

*Synthese und Charakterisierung von
Polymakromonomeren unterschiedlicher
Topologie*

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg Universität Mainz
vorgelegt von

Michael Wolfgang Neiser

geboren in Koblenz am Rhein

Mainz am Rhein 2003

Erstgutachter der Dissertation:

Zweitgutachter der Dissertation:

Tag der Prüfung: 21. Februar 2003

*Wer sich über Kritik ärgert,
gibt zu, daß sie verdient war.*

Tacitus, röm. Schriftsteller, 55 – 117 n. Chr.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Eigenschaften von Polymakromonomeren	9
1.2	Anwendungsmöglichkeiten von Polymakromonomeren	11
1.3	Synthese von Polymakromonomeren	12
1.4	Metallocenkatalysierte Polymerisationen	14
1.5	Aufgabenstellung und Problemstellung	16
2	Methodische Grundlagen	18
2.1	Einführung	18
2.2	Lichtstreuung	18
2.3	Gelpermeationschromatographie – GPC	26
2.4	Lichtstreu–GPC–Kopplung	28
2.5	Atomic Force Microscopy – AFM	32
2.6	Meßmethoden und Geräte	34
2.7	Verwendete Chemikalien	37
3	Alkylbürsten C₂₀ und C₃₀	38
3.1	Einleitung	38
3.2	Radikalische Polymerisation von Alkylmakromonomeren	41
3.3	Eigenschaften der Poly(alkylmakromonomere)	43
3.4	Zusammenfassung	66
4	Zylindrische Bürsten mit Kern–Schale Architektur	68
4.1	Einleitung	68

4.2	Diblockmakromomere	70
4.3	Radikalische Polymerisation von Diblockmakromonomeren . . .	79
4.4	Zusammenfassung	89
5	Metallocenkatalysierte Synthese von Bürsten	90
5.1	Einleitung	90
5.2	Monomersynthese	92
5.3	Samaroceninduzierte Polymerisation von PS-Makromonomeren	96
5.4	Charakterisierung der PS-Bürsten	99
5.5	Zusammenfassung	110
6	Blockcopolymere aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel	112
6.1	Einleitung	112
6.2	Strukturen aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel . . .	115
6.3	Überstrukturen: Mizellisierung von Rod-Coil Polymeren . . .	128
6.4	Zusammenfassung	141
7	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Literaturverzeichnis	146

Kapitel 1

Einleitung

Viele der heute technisch eingesetzten Kunststoffe sind keine linearen Polymerketten, sondern sie besitzen gewollte oder (aufgrund von Übertragungsreaktionen) ungewollte Verzweigungen. Besonders bei radikalischen und kationischen Polymerisationen entstehen durch Kettenübertragungen statistisch verzweigte Polymermoleküle. Ein Beispiel ist die radikalische Polymerisation von Ethen. Diese Verzweigungen haben einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers, wie z. B. Kristallisationsfähigkeit (und damit Dichte) oder Fließverhalten.

Die Bedeutung gezielt verzweigter Polymere sowohl in der Wissenschaft als auch in der Technik steigt immer mehr. Die gezielte Konstruktion von definierten Verzweigungen in Polymerarchitekturen ist auf verschiedene Arten möglich. Kammpolymere, die in regelmässigen Abständen angeordnete Seitenketten besitzen, können auf verschiedene Arten synthetisiert werden.

Generell kann der Aufbau solcher Kammpolymere durch

- „Grafting From“ Techniken [1, 2, 3] (Abbildung (1.1)),
- „Grafting Onto“ Techniken [4, 5] (Abbildung (1.2)), und durch die
- Polymerisation von Makromonomeren [6, 7] (Abbildung (1.3))

erreicht werden.

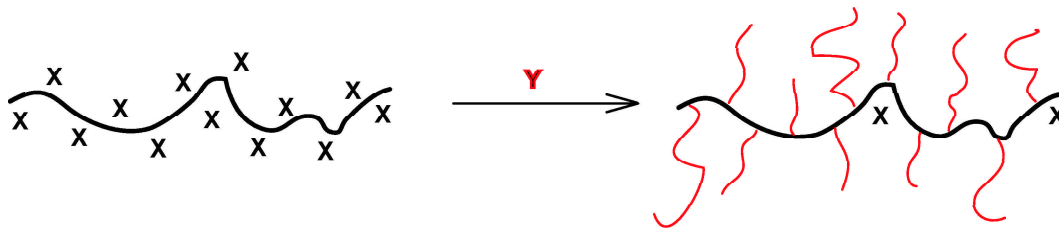


Abbildung 1.1: „Grafting From“

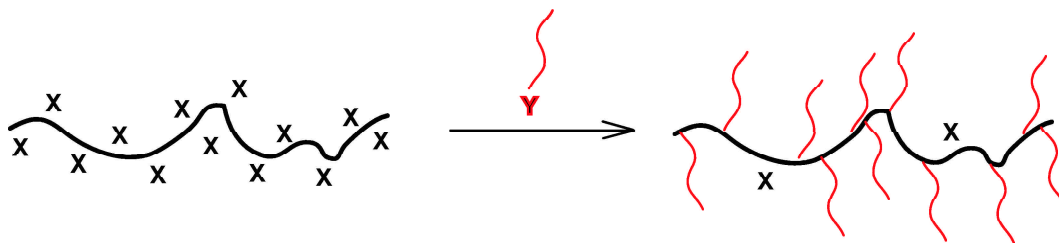


Abbildung 1.2: „Grafting Onto“

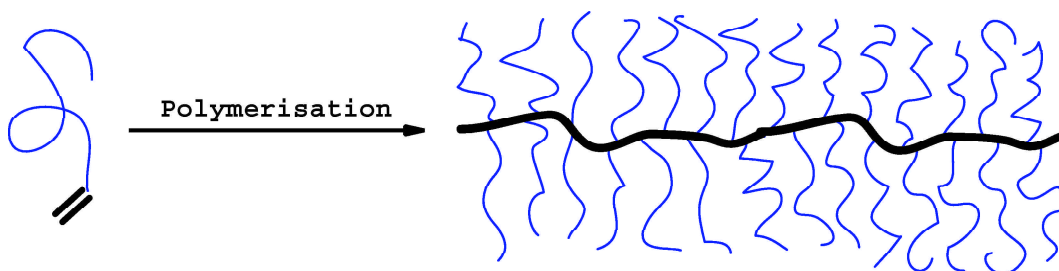


Abbildung 1.3: „Polymerisation von Makromonomeren“

Bei den beiden erstgenannten Techniken wird zuerst das Rückgrat synthetisiert und funktionalisiert. Anschließend wird am funktionalisierten Rückgrat bei der „Grafting From“ Technik ein kleines Monomer anpolymerisiert, um daraus die Seitenketten zu bilden. Hierbei ist die Polydispersität der Seitenketten hoch, und nicht alle reaktiven Zentren der Hauptkette wachsen zu einer Seitenkette.

Bei der „Grafting Onto“ Technik wird ein komplettes Makromonomer auf die Hauptkette aufgepfropft und stellt damit die Seitenketten dar. Beide Techniken haben den Nachteil, daß die Pfropfdichte nicht zu quantitativen Ausbeuten führt. Es bleiben demnach unreaktierte funktionalisierte Zentren der Hauptkette zurück, d. h. die Pfropfdichte liegt unter 100%.

Die Polymerisation von Makromonomeren überwindet dieses Problem, da jedes Makromonomer schon die Seitenkette mitbringt und bei Reaktion mit dem reaktiven Zentrum der wachsenden Kette eine Propfdichte von 100% erreicht wird. Somit ist sichergestellt, dass jede Wiederholeinheit der Hauptkette eine Seitenkette trägt.

Alle drei genannten Methoden haben Vor- und Nachteile. Diese sind in Tabelle (1.1) aufgelistet. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die Polymerisation von Makromonomeren kontrolliert lebend durchzuführen. Diese Möglichkeit der Polymakromonomersynthese würde dann die Nachteile der Kontrolle der Hauptkettenpolydispersität überwinden.

	„grafting onto“	„grafting from“	Makromonomer Polymerisation
Polydispersität der Hauptkette	+	+	-
Polydispersität der Seitenketten	+	0	+
Kontrolle der Pfropfdichte	-	0	+

Tabelle 1.1: Vergleich der verschiedenen chemischen Wege zur Synthese von zylindrischen Bürsten (Kontrolle möglich (+), Kontrolle nicht möglich (-))

Polymakromonomere sind eine spezielle Klasse hochverzweigter Polymere, die an jeder Einheit des Rückgrats eine Seitenkette tragen. Tsukahara et

al. [6, 7] untersuchten in den späten 80er Jahren die Eigenschaften der freien radikalischen Polymerisation von Makromonomeren in unterschiedlich konzentrierten Lösungen zu Polymerisationsgraden der Hauptkette, die wesentlich größer als der Polymerisationsgrad der Seitenketten waren. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass Polymakromomere in verdünnter Lösung in einem guten Lösungsmittel eine fast zylinderförmige Struktur mit einer Persistenzlänge von bis zu 100 nm aufweisen [9, 8]. Der fehlende Drang der Hauptkette, sich aufzurollen und somit ein Knäuel zu bilden, wird durch den sterischen Anspruch der Seitenketten begründet, welcher der Knäuelbildung der Hauptkette entgegenwirkt.

1.1 Eigenschaften von Polymakromonomeren

Die Kontrolle über die Konformation von Polymeren ist ein zentraler Punkt wissenschaftlichen Interesses. So nimmt eine einzelne flexible Polymerkette typischerweise eine geknäuelte Konformation ein, wenn sie in einem Lösungsmittel gelöst wird.

Im Fall von Polymakromonomeren (vgl. Abbildung 1.4) wird durch die sterische Überfrachtung der Hauptkette durch die Seitenketten die Hauptkette in eine gestreckte Form gezwungen. Dadurch können kettensteife zylindrische Polymere erhalten werden [8].

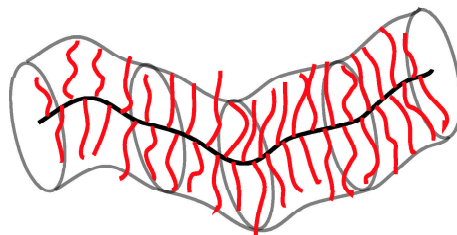


Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau eines Polymakromonomers

Die Seitenketten können aus Homopolymeren oder Diblockcopolymeren gebildet werden (letzteres ist der Ansatz, um Kern-Schale Zylinder darzustellen). Eine wichtige Bedingung für die zylindrische Form dieser Polym-

akromonomere ist, dass der Polymerisationsgrad der Hauptkette wesentlich größer ist als der Polymerisationsgrad der Seitenketten.

Ist der Polymerisationsgrad der Hauptketten in etwa gleich dem der Seitenketten, ist die Folge, dass die Hauptkette des Polymers sich aufgrund der fehlenden sterischen Überfrachtung der Hauptkette durch die Seitenketten zu einer sternförmigen Struktur anordnen kann, d. h. es werden nur kugel- oder kartoffelförmige Strukturen gebildet.

Nur wenn der Polymerisationsgrad der Hauptkette wesentlich größer als der Polymerisationsgrad der Seitenketten ist, bildet sich die in Abbildung (1.4) gezeigte zylinderförmige Struktur aus. Diese zylinderförmigen Strukturen haben interessante Eigenschaften, die im folgenden näher erläutert werden.

Die Form und Eigenschaften von Polymakromonomeren ist in erster Instanz nur von deren

1. Größe,
2. der hohen Zahl an aktiven Gruppen innerhalb des Polymers, und schließlich von der
3. inneren Struktur (radialen Segmentdichteverteilung)

abhängig. Diese Parameter spielen bei der Ausbildung von gezielt einstellbaren Konformationen eine große Rolle.

Die Synthese von Kern-Schale Zylindern auf der Grundlage von Diblock-Makromonomeren stellt die Möglichkeit dar, mikrophasenseparierte Reaktionsräume zu schaffen [45]. Ein solches zylindrisches Kern-Schale Polymer ist in Abbildung (1.5) gezeigt.

Wenn die beiden Blöcke der Seitenkette so gewählt werden, dass diese chemisch unverträglich und somit nicht mischbar sind, bilden sich mikrophasenseparierte Domänen entlang der Hauptkette des Moleküls aus.

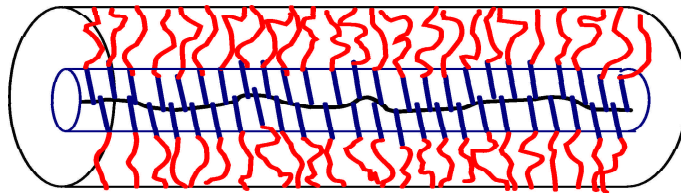


Abbildung 1.5: Schematischer Aufbau eines zylindrischen Kern-Schale Polymakromonomers mit mikrophasenseparierten Seitenketten

1.2 Anwendungsmöglichkeiten von Polymakromonomeren

Eine mögliche industrielle Anwendung von Polymakromonomeren ist das Design von Mikroreaktionsräumen, oder anders ausgedrückt, Kern-Schale Systemen, die sowohl kolloidale als auch polymere Eigenschaften vereinen. Diese Kern-Schale Systeme können, bei geeigneter Wahl der Chemie der Seitenketten, eine Mizellstruktur entlang der Hauptkette ausbilden, und haben gleichzeitig noch polymere Eigenschaften. Aufgrund dieser universellen Eigenschaften könnten diese Systeme verstärkt Anwendung in der Industrie finden, indem sie z. B. als Transportbehältnis für biologische oder chemische Materialien oder als Träger von Katalysatoren verwendet werden.

Hierbei fungieren die Makromonomere (bzw. die Seitenketten) als Emulgatoren oder auch als Lösungsmittel für das komplette Polymakromonomer in Emulsionen oder Dispersionen. Da die Makromonomere auch als Polymere angesehen werden können (nur mit kleinerem Polymerisationsgrad P_n als bei hochmolekularen Polymeren), agieren die Makromonomere (bzw. Seitenketten) als effektive Stabilisatoren der genannten Mikrosphären. Viele hydrophile oder polare Makromonomere sind für den Einsatz in wässrigen Emulsionen oder Dispersionen entwickelt worden.

So werden Polyalkylmethacrylate als Viskositätsindexverbesserer in der Schmierstoffindustrie verwendet. Die Tochterfirma der Degussa, Röhm (Darmstadt), hält einige weltweite Patente in der Fließmittelchemie: sie benutzt Polyalkylmethacrylate als Öladditive, um die Viskosität der Öle über einen

weiten Temperaturbereich einstellen zu können.

Generell könnten funktionalisierte Polymakromomere als Bausteine für Nanomaschinen Verwendung finden. Damit wäre der Weg für ein Bottom-up, also für eine Bauweise von Nanomaschinen aus kleinsten Bauelementen geebnet. Interessante Ordnungsphänomene von Polyalkylmakromonomeren auf Oberflächen, werden in Kapitel 3 beschrieben.

Eine weitere Anwendung von Polymakromonomeren könnte aus der Längenschaltbarkeit entstehen: Fischer und Schmidt berichteten 2001 [10] von einer lösungsmittelgesteuerten Längenänderung von zylindrischen Bürsten. Diese Längenveränderung könnte als Stimulator für Sensoren oder als Antrieb für molekulare Maschinen eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit, um Polymakromomere längenschaltbar zu machen, wäre der Einsatz von verschiedenen Gegenionen bei Polyelektrolytbürsten, die dann wegen der veränderten Gegenionenstärke eine Längenänderung zeigen.

Eine gezielte Manipulation der Konformation von zylindrischen Bürsten zu hufeisenförmigen Gebilden ist vor kurzem in einer Arbeit von Stephan realisiert worden [44]. Hierbei kamen statistische Copolymakromomere (sog. „gefleckte Bürsten“) zum Einsatz, die durch intramolekulare Phasenseparation eine Krümmung der Hauptkette erzwingen.

Eine weitere mögliche Anwendung von Kern-Schale Zylindern ist von Djalali [45] aufgezeigt worden. Indem Goldsalze im Kern von PS-PVP Zylindern abgelagert und anschließend diese Goldsalze zu Metallphasen reduziert wurden, wurde eine elegante Methode gefunden, um Gold-Nanowires zu synthetisieren.

1.3 Synthese von Polymakromonomeren

Der Zugang zu Polymakromonomeren mit wesentlich höheren Polymerisationsgraden der Hauptkette als in der Seitenkette war bis jetzt nur durch freie radikalische Polymerisationstechniken möglich. Eine Kontrolle sowohl über den Polymerisationsgrad der Hauptkette als auch über die Polydispersität

der Polymakromonomere ist mit den bis jetzt zur Verfügung stehenden Reaktionen nicht möglich. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten werden in Kapitel 5 behandelt.

Dies bedeutet, dass die Segmentdichte am aktiven Zentrum bei der Polymerisation von Makromonomeren einen wesentlichen Unterschied zur Polymerisation von kleinen Monomeren hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit und des maximalen Polymerisationsgrades darstellt. Um dennoch eine Reaktion zu ermöglichen, muss das Makromonomer entgegen des Konzentrationsgradienten der wachsenden Kette an das aktive Zentrum (Radikal am Kettenende) gebracht werden. Damit dies gelingt, werden die Reaktionen in sehr hohen Makromonomerkonzentrationen durchgeführt (5 g Makromonomer/1 mL Benzol).

Folgende experimentellen Bedingungen sind bei der Polymerisation von Makromonomeren nicht zu umgehen:

1. die hohe Viskosität der zu polymerisierenden Monomerlösungen,
2. die geringe Konzentration der polymerisierbaren reaktiven Endgruppe,
3. die hohe Segmentdichte oder hochverzweigte Struktur um das wachsende Kettenende („propagating radical“), und schließlich ist
4. ein sehr langsames Kettenwachstum aufgrund des polymeren Charakters der Makromonomere.

Deshalb ist die Polymerisation von Makromonomeren sehr sensitiv im Hinblick auf den diffusionskontrollierenden Schritt der Polymerisationsreaktion. Eine weitere Konsequenz der o. g. Bedingungen ist, dass nur eine sehr niedrige Initiatorkonzentration zur Bildung von hohen Polymerisationsgraden der Hauptkette führt. Durch diese niedrige Initiatorkonzentration ist die Polymerisation sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen, die zum Abbruch der Polymerisation führt.

1.4 Metallocenkatalysierte Polymerisationen

1963 wurde der Nobelpreis für Chemie an Karl Ziegler und Giulio Natta verliehen, um ihre Entwicklung der nach ihnen benannten Katalysatorklasse zu würdigen. Katalysatoren dieses Typs sind fähig, Alkene und Diene mit sehr hoher Aktivität und Selektivität in einem breiten Bereich von Reaktionsbedingungen zu polymerisieren. Die Existenz dieser Katalysatoren hatte einen weitreichenden Effekt auf die Erdöl- und Kunststoffindustrie. Die industrielle Produktion von Polyethylen begann in großem Maße in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts. Eine der ersten Anwendungen für das neue Material war der Einsatz zur Ummantelung für Unterwasserkabel. „High Density Polyethylene“ (HDPE), das mit Ziegler–Natta Katalysatoren hergestellt wurde, besteht aus langen Polymerketten, die in lamellarer Form kristallisieren. In der Folgezeit wurde die Entwicklung der Katalysatoren auch auf größere und sterisch anspruchsvollere Monomere ausgedehnt. Kurz nach der Synthese der ersten Gruppe 4 Metallocene 1953 durch Wilkinson et al. [11] wurde deren Fähigkeit in Polymerisationsreaktionen getestet. Mischungen von $[\text{TiCl}_2\text{Cp}_2]$ und AlClEt_2 polymerisierten Ethen mit vergleichsweise geringer Aktivität. Diese Katalysatoren waren anfällig für Reduktionen zu inaktiven Titan(III)–Spezies und konnten nicht mit den hochaktiven und stereoselektiven heterogenen Systemen mithalten. Deshalb fanden diese zuerst keine industrielle Verwendung, obwohl diese löslichen Systeme für mechanistische Untersuchungen wertvoll waren.

Eine weitere wichtige Entwicklung begann mit der überraschenden Beobachtung, dass, obwohl Ziegler Katalysatoren sehr hydrolyseempfindlich sind, Spuren von Wasser die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Titanocenkatalysatoren erhöhte. Dieses Phänomen wurde genauer von Sinn et al. untersucht [12]. Sie fanden, daß das normalerweise inaktive System $[\text{ZrCp}_2\text{Me}_2]$ – AlMe_3 hochaktiv wird, wenn Wasser zugegeben wird. Dieser Effekt wird auch erreicht, indem AlMe_3 partiell zu Methylaluminiumoxan (MAO) hydrolysiert wird. MAO ist eine bis jetzt nicht genau charakterisierte polymere glasartige Substanz. Diese hat ein Molekulargewicht von 900 – 1 200 g/mol und einer

ungefähren Zusammensetzung von $[(\text{MeAlO})_n]$, die aus linearen, zyklischen und vernetzten Verbindungen besteht [13]. Um die bei einer Polymerisation gewünschte hohe Aktivität zu erreichen, muß das MAO in großem Überschuß gegenüber der Zr-Komponente, üblicherweise Verhältnisse Al:Zr von 10^3 – 10^4 : 1, eingesetzt werden.

Somit fanden in der industriellen Produktion zuerst die heterogen katalysierten Prozesse Anwendung. Daher war die industrielle Entwicklung im Hinblick auf homogene, auf Metallocenkomplexen basierende Polymerisationskatalysatoren erst einmal gestoppt. Dennoch wurde der Forschungsdrang auf dem Gebiet der metallocenkatalysierten Polymerisation durch den Wunsch beflügelt, geeignete Modelle für die Reaktionsmechanismen der heterogenen Polymerisationskatalysatoren zu finden. Die Einführung wohldefinierter „Single-site“ Organoübergangsmetallkatalysatoren zur Olefinpolymerisation in den frühen 80er Jahren veranschaulichte Möglichkeiten, die Eigenschaften von Standard-Polymerprodukten wie Polyethylen und Polypropylen zu kontrollieren und erheblich zu verbessern. Metallocen- und Halbsandwich-Titanamid Komplexe der 4. Gruppe („Constrained Geometry“ Katalysatoren) standen in erster Linie dieser Entwicklungen. Um die Eigenschaften von Polymeren aus polaren Monomeren (wie z. B. Methylmethacrylat) zu verbessern, war aber noch weitere Forschung notwendig. So entwickelten 1993 Yasuda et al. die Synthese von Poly(methylmethacrylaten) mit sehr geringen Polydispersitäten und sehr hohen Molmassen durch die lebende Polymerisation mit Organolanthanoid(III)-Komplexen [14]. Da diese Organolanthanoid(III)-Komplexe extrem hohe Polymerisationsaktivitäten mitbringen, sollten diese ideale Katalysatoren für Makromonomere darstellen. Vor allem der lebende Charakter der Polymerisation [15] könnte Blockstrukturen (z. B. „Rod-Coil“ Strukturen) möglich machen, die bisher noch nicht synthetisiert wurden. Einen Überblick über die laufenden Entwicklungen bei Organolanthanoidpolymerisationskatalysatoren gibt [16].

1.5 Aufgabenstellung und Problemstellung

Die vorliegende Arbeit ist in vier Themenblöcke aufgeteilt. Allen Themenblöcken ist gemein, dass die untersuchte grundlegende Polymerarchitektur aus neuartigen Polymakromonomeren gebildet wird. Dabei bilden sich verschiedene Topologien basierend auf der unterschiedlichen Seitenkettenchemie aus.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von neuen Polyalkylmakromonomeren. Anschließend werden die synthetisierten Polyalkylmakromonomere mit unterschiedlichen Methoden untersucht, um das Verständnis des Verhaltens dieser Polymere sowohl in Lösung als auch in Masse zu vertiefen. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 3 beschrieben.

In Kapitel 4 dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der Synthese von Kern-Schale Zylindern, die besonders kettensteif sein sollen. Die Kettensteifheit soll hierbei durch intramolekulare Kristallisation des Kerns der Polymakromonomere induziert werden.

Eine neue Syntheseroute für Polymakromonomere wird in Kapitel 5 untersucht. Hier wurde durch Einsatz eines hochaktiven Samarocens zum ersten Mal die Möglichkeit geschaffen, Makromonomere kontrolliert lebend zu polymerisieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in *Macromolecules* zur Veröffentlichung eingereicht.

Im sechsten Kapitel wird der lebende Charakter der in Kapitel 5 entwickelten samaroceninduzierten Polymerisation nachgewiesen, indem ein Blockcopolymer synthetisiert wird. Dieses weist eine besondere Konformation auf: ein Block besteht aus einer zylindrischen Bürste, während der andere durch ein herkömmliches kleines Monomer (t BuMA) gebildet wird. Sowohl die Synthese dieser neuartigen Polymerstruktur wird beschrieben als auch deren Charakterisierung. Weiterhin wird das Phasenverhalten dieser „rod-coil“ Struktur untersucht, die als Modell für biologische Moleküle dienen kann. Schließlich wurden Untersuchungen hinsichtlich der Überstrukturbildung solcher Polymere durchgeführt, die sich aufgrund ihres blockcopolymeren Charakters wie gewöhnliche niedermolekulare Tenside verhalten können. Hierbei war in-

1.5. AUFGABENSTELLUNG UND PROBLEMSTELLUNG

teressant, wie sich die für ein Tensid außergewöhnliche Kopfgruppe bei einer sphärischen Aggregation verhalten würde.

Kapitel 2

Methodische Grundlagen

2.1 Einführung

Die Charakterisierungsmethoden in dieser Arbeit werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und beschrieben. Es werden immer die im Bezug auf die Arbeit wichtigen Möglichkeiten der Methoden angesprochen, das Feld der einzelnen Methoden ist natürlich viel umfangreicher.

2.2 Lichtstreuung

Die Untersuchung des Streulichtes einer Polymerlösung liefert vielfältige Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften von Makromolekülen in Lösung. Die beiden Methoden – die dynamische und die statische Lichtstreuung – werden in den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

Statische Lichtstreuung – SLS

Durch das oszillierende elektrische Feld des Primärstrahls werden in den Elektronenhüllen der Moleküle einer durchstrahlten Lösung oszillierende Dipole induziert, welche ihrerseits elektromagnetische Strahlung – das Streulicht –

aussenden. Dieses stimmt überwiegend in Frequenz und Phase mit der Primärstrahlung überein. Lord Rayleigh [17] entwickelte die grundlegende Theorie für die Streuung von sichtbarem Licht an verdünnten Gasen, Smoluchowski [18] und Einstein [19] erweiterten diese auf Flüssigkeiten und Lösungen (Fluktuationstheorie). Debye [20] schließlich übertrug die Theorie auf Polymerlösungen, wobei hier die Ausdehnungen der gelösten Polymere gegenüber der Wellenlänge des Streulichtes nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Die Streuung des Primärstrahls rührt von Fluktuationen der Polarisierbarkeit α des streuenden Mediums her. Diese Fluktuationen entstehen durch Konzentrations- und Dichteschwankungen in der Polymerlösung. Wird die Änderung der Polarisierbarkeit als Änderung des Brechungsindex n ausgedrückt, dann erhält man für Lösungen kleiner Teilchen (der Durchmesser der Teilchen sei kleiner als ein Zwanzigstel der Wellenlänge, $d \leq \lambda/20$) folgende Beziehung:

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{I_r^2}{I_0} \\
 &= \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} \left(\rho n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 RT\beta + n_0^2 \left(\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \frac{c}{\left(-\frac{\partial \Delta \mu}{\partial c} \right)} \right) \right) \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

- R Rayleigh-Verhältnis der Lösung $R = \frac{I_{\text{Lösung}} - I_{\text{Lösungsmittel}}}{I_{\text{Standard}}}$
 I Intensität der Streustrahlung
 r Abstand Detektor – Streuvolumen
 I_0 Intensität des Primärstrahls
 λ Wellenlänge des Primärstrahls im Vakuum
 N_A Avogadro'sche Zahl
 ρ, ρ_0 Dichte der Lösung, des Lösungsmittels
 n, n_0 Brechungsindex der Lösung, des Lösungsmittels
 R Allgemeine Gaskonstante

2.2. LICHTSTREUUNG

- T Absolute Temperatur
 β Isotherme Kompressibilität $\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T$
 c Konzentration der Polymerlösung
 M_0 Molmasse des Lösungsmittels
 $\Delta\mu$ Differenz der chemischen Potentiale von
 Lösung und Lösungsmittel

In Gleichung (2.1) berücksichtigt der erste Summand den Beitrag der Dichtefluktuationen, der zweite Summand den der Konzentrationsschwankungen zur Streuintensität. Unter der Annahme, daß sich in verdünnten Lösungen die Dichtefluktuationen des reinen Lösungsmittels nicht wesentlich von denen des Lösungsmittels in der Lösung unterscheiden, kann die resultierende Streustrahlung wie folgt beschrieben werden:

$$R_\vartheta = R_{\vartheta, Lsg} - R_{\vartheta, 0} = Kc \frac{M_0 RT}{\rho_0 \left(-\frac{\partial \Delta\mu}{\partial c}\right)} \quad (2.2)$$

- $R_{\vartheta, 0}$ Rayleigh-Verhältnis des reinen Lösungsmittels
 K Optische Konstante gegeben durch (2.3)

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \quad (2.3)$$

Aus der Thermodynamik ist der Zusammenhang zwischen der Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel $\Delta\mu$ und dem osmotischen Druck Π bekannt.

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right) = \left(\frac{M_0}{\rho_0}\right) \left(\frac{\partial \Pi}{\partial c}\right) \quad (2.4)$$

Wird der osmotische Druck Π in eine Reihe nach der Konzentration entwickelt, die Entwicklung nach dem quadratischen Glied abgebrochen und die Ableitung nach der Konzentration gebildet, erhält man zusammen mit (2.2)

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (2.5)$$

M Molmasse der Teilchen

Die Gleichung (2.1) gilt nur für optisch isotrope, regellos im Lösungsmittel verteilte Moleküle kleiner $\lambda/20$, so dass sich aus der Konzentrationsabhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes A_2 und die Molmasse der Teilchen M bestimmen lassen.

Für die Beschreibung des Streuverhaltens größerer Teilchen (größer als $\lambda/20$) oder von Lösungen mit räumlicher Ordnung muß die Gleichung (2.1) modifiziert werden, da das Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ zu einer Funktion des Streuwinkels θ und damit des Streuvektors q wird. Diese q -Abhängigkeit wird von Interferenzen der von verschiedenen Streuzentren innerhalb eines Polymermoleküls ausgehenden Streustrahlung hervorgerufen, da das Streulicht der verschiedenen Streuzentren Gangunterschiede aufweisen kann, die zur intramolekularen Interferenz des Streulichtes führen. Diesem Effekt wird durch die Einführung des Molekülformfaktors $P(q)$ Rechnung getragen. Weiterhin können in konzentrierteren Lösungen auch intermolekulare Interferenzen zwischen Polymermolekülen auftreten; dieser Beitrag wird durch den statischen Strukturfaktor $S(q)$ ausgedrückt.

$$P(\bar{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(i\bar{q}\bar{r}_{ij}) \rangle \quad (2.6)$$

N Anzahl der Streuzentren pro Molekül

\bar{r}_{ij} Abstandsvektor der Streuzentren i und j ; $\bar{r}_{ij} = \bar{r}_i - \bar{r}_j$

\bar{q} Streuvektor

$$q = |\bar{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.7)$$

Für kleine Werte von q kann $P(q)$ in eine Reihe entwickelt werden, wie es in Gleichung (2.8) gezeigt ist.

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots \quad (2.8)$$

$P_z(q)$ z -Mittel des Formfaktors
 $\langle R_g^2 \rangle_z$ z -Mittel des Trägheitsradienquadrats

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum m_i M_i} \quad (2.9)$$

m_i Massenanteil der Teilchensorte i
 M_i Molmasse der Teilchensorte i

Setzt man diesen Ausdruck für $P(q)$ in die modifizierte Gleichung (2.5) ein, wobei der Ausdruck $1/M$ ersetzt wird durch $1/M_w P_z(q)$, dann erhält man die Zimm-Gleichung für polydisperse Systeme (2.10) [21].

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2c \quad (2.10)$$

M_w Massenmittel des Molekulargewichts

Aus dem aus Gleichung (2.10) abgeleiteten Zimm-Plot erhält man durch Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ das Massenmittel der Molmasse M_w und das Zentrifugenmittel des Trägheitsradienquadrats $\langle R_g^2 \rangle_z$. Extrapolation auf $q \rightarrow 0$ liefert das Massenmittel der Molmasse M_w und den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 [28, 29, 30, 31].

Dynamische Lichtstreuung – DLS

Bei der dynamischen Lichtstreuung werden zeitliche Fluktuationen der Streuintensität, die durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufen werden, korreliert (und nicht wie bei der statischen Lichtstreuung zeitlich gemittelt). Diese spontane Bewegung der Teilchen wird durch die Brown'sche Bewegung ausgelöst. Die Autokorrelationsfunktion liefert Informationen über dynamische Moleküleigenschaften.

Die gelösten Moleküle bewegen sich im Streuvolumen durch die Brown'sche Diffusion regellos (random walk model) in alle Richtungen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten relativ zum Detektor. Diese Bewegungen füh-

ren wie beim Doppler-Effekt zu einer Frequenzverschiebung des eingestrahlten Lichtes und damit zu einer Verbreiterung der spektralen Intensitätsverteilung des Streulichtes im Vergleich zum Primärlicht. Die Diffusionsprozesse von Makromolekülen in Lösung sind allerdings so langsam, daß sie experimentell nur sehr schwer auflösbare Frequenzverbreiterungen bewirken.

$$F(g_1(t)) = P(q, \omega) \quad (2.11)$$

Nach dem Wiener-Khintchine Theorem (Gleichung (2.11)) gibt es zu jedem Intensitätsspektrum im Frequenzraum eine fourier-transformierte Funktion im Zeitraum, welche die durch die Teilchenbewegung verursachte Fluktuation des Streulichtes wiedergibt.

Durch Korrelation der gemessenen Streuintensität zu verschiedenen Zeiten erhält man die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität $g_2(t)$.

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (2.12)$$

- $I(0)$ Streuintensität zum Zeitpunkt 0
- $I(t)$ Streuintensität zum Zeitpunkt t
- t Zeitabstand der Meßkanäle des Korrelators
- $\langle \dots \rangle$ zeitliches Mittel

Nach der Siegert-Relation kann aus $g_2(t)$ und der ebenfalls experimentell bestimmten Basislinie A die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes $g_1(t)$, die als Quotient aus dynamischem und statischem Strukturfaktor definiert ist, bestimmt werden.

$$g_1(t) \equiv \frac{S(q, t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (2.13)$$

- A experimentell bestimmte Basislinie
- $S(q, t)$ dynamischer Strukturfaktor
- $S(q)$ statischer Strukturfaktor

2.2. LICHTSTREUUNG

Für monodisperse kugelförmige Teilchen fällt $g_1(t)$ gemäß Gleichung (2.14) monoexponentiell ab.

$$g_1(t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (2.14)$$

B Signal-Rausch-Verhältnis

D translatorischer Diffusionskoeffizient

Bei polydispersen Proben entspricht die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes dagegen einem z -Mittel von Exponentialfunktionen für die Teilchensorte i .

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

D_i translatorischer Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i

m_i Massenanteil der Teilchensorte i

M_i Molmasse der Teilchensorte i

Aus der Anfangssteigung einer Auftragung von $\frac{\partial(\ln g_1(t))}{\partial t}$ gegen q^2 erhält man den apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} .

$$-\left[\frac{\partial(\ln g_1(t))}{\partial t} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i}{\sum m_i M_i} \equiv q^2 D_{app} \quad (2.16)$$

Für große Teilchen muß zusätzlich noch der Formfaktor berücksichtigt werden.

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

Analog zu Gleichung (2.16) erhält man

$$-\left[\frac{\partial(\ln g_1(t))}{\partial t} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i P_i(q)}{\sum m_i M_i P_i(q)} \equiv q^2 D_{app}(q) \quad (2.18)$$

Die Gleichungen (2.15) und (2.17) zeigen, dass im allgemeinen Abweichungen von einem einfachen exponentiellen Verhalten auftreten. Multiex-

ponentielle Abfälle lassen sich häufig durch eine Kumulantenreihe annähern, wie die Gleichung (2.19) zeigt:

$$\ln g_1(t) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2!} \Gamma_2^2 t^2 - \frac{\mu_3}{3!} \Gamma_3^3 t^3 + \dots + \frac{\mu_n (-1)^n}{n!} \Gamma_n^n t^n \quad (2.19)$$

Γ_n Kumulant n -ter Ordnung

Aus der Ausgangssteigung Γ läßt sich ebenfalls der apparente translatorische Diffusionskoeffizient $D_{app}(q)$ bestimmen (2.20).

$$D_{app}(q) = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (2.20)$$

$D_{app}(q)$ ist sowohl winkel- als auch konzentrationsabhängig; diese Abhängigkeit kann in Reihen entwickelt werden. Hierbei muss analog zum Zimm-Plot auf $q \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 0$ extrapoliert werden, um das z -Mittel des Diffusionskoeffizienten zu erhalten (2.21).

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

C dimensionslose Größe, abhängig von der Molekülstruktur

$$k_d \quad k_d = 2A_2 - k_f - \nu_p$$

$$k_f \quad f = f_0(1 + k_f c + \dots)$$

f Reibungskoeffizient

ν partielles Molvolumen des Polymers

Mit Hilfe des Stokes-Einstein Gesetzes ergibt sich aus den extrapolierten Werten für D_z ein kugeläquivalenter hydrodynamischer Radius, der ein inverses z -Mittel darstellt (2.22).

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

η_0 Viskosität des Lösungsmittels

Der μ_2 -Wert aus dem Kumulantenfit aus Gleichung (2.19) ermöglicht eine qualitative Abschätzung der Polydispersität der hydrodynamischen Radien, sofern innere Segmentbewegungen vernachlässigt werden können. Diese Voraussetzung ist für kugelsymmetrische, harte Teilchen erfüllt. Für monodisperse Proben ergeben sich μ_2 -Werte ≤ 0.05 . Breiter verteilte Proben mit insgesamt geringer Polydispersität zeigen μ_2 -Werte ≤ 0.1 , während Werte > 0.1 auf stark polydisperse Systeme hinweisen. Zu beachten ist, dass μ_2 die Verteilung der hydrodynamischen Radien wiedergibt und nicht die der Molmasse, d. h. geringe Polydispersitäten bezüglich der hydrodynamischen Radien bedeuten nicht automatisch geringe Polydispersitäten bezüglich M_w .

Das ρ -Verhältnis

Das ρ -Verhältnis ist definiert als Quotient der Quadratwurzel des z -Mittels des Trägheitsradienquadrats und des inversen z -Mittels des kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius (2.23).

$$\rho = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_z}}{(\langle R_h^{-1} \rangle_z)^{-1}} \quad (2.23)$$

Ein Vergleich des experimentell bestimmten ρ -Verhältnis mit theoretisch berechneten Werten erlaubt Aussagen über die geometrische Form der untersuchten Teilchen. In der Tabelle (2.1) kennzeichnet das „+“ eine gute Übereinstimmung von berechneten und experimentell gefundenen Werten.

2.3 Gelpermeationschromatographie – GPC

Bei der GPC werden die zu trennenden Makromoleküle unterschiedlicher Molmasse in einer verdünnten Lösung durch eine Säule mit einer Füllung aus makroporösen Gelen gepumpt. Die meisten dieser makroporösen Gele quellen im Lösungsmittel. Das Gesamtvolumen des Gelbettes in der Säule setzt sich zusammen aus dem Volumen des Gelgerüsts, dem inneren Volumen des Gels V_i und dem äußeren Volumen zwischen den Gelpartikeln V_0 . Das

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	≥ 1.2	$0.8 - 1.4$

Tabelle 2.1: ρ -Verhältnis für verschiedene Teilchenformen

äußere Volumen V_0 ist identisch mit dem Elutionsvolumen V_c einer Substanz mit einer Molmasse, die oberhalb der Ausschlußgrenze liegt.

Dies bedeutet, dass Makromoleküle dieser Größe nicht in die Poren des Netzwerkes eindringen. Sie durchströmen die Säule ohne Verzögerung auf der kürzesten Wegstrecke. Moleküle, die so klein sind, daß sie Zugang zum inneren Volumen des Gels haben, verlassen die Säule mit einem Elutionsvolumen $V = V_0 + V_i$ und haben daher eine längere Wegstrecke auf der Säule zurückzulegen. Diese kleinen Moleküle werden daher relativ zu den großen Molekülen verzögert eluiert.

Die Eichung der Säule bzw. Säulenkombination erfolgt mit engverteilten Standardproben (meistens Polystyrol- oder PMMA-Standards). Aufgrund dieser Eichung können dann Aussagen über die Molmasse der eluierten Makromoleküle relativ zur Eichmolmasse getroffen werden. Die Bestimmung der Molmassenverteilung eines unbekanntes Polymeres ist direkt aus den Signalflächen möglich. Die Bestimmung des Anteils an jeder Spezies erfolgt in der Regel einerseits über die Detektion der Änderung des Brechungsindex der Lösung (**R**efractive **I**ndex-**D**etektion) oder andererseits durch die Bestimmung der UV-Absorption der Moleküle (UV-**D**etektion).

