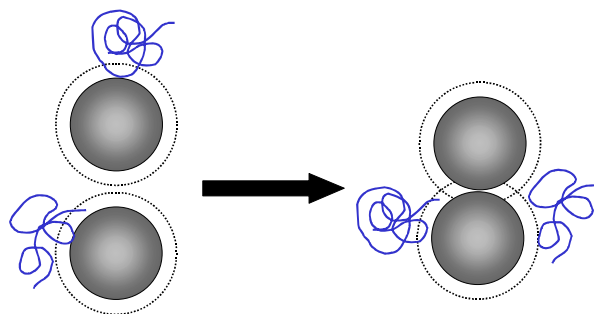


Abbildung 4: Die Polymerketten sind aus dem Bereich zwischen den beiden Kugeln ausgeschlossen.

In binären Systemen kommt es also zur Ausprägung einer effektiven Anziehung, obwohl keine attraktiven Paarwechselwirkungen existieren. Diese Kräfte können zu einer Entmischung bzw. Phasenseparation führen. Die Mischungsentropie, die eine möglichst homogene Verteilung im System anstrebt, wirkt dem entgegen. Welcher von beiden Effekten dominiert, hängt unter anderem von der Oberflächenrauigkeit sowie von den Radienverhältnissen der beiden Teilchensorten ab. Die genaue Kenntnis solcher Phasendiagramme ist nicht nur von grundsätzlichem physikalischem Interesse, sondern spielt auch in vielen industriellen Anwendungen eine wichtige Rolle, z.B. bei der Herstellung von Medikamenten oder Papier, wo typischerweise bi- bzw. polydisperse Teilchenmischungen eingesetzt werden.

2.3 Haarige Kugeln

Um die entropisch bedingte Entmischung von Kugeln und Polymeren zu unterbinden, müssen — wie im Abschnitt 2.2.1 gezeigt — zusätzliche geometrische Freiräume geschaffen werden. Durch das Aufbringen einer Schicht aus Polymerhaaren auf den Kugeloberflächen soll die Kompatibilität der Kolloide mit der Polymermatrix durch den durch die Haare dazugewonnen Freiraum erhöht werden. Beim Aggregieren der Kolloide ist der Gewinn an freiem Volumen für die Matrixketten durch die aufgepfropften Polymerketten minimal (vgl. Abb.5), so daß die Entropiegesamtbilanz nicht mehr positiv ist. Eine erhöhte Kompatibilität wird erreicht.

Zur Synthese der Kugeln mit Polymerbehaarung sollen in diesem Abschnitt einige Möglichkeiten kurz erläutert werden. Prinzipiell sind bei der Darstellung haariger Kugeln zwei grundlegende Synthesestrategie zu unterscheiden: die „arm first“-Methode und die „core first“-Methode.

Nach der „arm first“-Methode werden Blockcopolymermizellen dargestellt. Blockcopolymere aus zwei inkompatiblen Blöcken organisieren sich durch Mikrophasenseparation in selektiven Lösungsmitteln zu sphärischen Mizellen, vorausgesetzt das Blocklängenverhältnis der beiden Blöcke des Blockcopolymeren wurde entsprechend gewählt. Diese Mizellen können fixiert werden, wenn im Kern vernetzende Gruppen enthalten sind, die zur Reaktion gebracht werden können, ohne die sphärische Struktur

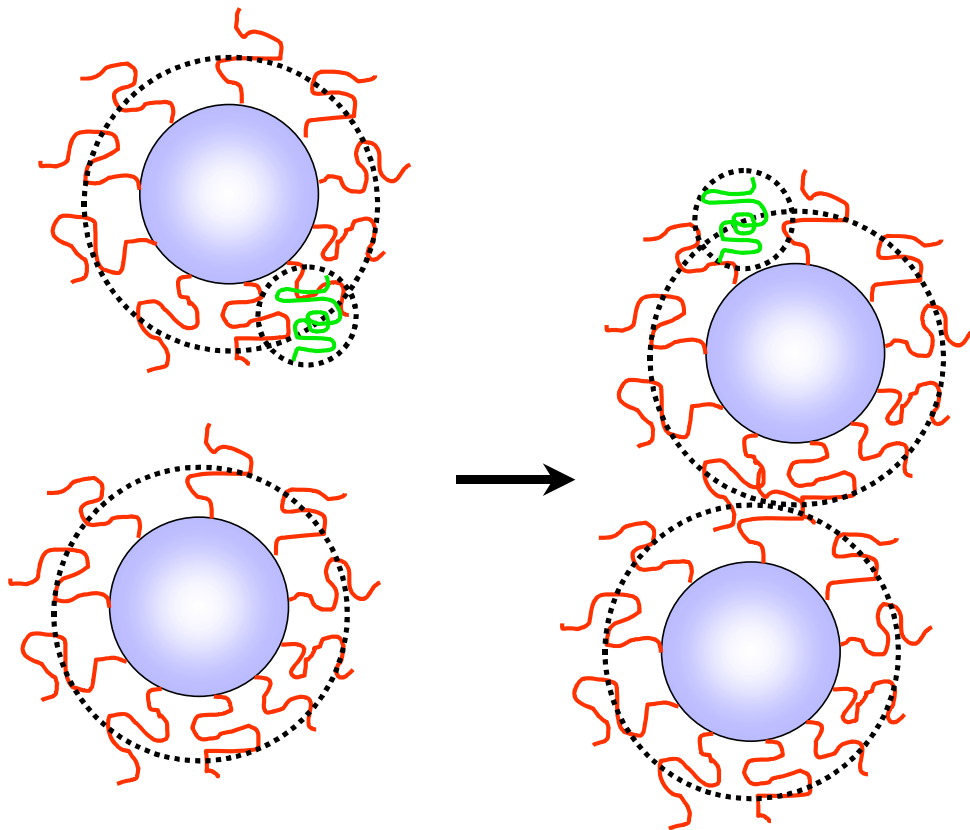


Abbildung 5: Durch die Einführung der Polymerketten auf den Kugeloberflächen wird der Gewinn an freiem Volumen für die Matrixketten bei der Aggregation der Kolloidkugeln minimiert, wodurch eine erhöhte Kompatibilität der Kolloid-Polymer-Mischungen erreicht wird.

zu zerstören [LJKZ99], [HBFA99], [ZPLS99]. Dieses System zur Darstellung haariger Kugeln ist synthetisch sehr gut zugänglich, jedoch müssen zur Ausbildung sphärischer Mizellen bestimmte Blocklängenverhältnisse eingehalten werden. Eine vollkommen freie, unabhängige Variation von Kerngröße zu Haarlänge oder Haaranzahl ist deshalb nicht möglich. Die Ausbildung der Blockcopolymermizellen ist zudem sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur stark abhängig [RR84], [LP84]. Auch vom verwendeten Lösungsmittel wird das System sehr beeinflusst: eine hohe Verdünnung führt zur Auflösung der Mizellen, wenn sie chemisch nicht fixiert sind.

Bei der „core first“-Methode werden auf einen schon vorgeformten Kern die Polymerhaare aufgebracht.

Für Polymercoatings von Partikeloberflächen gilt es, drei prinzipiell verschiedene Wege zu deren Darstellung zu unterscheiden: die Physisorption, die „grafting from“-Methode und die „grafting onto“-Methode.

Physisorption

Bei dieser Methode der Oberflächenanbindung ist das Polymer nur durch physikalische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden; es gibt keine kovalente chemische Bindung zwischen dem Polymer und der Oberfläche des Partikels. Bei Änderung der Wechselwirkung durch äußere Einflüsse (Änderung der Konzentration, Salzzugabe, . . .) kann sich das Polymer von der Oberfläche lösen. Je nach Art der physikalischen Wechselwirkung ist außerdem ein ständiger diffusiver Austausch des Polymeren nicht zu unterbinden.

„grafting from“

Bei der „grafting from“-Methode werden Initiatorgruppen kovalent an die Oberfläche des Substrats gebunden. Erst bei der Zugabe von geeigneten Monomeren wachsen die Seitenketten ausgehend von den Initiatormolekülen auf den Partikeloberflächen weg. Der Vorteil dieser Methode ist bei Abwesenheit von Kettenübertragung, daß keine überschüssigen Polymerketten vom fertigen Graftpolymeren abgetrennt werden müssen, da Reste des eingesetzten Monomers sich leicht durch Ausfällen der gefrorenen Kugel entfernen lassen. Der Nachteil besteht darin, daß man bei der radikalischen Polymerisation — wie sie beim „grafting from“ meist als Synthesemethode eingesetzt wird — keine bezüglich der Molekulargewichtsverteilung wohldefinierten Seitenketten erhält und deren Molmasse nur begrenzt gesteuert werden kann. Selbst bei Kenntnis der Anzahl an funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche kann keine Aussage über die tatsächliche Anzahl der Seitenketten gemacht werden. Während der Polymerisation kann zusätzlich eine Übertragung auf freie Ketten stattfinden oder durch Rekombination treten Vernetzungen auf. Letztere Probleme bestünden bei der „grafting from“-Methode durch anionische Polymerisation nicht. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten System besteht jedoch die Schwierigkeit im Abbau des Polyorganosiloxan-Netzwerkes durch lebende Anionen, weshalb diese Methode verworfen wurde.

„grafting onto“

Bei der „grafting onto“-Methode werden an der Oberfläche funktionalisierte Substrate eingesetzt. In dieser Arbeit sind sowohl die Kugeloberflächen als auch die Seitenketten mit funktionellen Gruppen bestückt, um eine nachträgliche Kopplungsreaktion zu ermöglichen. Der Vorteil der „grafting onto“- gegenüber der „grafting from“-Methode besteht darin, daß sowohl die Partikel, die als Graftunterlage dienen, als auch die Polymerketten bezüglich ihrer Molekulargewichtsverteilung getrennt charakterisiert werden können.

Die Nachteile dieser Methode liegen in der notwendigen Abtrennung der überschüssigen Seitenketten vom Produkt und in der nicht quantitativen Kopplung an die funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche, insbesondere mit zunehmender Molmasse des Polymeren. Bereits an die Partikel gekoppelte und nachdiffundierende freie Ketten behindern sich sterisch, wodurch meist eine geringere Pfropfdichte gegenüber der Methode des „grafting from“ erreicht wird; allerdings sind die synthetisierten haarigen Kugeln genau charakterisiert.

2.3.1 Corona-Quellung

Bei den in dieser Arbeit betrachteten haarigen Kugeln war eine Quellung der Haarcorona in kurz-kettigen Matrices zu beobachten. Ähnliche Beobachtungen sind auch schon bei Blockcopolymermizellen in polymeren Schmelzen gemacht worden.

Bei Blockcopolymermizellen ergibt sich bei Verwendung einer kurz-kettigen Matrix der Grenzfall des *Wet-Brush*-Systems (vgl. Abb.6). Aus entropischen Gründen dringen Matrixketten in die Corona aus Haaren ein, was zu einer Quellung dieser Schicht führt. Das System gewinnt durch das Eindringen der kurzen Matrixketten an Entropie, da diesen damit ein größeres Bewegungsvolumen zur Verfügung steht. Die Konformationsentropie der an die Partikeloberflächen gebundenen Polymerketten verringert sich bei der Coronaquellung zwar, aber solange die entropische Gesamtbilanz positiv ist, quillt die Haarcorona durch die Matrixketten. Andererseits können sehr lange Matrixketten nicht in die Haarschicht der Mizellen eindringen, da der Entropiegewinn für so ein System zu gering wäre. So ergibt sich ein *Dry-Brush*-System. Je nach Verhältnis der Längen von Haaren und Matrix zueinander ergeben sich verschiedene Systeme.

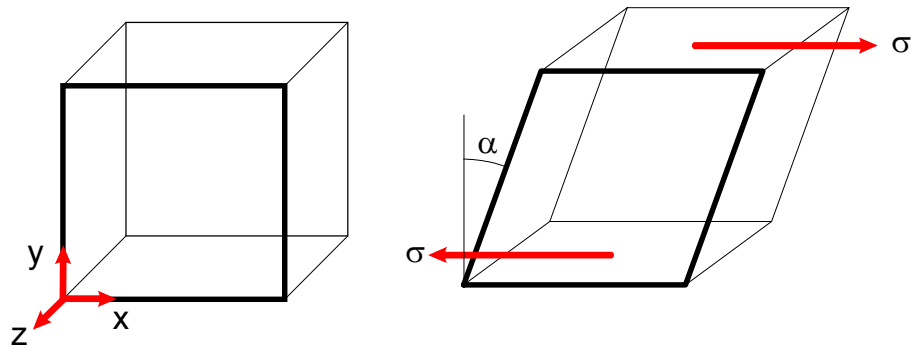


Abbildung 7: Zur Definition der Scherung: durch die Scherspannung wird ein Würfel zu einem Rhomboid verzerrt.

Flüssigkeit) gegeben. Das mechanische Verhalten vieler Festkörper läßt sich für kleine Deformationen durch das Hooksche Gesetz beschreiben. Bei ideal elastischem Verhalten ist die Deformation der Probe $\gamma(t)$ proportional zur deformierenden Spannung $\sigma(t)$.

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad (2.1)$$

Die Proportionalitätskonstante G wird als Schermodul bezeichnet. Bei einer eindimensionalen Scherung wird ein Würfel durch die Scherspannung (oder Schubspannung) σ zu einem Rhomboid verzerrt. Die Scherung (oder Scherdeformation) γ wird definiert als $\gamma = \tan \alpha$ mit dem Scherungswinkel α (vgl. Abb.7).

Für Flüssigkeiten gilt das Newtonsche Gesetz. Es beschreibt die lineare Abhängigkeit der Scherrate $\dot{\gamma}(t)$ von der deformierenden Kraft $\sigma(t)$:

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.2)$$

mit der Viskosität η als Proportionalitätsfaktor.

Viskoelastische Materialien weisen ein komplexeres mechanisches Verhalten auf, welches zwischen dem eines elastischen Festkörpers und dem einer viskosen Flüssigkeit liegt. Typisch viskoelastische Materialien sind Polymere. Die Theorie des linearen viskoelastischen Verhaltens beschreibt das Deformationsverhalten aller Polymere unter der einschränkenden Voraussetzung kleiner Deformationen und niedriger Spannungen hinreichend genau.

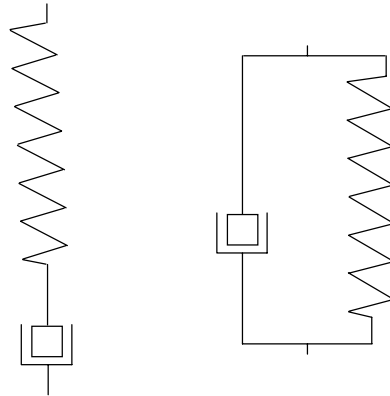


Abbildung 8: Mechanische Modelle für viskoelastisches Verhalten

2.4.2 Mechanische Modelle und Spektren

Das linear viskoelastische Deformationsverhalten wird oft durch einfache Ersatzschaltbilder, sog. mechanische Modelle, beschrieben. Diese Modelle sind durch Kopplung simpler Elemente in Reihen- oder Parallelschaltung — z. B. linearer Federn als rein elastischer Komponente und linearer Reibungskolben als viskoser Komponente — mittels starrer Verbindungen zusammengesetzt. Die einfachsten Modelle sind das *Maxwell-Modell* und das *Voigt-Kelvin-Modell* (s. Abbildung 8).

Das *Maxwell-Modell* besteht aus einer seriellen Anordnung einer Feder und eines Kolben, das *Voigt-Modell* aus einer parallelen Anordnung. Beschreibt man die Federkonstante durch den Schermodul und die Dämpfung des Reibungskolbens durch die Viskosität, so ergibt sich für die Relaxationszeit $\tau = \eta/G$. Die Relaxationszeit ist ein Maß für die Spannungsrelaxation des Modells.

Diese Modelle sind sehr vereinfacht und geben das viskoelastische Verhalten nur unzureichend wieder. Das *Maxwell-Modell* kann den Kriechversuch (konstante Belastung, Beobachtung der Scherung) nur schlecht beschreiben, gibt aber die Spannungsrelaxation (konstante Deformation, Messung der Spannung) korrekt wieder. Das *Voigt-Modell* beschreibt das Kriechen sehr gut und versagt bei der Spannungsrelaxation. Zur Beschreibung realer Experimente kann man beispielsweise mehrere *Maxwell-Modelle* parallel schalten. Jedes einzelne *Maxwell-Element* ist dann durch seine eigene Relaxationszeit gekennzeichnet. Man erhält ein diskretes Relaxationszeitspektrum für das Gesamtsystem.

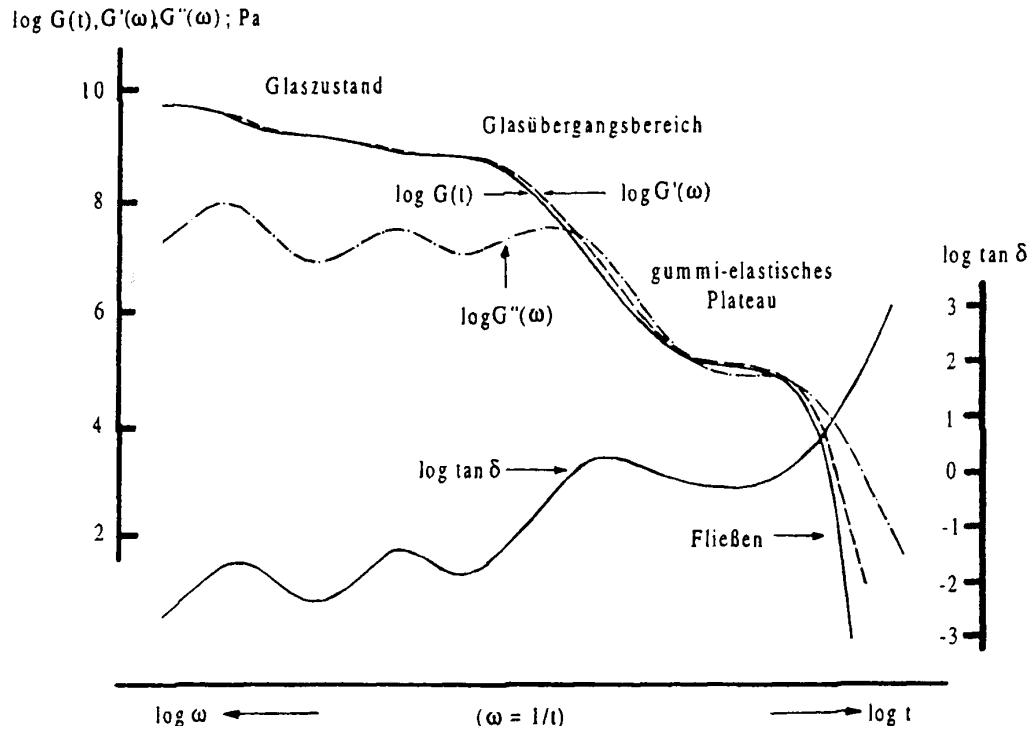


Abbildung 9: Masterkurve eines amorphen, unvernetzten Polymeren: frequenzabhängiger Verlauf der Modulfunktionen G, G', G'' und der Dämpfung $\tan \delta$ (nach Schwarzl [Sch90b])

In Abbildung 9 ist der Verlauf der Modulfunktionen und der Dämpfung $\tan \delta$ für ein amorphes, unvernetztes Polymer gezeigt. Der Modul liegt im Glaszustand bei ca. 10^9 Pascal und fällt im Bereich des Glasüberganges um drei Dekaden ab. Dem Glasübergangsbereich schließt sich das gummi-elastische Plateau an, wenn das Molekulargewicht des Polymeren oberhalb der Verschlaufungsmolmasse („entanglement“-Molmasse) liegt. Nur durch die Ausbildung eines Verschlaufungsnetzwerkes kommt es zur Beobachtung eines Plateaus. Dem Plateau schließt sich dann der Bereich, in dem das Polymer zu fließen beginnt, an.

Im Glaszustand ist das polymere Material hart und glasartig. Es können keine Bewegungen der gesamten Polymerketten stattfinden, nur lokale Bewegungen von einzelnen Kettenteilen sind möglich. Zur Änderung der Kettengestalt kommt es dann im Glasübergangsbereich. Unter dem Einfluß mechanischer Spannung werden die Ket-

ten langsam orientiert. Die Verschlaufungen zwischen den Ketten lösen sich erst im Übergangsbereich zum Fließen. Die Ketten können jetzt aneinander vorbeigleiten.

2.5 Theorien zur Diffusion

Verschiedene Modelle, die die Dynamik komplexer Polymerarchitekturen beschreiben, gehen von Reptationsprozessen der Haare (Haarzahl < 32) aus [Gra82], [Kle86], andere Modelle [Ant95] sehen die Diffusion als kollektiven Prozeß. Bisherige Untersuchungen an Sternmolekülen haben gezeigt, daß die Dynamik der Sterne durch die Haarlänge und bis zu einem Grenzwert auch durch die Anzahl an Haaren beeinflusst wird. Da bei dem mit dieser Arbeit etablierten System der haarigen Kugeln sowohl die Haarzahl als auch die Haarlänge in weiten Bereichen variiert werden kann, ist es hervorragend geeignet zur weiteren Untersuchung der Diffusionsmechanismen komplexer Architekturen.

In den folgenden Abschnitten sollen die bekanntesten Modelle zur Diffusion von Polymerketten und harten Kugeln erläutert werden. Auch einige in der Literatur beschriebene Modelle zur Diffusion von Sternmolekülen sollen kurz vorgestellt werden.

2.5.1 Diffusion von Kolloiden

Multiarmsterne sollen laut neueren theoretischen Modellen ab einer bestimmten Armezahl ähnlich massiven Kolloidpartikeln diffundieren [Ant95]. Deshalb sollen in diesem Abschnitt die Grundlagen zur freien diffusiven Bewegung eines Kolloidteilchens unter dem Einfluß der treibenden Kraft des dispergierenden Mediums erklärt werden.

Für den Grenzfall hoher Verdünnung und bei genügend kurzer Reichweite des effektiven Paarpotentials können sowohl die direkten Wechselwirkungen der Kolloide miteinander als auch hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Die Selbstdiffusion der Kolloide wird dann nur durch die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium, die die Triebkräfte für die Brownsche Molekularbewegung sind, verursacht.

Geschwindigkeitsrelaxationszeiten für Flüssigkeiten liegen typischerweise in einer Größenordnung von 10^{-14} s. Die relevanten Zeitskalen für Kolloide sind demge-

genüber deutlich größer (etwa 10^{-9} s), so daß eine Trennung der Zeitskalen möglich ist.

Zwischen den Kolloidteilchen und den Molekülen des Mediums gibt es zwei Arten von Wechselwirkungen. Zum einen erzeugen Molekülstöße des Lösungsmittels mit den Kolloidteilchen eine schnell fluktuierende Antriebskraft, zum anderen verursacht die Bewegung des Kolloidpartikels im umgebenden Medium eine Reibungskraft, die proportional zu seiner Geschwindigkeit ist. Diese Proportionalität wird durch den Stokes-Reibungskoeffizienten ζ beschrieben:

$$\zeta = 6\pi\eta_0 R_H \quad (2.3)$$

wobei η_0 die Nullscherviskosität des Mediums und R_H den hydrodynamischen Radius des Partikels bezeichnet. Die Beziehung des Reibungskoeffizienten ζ zum Diffusionskoeffizienten D_0 wird nach ihrem Entdecker Einstein-Relation genannt:

$$\zeta = \frac{k_B T}{D_0}$$

Unter Berücksichtigung beider Kräfte, d.h. der stochastischen Antriebskraft und der Reibungskraft, erhält man aus der Bewegungsgleichung für ein Kolloidteilchen mit der Masse m die sog. Langevin-Gleichung:

$$m \frac{\partial^2 x(t)}{\partial t^2} = -\zeta \frac{\partial x(t)}{\partial t} + F_R(t) \quad (2.4)$$

Bei der Langevin-Gleichung handelt es sich um eine stochastische Bewegungsgleichung, da die Impuls- und Ortskoordinaten des Brownschen Teilchens als stochastische Variablen betrachtet werden müssen.

Da die treibende Kraft $F_R(t)$ also statistischen Ursprungs ist, resultiert eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, aus der das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2(t) \rangle$ ermittelt werden kann:

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle = 2D_0 t \quad (2.5)$$

Betrachtet man nun die Brownsche Molekularbewegung in mehreren Dimensionen, so können die Bewegungen für wechselwirkungsfreie Teilchen als statistisch unabhängig voneinander in den einzelnen Raumdimensionen angesehen werden. Jede Dimension

liefert einen Beitrag von $2D_0t$, so daß für den n -dimensionalen Fall gilt:

$$\langle \Delta \vec{r}^2(t) \rangle = \langle \Delta r^2(t) \rangle = 2nD_0t \quad (2.6)$$

Neben der durch das Lösungsmittel verursachten rein statistischen Kraft treten in konzentrierten Kolloiddispersionen zusätzlich interpartikuläre Wechselwirkungen auf, die die Dynamik der Teilchen beeinflussen. Im Falle hochkonzentrierter Systeme wechselwirken die Teilchen also miteinander, weshalb sich die Diffusion verlangsamt.

2.5.2 Diffusion von Polymeren

Die Diffusion von Polymeren ist sehr viel komplexer, es ergeben sich unter Umständen deutliche Abweichungen von den einfachen Fickschen Gesetzmäßigkeiten. Neben der Diffusion des Schwerpunkts muß bei der Polymerdiffusion auch die Dynamik der einzelnen Kettensegmente beachtet werden. Neben der Temperatur und der Viskosität des Mediums hängt die Diffusion der Makromoleküle vom Molekulargewicht des Polymeren ab. Dabei unterscheidet man zwischen sich verhakenden und nicht verhakenden Polymerketten. Die Diffusion von Ketten mit niedrigem Molekulargewicht (unterhalb der Entanglement-Grenze) in polymerer Schmelze beschreibt das Rouse-Modell. Dieses Modell, auch als Feder-Perlen-Modell bezeichnet, wurde für Polymere in verdünnten Lösungen entwickelt. Für lange Ketten in konzentrierten Lösungen oder in der Schmelze kann das Rouse-Modell nicht mehr gelten. Die Molmassenabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von länger-kettigen Polymeren wird durch das Modell einer „Reptation“ der Polymerkette erklärt.

Das Rouse-Modell

Die Diffusionskoeffizienten von Knäuelmolekülen können mit dem sog. Feder-Perle-Modell theoretisch berechnet werden. Das Polymermolekül wird beim Rouse-Modell durch eine Kette aus $(N + 1)$ Segmenten bzw. Perlen, die durch N Federn miteinander verbunden sind, angenähert.

Jedes Segment soll eine geringe Anzahl an Grundbausteinen enthalten. Die Zahl der Segmente pro Molekül soll ausreichend groß sein, um die Verteilung der Fadenendenabstände durch eine Gauß-Statistik beschreiben zu können. Die Gesamtmasse ei-

nes Segmentes soll in einer Perle konzentriert sein. Diese Perlen sind durch masselose Federn zum Polymeren aufgereiht. Die Federn weisen Hookesches Verhalten auf. Hydrodynamische Wechselwirkungen werden beim Rouse-Modell nicht berücksichtigt. In sehr verdünnten Lösungen liegen die Makromoleküle als isolierte Knäuel vor. Das Polymere ist „völlig durchspült“; das Lösungsmittel kann frei durch das Knäuel fließen [Eli90], [Höl91]. Die Bewegungen eines Segmentes werden jedoch durch das Lösungsmittel gehemmt, es entsteht Reibung. Es wird daher jedem Segment ein Reibungskoeffizient zugeordnet. Da angenommen wird, daß jede Perle prinzipiell das gleiche Relaxationsverhalten hat und sich unabhängig von den anderen Perlen durch das viskose Medium bewegt, setzt sich der molekulare Reibungsfaktor ζ_d additiv aus den Reibungskoeffizienten ζ_{seg} der einzelnen Perlen zusammen. Für den Selbstdiffusionskoeffizienten ergibt sich daher:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta_{seg} N_{seg}} \quad (2.7)$$

Weiterhin gilt für die Viskosität durchspülter Knäuel:

$$\eta = \frac{1}{6} \rho N_L \left[\frac{\langle R_g^2 \rangle}{M} \right] \zeta_{seg} N_{seg} \quad (2.8)$$

wobei ρ die Dichte der Polymere ist, d.h. die makroskopische Dichte der Polymeren bei Schmelzen bzw. der Staudinger-Index $1/[\eta]$ bei isolierten Makromolekülen in verdünnten Lösungen. $\langle R_g^2 \rangle$ ist der Gyrationradius der Polymere.

Aus der Tatsache, daß die Perlenzahl proportional zur Masse des Moleküls ist, ergibt sich also, daß der Diffusionskoeffizient folgende Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymeren zeigt:

$$D \approx M^{-1} \quad (2.9)$$

Das Reptationsmodell

Nach dem Reptationsmodell verhaken bzw. verschlaufen sich Polymerketten oberhalb einer kritischen Kettenlänge temporär. Die Verhakungen üben auf die Polymerkette einen topologischen Zwang aus, wenn sie verhältnismäßig langlebig sind im Vergleich zur Diffusion.

In einer Schmelze aus anderen Polymerketten muß sich die Polymerkette dann entlang ihrer eigenen Kontur „reptiliengleich“ fortbewegen, da die Verhakungen Hin-

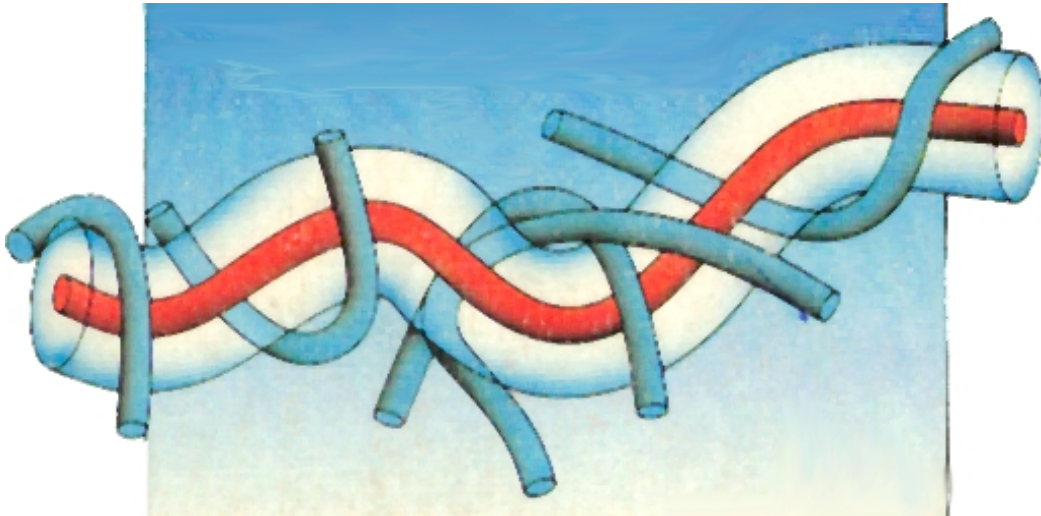


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Polymerkette, die durch die Topologie der sie umgebenden Ketten zu Bewegungen entlang ihres eigenen Profils gezwungen ist. (nach [Höl91])

dernisse darstellen. Die Testkette „reptiert“ somit in einer Art Röhre (Tubus), die aus Segmenten anderer Ketten gebildet wird. Die Länge der Röhre L_{tub} ist durch die darin enthaltene Zahl an Segmenten N_{seg} der Länge L_{seg} und den Reibungskoeffizienten ζ_{seg} gegeben:

$$L_{tub} = N_{seg}L_{seg} \quad (2.10)$$

Die Testkette braucht eine bestimmte Zeit, die sog. Reptationszeit τ_{rep} , um sich aus dem gegebenen Tubus herauszufinden. In dieser Zeit verschiebt sich die Kette also um die Tubuslänge L_{tub} .

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta_{seg}(N_{seg})^3(L_{seg})^2}{2k_B T} \quad (2.11)$$

Der Tubus wird durch die Diffusion der Polymerkette neu erzeugt. Daher ergibt sich für den Selbstdiffusionskoeffizienten:

$$D_{rep} = \frac{k_B T}{6\zeta_{seg}(N_{seg})^2} = K_{rep}M^{-2} \quad (2.12)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient sollte demnach mit dem Quadrat der Segmentzahl bzw. der Molmasse abnehmen. Dies konnte experimentell bestätigt werden [Gra82].

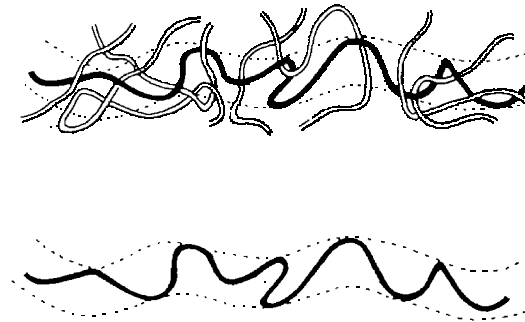


Abbildung 11: Im oberen Teil der Abbildung ist die Reptation einer Testkette (schwarz) durch die Ketten der Matrix (weiss) illustriert. Unten ist eine Testkette im Tubus der Matrixketten (Wände des Tubus gestrichelt) gezeigt. (nach [Eli90])

2.5.3 Diffusion von Sternmolekülen

Sternförmig verzweigte Makromoleküle diffundieren *in Lösung* (bei $c > c^*$) wesentlich langsamer als lineare. Abweichungen treten bereits bei Poly(ethylen)-Sternen mit nur drei Armen auf [NR97], denn, wie zu erwarten, nimmt bei sternartig verzweigten Makromolekülen die Tendenz zur Verhakung mit steigender Molmasse stärker zu als bei linearen.

Hingegen diffundieren *in Matrices aus linearen Polymeren* sternförmig verzweigte Makromoleküle sonst gleicher Konstitution schneller als lineare Polymere gleicher Molmasse. Klein [Kle86] und Graessley [Gra82] gehen in ihren theoretischen Betrachtungen davon aus, daß sich alle bis auf zwei Arme eines Sternmoleküls zum Verknüpfungspunkt zurückziehen und die Diffusion analog dem Reptationsmodell für lineare Polymerketten stattfindet. Durchgeführte Messungen zeigen jedoch, daß diese Annahme für Sternpolymere mit einer Armzahl größer als drei ($f > 3$) nicht zutrifft. Fetters [SKF90] konnte für Sternpolymere mit 3-12 Armen nachweisen, daß die Abhängigkeit der Diffusion von der Armzahl geringer ist, als nach den obigen theoretischen Ansätzen zu erwarten wäre. Die Ergebnisse lassen sich besser mit einem Modell von Rubinstein [Rub86] erklären, das von der Retraktion nur eines Armes pro Stern ausgeht.

In neueren Modellen wird postuliert, daß es für Multiarmsterne eine kritische Armzahl gibt, oberhalb der der Diffusionskoeffizient nicht mehr von der Armzahl abhängt, sondern nur noch durch die Länge der Arme und der Matrix bestimmt wird. Dies konnte bisher jedoch weder bestätigt noch widerlegt werden.

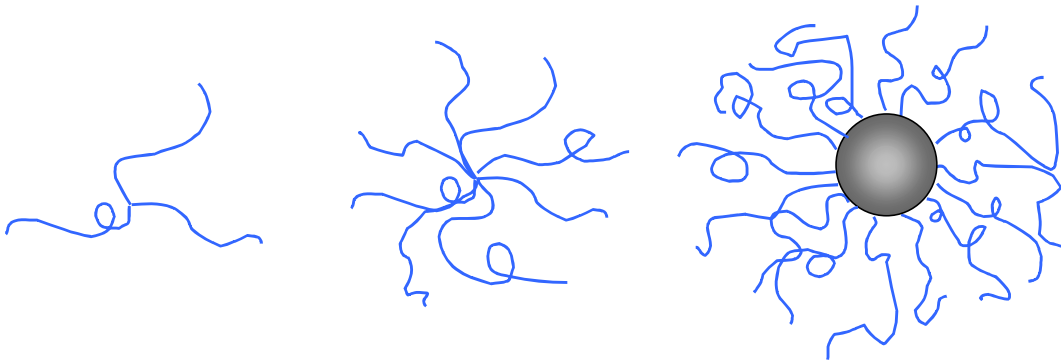


Abbildung 12: Zusammenfassung der Modelle zur Beschreibung der Sterndiffusion: Sterne mit nur 3 Haaren reptieren simultan. Bei Sternen mit 3 bis 40 Haaren wird eine Ein-Haar-Retraktion als Diffusionsmodell beschrieben. Multihaarsterne diffundieren als Partikel; der Diffusionskoeffizient hängt nicht mehr von der Anzahl an Haaren ab.

Für Blockcopolymermizellen wurde beobachtet, daß die Diffusion in kurzketziger Matrix ($M_{Arm} > M_{Matrix}$) im Vergleich zu langkettiger Matrix langsamer ist, als nach der Stokes-Einstein-Beziehung unter Berücksichtigung der Viskositätsunterschiede zu erwarten wäre. Die Quellung der Corona von den Mizellen in der kurzketzigen Matrix hat zur Folge, daß der Radius der Teilchen wächst, was eine Verlangsamung der Diffusion bedeutet. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß die Mizellen als isolierte Teilchen (ähnlich Kolloiden) diffundieren und nur in sehr geringem Maße mit den Ketten der Matrix verschlaufen.

3

Polyorganosiloxanmikrogele

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polyorganosiloxanmikrogele zählen zu den organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Eine häufig verwendete Reaktion zur Herstellung solcher Hybridmaterialien ist die Polykondensation von Organoalkoxysilanen, wobei anorganische, mit organischen Gruppen modifizierte Netzwerke (auf der Basis von Silicium-Sauerstoff-Verknüpfungen) gebildet werden. Die Flexibilität des anorganischen Netzwerkes wird durch den Einbau der organischen Gruppen erhöht. Dadurch ist die Einführung spezieller Funktionalitäten erleichtert — oftmals sogar erst möglich.

Die in dieser Arbeit untersuchten Polyorganosiloxanmikrogele werden dargestellt durch Polykondensation von Methyltrimethoxysilan, manchmal kombiniert mit Dimethyldimethoxysilan, auch teilweise cokondensiert mit funktionelle Gruppen tragenden Monomeren. Die sauer katalysierte Polykondensation wird in wäßrigen Lösungen des Tensids Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) durchgeführt. Die neu gebildeten Mikrogelepartikel sind mit noch kondensationsfähigen Gruppen belegt und können durch Nachkondensation makroskopisch vernetzen, so daß sie nicht mehr redispergierbar sind. Diese reaktiven Gruppen lassen sich nach einem von Baumann entwickelten Verfahren [Bau95] durch Reaktion mit monofunktionellen Silanen zunächst in wäßriger und anschließend in organischer Phase absättigen, so daß eine interpartikuläre Nachkondensation nicht mehr möglich ist und die Polyorganosiloxanmikrogelepartikel in organischen Lösungsmitteln molekular redispergierbar sind. Oberflächen und Inneres dieser Mikrogelepartikel können leicht modifiziert werden, die gezielte Darstellung von *core-shell* Systemen ist möglich.

3.1 Hydrolyse und Kondensation der Alkoxysilane

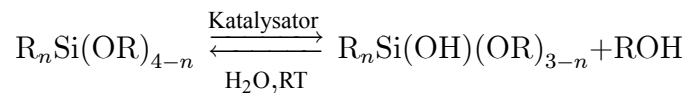
Zur Herstellung anorganisch-organischer Hybridmaterialien dient der Sol-Gel-Prozeß, dieser kann formal in zwei Hauptschritte unterteilt werden. Der erste Schritt ist die mehrstufige Hydrolyse des Alkoxysilans, die zur Bildung von Hydroxygruppen führt.

Die gebildeten Hydroxygruppen reagieren im nachfolgenden zweiten Schritt der Polykondensation zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Eine kinetische Beschreibung der Hydrolyse und Kondensation ist schwierig, denn sobald die Hydrolysereaktion gestartet worden ist, laufen beide Prozesse parallel ab. Dabei können sich die Geschwindigkeiten der einzelnen, parallel ablaufenden Reaktionen abhängig von den Reaktionsbedingungen stark unterscheiden.

Hydrolyse

Bei der Polykondensation ist der erste Schritt die mehrstufige Hydrolyse der Monomere. Diese läßt sich über folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Für die Hydrolyse der Alkoxysilane muß aufgrund der Reaktionsträgheit der Silane ein Katalysator zugesetzt werden. Dabei sind drei verschiedene Arten der Katalyse bekannt: sauer (H^+), basisch (OH^-) und nukleophil (F^- , Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylimidazol, ...). Für die zwei erstgenannten Katalysearten wird als Zwischenstufe ein fünffach koordiniertes und im letzten Fall ein sechsfach koordiniertes Silicium postuliert [BS90].

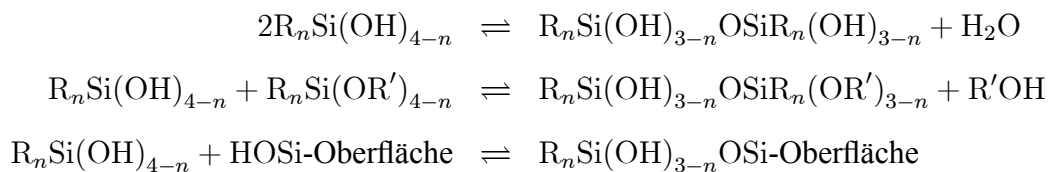
Der Mechanismus der Hydrolyse ist also von der Katalyse abhängig. Bei basischer Katalyse erfolgt eine nukleophile Substitution (S_N2 -Mechanismus) der Alkoxygruppe am Silicium durch eine Hydroxid-Gruppe [MDWP80]. Im sauren Medium wird die Substitution durch einen elektrophilen Angriff eines Protons auf ein Sauerstoffatom an einer der Alkoxygruppen eingeleitet. Durch zusätzliche Anlagerung eines Wassermoleküls entsteht die kondensationsfähige Silanolgruppe und der entsprechende Alkohol [PM86a].

Aufgrund der verschiedenen Hydrolysemechanismen beeinflußt der Hydrolysegrad, d.h. die Anzahl der Hydroxygruppen am Siliciumatom, je nach Katalysatorart die Hydrolysegeschwindigkeit der nachfolgenden Hydrolyseschritte unterschiedlich stark [SWLK96], denn die positive Partialladung am Siliciumatom nimmt mit steigendem Hydrolysegrad zu ($-I$ -Effekt der OH-Gruppe am Silicium). Bei der basischen Katalyse wird der nucleophile Angriff einer Hydroxygruppe mit zunehmendem Hydrolysegrad erleichtert. Hingegen wird eine elektrophile Substitution wie bei der sauer katalysier-

ten Reaktion mit zunehmendem Hydrolysegrad erschwert. Neben der Art und Menge des Katalysators wird die Hydrolyse der Alkoxymonomere bestimmt von der Anzahl der Alkylsubstituenten ($+I$ -Effekt) sowie deren Elektronegativität und Sterik. Natürlich beeinflusst auch die Nukleophilie der Abgangsgruppe den Ablauf der Hydrolyse entscheidend.

Kondensation

Die Kondensation der Alkoxysilane und Silanole zu den Siloxannetzwerken kann mit den folgenden Redaktionsgleichungen beschrieben werden:



Auch die Kondensation der Alkoxysilane ist wie die Hydrolyse eine pH-abhängige Gleichgewichtsreaktion. Der pH-Wert bestimmt nicht nur die Lage des Gleichgewichts, sondern auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Der Mechanismus der Kondensation ist jedoch — pH-Wert unabhängig — eine bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2) am Siliciumatom [PM86a]. Eine zunehmende Anzahl an Alkylsubstituenten hat eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, da die Alkylgruppen durch ihren Induktionseffekt ($+I$) die Elektronendichte am Siliciumatom erhöhen. Außer durch elektronische Effekte wird die Reaktivität auch durch sterische Abschirmung des Siliciumatoms beeinflusst. Die nucleophile Substitution ist durch sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen erschwert und die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt ab [VMY78].

Im Basischen ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Gegensatz zu den basischen Bedingungen läuft die Hydrolyse unter sauren Bedingungen schneller ab wie die Kondensation [SRM96]. Deshalb bilden sich bei der sauren Katalyse zunächst vollständig hydrolysierte Verbindungen, die dann erst weitere Reaktionen eingehen.

Polykondensation

Bei der basisch katalysierten Polykondensation werden aufgrund der geringen Hydrolysegeschwindigkeit zunächst polyalkoxyfunktionelle, verzweigte Strukturen gebildet, die nachfolgende Kondensationsreaktionen erschweren. An diesen schwach vernetzten Oligomerstrukturen finden weitere Hydrolysereaktionen statt, weshalb das nachfolgende Partikelwachstum hauptsächlich als Cluster-Monomer-Aggregation abläuft. Es bilden sich heterogen vernetzte Gele [TSMMC95]. Bei der sauren Polykondensation sind die Monomere bereits zu Beginn der Reaktion fast vollständig hydrolysiert, wodurch das Partikelwachstum homogen ist.

Die Struktur des zu synthetisierenden Siloxannetzwerks kann außer durch die Wahl des Katalysators durch den kombinierten Einsatz von di- und trifunktionellen Monomeren beeinflusst werden. Über das Monomerverhältnis kann die Netzpunktdichte und die Netzbogenlänge in dem Netzwerk eingestellt werden [Roo99b].

3.2 Polykondensation in Mikroemulsion

Als Mikroemulsionen werden optisch isotrope und thermodynamisch stabile flüssige Systeme bezeichnet, die Wasser, Öl, Tenside und eventuell weitere Komponenten enthalten [SSP59]. Sie unterscheiden sich dabei wesentlich von Makroemulsionen. In Mikroemulsionen beträgt die Teilchengröße der mizellartigen Pseudophase 50 – 1200 Å. Die Werte für die dispergierten Teilchen einer Makroemulsion liegen zwischen 0,1 und etwa 100 μm [She68]. Die Mikroemulsionen bilden sich meist spontan beim Mischen der Komponenten, ohne daß hohe Scherkräfte angewendet werden müssen. Jedoch — im Gegensatz zu mizellaren und anderen Tensidassoziaten — sind Bildungsmechanismus und Struktur der Pseudophase von Mikroemulsionen wenig untersucht [BBCL84], [OG84].

Die Polymerisation in Mikroemulsion ist ein bewährtes Verfahren zur Synthese von monodispersen, strikt kugelförmigen Mikrogelpartikeln. Die Größe der auspolymerisierten Partikel wird dabei vor allem durch das Tensid/Monomer-Massenverhältnis, das Flottenverhältnis S , bestimmt [GAAV89], [BAS90]:

$$S = \frac{m_T}{m_M} \quad (3.13)$$

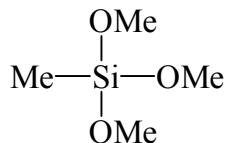


Abbildung 13: Vernetzer = Methyltrimethoxysilan (M1)

m_T steht dabei für die Masse des Tensids und m_M für die Masse des Monomeren.

Zur qualitativen Beschreibung der Abhängigkeit der Partikelgröße von dem Flottenverhältnis S wurden von Antonietti [ABS90] und Wu [Wu94] Modellvorstellungen entwickelt, die beide von einer geschlossenen Tensidschicht auf der Oberfläche des Mikrogelpartikels ausgehen, sich jedoch in der Anordnung der Alkylketten der Tensidmoleküle auf den Partikeloberflächen unterscheiden.

Diese Überlegungen lassen sich nicht auf die Polykondensation in Mikroemulsion übertragen. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Partikelgröße vom Flottenverhältnis geben unrealistische Werte, es werden viel zu große Werte für den Platzbedarf einer Tensidgruppe auf der Oberfläche gefunden. Die Stabilisierung der Polyorganosiloxan-kugeln in Mikroemulsion erfolgt wahrscheinlich nicht ausschließlich durch Tensidmoleküle auf der Partikeloberfläche, sondern durch zwei andere Effekte [Roo99b]: Zum einen wirken die Methoxy-, Hydroxy- und Silikatgruppen auf der Oberfläche der Teilchen selbststabilisierend, zum anderen werden die hydrophoben Methylgruppen, die destabilisierend wirken können, durch das Tensid abgeschirmt.

Für die Polykondensation in Mikroemulsion gibt es bereits technische Synthesevorschriften seit 1969 [CW69]. Erste quantitative Untersuchungen wurden erst 1994 von F. Baumann veröffentlicht [BSD 94]. Die Untersuchungen wurden an Mikroemulsionssystemen bestehend aus Trimethoxymethylsilan und Diethoxydimethylsilan durch-

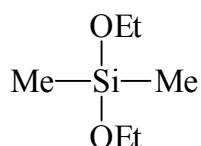


Abbildung 14: Kettenbilder = Diethoxydimethylsilan (M2)

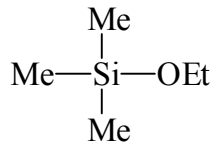


Abbildung 15: Endstopper = Ethoxytrimethylsilan (M3)

geführt. Für die basenkatalysierte Polykondensation wurde Benzethoniumchlorid zusammen mit Natriumhydroxid als Tensid-Katalysatorsystem verwendet.

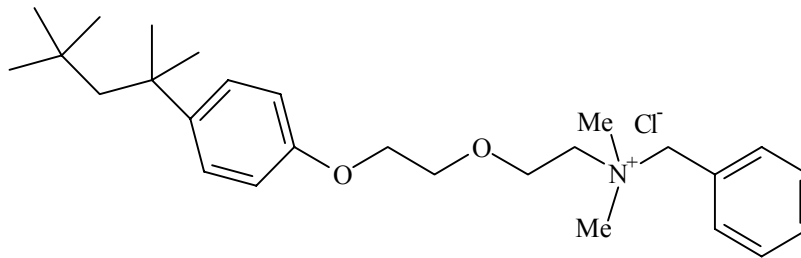


Abbildung 16: Strukturformel des zur basischen Polykondensation in Mikroemulsion verwendeten Tensids: Benzethoniumchlorid

Für die saure Katalyse der Polykondensation wird meist das technische Tensidsystem Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) eingesetzt.

3.3 Redispergierbare Polyorganosiloxanmikrogele

Die Oberflächen der durch Polykondensation hergestellten Polyorganosiloxanpartikel sind mit noch kondensationsfähigen Alkoxy-, Silikat- bzw. Silanolgruppen belegt. Diese reaktiven Gruppen kondensieren interpartikulär bei dem Versuch, die μ -Netzwerke durch Aussalzen, Ausfällen mit Alkohol oder durch Eintrocknen der Dispersion zu isolieren. Die durch Nachkondensation makroskopisch vernetzten Teilchen sind in keinem Lösungsmittel mehr redispergierbar. Zur Darstellung redispergierbarer Partikel muß diese interpartikuläre Kondensation verhindert werden. Noch kondensationsfähige Gruppen werden dazu zunächst in der wäßrigen Flotte mit monofunktionellen Alkoxysilanen umgesetzt. Da nicht alle reaktiven Gruppen in der wäßrigen Phase abreagieren

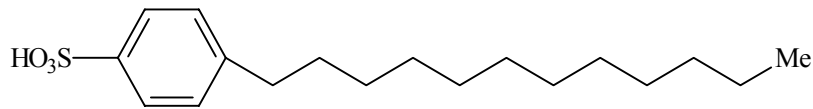


Abbildung 17: Chemische Struktur des in der sauren Polykondensation in Mikroemulsion eingesetzten Tensids: Dodecylbenzolsulfonsäure

[Bau95], wird nach dem Ausfällen des Mikrogels in Methanol — bei funktionalisierten, hydrolyseempfindlichen Polyorganosiloxankugeln erfolgt das Ausfällen mit einer gesättigten Salzlösung — ein zweiter Endstopperschritt in Toluol durchgeführt. Zum Absättigen der noch verbliebenen reaktiven Gruppen werden monofunktionelle Silane verwendet. Die auf diese Weise endgestoppten Mikronetzwerke können nun isoliert werden und sind in vielen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme sehr polarer oder protischer Solventien molekular redispergierbar. Das Reaktionsschema Abbildung 19 faßt das Syntheseprinzip zusammen.

3.4 Synthese funktionalisierter Polyorganosiloxanmikrogele

Die Funktionalisierung der Polyorganosiloxanmikrogele ist in vielfältiger Weise möglich. Durch Verwendung funktionalisierter Alkoxysilane ist die Einführung von Funktionalitäten sowohl bei der Netzwerkbildung (durch Verwendung funktionalisierter Mo-

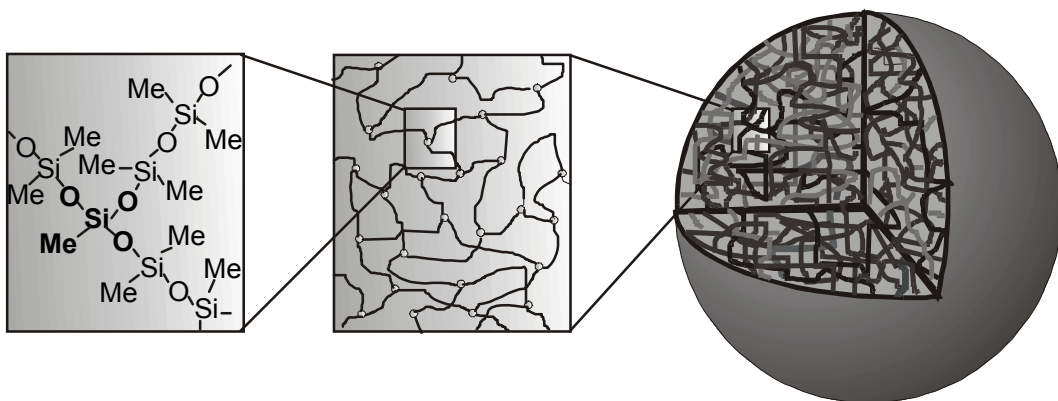


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Polyorganosiloxanmikrogelpartikels (aus [Emm99])

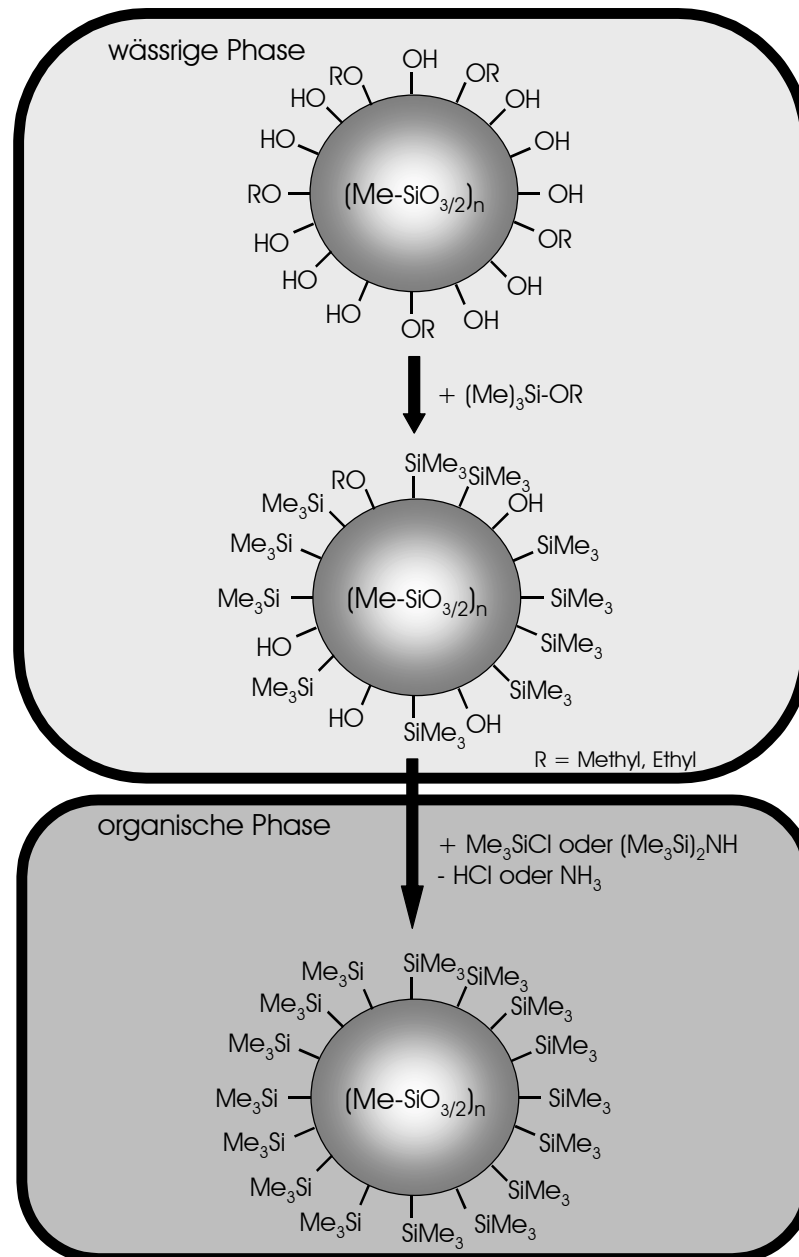


Abbildung 19: Syntheschema zur Darstellung redispergierbarer Polyorganosiloxanmikrogele

nomere) als auch auf den Partikeloberflächen (durch Verwendung funktionelle Gruppen tragender Endstopper) möglich. Da die Polyorganosiloxanmikrogele sich durch eine kugelförmige Gestalt bei kleinen Radien auszeichnen (Kugeln aus reinem M1 haben meist einen hydrodynamischen Radius R_H um 10 nm), besitzen sie eine relativ zu ihrem Volumen große Oberfläche, was sie zu idealen Trägern von Oberflächenfunktionalitäten macht.

Durch Cokondensation von Trimethoxymethylsilan (M1) mit einem funktionalisierten Monomeren $X - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ist die Einführung einer Vielzahl funktioneller Gruppen X möglich, da eine große Auswahl verschieden funktionalisierter Monomere kommerziell zur Verfügung steht. Einschränkungen ergeben sich dabei nur durch die Wasserlöslichkeit oder die teilweise sehr verschiedenen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Monomere:

Eine zu gute Wasserlöslichkeit der eingesetzten Monomere destabilisiert die Mikroemulsion (Hinweis für eine elektrostatische Wechselwirkung), wohingegen stark unterschiedliches Hydrolyse- und Kondensationsverhalten im Extremfall zur getrennten Polykondensation der Monomere führen kann.

Die — durch Baumann [Bau95] gezeigte — lineare Abhängigkeit des Teilchenradius von der dritten Wurzel der zudosierten Monomermenge (siehe Abb.20) erlaubt den gezielten Aufbau von Kern-Schale-Strukturen. Kern-Schale Strukturen mit funktionellen Gruppen im Innern der Netzwerke sind durch die Kondensation eines Kerns des funktionalisierten Monomers mit M1 und anschließende Aufkondensation einer Schale aus reinem M1 zugänglich. Eine funktionalisierte Schale auf einem unfunktionalisierten Kern ist durch Aufkondensation einer Mischung aus dem funktionalisierten Monomeren und M1 auf einen unfunktionalisierten, reinen M1-Kern darstellbar.

Zur weiteren Variation der Partikel und ihrer Eigenschaften ist eine nachträgliche Umsetzung der ein- oder aufkondensierten Monomereinheiten möglich. So wurden von C. Roos [Roo99b] edelmetallgefüllte Polysiloxanmikrogele durch Umsetzung SiH-funktionalisierter Kern-Schale-Partikel mit Metallsalzen erhalten. Durch Umsetzung im Innern chlorbenzylfunktionalisierter Kugeln mit Farbstoffen konnte C. Graf [Gra99] farbige Tracerpartikel synthetisieren. Elastomere Kugeln mit variierender Vernetzungsdichte können durch Cokondensation von Trimethoxysilanen mit Dialkoxysilanen dargestellt werden [Bau95]. Von O. Emmerich [Emm99] konnten durch eine

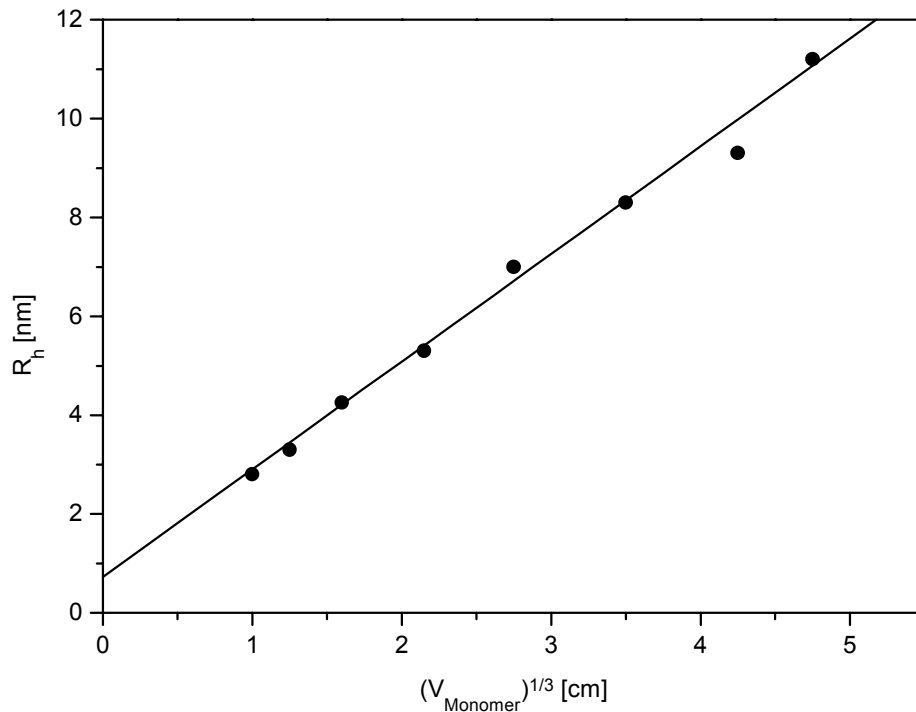


Abbildung 20: Teilchenradius R_h als Funktion des zudosierten Volumens an MI bei konstantem Flottenverhältnis [Bau95]

konsequente Weiterentwicklung dieser Syntheseroute erstmals Hohlkugeln auf Polyorganosiloxanbasis dargestellt werden. Oberflächenfunktionalitäten können genutzt werden zum Anbinden von Polymerhaaren auf der Oberfläche von den Mikrogele; der Methode des „grafting from“ bediente sich dafür C. Schuler [Sch98]. Die Synthese polymer-gepfropfter Hydridomikrogele mittels „grafting onto“ wurde von der Autorin bereits in der Diplomarbeit entwickelt und beschrieben [Lin97].

4

Methoden zur Charakterisierung

4.1 Charakterisierung der Einzelkomponenten

Die im folgenden beschriebenen Methoden wurden zur Charakterisierung der Kugeln und Polymakromonomere ebenso wie zur Charakterisierung der fraktionierten haarigen Kugeln verwendet.

4.1.1 Gelpermeationschromatographie

Die auch als Größenausschluß-Chromatographie bezeichnete **Gel-Permeations-Chromatographie** (GPC) ist eine sehr wichtige Relativmethode zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der Uneinheitlichkeit (M_w/M_n) von Polymeren. Eine Lösung der Probe wird zur Analyse unter Druck durch eine mit einem porösen Gel gefüllte Säule gespült.

Die Trennwirkung der Gelpermeationschromatographie beruht auf dem sterischen Ausschlußprinzip in den Poren des Packungsmaterials der Säulen. Die für die Auftrennung des Polymeren entscheidende Größe ist deshalb das hydrodynamische Volumen:

Moleküle, die zu groß sind, um in die Poren des Säulenmaterials hineinzudiffundieren, werden am schnellsten eluiert, da sie nicht durch die Säule aufgehalten werden. In diesem Fall erfolgt keine Trennung, sondern alle Moleküle ab einer bestimmten Größe werden gemeinsam eluiert (oberes Ausschlußvolumen). Eine Auftrennung tritt erst ab einer Molekülgröße ein, deren Durchmesser kleiner ist als der der größten Porenöffnung. Diese Partikel legen durch das Hineindiffundieren in das Poreninnere eine längere Wegstrecke zurück, deshalb treten sie auch erst später, d.h. bei höheren Elutionsvolumina, aus der Säule aus.

Diese Verzögerung ist um so größer, je weiter die Teilchen in die Poren eindringen können, d.h. je kleiner ihr hydrodynamisches Volumen ist bzw. je größer der für sie erreichbare Anteil des Porenvolumens ist. Unterhalb einer bestimmten vom Säulenma-

terial abhängenden Molmasse bleibt das Retentionsvolumen konstant; es erfolgt keine Trennung mehr, da die Teilchen das gesamte vorhandene Porenvolumen erreichen (unteres Ausschlußvolumen). Nur oberhalb dieser Trennschwelle können Moleküle nach ihrer Größe separiert werden.

Da die GPC eine Relativmethode ist, muß zur Ermittlung der Molmasse des untersuchten Polymeren eine Kalibrierung mit Standards erfolgen. Die Standardpolymere sollten eine identische chemische Zusammensetzung und Topologie wie die zu untersuchende Probe haben sowie eine möglichst enge Molmassenverteilung aufweisen. Innerhalb des Molmassenbereichs der verwendeten Standardmoleküle kann dann jedem Elutionsvolumen eine Molmasse zugeordnet werden. Sind keine Standards erhältlich, so muß die GPC zur Bestimmung absoluter Molekulargewichte mit einer Absolutmethode wie der Lichtstreuung oder der Viskosimetrie gekoppelt werden.

Ein Vorteil der GPC gegenüber anderen Methoden ist, daß sie über einen sehr weiten Molmassenbereich eingesetzt werden kann und mehrere, verschiedene Detektoren zu einer Anlage gekoppelt werden können. Mit dieser Methode können auch sehr polydisperse Proben meist problemlos untersucht werden, da die GPC die Proben fraktioniert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode eingesetzt zur Untersuchung der synthetisierten Polymerketten ebenso wie der Mikrogele. Auch konnte eine Umsatzkontrolle bei den Hydrosilylierungen zur Darstellung der haarigen Kugeln mit Hilfe der GPC durchgeführt werden.

4.1.2 Asymmetrische Feld-Fluß-Fraktionierung

Bei der asymmetrischen Feld-Fluß-Fraktionierung (AF-FFF) erfolgt die Trennung der Teilchen nach ihrem Diffusionskoeffizienten und damit nach ihrem hydrodynamischen Radius. Die Fraktionierung der Polymere wird jedoch nicht — wie bei der GPC — durch eine chromatographische Säule, sondern durch ein komplexes Zusammenspiel zwischen einem Feldgradienten, der senkrecht zum Fluß des Eluenten angelegt wird, und einem parabolischen Flußprofil bewirkt, wie im folgenden näher beschrieben wird. Verwendet werden kann dabei ein Schwerkrafts-, Thermo- oder — im Falle der asymmetrischen Feldflußfraktionierung — ein Flußgradient.

Der für die asymmetrische Feld-Fluß-Fraktionierung notwendige experimentelle Aufbau besteht aus einer langgezogenen Trennkammer (Kanal), durch die ein Eluent in horizontaler Richtung strömt. Es bildet sich ein parabolisches Flußprofil aus. Der Boden des Kanals besteht aus einer permeablen Membran. Die Porengröße der Membran bildet die untere Ausschlußgrenze, sie sollte im Idealfall nur für den Eluenten durchlässig sein. Ein zusätzlicher Querfluß entsteht dadurch in vertikaler Richtung zum Hauptfluß des Eluenten. Um diesen Verlust an Lösungsmittel auszugleichen, ist der Kanal zum Ende hin verjüngt.

Zu Beginn der Messung wird die Trennkammer von zwei Seiten aus mit Eluent gespült, wobei die beiden Flußraten in definiertem Verhältnis zueinanderstehen müssen, um die eingespritzte Probe an einer Stelle in x-Richtung fokussieren zu können. Gleichzeitig ist die Probe durch das aus der Membran austretende Lösungsmittel einem vertikalen Fluß in y-Richtung ausgesetzt: dies führt zu einer Partikelbewegung auf die Membran zu. Diesem Partikelstrom wirkt die Brownsche Molekularbewegung entgegen. Da größere Partikel eine geringere Brownsche Molekularbewegung aufweisen als kleinere Partikel, werden sie durch den Querfluß näher an die Membran transportiert. Wird nun der Fluß in horizontaler Richtung (x-Richtung) zugeschaltet, erfolgt aufgrund des parabolischen Flußprofils eine Fraktionierung der Partikel auch in horizontaler Richtung, da sich die Partikel in der Mitte des Kanals schneller fortbewegen als in der Nähe der Membran. In der AF-FFF eluieren also kleinere Partikel früher als größere — im Gegensatz zur GPC. Vor der Elution der eingespritzten Probe wird ein als „Void-Peak“ bezeichnetes, scharfes Signal detektiert, daß durch Verwirbelungen, die durch Zuschaltung des horizontalen Eluentenflusses zu Beginn des eigentlichen Trennvorgangs entstehen, verursacht wird.

Ein wichtiger Vorteil der FFF gegenüber der GPC ist, daß wässrige Lösungen direkt untersucht werden können, ohne daß eine vorhergehende Aufarbeitung notwendig wäre. Die Methode der AF-FFF konnte also zur Charakterisierung der wäßrigen Dispersionen bei der Herstellung der Polyorganosiloxanmikrogele genutzt werden. Mit der GPC hingegen können nur in organischen Lösungsmitteln lösliche Partikel analysiert werden, d.h. bezogen auf das in dieser Arbeit verwendete System, ist nur die Untersuchung „endgestoppter“ Partikel möglich gewesen.

