

**Polymakromomere als  
anisotropes Modellsystem  
zur Untersuchung  
kolloidaler Mehrkomponentensysteme**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Adrian Strack**

geboren in Mainz

Mainz 2000

Jahr der mündlichen Prüfung: 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b><u>1</u></b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>2</u></b>	<b><u>ZIELSETZUNG</u></b>	<b><u>4</u></b>
<b><u>3</u></b>	<b><u>GRUNDLAGEN</u></b>	<b><u>6</u></b>
3.1	DIE FRAKTIONIERUNG VON POLYMEREN	6
3.1.1	THERMODYNAMIK VON POLYMERLÖSUNGEN	6
3.2	KOLLOIDALE SYSTEME	19
3.2.1	EINLEITUNG	19
3.2.2	KOLLOIDALE DISPERSION	20
3.2.3	PHASENÜBERGANGSVERHALTEN	22
3.3	METHODISCHE GRUNDLAGEN	27
3.3.1	PRINZIP DER CPF	27
3.3.2	LICHTSTREUUNG	32
3.3.3	GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE (GPC)	38
3.3.4	WÄRMEFLUßKALORIMETRIE (DSC) UND GLASTEMPERATUR	39
3.3.5	DYNAMISCH-MECHANISCHE ANALYSE (DMA)	42
<b><u>4</u></b>	<b><u>DARSTELLUNG KAMMFÖRMIGER POLYMERE</u></b>	<b><u>44</u></b>
4.1	EINLEITUNG	44
4.2	ZIELSETZUNG UND PROBLEMSTELLUNG	47
4.3	NOMENKLATUR	52
4.4	SYNTHESE DER MAKROMONOMERE	53
4.5	UMSETZUNG DES MAKROMONOMERS ZUM POLYMAKROMONOMER	69
4.5.1	FREIE RADIKALISCHE POLYMERISATION	70
4.5.2	KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION	78
<b><u>5</u></b>	<b><u>FRAKTIONIERUNG</u></b>	<b><u>87</u></b>
5.1	VORVERSUCHE	87
5.1.1	AUFFINDEN EINES GEEIGNETEN MISCHLÖSUNGSMITTELS	87
5.1.2	AUFNAHME DER TRÜBUNGSKURVE	89
5.1.3	BESTIMMUNG DES KRITISCHEN PUNKTS	89
5.1.4	KOEXISTENZVERSUCHE	90

<b>5.2</b>	<b>DURCHFÜHRUNG DER CPF</b> .....	<b>92</b>
5.2.1	CPF-APPARATUR .....	92
5.2.2	FRAKTIONIERSTRATEGIE .....	94
5.2.3	BETRIEBSPARAMETER DER FRAKTIONIERLÄUFE.....	95
5.2.4	BILANZ.....	99
<b>5.3</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER FRAKTIONEN</b> .....	<b>102</b>
5.3.1	LICHTSTREUUNG .....	102
5.3.2	GELPERMEATIONSCROMATOGRAPHIE (GPC).....	105
5.3.3	WÄRMEFLUßKALORIMETRIE (DSC) .....	107
5.3.4	ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM).....	109
<b>6</b>	<b><u>DYNAMISCH-MECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN</u></b> .....	<b>112</b>
<b>6.1</b>	<b>VORUNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>114</b>
6.1.1	KOMPATIBILITÄT.....	114
6.1.2	SMALL ANGLE NEUTRON SCATTERING (SANS) .....	116
<b>6.2</b>	<b>RHEOLOGISCHE MESSUNGEN IN DER SCHMELZE</b> .....	<b>118</b>
6.2.1	RHEOLOGISCHES VERHALTEN DER REINEN KOMPONENTEN .....	121
6.2.2	RHEOLOGISCHES VERHALTEN DER BINÄREN MISCHUNGEN .....	126
6.2.3	RHEOLOGISCHES VERHALTEN DER TERNÄREN MISCHUNGEN .....	129
<b>7</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u></b> .....	<b>132</b>
7.1	ZUSAMMENFASSUNG.....	132
7.2	AUSBLICK.....	135
<b>8</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL</u></b> .....	<b>137</b>
8.1	CHEMIKALIEN UND LÖSUNGSMITTEL .....	137
8.2	ARBEITSVORSCHRIFTEN .....	139
8.3	VERWENDETE GERÄTE.....	145
<b>9</b>	<b><u>LITERATURVERZEICHNIS</u></b> .....	<b>147</b>

# 1 Einleitung

Kolloidale Systeme, die aus mindestens einer kolloidalen Komponente und einem dispergierendem Medium bestehen, sind zur Untersuchung der Dynamik im Glasübergangsbereich aufgrund der ihnen eigenen charakteristischen Zeit- und Längenskalen ein weitaus zugänglicheres Forschungsobjekt als niedermolekulare Systeme.

So sind bisher vor allem Systeme, die aus sphärischen kolloidalen Komponenten bestehen eingehend erforscht worden und als Glasformer recht gut verstanden<sup>1 2 3</sup>. Hingegen ist das Phasenverhalten von Mehrkomponentensystemen, die aus topologisch verschiedenartigen, wie kugel- und zylinderförmigen Teilchen bestehen, kaum Gegenstand von Forschungsarbeiten gewesen. In diesem Bereich sind besonders die Arbeiten von Pecora et al.<sup>4 5</sup> zu nennen, dessen Modellsysteme auf Mischungen aus kugelförmigen Partikeln (Stöber-Silica) und stäbchenförmigen Polybenzylglutamat in einem polaren Lösemittel (DMF) aufbauen. Der Konzentrationsbereich dieser Mischsysteme liegt wegen der entropisch bedingten Unverträglichkeit der kolloidalen Komponenten jedoch nur im verdünnten bis halbkonzentrierten Bereich. Zu Mehrkomponentensystemen topologisch unterschiedlicher Partikel im hochkonzentrierten Bereich gibt es daher bisher keine Studien.

Ein weiterer Vorteil von kolloidalen Systemen gegenüber niedermolekularen ist, daß durch Modifizierung ihrer Oberfläche bzw. Struktur der kolloidalen Komponenten, welche heute zumeist auf einem Polymer aufbauen, die Interpartikel-Wechselwirkungen gezielt eingestellt werden können. So kann die topologische Unverträglichkeit durch diese Interpartikel-Wechselwirkungen kompensiert werden, beispielsweise durch ionische Wechselwirkungen<sup>6</sup>. Solche Mischsysteme eignen sich jedoch nicht als Modellsysteme zur Untersuchung der Glasbildung, da diese Art der Wechselwirkungen weniger definiert sind. Eine andere Strategie zur Kompatibilisierung besteht darin, die Kolloidoberfläche mit linearen Polymerketten zu versehen. Mischungen aus solchen Kolloiden mit linearem Polymer als Dispersionsmittel zeigen auch bei sehr hohen Konzentrationen keine Phasenseparation, wie an Blockcopolymer-Mizellen<sup>7</sup> (kugelförmig) und flüssigkristallinen seitenkettengegrafteten Polyestern<sup>8</sup> (zylinderförmig) gezeigt werden konnte. Damit eröffnet sich ein Weg, konzentrierte und kompatible Mischsysteme aus kugel- und zylinderförmigen Kolloiden auf die Eignung als Glasbildner zu untersuchen, was aus Gründen der Inkompatibilität bisher nicht möglich war.

Als kolloidanaloge Komponente in einem Mehrkomponentensystem sind Polymakromonomere ihrer Struktur wegen eine interessante und in dieser Anwendung bisher nicht untersuchte Spezies.

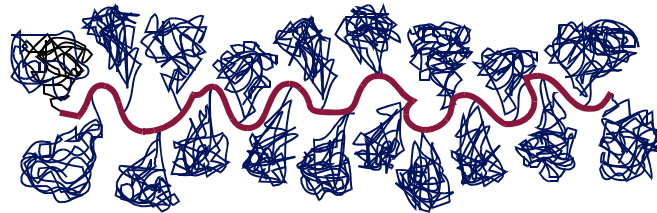


Abbildung 1-1: Schematische Struktur eines Polymakromonomers

Diese Spezies von Makromolekül ist büstenartig verzweigt, Rückgrat und Seitenarme bestehen aus Polymerketten. Aufgrund des sterischen Raumbedarfs der Seitenarme wird das Rückgrat in eine gestreckte Konformation gezwungen. Das Polymakromonomer ist somit bezüglich des Rückgrats ein begrenzt kettensteifes Makromolekül. Der Grad der Kettensteifheit ist hierbei abhängig von der Länge, d.h. von der sterischen Hinderung der Seitenketten, und kann so variiert werden. Diese semiflexible Struktur führt je nach Länge des Polymakromonomers zu verschiedenen Topologien, von kugelförmigen über zylinderförmige bis hin zu wurmartigen Makromolekülen. Dies bedeutet, daß mit einer Molekülspezies eine ganze Palette an kolloidanalogen Partikeln unterschiedlicher Topologie zur Verfügung steht. Der nächste interessante Aspekt der Polymakromonomere beruht auf deren büstenartigem Aufbau. Die polymeren Seitenketten führen zu einer hohen Kompatibilität mit anderen „haarigen“ Kolloiden und mit linearen Polymerketten ähnlicher Kettenlänge und chemischer Natur. Diese linearen Polymerketten können so als „Lösemittel“ bzw. dispergierendes Medium (Matrix) für die Polymakromonomere eingesetzt werden. Die Verwendung von linearem Polystyrol als Matrix für kolloidale Systeme bietet mehrere Vorteile. Zum einen ist die Handhabung solcher Komponentensysteme einfacher, da im Gegensatz zu niedermolekularen Lösemitteln keine Verdampfungsverluste auftreten. Gerade bei rheologischen Messungen können diese Verluste an Lösemittel zu nicht mehr vernachlässigbaren Fehlern führen, da hiermit eine Änderung der Viskosität und im Extremfall sogar ein Phasenübergang verbunden sein kann. Weiterhin führt ein niedermolekulares Lösemittel zu einer Quellung der Seitenketten, was mit einer Beeinträchtigung der zylinderförmigen Gestalt des Polymakromonomermoleküls verbunden ist. Ein wichtiger Aspekt für die Untersuchung des Systems auf die Eignung als Glasbildner ist, daß die Polymerkomponenten sich im enthalpisch möglichst „ungestörten“ Zustand

befinden, also gewissermaßen unter Theta-Bedingungen mit definierten Interpartikel-Wechselwirkungen. Nur dann ist gewährleistet, daß die hier im kolloidalen Mehrkomponentensystem zu untersuchenden, durch verschiedenartige Topologie hervorgerufenen Packungseffekte nicht durch Lösemittleffekte überlagert werden.

Auch für den Bereich der technischen Anwendungen sind solche kolloidalen Mehrkomponentensysteme auf polymerer Basis interessant. Das Einbringen kompatibler kolloidaler Komponenten in polymere Werkstoffe kann zur gezielten Verbesserung der Materialeigenschaften genutzt werden. So ist ähnlich wie bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen aufgrund der zylinderförmigen Struktur der Polymakromonomere eine Verstärkung des Werkstoffes auf molekularer Ebene zu erwarten, was dessen mechanische Belastbarkeit erhöht. Auch die Bildung eines polymeren Glases durch solche kolloidalen Additive wäre eine interessante Modifikation, da so eine geringere Verformbarkeit thermoplastischer Kunststoffe bei hohen Temperaturen erreicht wird.

## 2 Zielsetzung

Die erste Hauptaufgabe dieser Dissertation besteht in der Synthese eines Polymakromonomers, welches für rheologische Messungen in der Schmelze, also im Temperaturbereich von ca. 80°C bis ca. 210°C, ausreichend thermisch stabil ist. Die in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit <sup>39</sup> dargestellten Polymakromonomere mit Seitenketten aus Polystyrol und einem Rückgrat aus Polymethylmethacrylat verfügen nicht über die erforderliche thermische Stabilität. Hingegen sind Polymakromonomere mit Seitenketten und Polymerrückgrat aus Polystyrol für diesen Temperaturbereich geeignet.

Es gilt also bestehende Arbeitsvorschriften für die Synthese dieser Polymakromonomerspezies so weiter zu entwickeln, daß eine Synthese im größeren Mengenmaßstab von mindestens 200g möglich ist. Nur eine solch große Menge gewährleistet, daß in der anschließenden Fraktionierung des polydispersen Materials sich Fraktionen von mindestens ca. 1-5g ergeben. Diese Mengen sind notwendig, um eine ganze Serie von Mischungen aus Polymakromonomer und Polymer-Matrix unter Variation von Polymakromonomerlänge, Konzentration und Zusammensetzung anzusetzen. Als Polymer-Matrix sind lineare Polystyrolketten herzustellen, deren Kettenlänge aus Kompatibilitätsgründen denen der Seitenarme des Polymakromonomers entspricht.

Die zweite Hauptaufgabe wird sein, die gewonnenen Polymakromonomere, welche eine große Verteilung bezüglich des Molekulargewichts aufweisen, einer Fraktionierung zu unterziehen. Auf diese Weise sollen Fraktionen an Polymakromonomer erhalten werden, die unterschiedliche und eng verteilte Molekulargewichte aufweisen. Als Fraktionierungsmethode der Wahl bietet sich die schon für PS-PMMA-Polymakromonomere erfolgreich erprobte, und für große Mengenverhältnisse geeignete „Continuous Polymer Fractionation“ (CPF) an. Mit ihr sollen Fraktionen an wohldefiniertem Polymakromonomer erhalten werden, welche möglichst unterschiedlichen Molekulargewichts sind. Auf die Weise soll ein ganzes Spektrum unterschiedlich langer und wohldefinierter Zylinderbürsten von fast kugelförmig bis wurmartig für die anschließenden rheologischen Untersuchungen zur Verfügung stehen. Die Fraktionen sind bezüglich Molekulargewicht und dessen Verteilung mittels Lichtstreuung und Gelpermeationschromatographie zu charakterisieren.

Die dritte Hauptaufgabe besteht in der rheologischen Untersuchung der hergestellten Mehrkomponentensystemen, die aus linearem Polystyrol als Matrixbildner und den Zylinderbürsten als kolloidanalogen Partikeln bestehen. Das dynamisch-mechanische



Verhalten dieser Mischsysteme soll unter Variation der Konzentration und Länge der Zylinderbürsten untersucht werden. Durch die Möglichkeit, verschieden lange Zylinderbürsten einzusetzen, also mit linearem Polystyrol kompatible Partikel unterschiedlicher Topologie von fast kugelförmig über zylinderförmig bis wurmartig, kann das dynamisch-mechanische Verhalten des Mischsystems auch in Abhängigkeit von der Partikeltopologie ermittelt werden. Angestrebtes Ziel ist die Klärung der Frage, ob sich Modellsysteme mit Polymakromonomeren als Komponente zur Darstellung eines neuartigen Mischglases eignen. In diesem Zusammenhang ist zuvor sicherzustellen, daß die Kompatibilität der hier verwendeten Komponenten, also der verschieden langen Polymakromonomere und der Polymer-Matrix, groß genug ist, um homogene und thermodynamisch stabile Mischsysteme darzustellen. Die Zurückdrängung der Phasenseparation in einem solchen Mehrkomponentensystem sollte es erlauben, konzentrierte Dispersionen von kugel- und zylinderförmigen Kolloidpartikeln unterschiedlicher Zusammensetzung zu erhalten. So könnte eine Dispersion mit einer hohen Partikelkonzentration an kugelförmigen Kolloiden ein Glas, d.h. eine Phase mit eingefrorener Partikelmobilität ohne langreichweitige Ordnung bilden, das durch Einbringen weniger zylinderförmiger Kolloide deutlich verändert werden könnte. Umgekehrt könnte eine konzentrierte Dispersion von zylinderförmigen Polymakromonomeren, welche ein lyotrope Phase bilden <sup>9</sup>, durch Einbringen weniger kugelförmiger Partikel in ihrer Ordnung derartig gestört werden, daß ebenfalls ein glasartiger Zustand erreicht wird. In Abbildung 2-1 sind diese beide Möglichkeiten anhand von Phasendiagrammen grafisch dargestellt:

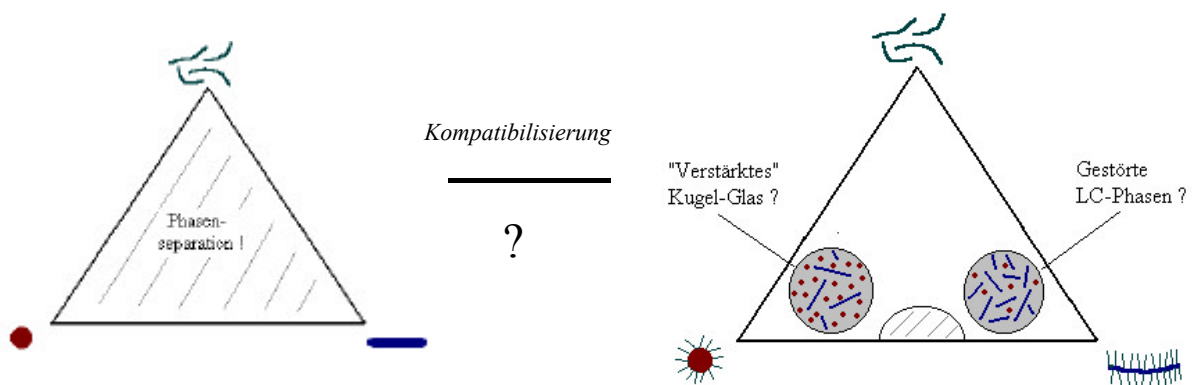


Abbildung 2-1: Phasendiagramme für das Mehrkomponentensystem Kugel/Zylinder/Polymer (Lösemittel)

## 3 Grundlagen

### 3.1 Die Fraktionierung von Polymeren

#### 3.1.1 Thermodynamik von Polymerlösungen

##### 3.1.1.1 Flory-Huggins-Theorie

Das CPF-Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit eines uneinheitlichen Polymeren in einem gegebenen Lösungsmittelsystem. Für die thermodynamische Beschreibung des Löseverhaltens eines Polymers bildet die *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* die Grundlage :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (3.1)$$

$\Delta G_M$  : molare Gibbs'sche Mischungsenergie

$\Delta H_M$  : molare Mischungsenthalpie

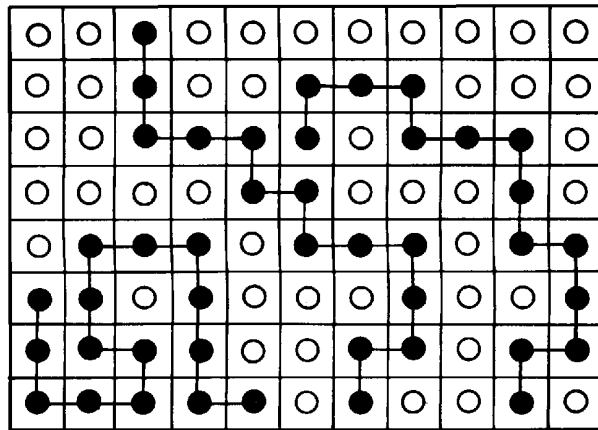
$\Delta S_M$  : molare Mischungsentropie

T : Temperatur in Kelvin

Eine Mischbarkeit von Polymer und Lösungsmittel liegt vor, wenn  $\Delta G_M \leq 0$  ist, d.h. in diesem Fall ist  $\Delta H_M < T \cdot \Delta S_M$ . Zum Verstehen der Mischbarkeit ist also eine Betrachtung der Enthalpie- und Entropieterme erforderlich.

*Flory*<sup>10</sup> und *Huggins*<sup>11</sup> entwickelten unabhängig voneinander eine Theorie, welche die Berechnung der Mischungsenthalpie und -entropie einer Polymerlösung (2-Komponenten-System) erlaubt.

Diese Theorie legt einer solchen Lösung das Modell eines Gitters zugrunde, auf das die Moleküle des Lösungsmittels und die Grundbausteine des Gelösten platziert werden. Das Polymer ist hierbei als flexibles Kettenmolekül gedacht, das aus einzelnen, aneinander hängenden Segmenten aufgebaut ist. Diese Segmente oder Grundbausteine sollen sich bezüglich ihrer Größe und Geometrie nicht von den Lösungsmittelmolekülen unterscheiden, d.h. sie sollen das gleiche Volumen einnehmen und ebenfalls von kugelförmiger Gestalt sein:



o : Lösungsmittelmolekül    • : Polymersegment

Abbildung 3-1: Zweidimensionales Gittermodell einer Polymerlösung

Beim Mischungsvorgang soll sich daher das Gesamtvolumen additiv aus den Volumina der Komponenten zusammensetzen. Die Komponenten sollen weder untereinander noch miteinander wechselwirken ( "athermischer Fall" ). Weiterhin soll auf jedes Lösungsmittelmolekül und Polymersegment das gleiche Kraftfeld einwirken, dazu müssen die Polymersegmente innerhalb der Lösung homogen verteilt sein.

Mittels eines solchen Gittermodells läßt sich die Entropieänderung auf statistischer Basis berechnen. Durch Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten der verschiedenen Segmente des in der endgültigen Lösung vorliegenden Polymermoleküls ergibt sich für die Mischungsentropie folgendes Ergebnis:

$$\Delta S_M^{\text{comb}} = -R \cdot \left( \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N} \ln \varphi_2 \right) \quad (3.2)$$

$$\text{bei } \Delta H_M = \Delta V_M = 0$$

$$\text{mit } \varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + Nn_2} : \text{Volumenbruch des Lösungsmittels (1)}$$

$$\varphi_2 = \frac{Nn_2}{n_1 + Nn_2} : \text{Volumenbruch des Polymers (2)}$$

R : universelle Gaskonstante

N : Anzahl der Segmente pro Molekül

$n_i$  : Molzahl der Komponente i

$\Delta V_M$  : molares Mischvolumen

Da diese Mischungsentropie nur auf den verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten einer Polymerkette in einem Gitter beruht, wird sie auch als kombinatorische ("comb") oder Konfigurations-Entropie bezeichnet. Andere entropische Effekte werden nicht berücksichtigt. Vergleicht man Gleichung (3.2) mit der Formel für die ideale Mischungsentropie niedermolekularer Substanzen ( $\Delta S_M^{ideal} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$ ;  $x_i$ : Molenbruch der Komponente  $i$ ), so erkennt man, daß in Gl.(3.2) die Volumenbrüche  $\varphi_i$  den Molenbrüchen  $x_i$  äquivalent sind. Wegen dieser Analogie stellt Gl.(3.2) auch die ideale Mischungsentropie von Polymerlösungen dar.

Da in diesem Modell definitionsgemäß der Mischungsvorgang isotherm ist, also die molare Mischungsenthalpie gleich null ist, ergibt sich mit den Gleichungen (3.1) und (3.2) für die molare *Gibbs'sche* Mischungsenthalpie einer Polymerlösung:

$$\Delta G_M^{comb} = R \cdot T \cdot (\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N} \ln \varphi_2) \quad (3.3)$$

Das Gittermodell von *Flory* und *Huggins* besitzt aber nur beschränkte Gültigkeit:

- Auf jedes Lösungsmittelmolekül und Polymersegment soll das gleiche Kraftfeld einwirken, weshalb diese in Lösung absolut gleichmäßig verteilt sein müßten. Bei der Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten wird auch von einer solchen homogenen Verteilung der Polymersegmente in der Lösung ausgegangen. Für konzentrierte Polymerlösungen ist diese Annahme damit annähernd erfüllt, für verdünnte Polymerlösungen hingegen kaum. In verdünnten Systemen kommt es zur Bildung von Bezirken hoher und niedriger Segmentdichte, Fluktuationen in der Segmentdichte sind deshalb nicht zu vernachlässigen.
- Das Gesamtvolumen der Lösung setzt sich i. a. nicht aus den Volumina der Komponenten streng additiv zusammen, d.h.  $\Delta V_M \neq 0$ .
- Die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und untereinander sollen gleich groß sein bzw. nicht vorhanden sein (athermischer Fall), damit die Segmentanordnung im Gitter ein rein statistischer Vorgang ist. Für reale Polymerlösungen sind solche Wechselwirkungen aber nicht zu vernachlässigen, d.h.  $\Delta H_M \neq 0$ .

Da reale Polymerlösungen sich normalerweise nicht kombinatorisch bzw. ideal verhalten, versuchten *Flory* und *Huggins* das Abweichen vom idealen Verhalten durch Einführen eines Wechselwirkungsparameters, im folgenden mit  $g$  bezeichnet, zu erfassen. Die molare *Gibbs*'sche Mischungsenergie einer realen Polymerlösung setzt sich dann aus dem kombinatorischen Anteil der molaren *Gibbs*'schen Mischungsenergie (s. Gleichung 3.3) und einem Rest-Anteil  $\Delta G_M^R = RT \cdot g \cdot \mathbf{j} \mathbf{j}_2$  zusammen:

$$\Delta G_M = \Delta G_M^{comb} + \Delta G_M^R = R \cdot T \cdot (\mathbf{j}_1 \ln \mathbf{j}_1 + \frac{\mathbf{j}_2}{N} \ln \mathbf{j}_2 + g \cdot \mathbf{j} \mathbf{j}_2) \quad (3.4)$$

$g$  : *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter

Obwohl  $g$  zunächst nur eingeführt wurde, um enthalpische Beiträge zur Mischungsenthalpie zu berücksichtigen, zeigten experimentelle Ergebnisse, daß dieser auch entropische Anteile enthält. Weiterhin zeigte sich, daß  $g$  konzentrationsabhängig ist:

$$g = \varphi_2 \chi + (1 - \varphi_2) \xi \quad (3.5)$$

$\chi$  : partieller Wechselwirkungsparameter des Lösungsmittels

$\xi$  : partieller Wechselwirkungsparameter des Polymeren

Der *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter  $g$  kann als ein Maß für die *Gibbs*'sche Rest-Energie der Bildung von Polymersegment-Lösungsmittel-Kontakten (1-2) aufgefaßt werden. Dieser setzt sich zusammen aus einem durch das Aufbrechen von Lösungsmittel-

Lösungsmittel-Kontakten (1-1) hervorgerufenen Anteil  $\mathbf{c} \equiv \frac{G_1^R}{RT} \cdot \frac{1}{\mathbf{j}_2^2}$ , und einem aus dem

Aufbrechen von Polymersegment-Polymersegment-Kontakten (2-2) resultierenden Anteil

$$\mathbf{x} \equiv \frac{G_2^R}{RT} \cdot \frac{1}{N \mathbf{j}_1^2}.$$

Zwischen den beiden Parametern  $g$  und  $\chi$  besteht folgende Beziehung:

$$\chi = g - (1 - \varphi_2) \cdot \frac{\partial g}{\partial \varphi_2} \quad (3.6)$$

Die in Gleichung (3.4) dargestellte *Flory-Huggins*-Gleichung gilt nur für 2-Komponenten-Systeme. Für ein (quasi)ternäres System, bestehend aus einem (molekularuneinheitlichen) Polymer und einem aus zwei Komponenten bestehenden Mischlösungsmittel, erweitert sich Gleichung (3.4) wie folgt <sup>12</sup> :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \sum_{i=1}^3 \frac{\varphi_i}{N_i} \cdot \ln \varphi_i + \sum_{i<j}^3 g_{ij} \cdot \varphi_i \varphi_j \quad (3.7)$$

i=1: Lösemittel (LM)

2: Fällungsmittel (FM)

3: Polymer

Um hier den Wechselwirkungsparameter zu berechnen, entwickelte *Scott* <sup>13</sup> ein Modell zur Beschreibung eines solchen ternären Systems. Er behandelte dabei das Mischlösungsmittel als ein einkomponentiges Lösungsmittel („Single Liquid Approximation“). Unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zweier Segmente bzw. Moleküle nicht durch die Anwesenheit eines dritten beeinflußt wird, erhielt er für den Wechselwirkungsparameter:

$$g_{(12)3} = x_1 g_{13} + x_2 g_{23} - x_1 x_2 g_{12} \quad (3.8)$$

$g_{i3}$  : Wechselwirkungsparameter zwischen Lösungsmittel i und Polymersegment

$g_{12}$  : Wechselwirkungsparameter zwischen zwei Lösungsmittelmolekülen 1 und 2

### 3.1.1.2 Phasenseparation

Werden die thermodynamischen Verhältnisse in einer Polymerlösung zu ungünstig, z.B. durch Temperaturänderung, so trennt sich die ursprünglich homogene Lösung in zwei flüssige Phasen. Die Phase mit dem höheren Polymeranteil bezeichnet man als Gel, die mit dem geringeren Polymeranteil als Sol.