2.4 Lichtstreu–GPC–Kopplung

Die Kopplung der GPC als Relativmethode mit der Lichtstreuung als Absolutmethode bringt apparative Schwierigkeiten mit sich; die daraus gewonnenen Informationen sind aber durch andere Methoden nicht zu erhalten. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung (2.1) dargestellt. Durch diese Kopplung läßt sich die Eichung, die bei einer Relativmethode unerlässlich ist, vermeiden, da über einen Lichtstredetektor absolute Molmassen der eluierten Polymermoleküle bestimmt werden. Außerdem kann bei gleichzeitiger Messung der Lichtstreuintensität bei verschiedenen Winkeln der Trägheitsradius R_g der eluierten Makromoleküle bestimmt werden. Über die so erhaltenen R_g – M_w Beziehungen lassen sich Aussagen über die Struktur des Polymers treffen. Über eine doppeltlogarithmische Auftragung von R_g gegen M_w läßt sich der Exponent der R_g – M_w –Beziehung (2.24) bestimmen.

$$R_g = K \cdot M_w^a \quad (2.24)$$

- a = $\frac{1}{3}$ für harte Kugeln
- a = $\frac{1}{2}$ für Gauß–Knäuel unter Θ –Bedingungen
- a = $\frac{3}{5}$ für Gauß–Knäuel in guten Lösungsmitteln
- a = 1 für steife Stäbchen

Bestimmung der Kettensteifheit von Polymakromonomeren

Polymakromomere sind lokal nicht völlig flexible Moleküle, d. h. selbst die Monomereinheiten einer unendlich dünnen Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit können nicht beliebige Lagen einnehmen. Dies wird dadurch deutlich, daß die Platzwahl der auf die erste Einheit folgenden Einheiten wegen des starren Valenzwinkels eingeschränkt ist. Die Platzwahl wird weiterhin durch große Substituenten und durch helikale Strukturen behindert. Im Fall der Polymakromomere wird durch die sterische Überfrachtung der Haupt-

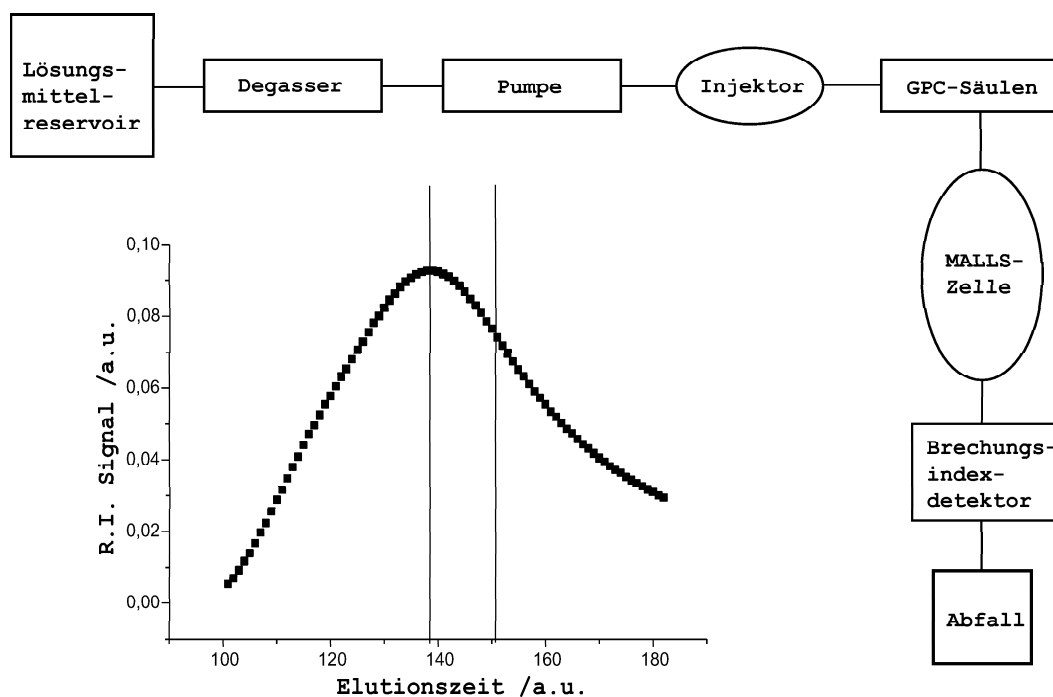


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lichtstreu-GPC-Kopplungsanlage

kette durch die Seitenketten eine Persistenz der Hauptkette induziert, d. h. das Einknäueln der Hauptkette wird eingeschränkt. Die Kette ist semiflexibel und krümmt sich wie ein Wurm, oder ein nicht zu langer Gartenschlauch.

Der Eigenplatzbedarf der Monomere wird durch das ausgeschlossene Volumen berücksichtigt (analog zum Eigenvolumen der Gasmoleküle in der für reale Gase geltenden Gasgleichung). Dieses berücksichtigt sowohl die endliche Ausdehnung der Monomere (d. h. die entsprechenden ausgeschlossenen Volumen-Wechselwirkungen, die ein Durchdringen der Monomere eines Polymers verhindern) als auch die lokale Steifigkeit der Kette.

Eine erste Theorie dazu wurde von Flory 1949 aufgestellt, der für seine fundamentalen Arbeiten auf dem Gebiet der Polymerphysik im Jahr 1974 den Nobelpreis erhielt. Der Effekt der lokalen Steifigkeit der Polymerkette wurde schon früh von Kuhn in ein Modell gefaßt [22]. Später entwickelten Kratky und Porod ein quantitatives Modell, das Modell der wurmähnlichen

Kette („wormlike chain model“) [23]. Bei diesem Modell wird eine „Vergrößerung“ („coarse graining“) durchgeführt, indem so viele Monomereinheiten zu einer neuen charakteristischen Länge, der Segment- oder Persistenzlänge, zusammengefasst werden, bis keine Richtungskorrelation zwischen den einzelnen Monomereinheiten vorhanden ist. Beide Modelle werden im folgenden näher erläutert.

Kuhn führte im Jahr 1943 [22] zur Beschreibung von realen Ketten ein statistisches Vorzugselement — die nach ihm benannte Kuhn’sche Länge l_k — ein. Diese stellt eine Art Vergrößerung des Rasters dar, mit dem das Molekül beschrieben wird („coarse graining“). Es wird demnach nur noch eine Anordnung von Segmenten betrachtet, die innerhalb des Segments kettensteif sind. Die Kuhn’sche Länge ist demnach wie die Persistenzlänge ein direktes Maß für die Kettensteifheit eines Moleküls.

Zur Beschreibung solcher semiflexiblen Moleküle kann die Theorie von Kratky und Porod [23] angewendet werden, bei der das Molekül als kontinuierlich gekrümmte Kette betrachtet wird. Die Definierung einer Persistenzlänge L_p dient dazu, ein Maß für die Krümmung der Kette und damit ein Maß für die Flexibilität der Kette angeben zu können. Je größer der Wert der Persistenzlänge ist, desto größer ist die Kettensteifheit des Moleküls.

Doty und Benoit leiten in ihrer Publikation im Jahr 1953 [24] eine R_g - M_w -Beziehung (Gleichung (2.25)) ab, mit der sich bestimmte Parameter einer wurmartigen Kette anfitzen lassen, wie z. B. die Kuhn’sche Länge l_k und die Länge pro Monomer l_{mon} .

$$R_g^2 = \frac{Ll_k}{6} - \frac{l_k^2}{4} + \frac{l_k^3}{4L} - \frac{l_k^4}{8L^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2L}{l_k}\right) \right) \quad (2.25)$$

l_k Kuhn’sche Länge

L Konturlänge des Polymers

Um jetzt aus einer Auftragung eines Plots von R_g^2 gegen M_w die Fitparameter l_{mon} und l_k zu erhalten, muss noch die Konturlänge L durch den folgenden Ausdruck ersetzt werden:

$$L = n \cdot l_{mon} = \frac{M_w}{M_0} \cdot l_{mon} \quad (2.26)$$

- n Polymerisationsgrad $\left(n = \frac{M_w}{M_0}\right)$
 M_0 Molmasse einer Monomereinheit
 l_{mon} Länge pro Monomer

Mit Hilfe der aus der VWL-GPC Kopplung gewonnenen R_g - M_w Beziehungen kann die Kettensteifheit von Polymakromonomeren quantifiziert werden.

Die Kurven der R_g - M_w Beziehungen sind gekrümmt. Die Polymere mit kleinen Molmassen verhalten sich eher stäbchenförmig, während sich die Polymere mit grossen Molmassen ähnlich einem Knäuel verhalten. Die Steigung im doppeltlogarithmischen Plot fällt daher von $a = 1$ (steife Stäbchen) bei kleinen Werten von M_w bis auf $a = 0.6$ (für Knäuel in guten Lösungsmitteln) oder $a = 0.5$ (ungestörtes Knäuel) bei grossen Werten von M_w ab (vgl. Abbildung (2.2)).

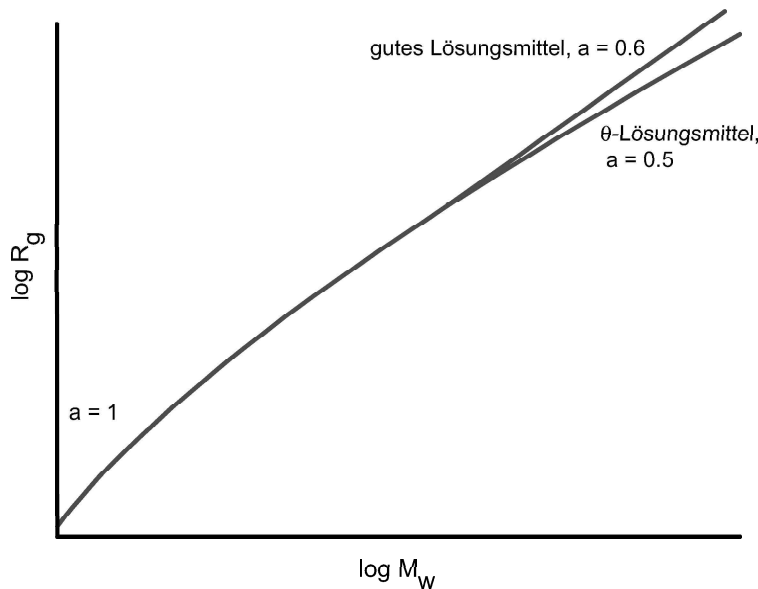


Abbildung 2.2: Änderung der Steigung a im doppeltlogarithmischen R_g - M_w Plot

Für Polymakromonomere werden Werte von $a = 0.6$ gemessen. Daher muss angenommen werden, dass diese Polymere als semiflexible Knäuel in guten Lösungsmitteln vorliegen [43].

Im Übergangsbereich des Knäuel–Stäbchen–Übergangs wird für Gleichung (2.24) weder ein Exponent $a = 1$ (steifes Stäbchen), noch $a = \frac{1}{2}$ (ungestörtes Knäuel) gefunden, sondern dazwischen liegende Exponenten $\frac{1}{2} \leq a \leq 1$. Speziell bei niedrigen Molmassen ist zu beachten, dass das Kratky–Porod Modell nur für unendlich dünne Ketten gilt. Der dadurch hervorgerufene Fehler ist aber vernachlässigbar, wenn die Persistenzlänge viel größer als der Kettendurchmesser ist.

2.5 Atomic Force Microscopy – AFM

Die AFM stellt eine einfach zugängliche, dennoch aber sehr wirkungsvolle Methode dar, um größere Moleküle auf glatten Oberflächen abzubilden und damit Informationen über deren Größe zu erhalten.

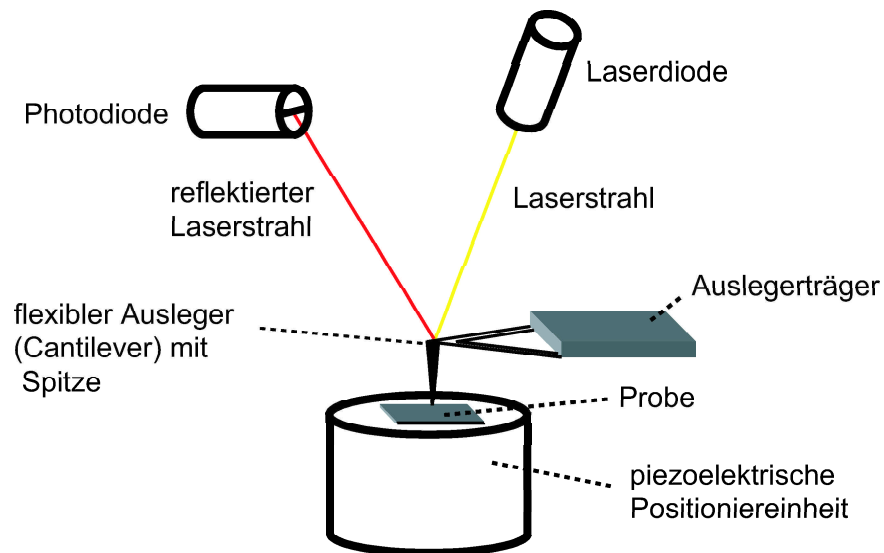


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines AFM

Die Probe wird auf eine extrem glatte Oberfläche aufgebracht. Meistens

wird als Träger **H**ighly **O**riented **P**yrolytic **G**raphite (HOPG) – hydrophobe Oberflächenwechselwirkungen oder Mica – hydrophile Oberflächenwechselwirkungen verwandt. Das Aufbringen der Probe wird durch Schleuderbeschichtung oder Aufsprühen erreicht. Je nach Probenbeschaffenheit wird das passende Substrat gewählt. Anschließend wird der Träger auf der piezoelektrischen Positioniereinheit befestigt, wie es in Abbildung (2.3) gezeigt ist.

Die Spitze, die zum Abtasten der Probe verwandt wird, ist an einem Ausleger, dem sogenannten Cantilever befestigt. Es sind zwei verschiedene Abtastarten möglich: der „contact mode“, bei dem Siliciumnitridspitzen verwendet werden und der „tapping mode“, bei dem Siliciumspitzen benutzt werden. Beim „contact mode“ wird die Probe durch die Positioniereinrichtung unter der Nadel in x- und y-Richtung bewegt. Durch die Änderung der Anziehungskräfte zwischen den Bahnelektronen der Spitze und denen der Probe wird eine Bewegung des Cantilevers in z-Richtung verursacht. Diese wird mittels Photodioden, auf die der Laserstrahl vom Cantilever reflektiert wird, erkannt. Somit ist eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche möglich.

Im „tapping mode“ besteht kein ständiger Kontakt zwischen Nadel und Probe. Stattdessen schwingt die Nadel mit einer gewissen Frequenz über die Probe. Eine Höhenänderung der Probe verursacht eine Amplituden- und Phasenverschiebung in der durch die Photodiode gemessenen Schwingung, aus der wiederum das Bild gewonnen wird. Die in dieser Arbeit vorgestellten Aufnahmen sind alle im „tapping mode“ gewonnen worden. Als Substrat dienten sowohl HOPG als auch Mica. Um die hydrophoben Oberflächenwechselwirkungen des Mica abzuschwächen, besteht die Möglichkeit, das Mica mit wenigen Schichten Graphit zu bedampfen. Dieses „carbon coated mica“ kam beim Abbilden der Polystyrolbürsten zum Einsatz.

2.6 Meßmethoden und Geräte

Lichtstreuung – DLS und SLS

Probenvorbereitung

Die Polymerlösungen wurden am Vortag der Messung angesetzt und über Nacht auf einem Probenschüttler stehen gelassen, um vollständiges Lösen der Polymere zu garantieren. Die Polymerlösungen wurden dann einmal über einen Dimex-25 Filter der Firma Millipore mit einem Porendurchmesser von $0.2\ \mu\text{m}$ in staubfreie mittelgroße Lichtstreuküvetten (Durchmesser der Küvetten 18 mm) filtriert. Die Messungen erfolgten in einem auf $20\ ^\circ\text{C}$ temperierten Raum; die verwendeten Lösungsmittel hatten p.A.-Qualität.

Apparatives

Die verwendeten Laser sind für die statischen und dynamischen Messungen:

- He/Ne-ionenlaser von JDS Uniphase, Typ 1145P-3083, 35 mW Leistung, Wellenlänge $\lambda = 633\ \text{nm}$.
- Ar-ionenlaser von Spectraphysics, Typ 2060-4S, maximal 2 W Leistung, Messung bei 250 mW, Wellenlänge $\lambda = 514\ \text{nm}$.

Der verwendete Korrelator für die dynamischen Messungen ist von der Firma ALV, Typ 3000.

Die VWL-Apparatur besteht aus einem Spectraphysics Ar-ionenlaser, Typ 2017-04S, maximal 2 W Leistung, Messung bei 250 mW, Wellenlänge $\lambda = 514\ \text{nm}$. Der VWL-Detektor ist von der Firma ALV, Typ 1800. Die GPC-Säulen sind von der Firma MZ-Analysentechnik mit Porengrößen von 10^4 , 10^5 und $10^6\ \text{Å}$ und einer Vorsäule des Typs $100\ \text{Å} \approx 5\ \mu\text{m}$. Die verwendete Pumpe ist eine isokratische HPLC-Pumpe mit Kolbenspüleinrichtung der Firma Hitachi, Typ L-7110. Der verwendete Degasser ist von der Firma Degasys, Typ Uniflows DG-1210. Die Durchflußzelle ist ein selbstgebautes

Gerät mit einem Eigenvolumen von 38 μL . Der indexgematchte Glaseinsatz wurde von der Firma Hella maßgefertigt.

Brechungsindexinkrement

Die Messungen zur Bestimmung des Brechungsindexinkrementes ($\frac{\partial n}{\partial c}$) wurden mit einem von W. Köhler, A. Becker und B. Müller entwickelten Scanning Michelson Interferometer bei einer Wellenlänge von 543 oder 633 nm gemessen.

Auswertung der Lichtstremessungen

Die dynamischen Messungen wurden in einem Winkelbereich von 30° bis 150° in 10° -Schritten gemessen. Die statischen Messungen wurden in einem Winkelbereich von 30° bis 150° in 5° -Schritten gemessen. Die dynamischen Messungen wurden zur Bestimmung des Koeffizienten μ_2 mit einem Kumulantenfit und zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{app} mit einem biexponentiellen Fit, basierend auf dem Simplex-Algorithmus, ausgewertet. Dabei wurde linear mit der Zeit gewichtet. Die statischen Messungen wurden nach Zimm aufgetragen und linear extrapoliert, um aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung die Werte für M_w und R_g zu erhalten.

MALDI-ToF Massenspektrometrie

Einen Überblick über MALDI-ToF Massenspektrometrie geben Räder und Schrepp in ihrer Publikation von 1998 [25]. Weiterhin wird die Charakterisierung von Makromonomeren mittels MALDI-ToF von Spickermann et al. beschrieben [26]. Die MALDI-ToF Massenspektren wurden mit einem Micromass ToFSpecE im Reflektron-Modus aufgenommen.

Probenpräparation für die MALDI-TOF Massenspektrometrie: Als Matrix kommt Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) und als Kationisierungsreagens Silbertrifluoroacetat zum Einsatz. Beide Substanzen sind lichtempfindlich und müssen kühl und lichtgeschützt gelagert und zügig verarbeitet

werden.

Es werden in einem Eppendorf-Gefäß folgende Lösungen angesetzt:

1. 30 mg Dithranol, 1 mL THF
2. 2 mg Silbertrifluoroacetat, 1 mL THF
3. 3 mg PS3770 (PS-Standard mit $M_p = 3770$ g/mol), 1 mL THF

Bei 1. und 2. ein dunkles Eppendorf-Gefäß verwenden, die restlichen Proben können in einem normalen Eppendorf-Gefäß angesetzt werden.

Die Proben werden dann in einem neuen Eppendorfgefäß im Verhältnis Matrix : Probe : Salz = 5 : 5 : 1 gemischt.

Probenpräparation auf dem Träger

Es wird ein Tropfen der Probe in jeweils eine andere Vertiefung auf den Stahlträger aufgetragen. Die Probe wird trocknen gelassen und in das Gerät eingebracht. Pro Träger sollten 2 Vertiefungen mit dem Standard präpariert worden sein; damit wird später die Kalibrierung durchgeführt.

Gel Permeation Chromatography – GPC

Die GPC-Messungen in THF wurden an Polymersäulen der Porengrößen 10^3 , 10^4 , 10^5 und 10^6 Å mit einer Waters 510 HPLC-Pumpe durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Waters-486-UV/VIS-Detektor bei 254 nm und einem Waters-410-Refractive Index-Detektor. Die Eichung erfolgte mit Polystyrol-Standards, die eine enge Molmassenverteilung aufweisen und einen weiten Bereich der Molmasse abdecken ($10^4 \leq M \leq 2 \cdot 10^6$ g/mol).

Atomic Force Microscopy – AFM

Die Polymerlösungen wurden am Vortag der Messung im geeigneten Konzentrationsbereich (meist zwischen 0.1 – 1 mg/L) angesetzt. Zur Vorbereitung der eigentlichen Messung wurde ein Stück frisch abgezogenes Graphit oder Mica auf einem Drehteller befestigt; dieser wird auf 3 000 Umdrehungen/min

beschleunigt und ein Tropfen der angesetzten Lösung aufgebracht. Sobald das Lösungsmittel verdampft ist, kann mit der Messung begonnen werden.

Nuclear Magnetic Resonance – NMR

Alle Proben wurden bei 25 °C in CDCl_3 gelöst und anschließend mit einem Gerät der Firma Bruker bei einer Protonenfrequenz von 400 MHz und einer ^{13}C -Frequenz von 100 MHz vermessen.

2.7 Verwendete Chemikalien

Wenn nicht anders angegeben, werden Chemikalien verwendet, die kommerziell erhältlich sind. Alle Reinigungsprozeduren werden beschrieben.

Benzol p. A. wurde 4 h über LiAlH_4 refluxiert und unter Stickstoffatmosphäre gesammelt. Styrol p. A. wurde zwei Tage unter Stickstoffatmosphäre mit LiAlH_4 unter Rühren destabilisiert und anschließend kryodestilliert. Sek.-butyllithium wurde als 1.3-molare Lösung in Cyclohexan verwendet, wie es kommerziell erhältlich ist.

Tetrahydrofuran (THF) wurde drei Stunden über LiAlH_4 refluxiert, unter Stickstoffatmosphäre gesammelt und anschließend kryodestilliert.

Stickstoff wurde als Güteklasse 5.0 zusätzlich über einen Kupferkatalysator (Messer-Griesheim) geleitet, um somit Sauerstoff und Feuchtigkeit auszuschließen.

Methanol p. A. wurde mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) versetzt und anschließend fraktioniert destilliert. Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) wurde zwei Mal aus Methanol umkristallisiert.

Kapitel 3

Alkylbürsten C₂₀ und C₃₀

3.1 Einleitung

Einleitung und Synthese der Alkylmakromonomere

Poly(alkylmethacrylate) stellen ein in der heutigen Zeit intensiv beforschtes Gebiet dar. Industrielle Verwendung finden diese z. B. bei der Einstellung bestimmter Viskositätsmerkmale von Motorölen. Weiterhin sind diese Polymere bei der Stabilisierung von Partikeln (z. B. feinverteilter Graphit) in hydrophoben Medien wichtig.

In seiner Dissertation [32] untersuchte Ricker das Verhalten von Poly(C₁₈-MA) in Lösung. Als θ -Lösungsmittel für Poly(C₁₈-MA) wurde Butylacetat verwendet. Weiterhin wurde das Verhalten in einem guten Lösungsmittel wie Iso-Octan untersucht. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen sind, dass sich Poly(C₁₈-MA) in Butylacetat im Temperaturbereich von 11 – 30 °C weitgehend so verhält, wie es für ein flexibles lineares Polymer erwartet wird. Die ermittelte Kuhn'sche Länge ist $l_k = 3.5$ nm [36]. Bei der durch Lichtstreuungsmessungen ermittelten θ -Temperatur werden Exponenten der Molekulargewichtsabhängigkeiten des Trägheitsradius, des hydrodynamischen Radius und der Grenzviskosität gefunden, die unterhalb des für flexible Ketten erwarteten Wertes von 0.5 liegen. Die Erklärung hierfür wird mit einem parti-

ellen Knäuelkollaps beschrieben: Teilbereiche des Polymers liegen geringfügig kollabiert vor, das Gesamtmolekül ist aber noch in Lösung).

Platé und Shibaev [33] fanden bei der Bestimmung der θ -Temperatur mittels Viskositätsmessungen (Mark-Houwink Exponent 0.5) und Lichtstreuungen ($A_2 = 0$), dass sich die durch die jeweilige Methode bestimmten θ -Temperaturen um bis zu 15 °C unterscheiden. Weiterhin wurde beim Unterschreiten der θ -Temperatur ein Gelieren anstelle von Ausfällen des Polymers beobachtet.

In einer neueren Arbeit von Zhongde, Hadjichristidis und Fetters [34] werden für Poly(C₁₆)- und Poly(C₂₂)methacrylate am θ -Punkt Mark-Houwink Exponenten von 0.5 gefunden. Weiterhin beobachten die Autoren eine mit wachsender Seitenkette zunehmende Versteifung der Hauptkette.

An dieser Stelle sollen weiterführende Informationen über die Konformation von Poly(eicosylmethacrylat)en sowohl in Lösung als auch in bulk gewonnen werden.

Die Alkylmakromonomere werden durch Veresterung von langkettigen primären Alkoholen (1-Eicosanol, 1-Triacontanol) mit Methacrylsäurechlorid in hohen Ausbeuten dargestellt. Anschliessend werden die Alkylmakromonomere radikalisch polymerisiert.

Reaktionsvorschrift Alkylmakromonomere

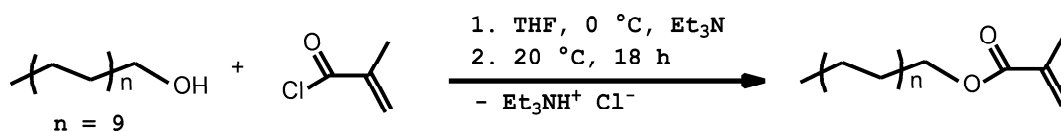


Abbildung 3.1: Synthese von Eicosylmethacrylat

In einem Dreihalskolben (ausgestattet mit einem Hahn mit Ballon, Innenthermometer und einem Septum) wird unter Stickstoffatmosphäre der langkettige Alkohol in THF unter Rühren gelöst. Eine Spatelspitze eines Radikalfängers (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol) wird zu der Lösung zugegeben.

3.1. EINLEITUNG

Die Reaktionsmischung wird mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Das Säurechlorid wird mit einer Spritze über das Septum zugegeben. Danach wird die Base (Triethylamin) so langsam zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung 15 °C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch bei 25 °C über Nacht gerührt¹. Es fällt während der Reaktion $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ als farbloser Niederschlag aus.

Die Reaktionsmischung wird über einen Faltenfilter filtriert, um das Triethylaminhydrochlorid ($\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$) abzutrennen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in zuvor getrocknetem Benzol gelöst und erst mit 2N HCl, danach mit 1N NaOH und zuletzt mit dest. H_2O gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über basisches Aluminiumoxid (AlO_x) filtriert. Das Filtrat wird auf 100 mL eingeeengt und danach gefriergetrocknet.

Ansätze

C_{20} -MA (MN11):

30 g	100 mmol	1-Eicosanol
20 mg	—	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol
17 mL	122 mmol	Triethylamin
12 mL	124 mmol	Methacrylsäurechlorid
250 mL	—	THF

¹Die Veresterung von 1-Triacontanol verläuft bei 45 °C in THF, da unterhalb dieser Temperatur der Alkohol in THF unlöslich ist. Alle höherkettigen primären Alkohole werden aufgrund ihrer schlechteren Löslichkeit noch größere Schwierigkeiten bei der Synthese verursachen.

C₃₀-MA (MN16):

2 g	4.56 mmol	1-Triacontanol
20 mg	—	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol
0.7 mL	5 mmol	Triethylamin
0.6 mL	5 mmol	Methacrylsäurechlorid
100 mL	—	THF

3.2 Radikalische Polymerisation von Alkylmakromonomeren

Im folgenden ist eine allgemeine Vorschrift angegeben. Die Daten der einzelnen Ansätze stehen im nächsten Abschnitt. In 2 mL dreimal gefrierentgastem und mit 2 mg (12.18 mmol) Azobisisobutyronitril (AIBN) versetztem Benzol werden 5 g (13.63 mmol) 1-Eicosylmethacrylat gelöst und bei 60 °C 5 Tage polymerisiert. Es entsteht ein farbloser gummiartiger Feststoff, der über Nacht in 500 mL Benzol gelöst wird. Die viskose Lösung wird in 2.5 L Methanol getropft, um das Polymer auszufällen. Danach wird das Methanol abdekantiert und das Polymer i. Vak. vom restlichen Methanol befreit. Um das Polymer von noch vorhandenem Monomer zu trennen, wird das Polymer noch zwei Mal in Benzol gelöst und in Methanol ausgefällt.

Ansätze

Um verschiedene Kettenlängen bzw. Polymerisationsgrade der Polymere zu erreichen, wird, da nach Gleichung (3.1) der Polymerisationsgrad umgekehrt proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration ist, die Initiatorkonzentration variiert. Es werden drei Polyeicosylmethacrylate (MN13, MN15 und MN20) mit unterschiedlichen Molmassen in sehr hohen Ausbeuten synthetisiert.

3.2. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON ALKYLMAKROMONOMEREN

$$P_n = \frac{k_w \cdot [M]}{\sqrt{k_z \cdot k_{Ab}} \cdot \sqrt{2 \cdot f [I]}} \quad (3.1)$$

- P_n Polymerisationsgrad
 k_w Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
 k_z Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion des Initiators
 k_{Ab} Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion
 $[M]$ Monomerkonzentration
 f Radikalausbeutefaktor ($f \leq 1$, typischerweise 0.5 – 0.7)
 $[I]$ Initiatorkonzentration

P(C₂₀-MA)₃₀₀₀₀ (MN13):

5.0 g	13.64 mmol	1-Eicosylmethacrylat MN11
1 mL	—	Benzol
1 mg	6.1 mmol	Azoisobutyronitril (AIBN)

P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15):

5.0 g	13.64 mmol	1-Eicosylmethacrylat MN11
1 mL	—	Benzol
2 mg	12.2 mmol	Azoisobutyronitril (AIBN)

P(C₂₀-MA)₁₃₀₀ (MN20):

4.0 g	10.91 mmol	1-Eicosylmethacrylat MN11
1 mL	—	Benzol
4 mg	24.4 mmol	Azoisobutyronitril (AIBN)

P(C₃₀-MA) (MN17):

1.5 g	2.96 mmol	1-Triacontylmethacrylat MN16
0.3 mL	—	Benzol
0.3 mg	1.83 mmol	Azoisobutyronitril (AIBN)

3.3 Eigenschaften der Poly(alkylmakromonomere)

Die Eigenschaften von Poly(octadecylmethacrylat)en in verdünnter und halbkonzentrierter Lösung haben Ricker und Schmidt untersucht [36, 37]. Sie finden, dass sich das P(C₁₈)-MA in Lösung wie ein flexibles lineares Polymer verhält. Die Temperaturabhängigkeit der molekularen Dimensionen, das ρ -Verhältnis und die Kuhnlänge unterscheiden sich nicht wesentlich von den Ergebnissen von anderen flexiblen linearen Polymeren, wie z. B. Polystyrol [36]. Die Kuhn'sche Länge wurde zu $l_k = 3.5$ nm bestimmt. Dieser Wert ist drei Mal größer, als der für lineares Polymethylmethacrylat (PMMA) gefundene [38]. Ein weiteres Ergebnis ihrer Arbeit ist, dass die Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität, des Trägheitsradius' und des hydrodynamischen Radius' vom für lineare flexible Polymere erwarteten Verhalten abweichen. Der Wert der Exponenten der entsprechenden Molmassenbeziehungen (z. B. R_g - M_w Beziehung) liegt deutlich unter dem am θ -Punkt erwarteten Wert von 0.5. Dies könnte bedeuten, dass das Polymer bei der θ -Temperatur teilweise kollabiert vorliegt.

Im Gegensatz dazu finden Zhongde et al. [34] für P(C₁₆)-MA und P(C₂₂)-MA unter θ -Bedingungen einen für flexible lineare Polymere erwarteten Wert des Mark-Houwink Exponenten von 0.5. Sie beschreiben eine mit zunehmender Seitenkettenlänge abnehmende Population der gauche-Konformation. Die direkte Folge dieser Abnahme ist die Zunahme der Population der trans-Konformation, die eine Versteifung des Rückgrats bedeutet.

Um weitere Ergebnisse zu erhalten, welche entweder die von Ricker und Schmidt oder die von Zhongde et al. gefundenen Resultate bestätigen, werden in diesem Kapitel Poly(eicosylmethacrylat)e synthetisiert und charakterisiert. Die durch freie radikalische Polymerisation synthetisierten Poly(eicosylmakromonomere) P(C₂₀-MA)₃₀₀₀₀ (MN13), P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) und P(C₂₀-MA)₁₃₀₀ (MN20) wurden mit GPC, statischer und dynamischer Lichtstreuung, LS-GPC Kopplung, Neutronenstreuung und AFM charakterisiert.

SLS und DLS

Die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuungen sind in Tabelle (3.3) aufgelistet.

	M_w /g/mol (SLS)	P_w (SLS)	A_2 /mol · L/g ² (SLS)	R_g /nm (SLS)	R_h /nm (DLS)	R_g/R_h
MN13	$(1.1 \cdot 10^7)$	(30000)	$1.09 \cdot 10^{-7}$	(166.3)	84.9	(1.96)
MN15	$2.6 \cdot 10^6$	7100	$1.53 \cdot 10^{-7}$	77.6	45.0	1.72
MN20	$4.7 \cdot 10^5$	1300	$1.52 \cdot 10^{-7}$	29.7	18.3	1.62

Tabelle 3.1: Charakterisierung der Poly(eicosylmakromonomere) in THF mit SLS und DLS

Alle statischen Messungen wurden nach Zimm [21] ausgewertet. Ein Zimmplot der Probe P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) ist in Abbildung (3.2) gezeigt.

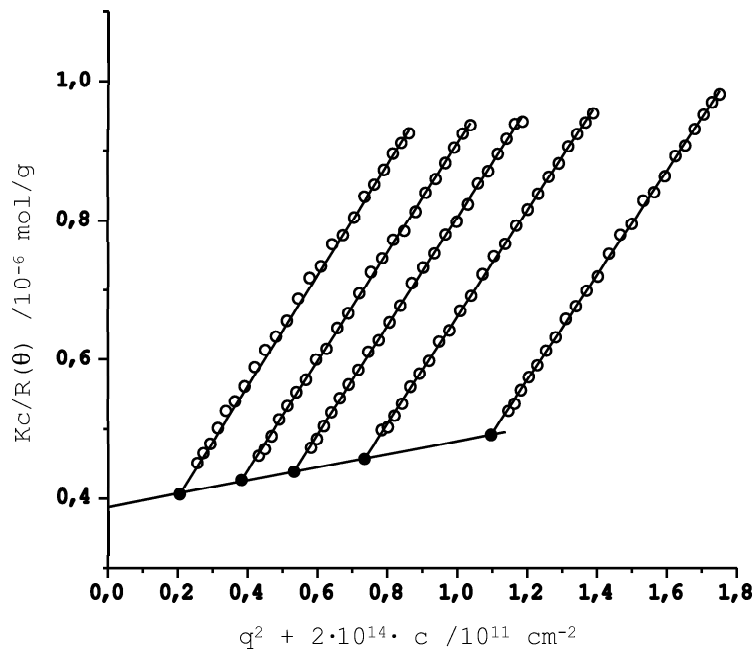


Abbildung 3.2: Zimmplot der Probe P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15)

Die Bestimmung des Brechungsindexinkrements liefert die in der Tabelle (3.2) aufgelisteten Werte.

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

	$\lambda = 514 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
	$/10^{-4} \frac{L}{g}$	$/10^{-4} \frac{L}{g}$
$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ von P(C ₂₀ -MA) ₇₁₀₀ (MN15)	0.7585	0.7397

Tabelle 3.2: Brechungsindexinkrement in THF für Poly(eicosylmethacrylate)

Die Messungen müssen, um im Gültigkeitsbereich der Zimm-Auswertung zu liegen, einen Wert für $q \cdot R_g \leq 1$ aufweisen. Da die Probe MN13₃₀₀₀₀ einen extrem hohen Polymerisationsgrad aufweist, sind die Polymermoleküle dementsprechend groß, so daß der Trägheitsradius sehr groß ist. Die Zimm-Bedingung ist bei diesem Polymer nicht erfüllt, so dass die erhaltenen Ergebnisse nur näherungsweise gültig sind. Für die beiden anderen Proben liegt der Wert für $q \cdot R_g \leq 1$, dabei liefert die Auswertung nach Zimm Absolutwerte.

Das ρ -Verhältnis gibt Auskunft über die Gestalt der Poly(alkylmakromonomere) in Lösung. Die berechneten Werte für die Polymere P(C₂₀-MA)₃₀₀₀₀ (MN13), P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) und P(C₂₀-MA)₁₃₀₀ (MN20) liegen zwischen 1.62 und 1.96. Die synthetisierten Poly(alkylmakromonomere) bilden demnach in Lösung expandierte knäuelartige Strukturen aus. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Gestalt der Polyalkylmakromonomere in Lösung werden im nächsten Kapitel diskutiert.

VWL-GPC Kopplung

Die Untersuchung dieser Poly(alkylmakromonomere) mit der Lichtstreu-GPC Kopplung liefert Ergebnisse, die eine nähere Aufklärung der Struktur dieser semiflexiblen Polymakromonomere in Lösung möglich machen. Durch eine doppeltlogarithmische Auftragung von R_g gegen M_w läßt sich der Exponent der Beziehung (3.2) ermitteln. Die Meßkurven der VWL-GPC Experimente sind in Abbildung (3.3) gezeigt. Die lineare Regressionsanalyse der erhaltenen Meßdaten liefert den Exponenten der R_g - M_w Beziehung. Die Werte sind in Tabelle (3.3) angegeben. Da nach Gleichung (2.5) die Molmasse nur in geringem Ausmaß vom zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

Polymerprobe	Steigung a des doppellogarithmischen R_g - M_w Plots
MN13	0.52
MN15	0.58
MN20	0.59

Tabelle 3.3: Steigung der Fitgeraden aus den R_g - M_w Plots

abhängt, dieser aber auch mit der Konzentration der Probe verbunden ist, kann für hinreichend kleine Konzentrationen dieser Summand vernachlässigt werden. Wird allerdings die Molmasse sehr groß ($M_w \geq 3 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$), so müssen die erhaltenen Molmassen korrigiert werden, indem A_2c mit eingerechnet wird. Bei der Probe $P(C_{20}\text{-MA})_{30000}$ (MN13) beträgt die Abweichung der Molmasse von den mit A_2c korrigierten Molmassen bei den sehr hohen Molmassen der Probe 10%. Bei den kleineren Molmassen der Probe wird der Effekt kleiner; bei $3 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$ beträgt die Abweichung noch 3%.

$$R_g = K \cdot M^a \quad (3.2)$$

$$a = \frac{1}{3} \quad \text{für harte Kugeln}$$

$$a = 0.5 \quad \text{für Gauß-Knäuel unter } \theta\text{-Bedingungen}$$

$$a = 0.6 \quad \text{für Gauß-Knäuel in guten Lösungsmitteln}$$

$$a = 1 \quad \text{für kettensteife Stäbchenmoleküle}$$

Für die Proben $P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15) und $P(C_{20}\text{-MA})_{1300}$ (MN20), die beide kleinere Molmassen aufweisen, liegt der Wert der Steigung aus dem R_g - M_w Plot im Bereich für Gauß-Knäuel in guten Lösungsmitteln. Der Wert der Steigung aus dem R_g - M_w Plot der Probe $P(C_{20}\text{-MA})_{30000}$ (MN13) liegt etwas niedriger als bei den Proben mit kleinerer Molmasse, aber noch über dem Wert für Gauß-Knäuel in θ -Lösungsmitteln.

Da die Probe $P(C_{20}\text{-MA})_{30000}$ (MN13) eine extrem hohe Molmasse hat, zeigt diese ein anormales Elutionsverhalten, welches in Abbildung (3.3) nicht dargestellt wurde. Wie in Abbildung (3.4) gezeigt besteht der anormale Effekt darin, dass bei höheren Elutionsvolumina die Molmasse wieder ansteigt und

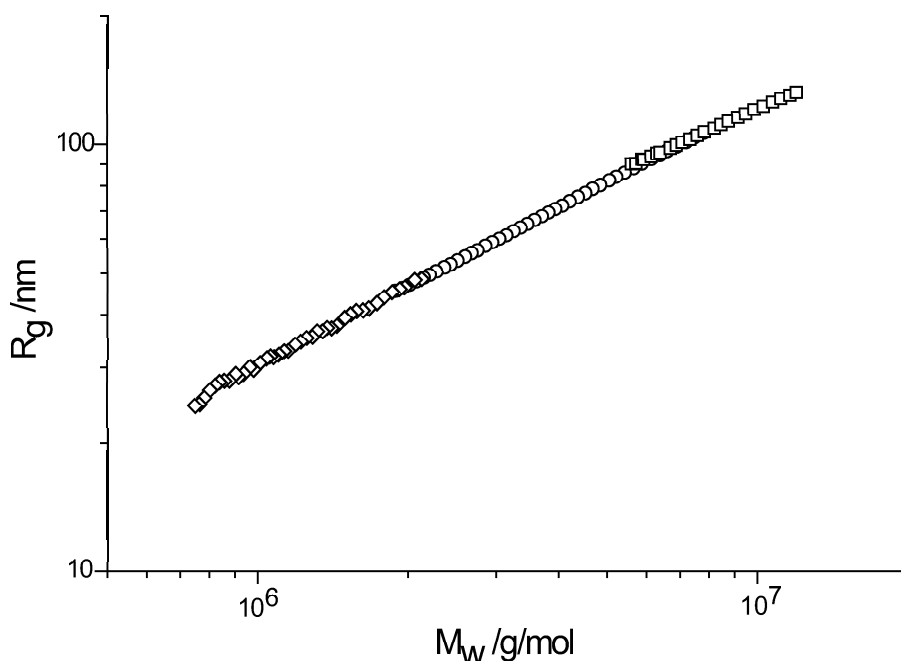


Abbildung 3.3: A_2c -korrigierte R_g - M_w -Beziehungen der Proben $P(C_{20}-MA)_{30000}$ (MN13) (\square), $P(C_{20}-MA)_{7100}$ (MN15) (\circ) und $P(C_{20}-MA)_{1300}$ (MN20) (\diamond) in THF aus GPC-MALLS Messungen

höhere Trägheitsradien bei gleichen Molmassen beobachtet werden. Ein ähnliches anormales Elutionsverhalten wurde von Gerle et al. mit Poly(methylmethacrylatmakromonomeren) gefunden [35]. Das Polymer $P(C_{20}-MA)_{30000}$ (MN13) eluiert aufgrund seiner extrem großen Molmasse in der Nähe der oberen Ausschlußgrenze der Säulen. Die größten Polymerfraktionen werden dabei nicht mehr normal eluiert. Es finden gleichzeitig zwei Prozesse statt: zum einen die normale Elution der kleineren Molmassen, und zum anderen ein Prozeß, der die extrem hohen Molmassen zurückhält und zu späteren Elutionszeiten mit den kleinen Molmassen eluiert.

Um die Steigung der Fitgeraden im R_g - M_w Plot korrekt zu ermitteln, müssen zuerst die Messpunkte, die das anormale Elutionsverhalten beschreiben, aus der Regressionsanalyse gelöscht werden. Werden jetzt alle Messpunkte, die einem normalen Elutionsverhalten entsprechen, mit in die Re-

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

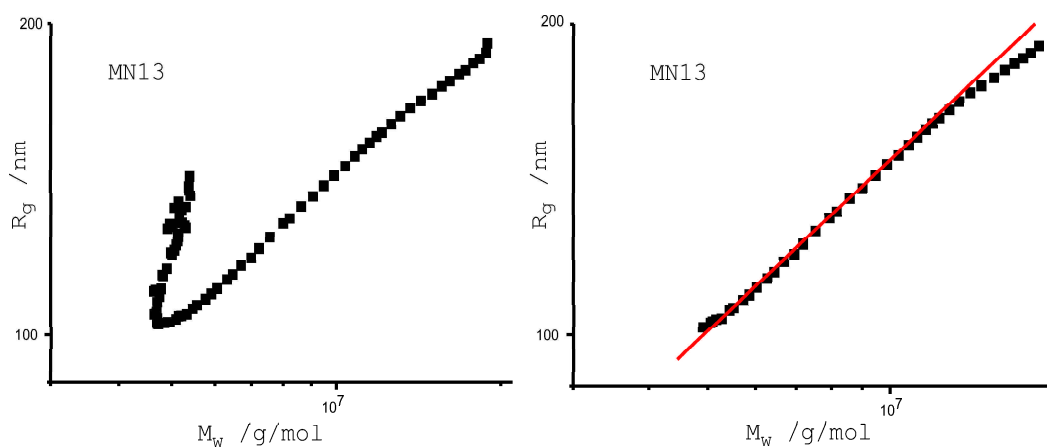


Abbildung 3.4: Elutionsverhalten im R_g - M_w Plot des Poly(alkylmakromonomeres) P(C₂₀-MA)₃₀₀₀₀ (MN13) (■)

gressionsanalyse einbezogen, berechnet sich die Steigung zu $a = 0.52$.