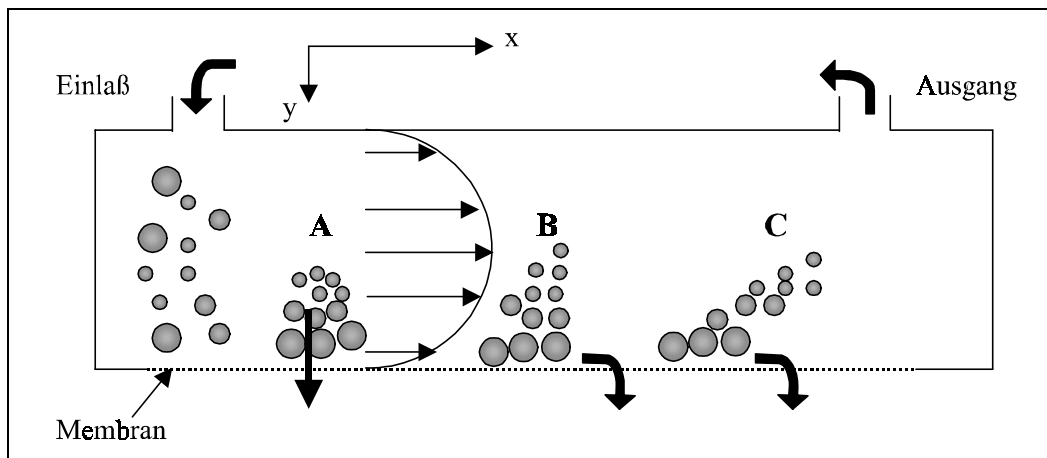


Abbildung 21: Seitenansicht des Trennkanals einer AF-FFF-Anlage: Zunächst wird die Probe fokussiert (A), durch das parabolische Flußprinzip zusammen mit dem Querfluß in vertikaler Richtung wird die Probe zunehmend fraktioniert (B,C).

4.1.3 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Methode der „Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization Time Of Flight“ (MALDI-TOF) Massenspektrometrie eignet sich hervorragend zur Massenbestimmung und zur Bestimmung der Verteilung von Makromonomeren, d.h. Polymerketten mit Monomerfunktionalität. Mit besonders guten Ergebnissen ist diese Methode im Molmassenbereich von 2 000 bis 10 000 g/mol einsetzbar. Ein weiterer Vorteil der matrixunterstützten Laserdesorptionsflugzeit-Massenspektroskopie ist die Bestimmung der Homologen in einer Oligomer-Mischung, wodurch sich eventuell vorhandene Nebenprodukte leicht identifizieren lassen. Die Qualifizierung der Nebenprodukte ist im allgemeinen also möglich, eine Quantifizierung aufgrund des unterschiedlichen Desorptionsverhaltens der Homologen jedoch nicht.

Beschreibung der Methode

Das Prinzip, das allen massenspektroskopischen Methoden zugrunde liegt, ist, daß beschleunigte, elektrisch geladene Teilchen in der Gasphase nach ihren Molekularmassen aufgetrennt werden. Deshalb müssen bei allen massenspektroskopischen Untersuchungen die Proben zunächst verdampft und ionisiert werden. Die meisten Ionisierungsverfahren eignen sich jedoch nicht zur Untersuchung von Polymeren, da die thermische Stabilität der Makromonomere zu gering ist und es zur thermischen Zerset-

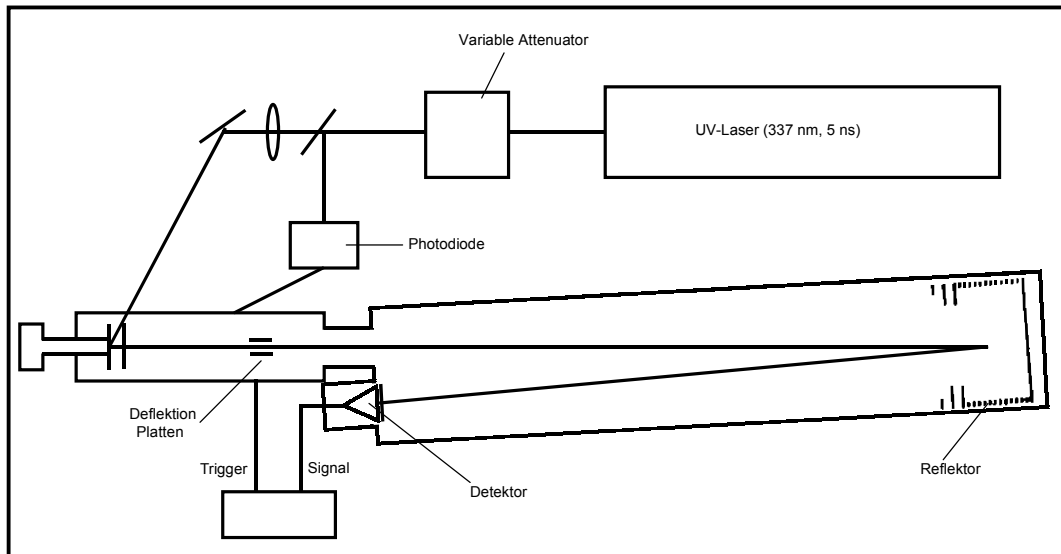


Abbildung 22: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers

zung der Probe kommt. Erst die 1988 von Hillekamp und Karas [KH88] eingeführte MALDI-TOF-Methode, die die Untersuchung großer Biomoleküle durch eine schonende Desorption und Ionisation ermöglicht, erlaubt auch die Analyse von synthetischen Polymeren mit Molmassen bis 200 000 g / mol.

Die zu untersuchende Probe wird in Lösung mit einem bis zu 10 000fachen Überschuß einer im UV-Bereich stark absorbierenden Matrix gemischt. Bei der Matrix handelt es sich meist um niedermolekulare aromatische Systeme wie z.B. Dithranol oder Benzolsäurederivate. Zur Verstärkung der Kationisierung wird meist noch ein Metallsalz, wie z.B. Silber- oder Kaliumtrifluoroacetat, hinzugesetzt. Diese Mischung wird dann auf einem Probenträger aus Stahl, das Target, aufgebracht. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff wird mit einem gepulsten N_2 -Laser beschossen. Durch UV-Absorption wird die Energie des Laserstrahls auf die Matrix übertragen. Von den Matrixmolekülen wird die Energie an die Polymermoleküle weitergegeben, welche in die Gasphase übergehen und gleichzeitig durch H^+ bzw. durch die zugesetzten Metallionen ionisiert werden. Der Energieübertrag auf die Polymere muß dabei (über die Laserleistung) so dosiert werden, daß die Polymermoleküle nicht fragmentiert werden. Durch das angelegte starke elektrische Feld werden die ionisierten Polymere im Hochvakuum linear beschleunigt. Nach dem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke haben alle ionisierten Moleküle die gleiche kinetische Energie

$Z_i \cdot e \cdot U$, so daß die Geschwindigkeit der Ionen proportional zu $(m_i/Z_i)^{-1/2}$ ist (e : Elementarladung, U : angelegte Spannung, m_i : Masse des Ions, Z_i : Ladung des Ions). Die Ionenflugzeiten in der nachfolgenden feldfreien Driftstrecke sind also massenabhängig: ein schweres Ion fliegt langsamer, ein leichtes Ion schneller. Nach einer Kalibrierung des Systems ist die jeweilige Masse der Ionen aus der Flugzeit zu ermitteln, da das Quadrat der Flugzeit proportional zum Massen/Ladungsverhältnis ist. Falls die erzeugten Ionen eine ausreichend lange Lebensdauer besitzen, wie dies meist bei Oligomeren mit einer Molmasse unterhalb von 10 000 g / mol der Fall ist, kann die Auflösung der Spektren durch den Einsatz eines Reflektors erhöht werden. Der Reflektor steigert durch Zeitfokussierung die Auflösung des Massenspektrometers, denn zum Zeitpunkt der Ionisation besitzen die Teilchen eine Geschwindigkeitsverteilung, die zu Differenzen in der kinetischen Energie von Molekülen gleicher Masse führt.

Polymeranalytische Auswertung der Massenspektren

Das Detektorsignal eines MALDI-TOF-Massenspektrometers einer nicht zu polydispersen Polymerprobe ist proportional der Zahlenhäufigkeit der homologen Spezies, deshalb sind aus den experimentellen Daten leicht Molmassenmittelwerte und Polydispersitäten zugänglich.

Zur Auswertung werden die MALDI-Massenspektren zunächst geglättet und Basislinien korrigiert, dadurch erhält man das Maximum der Polymerverteilung M_p , das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w .

Ob eine Endgruppenfunktionalisierung erfolgreich war, kann anhand der einzelnen Oligomermassen festgestellt werden. Dazu wird die Masse des eingesetzten Metallkations und die Masse der angenommenen Endgruppe von den ermittelten Massen abgezogen. Die so erhaltenen Werte sollten ein ganzzahliges Vielfaches der Monomermasse sein.

Nach diesem Prinzip lassen sich bei mehreren vorhandenen Serien häufig auch die Endgruppen von Nebenprodukten identifizieren.

4.1.4 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist eine häufig angewandte Methode für polymeranalytische Untersuchungen. Wichtige Informationen über die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Makromolekülen in Lösung sind durch Lichtstreuexperimente zugänglich. Nicht nur für analytische Anwendungen sind Lichtstreuexperimente einsetzbar, sondern die Lichtstreuung dient auch zur Beobachtung von Phasenübergängen, Aggregationsverhalten oder allgemein dem statischen und dynamischen Verhalten komplexer Fluide.

In der statischen Lichtstreuung (SLS) beobachtet man bei verschiedenen Winkeln die über einen längeren Zeitraum gemittelte Streuintensität der Lösung, die auf die Streuintensität des reinen Lösungsmittels normiert werden muß. Man erhält aus statischen Lichtstreuexperimenten Daten zur Struktur und Lösungsmittelgüte der gelösten Makromoleküle, wie das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w , das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle_z$ und den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks A_2 , der die Wechselwirkungen zwischen Polymersegmenten und dem Lösungsmittel beschreibt.

In der dynamischen Lichtstreuung (DLS) werden die zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität beobachtet, die durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufen werden. Daraus erhält man das z-Mittel des Translationsdiffusionskoeffizienten D_z , aus dem über die Stokes-Einstein-Gleichung der kugeläquivalente, hydrodynamische Radius R_H berechnet werden kann.

Aus dem Verhältnis des Trägheitsradius zum hydrodynamischen Radius, dem sogenannten ρ -Verhältnis, kann man schließlich Informationen zur Form der Partikel erhalten.

Statische Lichtstreuung

In der Literatur werden die Grundlagen zur Lichtstreuung gelöster Makromoleküle ausführlich behandelt [Chu92], [Kra87], [Sch93]. Die Grundlagen der statischen Lichtstreuung wurden zuerst von Lord Rayleigh bei seinen Untersuchungen über die Ausbreitung von Gasen entdeckt und mit Hilfe der Maxwellschen Theorie der Elektrodynamik für ein ideales Gas ausgearbeitet. Die Theorie der Lichtstreuung wurde dann

von Smoluchowski und Einstein mit Hilfe der Fluktuationstheorie auf Lösungen und Flüssigkeiten erweitert.

Löst man einen Feststoff in einer Flüssigkeit, so tragen zur Streuung nur Volumenelemente bei, die sich in ihrer Polarisierbarkeit α und damit in ihrem Brechungsindex von ihrer Umgebung unterscheiden. Die Änderungen im Brechungsinkrement werden durch lokale Dichtefluktuationen und Schwankungen der Konzentration an gelöster Substanz hervorgerufen.

In verdünnten Polymerlösungen ist die Annahme gerechtfertigt, daß sich die Dichtefluktuationen des Lösungsmittels in der Lösung nicht von denen im reinen Lösungsmittel unterscheiden. Debye konnte zeigen, daß für eine gelöste Substanz, deren Moleküle im Vergleich zur Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes klein sind, die reduzierte Streuintensität mit der Beziehung

$$R_{\theta} = R_{\theta}(\text{Lösung}) - R_{\theta}(\text{Lösungsmittel}) \quad (4.14)$$

gegeben ist.

Kolloide können aufgrund ihrer Größe nicht immer als einfache Punktstreuer beschrieben werden. Sind die Dimensionen des Partikels größer als $\lambda/20$ (λ ist die Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichtes) können von zwei oder mehreren möglichen Streuzentren ausgehende Strahlen interferieren und am Beobachtungspunkt mit verschiedenen Phasen eintreffen. Das Streuverhalten besitzt nun eine Abhängigkeit von der Form des Moleküls, und es kommt zur Winkelabhängigkeit der Streuintensität. Das Rayleighverhältnis wird durch die Interferenz der Streuwellen der unterschiedlichen Streuzentren eine Funktion des Streuvektors q , dessen Betrag definiert ist durch:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.15)$$

Für Lösungen kugelförmiger, gleichgroßer Partikel läßt sich die Streuintensität des Lichtes durch ein Produkt von Strukturfaktor und Teilchenformfaktor beschreiben:

$$I(q) = S(q)P(q) \quad (4.16)$$

Der Strukturfaktor $S(q)$ beschreibt die Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel, die durch Interferenz der Streuwellen unterschiedlicher Makromoleküle verursacht wird. Der Formfaktor $P(q)$ wird hingegen durch die intramolekularen Interferenzerscheinungen bestimmt. Der Teilchenformfaktor kann durch die Messung der Winkel-

abhängigkeit des Streulichtes einer hochverdünnten Lösungen großer Makromoleküle ermittelt werden. In diesem Fall spielen intermolekulare Korrelationen keine Rolle mehr. Wird im Grenzbereich kleiner Winkel θ oder für $R \ll \lambda$ für den Formfaktor eine Reihenentwicklung verwendet und wird die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen, so erhält man unter Verwendung der Definition des Trägheitsradius die Zimm-Gleichung:

$$\frac{Kc}{R\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + \frac{2A_2}{P(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2 c \quad (4.17)$$

Im nächsten Schritt erfolgt eine doppelte Extrapolation, alle Punkte gleicher Konzentration c werden auf den Winkel Null extrapoliert, sowie alle Meßpunkte, die bei gleichem Winkel θ ermittelt wurden, werden auf die Konzentration Null extrapoliert. Bei der Zimm-Auftragung erhält man aus dem Achsenabschnitt das Molekulargewicht M_w und aus der Anfangssteigung der extrapolierten Geraden $c = 0$ den Gyrationradius R_g . Die Steigung der $\theta = 0$ -Geraden gibt den Wert für A_2 .

Für polydisperse Proben ist der so berechnete Trägheitsradius ein z-Durchschnitt $\langle R_g^2 \rangle_z$, die erhaltene Molmasse ein Gewichtsmittel M_w .

Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität, die durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufen wird, beobachtet. Die Fluktuation beruht sowohl auf Lösungsmittelinhomogenitäten als auch auf Konzentrationsschwankungen. Durch die Korrelation der fluktuierenden Streulichtintensität zu verschiedenen Zeitpunkten miteinander erhält man die zeitgemittelte Autokorrelationsfunktion der Streulichtintensität:

$$G^{(2)}(q, t) = \langle I(q, \tau) I(q, \tau + t) \rangle \quad (4.18)$$

Alle theoretischen Ableitungen beziehen sich auf zeit- und ensemblegemittelte Korrelationsfunktionen. Für ergodische Proben ist das Zeit- und Ensemblemittel identisch [Pus90].

Die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion ist definiert als Quotient der Intensitätsautokorrelationsfunktion und der (zeitgemittelten) Gesamtstreulichtintensität:

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{G^{(2)}(q, t)}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (4.19)$$

Anhand dieser Gleichung erkennt man, daß diese Funktion vom Anfangswert $\langle I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$ auf 1 abfällt, da zu langen Korrelationszeiten t der Zähler des Quotienten ($G^{(2)}$) die zeitgemittelte Streulichtintensität $\langle I \rangle^2$ erreicht.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Fluktuationen der Streuintensitäten als Gaußscher Zufallsprozeß beschreiben lassen, läßt sich aus $g^{(2)}(q, t)$ die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(q, t)$ der elektrischen Feldstärke des Streulichtes berechnen (Siegert-Relation) [Ber76].

$$g^{(1)}(q, t) = \sqrt{[g^{(2)}(q, t) - 1]} \quad (4.20)$$

Diese normierte Autokorrelationsfunktion der elektrischen Feldstärke läßt sich auch als Quotient aus statischem und dynamischem Strukturfaktor darstellen:

$$g^{(1)}(q, t) = \frac{S(q, t)}{S(q, 0)} = \frac{S(q, t)}{S(q)} \quad (4.21)$$

Im Falle monodisperser Teilchen ist die Korrelationsfunktion und somit der dynamische Strukturfaktor sehr einfach mit dem makroskopischen Diffusionskoeffizienten verknüpft [Sch90a]:

$$g^{(1)}(q, t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (4.22)$$

wobei D der translatorische Diffusionskoeffizient und B ein experimenteller Parameter ist, der sich aus dem Signal/Rausch-Verhältnis ergibt.

Für den Fall polydisperser, kleiner Teilchen ($P(q) = 1$) ergibt sich die Autokorrelationsfunktion aus der Summe der Korrelationsfunktionen der Einzelkomponenten i .

$$g^{(1)}(q, t) = B \frac{\sum_i w_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum_i w_i M_i} \quad (4.23)$$

mit M_i der Molmasse und w_i dem Massenanteil der Teilchensorte i und schließlich D_i dem translatorischen Diffusionskoeffizienten der Spezies i . Führt man folgende Reihenentwicklung durch,

$$\ln g^{(1)}(q, t) = \sum_n \mu_n \frac{(-t)^n}{n!} \quad (4.24)$$

so erhält man in erster Näherung aus der Anfangssteigung der logarithmierten Auftragung der Autokorrelationsfunktion gegen q^2 den translatorischen Diffusionskoeffizienten D_{app} :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left[-\frac{d(\ln g^{(1)}(q, t))}{dt} \right] = q^2 D_{app}(q) = \mu_1 \quad (4.25)$$

Aus der Kumulantenentwicklung erhält man nur einen apparenten Diffusionskoeffizienten, der vom Streuvektor q abhängt. Durch Extrapolation von $D_{app}(q)$ gegen den Streuvektor Null erhält man den z -gemittelten Diffusionskoeffizienten D_z .

Bei großen, polydispersen Teilchen ist der Kugelformfaktor im q -Meßfenster nicht konstant und man muß den Formfaktor $P_i(q)$ der Teilchensorte i noch in die Berechnung einbeziehen:

$$g^{(1)}(q, t) = B \frac{\sum_i P_i(q) w_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum_i P_i(q) w_i M_i} \quad (4.26)$$

Die höheren Kumulanten sind bei nicht-wechselwirkenden, kugelsymmetrischen Partikeln ein qualitatives Maß für die Breite der Radienverteilung, falls für die Kugeldimensionen gilt:

$$\langle R_g \rangle_z^2 q^2 < 1 \quad (4.27)$$

Für größere Werte von R_g sind die Vereinfachungen der Rayleigh-Debye-Gans Theorie nicht mehr gültig, weshalb hier eine komplexere q -Abhängigkeit der Streulichtintensität gefunden wird [Kra87]. Ebenso wie die Streuvektorabhängigkeit kann auch die Konzentrationsabhängigkeit durch eine Reihenentwicklung dargestellt werden.

$$D_{app}(c, q) = D_z (1 + C \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots) (1 + k_d c + \dots) \quad (4.28)$$

Durch Extrapolation des Streuvektors und der Konzentration gegen Null erhält man aus dem apparenten Diffusionskoeffizienten den z -gemittelten Diffusionskoeffizienten der Polymerprobe.

Über das Stokes-Einstein Gesetz kann aus dem Diffusionskoeffizienten der Radius einer reibungsäquivalenten Kugel berechnet werden. Diesen Radius bezeichnet man als hydrodynamischen Radius. Bei polydispersen Proben wird dessen inverses z -Mittel gemessen:

$$\left\langle \frac{1}{R_H} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta D_z} \quad (4.29)$$

Das ρ -Verhältnis

Das Verhältnis von Trägheitsradius zu hydrodynamischem Radius wird als das ρ -Verhältnis bezeichnet.

$$\rho = \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} \langle R_H^{-1} \rangle_z \quad (4.30)$$

Mit Hilfe des ermittelten ρ -Verhältnisses sind Aussagen über die Teilchenform möglich, wenn man das gemessene ρ -Verhältnis mit theoretisch berechneten Werten vergleicht. In der folgenden Tabelle sind einige berechnete ρ -Verhältnisse für verschiedene Teilchenformen den experimentellen Daten gegenübergestellt:

*Tabelle 1: Theoretische und experimentell gefundene ρ -Verhältnisse: *:relativ gute Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Werte*

Teilchenform	theoretisches ρ -Verhältnis	experimentelles ρ -Verhältnis
Harte Kugel	0,775	*
Hohlkugel	1	*
Ellipsoid	0,775 – 4	*
undurchspültes Knäuel	1,505	< 1,3
Stäbchen	$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \ln\left(\frac{L}{D-0,5}\right)$	*
gequollene μ -Gele	> 0,8	< 0,8
Sternpolymere	$\geq 1,2$	0,8 – 1,4

4.1.5 Messung des Brechungsindexinkrements

Bevor die Molmasse M_w aus Lichtstreuexperimenten berechnet werden kann, muß das spezifische Brechungsindexinkrement dn/dc für das zu untersuchende System ermittelt werden. Das Brechungsindexinkrement ist definiert als $(n - n_0)/c$, wobei n und n_0 die Brechungsindices von Lösung bzw. Lösungsmittel sind und c die Konzentration ist.

Die Messung des Brechungsindexinkrements dn/dc erfolgt mit einem abgewandelten Michelson-Interferometer bei der gleichen Wellenlänge, wie sie später im Lichtstreuexperiment verwendet wird (vgl. Abb.23).

Für die Messung werden zahlreiche Konzentrationen (mindestens fünf Konzentrationen) der Lösung verwendet. Jede Konzentration wird jeweils dreimal in die auf 20 °C temperierte Meßzelle eingespritzt im Wechsel mit dreimaligem Einspritzen des reinen Lösungsmittels. Die Messung des reinen Lösungsmittels erfolgt, um einen eventuellen Basisliniendrift berücksichtigen zu können.

Die eigentliche Meßgröße bei der Bestimmung des Brechungsindexinkrements ist die Änderung der Phasendifferenz $d\phi$ zweier Laserstrahlen,

$$d\phi = 2kldn \quad (4.31)$$

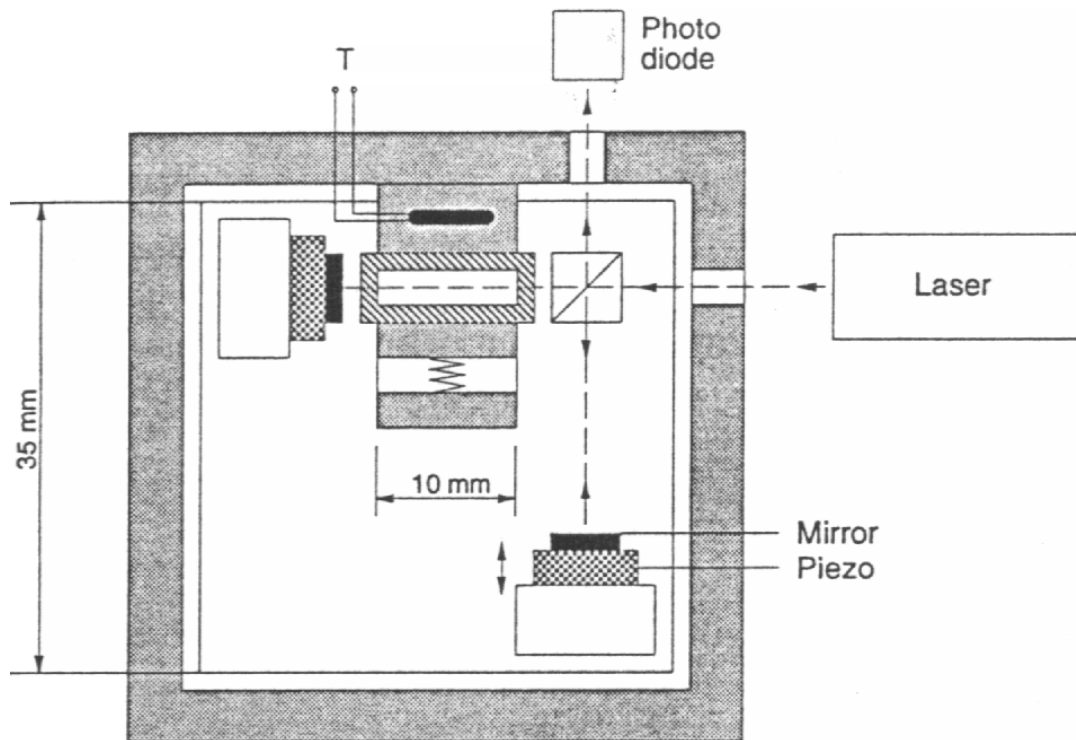


Abbildung 23: Schematische Darstellung der zur Messung des Brechungsindexinkrements verwendeten Apparatur

wobei k und l Millersche Indices sind.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex ergibt sich daher bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T} = \frac{1}{2kl} \left(\frac{\partial \phi}{\partial c}\right)_{p,T} \quad (4.32)$$

Die aus der Meßkurve ermittelten Δn -Werte werden gegen die Konzentration c aufgetragen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden dieser Auftragung erhält man das Brechungsindexinkrement dn/dc .

Der Brechungsindex n ist außerdem eine wichtige Größe zur Charakterisierung und indirekten Erschließung der Struktur von Polymeren, da er von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Oft ist eine direkte Messung des Brechungsindex nicht unproblematisch, da dafür transparente Proben benötigt werden, die nicht immer zugänglich sind.

Bei Copolymeren kann man aus Messungen in verschiedenen Lösungsmittel mit unterschiedlichen Brechungsindices das Molekulargewicht des Copolymeren und seine chemische Uneinheitlichkeit ermitteln. So läßt sich das Brechungsindexinkrement dn/dc eines statistischen Copolymeren in guter Näherung aus den Werten der Einzelkomponenten $\left(\frac{dn}{dc}\right)_i$ berechnen:

$$\frac{dn}{dc} = \sum_i x_{w,i} \left(\frac{dn}{dc}\right)_i \quad (4.33)$$

Sind der Massenbruch $x_{w,i}$ einer der beiden Komponenten und die Brechungsindexinkremente der Einzelkomponenten $\left(\frac{dn}{dc}\right)_i$ und des Copolymeren bekannt, so kann mit Hilfe der Formel auch der Massenbruch $x_{w,i}$ der zweiten Komponente ermittelt werden, wobei $\sum x_{w,i} = 1$ gilt.

4.1.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die Absorption von Molekülen im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts wird durch Übergänge zwischen molekularen Elektronenniveaus hervorgerufen. Durch die Quantisierung der elektronischen Niveaus und unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten erhält man in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge charakteristische Linien, die durch die Überlagerung der elektronischen Übergänge mit Schwingungs- und Rotationsniveaus zu Banden verbreitert sind.

Quantitative Aussagen mittels der UV-Spektroskopie sind durch die Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes möglich. Es stellt eine Beziehung zwischen der eingestrahnten Intensität I_0 des Meßstrahls, der Intensität I des durch die Probenlösung geschwächten Meßstrahls, der molaren Konzentration c der Probenlösung, der Schichtdicke d der Probenlösung und dem sogenannten Extinktionskoeffizienten ε her.

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon * c * d \quad (4.34)$$

Die Extinktion E wird definiert als der dekadische Logarithmus des Verhältnisses von der Ausgangsintensität I_0 zur abgeschwächten Intensität I . Bei Copolymeren ist mit Hilfe einer entsprechenden Eichbeziehung eine quantitative Analyse der Monomerzusammensetzung möglich, vorausgesetzt lediglich eine der Komponenten zeigt im untersuchten Wellenlängenbereich eine Absorptionsbande.

So konnte im Rahmen dieser Arbeit der Gehalt an (als Ankergruppen dienenden) Chlorbenzylgruppen, die Polystyrolmenge auf den Kugeln und der Farbstoffgehalt der Polyorganosiloxankugeln bestimmt werden.

4.1.7 Thermoanalyse

Durchläuft eine Substanz eine chemische oder physikalische Änderung, so ist damit immer eine Enthalpieänderung ΔH verbunden. Diese Änderung kann durch Messung des Enthalpieunterschiedes zwischen dem zu untersuchenden Material und einem internen Standard bestimmt werden, dies ist die Grundlage für eine Meßmethode, die unter der Bezeichnung *Differentialkalorimetrie* (Differential-Scanning-Calorimetrie, DSC) bekannt ist. Durch die Differentialkalorimetrie können Phasenübergänge wie der Schmelzprozeß oder der Glasübergang detektiert werden. DSC-Messungen lassen sich also zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in Polymeren benutzen.

Das Prinzip dieser Methode ist die Messung von Unterschieden im Wärmestrom der Probensubstanz und Bezugssubstanz als Funktion der Probentemperatur, während die beiden Substanzen ein Temperaturprogramm durchlaufen. Die eigentliche Meßgröße ist die Differenz zwischen dem Wärmefluß der beiden Meßzellen in Abhängigkeit von der Zeit. Bei bekannter Einwaage können so absolute Wärmekapazitäten und Enthalpien bestimmt werden. Da die Probentemperatur der Ofentemperatur bei den normalerweise verwendeten hohen Aufheizgeschwindigkeiten mit einer gewissen Verzögerung folgt, muß die Temperaturskala für jede Aufheizrate getrennt geeicht werden, um eine möglichst exakte Bestimmung von den Übergangstemperaturen zu gewährleisten.

Mit der DSC konnten die Glasübergangstemperaturen der in dieser Arbeit synthetisierten Polystyrole und die der auf die haarigen Kugeln gepfropften Polystyrolketten gemessen werden.

4.1.8 Rasterkraftmikroskopie

Zur Charakterisierung von Oberflächentopologien und Strukturen im Nanometer- bis Mikrometerbereich hat sich in den letzten Jahren die Methode der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy oder Scanning Force Microscopy, AFM) durchge-

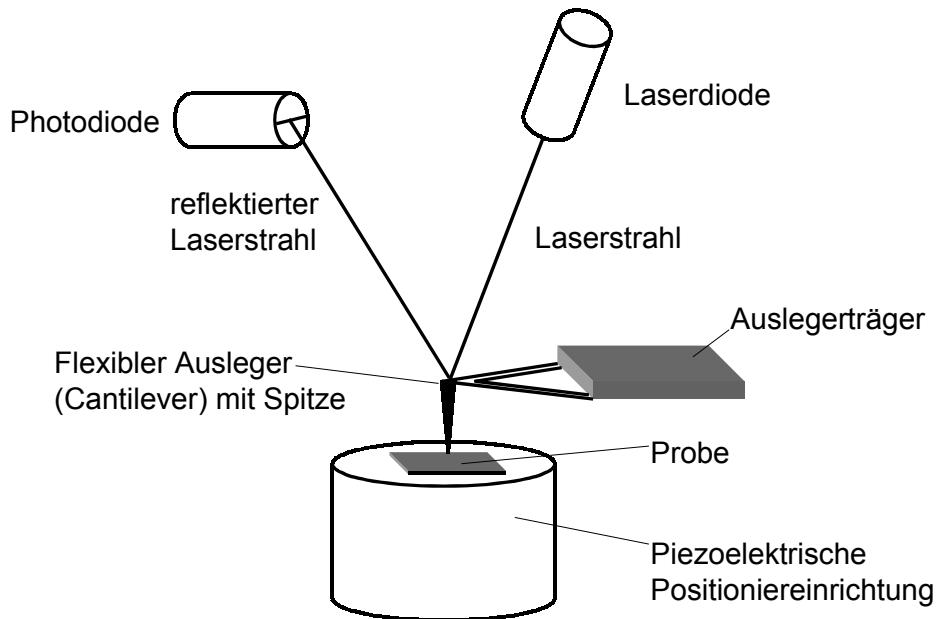


Abbildung 24: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

setzt, da es sich dabei um eine relativ einfache, gut handhabbare Technik mit direktem Zugang zur Probe handelt. „Direkter Zugang“ bedeutet, an Luft mit einer Auflösung von Nanometern ohne zusätzliche Probenpräparation (z.B. Metallbedampfung) messen zu können. In dieser Arbeit konnten mit dem AFM die kugelförmige Struktur der Mikrogele und deren Polydispersität überprüft werden, außerdem wurde die Technik zur Untersuchung der Oberflächenstruktur von Polymer-Kolloid-Mischungen eingesetzt.

Das Prinzip des Rasterkraftmikroskops beruht auf der interatomaren Wechselwirkung zwischen den Atomen einer Meßspitze aus Silizium oder Siliziumnitrid und den Atomen der zu untersuchenden Oberfläche. Mit dieser „atomaren“ Spitze wird nun die Kraft zwischen der zu untersuchenden Probe und der Spitze selbst gemessen. „Geortet“ werden diese Kräfte über die vertikale Auslenkung Δz einer sehr weichen Blattfeder, dem sog. Cantilever, auf dem die Meßspitze befestigt ist. Unter der Annahme, daß die Federkonstante k der Sonde unabhängig von den Einflüssen des Meßkontaktes ist, kann die lokale Kraft aus $F = k \cdot \Delta z$ bestimmt werden. Auf der Rückseite des Cantilevers wird ein fokussierter Laserstrahl reflektiert und über eine mehrfach unterteilte Photodiode detektiert zur möglichst exakten Bestimmung von Δz .

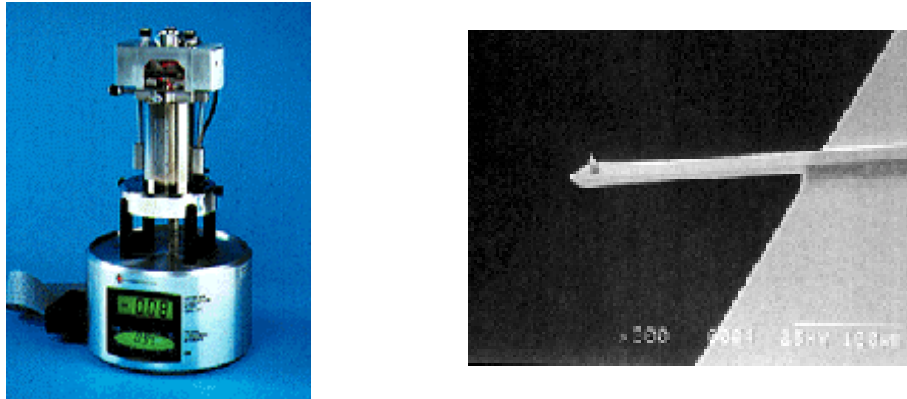


Abbildung 25: Foto des verwendeten Rasterkraftmikroskops der Firma Digital Instruments und eines Cantilevers mit Spitze

Beim Rastervorgang im statisch betriebenen „contact mode“, d.h. mit der Spitze im mechanischen Kontakt mit der Oberfläche, wird über eine Rückkopplung zwischen der Photodiode und dem z-Piezo der Abstand zwischen Probe und Spitze während der gesamten Messung konstant gehalten. Eine Auslenkung des Cantilevers bewirkt eine Signaländerung an der Photodiode, wodurch eine Wiedergabe der Probenmorphologie möglich ist. Nachteil dieses Meßmodus ist, daß eine Veränderung der Probenoberfläche durch den Kontakt mit der Spitze nicht auszuschließen ist.

Die „Non-contact“-Verfahren werden i.a. dynamisch betrieben, wobei die Blattfeder zu mechanischen Resonanzschwingungen angeregt wird. Im sogenannten „tapping mode“ verwendet man Cantilever mit einer hohen Eigenfrequenz. Bei Annäherung an die Probenoberfläche ändert sich die Resonanzfrequenz des schwingenden Systems und wird abstandsabhängig gedämpft. Die abstandsabhängigen Änderungen können phasensensitiv oder über die Amplitudenabnahme bei Annäherung an die Oberfläche erfaßt werden. Durch eine Höhenänderung in der Topologie der Probe trifft die oszillierende Spitze immer wieder auf die Oberfläche, dies verursacht eine Amplitudenverschiebung im sinusförmigen Signal des vom Cantilever reflektierten Laserstrahls. Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Nadel haben eine Phasenverschiebung in der Schwingung der Nadel zur Folge.

Da beim „kontaktfreien“ Abrastern der Probenoberfläche keine Lateralkräfte wirksam werden, gelingt es sogar, sehr weiche Oberflächen zerstörungsfrei abzubilden. Ne-

ben Aussagen über die Oberflächentopologie sind somit auch Aussagen über Materialeigenschaften wie z.B. die Härte einer Probe möglich.

4.1.9 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung von Strukturen im molekularen Bereich dient die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die elektronenoptischen Abbildungen sind wegen der Wellennatur der Elektronen mit den Abbildungen im Lichtmikroskop vergleichbar. Die Elektronenmikroskopie macht sich dabei jedoch zunutze, daß das Auflösungsvermögen, das heißt die Fähigkeit zwischen zwei nahe beieinander liegenden Punkten zu unterscheiden, mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Aus der um das 100- bis 1000fach kürzeren Wellenlänge der Elektronenstrahlung resultiert also das im Vergleich zum Lichtmikroskop sehr viel größere Auflösungsvermögen. Die Auflösungsgrenze heutiger Elektronenmikroskope liegt bei 0,1nm.

Die elektronenoptische Abbildung des Objekts entsteht mit Hilfe der Elektronen, welche beim Durchgang durch die Probe weder elastisch an den Atomkernen des Objekts noch inelastisch an den Elektronenhüllen gestreut worden sind, also keine Energie- und Impulsänderung erfahren haben. Alle Elektronen, deren Streuwinkel größer als die Objektivapertur ist, werden von der Objektivaperturblende abgefangen. Nur die Elektronen, die die Blende ungehindert passieren, führen zu dem Kontrast, der notwendig ist, ein Bild mit einer Intensitätsverteilung auf einem Fluoreszenzschirm zu erzeugen.

In dieser Arbeit wurden Polyorganosiloxanmikronetzwerke, haarige Kugeln und Mikrotom-Schnitte von den Filmen der Polymer-Kolloid-Mischungen elektronenmikroskopisch untersucht. Auch mit Goldkolloiden gefüllte Mikrogele waren mit dieser Methode gut zu analysieren.

4.2 Strukturaufklärung zur Kompatibilität der Filme

Als erstes Indiz, ob eine Probe strukturell homogen oder entmisch ist, dient die optische Transparenz einer Probe. Zur Klärung der Frage, ob die transparenten Mischungen aus Polymerknäueln und den haarigen Kugeln wirklich kompatible Kompositfilme sind, ohne daß die Proben eine Phasenseparation auf einer Längenskala von wenigen Mikro-

oder Nanometern zeigen, reicht dieses erste Indiz natürlich nicht aus. Deshalb wurden unter anderem die bereits beschriebenen Methoden AFM und TEM für eine genauere Analyse angewendet.

Mit dem AFM konnten die glatten Oberflächen der Proben untersucht werden. Um auch Informationen zu inneren Strukturen der Proben zu erhalten, wurden mit Hilfe eines Mikrotoms dünne Schnitte angefertigt und diese im TEM untersucht. Zur Ergänzung dieser Untersuchungsmethoden und zur weiteren Strukturaufklärung wurden die Kleinwinkellichtstreuung und die Kleinwinkelröntgenstreuung eingesetzt, die im folgenden kurz beschrieben werden. Mit der Kleinwinkelröntgenstreuung konnten sogar Teilchenabstände der haarigen Kugeln in den Polymerfilmen bestimmt werden.

4.2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Bei der Röntgenstreuung liegt der Wert der Wellenlänge λ in einer Größenordnung von 0,1 bis 0,2 nm und damit um rund drei Größenordnungen kleiner als die für die Lichtstreuung verwendeten Wellenlängen. Da dieser Wellenlängenwert die typischen Abmessungen eines Polymeren deutlich unterschreitet, sind strukturelle Informationen über kleine Abstände in dem Polymeren aus Röntgenstreuexperimenten ableitbar.

Die Intensität der Streuung ist eine Funktion der Elektronendichte der Probe. Die experimentelle Durchführung ist aufgrund der sehr schwachen Streuung meist schwierig. Da die Röntgenstreuung sehr nützliche Informationen über die zu untersuchende Probe mit Abmessungen in einem Bereich von 1 bis 100 nm liefert, stellt sie aber eine wertvolle Ergänzung zur Lichtstreuung dar.

Bestimmung von übermolekularen Strukturen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) lassen sich Strukturen im Nanometerbereich untersuchen.

Treffen Röntgenstrahlen auf Materie, so werden diese durch Wechselwirkung mit den Elektronen der getroffenen Atome gestreut, indem die Elektronen zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden und selbst Sekundärwellen aussenden. Durch Superposition der von jedem Streuzentrum ausgehenden Kugelwellen ergibt sich ein Beugungs-

bild. Weisen die Streuzentren eine völlig regellose Anordnung auf, so zeigt das Beugungsbild keinerlei Struktur aufgrund der fehlenden Phasenbeziehung zwischen den gestreuten Wellen. Bei Vorliegen einer periodischen Struktur treten in der Streukurve hingegen Intensitätsminima und -maxima auf, aus deren Lage sich nach dem Bragg'schen Gesetz die Dimension der übermolekularen Struktur errechnen läßt. Bei Verwendung der Eigenstrahlungslinie von Kupfer (CuK $_{\alpha}$ Linie mit $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) liegt die durch Strukturen mit Abmessungen von $10^1 - 10^3 \text{ nm}$ (typisch für kolloidale Systeme) hervorgerufene Streuung bei sehr kleinen Winkeln. Nach dem Bragg'schen Gesetz ist der Glanzwinkel θ um so kleiner, je größer die Gitterkonstante d der streuenden periodischen Struktur ist.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.35)$$

Bei bestimmten Gittertypen treten durch Auslöschung von Peaks nur bestimmte Reflexe auf, die sich für die unterschiedlichen kubischen Gitter aus der folgenden Gleichung ergeben. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen läßt sich aus der Lage des ersten Bragg-Peaks die Länge der Elementarzelle bestimmen (Strukturfaktor). Unter der Annahme eines kubischen Gitters berechnet sich die Kantenlänge a dann folgendermaßen:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{q_m} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{0,5}} \quad (4.36)$$

wobei h, k und l die Millerschen Indices bezeichnen.

$$a_{SC} = d_{100} \quad a_{FCC} = d_{111}\sqrt{3} \quad a_{BCC} = d_{110}\sqrt{2} \quad (4.37)$$

Aus der Lage des zweiten sichtbaren Maximum q_R kann der geometrische Kugelradius R bestimmt werden (Formfaktor).

$$R = \frac{5,765}{q_R} \quad (4.38)$$

Außer durch die Bestimmung der Positionen der Streupeaks lassen sich die gewünschten Strukturparameter auch über eine parakristalline Fitfunktion ermitteln. Die Form der Partikel gibt man als Kugeln vor, ebenso wählt man die Art des Raumgitters aus. Variable Fitparameter sind dann der Radius der Kugeln R sowie deren Polydispersität

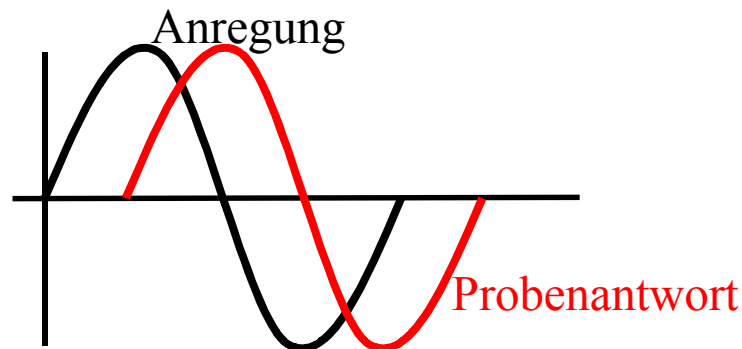


Abbildung 26: Schema zur Stimulation und Antwort einer Probe bei dynamisch-mechanischen Messungen: periodische Deformation der Probe und als Antwort phasenverschobene periodische Spannung.

$\Delta R/R$ und die Kantenlänge der Elementarzelle a , deren relativer Fehler $\Delta a/a$ ein Maß für die Verzerrung des Gitters ist.

4.3 Methoden zur Untersuchung der Dynamik

4.3.1 Dynamisch-mechanische Analyse

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) wird die Reaktion der Probe auf eine sich periodisch ändernde Verformung untersucht.

Von einer sinusförmigen Scherdeformation γ mit konstanter Frequenz ω ausgehend,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (4.39)$$

resultiert in der Probe eine Schubspannung $\sigma(t)$, die ebenfalls sinusförmig mit der Anregungsfrequenz ω schwingt, jedoch die Amplitude σ_0 hat.

$$\sigma(t) = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (4.40)$$

Wenn die Kraft (oder erzwungene Deformation) mit konstanter Frequenz sinusförmig schwankt, tritt eine Phasenverschiebung um einen Phasenwinkel δ zwischen der Deformation und der inneren Spannung der Probe ein.

Im Fall viskoelastischer Körper ist der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung durch einen Schermodul charakterisiert. Bei dynamischen Messungen findet man einen komplexen Schermodul G^* , der sich aus den Komponenten des *Speichermoduls* G' und des um 90° zur angelegten Auslenkung phasenverschobenen *Verlustmoduls* G'' zusammensetzt.

Der Speichermodul G' ist ein Maß für die Steifigkeit und Formfestigkeit des Stoffes, er beschreibt den elastischen Teil der Antwort der Probe.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (4.41)$$

Der Verlustmodul G'' ist hingegen ein Maß für den Verlust an mechanischer Energie infolge von Relaxationsvorgängen (durch Dissipation von Energie in Wärme):

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (4.42)$$

Als Verlusttangens $\tan \delta$ wird der Quotient aus Verlust- und Speichermodul definiert:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.43)$$

Der Gesamtmodul G , d.h. der Betrag des komplexen Schermoduls G^* , ergibt sich dann aus dem Quotienten der Amplituden von Spannung und Dehnung:

$$G = |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (4.44)$$

Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Dynamische Messungen werden meist in einem konstanten Frequenzbereich unter Variation der Temperatur durchgeführt, da der experimentell zugängliche Frequenzbereich auf drei bis vier Dekaden beschränkt ist. Um die meisten Systeme vollständig charakterisieren zu können, ist die Abdeckung eines weitaus größeren Frequenzbereichs notwendig. Der Meßbereich wird erweitert, indem der identische Frequenzbereich bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Führt man ein Experiment bei verschiedenen Temperaturen durch, so läßt sich häufig das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip anwenden. Es besagt, daß sich die Form der Kurve $G'(\omega)$ bzw. $G''(\omega)$ über $\log(\omega)$ mit der Temperatur nicht ändert, sondern die Kurve nur parallel zur logarithmischen Frequenzachse verschoben wird. Danach kann aus Daten, die bei ver-

schiedenen Temperaturen gewonnen wurden, eine isotherme Kurve zusammengesetzt werden, die einen wesentlich größeren Frequenzbereich überstreicht.

Das Superpositionsprinzip läßt sich mit der Definition eines Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktors $a_T(T, T_0)$ und einer reduzierten Kreisfrequenz $a_T * \omega$ mathematisch formulieren:

$$G(t, T) = G_{T_0} \left(\frac{t}{a_T} \right) \quad (4.45)$$

$$G'(\omega, T) = G'_{T_0} (\omega * a_T) \quad (4.46)$$

$$G''(\omega, T) = G''_{T_0} (\omega * a_T) \quad (4.47)$$

$$\tan \delta(\omega, t) = \tan \delta_{T_0} (\omega * a_T) \quad (4.48)$$

Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip kann angewendet werden, um Aussagen über einen breiten Zeit- bzw. Frequenzbereich zu erhalten, wenn durch die Experimente nur ein kleiner Ausschnitt abgedeckt wird. Das Experiment wird also bei mehreren Temperaturen wiederholt und anschließend die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Meßkurven auf der Frequenzskala gegeneinander verschoben. Praktisch wird dazu eine Temperatur T_0 als Referenz gewählt. Die Kurven bei höheren und niedrigeren Temperaturen werden dann soweit parallel zur Frequenzachse verschoben, daß sie sich möglichst glatt an die Kurve bei der Referenztemperatur anschmiegen, bis sich eine sog. Masterkurve ergibt (vgl. Abb.27). Aus der Verschiebung erhält man den Verlauf des Moduls über einen erweiterten Frequenzbereich und die Verschiebungsfunktion $\log a_T(T)$.

Für diese Verschiebungsfunktion wurde im Temperaturbereich oberhalb der Glas-temperatur von *Williams, Landel* und *Ferry* eine Gesetzmäßigkeit empirisch gefunden, die nach ihnen als WLF-Formel bezeichnet wird:

$$\log (a_T(T, T_0)) = - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (4.49)$$

T_0 ist eine beliebige Referenztemperatur, C_1 und C_2 sind materialspezifische Konstanten, die jedoch von der Wahl der Referenztemperatur abhängig sind.

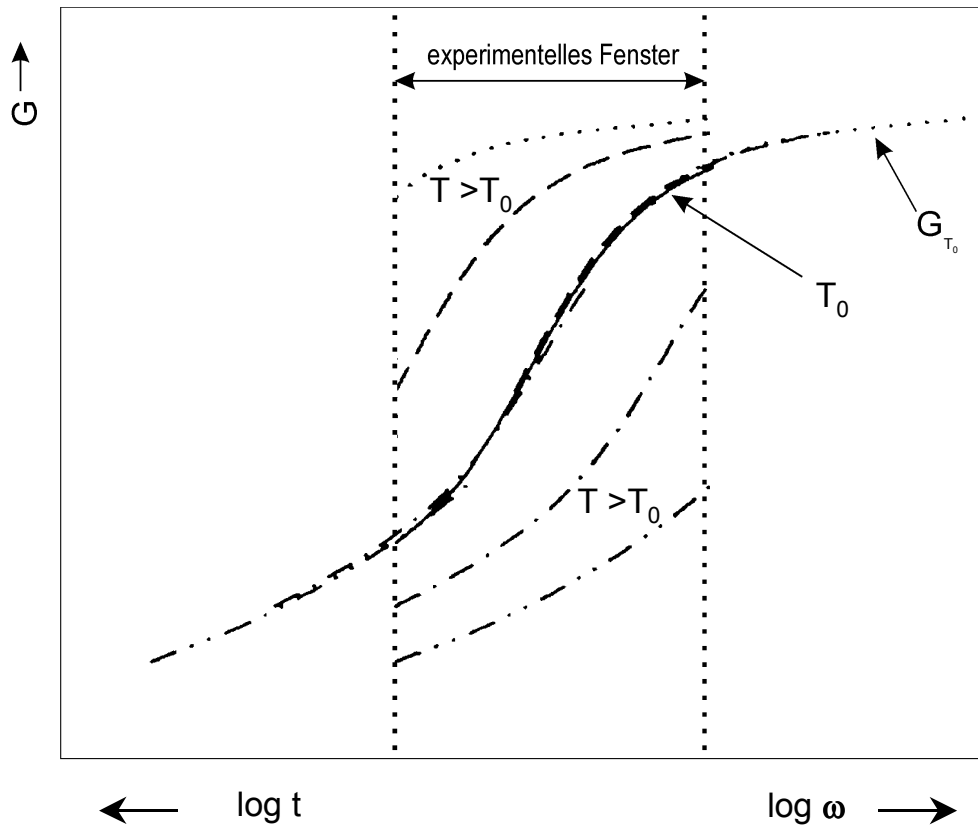


Abbildung 27: Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips

4.3.2 Forcierte Rayleighstreuung

Die Forcierte Rayleighstreuung (FRS) eignet sich hervorragend als optische Methode zur Untersuchung langsamer Diffusionsprozesse wie der Diffusion in polymerer Schmelze. Mit dieser Meßmethode lassen sich Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$ bis $10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{s}$ bestimmen.

Im Unterschied zur dynamischen Lichtstreuung, bei der der Streuprozeß an statistischen Konzentrations- und Dichteschwankungen erfolgt, wird bei der FRS der Probe eine laserinduzierte dynamische Überstruktur (Konzentrationsgitter) durch das Bleichen von photoreaktiven Partikeln in der Probe aufgeprägt. Dieses übergeordnete Gitter aus Photoedukten und Photoprodukten wird mit der Zeit durch Gleichgewichtsfluktuationen abgebaut, und der Zerfall unter Bragg-Bedingungen detektiert, so daß Rückschlüsse auf die Diffusion der markierten Partikel möglich sind.

Die Erzeugung des Gitters, der Zerfall durch Diffusion und dessen Detektion sowie der experimentelle Aufbau werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben.

Erzeugung und Relaxationsverhalten des Gitters

Überlagert man zwei monochromatische, kohärente, linear polarisierte Laserstrahlen unter einem Winkel Θ in einer Probe, so erzeugt man durch Interferenz eine periodische Intensitätsverteilung. Enthält die Probe eine photoreaktive Substanz, so erzeugt das periodische Interferenzmuster in der Probe ein Konzentrationsgitter aus abwechselnd gebleichter und ungebleichter Substanz, dessen Streifenabstand (Gitterabstand d) durch die Bragg-Bedingung

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\frac{\Theta}{2})} \quad (4.50)$$

gegeben ist.

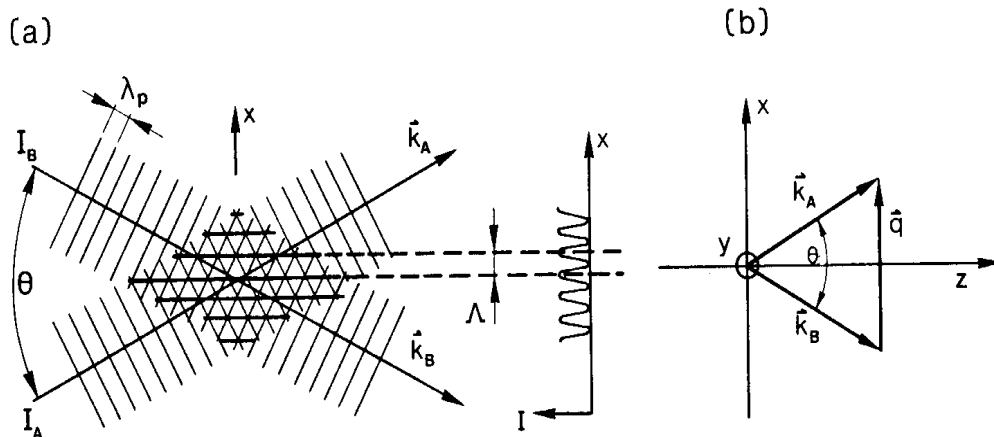


Abbildung 28: **Erzeugung des Interferenzmusters.** (a) Erzeugung eines Gitters durch Überlagerung zweier Strahlen der Intensität I_A und I_B ; (b) Geometrie des Gittervektors \vec{q} und der Wellenvektoren \vec{k}_A und \vec{k}_B . Entnommen aus [Heu95].

Hierbei wird jedoch vorausgesetzt, daß die Entstehung des Interferogramms durch Überlagerung zweier ebener, kohärenter und unendlich ausgedehnter Wellen beschrie-

ben werden kann. Ein Laser, der in der TEM₀₀Mode schwingt, hat aber ein gaußförmiges Intensitätsprofil. Dieser Einfluß der endlichen lateralen Ausdehnung des Laserstrahls wurde von Brayton [Bra74] ausführlich behandelt. Für experimentelle Zwecke genügt es, den Strahldurchmesser auf das 50 bis 100fache der Gitterkonstanten d einzustellen, dann können derartige Randeffekte vernachlässigt werden. Das Interferenzgitter läßt sich als einfaches Sinusgitter beschreiben.

An Stellen maximaler Lichtintensität werden beim Einbleichvorgang mehr Farbstoffmoleküle in ihr Photoprodukt umgewandelt als an Stellen der Minima, wobei das Photoprodukt keine oder nur sehr geringe Absorption bei der Wellenlänge des einfallenden Lichtes zeigen sollte. Das Interferenzmuster der einfallenden Lichtwellen wird in der Probe durch die neugebildete Spezies, die durch das Laserlicht gebleichten Farbstoffmoleküle, fixiert.

Liegt also eine photochemische Reaktion 1.Ordnung (ohne Rückreaktion und ohne absorbierende Photoprodukte) vor, so wird beim Einbleichen die periodische Modulation der Lichtintensität auf die räumliche Konzentration des Farbstoffes übertragen. Die Positionierung des Lesestrahls und Detektors gemäß der Bragg-Beziehung entspricht einer Messung der zugehörigen Fourierkomponenten. Direkt nach dem Bleichvorgang wird diese Fourierkomponente der Konzentrationsverteilung des Farbstoffes beschrieben durch:

$$c(x, t = 0) = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right) + c_{\min} \quad (4.51)$$

Dazu um die halbe Gitterkonstante $d/2$ phasenverschoben entsteht das Gitter des Photoproduktes. Nachdem alle chemischen Reaktionen abgeklungen sind, gehorcht der zeitliche Zerfall des im Bleichvorgang aufgeprägten Konzentrationsgitters aufgrund der Diffusion der Partikel dem 2. Fickschen Gesetz:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{r}, t) \quad (4.52)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient ist und \vec{r} den Ortsvektor darstellt.

Ist die Konzentrationsmodulation nur eindimensional, reduziert sich das Problem auf:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.53)$$

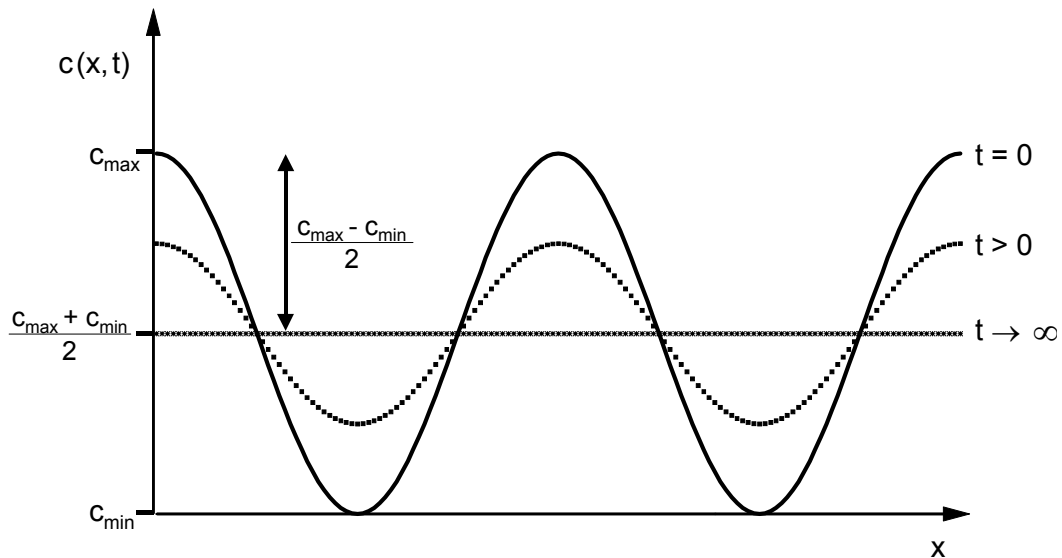


Abbildung 29: Zeitliches Abklingverhalten der durch das Intensitätsgitter induzierten Konzentrationsschwankungen

Bei der Lösung von Gleichung (4.53) ist es ausreichend, den einfachen eindimensionalen Fall senkrecht zu den Interferenzstreifen zu betrachten, da sich die Periodizität der Konzentrationsverteilung in x -Richtung mit der Zeit nicht ändert. Mit Gleichung (4.51) ergibt sich:

$$c(x, t) = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{c_{\max} + c_{\min}}{2} \quad (4.54)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist in der Zeitkonstanten τ enthalten:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi^2 D}{d^2} = q^2 D \quad (4.55)$$

Auslesen des erzeugten Gitters

Das Auslesen des erzeugten Konzentrationsgitters erfolgt durch Beugung eines im Bragg'schen Winkel auftreffenden Laserstrahls am periodischen Konzentrationsgitter. Um weitere Photoreaktionen des Farbstofflabels zu verhindern, wird einer der beiden Laserstrahlen, mit denen zuvor das Intensitätsgitter erzeugt wurde, ausgeblendet

und der andere, der als Detektionsstrahl dient, um den Faktor 10^4 in der Intensität abgeschwächt.

Dieser Beugungsvorgang kann mathematisch durch eine Fouriertransformation beschrieben werden, denn die Konzentration $c(x, t)$ und die Streuamplitude $A(q, t)$ sind über eine räumliche Fouriertransformation miteinander verknüpft. Durch dynamische Prozesse wie Translationsdiffusion der farbstofftragenden Partikel wird das Gitter mit der Zeit zerstört, die Amplitude des Sinusgitters nimmt ab und damit wird die Intensität der Streuung geringer. Den zeitlichen Verlauf dieser Intensitätsabnahme erhält man für den Fall reiner Translationsdiffusion durch Lösung des 2.Fickschen Gesetzes 4.53.

Für den zeitlichen Abfall des Streusignals erhält man eine mit der Zeitkonstanten τ abklingende Exponentialfunktion:

$$I(t) = \left(A + B \exp^{-\frac{t}{\tau}} \right)^2 + C \quad (4.56)$$

wobei A der kohärente und C der inkohärente Streuuntergrund sind. Die Größe der Amplitude B hängt von dem im Präparationsschritt erzeugten Absorptions- und Dispersionskontrast und von der Intensität des eingestrahlten Lichtes ab. Die Messungen der Intensität des am Konzentrationsgitter gestreuten Lichts ermöglichen also die Bestimmung der Zeitkonstanten τ , aus der man den Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 4.55 errechnen kann.

5

Sphärische Bürsten

Das Ziel dieser Arbeit ist, die in Kapitel 2 beschriebene entropisch bedingte Entmischung von Kugelkolloiden in polymerer Schmelze zu verhindern: Es sollen haarige Kolloide, auch als sphärische Bürsten bezeichnet, dargestellt werden, bei denen nach Möglichkeit die Zahl der Haare ebenso wie die Haarlänge variiert werden kann. Für die Synthese der haarigen Kugeln wurde in dieser Arbeit die Methode des „grafting onto“ gewählt, weil bei dieser Darstellungsmethode sowohl die Kugelkolloide als auch die Polymerhaare zunächst getrennt charakterisiert werden können, bevor sie zur Reaktion eingesetzt werden.

Polyorganosiloxanmikrogele sind monodisperse, molekular redispergierbare, kugelförmige Kolloidpartikel, in die oberflächenfixierte funktionelle Gruppen problemlos eingebaut werden können. Diese oberflächengebundenen Funktionalitäten können nachfolgend leicht benutzt werden, um chemische Reaktionen einzugehen, so daß diese Partikel geeignete Ausgangssubstanzen für die Synthese haariger Kugeln sind.

Als Reaktionsmethode zum Anbinden von Polymerketten auf den Kugeloberflächen der Kolloide eignet sich hervorragend die Hydrosilylierungsreaktion, da sie eine sehr schonende Reaktionsmethode darstellt. Außerdem ist die für die Hydrosilylierung notwendige Funktionalisierung der Kugeloberflächen mit Hydridofunktionalitäten leicht möglich.

Ideal geeignet für das gezielte Koppeln von Polymerhaaren durch Hydrosilylierungsreaktionen an die hydridofunktionalisierten Kugeloberflächen sind Makromonomere, d.h. Polymerketten mit einer entständigen Doppelbindung. Definierte, engverteilte Makromonomere für die Polymerbehaarung werden am besten durch anionische Polymerisationstechniken hergestellt, da sich über das Verhältnis von Monomermenge zu Initiatorkonzentration die gewünschte Molmasse bequem einstellen läßt. Außerdem ist durch die Wahl des Abbruchreagenzes eine gezielte Endgruppenfunktionalisierung leicht möglich.

5.1 Synthese und Charakterisierung der funktionalisierten Makromonomere

Für die Herstellung der haarigen Kugeln sind bei der Methode des „grafting onto“ engverteilte, endfunktionalisierte Polymerketten, sogenannte Makromonomere erforderlich. Eine Methode, Polymere mit definierter Molmassenverteilung herzustellen, ist die anionische Polymerisation, die zudem eine relativ einfache und fast vollständige Funktionalisierung ermöglicht.

Diese Polymerisationstechnik wurde deshalb zur Synthese der endfunktionalisierten Polystyrol-Makromonomere gewählt, die nach dem Graften als Haare bezeichnet werden.

5.1.1 Synthese der Haare

Abhängig von der angestrebten Haarlänge, daß heißt dem Molekulargewicht der linearen Polystyrol-Makromonomere, mußten zwei verschiedene Syntheserouten gewählt werden. In der Literatur werden verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Polystyrolmakromonomeren beschrieben:

Nach der Methode von Yashimata et al. [TTY90] wird zunächst eine radikalische Polymerisation von Styrol durchgeführt und abschließend wird das Polystyrolpolymer durch eine Gruppentransfer-Reaktion mit der gewünschten Methacryl-Endgruppe funktionalisiert. Die radikalische Polymerisation liefert aber eine breite Massenverteilung, während in dieser Arbeit eine möglichst enge angestrebt wurde, um eine definierte Polymer-Behaarung der haarigen Kugeln zu gewährleisten.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese eines Polystyrol-Makromonomeren ist, das lebende Ende einer durch anionische Polymerisation hergestellten Polystyrolkette mit Ethylenoxid zu einem Alkoholat umzusetzen. Das Alkoholatanion reagiert dann weiter mit Vinylbenzylchlorid zum Polystyrolmakromonomeren. Diese von Milkovich und Chiang [M 80] beschriebene Methode hat den entscheidenden Nachteil, daß das erhaltene Makromonomer eine Ethergruppe zwischen der vinylischen Endgruppe und der Polystyrolkette enthält, welche labil ist und leicht angegriffen werden kann.

In dieser Arbeit wurde der anionische Ansatz verwendet. Die Polymerisation des zuvor gereinigten und destabilisierten Styrols wurde durch *sec*-Butyllithium initiiert.

Erst nach vollständigem Umsatz wurde das lebende Polystyrolkettenende direkt mit para-Vinylbenzylbromid zur Endgruppenfunktionalisierung abgebrochen (und nicht zuvor mit Ethylenoxid zur Reaktion gebracht). Hierdurch wurde die labile Etherbindung vermieden. Ein allgemeines Syntheschema ist in Abbildung 30 dargestellt.

Das Abbruchreagenz Vinylbenzylbromid mußte durch eine einfache Substitution aus dem kommerziell erhältlichen Vinylbenzylchlorid hergestellt werden, da es kommerziell nicht erhältlich war und das entsprechende Chlorid für den Angriff an das lebende Anion nicht reaktiv genug ist (das Bromid ist bei nucleophilem Angriff die bessere Abgangsgruppe).

Styrol kann sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln anionisch polymerisiert werden [Eli90]. In polaren Lösungsmitteln liegt bei Initiierung mit Alkali-metallorganylen hauptsächlich ein solvatgetrenntes Ionenpaar vor. Durch dessen hohe Reaktivität muß die Polymerisation bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Insbesondere bei der Synthese von Oligomeren ist eine Kontrolle der Polydispersität des hergestellten Polymeren aufgrund der Reaktivität der wachsenden Kette kaum möglich.

In unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, sind dagegen zwei oder mehrere wachsende Kettenenden assoziiert, wodurch die Reaktivität der aktiven Zentren stark vermindert wird. Die Polymerisation läßt sich bei höheren Temperaturen durchführen. Die Reaktionsführung der anionischen Polymerisation ist in apolaren Lösungsmitteln kontrollierter [M 89], [BW66], [MFPM70].

Abhängig vom gewünschten Molekulargewicht des Makromonomeren müssen deshalb zwei verschiedene Reaktionsführungen unterschieden werden: Für Makromonomere mit hohen Molekulargewichten ($M_w > 10\,000\text{ g/mol}$) konnte die anionische Polymerisation direkt in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel durchgeführt werden, was im ersten der beiden nachfolgenden Abschnitte beschrieben wird. Für die Makromonomere mit niedrigerem Molekulargewicht war ein aufwendigerer Syntheseweg notwendig, der anschließend erläutert wird (vgl. auch Experimenteller Teil B.1).