Mittels der *Flory-Huggins*-Gleichung Gl.(3.4) läßt sich dieses Verhalten für flexible Kettenmoleküle beschreiben. Durch Modellrechnungen <sup>14</sup> läßt sich zeigen, daß bei Überschreiten eines „kritischen Wertes“ von  $g$  (z.B. durch Erreichen einer bestimmten Temperatur) die Addition der *Gibbs*'schen Rest-Energie zum kombinatorischen Anteil zu

zwei Minima in der *Gibbs*'schen Mischungsenergie führt, wie in Abbildung 3-2 zu erkennen ist:

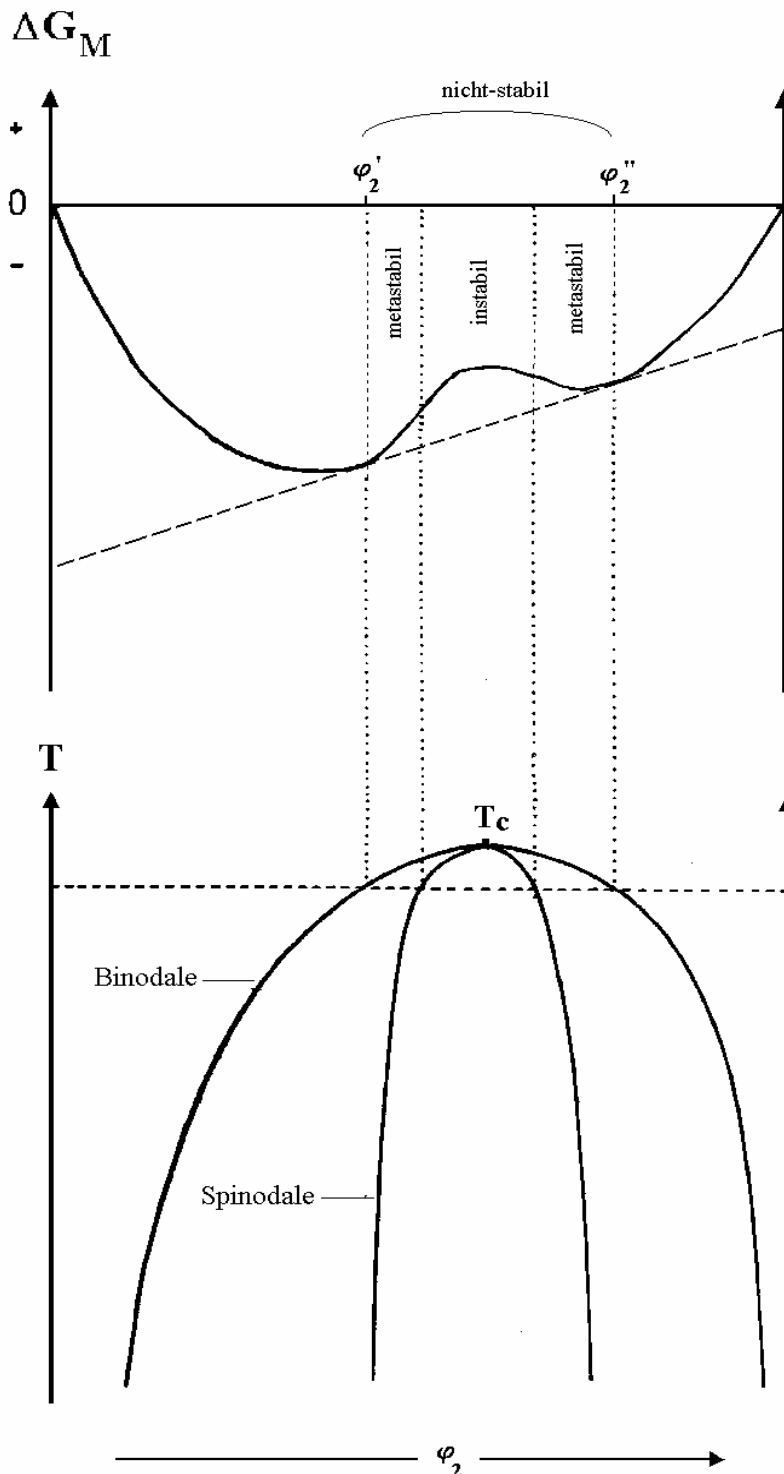


Abbildung 3-2: Molare *Gibbs*'sche Mischungsenergie (oben) und Entmischungstemperatur (unten) als Funktion des Volumenbruchs  $\varphi_2$  in einem binären System

Ohne diese zwei Minima kann keine Phasenseparation auftreten !

Die Zusammensetzungen der beiden Phasen entsprechen nicht den beiden Minima, sie können aber nach der Tangentenabschnittsmethode<sup>15</sup> errechnet werden.

Wegen

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \quad (3.9)$$

$\Delta\mu_i$  : chemisches Potential der Komponente i in der Mischung

und weil im Gleichgewicht die chemischen Potentiale der Komponenten in beiden koexistierenden Phasen gleich sein müssen,

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1' &= \Delta\mu_1'' \\ \Delta\mu_2' &= \Delta\mu_2'' \end{aligned} \quad (3.10)$$

muß für beide koexistierende Phasen eine gemeinsame Tangente existieren, deren Achsenabschnitte gleich sind. Für eine Kurve mit zwei Minima gibt es tatsächlich nur eine gemeinsame Tangente. Die Berührungspunkte dieser Tangenten mit der Kurve geben dann folglich die Zusammensetzungen  $\phi_2'$  und  $\phi_2''$  der beiden Phasen wieder.

Ein System, dessen Zusammensetzung  $\phi_2$  außerhalb des von den beiden Tangentenpunkten eingeschlossenen Bereichs liegt, ist stabil und wird sich nicht entmischen. Innerhalb dieses Bereichs ist das System nicht-stabil (siehe Abbildung 3.2), es kann Phasentrennung eintreten. Die Grenze, die das nicht-stabile Gebiet vom stabilen abtrennt, wird als Binodale oder auch als Koexistenzkurve bezeichnet. Der nicht-stabile Bereich wird von der sogenannten Spinodale durchzogen: Sie trennt diesen in zwei meta-stabile Bereiche und in einen instabilen Bereich. Binodale und Spinodale sind durch die Wendepunkte bzw. Extrema der Funktion  $\Delta G_M(\phi_2)$  gegeben und besitzen einen gemeinsamen Punkt, den sogenannten kritischen Punkt  $T_c$  (s. Abb. 3.2). An diesem Punkt sind die koexistenten Phasen gleich. Die Verbindungslinie zwischen den Zusammensetzungen der beiden Phasen wird als Konode bezeichnet. Bei einem einheitlichen Polymeren liegen die Endpunkte der Konode auf der Binodalkurve, die in diesem Fall mit der Trübungskurve (die Kurve, die die Abhängigkeit der visuell bestimmten Trübungstemperatur von der Zusammensetzung des Systems wiedergibt) identisch ist. Bei uneinheitlichen Polymeren sind Binodale und Trübungskurve wegen des Fraktioniereffekts der Phasenseparation nicht mehr identisch, da man für jede Bruttozusammensetzung eine



andere Binodale erhält. Die Endpunkte der Konoden liegen damit nicht mehr auf der experimentell bestimmten Trübungskurve. Weiterhin sind bei uneinheitlichen Polymeren kritischer Punkt und das Maximum der Trübungskurve nicht mehr identisch, hier ist der kritische Punkt zur Polymerseite hin verschoben <sup>16</sup>.

Trübungskurve und Konode für ein quasiternäres System (uneinheitliches Polymer + Mischlösungsmittel) sind in dem folgenden Phasendiagramm (Abbildung 3-3) dargestellt. Für solche Systeme ist es üblich, das Zustandsdiagramm bei konstanter Temperatur in Form eines *Gibbs*'schen Phasendreiecks darzustellen. Die Ecken des Dreiecks repräsentieren die reinen Komponenten, jede beliebige Zusammensetzung wird durch einen Punkt innerhalb des Dreiecks beschrieben:

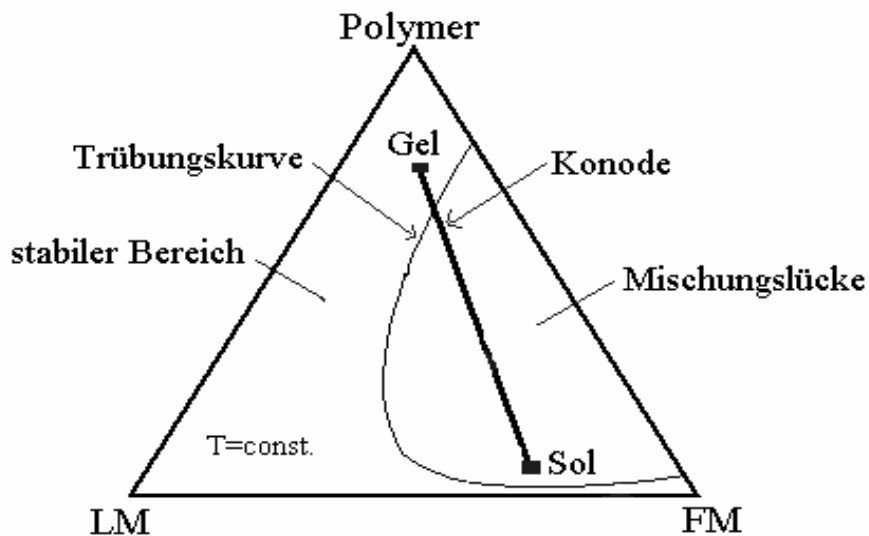


Abbildung 3-3: Phasendiagramm für ein quasiternäres System mit Mischungslücke

In Abbildung 3-3 ist zu erkennen, daß die Trübungskurve das Zweiphasengebiet, hier auch als Mischungslücke bezeichnet, vom stabilen Bereich der Lösung trennt.

Wie in Abbildung 3-2 ersichtlich, markiert der kritische Punkt den Beginn des instabilen Bereichs und ist daher eine wichtige Größe. Er kann durch das chemische Potential genau definiert werden, denn an dieser Stelle wird die erste, zweite und dritte Ableitung der *Gibbs*'schen Mischungsenergie nach dem Volumenbruch gleich Null:

$$\frac{\partial(\Delta G_M)}{\partial\varphi_2} = \frac{\partial^2(\Delta G_M)}{\partial\varphi_2^2} = \frac{\partial^3(\Delta G_M)}{\partial\varphi_2^3} = 0 \quad (3.11)$$

Außerdem gilt, daß an diesem Punkt die partiellen molaren *Gibbs'schen* Energien jeder Komponente gleich sind. Diese partiellen Größen können aus Gleichung (3.4) bestimmt werden. So lautet die Gleichung für die partielle molare *Gibbs'sche* Energie des Lösungsmittels:

$$\Delta G_1 = RT \cdot (\ln(1 - \varphi_2) + (1 - 1/P_n) \cdot \varphi_2 + \chi \cdot \varphi_2^2) \quad (3.12)$$

$P_n$  : Polymerisationsgrad

Für die beginnende Phasenseparation gelten folgende Bedingungen:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = \frac{\partial^3 \mu_1}{\partial \varphi_2^3} = 0 \quad (3.13)$$

Die Anwendung dieser Gleichgewichtskriterien auf Gleichung (3.12) führt zur ersten und zweiten Ableitung dieser Gleichung:

$$(1 - \varphi_2^{\text{crit}})^{-1} - (1 - 1/P_n) - 2\varphi_2^{\text{crit}} \chi^{\text{crit}} = 0 \quad (3.14)$$

$$(1 - \varphi_2^{\text{crit}})^{-2} - 2\chi^{\text{crit}} = 0 \quad (3.15)$$

Index *crit* bezeichnet die am kritischen Punkt vorliegenden Parameter.

Löst man Gl.(3.14) und Gl.(3.15) jeweils nach dem Wechselwirkungsparameter auf und setzt die erhaltenen Ausdrücke gleich, so ergibt sich, daß der kritische Volumenbruch mit steigendem Polymerisationsgrad sinkt:

$$\varphi_2^{\text{crit}} = \frac{1}{1 + P_n^{1/2}} \approx \frac{1}{P_n^{1/2}} \quad (3.16)$$

Gl.(3.16) in Gl.(3.15) eingesetzt liefert einen Ausdruck für den kritischen Wechselwirkungsparameter:

$$\chi^{\text{crit}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{P_n^{1/2}} + \frac{1}{2 \cdot P_n} \quad (3.17)$$

Aus Gleichung (3.17) folgt, daß der kritische Wechselwirkungsparameter mit dem Polymerisationsgrad korreliert, also mit der Kettenlänge des Polymermoleküls (Dieser Zusammenhang spielt in der Löslichkeitsfraktionierung von Polymeren eine wichtige Rolle, siehe Kap 3.1.1.3 ). Für unendlich hohe Polymerisationsgrade nimmt  $\chi^{\text{crit}}$  den Wert 0.5 an.

Alle Ausführungen in diesem Kapitel gelten streng genommen nur für flexible Kettenmoleküle, besonders die über die  $\chi$ -Abhängigkeit der Phasenseparation und die Korrelation von  $\chi$  mit der Kettenlänge. Für den Fall von steifen Kettenmolekülen ("Stäbchen") modifizierte *Flory* sein Gittermodell und kam zu folgendem Ergebnis <sup>17</sup> :

Aufgrund der hohen Asymmetrie der Stäbchen kann es hier sogar im athermischen Fall ( $\chi=0$ ) zur Phasenseparation kommen! Dabei bilden sich eine isotrope Phase mit einem geringen Polymeranteil und eine höher konzentrierte anisotrope Phase aus. Im Falle von polydispersen Stäbchen läßt sich diese Phasenseparation auch für eine Fraktionierung nutzen <sup>18</sup> : Die langen Stäbchen finden sich vor allem in der anisotropen (nematischen) Phase, während die kürzeren Stäbchen die isotrope Phase bevorzugen. Im Gegensatz zu den flexiblen Kettenmolekülen, bei denen sich die Phasenseparation nur für  $\chi \neq 0$  bzw. der Fraktioniereffekt nur für  $\chi = \chi(P_n)$  einstellt, bewirken im Fall der steifen Stäbchen schon die unterschiedlichen Terme der kombinatorischen Orientierungsentropie in der isotropen und anisotropen Phase eine Phasenseparation bzw. Fraktionierung.

Die in dieser Arbeit fraktionierten Polymakromomere sind allerdings weder flexible Kettenmoleküle noch steife Stäbchen. Sie sind von ihrer Kettensteifigkeit her als semiflexible Kettenmoleküle anzusehen. Der Einfluß von  $\chi$  auf die Phasentrennung bzw. Fraktionierung ist in diesem Fall nicht eindeutig voraussehbar. Ließe sich in einer Polymakromonomerlösung für  $\chi$  eine Abhängigkeit von der Kettenlänge feststellen, also  $\chi = \chi(P_n)$ , so würde  $\chi$  für den Fraktioniereffekt eine Rolle spielen. Eine solche Abhängigkeit kann durch Messung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_2$  für Lösungen von Polymakromonomeren unterschiedlicher Molekulargewichte untersucht werden. Hierbei muß die Zusammensetzung des Mischlösungsmittels der beiden Phasen entsprechen. Der Zusammenhang zwischen  $\chi$  und dem Virialkoeffizienten ist gegeben durch <sup>12</sup>:

$$A_2 = (0,5 - \chi) \cdot \rho_2^{-2} \cdot V_1^{-1} \quad (3.18)$$

$\rho_2$  : Dichte des gelösten Polymeren

$V_1$  : Molvolumen des Lösungsmittels

### 3.1.1.3 Löslichkeitsfraktionierung

In dem vorangegangenen Kapitel 3.1.1.2 wurde bereits gezeigt, daß die Änderung von Parametern wie Temperatur oder  $\chi$  einer homogenen Polymerlösung zur thermodynamischen Instabilität und damit zur Phasenseparation führen kann. Die Gel-Phase enthält dabei einen größeren Polymeranteil als die Sol-Phase. Sind die Polymermoleküle bezüglich ihres Molekulargewichts uneinheitlich, so verteilen sie sich entsprechend ihrer Kettenlänge unterschiedlich auf die beiden Phasen. Dieser Effekt läßt sich für eine Löslichkeitsfraktionierung nutzen.

Die erzielbare Güte einer solchen Fraktionierung hängt für ein (quasi)binäres System von folgenden Größen ab:

- Chemische Natur des Polymeren und des Lösungsmittels
- Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung des Polymeren
- Polymerkonzentration
- Gleichgewichtstemperatur (bei konst. Druck)

Für ein (quasi)ternäres System kommen noch folgende Größen hinzu:

- Chemische Natur des Fällungsmittels
- Anteil des FM im Mischlösungsmittel

Unter der Voraussetzung, daß alle genannten Größen bei einem Fraktionierschritt konstant gehalten werden, ergeben sich als einzige veränderliche Größen:

- Verhältnis der Masse an Polymer im Sol zu der im Gel
- Verhältnis der beiden Phasenvolumina
- Molekulargewichtsverteilung des Polymers in den koexistenten Phasen

Eine in der Löslichkeitsfraktionierung von flexiblen Kettenmolekülen wichtige Größe (s.a. Kap. 3.1.1.2) ist der partielle Wechselwirkungsparameter des Lösungsmittels  $\chi$ , da er ein nützliches Maß für die Güte eines Lösungsmittels darstellt. So haben schlechte Lösungsmittel einen positiven  $\chi$ -Wert nahe 0.5, gute Lösungsmittel dagegen negative Werte (bis zu  $-1.0$ ). In Gl.(3.17) wurde auch gezeigt, daß die Kettenlänge eines Polymeren mit  $\chi$ , also der Güte des Lösungsmittels, korreliert werden kann. In Abbildung 3-4 sei dies verdeutlicht:

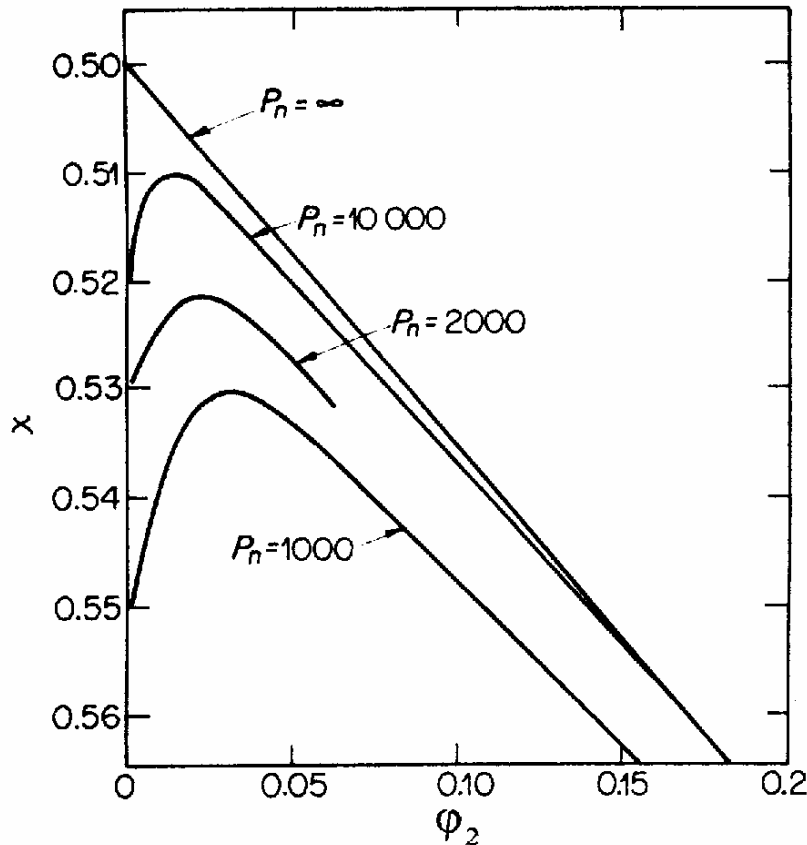


Abbildung 3-4:  $\chi$  in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi_2$  eines Polymeren in Lösung für verschiedene Polymerisationsgrade <sup>12</sup>

Bei einer Fraktionierung versucht man  $\chi$  so einzustellen, daß nur Polymere bis zu einem bestimmten Polymerisationsgrad ausfallen. Polymere mit einem größeren bzw. kleineren Polymerisationsgrad sollen dabei in Lösung bleiben, um in weiteren Fraktionierschritten ausgefällt werden zu können. Der Erfolg einer Fraktionierung hängt also von einer Möglichkeit zur Kontrolle des  $\chi$ -Wertes ab. Hierfür sind zwei Verfahren gebräuchlich:

1. Zugabe eines Fällungsmittels zu der Polymerlösung
2. Erniedrigung der Temperatur des Lösungsmittels

Bei der 1. Methode wird der Lösung ein Fällungsmittel zugesetzt, was eine Zunahme des  $\chi$ -Wertes zur Folge hat. Die Moleküle mit dem größten Polymerisationsgrad fallen aus und können so von den anderen kürzerkettigen, die in Lösung bleiben, abgetrennt werden. In den nächsten Fraktionierschritten wird die Lösungsmittelgüte sukzessive durch weiteren Zusatz von FM verschlechtert, so daß allmählich immer kurzkettigere Fraktionen gewonnen werden können. In der Praxis geht man allerdings auch den umgekehrten Weg: Das Polymer wird in einem schlechten Lösungsmittel mit großem  $\chi$ -Wert gelöst und dann mit einem guten Lösungsmittel versetzt. Hierbei werden zuerst die kurzen Ketten, dann die langen Ketten extrahiert. Diese Methode erfordert ein quasiternäres System bzw. ein Mischlösungsmittel.

Bei der 2. Methode wird ähnlich verfahren: Die Beeinflussung von  $\chi$  findet hier über Temperaturänderung statt. Dieses Verfahren wird bei quasibinären Systemen bzw. Einkomponentenlösungsmittel angewandt.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete CPF-Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der ersten Methode, d.h. man arbeitet bei konstanter Temperatur und variiert nur die Güte des Mischlösungsmittels.

Alle bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel gehen von der Voraussetzung aus, daß es sich bei dem Polymer um flexible Kettenmoleküle handelt. Für starre uneinheitliche Stäbchen tritt, wie in Kap. 3.1.1.2 erläutert, ebenfalls ein Fraktioniereffekt auf, der schon alleine durch die unterschiedlichen Orientierungsentropien in anisotroper und isotroper Phase hervorgerufen wird. D.h., durch Änderung der Temperatur oder Zusammensetzung der Lösung läßt sich ebenfalls eine Phasenseparation bzw. Fraktionierung herbeiführen: Es bildet sich eine anisotrope Phase, die einer Gel-Phase (lange Stäbchen) entspricht, und eine isotrope Phase (kurze Stäbchen), die eine Sol-Phase darstellt. Umgekehrt ist es aber auch vorstellbar, daß aufgrund dieser unterschiedlichen Orientierungsentropien eine anisotrope Phase bei Kontakt mit reinem Lösungsmittel die kürzeren Stäbchen an das reine Lösungsmittel abgibt. Auch das würde zu einer Fraktionierung der Stäbchen führen. Für die semiflexiblen Polymakromonomere wäre ein solcher Fraktionierungsweg ebenfalls denkbar, da diese in konzentrierter Lösung als anisotrope Phase vorliegen.

## 3.2 Kolloidale Systeme

Für das Verständnis dieser Arbeit soll im folgenden erläutert werden, was unter einem kolloidalen System zu verstehen ist und was seine kennzeichnenden Eigenschaften sind. Anhand von ausgewählten Mischsystemen soll weiterhin das Phasenverhalten kurz vorgestellt werden.

### 3.2.1 Einleitung

Als Kolloide werden üblicherweise solche Partikel bezeichnet, deren Größe in allen drei Raumrichtungen zwischen einem Nanometer und wenigen Mikrometern liegt, also deutlich über der von einfachen Molekülen und kleiner als die von Granulaten wie Sand oder Puder. Ist aber die Größe des Partikels in auch nur einer Dimension kleiner als 1 nm, wie bei einer Vielzahl von Polymeren, so wird dieses nicht mehr als Kolloid bezeichnet. Abbildung 3-5 zeigt einen Vergleich der charakteristischen Zeit- und Längenskalen kolloidaler Systeme mit denen anderer Systeme.

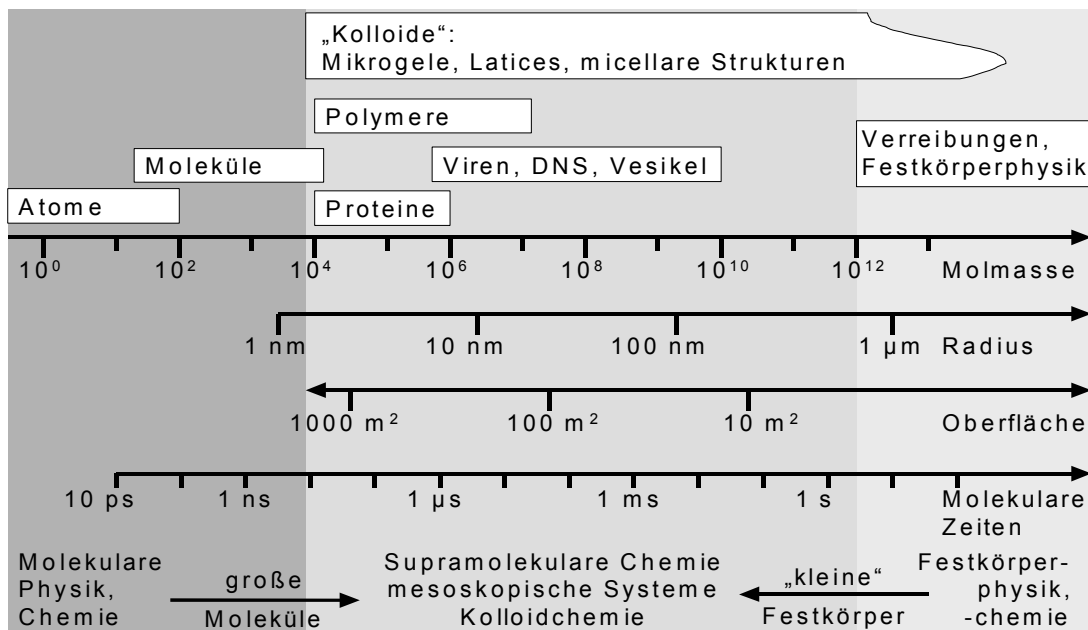


Abbildung 3-5: Zeit- und Längenskalen verschiedener Systeme

Aufgrund ihrer Größe nehmen Kolloide eine Stellung zwischen mikroskopischen und makroskopischen Systemen ein ( $\rightarrow$  „mesoskopische“ Systeme), dementsprechend zeigen Kolloide neben Festkörpereigenschaften auch molekulare Effekte.

So ist zum einen bei kolloidalen Partikeln, welche in einem Lösungsmittel dispergiert sind, die für molekulare Systeme typische *Brownsche* Molekularbewegung<sup>19</sup> zu beobachten. Sie wird durch Stöße verursacht, die von der thermische Bewegung der umgebenden Lösemittelmoleküle herrühren und führt zu einer Diffusionsbewegung der kolloidalen Partikel. Überschreitet die Größe der Partikel nicht die für Kolloide geltende Obergrenze von wenigen Mikrometern, so kommt es wegen der im Verhältnis zum eigenen Gewicht relativ großen Oberfläche der kolloidalen Partikel nur zu einem geringen Einfluß der gravitationsgetriebenen Sedimentation auf das System. Ein weiteres Beispiel für die Ähnlichkeit von kolloidalen Systemen mit molekularen, ist das Auftreten von Phasenübergängen. Das Phasenverhalten der kolloidalen Systeme wird jedoch nicht die Temperatur bestimmt, sondern vielmehr durch Konzentration, Topologie und Größenverhältnisse der Kolloidpartikel. Auf deren Phasenverhalten wird noch im folgenden ausführlicher eingegangen (siehe Kapitel 3.2.3).