Des weiteren wurden die erhaltenen Messdaten mit den Ergebnissen von Ricker und Schmidt [36] verglichen, um zu überprüfen, ob die gemessenen Daten im Einklang mit Literaturwerten stehen. Hierzu wurden die Ergebnisse von Ricker und Schmidt in die Messdaten eingetragen (rote Messpunkte, siehe Abbildung (3.5)).

Ein Vergleich der vorhandenen Messdaten mit den von Ricker und Schmidt publizierten Ergebnissen zeigt, daß die Literaturwerte deutlich kleinere Trägheitsradien bei gleichen Molmassen aufweisen. Zum einen sind die Literaturergebnisse mit Poly(octadecylmethacrylaten) als Proben erhalten worden. Allerdings wird der Unterschied zu den in dieser Arbeit verwendeten Poly(eicosylmethacrylaten) nicht signifikant sein. Zum anderen kann der Unterschied in den Trägheitsradien dadurch erklärt werden, daß die Literaturwerte mit Butylacetat als Lösungsmittel erhalten, während die vorliegenden Daten im Durchfluß in THF gemessen wurden. Diese beiden Lösungsmittel sind von unterschiedlicher thermodynamischer Qualität: Butylacetat ist bei 10.5 °C ein Θ -Lösungsmittel für Poly(octadecylmethacrylat), während THF für Poly(eicosylmethacrylat) ein gutes Lösungsmittel bei 20 °C (Meßtempe-

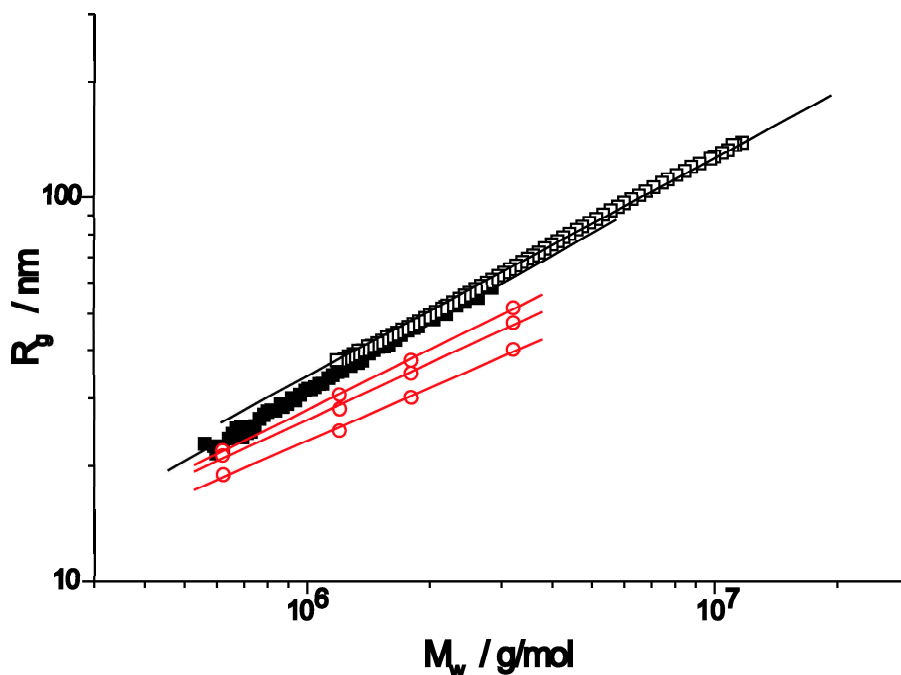


Abbildung 3.5: Vergleich der erhaltenen Meßdaten mit Literaturwerten, $P(C_{20}\text{-MA})_{1300}$ (MN20) (■), $P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15) (□), PODMA aus [36] (○)

ratur) darstellt. Im schlechteren Lösungsmittel werden die Trägheitsradien kleiner, d. h. die Literaturwerte würden bei gleicher Molmasse im besseren Lösungsmittel (THF) höhere Trägheitsradien aufweisen und sich somit den vorliegenden Messdaten annähern.

Ein Vergleich der Werte des zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 mit den von Ricker und Schmidt beobachteten Werten zeigt, dass die Lösungsmittelqualität

Die beobachteten A_2 -Werte schwanken um 30%. Somit ist eine quantitative Einordnung schwierig. Dennoch ist der in THF bei 20 °C gemessene Wert für A_2 ungefähr um einen Faktor 5 größer als der von Ricker und Schmidt beobachtete Wert für PODMA in Butylacetat bei 20 °C (vgl. Tabelle (3.3)). Dies kann als qualitative Erklärung für die grösseren Trägheitsradien im besseren Lösungsmittel THF im Vergleich zu den kleineren Trägheitsradien in

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

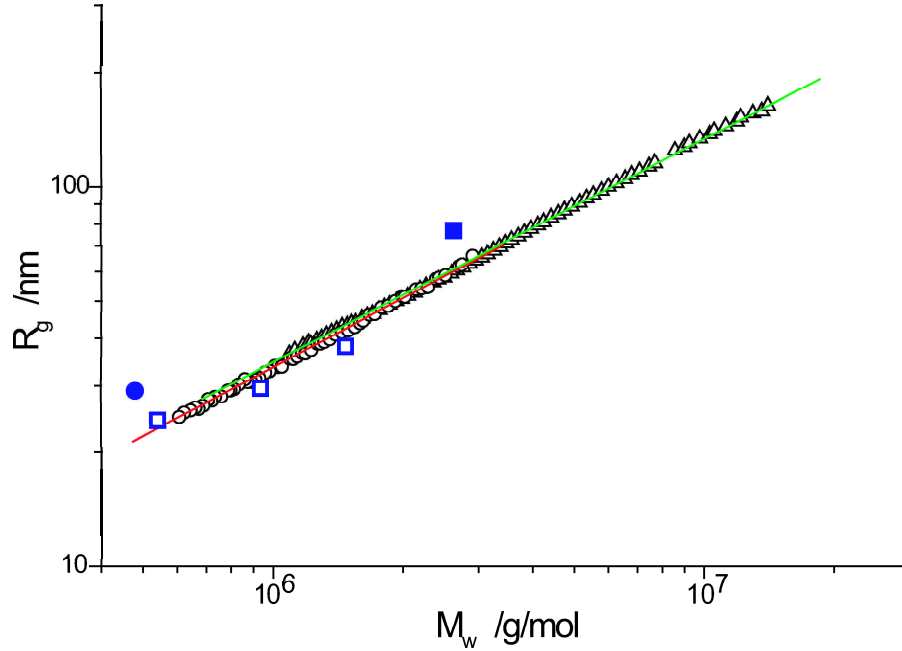


Abbildung 3.6: Vergleich der GPC-MALLS Daten der Proben $P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15) (Δ) und $P(C_{20}\text{-MA})_{1300}$ (MN20) (\circ) mit SLS Daten der unfraktionierten Proben $P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15) (\times) und $P(C_{20}\text{-MA})_{1300}$ (MN20) (\bullet) und der fraktionierten Proben der Probe $P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15) (\blacksquare)

	$M_w(SLS)$ / $\frac{g}{mol}$	$A_2(SLS)$ / $\frac{mol \cdot L}{g^2}$
$P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15)	$2.6 \cdot 10^6$	$1.53 \cdot 10^{-7}$
$P(C_{20}\text{-MA})_{1300}$ (MN20)	$4.7 \cdot 10^5$	$1.52 \cdot 10^{-7}$
PODMA 3	$1.8 \cdot 10^6$	$2.96 \cdot 10^{-8}$
PODMA 4	$3.2 \cdot 10^6$	$3.00 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 3.4: Vergleich der in THF bei 30 °C gemessenen Werte für A_2 mit Werten für PODMA aus [36], die in Butylacetat bei 20 °C gemessen wurden

Butylacetat bei ungefähr gleicher Molmasse der Polymere dienen.

Ein weiteres Experiment, um die Verlässlichkeit der Messdaten aus der VWL-GPC Kopplung zu überprüfen, ist die Fraktionierung des eluierten

Polymers und die anschließende Messung der fraktionierten Proben mit statischer Lichtstreuung. Die hierbei erhaltenen Molmassen und Trägheitsradien sollten erwartungsgemäß auf den Daten der R_g - M_w Plots aus der Durchflussmessung liegen. Das Experiment verläuft folgendermaßen: Die Probe P(C₂₀-MA)₁₃₀₀ (MN20) wurde mit der VWL-GPC Anlage fraktioniert, indem zuerst ein normaler Messlauf durchgeführt und ausgewertet wurde. Ein zweiter Messlauf wurde gestartet. Allerdings wurde die Apparatur nach der MALLS-Durchflusszelle (vgl. Abbildung (2.1)) geöffnet und hier das eluierte Polymer in drei verschiedene Lichtstreuküvetten aufgefangen und fraktioniert. Die mit SLS gemessenen Werte sind in die R_g - M_w Plots der Durchflußmessung eingetragen (Abbildung (3.6)).

Durch statische LS Messungen konnten die Ergebnisse der VWL-GPC Messungen verifiziert werden. Wie erwartet liegen in Abbildung (3.6) die Meßwerte der unfraktionierten Proben oberhalb der Daten aus der Durchflußmessung, da der Trägheitsradius R_g als z -Mittel gemessen wird.

Bestimmung der Länge pro Monomer

Durch die Bestimmung der Länge pro Monomer ist eine weiterführende Aufklärung der Struktur der Poly(eicosylmethacrylate) möglich. Für eine all-trans gestreckte Hauptkette berechnet sich die Länge pro Monomer $l_M = 2.51 \text{ \AA}$, siehe Abbildung (3.7).

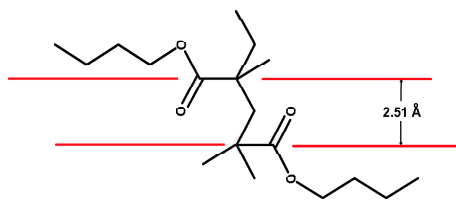


Abbildung 3.7: all-trans Länge pro Alkylmonomer

Eine Möglichkeit, die Länge pro Monomereinheit zu bestimmen, leistet die Analyse von Lichtstreudaten nach Holtzer. Dazu müssen Fraktionen der Polymerprobe statisch vermessen und nach Holtzer geplottet werden. Hierzu

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

wird die mit dem Streuvektor multiplizierte Intensität der Streustrahlung $\frac{q \cdot R(q)}{Kc}$ gegen den apparenten Trägheitsradius multipliziert mit dem Streuvektor $u_{app} = q \cdot R_g^{app}$ aufgetragen. Die Auftragung nach Holtzer für das Polymer MN15 ist in Abbildung (3.8) gezeigt. Die einzelnen Streukurven laufen bei hohen q -Werten in ein Plateau, das sogenannte Holtzer-Plateau πM_L . Dieses erlaubt die Bestimmung der Länge pro Monomereinheit über die Gleichung (3.3).

$$l = \frac{M_0}{M_L} \quad (3.3)$$

- l Länge pro Monomereinheit
- M_0 Molmasse des Monomers
- M_L Masse pro Einheitslänge

Aus der Abbildung (3.8) berechnet sich das Holtzerplateau $\pi M_L = 40\,000 \frac{g}{mol \cdot nm}$. Das Plateau könnte aber auch bei einem Wert bei $\pi M_L = 50\,000 \frac{g}{mol \cdot nm}$ liegen, so dass keine genaue Bestimmung möglich ist. Der Fehler, der hier gemacht wird, ist 25 %. Im weiteren Verlauf wird die Bestimmung der Länge pro Monomer mit einem Wert von $\pi M_L = 40\,000 \frac{g}{mol \cdot nm}$ durchgeführt.

Mit der Makromonomermolekülmasse von $366.63 \frac{g}{mol}$ berechnet sich die Länge pro Monomer $l = 0.029$ nm. Dies ist ein Achtel des theoretisch erwarteten Wertes für eine all-trans gestreckte Hauptkette. Für diese Verkürzung der Länge pro Monomer gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Zum einen könnte die Hauptkette eine helikale Struktur annehmen. Allerdings haben ^{13}C -NMR Messungen ergeben, daß keine langreichweitige helikale Struktur bei Poly(C₁₈-alkylmakromonomeren) beobachtbar ist [43]. Somit könnte nur eine unregelmäßige Verwindung des Rückgrats eine Möglichkeit für die Verkürzung entlang der Hauptkette sein. Gleichzeitig müsste sich die Gesamtstruktur neu orientieren. Dabei müsste sich die Kette verdicken, um den durch die Verdrillung verloren gegangenen Raum zurückzugewinnen.

Da jedoch der q -Bereich der Lichtstreuung nicht ausreicht, um festzustellen, ob sich die Kurven tatsächlich dem Holtzerplateau annähern, wurden

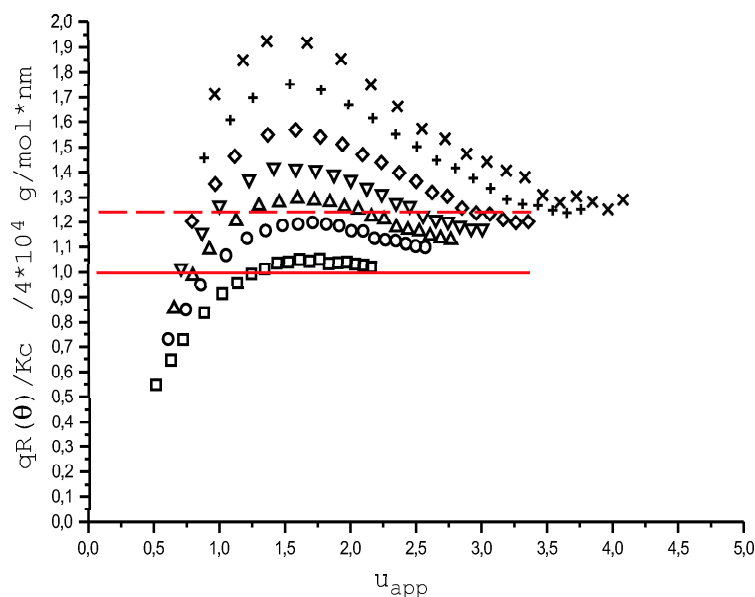


Abbildung 3.8: normierter Holtzerplot der Probe $P(C_{20}\text{-MA})_{7100}$ (MN15)

Kleinwinkelneutronenstreuungsexperimente (Small Angle Neutron Scattering, SANS) durchgeführt, um die Kurven in den höheren q -Bereich zu verlängern. Die erhaltenen Streukurven werden, nachdem die Streuung des Lösungsmittels aus den Streukurven subtrahiert wurde, nach Holtzer geplottet und an die Lichtstreu-Kurven angelegt. Das Ergebnis ist in Abbildung (3.9) gezeigt.

Bestimmung der Kettensteifigkeit der Polyalkylmakromonomere

Da die Alkylseitenketten (C_{20} und C_{30}) keinen großen sterischen Anspruch darstellen, kann angenommen werden, dass die Hauptkette nicht in eine gestreckte Konformation gezwungen wird, wie es z. B. bei sterisch anspruchsvollen Seitenketten der Fall ist, sondern ähnlich einem linearen Polymer geknäuelt vorliegt. Eine direkte Folge dieser Annahme ist, daß die Kuhn'sche Länge sich in Bereichen von $1 \leq l_k \leq 3 \text{ nm}$ bewegt. Der genaue Wert hängt vom Polymerisationsgrad der Seitenketten und dem Polymerisationsgrad der Hauptkette ab. So besitzt beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA)

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

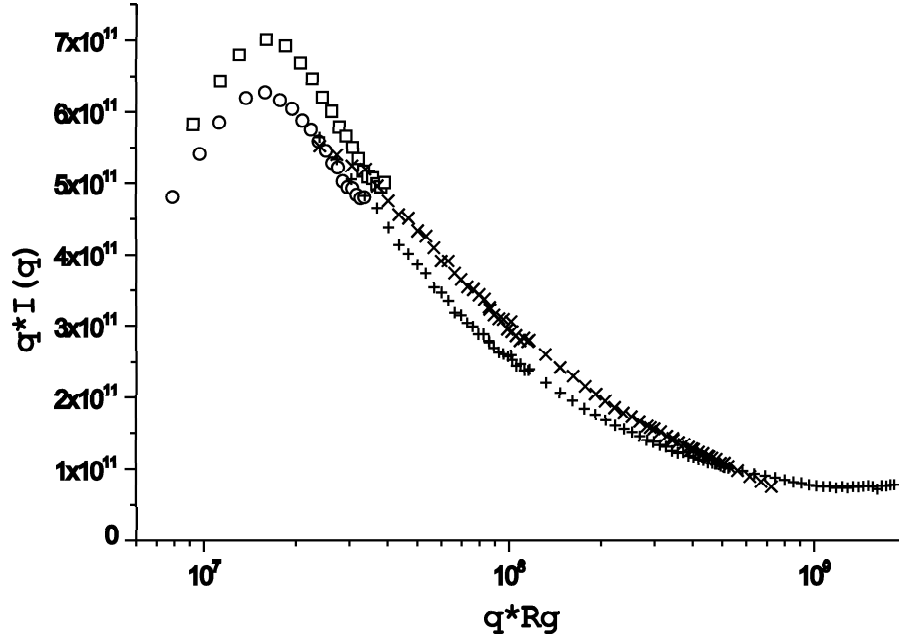


Abbildung 3.9: Lichtstreu- und Neutronenstreuexperimente. GPC-MALLS: (□) 0.027 g/L, (○) 0.044 g/L, Neutronenstreuung: (+) 1.3 g/L, (×) 2.4 g/L

eine Kuhn'sche Länge von $l_k = 1.5$ nm [38]. Dieser geringe Wert ist typisch für ein flexibles Polymer.

Um einen genauen Wert der Kuhn'schen Länge zu erhalten, bestehen verschiedene Möglichkeiten. Eine Möglichkeit, um die Kuhnlänge von Polymakromonomeren zu bestimmen, ist die Anwendung eines Wurmkettenfits (wormlike chain fit). Hierzu muss eine Auftragung des quadrierten Trägheitsradius' (R_g^2) gegen die Molmasse (M_w) gemacht werden. Der eigentliche Fit folgt der Beziehung (3.4):

$$R_g^2 = \frac{Ll_k}{6} - \frac{l_k^2}{4} + \frac{l_k^3}{4L} - \frac{l_k^4}{8L^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2L}{l_k}\right) \right) \quad (3.4)$$

- l_k Kuhn'sche Länge
- L Konturlänge des Polymers

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

Um jetzt aus einer Auftragung eines Plots von R_g^2 gegen M_w die Fitparameter l_{mon} und l_k zu erhalten, muss noch die Konturlänge L durch den folgenden Ausdruck ersetzt werden:

$$L = n \cdot l_{mon} = \frac{M_w}{M_0} \cdot l_{mon} \quad (3.5)$$

n Polymerisationsgrad $\left(n = \frac{M_w}{M_0}\right)$

l_{mon} Länge pro Monomer

Die Fitkurve ist in den Plots von R_g^2 gegen M_w des Polymers P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) in roter Farbe eingetragen (siehe Abbildung (3.10)). Es wird deutlich, dass die Fitfunktion sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmt. Lediglich die kleineren Molmassen unterhalb $3 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$ liegen oberhalb der Kurve. Werden diese Punkte vor dem Fit aus dem Plot entfernt, ändert sich das Ergebnis aber nicht. Daher kann angenommen werden, daß die Ergebnisse ein korrektes Bild widerspiegeln.

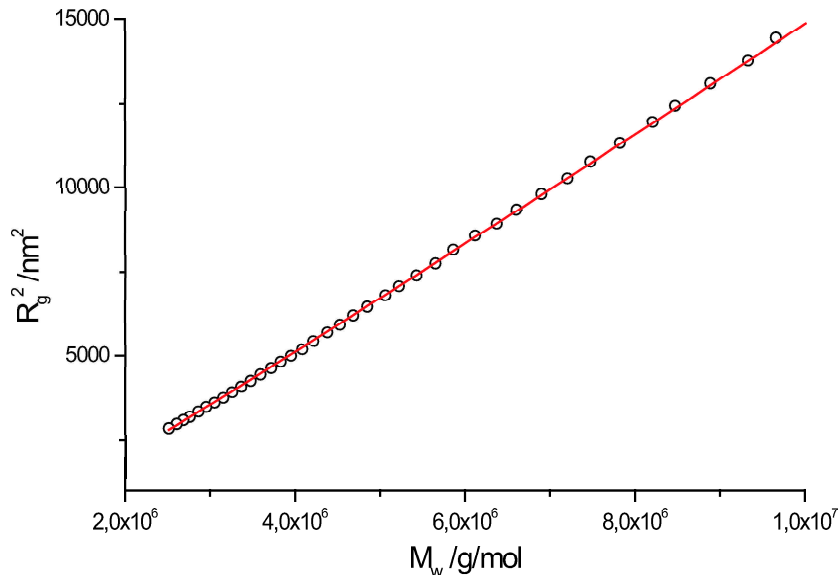


Abbildung 3.10: Wurmkettenfit der Probe P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) (○); rote Fitgerade: $l_k = 72.7$ nm, $l_{mon} = 0.049$ nm

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

Eine weitere Möglichkeit, die Daten im R_g^2 gegen M_w Plot zu fitten, ist die Methode nach Sharp und Bloomfield [39, 40]. In guten Lösungsmitteln (wie z. B. THF) vergrößert der Effekt des ausgeschlossenen Volumens die Kettendimensionen und kann daher nicht mehr vernachlässigt werden. Die Fitbeziehung folgt der Gleichung (3.3):

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{l_k^{1-\epsilon} \cdot L^{\epsilon+1}}{(\epsilon+2)(\epsilon+3)} \cdot \left(1 - \frac{(\epsilon+3)l_k}{(\epsilon+1)2L} \right) \quad (3.6)$$

ϵ halbempirischer ausgeschlossenes Volumen-Parameter

L Konturlänge mit $L = \frac{M_w}{M_0} \cdot 0.25 \text{ nm}$

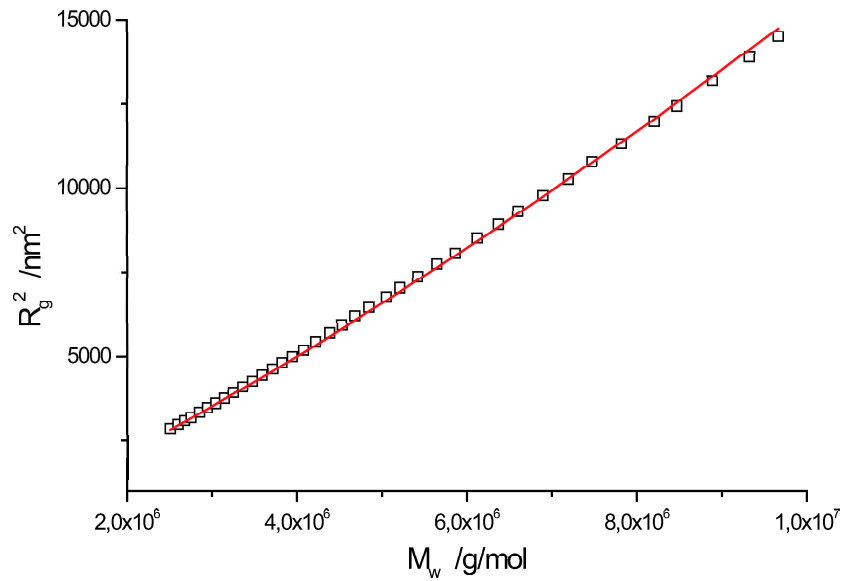


Abbildung 3.11: Fit der Probe P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) nach Sharp und Bloomfield (□); rote Fitgerade: $l_k = 6.5 \text{ nm}$, $l_{mon} = 0.25 \text{ nm}$, $\epsilon = 0.15$

Die Ergebnisse, welche durch den Wurmkettenfit (WK) und durch den Fit nach Sharp und Bloomfield (SB) erhalten wurden, sind in der Tabelle (3.5) angegeben.

Die Resultate, die durch den Wurmkettenfit erhalten wurden, bestätigen (im Rahmen des Fehlers) die Ergebnisse der Holtzeranalyse. Die Länge pro

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

	Kuhn'sche Länge l_k /nm	Länge pro Monomer l_{mon} /nm	M_0 /g/mol
MN15 WK Fit	72.7	0.049	366.63
MN15 SB Fit	6.5	0.25	366.63

Tabelle 3.5: Ergebnisse des Wurmkettenfits (WK) und des Fits nach Sharp und Bloomfield (SB) der Probe P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15)

Monomer ist wesentlich kürzer als die Länge bei einer all-trans Konformation. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung einer lokalen Knäuelung und damit Verkürzung des Polymerrückgrats. Dies führt wiederum zu einer größeren Kuhn'schen Länge.

Auch der Fit nach Sharp und Bloomfield [39, 40] stimmt mit den Messwerten im Rahmen des Fehlers gut überein. Hierbei wird eine Kuhn'sche Länge von $l_k = 6.5$ nm gefunden. Dieser Wert ist fast doppelt so hoch wie der Wert aus der Literatur [36]. Allerdings kann mit leicht veränderten Fitparametern eine kleinere Kuhn'sche Länge gefittet werden. Dann stimmt allerdings die Fitkurve nicht mehr so gut mit den Datenpunkten überein.

Somit liefern die Messwerte je nach Fitmethode ein völlig verschiedenes Ergebnis: der Wurmkettenfit ergibt ein kettensteifes Polymer mit einer grossen Kuhn'schen Länge von 72.7 nm. Im Falle des Fits von Sharp und Bloomfield zeigt sich, dass die Messwerte einen Fit zulassen, der eine Kette mit ausgeschlossenen Volumeneffekten beschreibt. Hier ist die gefundene Kuhn'sche Länge 6.5 nm.

Daher kann mit den vorliegenden Daten keine genaue Aussage getroffen werden, ob sich die Polyecosylmethacrylate in guten Lösungsmitteln entweder als kettensteife zylindrische Bürsten mit grosser Kuhn'scher Länge oder als flexible Ketten mit ausgeschlossenen Volumeneffekten und kleinen Kuhn'schen Längen verhalten.

Neutronenstreuung

Aus den Neutronenstreudaten kann der Querschnittsträgheitsradius bestimmt werden, der hier als Querschnittsradius des Polymakromonomerzylinders verstanden werden soll. Die Annahme hierbei ist, dass die Polymere als zylindrische Struktur vorliegen. Dazu müssen die Datenpunkte im Guinierplot (vgl. Abbildung (3.12)) im betrachteten q -Bereich eine lineare Beziehung erfüllen:

$$\log\left(\frac{I}{c}\right) = -\frac{1}{2} \cdot R_{g,c}^2 \cdot q^2 \quad (3.7)$$

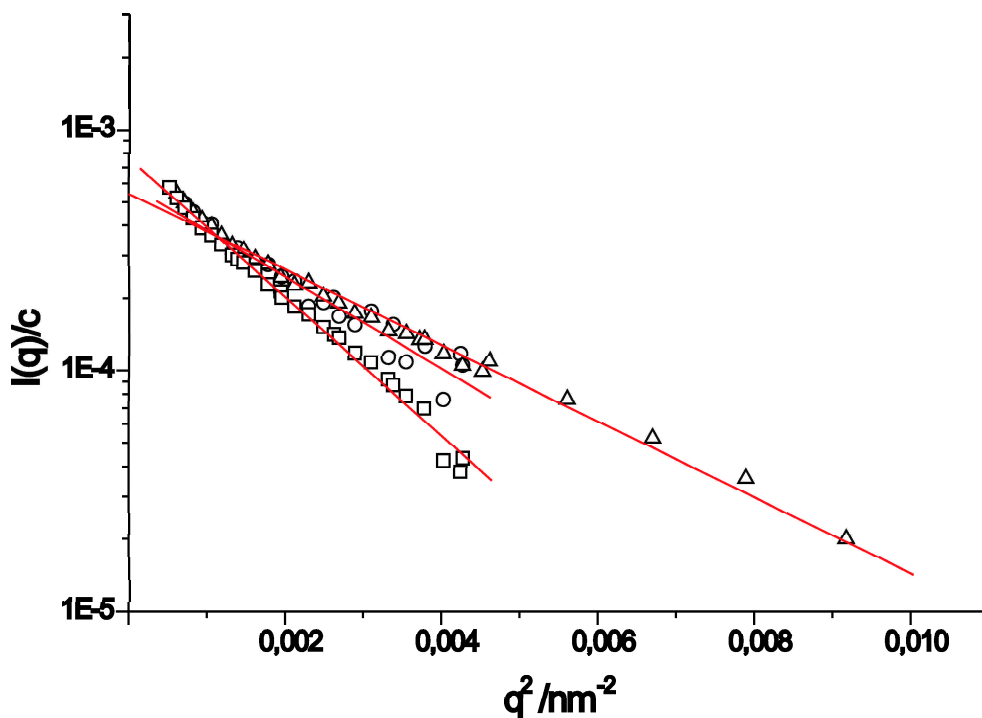


Abbildung 3.12: Bestimmung des Querschnittsträgheitsradius der Probe $P(C_{20}\text{-MA})_{30000}$ (MN13) in THF aus Neutronenstreuxperimenten, (\circ) 0.2 g/L, (Δ) 1.3 g/L, (\square) 2.4 g/L

Die Steigung berechnet sich somit zu:

$$m = -\frac{1}{2} \cdot R_{g,c}^2 \quad (3.8)$$

- I Streuintensität
- c Konzentration der gemessenen Polymerprobe
- $R_{g,c}$ Querschnittsträgheitsradius
- m Steigung der Fitfunktion
- q Streuvektor

Die Extrapolation der Streukurven anhand Gleichung (3.8) liefert den Querschnittsträgheitsradius $R_{g,c} \approx 10$ nm. Die Werte schwanken für die einzelnen Streukurven (vgl. Abbildung (3.12)) von $8 \leq R_{g,c} \leq 12$ nm und sind daher mit einem großen Fehler von ca. 30 % behaftet. Dennoch ist der extrapolierte Wert für $R_{g,c}$ insofern erstaunlich, als dass er den erwarteten Wert für eine all-trans gestreckte C₂₀-Seitenkette von $2 \cdot 2.5$ nm = 5 nm um das Doppelte übertrifft. Dieser Wert ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Poly(eicosylmakromonomere) in Lösung als unregelmäßige lokal geknäuelte und dadurch verdickte Struktur vorliegen.

AFM

Mit der AFM konnten einzelne Polymerketten auf Graphit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)) abgebildet werden (siehe Abbildung (3.14)). Auf Mica (Glimmer) wurden immer nur kollabierte Polymerknäuel gefunden, die sich nicht vereinzeln ließen. Das erstaunliche bei den AFM Aufnahmen mit HOPG als Substrat ist, dass die in Lösung knäuelartigen Polymerketten sich komplett entwirren und sich als gestreckte lineare Struktur auf dem Substrat abscheiden.

Das Schleuderbeschichten („spin coating“) einer Probe dauert ca. 5 s. Danach ist das Lösungsmittel verdunstet und mit der Aufnahme kann direkt begonnen werden. Das Bild, das während des Ausrollens gezeichnet werden kann, ist: Da die Persistenz der Poly(eicosylmakromonomere) größer als 50 nm gefunden wurde, „loggt“ ein solcher Bereich auf dem Graphitkristallgitter ein und zwingt damit den Rest des Polymermoleküls, sich dementsprechend fortfolgend anzuordnen.

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

Dieser Mechanismus stellt eine Hypothese dar und kann mit der Methode der AFM nicht bewiesen werden. Bei allen AFM Aufnahmen wurde nie eine kollabierte Polymerkette auf HOPG beobachtet. Da das Graphitgitter eine Orientierung der Alkylseitenketten induziert, richten sich diese entlang der Hauptgitterachsen aus. Besonders deutlich wird diese Beobachtung durch die Tatsache, dass nur 60° und 120° Winkel der Polymerketten beobachtet werden. Dies ist genau die Anordnung, die durch das Graphitgitter vorgegeben wird. Auf anderen Oberflächen, wie z. B. Mica werden keine einzelnen Polymerketten beobachtet.

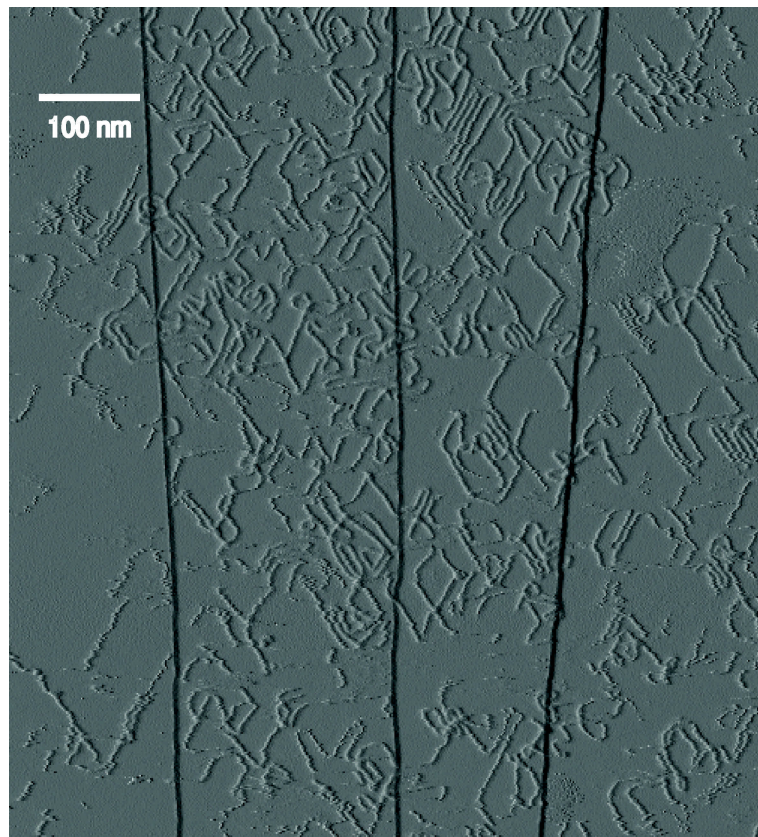


Abbildung 3.13: AFM–Aufnahme von MN17 auf Graphit, aus siedendem Toluol schleuderbeschichtet, $c = 0.01$ g/L

Da die Alkylbürsten nur eine hydrophobe Wechselwirkung mit dem Substrat eingehen, ist die Kraft, mit der die einzelnen Polymerketten auf der

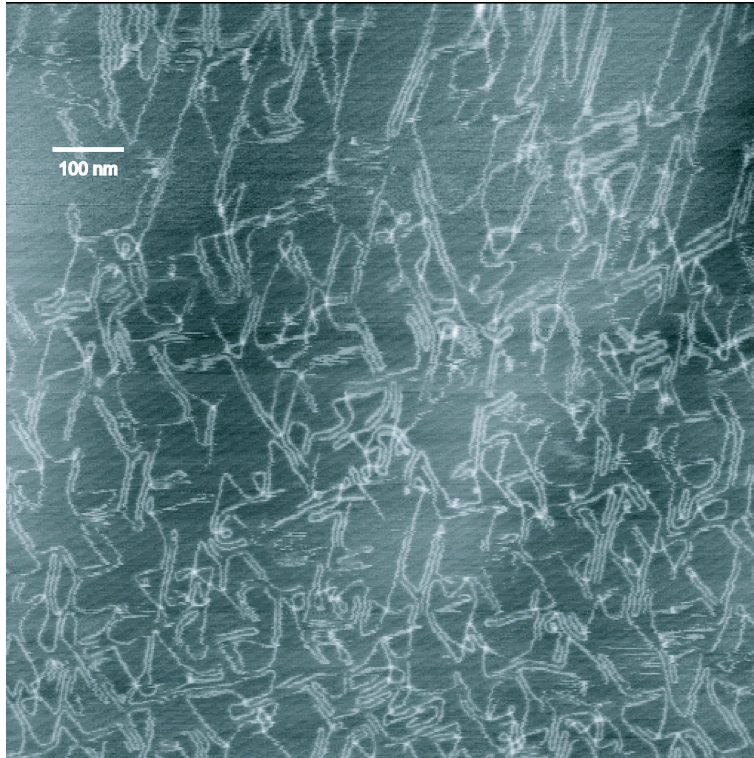


Abbildung 3.14: AFM–Aufnahme von MN20 auf Graphit, $c = 0.02$ g/L THF

Oberfläche haften, gering. Dies äußert sich in den Schwierigkeiten, „gestochen scharfe“ und rauscharme Aufnahmen zu erhalten, denn an der AFM–Spitze bleiben einzelne Polymerketten haften und werden über das Substrat mitgeschleppt. Die Folge davon ist, dass die Messung abgebrochen werden muss, da keine interpretierbaren Ergebnisse gewonnen werden können. Dennoch ist es gelungen, sehr gute $1\ \mu\text{m}$ –Aufnahmen der Poly(eicosylmethacrylate) zu erhalten (Abbildungen (3.14) und (3.13)). Aufgrund dieser Aufnahmen war es möglich, Untersuchungen mit der AFM hinsichtlich der Kettendimensionen der Poly(alkylmakromonomere) durchzuführen. Dadurch, dass einzelne Polymerketten abgebildet werden können, war eine genaue Analyse der Dimensionen der einzelnen Ketten durchführbar.

Die Querschnittsanalyse eines Höhenbildes liefert präzise Werte für die Breite und die Höhe eines einzelnen Polymerstranges. Um Messfehler zu ver-

meiden, werden Domänen von Polymerketten vermessen, d. h. es werden fünf oder mehr nebeneinander liegende Polymerstränge gemessen und anschließend gemittelt. Dadurch kann zwar der Fehler in Breite und Länge eines Polymerstranges verringert werden, nicht jedoch der Fehler in der Höhe einer Polymerkette. Verbleibende mögliche Ungenauigkeiten rühren einerseits von der endlichen Ausdehnung der AFM–Nadel her, andererseits sind die Polymerketten so dünn, dass die Auflösung bei einem $1 \mu\text{m}$ Bild so grob ist, dass vier Pixel die Breite einer Polymerkette (5 nm) ausmachen. Die Höhe eines Polymerstranges wird mit 4 \AA bestimmt.

Der Fehler bei der Bestimmung der Dimensionen einer Polymerkette ist groß, da nur vier Pixel einen Aufschluß über die Höhe eines Polymerstranges geben müssen. Dieser hat aber nicht notwendigerweise eine quaderförmige bzw. bretähnliche Ausdehnung, so dass Aufnahmen mit höherer Auflösung für eine präzisere Bestimmung der Höhe eines Polymerstranges erforderlich sind.

Es ist schwierig, ein vergrößertes Bild (500 nm) in guter Qualität zu erhalten. Der Grund ist in der dafür zu schwachen Wechselwirkung der Polymerketten mit dem Substrat zu suchen. Daraus resultiert, dass die AFM–Nadel die Polymere auf der Oberfläche umherbewegt und es deshalb unmöglich wird, ein Bild guter Qualität zu erhalten. Eine andere Möglichkeit, die Auflösung zu verbessern, ist die Verwendung von geschärften AFM–Nadeln. Diese haben einen besonders kleinen Spitzenradius und können daher genauere Abbildungen als die Standard–AFM–Nadeln ermöglichen. Allerdings haben diese geschärften Nadeln den Nachteil, dass sie mit wesentlich größeren Kräften auf die abzubildenden Materialien einwirken. Dies führt bei den Polyalkylmakromonomeren dazu, dass die Polymerketten in einzelnen Fällen durchtrennt werden und in anderen Fällen auf der Oberfläche umherbewegt werden. Deshalb ist wieder keine Verbesserung der Auflösung möglich.

Ein Versuch, mit der Raster Tunnel Mikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) und der Erfahrung der Gruppe von Rabe eine atomare Auflösung der Polymerketten zu erreichen, scheiterte aus den oben genannten

Gründen. Hierbei wurden verschiedene Wege beschritten, um eine Abbildung mit atomarer Auflösung zu erreichen. Zuerst wurden die Polymerketten auf HOPG schleuderbeschichtet und über Nacht bei 130 °C sich annähern lassen (annealing). Tatsächlich bildeten sich größere Domänen (200 nm Durchmesser) mit geordneten Strukturen. Dies gab Anlass zur Hoffnung, dass aus diesen geordneten Domänen die Polymerketten schwerer herauszulösen sein würden, und damit hochauflösende Aufnahmen möglich wären. Lediglich 1 μm „Übersichtsaufnahmen“ der geordneten Domänen waren möglich.

Als nächstes wurde versucht, die geordneten Domänen mit einem Nichtlösungsmittel wie z. B. tert.-Butanol zu überschichten und die Aufnahmen unter Flüssigkeit durchzuführen. Der Vorteil hierbei ist, dass die Kräfte, die auf die Polymerketten wirken, durch die Flüssigkeit gedämpft werden, und somit die Möglichkeit bestand, die gewünschte atomare Auflösung zu erreichen. Auch bei diesem Experiment stellte sich kein Erfolg ein.

Bis jetzt sind alle Versuche, die Poly(alkylmakromonomere) mit atomarer Auflösung abzubilden, um einen experimentellen Beweis für die angenommene lokale Knäuelung des Rückgrates zu bringen, erfolglos.

Dennoch waren die erhaltenen Aufnahmen Gegenstand für weitere Ergebnisse. So war es interessant, eine Längenverteilung der Konturlänge L_w oder L_n der gestreckten Moleküle auf der Graphitoberfläche zu bestimmen, da dadurch weitere Informationen zur Bestimmung der Konformation der Polymakromonomere zu erhalten waren. Die mit der GPC-MALLS fraktionierten Proben des Poly(eicosylmethacrylates) MN20 wurden mit der AFM untersucht. Es stellte sich wiederum als schwierig heraus, so gute Aufnahmen zu erhalten, dass tatsächlich eine Längenausählung der einzelnen Polymerketten möglich war.

So musste vor jeder Aufnahme die AFM-Spitze gewechselt werden, da ansonsten keine auswertbaren Aufnahmen erhalten wurden. Die Ergebnisse der Längenausählung sind in Tabelle (3.6) aufgelistet. Zu den Auszählungen ist zu bemerken, dass die Anzahl der gezählten Polymerketten im besten Fall 500 Moleküle waren. Insofern ist die Statistik mit großen Fehlern behaftet

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

MN20	M_w (SLS) /g/mol	P_w (SLS)	$L_w =$ $P_w \cdot 2.5 \text{ \AA}$ (SLS) /nm	L_w (AFM) /nm	L_n (AFM) /nm	M_w (AFM) /g/mol
lang	$1.46 \cdot 10^6$	4000	1000	382	325	$5.6 \cdot 10^5$
mittel	$9.35 \cdot 10^5$	2500	625	192	188	$2.8 \cdot 10^5$
kurz	$5.48 \cdot 10^5$	1500	375	92	86	$1.3 \cdot 10^5$

Tabelle 3.6: Ergebnisse der Längenzählung aus der AFM der Probe P(C₂₀-MA)₁₃₀₀ (MN20)

und kann nur ungefähre Ergebnisse liefern.