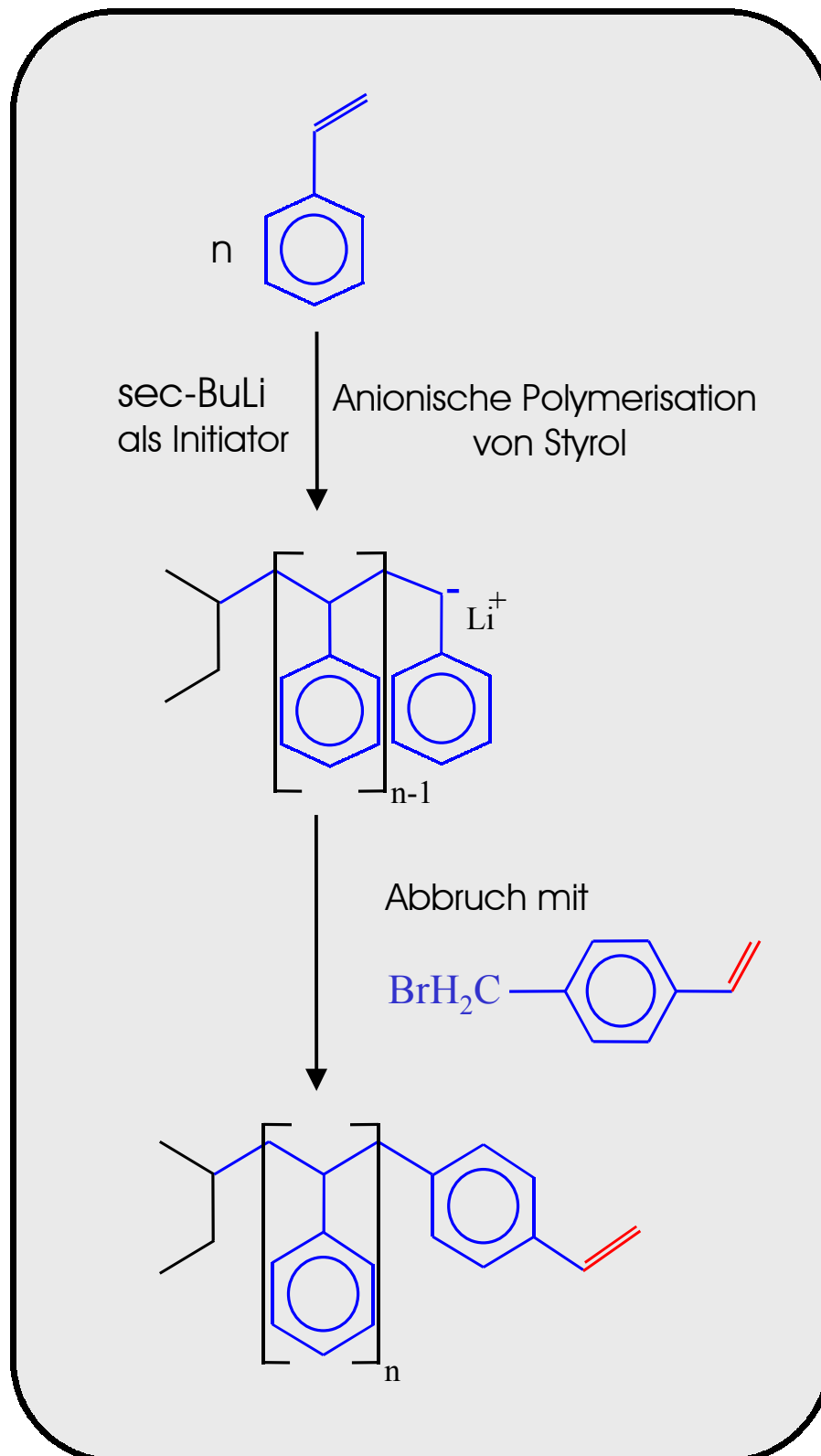


Abbildung 30: Schema zur Synthese der Polystyrol-Makromonomeren

Synthese für ein Molekulargewicht größer als 10 000 g/mol

Für Makromonomere mit einem Molekulargewicht über 10 000 g/mol kann die anionische Polymerisation direkt in THF als Lösungsmittel bei einer Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgen. Man legt den Initiator sec-Butyllithium vor und gibt dann unter Rühren das Monomer Styrol tropfenweise dazu. Dabei darf die Temperatur nicht über $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigen. Zum Abbruch wird das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit einem Überschuß an para-Vinylbenzylbromid versetzt.

Synthese für ein Molekulargewicht kleiner als 10 000 g/mol

Zur Herstellung von Polystyrolmakromonomeren mit einem Molekulargewicht unter 10 000 g/mol wurde Styrol bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Benzol anionisch polymerisiert. Man legt den verwendeten Initiator sec-Butyllithium bei Raumtemperatur vor und gibt dann relativ zügig das Monomer zu, so daß die Reaktionstemperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschritten wird. Nach der vollständigen Zugabe des Monomeren wird noch einige Zeit gerührt, anschließend das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und zur Terminierung in eine THF-Lösung des Abbruchreagenzes para-Vinylbenzylbromid getropft.

Ein direkter Abbruch der Anionen in Benzol als einzigem Lösungsmittel wäre möglich, führt aber zu einem großen Anteil an dimerisiertem Nebenprodukt [Lin97].

Aufreinigung des Endproduktes

Für die spätere Umsetzung der Makromonomeren ist eine hohe Reinheit erforderlich, deshalb mußte das überschüssige Abbruchreagenz vor der weiteren Umsetzung zunächst abgetrennt werden. Die Aufreinigung der Makromonomeren erfolgte durch mehrfaches Umfällen aus Benzol in Methanol.

Die hergestellten Makromonomere sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

5.1.2 Charakterisierung der Polystyrolmakromonomeren

Die Zielmolmasse des Makromonomeren wird über die Initiatormenge eingestellt. Diese kann aber nicht als die tatsächliche Molmasse angenommen werden, weil die Konzentration der kommerziell erworbenen Initiatorlösung (sec-Butyllithium in n-Hexan) zum Beispiel je nach Charge oder auch aufgrund von Alterungsprozessen schwankt.

Tabelle 2: Zusammenstellung der synthetisierten Polystyrolmakromonomere

Name	LM	M_w^{Ziel}
PS05	Benzol	5 000
PS10	Benzol	10 000
PS20	THF	20 000
PS40	THF	40 000
PS60	THF	60 000
PS120	THF	120 000

Name: Name der Makromonomerprobe

LM: Lösungsmittel der anionischen Polymerisation

M_w^{Ziel} : angestrebtes Molekulargewicht in g / mol

Die tatsächliche Molmasse wie auch der Erfolg der Funktionalisierung konnte über eine Charakterisierung des Polymerproduktes ermittelt werden. GPC und MALDI-TOF dienen zur Bestimmung der Molmasse. NMR und iodometrische Titration wurden zur Überprüfung und Quantifizierung der erfolgreichen Funktionalisierung eingesetzt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die aus Benzol gefriergetrockneten Proben der synthetisierten Polystyrol-Makromonomere wurden in THF gelöst und mittels GPC untersucht. Die GPC-Eluogramme wurden über die Änderung des Brechungsindex und über einen UV/VIS-Detektor aufgezeichnet. Zur Bestimmung des Gewichtsmittels M_w und des Zahlenmittels M_n der Molmassen wurden für die Makromonomere bis 40.000 g / mol Oligomersäulen verwendet, für die höher molekularen Makromonomere Polymersäulen. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mit unfunktionalisierten Polystyrol-Standards (von PSS, vgl. Kap. C.1.1).

Abbildung 31 zeigt die GPC-Eluogramme der vier Makromonomer-Proben mit den niedrigsten Molekulargewichten von 5.000 g / mol, von 10.000 g / mol, von 20.000 g / mol und von 40.000 g / mol. Die Proben zeigen eine sehr geringe Polydispersität, wie aus den schmalbandigen Peaks ersichtlich. Bei der Probe mit 5.000 g / mol ergibt sich ein hochmolekularer Anteil von höchstens 15% (kleiner Nebenpeak bei einer Elutionszeit von 18,6min), der durch Dimerisierung beim Abbruch mit p-Vinylbenzylbromid entstanden ist.

Abbildung 32 zeigt die Eluogramme für die hochmolekularen Makromonomere ($M_w = 60.000$ g / mol und $M_w = 120.000$ g / mol), die ebenfalls eine sehr geringe

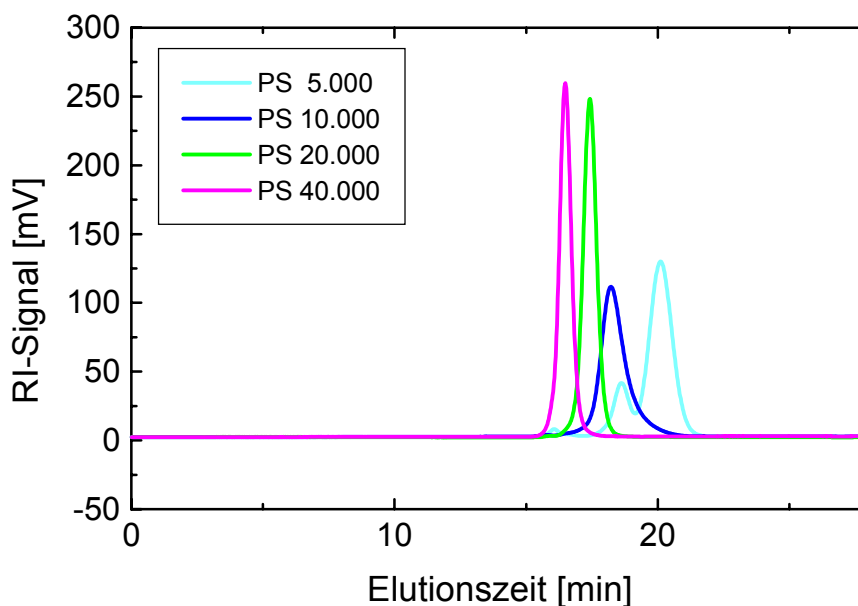


Abbildung 31: GPC-Eluogramme der Makromonomer-Proben mit den Molekulargewichten von 5.000 g/mol, von 10.000 g/mol, von 20.000 g/mol und von 40.000 g/mol (RI-Detektion)

Molmassenverteilung aufweisen. Die Makromonomeren zeigen auch in diesem Fall nur einen sehr geringen hochmolekularen Anteil (von maximal 1%), der ebenfalls beim Abbruch mit para-Vinylbenzylbromid entstanden ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels GPC sind in Tabelle 3 zur besseren Übersicht zusammengefaßt.

NMR-Spektroskopie

Der Grad der Endfunktionalisierung konnte für die Makromonomere niedrigen Molekulargewichts ($M_w < 10\,000$ g/mol) durch NMR-Spektroskopie überprüft werden. Die Peaks der vinylichschen Doppelbindung des Abbruchreagenzes wurden bei 5,6 – 6,9 ppm wie erwartet gefunden. Diese Peaks müssen mit dem Peak der Protonen von der Methylgruppe des Initiators sec-Butyllithium bei 0,6 ppm verglichen werden. Sind diese Peaks durch eine ähnliche Peakintensität gekennzeichnet, so ist eine quantitative Umsetzung der Polystyrylanionen mit dem Abbruchreagenz p-Vinylbenzylbromid gesichert.

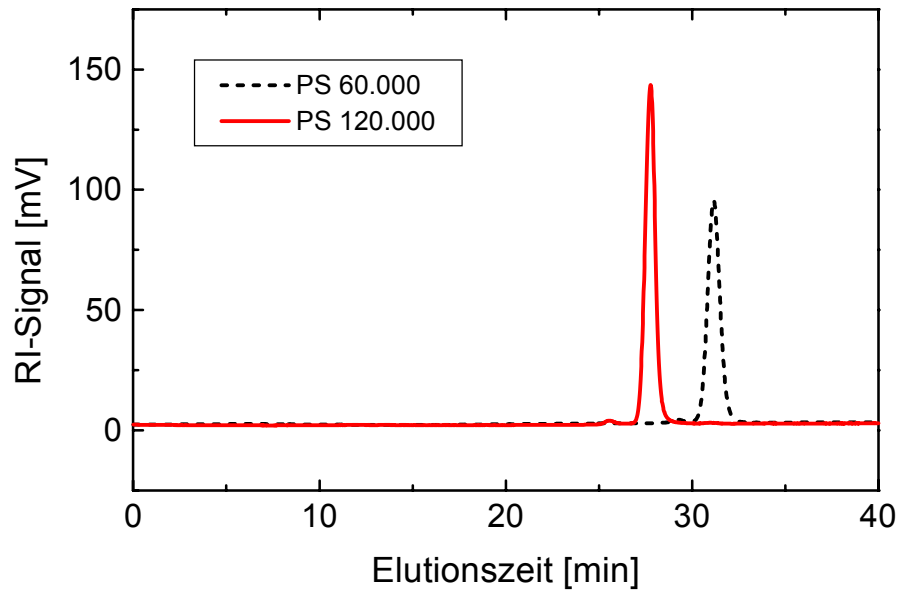


Abbildung 32: RI-detektierte GPC-Eluogramme für die hochmolekularen Makromonomere ($M_w = 60.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 120.000 \text{ g/mol}$)

Tabelle 3: Ergebnisse der Untersuchungen mittels GPC

Name	M_w	M_n	M_P	Polyd.	Ges.Polyd.
PS05	4 214	4 068	4 197	1,04	1,23
PS10	9 862	8 728	9 978	1,13	1,16
PS20	16 813	16 096	16 273	1,04	1,05
PS40	39 117	38 574	39 483	1,01	1,04
PS60	57 565	56 831	58 012	1,01	1,05
PS120	123 500	121 204	125 305	1,02	1,05

Name: Name des Polymeren

M_w : Massenmittel

M_n : Zahlenmittel

M_P : Molmasse des Hauptpeaks

Polyd.: Polydispersität des Hauptpeaks

Ges.Polyd.: Gesamtpolydispersität, gemittelt über alle Peaks

Die Peaks der vinylischen Doppelbindung und der Initiatorgruppe weisen vergleichbare Intensitäten auf. Da durch NMR-Messungen ein Funktionalisierungsgrad der Polystyrol-Makromonomere von über 90% beim Abbruch mit p-Vinylbenzylbromid nachgewiesen wurde, konnte auf eine weitere Endgruppenanalytik für die kürzeren Polystyrol-Haare verzichtet werden.

Iodometrische Titration

Nur für die höhermolekularen Polymere ist eine iodometrische Titration zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades notwendig, weil ein Nachweis über NMR-Spektroskopie nicht mehr möglich ist.

Der aus den Titrationsergebnissen berechnete Grad der Endfunktionalisierung liegt bei allen Polymeren über 80%. Eine genauere Abschätzung ist mit dieser Methode aufgrund des großen Fehlerbereichs nicht möglich.

MALDI-TOF-Massenspektrometrie-Messungen

Durch Auswertung der MALDI-TOF-Massenspektren ist sowohl die Bestimmung der absoluten Molmassen und der Molmassenverteilung als auch der Nachweis der vinylischen Endgruppen möglich. Dazu wurden die Polystyrol-Makromonomere in THF gelöst, und zur Verstärkung der Kationisierung wurden Silberionen hinzugesetzt. Als Matrix wurde Dithranol oder Vitamin A-Säure verwendet. Die Methode wurde in Abschnitt 4.1.3 dargelegt.

In den Abbildungen 33 und 34 sind die Spektren zweier synthetisierter Makromonomere exemplarisch dargestellt. Weitere Spektren finden sich im Anhang S.232ff. Die Massenspektren der beiden kurzkettigen Makromonomere konnten im Reflektronmodus aufgenommen werden, da die erzeugten Ionen eine genügend lange Lebensdauer besitzen. Anhand der einzelnen Oligomermassen ist feststellbar, ob die Endfunktionalisierung wie geplant stattgefunden hat. Dazu muß die Masse des Kations und die Masse der angestrebten Endgruppe abgezogen werden. Die berechneten Werte müssen ein ganzzahliges Vielfaches der Monomermasse (Styrol) sein, wenn die Endfunktionalisierung erfolgreich war. Diese Bedingung war hier erfüllt.

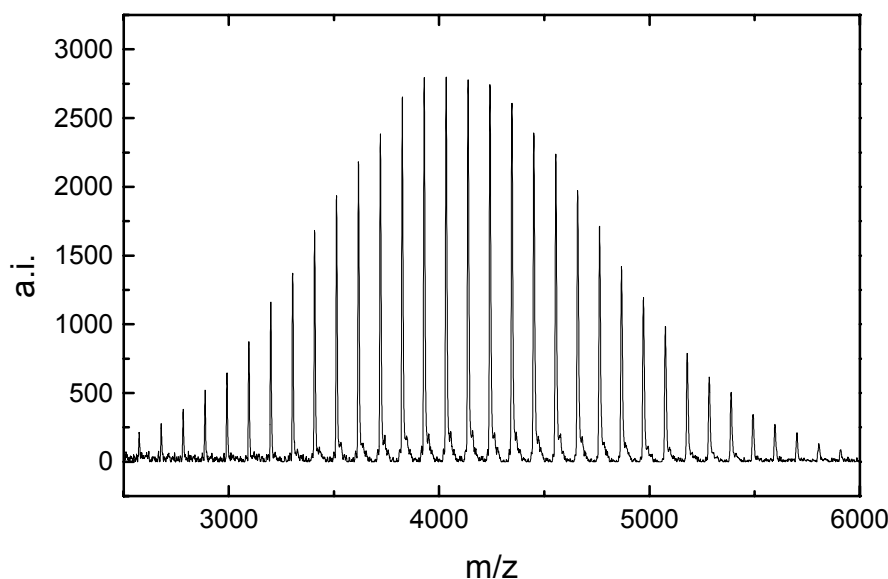


Abbildung 33: MALDI-TOF-Massenspektrum eines Polystyrolmakromonomeren PS05, im Reflektormodus gemessen. Der mittels GPC detektierte, hochmolekulare Anteil, der durch Dimerisierung beim Abbruch mit *p*-Vinylbenzylbromid entstanden ist, konnte im Reflektormodus nicht detektiert werden.

Die Polymere höheren Molekulargewichts bilden kurzlebige Ionen, welche nur im linearen Meßmodus detektiert werden konnten. Die einzelnen Spezies mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden können daher nicht mehr basisliniengetreunt aufgelöst werden; es wird nur noch die „Einhüllende“ der Molmassenverteilung erhalten.

In Tabelle 4 sind die MALDI-TOF-Meßergebnisse im Vergleich zu den Daten der GPC-Messungen angegeben. Die Untersuchungsergebnisse zeigen gute Übereinstimmung beider Methoden.

Ein schon bekannter Nachteil der MALDI-TOF-Messungen besteht in der geringen Ionisierungswahrscheinlichkeit hochmolekularer Polymerketten. Dies zeigt die Untersuchung des Makromonomeren PS05, da der mittels GPC detektierte, hochmolekulare Anteil, der durch Kopplung beim Abbruch mit *p*-Vinylbenzylbromid entstanden ist, konnte im Reflektormodus nicht detektiert werden.

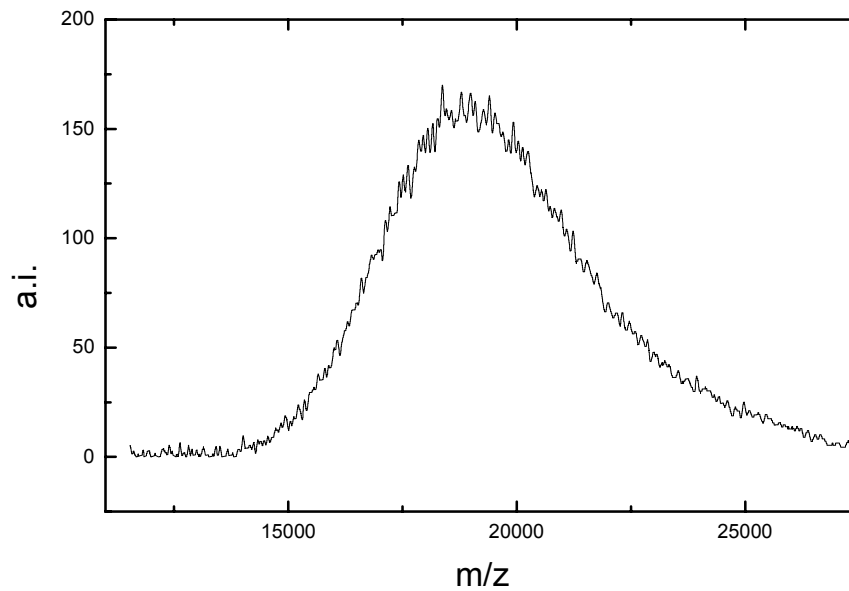


Abbildung 34: MALDI-TOF-Massenspektrum eines Polystyrolmakromonomeren PS20, detektiert im linearen Meßmodus

Tabelle 4: Vergleich der Molmassen und Molmassenverteilungen aus GPC- und MALDI-TOF-Messungen

Name	Methode	M_w / g / mol	M_n / g / mol	M_P / g / mol	M_z / g / mol	Polyd.
PS5	GPC	4 214	4 068	4 197	4 405	1,04
	MALDI	4 026	3 895	3 958	3 985	1,03
PS10	GPC	9 862	8 728	9 978	10 354	1,13
	MALDI	9 728	8 427	9 962	10 650	1,15
PS20	GPC	16 813	16 096	16 273	17 793	1,04
	MALDI	17 337	16 670	17 131	17 970	1,04
PS40	GPC	39 117	38 574	39 483	40 002	1,01
	MALDI	40 476	39 628	40 409	41 298	1,02
PS60	GPC	57 565	56 831	58 012	58 651	1,01
	MALDI	55 673	54 399	57 155	57 000	1,02
PS120	GPC	123 500	121 204	125 305	126 843	1,02
	MALDI	—*	—*	—*	—*	—*

*: Diese Spektren konnten leider nicht mittels MALDI ausgewertet werden

5.2 Synthese und Charakterisierung der hydridofunktionalisierten Kugelkerne

Vorhergehend wurden die Synthese und Charakterisierung der funktionalisierten Polystyrolketten, die als Haare für die Synthese der haarigen Kugeln dienen werden, beschrieben.

Zum Anbinden der Polymerketten auf die Kugeloberflächen der Kolloide diene die Hydrosilylierung als schonende Reaktionsmethode. In diesem Abschnitt soll nun der für die Hydrosilylierung notwendige Einbau der oberflächenfixierten Hydridogruppen in die Polyorganosiloxanmikrogele gezeigt werden, an denen die Haare angekoppelt werden sollten.

5.2.1 Synthese hydridofunktionalisierter Mikrogele

Zur Darstellung von Polyorganosiloxanmikrogelen wird eine wässrige Tensidlösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren das Monomere langsam zudosiert. Die entstandene Mikrogeldispersion wird weiter über Nacht gerührt. Eine Absättigung der noch reaktiven Gruppen („endstoppern“) erfolgt dann sowohl in wässriger Dispersion als auch nach dem Wechsel in ein organisches Lösungsmittel durch die Zugabe eines Endstoppers. Nach diesen beiden Endstopperschritten sind die Polyorganosiloxanpartikel in vielen organischen Lösungsmitteln redispersierbar.

Hydridofunktionalitäten können zu verschiedenen Zeitpunkten bei der Synthese der Mikrogele eingeführt werden. Verschiedene Varianten, die sich im Zeitpunkt der Einführung der Hydridogruppen unterscheiden und verschiedene Kombinationen der Einbaumöglichkeiten von Hydridofunktionalitäten sind in Abbildung 35 als Übersichtsschema dargestellt:

1. Einführung von Hydridogruppen in die Mikrogele mittels Hydridofunktionen tragender Monomere
2. Zugabe der Hydridofunktionalitäten mittels hydridohaltiger Endstopper in der wässrigen Dispersion
3. Verwendung eines hydridohaltigen Endstoppers in der organischen Phase

In Polyorganosiloxanmikrogele, die durch basische Polykondensation hergestellt werden, können Hydridofunktionalitäten nur im zweiten, im organischen Medium statt-

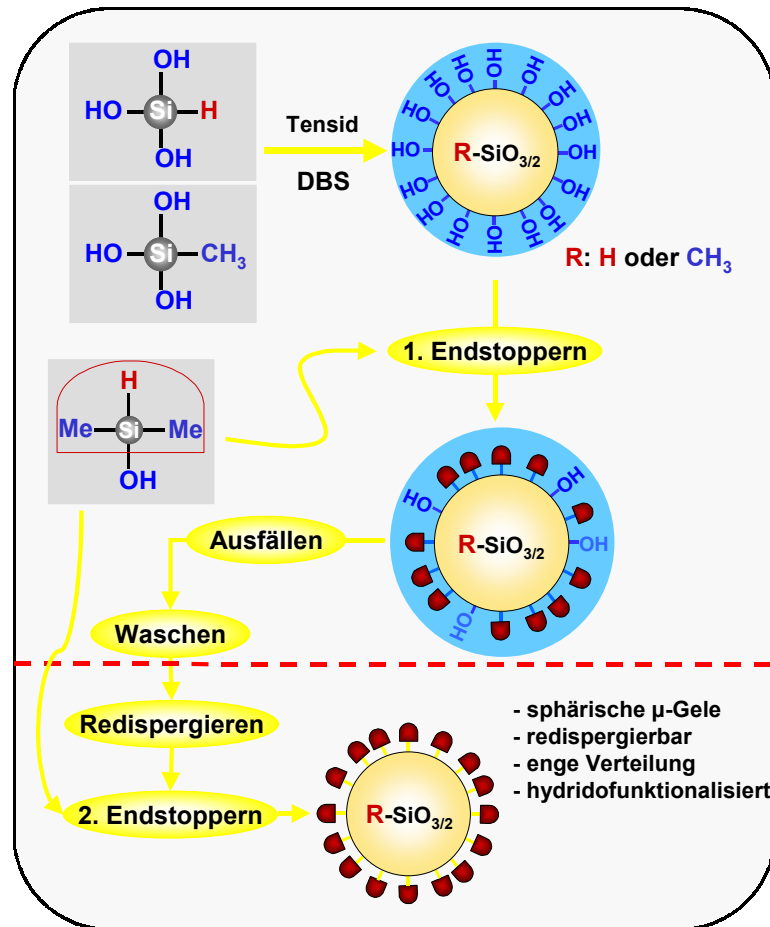


Abbildung 35: Schematische Übersicht zu den Möglichkeiten des Einbaus von Hydridofunktionalitäten

findenden Endstopperschritt eingeführt werden, da die H-Si-Bindung in wässriger, basischer Dispersion hydrolyseempfindlich und daher instabil ist. Die Darstellung hydridofunktionalisierter Mikrogele unter basischer Katalyse wäre für diese Arbeit von großem Interesse gewesen für die Darstellung haarloser, farbstoffhaltiger Tracerpartikel, denn die Synthese haarloser, farbstoffhaltiger Mikrogele im basischen Milieu ist bereits bekannt [Gra96]. Der Syntheseweg zur Darstellung dieser basischen Hydridopartikel ist in Abbildung 36 als Fall I dargestellt. Auf diesen Partikeln wurde aber eine zu geringe Funktionalitätendichte durch den Einbau der hydridohaltigen Endstopper beim zweiten Endstopperschritt erreicht, um eine Umsetzung zu haarigen Kugeln zu ermöglichen, wie die versuchte Hydrosilylierung mit Polystyrolmakromonomeren zeigte. Eine

höhere Funktionalitätendichte an Hydridogruppen auf den Mikrogelen ist also nur in wäßriger, saurer Dispersion zu erreichen.

Die Hydridofunktionalisierung ist im sauren Medium in allen drei Reaktionsschritten (Kernsynthese, 1. Endstopperschritt, 2. Endstopperschritt) möglich. Zum einen können Hydridofunktionalitäten durch die Absättigung der reaktiven Gruppen sowohl in wäßriger Dispersion als auch beim organischen Endstopperschritt mit Dihydotetramethyldisiloxan in die Mikrogele eingebunden werden. Zum anderen ist die Einführung von Hydridofunktionalitäten durch H–Si-haltige Monomere möglich.

Die höchste Funktionalitätendichte an Hydridogruppen wird bei der Darstellung von Polyhydridosiloxanmikrogelen erreicht, hergestellt durch Polykondensation von ausschließlich Triethoxysilan. Anschließend an die Partikelbildung im Wässrigen ist der Einsatz hydridohaltiger Endstopper zusätzlich zur weiteren Erhöhung der H-Si-Funktionalitäten möglich. Dieser Syntheseweg ist in Abbildung 36 als Fall III.2.2 gekennzeichnet. Daß die Synthese haariger Kugeln ausgehend von Polyhydridosiloxanmikrogelen erfolgreich möglich ist, konnte bereits in der vorausgegangenen Diplomarbeit [Lin97] gezeigt werden. Bei der Umsetzung dieser Mikrogele ist jedoch nicht nachzuweisen, ob die Polymerhaare nur auf die Oberfläche des Partikels gepfropft werden, oder ob einige Ketten auch ins Innere der Mikrogelnetzwerke hineindiffundieren und erst dort mit den Hydridofunktionen reagieren. Dies wäre bei der Herstellung der haarigen Kugeln unerwünscht, da eine definierte, einheitliche Polymeroberfläche des Partikels mit gleicher Haarlänge nicht mehr gegeben wäre.

Der Einbau von Hydridofunktionalitäten bei der Synthese von Mikrogelen ist nicht nur durch den Einsatz von Hydridofunktionen tragenden Monomeren möglich, sondern auch — wie bereits erwähnt — über die Einführung mittels hydridohaltiger Endstopper. Unfunktionalisierte Polyorganosiloxanmikrogele wurden in wässriger, saurer Dispersion aus Methyltrimethoxysilan dargestellt und in beiden Endstopperschritten mit hydridohaltigen Endstoppnern umgesetzt. Die Darstellung dieser Partikel ist in Abbildung 36 als Fall II.2.2 bezeichnet. Anhand dieser hydridohaltigen Mikrogele wurde dann getestet, ob die Einführung von Hydridofunktionen ausschließlich in den beiden Endstopperschritten im Wässrigen und Organischen zur Synthese haariger Kugeln ausreichend ist.

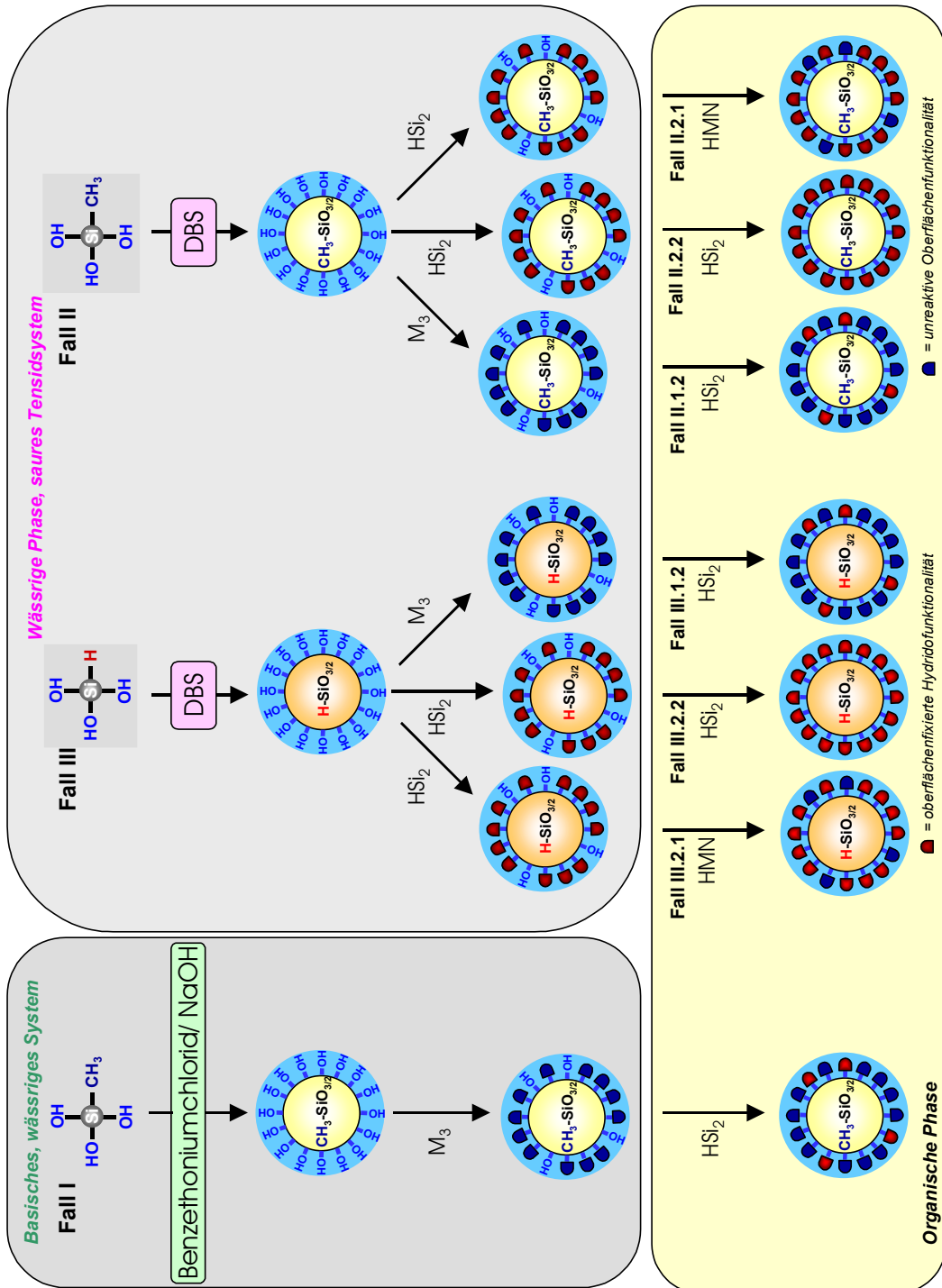


Abbildung 36: Übersicht zu den Möglichkeiten des Einbaus von Hydridofunktionalitäten in die Mikrogele

Nicht alle der sich aus den Kombinationen der verschiedenen Einbaumöglichkeiten von Hydridgruppen ergebenden Mikrogelsysteme sind für die Synthese haariger Kugeln geeignet, so ist zum Beispiel die Verwendung von unfunktionalisierten Endstoppnern nicht sinnvoll, da die Haare anschließend via „grafting onto“ möglichst auf die Oberfläche der Mikrogele gepfropft werden sollen.

5.2.2 Charakterisierung der hydridofunktionalisierten Mikrogele

Eine genaue Charakterisierung der redispergierbaren, hydridofunktionalisierten Polyorganosiloxankugeln (Informationen über die Größe und Gestalt der Kugeln sowie über ihre molekulare Einheitlichkeit) ist wichtig, weil die synthetisierten hydridhaltigen Mikrogele ein Ausgangsstoff zur Darstellung der haarigen Kugeln sind. Einheitliche hydridofunktionalisierte Mikrogele sind zur Herstellung der haarigen Kugeln notwendig, um die bei den anschließenden Untersuchungen beobachteten Änderungen zum Beispiel im Mischungsverhalten auf die Polymerbehaarung (und nicht auf Polydispersitätseffekte) der Mikrogele zurückführen zu können.

Zur Überprüfung der Einheitlichkeit der hergestellten Mikrogele wurde zur Voruntersuchung die Gelpermeationschromatographie eingesetzt. Die monodispersen Proben wurden anschließend mit aufwendigeren Analysen wie Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie auf die Kugelförmigkeit der Partikel hin untersucht. Zur Bestimmung des hydrodynamischen und des Gyrationsradius sowie des Gewichtsmittels des Molekulargewichts wurden dynamische und statische Lichtstreuexperimente durchgeführt. Zur Bestimmung der Molekulargewichte der Mikrogele aus den statischen Lichtstreudaten mußten zuvor die Brechungsindexinkremente bestimmt werden.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Erstellung der GPC-Eluogramme wurden die hydridofunktionalisierten Polyorganosiloxanmikrogele in Toluol gelöst. Die Detektion erfolgte über die Änderung des Brechungsindexes. Für die Kalibrierung der GPC-Säulen wurden kommerzielle Polystyrol-Standards verwendet.

In den GPC-Eluogrammen zeigten sich starke Schwankungen in der detektierten Verteilung, also der Qualität der gewonnenen Kugeln. In den Eluogrammen einiger

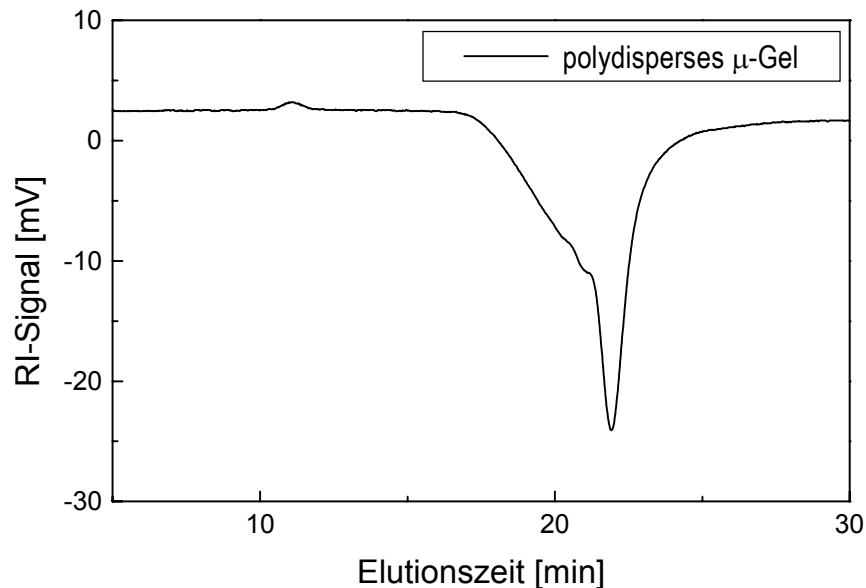


Abbildung 37: RI-detektiertes GPC-Eluogramm einer sehr polydispersen Probe: Die Elutionskurve zeigt einige hochmolekulare Schultern, die auf eine teilweise Aggregation der Mikrogele zurückzuführen ist.

Proben, die alle nach identischer Rezeptur hergestellt worden sind, exemplarisch dargestellt in den Abbildungen 37 und 38, waren mehrere Peaks (hochmolekulare Schultern) zu beobachten, die auf teilweise aggregierte Kugeln zurückzuführen sind. Die Elutionskurve in Abbildung 39 zeigt nur ein stark verbreitertes Signal, was auf eine breite Radienverteilung der synthetisierten Mikrogele hindeutet. Nur in GPC-Eluogrammen von Proben engverteilter, monodisperser Kugeln, wie in Abbildung 40 an einem Beispiel gezeigt, ist ein schmalbandiger Peak zu beobachten.

Um diese Schwankungen in der Qualität der Mikrogel-Partikel zu minimieren, wurden die experimentellen Synthesebedingungen wie Reaktionstemperatur, die Rührgeschwindigkeit der wässrigen Dispersion, die Geschwindigkeit der Zugabe des Monomeren und die Qualität und Menge des zugesetzten Tensids variiert. Da diese Variationen keinen Erfolg zeigten, wurde das Monomer Methyltrimethoxysilan vor der Umsetzung mehrfach destilliert, über eine Säule gereinigt und dann erst destilliert oder über verschiedenen Zusätzen einige Tage gerührt (wie Molsieb, Aktivkohle, BaO, CaO, NH₄Cl, NaF) und anschließend destilliert. Auch diese Variationen brachten keine Än-

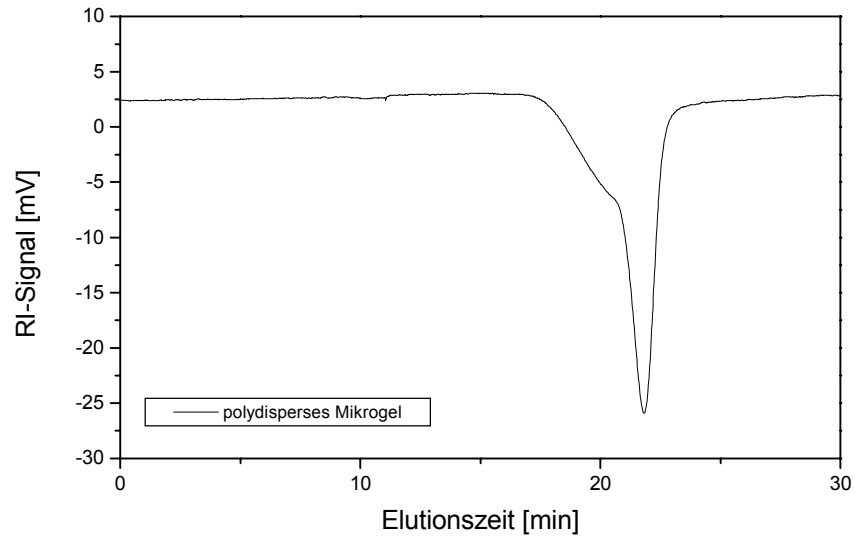


Abbildung 38: GPC-Eluogramm eines polydispersen, hydridofunktionalisierten Mikrogels: Die Detektion der Elutionskurve erfolgte über RI-Detektion

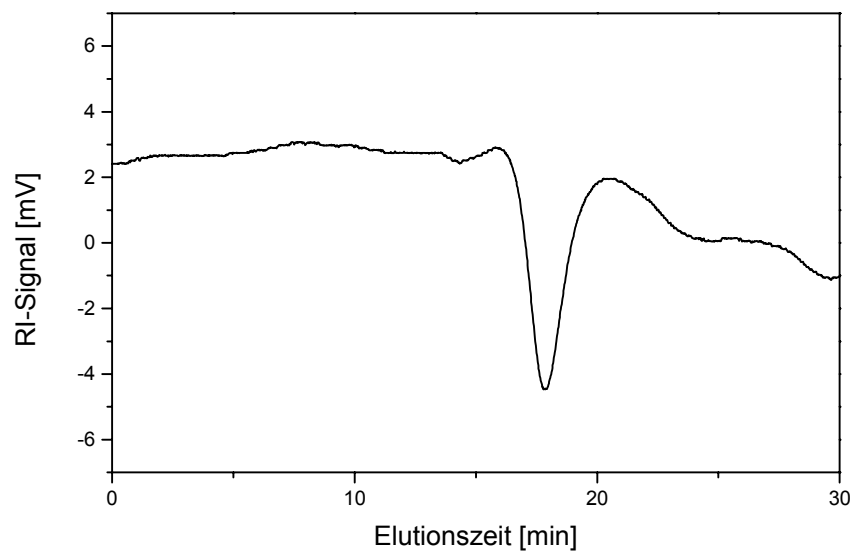


Abbildung 39: GPC-Eluogramm einer breitverteilten Probe

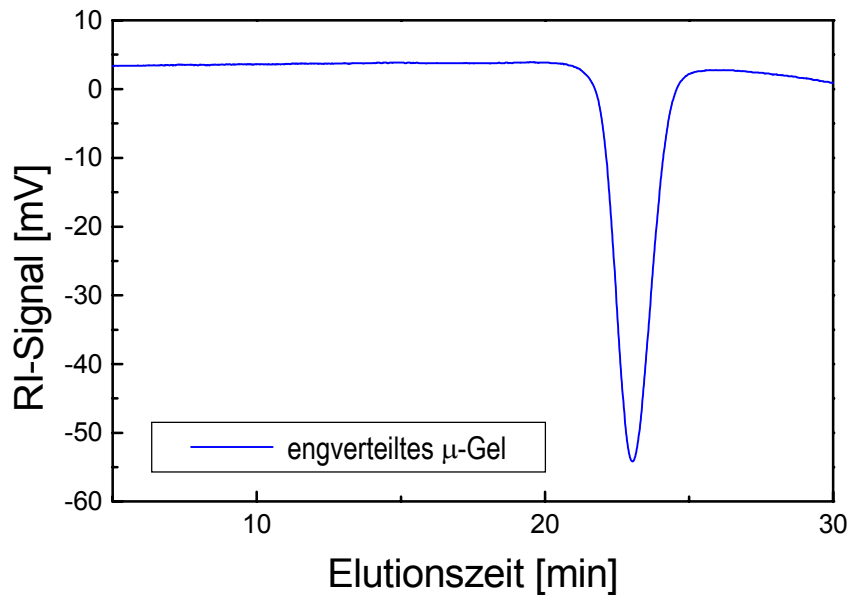


Abbildung 40: Beispiel eines RI-detektierten GPC-Eluogramms einer engverteilten Probe hydridofunktionalisierter Partikel

derungen in den Synthese-Ergebnissen. Eine Korrelation zwischen den Variationen der Synthesebedingungen und den Synthese-Ergebnissen wurde nicht gefunden! Die Unterschiede in den experimentellen Ergebnissen sind daher wahrscheinlich auf Schwankungen in der angelieferten Monomerqualität zurückzuführen, denn der einzig signifikante Unterschied bei den Experimenten, die eine erhöhte Polydispersität im Vergleich zu den anderen Experimenten ergaben, war eine unterschiedliche Charge des von der Firma Wacker gelieferten Monomeren Trimethoxymethylsilan.

Für die Synthese der haarigen Kugeln wurden monodisperse hydridofunktionalisierte Mikrogele benötigt, daher wurden nur Proben mit einem schmalbandigen Peak in den GPC-Eluogrammen zur Weiterverarbeitung verwendet; die anderen Proben wurden verworfen.

TEM- und AFM-Aufnahmen

Stark verdünnte Lösungen der hydridohaltigen Mikrogele — in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel gelöst — wurden über Schleuderbeschichtung auf Glimmer-Plättchen

aufgebracht. Diese präparierten Proben konnten mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht werden. Die AFM-Aufnahmen zeigen engverteilte, kugelförmige Partikel geringer Radienpolydispersität, die zum Teil die Anordnung in hexatischen Clustern erkennen lassen (vgl. Abb.41).

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen der GPC-Untersuchungen. Auch entsprechende TEM-Aufnahmen bestätigen diese Beobachtungen.

Dynamische und statische Lichtstreuung

Zur Messung der hydrodynamischen Radien wurden dynamische Lichtstreuexperimente durchgeführt. Die Bestimmung der Gyrationradien und der Molekulargewichte erfolgte durch statische Lichtstremessungen. Zur Auswertung der Molekulargewichte mußte zuvor jedoch das Brechungsindexinkrement dn/dc der Mikrogelpartikel bestimmt werden. Dazu wurden sieben Konzentrationen der in Toluol gelösten, hydridohaltigen Mikrogele, deren H-Si-Funktionalitäten nur über hydridohaltige Endstopper eingeführt worden waren, mit einem Michelson-Interferometer bei der Wellenlänge des Lichtstreuexperiments, wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben, vermessen und aus den Meßdaten anschließend das Brechungsindexinkrement bestimmt. Die Brechungsindexinkremente der Mikrogele sind für zwei Wellenlängen ermittelt worden. Die Werte sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Obwohl alle Proben nach identischer Rezeptur synthetisiert worden sind, sind die Brechungsindexinkremente der verschiedenen Mikrogele sehr unterschiedlich. Diese Abweichungen in den Brechungsindexinkrementen können durch die Unterschiede im Verhältnis vom Volumen der Partikel zu ihrer Oberfläche erklärt werden. Durch diesen „Oberflächen zu Volumen“-Effekt sind auf den Mikrogele auch verschiedene Mengen an Hydridofunktionalitäten im Verhältnis zur Masse des Mikrogelkerns angekoppelt, was die unterschiedlichen Brechungsindexinkremente erklärt.

Mit dynamischer und statischer Lichtstreuung wurden die redispergierbaren, hydridofunktionalisierten Polyorganosiloxanmikrogele in einem Konzentrationsbereich von $0,2 \text{ g/l}$ bis 2 g/l in Toluol als Lösungsmittel untersucht.

Die Korrelationsfunktionen zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien fallen bei allen untersuchten Proben monoexponentiell ab. Die niedrigen μ_2 -Werte aus

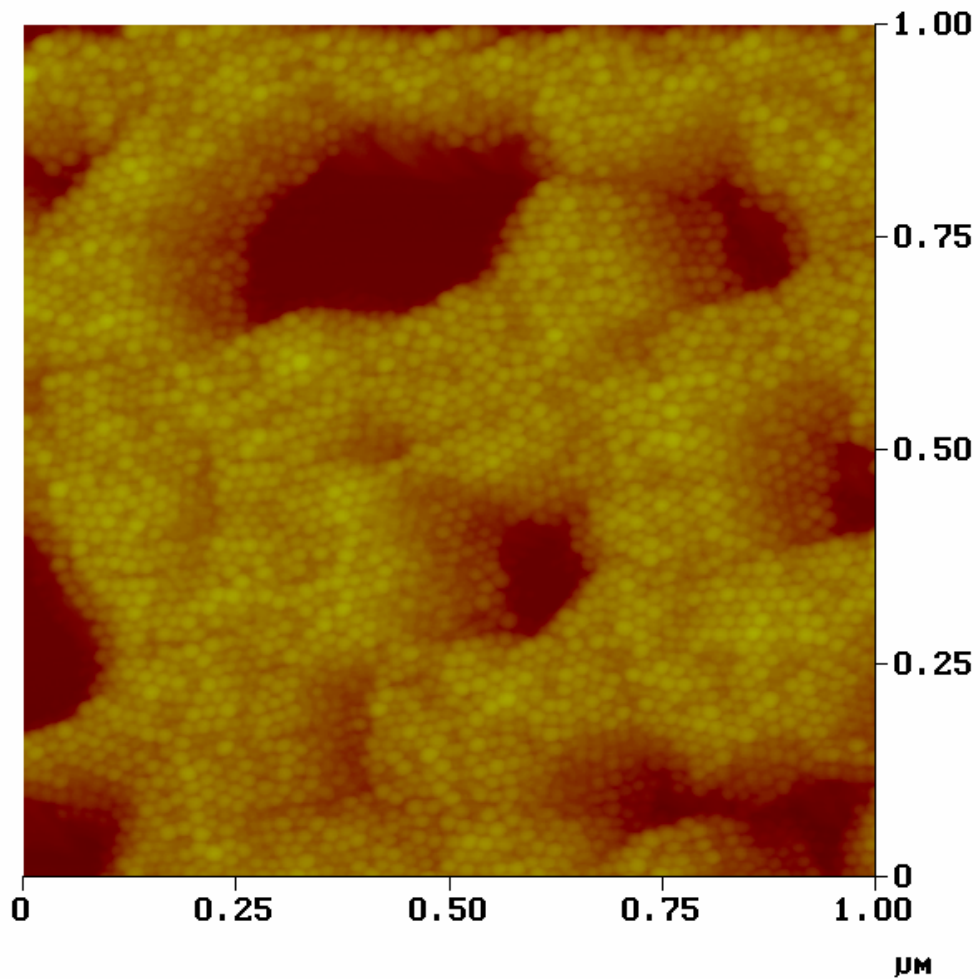


Abbildung 41: AFM-Aufnahme eines hydridhaltigen Mikrogels: Die Partikel sind sehr monodispers. Größtenteils zeigen sie eine Anordnung in hexatischen Clustern.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Brechungsindexinkremente für die hydridofunktionalisierten Mikrogele

Name	$\left(\frac{dn}{dc}\right)^{633\text{ nm}}$	$\left(\frac{dn}{dc}\right)^{543\text{ nm}}$
K139	—	-0,04143
K141	-0,04215	-0,04590
K142	-0,04007	-0,03954
K144	—	-0,04237
K153	-0,04754	-0,05048
K162	-0,04658	-0,04988

Tabelle 6: Ergebnisse der dynamischen und statischen Lichtstreuexperimente

Name	R_h /nm	R_g /nm	ρ	μ_2	M_w /g/mol
K139	12,0	< 10	< 0,833	0,04	$2,7 \cdot 10^6$
K141	10,3	< 10	< 0,971	0,02	$2,3 \cdot 10^6$
K142	8,0	< 10	< 1,25	0,02	$1,7 \cdot 10^6$
K144	9,6	< 10	< 1,04	0,03	$2,1 \cdot 10^6$
K153	10,1	< 10	< 0,99	0,03	$2,4 \cdot 10^6$
K162	14,3	11,3	0,79	0,04	$4,0 \cdot 10^6$

dem Kumulantenfit bestätigen, daß die Kugeln eine enge molekulare Verteilung aufweisen, wie bereits anhand der GPC-Chromatogramme gezeigt werden konnte. Es wurde keine Winkelabhängigkeit der hydrodynamischen Radien beobachtet. Die sich aus den Messungen ergebenden Radien sind für die einzelnen Proben in Tabelle 6 zusammengefaßt. Nur die für Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzten Mikrogele sind bei der Auflistung berücksichtigt worden.

Die Trägheitsradien aus den statischen Lichtstremessungen waren bei den meisten Proben kleiner als 10 nm, die Größe der Mikrogele lag also unterhalb eines mit dieser Methode noch auflösbaren Wertes. Die ermittelten Molekulargewichte der Mikrogelepartikel sind auch in Tabelle 6 aufgeführt.

Zur Ermittlung der ρ -Verhältnisse wurden die gemessenen Gyrationradien verwendet, bzw. für Mikrogele mit Trägheitsradien kleiner als 10 nm, wurden die ρ -Verhältnisse für einen geschätzten Trägheitsradius von 10 nm errechnet. Die aus den hydrodynamischen und den abgeschätzten Gyrationradien ermittelten ρ -Verhältnisse beinhalten einen größeren Meßfehler aufgrund der geringen Größe der Gyrationradien, dennoch sind die Werte meist kleiner als eins, was auf eine kugelförmige Gestalt der Partikel hindeutet (vgl. Kap. 3).

Fazit

Engverteilte, nahezu monodisperse hydridofunktionalisierte Polyorganosiloxanmikrogele konnten in saurer Dispersion hergestellt werden, wie sowohl durch GPC-Messungen als auch durch AFM- bzw. TEM-Aufnahmen gezeigt werden konnte. Der Nachweis der Hydridofunktionalisierung gelang bei diesen Proben über die NMR-Spektroskopie (einige tausend Gruppen pro Mikrogele, vgl. Anhang B.3). Bei einigen Proben wurde die Hydridofunktionalisierung zusätzlich über IR-Spektroskopie nachgewiesen.

Die Molekulargewichte und hydrodynamischen Radien konnten über Lichtstreuemessungen bestimmt werden.

5.3 Synthese und Charakterisierung der haarigen Kugeln

Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Komponenten, die hydridofunktionalisierten Kugeln und die mit einer vinylischen Endgruppe funktionalisierten Polystyrol-Makromomere, wurden in einer Hydrosilylierungsreaktion zu haarigen Kugeln umgesetzt, wie in Abbildung 42 schematisch dargestellt ist. Diese Umsetzung wird im folgenden Abschnitt 5.3.1 beschrieben. Im letzten Abschnitt 5.3.3 werden die hergestellten haarigen Kugeln genauer analysiert.

5.3.1 Synthese der haarigen Kugeln

Für das „grafting onto“ der Makromomere auf die Oberflächen der hydridofunktionalisierten Mikrogelpartikel wurde die Methode der Hydrosilylierung eingesetzt. Der Begriff Hydrosilylierung beschreibt die Addition von organischen und anorganischen Hydrosilanen an Doppelbindungen wie C=C, C=O etc, die meist durch eine organometallische Verbindung katalysiert wird [MGUK92]. Es gibt eine Vielzahl an Katalysatoren, die für Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit durchgeführte Hydrosilylierung wird am besten durch Polysiloxan-komplexiertes Platin katalysiert, welches bereits erfolgreich eingesetzt wurde [Lin97]. Dieses zur Durchführung der Hydrosilylierung verwendete Platin-Katalysatorsystem ist eine wirkungsvollere Form von Hexachloroplatinsäure $H_2[PtCl_6] \cdot H_2O$. Das katalytisch hochwirksame System erhält man durch Zusatz von Vinylsiloxan zu Platin. Der eigentliche Platinegehalt des Katalysators beträgt nur drei Prozent.

Der Vorteil der Hydrosilylierungsreaktion gegenüber anderen Reaktionsmethoden sind die sehr milden Reaktionsbedingungen, die bei der Synthese gewählt werden können: Die Hydrosilylierung ermöglicht eine Umsetzung der Ausgangsstoffe bei Raumtemperatur und ohne aggressive Zusätze. Die Hydrosilylierungen in dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, denn sowohl das Katalysatorsystem als auch die Mikrogele und Polystyrolmakromomere sind in

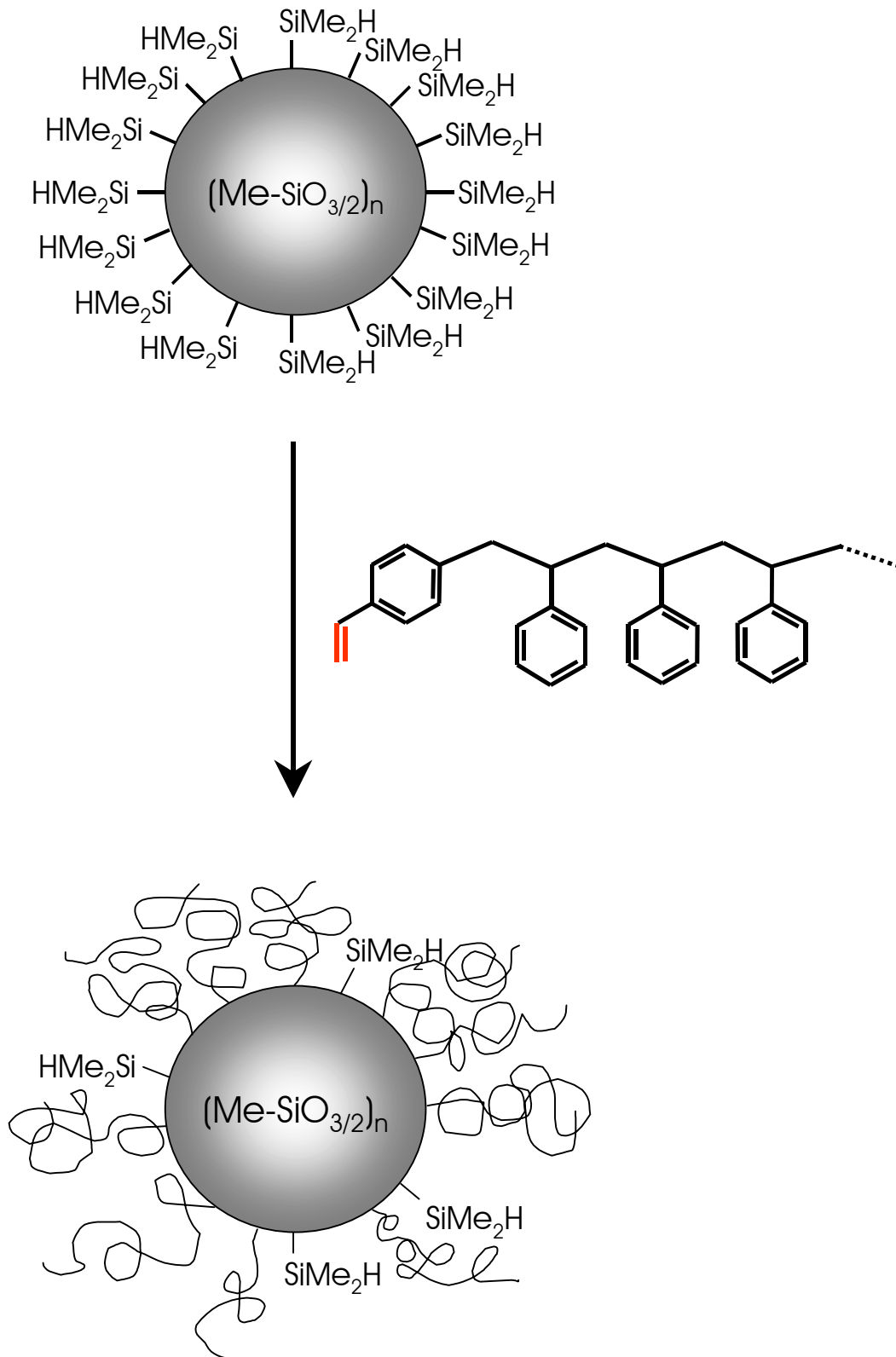


Abbildung 42: Syntheschema zur Ankopplung der Polystyrolmakromonomere an die hydridofunktionalisierten Mikrogele

Tabelle 7: Übersicht der für jeden Hydrosilylierungsansatz eingesetzten Mengen an Mikrogel und Makromonomer

m_{Gel}/g	Name PS	m_{PS}/g
2	PS05	3
1	PS10	3
1	PS20	6
1	PS40	9
1	PS60	10
1	PS120	10

Name PS: Probenbezeichnung der Polystyrolmakromonomere

m_{Gel} : Menge an Mikrogel

m_{PS} : Menge an Polystyrolmakromonomer

Toluol gut löslich. Die eingesetzten Mengen an Mikrogel und Polystyrolmakromonomer sind für jeden Ansatztyp in der Tabelle 7 aufgeführt. Eine starke Verringerung der Mengen an zugesetztem Polystyrol sollte möglich sein, wenn das Verhältnis der Anzahl an aufgepfropften Haaren zu der Menge an eingesetzten Polystyrolketten verglichen wird (mehrfacher Überschuss an Polymerketten). Wie Experimente gezeigt haben, ist dies kaum möglich. Die Ansätze mit wesentlich geringeren Mengen an Polystyrolmakromonomeren führten zur Nachvernetzung der Mikrogelpartikel bis hin zur teilweisen makroskopischen Gelierung.

Obwohl die Hydrosilylierung bei vielen industriellen Prozessen verwendet wird, ist nur wenig über die Kinetik und den genauen Mechanismus der Reaktion, insbesondere über die katalytische Wirkung der Metallkomplexe in den Katalysatoren, bekannt. So kann nur ein allgemeines Reaktionsschema in Abb. 43 angegeben werden.

Die Hydridfunktionalitäten, als eine der Reaktionskomponenten der Hydrosilylierungsreaktion, sitzen auf den Kugeloberflächen der Mikrogele. Aufgrund der ge-

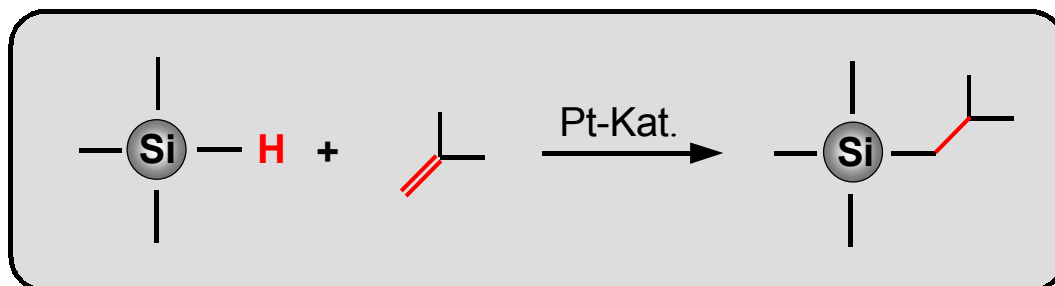


Abbildung 43: Allgemeines Reaktionsschema zur Hydrosilylierung

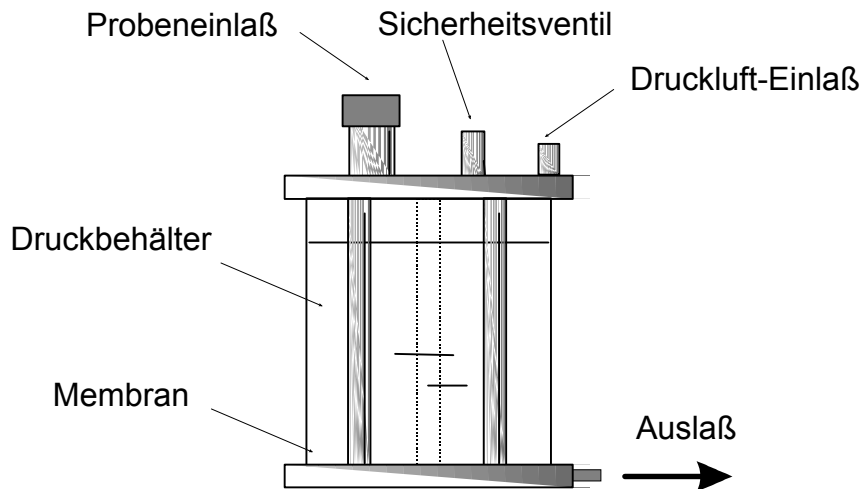


Abbildung 44: Schematischer Aufbau der Ultrafiltrationszelle

ringen Radien der Mikrogelpartikel, die durchschnittlich nur 10 nm betragen, sind die Oberflächen relativ stark gekrümmt. Koppelt nun eine Polymerkette an eine der Hydridogruppen an, so sind die anderen reaktiven Gruppen in deren Nähe sterisch gehindert und die Wahrscheinlichkeit, daß an diese Gruppen ein Polymerhaar ankoppelt, stark vermindert. Je mehr Ketten auf ein Mikrogelpartikel bereits aufgepfropft wurden, desto größer wird die sterische Hinderung für die noch reaktiven Hydridogruppen. Aufgrund des sich daraus ergebenden „Platzmangels“ können nicht alle reaktiven Gruppen mit einem Makromonomer abreagieren. Ab einer bestimmten Belegungsichte der Kugeln mit Polymerhaaren ist eine weitere Erhöhung der Anzahl an Haaren pro Kugel nicht mehr zu erwarten.

Zur Abtrennung der nicht umgesetzten Polystyrolmakromonomere von den haarigen Kugeln ist die Ultrafiltration ein geeignetes Verfahren. Der Aufbau einer Ultrafiltrationsanlage ist in Abb. 44 dargestellt. Eine stark verdünnte Lösung des zu trennenden Substanzgemisches wird in eine gasdichte Rührzelle gefüllt. Unter Druck (3 – 5 bar) wird die verdünnte Lösung durch eine Membran mit definierter Porenverteilung gepreßt. Das Lösungsmittel und die darin gelösten, nicht umgesetzten Polymere können den Filter ungehindert passieren, während die kolloidalen Partikel in der Rührzelle zurückbleiben. Durch die entsprechende Auswahl der Membran kann die maximale Größe der abzutrennenden Partikel eingestellt werden.

Die verwendeten Membranen bestanden aus regenerierter Cellulose. Die Herstellerangabe zur Trenngrenze der Membranen bezog sich auf Wasser als Lösungsmittel, in organischem Lösungsmittel sind die Poren durch die Quellung der Cellulose jedoch deutlich kleiner. Der Trennschritt mußte in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel durchgeführt werden, da die verwendeten Membranen für Toluol undurchlässig waren. Zur Abtrennung der Polymerketten mit einem Molekulargewicht von $M_w = 5\,000\text{ g/mol}$ war eine Membran mit einer Trenngrenze von 30.000 Dalton geeignet. Die Membransorte mit der nächst größeren Trenngrenze von 100.000 Dalton wurde zur Abtrennung der längeren Ketten ($M_w = 10\,000\text{ g/mol}$, $M_w = 20\,000\text{ g/mol}$) verwendet. Eine Membransorte mit noch größerer Trenngrenze gab es nicht aus regenerierter Cellulose. Nur aus anderen Materialien waren Membranen erhältlich, die eine nominal größere Trenngrenze hatten. Diese Membranen waren jedoch nicht für organische Lösungsmittel tauglich, wie entsprechende Experimente zeigten. Eine Fraktionierung der mit hochmolekularen Ketten ($M_w = 40\,000\text{ g/mol}$, $M_w = 60\,000\text{ g/mol}$, $M_w = 120\,000\text{ g/mol}$) gepfropften Kugeln war deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Denn auch eine Abtrennung der überschüssigen Polymerketten mit einer Membran der Trenngrenze 100.000 Dalton war in einem vertretbaren Zeitrahmen nicht möglich, wie der Versuch der Ultrafiltration dieser Proben gezeigt hat.

Die Hydrosilylierungsansätze der haarigen Kugeln mit aufgepfropften Polystyrolmakromonomeren des Molekulargewichts $M_w = 40\,000\text{ g/mol}$, $M_w = 60\,000\text{ g/mol}$ und $M_w = 120\,000\text{ g/mol}$ konnten nur „in situ“ mittels GPC charakterisiert werden.

Die Trennwirkung der Ultrafiltration, insbesondere die erfolgreiche Abtrennung der überschüssigen Polystyrol-Makromonomere von den haarigen Kugeln, konnte mit der Gelpermeationschromatographie überprüft werden, indem nach mehreren Ultrafiltrationsdurchgängen die ultrafiltrierten Proben auf noch vorhandene freie Ketten untersucht wurden.

5.3.2 Kinetik der „grafting onto“-Reaktion

Die Umsetzung der hydridofunktionalisierten Mikrogele mit den vinylfunktionalisierten Polystyrol-Makromonomeren zu haarigen Kugeln konnte mittels GPC verfolgt werden. Es wurden dazu in 45minütigen Abstand aus den Reaktionsmischungen Proben

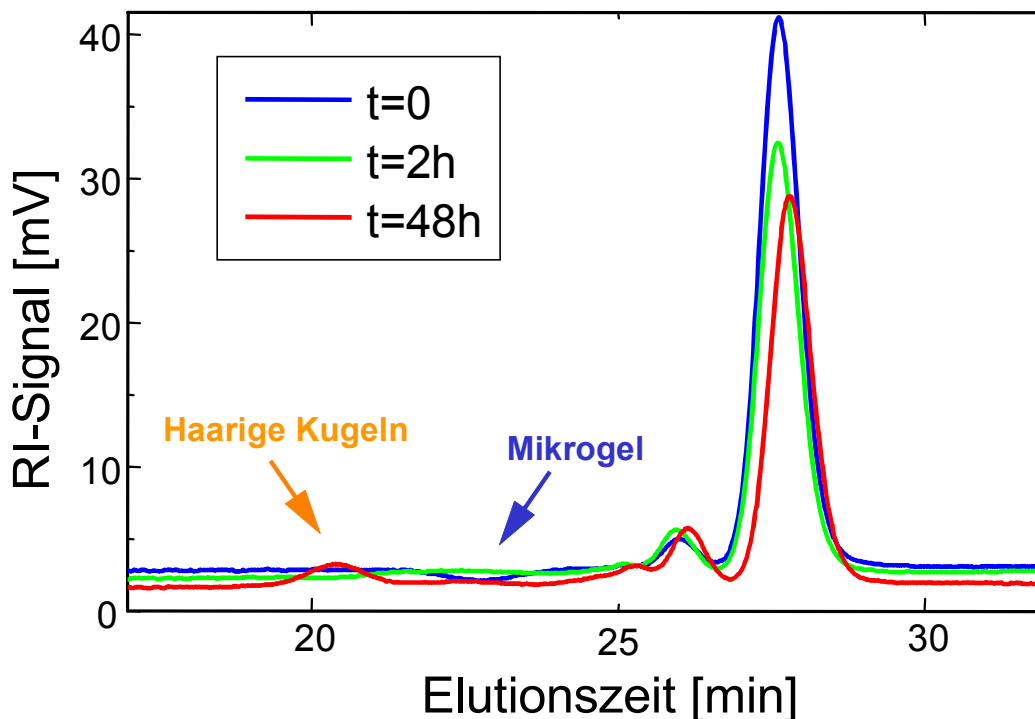


Abbildung 45: GPC-Eluogramme der Reaktionsmischung eines Hydrosilylierungsansatzes: Die Umsetzung der hydridofunktionalisierten Mikrogele mit den vinylfunktionalisierten Polystyrol-Makromonomeren zu haarigen Kugeln konnte mittels GPC verfolgt werden.

entnommen und von diesen GPC-Eluogramme aufgenommen. Die erste Probe wurde bereits vor der Zugabe des Hydrosilylierungskatalysators gezogen. Abhängig von der Länge der Haare, die auf die Kolloide aufgegrftet werden sollten, konnte bei einigen Proben bereits nach den ersten 45 Minuten eine Abnahme der Peakfläche des Polystyrol-Peaks beobachtet werden.