### 3.2.2 Kolloidale Dispersion

Werden die kolloidalen Partikel in einem Medium verteilt, so entsteht ein kolloidales System, das je nach Konsistenz seiner Bestandteile unterschiedlich bezeichnet wird. Sind z. B. feste oder flüssige kolloidale Partikel in einem gasförmigen Medium verteilt, so wird dieses System als Aerosol bezeichnet. Handelt es sich um feste Kolloide, die in einer Flüssigkeit verteilt sind, so wird dieses System als kolloidale Dispersion benannt. Hierbei sind die kolloidalen Partikel oft sehr viel größer als die das Dispersionsmittel bildenden Moleküle, diese können dann als Kontinuum betrachtet werden („coarse graining“). Das Dispersionsmedium bzw. die Matrix beeinflußt dann nur noch mit seinen makroskopischen Eigenschaften wie Viskosität und Temperatur das System.

Da es sich bei dem in dieser Arbeit untersuchten kolloidalen Mehrkomponentensystem um eine Dispersion von Polymakromonomermolekülen in einer Schmelze von Polymerketten handelt, soll im folgenden nur der Typ der kolloidalen Dispersion näher behandelt werden.

Die Eigenschaften einer kolloidalen Dispersion sind nicht nur von den einzelnen Komponenten selbst abhängig, auch die Wechselwirkungen zwischen Kolloidkomponente und Dispersionsmittel spielen eine wichtige Rolle.



So ist es für das Phasenverhalten kolloidaler Dispersionen von entscheidender Bedeutung, ob zwischen Kolloidpartikel und Dispersionsmittel attraktive Wechselwirkungen dominieren oder repulsive Kräfte. Ersteres führt zu homogenen, thermodynamisch stabilen Mischungen, den sogenannten lyophilen Systemen. Letzteres dagegen läßt thermodynamisch instabile Systeme entstehen, die je nach kinetischer Stabilität eine Phasenseparation eingehen. Sie werden als lyophobe Systeme bezeichnet. Diese Einteilung entstammt allerdings früherer Zeit, so daß Mikroemulsionen und Mizellen keiner der beiden Kategorien eindeutig zuzuordnen sind. In Mehrkomponentensystemen, die aus topologisch unterschiedlichen Kolloidpartikeln wie Kugeln und Zylindern aufgebaut sind, kann es zudem auch zu einer entropiebedingten Unverträglichkeit kommen, die ebenfalls zu einer Phasenseparation führen kann (s.a. Kapitel 3.2.3.3). Die Interpartikel-Wechselwirkungen lassen sich aber in vielen Fällen durch Modifizierung der Struktur bzw. Oberfläche des kolloidalen Partikels einstellen. Wechselwirkungen zwischen den Komponenten eines kolloidalen Systems können auch aufgrund von unterschiedlichen Größenverhältnissen der kolloidalen Komponenten auftreten. In einem Mischsystem mit kleinen und großen kolloidalen Partikeln kann es aus entropischen Gründen zu einer Aggregation der größeren Kolloidspezies kommen, die als „depletion“ bezeichnet wird<sup>20</sup>. Diese Art der Phasenseparation findet sich häufig in Systemen, deren dispergierendes Medium aus einer Schmelze von linearen Polymerketten besteht. Die (linearen) Polymerketten bilden in ihrer Knäuelform dabei das kleinere kolloidale Partikel. Am Beispiel von sphärischen Kolloidpartikeln und kleineren Polymerkettenknäueln (s. Abbildung 3-6) sei der „depletion“-Effekt erklärt:

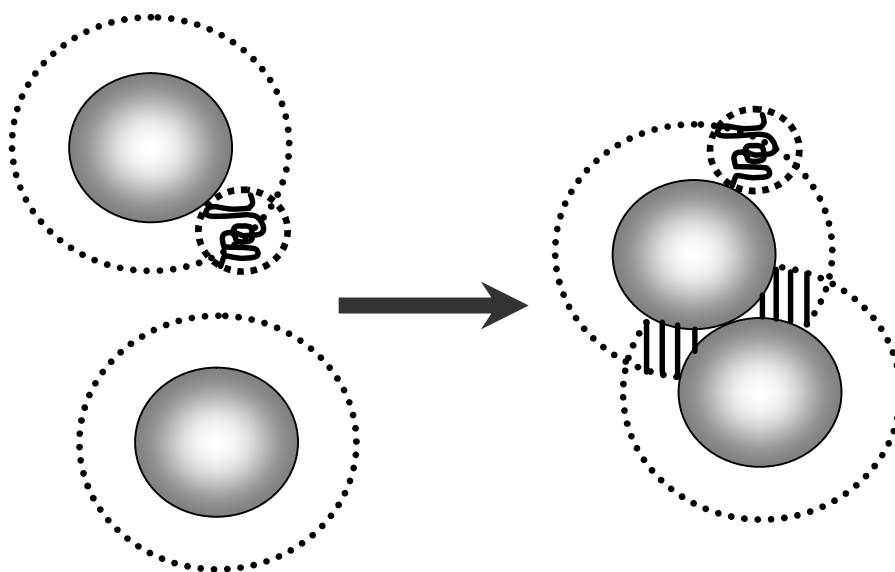


Abbildung 3-6: Entropisch bedingte Phasenseparation durch „depletion“

Die glatte Oberfläche der Kugeln kann nicht von den Polymerknäueln durchdrungen werden, es bildet sich um die Kugeln und Polymerketten herum (gestrichelte Linien) eine „depletion zone“ oder ein „ausgeschlossenes Volumen“, was für die Mittelpunkte der Polymerketten nicht zugänglich ist. Aggregieren die Kugeln, verringert sich das „ausgeschlossene Volumen“ um die schraffierte Fläche. Den Polymerketten steht somit ein größeres Volumen zur Verfügung, sie erfahren einen Zuwachs an Entropie. Ist dieser Entropiegewinn größer als der durch die Aggregation entstandene Entropieverlust, kommt es zur Phasenseparation. Der hierfür entscheidende Parameter ist das Größenverhältnis von Kugeln und Polymerketten.

Eine neuere und erfolgreiche Strategie zur Überwindung solcher Inkompatibilitäten, die in einem kolloidalen System auftauchen können, ist bereits in Kapitel 1 beschrieben worden: Die Oberfläche der Kolloidpartikel besteht aus Polymerketten, welche chemisch identisch mit den als Dispersionsmittel eingesetzten sind. Dadurch werden die enthalpischen Wechselwirkungen zwischen Kolloid und Dispersionsmedium minimiert und die Oberfläche der Kolloidpartikel so aufgerauht, daß sowohl die entropisch bedingte Phasenseparation topologisch verschiedener Kolloide als auch die in Polymerschmelzen auftauchende „depletion“-Entmischung unterdrückt werden können.

### 3.2.3 Phasenübergangsverhalten

Aus der Vielzahl der verschiedenartigen kolloidalen Dispersionen werden im folgenden ein paar exemplarisch ausgewählte Systeme vorgestellt und deren Phasenverhalten kurz erläutert.

#### 3.2.3.1 Harte Kugeln

Das Phasenübergangsverhalten von Harte-Kugel-Systemen wird in erster Linie von der Kolloidpartikelkonzentration bestimmt. Attraktive Wechselwirkungen (*Van-der-Waals*-Kräfte) sind hier vernachlässigbar klein, wie ein Vergleich des Paar-Wechselwirkungspotentials idealer Harte-Kugel-Systeme mit dem klassischen *Lennard-Jones*-Potential atomarer Systeme zeigt<sup>21</sup>. Es ist daher auch keine Gas- oder Flüssig-analoge Phase zu finden, nur eine hyperkritische fluide Phase bei niedrigeren Partikelkonzentrationen mit Volumenbruch  $\phi < 0.50$ <sup>22</sup>. Für  $\phi > 0.50$  kommt es trotz Fehlens attraktiver Wechselwirkungen zur entropisch bedingten Bildung einer kristallinen Phase bzw. im Bereich von

$\phi = 0,50$ – $0,54$  koexistieren die fluide und die kristalline Phase. Die kristalline Phase besteht aus einer kubisch-flächenzentrierten Packung (FCC), in der die benachbarten Kolloidpartikel keinen direkten Kontakt haben. Die Bildung der kristallinen Phase kommt jedoch nur bei sehr monodispersen Kugeln zustande. Kugeln mit einer Radienpolydispersität  $\Delta R/R$  von mehr als 6% bilden auch im höheren Konzentrationsbereich keine kristalline Phase, sondern erstarren direkt in der Glasphase. Bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0,59$ – $0,60$  kommt es auch bei monodispersen Kugeln zu einem Einfrieren der Partikelmobilität, das System erstarrt in einem glasartigen Zustand ( $\phi_g = 0,59$ ). Ein derartiges Verhalten wird auch in Computersimulationen<sup>23</sup> gefunden, wobei die Partikelmobilität monodisperser Kugeln bei einem Volumenbruch von 0,64, der einer sogenannten zufälligen Dichtestpackung (“random closed packing”) entspricht, vollständig zum Erliegen kommt. Bei sehr polydispersen Systemen (Radienpolydispersität  $\Delta R/R > 10\%$ ) wird dieser Phasenübergangsbereich wegen der besseren Raumauffüllung der Teilchen deutlich zu größeren Volumenbrüchen verschoben<sup>24</sup>. So erwartet man zum Beispiel für ein System mit 15% Radienpolydispersität eine zufällige Dichtestpackung bei  $\phi_{cp} = 0,675$  statt 0,64. Das Phasenübergangsverhalten eines Harte-Kugel-Systems ist in Abbildung 3-7 grafisch dargestellt:

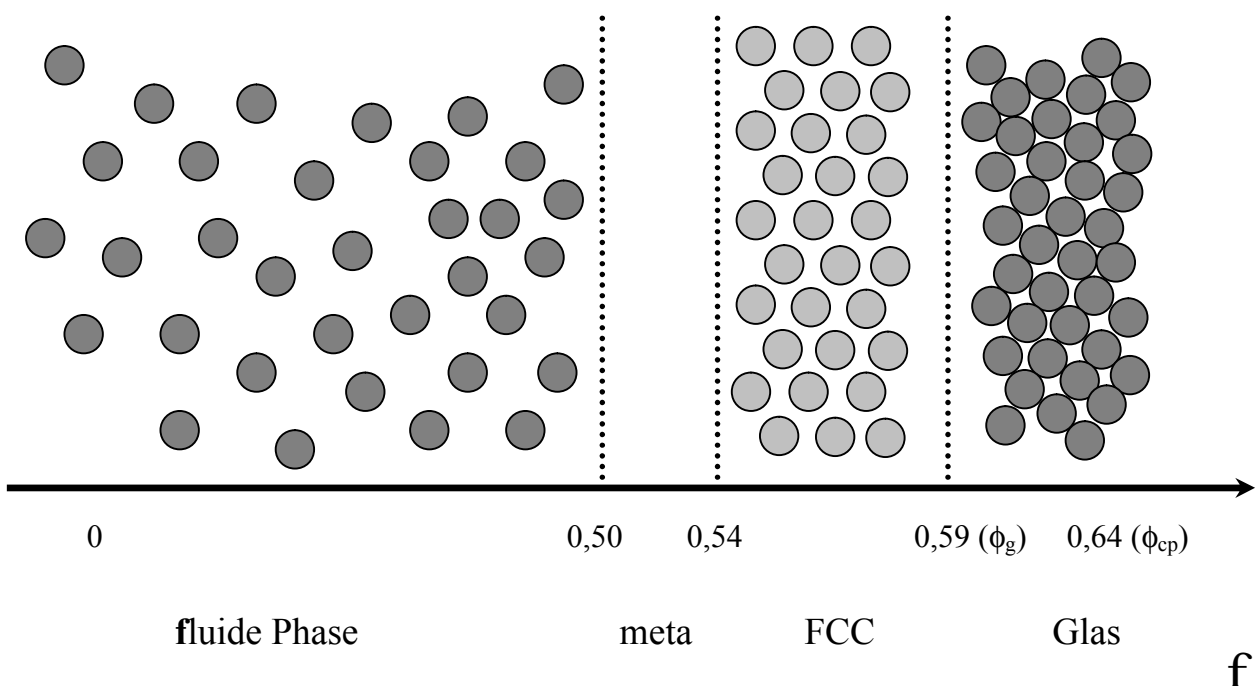


Abbildung 3-7: Phasenübergangsverhalten eines kolloidalen Harte-Kugel-Systems

### 3.2.3.2 Harte Stäbchen

Stäbchenförmige Moleküle bzw. Kolloide können ihrer Struktur wegen anisotrope Phasen ausbilden. Die spontan auftretende Bildung einer solchen anisotropen Phase, ist deshalb auch eine der am meisten auffallende Eigenschaft isotroper Dispersionen kolloidaler Stäbchen.

Während die isotrope Phase wie ein Flüssigkeit sich durch das Fehlen von lang- und kurzreichweitigen Ordnungen auszeichnet, besteht in anisotropen Phasen zwar keine langreichweitige, aber dafür, ähnlich einem Kristall, eine kurzreichweitige Ordnung. Solche Phasen werden deshalb auch als „flüssig-kristallin“ bezeichnet. Je nach Typ der kurzreichweitigen Ordnung lassen die anisotropen Phasen sich in verschiedene Klassen einteilen, wie zum Beispiel die nematische, die cholesterische und die smektische Phase. In der nematischen Phase, der einfachsten anisotropen Phase, sind die Stäbchen einfach parallel ausgerichtet, d.h. es liegt eine Ordnung der Stäbchenorientierungen in eine Vorzugsrichtung vor. Mit der nematischen Phase verwandt ist die cholesterische Phase. In ihr windet sich die Vorzugsrichtung der Stäbchen im Raum wie eine Schraube. In der smektischen Phase sind, wie in der nematischen Phase, die Stäbchen in eine Vorzugsrichtung orientiert, zusätzlich gibt es eine Positionsordnung in Richtung der Orientierung. D.h. die Stäbchen ordnen sich in Lamellen an, sind aber innerhalb dieser Lamellen ungeordnet. Die Ordnung in Richtung der Stäbchen ist aber nicht langreichweitig, denn sie zerfällt nach einem Potenzgesetz (quasi-langreichweitig). Die beschriebenen Phasen sind in Abbildung 3-8 skizziert:

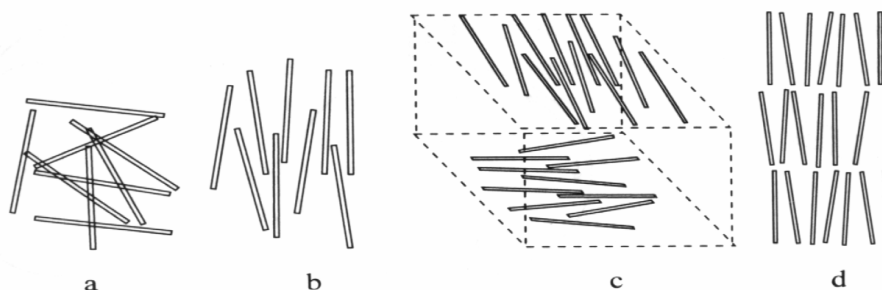


Abbildung 3-8: Isotrope (a) , nematische (b), cholesterische (c) und smektische (d) Phase

Isotrope Lösungen von harten Stäbchen, wie z. B. der Tabak-Mosaik-Virus (TMV), können schon bei geringen Volumenbrüchen einen anisotropen Phasenübergang zeigen <sup>25</sup>. Anhand solcher Lösungen entwickelte *Onsager* <sup>26</sup> eine Theorie, um isotrop-nematische Phasenübergänge in einem System harter, monodisperser Stäbchen vorherzusagen. Mit dieser Theorie konnte gezeigt werden, daß für einen isotrop-nematischen Phasenübergang keine attraktiven Wechselwirkungen notwendig sind. Dieser Phasenübergang wird entropisch durch

die Konkurrenz zwischen der Orientierungsentropie der isotropen Phase und der excluded-volume-Entropie der nematischen Phase initiiert. Die thermodynamische Betrachtung führt zum Schluß, daß der isotrop-nematische Phasenübergang harter Stäbchen somit nur vom Achsenverhältnis der Stäbchen bzw. vom Volumenbruch abhängig ist. Der zum Phasenübergang zugehörige Volumenbruch  $\phi$  verhält sich hierbei proportional umgekehrt zum Achsenverhältnis ( $L/D$ ) der Stäbchen:

$$\frac{L}{D}\Phi_I = 3,34 \quad \text{bzw.} \quad \frac{L}{D}\Phi_N = 4,49 \quad (3.19)$$

I: isotrop bzw. N: nematisch

Um diese Simulation realen Systemen anzupassen, ist eine Reihe von Modifikationen notwendig, um zum Beispiel Interpartikel-Wechselwirkungen und Polydispersität mit zu berücksichtigen<sup>27</sup>.

*Frenkel et al.*<sup>28</sup> konnten darüber hinaus durch Modellrechnungen zeigen, daß auch für einen nematisch-smektischen Phasenübergang keine attraktiven Wechselwirkungen notwendig sind. Abbildung 3-9 zeigt das errechnete Phasendiagramm einer Simulation von 576 harten Stäbchen ( $L/D=5$ ), welches die beiden thermodynamisch stabilen Phasenübergänge isotrop-nematisch (I-N) und nematisch-smektisch (N-S) zeigen:

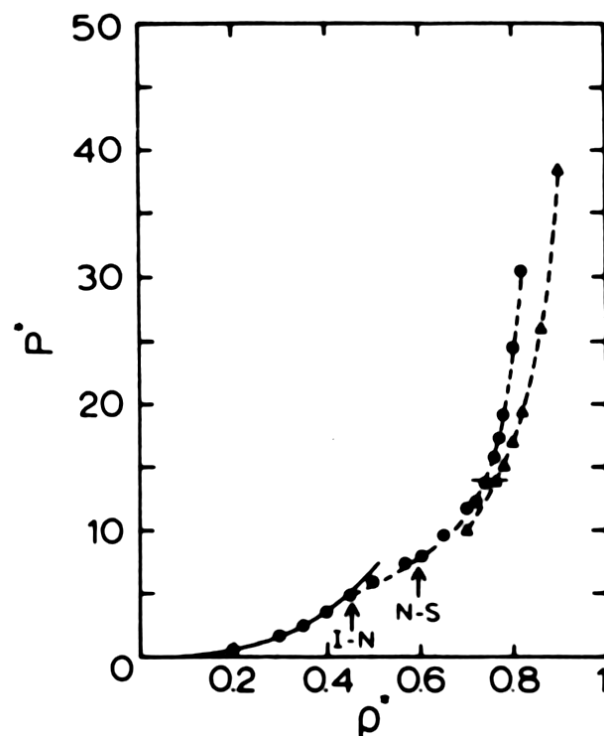


Abbildung 3-9: Simuliertes Phasendiagramm harter Stäbchen ( $L/D=5$ )

### 3.2.3.3 Harte Kugeln und harte Stäbchen

Mischungen von topologisch unterschiedlichen Partikeln wie harte Kugeln und harte Stäbchen neigen aus entropischen Gründen zur Phasenseparation. Die zur Phasenseparation treibende Kraft ist hier ebenfalls wie im Fall der harten Kugeln bzw. Stäbchen die Minimierung des „ausgeschlossenen“ Volumens. Im Fall niedriger Partikelkonzentrationen überwiegt zunächst die Mischungsentropie und die Mischung ist noch homogen. Eine Erhöhung der Partikelkonzentration bewirkt eine Verringerung des „ausgeschlossenen“ Volumens, d.h. einen Entropiegewinn. Dieser Entropiegewinn wird gesteigert durch das Aggregieren der Kugeln und Stäbchen in separate Phasen, da hier das „ausgeschlossene“ Volumen noch weiter verringert wird. Die folgende Abbildung 3-10 zeigt ein auf Modellrechnungen basierendes Phasendiagramm für eine Mischung aus harten Stäbchen mit  $L/D=100$  und harten Kugeln mit einem Durchmesser von  $d$  ( $d/D=10$ )<sup>29</sup>:

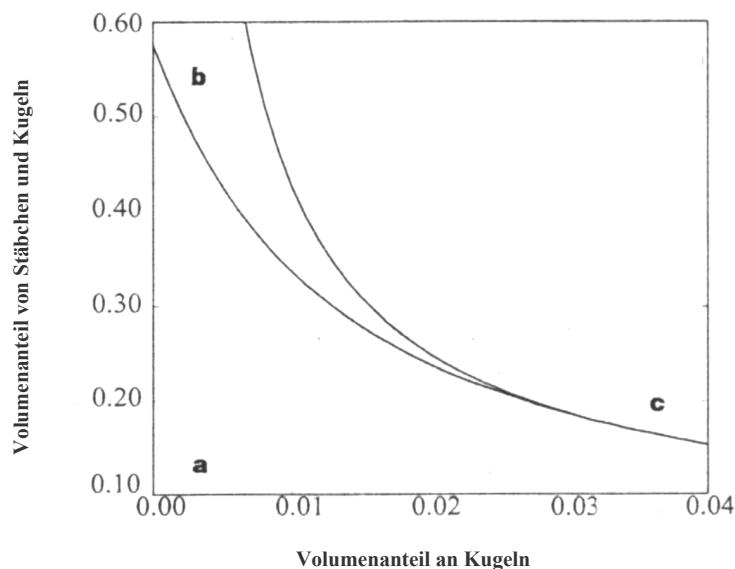


Abbildung 3-10: Theoretisches Phasendiagramm für eine Mischung von Stäbchen mit  $L/D=100$  und Kugeln mit einem Durchmesser  $d$  von  $d/D=10$

Dementsprechend sind bei niedrigen Partikelkonzentrationen bzw. niedrigen Volumenanteilen die Kugeln und Stäbchen noch mischbar, s. Abbildung 3-10, Bereich a. Durch Zugabe von Kugeln werden die Stäbchen zu der Bildung einer smektischen Phase getrieben, diese wird somit durch die Kugeln stabilisiert (Bereich b). Weitere Zugabe von Kugeln führt dann zur makroskopischen Separation der Phasen (Bereich c).

In realen Systemen gibt es hierbei eine große Spanne an Möglichkeiten zur Phasenseparation, die von einer makroskopischen Separation in eine stäbchenreiche und stäbchenarme Phase bis zu Mikrophasenseparationen vielfältiger Morphologien reicht.

### 3.3 Methodische Grundlagen

#### 3.3.1 Prinzip der CPF

Die CPF<sup>30</sup> arbeitet nach dem Prinzip einer Gegenstromextraktion. Im Unterschied zur konventionellen Gegenstromextraktion niedermolekularer Substanzen sind bei der CPF Lösungsmittel (LM) und Fällungsmittel (FM) miteinander mischbar. Für die Fraktionierung eines polydispersen Polymeren, welches mit LM und FM ein ternäres System darstellt, wird dieses im LM unter Zusatz von FM gelöst. Diese Lösung wird als Feed (FD) verwendet. Als Extraktionsagens (EA) fungiert eine Mischung aus LM und FM, die aber im Vergleich zum Feed mehr FM enthält. Mit dieser Lösung kann das Polymer aus dem Feed im Gegenstrom extrahiert werden.

Die Komponenten des Systems müssen hierbei folgende Anforderungen erfüllen:

- Das Gesamtsystem Polymer/LM/FM muß bei der Betriebstemperatur eine Mischungslücke aufweisen.
- Die Zusammensetzung des FD liegt außerhalb der Mischungslücke.
- Die Verbindungslinie zwischen FD und EA (Betriebsgerade) muß die Mischungslücke schneiden.

In Abbildung 3-11 sind die gestellten Anforderungen mittels eines *Gibbs'schen* Phasendiagramms schematisch dargestellt:

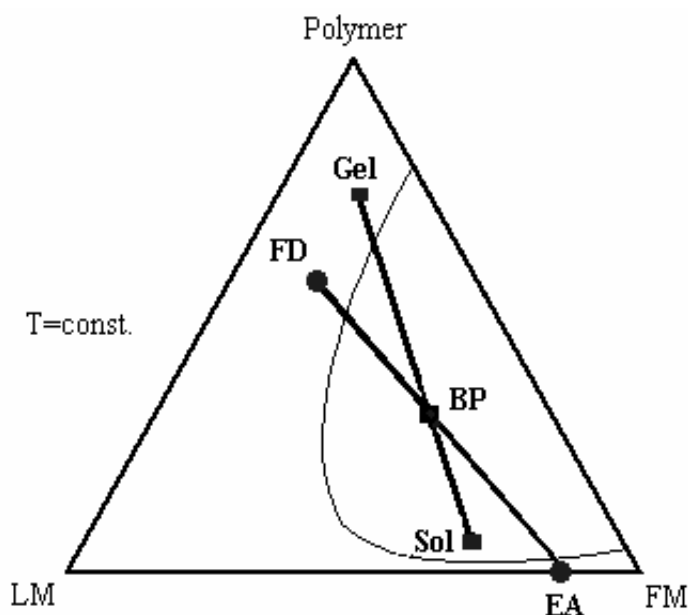


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung einer CPF in einem quasiternären System

Da die Betriebsgerade die Mischungslücke durchläuft, bilden FD und EA zwei gegeneinander strömende, nichtmischbare Phasen. Weil aber verschieden lange Polymerketten aufgrund ihres unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens sich auf die zwei Phasen unterschiedlich verteilen, stellt sich ein Fraktioniereffekt ein:

Beim Eintritt in die Kolonne gibt das FD niedermolekulare Ketten an das FM-reichere EA ab, während umgekehrt die hochmolekularen Ketten im EA an das LM-reichere FD abgegeben werden. So wandeln sich FD und EA beim Durchlaufen der Kolonne über mehrere Gleichgewichtsstufen in Gel und Sol um. Die Gel-Phase ist die polymerreiche Phase und hat nach Durchlaufen der Kolonne im Idealfall alle niedermolekularen Ketten bis zu einer bestimmten Länge an die Sol-Phase verloren. Umgekehrt enthält die polymerarme Sol-Phase dann keine hochmolekularen Anteile mehr. Im Gel befindet sich daher Polymer mit einem höheren mittleren Molekulargewicht als im Feed, im Sol dagegen eines mit einem entsprechend niedrigeren.

Die mittlere Zusammensetzung des gesamten Inhalts der Kolonne im stationären Zustand wird dabei durch den Betriebspunkt (BP) repräsentiert. Dieser befindet sich auf der Betriebsgeraden und ist gleichzeitig der Schnittpunkt zwischen Betriebsgerade und Konode (Verbindungsline zwischen Sol und Gel). Für eine schnelle Gleichgewichtseinstellung in der CPF-Säule ist es empfehlenswert, die Betriebsgerade möglichst parallel zur Konode zu legen, weil in diesem Fall Feed/EA und Gel/Sol ihrer Zusammensetzung nach am ähnlichsten sind.

Über die Verschiebung des Betriebspunktes (BP) läßt sich der Schnitt der Molekulargewichtsverteilung variieren. Eine solche Verschiebung des BP läßt sich durch Veränderung der Zusammensetzung von FD und EA bzw. durch Änderung von deren Flußverhältnis erreichen.