Es wird deutlich, dass die aus den Lichtstreuemolmassen umgerechnete Länge $L_{w,SLS}$ sich um einen Faktor f ($3 \leq f \leq 5$) von den ausgezählten Längen $L_{w,AFM}$ aus den AFM-Aufnahmen unterscheidet. Allerdings wurde bei der Umrechnung von Molmassen in eine Länge L_w von einer Länge pro Monomer $l_{mon} = 2.5 \text{ \AA}$ ausgegangen. Dieser theoretische Wert ist allerdings viel zu hoch; werden aber die aus den Lichtstreuerauswertungen nach Holtzer und den Wurmkettenfits gewonnen Längen pro Monomer $l_{mon} = 0.029 \text{ nm}$ und $l_{mon} \approx 0.05 \text{ nm}$ eingesetzt, passen die Werte wieder recht gut zusammen.

Hentschke et al. berichteten im Jahr 1991 von molekulardynamischen Simulationen von (parallel zueinander) geordneten Alkylketten, die auf Graphit (HOPG) physisorbiert sind [41]. Die Autoren berichten einen Platzbedarf von 4 \AA pro Alkylkette. Diese nicht miteinander durch eine Atombindung verbundenen Alkylketten benötigen einen um einen Faktor 10 grösseren Platzbedarf als die Alkylseitenketten der synthetisierten Poly(eicosylmethacrylate).

Die Konsequenz daraus ist, dass die Seitenketten im Polymakomonomer übereinander liegen müssen, um den geringeren Platzbedarf auszugleichen. Die Höhe einer Polymerkette wurde zu 4 \AA bestimmt. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass die Seitenketten übereinander liegen, denn eine Doppelschicht würde eine Höhe von ca. 8 \AA besitzen. Unter der Annahme, dass die Seitenketten interdigitieren, könnte eine geringere Höhe als

3.3. EIGENSCHAFTEN DER POLY(ALKYLMAKROMONOMERE)

8 Å erreicht werden. Dennoch wird ein Wert erwartet, der grösser als 4 Å ist. Bei einem abgeschätzten Fehler der Messung der Höhe von ± 2 Å wäre diese Annahme jedoch wieder im Rahmen des Fehlers möglich.

Die Frage, wie sich die Alkylseitenketten auf der Oberfläche anordnen, damit eine wesentlich kleinere Konturlänge entsteht, konnte bis jetzt nicht beantwortet werden. Experimente, um einzelne Seitenketten der Probe P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) mit der AFM aufzulösen, wurden von Klust an der University of Washington in Seattle durchgeführt. Bei der hier eingesetzten Technik wird die Probe im Hochvakuum im contact-mode gemessen. Bis jetzt konnten aber auch mit dieser Technik keine einzelnen Seitenketten abgebildet werden, so dass weitere Messungen vielleicht zum gewünschten Ziel führen.

3.4 Zusammenfassung

Ein Vergleich der Werte der Länge pro Monomer aus den Lichtstreuanalysen bzw. den Wurmkettenfits mit dem der all-trans gestreckten Hauptkette weist deutliche Unterschiede (Faktor 5 – 8, je nach Methode) auf. Insofern muss aufgrund der Lichtstreudaten angenommen werden, dass die Hauptkette lokal geknäuelte vorliegt. Dadurch verkürzt sich die Länge pro Monomer bis auf einen Wert von $l_{mon} = 0.05$ nm. Allerdings liefert der Fit nach Sharp und Bloomfield eine wesentlich kürzere Kuhn'sche Länge von $l_k = 6.5$ nm. Dies steht im Widerspruch zu den gefundenen sehr kleinen Werten für die Länge pro Monomer und die grosse Kuhn'sche Länge, die aus dem Wurmkettenfit erhalten wird. Die vorliegenden Daten lassen keinen eindeutigen Schluss zu, ob Polyeicosylmethacrylate als kettensteife zylindrische Bürsten oder Ketten mit ausgeschlossenen Volumeneffekten vorliegen.

Die Auswertung der Neutronenstreuexperimente deutet auf einen Querschnittsträgheitsradius hin, der im Bereich um 10 nm liegt. Die Abschätzung der Konturlänge einer C₄₀-Kette (dies entspricht zwei C₂₀-Seitenketten) ergibt ca. 5 nm. Daraus lässt sich schliessen, dass sich die Hauptkette lokal verknäulen muss, da sogar die Konturlänge der doppelten Seitenkettenlänge nicht ausreicht, um einen Radius von ca. 10 nm zu erreichen. Insofern liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Poly(alkylmakromonomere) als zigarrenförmige (synonym für eine verdickte und verkürzte) Struktur vorliegen. Dieses Ergebnis wird durch die AFM-Untersuchungen bestätigt, da auch hier eine wesentlich kürzere Länge pro Monomer gefunden wird als die all-trans Länge von 0.25 nm.

Die Anordnung der Seitenketten bei einer epitaktischen Kristallisation der Polyeicosylmakromonomere auf HOPG konnte nicht aufgeklärt werden, da die Auflösung der erhaltenen Aufnahmen nicht hoch genug war, um einzelne Seitenketten abbilden zu können.

Die gefundenen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Polyeicosylmakromonomere als kettensteife und somit semiflexible zylindrische Polymere in Lösung vorliegen. Für kettensteife zylindrische Polymere muss der zweite

Virialkoeffizient des osmotischen Druckes $A_2 > 0$ sein, wie es aus Gleichung (3.9) hervorgeht [42]. Ausserdem ist für kettensteife zylindrische Polymere A_2 unabhängig von der Molmasse. Dies wird für die Proben P(C₂₀-MA)₇₁₀₀ (MN15) und P(C₂₀-MA)₁₃₀₀ (MN20) gefunden.

$$A_2 = \frac{\pi \cdot N_A \cdot dL^2}{4 \cdot M^2} \quad (3.9)$$

Ein zweiter Virialkoeffizient $A_2 = 0$ wird aber für Polyalkylmethacrylate mit Seitenkettenlängen mit $n = 22$ gefunden [34, 36]. Daher besteht in diesem Punkt weiterer Aufklärungsbedarf, um die unterschiedlichen Ergebnisse zu überprüfen. Die Klärung dieser Unstimmigkeiten kann nur durch hochpräzise Neutronenstreuungsmessungen über einen sehr grossen q -Bereich erreicht werden und sollte das Ziel zukünftiger Arbeiten sein.

Kapitel 4

Zylindrische Bürsten mit Kern–Schale Architektur

4.1 Einleitung

Polymere mit komplizierten Morphologien erfreuen sich schon seit einiger Zeit an großem Interesse der Wissenschaft. Zu dieser Gruppe gehören Polymakromonomersysteme, die bürstenförmige Strukturen bilden. Ende der 80er Jahre wurden erstmals Polystyrolmakromonomere mit Polymerisationsgraden von mehr als 100 in der Hauptkette synthetisiert [6, 7]. Die Hauptkette solcher Polymere liegt dabei lokal geknäuelt vor. Die sterisch sehr anspruchsvollen Seitenketten zwingen das Polymakromonomere in eine zylindrische Konformation, so dass die Polymakromonomere auf einer größeren Längenskala eine Vorzugsrichtung bekommen. Die Kettensteifheit wird also durch die sterische Überfrachtung der Seitenketten induziert. Eine Möglichkeit, gezielt die Topologie von solchen Polymakromonomeren zu verändern, ist der Aufbau von Polymakromonomeren, die aus zwei chemisch unverträglichen Makromonomeren statistisch polymerisiert werden. Werden solche funktionalen Polymakromonomere in einem für nur eine Seitenkette selektiven Lösungsmittel gelöst, zwingt ihre Architektur die Moleküle, sich zu einer hufeisenartigen Struktur anzuordnen [44]. Eine weitere Möglichkeit, die Topologie von Polymakromo-

nomeren zu manipulieren, ist die Synthese von Kern–Schale Teilchen. Hierbei sind Poly(oligostyrol–oligo-2-vinylpyridin–makromonomere) als Template zur Herstellung von Nanodrähten verwendet worden [45]. Diese Bürsten sind im Inneren geladene Teilchen, die durch die PS–Schale in organischen Lösungsmitteln löslich sind und die Komplexbildung anorganischer Salze im Kern erlauben. Mit dieser eleganten Methode war die Synthese von Nanodrähten erstmals möglich [45]. Damit eröffnen sich in der Nanotechnologie neue Felder, die bisher nicht zugänglich waren.

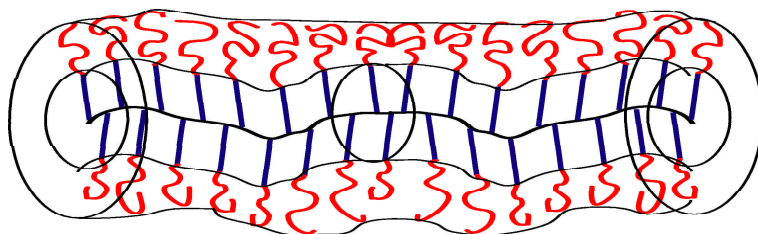


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Kern–Schale Zylinders

Eine neue Möglichkeit – und Ziel dieses Kapitels –, die Topologie von Polymeren zu manipulieren und eine hohe Kettensteifheit zu erzielen, ist der Aufbau eines Kern–Schale Zylinders (siehe Abbildung (4.1)), bei dem die beiden Blöcke der Seitenkette chemisch unverträglich (d. h. nicht miteinander mischbar) sind und somit eine Mikrophasenseparation entlang der Hauptkette vollziehen. Wird weiterhin der Kern so gewählt, dass er aus einem kristallisierbaren Material besteht (z. B. Oligoethylen, Oligoethylenoxid, etc.), könnte die partielle Kristallisation des Kerns eine Kettensteifheit des gesamten Polymakromonomers induzieren. Der äußere, amorphe Block müsste sich dann der treibenden Kraft der Kristallisation des Kerns unterordnen. Die Idee hierbei ist, eine kristalline Nadel zu erhalten, die mit einem eindimensionalen Kristall verglichen werden kann.

Die Fragestellungen, die mit diesem Projekt einhergehen, sind zum einen die Frage, wie lang die kristallisierbare Seitenkette sein muss, um eine Kristallisation des Kerns zu ermöglichen, und zum anderen wo die synthetischen Grenzen liegen.

Die synthetisierten Kern–Schale Bürsten wurden mit GPC, LS, Röntgenstreuung, und DSC–Messungen charakterisiert.

4.2 Diblockmakromonomere

Um Kern–Schale–Zylinder darzustellen, ist die Methode der Wahl die Synthese von Diblockmakromonomeren und deren anschließende Polymerisation zur zylindrischen Struktur. Wenn das Makromonomer via anionischer Polymerisation synthetisiert wird, so gibt die Reaktionsfolge zuerst die Synthese des äußeren Blockes (Schale des späteren Zylinders; rote Farbe) und anschließend die Synthese des inneren Blockes (Kern des späteren Zylinders; blaue Farbe) vor.

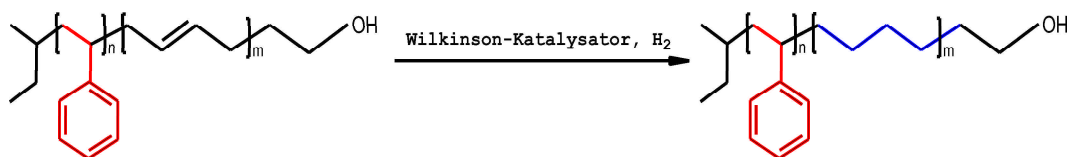


Abbildung 4.2: Hydrierung von Diblockmakromonomeren mit dem Wilkinson–Katalysator

Im ersten Schritt wird die Seitenkette als Blockcopolymer dargestellt. Diese besteht aus zwei Blöcken, wobei einer der beiden Blöcke kristallisierbar sein sollte. Eine lebende anionische Polymerisation ist die einfachste Möglichkeit, gezielt Blockcopolymere zu synthetisieren, da die Molekulargewichtsverteilung, die Molmasse und die Endgruppe des Polymers gut kontrolliert werden können. Als kristallisierbarer Block ist lineares Polyethylen sehr geeignet, da es leicht kristallisiert. Da Ethylen nicht anionisch polymerisierbar ist, wird daher Butadien anionisch in einem unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan) polymerisiert, um die 1,2–Verknüpfung der Butadienmonomere zu unterdrücken und eine lineare, unverzweigte Struktur zu erhalten. Anschließend wird der Polybutadienblock zum Polyethylen hydriert. Der Butadien–Block muss vor der Endfunktionalisierung hydriert werden, da sonst die Doppelbin-

dung der Methacrylatendgruppe methyldriert wird und damit eine anschließende Polymerisation unmöglich macht.

Anschließend wird die ω -ständige Hydroxyfunktion mit Methacrylsäurechlorid endfunktionalisiert. Das so erhaltene Diblockmakromonomer kann zu einem Kern-Schale-Zylinder polymerisiert werden. Ein schematischer Überblick dieses Prozesses ist in Abbildung (4.3) gegeben.

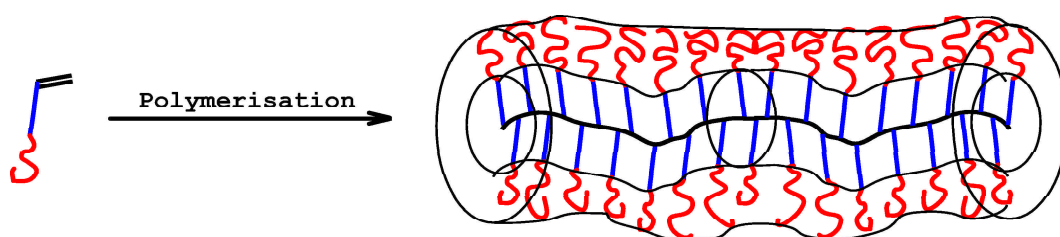


Abbildung 4.3: Polymerisation von Diblockmakromonomeren zu zylindrischen Kern-Schale Bürsten

Ansätze

Mehrere Diblockmakromonomere wurden synthetisiert und anschließend radikalisch polymerisiert. Exemplarisch ist die komplette Synthese anhand des Diblockmakromonomers $\text{PS}_{15}\text{-(CH}_2\text{)}_{28}\text{-OMA}$ (MN39) beschrieben. Im Anschluss daran befinden sich die Polymerisationsansätze.

Synthese von $(\text{PS})_{15}\text{-(PBD)}_7\text{-OH}$ (MN37)

Zur Vorbereitung wird Styrol über basisches AlO_x filtriert und für 24 h bei 20°C über Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) gerührt. Diese Mischung wird anschließend zwei Mal gefrierentgast und unter Stickstoffatmosphäre in eine Monomerampulle mit Teflonhahn kryodestilliert. Butadien wird in einen tarierten Schlenkkolben über ausgeheiztem Molsieb (4 \AA) kondensiert und ausgewogen. Die Menge des einkondensierten Butadiens bestimmt die Größe des Ansatzes. Cyclohexan wird über LiAlH_4 für sechs Stunden in einer Stickstoffatmosphäre refluxiert und anschließend abdestilliert. 250 mL des

4.2. DIBLOCKMAKROMONOMERE

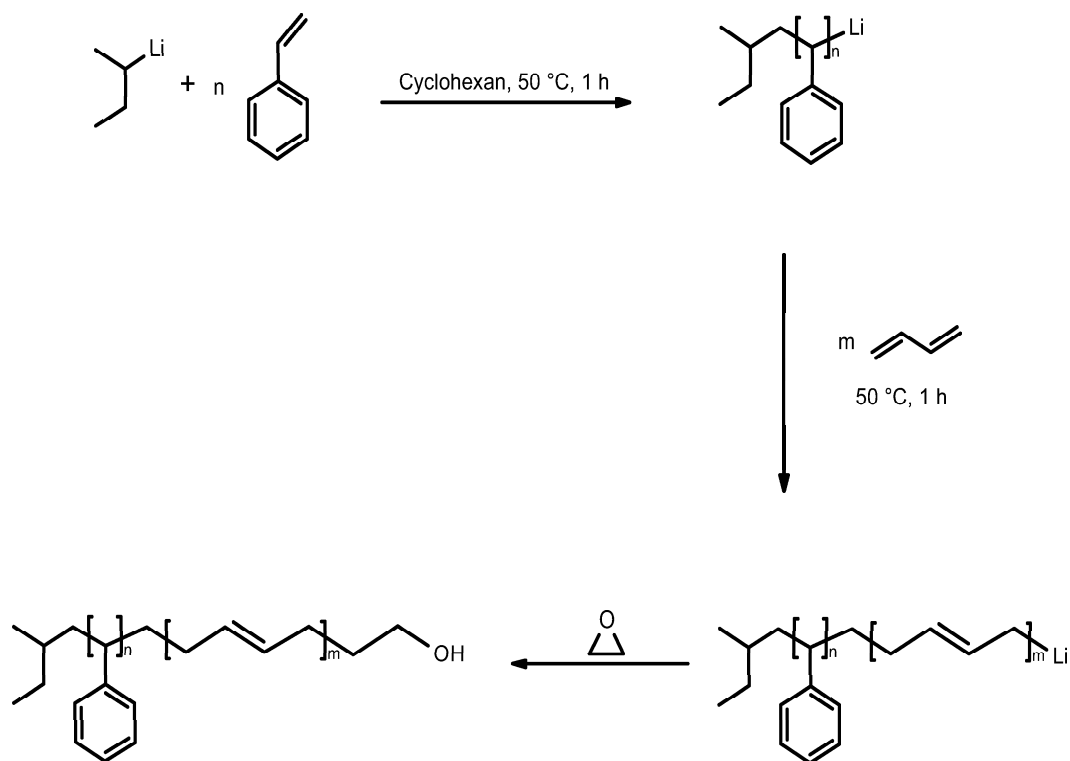


Abbildung 4.4: Sequentielle lebende anionische Polymerisation von Styrol und Butadien mit abschließender Endfunktionalisierung durch Ethylenoxid

trockenen Cyclohexans werden in einen 500 mL Dreihalskolben gegeben und drei Mal gefrierentgast. Auf den Reaktionskolben werden unter Inertgasgegenstrom ein ausgeheizter Kondensationsfinger und der Monomerkolben mit Styrol aufgesetzt. Das Cyclohexan wird mit 10 Tropfen Diphenylethylen versetzt und auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Dieses wird mit sec.-Butyllithium (1.3 M Lösung in Cyclohexan) bis zur eintretenden Gelbfärbung vortitriert. Nun wird die berechnete Menge an sec.-Butyllithiumlösung zugespritzt. Der Rührer wird auf die höchste Rührrate gestellt. Danach wird die berechnete Styrolmenge (1 mL auf einmal, danach tropfenweise) über eine Dauer von etwa 10 min hinzugegossen. Die Reaktionsmischung verfärbt sich aufgrund der Bildung der Styrolanionen tiefrot. Die Reaktionslösung wird für 30 min gerührt. Das im Schlenkkolben vorkondensierte Butadien wird nun verdampft und über

den Kondensationsfinger in die Reaktionslösung langsam einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird nach der Zugabe des Butadiens für 30 min gerührt. Die Polymerisation wird mit Ethylenoxid terminiert, indem das Gas ebenfalls in das Reaktionsgefäß einkondensiert wird. Die gelbe Reaktionslösung wird dann über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird die Reaktionslösung gefriergetrocknet und kann mit ^1H -NMR und MALDI-ToF MS charakterisiert werden.

Hydrierung von $(\text{PS})_{15}$ – $(\text{PBD})_7$ –OH zu $(\text{PS})_{15}$ – $(\text{PE})_{14}$ –OH (MN38)

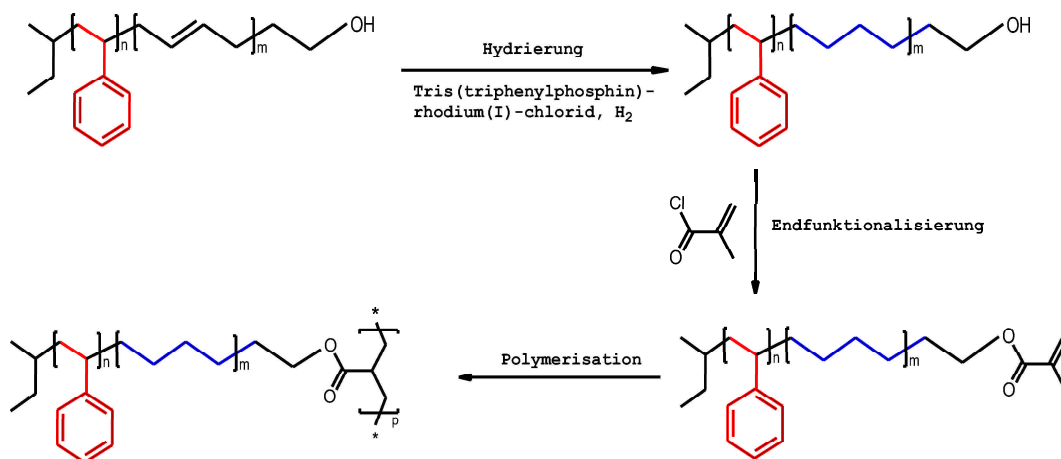


Abbildung 4.5: Hydrierung und anschließende Endfunktionalisierung von Diblock-Makromonomeren

Das nach der voranstehenden Arbeitsvorschrift synthetisierte und gereinigte Makromonomer wird in wenig Benzol gelöst und mit einem Polymerisationsinhibitor (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol) versetzt. Diese Lösung wird in einen Hydrierungsreaktor (Büchi-Reaktor, Fassungsvermögen 100 mL) gegeben und mit einer Spatelspitze Wilkinson-Katalysator versetzt. Nun werden 5 bar Wasserstoff auf die Lösung aufgepreßt. Da die Reaktion Wasserstoff verbraucht, ist die Hydrierung bei Druckkonstanz beendet¹. An-

¹Meistens muss ein oder zwei Mal Wasserstoff aufgepreßt werden, um eine vollständige Hydrierung zu garantieren.

schließlich wird der Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der zähflüssige Rückstand wird in Benzol aufgenommen und gefriertrocknet.

Veresterung von $(\text{PS})_{15}$ – $(\text{PE})_{14}$ –OH zu $(\text{PS})_{15}$ – $(\text{PE})_{14}$ –OMA (MN39)

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Innenthermometer und Magnetührer werden 100 mmol MN38 $(\text{PS})_{15}$ – $(\text{PE})_{14}$ –OH in 150 mL abs. Methylenchlorid gelöst. Nachdem die Reaktionstemperatur auf 0 °C gebracht wurde, werden langsam 12 mL (124 mmol) Methacrylsäurechlorid zugetropft. Danach werden 17 mL (122 mmol) Triethylamin so langsam zu der Reaktionsmischung getropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach der Zugabe wird auf 20 °C auftauen gelassen und für 72 h gerührt. Der Ansatz wird in einem Scheidetrichter sukzessive mit 200 mL Eiswasser, 2x 200 mL 1 M HCl, 2x 200 mL 1 M NaHCO₃ und 2x 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird eingengt und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Die Wasserphase wird mit Benzol ausgeschüttelt und die beiden Benzol - Phasen vereinigt. Das Makromonomer wird in Methanol ausgefällt, abfiltriert und aus Benzol gefriergetrocknet.

Charakterisierung der Diblockmakromonomere

Die Diblockmakromonomere werden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. So finden die Oligomer-GPC, die MALDI-ToF Massenspektrometrie und die ¹H-NMR Spektroskopie Verwendung.

Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight Massenspektrometrie – MALDI-ToF

Die MALDI-ToF Massenspektren wurden mit einem Micromass TofSpecE im Reflektron-Modus aufgenommen. Die Probenpräparation auf dem Stahlprobenträger erfolgte mit 1 µL einer Lösung mit 5:5:2 Anteilen einer 1 g/L Polymerlösung und je 10 g/L Matrix- und Kationisierungsreagenslösung. Als

Matrix wurde Dithranol (1,9,10-Trihydroxyanthracen), als Kationisierungsreagens Silbertrifluoroacetat verwendet. Ein Beispiel ist das Massenspektrum der Probe $(\text{PS})_{15}\text{-(PBD)}_7\text{-OH}$ (MN37) in Abbildung (4.6). Eine genaue Beschreibung der Charakterisierung von Makromonomeren mit der MALDI-ToF geben Spickermann et al. [26].

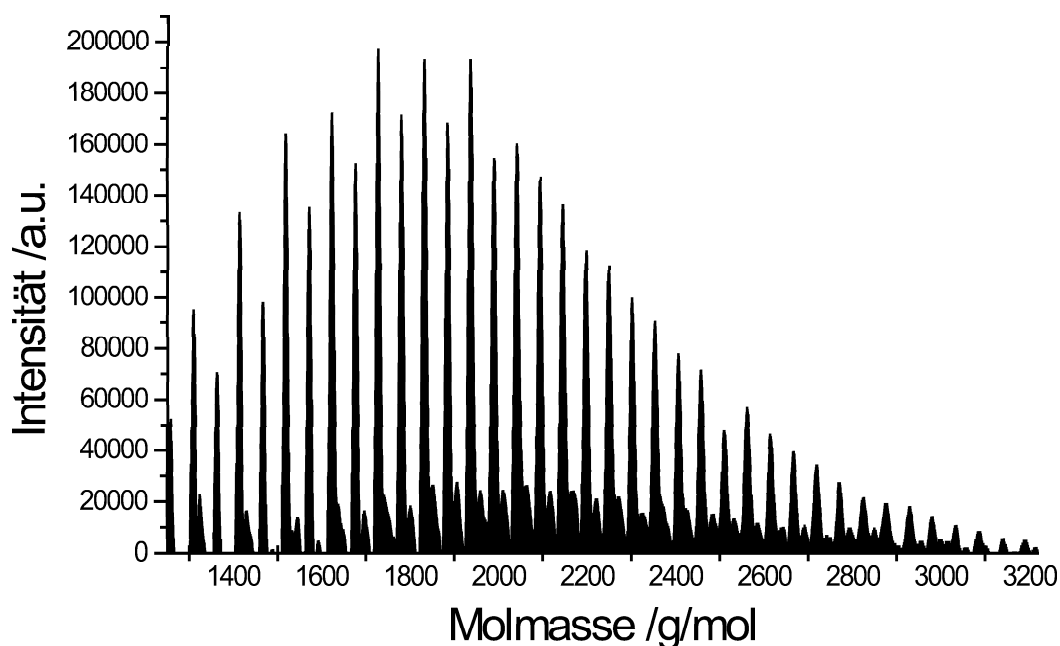


Abbildung 4.6: MALDI-ToF Massenspektrum von $(\text{PS})_{15}\text{-(PBD)}_7\text{-OH}$ (MN37)

Dadurch, dass das untersuchte Polymer ein Diblockcopolymer ist, kann aus der Peakverteilung direkt auf die Zusammensetzung des Polymers geschlossen werden. Die Feinstruktur des Massenspektrums ist in einer Vergrößerung in Abbildung (4.7) dargestellt. Die Peaks sind stark verbreitert, da unterschiedliche Polymerserien ähnliche Molmassen haben. So unterscheidet sich die Molmasse eines Homologen mit $\text{PS}_{15}\text{-PBD}_5$ nur um $4 \frac{g}{mol}$ von einem Homologen der Serie $\text{PS}_{14}\text{-PBD}_7$.

Die Peakmolmasse entspricht einer Absolutmolmasse, so dass nur noch die Faktoren g und h in Gleichung (4.1) verändert werden müssen, um das Massenverhältnis der beiden Blöcke zu erhalten. Die Software des Geräts [27]

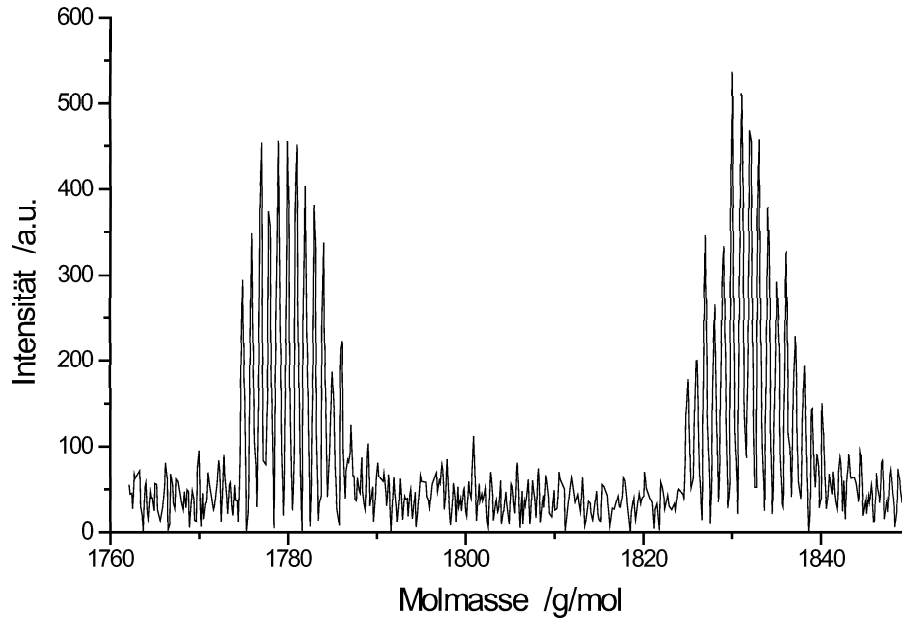


Abbildung 4.7: Ausschnitt zur Verdeutlichung der Peakverbreiterung aus dem MALDI-ToF Massenspektrum von $(PS)_{15}-(PBD)_7-OH$ (MN37)

hilft dabei, eine numerische Lösung für alle Polymererien zu finden.

$$M = g \cdot M_{Styrol} + h \cdot M_{Butadien} \quad (4.1)$$

$$M_{Styrol} = 104.15 \frac{g}{mol}$$

$$M_{Butadien} = 54.09 \frac{g}{mol}$$

Oligomer-GPC

Das Makromonomer $(PS)_{20}-(PBD)_{11}-OH$ (MN47) wurde mit der GPC unter Verwendung eines Säulensatzes für Oligomere (100 \AA , 500 \AA , 10^3 \AA) vermessen. Die Eichung wurde mit einem Polystyrol-Standard durchgeführt, so dass keine Absolutmolmassen erhalten werden. Dennoch können die Werte als ungefähre Werte dienen. Die Messung mit der RI-Detektion ergab eine Molmasse $M_n = 2\,635 \frac{g}{mol}$, die Polydispersität der Probe ist $P_d = 1.08$.

^1H -NMR Spektroskopie

Die Makromonomere wurden in CDCl_3 gelöst und bei einer Protonenfrequenz von 400 MHz vermessen.

chemische Verschiebung /ppm	Peak- form	Protonenart und -anzahl
0.6 – 0.9	m	9 H, sec. - Butyl
1.0 – 2.3	m	(x + 2y) H, Methylenprotonen
3.5	s	1 H, terminale $\text{CH}_2\text{-OH}$
4.9	m	y H, Protonen an der Doppelbindung mit 1,2 - Verknüpfung
5.2	m	y H, Protonen an der Doppelbindung mit 1,4 - Verknüpfung
6.3 – 7.4	m	5 H, aromatische Protonen des Styrols

Tabelle 4.1: Auswertung des ^1H -NMR von $(\text{PS})_{15}\text{-(PBD)}_7\text{-OH}$ (MN37) (400 MHz, 25 mg in CDCl_3)

Der hydrierte Alkohol MN38 kann mit ^1H -NMR Spektroskopie charakterisiert werden. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.6 - 0.9 (m, 9 H, sec. - Butyl), 1.0 - 2.3 (m, (x + 4y) H, Methylenprotonen), 3.5 (s, 1 H, terminale $\text{CH}_2\text{-OH}$), 6.3 - 7.4 (m, 5x H, aromatische Protonen des Styrols).

Aus dem NMR-Spektrum lässt sich der Anteil der 1,2-Verknüpfung des Butadiens bestimmen. Da die anionische Polymerisation in einem sehr unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan) durchgeführt wurde, liegt der Anteil der 1,2-Verknüpfung immer unter 5 %.

Das ^1H -NMR Spektrum des endfunktionalisierten Makromonomers $(\text{PS})_{20}\text{-(CH}_2\text{)}_{44}\text{-OMA}$ (MN49) ist in Abbildung (4.8) gezeigt. Die olefinischen Protonen der funktionalen Endgruppe ergeben ein Doublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.4$ ppm.

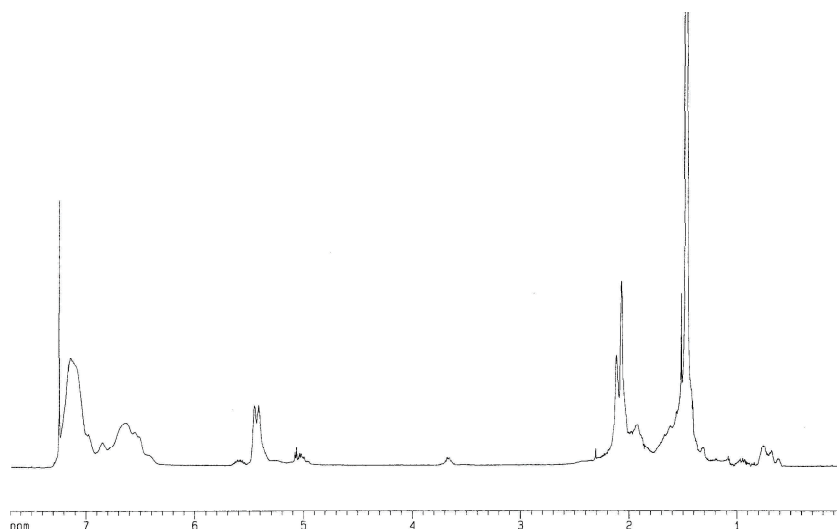


Abbildung 4.8: ^1H -NMR Spektrum der Probe $(\text{PS})_{20}-(\text{CH}_2)_{44}\text{-OMA}$ (MN49)

Zusammenfassung der Synthese der Blockcomakromomere

Es wurden die in der Tabelle (4.2) angegebenen Blockcomakromomere synthetisiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Hydrierung des Butadienblocks große Schwierigkeiten bereitete, da mit zunehmender Blocklänge des Butadienblocks dieser Block während der Hydrierungsreaktion als langkettiger partiell gesättigter Alkohol aus der Reaktionslösung ausfiel und somit nicht komplett hydriert werden konnte. Um ein Ausfallen des Makromonomers zu verhindern, wurde die Hydrierungsreaktion bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dennoch konnte im Fall des Makromonomers MN43 keine vollständige Hydrierung erreicht werden, da der Alkylblock mit 100 CH_2 -Wiederholeinheiten viel zu lang war, um vom kurzen Styrolblock noch in Lösung gehalten werden zu können. Insofern setzt die Chemie dem Projekt die Grenzen, da der längste Alkylblock, der noch verarbeitbar war, 44 CH_2 -Wiederholungseinheiten aufwies.

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

Probe	P_n des Styrolblocks	$P_n(\text{CH}_2)$ des Alkylblocks	M_p (MALDI-ToF)	M_w/M_n (GPC)
MN39	15	28	1 900	1.07
MN43	25	(100)	—	—
MN49	20	44	2 700	1.08

Tabelle 4.2: Synthetisierte Blockcomakromonomere

4.3 Radikalische Polymerisation von Diblockmakromonomeren

Im folgenden ist eine allgemeine Reaktionsvorschrift angegeben. Die genauen Daten der einzelnen Ansätze sind anschließend aufgeführt. Das Azobisisobutyronitril wird in frisch destilliertem Benzol gelöst und zwei Mal gefrierentgast. Das Diblockmakromonomer wird drei Mal entgast und im Schutzgasgegenstrom mit 1 mL der AIBN/Benzol-Lösung versetzt. Der Ansatz wird 14 Tage lang bei 60 °C polymerisiert. Während der Polymerisation setzt sich ein farbloser Feststoff am Kolbenboden ab und der Ansatz wird trübe. Das entstandene zähe ölartige Produkt wird mit Benzol verdünnt und in Methanol ausgefällt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus, der aus Benzol gefriergetrocknet wird.

Polymerisationsansätze

Die beiden Makromonomere $(\text{PS})_{15}-(\text{CH}_2)_{28}\text{-OMA}$ (MN39) und $(\text{PS})_{20}-(\text{CH}_2)_{44}\text{-OMA}$ (MN49) wurden in hochkonzentrierter benzolischer Lösung radikalisch polymerisiert. Die Ansätze sind in den beiden folgenden Tabellen angegeben.

$\text{P}[(\text{PS})_{15}-(\text{CH}_2)_{28}\text{-OMA}]$ (MN41):

3.0 g	1.3 mmol	$(\text{PS})_{15}-(\text{CH}_2)_{28}\text{-OMA}$ (MN39)
1 mL	—	Benzol
1.5 mg	9.1 mmol	Azoisobutyronitril (AIBN)

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

P[(PS)₂₀-(CH₂)₄₄-OMA] (MN54):

2.5 g	0.97 mmol	(PS) ₂₀ -(CH ₂) ₄₄ -OMA (MN49)
1 mL	—	Benzol
1.5 mg	9.1 mmol	Azoisobutyronitril (AIBN)

Charakterisierung der Diblock–Polymakromonomere

GPC

Da die synthetisierten zylindrischen Kern–Schale Bürsten aufgrund ihres äußeren Styrolblocks in THF gut löslich sind, ist die Charakterisierung der Proben MN41 und MN54 mit der GPC möglich. Die Ergebnisse sind in Tabelle (4.3) aufgeführt. Da die Messungen mit einem Polystyrolstandard kalibriert wurden, geben die gemessenen Molmassen nur einen Trend, aber keine genauen Werte an.

Probe	$M_w / \frac{g}{mol}$	$M_n / \frac{g}{mol}$	P_d
P[(PS) ₁₅ -(CH ₂) ₂₈ -OMA] (MN41)	330 000	132 000	2.5
P[(PS) ₂₀ -(CH ₂) ₄₄ -OMA] (MN54)	65 000	50 000	1.3

Tabelle 4.3: Ergebnisse der GPC–Messungen der Polymere P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] (MN41) und P[(PS)₂₀-(CH₂)₄₄-OMA] (MN54) in THF

Lichtstreuung

Das synthetisierte Polymer P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] (MN41) wurde mit dynamischer und statischer Lichtstreuung untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle (4.4). Der zugehörige Zimplot ist in Abbildung (4.9) dargestellt. Der Quotient aus GPC–Molmasse und Lichtstreuermolmasse ist bei der Probe P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] (MN41)

$$f = \frac{M_w^{SLS}}{M_w^{GPC}} = \frac{1.1 \cdot 10^6}{3.3 \cdot 10^5} = 3.3 \quad (4.2)$$

Da das Polymer P[(PS)₂₀-(CH₂)₄₄-OMA] (MN54) in der GPC eine sehr geringe Molmasse von 65 000 $\frac{g}{mol}$ hat, die noch mit einem Faktor korrigiert

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

werden muss, der ähnlich dem Verhältnis zwischen der Lichtstremolmasse und der GPC-Molmasse der Probe P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] (MN41) sein wird, lässt sich eine Absolutmolmasse $M_w^{LS\text{extrapoliert}} = 2.2 \cdot 10^5 \frac{g}{mol}$ abschätzen. Daraus kann ein mittlerer Polymerisationsgrad von $P_w = 80$ berechnet werden. Aufgrund des geringen Polymerisationsgrades wurde auf LS-Messungen verzichtet. Weiterhin ist, wie eingangs erwähnt, die Konformation von zylindrischen Bürsten nur dann gegeben, wenn der Polymerisationsgrad der Hauptkette wesentlich größer als der Polymerisationsgrad der Seitenketten ist. Dies ist im Fall der Probe P[(PS)₂₀-(CH₂)₄₄-OMA] (MN54) nicht gegeben, so dass trotz mehrmaliger Polymerisationsversuche nur maximal kartoffelförmige Strukturen im AFM erhalten werden konnten.

Probe (MN41)	M_w /g/mol	R_g /nm	R_h /nm	R_g/R_h	$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ /10 ⁻³ L/g
P[(PS) ₁₅ -(CH ₂) ₂₈ -OMA]	$1.1 \cdot 10^6$	34	17	2.0	0.07

Tabelle 4.4: Ergebnisse der LS-Messungen des Polymers MN41 in Toluol

VWL-GPC

Da der kristallisierende Kern des Kern-Schale Zylinders eine kettenversteifende Wirkung induzieren soll, wird mit der VWL-GPC Kopplung die Steigung im R_g - M_w Plot bestimmt.

Die Steigung der Fitgeraden in Abbildung (4.10) hat einen Wert von 0.70. Dies liegt im Bereich zwischen einem Gauß'schen Knäuel und einem steifen Stäbchen, wie es aus Gleichung (4.3) hervorgeht. Insofern kann eine größere Kettensteifheit als bei reinen PS-Bürsten ermittelt werden [43]. Der Kern der zylindrischen Bürste könnte dafür verantwortlich sein, dass das Kern-Schale Polymer P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] MN41 eine größere Kettensteifheit entlang der Hauptkette aufweist.

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

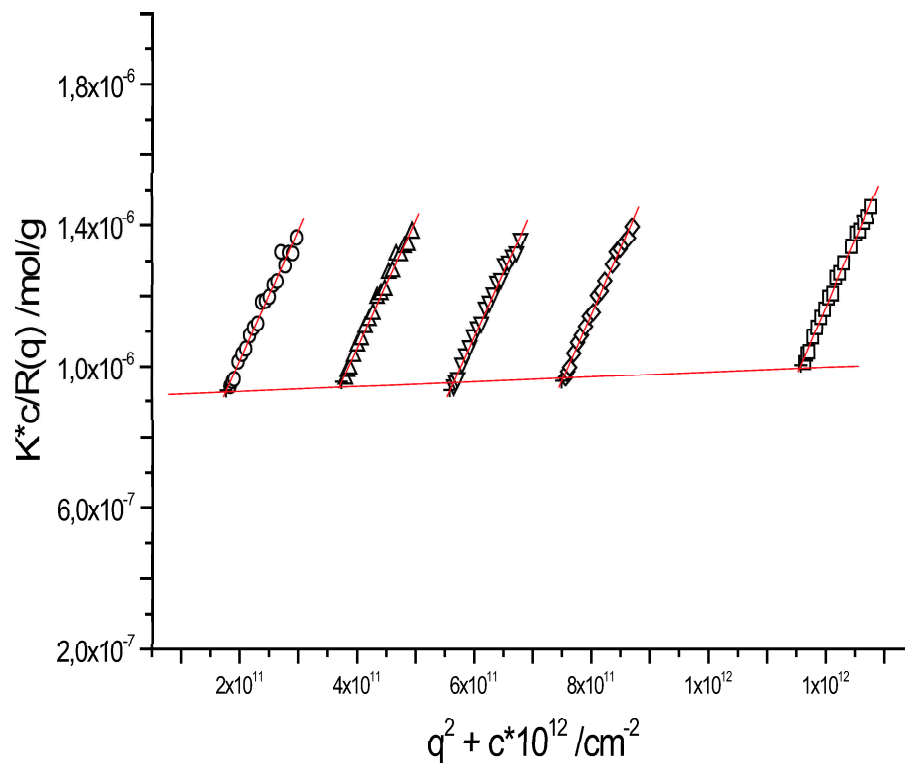


Abbildung 4.9: Zimmplot der Probe P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] MN41 in Toluol

$$R_g = K \cdot M_w^a \quad (4.3)$$

- a = $\frac{1}{3}$ für harte Kugeln
- a = $\frac{1}{2}$ für Gauß-Knäuel unter Θ -Bedingungen
- a = $\frac{3}{5}$ für Gauß-Knäuel in guten Lösungsmitteln
- a = 1 für steife Stäbchen

Eine weitere Möglichkeit, die Kettensteifheit von zylindrischen Bürsten zu bestimmen, ist die gegebenen Daten mit dem Wurmkettenmodell von Doty und Benoit [24] zu fitten.