Bei den Proben mit kurz-kettigen Haare war die Abnahme der Peakfläche des Polystyrolsignals und eine Verschiebung des Mikrogel-Peaks zu kürzeren Elutionszeiten sowie schließlich der Vorzeichenwechsel im Brechungsindexinkrement des Kugel-Peaks besonders ausgeprägt. Die Verschiebung des Mikrogel-Signals zu kürzeren Elutionszeiten ist mit einer Zunahme der Teilchengröße aufgrund der aufgegrfteten Haare zu erklären. Die Abnahme der Fläche des Polystyrol-Peaks erklärt sich hingegen durch die abnehmende Menge an freien Polystyrolketten, da fortlaufend Polystyrolketten an die Kugeln gekoppelt werden.

Eine Quantifizierung der Anzahl an angekoppelten Haaren pro Mikrogel ist durch die Auswertung der Fläche des Polystyrolpeaks möglich. Bei Kenntnis der Molekulargewichte von Kugeln und Ketten kann aus der Flächenabnahme des Polystyrolpeaks die mittlere Anzahl der aufgepfropften Polymerketten pro Mikrogelpartikel abgeschätzt werden. Die Molmasse der Polystyrolketten wurde mittels MALDI-TOF ermittelt, die zur Auswertung verwendete Molmasse der Mikrogele wurde durch statische Lichtstreuungen bestimmt (vgl. Abschnitt 3).

Tabelle 8: Abschätzung der aufgepfropften Polystyrolmakromonomere pro Mikrogel, bestimmt über eine Auswertung der Abnahme der Polystyrol-Peakfläche im GPC-Eluogramm

Name(Bürste)	Name(Gel)	Name(PS)	$Z_{\text{PS-Peak}}^{\text{GPC}}$
H141-05	K141	PS05	290
H142-05	K142	PS05	300
H162-05	K162	PS05	70
H141-10	K141	PS10	190
H142-10	K142	PS10	320
H162-10	K162	PS10	80
H141-20	K141	PS20	110
H142-20	K142	PS20	150
H162-20	K162	PS20	45
H141-40	K141	PS40	75
H142-40	K142	PS40	90
H162-40	K162	PS40	23
H141-60	K141	PS60	55
H142-60	K142	PS60	65
H162-60	K162	PS60	17
H141-120	K141	PS120	13
H142-120	K142	PS120	17
H162-120	K162	PS120	6

$Z_{\text{PS-Peak}}^{\text{GPC}}$: Zahl der aufgepfropften Polystyrolketten pro Partikel; bestimmt mittels PS-Peakflächenänderung

Die Werte in Tabelle 8 zeigen, daß die Anzahl an gepfropften Ketten ab $M_w \geq 10.000 \text{ g/mol}$ mit steigender Molmasse deutlich abnimmt. An die haarigen Kugeln mit dem Mikrogel K162 als Kern koppelten deutlich weniger Polystyrolketten an, wie bei den anderen Kernsorten. Dieser große Unterschied im Pfropfungsgrad kann verschiedene Ursachen haben:

Beim Absättigen der Oberflächen konnten weniger Hydridofunktionalitäten auf die Mikrogelpartikel K162 aufgebracht werden. Ein anderer Grund wäre der größere Radius dieser Mikrogelkernsorte, wodurch sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erheblich verschlechtert hätte und eine insgesamt verringerte Oberfläche zum



Abbildung 46: Eine stärkere Krümmung der Kugeloberfläche hat eine geringere sterische Hinderung der angekoppelten Ketten zur Folge.

Ankoppeln zur Verfügung gestanden hätte. Zudem wäre die Kugeloberfläche aufgrund des größeren Radius weniger stark gekrümmt, wodurch eine größere sterische Hinderung beim Ankoppeln einen höheren Belegungsgrad mit Ketten zur Folge gehabt hätte. Ob der große Unterschied in der Anzahl an Haaren damit zu erklären ist, ist allerdings fraglich.

Je länger die Polystyrolhaare waren, die aufgepfropft werden sollten, desto länger war auch die Reaktionszeit, bevor man eine signifikante Änderung in den Peakflächen der GPC-Chromatogramme beobachten konnte. Diese Beobachtung ist durch die größere sterische Abschirmung der reaktiven Gruppen bei den längeren Polystyrolketten zu erklären. Eine Quantifizierung der Reaktion ist sowohl durch die Auswertung der Flächen des Polystyrol-Peaks als auch durch die Bestimmung des Umsatzes über die Änderung der Peakflächen der haarigen Kugeln möglich, wenn dabei die Änderung des Brechungsindexinkrements der haarigen Kugeln berücksichtigt wird (vgl. Abschnitt 3). Durch das wesentlich schwächere Signal der haarigen Kugeln ist eine Abschätzung über diese Peaks jedoch mit einem wesentlich größeren Meßfehler behaftet.

Nach dem Abtrennen der nicht umgesetzten Polystyrolketten durch Ultrafiltration standen die haarigen Kugeln (mit $M_w \leq 20.000 \text{ g/mol}$) für weitere Untersuchungen zur Verfügung, da eine Fraktionierung der hochmolekularen Proben, wie in Abschnitt 5.2.2 bereits geschrieben, nicht möglich war.

5.3.3 Charakterisierung der haarigen Kugeln

TEM-Aufnahmen zeigen deutlich die Belegung der Mikrogele mit Polystyrolketten. Die Zunahme des hydrodynamischen Radius ließ sich über dynamische Lichtstreuemessungen quantifizieren. Zur Bestimmung der Zahl der aufgepfropften Polystyrol-Haare

auf die Mikrogele wurden neben der GPC-Abschätzung nach erfolgter Ultrafiltration zwei weitere Methoden eingesetzt: zum einen konnte eine Abschätzung der Haarzahl über die Änderung des Brechungsindex der haarigen Kugeln gegenüber den haarlosen Mikrogelen erfolgen, zum anderen war es möglich, die angekoppelte Polystyrol-Menge mittels UV/VIS-Messungen zu bestimmen.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Für die Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop wurden die haarigen Kugeln verdünnt in Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde auf ein Kupfernetzchen getropft, das Lösungsmittel ließ man abdampfen. Diese so präparierten Proben konnten mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden.

Die Abbildung 47 zeigt exemplarisch die TEM-Aufnahme der Probe H141-05. Diese Probe ist durch das Ankoppeln der Polystyrolketten PS05 an das Mikrogel K141 hergestellt worden. Die Aufnahmen bestätigen in Übereinstimmung mit den dn/dc -Messungen und den UV/VIS-Experimenten eine Belegung der Kugeloberflächen mit Polystyrol. Die Mikrogelkerne der sphärischen Bürsten erscheinen in der elektronenmikroskopischen Aufnahme als helle Kreise, die trotz Dichtestpackung optisch deutlich separiert vorliegen. Durch den Kranz aus Polystyrolhaaren, der im TEM jedoch nicht sichtbar ist, liegen die Mikrogelkerne der sphärischen Bürsten definiert auf Abstand. Die Polystyrolbelegung der Oberflächen der Mikrogelpartikel wird mit dieser Aufnahme also bestätigt. Die Kugelförmigkeit der Mikrogele im Innern bleibt erhalten.

Dynamische Lichtstreuung

Die hydrodynamischen Radien der Kugeln sollten nach dem erfolgreichen Ankoppeln der Polystyrol-Haare stark vergrößert sein. Dies kann mittels dynamischer Lichtstreuung überprüft werden.

Die haarigen Kugeln wurden in Toluol bzw., falls in Toluol gerade ein „index-matching“ der Partikel erreicht war, in Cyclohexan oder Tetrahydrofuran gelöst und in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 2 g/l untersucht.

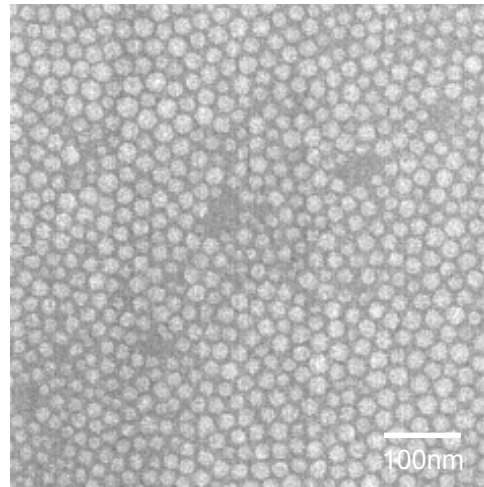


Abbildung 47: TEM-Aufnahme der Probe H141-05: Die Mikrogelkerne der sphärischen Bürsten erscheinen als helle Kreise, die trotz Dichtestpackung optisch deutlich separiert von einem Kranz aus Polystyrol vorliegen, der im TEM jedoch nicht sichtbar ist. Die Polystyrolbelegung der Oberflächen der Mikrogelpartikel wird mit dieser Aufnahme also bestätigt.

Die Korrelationsfunktionen fallen bei allen Proben monoexponentiell ab. Die relativ niedrigen μ_2 -Werte aus dem Kumulantenfit bestätigen eine enge molekulare Verteilung der Partikel. Die Daten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung zur Untersuchung der haarigen Kugeln

Name	$R_h^{\text{haarige Kugel}} / \text{nm}$	Kern	$R_h^{\text{Kern}} / \text{nm}$	PS-Kette	$2S_G / \text{nm}$	$l_{\text{PS}} / \text{nm}$
H141-05	16,6	K141	10,3	PS05	4,24	4,7
H142-05	14,8	K142	8,0	PS05	4,24	4,7
H162-05	16,8	K162	14,3	PS05	4,24	4,7
H141-10	18,3	K141	10,3	PS10	6,00	6,7
H142-10	17,6	K142	8,0	PS10	6,00	6,7
H142-20	23,1	K142	8,0	PS20	8,49	9,4

l_{PS} : mittlerer Fadenendenabstand bei ungestörten Dimensionen [BI88]

$2S_G$: doppelter Trägheitsradius [BI88]

Eine Abschätzung der Dimension der haarigen Kugeln ist aufgrund der Molmasse der aufgepfropften Polystyrol-Haare und bei Kenntnis des hydrodynamischen Radius der Mikrogelpartikel möglich, indem der entsprechende Fadenendenabstand (unter θ -Bedingungen) für die Molmasse der Haare zu dem Radius des Mikrogels addiert wird. Die beobachtete Radienzunahme entspricht in etwa dem aufgrund der Molmassen der Haare erwarteten Anstieg im Umfang der Partikel.

Messung des Brechungsindexinkrements

Der Brechungsindex von Polymeren wird durch deren chemische Zusammensetzung und Dichte beeinflusst. Das Brechungsindexinkrement eines Copolymeren dn/dc setzt sich additiv aus den mit dem Massenbruch $x_{w,i}$ gewichteten Brechungsindexinkrementen der reinen Komponenten $\left(\frac{dn}{dc}\right)_i$ zusammen (siehe Gl.4.33):

$$\frac{dn}{dc} = \sum_i x_{w,i} \left(\frac{dn}{dc}\right)_i \quad (5.57)$$

Die Meßmethode zur Bestimmung der Brechungsindexinkremente wurde in Kapitel 4.1.5 angeführt.

Die haarigen Kugeln stellen ein Copolymer-System dar, das in seiner Zusammensetzung vom Reaktionsumsatz abhängt. Durch die Addition von Polystyrol an die Mikrogele ergibt sich ein neues Brechungsindexinkrement, da die beiden Reaktanden in Toluol ein sowohl in der Größenordnung als auch im Vorzeichen unterschiedliches Brechungsindexinkrement besitzen (und diese sich durch die Ankopplung der Polystyrol-Haare an die Kugeln zu einem Copolymerensystem addieren). Im Verlauf der Reaktion kann es deshalb sogar zu einem Vorzeichenwechsel kommen. Das negative Vorzeichen des Brechungsindexinkrements der reinen Polyorganosiloxanmikrogele wechselt durch die Ankopplung der Polystyrolhaare zu einem positiven Vorzeichen. Dies ist mittels GPC-Messungen (RI-Detektion) gut zu beobachten (vgl. Abschn. 5.3.2): Die erfolgreiche Kopplung der Haare an die Mikrogele ist zunächst durch eine Abnahme der Peakfläche der Kugeln zu erkennen, bis der Brechungsindex der haarigen Mikrogele gleich dem des Toluols ist, sog. „index-matching“. Bei den meisten Proben kommt es schließlich zu einem Vorzeichenwechsel beim RI-detektierten Kugel-Peak.

Sind die Molekulargewichte der Reinkomponenten und die Brechungsindexinkremente sowohl der Einzelkomponenten als auch des Copolymeren bekannt, so kann dessen Bruttozusammensetzung bestimmt werden. Durch die Messung aller Brechungsindexinkremente und bei Kenntnis der Molekulargewichte der Komponenten konnte die Anzahl der Haare pro Kugel N_{PS}/N_{Gel} mit den folgenden Formeln berechnet werden:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{CoP} = x_{w,PS} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PS} + x_{w,Gel} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{Gel} \quad (5.58)$$

$$\frac{N_{PS}}{N_{Gel}} = \frac{M_{Gel}}{M_{PS}} \cdot \frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{Gel} - \left(\frac{dn}{dc}\right)_{CoP}}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{CoP} - \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PS}} \quad (5.59)$$

Tabelle 10: Berechnung der Anzahl der Haare pro Kugel aus den Ergebnissen der Brechungsindexinkrementmessungen

Name	$(\frac{dn}{dc})_{PS}^{633} / \text{g/ml}$	$(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{633} / \text{g/ml}$	Z^{633}
H141-05	+0,105	+0,01242	339
H142-05	+0,105	+0,01765	281
H162-05	+0,105	-0,02193	194
H141-10	+0,105 [#]	+0,01760	175
H142-10	+0,105 [#]	+0,05328	341
H142-20	+0,105 [#]	+0,04522	152

Name	$(\frac{dn}{dc})_{PS}^{543} / \text{g/ml}$	$(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{543} / \text{g/ml}$	Z^{543}
H141-05	+0,107	+0,00311	271
H142-05	+0,107	+0,01696	267
H162-05	+0,107	-0,04207	52
H141-10	+0,107 [#]	+0,01640	176
H142-10	+0,107 [#]	+0,04935	291
H142-20	+0,107 [#]	+0,04667	152

- $(\frac{dn}{dc})_{PS}^{633}$: Brechungsindexinkrement der Makromonomere, der Literatur entnommen für eine Wellenlänge von 632,8 nm
- $(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{633}$: gemessenes Inkrement des Copolymeren bei 632,8 nm
- Z^{633} : Anzahl der angekoppelten Polystyrol-Makromonomeren (Haare) pro Mikrogelpartikel für 632,8 nm
- $(\frac{dn}{dc})_{PS}^{543}$: Brechungsindexinkrement der Makromonomere, gemessen bei einer Wellenlänge von 543 nm
- $(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{543}$: dto., der haarigen Kugeln
- Z^{543} : Haare / Kugel für 543 nm
- # Molmassenabhängigkeit von dn/dc wurde vernachlässigt

Die Messungen der Brechungsindexinkremente wurden bei zwei verschiedenen Wellenlängen des Laserlichts, 632,8 nm und 543 nm, durchgeführt. Für das Brechungsindexinkrement der Polystyrol-Haare bei der Wellenlänge 632,8 nm wurde ein Literaturwert verwendet [BI88]. Die Meßwerte und der Literaturwert werden in Tabelle 10 aufgeführt.

Ein Vergleich der Proben mit einem Molekulargewicht der Haare von $M_w = 10\,000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 20\,000 \text{ g/mol}$ zeigt, daß mit zunehmender Haarlänge eine deutliche Abnahme der Anzahl an Haaren pro Kugel zu beobachten ist. Dies läßt sich, wie bereits diskutiert, durch die verstärkte sterische Hinderung, bedingt durch den erhöhten Platzbedarf der längeren Haare auf den Kugeloberflächen, erklären: Je länger

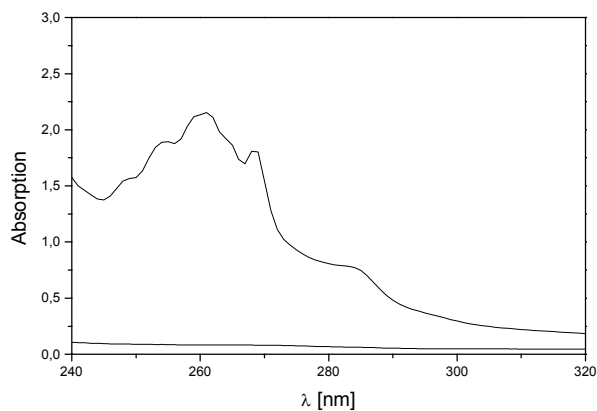


Abbildung 48: UV/VIS-Absorptionsspektren sphärischer Bürsten und der reinen, haarlosen Mikrogelpartikel zur Bestimmung der Polystyrolmenge auf den Mikrogelen. Beide Spektren sind auf die gleiche Mikrogelkonzentration normiert.

eine Polymerkette ist, desto größer ist ihr hydrodynamisches Volumen und desto größer ist auch die sterische Abschirmung durch die Kette, wenn sie auf dem Mikrogelpartikel angekoppelt ist.

UV/VIS-Spektroskopie

Die Analyse der Monomerzusammensetzung eines Copolymer ist möglich mit einem Detektor, der nur auf eine der beiden Komponenten des Copolymeren anspricht. Der Anteil dieses einen Comonomeren im Gemisch wäre dann bestimmbar. Mit einem UV/VIS-Spektrometer wird der Wellenlängenbereich analysiert, in dem das erste Comonomer ein Absorptionsmaximum aufweist, das andere hingegen keine (oder nur eine sehr geringe) Absorption zeigt. Zur Bestimmung des Massenanteils des absorbierenden Comonomeren muß zuvor eine Kalibrierung mit einer Konzentrationsreihe des entsprechenden Homopolymeren durchgeführt werden.

Somit war eine Bestimmung der Polystyrolmenge auf den Kugeln auch mittels UV/VIS-Messungen möglich. Im Wellenlängenbereich von 245 bis 300 nm zeigen die Polystyrolketten maximale Absorption, während die Absorption durch die Mikrogele in diesem Bereich vernachlässigbar gering ist, wie in Abbildung 48 zu sehen ist. Der Fehler, der durch die geringe Absorption der Mikrogele bei der Auswertung gemacht wird, ist zu vernachlässigen.

Tabelle 11: Haaranzahl pro Mikrogelpartikel bestimmt mittels UV/VIS

Name	λ_{\max}/nm	$Z^{UV/VIS}$
H141-05	261	298
H142-05	261	307
H162-05	276	156
H141-10	261	175
H142-10	261	326
H142-20	261	139

$Z^{UV/VIS}$: über UV/VIS-Messungen ermittelte Zahl an Haaren/Partikel

Die sich aus diesen Messungen ergebenden mittleren Kettenbelegungsdichten pro Kugel sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die für die Auswertung benötigte Molmasse wurde durch statische Lichtstreuexperimente bestimmt (vgl. Abschnitt 3)

Vergleich aller Methoden

Die erfolgreiche Umsetzung von hydridofunktionalisierten Mikrogelen mit vinylfunktionalisierten Polystyrol-Makromonomeren unterschiedlichen Molekulargewichts zu haarigen Kugeln ist möglich wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Bei dem gewählten System der Darstellung sphärischer Bürsten ist eine Variation sowohl der Haarlänge als auch der Anzahl an Haaren pro Partikel möglich wie durch die kinetische Betrachtung der Reaktion mittels GPC gezeigt werden konnte.

Die Anzahl der Haare pro Partikel wurde nach der erfolgreichen Abtrennung der überschüssigen Polystyrol-Makromonomere mit verschiedenen Methoden bestimmt. Die durch die verschiedenen Methoden ermittelten Belegungsdichten sind in der Tabelle 12 vergleichend dargestellt.

Tabelle 12: Vergleich der durch verschiedene Methoden ermittelten Belegungsdichten der haarigen Kugeln

Name	$Z_{\text{PS-Peak}}^{\text{GPC}}$	Z^{633}	Z^{543}	$Z^{UV/VIS}$	$Z_{\text{gemittelt}}$
H141-05	290	339	271	298	300
H142-05	300	281	267	307	290
H162-05	70	194	52	157	120
H141-10	190	175	176	175	180
H142-10	320	341	291	326	320
H142-20	150	152	152	139	150

$Z_{\text{gemittelt}}$ Zahl der Haare pro Mikrogel gemittelt über alle Methoden

Die Anzahl der angekoppelten Haare nimmt mit zunehmender Haarlänge ab. Dies ist besonders deutlich bei der Probe mit einer Haarlänge von $M_w = 20.000 \text{ g/mol}$ festzustellen. An die haarige Kugel H162-05 mit dem Mikrogel K162 als Kern koppelten deutlich weniger Polystyrolketten an als bei den anderen Kernsorten. Dieser Unterschied im Pfropfungsgrad kann verschiedene Ursachen haben: Auf den Oberflächen dieser Mikrogelpartikelsorte sind weniger Hydridofunktionalitäten angebunden als bei den anderen Mikrogelen. Ein anderer Grund für den geringen Pfropfungsgrad wäre der größere Radius dieser Mikrogelkernsorte, wodurch sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erheblich verschlechtert.

6

Haarige, farbige Tracer

In Ergänzung zur Untersuchung der Mobilität im Bulk mittels dynamisch mechanischer Analyse sollte die Einzelteilchendynamik der haarigen Kugeln in den kompatiblen Schmelzen mittels Forcierter Rayleigh Streuung (FRS) untersucht werden. Dazu ist es notwendig, die haarigen Kugeln mit einem photoreaktiven Farbstoffmolekül zu markieren („labeln“). Diese markierten Kugeln, sogenannte *Tracerpartikel*, müssen für erfolgreiche Messungen bestimmte Bedingungen erfüllen, die in Abschnitt 6.1 genannt werden. Die Forderungen an den Farbstoff und die Wahl des Farbstofflabels Ortho-Nitrostilben (ONS) sind im ersten Abschnitt erläutert.

Die Wahl des Syntheseweges und die Synthese selbst werden in den Abschnitten 6.2.1 und 6.3 beschrieben. Die Charakterisierung der Zahl der Haare auf den Kugeln wird im Abschnitt 6.3.2 aufgeführt. Die Analyse der erfolgreichen Farbstoffkopplung an die Mikrogele wird in Abschnitt 6.3.3 beschrieben.

6.1 Tracerfarbstoff

Die für FRS-Untersuchungen verwendeten Tracer müssen einerseits bei größerer Verdünnung oder längerer Meßzeit noch eine hohe Signalrate ergeben. Andererseits soll das Diffusionsverhalten der haarigen Kugeln in den polymeren Schmelzen durch die Farbstoff-Markierungen möglichst wenig beeinflusst werden.

6.1.1 Forderungen an den photoreaktiven Farbstoff

Aus diesen Überlegungen folgen für die photoreaktiven Farbstoffe bestimmte Bedingungen: Zunächst sollte das Farbstofflabel möglichst klein und leicht koppelbar sein, um den Einbau in den zu markierenden Nanopartikeln zu erleichtern. Das Diffusionsverhalten des markierten Tracers darf durch den Einbau jedoch nicht beeinflusst werden. Da die Untersuchungen polymerer Schmelzen meist bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, sollte das Chromophor auch in diesem Temperaturbereich (bis etwa

200 °C) stabil sein. Die Absorption des verwendeten Chromophors muß im experimentell zugänglichen Wellenlängenbereich (hier: 488 nm) liegen. Bei der Photolysereaktion des Farbstoffes sollte sich der Absorptionskoeffizient innerhalb kurzer Zeit bei nicht allzu hoher Laserleistung möglichst stark ändern, um erfolgreiche Messungen durchführen zu können. Bei der nachfolgenden Detektion mit stark abgeschwächter Laserleistung dürfen die noch ungebleichten Farbstoffmoleküle nicht durch den Meßstrahl gebleicht werden, sondern müssen gegen eine Photolyse stabil sein.

Folglich ist man in der Wahl des photoreaktiven Farbstoffes stark eingeschränkt.

6.1.2 Photoreaktiver Farbstoff Ortho-Nitrostilben

Ein Farbstoff, der bei mehreren Arbeiten bereits erfolgreich eingesetzt wurde [Heu95], [Ren96], [Gra99], ist das 4-Carboxy-2-nitro-4'-dimethylaminostilben (Ortho-Nitrostilben, ONS). Das ONS-Molekül ist im Vergleich zu anderen Farbstofflabeln recht klein (Durchmesser 1–2 nm), wodurch es leichter in das Netzwerk der Polyorganosiloxanmikrogele eingebaut werden kann.

Das Absorptionsmaximum von ONS liegt bei einer Wellenlänge von 430 nm. Durch die für die Messungen dieser Arbeit verwendete Laserwellenlänge von 488 nm wird die Photoreaktion des ONS-Moleküls zum Dihydroisatogen aber immer noch in ausreichendem Maße induziert. Das farblose Dihydroisatogen zeigt bei 488 nm keine Absorption, wodurch der Kontrast des Gitters gegeben ist. Zudem ist die Photoreaktion irreversibel, so daß ein Gitterabbau durch Rückreaktion nicht stattfinden kann. Die Photo- und Folgereaktion des ONS sind in der Literatur ausführlich von Splitter und Calvin [SC55] beschrieben worden. Das Dihydroisatogen wandelt sich thermisch leicht bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Peroxiden in das bei 488 nm deutlich absorbierende, blaue Isatogen um, wodurch das Konzentrationsgitter in der Probe zerstört würde (vgl. Abb.49). Bei der Herstellung der Proben ist deshalb auf Sauerstoff- und Peroxidfreiheit zu achten.

In einer dreistufigen Synthese (siehe Abb.50) ist das ONS-Molekül ausgehend von p-Tolunitril recht schnell herzustellen [Ehl84], [Pfe15], [Pfe16] und über die Carboxylgruppe am Stilbengerüst leicht an andere Substanzen chemisch zu binden. Außer-

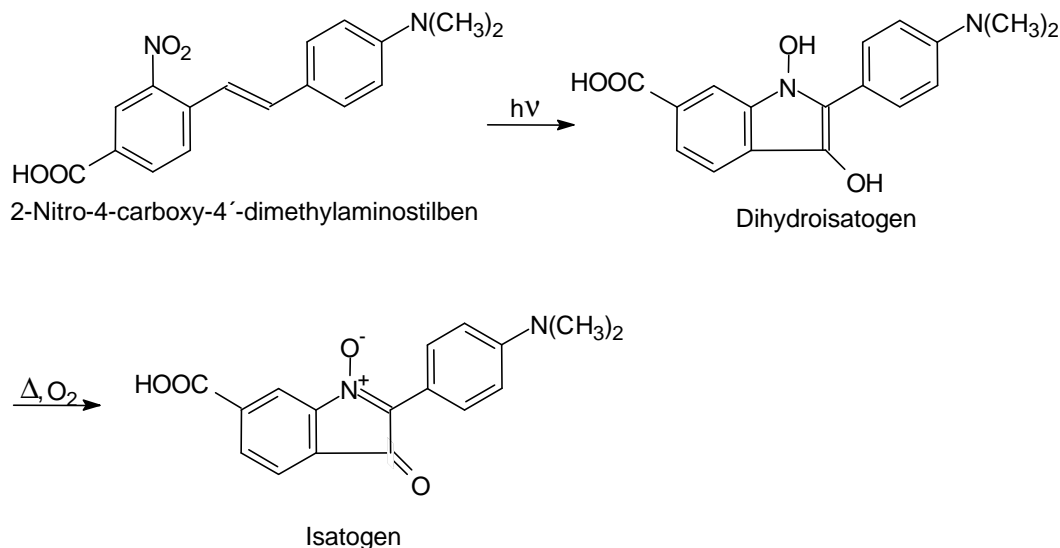


Abbildung 49: Photoreaktion von 2-Nitro-4-carboxy-4'-dimethylaminostilben (ONS)

dem zeichnet sich das ONS gegenüber anderen photoreaktiven Farbstoffen durch eine hohe thermische Stabilität bis zu 200 °C aus [Ehl84].

6.2 Synthese und Charakterisierung des Kugelkerns der haarigen und farbigen Tracer

Zur Synthese von haarigen Polyorganosiloxanmikrogelen, an die photoreaktive Farbstoffmoleküle gekoppelt sind, gibt es zwei prinzipiell sehr verschiedene Wege:

Es ist zum einen möglich, haarige Kugeln zu synthetisieren, auf deren Polymerhaaren die Farbstofflabel chemisch gebunden sind (Chlormethylierung des Polystyrols und anschließende Umsetzung mit dem Farbstoff). Der Vorteil dieser Methode der Anbindung des Farbstoffes ist die einfache und wenig zeitaufwendige Synthese, da die Polymerhaare für die Farbstoffmoleküle direkt zugänglich sind. Der Nachteil dieses Systems ist eine nicht genau definierte Ankopplung der Farbstoffmoleküle an die Polymerketten, da die Kopplungsstellen für den Farbstoff bereits statistisch auf den Polymerhaaren verteilt sind. Außerdem ist ein Einfluß auf das Diffusionsverhalten der

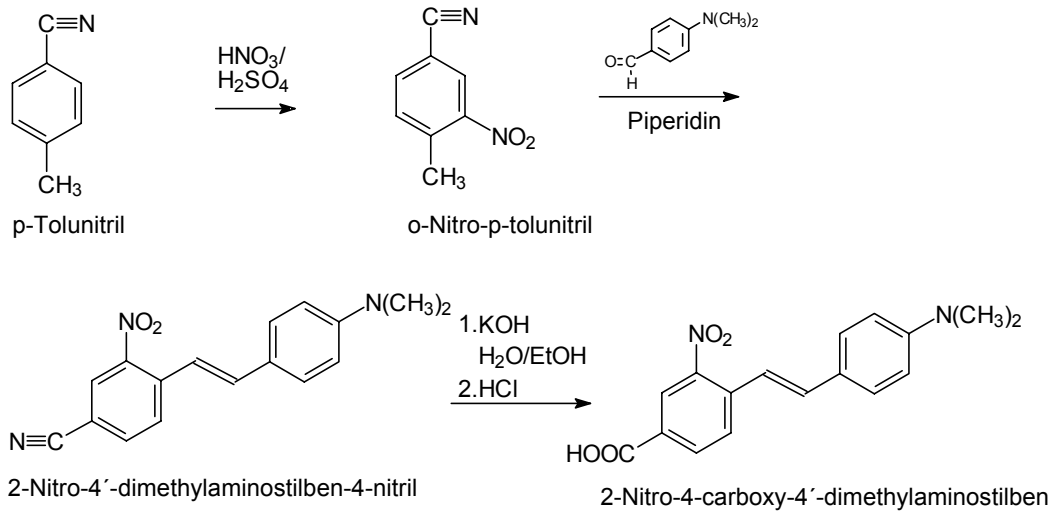


Abbildung 50: Synthese von 2-Nitro-4-carboxy-4'-dimethylaminostilben (ONS)

haarigen Kugeln durch interpartikuläre Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle nicht auszuschließen.

Die andere Möglichkeit zur Synthese farbiger, haariger Tracer ist der Einbau der Farbstoffmoleküle im Kolloidkern, denn dadurch wäre eine ungestörte Diffusion der Kugelbürsten (der haarigen Kugeln) gewährleistet. Der Nachteil dieser Methode besteht in der meist wesentlich aufwendigeren Synthese. Die Farbstofflabel müssten entweder zunächst in den Kern des Partikels diffundieren, bevor eine Ankopplung erfolgen könnte, die verbunden wäre mit einer geringeren Anzahl an Farbstofflabeln pro haariger Kugel aufgrund der sterischen Hinderung durch den Kolloidkern (bzw. auch durch die Haare, vgl. unten). Oder alternativ müsste erst ein Farbstoffmonomeres synthetisiert werden, welches dann bei der Kolloidkernbildung eingebaut werden könnte.

Um Einflüsse von Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle auszuschließen, wurde zur Darstellung der haarigen Tracer die Synthesemethode der Ankopplung des Farbstoffes in den Kolloidkern gewählt.

Zur Darstellung haariger Polyorganosiloxanmikrogele, die in ihrem Kern Farbstoffmoleküle enthalten, sind wiederum drei verschiedene Synthesewege zu unterscheiden:

Zum einen können die Polyorganosiloxankugeln, die in ihrem Kern Ankergruppen enthalten, in einer polymeranalogen Reaktion mit den Farbstoffmolekülen umge-

setzt werden. Diese mit Farbstoffmolekülen besetzten Kugelkerne werden anschließend durch das Aufgraften von Polystyrolmakromonomeren auf die Kugeloberflächen zu haarigen Tracern umgesetzt.

Die zweite Möglichkeit zur Synthese solcher Tracer besteht in der Darstellung eines Ankergruppen enthaltenden Kerns, auf den die Polystyrolhaare aufgegrftet werden. Erst nach dem Graften werden die Ankergruppen im Kugelkern der haarigen Kugeln mit den Farbstoffmolekülen umgesetzt. Der Nachteil dieser Methode ist eine sehr geringe Zahl an eingebauten Farbstoffmolekülen, da der Farbstoff zunächst durch die Haarcorona der Polystyrolhaare hindurchdiffundieren muß, bevor er mit den Ankergruppen reagieren kann.

Prinzipiell denkbar wäre auch noch ein dritter Syntheseweg zur Darstellung farbiger, haariger Kugeln — ähnlich einer Methode, die von van Blaaderen und seinen Mitarbeitern benutzt wird, um N,N-Dimethylaminoazobenzol, Fluorescein oder Rhodamin in Silica-Partikel zu integrieren [BV93], [Bla92], [Ver94]. Es wird zunächst ein Farbstoffmonomeres synthetisiert, das anschließend in den Kern des Partikels einkondensiert wird. Auf diesen den Farbstoff bereits enthaltenden Kern könnten dann die Polystyrolmakromonomere aufgegrftet werden. Der Vorteil dieser Methode gegenüber den anderen bereits vorgestellten Methoden wäre der definierte Einbau der Farbstoffe und damit deren komplette Abschirmung von der Kugeloberfläche. Eventuelle negative Einflüsse der Farbstoffe auf das Graftverhalten wären mit dieser Herstellungsmethode ausgeschlossen. Da aber die Einkondensation selbst sehr kleiner Farbstoffmoleküle in den Kern von Polyorganosiloxanmikrogelen nicht möglich war [Gra97], [Gra99], wurde dieser Syntheseweg bereits zu Beginn dieser Arbeit verworfen.

Es mußten also zunächst — den beiden ersten der vorgestellten Methoden folgend — Polyorganosiloxankugeln, die reaktive Ankergruppen in ihrem Innern enthalten und deren Kugeloberflächen mit Hydridofunktionalitäten besetzt sind, synthetisiert werden, da die dritte Methode für dieses System nicht verwendbar war. Als Ankergruppe wurden Chlorbenzylgruppen eingebaut, weil diese bereits mehrfach zur Farbstoffankopplung bei Polyorganosiloxanmikrogelen erfolgreich eingesetzt worden sind [Gra96], [Gra99].

6.2.1 Synthese des chlorbenzylfunktionalisierten Kugelkerns

Ein bekannter Syntheseweg zur Darstellung chlorbenzylfunktionalisierter Polyorganosiloxanmikrogele ist die Cokondensation von Methyltrimethoxysilan (M1) und Chlorbenzyltrimethoxysilan (Cl-Bzl) in wäßriger, basischer Dispersion. Nach dieser Synthesemethode wurden bereits Mikrogele mit einem Gehalt an Chlorbenzylgruppen bis zu 12,5% im Innern erfolgreich dargestellt [Gra96]. Bei der basischen Polykondensation ist eine Einführung der für eine spätere Hydrosilylierung zusätzlich erforderlichen Hydridfunktionen auf den Partikeloberflächen nur beim Endstopperschritt im organischen Medium möglich, da die H-Si-Bindung in wäßriger, basischer Dispersion aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit zu instabil ist. Die bei diesem zweiten Endstopperschritt erreichte Funktionalitätendichte ist jedoch zu gering, um haarige Kugeln synthetisieren zu können, wie in Kapitel 5.2 bereits gezeigt wurde. Es mußte daher ein Syntheseweg zur Darstellung chlorbenzylfunktionalisierter Polyorganosiloxanmikrogele im sauren Medium entwickelt werden.

Mikrogele mit einem Chlorbenzylgehalt von 12,5% sind nach der Farbstoffkoppelung am erfolgreichsten für FRS-Messungen eingesetzt worden [Gra96], [Gra97], daher wurde als erstes versucht, Partikel mit dem gleichen Gehalt an Chlorbenzylgruppen in saurer Dispersion herzustellen. Der für das basische System entwickelte Syntheseweg wurde zunächst auf die Darstellung von chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogelele im sauren Medium mit Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) als Tensidsystem übertragen.

Ein Teil der wäßrigen Dispersionen wurde jeweils mit Trimethylethoxysilan (M3) in wäßriger und mit Hexamethyldisilazan (HMN) in organischer Phase endgestoppert. Für einen anderen Teil der Dispersion wurde Dihydrotetramethyldisiloxan (HSi_2) als Endstopper sowohl im wäßrigen als auch in organischer Phase verwendet. Diese Aufteilung der Ansätze ermöglichte es, schnell zu unterscheiden, ob Syntheseprobleme schon bei der Herstellung der wäßrigen Dispersion oder erst bei den Endstopperschritten mit den hydridofunktionalisierten Abbruchreagenzien auftraten.

Die ersten Dispersionen mit einem Chlorbenzylgehalt von 12,5% wurden mit Dodecylbenzolsulfonsäure als Tensid hergestellt. Wurden diese Dispersionen nicht schon einige Tage nach der Herstellung endgestoppert und aufgearbeitet, so bildeten sich makroskopische Gele. Wurden die Mikrogel-Dispersionen hingegen vor der Gelierung mit

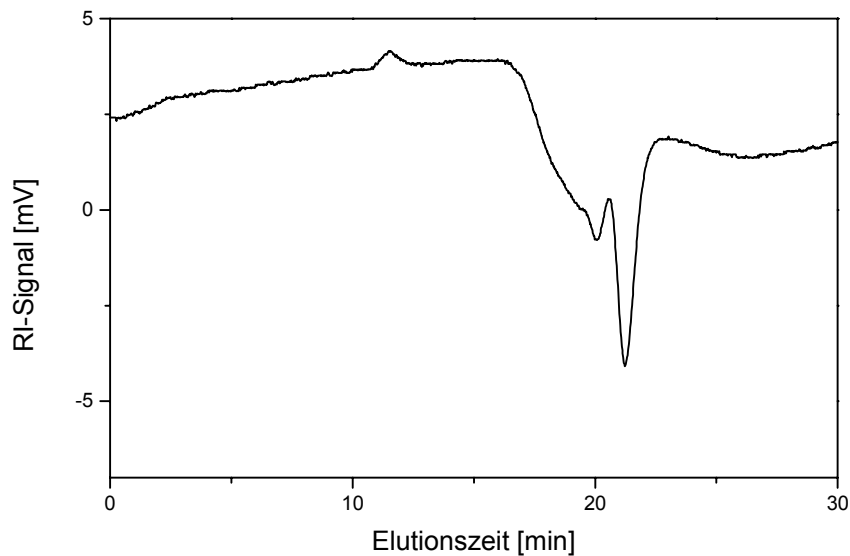


Abbildung 51: GPC-Eluogramm eines Mikrogels mit einem Chlorbenzylgehalt von 12,5% hergestellt in saurer Dispersion

Trimethylethoxysilan endgestoppert und analog dem Standardverfahren aufgearbeitet, so waren die Mikrogele zwar redispersierbar in organischen Lösungsmitteln, aber sie zeigten in der GPC ein multimodales Elutionsvolumen. Dies ist in Abbildung 51 exemplarisch gezeigt.

Als nächstes wurden deshalb Polyorganosiloxankugeln mit einem Kern aus nur einem Prozent (Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmasse an Monomeren im Kern) Chlorbenzyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan hergestellt. Diese Synthese konnte mehrfach erfolgreich durchgeführt werden. Der Gehalt an Chlorbenzyltrimethoxysilan wurde daraufhin auf zwei Prozent erhöht. Es bildeten sich sehr polydisperse Partikel, wie das GPC-Eluogramm in Abbildung 52 zeigt. AFM- und TEM-Aufnahmen von diesen Teilchen bestätigen dies: Es wurden kartoffelförmige, in ihrer Größe und Form sehr unregelmäßige Mikrogele beobachtet, wie am Beispiel in Abbildung 53 zu sehen ist.

Nun wurde versucht, den Gehalt an Chlorbenzylgruppen durch die Synthese von Kern-Schale-Topologien zu erhöhen, um eventuelle Syntheseprobleme bei der Nukleierung oder beim Endstoppen der Partikel auszuschließen. Zum einen wurden Kerne mit

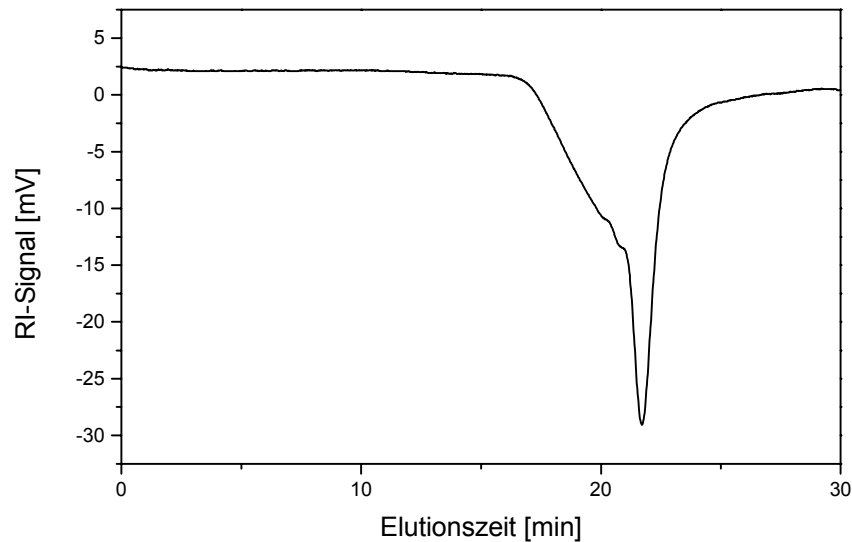


Abbildung 52: GPC-Eluogramm eines Mikrogels mit einem Chlorbenzylgehalt von 2% hergestellt in saurer Dispersion

2%igem Gehalt an Chlorbenzylgruppen und aus M1 vorkondensiert, auf die eine Schale aus reinem Methyltrimethoxysilan aufgebracht wurde. Zum anderen wurden Kerne aus reinem M1 in der wäßrigen Dispersion vorgelegt, auf die eine Schale aus Chlorbenzyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan aufkondensiert wurde. Diese Variationen zeigten nicht den erwünschten Erfolg, denn auch diese Synthesen ergaben polydisperse Mikrogelkugeln. FFF-Messungen an den wäßrigen Dispersionen dieser Systeme zeigen, daß bereits die Nukleierung der chlorbenzylhaltigen Kerne im sauren Medium nicht gleichmäßig verläuft. In saurer Dispersion ist die Synthese von monodispersen Mikrogelen aus M1 und Cl-Bzl nur bis zu einem Chlorbenzylgehalt $< 2\%$ möglich. Da durch Schwankungen in der Monomerqualität des Methyltrimethoxysilans auch der Ansatz mit nur einem Prozent an Chlorbenzylgruppen im Mikrogelpartikel nicht immer zu monodispersen Kolloiden führte, wurde eine weitere Variation zur Synthese chlorbenzylhaltiger Mikrogele versucht. Es wurden Kern-Schale-Architekturen mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden des Kerns synthetisiert, die aufgrund des anderen Kondensationsverhaltens im Sauren einen vermutlich verbesserten Einbau des relativ großen Chlorbenzylmonomeren zur Folge haben sollten. Zunächst wurden Kerne mit

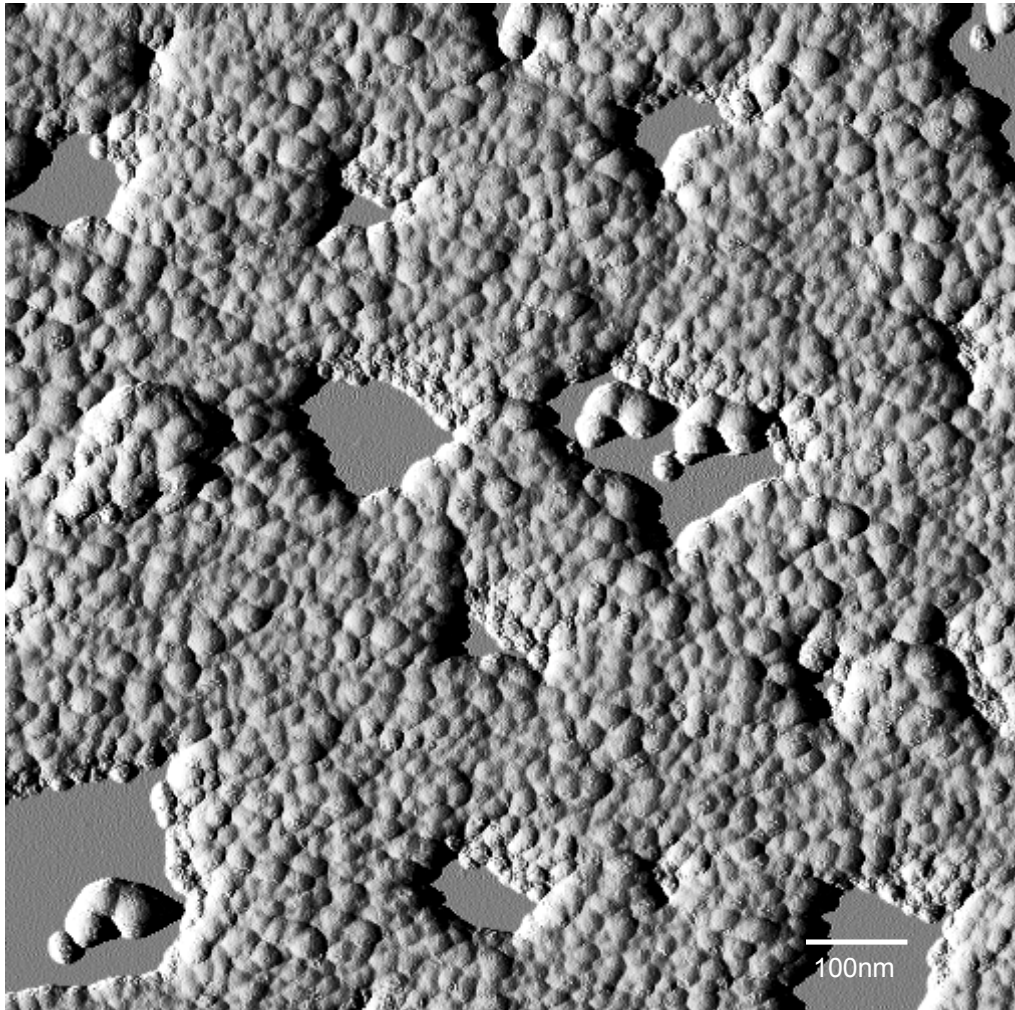


Abbildung 53: AFM-Aufnahme eines sehr polydispersen, kartoffelförmigen Mikrogels. Die Partikel sind in ihrer Form und Größe sehr unregelmäßig.

einem Chlorbenzylgehalt von 2% aus Trimethoxymethylsilan und Dimethyldimethoxysilan vorkondensiert. Auf diese verschiedenen Kernsorten wurde jeweils eine Schale aus reinem M1 aufkondensiert. Diese Variation ließ eine Erhöhung des Chlorbenzylgehaltes zu, die redispergierten Mikrogele waren relativ monodispers. Eine genauere Charakterisierung aller synthetisierten Mikrogele ist in den folgenden beiden Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 zusammengetragen.

Die verschiedenen, getesteten Variationen zur Darstellung monodisperser, chlorbenzylfunktionalisierter Polyorganosiloxankugeln sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Vor der weiteren Umsetzung zu haarigen Tracern wurden die synthetisierten Polyor-

ganosiloxanmikrogele soweit untersucht, daß der Erfolg ihrer Darstellung abgeschätzt werden konnte.

Tabelle 13: Getestete Variationen zur Darstellung monodisperser, chlorbenzyl-funktionalisierter Polyorganosiloxankugeln

Kern	CIBzl	Schale	Erfolg
M1/CIBzl	12, 5%	keine	–
M1/CIBzl	1%	keine	+
M1/CIBzl	2%	keine	–
M1/CIBzl	2%	M1	–
M1	2%	M1/CIBzl	–
M1/M2/CIBzl	2%	M1	+

M1: Trimethoxymethylsilan

M2: Dimethoxydimethylsilan

CIBzl: Chlorbenzyltrimethoxysilan

+ : monodisperse Partikel

– : polydisperse Mikrogele

6.2.2 Charakterisierung der wäßrigen Dispersionen chlorbenzylfunktionalisierter Mikrogelpartikel

Die Untersuchungen an den wäßrigen Dispersionen der Mikrogele ermöglichen eine Qualitätskontrolle der Partikel, ohne weitere Syntheseschritte einleiten zu müssen. Eine Differenzierung, bei welchen Syntheseschritten Probleme entstehen, wird durch die Untersuchung der wäßrigen Dispersionen möglich. Eine klassische Methode zur Untersuchung wäßriger Systeme ist die Lichtstreuung, eine seltener verwendete Methode ist die Feld-Fluß-Fraktionierung.

Lichtstreuung

Mit der dynamischen Lichtstreuung konnten die hydrodynamischen Radien der in wäßriger Dispersion gebildeten Mikrogele ermittelt werden und der Erfolg der Polykondensation überprüft werden. Es wurden bei den Messungen nur die laut GPC- oder FFF-Messungen erfolgreichen Ansätze eingehender untersucht. Eine statische Lichtstreuung wurde an den wäßrigen Dispersionen nicht durchgeführt, denn die effektive Partikelkonzentration war nicht bekannt. Da der Reaktionsumsatz nicht vollständig war, konnte die Partikelkonzentration auch nicht bestimmt werden.

Für die dynamischen Lichtstremessungen wurden die Dispersionen mit $1 * 10^{-3}$ molarer KBr-Lösung verdünnt, um elektrostatische Wechselwirkungen zu unterbinden.

Die Korrelationsfunktionen zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien zeigen einen monoexponentiellen Abfall. Die μ_2 -Werte der wäßrigen Dispersionen liegen meist um 0,05, so daß ein relativ monodisperses System vorliegen muß.

Feld-Fluß-Fraktionierung

Mit der AF-Feld-Fluß-Fraktionierung konnten die wäßrigen Dispersionen der Mikrogele ohne weitere Aufarbeitung untersucht werden, weshalb auch die in Tabelle 13 mit Minus-Zeichen gekennzeichneten Ansätze analysiert wurden. Dies bedeutete zum einen eine Einsparung an Zeit und Arbeit, zum anderen aber konnte damit eine Beeinflussung der Untersuchungsergebnisse durch die Aufarbeitungsschritte ausgeschlossen werden.

Für die FFF-Messungen wurde eine Apparatur mit einem asymmetrischen Fluß (AF-FFF), basierend auf einem wäßrigen Eluenten, verwendet. Die Methode ist in Kapitel 4.1.2 genauer beschrieben. Die in dieser Arbeit vorgestellten FFF-Messungen wurden von M.Maskos durchgeführt.

Bei Dispersionen, die nach der weiteren Aufarbeitung sehr polydisperse Partikel ergaben, wurden bei den FFF-Messungen bereits verrauschte Signale beobachtet. Die Signalform war bei diesen Proben stark verbreitert im Vergleich zu anderen Proben. Einige FFF-Messungen polydisperser Partikel sind in Abb.54 dargestellt. Bei FFF-Messungen an wäßrigen Dispersionen von monodispersen Mikrogelen wurden hingegen glatte, symmetrische Kurvenverläufe enger Verteilung als Signale erhalten. Diese FFF-Meßkurven ließen sich durch eine Gauß-Verteilung gut beschreiben. Für einige der zur Synthese der haarigen Tracer verwendeten Dispersionen sind die FFF-Messungen in Abb.55 dargestellt.

Obwohl die Dispersionen der untersuchten Proben nach identischen Rezepturen hergestellt worden sind, zeigen sie eine sehr unterschiedliche Qualität in der Polydispersität der Mikrogelpartikel. Dieser Befund deutet auf ein sehr empfindliches Gleichgewicht bei der Herstellung der wässrigen Dispersionen hin.

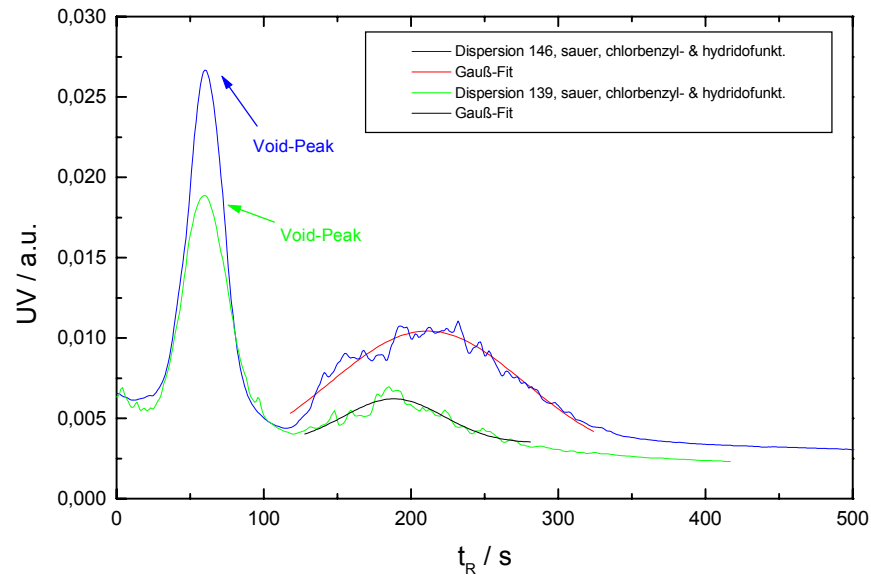


Abbildung 54: FFF-Messung zweier Mikrogel-Dispersionen, die nach der weiteren Aufarbeitung polydisperse Partikel ergaben

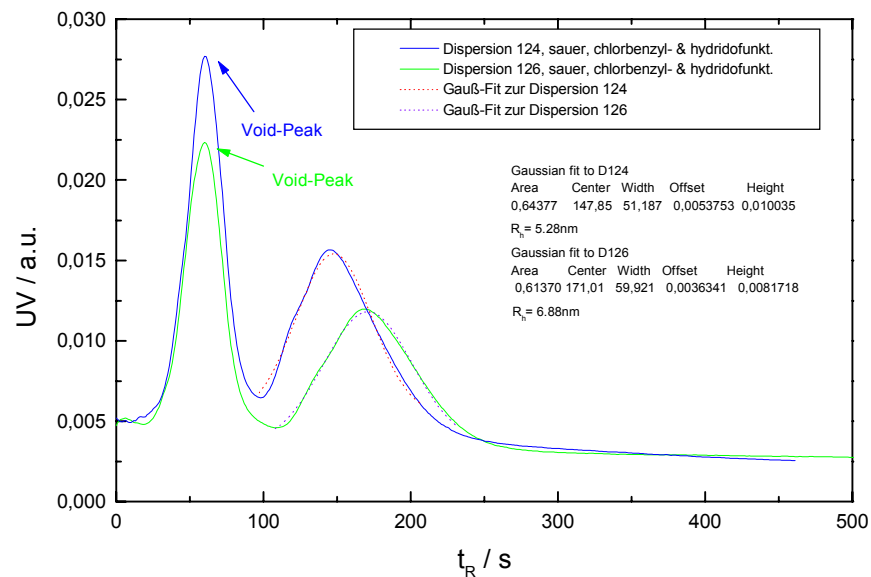


Abbildung 55: AF-FFF-Messungen von den wässrigen Dispersionen der Proben K124 und K126

Obwohl die FFF-Methode prinzipiell eine Absolutmethode ist, war eine quantitative Auswertung der Verteilung der Partikelradien leider nicht möglich, da die apparative Signalverbreiterung der FFF-Apparatur unbekannt war. Eine Zuordnung der Radien konnte nur anhand einer mittels Mikrogelstandards durchgeführten Radienkalibrierung erfolgen. Die Gaußfits mit den entsprechenden Radien sind in Abb.55 ebenfalls eingezeichnet.

6.2.3 Charakterisierung der redispergierten Kugeln

Eine genaue Analyse der synthetisierten Mikrogele vor den weiteren Umsetzungen war entscheidend, um zu polydisperse oder nicht ausreichend funktionalisierte Mikrogele aussortieren zu können. Für die weiteren Syntheseschritte sollten nur monodisperse, genau untersuchte Mikrogele eingesetzt werden, um schließlich in Gestalt und Größe möglichst einheitliche FRS-Tracer zu erhalten.

Zur Überprüfung der Polydispersität der redispergierbaren Partikel wurden zunächst als grobe Voruntersuchung GPC-Messungen durchgeführt. Die UV/VIS-Messungen dienten zur Überprüfung des Chlorbenzylgehalts der Mikrogele, denn an die Chlorbenzylgruppen sollten später die Farbstoffe angekoppelt werden. Die Methoden AFM und TEM wurden zur Kontrolle der Kugelförmigkeit der Partikel eingesetzt. Schließlich wurden noch Lichtstreuexperimente zur Bestimmung der hydrodynamischen und der Gyrationradien sowie zur Determination der Molekulargewichte durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie

Die Methode der Gelpermeationschromatographie ist in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die GPC-Messungen zur Bestimmung der Polydispersität der Mikrogele wurden in Toluol durchgeführt. Die Detektion erfolgte über die Messung der Änderung des Brechungsindex und über UV/VIS-Detektion. Die Chlorbenzylgruppen im Innern der Mikrogele absorbieren bei einer Wellenlänge von 280 nm. Die Auswertung der Messungen erfolgte durch Kalibrierung gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Polyorganosiloxanmikrogele mit einem Chlorbenzylgehalt größer als ein Prozent zeigen meist ein multimodales Elutionsverhalten, wie in Abbildung 56 zu sehen ist.

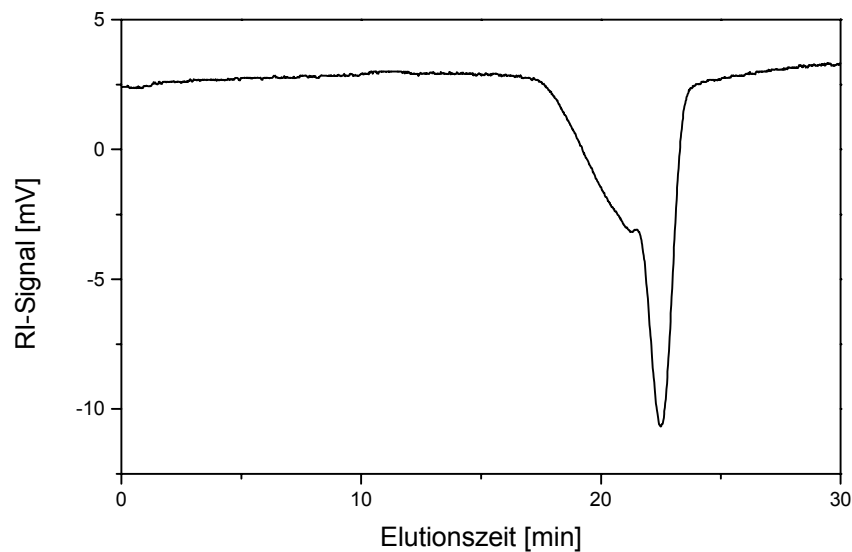


Abbildung 56: Polyorganosiloxanmikrogele mit einem Chlorbenzylgehalt größer als ein Prozent zeigen meist ein multimodales Elutionsverhalten.

Diese Mikrogele sind instabil und neigen verstärkt zur Nachvernetzung, wodurch sich die Peaks bei kürzeren Elutionszeiten erklären lassen.

Mikrogele-Partikel mit nur einem Prozent an Chlorbenzylgruppen sind hingegen meist monomodal verteilt. Insbesondere Mikrogele mit einem Kern mit nur 75 Prozent Vernetzeranteil zeigen in den GPC-Messungen ein enges Elutionsverhalten. Bei dieser Kugelsorte wurde in der Regel weder ein Tailing zu kürzeren Elutionszeiten durch Anteile nachvernetzter Mikrogele beobachtet, noch wurde ein Tailing zu längeren Elutionszeiten gefunden aufgrund von aus den Kugeln herausgelösten Oligomeranteilen. Ein exemplarisches GPC-Eluogramm für Mikrogele mit nur einem Prozent an Chlorbenzylgruppen ist in Abbildung 58 gezeigt, ein weiteres für eine Probe mit einem Vernetzeranteil von nur 75% ist in Abbildung 57 zu sehen. Da die mit dem UV/VIS-Detektor gemessenen Polydispersitätswerte im Rahmen des Fehlers mit den RI-detektierten Werten übereinstimmen, sollte der Einbau der Chlorbenzylgruppen einheitlich erfolgt sein.

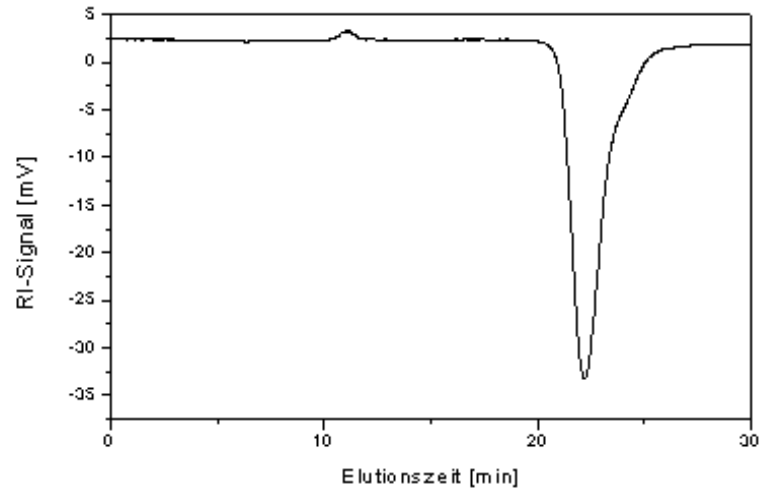


Abbildung 57: GPC-Eluogramm eines Mikrogel mit zwei Prozent an Chlorbenzylgruppen mit einem Vernetzeranteil von nur 75%

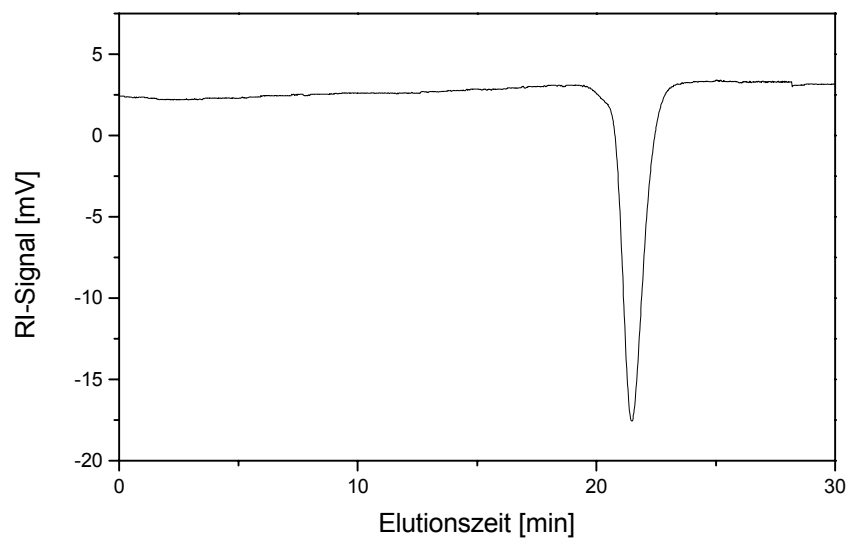


Abbildung 58: GPC-Eluogramm eines Mikrogel mit zwei Prozent an Chlorbenzylgruppen mit einem Vernetzeranteil von nur 75%.

AFM und TEM

Für AFM-Aufnahmen wurden verdünnte Lösungen der Mikrogele über Schleuderbeschichtung auf Glimmerplättchen aufgebracht. Diese Proben der redispergierten Partikel wurden mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Auch für die Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop wurden verdünnte Lösungen der Mikrogele verwendet. Die Lösungen wurden auf Kupfernetzchen aufgetropft und nach dem Trocknen im Elektronenmikroskop unter Hochvakuum untersucht.

Die Rasterkraft-Aufnahmen ebenso wie die elektronenmikroskopischen Abbildungen bestätigen für die Proben mit einem Chlorbenzylgehalt von einem Prozent und die chlorbenzylfunktionalisierten Kugeln mit nur 75 Prozent Vernetzer im Kern (und 2% Chlorbenzylgruppen) die Kugelförmigkeit und eine enge Größenverteilung der Mikrogel-Partikel. Die mit der GPC-Methode gemachten Beobachtungen konnten also durch AFM- und TEM-Aufnahmen bestätigt werden, wie anhand der Abbildungen 59 und 60 an zwei Beispielen dargestellt werden soll.

Lichtstreuung

Die redispergierbaren, hydridofunktionalisierten Chlorbenzylkugeln wurden in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 2 g/l in Toluol mit statischer und dynamischer Lichtstreuung vermessen.

Die dynamische Lichtstreuung ergab erwartungsgemäß Korrelationsfunktionen, die durch einen Simplex-Fit mit einer monoexponentiellen oder biexponentiellen Funktion angepaßt werden konnten. Die hydrodynamischen Radien zeigten in dem angegebenen Konzentrationsbereich weder eine Winkel- noch eine Konzentrationsabhängigkeit.