In Abbildung 3-12 sei das Schema einer CPF graphisch verdeutlicht:



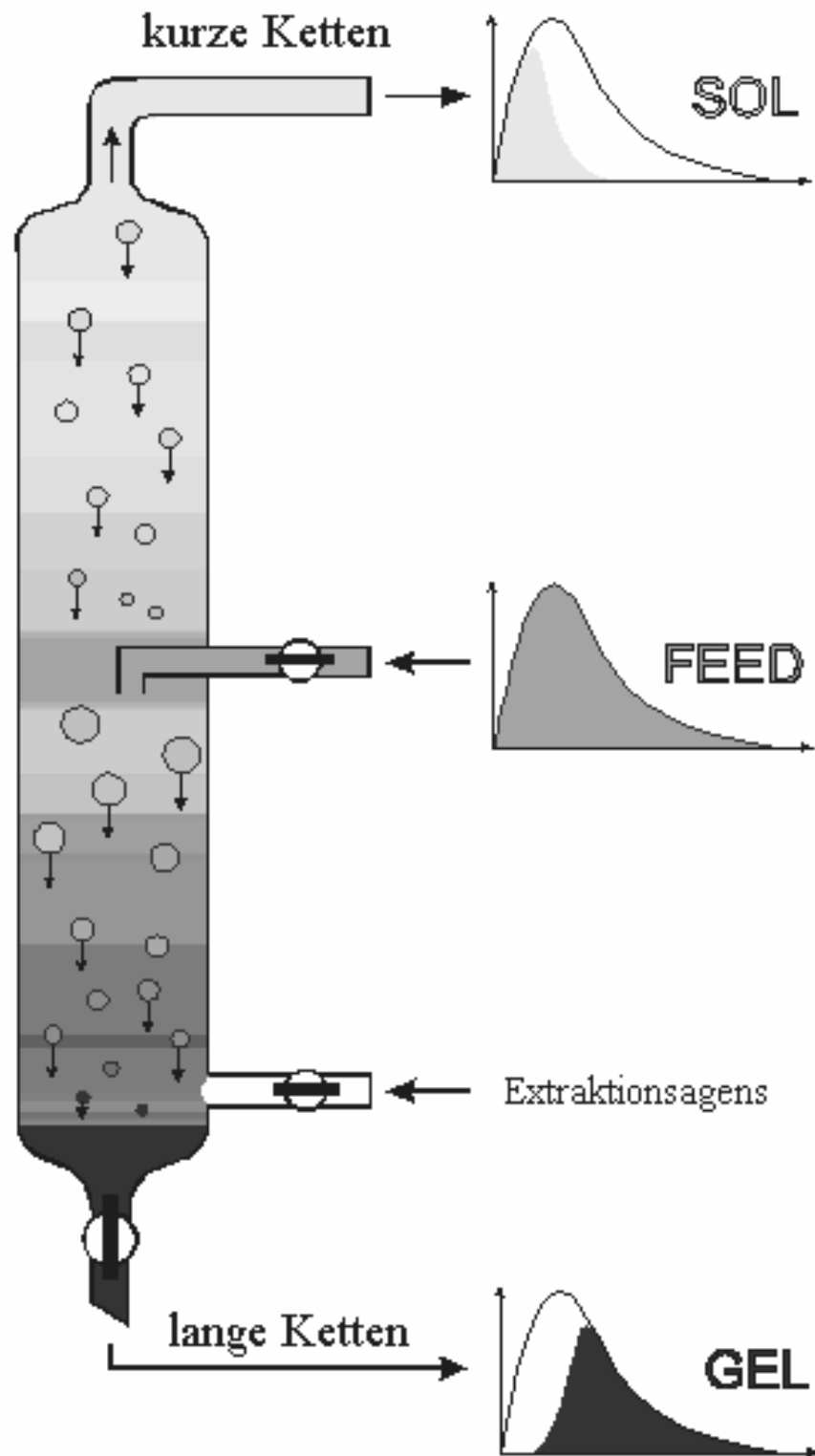


Abbildung 3-12: Schema einer CPF-Fraktionierung

Im stationären Zustand einer CPF müssen folgende Bilanzgleichungen erfüllt sein<sup>31</sup>:

$$X^{FD} + X^{EA} = X^{Gel} + X^{Sol} \quad (3.20)$$

$$M_w^{FD} \cdot \dot{m}_1^{FD} = M_w^{Gel} \cdot \dot{m}_1^{Gel} + M_w^{Sol} \cdot \dot{m}_1^{Sol} \quad (3.21)$$

$M_w$  : Gewichtsmittel des Molekulargewichts

$X$  : Volumenfluß  $\dot{V}_i$  bzw. Massenfluß  $\dot{m}_i$

Index i bezeichnet die Komponente i : 1 Polymer

2 FM

3 LM

Im stationären Zustand ist demnach das Massenverhältnis des in Sol und Gel enthaltenen Polymers gegeben durch:

$$G \equiv \frac{\dot{m}_1^{Sol}}{\dot{m}_1^{Gel}} \quad (3.22)$$

Der in Gl.(3.22) definierte G-Wert stellt ein Maß für den Schnitt in der Molekulargewichtsverteilung einer Fraktionierung dar und wird daher in der Praxis zur Planung und Beurteilung einer Fraktionierung herangezogen.

Nachfolgend soll kurz skizziert werden, welche Vorarbeiten für die praktische Durchführung einer CPF-Fraktionierung anfallen:

### *1. Auffinden eines geeigneten Mischlösungsmittels*

Hierzu wird die Löslichkeit des zu fraktionierenden Polymers in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt. Es gilt ein gutes Lösungsmittel und ein schlechtes Lösungsmittel (Fällungsmittel) für das Polymer zu finden. Zusammen mit dem Polymer sollte das Mischlösungsmittel ein ternäres System bilden, das folgenden Anforderungen genügt:

- LM und FM müssen über den gesamten Konzentrationsbereich miteinander mischbar sein

- Das ternäre System muß eine Mischungslücke aufweisen (s. Abbildung 3-11)
- Die Phasenseparation sollte in Form einer flüssig/flüssig-Entmischung stattfinden und möglichst schnell und vollständig sein

## 2. Aufnahme der Trübungskurve

Durch experimentelle Bestimmung der Trübungskurve läßt sich das Phasendiagramm, d.h. die Mischungslücke (bei gegebener Temperatur) des Systems ermitteln. Dies ist wichtig für die Wahl des Betriebspunkts, da dieser sich innerhalb der Mischungslücke befinden muß.

## 3. Bestimmung des kritischen Punkts

Es ist aus technischen Gründen vorteilhaft, den Betriebspunkt einer CPF in den Bereich unterhalb des kritischen Punkts zu legen. Aufgrund des Hebelgesetzes<sup>32</sup> ist in diesem Gebiet das Verhältnis der Phasengewichte so, daß die Sol-Phase ein größeres Gewicht aufweist als die Gel-Phase. Für  $m_{\text{Sol}} \gg m_{\text{Gel}}$  ist aber auch  $V_{\text{Sol}} \gg V_{\text{Gel}}$ , d.h. in diesem Fall werden in der CPF-Kolonne hochviskose Gel-Tröpfchen das niedrigviskose Sol durchlaufen. Im umgekehrten Fall, also bei Wahl eines BP deutlich oberhalb des kritischen Punkts, würde die Kolonne zum größeren Teil mit hochviskosem Gel gefüllt sein, das von einem geringen Volumen an Sol durchlaufen werden müßte. Die hier erzielbaren Flußraten wären entsprechend gering.

## 4. Experimentelle Ermittlung eines geeigneten Betriebspunkts durch Koexistenzversuche

Um vor einem geplanten CPF-Lauf die an einem bestimmten BP vorliegenden koexistenten Phasen bezüglich ihrer Zusammensetzung abzuschätzen, werden sogenannte Koexistenzversuche durchgeführt. Dazu wird eine Lösung mit einer Probe des zu fraktionierenden Polymeren angesetzt, deren Zusammensetzung genau der des BP entspricht. Nach erfolgter Entmischung lassen sich aus der Zusammensetzung der Phasen die Konode, der G-Wert und der Schnitt in der MGV dieser diskontinuierlichen Fraktionierung (im "Reagenzglasmaßstab") ermitteln. Die Wiederholung eines solchen Koexistenzversuchs für verschiedene BP hilft somit bei der Suche nach einem BP mit dem gewünschten Fraktionierungsergebnis.

Vor der erstmaligen CPF-Fraktionierung eines Polymeren sind alle vier Arbeitsschritte in Form von Vorversuchen durchzuführen. Da sich durch die Fraktionierung das mittlere

Molekulargewicht des Polymeren ändert, sind vor jeder weiteren Fraktionierstufe die Punkte 2. und 4. zu wiederholen.

### 3.3.2 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung stellt eine wichtige und damit weitverbreitete Methode zur Charakterisierung von Makromolekülen in Lösung dar. Deren strukturelle und dynamische Eigenschaften werden experimentell folgendermaßen untersucht:

Ein Laserstrahl durchläuft die Probe, wobei die Intensität des resultierenden Streulichts (Rayleigh-Streuung) aus verschiedenen Winkelpositionen heraus mit einem Detektor gemessen wird. Die gemessenen Streuintensitäten werden entweder über einen längeren Zeitraum gemittelt (statische Lichtstreuung), oder man monitorisiert deren zeitliche Fluktuation (dynamische Lichtstreuung). Je nach Verfahrensart erhält man so Informationen zur statischen bzw. dynamischen Struktur der gelösten Makromoleküle.

#### 3.3.2.1 Statische Lichtstreuung

Die theoretische Grundlage zur statischen Lichtstreuung wurde von *Lord Rayleigh*<sup>33</sup> entwickelt. Für die Streuung sichtbaren Lichts an Gasmolekülen leitete er folgende fundamentale Gleichung her:

$$R(\Theta) = \frac{I(\Theta) r^2}{I(0)} = \frac{8 \mathbf{p}^2}{\mathbf{I}_0^4} \sum_{k=1}^{\infty} N_k \mathbf{a}_k (1 + \cos^2 \Theta) \quad (3.23)$$

$R(\Theta)$ : *Rayleigh* – Faktor

$I(\Theta)$ : Intensität des unter dem Winkel  $\Theta$  gestreuten Lichts

$I(0)$ : Intensität des Primärlichts

$r$ : Abstand Detektor - Streuvolumen

$N_k$ : Anzahl der Streuzentren

$\mathbf{a}_k$ : Polarisierbarkeit des Streuzentrums  $k$

$\Theta$ : Winkel zwischen Primärstrahl und Streustrahl

$\mathbf{I}_0$ : Wellenlänge des einfallenden Lichts im Vakuum

Die Schwankungen der Polarisierbarkeit  $\alpha$  im Streumedium sind also für die *Rayleigh*-Streuung verantwortlich. Gl.(3.23) gilt aber nur für Teilchen, die sehr viel kleiner als die verwendete Wellenlänge des Lichts sind und nicht miteinander wechselwirken (ideale Gase). Für die Lichtstreuung an Flüssigkeiten und Lösungen entwickelten *Einstein* und *Smoluchowski* ihre Fluktuationstheorie. Demnach verursacht die thermische Bewegung der Teilchen in einem flüssigen Medium Dichte- und Konzentrationsschwankungen. Die daraus resultierenden Schwankungen des Brechungsindex führen wiederum zu Schwankungen der Polarisierbarkeit  $\alpha$ , und man erhält somit:

$$R(\Theta) = \frac{4\pi^2}{N_L \lambda_0^4} \left[ \rho n_0^2 \left( \frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 RTM_0 \frac{c}{\rho_0 (-d\Delta\mu / dc)} \right] \quad (3.24)$$

$N_L$  : Avogadrokonstante

$\mathbf{r}, \mathbf{r}_0$  : Dichte der Lösung bzw. des Lösungsmittels

$n, n_0$  : Brechungsindex der Lösung bzw. des Lösungsmittels

$\beta$  : isotherme Kompressibilität

$M_0$  : Molmasse des Lösungsmittels

$\Delta m$  : Differenz des chemischen Potentials von Lösung und Lösungsmittel

$R$  : allgemeine Gaskonstante

$T$  : absolute Temperatur

$dn/d\mathbf{r}$  : Änderung des Brechungsindex mit der Dichte

$dn/dc$  : Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration

$c$  : Konzentration der gelösten Substanz

Betrachtet man nur verdünnte Lösungen, so sind deren Dichtefluktuationen denen des reinen Lösungsmittels annähernd gleich. Subtrahiert man von der *Rayleigh*-Strahlung der Lösung  $R(\Theta)_{Lsg}$  den Anteil, der nur durch das reine Lösungsmittel verursacht wird  $R(\Theta)_0$ , so ergibt sich für die von den gelösten Molekülen verursachte und nur auf Konzentrationsschwankungen beruhende *Rayleigh*-Streuung:

$$R(\Theta) = R(\Theta)_{Lsg} - R(\Theta)_0 = Kc \frac{M_0 RT}{r_0 (-d\Delta m / dc)} \quad (3.25)$$

$$\text{mit } K = \frac{4p^2}{I_0^4 N_L} n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 f \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \quad (3.26)$$

$f$  : Korrekturglied für optisch anisotrope Teilchen  
( für optisch isotrope Teilchen ist  $f = 1$  )

Bei Verwendung von vertikal polarisiertem Licht, wie z.B. Laserlicht, nimmt der Polarisationsfaktor  $(1 + \cos^2 \Theta)$  den Wert 2 an. Das letzte Glied in Gl.(3.25) fällt dann weg, d.h. die Streuintensität ist in diesem Fall unabhängig vom Beobachtungswinkel.

Ersetzt man in Gleichung (3.25) das chemische Potential  $\mu$  durch den osmotischen Druck  $\Pi$ , entwickelt diesen in einer Virialreihe nach der Konzentration, bricht die Reihe nach dem quadratischen Glied ab und leitet nach der Konzentration ab, so erhält man letztendlich:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (3.27)$$

$M$  : Molekulargewicht der gelösten Teilchen  
 $A_2$  : zweiter Virialkoeffizient

Bei polydispersen Proben entspricht das Molekulargewicht  $M$  aus Gleichung (3.26) dem Massenmittel  $M_w$  der Teilchen.

Obige Gleichung gilt nur für optisch isotrope, statistisch im Lösungsmittel verteilte Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als  $\lambda/20$ .

Auf Polymere größer  $\lambda/20$  läßt sich Gl.(3.27) nicht mehr anwenden, weil ihre Dimensionen gegenüber der Wellenlänge nicht mehr vernachlässigbar sind. Ein solches Molekül weist dann mehrere Streuzentren auf, die zu einer intramolekularen Interferenz des Streulichts führen. Somit wird die Streuintensität mit zunehmendem Beobachtungswinkel monoton schwächer. Neben dieser intramolekularen Interferenz kann auch die *Rayleigh*-Strahlung verschiedener Teilchen miteinander interferieren, sofern die Teilchenkonzentration so groß ist, daß die Positionen verschiedener Teilchen zueinander korreliert sind. Für unendlich verdünnte Lösungen ist diese intermolekulare Interferenz jedoch vernachlässigbar.

Die durch die intramolekulare Interferenz hervorgerufene Abschwächung der Streuintensität berücksichtigt man durch die Einführung eines Formfaktors  $P(q)$  in Gleichung (3.27):

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M \cdot P(q)} + 2A_2c \quad (3.28)$$

Zur Berechnung von  $P(q)$  leitete *Debye* folgende allgemein gültige Gleichung her:

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle \quad (3.29)$$

$N$  : Anzahl der Streuzentren innerhalb eines Teilchens

$q$  :  $\frac{4\pi n_D}{\lambda_0} \sin(\Theta/2)$  (Streuvektor)

$r_{ij}$  : Abstandsvektor der Streuzentren  $i$  und  $j$

Entwickelt man für kleine Werte von  $qr_{ij}$  den Formfaktor  $P(q)$  in einer Reihe, bricht nach dem zweiten Glied ab und verwendet die Definition des Trägheitsradius  $R_g$ , so erhält man für polydisperse Teilchen mit Gl.(3.27) die *Zimm*-Gleichung:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2c + \dots \quad (3.30)$$

Diese Gleichung beschreibt die Winkel- und Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Streuintensität  $R(\Theta)$ . Sie wird üblicherweise mittels des Extrapolationsverfahrens nach *Zimm* ausgewertet:

$Kc/R(\Theta)$  wird gegen  $q^2 + kc$  aufgetragen, wobei  $k$  eine passend gewählte Konstante zur Skalierung des resultierenden *Zimm*-Plots ist.

Durch Extrapolation  $c \rightarrow 0$  läßt sich aus der Steigung der resultierenden Geraden das  $z$ -Mittel des Trägheitsradienquadrates  $\langle R_g^2 \rangle_z$  bestimmen, während die Extrapolation  $q \rightarrow 0$  zum zweiten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_2$  führt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{3M_w} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \quad (3.31)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (3.32)$$

Beide Extrapolationen lassen außerdem über den Ordinatenabschnitt eine Bestimmung des Massenmittels des Molekulargewichts  $M_w$  zu.

### 3.3.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Um über die dynamische "Struktur" von Teilchen Informationen zu gewinnen, beobachtet man die zeitliche Fluktuation der Streuintensität, welche durch die *Brownsche* Molekularbewegung hervorgerufen wird. Im Gegensatz zum statischen Lichtstreuexperiment werden die gemessenen Fluktuationen der Streuintensität daher nicht gemittelt, sondern mit sich selbst korreliert. Dies führt zur folgenden Autokorrelationsfunktion der Streuintensität  $g_2(t)$ :

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (3.33)$$

$I(0)$  : Streuintensität zum Zeitpunkt 0

$I(t)$  : Streuintensität zum Zeitpunkt t

$\langle \dots \rangle$  : zeitliches Mittel

Die Bestimmung von  $g_2(t)$  und die ebenfalls experimentelle Bestimmung einer Basislinie A führt nach *Siegert* zur Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes  $g_1(t)$ . Diese ist als Quotient aus dynamischem und statischem Strukturfaktor definiert:

$$g_1(t) \equiv \frac{S(q, t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (3.34)$$



$S(q,t)$  : dynamischer Strukturfaktor

$S(q)$  : statischer Strukturfaktor

Für kleine monodisperse Teilchen hat  $g_1(t)$  die Form einer einfachen Exponentialfunktion:

$$g_1(t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (3.35)$$

$B$  : Signal-Rausch-Verhältnis

$D$  : Diffusionskoeffizient der Translation

Für polydisperse große Teilchen setzt sich  $g_1(t)$  aus der Summe der Exponentialfunktionen der einzelnen Komponenten zusammen, wobei die jeweiligen Relaxationen mit den Produkten aus den jeweiligen Gewichtsbrüchen und Molekulargewichten sowie Teilchenformfaktoren gewichtet werden. Für kleine Teilchen kann  $P_i(q)=1$  gesetzt werden:

$$g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i P_i(q) \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i P_i(q)} \quad (3.36)$$

$m_i$  : Massenanteil der Teilchensorte  $i$

$M_i$  : Molekulargewicht der Teilchensorte  $i$

$D_i$  : Diffusionskoeffizient der Teilchensorte  $i$

$P_i$  : Formfaktor der Teilchensorte  $i$

Trägt man  $g_1(t)$  logarithmisch gegen  $t$  auf, so erhält man aus der Anfangssteigung den apparenten Diffusionskoeffizienten  $D_{app}$ :

$$\left[ -\frac{d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 D_{app} \quad (3.37)$$

Die Winkel- und Konzentrationsabhängigkeit von  $D_{app}$  läßt sich durch Reihenentwicklung annähern:

$$D_{app}(q, c) = D_z \left( 1 + C \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots \right) (1 + k_D c + \dots) \quad (3.38)$$

$C$  : dimensionslose Konstante, von Teilchenstruktur abhängig

$$k_D = 2 A_2 M_w - k_f V_p$$

$V_p$  : partielles Molvolumen des Teilchens

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

$f$  : Reibungskoeffizient

$$D_z = \lim_{\substack{q \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} D_{app}$$

Formal gesehen entspricht diese Gleichung der *Zimm*-Gleichung aus der statischen Lichtstreuung. Durch die Auftragung von  $D_{app}(q, c)$  gegen  $q^2 + kc$  kann daher ein "dynamischer *Zimm*-Plot" erstellt werden. Die Extrapolationen auf  $c=0$  und  $q=0$  führen zum z-Mittel des realen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Mittels der *Stokes-Einstein*-Beziehung läßt sich aus  $D_z$  der kugeläquivalente hydrodynamische Radius berechnen:

$$R_h \equiv \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad (3.39)$$

$\eta_0$  : Viskosität des Lösungsmittels

$k$  : *Boltzmann*-Konstante

### 3.3.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die auch als Größenausschlußchromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) bezeichnete GPC stellt eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie dar. Ihre Trennwirkung beruht nicht auf der unterschiedlichen Affinität der Polymere zum Säulenmaterial, sondern auf der unterschiedlichen Porengröße des Säulenmaterials. Teilchen, die kleiner als die Poren sind, können in diese hinein diffundieren und verbleiben daher länger in der Säule als größere Teilchen. Die Teilchen können dann ihrer unterschiedlichen Größe, oder genauer gesagt, ihrem hydrodynamischen Volumen entsprechend zu verschiedenen Zeiten bzw. Elutionsvolumina am Ausgang der Säule detektiert werden, man erhält so für ein

uneinheitliches Polymer dessen Molekulargewichtsverteilung (MGV). Die Detektion der Teilchen erfolgt entweder über Messung des Brechungsindex oder UV/VIS-Spektroskopie. Die Bestimmung des Molekulargewichts mittels GPC macht allerdings eine Eichung erforderlich, da die GPC keine Absolutmethode darstellt. Eine Eichung läßt sich durchführen, indem mehrere monodisperse Proben der gleichen Polymerspezies mit unterschiedlichem Molekulargewicht injiziert werden, welche ihrerseits mit Absolutmethoden, z.B. Lichtstreuung, charakterisiert worden sind. Die Meßpunkte der Elutionsvolumina zu den jeweiligen Molekulargewichten werden durch eine durchgezogene Eichkurve interpoliert, so daß jedem Elutionsvolumen ein Molekulargewicht zugeordnet werden kann. Für weitere Einzeleinheiten sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen<sup>34</sup>.

### 3.3.4 Wärmeflußkalorimetrie (DSC) und Glastemperatur

Flüssigkeiten bzw. Schmelzen frieren zu einem glasartigen Zustand ein, wenn sie genügend schnell abgekühlt werden. D.h. die Abkühlrate muß größer sein als die Zeit, die für die Bildung von Kristallisationskeimen erforderlich ist. Die zu dem thermischen Glasübergang gehörige Umwandlungstemperatur wird als Glastemperatur  $T_g$  bezeichnet.

Lineare Polymere haben aufgrund ihrer ketten- bzw. knäuelartigen Struktur eine starke Neigung zur Glasbildung, d.h. zur Erstarrung unter Beibehaltung der ungeordneten Flüssigkeitsstruktur. Oberhalb der Glasübergangstemperatur sind Konformationsänderungen des Polymersmoleküls noch möglich, unterhalb der Glastemperatur kommt es zu einem Einfrieren der Bewegungen von Kettensegmenten. Der Glasübergang ist allerdings keine echte thermodynamische Phasenumwandlung. Der Vergleich mit echten thermodynamischen Phasenumwandlungen zeigt zwar gewisse Gemeinsamkeiten wie Änderung von Volumen und Enthalpie der Probe beim Phasenübergang, aber im Unterschied zu den echten thermodynamischen Phasenübergängen befindet sich die Probe bei einem Glasübergang in keinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Dies zeigt sich durch die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Abkühlrate, also von der thermischen „Vorgeschichte“ des Polymers. Eine schnell abgekühlte Schmelze wird so bei höherer Temperatur glasartig als eine langsam abgekühlte Schmelze. Für Polymere wird daher oft noch eine Standard-Glastemperatur definiert, der eine Abkühlrate von  $10^{-5}$  °C/s zugrunde liegt. Die meisten

Polymere haben bei dieser Standard-Glastemperatur eine Viskosität von ca.  $10^{12}$  Pa·s, welche deshalb als charakteristisch für den Glasübergang angesehen wird.

Die Glastemperatur  $T_g$  läßt sich phänomenologisch mit Hilfe des Konzepts des Freien Volumens beschreiben. Das Freie Volumen  $V_f$  ist allgemein als das Volumen in einer Flüssigkeit oder in einem Festkörper definiert, das nicht mit Molekülen oder Polymersegmenten besetzt werden kann. Das Gesamtvolumen eines Polymers  $V$  ist somit durch die Summe aus dem Freien Volumen  $V_f$  und dem durch die Polymersegmente besetztes Volumen  $V_p$  gegeben:

$$V = V_f + V_p \quad (3.40)$$

Eine Abkühlen der Polymerschmelze hat eine Verringerung des Freien Volumens zur Folge, beim Erreichen des Glasübergangs erreicht das Freie Volumen einen konstanten Wert und wird als eingefrorenes Freies Volumen  $V_f^*$  bezeichnet. Oberhalb der Glastemperatur expandiert die Schmelze,  $V_f$  ist dann gegeben durch:

$$V_f = V_f^* + (T - T_g) \left( \frac{\partial V_f}{\partial T} \right) \quad (3.41)$$

Das Einführen der Freien Volumenbrüche  $f = V_f/V$  und  $f_g = V_f^*/V$  in Gl.(3.41) führt zu:

$$f = f_g + (T - T_g) \cdot \alpha_f \quad (3.42)$$

$\alpha_f$  : thermischer Ausdehnungskoeffizient des Freien Volumens

$f$  und  $T_g$  sind experimentell bestimmbare Größen, aus einer Auftragung von  $f$  gegen  $(T - T_g)$  sollte sich entsprechend Gl. (3.42) eine Gerade ergeben. Aus dem Achsenabschnitt bzw. der Steigung dieser Geraden lassen sich dann die Materialkonstanten  $f_g$  und  $\alpha_f$  bestimmen.

#### *Glastemperaturen der Polymakromonomere:*

Im Vergleich zu linearen Polymeren gleichen Molekulargewichts sind die Glastemperaturen der Polymakromonomere niedriger: Polymakromonomere haben eine vergleichsweise höhere Anzahl an Endgruppen, was nach der Theorie des Freien Volumens ein größeres freies, nicht

von Polymersegmenten besetztes Volumen zur Folge hat. Dies führt zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur. Der Effekt der freien Endgruppen auf die Glasübergangstemperatur wird mit folgender Beziehung beschrieben<sup>35</sup>:

$$T_g = T_g^\infty - (2T_g^\infty v M_0 / v_M) / M_n \quad (3.43)$$

$T_g^\infty$  :  $T_g$  für  $M_n \rightarrow \infty$

$M_0$  : Molekulargewicht der Monomereinheit

$M_n$  : Molekulargewicht des Polymers (Zahlenmittel)

$v_M$  : freies Volumen pro Monomereinheit

$v$  : freies Volumen pro Kettenende

Die Auftragung von  $T_g$  gegen  $1/M_n$  sollte also zu einer linearen Beziehung führen.

Mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) kann die Glasübergangstemperatur  $T_g$  eines Polymeren gemessen werden. In der DSC befinden sich die Probe und eine Vergleichssubstanz in einem Behälter, dem mit konstanter Geschwindigkeit eine Wärmemenge  $Q$  zugeführt wird. Tritt zwischen Probe und der Vergleichssubstanz eine Temperaturdifferenz auf, so wird diese durch Zuführung einer weiteren Wärmemenge  $\Delta Q$  kompensiert. Während Schmelzpunkte so einen endothermen Peak im DSC-Diagramm erzeugen, sind Glasübergänge durch eine Stufe gekennzeichnet. In Abbildung 3-13 ist dies an einem Beispiel veranschaulicht:

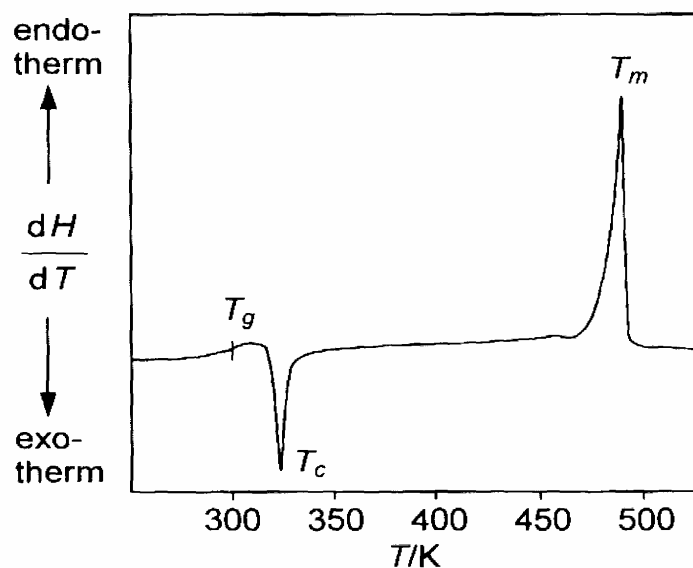


Abbildung 3-13: DSC-Diagramm von in flüssigem Stickstoff abgeschrecktem Polyamid-6.12<sup>36</sup>  
 $T_g$ =Glasübergangstemperatur,  $T_c$ =Rekristallisation,  $T_m$ =Schmelztemperatur

### 3.3.5 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) ermöglicht die Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens eines Polymers. Da das Relaxationsverhalten einer solchen Probe bei makroskopischer Beanspruchung auf sämtlichen mikroskopischen Relaxationsprozessen basiert, erlaubt diese Methode so eine umfassende Probencharakterisierung.