Die Ergebnisse, welche durch den Wurmkettenfit (vgl. Abbildung (4.11)) erhalten wurden, sind in der Tabelle (3.5) angegeben:

Die Kuhn'sche Länge, die ein Maß für die Steifheit einer Polymerkette ist,

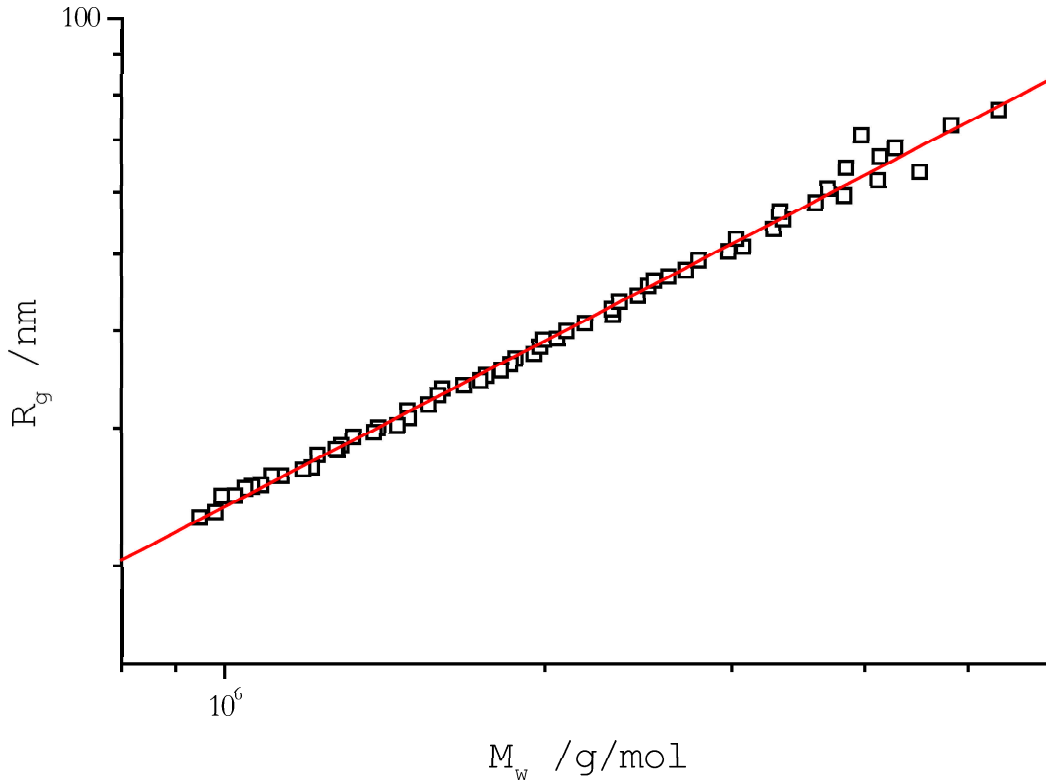


Abbildung 4.10: VWL-GPC Elutionskurve der Probe P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] MN41 in THF (□), Steigung der Fitgeraden 0.70.

	Kuhn'sche Länge l_k /nm	Länge pro Monomer l_{mon} /nm	Monomermolmasse /g/mol
MN41	65.8	0.21	1 900

Tabelle 4.5: Ergebnisse des Wurmkettenfits der Probe P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] MN41

ist im Fall der Probe P[(PS)₁₅-(CH₂)₂₈-OMA] MN41 mit $l_k = 65.8$ nm sehr groß. Ein Vergleich mit der Kuhn'schen Länge von Polyeicosylbürsten ($l_k = 72.7$ nm) aus dem vorherigen Kapitel zeigt, dass der Wert für die Kern-Schale zylindrischen Bürsten kleiner ist. Gerle bestimmt die Kuhn'sche Länge einer PS₁₄₀₀-Bürste (die eine kleinere Seitenkettenmolmasse als die hier untersuchten Polymakromonomere besitzt) zu $l_k = 86.2$ nm. Eine mögliche Erklärung

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

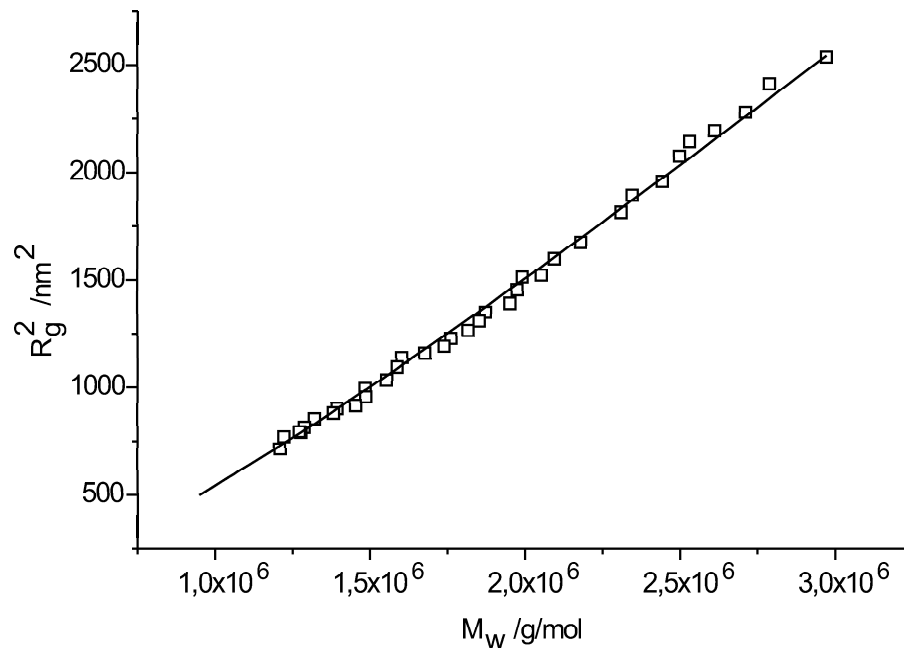


Abbildung 4.11: Wurmkettenfit der Probe P[(PS)₁₅–(CH₂)₂₈–OMA] MN41 in THF (\square)

der kleineren Kuhn'schen Länge der Kern-Schale Zylinder ist, dass die an der Hauptkette gebundenen Alkylblöcke einen wesentlich geringeren sterischen Anspruch als direkt an die Hauptkette gebundene PS-Blöcke besitzen. Daher ist die sterische Überfrachtung geringer als im Fall der Homo-PS-Bürste. Weiterhin ist aufgrund der kleinen Kuhn'schen Länge der Kern-Schale Zylinder keine Versteifung durch eine mögliche Kristallisation des Kerns in Lösung zu beobachten, die eine Versteifung des Rückgrats zur Folge hätte.

Die Länge pro Monomer wird mit $l_{mon} = 0,21 \text{ nm}$ bestimmt. Dieser Wert liegt in der Nähe des Wertes für eine all-trans gestreckte Hauptkette ($l_{mon} = 0,25 \text{ nm}$). Die Aussagekraft des Wurmkettenfits ist in diesem Fall nicht sehr groß, da nicht genügend Datenpunkte vorhanden sind, d. h. der untersuchte Molmassenbereich ist nicht groß genug. Dennoch spiegeln die erhaltenen Ergebnisse näherungsweise das richtige Bild wider.

AFM

Um die durch den kristallisierbaren Kern induzierte Kettensteifheit mit der AFM zu untersuchen, wurde die Probe MN41 in geringer Konzentration in Toluol gelöst und auf HOPG schleuderbeschichtet. Es sind klar wurmartige Ketten zu erkennen, die eine wesentlich geringere Knäuelung als PS-Homobürsten aufweisen (siehe Abbildung (4.12)). Dies könnte als weiteres Indiz dafür gelten, dass der Kern der Bürste eine gestreckte Konformation aufzwingt. Bei diesen Bürsten können die Alkylblöcke im Gegensatz zu den reinen Alkylbürsten, die in Kapitel 3 beschrieben wurden, nicht auf dem Graphitgitter einloggen, da die Kristallisation auf der Oberfläche durch den PS-Block nachhaltig gestört bzw. unterbunden wird.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Mit Hilfe der DSC ist es möglich, Schmelzpunkte, Kristallisationstemperaturen und Glasübergänge von Polymeren zu bestimmen. Wegen des kristallisierbaren Charakters des Kerns der synthetisierten zylindrischen Bürsten wurde erwartet, dass mit der DSC ein Kristallisationspeak zu messen wäre. Es stellte sich aber heraus, dass trotz konstanthaltens der Temperatur (Tempern) unterhalb des Schmelzpunktes der Polymere kein Kristallisationspeak gefunden wird.

Das DSC Thermogramm des Makromonomers $(\text{PS})_{15}-(\text{CH}_2)_{28}\text{-OMA}$ MN39 ist in Abbildung (4.13) gezeigt. Der Schmelzpeak, der beim ersten Aufheizen der Probe bei 48 °C liegt, wird beim zweiten Aufheizen der Probe nicht mehr gefunden. Dies können innere Spannungen der Probe sein, die während des Gefriertrocknens nicht relaxieren können (sog. Entropierelaxationen) und somit erst beim ersten Aufheizen eine Kristallisation der Probe vortäuschen [50]. Ein weiterer möglicher Grund für das Fehlen des Peaks beim zweiten Aufheizen könnte eine thermisch initiierte Polymerisation des Makromonomers sein. Beim Abkühlen findet sich kein exothermer Peak, der einer Rekristallisation des Makromonomers zugeordnet werden kann.

Die Thermogramme der Polymakromonomere sind in den Abbildungen

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

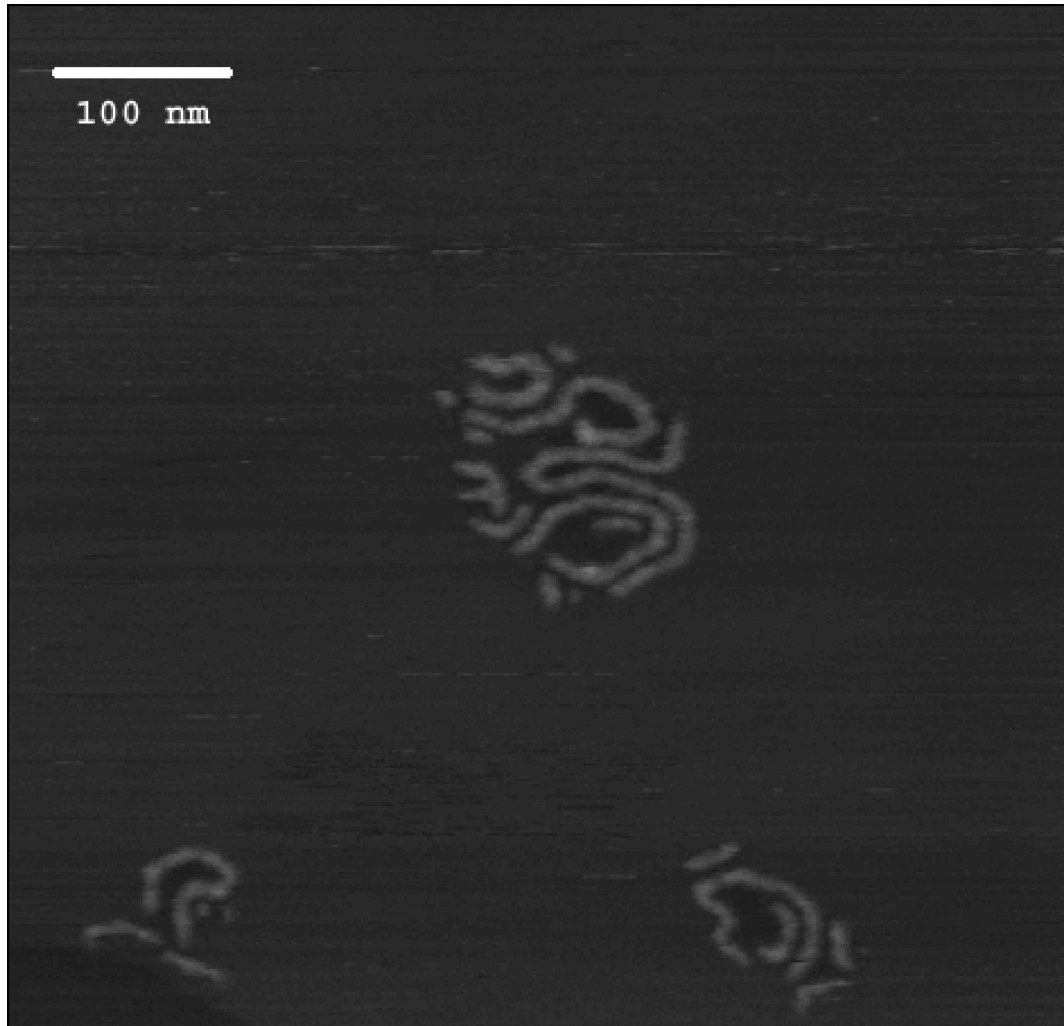


Abbildung 4.12: AFM–Aufnahme der Probe $P[(PS)_{15}-(CH_2)_{28}-OMA]$ MN41, auf HOPG schleuderbeschichtet aus Toluol, $c = 0.006$ g/L

(4.14) und (4.15) gezeigt. Bei beiden Polymeren zeigt sich, dass beim ersten Aufheizen ein Schmelzpeak auftritt, der bei dem Polymer mit der höheren Alkylkette bei einer höheren Temperatur liegt. Die Abkühlkurve zeigt bei beiden Polymeren keinen Kristallisationspeak. Beim zweiten Aufheizen wird der im ersten Durchlauf gefundene Schmelzpeak nicht mehr beobachtet. Auch hier können Entropierelaxationen der Grund für den im ersten Durchlauf beobachteten scheinbaren Schmelzpeak sein.

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

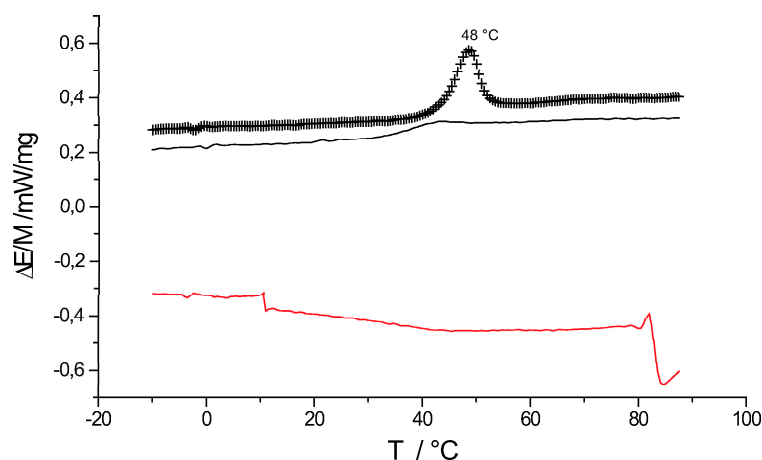


Abbildung 4.13: DSC Thermogramm des Makromonomers $(PS)_{15}-(CH_2)_{28}-OMA$ MN39, erste Aufheizkurve (+), zweite Aufheizkurve (-), Abkühlkurve in roter Farbe (-)

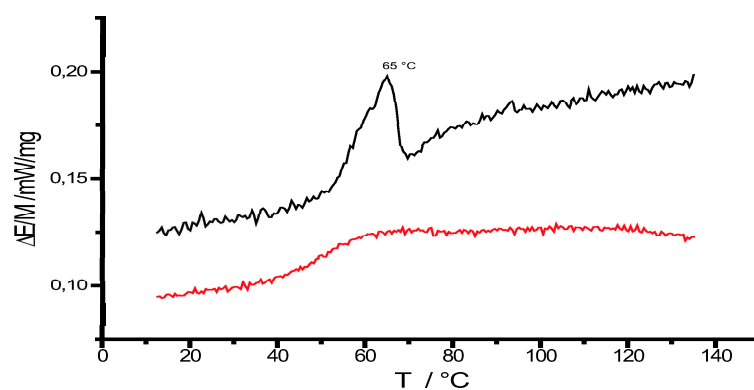


Abbildung 4.14: DSC Thermogramm des Polymakromonomers $P[(PS)_{15}-(CH_2)_{28}-OMA]$ MN41

Röntgenstreuung

Die SAXS (Small Angle X-ray Scattering) und WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) Messungen an den Proben $P[(PS)_{15}-(CH_2)_{28}-OMA]$ MN41 und $P[(PS)_{20}-(CH_2)_{44}-OMA]$ MN54 haben Ergebnisse geliefert, welche die DSC Untersuchungen unterstützen (vgl. Abbildung (4.16)). So kann weder bei der kürzerkettigen Bürste MN41 noch bei der längerkettigen Struktur MN54 ein

4.3. RADIKALISCHE POLYMERISATION VON DIBLOCKMAKROMONOMEREN

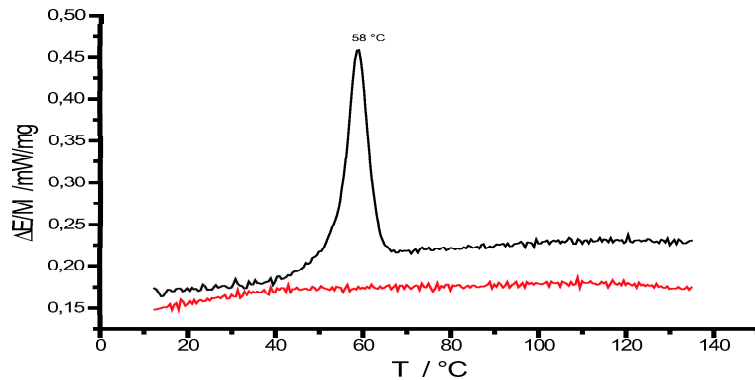


Abbildung 4.15: DSC Thermogramm des Polymakromonomers P[(PS)₂₀–(CH₂)₄₄–OMA] MN54

Peak im Diffraktogramm gefunden werden, der einer Nahordnung von einzelnen Seitenketten, und damit einem Nachweis für die Kristallisation der Seitenketten, entspräche. Die einzigen Peaks sind jene, die einem Abstand von ca. 8 nm, bzw. ca. 10 nm entsprechen. Diese Abstände können dem Abstand zwischen zwei zylindrischen Bürsten, die sich parallel zueinander ausgerichtet haben, zugeordnet werden. Insofern kann keine Kristallisation entlang der Hauptkette durch die Seitenketten nachgewiesen werden. Im Weitwinkelbereich wird ein Peak beobachtet, wie er auch für amorphe PS-Bürsten gefunden wird.

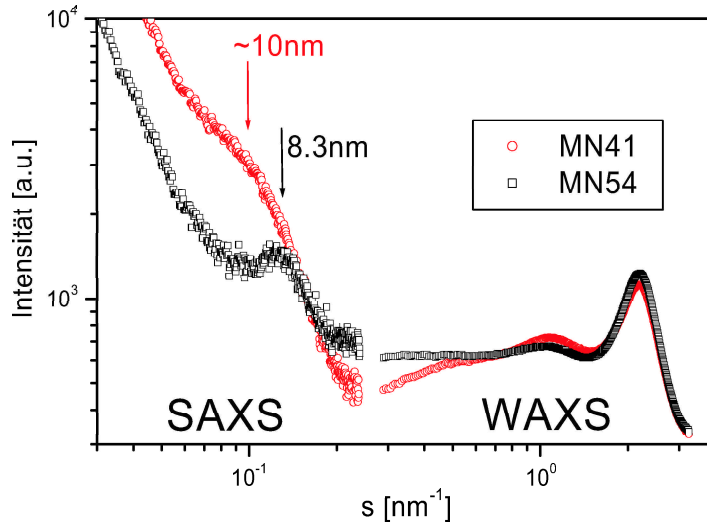


Abbildung 4.16: Röntgendiffraktogramme der Polymakromomere $P[(PS)_{15}-(CH_2)_{28}-OMA]$ MN41 und $P[(PS)_{20}-(CH_2)_{44}-OMA]$ MN54

4.4 Zusammenfassung

Die Darstellung von Kern-Schale zylindrischen Bürsten, die einen kristallinen Kern und eine amorphe Schale besitzen, konnte mit diesem Projekt nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Synthese von eindimensionalen Molekülkristallen muss an dieser Stelle als gescheitert betrachtet werden.

Anscheinend verhindert die PS-Schale eine Kristallisation der Alkylseitenketten des Kerns, da dem sterischen Anspruch der Alkylketten, in lamellaren Schichten zu kristallisieren, durch die PS-Schale nicht Rechnung getragen wird. Die synthetisierten Poly(blockcomakromomere) weisen keine höhere Kettensteifigkeit entlang der Hauptachse auf als die entsprechenden Polystyrolbürsten. Die Kuhn'sche Länge ist mit $l_k = 65.8$ nm immer noch sehr gross. Ein möglicher Erklärung für die grosse Kuhn'sche Länge könnte die Mikrophasenseparation der beiden Blöcke der Seitenkette sein, die eine erhöhte Persistenz entlang der Hauptkette erzwingt. Dies wird auch für z. B. PS-PVP Bürsten gefunden.

Kapitel 5

Metallocenkatalysierte Synthese von Bürsten

5.1 Einleitung

Kammpolymere haben die Struktur von zylindrischen Bürsten, wenn einerseits die Anzahl der Seitenketten pro Längeneinheit hoch ist, d. h. jede Monomereinheit der Hauptkette eine Seitenkette trägt, und andererseits die Hauptkette länger als die Seitenkette ist. Es ist mittlerweile theoretisch und experimentell bewiesen, dass die sterische Überfrachtung durch die Seitenketten die normalerweise flexible Hauptkette in eine gestreckte wurmartige Konformation zwingt, die eine Richtungspersistenz (abhängig von der Länge der Seitenketten) in der Größenordnung von 50 bis 100 nm erreichen kann. Dies ist in Abbildung (5.1) verdeutlicht.

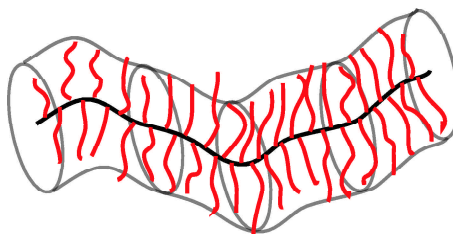


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau eines Polymakromonomers

Die traditionelle Route, um zylindrische Bürsten zu synthetisieren, ist die freie radikalische Homopolymerisation von Makromonomeren. Die ersten Erfolge auf diesem Feld wurden im Jahr 1989 von Y. Tsukahara et al. berichtet [6, 7]. Mittlerweile wurden chemisch unterschiedliche Makromonomere nach dieser Methode erfolgreich polymerisiert. Weiterhin wurden verschiedene Möglichkeiten berichtet, die auch zu zylindrischen Bürsten führen. Hier sind die „grafting from“ [1, 2, 3] und die „grafting onto“ [4, 5] –Technik zu nennen. Alle drei Methoden haben Vor- und Nachteile. Diese werden in Tabelle (5.1) miteinander verglichen.

	„grafting onto“	„grafting from“	Makromonomer Polymerisation
Polydispersität der Hauptkette	+	+	-
Polydispersität der Seitenketten	+	0	+
Kontrolle der Pfropfdichte	-	0	+

Tabelle 5.1: Vergleich der verschiedenen chemischen Wege zur Synthese von zylindrischen Bürsten (Kontrolle möglich (+), Kontrolle nicht möglich (-))

Bis jetzt war es nicht möglich, durch eine lebende anionische, kontrolliert radikalische oder metallocenkatalysierte Polymerisation von Makromonomeren einen höheren Polymerisationsgrad der Hauptkette im Vergleich zum Polymerisationsgrad der Seitenkette zu erreichen [46, 47, 48, 49]. Diese genannten Polymerisationsreaktionstypen würden die Möglichkeit bieten, sowohl die Kontrolle über die Polydispersität der Seitenketten, der Hauptkette und schließlich der Pfropfdichte bereitzustellen. Glanz et al. konnten in einer im Jahr 2000 publizierten Arbeit [51] zeigen, dass es mit Samarocenen möglich ist, methacrylat–endfunktionalisierte, sterisch anspruchsvolle Monomere lebend zu hohen Polymerisationsgraden zu polymerisieren. Jedoch sind die in dieser Publikation polymerisierten Monomere wesentlich kleiner als Makromonomere.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals die synthetischen Herausforderungen überwunden, und die erste kontrollierte Homopolymerisation von

methacrylat–endfunktionalisierten Polystyrol–Makromonomeren zu Polymerisationsgraden der Hauptkette von mehr als 100 durchgeführt. Die Initiation erfolgt durch ein Samarocenderivat (Chlorbis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)–(tetrahydrofuran)samarium(III)) (Abbildung (5.2)), welches mit AlMe_3 aktiviert wird.

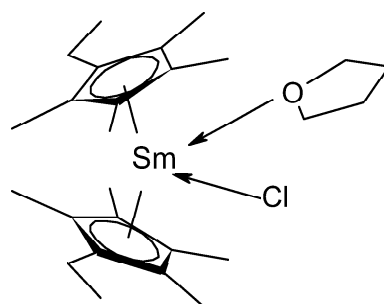


Abbildung 5.2: Für die Initiation der Polymerisation verwendetes Samarocenderivat

5.2 Monomersynthese

An einem Modellsystem wurden die Eigenschaften der Polymerisationsreaktion getestet. Dazu wurden Polystyrol–Makromonomere mit verschiedenen Polymerisationsgraden synthetisiert. Das funktionalisierte Ende der Makromonomere ist in allen Fällen eine Methacrylatgruppe. Die Polymerisationsgrade decken den Bereich von $10 \leq P_n \leq 17$ ab. Nach einer aufwändigen Reinigungsprozedur wurden die Makromonomere mit dem aktivierten Samarocenderivat polymerisiert.

Allgemeine Reaktionsvorschrift Anionische Polymerisation

Ein Dreihalskolben wird mit einem Hahn mit Ballon, einem Adapterstück NS 29 auf NS 14,5 mit einem Glasstopfen und einem Stopfen NS 29 verse-

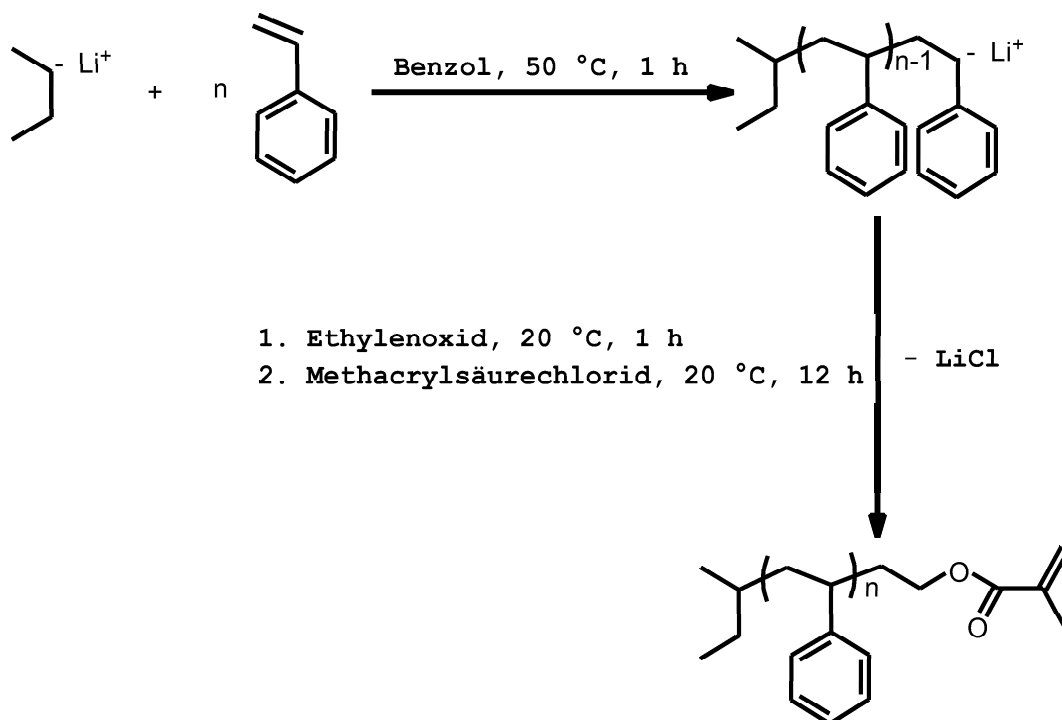


Abbildung 5.3: Synthese von Polystyrolmakromonomeren

hen.¹ Im Stickstoffgegenstrom wird von der Benzoldestille das frisch destillierte Benzol gezapft. Das Benzol wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Im Stickstoffgegenstrom wird der Stopfen gegen einen Kondensationsfinger mit Hahn getauscht. Dieser Hahn wird mit einem Schlauch an die Hochvakuumlinie angeschlossen. Gleichzeitig wird an Stelle des Hahns mit Ballon ein Tropftrichter, der die Monomerampulle trägt, aufgesetzt. Anschließend wird Hochvakuum auf die Apparatur gezogen, um das Benzol zu entgasen. Danach läßt man das Benzol auftauen und begast die Apparatur mit Stickstoff. Ein auf 40 °C vorgeheiztes Ölbad wird zum Temperieren der Reaktion verwandt. Im Stickstoffgegenstrom wird das Adapterstück mit dem Stopfen NS 14,5 gegen ein Septum getauscht.

Zu dem Benzol werden zwei Tropfen 1,1-Diphenylethylen gegeben und

¹Die Schliche werden generell nur im oberen Drittel sparsam gefettet, so dass maximal die obere Hälfte des Schliffs mit Fett überzogen ist.

mit Sek.-Butyllithium bis zur Rotfärbung titriert.² Bleibt die rote Farbe für mindestens 10 min bestehen, wird die berechnete Menge Initiator über das Septum zugespritzt. Die zuvor berechnete Menge Styrol wird aus dem Monomerkolben in den Tropftrichter laufen gelassen. Der Monomerkolben wird sofort im Anschluss geschlossen. Der Rührmotor wird auf maximale Stufe gestellt, dann werden ca. 2 mL Styrol in einem Schuß zu der Initiatorlösung zugegeben. Der Rest des Styrols wird langsam (innerhalb 20 min) zutropft. Die Reaktion wird bei 40 °C noch für 30 min nachgerührt, danach wird das Ölbad entfernt. Der Kondensationsfinger wird mit einer vorgekühlten Aceton-Trockeneis-Mischung gefüllt. An die Apparatur wird über den Hahn im Stickstoffgegenstrom eine Ethylenoxidgasflasche angeschlossen. Es wird soviel Ethylenoxid einkondensiert, bis die rote Farbe des Styrylanions komplett verschwunden ist. Die Reaktionslösung wird bei 20 °C für 30' nachgerührt. Anschließend wird mit einer Spritze über das Septum ein Überschuß an Methacrylsäurechlorid zugegeben.³ Die Reaktion wird über Nacht bei 20 °C weitergerührt.

Das ausgefallene LiCl wird über einen Faltenfilter abgetrennt. Das Benzol wird im Vakuum entfernt, es bleibt ein farbloser zähflüssiger Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird in 100 mL Benzol gelöst und über basischem AlO_x filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. bis auf 100 mL eingengt und danach gefriergetrocknet. Es bleibt ein farbloser amorpher Feststoff zurück.

²Wenn das Benzol trocken war, werden ca. 0.5 – 1 mL Initiator benötigt.

³Es fällt *LiCl* als weißer Schleier aus.

Ansätze der Polystyrolmakromonomere

MM-(PS) ₁₀ MN55	20.0 mL	174.0 mmol	Styrol
	0.1 mL	—	1,1-Diphenylethylen
	12.4 mL	16.1 mmol	Sek.-butyllithium
	2 mL	45.4 mmol	Ethylenoxid
	5 mL	51.7 mmol	Methacrylsäurechlorid
	250 mL	—	Benzol

MM-(PS) ₁₇ MN60	50.0 mL	434.9 mmol	Styrol
	0.1 mL	—	1,1-Diphenylethylen
	25.9 mL	25.1 mmol	Sek.-butyllithium
	8.0 mL	181.6 mmol	Ethylenoxid
	15 mL	155.1 mmol	Methacrylsäurechlorid
	500 mL	—	Benzol

MM-(PS) ₁₃ MN66	22.0 mL	191.4 mmol	Styrol
	0.1 mL	—	1,1-Diphenylethylen
	11.3 mL	14.7 mmol	Sek.-butyllithium
	2 mL	45.4 mmol	Ethylenoxid
	5 mL	51.7 mmol	Methacrylsäurechlorid
	400 mL	—	Benzol

Charakterisierung der Polystyrolmakromonomere

Die Makromonomere wurden mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert. Diese sind die **Gel Permeations Chromatographie** (GPC), die „**Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight**“ Massenspektrometrie (MALDI-ToF MS) und zuletzt die „**Nuclear Magnetic Resonance**“ (NMR).

5.3. SAMAROCENINDUZIERTE POLYMERISATION VON PS-MAKROMONOMEREN

	M_w /g/mol	M_n /g/mol	M_w/M_n	P_n
MN55	1 445	1 348	1.05	10
MN60	2 267	2 161	1.05	17
MN66	1 740	1 658	1.05	13

Tabelle 5.2: Charakterisierung der Styrolmakromonomere mit der MALDI-ToF MS

Der Funktionalisierungsgrad f wurde mit ^1H -NMR-Messungen bestimmt. Bei allen Makromonomeren ist $f \geq 95\%$. Eine genauere Bestimmung lässt diese Methode nicht zu, da die maximale Auflösung der ^1H -NMR einen Fehler von ca. 3% liefert. Mit der Oligomer-GPC kann das Ergebnis der MALDI-ToF MS bestätigt werden.

5.3 Samaroceninduzierte Polymerisation von PS-Makromonomeren

Der kritische Faktor bei der Polymerisation von Makromonomeren mittels Metallocenen ist die Reinheit und Säurefreiheit des Makromonomers. Im Gegensatz zu „normalen“, kleinen Monomeren ist es bei Makromonomeren nicht möglich, diese durch Kryodestillation in einem einzigen Schritt hochrein zu bekommen. Makromonomere müssen erst durch aufwändige chromatographische Verfahren und mehrmaligem Umfällen aufgereinigt werden, um eine kontrollierte Reaktion mit dem Samarocen-Katalysator überhaupt erst möglich zu machen. Eine weitere Schwierigkeit ist die „richtige“ Konzentration des Makromonomers und damit der polymerisierbaren Endgruppen. Ist die Konzentration an Makromonomer zu gering, führt die Polymerisation nur zu geringen Polymerisationsgraden. Denn ist das Konzentrationsgefälle vom aktiven Zentrum, welches von den Seitenketten der Bürste sterisch abgeschirmt wird, zu groß, so werden keine weiteren Makromonomere zum aktiven Zentrum gelangen können.

Umgekehrt ist die zu hohe Konzentration an Makromonomer schlecht für hohe Umsätze bei der Polymerisation. Wenn die Konzentration an Makromonomer zu hoch ist, steigt die Viskosität des Reaktionsgemisches stark an, und der Katalysator „verhungert“, da nicht mehr genügend Makromonomer an das aktive Zentrum gelangen kann. Unter Berücksichtigung dieser Schwierigkeiten ist es dennoch möglich, polymere Polystyrolbürsten mittels Metallocenkatalyse darzustellen.

Synthese der Polystyrolbürsten

Die Polymerisationsansätze wurden sowohl in THF als auch in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass die Reaktion in THF zu höheren Polymerisationsgraden als auch zu höheren Ausbeuten führt. Eine plausible Erklärung dafür ist bis jetzt nicht bekannt. Allerdings ist THF ein stärkerer π -Donor als Benzol und kann während der Reaktion den Katalysator stabilisieren. Dies wirkt sich positiv auf die Lebensdauer und die Aktivität des Katalysators aus, und könnte damit eine Erklärung für die bessere Reaktion in THF bieten. Wird ein Gemisch aus THF und Benzol als Lösungsmittel der Reaktion eingesetzt, so weist das Polymer in der GPC eine bimodale Verteilung auf (vgl. Abbildung (5.5)). In der Abbildung (5.4) ist eine generelle Beschreibung der Polymerisationsreaktion gezeigt.

Reaktionsvorschrift und Ansätze

Katalysatoransatz

Die allgemeine Prozedur ist folgendermaßen: Der Samariumkatalysator wird im Lösungsmittel der Reaktion (THF oder Benzol) vorgelöst und mit 200 μL AlMe_3 aktiviert. Dieser Ansatz wird für 2 h bei 25 °C gerührt, um sicherzustellen, dass alle Chloridliganden vom Metallzentrum abgetrennt wurden, und der Katalysator aktiviert wurde.

Vorbereitung des Makromonomers

Das Makromonomer wird im Lösungsmittel der Reaktion gelöst und bei 25 °C

5.3. SAMAROCENINDUZIERTE POLYMERISATION VON PS-MAKROMONOMEREN

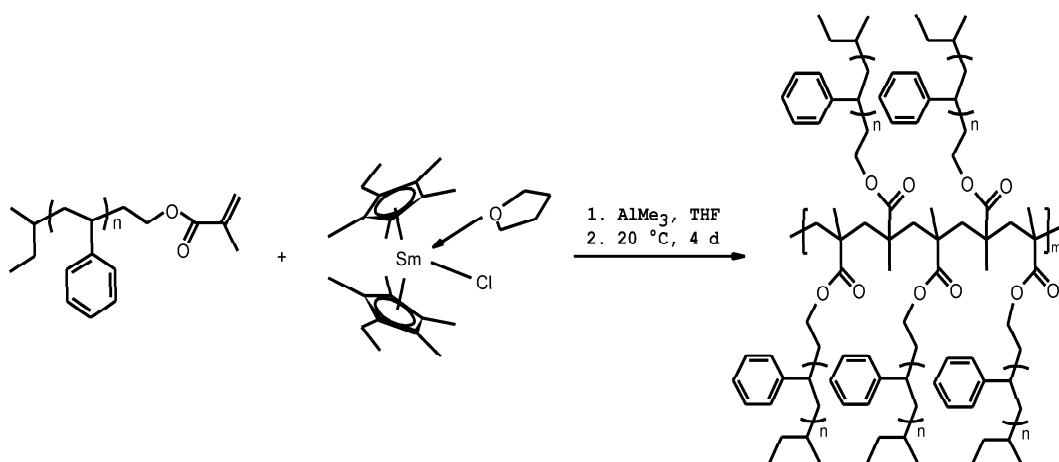


Abbildung 5.4: Samaroceninduzierte Polymerisation von PS-Makromonomeren

3 h mit 200 μL AlMe_3 gerührt, um mögliche noch vorhandene Verunreinigungen abzufangen.

Initiation der Polymerisation

Das vorgelöste und mit AlMe_3 versetzte Makromonomer wird unter schnellem Rühren mit 200 μL des Katalysatoransatzes versetzt und über Nacht unter Rühren bei 25 $^\circ\text{C}$ polymerisiert.

Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes

Der Ansatz wird mit 30 mL THF versetzt und anschließend in 1 L Ethanol ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, in 20 mL Benzol aufgenommen und erneut in 1 L Ethanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird anschließend aus Benzol gefriergetrocknet. Das Produkt ist ein farbloser, amorpher Feststoff.

Im folgenden werden die einzelnen Polymerisationsansätze angegeben.

PMM-(PS) ₁₀ MN57	3.0 g	2.22 mmol	MM-(PS) ₁₀ MN55
	200 μL	600 μmol	Samariumkatalysator
	200 μL	—	Trimethylaluminium
	11 mL	—	Benzol

PMM-(PS) ₁₃ MN72	1.3 g	0.784 mmol	MM-(PS) ₁₃ MN66
	100 μ L	4.0 μ mol	Samariumkatalysator
	200 μ L	—	Trimethylaluminium
	3.0 mL	—	THF
PMM-(PS) ₁₇ MN75	2.0 g	0.925 mmol	MM-(PS) ₁₇ MN60
	100 μ L	5.4 μ mol	Samariumkatalysator
	200 μ L	—	Trimethylaluminium
	2.5 mL	—	THF
PMM-(PS) ₁₇ MN77	2.4 g	1.11 mmol	MM-(PS) ₁₇ MN60
	100 μ L	4.0 μ mol	Samariumkatalysator
	200 μ L	—	Trimethylaluminium
	1.4 mL	—	THF
	1.4 mL	—	Benzol

5.4 Charakterisierung der PS-Bürsten

Die erhaltenen Polymakromonomere wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. Hierfür kamen die AFM, SLS und DLS, GPC und die VWL-GPC Kopplung in Frage.

GPC von PS-Polymakromonomeren

Um einen ersten Eindruck der Eigenschaften der PS-Bürsten zu erhalten, wurden die Polymere mit der GPC untersucht. Der Eichstandard hierbei war immer lineares Polystyrol, so dass die erhaltenen Ergebnisse nur näherungsweise gültig sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle (5.3) angegeben.

Die Polydispersitäten, die mit der GPC gemessen wurden, liegen bis auf die in einem Mischlösungsmittel polymerisierte Probe PMM-(PS)₁₇ MN77 unter $P_d \leq 2$. Die niedrigen Polydispersitäten deuten auf einen lebenden Charakter der Polymerisation hin. Die hohe Polydispersität der Probe PMM-(PS)₁₇ MN77 kommt daher, dass das Polymer eine bimodale Verteilung in der GPC aufweist (vgl. Abbildung (5.5)). Eine mögliche Erklärung hierfür

5.4. CHARAKTERISIERUNG DER PS-BÜRSTEN

	Lösungs- mittel	M_w^{GPC} / $\frac{g}{mol}$	M_n^{GPC} / $\frac{g}{mol}$	P_d (GPC)	Umsatz /%
PMM-(PS) ₁₀ MN57	Benzol	$1.1 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^4$	1.73	54
PMM-(PS) ₁₃ MN72	THF	$2.0 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$	1.81	40
PMM-(PS) ₁₇ MN75	THF	$1.3 \cdot 10^6$	$6.9 \cdot 10^5$	1.82	59
PMM-(PS) ₁₇ MN77	*	$7.2 \cdot 10^5$	$9.1 \cdot 10^4$	7.85	28

Tabelle 5.3: Charakterisierung der unfraktionierten PS-Polymermakromonomere mit der GPC in THF; * im Fall der Probe PMM-(PS)₁₇ MN77 wurde ein Mischlösungsmittel verwendet (Benzol:THF = 1:1)

ist, dass während der Reaktion eine selektive Auswahl für ein Lösungsmittel geschieht, und quasi zwei getrennt voneinander laufende Reaktionen möglich werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist, dass die Katalysatorstabilität durch den besseren π -Donator THF (gegenüber Benzol) verbessert wird, so dass dadurch zwei unterschiedlich stabile aktive Zentren entstehen. Dies würde dann in zwei verschiedenen Polymeren resultieren, einem niedermolekularen, welches eine kürzere Lebensdauer aufgrund der schlechteren Stabilisierung hat, und ein hochmolekulares, das durch die längere Katalysatorlebenszeit zu größeren Polymerisationsgraden reagieren kann.