In der statischen Lichtstreuung wurden für die meisten Proben Trägheitsradien kleiner als 10 nm bestimmt. Diese Radien liegen damit in einem Bereich, der bei der statischen Lichtstreuung nicht mehr aufgelöst werden kann, daher sind auch die für das Dichteprofil charakteristischen ρ -Verhältnisse nicht genau bestimmbar. Die Werte liegen unterhalb von eins, für Kugeln mit homogener Dichteverteilung erwartet man einen Wert für ρ von 0,775 (vgl. Kapitel 4.1.4). Die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

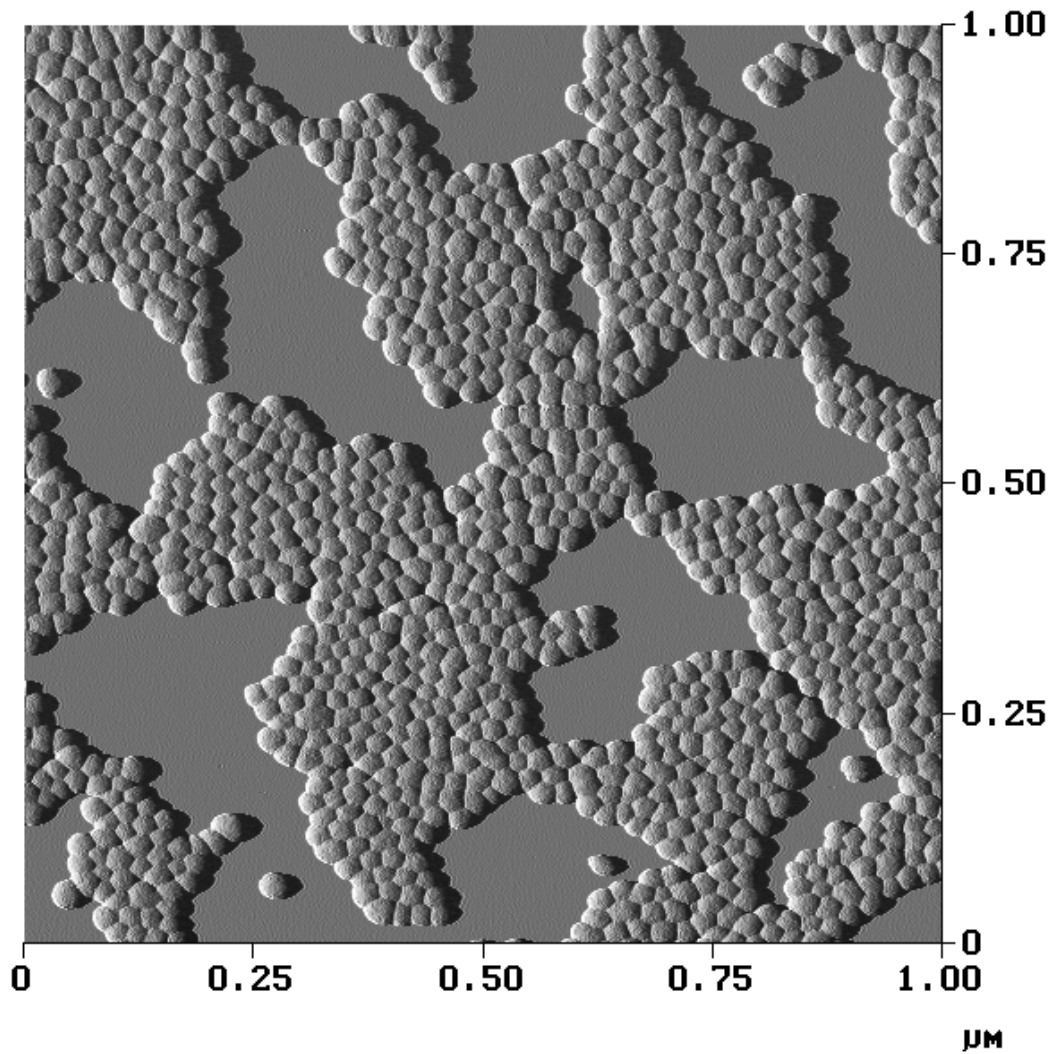


Abbildung 59: AFM-Aufnahme eines relativ monodispersen, chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogels K75/100

Tabelle 14: Lichtstreuungsergebnisse zur Charakterisierung der chlorbenzyl- und hydridofunktionalisierten Kugelkerne

Name	R_H /nm	μ_2	R_g /nm	M_w /g/mol	ρ
K124	9,7	0,02	< 10	$2,0 \cdot 10^6$	< 1,03
K125	13	0,05	10,1	$3,4 \cdot 10^6$	0,78
K126	11,5	0,03	< 10	$2,6 \cdot 10^6$	< 0,87
K75/100	11,5	0,03	< 10	$2,9 \cdot 10^6$	< 0,87

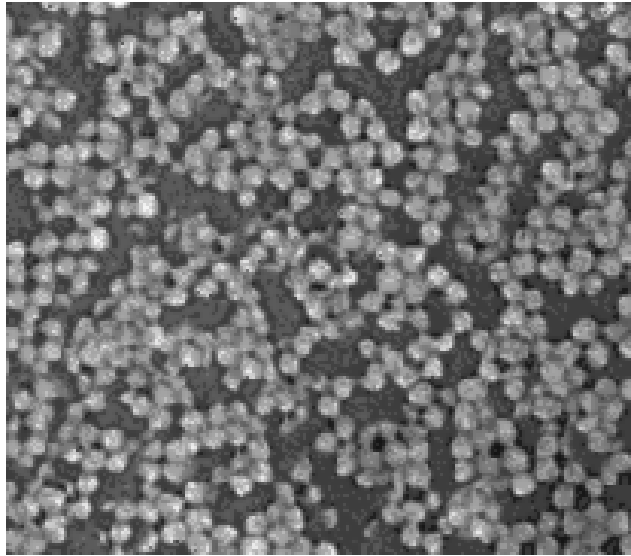


Abbildung 60: Elektronenmikroskopische Aufnahme monodisperser Mikrogel-partikel

Zur Bestimmung der Molekulargewichte ist die Messung der Brechungsindexinkremente notwendig. Die Brechungsindexinkremente wurden interferometrisch bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und 543 nm in Toluol als Lösungsmittel bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 15 aufgeführt, da sie später (Abschnitt 4) zur Bestimmung der Zahl der aufgepfropften Ketten auf die Mikrogel-Kugeln benötigt werden.

Tabelle 15: Brechungsindexinkremente der chlorbenzyl- und hydridofunktionalisierten Mikrogele

Name	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{633 \text{ nm}}$	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{543 \text{ nm}}$
K124	-0,05054	-0,06181
K125	-0,04641	-0,05593
K126	-0,04613	-0,05027
K75/100	-0,03688	-0,04664

Eine Korrelation zum Gehalt an Chlorbenzylgruppen ist bei den untersuchten Mikrogelen aufgrund des geringen Gehalts an Chlorbenzylgruppen und der teilweise unterschiedlichen Architekturen nicht zu festzustellen. Tendenziell ist eine Erhöhung der dn/dc -Werte gegenüber den Werten für die reinen M1-Mikrogele (vgl. Kap. 5) zu finden.

6.3 Synthese und Charakterisierung der farbigen, haarigen Tracer

Die Kopplung des Farbstoffs Ortho-Nitrostilben (ONS) an die chlorbenzylfunktionalisierten Polyorganosiloxanmikrogele erfolgt durch Veresterung der Säuregruppe des Farbstoffs mit einer Chlorbenzylgruppe in den Mikrogelpartikeln. Die Färbereaktion wird in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel durchgeführt. Da sich das Cäsiumsalz des photoreaktiven Farbstoffs 4-Carboxy-2-nitro-4'-dimethylaminostilben (ONS-Cs) in THF kaum löst, muß Kronenether zur Löslichkeitserhöhung zugesetzt werden. Der Reaktionsansatz wird auf 58 °C erhitzt und für 3 Tage unter Luft- und Lichtausschluß gerührt. Diese Methode zur Anbindung von Farbstoffen wurde bisher nur an in basischer Dispersion hergestellten Mikrogelen durchgeführt, deren reaktive Gruppen in wäßriger Phase mit M3 und in organischer Phase mit HMN abgesättigt worden waren [Gra96]. Die Kugeloberflächen waren also nicht mit Hydridofunktionen besetzt.

In dieser Arbeit sollten *haarige und farbige* Mikrogele hergestellt werden, daher mußten die Oberflächen der Mikrogelpartikel mit Hydridogruppen belegt sein. Von den hydridofunktionalisierten Chlorbenzylmikrogelen ausgehend mußten zur Synthese der haarigen, farbigen Tracer zwei Syntheserouten unterschieden werden, wie bereits im Abschnitt 6.2 beschrieben wurde. Einmal erfolgt zuerst der direkte Einbau der Farbstoffe und dann erst die „grafting onto“-Reaktion der Polystyrolhaare auf die Partikeloberflächen, bei der zweiten Methode werden zuerst die Polymerketten auf die Oberflächen der Mikrogelpartikel gepfropft und erst danach erfolgt die Anbindung des Farbstoffes. Diese letzte Methode hat den Nachteil, daß nur eine geringe Anzahl an Farbstoffmolekülen pro Kugel erreicht wird, da die Farbstoffmoleküle durch die gesamte Haarcorona diffundieren müssen, bevor sie mit den Ankergruppen reagieren können. Die erste der beiden beschriebenen Methoden scheint also die bessere zu sein, weshalb zunächst versucht wurde, nach dieser Methode die haarigen Tracer herzustellen.

6.3.1 Synthese der Tracer

Mikrogelpartikel mit Chlorbenzylfunktionalitäten im Innern und Hydridofunktionalitäten auf der Oberfläche wurden mit ONS-Cs analog der beschriebenen Farbstoffkopplung [Gra97] umgesetzt. Nach der Farbstoffreaktion wurden die Partikel in Methanol

ausgefällt. Sie waren danach nur noch teilweise in Toluol redispergierbar. Diese Lösung der Partikel wurde filtriert und mittels GPC untersucht. Es konnten bei kurzen Elutionszeiten hochvernetzte Anteile von wahrscheinlich aggregierten Mikrogelen beobachtet werden und Peaks für die eingesetzten Kolloide. Der basisch wirkende Farbstoff ONS-Cs reaktivierte wahrscheinlich die H-Si-Bindung, wodurch es zur Nachvernetzung und damit zur Teilchenaggregation kam. Daher mußte die andere Synthesevariante zur Darstellung haariger, farbiger Kugeln getestet werden.

Auf die hydridofunktionalisierten Chlorbenzylnetzwerke wurden zunächst die Polystyrolmakromonomere gepfropft. Die Reaktion und Aufarbeitung erfolgte analog dem in Kapitel 5 beschriebenen Vorgehen. Die überschüssigen Ketten wurden nach erfolgreicher Umsetzung mittels Ultrafiltration analog zu dem in Kap. 5.3.1 beschriebenen Verfahren abgetrennt. Um eine Reaktion der ONS-Farbstoffmoleküle mit den nicht umgesetzten Hydridofunktionalitäten auf den Partikeloberflächen zu verhindern, wurden diese Hydridogruppen vor der Farbstoffankopplung „vernichtet“. Für die Vernichtung der Hydridofunktionalitäten wurden die haarigen Kugeln in einer Mischung aus Toluol und Tetrachlorkohlenstoff gelöst, Trimethylethoxysilan (M3) wurde dieser Mischung als Endstopper zugesetzt (AAV, vgl. Experimenteller Teil). Die H-Si-Funktionalitäten werden zunächst vom Tetrachlorkohlenstoff angegriffen und reagieren zu Cl-Si-Funktionalitäten, die wiederum mit dem zugesetzten Endstopper zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}$ -Gruppen reagieren. Die Mikrogele werden dann in Methanol ausgefällt, mehrfach umgefällt und schließlich aus Benzol gefriergetrocknet. Die Umsetzung der Hydridofunktionalitäten zu Alkylsilangruppen kann mit $^1\text{H-NMR}$ überprüft werden.

Die Färbereaktion der im Innern chlorbenzylfunktionalisierten haarigen Kugeln wurde in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 58°C unter Zusatz des Kronenethers 18-Krone-6 durchgeführt, da dieser das Cs^+ -Kation des Farbstoffes ONS-Cs komplexiert und so die Löslichkeit des Farbstoffsalzes im relativ polaren THF erhöht. Die Reaktionsdauer betrug drei Tage, dann wurde der Ansatz in Methanol ausgefällt. Dieser Ansatz ergab nach der Aufreinigung ein für FRS-Messungen zu schwach gefärbtes Mikrogel. Um eine Erhöhung des Farbstoffgehaltes zu erzielen, wurde nun die Reaktionszeit der Färbereaktion erhöht. Es wurde deshalb eine kinetische Untersuchung der Färbereaktion durchgeführt, um einen möglichst hohen Färbungsgrad der Partikel zu erreichen. Eine Überprüfung der Mikrogele (z.B. mittels

GPC) war dabei äußerst wichtig, damit es nicht zur Aggregation der Partikel kam. Ein optimales Ergebnis wurde für eine Reaktionszeit von 4 Wochen gefunden: Die Tracer sind für FRS-Messungen ausreichend gefärbt und zeigen noch keine Aggregation. Bei einer weiteren Erhöhung der Reaktionszeit konnte dies nicht immer ausgeschlossen werden, da sich erste aggregierte Partikel bei der Überprüfung mittels GPC andeuteten.

Das freie, nicht umgesetzte ONS-Farbstoffsalz, das im Gegensatz zu den haarigen Kugeln in Methanol sehr gut löslich ist, mußte vor einem Einsatz der Partikel als Tracer für FRS-Messungen abgetrennt werden. Dazu wurde der Reaktionsansatz nach dem Abkühlen in Methanol ausgefällt, der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Dieser Niederschlag wurde bis zur vollständigen Abtrennung des freien Farbstoffs wiederholt aus Benzol umgefällt und schließlich gefriergetrocknet. Die Aufarbeitung erfolgte unter Lichtausschluß. Der Erfolg der Aufarbeitung wurde mittels GPC überprüft.

6.3.2 Charakterisierung der haarigen, noch ungefärbten Tracer

Das Ziel der Charakterisierung der haarigen und chlorbenzylfunktionalisierten Kugeln war, Informationen über die Gestalt und Größe der Partikel, über ihre Anzahl an aufgepfropften Haaren und über ihre molekulare Einheitlichkeit zu erhalten. Diese Resultate der Charakterisierung waren besonders wichtig im Vergleich zu den später mit ONS gefärbten Kugeln, denn eventuelle Veränderungen in den Analyse-Ergebnisse hätten Rückschlüsse auf eine Zersetzung oder Aggregation der Partikel während der Färbereaktion zugelassen.

TEM- und Lichtstreu-Untersuchungen wurden zur Überprüfung der Radienzunahme der Partikel nach dem Ankoppeln der Haare durchgeführt. Als Voruntersuchung zur Abschätzung der molekularen Einheitlichkeit und zur Zahl der Haare auf den Mikrogelen wurden GPC-Messungen durchgeführt. Eine genaue Bestimmung der Haare pro Kugel erfolgte, nachdem die überschüssigen, nicht gekoppelten Polystyrolketten durch Ultrafiltration abgetrennt worden waren, über eine Bestimmung der Brechungsindexinkremente und zusätzlich über UV/VIS-Messungen (vgl. Kap. 5).

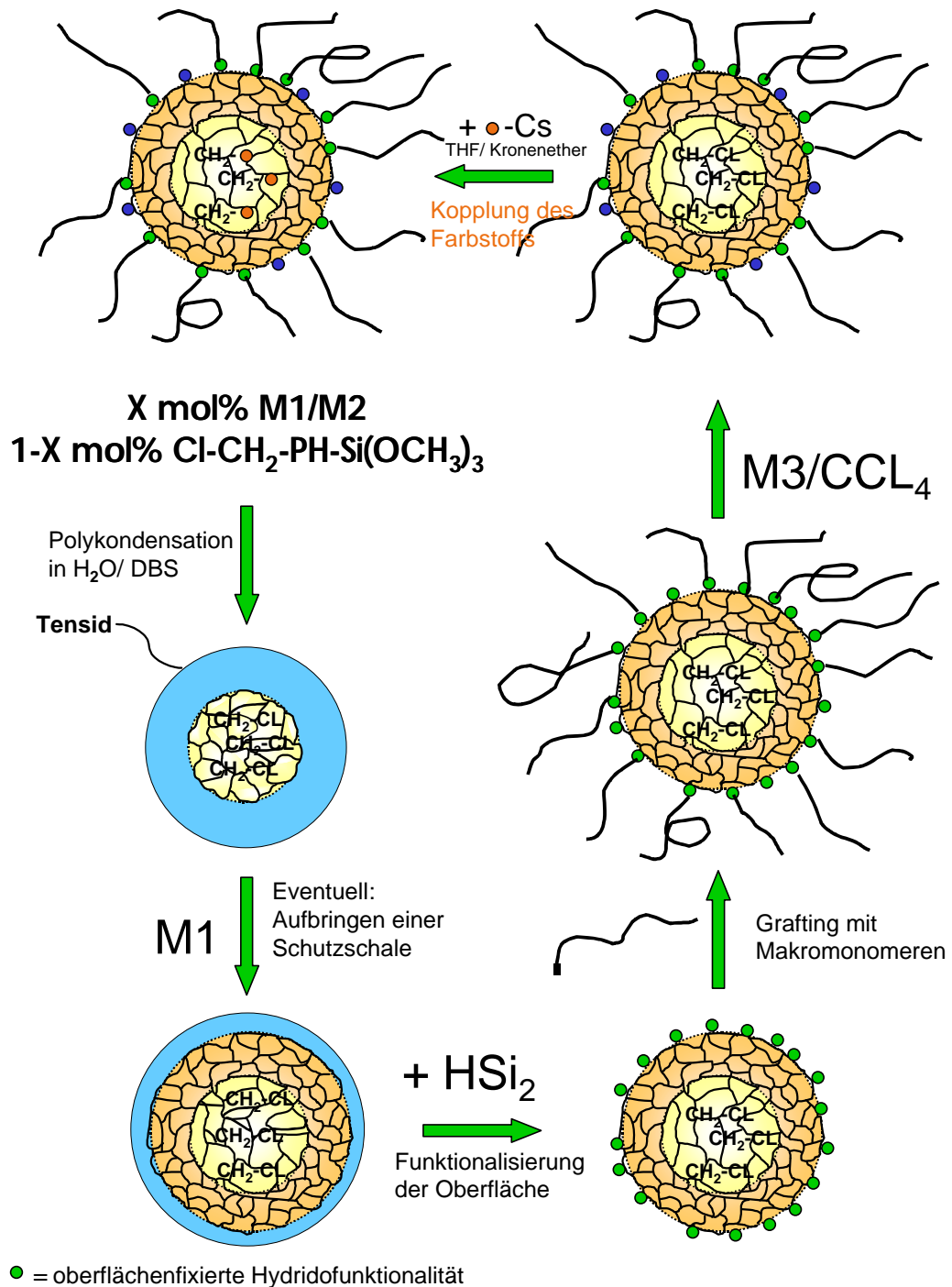


Abbildung 61: Übersicht über die notwendigen Reaktionsschritte zur Synthese haariger und farbiger Tracerpartikel

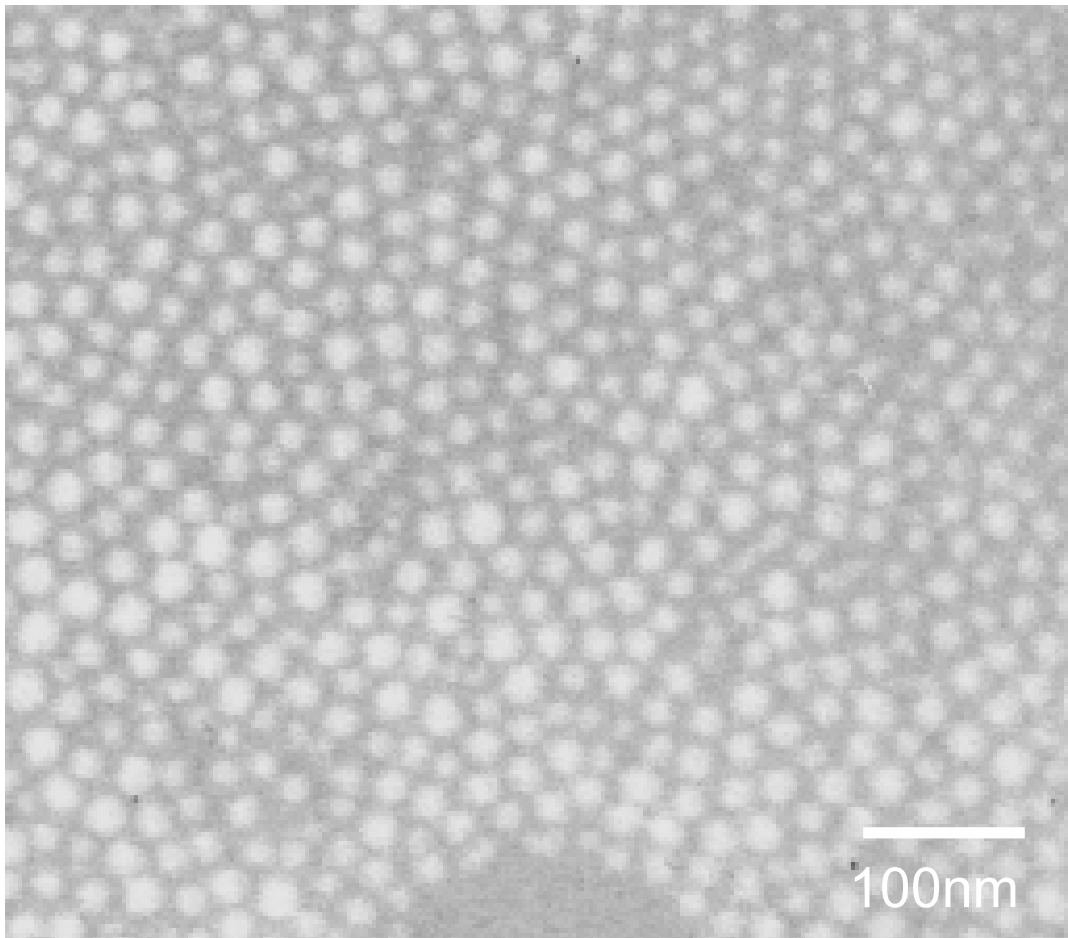


Abbildung 62: TEM-Aufnahme des haarigen, chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogels H75/100-10

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Verdünnte Lösungen der haarigen Kugeln in einem flüchtigen Lösungsmittel, z.B. THF, wurden auf kohlenstoffbedampfte Kupfernetzchen aufgebracht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels konnten die Proben mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden. Die Mikrogelkerne der haarigen Kugeln erscheinen als helle Punkte umgeben von einem Kranz aus Polystyrol-Haaren. Dies bestätigt zum einen die Kugelförmigkeit der Mikrogele, zum anderen die Belegung deren Oberflächen mit Polystyrol.

Lichtstreuung

Die haarigen Kugeln wurden mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht, um die Radien der haarigen Kugeln zu ermitteln. Im Vergleich zu den Mikrogele vor

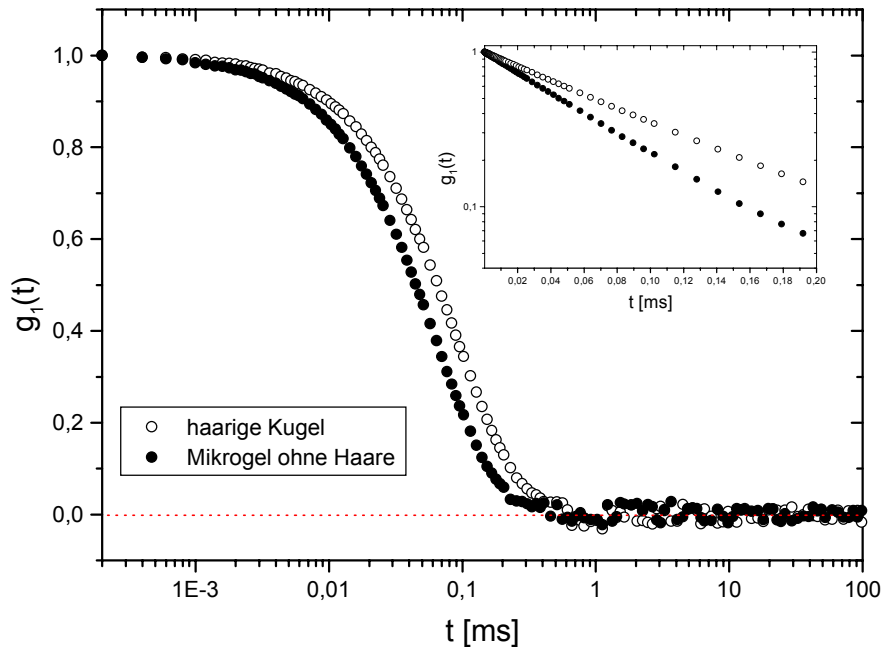


Abbildung 63: Autokorrelationsfunktion der dynamischen Lichtstreuexperimente von Mikrogelpartikeln vor und nach dem Aufpfropfen der Polystyrolketten

dem Ankoppeln der Haare sollten die hydrodynamischen Radien der haarigen Kugeln wesentlich größer sein, falls das „grafting onto“ der Haare erfolgreich war.

Die Korrelationsfunktionen zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien sind monoexponentiell abfallend. Eine enge molekulare Verteilung der Partikel wird durch die geringen μ_2 -Werte aus den Kumulantenfits bestätigt. Die Meßwerte der dynamischen Lichtstreuexperimente sind für die einzelnen Proben in Tabelle 16 aufgeführt. Ein deutlicher Radienzuwachs ist für alle Proben zu beobachten. Der Zuwachs liegt in der erwarteten Größenordnung. Aus Literaturdaten kann für Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 5000 Dalton ein Kettenendenabstand von etwa 4,5 nm und für eine Polystyrolkette von etwa 10000 Dalton kann ein Wert von 6,7 nm abgeschätzt werden. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit der Zunahme der Radien der haarigen Kugeln durch die Kopplungsreaktion.

Tabelle 16: Vergleich der hydrodynamischen Radien chlorbenzylfunktionalisierter Partikel vor und nach der Hydrosilylierung

Name	$R_H^{\text{Bürste}} / \text{nm}$	Kern [§]	$R_H^{\text{Gel}} / \text{nm}$	PS-Kette	$l_{\text{PS}} / \text{nm}$	$2S_G / \text{nm}$
H124-05	15, 2	K124	9, 7	PS05	4, 7	4, 24
H125-05	17, 9	K125	13, 0	PS05	4, 7	4, 24
H126-05	16, 2	K126	11, 5	PS05	4, 7	4, 24
H75/100-10	20, 3	K75/100	11, 5	PS10	6, 7	6, 00
H75/100-20	25, 8	K75/100	11, 5	PS20	9, 4	8, 49

§: vgl. Tabelle 9

l_{PS} : mittlerer Fadenendenabstand bei ungestörten Dimensionen [BI88]

$2S_G$: doppelter Trägheitsradius [BI88]

Gelpermeationschromatographie

Eine direkte Überprüfung des Erfolgs der Kopplung der Polystyrol-Haare an die Oberflächen der Mikrogele ist mit der Gelpermeationschromatographie möglich. Im Verlauf der Hydrosilylierungsreaktion nimmt die Peakfläche für die Mikrogele ab, schließlich kehrt sich das Vorzeichen des Peaks sogar um. Zusätzlich verschiebt sich das Peakmaximum zu kürzeren Elutionszeiten, aufgrund der Zunahme der Gesamtmolmasse der haarigen Kugeln durch die Ankopplung der Haare.

Eine Quantifizierung der Hydrosilylierung von Polystyrol-Makromonomeren und Mikrogele ist durch die Auswertung der Fläche des Polystyrol-Peaks im RI-detektierten GPC-Eluogramm möglich. Ist die Menge an Polystyrol und an Mikrogele zu Beginn der Reaktion genau bekannt, so kann aus der Abnahme der Peakfläche des Polystyrol-Peaks — bei gleichbleibender Konzentration des Reaktionsansatzes — der Reaktionsumsatz bestimmt werden. Durch die Kenntnis der Molekulargewichte sowohl von den Polystyrolketten als auch von den Mikrogele-Partikeln ist eine Berechnung der mittleren Kettenbelegungsichte pro Mikrogele-Kugel möglich. Die für die einzelnen Reaktionsansätze berechneten Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Der aus der Änderung der Peakfläche des Polystyrols berechnete Pfropfunggrad der haarigen Kugeln

Name	Name(Gel)	Name(PS)	$Z_{PS-Peak}^{GPC}$
H124-05	K124	PS05	290
H125-05	K125	PS05	400
H126-05	K126	PS05	320
H75/100-10	K75/100	PS10	420
H75/100-20	K75/100	PS20	190

Bestimmung des Brechungsindexinkrements

Das Brechungsindexinkrement der haarigen Kugeln hängt sensitiv von deren Zusammensetzung ab. Durch die Addition von Polystyrol an die Mikrogele ändert sich das Brechungsindexinkrement der Kugeln, da die Polystyrol-Makromonomere und die Mikrogele ein sowohl in der Größenordnung als auch im Vorzeichen unterschiedliches Brechungsindexinkrement haben. Die Inkremente der beiden Ausgangsstoffe lassen sich gewichtet mit den Massenbrüchen additiv zum Brechungsindexinkrement der haarigen Kugeln zusammensetzen. Bei Kenntnis sowohl der Brechungsindexinkremente und der Molekulargewichte der beiden Comonomere als auch des Brechungsindexinkrements des Copolymeren, der haarige Kugel, kann die Zahl der Polystyrol-Haare pro Mikrogel-Partikel berechnet werden.

Die Meßmethode zur Bestimmung der Brechungsindexinkremente und die zur Berechnung der Bruttozusammensetzung eines Copolymeren benötigte Formel wurden in Kapitel 4.1.5 bereits erläutert. Die Messungen zur Bestimmung aller Brechungsindexinkremente wurden bei zwei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. Diese Meßwerte und die daraus berechneten Belegungsdichten der haarigen, chlorbenzylfunktionalisierten Kugeln sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Ein Vergleich der mit den verschiedenen Haarlängen von $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ und von $M_w = 20.000 \text{ g/mol}$ belegten Kugeln bestätigt die schon bei den rein hydridofunktionalisierten Mikrogele gemachten Beobachtungen, daß sich die Anzahl an Haaren pro Partikel stark verringert mit der zunehmenden Haarlänge der Polystyrol-Haare. Eine Erklärung hierfür ist die erhöhte sterische Behinderung mit zunehmender Haarlänge.

Tabelle 18: Berechnung der angekoppelten Polystyrolketten pro Mikrogelpartikel aus der Änderung des Brechungsindexinkrements

Name	$(\frac{dn}{dc})_{PS}^{633} / g/ml$	$(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{633} / g/ml$	Z^{633}
H124-05	+0,105	+0,00028	243
H125-05	+0,105	+0,00273	408
H126-05	+0,105	+0,00763	359
H75/100-10	+0,105 [#]	+0,04359	422
H75/100-20	+0,105 [#]	+0,03173	170

Name	$(\frac{dn}{dc})_{PS}^{543} / g/ml$	$(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{543} / g/ml$	Z^{543}
H124-05	+0,107	-0,00118	280
H124-05	+0,1682*	+0,06057*	281*
H125-05	+0,107	-0,00273	412
H126-05	+0,107	+0,00014	307
H75/100-10	+0,107 [#]	+0,04404	464
H75/100-20	+0,107 [#]	+0,03417	201

$(\frac{dn}{dc})_{PS}^{633}$: Brechungsindexinkrement der Makromonomere, der Literatur entnommen für eine Wellenlänge von 632,8 nm

$(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{633}$: gemessenes Inkrement des Copolymeren bei 632,8 nm
 Z^{633} : Anzahl der angekoppelten Polystyrol-Makromonomeren (Haare) pro Mikrogelpartikel für 632,8 nm

$(\frac{dn}{dc})_{PS}^{543}$: Brechungsindexinkrement der Makromonomere, gemessen bei einer Wellenlänge von 543 nm

$(\frac{dn}{dc})_{CoP}^{543}$: dto., der haarigen Kugeln
 Z^{543} : Haare / Kugel für 543 nm

* Messung in Cyclohexan als Lösungsmittel;
 $dn/dc(\text{Mikrogel}) = 0$

Molmassenabhängigkeit von dn/dc wurde vernachlässigt

UV/VIS-Spektroskopie

In Kapitel 4 wurde die Möglichkeit zur Analyse der Monomerzusammensetzung eines Copolymeren bereits beschrieben. Voraussetzung für die Analyse mittels UV/VIS-Spektroskopie war, daß nur eines der Comonomeren in dem untersuchten Wellenlängenbereich ein Absorptionsmaximum hat, während das andere Monomere möglichst keine oder nur eine sehr geringe Extinktion zeigen sollte.

Da diese Voraussetzung für das System der haarigen Kugeln erfüllt war, wie in Abb. zu sehen ist, konnte die angekoppelte Polystyrolmenge auf den Kugeln mit einem UV/VIS-Spektrometer bestimmt werden. Die ultrafiltrierten, haarigen Kugeln wurden dazu in Cyclohexan mit einer Konzentration von etwa 2 g/l gelöst. Von den Lösungen wurden UV-Spektren aufgenommen und diese mittels einer Kalibrierung, die zuvor mit einer Konzentrationsreihe von Polystyrolketten durchgeführt worden war, ausgewertet.

Die sich aus den Messungen ergebenden mittleren Anzahlen von Ketten pro Kugel sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Bestimmung der mittleren Anzahlen gekoppelter Ketten pro Mikrogelpartikel aus den Ergebnissen der UV/VIS-Messungen

Name	λ_{\max}/nm	$Z^{UV/VIS}$
H124-05	261	270
H125-05	261	376
H126-05	261	324
H75/100-10	261	382
H75/100-20	261	178

Vergleich aller Methoden

Ein Vergleich der UV-VIS-Meßdaten zu den sich aus den Brechungsindexinkrement-Messungen ergebenden Kettenbelegungsichten zeigt, daß die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Meßmethoden im Rahmen der Meßfehler liegen. Alle Ergebnisse sind zur besseren Übersicht noch einmal in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Ein Vergleich der Proben mit einem Molekulargewicht der Haare von $M_w = 10\,000\text{ g/mol}$ und $M_w = 20\,000\text{ g/mol}$ zeigt, daß mit zunehmender Haarlänge eine deutliche Abnahme der Anzahl an Haaren pro Kugel zu beobachten ist. Dies läßt sich, wie bereits diskutiert, durch die verstärkte sterische Hinderung, bedingt durch den erhöhten Platzbedarf der längeren Haare auf den Kugeloberflächen erklären.

Tabelle 20: Der aus den Messdaten verschiedener Methoden berechnete Pflropfunggrad der haarigen Kugeln

Name	$Z_{\text{PS-Peak}}^{\text{GPC}}$	Z^{633}	Z^{543}	$Z^{UV/VIS}$	$Z_{\text{gemittelt}}$
H124-05	290	243	280 (281*)	270	270
H125-05	400	408	412	376	400
H126-05	320	359	307	324	330
H75/100-10	420	422	464	382	420
H75/100-20	190	170	201	178	180

*: gemessen in Cyclohexan

6.3.3 Charakterisierung der haarigen und farbigen Tracer

Die haarigen, farbigen Kugeln sollten als Tracer für FRS-Messungen eingesetzt werden, weshalb eine genaue Charakterisierung der Partikel wichtig war. Die haarigen und farbigen Kugeln wurden mit GPC, DLS und TEM untersucht. Diese Untersuchungsergebnisse wurden mit den Ergebnissen der noch ungefärbten Proben verglichen, um sicherzustellen, daß durch die Umsetzung mit ONS-Cs die haarigen Kugeln nicht verändert wurden.

Die GPC wurde eingesetzt, um über UV/VIS-Detektion den Erfolg der Färbereaktion zu belegen. Gleichzeitig sollte geprüft werden, ob das gefärbte Produkt eine unveränderte Polydispersität oder Elutionszeit zum Edukt aufwies als Hinweis auf monodisperse, nicht aggregierte, haarige Partikel. Außerdem ist eine Überprüfung der erfolgreichen Abtrennung des freien Farbstoffs mit der GPC möglich.

Der Farbstoffgehalt der haarigen Tracer wurde über UV/VIS-Absorption, die der Anzahl an photoreaktiven Gruppen proportional ist, bestimmt. Eine Quantifizierung des Farbstoffgehalts der Mikrogele ist mittels einer Kalibrierung möglich.

Gelpermeationschromatographie

Zur Bestimmung der Polydispersität und zur Detektion eventueller Veränderungen wurden GPC-Eluogramme aufgenommen. In Toluol gelöste Proben wurden über RI- und UV- Detektoren erfaßt.

Bei allen Proben zeigen die GPC-Eluogramme eine fast unveränderte Polydispersität, so daß die Proben immer noch als engverteilte Tracer gelten können. Die UV/VIS-Detektion bei einer Wellenlänge von 432 nm belegt die erfolgreiche Färbung des Mikrogeles durch die Beobachtung eines Peaks, da nur der Farbstoff ONS als einziger Bestandteil des Mikrogeles bei dieser Wellenlänge absorbiert.

Dynamische Lichtstreuung

Eine Abweichung in den hydrodynamischen Radien der haarigen Kugeln vor und nach der Färbereaktion würde auf eine Aggregation der Teilchen oder auf einen massiven Verlust an Haaren hindeuten, deshalb wurden die Proben mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht.

Die dynamische Lichtstreuung wurde in Toluol oder Cyclohexan als Lösungsmittel in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 2 g / l durchgeführt. Die Meßergebnisse wurden mit denen der Partikel vor der Farbreaktion verglichen. Die Korrelationsfunktionen fallen monoexponentiell ab, die μ_2 -Werte aus den Kumulantenfits liegen bei 0,04 bis 0,07, d.h. die Partikel sind immer noch recht monodispers. Auch die Werte für die hydrodynamischen Radien vor und nach der Färbung stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Tabelle 21: Partikelgröße vor und nach der Farbstoffkopplung

Name	$R_H^{\text{vorher}} / \text{nm}$	$R_H^{\text{nachher}} / \text{nm}$
H124-05	15,2	15,6
H125-05	17,9	18,2
H126-05	16,2	16,2
H75/100-10	20,3	20,1
H75/100-20	25,8	26,0

Transmissionselektronenmikroskopie

Hochverdünnte Lösungen der haarigen Kugeln werden auf Kupfernetzchen aufgetropft. Man wartet bis die Proben eingetrocknet sind und untersucht sie dann mittels TEM. Die EM-Aufnahmen zeigen kugelförmige Partikel, die durch den sie umgebenden Kranz aus Polystyrol-Haaren auf „Abstand liegen“. Die Mikrogele zeigen immer noch eine geringe Polydispersität. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen also die Ergebnisse von GPC und DLS.

UV/VIS-Spektroskopie

Die Effizienz der Färbereaktion sollte über die Bestimmung des Farbstoffgehaltes der Mikrogele mittels UV/VIS-Messungen abgeschätzt werden. Anhand des ermittelten Färbungsgrads der Partikel wird die Eignung als Tracer für FRS-Messungen bestimmt. Bei zu geringem Gehalt an Farbstoffmolekülen sollte durch eine Erhöhung der Reaktionszeit auch eine Erhöhung des Farbstoffgehalts erzielt werden.

Zur Bestimmung der angekoppelten ONS-Moleküle pro Mikrogelpartikel ist die Durchführung einer Kalibrierung notwendig. Eine entsprechende Kalibrierung mit

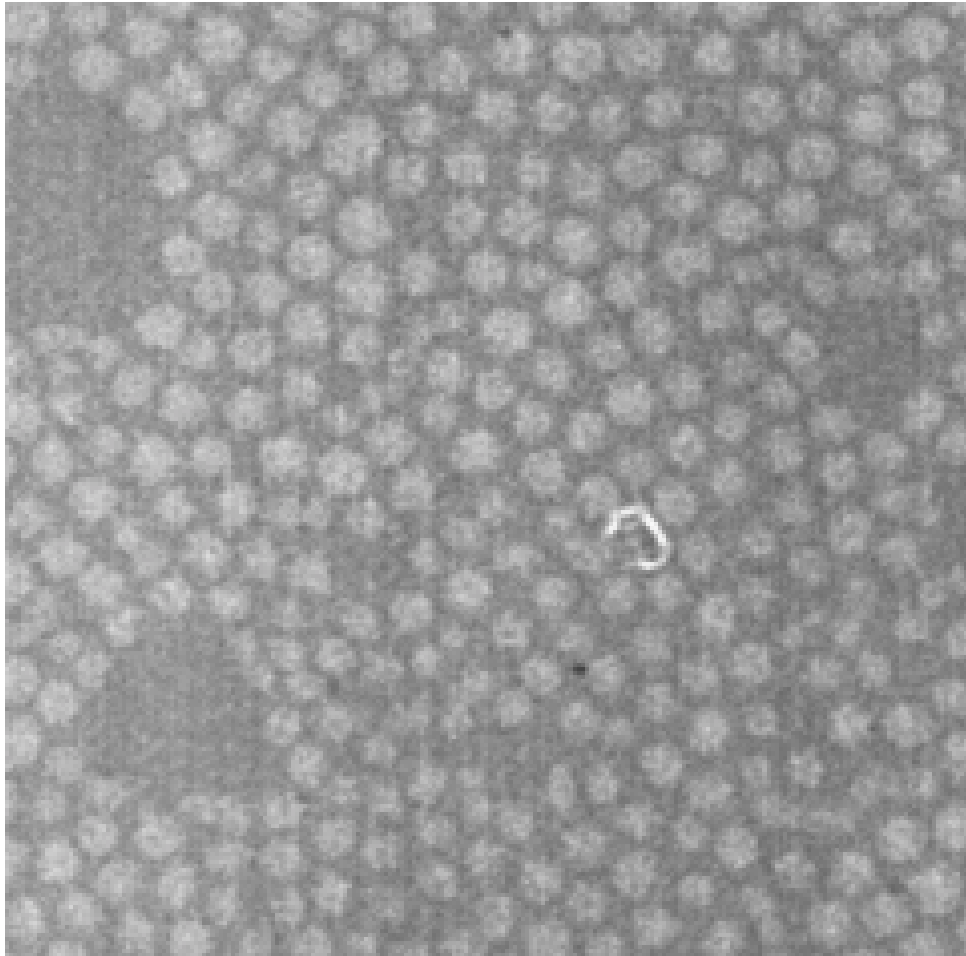


Abbildung 64: TEM-Aufnahmen zeigen kugelförmige Partikel, die durch den sie umgebenden Kranz aus Polystyrol-Haaren auf „Abstand liegen“. Die Mikrogele zeigen auch nach der Farbreaktion eine kugelförmige Gestalt und immer noch eine geringe Polydispersität.

ONS-Benzylester als Referenzsubstanz von C.Graf [Gra97] wurde für die Bestimmung des Färbungsgrades der gefärbten, haarigen Kugeln herangezogen.

Für die Messungen der UV-Spektren wurden Lösungen der gefärbten Partikel in Toluol mit Konzentrationen von etwa 4 g/l verwendet. Alle Proben wurden im selben Wellenlängenbereich (350 – 650 nm) vermessen. Zur Auswertung der Spektren wurde die Absorption der Kugeln in Lösung mit der Modellverbindung der gekoppelten Chromophore ONS-Benzylester verglichen. Voraussetzung für diesen Vergleich ist, daß die spezifische Extinktion des Esters und des gebundenen Farbstoffs gleich ist. Da die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen nahezu identisch sind, kann diese Voraussetzung als erfüllt angenommen werden.

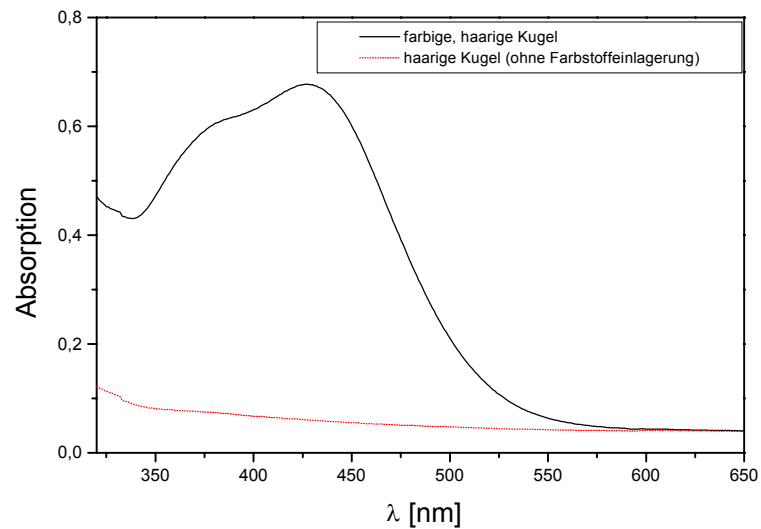


Abbildung 65: UV-VIS-Absorptionsspektrum einer ONS-markierten, haarigen Kugel und das Spektrum dieser noch ungefärbten haarigen Kugel in Toluol. Die Spektren sind auf die gleiche Konzentration normiert.

Zur Bestimmung der Absorption wurde die Höhe des Absorptionsmaximums, nach Korrektur der Absorption auf den reinen Farbstoff, ausgewertet. Die Anzahl der Farbstoffmoleküle konnte dann aus den Werten für die Konzentration und die Molmasse der haarigen, farbigen Kugeln berechnet werden. Die Molmasse der farbigen, sphärischen Bürsten $M_w(\text{Bürste})$ wurde nach folgender Formel berechnet:

$$M_w(\text{Mikrogel}) + n_{\text{Haare}} M_w(\text{Haare}) = M_w(\text{sphärische Bürste})$$

Diese Werte sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Farbstoffgehalt der markierten Chlorbenzylpartikel; die durchschnittliche Reaktionszeit der Färbereaktion betrug 24 Tage

Name	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	Z^{ONS}
H124-05	432	48
H125-05	433	39
H126-05	434	43
H75/100-10	432	37
H75/100-20	432	32

Es zeigt sich, daß je dicker die Schicht aus Haaren auf den Kugeln ist, desto geringer ist die Anzahl an gekoppelten Farbstoffmolekülen pro Mikrogelpartikel, wenn derselbe Zeitraum für die Reaktion angesetzt wird.

7

Haarige, Goldkolloid-beladene Tracer

Zur Untersuchung der Diffusion in Gelen werden oft optische Tracerexperimente verwendet. Für dynamische Lichtstreuexperimente an optisch verdünnten Proben werden Tracerpartikel benötigt, deren Brechungsindex sich wesentlich von dem der im Lösungsmittel „gematchten“ Substanzen (z.B. Matrixpartikel oder makroskopische Gele) unterscheidet. Da die verwendeten Partikel nur ein sehr geringes Volumen haben, ist der benötigte, relativ große Unterschied im Brechungsindex nicht über den Einbau von funktionellen Gruppen oder anderen Monomeren (mit einem anderen Brechungsindex) in die Mikrogele zu erzielen. Eine andere Strategie zur Darstellung geeigneter Tracersysteme für dynamische Lichtstreuexperimente sind goldbeladene Mikrogele. Erste Messungen an goldmarkierten Tracern ohne Polymerbehaarung in optisch verdünnten, aber physikalisch konzentrierten Dispersionen von Polyorganosiloxankugeln wurden von Schärfl et al. erfolgreich durchgeführt [SRG98], [SR99].

In einem weiterführenden Projekt (C.Wu) soll das thermische Phasenverhalten von thermosensitiven Hydrogele über die Messung der Diffusion von wasserlöslichen Tracerpartikeln abgefragt werden. Unter thermisch schaltbaren Hydrogelen werden Netzwerke mit über die Temperatur regulierbarer Maschenweite verstanden. Zur Synthese der benötigten Tracer wurde versucht, das Konzept zur Darstellung von goldhaltigen Tracerpartikeln mit dem Syntheseprinzip zur Darstellung der haarigen Kugeln zu kombinieren. Die Methode des „grafting onto“ eröffnete dabei Wege, die u.a. eine Hydrophilisierung der Partikel ermöglichte. Wasserlösliche Tracer konnten für geplante Untersuchungen an thermosensitiven Hydrogelen über das Graften von Polyethylenoxid-Ketten (PEO) auf goldhaltige, hydridofunktionalisierte Mikrogele erhalten werden.

7.1 Synthese goldbeladender, haariger Polyorganosiloxankugeln

Die Darstellung goldbeladender, nicht-oberflächenfunktionalisierter Kugeln ohne Polymerbehaarung ist bekannt und wurde in der Literatur bereits beschrieben [Roo99b]. Von diesem Herstellungsprinzip ausgehend mußte ein Weg zur Darstellung goldhaltiger, haariger Kugeln entwickelt werden. Der erste Schritt hierzu war die Synthese metalldotierter Mikrogele mit Hydrido-Oberflächenfunktionalitäten. Auf diese Mikrogele könnten durch Hydrosilylierung Polymerhaare aufgebracht werden.

Die Kern-Schale-Architekturen mit einem Vernetzungsgrad von 25 Prozent beziehungsweise 50 Prozent im Kern und 50 Prozent in der Schale haben sich bei der Synthese goldbeladender, glatter Tracer als am günstigsten erwiesen [SRG98], [SR99], daher wurden nur diese Kern-Schale-Topologien mit einem hydridofunktionalisierten Kern und einer inerten M1-Schale synthetisiert. Nach Zugabe der gelben Tetrachlorogold(III)säure-Lösung (Konzentration 1 g / l) zu den wäßrigen Dispersionen der Mikrogele färbten sich einige Tage später die Lösungen durch die entstehenden Goldkolloide von gelb über braun-orange zu dunkelrot.

Da die Goldsäure durch die Hydridofunktionalitäten zu Goldkolloiden reduziert wird, muß vor dem Endstopperschritt mit einem hydridofunktionalisierten Endstopper alle Goldsäure zu kolloidalem Gold reduziert sein, um zu verhindern, daß sich nachträglich auch Goldkolloide an den Oberflächen der Mikrogele bilden. Nach Angaben von C.Roos [Roo99a] sollte nach dreitägigem Rühren der Lösungen die Goldsäure komplett zu kolloidalem Gold umgesetzt sein.

Die wäßrigen Dispersionen wurden nach Zugabe der Goldsäure für fünf Tage gerührt, bevor die kolloidbeladenen Mikrogele mit Tetramethyldisiloxan als Endstopper aufgearbeitet wurden. Ein Teil der Dispersionen wurde mit M3 als Endstopper abgesättigt, um die Qualität der Dispersionen bzw. den Erfolg des Endstopperschritts mit Tetramethyldisiloxan überprüfen zu können. Aufgrund der wahrscheinlich noch in Spuren in den Dispersionen enthaltenen Goldsäure kam es jedoch kurz nach der Zugabe des hydridofunktionalisierten Endstoppers zu einer Gasentwicklung, und die Mikrogele ließen sich bei der weiteren Aufarbeitung nicht in organischen Lösungsmitteln redispersieren, während die Partikel, die mit dem unfunktionalisierten Endstopper versetzt wor-

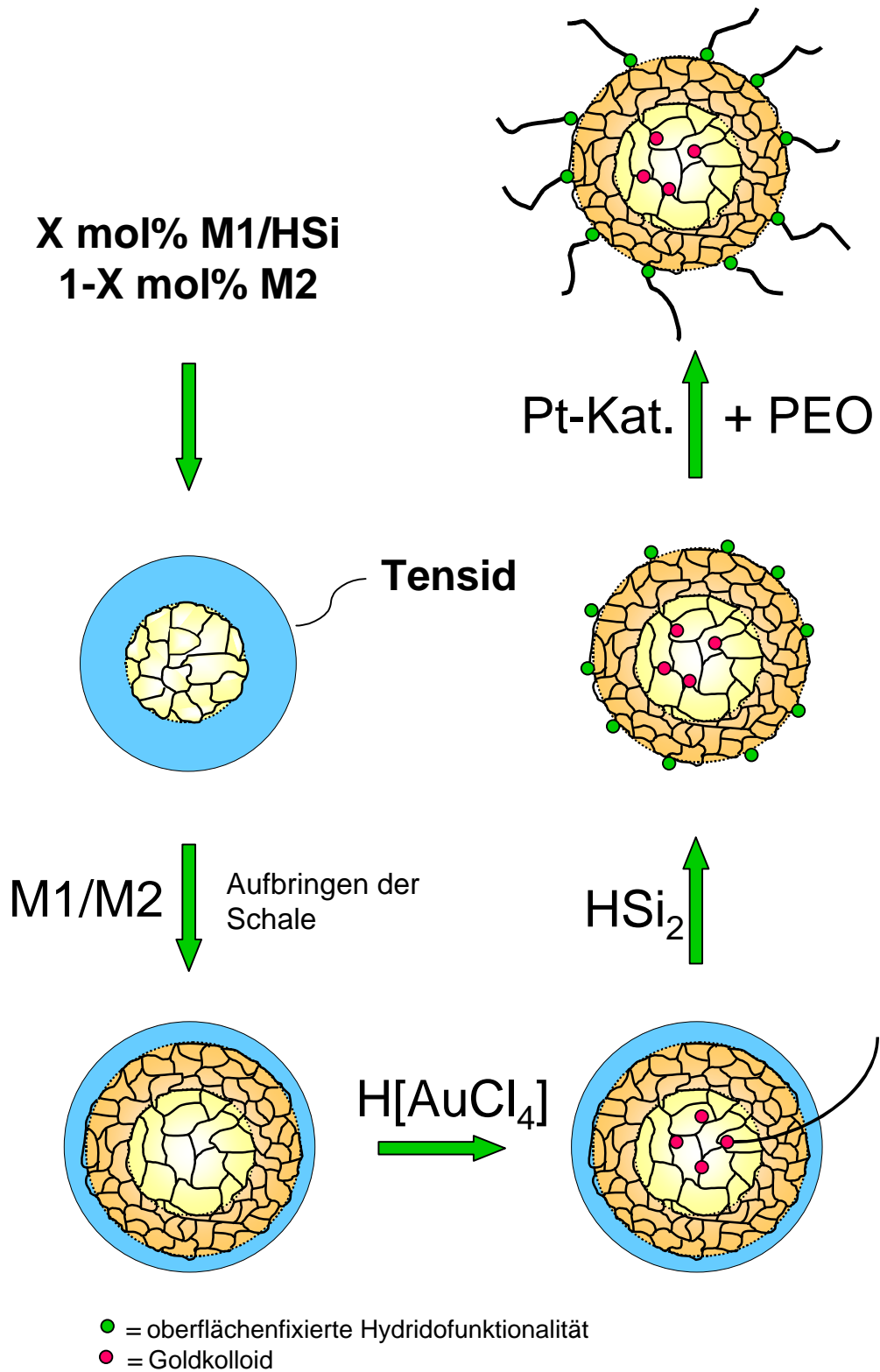


Abbildung 66: Syntheschema zur Darstellung goldgefüllter, wasserlöslicher, amphiphiler Mikrogele

den waren, in organischen Lösungsmittel ohne Probleme redispergiert werden konnten. Eine Verlängerung der Reduktionszeit brachte auch keine vollständige Reduktion von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ durch die Hydridofunktionalitäten im Kern der Mikrogele. Um eine vollständige Umsetzung der Goldsäure dennoch zu gewährleisten, wurde gleichzeitig neben der Verlängerung der Reaktionszeit die Menge an Reduktionsmittel im Kern des Netzwerkes erhöht, d.h. es wurde ein höherer Anteil an Triethoxysilan im Austausch gegen Trimethoxymethylsilan eingebaut, so daß der molare Anteil an Vernetzern in den Mikrogele Netzwerken konstant blieb. Die kolloidbeladenen Partikel ließen sich nach dem Endstoppern zwar in organischen Lösungsmitteln redispergieren, zeigten aber keinen Umsatz beim Versuch des Graftens mit Polymerketten (sowohl mit Polystyrol-Ketten als auch mit PEO-Ketten). Vermutlich hatte ein großer Teil der Hydridofunktionalitäten der Endstopper mit der noch freien Goldsäure reagiert. Deshalb wurde nun die relative Menge von $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ -Lösung zu Mikrogele-Menge schrittweise verringert. Schon eine relativ geringe Erniedrigung des Goldsäuregehalts von 50g auf 40g $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ -Lösung pro 25g Mikrogele-Dispersion hatte goldbeladene, im organischen Lösungsmittel redispergierbare Mikrogele zur Folge, die sich erfolgreich mit Polyethylenoxid-Ketten (PEO-Ketten) graften ließen. Die PEO-Ketten wurden von O.Rheingans synthetisiert und der Autorin zur Umsetzung mit den Mikrogele freundlichweise überlassen.

7.2 Charakterisierung goldbeladender, haariger Polyorganosiloxankugeln

Nach Abtrennung der überschüssigen Polyethylenoxid-Ketten per Dialyse von dem mit Polyethylenoxid graftedeten Mikrogele ließ sich dieses leicht in Wasser lösen. Diese Löslichkeit in Wasser und das gleichzeitige Lösen in organischen Lösungsmitteln bestätigen das erfolgreiche Ankoppeln der PEO-Ketten auf den Oberflächen der Mikrogele partikel. Auch in TEM-Aufnahmen ist die Polymerschicht um die einzelnen Mikrogele zu erkennen. Sehr deutlich sind die Goldkolloide in den Netzwerken mit dem Elektronenmikroskop zu beobachten. Bei UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen ist deutlich eine Plasmonenbande bei 528 nm zu beobachten, die den gebildeten Goldkolloiden zugeordnet werden kann. Dies ist in Abb.68 an einem Beispiel gezeigt.

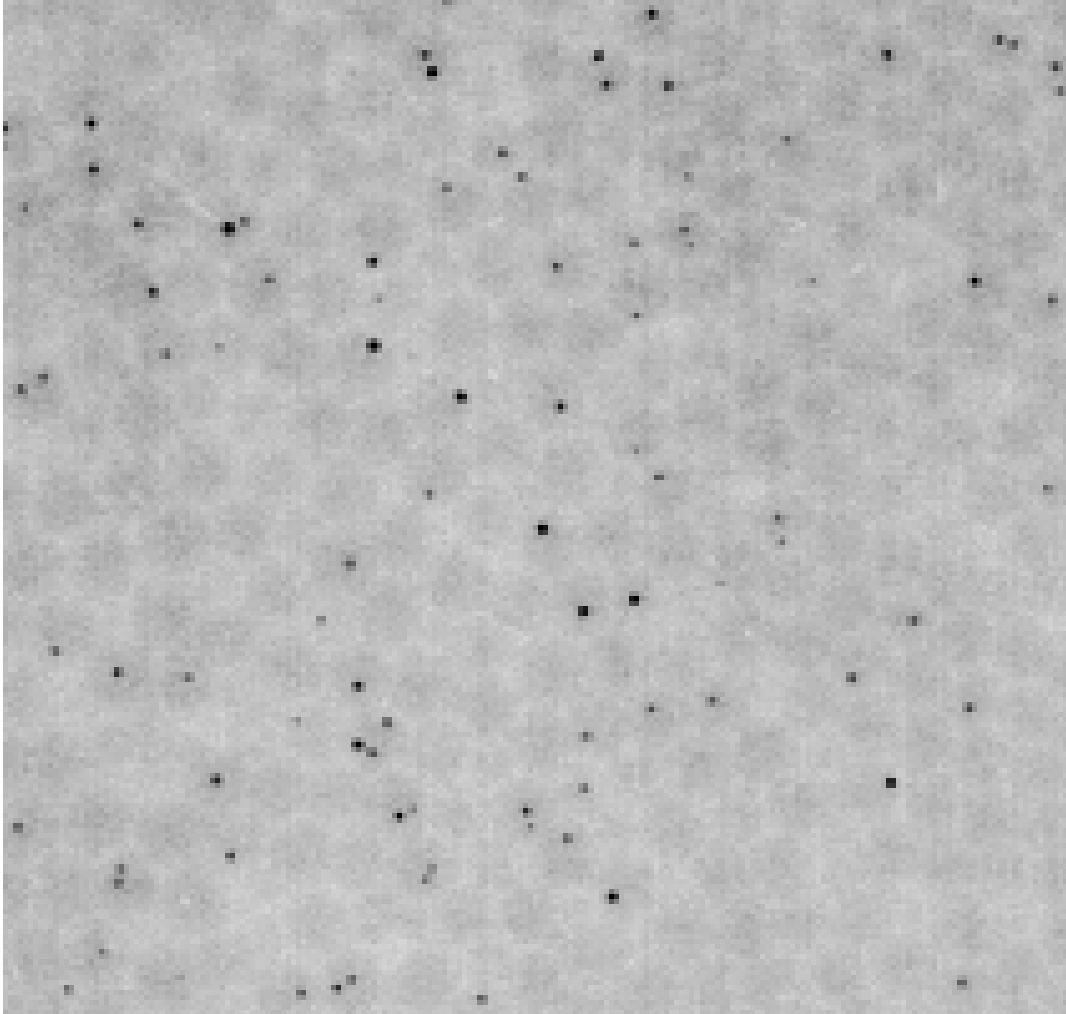


Abbildung 67: TEM-Aufnahme an den Oberflächen hydridofunktionalisierter, im Innern goldgefüllter Mikrogele

Eine genauere Charakterisierung der Goldkolloid-beladenen, haarigen Polyorganosiloxankugeln bleibt nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.

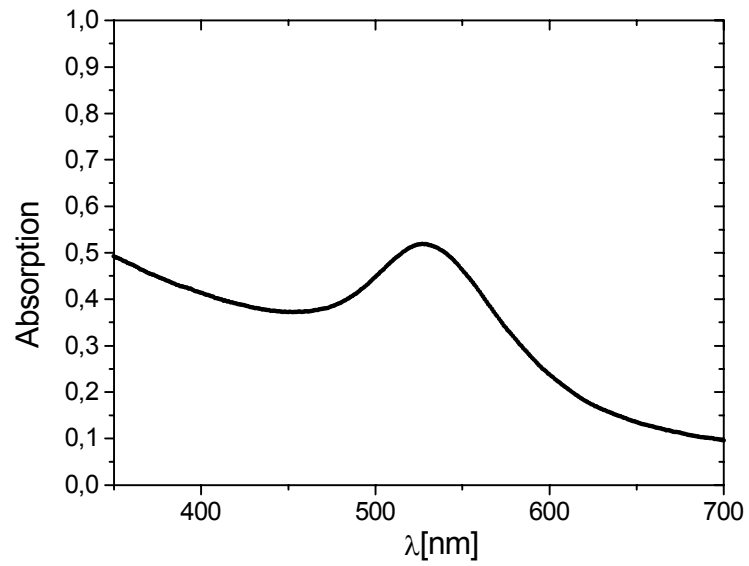


Abbildung 68: UV-VIS-Spektrum eines mit Goldkolloiden beladenen, hydridofunktionalisierten Mikrogels

8

Untersuchungen zur Struktur und Kompatibilität der Filme

In den vorhergehenden Kapiteln wurde die Synthese der haarigen Kugeln aus ihren Einzelkomponenten sowie die Charakterisierung sowohl der Komponenten wie auch der daraus synthetisierten haarigen Kugeln ausführlich behandelt.

In diesem Kapitel soll zunächst die Synthese der Polystyrolmatrices und anschließend die Herstellung der Blends aus diesen Polymermatrices und haarigen Kugeln beschrieben werden. Anschließend soll die Struktur der hergestellten Mischungen analysiert werden. Die für diese Analysen verwendeten Meßtechniken sind in Kapitel 4 vorgestellt worden.

8.1 Synthese und Charakterisierung der Polystyrolmatrices

Zur Herstellung der Polymer-Kolloid-Mischungen wurden drei verschiedene Matrixpolymere verwendet. Eine von den Matrices war ein gekaufter Standard mit einer Molmasse von ca. 600 g / mol . Zwei von den Matrixpolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit durch anionische Polymerisation von Styrol und anschließendem Abbruch mit Methanol selbst hergestellt. Die Bestimmung der absoluten Molmassen und der Molmassenverteilung der Polystyrolmatrices erfolgte durch polymeranalytische Auswertung der MALDI-TOF-Massenspektren. Da bei den MALDI-Messungen die Gefahr bestand, daß hochmolekulare Anteile aufgrund der geringeren Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht detektiert worden waren, wurde noch eine zweite Methode, die GPC, zur Charakterisierung ergänzend eingesetzt, um hochmolekulare Anteile wie Kopplungsprodukte durch Sauerstoffabbruch auszuschließen. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieser beiden Matrixpolymere mittels GPC und MALDI-TOF sind in der Tabelle 23 zusammengestellt. Neben den ermittelten Molmassen und Polydispersitäten der selbst hergestellten Proben sind die Daten des eingesetzten, kommerziell erworbenen Polystyrolstandards aufgeführt.

Tabelle 23: Charakterisierung der Polystyrol-Matrices mittels GPC und MALDI-TOF-MS

Name	PS5MeOH		PS18MeOH		PS600
	GPC	MALDI	GPC	MALDI	Herst.Angab.
M_w /g/mol	4231	4356	16673	18341	710
M_n /g/mol	4082	4137	16145	18340	580
M_P /g/mol	4187	—	16096	—	580
M_Z /g/mol	4391	4518	17290	19057	—
Polyd.	1,037	1,02	1,033	1,02	1,23

Die für die weiteren Untersuchungen wichtigen Glasübergangstemperaturen der polymeren Matrices wurden mittels DSC-Messungen bestimmt. Diese Daten sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Ergebnisse der DSC-Messungen

Name	$T_g^{\text{DSC}}/^\circ\text{C}$
PS5MeOH	89
PS18MeOH	97
PS600	2

8.2 Herstellung der Polymer-Kolloid-Blends

Zur Herstellung der Polymerfilme (Blends) aus den Mischungen der haarigen Kugeln und der Polystyrolmatrices wurden ca. 10%ige Lösungen der einzelnen Komponenten in Tetrahydrofuran angesetzt und in einem Rollrandgläschen für mehrere Tage zum Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur stehengelassen. Nachdem die Probe optisch trocken schien, wurde sie für 3 Tage unter Vakuum auf eine Temperatur 40°C über der Glasübergangstemperatur des Matrixpolymeren erhitzt, um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen.

Die im folgenden untersuchten Proben sind in der Tabelle 25 zusammengefaßt.

Tabelle 25: Untersuchte Polymer-Kolloid-Mischungen

Name	Anteil H.K.	Name H.K.	$M_w^{\text{Haar}} / \text{g} / \text{mol}$	$M_w^{\text{Matrix}} / \text{g} / \text{mol}$
15H05P06	15%	H141-05	4.000	600
45H05P06	45%	H141-05	4.000	600
15H05P5	15%	H141-05	4.000	5.000
30H05P5	30%	H141-05	4.000	5.000
45H05P5	45%	H141-05	4.000	5.000
15H05P18	15%	H141-05	4.000	18.000
45H05P18	45%	H141-05	4.000	18.000
15H10P06	15%	H142-10	9.000	600
45H10P06	45%	H142-10	9.000	600
15H10P5	15%	H142-10	9.000	5.000
45H10P5	45%	H142-10	9.000	5.000
15H10P18	15%	H142-10	9.000	18.000
45H10P18	45%	H142-10	9.000	18.000
15H20P06	15%	H142-20	16.000	600
30H20P06	30%	H142-20	16.000	600
45H20P06	45%	H142-20	16.000	600
15H20P5	15%	H142-20	16.000	5.000
45H20P5	45%	H142-20	16.000	5.000

Name: Probenbezeichnung
 Anteil H.K.: prozentualer Anteil an haarigen Kugeln
 Name H.K.: Probenbezeichnung der haarigen Kugeln
 M_w^{Haar} : Molmasse der aufgeproften Haare
 M_w^{Matrix} : Molmasse der Polystyrolmatrix

8.3 Qualitative Untersuchungen zur Struktur und Kompatibilität der Filme

Die Kompatibilität der haarigen Kugeln in Polymermischungen wurde durch verschiedene mikroskopische Techniken (TEM, s. Abschnitt 4.1.9 und AFM, s. Abschnitt 4.1.8) untersucht. Als ein erstes qualitatives Kriterium der Partikelmischbarkeit wurde die optische Transparenz der aufgeschmolzenen Filme kontrolliert (vgl. auch Abb. 69). Mit dem Rasterkraftmikroskop konnten Oberflächen von Filmen untersucht werden, welche aus den zu untersuchenden haarigen Kugeln in einer der Polystyrol-Matrices hergestellt worden waren. TEM-Aufnahmen von Mikrotom-Schnitten dieser Filme lieferten Struktur-Ausschnitte der Gesamtprobe. Mit diesen Methoden konnte nur qualitativ beurteilt werden, ob eine Probe homogen war oder Entmischung auftrat. Eine Quantifizierung der Homogenität der Proben war nicht möglich.

Die innere Struktur der homogenen Proben in ihrer Gesamtheit konnte mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS, s. Abschnitt 4.2.1) analysiert werden. Die nach

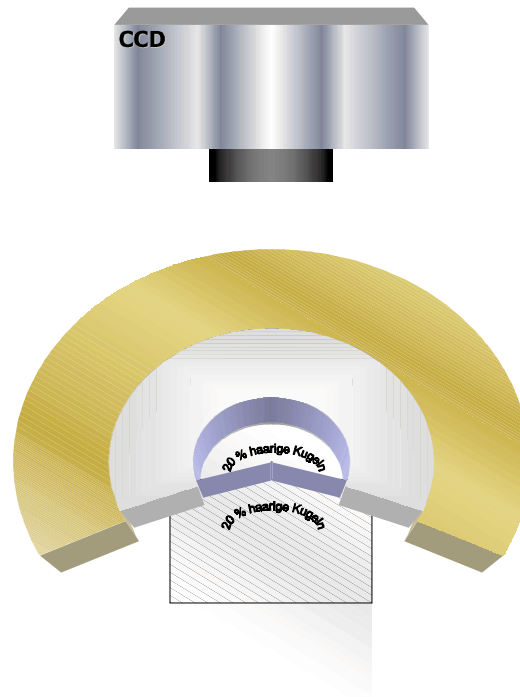


Abbildung 69: Meßaufbau zur Überprüfung der Transparenz der Filme aus haarigen Kugeln und Polymerketten mit einer CCD-Kamera

den anderen Methoden als homogen beurteilten Proben wurden mittels SAXS untersucht, um die Homogenität der Proben quantitativ beurteilen zu können.

8.3.1 Mischungen aus haarlosen, glatten Mikrogelen und den Polystyrolmatrices

Die optische Transparenz der Filme von den Polymer-Kolloid-Mischungen wurde als grob qualitative Voruntersuchung überprüft. Um zu kontrollieren, ob die Proben transparent waren, wurden die Mischungen in die Aussparung eines Teflonringes zwischen zwei Glasplatten gefüllt. Die Glasplatten wurden in einen Messinghalter eingesetzt und verschraubt. Der Messingblock wurde dann auf etwa 40 °C über die Glastemperatur der Polymermatrix erhitzt. Die Transparenz des dünnen Films wurde in der Schmelze kontrolliert, indem unter den etwa 100 μm dicken Polymerfilm eine Probenbeschreibung der zu untersuchenden Probe gelegt und mit einer CCD-Kamera überprüft wurde, ob die Probe ausreichend transparent war, um die Beschriftung durch den Film lesen zu können (siehe auch Abb.69).

Optische Transparenz als Voruntersuchung

Die reine polymere Matrix ist so transparent wie Fensterglas. Die Beschriftung war ohne Probleme zu lesen. Die Polystyrolmatrix wurde nun mit unfunktionalisiertem, d.h. nicht oberflächenmodifiziertem Mikrogel gemischt. Der Schriftzug unter dieser Probe war nicht mehr zu erkennen. Bereits eine Mischung der Polymermatrix mit einem so geringen Anteil von nur einem Prozent an haarlosem Standard-Mikrogel ist optisch vollkommen trübe, wie in Abbildung 70 zu sehen ist.