Experimentell wird die Reaktion der Probe auf eine sich periodisch ändernde Verformung erfaßt:

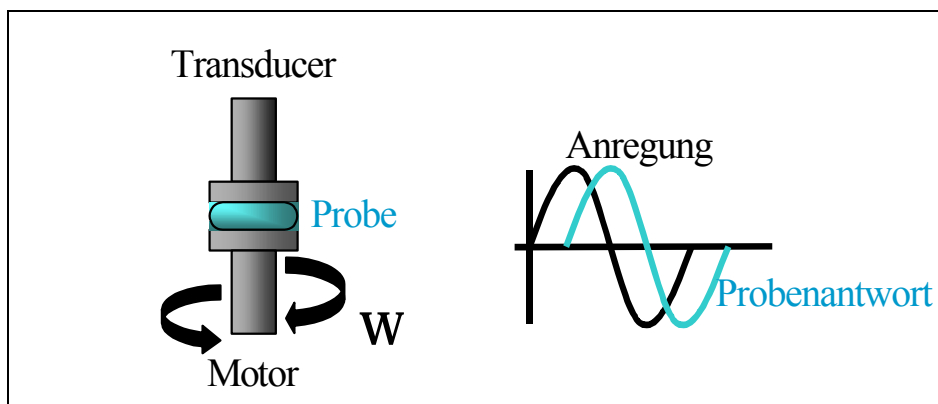


Abbildung 3-14: Prinzipieller Aufbau des Rheometers mit der verwendeten Platte-Platte-Geometrie, daneben die qualitative Beschreibung der periodischen Verscherung der Probe und deren phasenverschobene Reaktion

Geht man von einer sinusförmigen Scherdeformation mit konstanter Frequenz

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.44)$$

aus, erhält man die daraus resultierende Schubspannung:

$$\mathbf{s}(t) = \mathbf{g}_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (3.45)$$

$G'$  wird als Speichermodul und  $G''$  als Verlustmodul bezeichnet. Anschaulich ist das Speichermodul  $G'$  ein Maß für die von einem Material gespeicherte elastische Energie, d. h. es beschreibt den elastischen Anteil der Probe. Das Verlustmodul  $G''$  beschreibt dagegen den

Energieverlust, der durch Dissipation in Wärme entsteht, und gibt damit Hinweise auf den viskosen Anteil der Probe.

Alternativ läßt sich die Probenantwort auch durch eine harmonische Schwingung, die gegenüber der Anregung um eine Phase  $\delta$  verschoben ist, darstellen.

Mit

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 \sin(\omega t + \mathbf{d}) \quad (3.46)$$

ergibt sich dann

$$G' = \frac{\mathbf{s}_0}{\mathbf{g}_0} \cos \mathbf{d} \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\mathbf{s}_0}{\mathbf{g}_0} \sin \mathbf{d} \quad (3.47)$$

Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul definiert den Verlustwinkel über:

$$\tan \mathbf{d} = \frac{G''}{G'} \quad (3.48)$$

Der experimentell zugängliche Frequenzbereich der DMA ist auf 3 bis 4 Dekaden beschränkt. Für eine umfassende Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der untersuchten Systeme ist jedoch die Abdeckung eines größeren Frequenzbereiches notwendig. Das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition<sup>37</sup> nutzt die Tatsache aus, daß das mechanische Verhalten von Materialien nicht nur frequenz-, sondern auch temperaturabhängig ist. Dabei verhält sich die Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften der Frequenzabhängigkeit gerade entgegengesetzt. Der gemessene Bereich läßt sich auf mehr als 18 Dekaden erweitern, indem der identische Frequenzbereich bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition besagt, daß der Effekt der Temperaturerhöhung der gleiche ist wie bei einer Frequenzerniedrigung. Somit ist es möglich, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Kurven aus der Frequenzskala so gegeneinander zu verschieben, daß sich eine sogenannte Masterkurve ergibt, die den gesamten Bereich der mechanischen Eigenschaften bei einer Referenztemperatur (Temperatur der nicht verschobenen Meßkurve) über viele Dekaden der Frequenz abdeckt.

## 4 Darstellung kammförmiger Polymere

### 4.1 Einleitung

Für die Synthese kammförmiger Polymere, deren Aufbau in Abbildung 4-1 veranschaulicht ist, eröffnen sich prinzipiell drei Möglichkeiten:

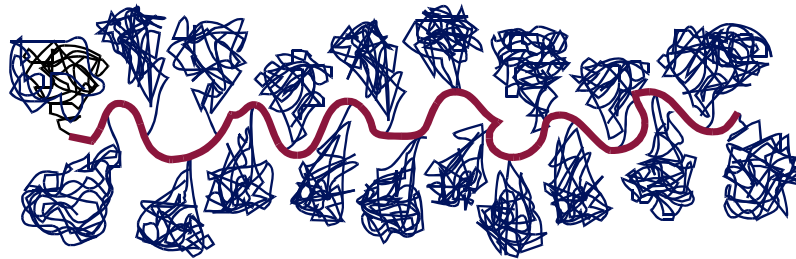


Abbildung 4-1: Schema eines Kammpolymers

- „grafting from“-Methode

An ein Polymer, welches das spätere Polymerrückgrat bildet, sind Initiatorgruppen gebunden ( $\rightarrow$  Makroinitiator). Nach Zugabe geeigneter Monomere setzt hier das Wachstum der Seitenketten ein.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß das Kammpolymer frei von überschüssigem Monomer ist, da sich Reste des niedermolekularen Monomers aus dem Polymerisationsansatz leicht durch Umfällen des Kammpolymeren entfernen lassen. Zudem kann das Polymerrückgrat durch geeignete Methoden (lebende bzw. ionische oder kontrollierte radikalische Polymerisation) mit definierter Kettenlänge dargestellt werden.

Im Fall eines Aufbaus der Seitenketten durch radikalische Polymerisation besteht allerdings der Nachteil, daß die Anzahl der gebildeten Seitenketten selbst bei bekannter Anzahl der Initiatorgruppen unbekannt ist, da durch sterische Hinderung oder Abbruchreaktionen das Wachstum an den Initiatorgruppen teilweise ausbleiben kann. Zudem kann es durch Rekombinationsreaktionen der wachstumsreaktiven radikalischen Seitenkettenenden zur Vernetzung der sich bildenden Kammpolymere kommen.

Im Fall einer freien radikalischen Polymerisation der Seitenketten besteht zudem das Problem, daß sich bezüglich der Molekulargewichtsverteilung keine wohldefinierten



Seitenketten bilden und deren Molekulargewicht nur grob gesteuert werden kann. Um ein kontrolliertes und einheitliches Wachstum an den Initiatorgruppen zu erreichen, müßte entweder eine lebende bzw. ionische oder eine kontrollierte radikalische Polymerisation der Seitenketten durchgeführt werden. Eine ionische Polymerisation setzt eine Metallierung des Polymerrückgrats voraus, damit ist jedoch das Problem des nicht quantitativ einführbaren Initiators verbunden. Eine kontrollierte radikalische Polymerisation der Seitenketten konnte erfolgreich von *Matyjaszewski et al.*<sup>38</sup> mittels der Atomübertragung-Polymerisation (ATRP) (s.a. Kapitel 4.5) durchgeführt werden.

Ein Problem der nach dieser „grafting from“-Methode dargestellten Kammpolymere ist, daß eine genaue Charakterisierung der Seitenketten bezüglich Propfungsdichte am Polymerrückgrat, Polymerisationsgrad und Einheitlichkeit aus analytischen Gründen kaum möglich ist.

- „grafting onto“-Methode

Ausgehend von einem späteren Polymerrückgrat, welches funktionelle Gruppen enthält, werden bereits vorgebildete Seitenketten, die ihrerseits reaktive Gruppen enthalten, die mit denen des Rückgrats reagieren können, angekoppelt.

Der Vorteil gegenüber der „grafting from“-Methode liegt in der eindeutigen Charakterisierbarkeit der Seitenketten bezüglich Molekulargewicht und dessen Verteilung, welche definiert über anionische Polymerisation darstellbar sind.

Wie bei der „grafting from“-Methode existiert auch hier das Problem, daß durch Nebenreaktionen und die damit verbundene Zerstörung von funktionellen Gruppen, nicht alle Seitenketten ankoppeln können. Ebenso wird durch die sterische Hinderung der bereits an das Polymerrückgrat gekoppelten Seitenketten die Kopplung weiterer Seitenketten an das Polymerrückgrat behindert, was ebenfalls in einem verringerten Pfropfungsgrad resultiert. Im Gegensatz zur „grafting from“-Methode kann dieser aber anhand des Gesamtmolekulargewichts des Kammpolymers bestimmt werden, da die Molekulargewichte von Seitenkette und Rückgrat hier bekannt sind.

Die Reinigung des nach dieser Methode dargestellten Kammpolymers von nicht umgesetzten Seitenketten kann nicht durch einfaches Umfällen geschehen, da die Seitenketten in der Regel schon zu hochmolekular sind. Es bleibt die Möglichkeit einer

fraktionierenden Fällung, die aber zu einer nicht ganz vollständigen Entfernung der nicht umgesetzten Seitenketten führt.

- Makromonomer-Methode

Hier werden zunächst die Seitenketten vorgebildet und mit einer polymerisierbaren Endgruppe versehen (→ Makromonomere). In einer anschließenden Homopolymerisation entsteht ein Kammpolymer, dessen Rückgrat aus den polymerisierten funktionellen Gruppen der Makromonomere gebildet wird (→ Polymakromonomer).

Da analog der „grafting onto“-Methode die Seitenketten bereits vorgebildet sind, besteht auch hier der Vorteil, daß diese sich wohldefiniert darstellen lassen. Aus dem Molekulargewicht des Polymakromonomers läßt sich somit einfach der Polymerisationsgrad der Hauptkette errechnen. Da jedes Makromonomer bereits mindestens eine Seitenkette beinhaltet, führt deren Homopolymerisation zwangsläufig zu Kammpolymeren mit einer hohen Dichte an definierten Seitenketten. Aufgrund der hohen Dichte an Seitenketten und der resultierenden großen sterischen Raumbedarfs können die nach dieser Methode dargestellten Kammpolymere eine besonders hohe Kettensteifigkeit bezüglich des Rückgrats erreichen.

Wie auch bei der „grafting onto“-Methode ist hier eine Reinigung des Polymakromonomers durch fraktionierende Fällung notwendig, um nicht umgesetztes Makromonomer zu entfernen. Ein weiterer Nachteil beruht auf der üblicherweise freien radikalischen Homopolymerisation der Makromonomere, was zu einer großen Molekulargewichtsverteilung des Polymakromonomers führt. Für wohldefinierte Polymakromonomere ist somit eine anschließende Fraktionierung unumgänglich. Für eine Lösung dieses Problems müßte die Polymerisation der Makromonomere anionisch oder kontrolliert radikalisch durchgeführt werden können. Dies würde zudem auch die Möglichkeit bieten, die Hauptkette bezüglich ihres Polymerisationsgrades einstellen zu können. Eine anionische oder kontrolliert radikalische Homopolymerisation gelingt aber bisher nicht in einem befriedigenden Maß, es werden nur niedrige Polymerisationsgrade der Hauptkette erreicht (s.a. Kapitel 4.5.2 bzw. 4.5.3).

## 4.2 Zielsetzung und Problemstellung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, stäbchenförmige Makromoleküle zur Untersuchung von Verstärkungs- und Packungseffekten darzustellen, die mit linearem Polymer wie z.B. Polystyrol kompatibel, d.h. mischbar sind. Diese Kompatibilität soll durch chemisch identische Oberflächen erreicht werden. Das darzustellende Kammpolymer sollte also für eine Mischbarkeit mit linearem Polystyrol daher Polystyrol-Ketten ähnlichen Molekulargewichts als Seitenketten besitzen. Für den stäbchenförmigen Charakter ist wichtig, ein intrinsisch möglichst kettensteifes Kammpolymer zu gewinnen. Aufgrund dieser Ansprüche wurde als geeignetes Kammpolymer die Spezies der Polymakromonomere gewählt. Das Erfordernis, für die Untersuchung des Einflusses der Stäbchenlänge auf das rheologische Verhalten wohldefinierte Polymakromonomere in unterschiedlicher Hauptkettenlänge zur Verfügung zu haben, wurde durch eine anschließende Fraktionierung erreicht.

Die hier dargestellten Polymakromonomere bestehen aus Polystyrol-Seitenketten, die über eine Polystyrol-Hauptkette miteinander verbunden sind → PS-PS-Polymakromonomer.

In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit<sup>39</sup> wurde ebenfalls ein Polymakromonomer mit Polystyrol-Seitenketten dargestellt, welche aber über eine Polymethylmethacrylat-Hauptkette verbunden sind → PS-PMMA-Polymakromonomer. Während deren Darstellung bereits erfolgreich erprobt ist und keine nennenswerten präparativen Probleme bereitet, sind die Probleme bei der Darstellung der PS-PS-Polymakromonomere nicht oder nur unzureichend gelöst. Hierauf wird noch in den Kapiteln 4.4 und 4.5 ausführlich eingegangen.

Daß in dieser Arbeit trotzdem die schwerer zugänglichen PS-PS-Polymakromonomere dargestellt wurden, liegt im Folgenden begründet:

- *Unzureichende thermische Stabilität der PS-PMMA-Polymakromonomere*

Ein PS-PMMA-Polymakromonomer ist wegen seiner Esterbindungen zwischen Seitenketten und Rückgrat thermisch (und chemisch) weniger stabil als ein PS-PS-Polymakromonomer. Proben der jeweiligen Polymakromonomer-Spezies, 24h unter Normal-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen getestet, zeigen, daß ein PS-PS-Polymakromonomer ohne Probleme bei 180°C noch beständig ist, während ein PS-

PMMA-Polymakromonomer es nur bis maximal 160°C ist. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs kommt es zu einem oxidativen Abbau der Seitenketten und der Hauptkette. Ein Vergleich der GPC-Eluogramme, s. Abbildung 4-2, zeigt so eine Zunahme des Peaks im Molekulargewichtsbereich der Seitenketten ( $t=29$  min) und eine Abnahme des Peaks im Molekulargewichtsbereich der Polymakromonomeren ( $t=17$  bzw. 19 min), beides verbunden mit einer Verschiebung hin zu kleineren Molekulargewichten. Für die in dieser Arbeit durchzuführenden rheologischen Messungen in der Schmelze ist aber eine Temperaturbeständigkeit von kurzfristig ( $< 1$ h) mindest. 180°C und längerfristig ( $> 2$ h) mindestens 140°C erforderlich. Diese kurzfristige Temperaturbeständigkeit von 180°C besteht im Gegensatz zu den PS-PS-Polymakromonomeren bei den PS-PMMA-Polymakromonomeren nicht, wie in Abbildung 4-2 ebenfalls gezeigt. Das GPC-Eluogramm des PS-PS-Polymakromonomeren ist nach 1h bei 180°C praktisch unverändert, das des PS-PMMA-Polymakromonomeren dagegen zeigt hier schon einen deutlichen Abbau:

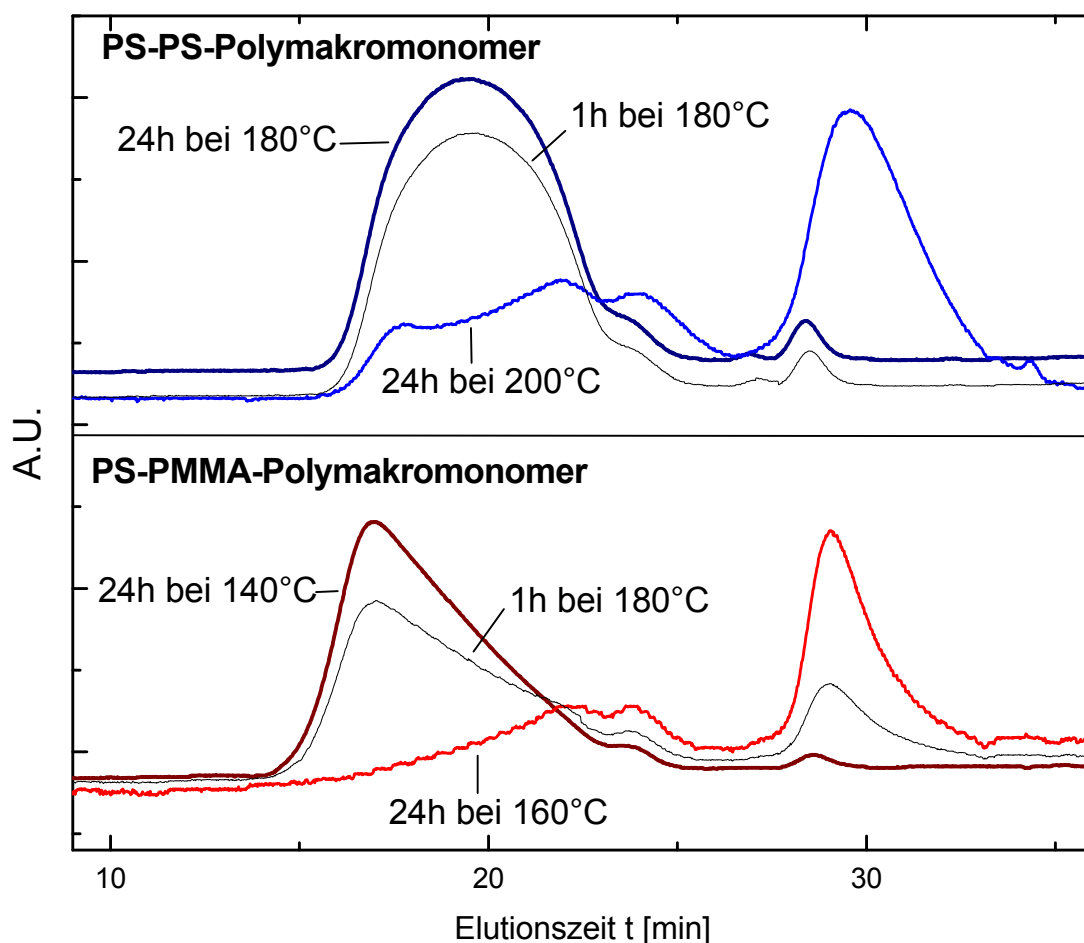


Abbildung 4-2: Vergleich der Temperaturbeständigkeiten von PS-PS- bzw. PS-PMMA-Polymakromonomer

- *Diskontinuität in der Verteilungskurve von PS-PMMA-Polymakromonomeren*

Ein weiterer Nachteil der PS-PMMA-Polymakromonomere besteht darin, daß die Verteilungskurve des unfraktionierten Polymers eine „Schulter“ hin zu kleineren Molekulargewichten aufweist. Dieser Umstand war bei vorangegangenen Synthesen von PS-PMMA-Polymakromonomeren zu beobachten.

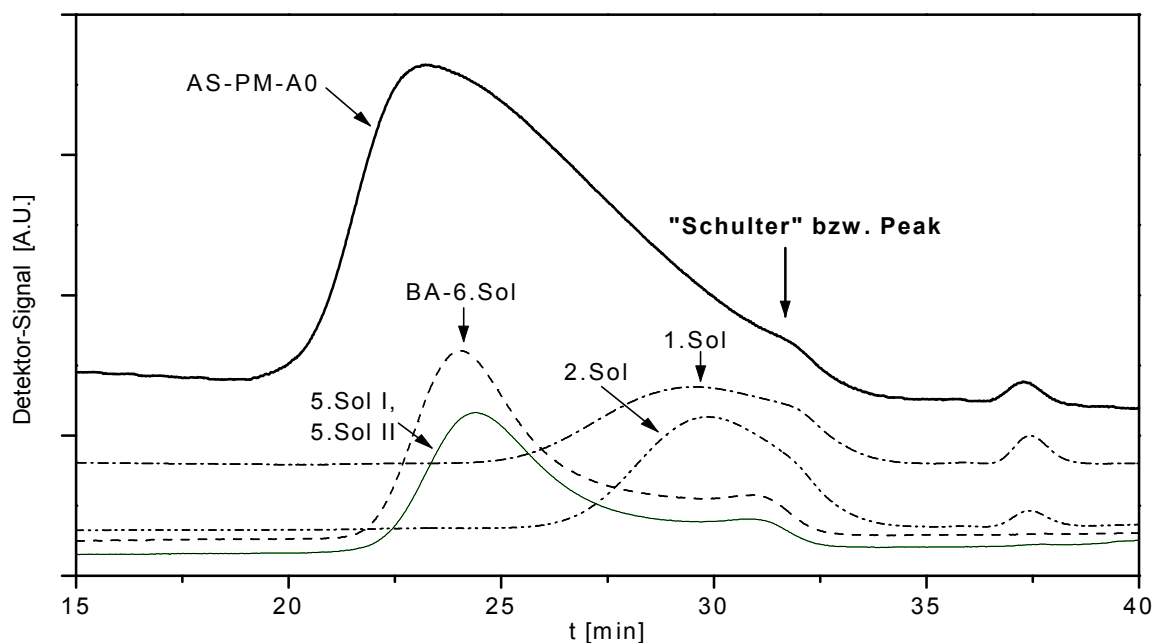


Abbildung 4-3: Vergleich der Verteilungskurven von einem PS-PMMA-Polymakromonomer (AS-PM-A0) und dessen Fraktionen

Dieses Phänomen der diskontinuierlichen Verteilung, über dessen Ursache schon an früherer Stelle <sup>39</sup> gemutmaßt wurde, ist reproduzierbar und wurde bei sämtlichen Polymerisationsansätzen von PS-MMA-Makromonomeren <sup>39</sup> beobachtet. Diese „Schulter“ oder Diskontinuität führte im Verlauf der CPF-Fraktionierung zum Teil zu Fraktionen, die eine nicht zu vernachlässigende bimodale Verteilung aufweisen (s. Abbildung 4-3). Diese Fraktionen sind somit nicht mehr als wohldefiniert zu betrachten. Dagegen zeigen die GPC-Eluogramme der PS-PS-Polymakromonomere (ein Beispiel ist in Abbildung 4-4 wiedergegeben) stets eine kontinuierliche Verteilung, das Problem bimodal verteilter Fraktionen taucht hier nicht auf.

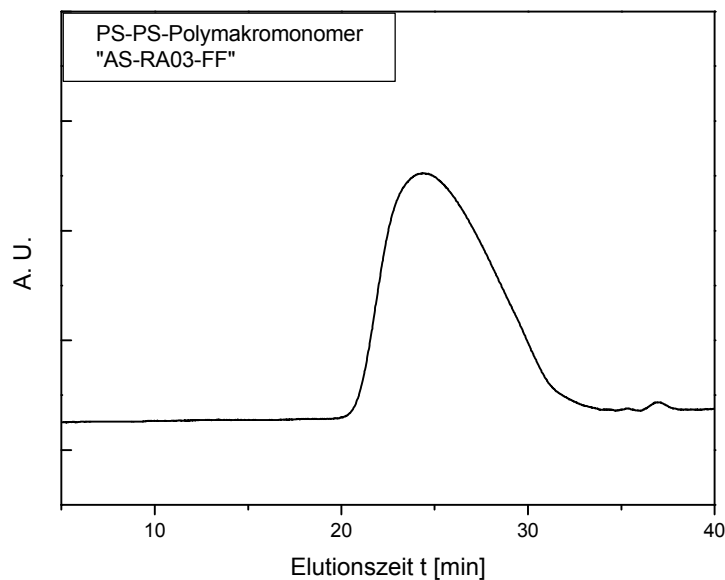


Abbildung 4-4: GPC-Eluogramm eines unfractionierten PS-PS-Polymakromonomers

Als Nachteil der PS-S-Makromonomere gegenüber den PS-MMA-Makromonomeren ist aus der Literatur<sup>40</sup> bekannt, daß PS-S-Makromonomere in der radikalischen Homopolymerisation kleinere Umsätze liefern, das entstandene Polymakromonomer also eine entsprechend kleinere Kettenlänge aufweist. Dafür ursächlich sind vermutlich Reste des als Funktionalisierungsreagenz eingesetzten Vinylbenzylchlorids (VBCl), welches schon in geringen Mengen die Polymerisation der Makromonomere durch Kettenübertragungsreaktionen stört. Durch eine verbesserte Aufreinigung des Makromonomeren sollte die anschließende Homopolymerisation zu höheren Umsätzen führen.

Ein weiteres Ziel in der Darstellung der für diese Arbeit benötigten Polymakromonomere ist die Darstellung des Polymakromonomers in einer größeren Menge von ca. 200g. In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit<sup>39</sup> stand nur eine erheblich geringere Menge von ca. 30g zur Verfügung. Die Durchführung einer CPF-Fraktionierung mit solchen geringen Mengen ist nicht nur vom Handling her schwierig, auch das Fraktionierungsergebnis leidet darunter: Wegen der kleinen Mengen an zu fraktionierendem Polymakromonomer und des Erfordernisses, für rheologische Untersuchungen Fraktionen in noch ausreichender Menge (mindest. 0,5g) zu erhalten, muß in relativ großen Schritten fraktioniert werden. Dies geht auf Kosten der Fraktioniergüte, d.h. der Polydispersität der Fraktionen. Umgekehrt führt eine Fraktionierung in kleinen Schritten zwar zu Fraktionen besserer (geringerer) Polydispersität, hat aber sehr kleine Mengen zur Folge, die nicht mehr ausreichend sind für nachfolgende rheologische Messungen. Darüber hinaus führt die Verwendung größerer Mengen zur Fraktionierung schon deswegen zu besseren Ergebnissen, weil damit die Dauer der einzelnen

CPF-Fraktionierläufe steigt, wodurch es zu einer besseren Gleichgewichtseinstellung zwischen Sol- und Gel-Phase kommt.

Die in der Literatur für PS-S-Makromonomere existierenden Synthesevorschriften (s. Kapitel 4.4) gelten für kleinere Mengen, die analytischen Zwecken genügen. Ein wichtiges neues Ziel dieser Arbeit ist daher die Verbesserung der Synthesevorschriften, mit dem auch größere Mengen (>50g) problemlos dargestellt werden können.