Die übrigen Proben, die in einem reinen Lösungsmittel synthetisiert wurden, eluieren monomodal. Als Beispiel ist das Eluogramm der Probe PMM-(PS)₁₀ MN57 gezeigt (Abbildung (5.6)).

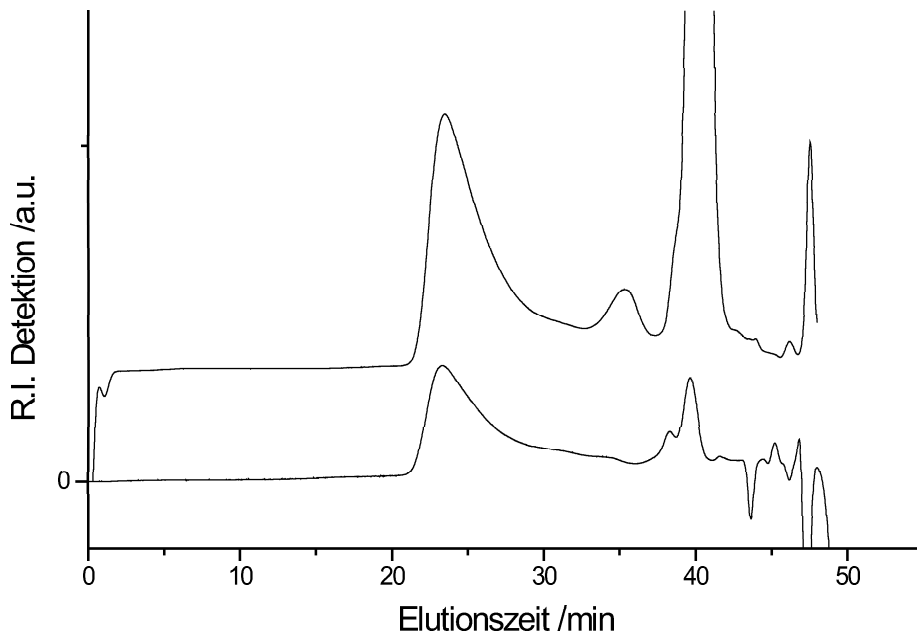


Abbildung 5.5: GPC Eluogramm des Polymers PMM-(PS)₁₇ MN77 in THF, obere Kurve: unfractionierte Probe, untere Kurve: fraktionierte Probe mit einem Monomergehalt von 19 %

Die Verhältnisse von Monomer- zu Initiatorkonzentration, der theoretische Polymerisationsgrad bei quantitativem Umsatz und die reale Katalysatoreffizienz sind in der folgenden Tabelle (5.4) angegeben. Dabei berechnet sich der theoretische Polymerisationsgrad folgendermassen:

$$P_n^{theoret} = \frac{[M]}{[I]} \cdot const.\% \quad (5.1)$$

$P_n^{theoret}$	theoretischer Polymerisationsgrad
$[M]$	Monomerkonzentration
$[I]$	Initiatorkonzentration
$const.\%$	Umsatz in %

Die Interpretation der in der Tabelle (5.4) angegebenen Werte ist schwierig, da die Katalysatoreffizienz deutlich schwankt. Eine mögliche Erklärung dafür sind die immer noch in den Makromonomeren enthaltenen Spuren von

5.4. CHARAKTERISIERUNG DER PS-BÜRSTEN

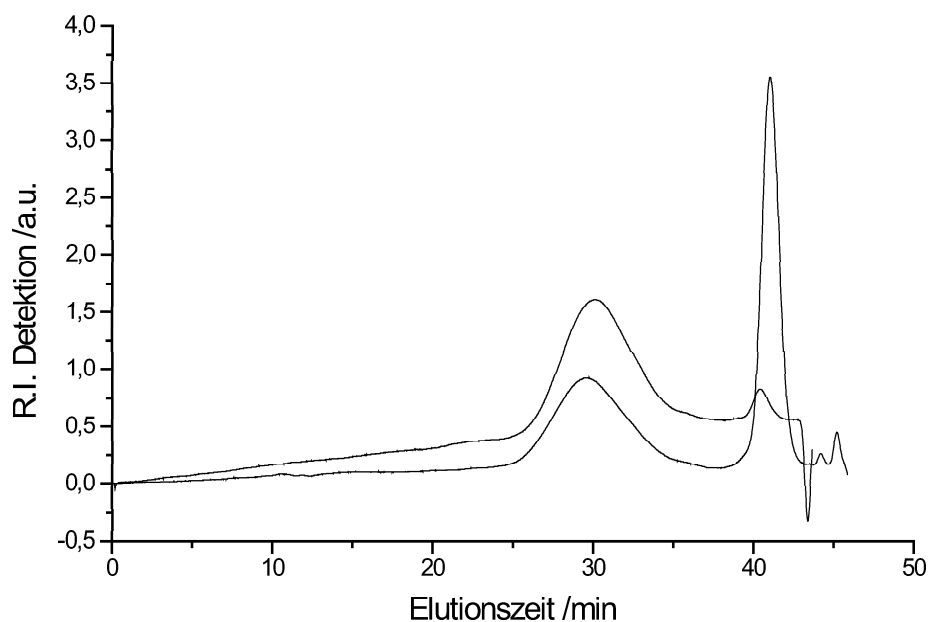


Abbildung 5.6: GPC Eluogramm des Polymers PMM-(PS)₁₀ MN57 in THF, untere Kurve: unfraktionierte Probe, obere Kurve: fraktionierte Probe mit einem Monomergehalt von 6 %

	$\frac{[M]}{[I]}$	Umsatz %	theoret. P_n	gefundener P_n	Katalysator- effizienz / %
PMM-(PS) ₁₀ MN57	3.7	54	2.0	222	0.9
PMM-(PS) ₁₃ MN72	207	40	82.8	168	49.3
PMM-(PS) ₁₇ MN75	171	59	100.9	1084	9.3
PMM-(PS) ₁₇ MN77	277	28	77.6	313	21.8

Tabelle 5.4: Bestimmung von $\frac{[M]}{[I]}$, des theoret. und gefundenen Polymerisationsgrades ($P_n = \frac{P_w^{SLS}}{P_d^{GPC}}$) und der Katalysatoreffizienz

Unreinheiten, die bei den sehr kleinen Katalysatorkonzentrationen, mit denen die Reaktion durchgeführt wird, immer zu Desaktivierung des Katalysators führen. Weiterhin wird angenommen, dass die Reaktion kontrolliert verläuft, d. h. sobald ein Katalysatorzentrum eine Kette gestartet hat, verläuft die Polymerisation ohne Kettenübertragung. Dennoch ist die letztendliche Kon-

trolle über den Umsatz und den Polymerisationsgrad nicht möglich, da bei einem neuen Versuch immer eine andere Konzentration an Verunreinigung im System vorliegt. Im Fall des Polymakromonomers PMM-(PS)₁₀ MN57 muss gesagt werden, dass dies der erste überhaupt erfolgreiche Polymerisationsansatz war. Im Laufe der Zeit wurden die Ergebnisse dann besser, wie es die anderen Proben belegen.

Die Polymakromonomere wurden durch fraktionierte Fällung von noch vorhandenem Makromonomer befreit. Die Ergebnisse der Fällung sind in Tabelle (5.5) angegeben:

	M_w^{GPC} / $\frac{g}{mol}$	M_n^{GPC} / $\frac{g}{mol}$	P_d (<i>GPC</i>)	Polymergehalt /%
PMM-(PS) ₁₀ MN57	$1.1 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^4$	1.86	94
PMM-(PS) ₁₃ MN72	$2.1 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$	1.92	86
PMM-(PS) ₁₇ MN75	$1.3 \cdot 10^6$	$6.7 \cdot 10^5$	1.91	96
PMM-(PS) ₁₇ MN77	$8.5 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^5$	3.55	81

Tabelle 5.5: Charakterisierung der fraktionierten PS-Polymakromonomere mit der GPC in THF

LS von PS-Polymakromonomeren

Die synthetisierten Polymakromonomere wurden zusätzlich mit SLS und DLS charakterisiert. Stellvertretend ist der Zimplot der Probe PMM-(PS)₁₇ MN75 in Abbildung (5.7) gezeigt. Die kompletten LS-Ergebnisse sind in der Tabelle (5.6) zusammengefasst.

Die Proben PMM-(PS)₁₀ MN57 und PMM-(PS)₁₇ MN75 sind fraktioniert worden, so dass der Makromonomeranteil bei 6 bzw. 4 % liegt. Die fraktionierten Proben wurden statisch gemessen. Die Einwaagekonzentration c wurde anhand von Tabelle (5.5) korrigiert. Mit dieser Korrektur wurden die Molmasse und der Trägheitsradius neu berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle (5.6) gezeigt.

5.4. CHARAKTERISIERUNG DER PS-BÜRSTEN

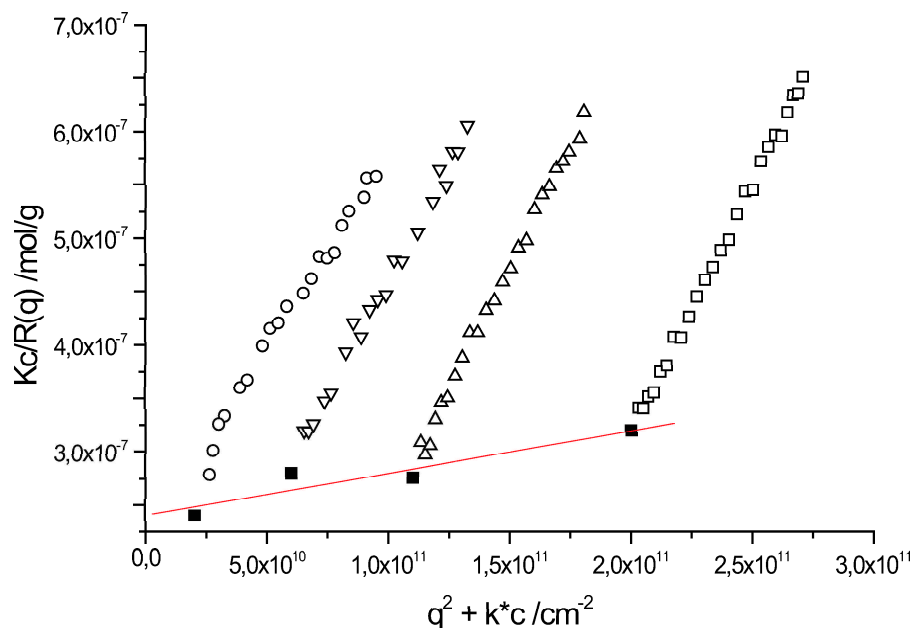


Abbildung 5.7: Zimmplot der Probe PMM-(PS)₁₇ MN75 in THF

	M_w /g/mol	P_w	R_g /nm	R_h /nm	ρ - Verhältnis
PMM-(PS) ₁₀ MN57	513 000	381	32	16	2.00
PMM-(PS) ₁₃ MN72	530 000	305	30	15	2.00
PMM-(PS) ₁₇ MN75	$4.5 \cdot 10^6$	2 082	73	39	1.87
PMM-(PS) ₁₇ MN77	$2.4 \cdot 10^6$	1 060	54	30	1.80

Tabelle 5.6: Charakterisierung der PS-Polymakromonomere mit SLS und DLS in THF, Anmerkungen siehe Text

Die Probe PMM-(PS)₁₃ MN72 wurde unfraktioniert vermessen, da nicht genug Material vorhanden war, um den Monomeranteil unter 5 % zu fraktionieren. Deshalb wurde mit dem Peakflächenverhältnis ($\frac{\text{Polymakromonomer}}{\text{Makromonomer}}$), welches aus der GPC Messung erhalten wurde, die Einwaagekonzentration korrigiert, so dass sowohl eine korrigierte Molmasse als auch ein korrigierter Trägheitsradius erhalten wurden.

Die Probe PMM-(PS)₁₇ MN77 wurde bis auf 19 % Makromonomeran-

teil fraktioniert und dann statisch vermessen. Die erhaltenen Werte für die Molmasse und den Trägheitsradius wurden analog zur Probe PMM-(PS)₁₃ MN72 mit dem Peakflächenverhältnis korrigiert.

Da die Streuintensität von der reziproken Einwaagekonzentration abhängt (vgl. Gleichung (2.10)), kann über einen Korrekturfaktor die Einwaagekonzentration korrigiert werden. Mit dieser Korrektur kann die richtige Molmasse erhalten werden.

$$M_w = \frac{m_1 M_{w,1} + m_2 M_{w,2}}{m_1 + m_2} \approx \frac{m_1 M_{w,1}}{m_1 + m_2}; M_{w,1} \approx \frac{m_1 + m_2}{m_1} \cdot M_w \quad (5.2)$$

Dass die Korrektur des Trägheitsradius zulässig ist, kann mit Gleichung (2.9) begründet werden. Das Einsetzen der Polymakromonomermolmasse und des zugehörigen Massenanteils des Polymers und die entsprechenden Werte des Makromonomers ergeben den ersten Teil in Gleichung (5.3). Dadurch, dass die Molmasse des Makromonomers vernachlässigbar klein im Vergleich zur Molmasse des Polymakromonomers ist, kann die Näherung in Gleichung (5.4) durchgeführt werden.

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{m_1 M_{w,1} \langle R_g^2 \rangle_{z,1} + m_2 M_{w,2} \langle R_g^2 \rangle_{z,2}}{m_1 M_{w,1} + m_2 M_{w,2}} \approx \frac{m_1 M_{w,1} \langle R_g^2 \rangle_{z,1}}{m_1 M_{w,1} + m_2 M_{w,2}} \quad (5.3)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{z,1} \approx \frac{M_w}{m_1 M_{w,1}} \langle R_g^2 \rangle_z \quad (5.4)$$

- m_1 Massenanteil des Polymakromonomers
- $M_{w,1}$ Molmasse des Polymakromonomers
- m_2 Massenanteil des Makromonomers
- $M_{w,2}$ Molmasse des Makromonomers

Die dynamischen Messungen wurden an den unfraktionierten Proben durchgeführt; hierbei wurde nur der Slow-mode ausgewertet.

Um Absolutmolmassen zu erhalten, ist es notwendig, das Brechungsindexinkrement $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ im entsprechenden Lösungsmittel zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Tabelle (5.7) angegeben.

	$\lambda = 514 \text{ nm}$ $/10^{-3} \frac{L}{g}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$ $/10^{-3} \frac{L}{g}$
$(\frac{\partial n}{\partial c})$ von PMM-(PS) ₁₇ MN75	0.1827	0.1793

Tabelle 5.7: Brechungsindexinkrement in THF für PMM-(PS)₁₇ MN75

Die Werte des Brechungsindexinkrementes für die Polymakromonomere mit kleineren Seitenkettenpolymerisationsgraden ($P_n = 10$ bzw. 13) unterscheiden sich nur im Bereich des Messfehlers von dem für die Probe PMM-(PS)₁₇ MN75 erhaltenen Wert.

VWL-GPC an PS-Polymakromonomeren

Durch die Messung von Durchflußexperimenten kann die Struktur der Polymakromonomere in Lösung bestimmt werden. Alle metalloceninduzierten Polymakromonomere wurden in THF gelöst und mit der VWL-GPC Anlage vermessen. Exemplarisch ist der R_g - M_w Plot der Probe PMM-(PS)₁₇ MN75 in Abbildung (5.8) gezeigt.

Die R_g - M_w Beziehung ist im niedermolekularen Teil leicht nach oben gekrümmt. Dies wird durch sehr grosse anormal eluierende Polymere verursacht [35]. Weiterhin ist die Kurve insgesamt gekrümmt, da sich der Exponent ändert, wie es in Abbildung (3.2) gezeigt wurde.

Die Ergebnisse können mit den VWL-GPC Messungen von Gerle [43] verglichen werden. Die Steigung im R_g - M_w Plot ist bei vergleichbarer Seitenkettenmolmasse ($M_0 = 1700 \frac{g}{mol}$) eines PS-Makromonomeren von Gerle mit $a = 0.59$ bestimmt worden [43].

AFM an PS-Polymakromonomeren

Mit der AFM wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um die PS-Polymakromonomere abbilden zu können. Das Substrat, mit dem die besten

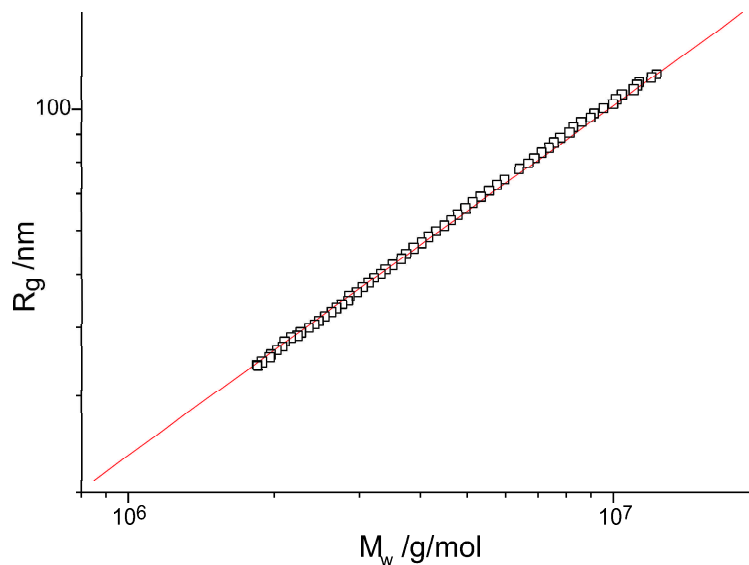


Abbildung 5.8: VWL-GPC Messung der Probe PMM-(PS)₁₇ MN75 in THF (\square), Steigung der Fitgeraden $m = 0.6$

Ergebnisse erzielt werden konnten, ist mit wenigen Atomlagen Kohlenstoff bedampftes Mica („carbon coated mica“). Dieses wird mit einem Klebeband abgezogen, um die Oberfläche zu reinigen und zu glätten. Anschließend wird das in Cyclohexan gelöste Polymakromonomer auf das Substrat schleuderbeschichtet („spin coating“) und für ca. 1 min eintrocknen gelassen. Das in der Abbildung (5.9) abgebildete Polymakromonomer wurde zuvor mit der GPC fraktioniert, um den hochmolekularen Anteil der Probe zu erhalten.

Auf der Abbildung (5.9) sind die hellen Bereiche die Polymakromomere, der dunkle Bereich ist der Untergrund (Substrat). Die Polymakromomere sind deutlich geknäuel, so dass keine Längenbestimmung mit der AFM möglich ist. Diese Knäuelung ist eine Folge des schlechten Lösungsmittels Cyclohexan, in dem die Polymakromomere als teilweise kollabierte Ketten vorliegen. Deshalb wurden Experimente durchgeführt, die die Qualität des Lösungsmittels veränderten, um zu erreichen, dass sich die Polymerketten auf der Oberfläche ausstrecken. Hierzu wurden die in Tabelle (5.8) beschriebenen Experimente durchgeführt.

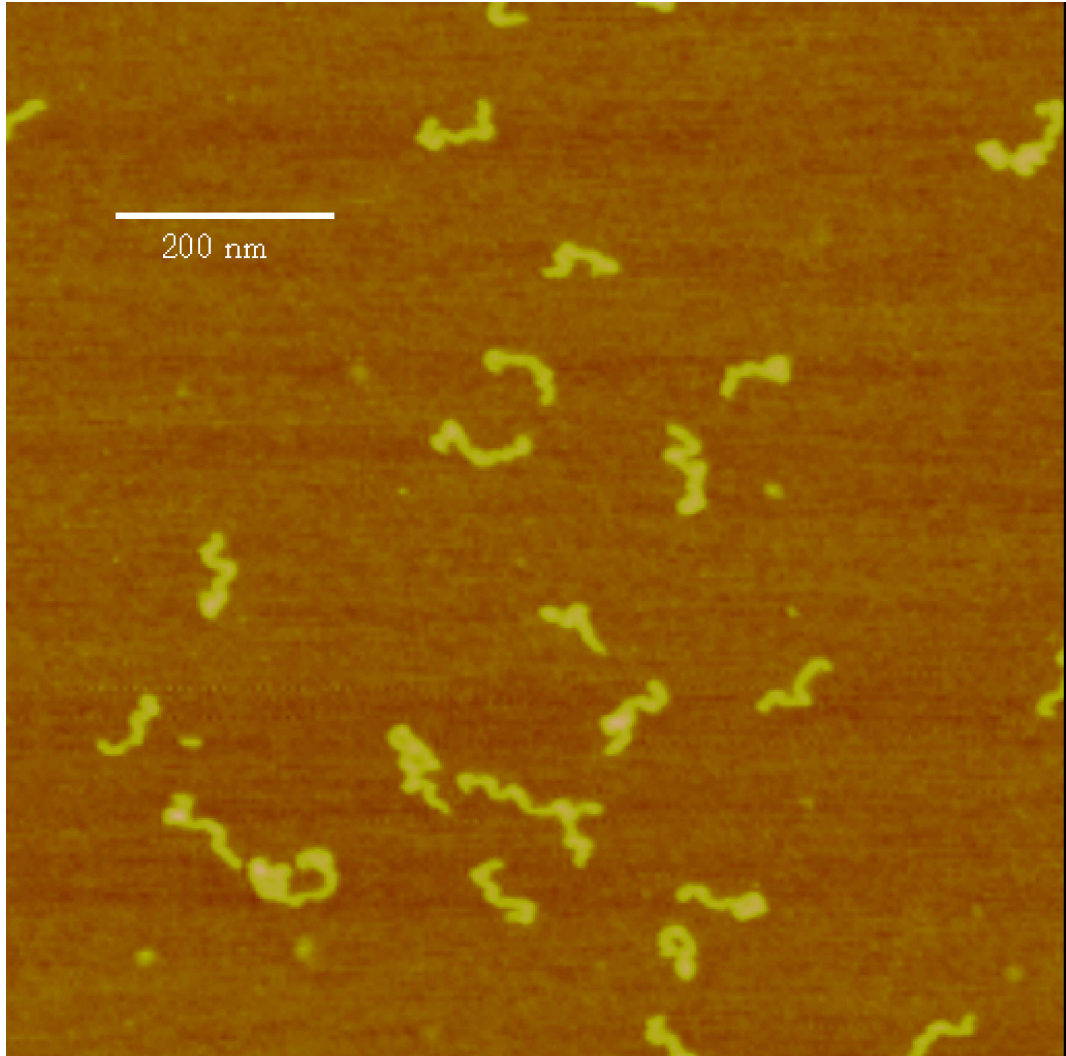


Abbildung 5.9: AFM-Bild von mit Hilfe der GPC fraktionierten PS-Makromonomeren der Probe PMM-(PS)₁₀ MN57 auf kohlebeschichtetem Mica aus Cyclohexan schleuderbeschichtet, $c = 0.01$ g/L

Da weder eine Verbesserung noch eine Verschlechterung des Lösungsmittels den gewünschten Effekt erzeugt, kann mit der AFM keine Längenauswertung der Moleküle und daher keine Polydispersität der Polymakromonomere bestimmt werden.

Die Abbildung (5.10) zeigt die AFM-Aufnahme des Polymers PMM-

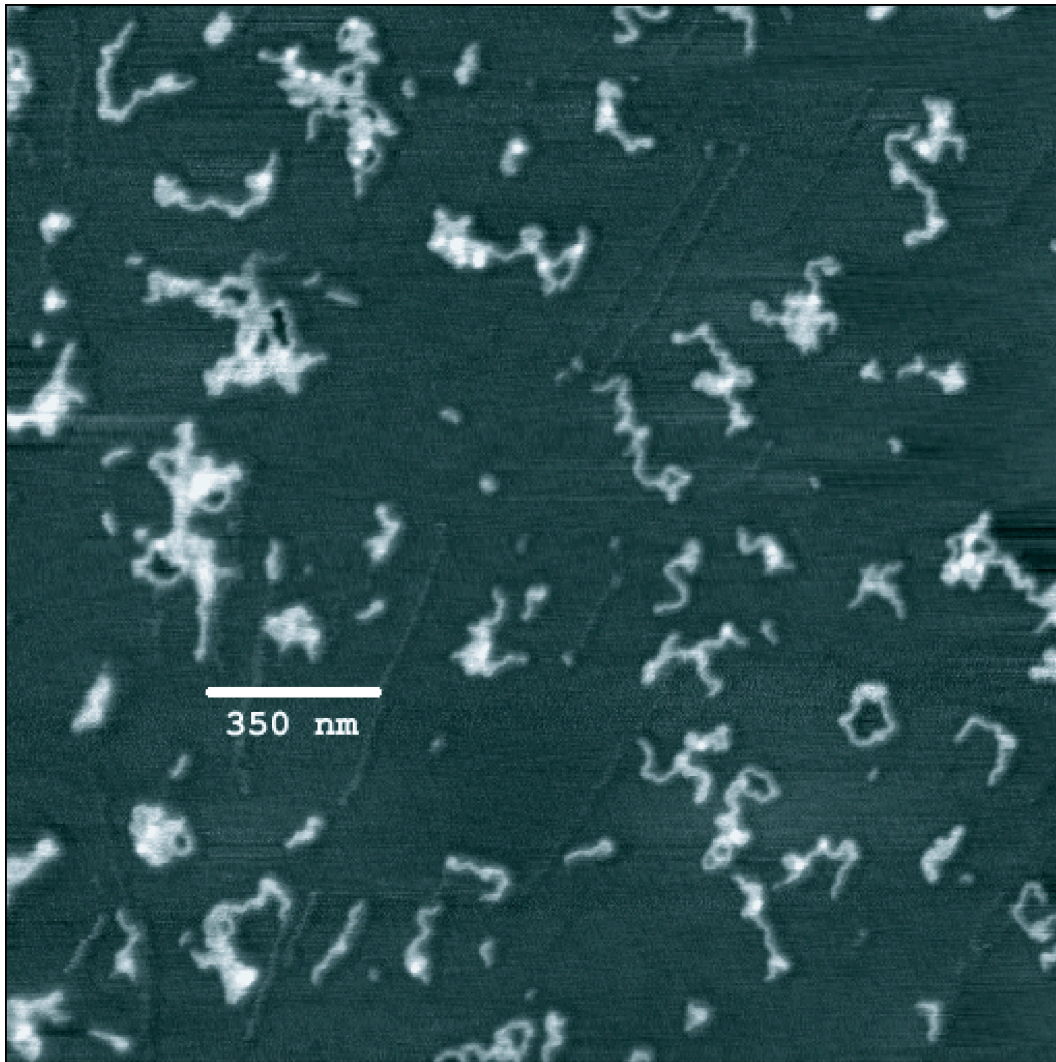


Abbildung 5.10: AFM-Bild der Probe $\text{PMM}-(\text{PS})_{17}$ MN75 auf kohlebeschichtetem Mica aus Cyclohexan schleuderbeschichtet, $c = 0.01$ g/L

$(\text{PS})_{17}$ MN75. Auch hierbei ist das verwendete Substrat kohlebeschichtetes Mica. Da das Polymer in Cyclohexan gelöst wird, liegt die Kette teilweise kollabiert vor. Dies kann anhand der deutlichen Knäuelung der Polymakromomere beobachtet werden.

Lösungsmittel	Mischungsverhältnis	Ergebnis
Cyclohexan	1	geknäueltes Polymer
Cyclohexan : n-Hexan	1:1	geknäueltes Polymer
Cyclohexan : Methanol	10:1	Polymer fällt aus
Cyclohexan : i-Propanol	10:1	geknäueltes Polymer

Tabelle 5.8: Veränderung der Lösungsmittelqualität, um gestreckte Bürsten in der AFM abzubilden

5.5 Zusammenfassung

Durch den Einsatz eines hochaktiven Samarocens als Polymerisationsinitiator sollte versucht werden, Makromonomere kontrolliert lebend zu polymerisieren. Die Polymerisation von PS-Makromonomeren war erfolgreich. Allerdings muss die Reaktion bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen durchgeführt werden. Es stellte sich heraus, dass trotz mehrmaligem Aufreinigen der PS-Makromonomere und dem Rühren mit AlMe_3 vor der Polymerisationsreaktion immer noch Verunreinigungen im Ansatz enthalten sind, die den Katalysator während der Polymerisation desaktivieren. Daher kann die Reaktion nicht als „lebend“ oder „kontrolliert lebend“ eingeordnet werden [65], da die Desaktivierung der Katalysatorzentren (Terminierung) nicht kontrollierbar ist. Dennoch ist für das hier verwendete Katalysatorsystem gezeigt worden, dass eine Reaktion ohne Verunreinigung sowohl lebend als auch kontrolliert lebend verläuft [51].

Als weitere Schwierigkeiten sind die Überwindung des Konzentrationsgradienten für die Makromonomere zum aktiven Zentrum während der Polymerisation und die zunehmende Viskosität der Reaktionslösung zu nennen. Dennoch konnten die synthetischen Schwierigkeiten überwunden werden und die Polymerisation zu Polymerisationsgraden der Hauptkette zu wesentlich höheren Werten als 100 durchgeführt werden. Gleichzeitig stellt diese Polymerisation die Möglichkeit dar, Eigenschaften der Polymakromonomere gezielt einzustellen. Hier ist die Polydispersität der Polymakromonomere zu

nennen. Werden diese Eigenschaften in die eingangs erwähnte Tabelle (5.1) eingebracht, so ändert sich deren Aussehen wie folgt:

	„grafting onto“	„grafting from“	radikal. Polym. von MM	<i>Metallocen- induzierte Polym. von MM</i>
P_d der Hauptkette	+	+	-	0/+
P_d der Seitenketten	+	0	+	+
Kontrolle Pfropfdichte	-	0	+	+

Tabelle 5.9: Neuer Vergleich der verschiedenen chemischen Wege zur Synthese von zylindrischen Bürsten (Kontrolle möglich (+), Kontrolle nicht möglich (-))

Kapitel 6

Blockcopolymere aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel

6.1 Einleitung

Bis jetzt war es nicht möglich, ein Blockcopolymer aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel, wie es in Abbildung (6.1) gezeigt ist, zu synthetisieren, da die bestehenden Reaktionswege dafür ungeeignet sind. In der Literatur sind nur Arbeiten zu finden, die sich mit Strukturen beschäftigen, die einen zylindrischen Block und einen Knäuelblock besitzen. Die in diesen Publikationen vorgestellten Blockcopolymere bestehen, nicht wie in diesem Kapitel beschrieben, aus einem zylindrischen Bürstenblock und einem Knäuelblock, sondern aus einem linearen zylindrischen Block und aus einem Knäuelteil.

Lee et al. beschreiben die Bildung von flüssigkristallinen Phasen von Blockcopolymeren, die aus einem zylindrischen Block (z. B. zwei Biphenyleinheiten, die über eine Esterbrücke verknüpft sind) und einem Knäuelblock bestehen (der aus bis zu 21 Wiederholungseinheiten Polypropylenoxid besteht) [60, 61]. Somit weisen die von Lee untersuchten Blockcopolymere zwar die gewünschte Morphologie auf, diese sind im Vergleich zu zylindrischen

Bürsten doch wesentlich kleiner.

Arbeiten von Stupp et al. zeigen [53, 54], dass Diblockcopolymere mit einem zylinderförmigen und einem Knäuelteil („rodcoil molecules“) sich zu pilzförmigen Nanostrukturen zusammenlagern. Mit der beschriebenen Selbstorganisation von Nanostrukturen können supramolekulare Gebilde erhalten werden. Auch in diesem Fall sind die untersuchten Diblockcopolymere in der Größenordnung von Makromonomeren.

Ein weiterer Ansatz, der sich mit Diblockcopolymeren beschäftigt, die aus einem zylindrischen und einem Knäuelblock bestehen, ist von Klok et al. beschrieben worden [58, 59]. Hier kommen für den zylindrischen Block Polypeptide zum Einsatz, die eine α -helikale Konformation annehmen. Der Knäuelblock besteht aus einem PS-Block mit einem $P_n = 10$.

In diesem Teil der Arbeit sollte mit der Vorarbeit aus dem voranstehenden Kapitel eine chemische Möglichkeit gefunden werden, Blockcopolymere aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel zu synthetisieren. Die Abbildung (6.1) zeigt schematisch einen möglichen Syntheseweg, um die gewünschten Strukturen zu erhalten.

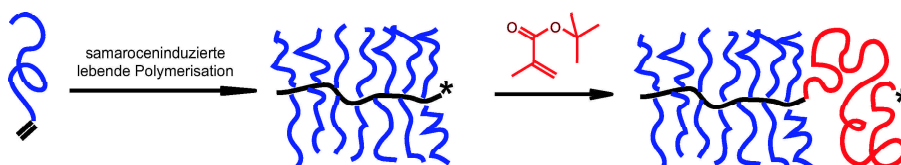


Abbildung 6.1: Schematischer Syntheseweg zu einer „rod-coil“-Struktur

Bei der gewünschten Struktur besteht die Kopfgruppe aus einem semiflexiblen zylindrischen Bürstenpolymer, welches nicht so flexibel wie ein gewöhnliches lineares Polymer ist. Deswegen kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche von z. B. mizellartigen Überstrukturen glatt ist, da die kettensteifen zylindrischen Blöcke sich nicht so anordnen können, dass eine glatte Oberfläche entsteht. Es wird vielmehr erwartet, dass aus der Oberfläche an manchen Stellen z. B. aufgrund der Polydispersität einzelne Bürstenmoleküle herausragen und somit eine raue Oberfläche entsteht.

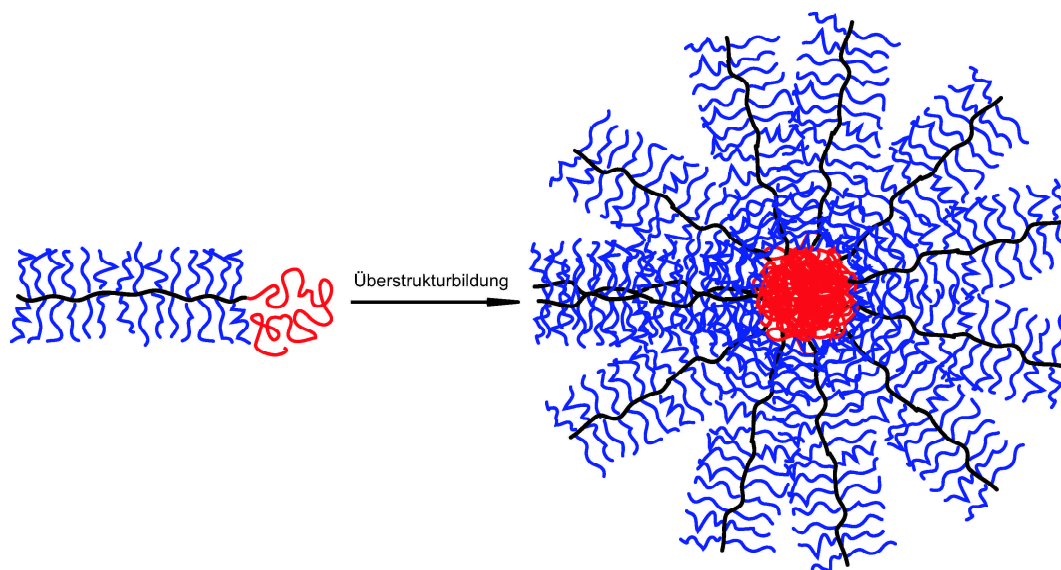


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau einer möglichen Überstruktur (Mizelle), die durch Blockcopolymeren aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel gebildet wird

6.2 Strukturen aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel

Der lebende Charakter der durch ein Samarocen induzierten Polymerisation von Polystyrolmakromonomeren stellt die Möglichkeit dar, AB Blockstrukturen herzustellen. Für kleine Monomere ist dies bereits für verschiedene polare Monomere gezeigt worden [51]. Daher besteht die Hoffnung, dass die Polymerisation von Makromonomeren und der anschließenden Blockcopolymerisation eines kleinen Monomers (z. B. MMA oder ^tBuMA) die gewünschte Struktur ergibt.

Synthesestrategie

Die Synthese dieser Blockstrukturen ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. So muss das Makromonomer in konzentrierter Lösung mit dem Samarocenkatalysator polymerisiert werden, um die Zylinderstruktur zu synthetisieren.

ren. Die Besonderheit hierbei liegt im lebenden Charakter dieser Reaktion, d. h. zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation trägt das wachsende Ende der Polymakromonomerkette das aktive Zentrum. Dadurch ist es möglich, an diesem lebenden Ende einen zweiten Block anzupolymerisieren. Dies stellt eine weitere Schwierigkeit dar, denn die Reaktionslösung wird mit zunehmender Reaktionsdauer viskoser. Dadurch, dass die Bürste vom Monomer gequollen wird, kann das Monomer als Co-Lösungsmittel für die Bürste betrachtet werden. Dadurch ist der Transport von Monomeren an das aktive Katalysatorzentrum der wachsenden Polymerkette erleichtert.

Eine bis jetzt noch nicht genannte Schwierigkeit der samaroceninduzierten Blockcopolymerisation von PS-Makromonomeren und ^tBuMA ist, dass die Polymerisation von Makromonomeren nicht quantitativ verläuft. Somit können im ersten Schritt nicht alle Makromonomere umgesetzt werden und stehen im Verlauf der Copolymerisation von ^tBuMA noch zur Reaktion zur Verfügung. Ein weiterer Grund, der dagegen spricht, dass weiteres PS-Makromonomer in den ^tBuMA-Block eingebaut wird, ist, dass das ^tBuMA in ca. 4-fachem molaren Überschuss bezüglich des PS-Makromonomers eingesetzt wird. Außerdem sollten vom vorgelegten PS-Makromonomer schon mehr als 50 % reagiert haben, so dass sich das Verhältnis weiter zugunsten des Einbaus von ^tBuMA (8:1) verschiebt. Insgesamt muss mit ca. 10 % Makromonomer im linearen Teil gerechnet werden.

Weiterhin kann nicht davon ausgegangen werden, dass alle aktiven Kettenenden der PS-Bürste quantitativ mit ^tBuMA weiterpolymerisieren, so dass auch abgebrochene reine PS-Bürsten auftreten werden. Da die Homobürsten aber keine Überstrukturen bilden können, die Überstrukturbildung aber auch nicht stören, sind die reinen PS-Bürsten nicht weiter interessant. Die Quantifizierung der aktiven Zentren, die erfolgreich mit ^tBuMA reagiert haben, ist aufgrund der Polydispersität der beiden Blöcke nicht möglich. Eine Möglichkeit wäre, das Blockcopolymer aufgrund seiner Amphiphilie von den PS-Bürsten durch fraktionierte Fällung abzutrennen. Hierzu müsste der ^tBuMA-Block wesentlich grösser als der Bürstenblock sein, um die Massen-

verhältnisse der beiden Blöcke auszugleichen, so dass eine fraktionierte Fällung überhaupt möglich wird. Eine anderer Weg, um die Homobürsten von den Diblockcopolymeren abzutrennen, könnte mit der Absorptionschromatographie möglich sein.

Die umgekehrte Reaktionsfolge, dass das kleine Monomer vorpolymerisiert wird, und anschließend mit dem aktiven Ende der Polymerkette das Makromonomer weiter polymerisiert wird, stellt den zweiten Weg dar, um die gewünschten Blockcopolymere darzustellen. Hierbei wäre sichergestellt, dass alle Katalysatorzentren mit t BuMA reagieren, denn diese Reaktion verläuft quantitativ [51]. Die Schwierigkeit ist dann aber die Reaktion mit dem PS-Makromonomer, da die aktive Spezies in sehr hoher Konzentration zu der Lösung eines Makromonomers gegeben werden muss, da die Polymerisationen von Makromonomeren in sehr hoher Konzentration durchgeführt werden. Da hierbei die Makromonomerlösung verdünnt wird, entsteht somit ein Konzentrationsgradient (von ausserhalb zu innerhalb des Polymerknäuels), der zur Folge hat, dass ein Makromonomer nur wenige Kontakte mit dem aktiven Zentrum haben wird.

Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die zuerst vorgestellte Syntheseroute verfolgt.

Ansätze

Zuerst wird das Makromonomer polymerisiert. Nach Beendung dieser Reaktion wird am aktiven Kettenende durch Zugabe des kleinen Monomers (t BuMA) das Blockcopolymer aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel synthetisiert. Die genaue Reaktionsvorschrift ist im folgenden angegeben.

Das Makromonomer MM-(PS)₁₇ MN60 wird in THF gelöst und mit 100 μ L AlMe₃ versetzt. Die viskose Mischung wird bei 25 °C 2 h gerührt, um die Lösung zu homogenisieren. Der Katalysator wird in THF gelöst, mit AlMe₃ aktiviert und bei 25 °C 2 h lang gerührt. Die Reaktion wird mit 500 μ L der Katalysatorlösung initiiert und bei 25 °C 2 h unter starkem Rühren polymerisiert. Bevor der zweite Block durch das Zuspritzen von 1 mL

6.2. STRUKTUREN AUS ZYLINDRISCHER BÜRSTE UND LINEAREM KNÄUEL

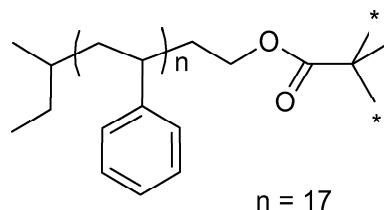
tert.-Butylmethacrylat (t BuMA) anpolymerisiert wird, werden 500 μ L der Reaktionslösung entnommen, um die Homopolymerisation des Makromonomers zu überprüfen. Die Polymerisation wird 2 h weiter gerührt, anschließend wird die Lösung in Ethanol getropft, um das Polymer auszufällen. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und aus Benzol gefriergetrocknet. Es bleibt ein farbloser amorpher Feststoff zurück.

	5.0 g	2.3 mmol	MM-(PS) ₁₇ MN60
	500 μ L	22.5 μ mol	Samariumkatalysator
MN93	200 μ L	—	Trimethylaluminium
	3 mL	—	THF
	1 mL	7.9 mmol	t BuMA

Das erhaltene Polymer wird mit ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektroskopie, GPC, VWL-GPC, AFM, SLS und DLS charakterisiert.