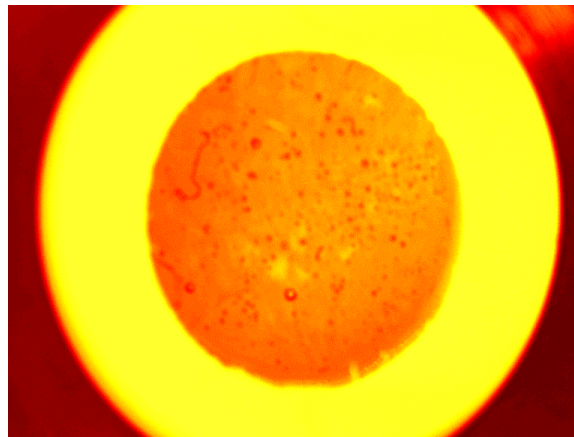


Abbildung 70: Aufnahme einer Mischung aus einem Prozent glatter, un-funktionalisierter Kugeln in einer Polystyrolmatrix mit der Kettenlänge $M_w = 5000$ g/mol. Die Probe ist vollkommen trübe, ein Schriftzug unter dem Polymerfilm ist nicht mehr zu erkennen.

Untersuchung der Filmoberfläche

Die Struktur der glatten Oberfläche dieses Polymer-Kolloid-Films wurde mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Technik der Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde in Kapitel 4.1.8 vorgestellt.

Die Mischung, die nur ein Gewichtsprozent eines unfunktionalisierten Mikrogels enthält, zeigte im AFM eine fast ungestörte hexatische Anordnung der Kugeln an der Oberfläche der Filme, wohingegen die polymere Matrix mit dem Rasterkraftmikroskop nicht beobachtet werden konnte. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die glatten Kugeln und die polymere Matrix phasenseparieren und die Mikrogelpartikel auf der Polymermatrix „schwimmen“ wie dies in Abbildung 71 zu sehen ist.

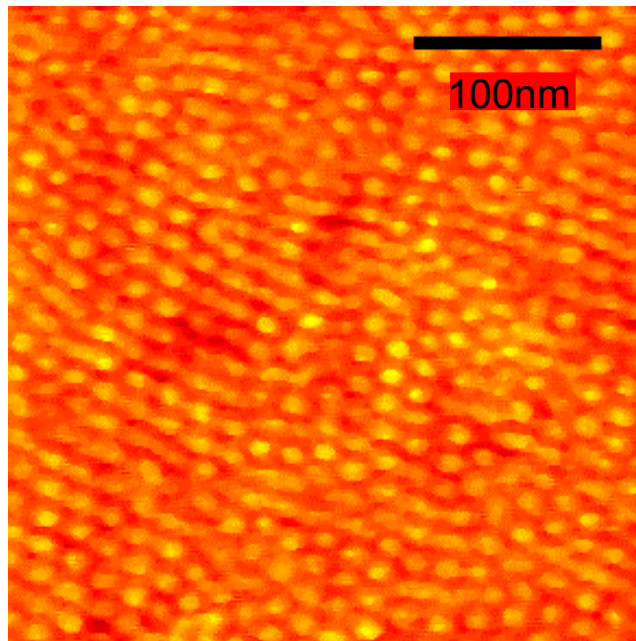


Abbildung 71: AFM-Aufnahme einer Mischung aus nur einem Gew.% glatter Mikrogele in einer Polystyrolmatrix. Die glatten Kugeln und die polymere Matrix phasenseparieren und die Mikrogelpartikel „schwimmen“ auf der Polymermatrix, dies ist mit dem Rasterkraft-Mikroskop zu beobachten.

Untersuchung der Bulk-Struktur

Für Untersuchungen der Bulk-Struktur mit dem Elektronenmikroskop mußten zunächst Mikrotomschnitte der verfilmten Proben angefertigt werden, denn nur diese dünnen Schnitte ($2\ \mu\text{m}$ Dicke) waren für die Untersuchungen geeignet.

Aufgrund der entropisch bedingten Entmischung wird für glatte Partikel in einer ansonsten strukturlosen Polystyrolmatrix eine Aggregation dieser Partikel erwartet. Dies konnte experimentell bestätigt werden; tatsächlich zeigte die Mischung aus einem Gewichtsprozent Polyorganosiloxanmikrogel (ohne gegriftete Polymeroberfläche) und aus 99 Gewichtsprozent linearem Polystyrol eine Aggregation der Mikrogele, wie in der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb.72) zu sehen ist. Damit erklärt sich auch die schon oben beschriebene Trübung der Probe.

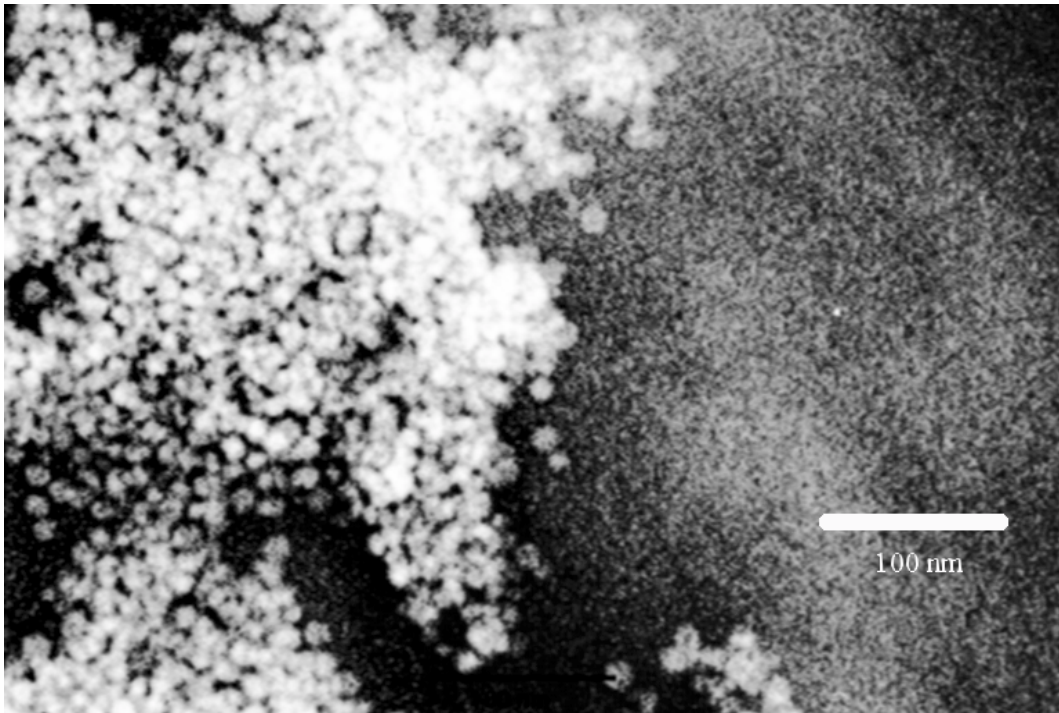


Abbildung 72: TEM-Aufnahme einer Mischung aus nur einem Prozent glatter Mikrogele in einer Polystyrolmatrix. Die glatten Kugeln und die polymere Matrix phasenseparieren. Die nicht-oberflächenfunktionalisierten Polyorganosiloxanpartikel bilden große Aggregate in einer sonst strukturlosen Polystyrolmatrix.

8.3.2 Filme aus haarigen Kugeln in der Polymermatrix

Optische Transparenz

Die Polystyrolmatrix wurde nun mit sphärischen Bürsten gemischt und die Transparenz dieser Mischungen überprüft. Filme aus haarigen Kugeln in der Polymermatrix sind bis zu 45 Gewichtsprozent der haarigen Kugeln transparent genug, um das Lesen der Probenbeschreibung zu ermöglichen. Ein Beispiel ist in Abbildung 73 illustriert.

In der folgenden Tabelle 26 sind die Untersuchungsergebnisse der Proben, die sich durch Kombination der verschiedenen verwendeten Polymer-Matrices und der unterschiedlichen auf die Mikrogele aufgepfropften Haare ergeben, für zwei Konzentrationen exemplarisch zusammengefaßt. Für optische Transparenz steht ein Pluszeichen. War die Probe trübe, d.h. die Beschriftung unter der Probe war nur noch schlecht zu erkennen, so ist diese Probe in der Tabelle mit einem Minuszeichen gekennzeichnet.

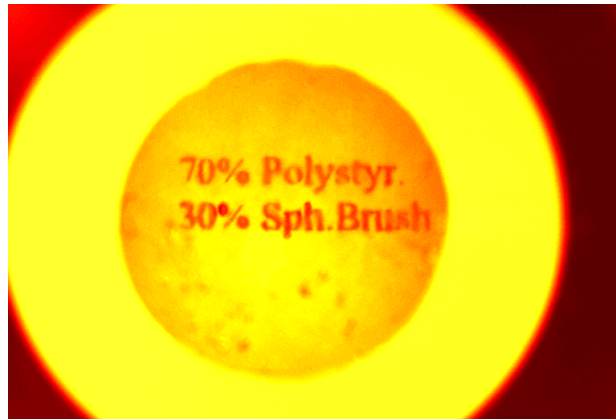








Abbildung 73: Foto einer transparenten Probe mit einem Gewichtsanteil an haarigen Kugeln der Haarlänge $M_w = 5000 \text{ g/mol}$ von 30% in einer Polystyrolmatrix mit einer Molmasse von $M_w = 5000 \text{ g/mol}$

Tabelle 26: Untersuchungsergebnisse der Proben bei unterschiedlichen Polymer-Matrices und unterschiedlichen Haaren

Verwendete Polystyrolmatrix	 $M_w = 600 \text{ g/mol}$		 $M_w = 5000 \text{ g/mol}$		 $M_w = 18000 \text{ g/mol}$	
	15%	45%	15%	45%	15%	45%
 Länge der Haare: $M_w = 5000 \text{ g/mol}$	+	+	+	+	-	-
 Länge der Haare: $M_w = 10000 \text{ g/mol}$	+	+	+	+	(+)	(+)
 Länge der Haare: $M_w = 20000 \text{ g/mol}$	+	+	+	+	+	+

AFM-Untersuchungen der Oberfläche

AFM-Untersuchungen an den transparenten Proben mit haarigen Kugeln ergeben eine sehr weiche, größtenteils strukturlose Oberfläche, in die — gleichmäßig verteilt — einige kugelförmige Partikel eingebettet sind, welche härter als die umgebende Matrix sind. Dies ist in Abbildung 74 zu sehen.

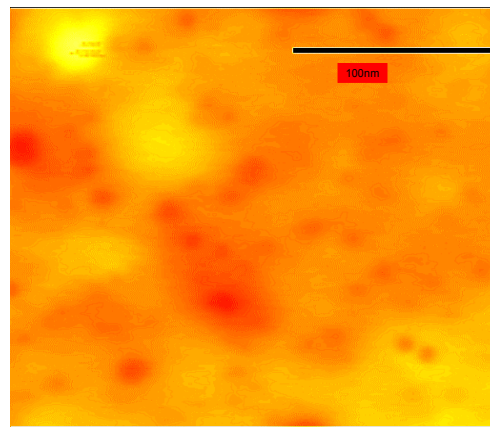


Abbildung 74: AFM-Aufnahme einer transparenten Probe: die Oberfläche der untersuchten Probe zeigt eine homogene Verteilung der in die Polystyrolmatrix eingebetteten haarigen Kugeln

TEM-Aufnahmen der Mikrotom-Schnitte transparenter Mischfilme

TEM-Aufnahmen der Mikrotom-Schnitte transparenter Mischfilme von haarigen Kugeln in Polystyrol zeigen, daß die haarigen Kugeln auch auf molekularer Ebene homogen in der polymeren Matrix verteilt sind. In Abbildung 75 ist der Mikrotom-Schnitt durch den Film einer 15Gew.%igen Kolloid-Polymer-Mischung zu sehen. Die haarigen Kugeln, die sich in der elektronenmikroskopischen Aufnahme gut von der Polystyrolmatrix abheben, zeigen eine homogene Verteilung. Auch für höhere Konzentrationen ist eine homogene Verteilung der haarigen Kugeln in der polymeren Matrix gegeben. Dies wird anhand weiterer TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 76 und 77 gezeigt.

Erst bei Proben, in denen die Länge der Matrixketten die der Haare übertrifft, ist eine Entmischung bei TEM-Untersuchungen zu erkennen. Die Abbildung 78 einer Probe, die 15Gew% haariger Kugeln der Haarlänge $M_w = 5000 \text{ g/mol}$ in einer Po-

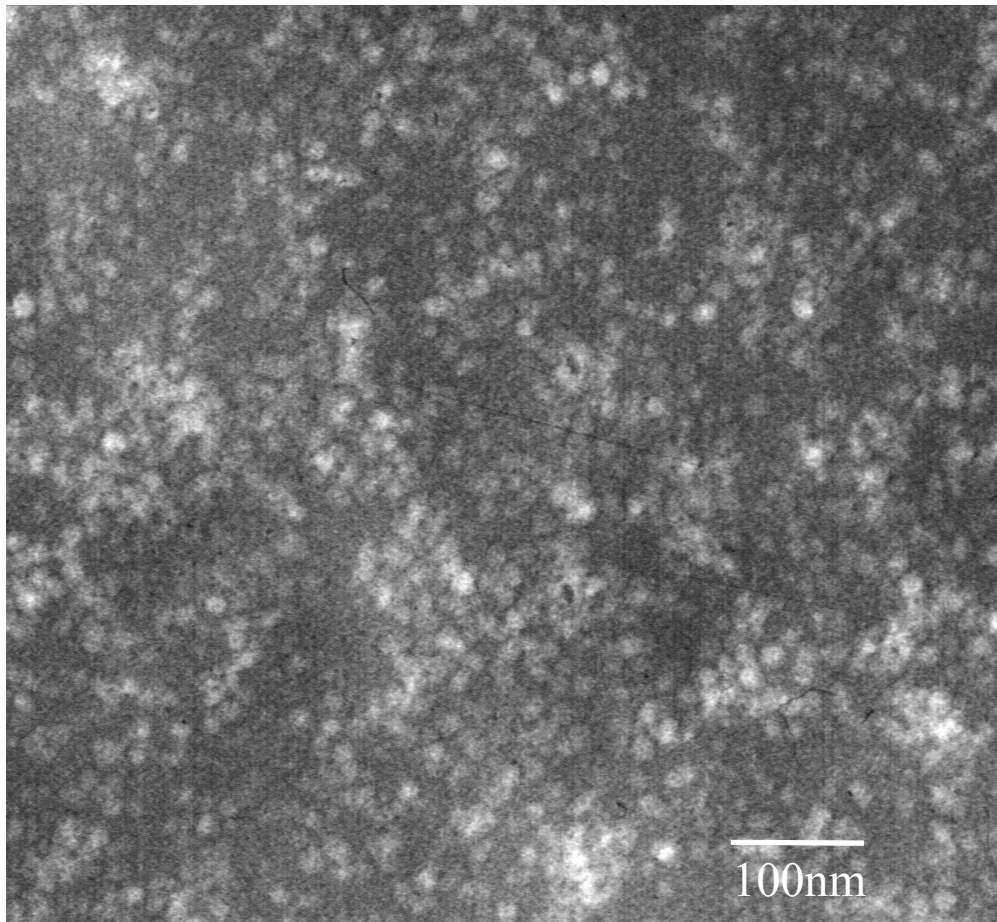


Abbildung 75: 15 Gew.% kurzkettiger haariger Kugeln ($M_w = 5000$ g/mol) in einer Polystyrolmatrix der Molmasse $M_w = 5000$ g/mol eingebettet. Die TEM-Aufnahme zeigt eine homogene Verteilung der haarigen Kugeln in der Matrix.

lystyrolmatrix des Molekulargewichts $M_w = 18000$ g/mol enthält, zeigt clusterartige Kugelaggregate in der strukturlosen Polystyrolmatrix.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Entmischung von Kolloiden und Polymerknäueln bedingt durch Depletion-Kräfte unterdrückt werden kann, indem die Kolloidoberflächen mit Polymeren beschichtet werden. Die untersuchten Mischungen waren homogen, solange das Molekulargewicht der Matrixketten nicht die Molmasse der aufgefropften Polystyrolketten übertraf.

Nicht alle Proben konnten mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden, da einige Filme in ihrer Konsistenz zu weich (aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur der Polymermatrix) und andere Proben zu spröde waren, um von ihnen Mikrotomschnit-

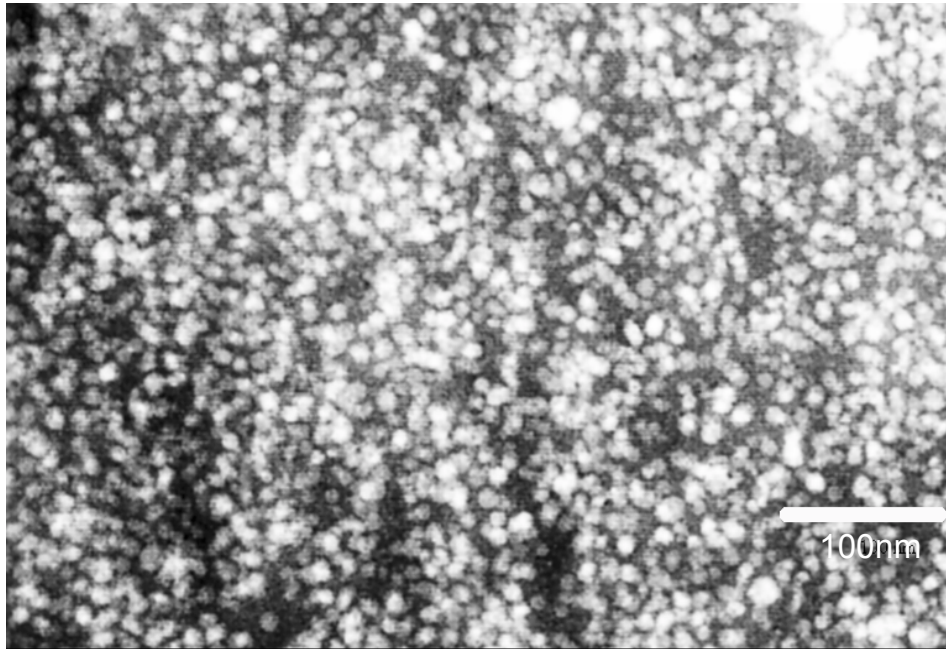


Abbildung 76: Die TEM-Aufnahme einer Mischung von 45Gew.% haariger Kugeln mit aufgegrafteten Haaren der Haarlänge $M_w = 5000$ g/mol in einer Polystyrolmatrix des Molekulargewichts $M_w = 5000$ g/mol. In der Probe werden keine Cluster beobachtet, sondern die haarigen Kugeln zeigen eine gleichmäßig homogene Verteilung. Die Aufnahme zeigt einen repräsentativen Ausschnitt der Probe.

te anfertigen zu können. Daher mußte eine weitere Methode zur Charakterisierung der Struktur in den Mischungen eingesetzt werden. Zudem ist die Kleinwinkelröntgenstreuung repräsentativer als die mit dem TEM untersuchten Schnitte, da bei der SAXS-Methode ein wesentlich größeres Probenvolumen abgefragt wird, als es mit dem Elektronenmikroskop möglich ist. Außerdem waren mit der Methode des SAXS erste quantitative Untersuchungen möglich.

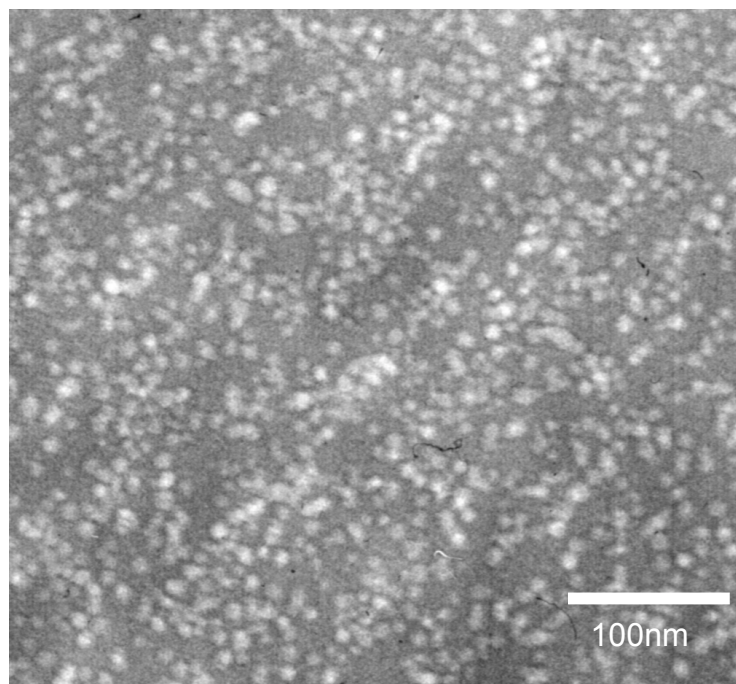


Abbildung 77: 30 Gew.% haariger Kugeln mit einer Haarlänge von $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ sind in einer Polymermatrix mit einem Molekulargewicht von $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$ homogen in der Probe verteilt.

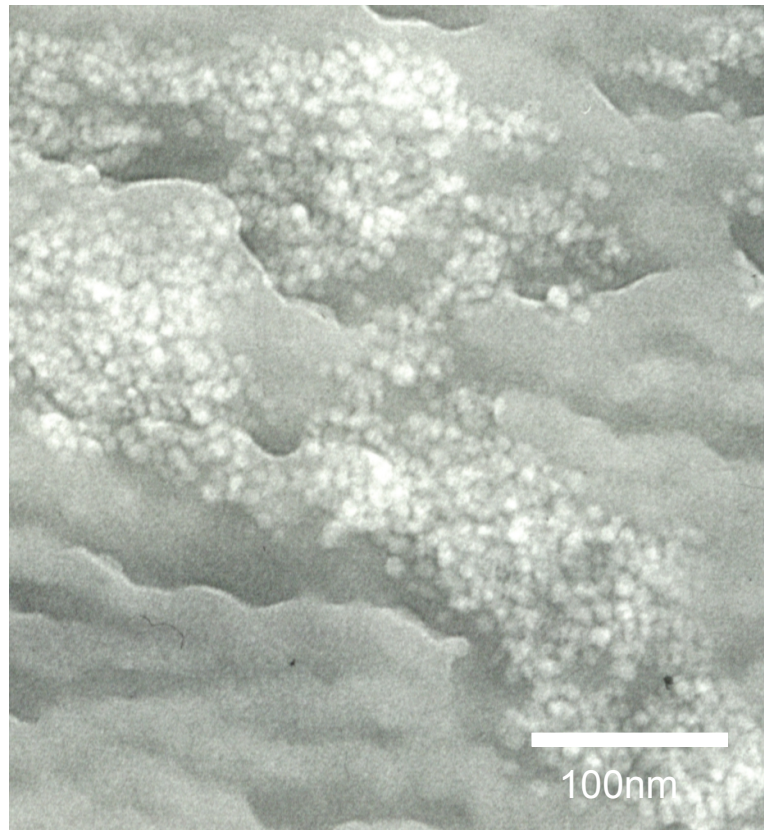


Abbildung 78: TEM-Aufnahme einer Mischung aus 15 Gew.% kurzketziger haariger Kugeln ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) in einer langkettigen Polystyrolmatrix mit $M_w = 18000 \text{ g/mol}$. Die Probe zeigt deutliche Cluster der haarigen Kugeln in der Polystyrolmatrix, die Probe ist entmischt.

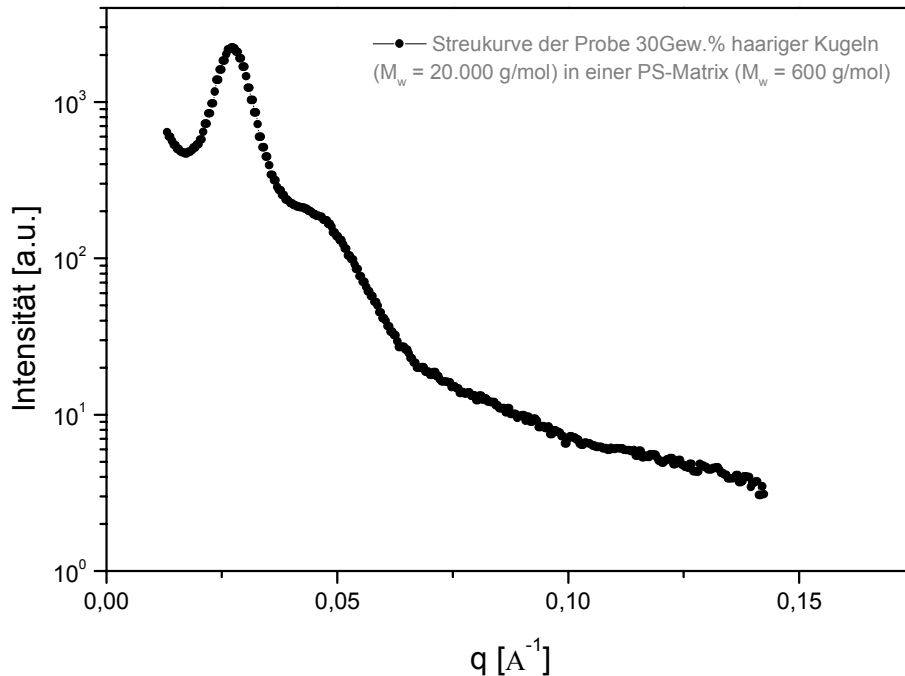


Abbildung 79: SAXS-Streukurve als eine Funktion des Streuvektors $q = 2\pi * s$ der Polymer-Kolloid-Mischung von 30Gew% haariger Kugeln der Haarlänge $M_w = 20.000$ g/mol in einer Polystyrolmatrix (kurz:PS) der Kettenlänge $M_w = 600$ g/mol

8.4 Quantitative Strukturuntersuchungen mittels Kleinwinkelröntgenstreuung

AFM und TEM geben jeweils nur einen Teileindruck der Struktur der untersuchten Probe wieder: AFM tastet lediglich die Oberfläche der Probe ab, ohne Aussagen über das Probeninnere machen zu können. TEM gibt zwar, soweit dies die Probenkonsistenz zulässt, Informationen über innere Strukturen, dies jedoch nie in ihrer Gesamtheit, sondern stets nur reduziert auf einzelne Schnitte. Die Kleinwinkelröntgenstreuung liefert hingegen ein Streuprofil, daß die Information über die „Gesamtheit“ der inneren Struktur der Probe in der winkelabhängigen Intensitätsverteilung codiert. Es konnten mit der Kleinwinkelröntgenstreuung aber nur die optisch homogenen Proben untersucht werden, da

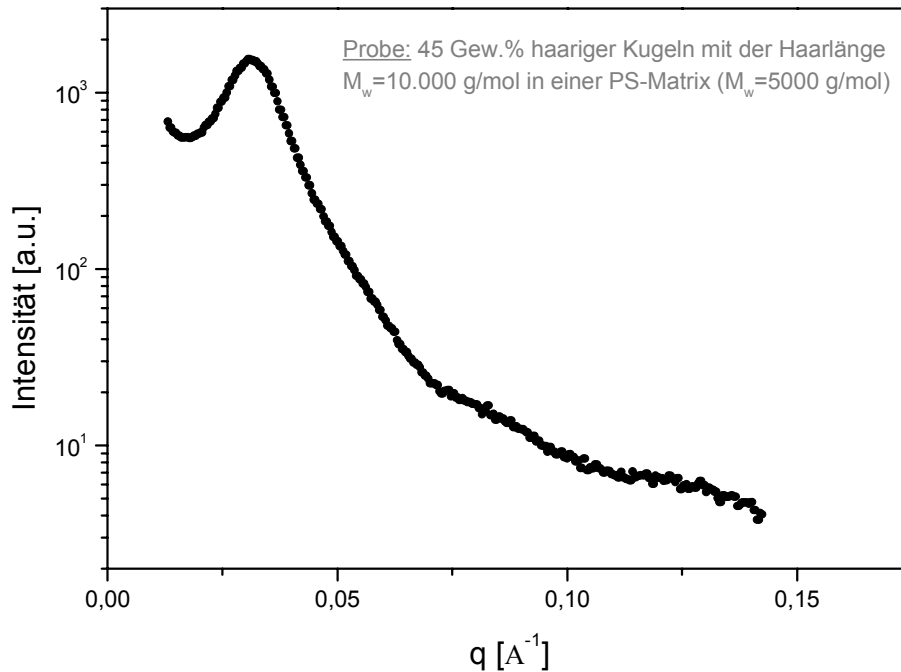


Abbildung 80: SAXS-Streukurve der Probe 45Gew.% haariger Kugeln mit der Haarlänge $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ in einer PS-Matrix der Kettenlänge $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$

die entmischten Proben nicht die Konsistenz aufwiesen, die für die Probenpräparation notwendig war.

Typische Intensitätsprofile der Kleinwinkelröntgenstreuung, detektiert als eine Funktion des Streuvektors $q = 2\pi * s$ an Proben, die verschiedene Anteile an haarigen Kugeln (in jeweils einer der polymeren Matrices) enthalten, sind in den Abbildungen 79 und 80 gezeigt. Der Streukontrast der untersuchten Proben resultiert aus der relativen Elektronendichtedifferenz des Polystyrols und der Polyorganosiloxanmikrogel-Kerne der haarigen Kugeln. Nur die Form der Mikrogelkerne selbst und deren räumliche Anordnung werden detektiert, nicht die Schale aus Polystyrol-Haaren aufgrund der fehlenden Differenz in der Elektronendichte zur Polystyrol-Matrix. Die Streuprofile zeigen sowohl einen Bragg- bzw. Strukturpeak, der die Informationen über interpartikuläre Abstände zwischen den Gelpartikeln enthält, als auch Schultern bei höheren s - bzw.

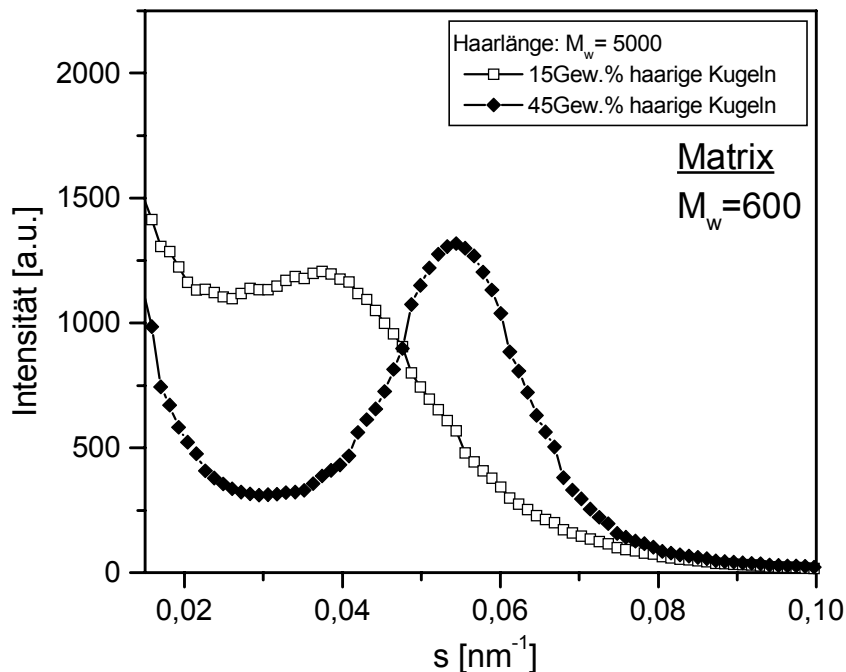


Abbildung 81: SAXS-Streukurven als eine Funktion des Streuvektors $s = q/(2\pi)$ von Polymer-Kolloid-Mischung der gleichen Haarlänge $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$ in derselben Polystyrolmatrix (kurz:PS) mit der Kettenlänge $M_w = 600 \text{ g/mol}$. Der Unterschied zwischen den beiden Streukurven liegt in der unterschiedlichen Konzentration. Die Höhe und Schärfe des Strukturpeaks verringert sich stark mit abnehmender Konzentration, was einem Anwachsen der Unordnung entspricht.

q -Werten, die der Streuung an den Mikrogelpartikeln selbst zuzuordnen sind. Qualitativ können die detektierten Streusignale als typisch für sphärische Mikrodomänen mit quasi-kubischer Gitteranordnung gelten.

Die für sphärische Objekte typischen Teilchenformfaktor-„Maxima“ (Schultern) werden in allen untersuchten Proben — unabhängig von der Konzentration — beobachtet. Die geringe Ausprägung der Formfaktor-Minima erlaubt eine grobe Abschätzung der Radienpolydispersität der Polyorganosiloxan-Kugelkerne auf ca. 15 bis 20 Prozent aufgrund der Linienform. Nur bei wesentlich geringeren Polydispersitäten sind tief ausgeprägte Minima zu erkennen. Theoretische Betrachtungen zeigen, daß bei einer Polydispersität der Kugeln über 15 Prozent die Minima in der Streukurve nicht mehr zu beobachten sind, da sich die einzelnen Kugelformfaktoren der einzelnen Fraktionen nicht mehr zu Minima addieren [Kir96].

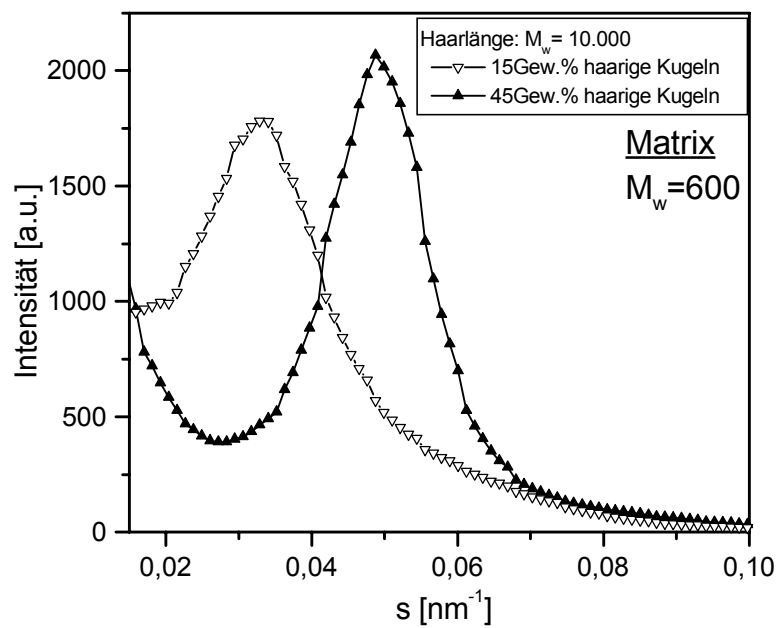


Abbildung 82: Streukurve, die die Konzentrationsabhängigkeit der untersuchten Kugelsorte (mit der Haarlänge $M_w = 10.000$ g/mol) in der kürzesten Matrix mit einer Kettenlänge von $M_w = 600$ g/mol zeigt. Neben einem Intensitätsverlust verschiebt sich der Braggpeak für die Probe mit abnehmender Konzentration zu geringeren s -Werten.

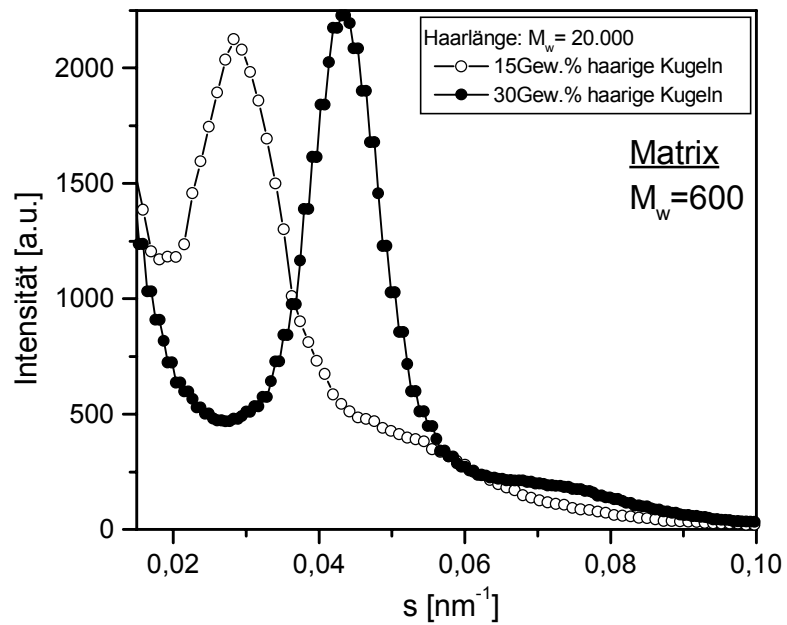


Abbildung 83: Die SAXS-Streukurve der Probe mit der höchsten Konzentration (30Gew%) an haarigen Kugeln der längsten Haarlänge $M_w = 20.000$ g / mol in der kürzesten PS-Matrix ($M_w = 600$ g / mol) zeigt den höchsten Ordnungsgrad.

Variation der Konzentration

Die Konzentration an haarigen Kugeln hat zwar keinen Einfluß auf den Teilchenformfaktor, aber auf die Struktur in der Probe: Die Höhe und Schärfe des Strukturpeaks verringert sich bei allen Proben stark mit abnehmender Konzentration, was einem Anwachsen der Unordnung entspricht. In den Abbildungen 81, 82 und 83 ist die Konzentrationsabhängigkeit für jede der drei untersuchten Kugeltypen (mit unterschiedlichen Haarlängen $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$, $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 20.000 \text{ g/mol}$) in der gleichen Matrix mit einer Kettenlänge von $M_w = 600 \text{ g/mol}$ gezeigt. Neben dem Intensitätsverlust verschiebt sich der Braggpeak für Proben der kurz-kettigen Matrix mit abnehmender Konzentration zu geringeren s -Werten. Die Verschiebung des Peaks hängt zusammen mit einem Anwachsen der Abstände zwischen den haarigen Kugeln mit abnehmender Konzentration. Für die meisten Proben mit einem Gewichtsanteil von 15 Gewichtsprozent (Gew.%) an haarigen Kugeln in einer der beiden Polystyrolmatrices mit einem Molekulargewicht von $M_w = 5000 \text{ g/mol}$ bzw. $M_w = 18000 \text{ g/mol}$ weisen die Streukurven, im Gegensatz zu Proben mit der kurz-kettigen Matrix ($M_w = 600 \text{ g/mol}$), keinen Strukturfaktor-Peak mehr auf. Dies ist in den Abbildungen 84 und 85 gezeigt.

Bei der Probe, die in Abb. 86 zu sehen ist, ist noch eine schwache Schulter zu beobachten, nah am Signal-Auflösungsvermögen (Signal-Rausch-Verhältnis) der Apparatur.

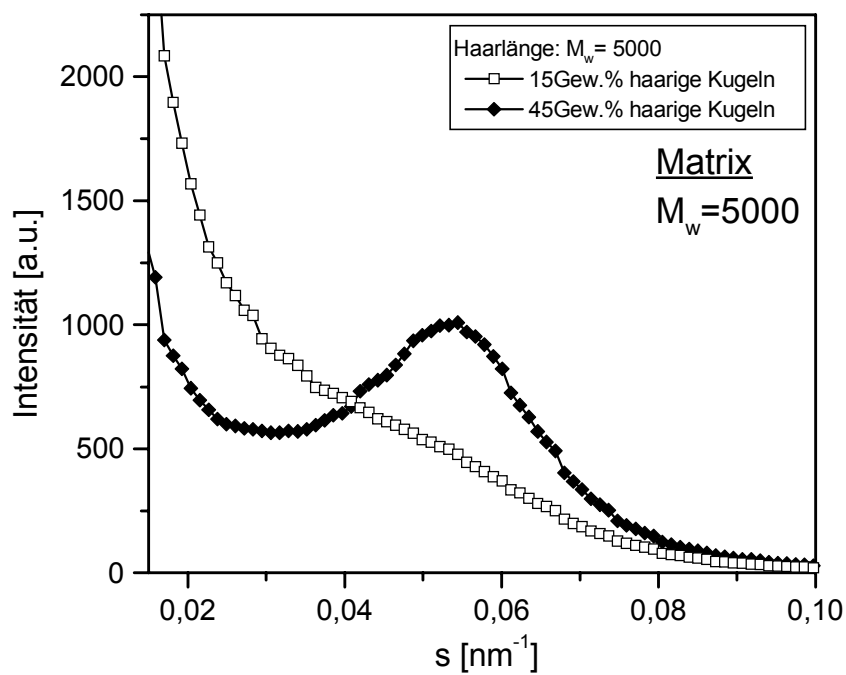


Abbildung 84: Streukurven zweier Proben von Polymer-Kolloid-Mischungen mit der gleichen Haarlänge der haarigen Kugeln ($M_w = 5000$ g/mol) und der gleichen Länge der Matrixketten ($M_w = 5000$ g/mol), nur die Konzentration an haarigen Kugeln wurde bei den Proben variiert. Die Probe mit nur 15 Gew% an haarigen Kugeln weist keinen Strukturpeak mehr auf.

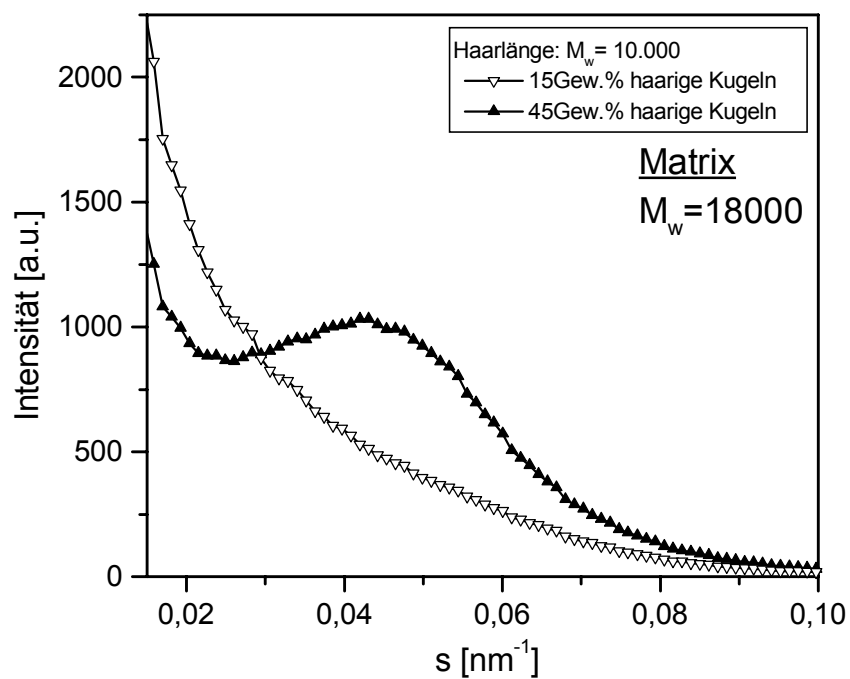


Abbildung 85: SAXS-Streukurven zweier Polymer-Kolloid-Mischungen mit der gleichen Haarlänge der haarigen Kugeln ($M_w = 10.000 \text{ g/mol}$) und der längsten untersuchten PS-Matrix ($M_w = 18.000 \text{ g/mol}$), nur die Konzentration an haarigen Kugeln wurde bei den Proben variiert. Die 15Gew.prozentige Probe an haarigen Kugeln weist keinen Strukturpeak mehr auf.

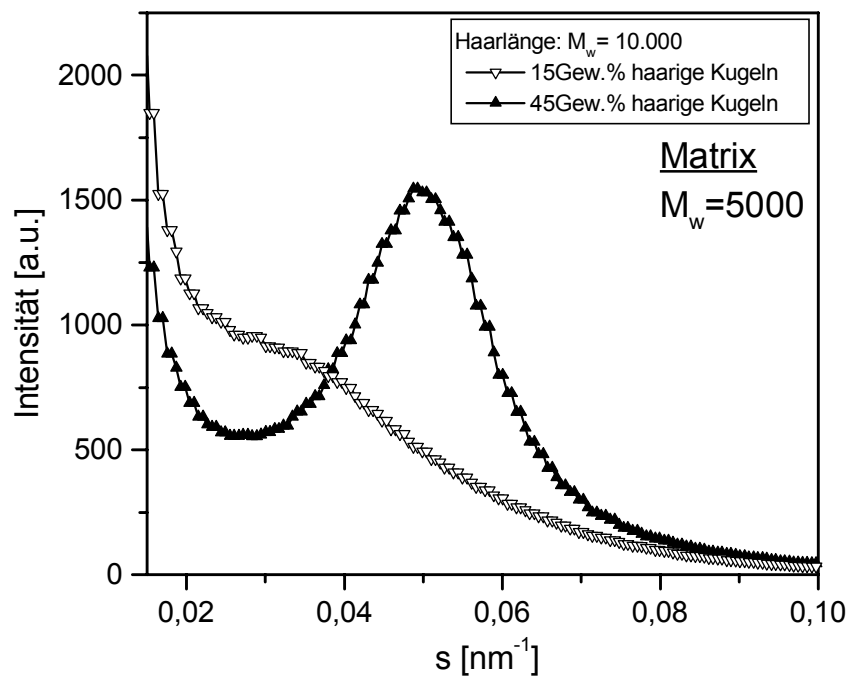


Abbildung 86: Streukurven der Filme aus haarigen Kugeln der Haarlänge $M_w = 10.000$ g/mol in der PS-Matrix der Kettenlänge $M_w = 5.000$ g/mol. Bei der Probe mit der geringsten Konzentration an haarigen Kugeln (15Gew.%) ist nur noch eine schwache Schulter zu beobachten, nah an der Signal-Auflösungsvermögen der Apparatur.

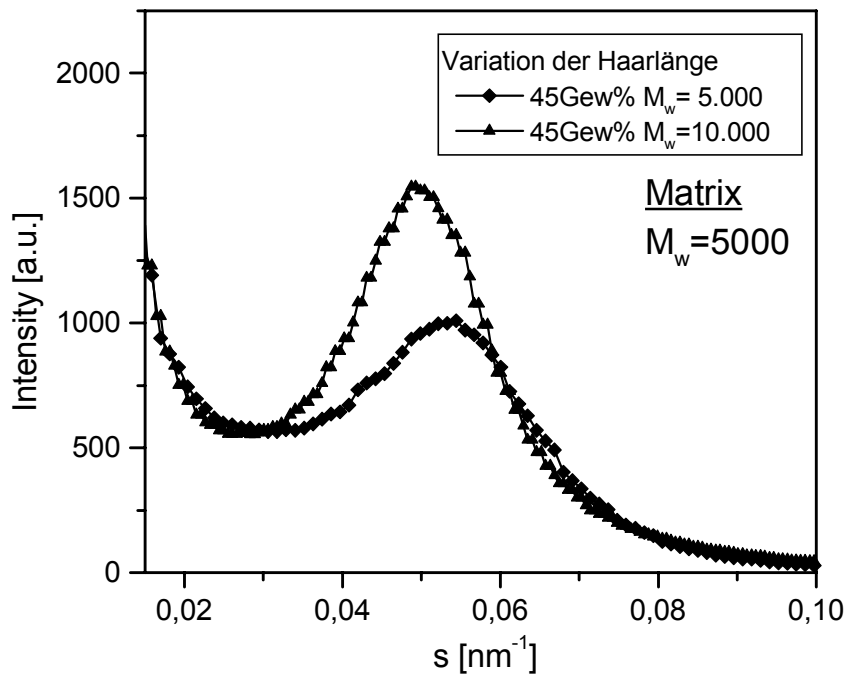


Abbildung 87: SAXS-Streukurven von Proben gleicher Einwaage an haarigen Kugeln unterschiedlicher Haarlänge in der gleichen Matrix. Je länger die Haare auf den Mikrogele sind, desto höher und schärfer ist der Strukturpeak zu beobachten.

Variation der Haarlänge

Werden Proben von haarigen Kugeln unterschiedlicher Haarlänge in der gleichen Matrix betrachtet, so findet sich bei dem höchsten untersuchten Gewichtsanteil an haarigen Kugeln von 45 bzw. 30 Gewichtsprozent eine Struktur mit wohlkorrelierten Partikelabständen, wie in den Abb. 87 und 88 gezeigt. Der Strukturpeak ist umso ausgeprägter, je größer — bei gegebener Kettenlänge der Matrixpolymere und bei gleichbleibender Konzentration an haarigen Kugeln — die Haarlänge der Kugelbürsten ist. Diese Korrelation verringert sich wie bereits gezeigt deutlich bei gleichbleibendem Kettenlängen/Haarlängen-Verhältnis und einer Abnahme der Konzentration (vgl. Abb.89). Aber auch für verdünnte Systeme ist die Struktur umso ausgeprägter, je länger die Haare auf den Kolloiden sind.

Bereits bei einer rein qualitativen Analyse ist deswegen festzustellen, daß die Schärfe des Strukturpeaks eng mit der Länge der auf die Mikrogele gegrifteten Haare

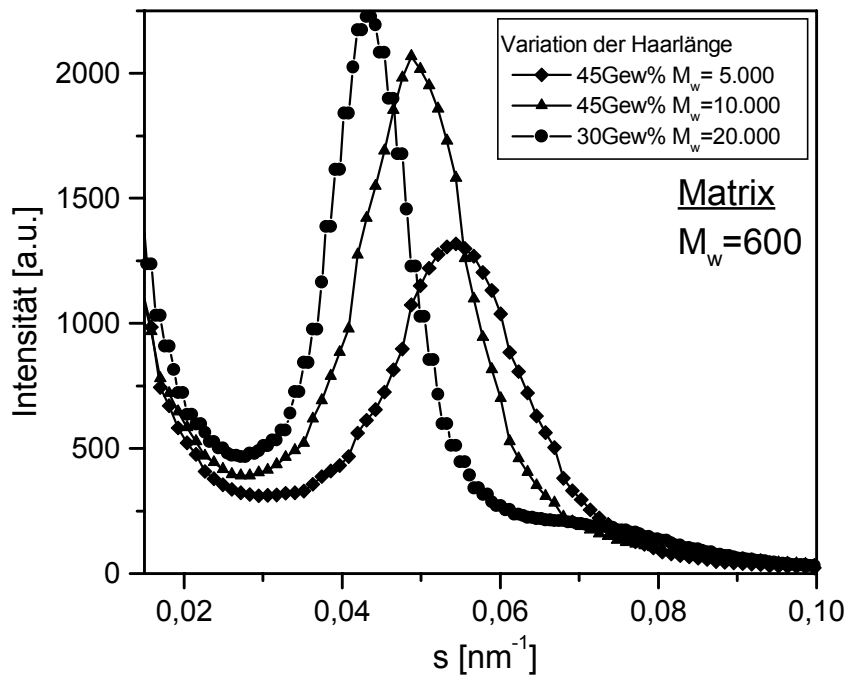


Abbildung 88: Werden Proben von haarigen Kugeln unterschiedlicher Haarlänge in der gleichen Matrix betrachtet, so findet sich bei dem höchsten untersuchten Gewichtsanteil an haarigen Kugeln von 45 bzw. 30 Gewichtsprozent eine Struktur mit wohlkorrelierten Partikelabständen für die kürzeste Matrix mit einer Kettenlänge von $M_w = 600$ g/mol.

zusammenhängt. Der Intensitätsgewinn des Bragg-Peaks zeigt, daß mit einer Zunahme der Haarlänge eine zunehmend geordnetere Struktur verbunden ist.

In Abbildung 89 ist zu beobachten, daß sich der Strukturpeak mit zunehmender Haarlänge zu kleineren s -Werten verschiebt. Diese Verschiebung des Strukturpeaks bei scheinbar gleichbleibender Konzentration (15Gew.%) scheint zunächst überraschend. Jedoch ist die gleiche Peakposition nur bei etwa gleichen Teilchenzahlen zu erwarten. Die Teilchenzahl an haarigen Kugeln in den Proben gleichen gewichtsprozentualen Anteils ist aber nur dieselbe, wenn die Partikel auch die gleiche Molmasse haben; dies ist aber nur der Fall, wenn auf identische Polyorganosiloxan-Kerne unabhängig von der Haarlänge die gleiche Polystyrolmenge aufgegraftet ist.

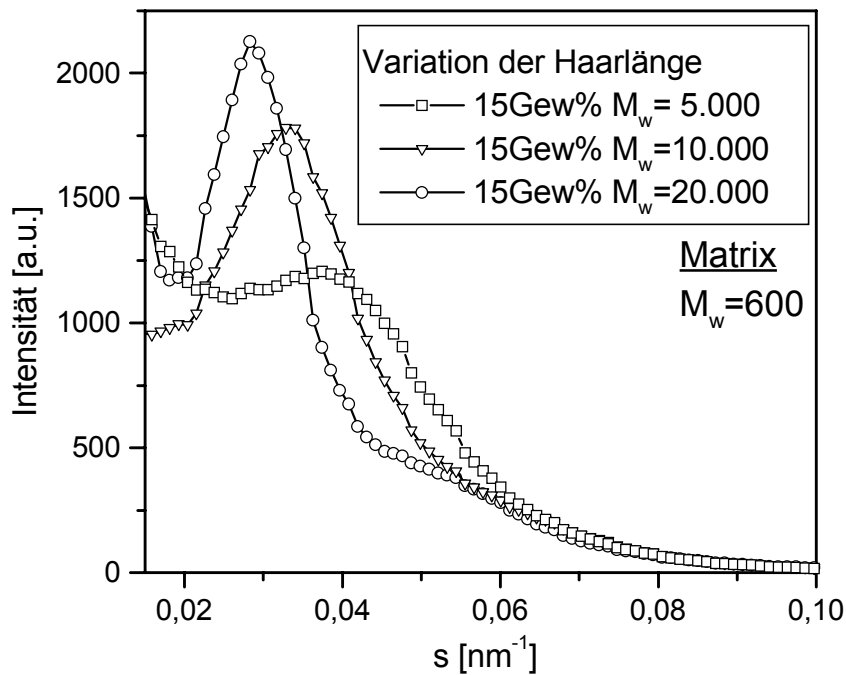


Abbildung 89: Die Streukurven von Proben mit gleichem Gewichtsanteil an Partikeln zeigen: je länger die Haare auf den Kolloidpartikeln relativ zur Länge der Polymermatrix sind, desto schärfer und intensiver ist der Strukturpeak ausgeprägt. Dies ist sowohl bei den Proben mit einem geringen Massenanteil an haarigen Kugeln als auch bei den Proben mit einem hohen Anteil an haarigen Kugeln zu beobachten.

Variation der Matrix

Bei gleicher Haarlänge der in der Polymermatrix eingebetteten Partikel ist die Schärfe und Intensität des Strukturpeaks nicht nur von der Konzentration, sondern auch vom Molekulargewicht der Matrix abhängig. Je kürzer die Polymermoleküle der Matrix sind, desto größer ist die Ordnung in der Probe, was sich in einem scharfen und intensiven Strukturpeak zeigt (siehe Abb.91). Bei gleicher Konzentration (identischer Partikelzahl) und gleicher Haarlänge der haarigen Kugeln in den untersuchten Mischungen findet sich bei Variation der Länge der Matrixketten keine Peak-Verschiebung (vgl. Abb.90 und 91), was für jeweils homogene Mischungen spricht. Eine Abweichung des erwarteten Verhaltens findet man nur für die Probe mit der Matrix des Molekulargewichts $M_w = 18000 \text{ g/mol}$. Eine mögliche Erklärung dafür ist die teilweise Entmischung dieser Probe, wie sie auch im TEM beobachtet wurde. Es bilden sich kleine Inseln

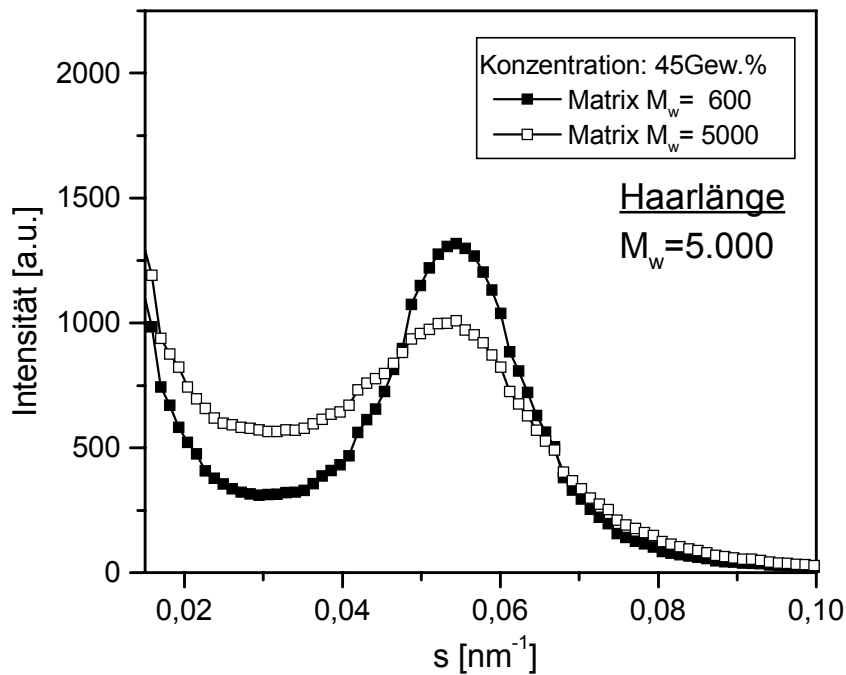


Abbildung 90: Vergleich der Streu-Daten von Proben sowohl gleicher Konzentration als auch gleicher Haare auf den Kugeln; es wurde nur die Länge der PS-Matrix variiert.

von zusammengelagerten Partikeln, die die effektive Teilchenzahl herabsetzen und den mittleren Abstand zwischen den Inseln scheinbar erhöhen (Verschiebung des Peaks zu kleineren s -Werten).

Fazit

Die durch die SAXS-Messungen erhaltenen Ergebnisse bestätigen also die mittels TEM und AFM gewonnenen Erkenntnisse, daß die lokale Dichte an haarigen Kugeln gleichmäßig mit der Konzentration in der Probe zunimmt. Die meisten Proben zeigen auch bei hohen Konzentrationen eine homogene, gleichmäßige Verteilung der haarigen Mikrogele im Polymer. Anhand der Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen war zu vermuten, daß eine Verlängerung der Haare auf den Kugeln eine Verbesserung der Kompatibilität bedeutet. Mittels SAXS konnte dies bestätigt werden.

Je länger die Haare auf den Mikrogelelen im Verhältnis zur Länge der Matrixketten sind, desto geordneter ist die mittels SAXS beobachtete Struktur. Die strukturelle

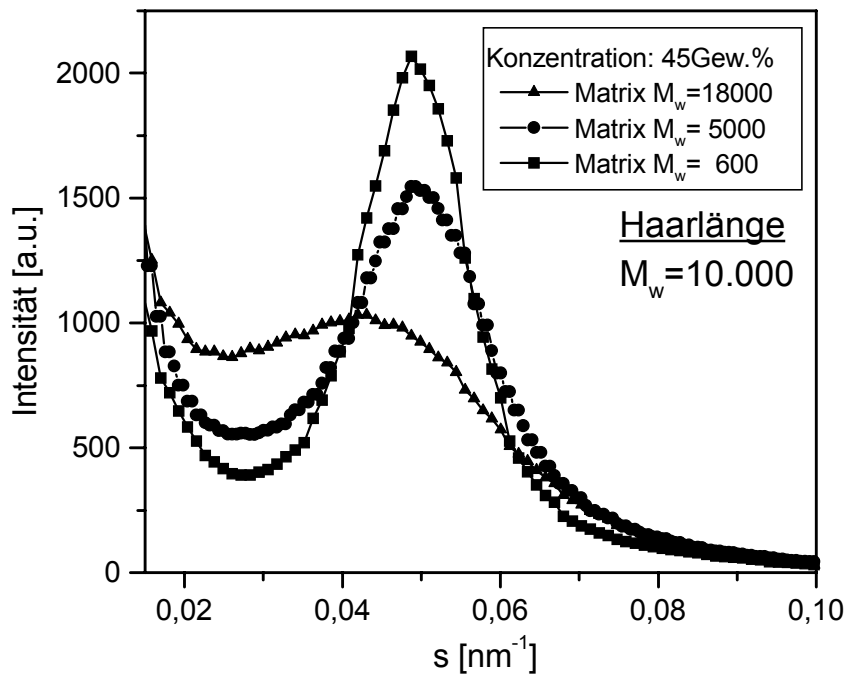


Abbildung 91: Diese Streukurven zeigen im Vergleich miteinander, daß je kürzer die Polymere der Matrix sind, desto größer die Ordnung in der Probe ist, was sich in einem scharfen und intensiven Strukturpeak zeigt. In den untersuchten Mischungen findet sich trotz Variation der Länge der Matrixketten keine Peak-Verschiebung.

Ordnung im Fall der kürzesten Matrixketten ($M_w = 600$ g / mol) deutet auf intensive Wechselwirkungen zwischen den sphärischen Bürsten hin. Die längerreichweitigen Wechselwirkungen der haarigen Kugeln beruhen darauf, daß der Partikelvolumenbruch aufgrund der Quellung der Haarcorona durch die kurz-kettige Matrix deutlich vergrößert ist.

Quantitative Strukturanalyse

Zur exakten Analyse, ob die haarigen Kugeln homogen verteilt sind in den Filmen, ist eine quantitative Auswertung notwendig. Eine genauere Analyse der Streudaten ist — trotz der relativ geringen Ordnung zwischen den haarigen Kugeln in den untersuchten Proben — durch Anpassung einer parakristallinen Fit-Funktion [MTHI87] möglich. Es ist dazu notwendig, die Teilchenform und deren räumliche Anordnung (Gittertyp) festzulegen. Die Struktur, die für die untersuchten Proben erwartet wird, ist zwar keine kristalline Struktur, sondern die eines Fluids, aber als Vereinfachung kann ein sog. parakristallines Gittermodell angefitet werden.

Im Fall sphärischer Partikel auf einem kubischen Gitter werden mit der parakristallinen Fitmethode die Art des kubischen Gitters (SC, FCC, BCC), die Kantenlänge der Elementarzelle a , deren Verzerrung $\Delta a/a$, der Radius der Partikel R und deren Radienpolydispersität $\Delta R/R$ ermittelt. Ein Beispiel der charakteristischen strukturellen Parameter und typischer Kenngrößen des Systems ist in Abb. 92 dargestellt.

In der Tabelle 27 sind die Resultate der Fits für die verschiedenen Zusammensetzungen der Proben zusammengefaßt.

Tabelle 27: Resultate der Fits für die verschiedenen Zusammensetzungen der Polymer-Kolloid-Filme mit dem para-kristallinen Modell

Probe	R [Å]	$\Delta R/R$	a [Å]	$\Delta a/a$	Gitter
15% H141-05 in PS 600	65	13	370	0,35	FCC
45% H141-05 in PS 600	65	13	300	0,25	FCC
15% H141-05 in PS 5000	65	13	335	0,6	FCC
30% H141-05 in PS 5000	65	15	280	0,45	FCC
45% H141-05 in PS 5000	65	13	295	0,35	FCC
15% H142-10 in PS 600	65	13	500	0,3	FCC
45% H142-10 in PS 600	65	13	323	0,25	FCC
15% H142-10 in PS 5000	65	13	380	0,6	FCC
45% H142-10 in PS 5000	65	13	320	0,3	FCC
15% H142-10 in PS 18000	65	13	390	0,6	FCC
45% H142-10 in PS 18000	65	13	320	0,45	FCC
15% H142-20 in PS 600	65	13	440	0,25	FCC
30% H142-20 in PS 600	65	13	375	0,2	FCC

Die Fit-Ergebnisse bestätigen die Aussagen, die aufgrund der Form und des Vergleichs der Streukurven miteinander gemacht werden konnten. Der beachtliche Anstieg in den Werten für die Kantenlänge a und deren Verzerrung $\Delta a/a$ mit abnehmender

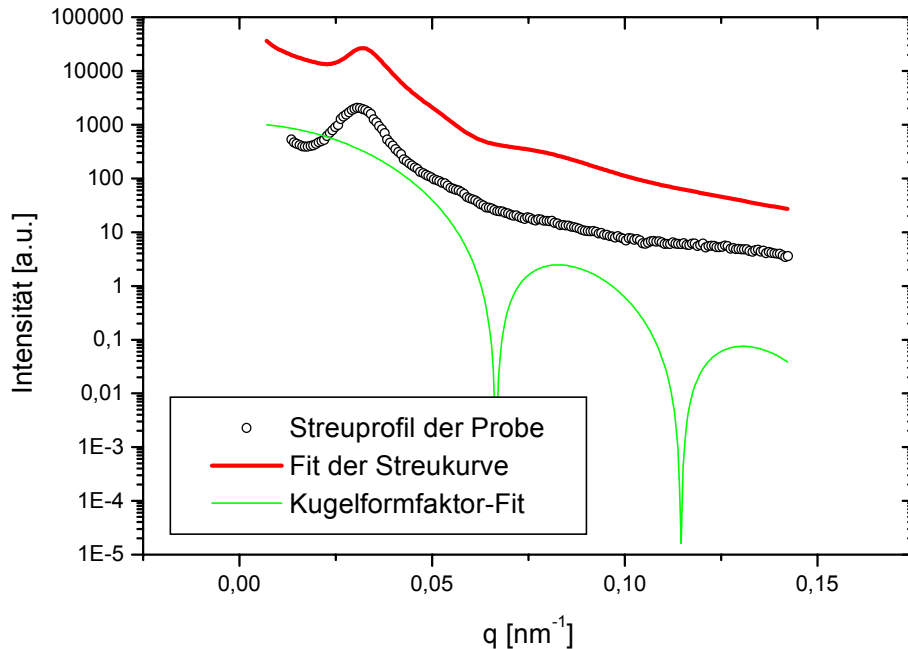


Abbildung 92: SAXS-Intensitätsverteilung gemessen bei Raumtemperatur für die Probe aus 30 Gew.% haarigen Kugeln der Haarlänge $M_w = 20.000 \text{ g/mol}$ in einer PS-Matrix der Kettenlänge $M_w = 600 \text{ g/mol}$. Die kompakten Linien zeigen den Kugelformfaktor-Fit und den besten Fit für das Streuprofil der Probe ermittelt mit dem parakristallinen Fit-Modell.

Konzentration ist einer zunehmenden Aufweitung und Verzerrung der Gitterordnung zuzuschreiben. Für Proben, deren Gitterverzerrung größer als 30 Prozent ist, wird die Anwendung des parakristallinen Fitmodells fragwürdig, da hier weniger ein geordneter, denn ein fluider Zustand vorliegt. Ein Fit mit dem Percus-Yevick-Modell für harte Kugeln [PY58] wäre für die Analyse der Daten insgesamt wahrscheinlich besser geeignet. Aber mit dem verwendeten Fitmodell ist es zumindest möglich, die Unterschiede in der Ordnung der verschiedenen Proben zu quantifizieren.

Um die Verlässlichkeit der Ergebnisse der Fits, aber vor allem um die Kompatibilität der Proben quantitativ zu prüfen, wurde für jede Probe der Volumenbruch ϕ_{SAXS} der haarigen Kugeln aus den ermittelten Werten für R und a berechnet nach der folgenden Formel:

$$\phi_{SAXS} = \frac{n * V_{Kern}}{V_{Elementarzelle}} = \frac{4 \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)}{a^3}$$

Der errechnete Volumenbruch wurde mit dem Volumenbruch, der sich aus den Einwaagen für die Mischungen ergab, verglichen: siehe Tabelle 28.

Tabelle 28: Vergleich des eingewogenen Volumenbruchs mit dem experimentell ermittelten Volumenbruch

Probe	ϕ_{SAXS}	Anteil H.K.	Anteil Si	ϕ_{exp}
15% H141-05 in PS 600	0,0986	0,15	0,65	0,0975
45% H142-05 in PS 600	0,17	0,45	0,53	0,24
15% H141-05 in PS 5000	0,112	0,15	0,65	0,0975
30% H141-05 in PS 5000	0,21	0,3	0,65	0,195
45% H141-05 in PS 5000	0,18	0,45	0,65	0,29
15% H142-10 in PS 600	0,04	0,15	0,357	0,05
45% H142-10 in PS 600	0,14	0,45	0,357	0,16
15% H142-10 in PS 5000	0,08	0,15	0,357	0,05
45% H142-10 in PS 5000	0,14	0,45	0,357	0,16
15% H142-10 in PS 18000	0,08	0,15	0,357	0,05
45% H142-10 in PS 18000	0,14	0,45	0,357	0,16
15% H142-20 in PS 600	0,05	0,15	0,408	0,06
30% H142-20 in PS 600	0,09	0,3	0,408	0,12

ϕ_{SAXS} : Volumenbruch aus Kleinwinkelröntgenstreuung berechnet

Anteil H.K.: Gewichtsanteil der haarigen Kugeln in der Probe

Anteil Si: Gewichtsanteil an Silicon in den haarigen Kugeln

ϕ_{exp} : Volumenbruch, der sich aus den Einwaagen an haarigen Kugeln ergibt

Der Wert für die Probe 45% H141-05 in PS 5000 ist zu diesem Zeitpunkt noch unverständlich, eventuell ist die Probe verwechselt worden oder falsch präpariert worden. Die anderen Werte stimmen gut überein, die Abweichungen zwischen ϕ_{SAXS} und ϕ_{exp} können durch die Vernachlässigung der Polydispersitäten der Kantenlänge a und des Partikelradius R erklärt werden.

Zusammenfassung der SAXS-Ergebnisse

Eine strukturelle Ordnung bildet sich in der Schmelze aus haarigen Kugeln und Polymerketten bei höheren Konzentrationen oder, aufgrund der Quellung der Haarcorona der Mikrogele durch kurze Matrixketten, auch schon bei vergleichsweise geringen Partikeleinwaagen aus. Kurze Matrixketten dringen in die Corona aus Haaren ein (wet-brush) und die Corona quillt auf. Die Quellung bedeutet eine Vergrößerung des effektiven Radius der Partikel und damit eine Erhöhung des effektiven Volumenbruchs. Diese Volumenbrucherhöhung hat also die Ausbildung der höheren strukturellen Ordnung zur Folge.