Alternativ zu der Verwendung von PS-PMMA-Polymakromonomeren bzw. PS-PS-Polymakromonomeren für rheologische Untersuchungen wäre prinzipiell auch ein Polymakromonomer mit Seitenketten aus Polydimethylsiloxan (PDMS) interessant. Ein solches Polymakromonomer bietet zum einen den Vorteil, aufgrund seiner niedrigen Glasübergangstemperatur schon bei RT flüssig zu sein, d.h. die rheologischen Messungen müßten nicht bei hohen Temperaturen mit der damit verbundenen Gefahr der Zersetzung durchgeführt werden. Zum anderen könnten Mischungen mit bereits schon vorhandenen kugelförmigen Teilchen <sup>41</sup>, die PDMS-Ketten auf der Oberfläche besitzen und deshalb mit einem solchen Polymakromonomeren voraussichtlich kompatibel wären, untersucht werden. Die Darstellung eines solchen Polymakromonomeren aus einem PDMS-MMA-Makromonomer ( $M_w=6300$  g/mol) mittels freier radikalischer Polymerisation scheiterte und führte nur zu einem gelartigen Produkt:

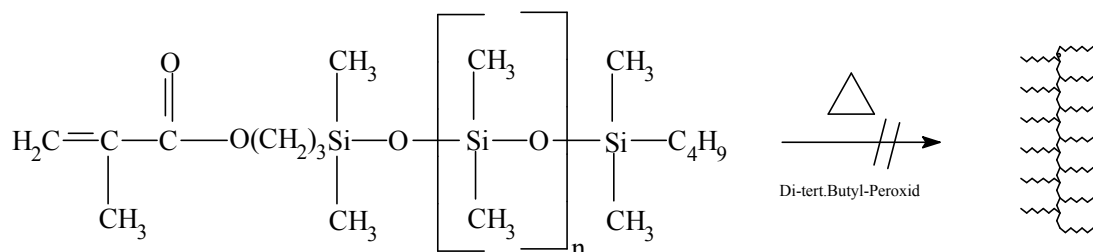


Abbildung 4-5: Synthese eines PDMS-MMA-Polymakromonomers

Die gelartige Konsistenz des Polymerisationsprodukts deutet daraufhin, daß keine Polymakromonomere entstanden sind, sondern eine Vernetzung der Makromonomere eingetreten ist. Ursache hierfür ist die Tatsache, daß bei der Synthese des PDMS-MMA-Makromonomers nicht nur monofunktionelles, sondern als Nebenprodukt auch höherfunktionelles Makromonomer entsteht. Dieser geringe Anteil führt dann zur Vernetzung des radikalischen Polymerisats. Rein monofunktionelle PDMS-MMA-Polymakromonomere

sind bisher nicht präparativ zugänglich, die Entwicklung einer entsprechenden Synthese dürfte im Rahmen dieser Arbeit zu aufwendig sein und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

### **4.3 Nomenklatur**

Der Übersichtlichkeit halber werden folgende Abkürzungen und Begriffe verwendet:

Die Bezeichnungen der linearen Polymere setzen sich zusammen aus der Abkürzung für den Namen und eine eventuell angehängte Ziffer gibt das Molekulargewicht in [g/mol] wieder. Also z.B. lineares Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol wird als PS-4000 bezeichnet.

Die Bezeichnung eines Makromonomers ergibt sich aus den Abkürzungen für Kette und Endgruppe (in dieser Reihenfolge). Das Molekulargewicht wird wieder als Ziffer angehängt, die Einheit ist ebenfalls [g/mol]. Ein Makromonomer mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol, bestehend aus einer Polystyrol-Kette mit einer Methylmethacrylat-Endgruppe wird somit als PS-MMA-4000 bezeichnet.

Analog erfolgt auch die Bezeichnung der Polymakromomere: Zuerst die Benennung der Seitenketten, dann die Hauptkette und zuletzt eine eventuelle Angabe des Molekulargewichts in [kg/mol]. Z.B. ein Polymakromonomer mit einer Hauptkette aus Polymethylmethacrylat, Seitenketten aus Polystyrol und mit einem Molekulargewicht von 2100 kg/mol heißt dann PS-PMMA-Polymakromonomer bzw. PS-PMMA-2100.

Da die in dieser Arbeit dargestellten Polymakromomere alle ungefähr gleichgroße Seitenketten von ca. 4000 g/mol haben, wird auf diese Angabe in den Bezeichnungen verzichtet.



## 4.4 Synthese der Makromonomere

Der erste Schritt in der Darstellung von Polymakromonomeren liegt in der Synthese eines endgruppenfunktionalisierten Makromonomers. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, sollen in dieser Arbeit keine PS-PMMA-Polymakromonomere, sondern PS-PS-Polymakromonomere dargestellt werden, welche die Synthese von PS-S-Makromonomeren voraussetzen. Aus Gründen der Kompatibilität (Mischbarkeit mit linearem Polystyrol mit  $M_w=3800$  g/mol für rheologische Messungen) liegt das angestrebte Molekulargewicht der Makromonomere bei ungefähr  $M_w\approx 4000$  g/mol.

Das Makromonomer sollte ferner einen hohen Funktionalisierungsgrad aufweisen (nicht funktionalisierte Ketten können nicht mehr entfernt werden), möglichst keine di- oder oligomeren Nebenprodukte enthalten und absolut frei von überschüssigem Funktionalisierungsreagenz sein. Wie in Kapitel 4.5 ausgeführt, sind dies für eine Polymerisation zu hohen Umsätzen bzw. Molekulargewichten wichtig Voraussetzungen.

Eine weitere Anforderung besteht in der Notwendigkeit, Makromonomer in Mengen von mindestens 100g und mehr darstellen zu können. Dieses wird, wie nachfolgend gezeigt werden wird, auch ein noch zu lösendes Problem sein.

Für die Darstellung von PS-S-Makromonomeren existieren in der Literatur mehrere Arbeitsvorschriften, die von einer anionischen Polymerisation des Styrols ausgehen, welches anschließend mit einem halogenierten Styrolderivat funktionalisiert wird:

*Asami*<sup>42</sup> beschrieb die Umsetzung von lebenden Polystyryllithium mit Vinylbenzylchlorid. Unter bestimmten Bedingungen (mehrfacher Überschuss an Vinylbenzylchlorid, Benzol bzw. THF/Benzol-Mischung als Reaktionsmedium, Reaktionstemperatur bei 0°C) erhielt er Makromonomere hoher Funktionalität ohne Dimerisierung der entstandenen Makromonomere.

*Nakahama et al.*<sup>43</sup> setzten das Polystyryllithium bei -78°C in THF mit verschiedenen 4-( $\omega$ -Halogenalkyl)styrolen um. Ein Teil der Halogenalkylstyrole (Chlorpropyl- und Brommethylstyrol) führten zur Dimerisierungsreaktion, andere (Brompropyl-, Brombutyl- und Iodpropylstyrol) dagegen ohne Dimerisierung zu Makromonomeren hoher Funktionalität.

*Lutz et al.*<sup>44</sup> hingegen verwendeten Natrium als Gegenion und setzten vor der Umsetzung der Anionen mit Vinylbenzylbromid Diphenylethylen (DPE) zur Verringerung der Reaktivität der Anionen hinzu, was ebenfalls zu Makromonomeren hoher Funktionalität führte.

Diesen auf einer anionischen Polymerisation und anschließender Funktionalisierung beruhenden Synthesewegen sind jedoch folgende Probleme gemeinsam, die hohe Anforderungen an Reaktionsführung und Reinheit der Substanzen verursachen:

- H-acide Verunreinigungen wie Wasser oder Säuren führen zum vorzeitigen Abbruch des Kettenwachstums bzw. verhindern eine Funktionalisierung
- Verunreinigungen, die als starke Überträger wirken, stören ebenfalls das Kettenwachstum
- Sauerstoff greift aufgrund seiner Elektrophilie die anionischen Ketten an, was eine Dimerisierung dieser zur Folge hat
- Das Funktionalisierungsreagenz ist unter Umständen teilweise mehrfach halogeniert und bindet so mehr als nur eine anionische Kette
- die gebildeten anionischen Ketten selbst können Polymerisationsreaktionen eingehen, indem sie die Vinylgruppe des Funktionalisierungsreagenz oder die eines bereits gebildeten (Oligo)Makromonomers angreifen

Es wurde zunächst der von *Asami* beschriebene Reaktionsweg probiert (s. Abbildung 4-6), der seinen Ergebnissen nach zu dimerisierungsproduktfreiem und vollständig funktionalisiertem Makromonomer führt: Ausgehend von *sec*-Butyllithium als Initiator wird Styrol in einer Benzol- bzw. THF/Benzol-Lösung zum Polystyryllithium polymerisiert und dieses langsam bei 0°C zu einer THF-Lösung von Vinylbenzylchlorid (VBCl) zugetropft, welche einen mehrfachen stöchiometrischen Überschuss an VBCl enthält (s. Kap 8.2, Arbeitsvorschrift 4.2 bzw. 4.3)

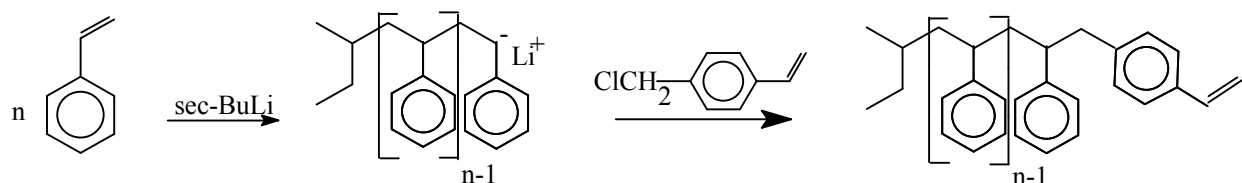


Abbildung 4-6: Reaktionsweg gemäß *Asami*

Erste Ansätze gemäß *Asami* führten zunächst zu keinem befriedigenden Ergebnis, da, wie nachfolgend gezeigt, entweder eine deutliche Dimerisierung der Makromonomere auftrat oder das Makromonomer nur gering funktionalisiert war. Die Synthese bedurfte einer Reihe von

Verbesserungen, um PS-S-Makromonomer hoher Funktionalität sowie geringer Polydispersität im größeren Mengenmaßstab darzustellen. Als kritische Punkte der Synthese sind folgende zu beachten:

a) Dimerisierung durch Sauerstoff

*Asami* stellte die Makromonomere im analytischen Maßstab (max. 9g) dar und konnte daher die gesamte Synthese in *einer* geschlossenen Apparatur durchführen. Für Synthesen im größeren Maßstab, wie hier durchgeführt, ist dies aus technischen Gründen nicht oder nur schwer möglich. Es muß mit mehrteiligen und wesentlich voluminöseren Apparaturen gearbeitet werden, was naturgemäß den Grad an Verunreinigung durch Sauerstoff stark erhöht. Der Anteil der durch Sauerstoff verursachten Dimerisierung steigt dementsprechend mit an.

Aus diesem Umstand heraus ergibt sich die Forderung, mit kleinen Lösungsmengen, also mit möglichst konzentrierten Lösungen, zu arbeiten, und die Polystyrylanionen möglichst rasch weiter umzusetzen. Auch eine Herabsetzung der Reaktivität der Polystyrylanionen entschärft dieses Problem. Auf diese Möglichkeit wird noch nachfolgend eingegangen.

Als Beispiel für eine ausschließlich durch Sauerstoff hervorgerufene Dimerisierung sei das GPC-Eluogramm (s. Abbildung 4-7) einer Probe der Polystyryl-Lösung vor der Zugabe zum Funktionalisierungsreagenz aus dem Reaktionsansatz AN228 (s. Tabelle 4-1) angeführt. Deutlich ist der durch die Dimerisierung der Polystyrylanionen herrührende Peak bei ungefähr doppeltem Molekulargewicht zu erkennen. Einem Vergleich der Peakflächen im GPC-Eluogramm zufolge, liegt der Anteil an Dimerisierungsprodukt bei 15%.

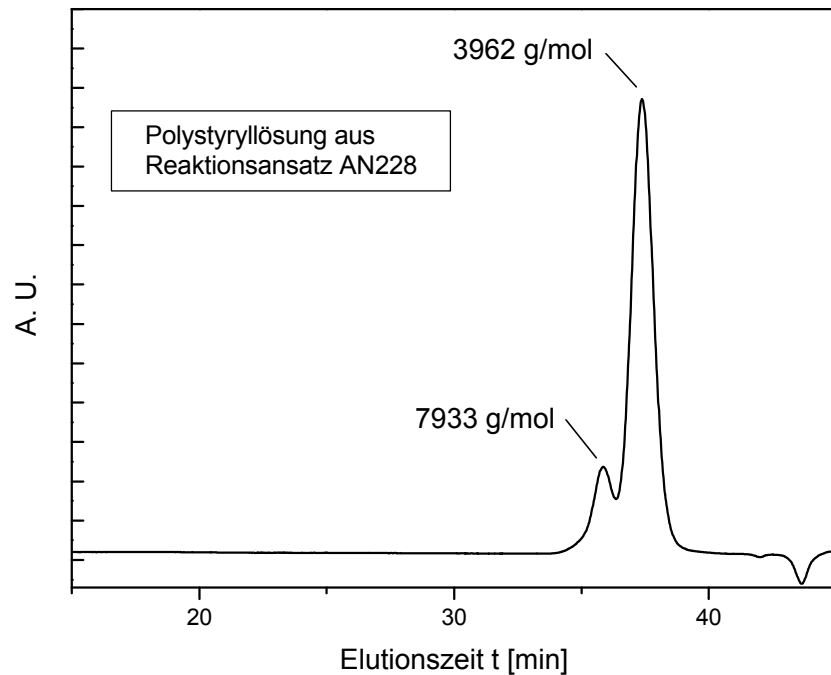


Abbildung 4-7: GPC-Eluogramm eines teilweise dimerisierten Polystyrylanions (Reaktionsansatz AN228)

Der Nachweis der Dimerisierung von anionischen Polystyryl-Ketten durch Sauerstoff wurde bereits durch eine Molekulargewichtsanalyse mittels MALDI-TOF erbracht<sup>45</sup>. Der genaue Reaktionsmechanismus ist nicht bekannt, vermutlich wird durch den elektrophilen Sauerstoff dem anionischen Kettenende ein Elektron entzogen, so daß radikalische Polymerkettenenden entstehen. Diese kombinieren direkt bzw. unter Einbau eines Sauerstoffmoleküls miteinander und bilden so Dimere:

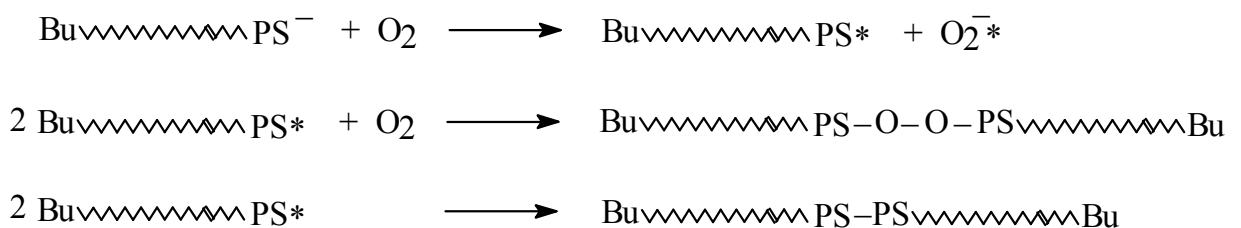


Abbildung 4-8: Möglicher Reaktionsmechanismus der sauerstoffbedingten Dimerisierung von anionischen Polystyryl-Ketten

## b) Einfluß des Lösungsmittels

Die anionische Polymerisation sollte für ein möglichst gleichmäßiges und störungsfreies Kettenwachstum in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol stattfinden, während für die ungehinderte Funktionalisierung mit VBCl ein möglichst polares Medium wie THF notwendig ist. Ein polares Lösungsmittel bewirkt eine hohe Solvataion des Polystyryl-Lithium-Ionenpaars und mindert so die Wahrscheinlichkeit, daß die Polystyrylanionen nicht nur die Halogenfunktion, sondern auch die Vinylgruppe des Funktionalisierungsreagenz angreifen, was ebenfalls zu einer Dimerisierung der Ketten führt.

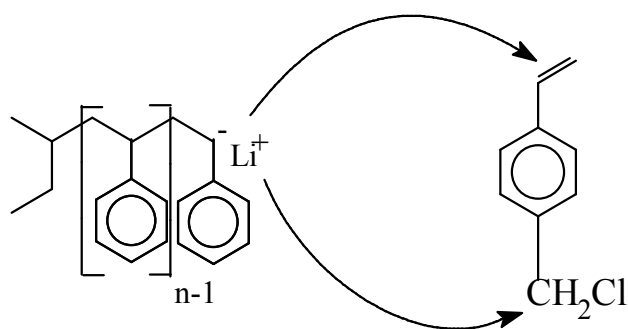


Abbildung 4-9: Konkurrenzreaktionen des Polystyrylanions am VBCl

Als Konsequenz hieraus wurde die anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel (Benzol) durchgeführt. Eine anionische Polymerisation in einem polaren Lösungsmittel wie THF führt zu Nebenreaktionen, die im Ergebnis zu einer breiteren Molekulargewichtsverteilung des Polymers führen<sup>46</sup>. Da für die Funktionalisierung ein möglichst polares Medium günstig ist, wurde gemäß *Asami* die Lösung des Polystyryllithiums in Benzol zu dem in THF gelösten Funktionalisierungsreagenz hinzugegeben (→ Kapitel 8, Arbeitsvorschrift 4.2). In einer Variation dieser Reaktionsführung wird nach Beendigung der Polymerisation die Polystyryllithium-Lösung mit THF verdünnt und dann erst der Lösung mit dem VBCl zugegeben (→ Kapitel 8, Arbeitsvorschrift 4.3). Besonders bei Syntheseansätzen im Maßstab von mehr als 20g stellten sich beide Arbeitsschritte, die Verdünnung der Polystyryllithium-Lösung mit THF und die Zugabe dieser Lösung zum Funktionalisierungsreagenz, als problematisch dar, da diese stark mit dem Risiko des Sauerstoffeintrags und der resultierenden Kettenkopplung verbunden sind.

Ein Beispiel hierfür ist mit dem Reaktionsansatz AN1305 (s. Tabelle 4-1) gegeben, der ebenfalls im großen Maßstab (100g) durchgeführt wurde. In dem Vergleich der GPC-

Eluogramme (siehe Abbildung 4-10) ist die Zunahme der sauerstoffbedingten Dimerisierung in dem Kolben mit der Lösung der Polystyrylanionen genau zu verfolgen, angefangen vom Polystyrylanion vor der THF-Zugabe (i), nach der THF-Zugabe (ii) und 4h danach (iii) (so lange beanspruchte das langsame Zutropfen zu der VBCI-Lösung):

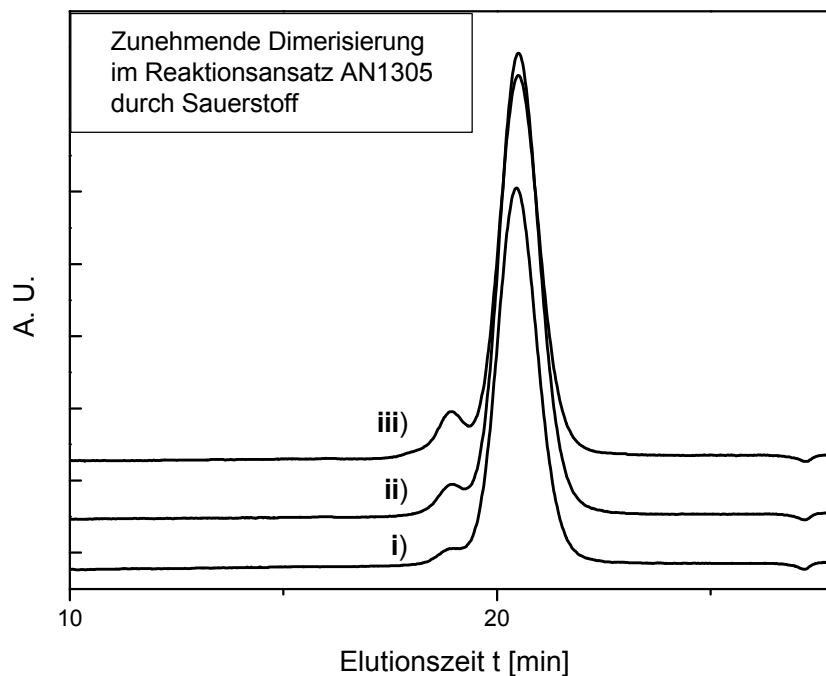


Abbildung 4-10: Vergleich der GPC-Eluogramme von Reaktionsansatz AN1305

- i) Polystyrylanion vor der THF-Zugabe
- ii) Polystyrylanion unmittelbar nach der THF-Zugabe
- iii) Polystyrylanion nach 4h Verweildauer

### c) Konzentrationsverhältnis von VBCI zu Polystyrylanionen

Um die in b) beschriebene Addition der Polystyrylanionen an die Vinylfunktion des VBCI möglichst weit zu unterdrücken, ist ein möglichst großes Verhältnis von der Konzentration des VBCI [VBCI] zu der Konzentration der Polystyrylanionen [PS-Anion] notwendig. Aus diesem Grund wird auch die VBCL-Lösung nicht zu den Polystyrylanionen hinzugegeben, sondern umgekehrt die Lösung der Polystyrylanionen langsam zu der stark rührenden VBCI-Lösung zugetropft. Diese Vorgehensweise birgt zudem den Vorteil, daß eine weitere Konkurrenzreaktion, die Addition der Polystyrylanionen an die Vinylfunktion der bereits gebildeten Makromonomere, unterdrückt werden kann.

Gemäß *Asami* sollte für ein Konzentrationsverhältnis von  $[\text{VBCl}]/[\text{PS-Anion}] > 6$  die Dimerisierung ganz unterbleiben. Bei dem größten Teil seiner Syntheseansätze bestand sogar ein Konzentrationsverhältnis  $[\text{VBCl}]/[\text{PS-Anion}] = 14$ , welches für die ersten Syntheseansätze dieser Arbeit zunächst ebenfalls verwendet wurde.

Ein solcher großer stöchiometrischer Überschuß an VBCl wirkt sich aber nachteilig auf den Gehalt an überschüssigem VBCl im Makromonomer aus. Trotz mehrfachen Umfällens blieb immer noch ein deutlicher Rest übrig, der durch den charakteristischen stechenden Geruch und die grünliche Färbung des umgefällten und gefriergetrockneten Makromonomers noch auffällig war. Dieser Rest stört nicht nur bei der anschließenden radikalischen Polymerisation der Makromonomere, sondern auch bei der Bestimmung der Funktionalität der Makromonomere mittels Jodzahl ( $\rightarrow$  Kapitel 8, Arbeitsvorschrift 4.7), da schon geringe Mengen des niedermolekularen VBCl die Konzentration an Vinylgruppen in der Makromonomerprobe stark erhöhen. So ergaben sich für die Makromonomere aus den Reaktionsansätzen AN1707 und AN119 (s. Tabelle 4-1) unsinnig hohe Funktionalitäten von  $f=2,11$  und  $f=1,69$  !

Ein großes Konzentrationsverhältnis  $[\text{VBCl}]/[\text{PS-Anion}]$  hat weiterhin zur Folge, daß die Konzentration der Lösung mit den Polystyrylanionen niedrig sein sollte, was zum einen die Menge an Lösungsmittel erhöht ( $\Rightarrow$  mit dem unter a) beschriebenen Risiko des Sauerstoffeintrags) und zum anderen die Menge an in die VBCl-Lösung einzutropfender Polystyryl-Lösung erhöht. Daraus resultieren dann wieder neue, unter d) beschriebene Schwierigkeiten.

#### d) Geschwindigkeit der Zugabe von Polystyryllithium zur VBCl-Lösung

Für ein lokal (an der Eintropfstelle) möglichst großes Verhältnis von  $[\text{VBCl}]$  zu  $[\text{PS-Anion}]$ , wie in c) postuliert, sollte die Geschwindigkeit mit der die Lösung der Polystyrylanionen zur VBCl-Lösung zugetropft wird, nicht zu hoch sein, um die Konzentration an noch nicht umgesetzten Polystyrylanionen in der VBCl-Lösung möglichst gering zu halten und damit die in b) erwähnte Dimerisierung zu verhindern. Bei einer Synthese im größeren Mengenmaßstab, wie hier durchzuführen, bedeutet aber eine sehr geringe Zutropfgeschwindigkeit eine Zunahme des Risikos, daß die Polystyrylanionen auf die unter a) beschriebene Weise zerstört werden. Eine zu kleine Eintropfgeschwindigkeit ist also daher auch nicht günstig. Eine Stabilisierung der

Polystyrylanionen durch Minderung der Reaktivität, wie schon in a) postuliert, wäre eine mögliche Lösung dieses Problems.

Ein Beispiel für diese Problematik ist bereits unter b) mit dem Reaktionsansatz AN1305 im Maßstab von 100g gegeben worden. Aber auch bei Ansätzen im kleinen Maßstab, also mit kleineren Lösungsmengen und entsprechend kürzeren Eintropfzeiten, tritt diese Problematik ebenfalls zu Tage, wie anhand des folgenden Beispiels, dem Reaktionsansatz AN119 (s. Tabelle 4-1) gezeigt werden kann, siehe hierzu Abbildung 4-1.