^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektroskopie

Die Probe wird in CDCl_3 gelöst und bei 20 °C vermessen. Im ^1H -NMR Spektrum kann das Verhältnis der Integrale der aromatischen und aliphatischen Protonen bestimmt werden. Eine Modellrechnung für ein Polymakromonomer mit Polystyrolmakromonomeren mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 17$ wird im folgenden beschrieben.



$$\begin{array}{l}
 \text{aliphatische H: } 9 \text{ H} + 17 (3 \text{ H}) + 4 \text{ H} \quad + 5 \text{ H} = 69 \text{ H} \\
 \text{aromatische H: } \quad \quad 17 (5 \text{ H}) \quad \quad \quad = 85 \text{ H}
 \end{array}$$

Abbildung 6.4: Verhältnis der aliphatischen zu aromatischen Protonen bei einem Polystyrolmakromonomer mit $P_n = 17$

Für eine reine Polystyrolbürste berechnet sich das Verhältnis der Integrale der aliphatischen und aromatischen Protonen zu 0.81 : 1. Wenn nun an die PS-Bürste ein *t*BuMA-Block anpolymerisiert würde, müsste sich das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Protonen zugunsten der aliphatischen Protonen ändern, da durch die tert.-Butylgruppe des *t*BuMAs weitere aliphatische Protonen im Molekül dazukommen.

Das für die Probe MN93 gefundene Verhältnis der Integrale von aliphatischen zu aromatischen Protonen ist 0.87 : 1. Dieser Wert liegt weit über dem für eine reine PS-Bürste. Durch dieses Verhältnis kann auf das Blocklängenverhältnis von $P_n(\text{PS-MM})$ zu $P_n(\text{*t*BuMA})$ geschlossen werden. Es zeigt sich, dass bei einem Blocklängenverhältnis von $P_n(\text{PS-MM}) : P_n(\text{*t*BuMA}) = 2.5 : 1$ das Verhältnis der Integrale der aliphatischen zu aromatischen Protonen einen Wert von 0.87 : 1 hat.

Weiterhin ist der für eine tert.-Butylgruppe typische Peak im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.33$ ppm vorhanden. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Probe MN93 in CDCl_3 ist in Abbildung (6.5) gezeigt.

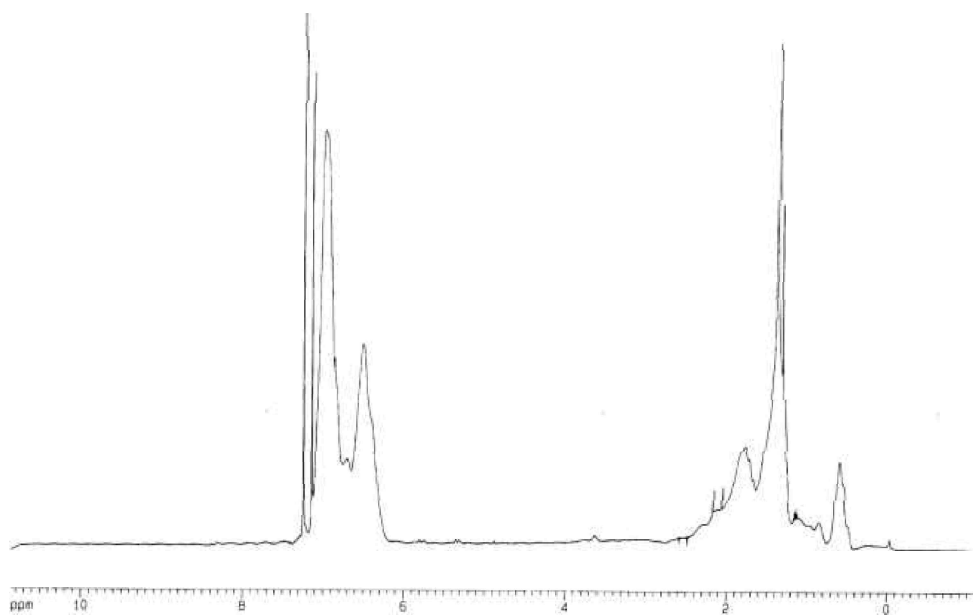


Abbildung 6.5: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Blockcopolymeres MN93 in CDCl_3

Um der Diskussion nach einer möglichen Mischung zweier Homopolymere zu begegnen, können mehrere Gegenargumente angeführt werden. Auf der einen Seite ist keinerlei Kettenübertragung bei der samaroceninduzierten Polymerisation in der Literatur bekannt, die dazu führen könnte, dass ein aktives Zentrum die Kette verläßt und eine neue Polymerisation startet. Weiterhin ist die Reaktionstemperatur zu niedrig (25 °C), um eine thermisch initiierte radikalische Polymerisation des *t*BuMAs oder des PS-Makromonomers zu starten. Da bei der durch das Samarocen induzierten Reaktion keine Radikale auftreten, ist auch hier keine Möglichkeit einer Initiierung einer radikalischen Polymerisation gegeben, die dann Kettenübertragungsreaktionen ermöglichen würde. Dennoch kann der Beweis für die Existenz eines Blockcopolymers nur durch die Kombination der Ergebnisse mehrerer Charakterisierungsmethoden geführt werden.

GPC

Dadurch, dass bei der Polymerisation eine Probe gezogen wurde, bevor der zweite Block anpolymerisiert wurde, kann durch den Vergleich der Chromatogramme der gezogenen Probe mit einer Probe des Produkts eine direkte Bestimmung der Molmassen der Blockcopolymeren gewonnen werden. Allerdings können, da die Eichung mit linearen Polystyrolstandards bestimmt wurde, keine Absolutmolmassen erhalten werden. Jedoch geben die Ergebnisse einen ungefähren Richtwert an. Die beiden Eluogramme der Proben sind in der Abbildung (6.6) dargestellt.

Es stellt sich heraus, dass entgegen aller Erwartungen die Elution des Blockcopolymers gegenüber dem Homopolymer zu höheren Elutionszeiten (kleineren Molmassen) verschoben ist. Für eine höhere Molmasse würde auch eine kürzere Elutionszeit erwartet. Der Unterschied in den Peakmaxima ist deutlich: für das Homopolymer kann eine Peakmolmasse von $10^6 \frac{g}{mol}$ bestimmt werden; für das Blockcopolymer ist die Peakmolmasse $7.7 \cdot 10^5 \frac{g}{mol}$. Der Unterschied der beiden Peakmaxima im Eluogramm ist $(24.6 - 23.7) \text{ min} = 0.9 \text{ min}$. Die Polydispersität der Homobürste ist mit $P_d = 1.9$ ähnlich wie die

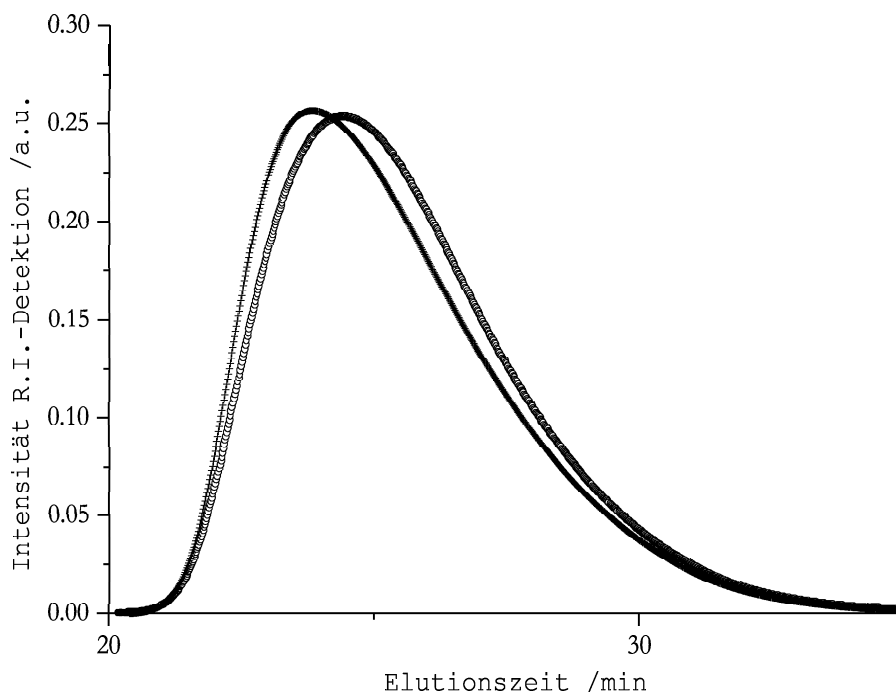


Abbildung 6.6: GPC Eluogramme der Probe MN93 (o) und des Homopolymers des ersten Blocks (+) in THF

im vorigen Kapitel synthetisierten PS-Bürsten. Der mit der GPC erhaltene Umsatz wurde über das Peakflächenverhältnis mit 71 % bestimmt. Das Eluogramm des Homopolymers ist in Abbildung (6.7) gezeigt.

Dies kann z. B. durch ein anormales Elutionsverhalten des (*t*BuMA)blocks erklärt werden, welcher unspezifische Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zeigt und deshalb später eluiert. Dies wurde auch für lineare PS-*t*BuMA Blockcopolymer beobachtet [63].

Statische Lichtstreuung

Das Blockcopolymer MN93 wurde in Toluol gelöst und mit statischer Lichtstreuung charakterisiert. Da der *t*BuMA Block einen Brechungsindex hat, der sich nur minimal vom Brechungsindex von Toluol unterscheidet, trägt dieser Block nicht zur Streuung bei. Daher wird in diesem Fall die Streuung nur

6.2. STRUKTUREN AUS ZYLINDRISCHER BÜRSTE UND LINEAREM KNÄUEL

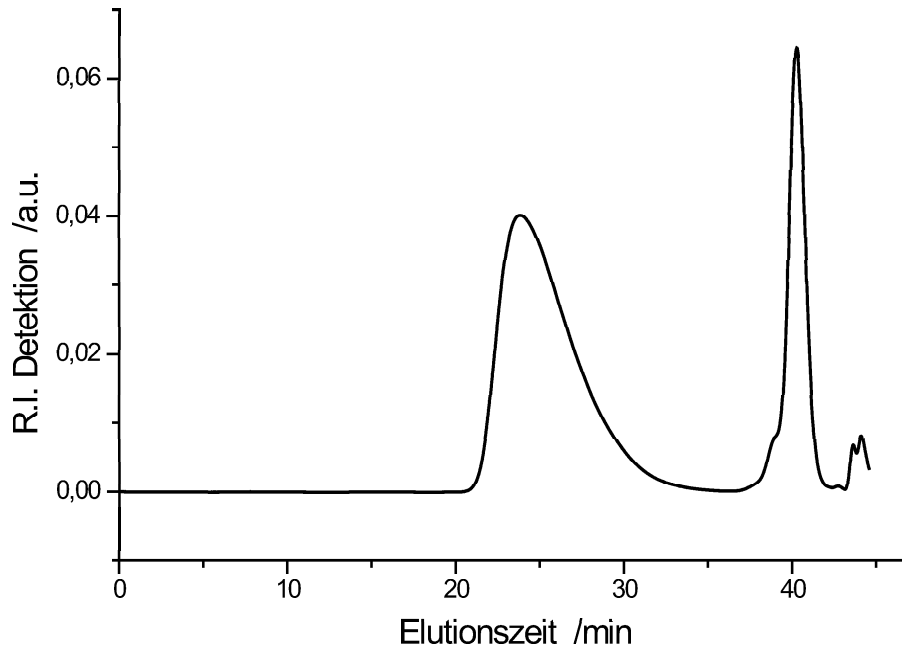


Abbildung 6.7: GPC Eluogramm des Homopolymers der Probe MN93 in THF vom Polystyrolblock verursacht. Der resultierende Zimplot ist in Abbildung (6.8) zu sehen.

Da mittels NMR-Spektroskopie der Massenanteil des ^tBuMA-Blocks zu 5 % bestimmt wurde, müssen jetzt die extrapolierten Werte um dem Massenanteil des ^tBuMA-Blocks korrigiert werden. Weiterhin sind die erhaltenen Werte der SLS-Messung der unfraktionierten Probe mit dem Peakflächenverhältnis aus der GPC korrigiert worden (vgl. Gleichung 5.3). Diese korrigierten Werte sind in Tabelle (6.1) angegeben.

M_w	R_g	P_w	P_n
$2.2 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$	53 nm	1 000	530

Tabelle 6.1: Statische LS-Ergebnisse der Probe MN93 in Toluol, P_n mit P_d aus der GPC-Messung berechnet

Die korrigierten Werte der SLS-Messung liegen oberhalb der VWL-GPC Kurve, wie es für eine polydisperse Probe erwartet wird (vgl. Abbildungen

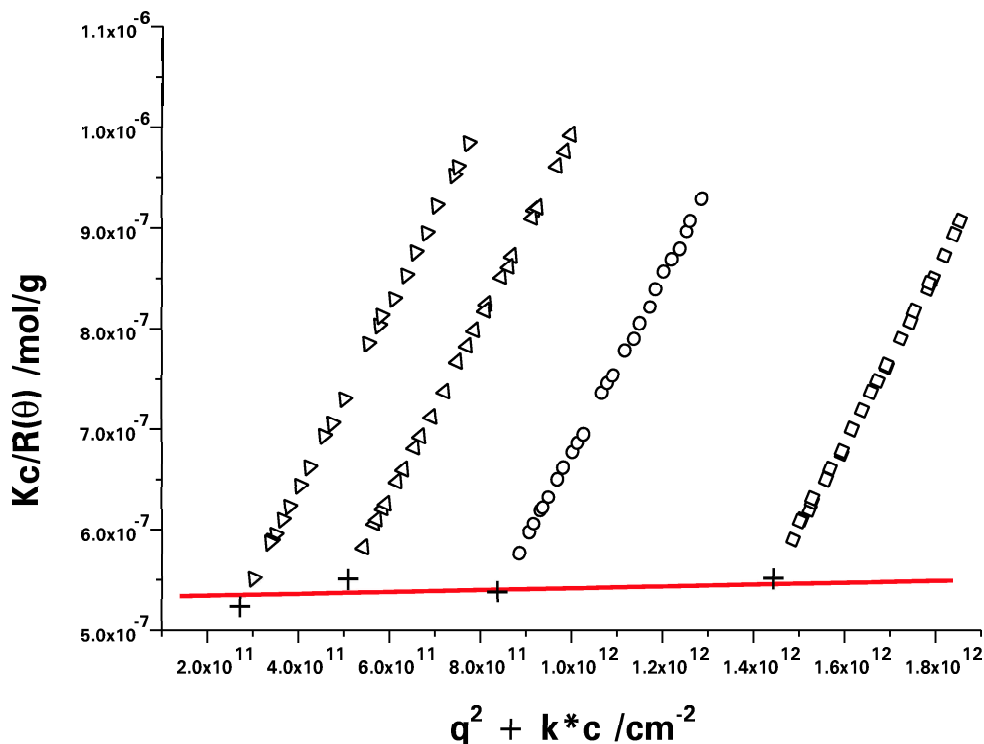


Abbildung 6.8: Zimmplot der Probe MN93 in Toluol

(6.9) (3.6)). Allerdings können die erhaltenen Werte der Probe MN93 mit den SLS-Werten der Probe PMM-PS₁₇ (MN77) verglichen werden. Es zeigt sich, dass beide Ergebnisse gut zueinander passen:

	M_w	R_g
MN93	$2.2 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$	53 nm
PMM-PS ₁₇ MN77	$2.4 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$	54 nm

Tabelle 6.2: Vergleich der LS-Ergebnisse der Proben MN93 und PMM-PS₁₇ MN77

Zusammen mit diesem Ergebnis für P_n und dem Blocklängenverhältnis aus der NMR kann der Polymerisationsgrad des ^tBuMA-Blockes berechnet werden. Dieses ist $P_n(^t\text{BuMA}) = 210$. Dies ist ein minimaler Wert, der sich aus der Annahme ergibt, dass alle PS-Bürsten zu Blockcopolymeren umge-

setzt wurden. Es ist aber davon auszugehen, dass nicht alle aktiven Zentren weiterreagiert haben, so dass der Polymerisationsgrad für den Knäuelblock eher noch ansteigt.

VWL–GPC

Da die in dieser Arbeit synthetisierte „rod–coil“ Struktur einzigartig ist, und bis jetzt keine experimentellen VWL–GPC Daten für ein solches Molekül existieren, ist die Charakterisierung dieser Struktur von großem Interesse. Den resultierenden R_g – M_w Plot zeigt Abbildung (6.9).

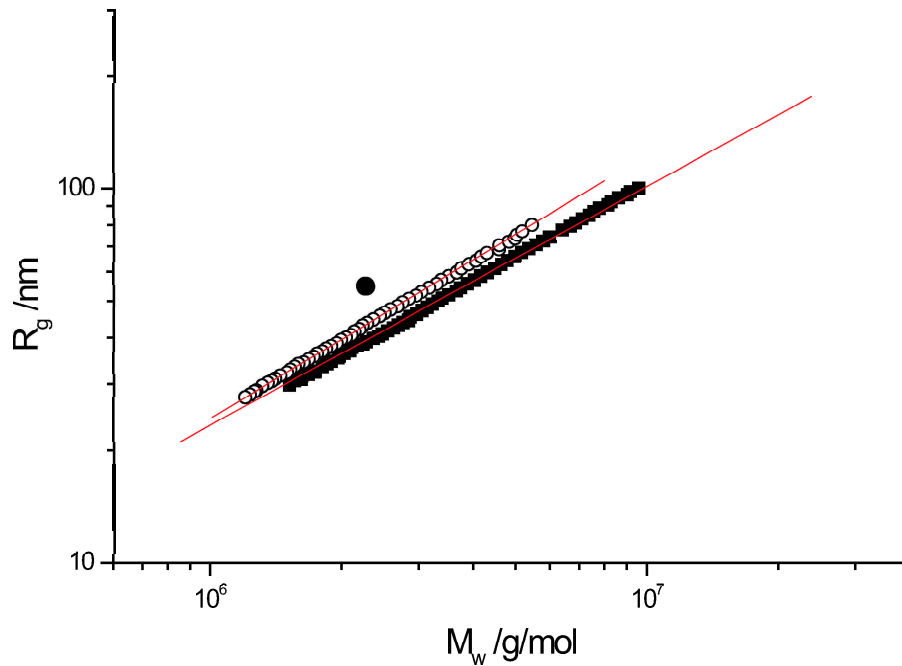


Abbildung 6.9: Vergleich der VWL–GPC Eluogramme der Proben MN93 (○) Steigung $a = 0.69$ und PMM–(PS)₁₇ MN75 (■) Steigung $a = 0.60$, in THF; korrigierte SLS–Werte der unfraktionierten Probe MN93 (●)

Die Steigung im R_g – M_w Plot des Blockcopolymers MN93 ist $a = 0.69$. Dies liegt etwas über dem Wert für ein Gauß'sches Knäuel in guten Lösungsmitteln. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Trägheitsradien für zylindrische Bürste und Knäuel sich additiv verhalten, muss von einem

komplexeren Sachverhalt ausgegangen werden, der auch die Kreuzterme zwischen den beiden Molekülteilen berücksichtigt [62].

Dennoch ist dieser Wert nicht intuitiv verständlich, denn die Steigung, die bei einer PS-Bürste beobachtet wird, ist in guten Lösungsmitteln $a = 0.6$ (vgl. Abbildung (6.9)). Da das synthetisierte Blockcopolymer keine größere Kettensteifheit als eine zylindrische Homobürste (z. B. PMM-(PS)₁₇ MN75) aufweisen kann, muss der erhaltene Wert der Steigung angezweifelt werden. Den Erwartungen würde entsprechen, wenn die Steigung zwischen $0.50 \leq a \leq 0.60$ liegen würde.

Der Laser der VWL-GPC Anlage konnte während der Messung die Leistung des Laserstrahls nicht mehr konstant halten, da die Röhre ihre Lebensdauer deutlich überschritten hatte. Daher konnte während der Messung nicht mit konstanter Strahlleistung gearbeitet werden. Dies ist aber eine Bedingung für eine korrekte Lichtstreuungsmessung. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die Datenpunkte im R_g - M_w Plot nicht das korrekte Bild widerspiegeln. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnte keine VWL-GPC Messung mit konstanter Laserleistung erhalten werden.

AFM

Mit der AFM werden verschiedene Experimente durchgeführt. Zunächst sollen die Blockcopolymere vereinzelt abgebildet werden, um Informationen über die molekularen Dimensionen zu erhalten. Das hierbei verwendete Lösungsmittel ist Cyclohexan, da mit diesem Lösungsmittel bei reinen PS-Bürsten die besten Ergebnisse bei der Abbildung erzielt wurden. Da der Massenanteil des PS-Bürstenblocks über 95 % ausmacht, sollte sich dieser ähnlich einer reinen PS-Bürste verhalten. Daher sollte der Bürstenblock auf kohlebeschichtetem Mica gut abzubilden sein.

Auf der AFM-Aufnahme der Probe MN93 können vereinzelt wurmartige Ketten identifiziert werden, deren Abmessungen mit den für PS-Bürsten erwarteten Werten übereinstimmen. Es ist zu bedenken, dass der Massenanteil des ^tBuMA Blocks bei einem Polymerisationsgrad $P_n(^t\text{BuMA}) = 210$

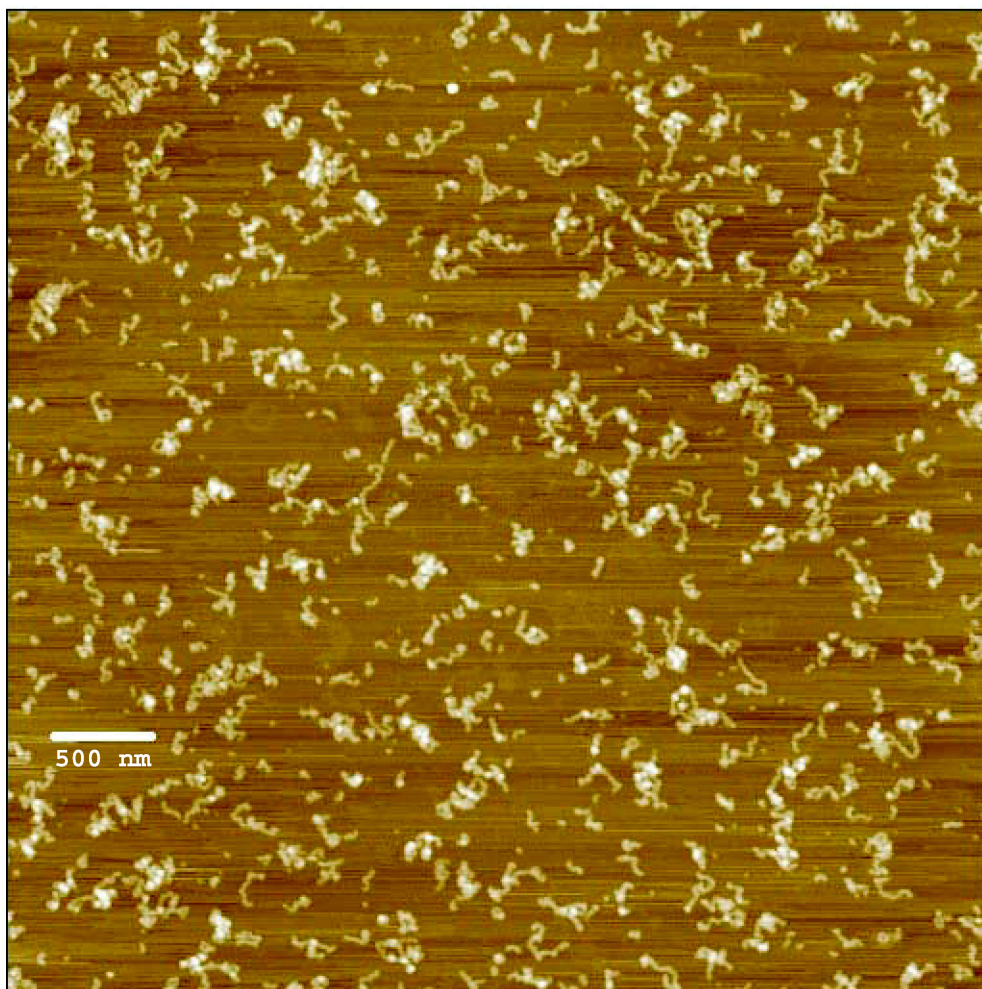


Abbildung 6.10: AFM–Aufnahme der Probe MN93, auf kohlebeschichtetem Mica schleuderbeschichtet aus Cyclohexan, $c = 0.01 \text{ g/L}$

nur ungefähr 5 % der Gesamtmasse eines Moleküls ausmacht.

Unter Variation des Lösungsmittels wurde versucht, eine Überstrukturbildung zu induzieren. Da aber immer nur vereinzelte Moleküle, bei denen der Knäuel- bzw. Bürstenteil nicht zu identifizieren waren, sowohl auf Mica als auch auf kohlebeschichtetem Mica gefunden wurden, muss davon ausgegangen werden, dass die beiden Blöcke chemisch nicht verschieden genug sind, um eine Überstruktur auszubilden.

Mit der Überstrukturbildung und der dafür notwendigen Funktionalisie-

6.2. STRUKTUREN AUS ZYLINDRISCHER BÜRSTE UND LINEAREM
KNÄUEL

rung des Polymers beschäftigt sich das folgende Kapitel.

6.3 Überstrukturen: Mizellisierung von Rod-Coil Polymeren

Da das synthetisierte Blockcopolymer aus zwei unterschiedlichen Polymeren besteht (einem Polystyrolblock und einem ^tBuMA-Block), sollte es aufgrund der unterschiedlichen Lösungseigenschaften der beiden Blöcke möglich sein, eine Überstrukturbildung zu induzieren. Die Polaritätsunterschiede in den beiden Blöcken sind allerdings sehr gering. Eine wesentlich ausgeprägtere Tendenz zur Überstrukturbildung würde ein Blockcopolymer zeigen, das einen hydrophilen und einen hydrophoben Block tragen würde.

Da die tert.-Butylgruppe am Poly(^tBuMA) abgespalten werden kann, kann der Poly(^tBuMA)block in einen Polymethacrylsäureblock verseift werden. Somit wäre die gewünschte hydrophile Eigenschaft im Molekül eingeführt. Das Fehlen des ^tBuMA-Peaks im ¹H-NMR Spektrum ist ein Beweis für die erfolgreiche Esterspaltung, die in den meisten Fällen nicht quantitativ verläuft, da das Polymer aufgrund seiner Lipophobie aus der Reaktionslösung ausfällt, bevor die Esterspaltung quantitativ verlaufen ist. Um eine noch größere Hydrophilie im Blockcopolymer einzuführen, kann die freie Methacrylsäure mit Cäsiumhydroxid (CsOH) neutralisiert werden, so dass ein Polyion entsteht.

Esterspaltung von Poly(^tBuMA) (MN94)

Das Polymer wird in 30%-iger Lösung in 1,4-Dioxan gelöst und so lange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis das Polymer an der Eintropfstelle der Säure ausfällt. Die Reaktionsmischung wird bei 120 °C 24 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird nach dem Abkühlen gefriergetrocknet. Das ¹H-NMR Spektrum zeigt keinen Peak bei 1.33 ppm mehr, daher kann davon ausgegangen werden, dass die Esterspaltung vollständig abgelaufen ist.

Neutralisation des Polymethacrylsäureblocks (MN95)

Um eine noch größere Hydrophilie im Knäuelteil des Polymers einzuführen, wird die freie Polymethacrylsäure (PMAA) neutralisiert. Siehe Abbildung (6.11).

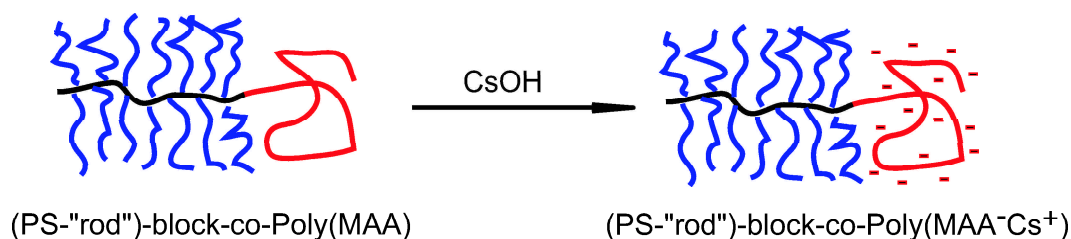


Abbildung 6.11: Neutralisation der Polymethacrylsäure (PMAA) mit CsOH

Das Polymer wird in THF gelöst und mit einem vierfachen Überschuss von CsOH bezogen auf die Carbonsäure versetzt. Die Mischung wird über Nacht gerührt und anschließend vom überschüssigen CsOH abdekantiert. Die entstandene Lösung ist leicht gelblich gefärbt und leicht trübe. Durch die Neutralisation wird aufgrund der ionischen Wechselwirkung zwischen dem Säurerestanion und dem Cäsiumkation eine noch größere Hydrophilie im Molekül eingeführt als es bei der freien Polymethacrylsäure (PMAA) der Fall war.

AFM

Das mizellisierte Blockcopolymer wird auf verschiedenen Substraten schleuderbeschichtet, um die Überstrukturen abzubilden. Sowohl auf Mica als auch auf kohlebeschichtetem Mica können kugelförmige Strukturen abgebildet werden. Es können keine einzelnen Moleküle mehr identifiziert werden. Die Höhe einer solchen Überstruktur liegt zwischen $20 \leq h \leq 30$ nm, der Durchmesser liegt im Bereich von $200 \leq D \leq 300$ nm.

Dynamische Lichtstreuung

Sowohl von den unfunktionalisierten als auch von den funktionalisierten Blockcopolymeren wird eine dynamische LS-Messung durchgeführt. Bei dem unfunktionalisierten Polymer MN93 werden in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Dimethylformamid, Cyclohexan) Strukturen mit einem hydrodynamischen Radius $R_h^{DMF} = 28$ nm gemessen. Dieser Wert passt gut zu einzelnen Polymerketten, wie es für das unfunktionalisierte Polymer erwartet wird. Der hydrodynamische Radius der Probe PMM-PS₁₇ MN77 ist bei einer leicht größeren Molmasse $M_W = 2.4 \cdot 10^6 \frac{g}{mol}$ mit $R_h = 30$ nm bestimmt worden.

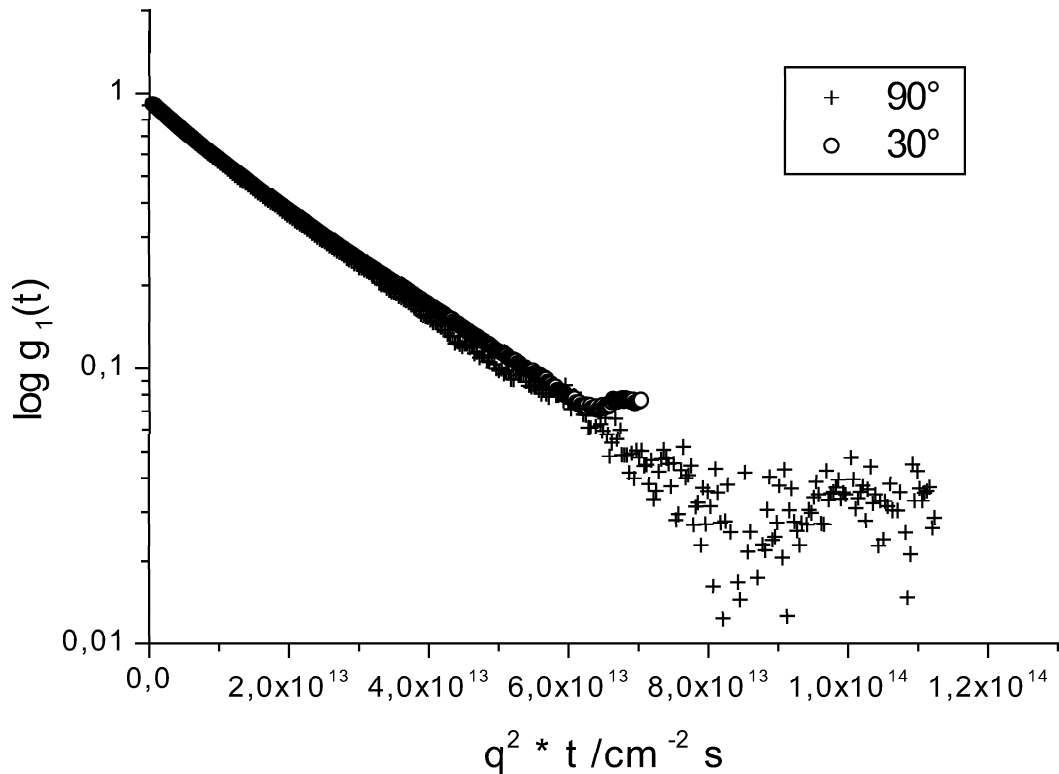


Abbildung 6.12: Plot der Autokorrelationsfunktionen bei 30° (o) und 90° (+) der Probe MN95

Das funktionalisierte Polymer MN95 zeigt jedoch ein anderes Verhalten in Lösung. Eine Lösung der Probe MN95 in THF weist einen hydrodynamischen Radius $R_h = 80$ nm auf. Aus der Relaxationskurve (Abbildung (6.12)) wird

6.3. ÜBERSTRUKTUREN: MIZELLISIERUNG VON ROD-COIL POLYMEREN

deutlich, dass die Größenverteilung der Aggregate relativ eng ist. Durch das Filtrieren der Probe vor der Messung werden die grössten Aggregate abgetrennt, so dass nur die kleineren Aggregate, die noch durch die Membran des Filters passen, für die DLS vorhanden sind. Daher wird hier eine sehr enge Größenverteilung beobachtet. Eine Abbildung einer für die DLS filtrierte Probe zeigt, wie es erwartet wurde, nur kleinere Aggregate (vgl. Abbildung (6.13)). Im Gegensatz dazu werden für die TEM-Aufnahmen unfiltrierte Proben verwendet, so dass hier auch die grösseren Aggregate beobachtet werden (vgl. Abbildung (6.14)).

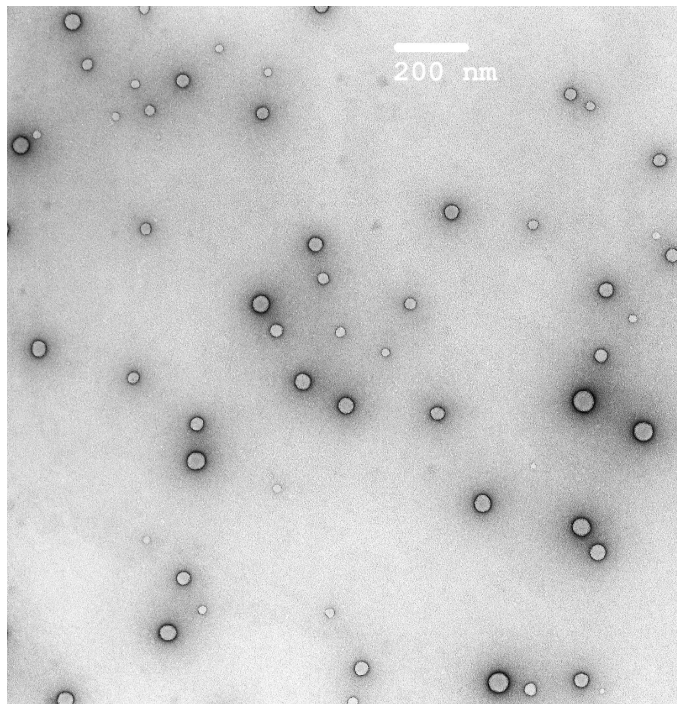


Abbildung 6.13: TEM Aufnahme der für die Lichtstreuung filtrierte Probe MN95 in THF, die mit Uranylacetat negativ kontrastiert wurde

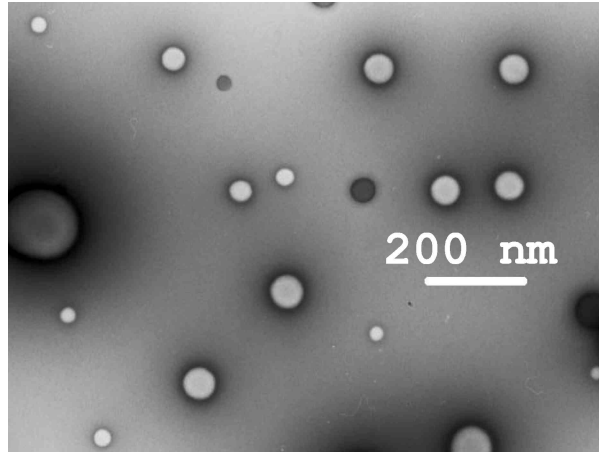


Abbildung 6.14: Vergrößerung einer TEM Aufnahme einer unfiltrierten Probe MN95 in THF, die mit Uranylacetat negativ kontrastiert wurde

Transmissionselektronenmikroskopie – TEM

Um weitere Informationen über die gebildeten Überstrukturen zu gewinnen, wird die Probe MN95 mit der TEM untersucht. Ein negatives Kontrastieren („negative staining“), bei dem sich das Uranylacetat (UO_2Ac_2) um die Polymerstruktur herum ansiedelt und deswegen einen negativen Kontrast der Polymerstruktur ergibt, ist die beste Methode, um die Polymere abzubilden. Es können kugelförmige Strukturen abgebildet werden, wie es in der Abbildung (6.15) gezeigt ist.

Bei einer Vergrößerung der Auflösung können mit der Technik des „negative staining“ einzelne Aggregate sichtbar gemacht werden. Es wird deutlich, dass kugelförmige Strukturen mit einer breiten Größenverteilung (von 150 – 300 nm Partikeldurchmesser) existieren.

Aus den TEM Aufnahmen wird deutlich, dass der Kern der Partikel etwas dunkler als die äußere Hülle kontrastiert ist. Da der Poly(cäsium-methacrylat)block in THF unlöslich ist, wird erwartet, dass der Kern der Partikel aus dem hydrophilen Teil des Blockcopolymers besteht. Unter dieser Annahme sollte sich das Cäsiumion im Zentrum eines jeden funktionalisierten Partikels befinden und daher einen größeren Kontrast verursachen, als

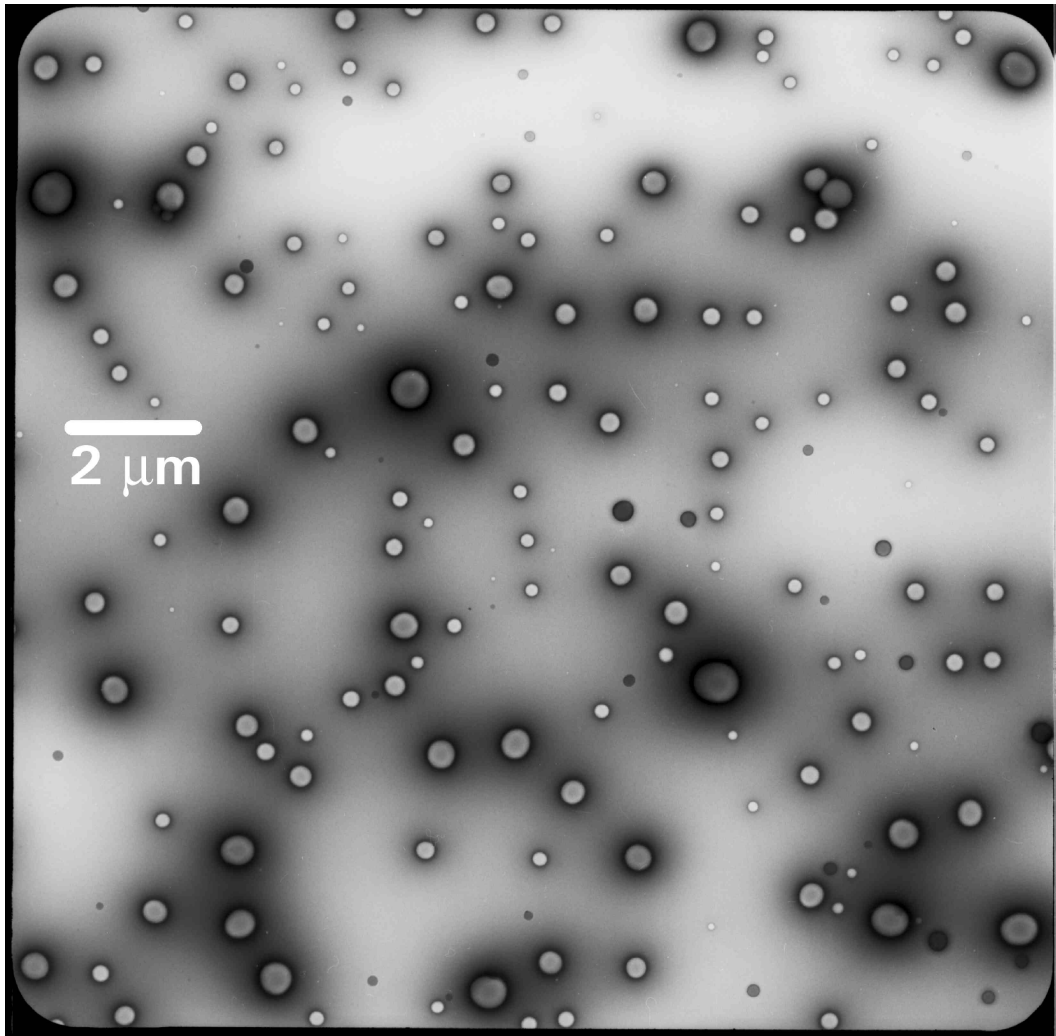


Abbildung 6.15: TEM Aufnahme der Probe MN95 in THF, die mit Uranylacetat negativ kontrastiert wurde

der von der Polystyrolschale.