Der Grad der Ordnung, so haben die experimentellen Daten gezeigt, hängt sowohl von dem Längenverhältnis der Matrix und der Haare als auch von der Konzentration an haarigen Kugeln in der Matrix ab. Die Ordnung ist umso ausgeprägter, je länger die Haare im Vergleich zu den Matrixketten sind. Die Probe mit der höchsten Konzentration an haarigen Kugeln der längsten Haarlänge $M_w = 20.000 \text{ g/mol}$ in der kürzesten Matrix ($M_w = 600 \text{ g/mol}$) zeigt den höchsten Ordnungsgrad.

Um für Kugel mit kürzeren Haaren einen vergleichbaren Ordnungsgrad wie für Kugeln mit längeren Haaren (bei gleicher Matrix) zu erreichen, sind wesentlich höhere Konzentrationen notwendig, wobei der Quellung der Haarcorona ein entscheidender Einfluß zukommt. Je größer das Haar-Ketten-Längenverhältnis ist, desto stärker quillt die Corona der Haare, d. h. desto größer ist die Reichweite der repulsiven Wechselwirkungen (vgl. Abb.93).

Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon für Blockcopolymermizellen in polymerer Matrix gefunden, jedoch für wesentlich höhere Molekulargewichte sowohl der Matrixketten als auch der Haarcorona [GPTS99], [SG00].

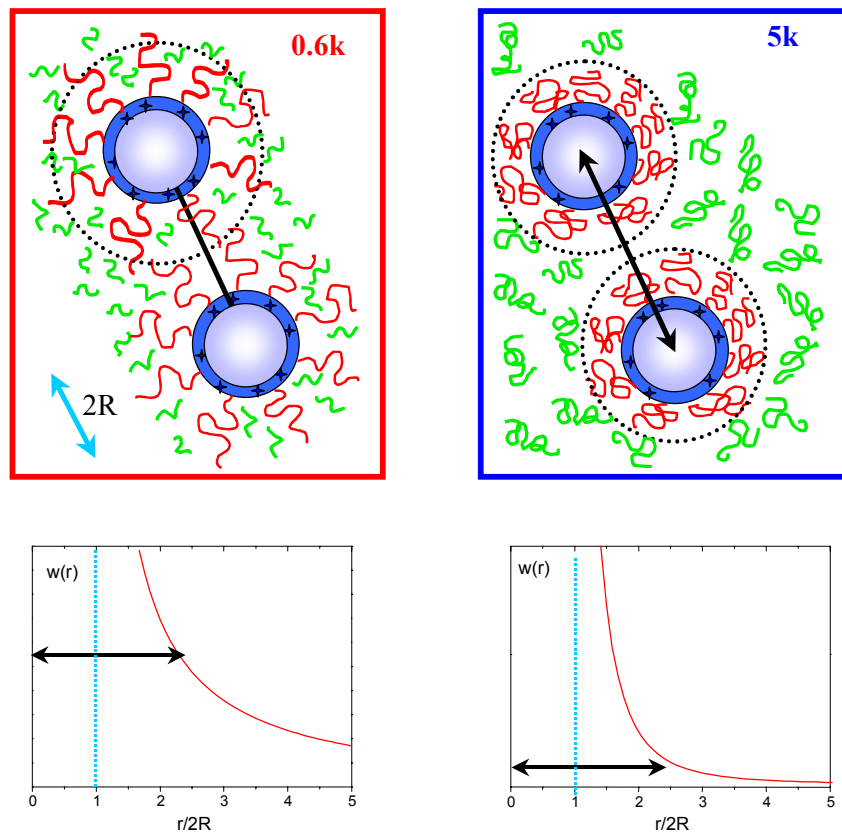


Abbildung 93: Quellung sphärischer Bürsten durch kurzkettenige Matrixpolymere: haarige Kugeln mit Haaren von einer Länge $M_w = 5000 \text{ g/mol}$ links in einer Polystyrol-Matrix mit einem Molekulargewicht von $M_w = 600 \text{ g/mol}$ und rechts von $M_w = 5000 \text{ g/mol}$. In der kurzkettenigen Matrix quillt die Corona, da Matrixmoleküle aus entropischen Gründen in die Haarschicht eindringen können. Bei der längerkettenigen Matrix wird hingegen ein dry-brush-System beobachtet. R = Radius des Mikrogels (nach [Schärtl])

8.5 Strukturuntersuchungen ternärer Mischungen

Einige Proben ternärer Systeme wurden auch auf ihre Transparenz hin untersucht. Diese ternären Systeme bestanden aus haarigen Kugeln, zylindrischen Bürsten und Polymerknäueln. Die wichtigsten analytischen Daten der Einzelkomponenten dieser ternären Mischungen sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Charakterisierung der Komponenten der ternären Mischungen

Komponente	$M_w / \text{g} / \text{mol}$	M_w / M_n
PS-Matrix	$4,5 \cdot 10^3$	1,05
haarige Kugeln	$3,90 \cdot 10^6$	1,16
kurze Zylinder*	$1,13 \cdot 10^6$	1,40
lange Zylinder*	$6,40 \cdot 10^6$	1,50

* synthetisiert von A. Strack [SLS 98]

Normalerweise sind diese Systeme nicht kompatibel, da Zylinder und Kugeln aufgrund entropischer Effekte topologisch unverträglich sind. Es kommt zur Entmischung. Der Ansatz, der in dieser Arbeit zur Kompatibilisierung und Herstellung neuer Mischphasen aus Zylindern und Kugeln in polymerer Matrix gemacht wurde, war, über eine „Aufrauung“ der Oberflächen sowohl der Zylinder als auch der Kugeln, neue kompatible Mischphasen zu erzeugen.

Die Probenbeschreibung wurde auch in diesem Fall durch einen aufgeschmolzenen Polymerfilm beobachtet (vgl. Abschnitt 8.3.1).

8.5.1 Mischungen mit haarigen Kugeln und kurzen Zylindern

Optisch homogene, transparente Filme konnten für Mischungen der haarigen Kugeln — gefrahtet mit kurzen Haaren — und kurzer zylindrischer Bürsten in einer polymeren Matrix beobachtet werden, wenn die Konzentration an Füllstoffen sowohl für die haarigen Kugeln als auch für die haarigen Zylinder jeweils nicht höher als maximal 20 Gewichtsprozent war (vgl. Abb.94 und Abb.95). Dies ist ein wesentlich höherer Gehalt an Additiven in der polymeren Matrix als in den Arbeiten von Pecora [PT92], [TGP93] oder Miller [GOM96] bisher beobachtet werden konnte.

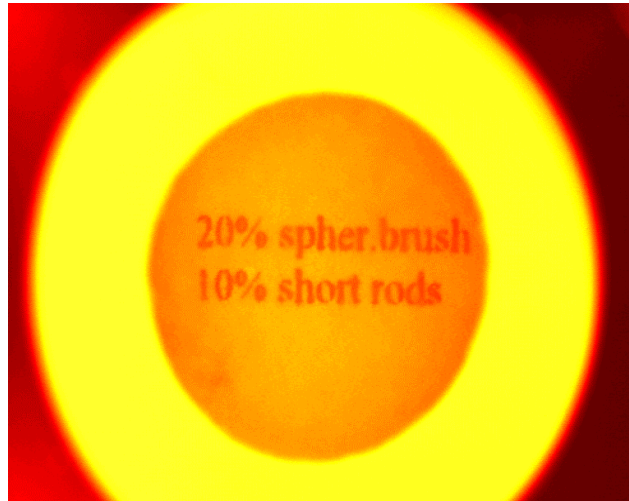


Abbildung 94: Für ternäre Systeme wurde die Transparenz der Filme ebenfalls überprüft. Eine Mischung aus 20Gew.% haariger Kugeln ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) und 10Gew.% haariger, relativ kurzer Zylinder mit Polystyrolseitenketten in einer Polystyrolmatrix ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) ergibt einen transparenten Film, durch den die Beschriftung unter dem Film problemlos gelesen werden kann.



Abbildung 95: Eine Mischung aus 20Gew.% haarigen Kugeln ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) und 20Gew.% kurzen, haarigen Zylindern in einer Polystyrolmatrix ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) ergibt noch einen klaren Film.

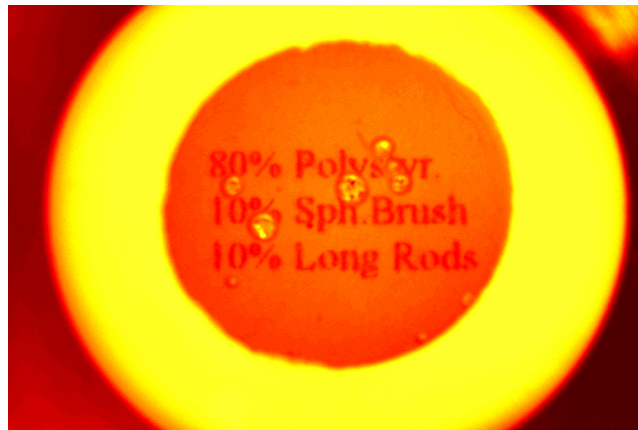


Abbildung 96: Eine Mischung aus 10Gew.% haariger Kugeln ($M_w = 5000$ g/mol) und 10Gew.% haariger, relativ langer Zylinder mit Polystyrolseitenketten in einer Polystyrolmatrix ($M_w = 5000$ g/mol) ergibt einen transparenten Film, durch den die Beschriftung unter dem Film gut zu lesen ist.

8.5.2 Polymerfilme mit haarigen Kugeln und langen Zylindern

Mischungen aus haarigen Kugeln und langen Zylindern in polymerer Matrix waren nur transparent für Konzentrationen bis zu jeweils zehn Gewichtsprozent an Füllstoffen (siehe Abb.96). Im Gegensatz zu den Mischungen mit den kurzen Zylindern zeigten 20 Gew.% der haarigen Kugeln und 20 Gew.% der langen Zylinder in der Polymermatrix bereits eine deutliche Trübung wie in Abbildung 98 gezeigt ist. Sogar eine Mischung aus 20 Gew.% der sphärischen Bürsten und nur 10 Gew.% der langen, haarigen Zylinder war bereits so trübe, daß die Schrift unter dem Film nicht mehr zu lesen ist (vgl. Abb.97).

Werden die AFM-Aufnahmen einer Mischung aus 10Gew.% haarigen Kugeln und 10Gew.% langen Zylindern in einer Matrix aus Polystyrolketten mit einer Mischung aus 10Gew.% haarigen Kugeln und 30Gew.% langen Zylindern in einer gleichen Polystyrolmatrix miteinander verglichen (wie in Abb. 99 zu sehen), so sind bei höheren Konzentrationen an langen haarigen Zylindern lokale Cluster der haarigen Kugeln auf der Probenoberfläche zu beobachten. Dies deutet auf eine erhöhte Entmischungstendenz hin, wie die abnehmende Transparenz der Polymerfilme (vgl.Abschnitt 8.3.1) bereits zeigte. Eine eventuelle Entmischung der Zylinder und der Polystyrolmatrix läßt sich durch die Rasterkraftuntersuchungen nicht feststellen.

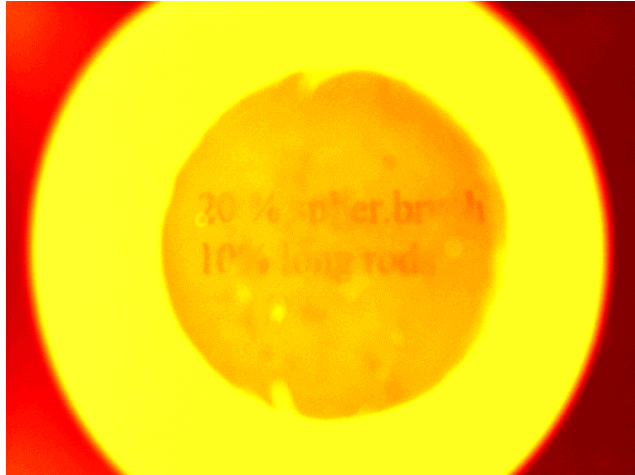


Abbildung 97: Eine Mischung aus 20Gew.% haarigen Kugeln ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) und 10Gew.% haarigen, langen PS-PMMA-Polymakromonomeren in einer Polystyrolmatrix ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) ergibt einen relativ trüben Film, durch den die Beschriftung unter dem Film zwar noch zu sehen ist, aber nicht mehr gelesen werden kann.



Abbildung 98: Eine Mischung aus 20Gew.% haarigen Kugeln ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) und 20Gew.% haarigen, langen PS-PMMA-Polymakromonomeren in einer Polystyrolmatrix ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) ergibt einen sehr trüben Film, durch den die Beschriftung unter dem Film nur noch schemenhaft zu erkennen ist.

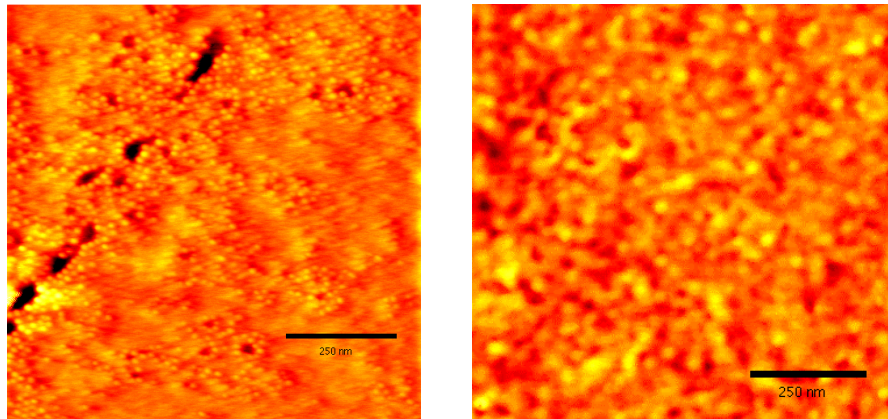


Abbildung 99: In der linken Abbildung ist die AFM-Aufnahme einer Mischung aus 10Gew% haarigen Kugeln und 30Gew% langen Zylindern in einer Matrix aus Polystyrolketten gezeigt. In der rechten AFM-Aufnahme ist eine Mischung aus 10Gew% haarigen Kugeln und 10Gew% langen Zylindern in einer Polystyrolmatrix zu sehen. Bei höheren Konzentrationen an langen haarigen Zylindern sind lokale Cluster der haarigen Kugeln auf der Probenoberfläche zu beobachten, dies deutet auf eine erhöhte Entmischungstendenz hin.

Da diese Methode keine Aussagen zuläßt über die Struktur im Innern der Proben, sondern nur im Bereich der Oberfläche, muß diese Methode durch weitere Untersuchungsmethoden ergänzt werden.

Die für diese Mischungsversuche verwendeten zylindrischen Bürsten sind von A.Strack synthetisiert worden. Die Synthese und eine genauere Charakterisierung der Zylinderbürsten sind in der Literatur [SLS 98] detailliert beschrieben.

9

Untersuchungen zur Dynamik der kompatiblen Mischungen

Mit den bisherigen Untersuchungsmethoden konnten Aussagen über die strukturellen, statischen Eigenschaften der Proben gemacht werden. Diese sollen im nachfolgenden um Informationen zum dynamischen Verhalten der kompatiblen Mischungen ergänzt werden, welche durch die Methoden der dynamisch-mechanischen Analyse und der forcierten Rayleigh-Streuung abgefragt wurden.

9.1 Rheologische Untersuchungen

Dynamisch-mechanische Messungen, bei denen die Proben zu erzwungenen sinusförmigen Schwingungen mit verschiedenen Frequenzen bei unterschiedlichen Temperaturen angeregt werden, liefern Informationen über das Spektrum der mechanischen Eigenschaften des untersuchten Probenmaterials und die zugrundeliegenden Relaxationsprozesse. Die Grundlagen der dynamisch-mechanischen Analyse wurden in den Abschnitten 2.4 und 4.3.1 behandelt.

An den in dieser Arbeit hergestellten Polymer-Kolloid-Blends wurden dynamisch-mechanische Messungen im Frequenzbereich von $0,1 - 100 \text{ rad/s}$ durchgeführt. Die Proben wurden kleinen oszillierenden Verscherungen ausgesetzt und die resultierende Spannung gemessen. Die Amplitude der angelegten scherinduzierten Verformung blieb stets im Bereich der linear viskoelastischen Antwort der Probe. Die Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' wurde bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von der Glasübergangstemperatur bis zur dünnflüssigen Schmelze des Matrixpolymeren gemessen. Für Messungen bei niedrigen Temperaturen, wo der Speichermodul höher als $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ war, wurde eine Geometrie aus parallelen Platten mit einem Durchmesser von 6 mm benutzt, bei höheren Temperaturen wurde mit einer Platte-Platte-Geometrie von 25 mm Durchmesser gearbeitet. Aus den Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen wurden die Masterkurven für den realen (G')

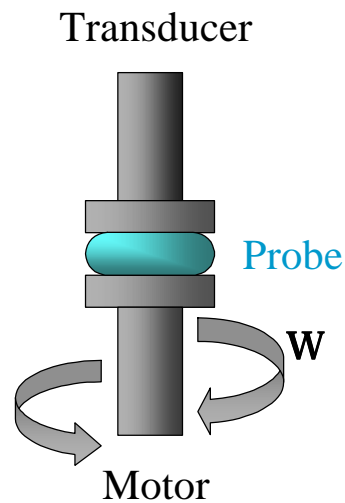


Abbildung 100: Schema des Meßprinzips der dynamisch-mechanischen Messungen

und den imaginären Teil (G'') des komplexen Schermoduls durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips erhalten. Die Meßdaten wurden dafür entlang der Frequenzachse verschoben. Näher erläutert wurde das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition in Kapitel 4.3.1.

9.1.1 Rheologisches Verhalten der reinen Matrix

Zuerst wird das dynamisch-mechanische Verhalten der reinen Matrixkomponenten präsentiert, um dann die Effekte, die bei der rheologischen Untersuchung der Mischungen zu beobachten waren, im Vergleich hierzu diskutieren zu können. Als Matrix wurden engverteilte, lineare Polystyrolketten mit Molekulargewichten von $M_w = 600 \text{ g/mol}$, $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 18.000 \text{ g/mol}$ eingesetzt. Die Abbildungen 101, 102 und 103 zeigen das mechanische Verhalten dieser für die Mischungen als Lösungsmittel bzw. kontinuierliche Phase eingesetzten Polystyrol-Matrices. Prinzipiell zeigt eine Schmelze von langen linearen Ketten zwei Relaxationsprozesse in unterschiedlichen Frequenzbereichen, wie am Beispiel der Polystyrolmatrix mit einem Molekulargewicht von $M_w = 18.000 \text{ g/mol}$ zu beobachten ist. Bei hohen Frequenzen sind lokale Segmentrelaxationen zu beobachten. Durch Kettenverhakungen in der

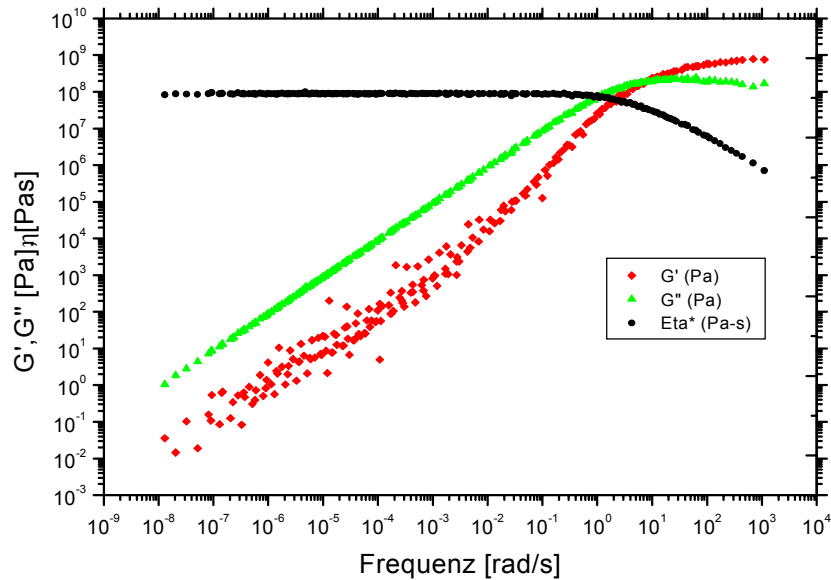


Abbildung 101: Masterkurve der Polystyrolmatrix PS600 bei 2°C

Schmelze von langen Polymerketten (mit $M_w \geq 10.000 \text{ g/mol}$ für lineare Polystyrolketten [Mac94]) wird bei niedrigeren Frequenzen ein zweiter Relaxationsprozeß beobachtet, dessen Zeitskala in einem Zeitbereich zwischen der Relaxationszeit einer typischen Segmentrelaxation und der Relaxationszeit der gesamten Polymerkette liegt (Reptationsmodell). Für lineare Ketten, die zu kurz sind, um ein Netzwerk durch Verhakungen aufzubauen, wird dieser Effekt nicht beobachtet (Rouse-Modell). Für die kürzeste der eingesetzten Polystyrolmatrixes mit $M_w = 600 \text{ g/mol}$ wurde deshalb nur eine Relaxation beobachtet. Bei der PS-Matrix mit einem Molekulargewicht von $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$ konnte auch keine zweite Relaxation beobachtet werden, da deren Kettenlänge noch unter der „entanglement“-Molmasse liegt.

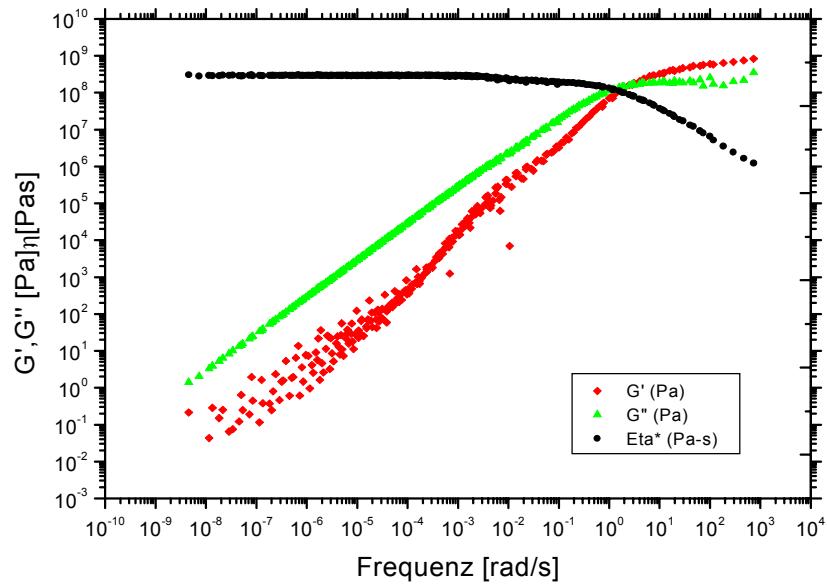


Abbildung 102: Masterkurve der Polystyrolmatrix PS5000, $T_{ref} = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$

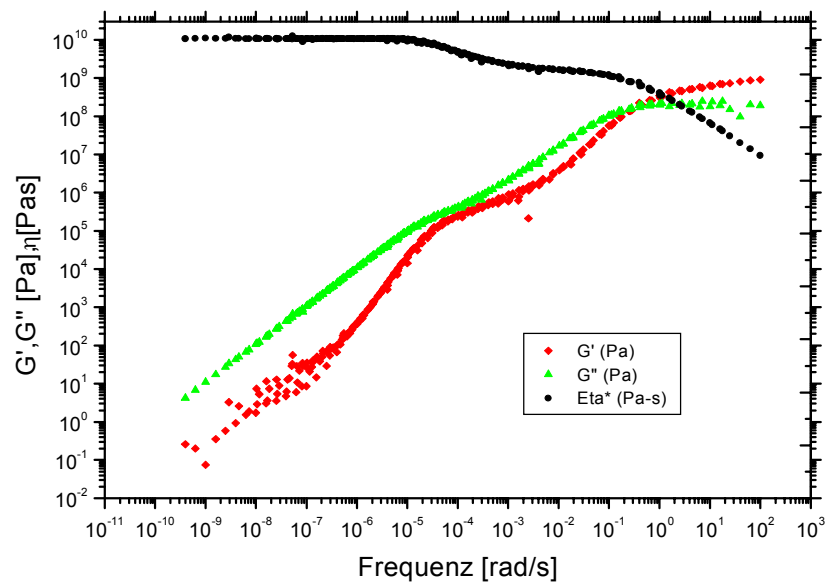


Abbildung 103: Masterkurve der Polystyrolmatrix PS18000 bei $T_{ref} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$

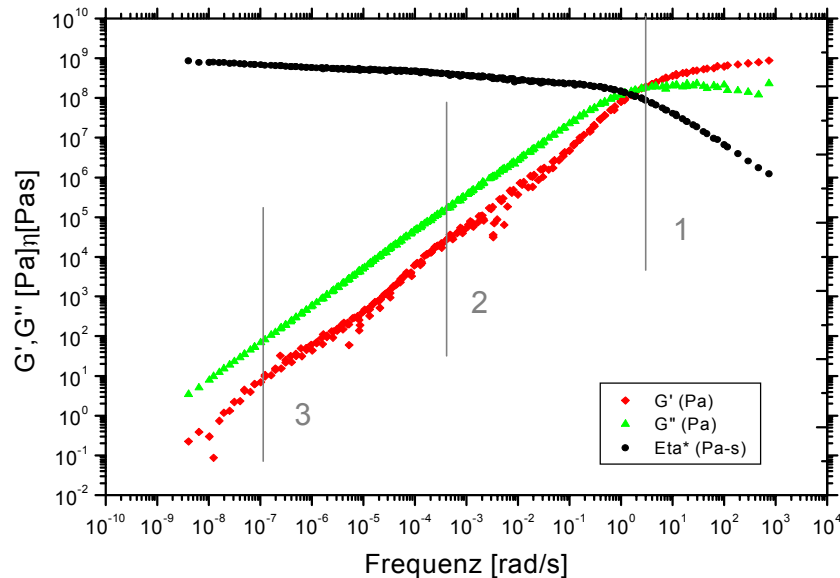


Abbildung 104: Masterkurve der Mischung aus 15Gew.% haariger Kugeln HI42-10 in PS600 als Matrix

9.1.2 Relaxationsverhalten von „sphärische Bürsten“-Polymer-Mischungen

Bis jetzt wurden nur die reinen Schmelzen der Matrixketten dargestellt, nun sollen die Ergebnisse zu den Kolloid-Polymer-Mischungen betrachtet werden. Um nun die beobachteten Effekte in dem System „haarige Kugeln in polymerer Schmelze“ verstehen zu können, muß das makroskopisch beobachtete Fließverhalten mit der mikroskopischen Struktur korreliert werden.

Eine Masterkurve ist als Beispiel für das Relaxationsverhalten von Kugel-Polymer-Mischungen in Abb.104 dargestellt. In der Abbildung sind drei Stufen, die drei verschiedenen Relaxationen zugeordnet werden können, zu beobachten. Die Relaxationsprozesse, wie sie im Fall der reinen Polymere zu beobachten sind, finden sich auch in den Mischungen bei den charakteristischen Frequenzen wieder. Den schnellsten Relaxationsprozeß findet man im hochfrequenten Bereich, dieser ist — ähnlich wie bei den Matrixketten auch — den lokalen, segmentellen Relaxationen sowohl der Matrixketten als auch der Polystyrolhaare auf den Kugeln zuzuordnen. Er ist nahezu unabhängig von

den gelösten Kolloiden bis zu hohen Konzentrationen und daher zeitlich unverändert im Vergleich zur reinen Komponente. Erst bei hohen Konzentrationen an haarigen Kugeln wird eine deutliche Abweichung vom Verhalten der Matrix im Bereich der Segmentrelaxation gefunden. In Abhängigkeit vom gewählten System können noch maximal zwei weitere Relaxationsvorgänge im Vergleich zur reinen Matrix beobachtet werden. Neben der Segmentrelaxation als erstem Prozeß kann die reptative Relaxation sowohl der Matrixketten als auch die Relaxation der Polystyrolhaare auf den Kugeln als zweiter Relaxationsprozeß beobachtet werden, wenn die Molmassen der Polymerketten über der „entanglement“-Molmasse liegen. Wie sich zeigte, wurde bei einigen Proben auch ein dritter Relaxationsprozeß gefunden, der der Strukturrelaxation der Kolloide zuzuordnen ist.

Konzentrations - und Haarlängenabhängigkeit des zweiten Prozesses

Liegen das Molekulargewicht des Matrixpolymeren und das der Haare auf den Kugeln unterhalb der „entanglement“-Grenze, wird für die gesamte Mischung wie für die reine Matrix auch nur eine Relaxation beobachtet. In der Abb. 105 ist dies anhand der Messungen an der Probe mit 15Gew.% haariger Kugeln (Molekulargewicht der Haare: $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$) in der kürzesten der untersuchten Polystyrolmatrixes ($M_w = 600 \text{ g/mol}$) zu sehen. Wie bei der reinen Matrix ist bei dieser Mischung nur eine Relaxation zu beobachten.

Für den Fall, daß das Molekulargewicht der Haare auf den Kugeln oberhalb des kritischen Molekulargewichts liegt und die Matrix hingegen ein Molekulargewicht besitzt, das kleiner ist, wird gegenüber der reinen Matrix ein zusätzlicher Prozeß durch die Strukturrelaxation der Haare auf den Kugeln erwartet. Dies ist bei den Proben mit

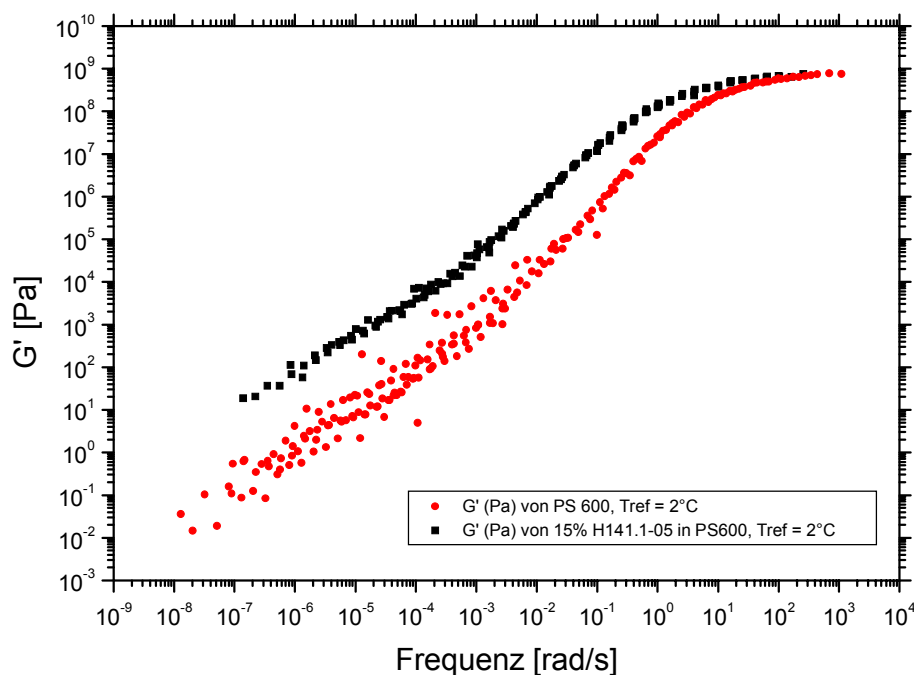


Abbildung 105: Einfluß der haarigen Kugeln als Füller auf die mechanischen Eigenschaften der Matrix: Vergleich der reinen Matrix mit der Mischung 15Gew.% H141-05 in PS600

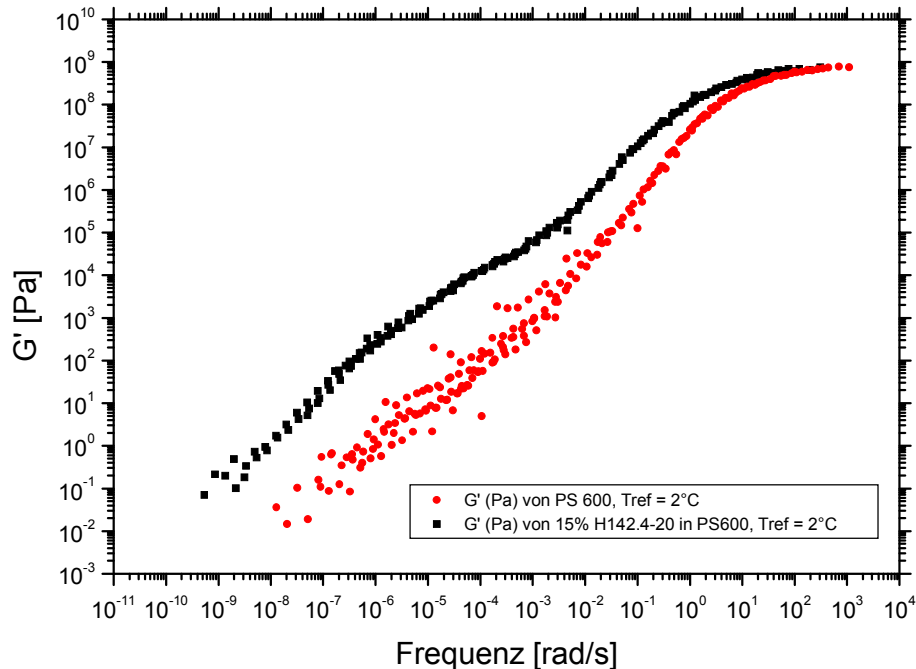


Abbildung 106: Beobachtung der Strukturrelaxation der Haare auf den Kugeln am Beispiel der Probe 15Gew.% H142-20 in PS600

dem gleichen gewichtsprozentualen Anteil an haarigen Kugeln (15Gew.%), jedoch mit wesentlich längeren Haaren auf den Kugeln ($M_w = 10.000 \text{ g/mol}$) wie in der vorhergehend beschriebenen Probe 15 H141-05 PS06 gut zu beobachten. Die zusätzliche Relaxation wird in diesem Fall bei einer Frequenz erwartet, die auf der Bewegung der Haare auf den Kugeloberflächen beruht. Wie ein Vergleich zeigt, paßt die beobachtete Relaxation recht gut zu den Frequenzen der Strukturrelaxation von Polymerketten ähnlichen Molekulargewichts wie das der Haare auf den Kugeln. Der erste Relaxationsprozeß entspricht für diese Proben also den Segmentrelaxationen der Polymerketten sowohl der Matrix als auch der haarigen Kugeln und der zweite Prozeß einer Strukturrelaxation der oberflächenfixierten Haare.

Liegen sowohl das Molekulargewicht der Haare als auch das der Matrix oberhalb des kritischen Molekulargewichts, so ist die zweite der beobachteten Relaxationen aus zwei überlagerten Prozessen zusammengesetzt: der Dynamik der Haare auf den Kugeln

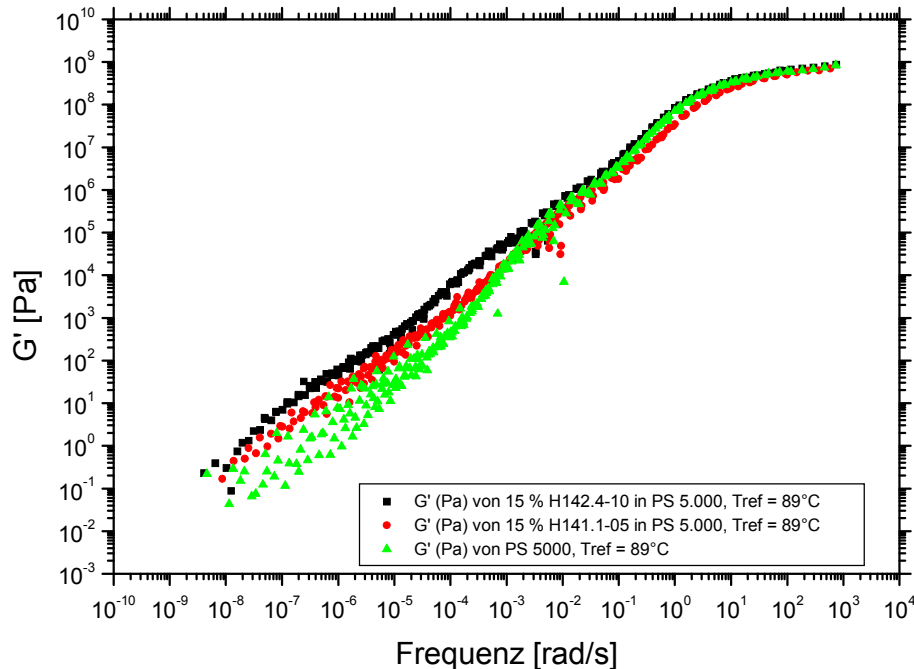


Abbildung 107: Einfluß der Molmasse der auf den Mikrogelen angekoppelten Ketten bei gleicher Matrix und gleicher Einwaage an haarigen Kugeln auf das mechanische Verhalten der Mischungen

und der reptativen Relaxation in der Matrix. Eine Auftrennung dieser beiden Prozesse ist aufgrund des Bewegungsmodells allerdings nicht zu erwarten.

In Abbildung 107 sind Proben mit dem gleichen gewichtsprozentualen Anteil (15Gew.%) an haarigen Kugeln, aber unterschiedlicher Haarlänge in derselben Matrix dargestellt. Auch bei diesen Proben werden zwei Relaxationen beobachtet. Auf den ersten Relaxationsprozeß, er entspricht der Segmentrelaxation, wirkt sich die unterschiedliche Länge der aufgefrafteten Haare nicht aus. Der zweite Prozeß wird durch die Haarlänge aber recht stark beeinflusst, wie die Frequenzverschiebung dieses Prozesses zu niedrigeren Frequenzen mit zunehmender Haarlänge zeigt.

Unabhängig von der Matrix und der Länge der Haare auf den Kugeln wird bei hohen Konzentrationen ein dritter, terminaler Prozeß beobachtet. Bei hohen Konzentrationen an haarigen Kugeln weicht das mechanische Verhalten von Matrix und Mi-

schung im Bereich der niedrigen Frequenzen deutlich voneinander ab. Dieser terminale Relaxationsprozeß soll im folgenden stärker analysiert werden, da er nur in den Mischungen, nicht aber in den reinen Matrices zu beobachten ist.

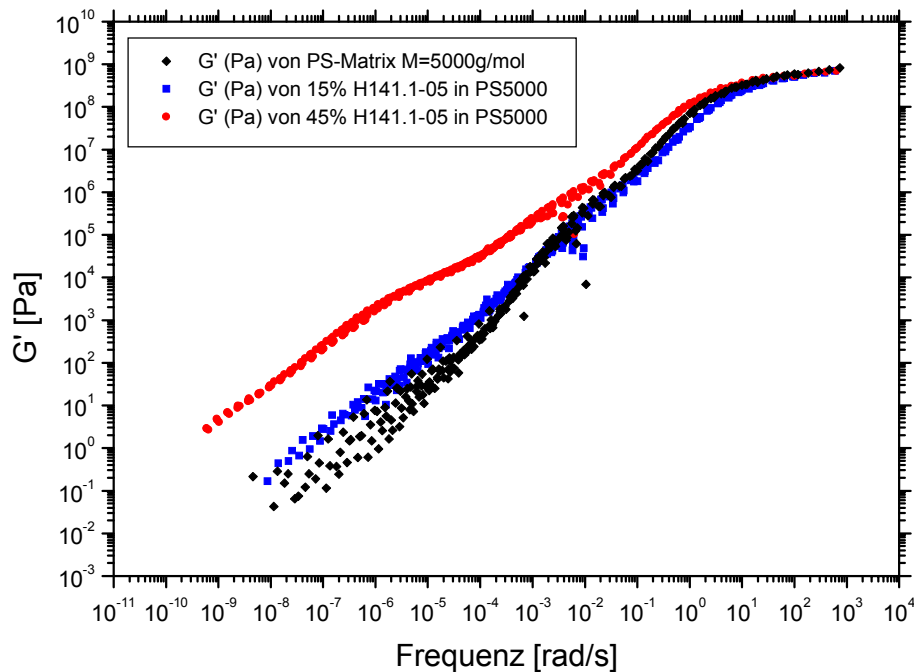


Abbildung 108: Beobachtung einer dritten Relaxation bei hochkonzentrierten Proben

Konzentrations -und Haarlängenabhängigkeit des terminalen Prozesses

Wird die Konzentration an haarigen Kugeln in den beschriebenen Systemen auf 45Gew.% erhöht, so können die Proben nicht mehr nur durch zwei Relaxationsprozesse beschrieben werden, sondern sie müssen insgesamt durch drei Relaxationszeiten charakterisiert werden, wie anhand von Abb.108 gezeigt werden kann.

Die dritte, langsamste Relaxation ist dabei wahrscheinlich auf kooperative Platzwechsellvorgänge der haarigen Kugeln zurückzuführen ähnlich den Beobachtungen an konzentrierten Kolloiddispersionen. Dieser dritte Prozeß ist also einer Strukturrelaxation der haarigen Kugeln zuzuschreiben. Dafür spricht auch die enge Verknüpfung zwischen der Beobachtung dieses Relaxationsprozesses und der Entwicklung von Ordnung zwischen den haarigen Kugeln wie die zunehmend schärferen und intensiveren Strukturpeaks in der Röntgenstreuung zeigen (vgl. Abb.109).

Mit einem höheren Gehalt an haarigen Kugeln zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Proben also einen dritten Relaxationsprozeß, der — wie auch der zweite Prozeß

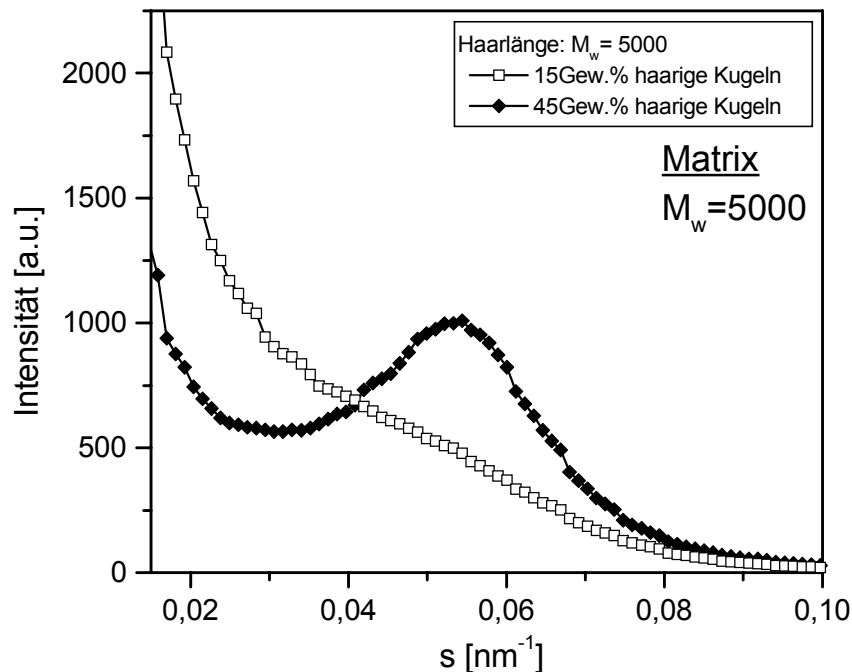


Abbildung 109: Streukurven zweier Proben von Polymer-Kolloid-Mischungen mit der gleichen Haarlänge der haarigen Kugeln ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$) und der gleichen Länge der Matrixketten ($M_w = 5000 \text{ g/mol}$), nur die Konzentration an haarigen Kugeln wurde bei den Proben variiert. Die Probe mit nur 15 Gew% an haarigen Kugeln weist keinen Strukturpeak mehr auf.

— von der Haarlänge beeinflusst wird. Je länger die aufgegrafteten Haare bei gegebener Matrix sind, desto stärker ist dieser langsame Relaxationsprozeß zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies ist in Abb.110 anhand eines Beispiels exemplarisch dargestellt

Je kürzer die Matrixlänge relativ zur Haarlänge auf den Polyorganosiloxankugeln ist, desto besser ist der terminale Prozeß zu beobachten und desto ausgeprägter ist der Strukturpeak in den Röntgenstreuemessungen. Bei den längsten untersuchten Haaren ($M_w = 20.000 \text{ g/mol}$) ist der terminale Prozeß bereits für die niedrigste der untersuchten Konzentrationen (15Gew.%) zu erkennen.

Anhand der Abb.111 sollen zunächst nur Proben unterschiedlicher Haarlängen mit der niedrigsten Konzentration an haarigen Kugeln (15Gew.%) in der kürzesten Polystyrolmatrix ($M_w = 600 \text{ g/mol}$) verglichen werden. Bei der Probe mit kurzen Haa-

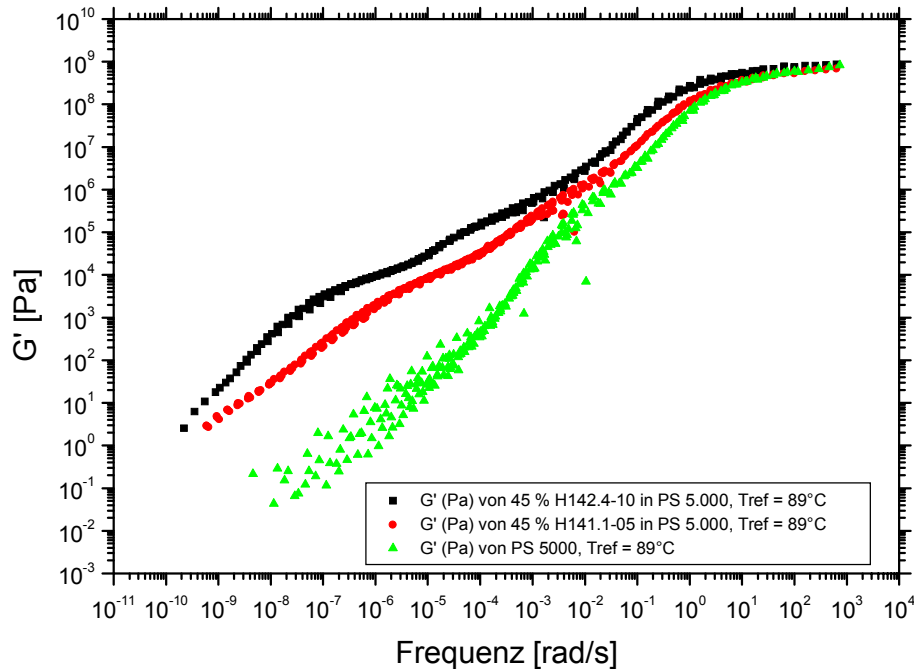


Abbildung 110: Mit einem höheren Gehalt an haarigen Kugeln zeigen die Mischungen einen dritten Relaxationsprozeß, der von der Haarlänge beeinflusst wird.

ren ($M_w = 5.000 \text{ g/mol}$) auf den Kugeloberflächen findet man, wie schon erwähnt, nur eine Relaxation, die im Vergleich zur Matrix zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Erst bei der Probe mit den längsten Haaren ($M_w = 20.000 \text{ g/mol}$) sind zwei Relaxationen zu sehen. Bei dieser Probe entspricht die zweite beobachtete Relaxation allerdings schon der Strukturrelaxation der Haarcorona der haarigen Kugeln, da eine Relaxation, die der Kettenrelaxation entsprechen würde, bei diesem System nicht zu beobachten sein wird, da die Matrixketten zu kurz sind, um zu verschlaufen.

Bei höheren Anteilen an haarigen Kugeln in diesen Mischungen ist im Falle der Matrix mit einem Molekulargewicht von 600 g/mol ein völlig anderes Verhalten zu beobachten als bei den Systemen mit länger-kettigen Matrices. Für alle hochkonzentrierten Proben mit den kurzen Matrixketten wird im niederfrequenten Bereich ein Plateau beobachtet (siehe Abb.113). Das heißt, die Proben zeigen unter dynamisch-mechanischer Beanspruchung über einen weiten Frequenzbereich einen konstanten Speicher- und Ver-

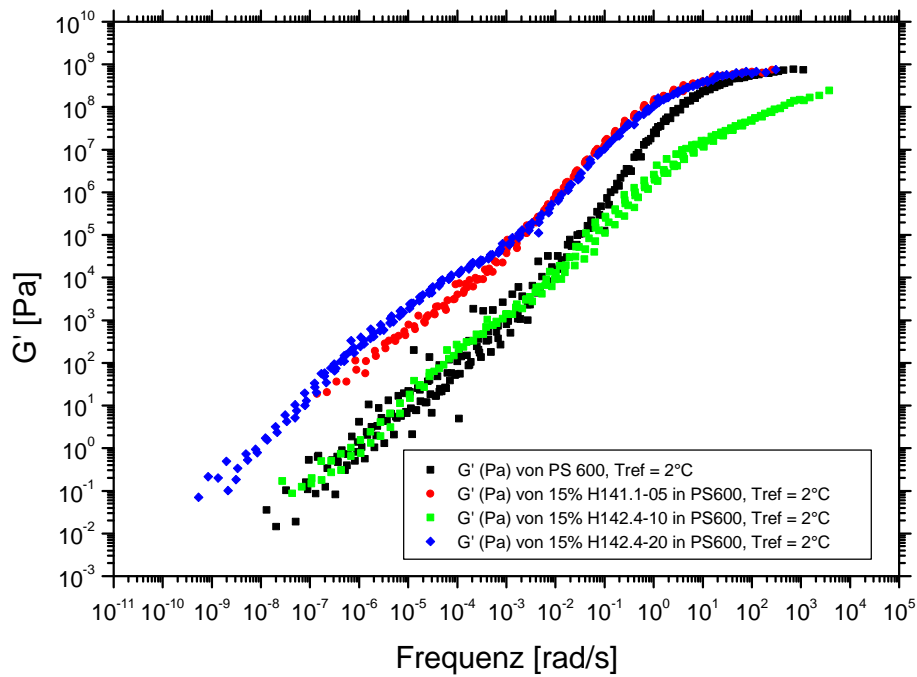


Abbildung 111: Variation der Haarlänge bei gleichbleibender Konzentration und Matrix

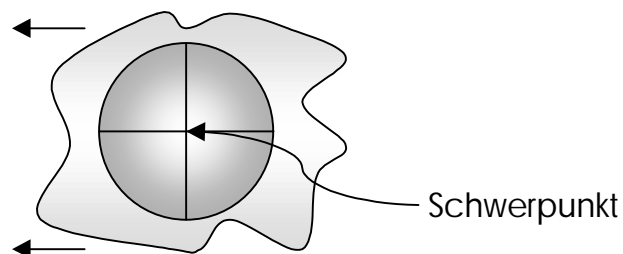


Abbildung 112: Schematische Veranschaulichung der Strukturrelaxation der Haarcorona von sphärischen Bürsten

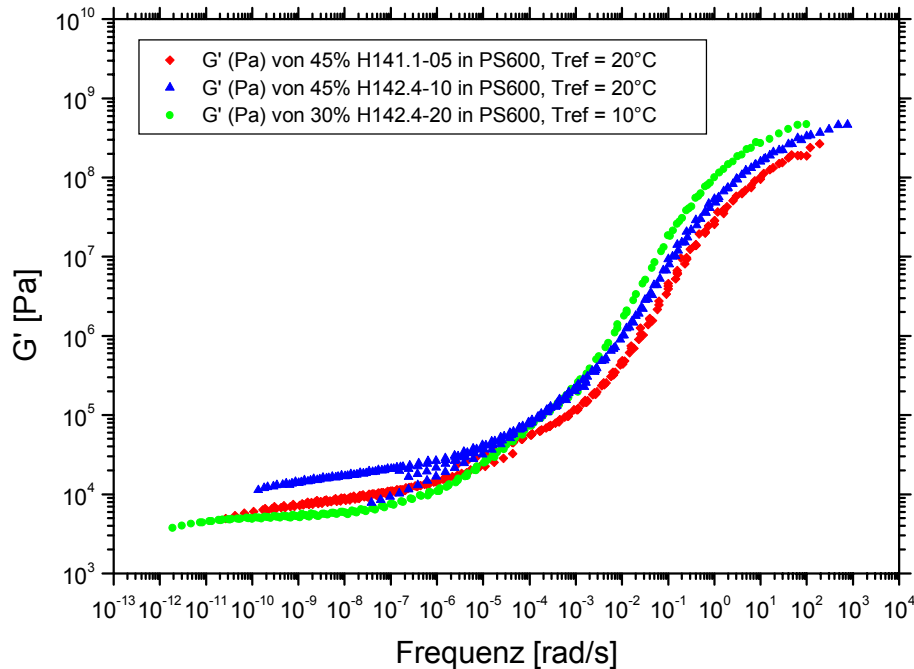


Abbildung 113: Im Fall der Matrix $M_w = 600$ g/mol wird unabhängig von der Länge der Haare auf den Mikrogelen bei hohen Konzentrationen an haarigen Kugeln im niederfrequenten Bereich ein Plateau beobachtet.

lustmodul. Sogar für hohe Temperaturen, bevor sich die Probe zersetzt, wird kein Newtonscher Fließbereich mehr erreicht. Dieses „Einfrieren“ der Strukturrelaxationen ist durch eine entropisch bedingte Quellung der Haarcorona der haarigen Kugeln durch die kurzen Matrixketten zu erklären (vgl. Kapitel 2). Repulsive Wechselwirkungen, welche auf die gequollenen Haarcoronen der haarigen Partikel zurückzuführen sind, führen zu einer zunehmenden Strukturausbildung mit wachsender Haarlänge. Dies wird durch eine zunehmend stärkere Ausprägung der Strukturpeaks bei der Kleinwinkelröntgenstreuung bestätigt (vgl. Abb.114). Bei diesen Proben wird also ein flüssig-fester Phasenübergang beobachtet, wie er für reine kolloidale Dispersionen schon seit längerem in der Literatur bekannt ist [PM87]. Bei Kolloiddispersionen wird dieser Phasenübergang aber erst für Volumenbrüche $\phi \geq 0,6$ beobachtet, während die Mischungen nur 30 bzw. 45 Gew.% an haarigen Kugeln enthalten. Durch die gequollenen Haarcoronen

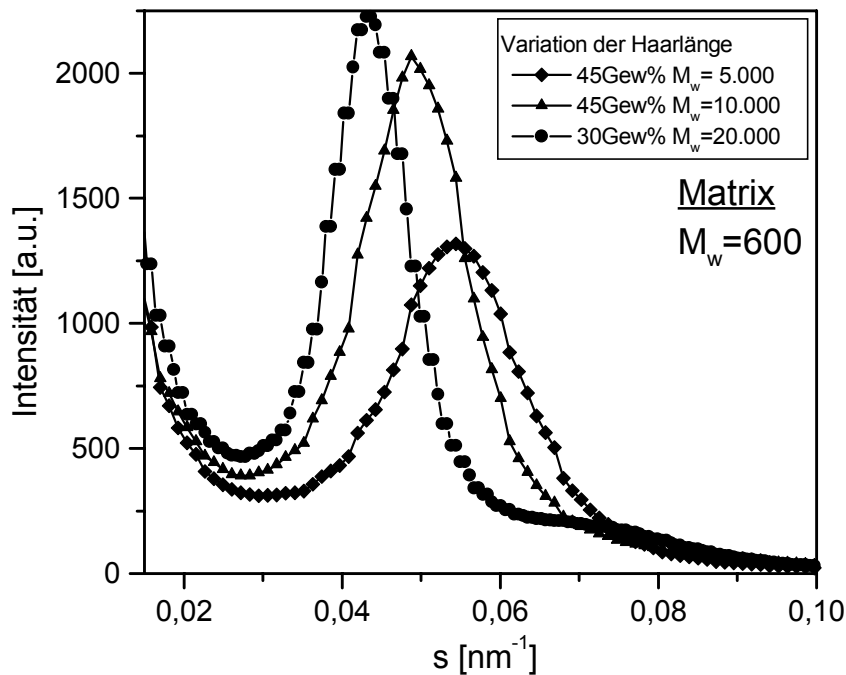


Abbildung 114: Werden Proben von haarigen Kugeln unterschiedlicher Haarlänge in der gleichen Matrix betrachtet, so findet sich bei dem höchsten untersuchten Gewichtsanteil an haarigen Kugeln von 45 bzw. 30 Gewichtsprozent eine Struktur mit wohlkorrelierten Partikelabständen für die kürzeste Matrix mit einer Kettenlänge von $M_w = 600 \text{ g/mol}$.

wird in den Mischung aber ein höherer Volumenbruch erreicht, als durch die Einwaage an haarigen Kugeln zu erwarten gewesen wäre.

Werden die Viskositäten der Mischungen auf die Viskositäten der reinen Matrices (durch Division der Viskosität der jeweiligen Mischung durch die Viskosität der verwendeten reinen Matrix) normiert, so sind die normierten Resultate nicht mehr von der Matrix, sondern nur noch von den Kugeln und deren Wechselwirkungen abhängig. Die Relaxationen im niederfrequenten Bereich, die man nach der Normierung noch beobachtet, haben ihren Ursprung also in der Dynamik der Kugeln. Für niedrigkonzentrierte Proben findet man nur noch im Frequenzbereich der Dynamik der Haare eine Abhängigkeit. Direkte Kugel-Kugel-Wechselwirkungen sind nicht zu beobachten. Die Viskosität ändert sich also kaum durch die Einlagerung der haarigen Kolloide.

Erst bei hochkonzentrierten Proben findet man Kugel-Kugel-Wechselwirkungen im niederfrequenten Bereich sowohl bei lang- als auch bei kurzkettiger Matrix. Bei der langkettigen Matrix ($M_w = 18.000 \text{ g/mol}$) ist die Dynamik der Probe sowohl durch die Polymerseitenketten als auch durch die Kolloide bestimmt. Bei hochkonzentrierten Proben in der kurzkettigen Matrix mit einem Molekulargewicht von $M_w = 600 \text{ g/mol}$ dominiert hingegen die Kolloiddynamik das dynamische Verhalten der Probe. Durch das Quellen der Haarcorona der haarigen Kugeln im „Lösungsmittel“ Polystyrolmatrix hat man in der Probe effektiv einen größeren Volumenbruch vorliegen, als durch die Einwaage an haarigen Kugeln gegeben ist. Dadurch kommt es zum Erstarren der Dynamik.

9.2 Untersuchung der Diffusion haariger Kugeln in polymerer Schmelze mittels Forcierter Rayleigh Streuung

Bei der Forcierten Rayleigh Streuung (FRS) wird in einem Untersuchungsmaterial ein holographisches Gitter durch Ausbleichen eines Tracerfarbstoffes erzeugt. Aus dem Abklingverhalten dieses Gitters kann auf die Diffusionseigenschaften rückgeschlossen werden.

Die Diffusion der haarigen Kugeln in polymerer Schmelze wird im wesentlichen durch folgende Faktoren bestimmt:

1. durch die Konzentration an haarigen Kugeln
2. durch die Länge der Haare auf den Kugeln
3. durch die Länge der Matrixketten und
4. durch die Temperatur, die zwar die Zeitskala der Messung beeinflusst, jedoch keinen Einfluß auf die Topologie der Probe hat.

Um ein vollständiges Bild des Diffusionsverhaltens der haarigen Kugeln in polymerer Matrix zu erhalten, müßten alle Proben, die bereits rheologisch analysiert worden sind, ebenso mit der FRS bei verschiedenen Meßtemperaturen untersucht werden. Aufgrund der stark begrenzten Meßzeit war dies im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich. Erste Messungen an vier Mischungen der gleichen Kugelsorte in zwei verschiedenen Matrices wurden bei nur einer Meßtemperatur durchgeführt. Die genaue Zusammensetzung der untersuchten Mischungen ist in der Tab.30 aufgeführt:

Tabelle 30: Ergebnisse der FRS-Messungen

Name	Anteil (haarige Kugeln)	$M_w^{\text{Haar}} / \text{g} / \text{mol}$	$M_w^{\text{Matrix}} / \text{g} / \text{mol}$
15H10M05	15Gew.%	10.000	5.000
45H10M05	45Gew.%	10.000	5.000
15H10M18	15Gew.%	10.000	18.000
45H10M18	45Gew.%	10.000	18.000

Die beiden Proben der Polystyrolmatrix $M_w^{\text{Matrix}} = 18.000 \text{ g} / \text{mol}$ wurden für die FRS-Messungen auf 150°C als Meßtemperatur erhitzt. Für die Proben mit der Matrix $M_w^{\text{Matrix}} = 5.000 \text{ g} / \text{mol}$ wurden die Messungen bei einer Temperatur von 130°C durchgeführt. Vor Meßbeginn mußten die Proben mindestens für einen Tag getempert

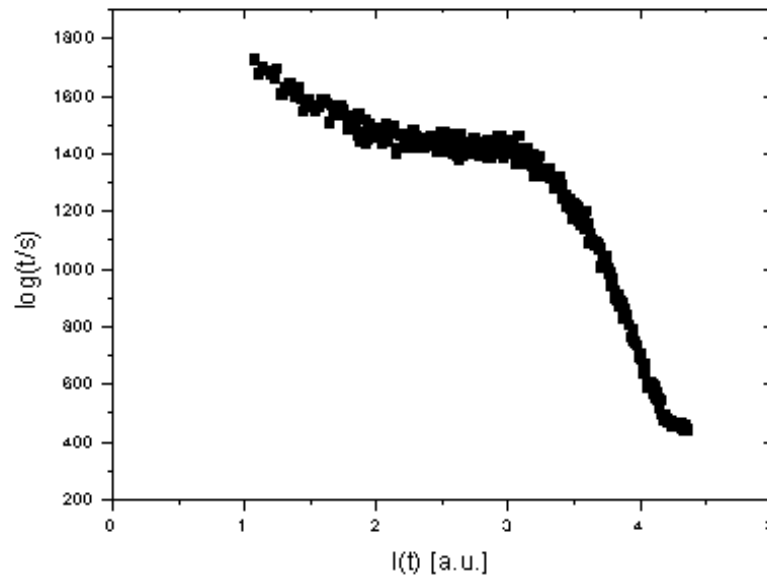


Abbildung 115: FRS-Messung einer Probe mit 45% haariger Kugeln mit der Haarlänge $M_w^{Haar} = 10.000 \text{ g/mol}$ in der Polystyrolmatrix der Länge $M_w^{Matrix} = 18.000 \text{ g/mol}$

werden, um Konvektionsströmungen durch Temperaturunterschiede in den Proben zu vermeiden, denn diese hätten das eingeleichtete Gitter gestört (abnormes Relaxationsverhalten).

In der Abb.115 ist am Beispiel der 45%igen Probe der Kugeln mit einer Haarlänge von $M_w^{Haar} = 10.000 \text{ g/mol}$ in der Matrix $M_w^{Matrix} = 18.000 \text{ g/mol}$ ein typisches FRS-Signal gezeigt. Für alle Proben wurde der erwartete monotone Abfall der Intensität gefunden. Jedoch wurde bei den Messungen nicht nur eine Relaxation beobachtet, sondern die Mischungen zeigten zwei Relaxationsprozesse: Für die konzentrierten Proben (45%ig) waren diese deutlich zuerkennen, hingegen konnten für die niedrig konzentrierten Proben (15%ig) die beiden Prozesse nicht mit bloßem Auge separiert werden.

Das Auftreten zweier Relaxationsprozesse konnte zuvor schon bei der Diffusion von Blockcopolymermizellen in polymerer Schmelze beobachtet werden. Der schnellere Prozeß wurde bei den FRS-Messungen an diesen Systemen der Rotation der Mizellen

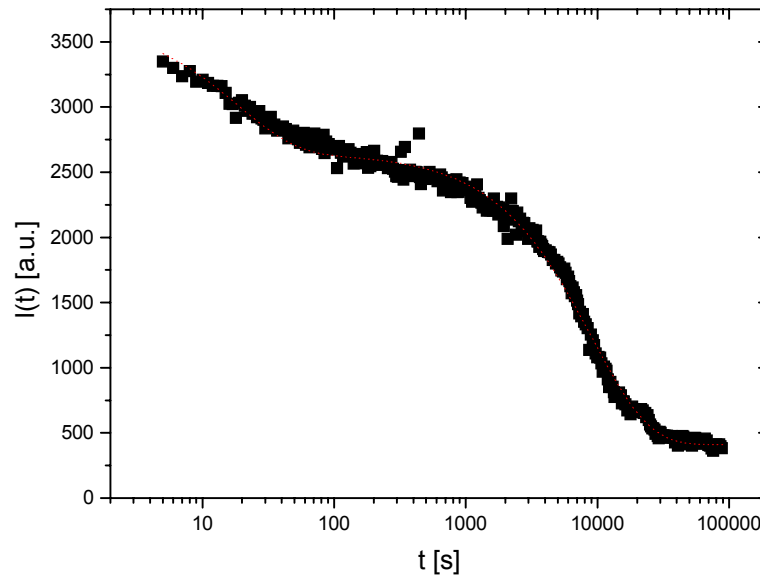


Abbildung 116: FRS-Messung einer Probe mit 15% haariger Kugeln mit der Haarlänge $M_w^{Haar} = 10.000 \text{ g/mol}$ in der Polystyrolmatrix der Länge $M_w^{Matrix} = 18.000 \text{ g/mol}$

zugeordnet, die langsamere Diffusion hatte ihren Ursprung in der diffusiven Bewegung der Mizellen selbst [Goh99].

Untersucht wurde, ob diese Beobachtungen auch auf die Diffusion der haarigen Kugeln übertragbar sind: Handelt es sich bei den beobachteten Relaxationen um lokale oder diffusive Vorgänge?

Verschieben sich die haarigen Kugeln von ihrer ursprünglichen Position beim Zerfall des Gitters, so handelt es sich um einen diffusiven Prozeß. Die Zerfallszeit des Gitters ist dann sowohl von der Gitterkonstanten als auch vom Bleichwinkel abhängig. Wenn das Gitter durch lokale Prozesse abklingt, ist der beobachtete Relaxationsprozeß hingegen nicht winkelabhängig.

Alle Proben wurden bei zwei verschiedenen Winkeln vermessen. Eine Analyse der Daten nach der in Kapitel 4.3.2 vorgestellten monoexponentiellen Fitfunktion 4.56 brachte keine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten und der Fit-Ergebnisse. Aufgrund des zweiten gefundenen Relaxationsprozesses wurde zur Auswertung der Da-

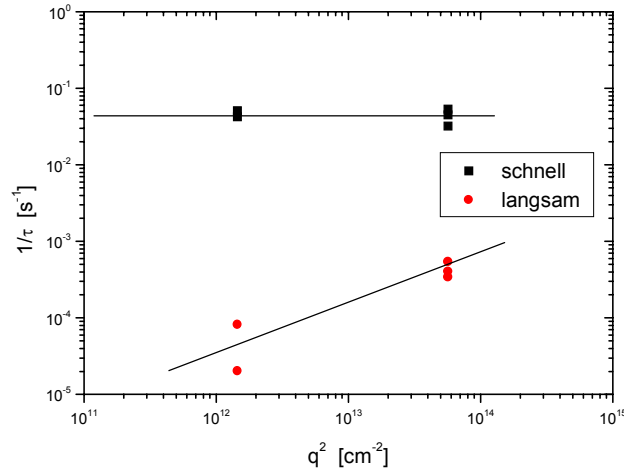


Abbildung 117: Relaxationszeiten $1/\tau_i$ der Probe 45H10M5 aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors q^2

ten ein biexponentieller Ansatz verwendet:

$$I(t) = [A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)]^2 + C$$

Die ermittelten inversen Relaxationszeiten $1/\tau_i$ wurden gegen das Quadrat des Streuvektors q^2 aufgetragen, um die Winkelabhängigkeit der beiden Relaxationen zu prüfen (vgl. Abb.117).

Der schnellere Relaxationsprozeß zeigt keine Abhängigkeit von q . Dieser Prozeß kann daher wahrscheinlich der Rotation der haarigen Kugeln zugeordnet werden, dies müßte aber durch weitere Experimente bestätigt werden. Es wird daher

$$\tau_1 = \tau_{\text{rot}} \quad (9.60)$$

gesetzt. Der Diffusionskoeffizient D_{rot} für eine Rotation kann direkt aus der inversen Relaxationszeit $1/\tau_{\text{rot}}$ berechnet werden:

$$D_{\text{rot}} = \frac{1}{6\tau_{\text{rot}}} \quad (9.61)$$

Die berechneten Werte sind in Tab.31 aufgeführt.

Der langsame Prozeß hat bei allen Proben einen diffusiven Charakter, wie die q^2 -Abhängigkeit der Relaxationszeiten zeigt. Dieser langsame Relaxationsprozeß entspricht der Diffusion der haarigen Kugeln in der polymeren Schmelze, somit kann τ_1

mit der Translationsrelaxationszeit τ_{trans} identifiziert werden. Die q -abhängigen Werte können durch eine Ursprungsgerade beschrieben werden. Die Steigung dieser Geraden ist dann gleich dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D_{trans} .

$$\frac{1}{\tau_{\text{trans}}} = \frac{4\pi^2 D_{\text{trans}}}{d^2} = D_{\text{trans}} q^2 \quad (9.62)$$

$$D_{\text{trans}} = \frac{1}{\tau_{\text{trans}} q^2} \quad (9.63)$$

Der Diffusionskoeffizient D_{trans} wurde für alle Proben bestimmt und ist in Tabelle 31 aufgeführt. Aus dem Rotationsdiffusionskoeffizienten kann nach der Debye-Gleichung ein hydrodynamischer Radius R_{rot} berechnet werden:

$$R_{\text{rot}} = \sqrt[3]{\frac{kT}{8\pi\eta D_{\text{rot}}}} \quad (9.64)$$

Die aus dieser Formel errechneten Werte sind auch in Tabelle 31 aufgeführt. Die berechneten hydrodynamischen Radien stimmen recht gut mit den nach den Lichtstreuungsmessungen erwarteten Ergebnissen überein.