GPC-Eluogramm 1 zeigt das Polystyryl zu Anfang der Synthese bzw. GPC-Eluogramm 2 das Polystyryl nach Zugabe von THF zur Verdünnung der Lösung. Die durch Sauerstoffeintrag bewirkte Dimerisierung ist noch relativ gering (ca. 6% der Peakfläche). Obwohl dieser Synthese-Ansatz nur im kleinen Maßstab (20g) durchgeführt wurde, beanspruchte wegen der großen Verdünnung der Polystyrylanionen-Lösung das vollständige Eintropfen in die VBCl-Lösung 2 Stunden. Wie am GPC-Eluogramm 4 zu sehen, steigerte sich nach dieser Zeit der Anteil an Dimerisierungsprodukt (im Kolben der Polystyrylanionen-Lösung) nochmals deutlich (auf 21% der Peakfläche):

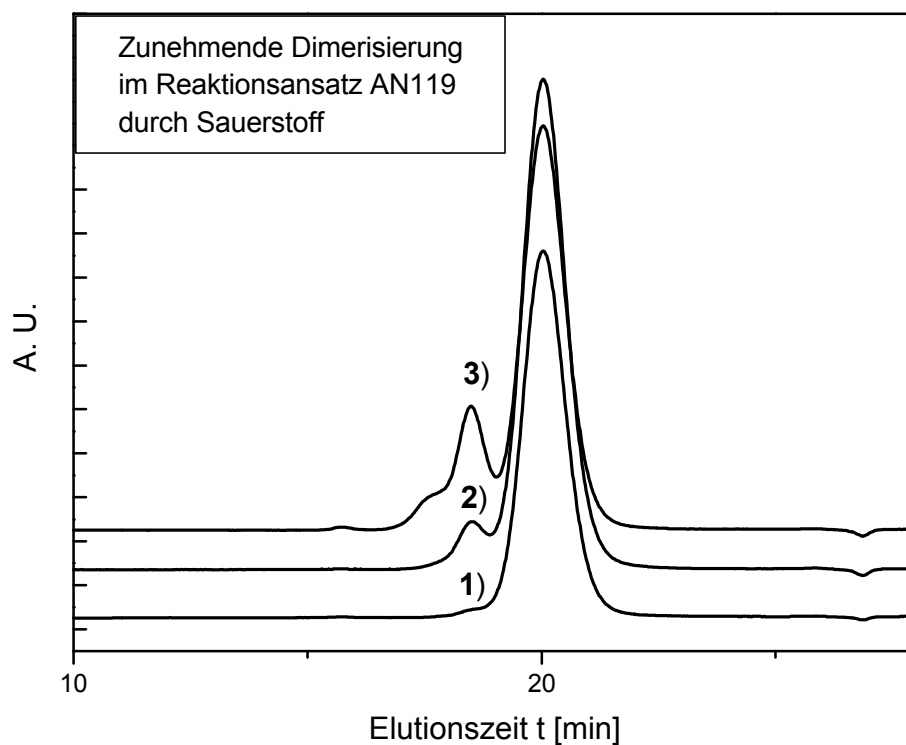


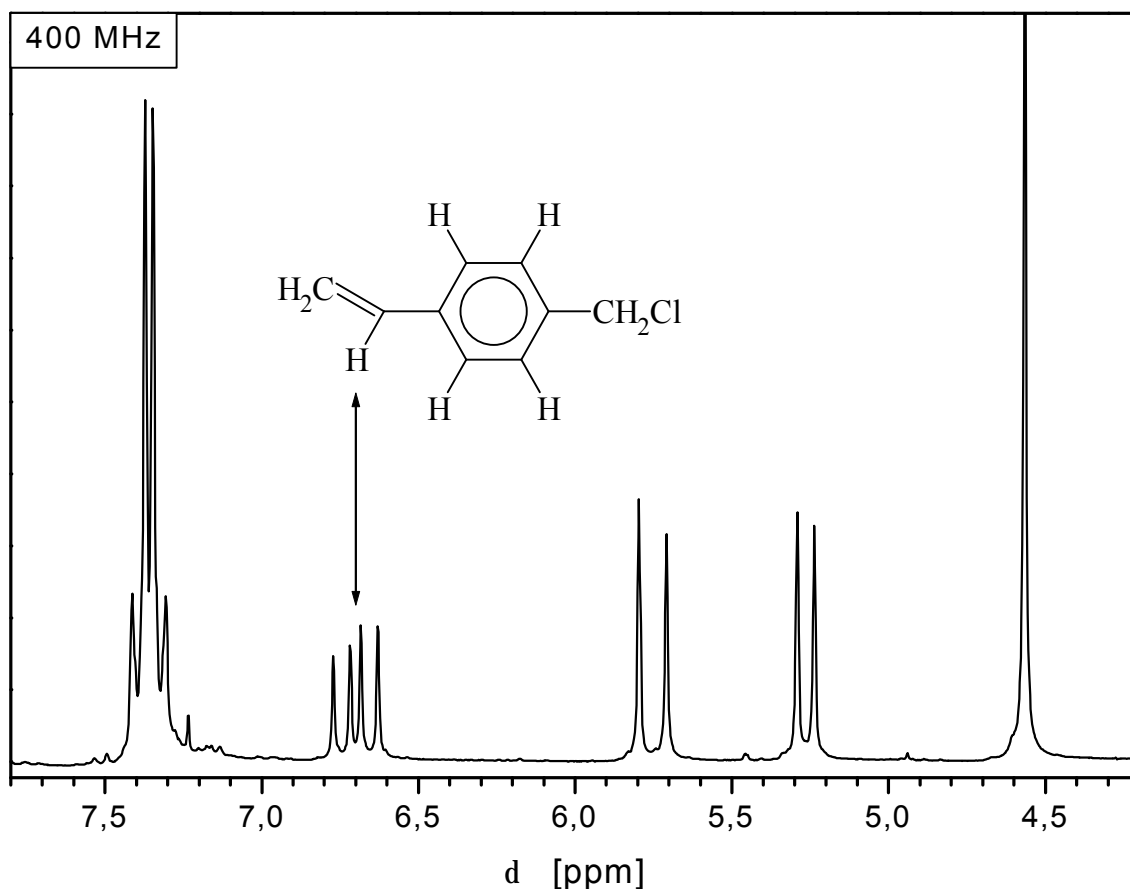
Abbildung 4-11: Vergleich der GPC-Eluogramme des Reaktionsansatz AN119

- 1) Polystyryl vor der THF-Zugabe
- 2) Polystyryl unmittelbar nach der THF-Zugabe
- 3) Polystyryl nach 2h Verweildauer



## e) Isomerenreinheit des VBCl

In einem der ersten Reaktionsabsätze (AN1707, s. Tabelle 4-1) wurde das von der Fa. ACROS vertriebene VBCl eingesetzt. Dieses ist kein reines para-VBCl, sondern ein Gemisch der para- und meta-Isomeren. Für die Funktionalisierungsreaktion ist dies aber aus folgendem Grund problematisch: Wie schon in a) erläutert, steht der nukleophile Angriff der Polystyrylanionen auf das halogenierte Kohlenstoffatom des VBCl in Konkurrenz zum Angriff auf dessen Vinylfunktion. Es ist aber bekannt<sup>47</sup>, daß die nukleophile Substitution des Chloratoms am VBCl durch das Polystyryl im Fall des meta-Isomers des VBCl sehr viel langsamer abläuft als beim para-Isomer. Aus diesem Grund wurde in den nachfolgenden Ansätzen das von der Fa. ALDRICH vertriebene VBCl eingesetzt, welches ausschließlich das para-Isomer enthält, wie in einer <sup>1</sup>H-NMR-Aufnahme (s. Abbildung 4-12) zu erkennen ist. Im Fall eines meta-Isomers des VBCl wäre das Signal des in der Abbildung 4-12 markierten Wasserstoffatoms der Vinylfunktion nicht bei  $\delta=6,7$  ppm, sondern bei  $\delta=6,2$  ppm zu finden.

Abbildung 4-12: <sup>1</sup>H-NMR von p-VBCl

Die beschriebenen Einflüsse und Wechselwirkungen der verschiedenen Reaktionsparameter a) bis d) sind in Abbildung 4-13 schematisch zusammengefaßt:

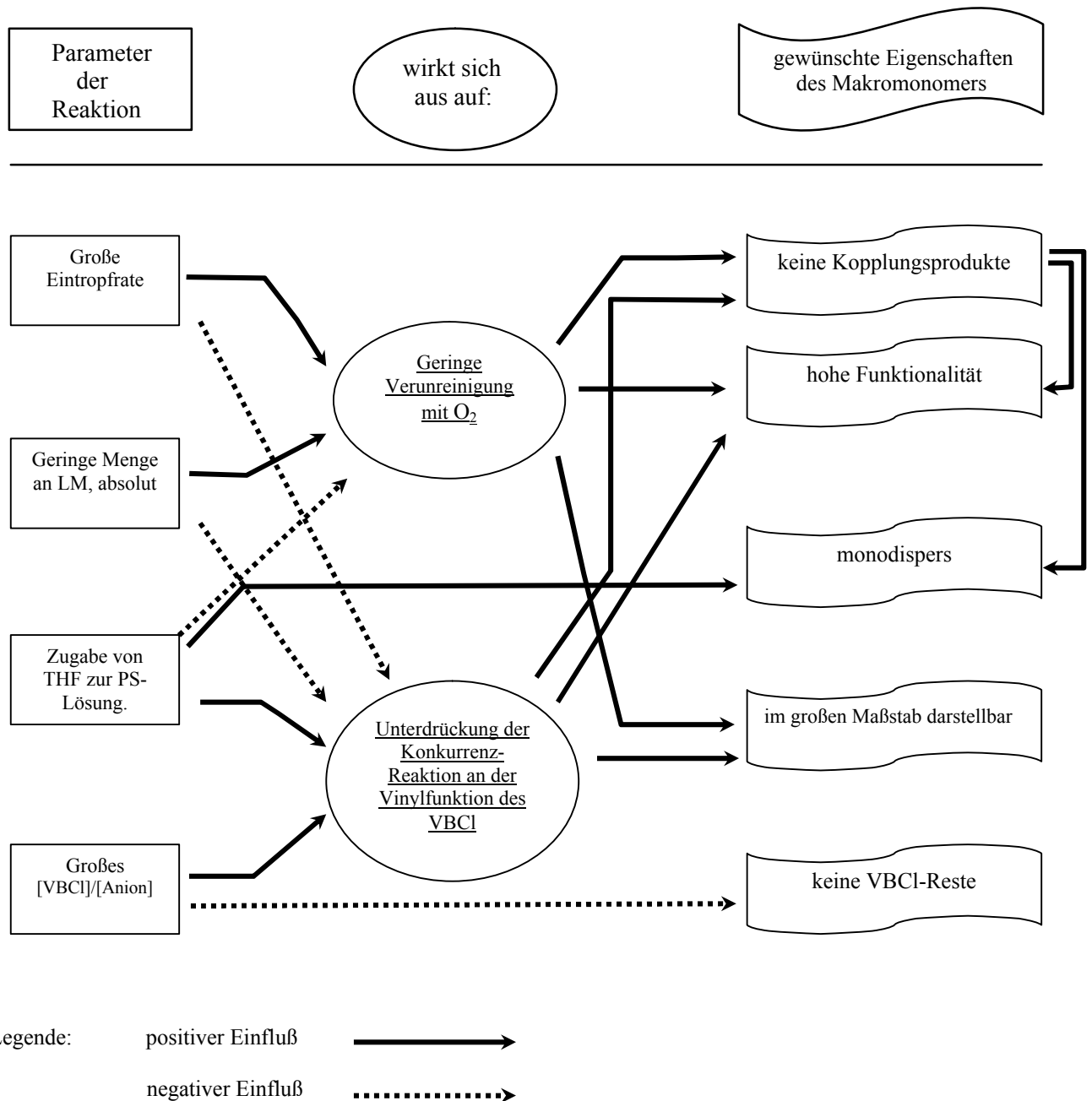


Abbildung 4-13: Die Parameter der PS-S-Makromonomer-Synthese und ihre gegenseitige Beeinflussung

Es wird deutlich, daß zum Teil keine eindeutigen Verbesserungen möglich sind, da wie schon beschrieben eine Änderung der Reaktionsparameter sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf das entstehende Makromonomer haben kann.

Dieser „Knoten“ konnte erst durch eine Modifizierung der Synthese gemäß *Lutz et al.* „durchschlagen“ werden:

Die Polystyrylanionen werden vor der Funktionalisierung mit einer stöchiometrischen Menge an 1,1-Diphenylethylen (DPE) umgesetzt (→ Kapitel 8, Arbeitsvorschrift 4.4).

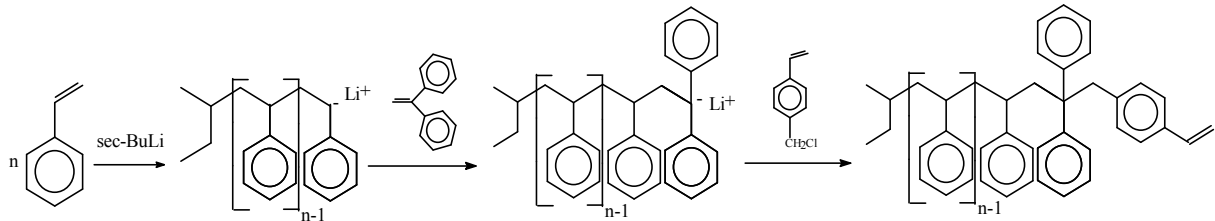


Abbildung 4-14: PS-S-Makromonomer-Synthese mit Terminierung durch DPE

Diese Terminierung setzt die Reaktivität der Polystyrylanionen herab bzw. erhöht deren Selektivität, was mehrere Konsequenzen beinhaltet:

- Die Polystyrylanionen sind unempfindlicher gegenüber  $O_2$ -Verunreinigungen bzw. ihre Lebensdauer ist vergrößert
  - Weitgehende Unterdrückung der sauerstoffbedingten Dimerisierung von Polystyryllithium auch im größeren Synthese-Maßstab (180g)
  - Zugabe von THF zur Lösung des Polystyryllithiums ist wesentlich unkritischer

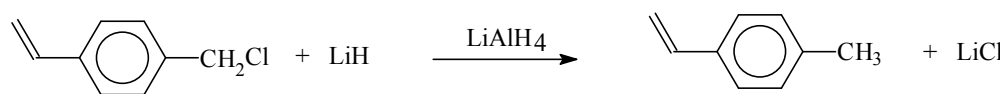
Zur Verdeutlichung seien die GPC-Eluogramme der Reaktionsansätze AN1305 (s. Abbildung 4-10) und AN119 (s. Abbildung 4-11) miteinander verglichen. Da im Ansatz AN1305 im Unterschied zu AN119 die Polystyrylanionen nach beendeter Polymerisation mit DPE terminiert wurden, tritt trotz des fünffach größeren Ansatzes und doppelter Verweildauer im Reaktionskolben eine wesentlich geringere sauerstoffbedingte Dimerisierung der Polystyrylanionen auf.

- Die Konkurrenzreaktion am VBCl (Angriff der Polystyrylanionen an der Vinylfunktion des VBCl) wird zugunsten der Reaktion an der Halogenfunktion zurückgedrängt
  - PS-S-Makromonomer ist hochfunktionalisiert und praktisch frei von Dimerisierungsprodukten
  - Es ist ein wesentlich geringerer stöchiometrischer Überschuß an VBCl notwendig (anstatt mit einem 14-fachen wird nur mit einem 2-fachen Überschuß gearbeitet)

Ein Beispiel hierfür ist der Syntheseansatz AN1007 (s. Abbildung 4-15). Trotz des großen Maßstabs von 180g findet sich im GPC-Eluogramm des terminierten und funktionalisierten Makromonomers nur ca. 2% Kopplungsprodukt. D.h., durch die DPE-Terminierung der Polystyryl-Kette ist die PS-S-Makromonomer-Synthese auch im großen Maßstab ohne nennenswerte Bildung von Dimerisierungsprodukten möglich.

Eine zusätzliche Verbesserung der Synthese stellt die chemische Aufreinigung des fertigen Makromonomers dar. Trotz mehrfachen Umfällens des fertigen Makromonomers enthält dieses immer noch überschüssiges VBCl, was, wie schon erwähnt, die Umsetzung zu den Polymakromonomeren empfindlich stört. Auch eine chromatographische Abtrennung des VBCl scheiterte mangels eines geeigneten Laufmittels.

Eine wesentlich weniger arbeitsaufwendige und im Ergebnis bessere Methode ist es, das überschüssige VBCl nach beendeter Funktionalisierung der Makromonomere mit einem Reduktionsmittel chemisch umzusetzen. Als Reduktionsmittel wird Lithiumhydrid verwendet, was einen geringen Anteil an Lithiumalanat (als Wasserstoffüberträger) enthält. Gemäß



wird das überschüssige VBCl auf schonende Weise rasch und vollständig zu Methylstyrol umgesetzt, das mittels Umfällens leicht entfernt werden kann (s. Kap. 8, Arbeitsvorschrift 4.5). Diese Verbesserung macht sich nicht nur bei der radikalischen Polymerisation der Makromonomere (s. Kapitel 4.5) bemerkbar, auch in der Funktionalitätsbestimmung der Makromonomere mittels Jodzahl zeigen die realistischen Werte von  $f=0,94$  bzw.  $f=0,86$  für die Makromonomere der Reaktionsansätze AN2104 bzw. AN1305 (s. Tabelle 4-1), daß diese kein überschüssiges VBCl mehr enthalten.

Die eingehend genannten Verbesserungen der PS-S-Makromonomersynthese führten zu einer Arbeitsvorschrift ( $\rightarrow$  Kap.8, Arbeitsvorschrift 4.6), nach der nun Syntheseansätze im großen Maßstab zu hochfunktionalisierten PS-S-Makromonomeren führen, welche fast frei von Dimerisierungsprodukten sind.

Die besagte Arbeitsvorschrift ist so Grundlage für die Reaktionsansätze AN1007 und AN3107 von jeweils 180g. Die erhaltenen PS-S-Makromonomere PS-S-3880 und PS-S-4060 weisen, wie in Abbildung 4-15 zu sehen, fast identische Molekulargewichte und Verteilungen auf. Für

die anschließende Homopolymerisation im großen Maßstab konnten sie daher im Verhältnis 1:1 gemischt werden, diese Mischung wurde als PS-S-3970 bezeichnet. Abbildung 4-16 zeigt das dazugehörige GPC-Eluogramm.

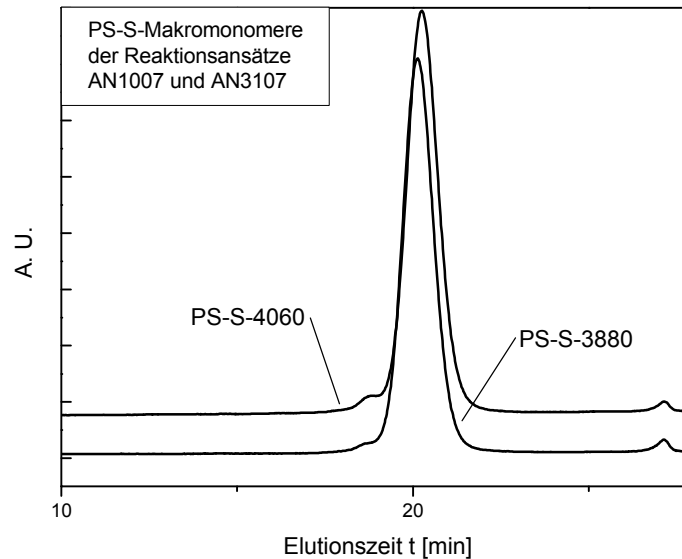


Abbildung 4-15: Vergleich der GPC-Eluogramme von PS-S-3880 und PS-S-4060

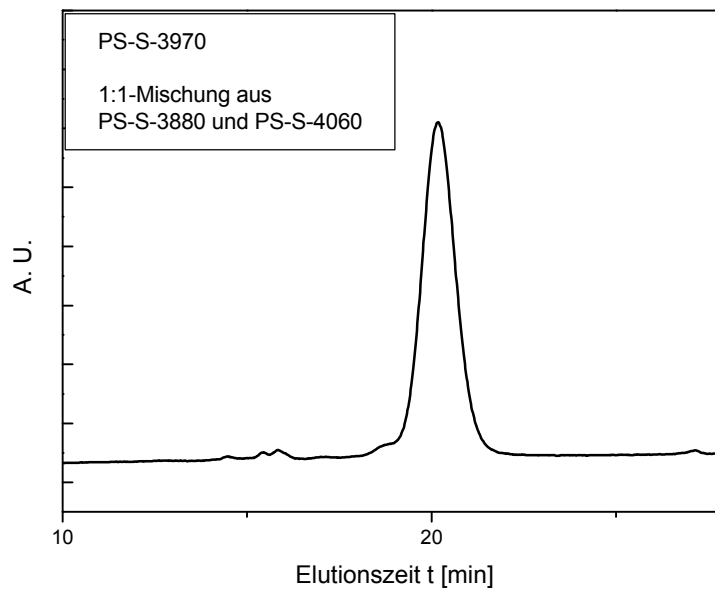


Abbildung 4-16: GPC-Eluogramm von PS-S-3970

In der folgenden Tabelle 4-1 sind die Ergebnisse einiger Syntheseansätze zusammengefaßt:

Tabelle 4-1: Syntheseansätze der PS-S-Makromonomere

Ansatz	Makro- monomer	Arbeits- vorschrift	Größe d. Ansatzes [g]	Abbruch d. Kette mit	[VBCI] / [Anion]	Mw [g/mol] GPC (Maldi)	Mw/Mn lt. GPC	Zugabe von DPE	Funktionali- sierungsgrad f <sup>a</sup>	Anmerkungen <sup>b</sup> zur Verteilung
AN7897	PS-3800	4-1	50	Methanol	-	3500 (3791)	1,04	-	-	monodispers „Eintopf“- Reaktion
AN1707	PS-S- 3800	4-2	50	p/m-VBCI	14 : 1	3800	-	-	0,26 (NMR) 2,11 (jod.)	stark bimodal 40:60
AN228	PS-S- 3300	4-2	20	p-VBCI	14:1	3300	-	-	0,49 (NMR) 1,67 (jod.)	leicht bimodal 11.89
AN119	PS-S- 4000	4-3	20	p-VBCI	14:1	4000	-	-	0,82 (NMR) 1,69 (jod.)	bimodal 20:80
AN910	PS-S- 4300	4-4	20	p-VBCI	2:1	4300	1,07	+	0,89 (NMR) 1,17 (jod.)	leicht bimodal 6:94
AN3012	PS-S- 2200	4-5	20	p-VBCI	2:1	2200 (2384)	1,11	+	0,81 (jod.)	leicht bimodal 9:91
AN2104	PS-S- 2050	4-5	20	p-VBCI	2:1	1800 (2054)	1,09	+	0,94 (jod.)	fast monodispers
AN1305	PS-S- 3650	4-5	100	p-VBCI	2:1	3400 (3651)	1,09	+	0,86 (jod.)	fast monodispers
AN1007	PS-S- 4350	4-5	180	p-VBCI	2:1	4115 (4350)	1,04	+	0,93 (jod.)	monodispers
AN3107	PS-S- 4550	4-5	180	p-VBCI	2:1	4359 (4554)	1,06	+	0,90 (jod.)	monodispers

Der Erfolg der Funktionalisierung wurde bei allen Reaktionsansätzen quantitativ ermittelt (durch <sup>1</sup>H-NMR und/oder Jodometrie), eine qualitative Beurteilung der Reaktionsprodukte hinsichtlich ihrer Struktur erfolgte durch eine MALDI-TOF-Aufnahmen und einer

<sup>a</sup> Der Funktionalisierungsgrad der Makromonomere ist jodometrisch (s. Kap. 8, Arbeitsvorschrift 4.7) bestimmt worden. Im Fall der Makromonomere, welche noch VBCI-Rückstände enthalten, ergeben sich aber, wie bereits in c) erklärt, unsinnige Funktionalisierungsgrade ( $f > 1$ ). Hier wurde auf eine Bestimmung der Funktionalität per <sup>1</sup>H-NMR zurückgegriffen, die aber im Vergleich zur Jodometrie ungenauer ist

<sup>b</sup> Falls das Polymer eine bimodale Verteilung aufweist, so wird diese gemäß dem prozentualen Anteil der Peakflächen im GPC-Eluogramm beschrieben.

Molekulargewichtsanalyse. Die folgenden Abbildungen 4-17a und 4-17b zeigen am Beispiel des Makromonomers PS-S-2050 aus dem Reaktionsansatz AN2104 eine solche MALDI-TOF-Aufnahme:

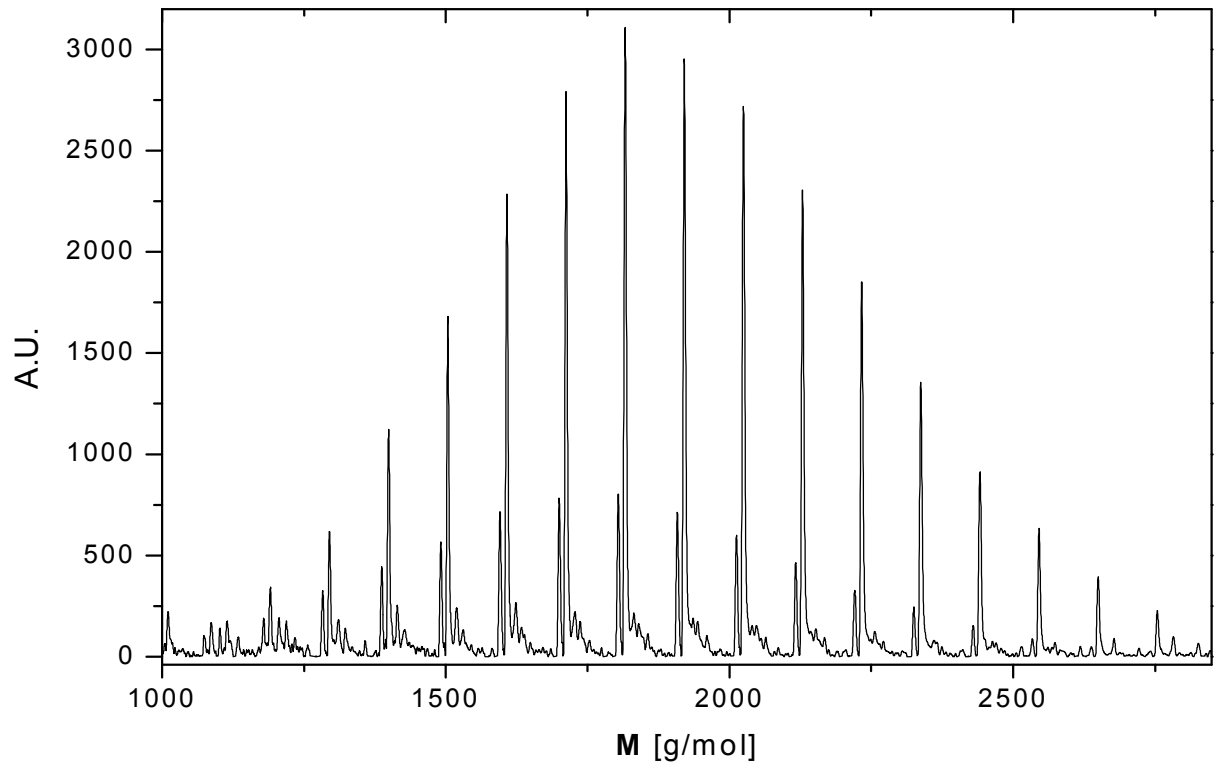


Abbildung 4-17 a: MALDI-TOF von PS-S-2050 (gesamt)

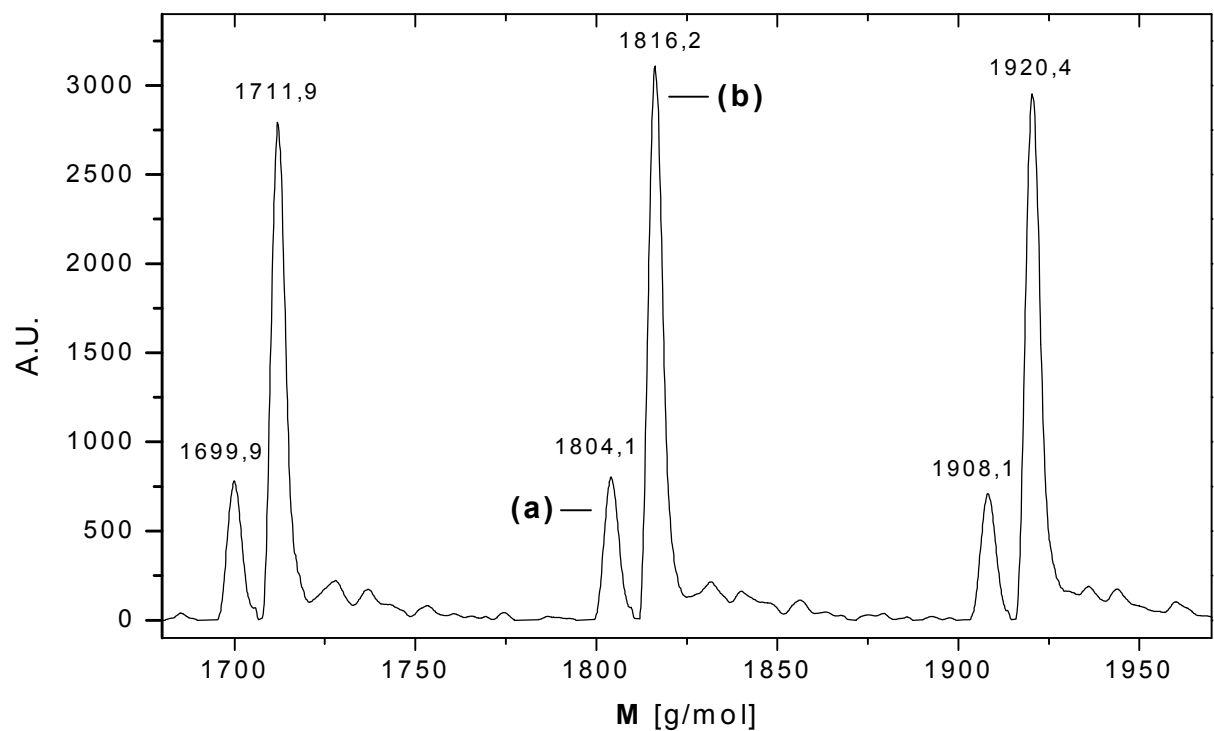


Abbildung 4-17 b: MALDI-TOF von PS-S-2050 (vergrößerter Ausschnitt)

Eine Analyse der Molekulargewichte ergibt hier, daß Peak (a), siehe Abbildung 4-17 b, dem DPE-terminierten, aber unfunktionalisierten Makromonomer entspricht, während Peak (b) zu dem terminierten und funktionalisierten Makromonomeranteil gehört. Eine Aussage über den prozentualen Anteil einer Spezies in der Probe anhand der Peakhöhe erlaubt die MALDI-Spektrum aber nicht. Die unterschiedlichen Peakhöhen entstehen durch den unterschiedlichen Grad der Ionisierbarkeit der verschiedenen Molekülspezies.



## 4.5 Umsetzung des Makromonomers zum Polymakromonomer

Ziel in der Darstellung der kammförmigen Polymakromonomere ist es, die erhaltenen PS-S-Makromonomere möglichst quantitativ zu den PS-PS-Polymakromonomeren umzusetzen.