Mit der hochauflösenden TEM sollte es möglich sein, eine nicht kontrastierte Probe MN95 (die mit CsOH neutralisiert wurde) abzubilden. Sollte dies gelingen, so bietet die elementspezifische Röntgendetektion (EDX, Elementspecific Detection of X-Ray Scattering) die Möglichkeit, aufgrund der für jeden Atomtyp spezifischen Emission von Röntgenstrahlung bei der Anregung durch den Elektronenstrahl der TEM, orts aufgelöste elementspe-

6.3. ÜBERSTRUKTUREN: MIZELLISIERUNG VON ROD-COIL POLYMEREN

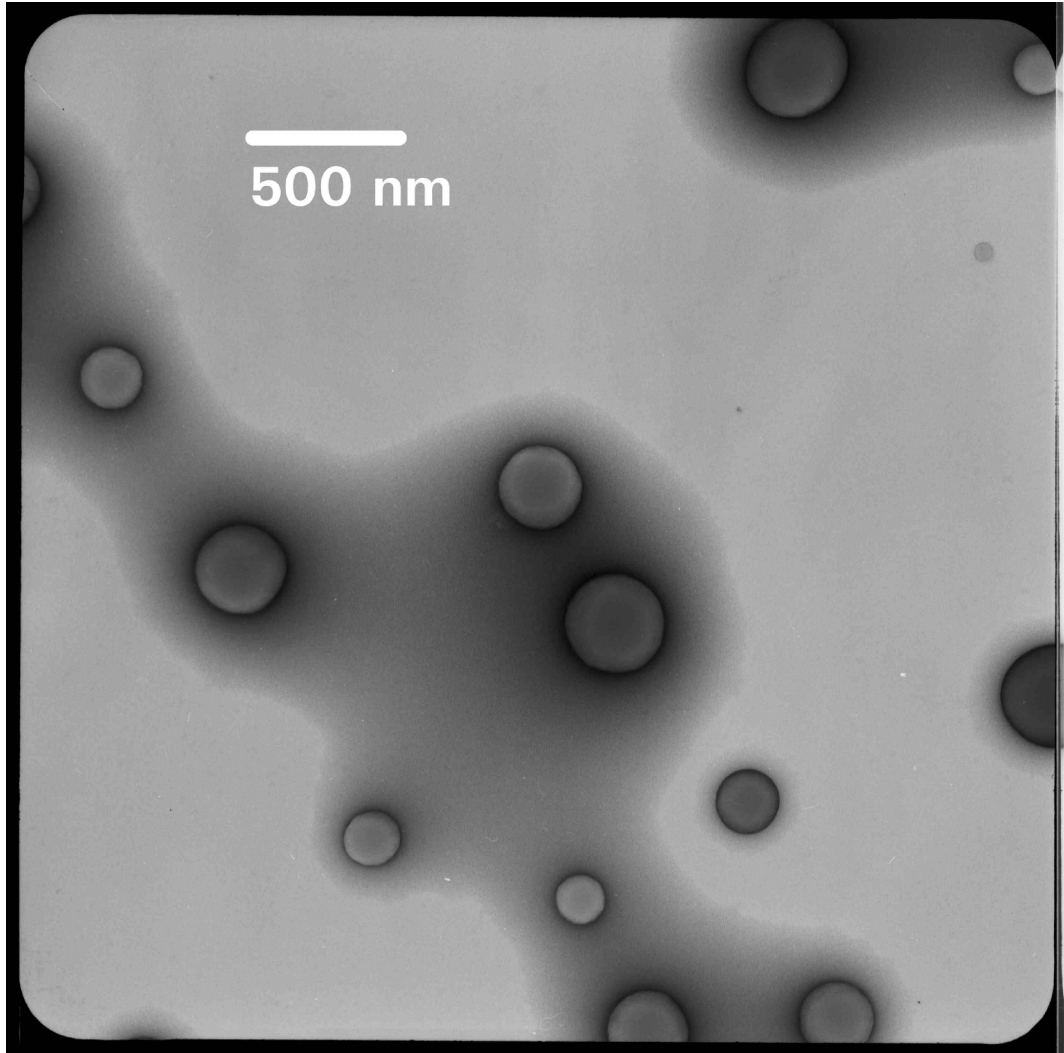


Abbildung 6.16: TEM Aufnahme der Probe MN95 in THF, die mit Uranylacetat negativ kontrastiert wurde

zifische Röntgenspektren zu erhalten, mit deren Hilfe dann die Zuordnung des Aufenthaltsortes von z. B. Cäsiumionen möglich ist.

Aufgrund ihrer enormen Grösse von einem Durchmesser von bis zu 300 nm sind die Polymere selbst bei längerem Aufenthalt im Elektronenstrahl sehr stabil. Es wird nur ein Ausbleichen der Partikel beobachtet, welches dadurch erklärt werden kann, dass durch den Beschuss mit dem Elektronenstrahl die Struktur lokal verdampft. Eine Möglichkeit dies zu verhindern, ist die Mes-

sung bei tiefen Temperaturen, bei der die Probe während der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Diese Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Zuerst sind in Abbildung (6.17) und (6.18) die Bilder der hochauflösenden TEM gezeigt. Da die Proben nicht kontrastiert sind, können die Abbildungen folgendermaßen interpretiert werden: je dunkler ein Bildpunkt ist, desto schwerer ist der Kern, der dort abgebildet wurde. Somit kann aus den Abbildungen geschlossen werden, dass das Cäsiumion einen größeren Kontrast als z. B. ein Kohlenstoff- oder ein Sauerstoffatom verursacht.

Aus den Abbildungen der hochaufgelösten TEM Aufnahmen wird ersichtlich, dass jedes Partikel einen oder manchmal auch mehrere „Kerne“ besitzt, die nur aufgrund einer höheren Massenzahl des dort befindlichen Kerns stammen können. Daher liegt der Schluß nahe, dass diese „Kerne“ den Aufenthaltsort der Cäsiumionen darstellen. Da auch der Ort der Polymethacrylatanionen direkt mit dem Ort der Cäsiumgegnionen verbunden ist, kann folglich eine direkte Beziehung zwischen dem Ort der Cäsiumionen und dem Ort der neutralisierten Polymethacrylsäure gezogen werden. Genauere Aussagen lassen sich mit der im folgenden beschriebenen orts aufgelösten Detektion von Röntgenstrahlung (EDX) der durch den Elektronenstrahl angeregten Atome treffen.

Die Methode der EDX ist folgende: Ein Partikel wird selektiert und entlang einer gewählten Gerade in frei wählbaren Schrittweiten (z. B. 10 nm) mit dem Elektronenstrahl beschossen. An jedem Punkt dieser Gerade, an dem mit dem Elektronenstrahl die Probe beschossen wird, ist es möglich, ein Spektrum der emittierten Röntgenstrahlung aufzunehmen. Da für jedes Atom diese Strahlung wie ein Fingerprint spezifisch ist, können Aussagen über die Zusammensetzung der Probe an diesem Ort getroffen werden. Im Falle der hier untersuchten Partikel war die Frage nach dem Aufenthaltsort der Cäsiumionen interessant, da damit eine direkte Aussage über den Ort der Polymethacrylatanionen und damit eine Aussage über die innere Struktur der gebildeten Überstrukturen möglich ist. Die Abbildung (6.19) zeigt

6.3. ÜBERSTRUKTUREN: MIZELLISIERUNG VON ROD-COIL POLYMEREN

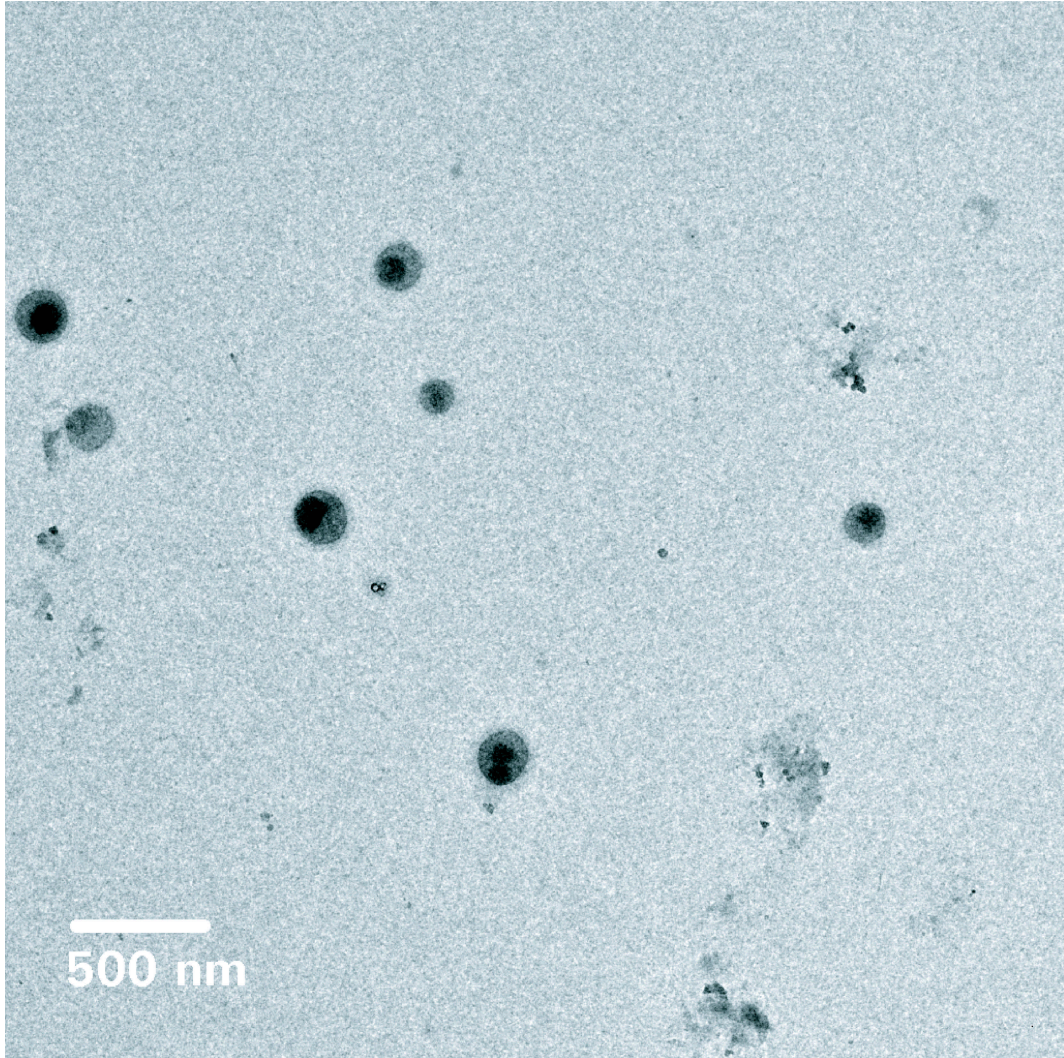


Abbildung 6.17: Hochaufgelöste TEM Aufnahme der Probe MN95 in THF, $c = 0.5 \frac{g}{L}$

ein solches Experiment. Entlang der roten Gerade wird in 10 nm Abständen der Elektronenstrahl positioniert, um dort ein EDX Spektrum aufnehmen zu können.

Das aufgenommene EDX Spektrum ist in Abbildung (6.20) gezeigt. Dort ist die Intensität der Röntgenstrahlung gegen den Ort des Elektronenstrahls aufgetragen, so dass eine Zuordnung der Häufigkeit einer Atomsorte zu einem

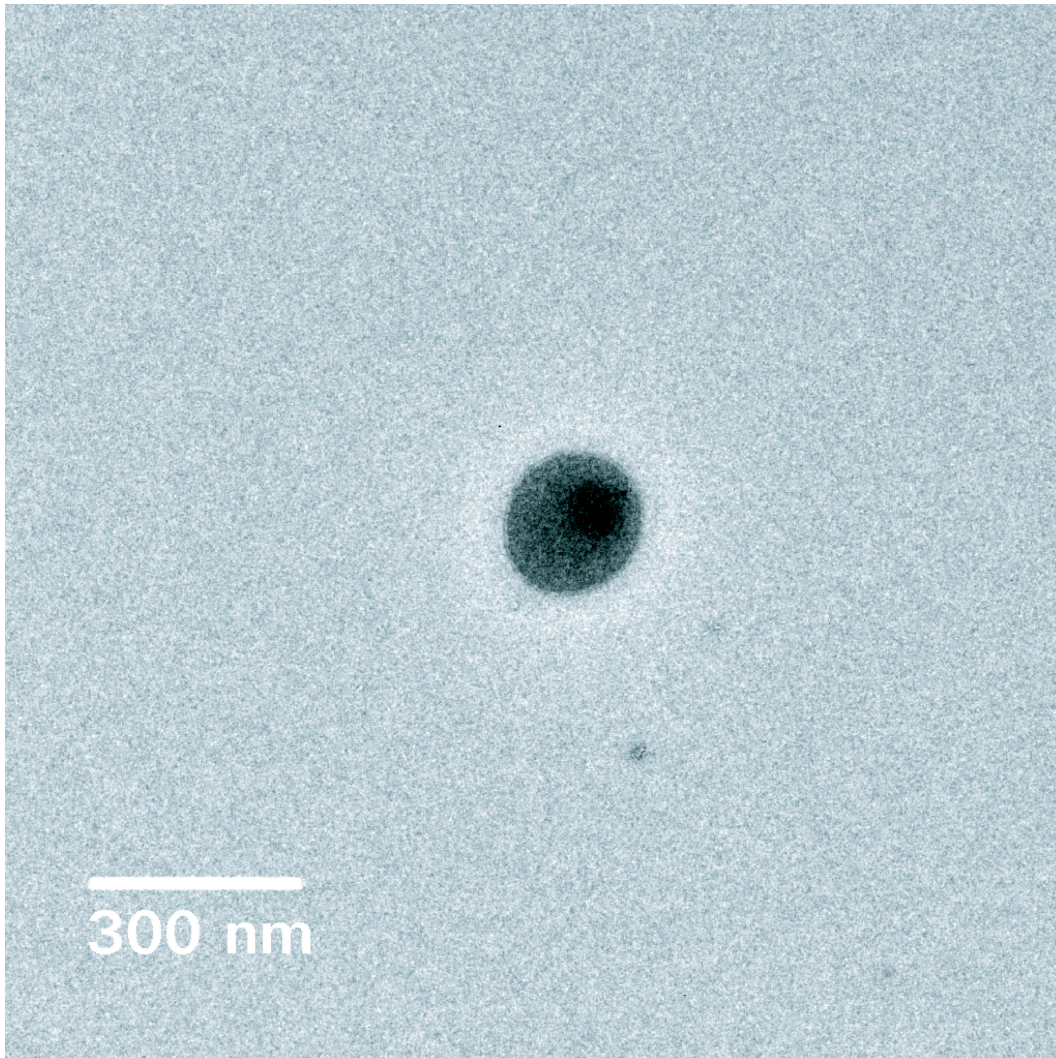


Abbildung 6.18: Vergrößerung einer hochaufgelösten TEM Aufnahme der Probe MN95 in THF, $c = 0.5 \frac{g}{L}$

Ort innerhalb des Partikels möglich ist.

Aufgrund der EDX Messung kann der Ort der Cäsiumionen genau bestimmt werden. Es wird deutlich, dass nur im Inneren des Partikels eine erhöhte Cäsiumionenkonzentration gemessen wird. In der äußeren Hülle ist die Anzahl der für Cäsiumionen spezifischen Counts um den Faktor 5 geringer als in der Mitte eines Partikels. Damit einhergehend ist die Verteilung der für

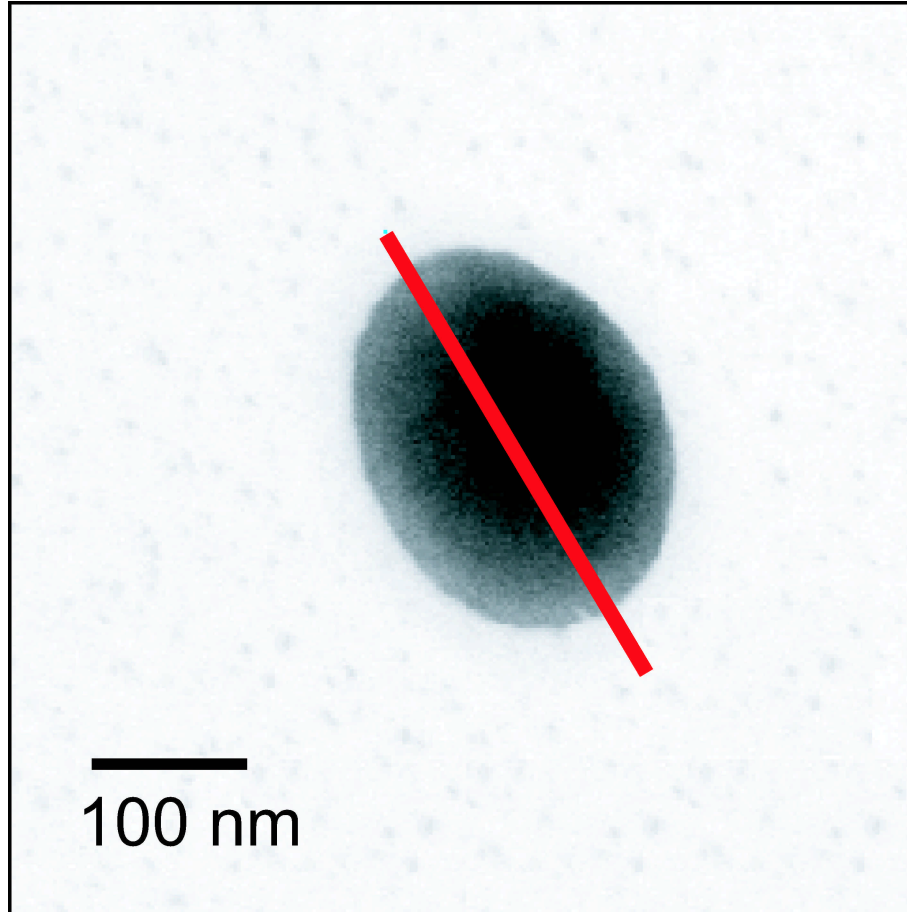


Abbildung 6.19: Vergrößerung einer hochaufgelösten TEM Aufnahme der Probe MN95 in THF, $c = 0.5 \frac{g}{L}$; die rote Gerade gibt den Pfad des Elektronenstrahls während der Messung an

Sauerstoff typischen Counts, der die Hülle der Überstruktur ausmacht. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Polymethacrylatanionen eine höhere Sauerstoffionenkonzentration aufweisen als die Polystyrolbürste.

Ein EDX Spektrum, das die für Cäsiumionen typischen Röntgenemissionsbanden aufweist, ist in Abbildung (6.21) gezeigt. Die von der Probe stammenden Peaks sind die für Sauerstoff und Cäsium. Die Peaks für Kupfer und Kohlenstoff stammen vom kohlebeschichteten Kupfernetz, auf das die Probe zur Messung aufgebracht wurde.

6.3. ÜBERSTRUKTUREN: MIZELLISIERUNG VON ROD-COIL POLYMEREN

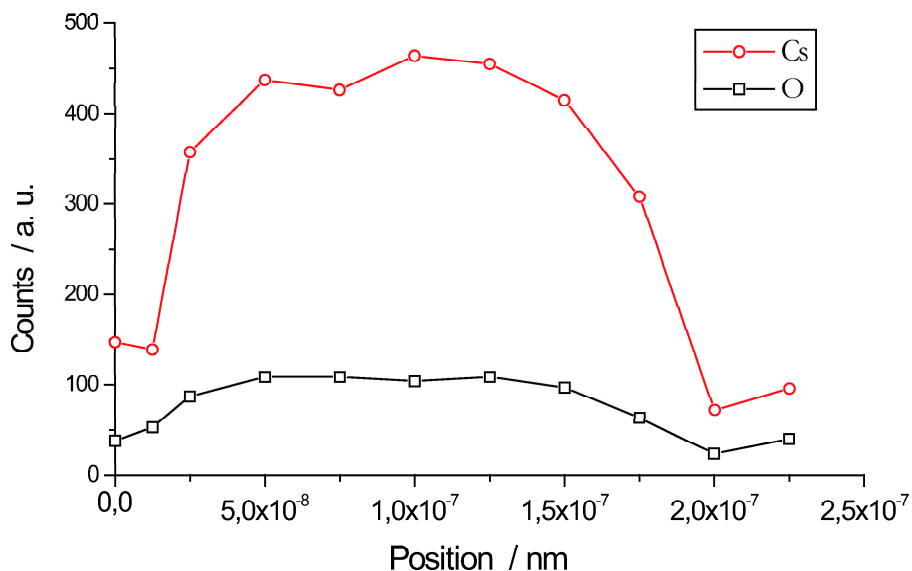


Abbildung 6.20: Ergebnis der EDX Messung eines Partikels der Probe MN95

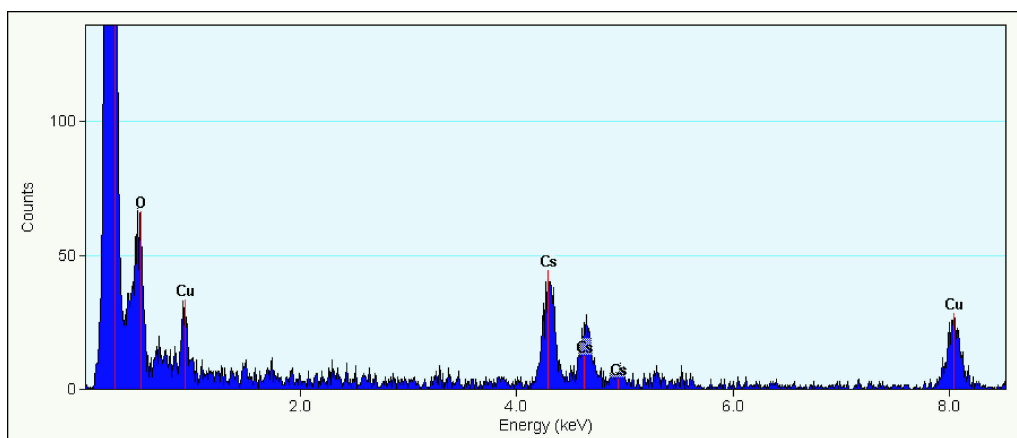


Abbildung 6.21: EDX Spektrum mit den typischen Cäsiumbanden (4,2 – 5,2 keV, 3 Peaks), aufgenommen innerhalb des Partikels

Die bis jetzt diskutierte Überstruktur läßt auf eine Mizelle schließen, die im Inneren den hydrophilen Polycäsiummethacrylatteil trägt. Dieses Bild passt gut zu den erwarteten Überstrukturbildungsphänomenen. Allerdings wurden auch Überstrukturen in der hochauflösenden TEM gefunden, die ihre größte Konzentration an Cäsiumteilchen in einem Ring um einen „leeren“

6.3. ÜBERSTRUKTUREN: MIZELLISIERUNG VON ROD-COIL POLYMEREN

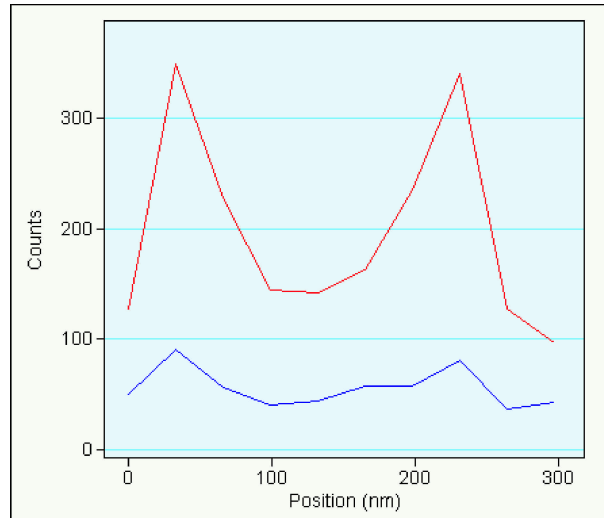


Abbildung 6.22: Ortsaufgelöstes EDX Spektrum der Probe MN95, $c = 0.5 \frac{g}{L}$, die obere Kurve ist die Häufigkeitsverteilung für Cäsium, die untere Kurve die für Sauerstoff

Kern aufweisen. Die entsprechende TEM Aufnahme zeigt Abbildung (6.23).

Wegen der Helligkeitsverteilung wird erwartet, dass sich im Ring auch die Atome mit dem größten Kontrast befinden. Somit sollten die Cäsiumatome im Ring sitzen. Das EDX Spektrum zeigt in der Abbildung (6.22), dass diese Annahme richtig ist.

Eine mögliche Erklärung für das „Ausbleichen“ und die niedrige Cäsiumkonzentration im Inneren des Partikels könnte eine Schädigung der Struktur durch den Elektronenstrahl sein. Dadurch, dass während der Orientierung auf dem Grid und dem Einstellen der Messparameter der Elektronenstrahl permanent auf das Grid bzw. auf ein Partikel gerichtet ist, besteht die Möglichkeit einer lokalen Verdampfung eines Partikels.

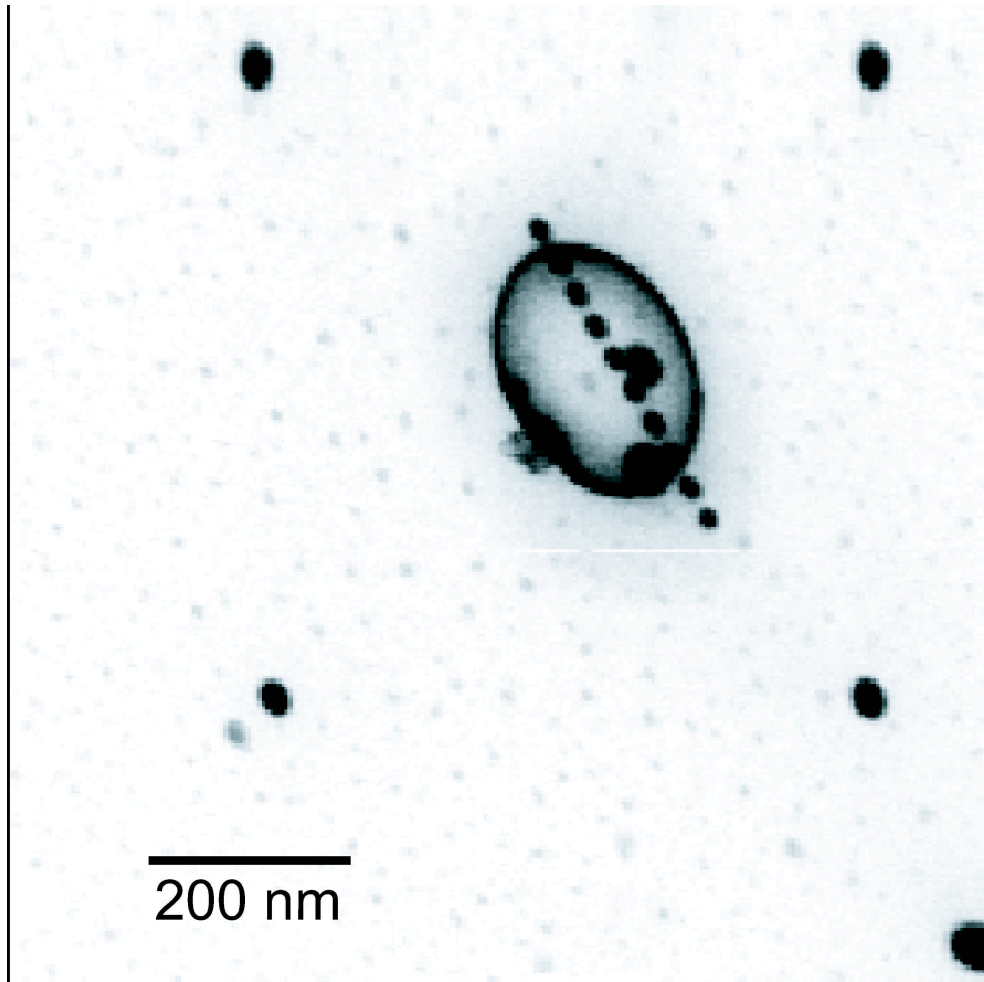


Abbildung 6.23: Hochaufgelöste TEM Aufnahme einer ringförmigen Überstruktur der Probe MN95 nach der EDX Messung, $c = 0.5 \frac{g}{L}$; die schwarzen Punkte sind Löcher, die mit dem Elektronenstrahl in das Substrat geschossen wurden; diese dienen der Orientierung.

6.4 Zusammenfassung

Die gewünschten neuartigen Blockcopolymere aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel konnten mit der samaroceninduzierten kontrollierten Polymerisation synthetisiert und mit verschiedenen Methoden charakterisiert werden. Das Blocklängenverhältnis ist $P_n \simeq 520$ für den zylindrischen Bür-

stenblock zu $P_n \simeq 210$ für den Knäuelblock.

Nach der Esterspaltung des Poly(*t*BuMA)-Blocks und der anschließenden Neutralisation der Säure mit Cäsiumhydroxid konnte eine Überstrukturbildung induziert werden. Die Mizellen, die durch die neuen Blockcopolymere gebildet werden, haben einen Durchmesser bis zu 300 nm, wie es mit der TEM beobachtet wurde. Dadurch, dass für die LS-Messungen die Polymerlösungen filtriert werden müssen, um vorhandenen Staub aus der Lösung zu entfernen, werden die grössten Mizellen abfiltriert, so dass mit der DLS nur kleinere Strukturen beobachtet werden ($R_h \approx 80$ nm). Mit der hochauflösenden TEM, die mit einem EDX Detektor gekoppelt ist, konnte die innere Struktur der gebildeten Überstrukturen untersucht werden. Die eingangs eingeführte Annahme, dass sich der hydrophile Teil bei der Mizellbildung im Inneren der Überstruktur befindet, konnte durch die hochauflösenden TEM Aufnahmen bestätigt werden.

Weitere Experimente könnten anstatt eines einwertigen Kations wie dem in dieser Arbeit verwendeten Cäsiumion ein zwei- oder höherwertiges Kation zur Neutralisation des PMAA-Blockes verwenden, um eine intermolekulare Vernetzung zwischen den einzelnen Knäuelteilen zu ermöglichen.

Weiterführende Arbeiten sollten sich mit der noch besseren Einstellung der Verteilung der beiden Blöcke des Blockcopolymers beschäftigen. Unter Variation der Blocklängenverhältnisse ist es denkbar, andere Überstrukturen zu erhalten, z. B. zylinderförmige Mizellen. Weiterhin ist es denkbar, dass eine Variation in der Seitenkette unterschiedliche Effekte erzielen kann. Denkbar ist ein Bürstenblock, dessen Seitenketten aus Peptiden bestehen [64].

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten unterschiedliche Topologien von Kammpolymeren synthetisiert und charakterisiert werden. Es wurden sowohl neue Ergebnisse bei der Synthese der Polymakromomere als auch bei der Charakterisierung der synthetisierten Strukturen erzielt.

In Kapitel 3, das sich mit den Eigenschaften der Poly(eicosylmethacrylat)e beschäftigt, wurden Polymere synthetisiert, die einen Molmassenbereich von $5 \cdot 10^5 - 1.1 \cdot 10^7 \frac{g}{mol}$ abdecken. Diese Polymakromomere verhalten sich in Lösung wie semiflexible Polymere, wie die grosse Kuhn'sche Länge $l_k = 73$ nm beweist. Die Länge pro Monomer wurde aus Holtzer-Plots der Lichtstreuemessungen, Wurmkettenfits der VWL-GPC Messungen und AFM-Messungen bestimmt. Der hierfür erhaltene Wert ist mit $l_{mon} \simeq 0.05$ nm sehr viel kleiner als die all-trans Länge von 0.25 nm. Die Konsequenz daraus ist, dass sich die Polyeicosylmethacrylate entlang der Hauptkette lokal knäulen müssen, um eine kleinere Länge pro Monomer erreichen zu können. Daraus folgt, dass die gesamte Struktur sich verdicken muss. Allerdings liefert der Fit nach Sharp und Bloomfield eine wesentlich kürzere Kuhn'sche Länge von $l_k = 6.5$ nm. Dies steht im Widerspruch zu den gefundenen sehr kleinen Werten für die Länge pro Monomer und die grosse Kuhn'sche Länge, die aus dem Wurmkettenfit erhalten wird. Die Verdickung der Polymere, die aus dem Wurmkettenfit, den Holtzeranalysen und den AFM-Messungen folgt, wird mit SANS-

Messungen beobachtet. Der hier gefundene Querschnittsträgheitsradius von ca. 10 nm beweist, dass die Polymere als verdickte Strukturen vorliegen. Diese Messungen stehen im Gegensatz zu Literaturwerten von Zhongde et al. [34] und Ricker und Schmidt [36], welche besagen, dass sich Polyalkylmethacrylate mit Seitenkettenlängen von $n = 18$ bzw. 22 als flexible Polymere in Lösung verhalten und wesentlich kleinere Kuhn'sche Längen besitzen als die in dieser Arbeit beobachteten Werte. Aufgrund der verschiedenen Methoden, die in diesem Kapitel zum Einsatz kamen, kann ein Messfehler ausgeschlossen werden, da die erhaltenen Ergebnisse sehr gut zueinander passen. Dennoch lassen die erhaltenen Resultate keinen eindeutigen Schluss zu, ob die Poly(eicosylmethacrylate als semiflexible Polymere mit grosser Kettensteifigkeit oder als flexible Polymere mit ausgeschlossenen Volumenwechselwirkungen vorliegen.

Das Kapitel 4 zeigt, dass eine intramolekulare Kristallisation des Kerns einer Kern-Schale zylindrischen Bürste über den Ansatz von kristallisierbaren Blockcopolymeren als Seitenketten nicht zu eindimensionalen Kristallen führt. Weder mit der SAXS noch mit DSC-Messungen konnte ein Kristallisationspeak beobachtet werden, welcher einer Kristallisation des Kerns zugeordnet werden konnte. Somit ist dieser Ansatz, um „kristalline Nadeln“ darzustellen, nicht erfolgreich gewesen. Entsprechend kann eine intermolekulare Kristallisation durch die amorphe Polystyrolschale unterbunden werden, wie dies noch für die im Kapitel 3 beschriebenen Poly(eicosylmethacrylate) gefunden wurde.

Im Kapitel 5 lag der Schwerpunkt auf der Entwicklung einer neuen Syntheseroute für zylindrische Bürstenmoleküle. Mit Hilfe eines Samariumkatalysators war es möglich, eine bis dato noch nicht mögliche Polymerisation von Makromonomeren zu zylindrischen Bürsten mit hohen Polymerisationsgraden der Hauptkette zu erreichen, die nicht auf einem freien radikalischen Mechanismus beruht. Die Schwierigkeit, die mit dieser Polymerisationsreaktion einhergeht, ist, dass eine extrem niedrige Initiatorkonzentration eingesetzt werden muss, um zu hohen Polymerisationsgraden zu gelangen. Da aber trotz

aufwändiger Reinigungsprozeduren die PS-Makromonomere nicht vollständig von Verunreinigungen befreit werden konnten, führen die noch vorhandenen Verunreinigungen zu einer Desaktivierung des Katalysators. Dies hat zur Folge, dass die Katalysatoreffizienz nicht kontrollierbar ist. Insofern kann die Polymerisation von Makromonomeren nicht als kontrolliert oder kontrolliert lebend beschrieben werden [65], da die Reaktion nicht frei von irreversibler Desaktivierung von aktiven Zentren ist und außerdem die Kontrolle des Polymerisationsgrades (und damit der Molmasse) der Polymere nicht möglich ist. Dennoch muss davon ausgegangen werden, dass der Katalysator ohne Verunreinigungen eine Polymerisation ermöglicht, die sowohl lebend als auch kontrolliert lebend abläuft [51].

Das daran anschließende Kapitel 6 führt den Beweis für den teilweise „lebenden“ Charakter der im vorgehenden Kapitel beschriebenen neuartigen Polymerisationsmethode, indem eine blockcopolymerische Struktur aus zylindrischer Bürste und linearem Knäuel synthetisiert wurde. Mit diesem neuen Material wurden Überstrukturbildungsexperimente durchgeführt. Dazu wurde der *t*-Butylester des *t*-BuMA-Blocks mit Salzsäure gespalten und der entstandene Polymethacrylsäureblock anschliessend mit Cäsiumhydroxid neutralisiert. Das somit synthetisierte „Riesentensid“ wurde in ein für den zylindrischen Bürstenblock selektives Lösungsmittel überführt, so dass sich aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten der beiden Blöcke eine Mizellbildung einstellte. Diese Mizellbildung konnte mit der dynamischen Lichtstreuung, der Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) und der mit der TEM gekoppelten elementspezifischen Röntgenstreuungsdetektion untersucht und aufgeklärt werden. Die entstandenen Mizellen haben einen sehr grossen Durchmesser von bis zu 300 nm und sind wesentlich grösser als bisher beobachtete Überstrukturen aus Blockcopolymeren, die aus einem zylindrischen und knäueförmigen Block bestehen [53, 54].

Literaturverzeichnis

- [1] K. L. BEERS, S. G. GAYNOR, K. MATYJASZEWSKI, S. S. SHEIKO UND M. MÖLLER, *Macromolecules*, **1998**, 31, 9413
- [2] H. G. BÖRNER, K. L. BEERS, K. MATYJASZEWSKI, S. S. SHEIKO, UND M. MÖLLER, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4375
- [3] G. CHENG, A. BÖKER, M. ZHANG, G. KRAUSCH UND A. H. E. MÜLLER, *Macromolecules*, **2001**, 34, 6883
- [4] A. DEFFIEUX UND M. SCHAPPACHER, *Macromolecules* **1999**, 32, 1797
- [5] A. DEFFIEUX UND M. SCHAPPACHER, *Macromolecules* **2000**, 33, 7371
- [6] Y. TSUKAHARA, K. MIZUNO, A. SEGAWA UND Y. YAMASHITA, *Macromolecules*, **1989**, 22, 1546
- [7] Y. TSUKAHARA, K. TSUTSUMI, Y. YAMASHITA UND S. SHIMADA, *Macromolecules*, **1990**, 23, 5201
- [8] M. WINTERMANTEL, M. GERLE, K. FISCHER, M. SCHMIDT, I. WATAOKA, H. URAKAWA, K. KAJIWARA UND Y. TSUKAHARA, *Macromolecules*, **1996**, 29, 978
- [9] M. WINTERMANTEL, K. FISCHER, M. GERLE, R. RIES, M. SCHMIDT, K. KAJIWARA, H. URAKAWA UND I. WATAOKA, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1472

- [10] K. FISCHER UND M. SCHMIDT, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 787
- [11] G. WILKINSON, P. L. PAUSON, J. M. BIRMINGHAM UND F. A. COTTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011
- [12] A. A. ANDERSON, H. G. CORDES, J. HERWIG, W. KAMINSKY, A. MERCK, R. MOTTWEILER, J. PEIN, H. SINN UND H. J. VOLLMER, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 689
- [13] H. SINN UND W. KAMINSKY, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99
- [14] H. YADSUDA, H. YAMAMOTO, M. YAMASHITA, K. YOKOTA, A. NAKAMURA, S. MIYAKE, Y. KAI UND N. KANEHISA, *Macromolecules*, **1993**, 26, 7134
- [15] S. KAITA, Z. HOU UND Y. WAKATSUKI, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1539
- [16] Z. HOU UND Y. WAKATSUKI, *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 231, 1
- [17] J. W. S. RAYLEIGH, *Philos. Mag.*, **1899**, 47, 375
- [18] M. V. SMOLUCHOWSKI, *Ann. Phys.*, **1908**, 25, 205
- [19] A. EINSTEIN, *Ann. Phys.*, **1910**, 33, 1275
- [20] P. DEBYE, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **1947**, 51, 18
- [21] B. H. ZIMM, *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 1093
- [22] W. KUHN UND H. KUHN, *Helv. Chim. Acta*, **1943**, 26, 1394
- [23] O. KRATKY UND G. POROD, *Rec. trav. chim.*, **1949**, 68, 1106
- [24] H. BENOIT UND P. DOTY, *J. Phys. Chem.*, **1953**, 57, 958
- [25] H. J. RÄDER UND W. SCHREPP, *Acta. Polymer.*, **1998**, 49, 272

- [26] J. SPICKERMANN, H. J. RÄDER, K. MÜLLEN, B. MÜLLER, M. GERLE, K. FISCHER UND M. SCHMIDT, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 885
- [27] POLYMER PROCESSING V. 1.1, *Micromass Information Systems LLC*, © 1997
- [28] M. SCHMIDT, Simultaneous static and dynamic light scattering: application to polymer structure analysis in *Dynamic Light Scattering*, Brown, Oxford, **1993**, 372
- [29] M. BEER, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1996**
- [30] J. SPRINGER, Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen großer Moleküle, *Applied Research Laboratories*, Düsseldorf **1970**
- [31] P. KRATOCHVIL, Classical Light Scattering from Polymer Solutions in *A. D. Jenkins Polymer Science Library 5*, Elsevier, Amsterdam, **1987**
- [32] M. RICKER, *Dissertation*, Universität Mainz, **1989**
- [33] N. A. PLATÉ UND V. P. SHIBAEV,, *J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews*, **1974**, 8, 117
- [34] X. ZHONGDE, N. HADJICHRISTIDIS UND L. J. FETTERS, *Macromolecules*, **1984**, 17, 2303
- [35] M. GERLE, K. FISCHER, S. ROOS, A. H. E. MÜLLER UND M. SCHMIDT, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2629
- [36] M. RICKER UND M. SCHMIDT, *Macromol. Chem.*, **1991**, 192, 679
- [37] M. RICKER UND M. SCHMIDT, *Macromol. Chem.*, **1991**, 192, 693
- [38] R. E. BAREISS, Polymolecularity Correction Factors in *Polymer Handbook*, 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, **1989**

- [39] P. SHARP UND V. A. BLOOMFIELD, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 2149
- [40] P. SHARP UND V. A. BLOOMFIELD, *Biopolymers*, **1968**, 6, 1201
- [41] R. HENTSCHEKE, B. L. SCHÜRMAN UND J. P. RABE, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 6213
- [42] H. YAMAKAWA, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row (Publishers), New York, **1971**, 180
- [43] M. GERLE, *Dissertation*, Universität Mainz, **1998**
- [44] T. STEPHAN, *Dissertation*, Universität Mainz, **2002**
- [45] R. DJALALI, *Dissertation*, Universität Mainz, **2002**
- [46] Y. EDERLE, F. ISEL, S. GRUTKE UND P. LUTZ, *Macromol. Symp.*, **1998**, 132, 197
- [47] F. AUDOUIN, M. AROTCARENA, D. COLOMBANI UND P. LUTZ, *Polymer Preprints*, **2002**, 43, 291
- [48] K. NOMURA, S. TAKAHASHI UND Y. IMANISHI, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4712
- [49] K. SENOO UND K. ENDO, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 1244
- [50] T. PAKULA, MPI-P, Mainz, *persönliche Mitteilungen*
- [51] M. GLANZ, S. DECHERT, H. SCHUMANN, D. WOLFF UND J. SPRINGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2467
- [52] L. H. RADZILOWSKI, B. O. CARRAGHER UND S. I. STUPP, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2110
- [53] S. I. STUPP, V. LeBONHEUR, K. WALKER, L. S. LI, K. E. HUGGINS, M. KESER UND A. AMSTUTZ, *Science*, **1997**, 276, 384
- [54] S. I. STUPP UND P. V. BRAUN, *Science*, **1997**, 277, 1242

LITERATURVERZEICHNIS

- [55] E. R. ZUBAREV, M. U. PRALLE, E. D. SONE UND S. I. STUPP, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4105
- [56] M. SAYAR UND S. I. STUPP, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7135
- [57] E. R. ZUBAREV UND S. I. STUPP, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5762
- [58] S. LECOMMANDOUX, M.-F. ACHARD, J. F. LANGENWALTER UND H.-A. KLOK, *Macromolecules*, **2001**, 34, 9100
- [59] H.-A. KLOK, J. J. HWANG, J. D. HARTGERINK UND S. I. STUPP, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6101
- [60] M. LEE, N. K. OH, H. K. LEE UND W. C. ZIN, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5567
- [61] B. K. CHO, M. G. CHOI, W. C. ZIN UND M. LEE, *Macromolecules*, **2002**, 35, 4845
- [62] K. HUBER, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2750
- [63] O. TERREAU, McGill University, Montreal, Kanada, *persönliche Mitteilungen*
- [64] B. ZHANG, **2003**, laufende Dissertation an der Universität Mainz
- [65] K. MATYJASZEWSKI UND A. H. E. MÜLLER *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, 38, 6