Tabelle 31: Ergebnisse der FRS-Messungen

Name	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})^{\S}$	$q^2/(\text{cm}^{-2})$	$\tau_{\text{rot}}/\text{s}$	$D_{\text{trans}}/(\text{cm}^2/\text{s})$	R_{rot}/m	$R_{\text{trans}}/\text{m}$
15H10M18	1050	$4,3 \cdot 10^{13}$	20*	$2,7 \cdot 10^{-17}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$
15H10M18	1050	$4,3 \cdot 10^{13}$	20*	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
15H10M18	1050	$2,0 \cdot 10^{12}$	20*	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$
15H10M18	1050	$2,0 \cdot 10^{12}$	20*	$5,2 \cdot 10^{-17}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$5,63 \cdot 10^{-9}$
45H10M18	1050	$5,6 \cdot 10^{13}$	8,95	$2,3 \cdot 10^{-18}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$
45H10M18	1050	$1,9 \cdot 10^{12}$	20,63	$2,6 \cdot 10^{-17}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
45H10M18	1050	$1,9 \cdot 10^{12}$	25,5	$6,6 \cdot 10^{-17}$	$3,24 \cdot 10^{-8}$	$4,50 \cdot 10^{-9}$
15H10M5	690	$6,3 \cdot 10^{13}$	20*	$2,3 \cdot 10^{-18}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$
15H10M5	690	$6,3 \cdot 10^{13}$	20*	$8,7 \cdot 10^{-19}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$4,92 \cdot 10^{-7}$
15H10M5	690	$1,4 \cdot 10^{12}$	20*	$3,4 \cdot 10^{-16}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$
15H10M5	690	$1,4 \cdot 10^{12}$	20*	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$1,90 \cdot 10^{-9}$
45H10M5	690	$5,7 \cdot 10^{13}$	22,23	$6,0 \cdot 10^{-18}$	$3,50 \cdot 10^{-8}$	$7,09 \cdot 10^{-8}$
45H10M5	690	$5,7 \cdot 10^{13}$	18,6	$9,5 \cdot 10^{-18}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$	$4,50 \cdot 10^{-8}$
45H10M5	690	$5,7 \cdot 10^{13}$	31,22	$7,2 \cdot 10^{-18}$	$3,92 \cdot 10^{-8}$	$5,97 \cdot 10^{-8}$
45H10M5	690	$1,5 \cdot 10^{12}$	23,6	$5,6 \cdot 10^{-17}$	$3,57 \cdot 10^{-8}$	$7,55 \cdot 10^{-9}$
45H10M5	690	$1,5 \cdot 10^{12}$	19,6	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$3,35 \cdot 10^{-8}$	$3,04 \cdot 10^{-8}$

* Wert zum Anfitzen des Prozesses fixiert (aufgrund zu geringer Amplitude)

§ Viskosität der Polymermatrix bei der Meßtemperatur

Beobachtung von Rotation mittels FRS

Eine Beobachtung der Rotation von Kolloiden ist mit der FRS möglich, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

Zum Einbleichen des holographischen Gitters in die FRS-Probe wird linear polarisiertes Laserlicht verwendet. Es findet daher beim Bleichen nicht nur die beabsichtigte, räumliche Selektion der Farbstofflabel, sondern auch eine Selektion der Orientierungen der Farbstoffmoleküle selbst statt:

Beim Einbleichvorgang muß das Dipolmoment der Farbstoffe parallel oder zumindest fast parallel zur Polarisation des Laserstrahls orientiert sein, damit es zu einer Photoreaktion kommt. Außerdem muß zur Detektion der Rotation der Farbstofflabel deren Reorientierung langsam sein im Vergleich zur Einbleichzeit, da sonst alle Orientierungen der Photolabel gebleicht werden. Rotieren die Partikel (hier: die haarigen Kugeln) während der Detektion des holographischen Gitters, die mit einem linear polarisierten Lichtstrahl erfolgt, so werden die gebleichten Farbstofflabel aus der Polarisationsebene des Lichts herausgedreht. Stattdessen tragen nun die vorher senkrecht zur Polarisationsebene des Einbleichstrahls orientierten und daher ungebleichten Bereiche zur Absorption bei. Die Gesamtamplitude des holographischen Gitters nimmt also mit der Zeit ab, da sich die Amplitudendifferenz zwischen gebleichten und ungebleichten Bereichen verringert. Die Abklingkonstante ist dabei mit der Rotationszeit der haarigen Kugeln korreliert. Ein vollständiges Abklingen des Gitters nur durch Rotation ist nicht möglich.

In der Praxis tragen meist sowohl Rotation als auch Translation der Partikel zum Meßsignal bei.

Das zeitliche Verhalten der winkelabhängigen Intensitätsverteilung kann damit als

$$I(q, t) = \left[A_{\text{rot}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rot}}}\right) + A_{\text{trans}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{trans}}}\right) \right]^2 + I_{\text{BG}} \quad (9.65)$$

$$= \left[A_{\text{rot}} \exp(-6D_{\text{rot}}t) + A_{\text{trans}} \exp(-D_{\text{trans}}q^2t) \right]^2 + I_{\text{BG}} \quad (9.66)$$

zusammengefaßt werden. I_{BG} ist der inkohärente Streuuntergrund, der durch das bereits vor der Erzeugung des holographischen Gitters detektierte Meßsignal zustandekommt.

Ein selektives Bleichen bestimmter Farbstoff-Orientierungen war bei den haarigen Kugeln möglich, weil eine unabhängige Reorientierung einzelner Farbstoffmoleküle durch das engmaschige Netzwerke der Mikrogel-Kerne verhindert wurde und die Rotation der haarigen Kugeln als Ganzes langsam genug war. Das waren Voraussetzungen, die erfüllt sein mußten, für die Beobachtung der Rotation bei den FRS-Messungen an den polymeren Schmelzen der haarigen Kugeln.

10

Zusammenfassung

Polymerketten-Matrices und (haarlose) Mikrogelpartikel (d.h. ohne aufgepfropfte Polymerhaare) entmischen aufgrund von „Depletion“-Wechselwirkungen. Diese entropisch bedingte Entmischung konnte durch das Aufbringen von Polymerhaaren verschiedenen Molekulargewichts auf die Kugeloberflächen der Kolloide bis zu hohen Konzentrationen (45 Gew.%) vermieden werden. Zur Darstellung sphärischer Bürsten (haariger Kugeln) und haariger Tracerpartikel wurde eine neue Synthesestrategie ausgearbeitet und erfolgreich umgesetzt.

Ausgehend von einer wässrigen Dispersion der Polyorganosiloxanmikrogele konnten Hydridofunktionalitäten auf die Oberflächen der Mikrogelpartikel aufgebracht werden. Eine zusätzliche Funktionalisierung im Innern der Kolloide ist durch den Einsatz funktionalisierter Monomere bei der Polykondensation der Kolloidkerne in wässriger Dispersion möglich.

An die oberflächengebundenen Hydridofunktionalitäten konnten nachfolgend Makromonomere sechs verschiedener Molekulargewichte (von 5 000 bis 120 000 g / mol), die durch anionische Polymerisation hergestellt worden waren, über eine Hydrosilylierungsreaktion angekoppelt werden. Die Bestimmung der Zahl an angekoppelten Haaren pro Mikrogelpartikel erfolgte sowohl über die Messung der UV-Absorption der Polystyrol-Haare als auch durch Bestimmung des Brechungsindexinkrements. Experimentell wurde gefunden, daß die Anzahl an aufgepfropften Haaren pro Mikrogelpartikel erwartungsgemäß mit wachsendem Molekulargewicht der Polystyrol-Makromonomere abnimmt.

Das Kompatibilitätsverhalten dieser sphärischen Bürsten in der Schmelze von Polymerketten als Matrix wurde mittels Elektronenmikroskopie (TEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) untersucht. Die Mischungen setzten sich aus sphärischen Bürsten und Matrixketten mit Molekulargewichten von $M_w = 600, 5\,000$ und $18\,000$ g / mol zusammen.

Es zeigte sich, daß die Mischbarkeit entschieden durch das Verhältnis von Haarlänge zu Länge der Matrixketten beeinflusst wird: übertrifft die Länge der Matrixketten

nicht die Länge der Haare, so wurden homogene Mischungen gefunden. Bereits Mischungen aus Kugeln mit Haaren von $M_w = 5.000 \text{ g/mol}$ in Ketten des Molekulargewichts $M_w = 18.000 \text{ g/mol}$ sind jedoch nicht mehr homogen, sondern zeigen im Elektronenmikroskop sichtbare Clusterbildungen der haarigen Kugeln.

Das dynamische Verhalten der homogenen Mischungen wurde

- für die globale Mobilität mittels Rheologie und
- für die Einzelteilchen-Dynamik mittels Forcierter Rayleigh Streuung (FRS)

studiert. Für die FRS werden mit photoreaktiven Farbstoffen markierte Partikel benötigt. Die erfolgreiche Darstellung von haarigen Tracerpartikeln, die in ihrem Kern den photoreaktiven Farbstoff Ortho-Nitrostilben (ONS) kovalent gebunden haben, gelang nach der Entwicklung eines Synthesekonzeptes für die Herstellung chlorbenzyl-funktionalisierter Mikrogele in saurer Dispersion.

Bei den FRS-Diffusionsmessungen konnten zwei Relaxationsprozesse beobachtet werden. Die schnellere Relaxation wurde der Rotationsbewegung der haarigen Kugeln zugeordnet, weil dieser Relaxationsprozeß von der experimentellen Längenskala (q^{-1}) unabhängig ist. Die langsame Relaxation zeigte die für Translationsdiffusion typische quadratische Abhängigkeit vom Streuvektor q .

Aus den Untersuchungen des Relaxationsverhaltens der Mischungen mittels Rheologie und SAXS ergibt sich, daß das Konzept der „dry brush“- und „wet brush“-Systeme auf diese Mischungen übertragbar ist. Ein „dry brush“-System liegt vor, wenn die Haarcorona der Partikel durch die Matrixketten nur geringfügig gequollen ist. In „wet brush“-Systemen ist hingegen die Corona der haarigen Kugeln deutlich durch die Matrixketten angequollen. Die Volumenquellung der Corona durch die Matrixketten ist, wie die Experimente gezeigt haben, also auch bereits im Fall von Polymeren mit relativ niedrigen Molekulargewichten zu beobachten. Sie ist umso stärker ausgeprägt ist, je größer das Längenverhältnis zwischen Polymerhaaren und Matrixketten ist.

Ein weiteres in dieser Arbeit entwickeltes Tracersystem sind Kugeln mit aufgepfropften PEO-Haaren, in deren Polyorganosiloxannetzwerk Goldkolloide eingebaut sind. Aufgrund des hohen Brechungsindexunterschieds und der Mischbarkeit mit hydrophilen, polymeren Lösungen und Schmelzen ohne „Depletion“-Wechselwirkungen

sind diese Kolloide ideale Tracerpartikel zur Untersuchung der Dynamik komplexer wässriger Systeme mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung.

Literatur

- AUROY, P. ; AUVRAY, L. ; LEGER, L.: **In:** *Makromolecules* 24 (1991), S. 5158
- ANTONIETTI, M. ; BREMSER, W. ; SCHMIDT, M.: **In:** *Macromolecules* 23 (1990), S. 3796
- ANTONIETTI, M.: **In:** *Adv. ACS Abstracts* (1995), Mai
- ANTONIETTI, M. ; PAKULA, T. ; BREMSER, W.: **In:** *Macromolecules* 28 (1995), Nr. 12, S. 4227
- BARTSCH, E.: **In:** *J. Noncryst. Solids* 192-193 (1995), S. 384
- BREMSER, W. ; ANTONIETTI, M. ; SCHMIDT, M.: **In:** *Macromolecules* 23 (1990), S. 3796
- BIAIS, J. ; BARTHE, M. ; CLIN, B. ; LALANNE, P.: **In:** *J. Coll. Interface Sci.* 102 (1984), S. 361
- BAUMANN, F. ; DEUBZER, B. ; GECK, M. ; DAUTH, J. ; SCHMIDT, M.: **In:** *Macromolecules* 30 (1997), S. 7568
- BAUMANN, F. ; DEUBZER, B. ; GECK, M. ; DAUTH, J. ; SHEIKO, S. ; SCHMIDT, M.: **In:** *Advanced Materials* 12 (1997), S. 955
- BAHR, U. ; DEPPE, A. ; KARAS, M. ; HILLENKAMP, F. ; GIESSMANN, U.: **In:** *Anal. Chem.* 64 (1992), Nr. 22, S. 2899
- BERNE, R.: *Dynamic Light Scattering*. New York : Wiley, 1976
- BRANDRUP, J. (Hrsg.) ; IMMERGUT, E.H. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. First Student Edition. Boca Raton : CRC Press Inc., 1988
- BLAADEREN, A. van ; PEETERMANS, J. ; MARET, G. ; DHONT, J.K.G.: **In:** *J. Chem. Phys.* (1992), Nr. 96, S. 4591
- BRAYTON, D. B.: **In:** *Appl. Opt.* 13 (1974), S. 2346

- BECHINGER, C. ; RUDHARDT, D. ; LEIDERER, P. ; ROTH, R. ; DIETRICH, S.: **In:** *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 3960
- BRINKER, C. J. ; SCHERER, G. W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego : Academic Press, 1990
- BAUMANN, F. ; SCHMIDT, M. ; DEUBZER, B. ; GECK, M. ; DAUTH, J.: **In:** *Macromolecules* 27 (1994), S. 6102
- BLAADEREN, A. van ; VRIJ, A.: **In:** *Langmuir* (1993), Nr. 8, S. 2921
- BYWATER, S. ; WORSFOLD, D. J.: **In:** *J. Phys. Chem.* 70 (1966), S. 162
- CHU, B.: *Laser Light Scattering*. New York : Academic Press, 1992
- CEKADA, J. ; WEYENBERG, D.R.: U.S. Patent 3433780 / Dow Corning. 1969. – Forschungsbericht
- EHLICH, D., Universität Mainz, Diplomarbeit, 1984
- ELIAS, H. G.: *Makromoleküle*. Bd. Band I Grundlagen. 5.Auflage. Basel : Hüthig und Wepf Verlag, 1990
- FRITH, W. J. ; STRIVENS, T. A. ; MEWIS, J.: **In:** *J. Colloid Interface Sci.* 139 (1990), S. 559
- GUO, L. ; AL-ASSER, M. ; VANDERHOFF, W.: **In:** *J. Polym. Sci* 27 (1989), S. 691. – ISSN Chem.Ed..
- GECK, M. ; DEUBZER, B. ; WEIS, J.: **In:** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 223 (1994), S. 203
- GOHR, K., Universität Mainz, Diplomarbeit, 1999
- GOLD, D. ; ONYENEMEZU, C. ; MILLER, W. G.: **In:** *Macromolecules* 29 (1996), S. 5710
- GOHR, K. ; PAKULA, T. ; TSUTSUMI, K. ; SCHÄRTL, W.: **In:** *Macromolecules* 32 (1999), S. 7156
- GRAESSLEY, W. W.: **In:** *Adv. Polym. Sci.* 47 (1982), S. 67

GRAF, C., Universität Mainz, Diplomarbeit, 1996

GRAF, C. Mündl. Mitteilung. 1997

HENTZE, H.-P. ; BERTON, B. ; FÖRSTER, S. ; ANTONIETTI, M.: **In:** *Macromolecules* 32 (1999), S. 5803

HÖLZLE, R.: *IFF-Ferienkurs*. Bd. 22 : Physik der Polymere. Jülich : Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991

KARAS, M. ; HILLENKAMP, F.: **In:** *Anal. Chem.* 60 (1988), S. 2299

KLEIN, J.: **In:** *Macromolecules* 19 (1986), S. 105

KRATCHOVIL, P. ; JENKINS, A. D. (Hrsg.): *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*. Amsterdam : Elsevier, 1987 (Polymer Science Library 5)

LAUN, H. M. ; BUNG, R. ; SCHMIDT, F.: **In:** *J. Rheol.* 35 (1991), S. 999

LODGE, T. ; DALVI, M. C.: **In:** *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 657

LINDENBLATT, G., Universität Mainz, Diplomarbeit, 1997

LEE, M. ; JANG, D.-W. ; KANG, Y.-S. ; ZIN, W.-C.: **In:** *Adv. Mater.* 11 (1999), S. 1018

LOHFINK, M., Universität Mainz, Diplomarbeit, 1988

LEIBLER, L. ; PINCUS, P. A.: **In:** *Macromolecules* 17 (1984), S. 2922

MILKOVICH, M. [u. a.] : **In:** *ACS Polym. Prepr.* 21 (1980), S. 40

MÜLLER, A.H. [u. a.] : **In:** *Compreh. Polym. Sci.* 3 (1989), S. 387

MACOSKO, Christopher W.: *Rheology: principles, measurements and applications*. New York : VCH, 1994

MCNEIL, K. J. ; DICAPRIO, J. A. ; WALSH, D. A. ; PRATT, R. F.: **In:** *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), S. 1859

- MORTON, M. ; FETTERS, L. J. ; PETT, R. A. ; MEIER, J. F.: **In:** *Macromolecules* 3 (1970), S. 327
- MARCINIEC, B. (Hrsg.) ; GULINSKI, J. (Hrsg.) ; URBANIAK, W. (Hrsg.) ; KORNETKA, Z. W. (Hrsg.): *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*. Oxford : Pergamon Press, 1992
- MATSUOKA, H. ; TANAKA, H. ; HASHIMOTO, T. ; ISE, N.: **In:** *Phys. Rev. B* 36 (1987), S. 1754
- NGAI, K. L. ; ROLAND, C. M.: **In:** *J. Polym. Science* 35 (1997), Nr. 15, S. 2503
- OSTROVSKY, M. V. ; GOOD, R. J.: **In:** *J. Coll. Interface Sci.* 102 (1984), S. 206
- PFEIFFER, P.: **In:** *Ber.* 48 (1915), S. 1777
- PFEIFFER, P.: **In:** *Ber.* 49 (1916), S. 2426
- POPE, E. J. A. ; MACKENZIE, J. D.: **In:** *J. Non-Cryst.Solids* 87 (1986), S. 185
- PUSEY, P. N. ; MEGEN, W. van: **In:** *Nature* 320 (1986), S. 340
- PUSEY, P. N. ; MEGEN, W. van: *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*. New York : Wiley, 1987
- PECORA, R. ; TRACY, M.: **In:** *Macromolecules* 25 (1992), S. 337
- PUSEY, P. N.: *Colloidal Suspensions*. Bd. Les Houches Session L1. Amsterdam : Elsevier, 1990
- PERKUS, J. K. ; YEVICK, G. J.: **In:** *Phys. Rev.* 110 (1958), S. 1
- ROOS, C. Mündl. Mitteilung. 1999
- RIGBY, D. ; ROE, R. J.: **In:** *Macromolecules* 17 (1984), S. 1778
- RUSSEL, W. B. ; SAVILLE, D. A. ; SCHOWALTER, W. R.: *Colloidal Dispersions*. 1st edition. Cambridge : Cambridge University Press, 1991
- RUBINSTEIN, M.: **In:** *Phys. Rev. Lett.* 24 (1986), S. 3023

- ROOVERS, J. ; ZHOU, L.L. ; TOPOROWSKI, P. M. ; ZWAN, M. Van d. ; IATROU, H. ; HADJICHRISTIDIS, N.: **In:** *Macromolecules* 26 (1993), S. 4324
- SPLITTER, S. ; CALVIN, M.: **In:** *J. Org. Chem.* 20 (1955), S. 1086
- SCHMITZ, K.S.: *An introduction to dynamic light scattering by macromolecules.* San Diego : Academic Press, 1990
- SCHWARZL, F. R.: *Polymermechanik.* Berlin : Springer Verlag, 1990
- SCHMIDT, M.: *Simultaneous static and dynamic light scattering: Application to structure analysis.* Oxford : Brown, 1993
- STÖBER, W. ; FINK, A. ; BOHN, E.: **In:** *J. Coll. Int. Sci.* (1968), Nr. 26, S. 62
- SCHÄRTL, W. ; GOHR, K.: **In:** *Macromolecules* 33 (2000), S. 2129
- SHERMAN, Ph.: *Emulsion Science.* London, New York : Academic Press, 1968
- SHRULL, K. R. ; KRAMER, E. J. ; FETTERS, L.J.: **In:** *Nature* 345 (1990), S. 790
- SCHÄRTL, W. ; LINDENBLATT, G. ; STRACK, A. ; DZIEZOK, P. ; SCHMIDT, M.: **In:** *J. Coll. Int. Sci.* 110 (1998), S. 285
- SCHÄRTL, W. ; ROOS, C.: **In:** *Phys. Rev. E* 60 (1999), S. 2020
- SCHÄRTL, W. ; ROOS, C. ; GOHR, K.: **In:** *J. Chem. Phys.* 108 (1998), S. 9594
- SCHÄRTL, W. ; ROOS, C. ; GRAF, C. ; SCHMIDT, M.: **In:** *Progr. Colloid Polym. Sci.* 112 (1999), S. 214
- SANCHEZ, J. ; RANKIN, S. E. ; MCCORMICK, A. V.: **In:** *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996), S. 117
- SCHULMAN, J. H. ; STOCHENIUS, W. ; PRINCE, L. M.: **In:** *J. Phys. Chem.* 63 (1959), S. 1677
- SPITZNER, H. ; WANDSCHNEIDER, S. ; LANGE, D. ; KELLING, H.: **In:** *J. Prakt. Chem.* 338 (1996), S. 376
- TRACY, M. ; GARCIA, J. ; PECORA, R.: **In:** *Macromolecules* 26 (1993), S. 1862
- THOMPSON, P. ; SANCHEZ, J. ; MACOSKO, C. W. ; MC CORMICK, A. V.: **In:** *Macromolecules* 28 (1995), S. 6471

- TSUKAHARA, Y. ; TSUTSUMI, K. ; YAMASHITA, Y. ; SHIMADU, S.: **In:** *Macromolecules* 23 (1990), S. 5201
- VERHAEGH, A.: **In:** *Langmuir* 10 (1994), S. 1427
- VERLAG, Georg T. (Hrsg.): *Römpf Chemie Lexikon*. Stuttgart : J. Falbe and M. Regitz, 1995
- VORONKOV, M. G. ; MILESHKEVICH, V. P. ; YUZHELEVSKI, Y. A.: *The Siloxane Bond*. New York : Consultants Bureau, 1978
- WU, C.: **In:** *Macromolecules* 27 (1994), S. 298
- ZUBAREV, E. R. ; PRALLE, M. U. ; LI, L. ; STUPP, S. I.: **In:** *Science* 283 (1999), S. 532

Anhang A

Chemikalien und Lösungsmittel

Die Siliciumverbindungen Trimethoxymethylsilan, Methoxytrimethylsilan, Hexamethyldisilazan, Triethoxysilan und Tetramethyldisiloxan wurden von der Firma Wacker Chemie GmbH Burghausen freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Das Siliciummonomere Chlorbenzyltrimethoxysilan (97%) wurde von ABCR geliefert. Die Chemikalien Kaliumhydroxid (Aldrich, 97%), Natriumhydroxid (Aldrich, 97%), p-Tolunitril (Fluka, 97%), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (Fluka, 97%), 18-Krone-6 (Aldrich, 99%), Cäsiumiodid (Fluka, 99,5 + %), Cäsiumcarbonat (Aldrich, 99%) wurden wie erhalten eingesetzt. Die Katalysatoren Platiniumdivinyltetramethyldisiloxankomplex SIP6830.0 (ABCR) und Karstett-Platinkatalysator 3%Pt (Wacker) wurden unter Argon gelagert und ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Als Tensidsysteme wurden für die sauren Dispersionen Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) von Wacker Chemie und für die basischen Dispersionen Benzethoniumchlorid (Aldrich, 97%) verwendet. Für die anionische Polymerisation wurde sec-Butyllithium (1,3 M in n-Hexan) als Initiator verwendet, es wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Alle weiteren, in Synthesen verwendeten, organischen Lösungsmittel (p.a.-Qualität; von Merck oder Fluka) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, sofern keine weitere Reinigung der Lösungsmittel in den Synthesevorschriften beschrieben wird. Für die UV/VIS-Messungen wurden Tetrahydrofuran, Toluol und Cyclohexan in spektroskopischer Qualität (Merck, UVASOL[®]) verwendet.

Das Wasser für die Polyorganosiloxanmikrogel-Synthesen wurde mit einem Millipore-Reinigungssystem entionisiert.

Anhang B

Synthesevorschriften

B.1 Darstellung der Polystyrol-Makromonomere

Die für die anionischen Polymerisationen eingesetzten Lösungsmittel mußten besonders aufgereinigt werden.

B.1.1 Reinigung der Lösungsmittel

Benzol p.a. wird 24 h über Lithiumaluminiumhydrid und AIBN unter Argon in einer Umlaufdestille erhitzt und schließlich abdestilliert. Das destillierte Benzol wird mit n-Butyllithiumlösung versetzt und für einige Tage gerührt. Beim Entfärben der Lösung wird noch etwas Butyllithium hinzugesetzt, bis eine schwache Gelbfärbung zu beobachten ist. Zum Entgasen wird das Benzol dreimal eingefroren und der Kolben am Hochvakuum evakuiert. Anschließend wird das Benzol in den gut ausgeheizten, mehrfach evakuierten Glasreaktor umkondensiert.

Für die anionische Polymerisation wird THF p.a. 24 h über Lithiumaluminiumhydrid unter Argon in einer Vordestille unter Rückfluß gekocht. Dann wird das THF in eine mit Kalium beschickte Hauptdestille überdestilliert und nochmals für drei Tage unter Rückfluß gekocht. Kurz vor dem Polymerisationsbeginn wird das THF in den Reaktionskolben überdestilliert, dreimal eingefroren und im Hochvakuum entgast.

B.1.2 Herstellung von p-Vinylbenzylbromid

Eine Mischung aus 10 g p-Vinylbenzylchlorid, 65ml N-Methyl-2-pyrrolidon, 49ml Ethylbromid und 1,4 g Natriumbromid wird 7 Tage bei Raumtemperatur in einem Kolben mit aufgesetztem Trockenrohr gerührt. Nach dieser Zeit wird die Lösung in eine Mischung aus jeweils 100ml Wasser, Eis und gesättigter NaCl - Lösung gegeben und in einen Schütteltrichter überführt. Die untere Phase wird mit jeweils 100ml gesättigter Natriumchlorid - Lösung und 100ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird

dann über eine kurze Vigreux - Kolonne zunächst bei Normaldruck destilliert, wobei überschüssiges Ethylbromid und entstandenes Ethylchlorid abgetrennt wird (bei ca. 38 – 40 °C). Die restliche Lösung wird dann im Vakuum destilliert.

B.1.3 Aufbereitung des Abbruchreagenzes p-Vinylbenzylbromid

Vor dem Einsatz des p-Vinylbenzylbromids als Abbruchreagenz wird es einen Tag über Calciumhydrid gerührt, dann destilliert und entgast.

B.1.4 Reinigung des Monomeren Styrol

Styrol wird über basisches Aluminiumoxid gesäult, für 24 h unter Argon über Lithiumaluminiumhydrid gerührt und direkt vor Reaktionsbeginn im Vakuum umkondensiert. Anschließend wird das Styrol dreimal entgast.

B.1.5 Synthese der Polystyrol-Makromonomere

Vor Reaktionsbeginn wird der Reaktor zweimal mit gereinigtem und entgastem Benzol gespült. Der Reaktor wird dazu zunächst evakuiert und dann das Lösungsmittel aus der Hauptdestille eingepumpt. Unter Stickstoffgegenstrom wird das Benzol wieder aus dem Reaktor gedrückt.

Nun wird das Lösungsmittel für die Polymerisation in den Reaktor eingelassen. Entsprechend dem angestrebten Molekulargewicht wird THF oder Benzol als Lösungsmittel verwendet. Um sämtliche Verunreinigungen auszuschließen, wird das Lösungsmittel „vortitriert“. Die „vortitrierte“ Lösung wird über Nacht gerührt.

Am nächsten Tag wird das Reaktionsgefäß bei Benzol als Lösungsmittel für die Polymerisation auf 40 °C vorgeheizt und bei THF als Polymerisationslösungsmittel auf –90 °C abgekühlt, abhängig vom gewünschten Molekulargewicht des zu synthetisierenden Polymeren. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird das Lösungsmittel, falls es sich über Nacht entfärbt hat, mit Initiator titiert. Dazu wird zur schnell gerührten Lösung mit einer Spritze sec-Butyllithium über ein Septum tropfenweise so zugegeben, daß für mindestens 15min eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Danach wird das Styrol im Argongegenstrom in einen Tropftrichter überführt.

Je nach gewünschtem Polymerisationsgrad muß zum Lösungsmittel im Reaktor die entsprechende Menge an Initiatorlösung gegeben werden. Sobald der Initiator in den Reaktor gegeben worden ist, wird mit der tropfenweisen Styrolzugabe begonnen. Die Innentemperatur darf bei dem Lösungsmittel Benzol nicht über 40 °C steigen, bei THF als Lösungsmittel darf die Temperatur nicht über –70 °C steigen. Nach beendeter Monomerzugabe wird für weitere 30min gerührt und schließlich auf 0 °C abgekühlt. Zum Abbruch der anionischen Polymerisation wird die Reaktionslösung in einen Überschuß des in THF gelösten und mehrfach entgasten Abbruchreagenzes p-Vinylbenzylbromid gepumpt. Der gesamte Ansatz wird danach unter Rühren in Methanol ausgefällt und jeweils über Nacht im Vakuum getrocknet.

Die Probenentnahme zum Abbruch in Methanol erfolgt jeweils durch Auspumpen von etwa 10ml Reaktionslösung unter Stickstoffüberdruck in zuvor gereinigtes und entgastes Methanol.

Zur Reinigung der Polystyrol-Makromonomere wird das ausgefällte Polymere in THF aufgenommen und in Methanol ausgefällt. Das Umfällen muß so oft wiederholt werden, bis das überschüssige Abbruchreagenz abgetrennt worden ist.

B.2 Synthese der Polystyrol-Matrix

Die Vorarbeiten zur Vorbereitung des Reaktors werden analog dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verfahren durchgeführt. Zu dem „vortitrierten“ und auf 40 °C erhitzten Benzol wird nach Zugabe der entsprechenden Initiatormenge langsam das entsprechend aufbereitete Styrol zugetropft, dabei darf die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40 °C steigen. Nach Beendigung der Polymerisation wird die Reaktionslösung durch Auspumpen in zuvor entgastes Methanol abgestoppt und ausgefällt. Der Niederschlag wird über Nacht im Vakuum getrocknet.

B.3 Synthese der hydridofunktionalisierten Kugelkerne

Es wurden zwei prinzipiell verschiedene Syntheseweg zur Darstellung der hydridofunktionalisierten Kugelkerne benutzt. Als Ausgangspunkt für die Synthese diente einmal eine saure Dispersion, zum anderen wurde eine basische Dispersion gewählt.

B.3.1 Synthese in saurer Basisdispersion

In einem 2 l-Dreihalskolben werden 30 g einer 10 Gew.-%igen DBS-Lösung in Millipore-Wasser und 1470 g Millipore Wasser vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden anschließend unter Rühren (300U/min) innerhalb von drei Stunden 300 g Trimethoxymethylsilan zugetropft. Nach Beginn des Zutropfens ist eine leichte Trübung der Dispersion zu beobachten. Die Dispersion wird über Nacht gerührt, dann filtriert. Das erhaltene Filtrat ist eine klare, leicht opaleszierende Dispersion.

B.3.2 Synthese der redispergierbaren, hydridofunktionalisierten Polyorganosiloxanmikrogele

Zu 1000 g der Polyorganosiloxanmikrogele-Dispersion gibt man unter Rühren 60 g Tetramethyldisiloxan und läßt die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Dispersionen werden langsam unter Rühren zu 2kg einer 20 Gew.-%igen wässrigen Natriumchloridlösung gegeben. Der ausfallende weiße Feststoff wird abfiltriert und mehrfach mit Millipore-Wasser und einmal mit Methanol gewaschen. Der Filterkuchen wird mit einem Spatel ausgedrückt und anschließend in 800ml Toluol aufgenommen. Die stark opaleszierende Dispersion wird über 200 g Natriumsulfat getrocknet und erneut filtriert. Am Rotationsverdampfer wird das im Filtrat verbliebene Wasser und Methanol abgezogen. Zu 500 g dieser toluolischen Lösung werden 18 g Tetramethyldisiloxan zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol gefriergetrocknet.

Charakterisierung:

- ^1H - NMR Spektrum:

Peak bei 4.3 ppm (breit) und 0.2 ppm (scharf)

- Infrarotspektroskopie:

IR Banden [cm^{-1}]: 2965(s) 2930(s) 2850(s) 2250(st) 2145(s) 1160(st) 1075(st) 830(st)

B.3.3 Synthese in wässrigen basischer Dispersionen

Zu einer Vorlage aus 125 g 6×10^{-3} molarer Natronlauge und 2,5 g Benzethoniumchlorid als Tensid wird im ersten Reaktionsschritt unter starkem Rühren (KPG 400rpm) innerhalb von 60 Minuten 25 g Methyltrimethoxysilan zugetropft. Anschließend wird die Dispersion noch weitere 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

B.3.4 Hydrophobisierung der in basischer Dispersion synthetisierten, hydridofunktionalisierten Mikrogele

Zur weiteren Aufarbeitung der basischen Dispersionen werden diese zunächst filtriert. 25 g des Filtrats werden dann mit 1,4 g Trimethylethoxysilan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird nochmal die gleiche Menge an Trimethylethoxysilan zugesetzt und für sechs weitere Stunden gerührt. Die Dispersion wird in 50ml Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Methanol gewaschen. Der Filtrerrückstand wird in 42ml Toluol gelöst. Die in der Lösung noch enthaltenen Wasser- und Methanolreste werden am Rotationsverdampfer abgezogen. Zu dieser Lösung werden anschließend 1,7 g Tetramethyldisiloxan gegeben. Diese Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, danach wird im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Benzol gefriergetrocknet. Man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeuten: ca. 1 – 2 g

B.4 Synthese der haarigen Kugeln

2 g hydridofunktionalisiertes Mikrogel und 3 g der Polystyrol-Makromonomere werden in 50ml Toluol gelöst. Die Reaktionskolben wird mit Argon gespült und die Lösung leicht entgast. Der in 1ml Toluol gelöste 3%ige Karstett-Platinkatalysator (von Wacker) wird mit einer zuvor mit Argon gespülten Spritze im Argongegenstrom zur Reaktions-

lösung gegeben. Der Reaktionsansatz wird für längere Zeit gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotavapor abdestilliert und der Rückstand in THF gelöst. Um die nicht umgesetzten PS-Ketten abzutrennen, wird diese Lösung in eine Ultrafiltrationsapparatur überführt. Nach 3-5 Durchläufen wird eine Probe gezogen und der Fortschritt durch GPC bestimmt (vgl. Kapitel 5).

Nach beendeter Ultrafiltration wird der Überstand vorsichtig abpipetiert und einrotiert. Der Feststoff wird anschließend in Benzol gelöst und die Probe wird gefriergetrocknet.

B.5 Proben für die Rheologie

Die entsprechenden Mengen an haarigen Kugeln und von der ausgewählten Polystyrolmatrix werden eingewogen, in THF gelöst. Nach der Methode des „solvent casting“ werden die Proben bei Raumtemperatur präpariert. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, wird der getrocknete Feststoff für einige Tage im Vakuum bei einer Temperatur knapp über der Glasübergangstemperatur des Polymeren getempert.

B.6 Synthese des Farbstofflabels ONS-Cs

Die Synthese des Farbstoffsalzes wird unter Lichtausschluß durchgeführt.

1. Stufe: 2-Nitro-4-tolunitril

485ml konzentrierter Schwefelsäure und 165ml konzentrierter Salpetersäure werden in einem Becherglas bei einer Temperatur von 10 °C vorgelegt. 110 g (0,94 mol) flüssiges p-Tolunitril (Smp. 25–28 °C) werden unter Rühren langsam, portionsweise zugegeben. Die Reaktionstemperatur darf dabei nicht über 30 °C steigen, da sonst bevorzugt eine Hydrolyse der Nitrilfunktion auftritt. Nach vollendeter Zugabe sollte die Reaktionsmischung für 45 Minuten stehen und danach vorsichtig in Eiswasser gegeben werden. Es kristallisiert das leicht gelblich gefärbte 2-Nitro-4-tolunitril in dünnen Nadeln aus. Die Nadeln werden abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wird dann aus 700ml Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. (75, 102)

Ausbeute: 104 g (68, 9% d.Th.) gelbe Nadeln, Smp. 107 °C

2.Stufe: 2-Nitro-4-cyano-4'-dimethylaminostilben (ONS-Nitril)

In einem offenen 250ml-Rundkolben mit Innenthermometer werden 48,6 g (0,3 mol) 2-Nitro-4-tolunitril und 44,7 g (0,3 mol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd sowie 5ml Piperidin für 2 h auf 130 °C erhitzt. Alle 30 Minuten wird je 1ml Piperidin nachdosiert. Das Reaktionsprodukt (schwarz-grüne Kristalle) wird in 200ml Ethanol suspendiert, über eine P3-Fritte abgesaugt und mit Ethanol gewaschen.

Ausbeute (nicht weiter aufgereinigtes Rohprodukt): 84 g (95,6% d.Th.) schwarz-grüne Kristalle

3.Stufe: 2-Nitro-4-carboxy-4'-dimethylaminostilben (ONS-OH)

80 g (0,273 mol) ONS-Nitril (Rohprodukt) und 30,6 g (0,546 mol) KOH werden in 1200ml eines Wasser-Ethanolgemisches (1 : 1) gegeben und einen Tag unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird dann heiß filtriert und in 600ml 6%-iger Salzsäure ausgefällt. Der beigefarbene Niederschlag wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt und mit Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser pH-neutral ist. Das erhaltene Produkt wird im Vakuum bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 35,4 g (41,5% d.Th.) braun-rotes Pulver

Charakterisierung:

- IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3400 OH-Valenz (assoziiert); 3050-2900 OH-Valenz (assoziiert); 1680 C=O-Valenz (Carbonsäure); 1580, 1480 aromatische Ringschwingungen; 1510, 1340 NO₂-Valenz
- ¹H-NMR (DMSO), δ [ppm]: 2.96 (s, 6 H, -N(CH₃)₂); 6.70 - 6.75 (d, 2 H, ortho zu -N(CH₃)₂); 7.25 - 7.40 (d, 1 H, olefin.); 7.40 - 7.50 (m, 3 H, arom./ olefin.); 8.00 - 8.15 (t, 2 H, arom.); 8.35 (s, 1 H, ortho zu NO₂ und -COOH); 13.45 (s (breit), 1 H, -OH)
- ¹³C-NMR (DMSO), δ [ppm]: 44.8 (-N(CH₃)₂); 117.1 (2 C ortho zu -N(CH₃)₂); 152.0 (-C-N(CH₃)₂); 156.0 (-C-NO₂); 170.1 (-COOH)

Bei den übrigen aromatischen und olefinischen C-Atomen (121.1, 128.7, 130.6, 132.5, 133.8, 134.2, 138.0, 141.5) ist keine eindeutige Zuordnung möglich.

4.Stufe: ONS-Cs

6 g (19, 2 mmol) ONS-OH und 3, 12 g (9, 6 mmol) Cäsiumcarbonat werden in 300ml eines Wasser-Ethanolgemischs (1 : 1) gelöst und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und von Resten des nicht umgesetzten, in Wasser nicht löslichen ONS-OH durch Filtration abgetrennt. Anschließend wird das Produkt aus Wasser gefriergetrocknet.

Ausbeute: 6, 53 g (82, 2% d.Th.)

B.7 Synthese der farbigen Tracer

Zur Synthese der haarigen, farbigen Tracer sind einige Syntheseschritte notwendig: Der für die FRS-Messungen benötigte Farbstofflabel ist kommerziell nicht erhältlich und muß deshalb in einer vierstufigen Synthese dargestellt werden. Die Kerne der Tracer müssen sowohl Chlorbenzylfunktionalitäten als auch Hydridofunktionalitäten enthalten und schließlich müssen sowohl die Haare als auch die Farbstofflabel angekoppelt werden.

B.7.1 Synthese der chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogele

Zu einer Vorlage aus 3 g einer 10 Gew.%igen wässrigen DBS-Lösung als Tensid und 147 g Millipore Wasser wird unter starkem Rühren (KPG 400rpm) innerhalb von 60 Minuten ein Gemisch aus Methyltrimethoxysilan und Chlorbenzyltrimethoxysilan zutropft. Nach Beginn des Zutropfens ist eine leichte Trübung der Dispersion zu beobachten. Die Dispersion wird über Nacht gerührt, dann filtriert. Das erhaltene Filtrat ist eine klare, leicht opaleszierende Dispersion.

B.7.2 Hydridofunktionalisierung durch „Endstoppern“ der chlorbenzylfunktionalisierten Mikrogele

Die Oberflächenfunktionalisierung der Mikrogele wurde allein über die Aufarbeitung der Dispersion mittels hydridofunktionalisierter Reagenzien erreicht.

Zu 25 g der Mikrogeldispersion werden 3 g Tetramethyldisiloxan als Endstopper gegeben. Die Lösung wird anschließend über Nacht gerührt. Im Anschluß daran wird die Dispersion in 250 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Filter mit Millipore-Wasser chloridfrei gewaschen. Der noch feuchte Filterrückstand wird in 200 ml Toluol aufgenommen und mit 5 g Na₂SO₄ getrocknet. Das Natriumsulfat wird abfiltriert und vom toluolischen Filtrat wird anschließend am Rotationsverdampfer restliches Wasser im Azeotrop destillativ abgetrennt. Danach wird die toluolische Lösung nochmals mit 3 g Tetramethyldisiloxan versetzt. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol gefriergetrocknet. Man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 1 – 2 g

Charakterisierung:

¹H-NMR (Benzol-d₆), δ [ppm]: -1 bis 2 s, breit (SiCH₃), 4.5 bis 5.0 s, breit (SiH): 3700-4100 Si-H-Gruppen/Mikrogel.

B.7.3 Vernichtung der überschüssigen Hydridofunktionalitäten

Um eine Reaktion der ONS-Farbstoffmoleküle mit den nicht umgesetzten Hydridofunktionalitäten auf den Partikeloberflächen zu verhindern, werden diese Hydridogruppen vor der Farbstoffankopplung vernichtet. Für die Vernichtung der Hydridofunktionalitäten werden 2 g der haarigen Kugeln in einer Mischung aus 45 ml Toluol und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Als Endstopper wird dieser Mischung eine Menge von 1 g Trimethylethoxysilan (M3) zugesetzt. Die Lösung rührt bei Raumtemperatur für einen Tag und wird anschließend in Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wird in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

B.7.4 Färbereaktion zur Darstellung haariger, farbiger Tracer

Die Färbereaktion der Mikrogele wird unter inerter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Sowohl die Umsetzung als auch die Aufarbeitung der Partikel muß unter Lichtausschluß erfolgen.

In 100 ml THF wird 1 ml des erwärmten Kronenethers 18-Krone-6 gelöst und 3000 mg chlorbenzylfunktionalisierter Polyorganosiloxankugeln (0,2 – 0,6 mmol Chlorbenzyl-

gruppen, 0,9 mmol des Cäsiumsalzes des Chromophoren ONS-Cs und 230 mg (0,9 mmol) Cäsiumiodid werden hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird vier Wochen (Standardreaktionsbedingungen; kinetische Studien siehe Kapitel @@) bei 58 °C gerührt. Anschließend wird heiß filtriert, um Reste von ungelöstem Cäsiumiodid und Farbstoffsalz abzutrennen. Das Filtrat wird in 300 ml kaltem Methanol ausgefällt und für einen Tag im Kühlschrank aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird dann durch Zentrifugieren und anschließendes Dekantieren abgetrennt. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol gelöst, in 80 ml Methanol wieder ausgefällt und erneut zentrifugiert und dekantiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt (ca. 3 – 4 mal) bis das überstehende Methanol farblos ist. Anschließend wird der Rückstand in 20 ml Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Man erhält ein orangefarbenes Pulver.

Ausbeuten: 2200 – 2800 mg (70 – 95%)

B.8 Proben für die FRS

Die Proben für die FRS-Messungen werden über „solvent casting“ erhalten. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, wird der getrocknete Feststoff für einige Tage im Vakuum bei einer Temperatur knapp über der Glastemperatur des Polymeren getempert. Anschließend wird das Probenmaterial in einen Messinghalter zwischen zwei Quarzglasscheiben, die durch einen Teflonring abgedichtet sind, eingefüllt.

B.9 Synthese der amphiphilen, goldbeladenen Mikrogele

B.9.1 Synthese der wässrigen Dispersionen

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Septum wird eine Lösung aus 5 g DBS-Lösung (10 Gew.% in Milli-Q-Wasser) und 120 g Milli-Q-Wassereingefüllt. Die Lösung wird auf 40 °C erhitzt und mit 300 rpm gerührt. Die Monomere des Kerns werden zunächst gemischt und dann mittels einer Dosierpumpe über einen Teflonschlauch über 60 Minuten zu der Tensidlösung zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird das zuvor angesetzte Monomergemisch für die Schalenbildung unter Rühren

wieder mittels einer Dosierpumpe im Verlauf einer Stunde zugegeben. Die Dispersion wird wieder über Nacht gerührt.

B.9.2 Umsetzung mit wässriger Tetrachlorogold(III)säure

10 g der Mikrogele-Dispersion werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einem 50 ml-Einhalsrundkolben vorgelegt. Zu der gerührten Dispersion werden langsam 20 g einer Tetrachlorogold(III)säure-Lösung (1,25 g/l) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für mehrere Tage unter Lichtausschluß und Argon-Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion werden die Mikrogele unter Zusatz von Endstoppnern aufgearbeitet.

B.9.3 Hydridfunktionalisierung der Goldkolloid-beladenen Mikrogele

2,5 g Tetramethyldisiloxan werden als Endstopper langsam zu 25 g der Mikrogele-Dispersion gegeben. Auf einen Druckausgleich ist bei dieser Reaktion zu achten! Die Reaktionsmischung wird bis zur vollständigen Umsetzung der reaktiven Gruppen auf den Mikrogeleoberflächen gerührt. Anschließend wird die Dispersion mit 250 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Filter mit Milli-Q-Wasser chloridfrei gewaschen. Der feuchte Niederschlag wird in 200 ml Toluol aufgenommen und mit 5 g Na₂SO₄ getrocknet. Die toluolische Lösung wird filtriert und anschließend wird mittels einer teilweisen Destillation am Rotationsverdampfer restliches Wasser im Azeotrop abgetrennt. Danach wird der toluolischen Lösung nochmals 2,5 g Tetramethyldisiloxan zugesetzt. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Nach dem Gefriertrocknen aus Benzol werden die Mikrogele wieder in Toluol gelöst und in den Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt.

B.9.4 Synthese der goldbeladenen Tracer

2 g der hydridfunktionalisierten, mit Goldkolloiden gefüllten Mikrogele werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 10 g vinylfunktionalisiertem Polyethylenoxid und 2 ml des Katalysators Platiniumdivinyltetramethyldisiloxankomplex (Aldrich) versetzt und für

mehrere Tage gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Niederschlag wird in THF gelöst. Um die nicht umgesetzten Polymerketten abzutrennen, wird diese Lösung in einen Dialyseschlauch überführt, der in Toluol als Lösungsmittel hängt und auf 40 °C temperiert wird. Nach 3-5maligem Wechsel des Lösungsmittels wird die restliche Lösung im Dialyseschlauch vorsichtig abpipetiert und eingedampft. Nach Lösen in Wasser wird die Probe gefriergetrocknet.

Anhang C

Verwendete Geräte und Meßapparaturen

C.1 Verwendete Geräte zur Analyse der Einzelkomponenten

C.1.1 Gelpermeationschromatographie

Für die GPC-Untersuchungen der Mikrogelproben wurde eine analytische GPC-Anlage verwendet. Sie bestand aus einem Abimed Autosampler 254, einem Crococil Säulenofen (Betriebstemperatur: 40 °C), einer Rheos 400-HPLC-Pumpe und einem ERC 3114-Degasser. Die Trennung erfolgte an drei hintereinandergeschalteten Styragel-Polymersäulen von PSS (Porengröße 10^5 , 10^4 und 10^3). Die Detektion erfolgte über ein Waters 410-Differentialrefraktrometer bzw. einen Waters 486-UV/VIS-Detektor mit variabler Wellenlänge; die Detektionswellenlänge betrug 288 nm für die chlorbenzylfunktionalisierten Polyorganosiloxanmikrogelpartikel, die farbstoffmarkierten Partikel wurden beim Absorptionsmaximum von 432 nm des gekoppelten Farbstoffs ONS vermessen. Als Lösungsmittel diente Toluol. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards von PSS (Molekulargewichtsbereich 18.100 bis 2.470.000 g / mol).

Für die Analytik zu den Polystyrol-Makromonomeren wurde eine weitere GPC-Anlage mit THF als Lösungsmittel verwendet.

C.1.2 Asymmetrische Feld-Fluß-Fraktionierung (AF-FFF)

Die FFF-Messungen wurden mit einer Consensus AF-FFF-Anlage durchgeführt. Als Pumpe für einen konstanten Fluß diente eine Consta Metric[®] 3200-Pumpe. Zur Injektion wurde eine Knauer WellChrom Micro-Star K 100-Pumpe eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einem Waters-410 Differentialrefraktrometer bzw. mit einem Waters-486 UV/VIS-Detektor mit variabler Wellenlänge ($\lambda = 254$ nm) verwendet. Die Probenkonzentration betrug 1 g / l, als Eluent wurden 200 mg / l NaN_3 und 100 mg / l Tween20 in Milli-Q-Wasser verwendet ($\eta = 0.94$ g / m * s).

C.1.3 Ultrafiltration

Die Ultrafiltrationen erfolgten mit einer 300 ml Rührzelle XFUF 07601 von Millipore bei einem Druck von 4-5bar. Es wurden Membranen unterschiedlicher nomineller Trennmolekulargewichte von 30000 g/mol (PLTK076 NMWL30000) und 100.000 g/mol (PLTK076 NMWL30000) von Millipore verwendet.

Die verwendeten Membranen bestanden aus regenerierter Cellulose. Die Herstellerangabe zur Trenngrenze der Membranen bezog sich auf Wasser als Lösungsmittel, in organischen Lösungsmitteln sind die Poren durch die Quellung der Cellulose jedoch deutlich kleiner. Der Trennschritt mußte in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel durchgeführt werden, da die verwendeten Membranen für Toluol undurchlässig waren. Zur Abtrennung der Polymerketten mit einem Molekulargewicht von $M_w = 5\,000\text{ g/mol}$ war eine Membran mit einer Trenngrenze von 30.000 Dalton die geeignet. Die Membransorte mit der nächst größeren Trennleistung von 100.000 Dalton wurde zur Abtrennung der längeren Ketten verwendet.

C.1.4 Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem Kompensationskalorimeter DSC TA 300 der Firma Mettler am MPI für Polymerforschung/Mainz durchgeführt. Die Messungen wurden im Bereich von $0\text{ °C} - +200\text{ °C}$ mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glasübergangstemperaturen und Schmelztemperaturen wurden an den dritten Heizkurven mit der Standardsoftware der Fa. Mettler bestimmt.

C.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem EM 420 ST (120 kV)-Transmissionselektronenmikroskop von Philips angefertigt.

C.1.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Messungen wurden mit einem Nanoscope IIIa, Digital Instruments (Santa Barbara, USA) oder einem Digital Instruments MMAFM2 Rasterkraftmikroskop durchge-

führt. Die Proben wurden aus 0.1-Gew.%iger toluolischer Lösung mittels Schleuderbeschichtung auf frisch gespaltenen Glimmer (Moskovit) als Substrat aufgebracht.

C.1.7 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden, in deuterierten Lösungsmitteln gelöst, entweder an einem Bruker AC 200 oder an einem Bruker AC 400 aufgenommen.

C.1.8 FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden entweder mit einem Nicolet XC500 oder mit einem Nicolet A300 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die niedermolekularen Farbstoffverbindungen wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Die Polyorganosiloxanmikrogele wurden in Tetrahydrofuran gelöst und als Filme zwischen NaCl-Platten untersucht.

C.1.9 UV/ VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Lambda 17 UV/VIS-Spektrometer von Perkin-Elmer aufgenommen. Der Chlorbenzylgehalt der Polyorganosiloxanmikrogele wurde durch Bestimmung der Absorption in Cyclohexan relativ zur Absorption des Monomers Chlorbenzyltrimethoxysilan mittels einer Kalibrierung bestimmt. Der Farbstoffgehalt der farbigen Tracer wurde durch Vergleich der Absorption der farbstoffmarkierten Proben in Lösung im Vergleich zu der Modellverbindung ONS-Benzylester ebenfalls mit Hilfe von Eichbeziehungen bestimmt. Von den Spektren der untersuchten Partikel wurde jeweils der Streuuntergrund der unfunktionalisierten Mikrogele (zur Bestimmung des Chlorbenzylgehalts) bzw. der haarigen, noch unmarkierten Kugeln (zur Bestimmung des Farbstoffgehalts) abgezogen.

C.2 Verwendete Geräte für die Analyse mittels Lichtstreuung

C.2.1 Lichtstreuung

Die DLS-Messungen erfolgten an zwei Lichtstreuapparaturen bestehend aus einem Stabilite™ 2660-IIs Kryptonionenlaser ($\lambda = 647.1 \text{ nm}$, 500 mW Leistung) von Spectra Physics, einem Goniometer SP-86 von ALV und einem ALV-3000 Digital-Korrelator/Strukturator bzw. aus einem Stabilite™ 2060-4S Argonionenlaser ($\lambda = 514 \text{ nm}$, 250 mW Leistung) von Spectra Physics mit einem Goniometer SP-125 von ALV und einem ALV-5000 Multiple-Tau-Digitalkorrelator. Für die SLS-Messungen wurde ein Stabilite 2060-45 Argonionenlaser ($\lambda = 514 \text{ nm}$, 300 mW Leistung) von Spectra Physics mit einem ALV-1800 Vielwinkel-Lichtstreu-Photometer verwendet.

Die wäßrigen Proben wurden vor der Messung 5mal durch zwei Millex-GS-Filter (Porengröße $0.22 \mu\text{m}$) von Millipore filtriert. Die toluolischen Proben wurden 3 mal durch einen Millex-FGS-Filter (Porengröße $0.2 \mu\text{m}$) von Millipore filtriert. Die Meßtemperatur betrug bei allen Lichtstreuexperimenten 20°C .

Die dynamische Lichtstreuung wurde winkelabhängig von 30° bis 130° in 10° -Schritten bzw. 20° -Schritten gemessen. Die Korrelationsfunktionen wurden mit dem Simplex-Algorithmus und durch Kumulantenentwicklung ausgewertet. Beim statischen Lichtstreuexperiment wurde die Winkelabhängigkeit des Streulichts von 30° bis 140° in 5° -Schritten gemessen.

C.2.2 Brechungsindexinkrement-Messungen

Die Brechungsindexinkremente wurden mit einem abgewandelten Michelson-Interferometer (entwickelt von W.Köhler et al.) bei einer Wellenlänge von 543 nm und $632,8 \text{ nm}$ an toluolischen Lösungen in einem Konzentrationsbereich von $0.5 - 5 \text{ g/l}$ bestimmt. Die Meßtemperatur betrug bei allen Messungen 20°C .

C.3 Verwendete Geräte zur Analyse der Mischungen

C.3.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

SAXS-Kurven wurden von Dr. T. Pakula, MPI-P, Mainz, mit einer Kratky-Kompakt-Kamera (Anton Paar KG), die einen eindimensionalen positionssensitiven Detektor (M. Braun) aufweist, aufgenommen. Die Ni-gefilterte Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm) wurde von einem bei 35kV und 30 mA betriebenen Siemens-Generator (Kristalloflex 710H) erzeugt.

C.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die DMA-Messungen wurden an einem Rheometer RMS 800 von Rheometrics durchgeführt. Dabei wurden zwei Platte-Platte-Geometrien mit einem Durchmesser von 6 mm und von 24 mm eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften der Proben wurden in einem Temperaturbereich von -2°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ in einer inerten Stickstoffatmosphäre untersucht. Es wurden zunächst die Moduln in Abhängigkeit von der Dehnung bestimmt. Die Parameter des linear-viskoelastischen Bereichs wurden den anschließenden frequenzabhängigen Messungen zugrunde gelegt.

C.3.3 Forcierte Rayleighstreuung

Die Messungen erfolgten an einer von Coutandin [Cou84] aufgebauten und von Lohfink [Loh88] wesentlich erweiterten Meßapparatur. Zur Erzeugung des Gitters wurde ein Coherent Argonionenlaser ($\lambda = 488$ nm) mit einer Leistung von 50 bzw. 100 mW verwendet. Die Kohärenzlänge des Lasers beträgt mit Etalon 50 cm. Die Pulsdauer beim Einbleichen betrug 10 – 1000 ms. Nach Erzeugung des Gitters wurde der Primärstrahl um den Faktor 10^4 abgeschwächt. Zur Steuerung der Messung und zur Speicherung der Streuintensität wurde ein Computer mit einem von Renth [Ren96] entwickelten Programm verwendet.

Experimenteller Aufbau der FRS

Die zur Erzeugung des Intensitäts- bzw. Konzentrationsgitters benutzte Lichtquelle ist ein Argon-Ionen-Laser der Fa.Coherent, der bei einer Wellenlänge von 488 nm in der TEM₀₀ Grund-Mode betrieben wird. Die Kohärenzlänge beträgt mit Etalon 50 cm.

Mittels eines Photoverschlusses direkt hinter dem Laser wird der Laserstrahl in Pulse von $1/500$ s bis zu 2 s Dauer erzeugt. Über zwei Umlenkspiegel wird der Strahl durch ein Linsensystem fokussiert. Im Anschluß daran befindet sich ein Neutraldichtefilter, der für den Detektionsvorgang zur Abschwächung des Laserlichts benötigt wird.

Anschließend wird der Laserstrahl durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität und mit fester Phasenbeziehung zueinander aufgespalten. Abhängig von der Winkelgröße wird als Strahlteiler ein drehbares Prisma (für kleine Winkel) oder ein halbdurchlässiger Spiegel in einem Spiegelsystem (für große Winkel) verwendet. Die Teilstrahlen werden in der Probe zur Interferenz gebracht. Im Überlappungsbereich der beiden Strahlen befindet sich die Probe, die zur Temperierung in einer Ringheizung sitzt.

Nach der Erzeugung des Gitters wird die Intensität des Primärstrahls um den Faktor $10^3 - 10^4$ abgeschwächt, um ein weiteres Bleichen der Probe zu verhindern. Der nicht mehr zur Detektion benötigte Strahl der beiden Laserstrahlen wird ausgeblendet. Der Gitterzerfall wird durch die Bragg-Reflexion des Lesestrahls in 20 ms-Pulsen verfolgt. Zur Detektion wird der gebeugte Lesestrahl über ein Glasfaserkabel zu einem Photomultiplier geleitet. Die Datenerfassung sowie die Steuerung des Photoverschlusses erfolgt über einen angeschlossenen Computer. Der Bleichwinkel wird über ein Goniometer (für große Winkel) oder über geometrische Berechnungen (für kleine Winkel) bestimmt. Bei Verwendung des Prismas als Strahlteiler wird der Abstand d zwischen den beiden Laserstrahlen an der der Probe gegenüberliegenden Wand sowie die Distanz a dieser Wand zur Probe gemessen. Aus diesen Werten kann der Bleichwinkel θ nach der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{d}{2a} \quad (\text{C.1})$$

Für die Messungen wird das Probenmaterial in einem Messinghalter zwischen zwei Quarzglasscheiben, die durch einen Teflonring abgedichtet sind, über den Erweichungspunkt der polymeren Matrix erhitzt und mehrere Stunden getempert.

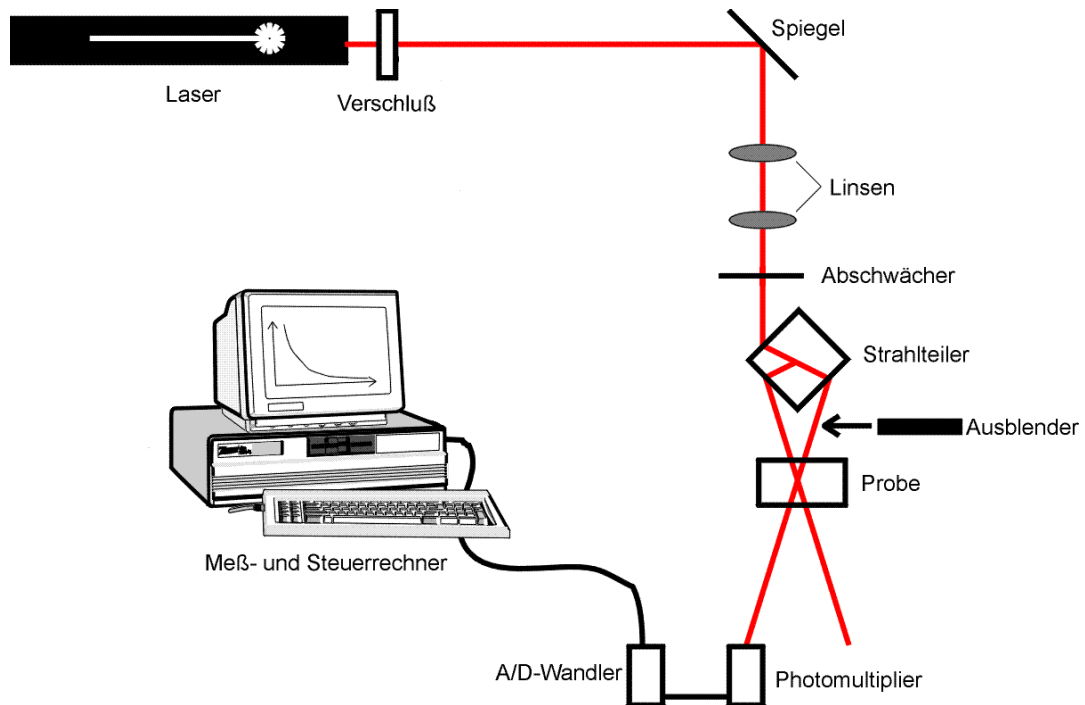


Abbildung 118: Schematischer Aufbau der FRS-Apparatur

Anhang D

Weitere MALDI-TOF-Spektren

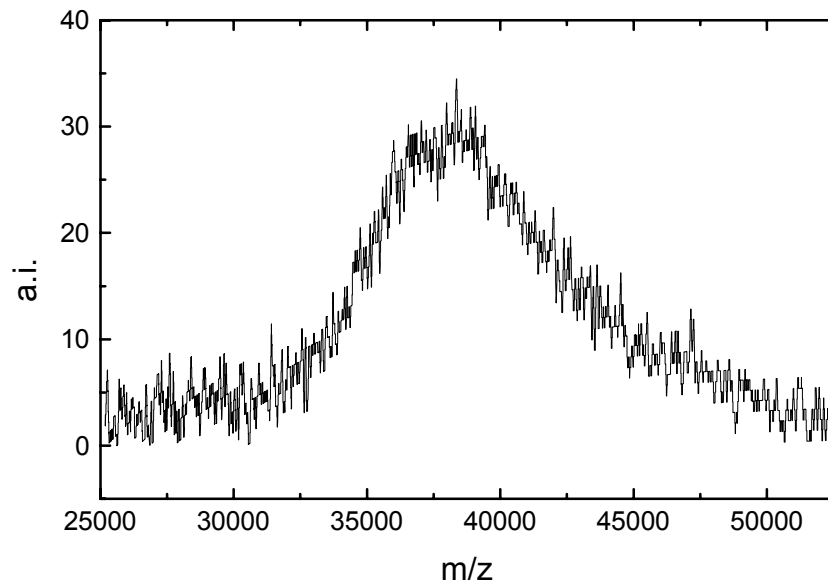


Abbildung 119: MALDI-TOF-Massenspektrum der Probe PS40

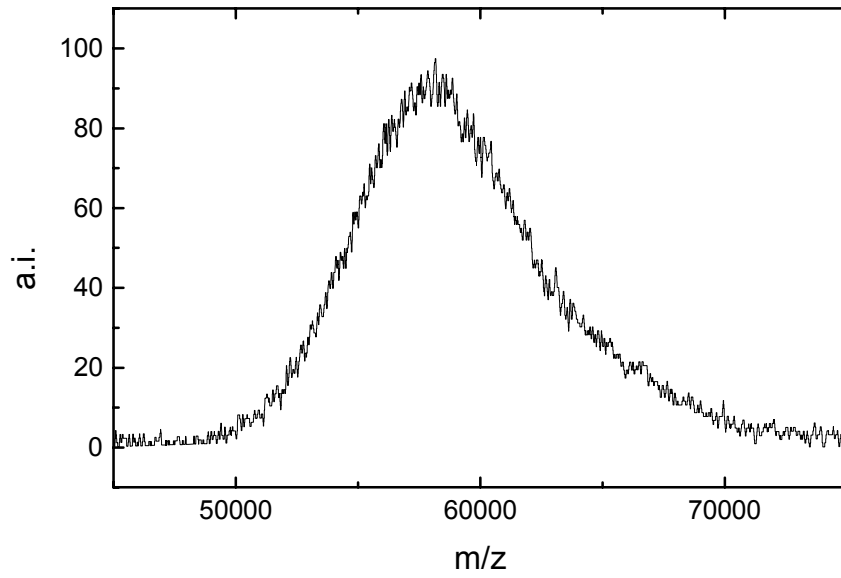


Abbildung 120: MALDI-TOF-Massenspektrum von PS60

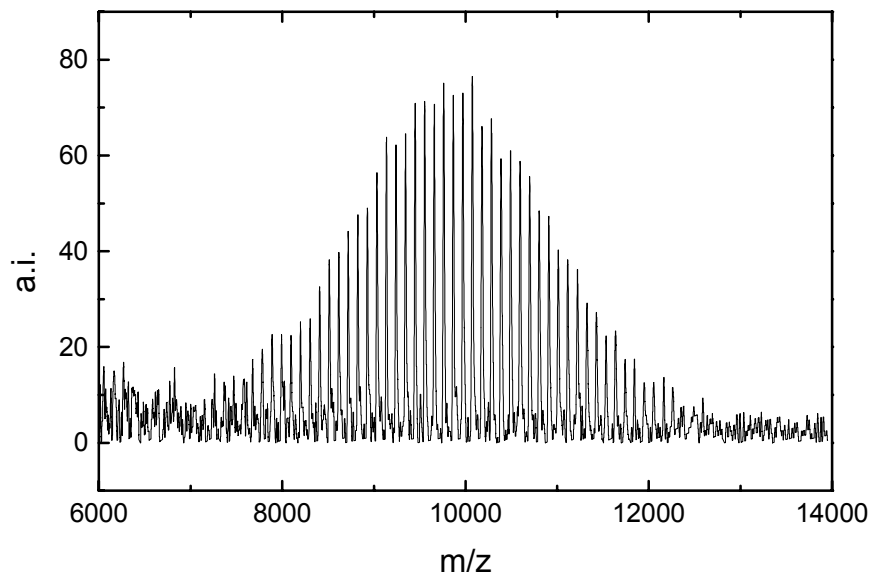


Abbildung 121: MALDI-TOF-Massenspektrum vom Polystyrol-Makromonomeren PS10; gemessen im Reflektromodus

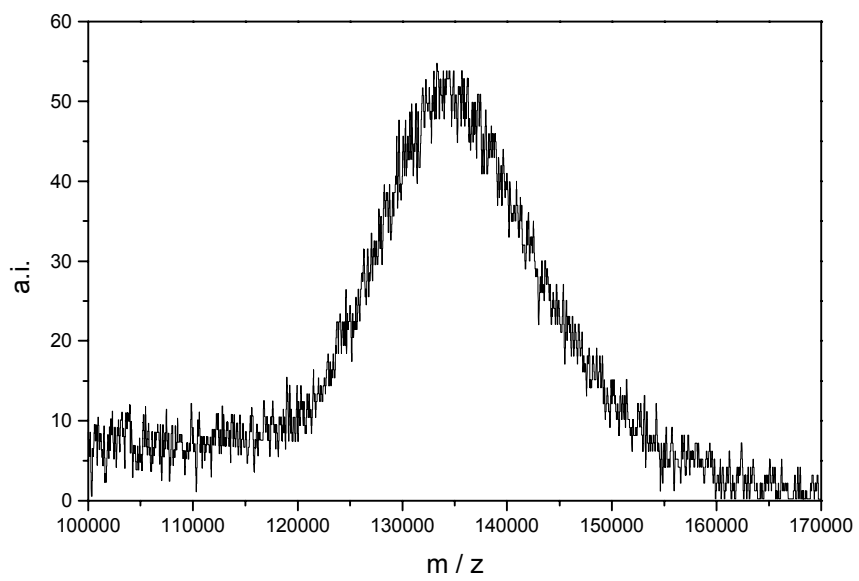


Abbildung 122: MALDI-TOF-Massenspektrum der Polystyrol-Probe PS120