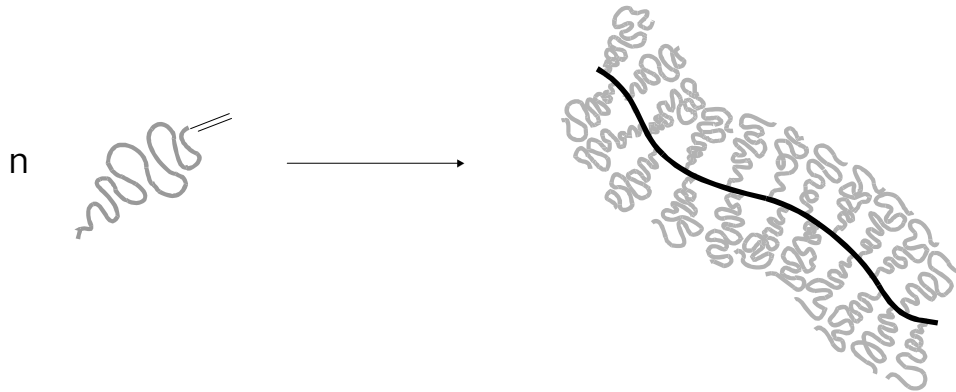


Abbildung 4-18: Umsetzung von Makromonomer zum Polymakromonomer

Die darzustellenden Polymakromonomere sollen dabei folgenden Kriterien genügen:

- Kompatibilität mit PS-3800
- Thermische Stabilität bis mindestens 180°C (zu mindestens bis zu 1h)
- Ähnlich kettensteif wie PS-PMMA-Polymakromonomer (Kuhnlänge  $L_k > 700 \text{ \AA}$ )
- Verschiedene wohldefinierte Kettenlängen (bezüglich des Rückgrats) aufweisen, d.h. die Polydispersität ( $M_w/M_n$  gemäß GPC) sollte mindestens kleiner 1.5 sein und die Polymerisationsgrade zwischen ca. 100 und 1500 liegen

Während die ersten Punkte durch Verwendung der PS-S-Makromonomere gewährleistet sind, ist der letzte Punkt von der in der Polymakromonomersynthese verwendeten Polymerisationsart abhängig. Prinzipiell sind folgende Polymerisationsarten des Makromonomers möglich:

### 4.5.1 Freie radikalische Polymerisation

Die freie, also unkontrolliert verlaufende radikalische Polymerisation der Makromonomere ist im Unterschied zu den nachfolgend genannten Varianten (s. 4.5.2 und 4.5.3) erfolgreich im Sinne des Erreichens eines quantitativen Umsatzes und erprobt: *Tsukahara et al.*<sup>48 49 50 51</sup> entwickelte eine Synthese, die es erlaubt, Polymakromonomere mit einem Polymerisationsgrad von mehreren hundert Segmenten darzustellen. Aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens dieser Arbeit stellt sich diese Art der Synthese als die Methode der Wahl dar.

Die freie radikalische Polymerisation liefert typischerweise ein breit verteiltes Polymerisat, was der Notwendigkeit für physikalisch-chemische Untersuchungen, möglichst wohldefinierte Polymere zu verwenden, zunächst entgegensteht, und eine anschließende Fraktionierung notwendig macht. Dieser Nachteil wird jedoch in diesem Fall egalisiert, da eine Fraktionierung nicht nur zu eng verteilten Polymeren führt. Die erhaltenen Fraktionen haben unterschiedliche Molekulargewichte, womit ein weiteres Ziel der Synthese erreicht wäre (vergl. Kapitel 4.2).

Als kritische Punkte der freien radikalischen Polymerisation sind folgende hervorzuheben:

1. Während die Polymerisation der PS-MMA-Makromonomere quantitativ mit Umsätzen von bis zu 90% verläuft, führte sie im Fall der hier zu verwendenden PS-S-Makromonomere bisher zu kleineren Umsätzen mit entsprechend geringeren Molekulargewichten. Als Ursache werden Rückstände des Funktionalisierungsreagenz (hier: VBCl) im Makromonomer vermutet.
2. Die Polymakromonomersynthese, die bisher üblicherweise im Maßstab von wenigen Gramm durchgeführt wurde, ist hier im Mengenmaßstab von 100g und mehr durchzuführen. Damit nimmt nicht nur das Problem der Sauerstoffverunreinigung zu, auch kann das Auftreten eines Temperaturgradienten innerhalb des Reaktionskolbens, der in diesem Mengenmaßstab sehr viel voluminöser ist, zu einer nicht gleichmäßig verlaufenden Polymerisationsreaktion führen.

Zum Erreichen von hohen Polymerisationsgraden wird in dieser radikalischen Homopolymerisation mit einer kleinen Initiatorkonzentration und einer sehr großen Makromonomerkonzentration gearbeitet. Mit letzterer ist der Nachteil verbunden, daß das

wachsende Kettenende leicht durch niedermolekulare Verunreinigungen (wie z.B. VBCl) und Initiatorradikale abgebrochen werden kann: Einerseits sind diese im Gegensatz zu den hochmolekularen Makromonomeren sehr beweglich (großer Diffusionskoeffizient), zum anderen erleichtert die große Segmentdichte am wachsenden Kettenende aus sterischen Gründen die Reaktion mit niedermolekularen Partikeln gegenüber den hochmolekularen<sup>c</sup>. Beides kann hier zu einem vorzeitigen Abbruch des Kettenwachstums mit entsprechend niedrigen Polymerisationsgraden führen.

Die radikalische Polymerisation der Makromonomere stellt somit große Anforderungen an die Reinheit der Substanzen, der resultierende Aufwand ist dementsprechend: Das Lösungsmittel wird mittels Rückflußdestillation über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und anschließend entgast bzw. das Makromonomer mehrfach umgefällt und gefriergetrocknet. Das hierfür verwendete Benzol und Methanol müssen vorher zur Entfernung radikalischer Verunreinigungen über Azobisisobutyronitril (AIBN) destilliert werden. Der Reaktionskolben wird im Hochvakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet. Auch die Polymerisation selber findet unter Schutzgas statt. Das als Initiator eingesetzte AIBN ist mit Methanol umzukristallisieren.

Wegen der genannten kritischen Punkte sind die Maßnahmen zur Aufreinigung der Substanzen für eine erfolgreiche Synthese von PS-S-Makromonomeren im großen Maßstab von nochmals erhöhter Bedeutung.

Trotz dieser Maßnahmen führten erste Polymerisations-Ansätze von PS-S-Makromonomeren im analytischen, also kleinen Maßstab von 5 g, zunächst zu deutlich kleineren Umsätzen bzw. Molekulargewichten im Vergleich zu einer Polymerisation mit PS-MMA-Makromonomeren ähnlichen Molekulargewichts und Funktionalität (s. Abbildung 4-19).

---

<sup>c</sup> Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß das Kettenwachstum der Polymakromomere in einer freien radikalischen Homopolymerisation diffusionskontrolliert ist, und zwar abhängig von Molekulargewicht und Konzentration des Makromonomers. Da die Polymerisation hier im hochviskosen Medium mit makromolekularen Monomeren stattfindet, stellt sich von Anfang an ein Trommsdorff-Gel-Effekt ein, der eine erhöhte kinetische Kettellänge bewirkt und so zu großen Polymerisationsgraden führt. Eine Selbstbeschleunigung der Polymerisation, also eine Zunahme der Polymerisationsrate, ist aber im Unterschied zu niedermolekularen Monomeren nicht zu beobachten, wie von Tsukahara et al.\* ermittelte Zeit-Umsatz-Kurven zeigen. Bei der Polymerisation makromolekularer Monomeren im hochviskosen Medium ändert sich die Stärke des Gel-Effekts nur kaum mit dem Polymerisationsfortgang, so daß das Molekulargewicht der gebildeten Polymakromomere nur wenig vom Umsatz abhängt. Eine Beschleunigung der hier ohnehin relativ niedrigen Polymerisationsrate bleibt aus.

\* Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **22**, 1546 (1989)

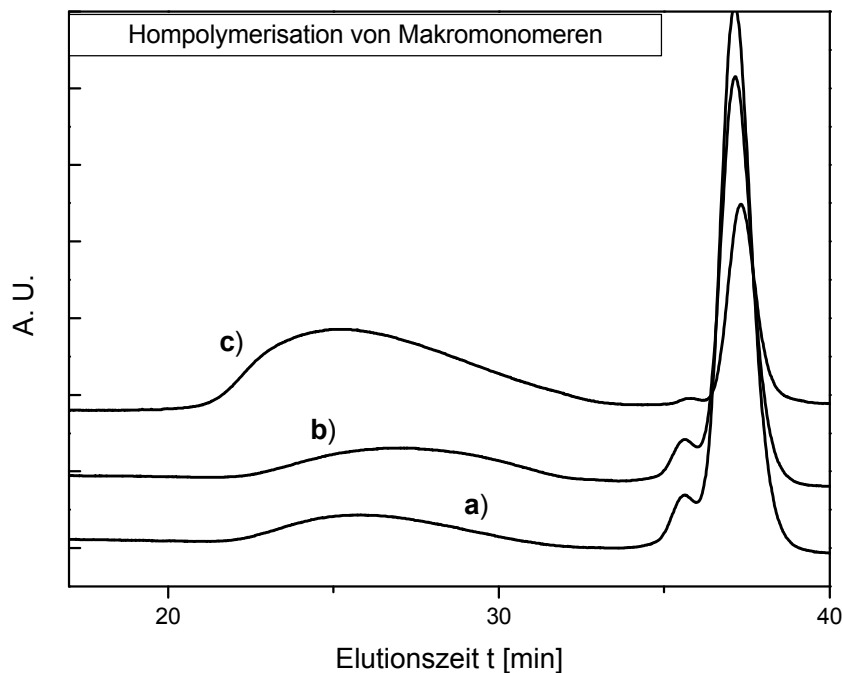


Abbildung 4-19: Vergleich der GPC-Eluogramme

- a) PS-PS-1350
- b) PS-PS-1810
- c) PS-PMMA-3220

Die in Abbildung 4-19 gezeigten PS-PS-Polymakromonomere haben das PS-S-4300 zur Grundlage, welches, da mit DPE terminiert, eine hohe Funktionalität aufweist, aber nicht auf der in Kapitel 4.4 beschriebenen Weise mit  $\text{LiH/LiAlH}_4$  von  $\text{VBCl}$ -Resten gereinigt wurde. Die Homopolymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie für die PS-MMA-Makromonomere (s. Kapitel 8, Arbeitsvorschrift 4.8) durchgeführt.

Während im Fall des PS-MMA-Makromonomers der Umsatz bei 82% (gem. GPC) liegt, erreichen die PS-S-Makromonomere lediglich 20% bzw. 29%. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von *Tsukahara et al.*<sup>40</sup>, hier lieferten Makromonomere ähnlichen Molekulargewichts Umsätze von ca. 80% (bei PS-MMA-Makromonomeren) bzw. ca. 35% (bei PS-S-Makromonomeren).

Da als Ursache für die geringen Umsätze der PS-S-Makromonomere Reste des  $\text{VBCl}$  vermutet wurden, ist in einem weiteren Polymerisationsansatz das PS-S-3650 verwendet worden, welches im Unterschied zum vorhergehenden mittels  $\text{LiH/LiAlH}_4$  von überschüssigen  $\text{VBCl}$  befreit wurde. Die Reaktionsbedingungen wurden beibehalten. Der

Vergleich der GPC-Eluogramme (s. Abbildung 4-20) der Polymerisate zeigt einen deutlich erhöhten Umsatz im Fall des PS-S-Makromonomers, dieser liegt nun bei 67%. Das polymerisationsinaktive Kopplungsprodukt des PS-S-Makromonomers nicht mitgerechnet, liegt der erreichte Umsatz noch höher (bei ca. 70%) !

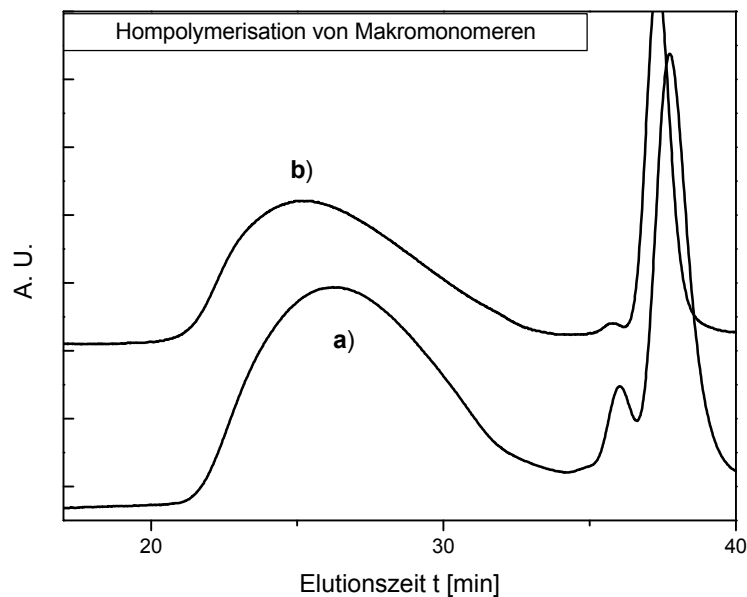


Abbildung 4-20: Vergleich der GPC-Eluogramme

a) PS-PS-1770

b) PS-PMMA-3220

Damit ist eindeutig gezeigt, daß PS-S-Makromonomere durch eine entsprechende Aufreinigung wesentlich höhere Umsätze in der radikalischen Homopolymerisation ergeben. Reste von nicht umgesetzten VBCl im PS-S-Makromonomer sind, wie vermutet, tatsächlich die Hauptursache für im die Vergleich zu den PS-MMA-Makromonomeren deutlich niedrigeren Umsätzen.

Ein weiterer kritischer Punkt in der freien radikalischen Polymerisation der Makromonomere (eingangs in Punkt 2. beschrieben) ist, daß bei Polymerisationsansätzen im großen Mengenmaßstab das Risiko von Sauerstoffverunreinigung bzw. das Auftreten eines Temperaturgradienten ein Problem darstellen kann. Ein Polymerisationsansatz im 50g-Maßstab mit dem PS-S-Makromonomer PS-S-3650 verläuft jedoch völlig problemlos. Ein

Vergleich der GPC-Eluogramme (s. Abbildung 4-21) zeigt, daß das entstandene PS-PS-2110 bezüglich Umsatz und Molekulargewichtsverteilung mit dem PS-PS-1770, welches im 5g-Maßstab dargestellt wurde (s. Tabelle 4-2), praktisch identisch ist. Bezüglich des Molekulargewichts ist das im größeren Maßstab synthetisierte PS-PS-2110 sogar noch besser.

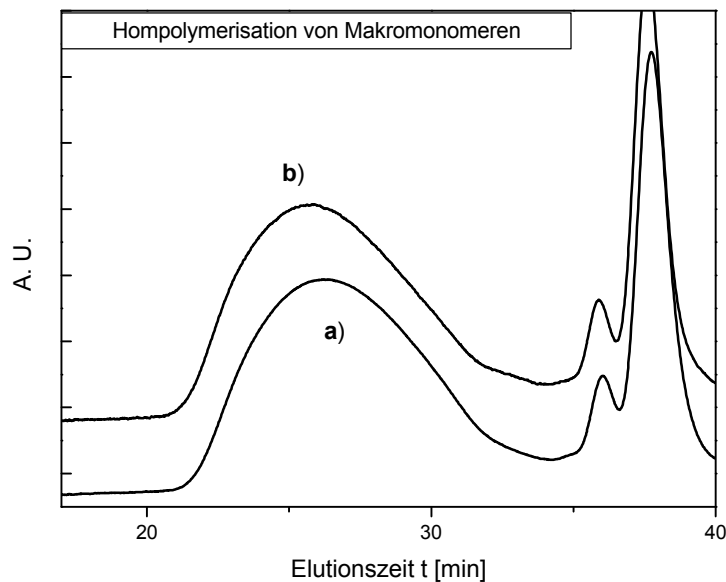


Abbildung 4-21: Vergleich der GPC-Eluogramme

a) PS-PS-1770

b) PS-PS-2110

Alle bisher beschriebenen Polymerisationsansätze wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen, d.h. gleiche Reaktionstemperatur und -dauer, gleiche Initiatorkonzentration und gleicher Lösungsmittelanteil durchgeführt. (Kap. 8, Arbeitsvorschrift 4.8) Um die Polymerisationsumsatz der PS-S-Makromonomere weiter zu steigern, wurde der Lösungsmittelanteil um 20 vol-% verringert, um so den *Trommsdorf*-Gel-Effekt zu verstärken, der für die Polymerisation der Makromonomere zu hohen Umsätzen verantwortlich ist (→ Kapitel 8.2, Arbeitsvorschrift 4.9). Die Polymerisation des PS-S-3650 mit dieser Modifikation zeigt tatsächlich, daß diese Maßnahme eine weitere Verbesserung der freien radikalischen Homopolymerisation der PS-S-Makromonomere bringt, wie in Abbildung 4-22 zu sehen ist. Während zwar der Umsatz gegenüber den vorhergehenden Ansätzen gleichgeblieben ist, sind die erreichten Molekulargewichte (Zahlen- und Gewichtsmittel) deutlich angestiegen und liegen im Bereich der PS-PMMA-Polymermakromonomere bzw. teilweise sogar darüber (s. Tabelle 4-2).

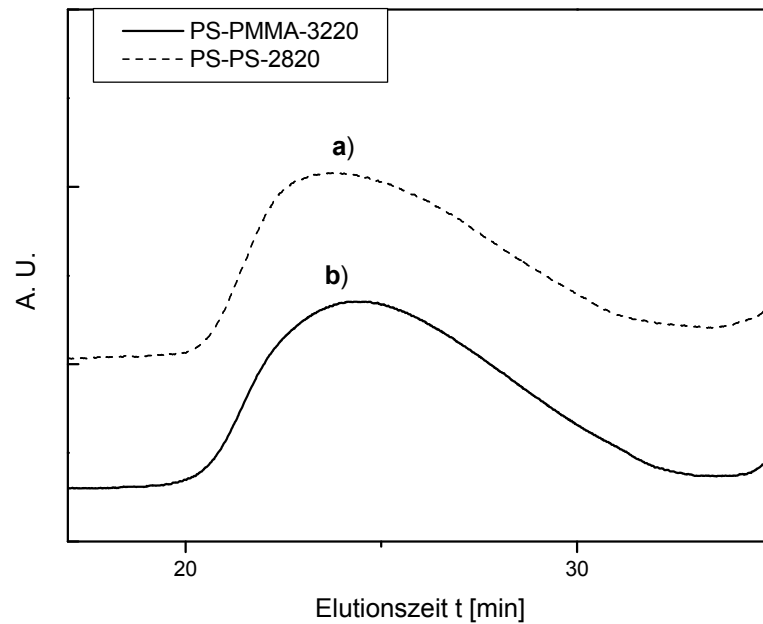


Abbildung 4-22: Vergleich der GPC-Eluogramme

a) PS-PS-2820

b) PS-PMMA-3220

Da für die rheologischen Untersuchungen in dieser Arbeit Polymakromonomere möglichst großer Kettensteifheit gewünscht sind, sollten die Polymakromonomere auch keine zu hohen Molekulargewichte erreichen, da mit steigendem Molekulargewicht der stäbchenartige Charakter der semiflexiblen Polymakromonomere wieder schwindet. Mit der Absicht möglichst viel Polymakromonomer im mittleren Molekulargewichtsbereich ( $1000 \text{ kg/mol} < M_w < 3000 \text{ kg/mol}$ ) zu erhalten, wurde vorsichtshalber für die weiteren radikalischen Polymerisationen der Lösungsmittelanteil wieder erhöht, also gemäß Arbeitsvorschrift 4.8 (s. Kap. 8.2) verfahren.

Zur Darstellung eines PS-PS-Polymakromonomers im großen Maßstab wurden das im großen Maßstab synthetisierte PS-S-4450 (eine 1:1 Mischung aus PS-S-4350 und PS-S-4550, s. Kap. 4.4) gleichmäßig auf mehrere Kolben bis zu je 50g verteilt und gemäß Arbeitsvorschrift 4.8 polymerisiert.

Die erreichten Umsätze liegen gegenüber früheren Polymerisationsansätzen mit dem PS-S-3650, trotz wieder erhöhtem Lösungsmittelanteil, bei 81-83%, also auf dem Niveau der PS-MMA-Makromonomere. In der folgenden Abbildung 4-22 ist gut zu erkennen, daß die radikalischen Homopolymerisation des von VBCl gereinigten Makromonomers PS-S-4450

auch im großen Maßstab (50g) problemlos zu hohen Umsätzen führt. Weder bezüglich des Umsatzes noch der Molekulargewichtsverteilung sind größere Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktionsansätzen zu festzustellen.

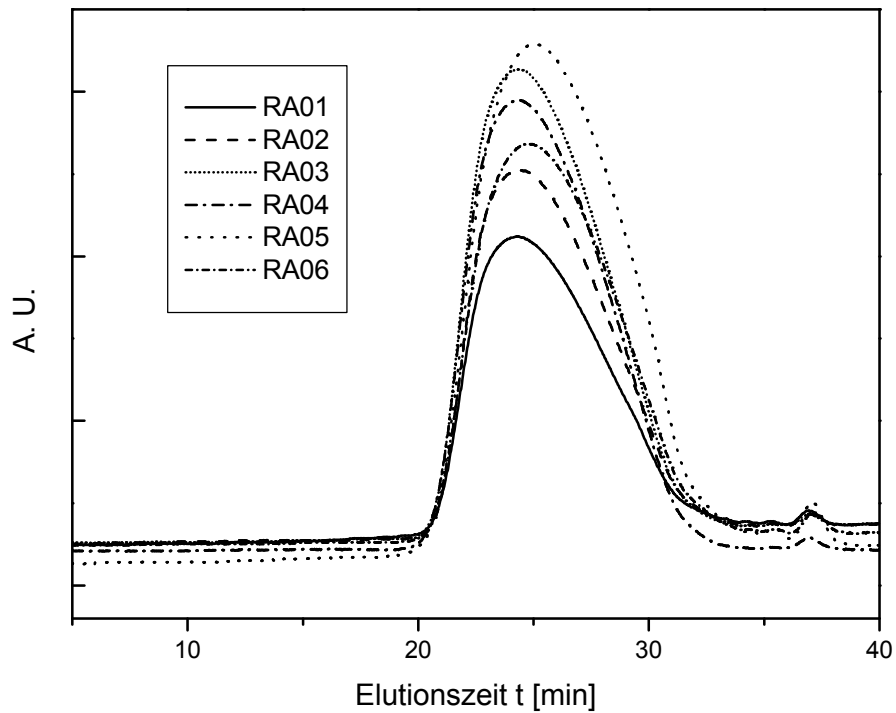


Abbildung 4-23: Vergleich der GPC-Eluogramme von RA01-RA06

Nach Aufarbeitung der Polymerisate wurden diese miteinander vermischt und ergaben so das für die anschließende CPF-Fraktionierung verwendete Polymakromonomer PS-PS-2130, dessen GPC-Eluogramm in Abbildung 4-24 wiedergegeben ist.



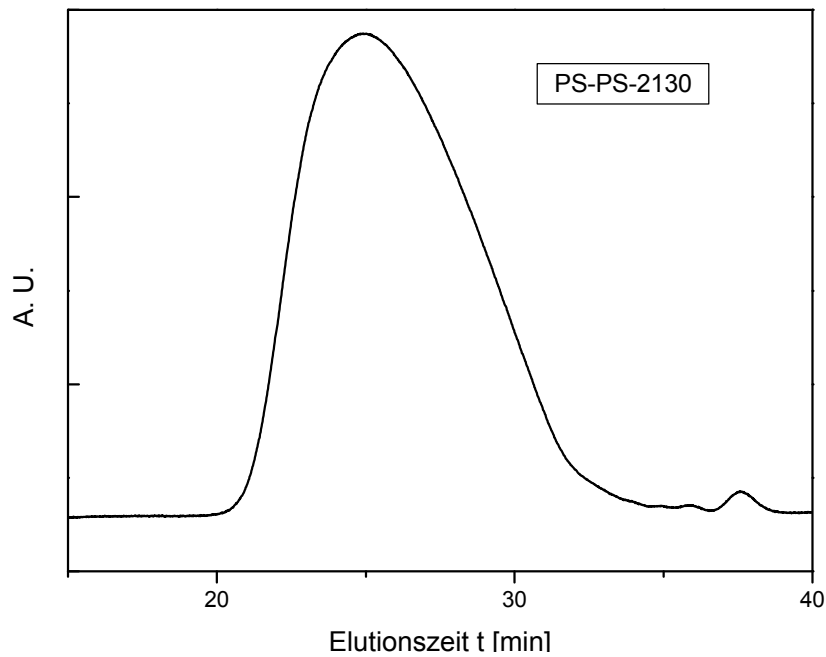


Abbildung 4-24: GPC-Eluogramm von PS-PS-2130

Die Ergebnisse der bisher beschriebenen Polymerisationsansätze sind in der folgenden Tabelle 4-2 zusammengefaßt:

Tabelle 4-2: Übersicht der Polymakromonomere

<i>Ansatz</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Verwendetes Makromonomer</i>	<i>M<sub>w</sub> des Makromonomers [g/mol] (GPC)</i>	<i>Arbeitsvorschrift Nr.</i>	<i>Größe des Ansatzes [g]</i>	<i>M<sub>w</sub> (GPC) [kg/mol]</i>	<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (GPC)</i>
RA1011-1	PS-PS-1350	AN910	4300	4.6	5	1350	2,49
RA1011-3	PS-PS-1810	AN910	“	“	5	1810	2,12
AS-PM-5.2	PS-PMMA-3860	PS-MMA-3900	3900	“	16	3860	4,27
RA0206-1	PS-PS-1925	AN1305	3400	“	5	1925	3,15
RA0206-2	PS-PS-2110	“	“	“	50	2110	3,65
RA1006-a	PS-PS-2820	“	“	4.7	5	2820	3,45
RA01	PS-PS-2540	PS-S-4450	4452 (Maldi)	4.6	48	2699	3,31
RA02	PS-PS-2437	“	“	“	45	2510	3,09
RA03	PS-PS-2541	“	“	“	50	2624	2,82
RA04	PS-PS-3298	“	“	“	43	2720	2,90
RA05	PS-PS-2638	“	“	“	42	2301	3,23
RA06	PS-PS-2318	“	“	“	46	2401	3,34
-	PS-PS-2130	“	“	-	-	2131	3,02

## 4.5.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Die bei der freien radikalischen Polymerisation auftretenden zahlreichen Nebenreaktionen (Abbruch- und Übertragungsreaktionen) führen zu einem gestörten Wachstum der Polymerkette und damit zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung des Polymerisats. Idealerweise gilt es also, das Kettenwachstum in der Polymerisation nach einer schnellen Startreaktion ohne Abbruch- und Übertragungsreaktionen verlaufen zu lassen, so daß alle Ketten ihre Endlänge gleichzeitig erreichen. Der Polymerisationsgrad wäre wie bei einer „lebenden“ Polymerisation dann direkt proportional zur Monomer- bzw. Initiatorkonzentration und somit auch einstellbar:

$$\bar{P}_n = u \cdot \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad (4.1)$$

- $\bar{P}_n$  : Zahlenmittel des Polymerisationsgrades  
u : Umsatz  
 $[M]_0$  : Monomerkonzentration bei Polymerisationsstart  
 $[I]_0$  : Initiatorkonzentration bei Polymerisationsstart

Auf diese Weise wäre es dann möglich Poly(makromono)mere mit enger Molekulargewichtsverteilung und definierter Kettenlänge des Rückgrates zu erhalten. Die zeitraubende und arbeitsaufwendige Fraktionierung, wie sie im Anschluß an die freie radikalische Polymerisation notwendig ist, könnte dann entfallen.

In der Praxis ist es allerdings bisher nicht gelungen, eine echte „lebende“ radikalische Polymerisation zu verwirklichen, da die bimolekularen Abbruch- und Übertragungsreaktionen zwar zurückgedrängt, aber nicht vollständig vermieden werden können. Daher soll in dieser Arbeit auch nur von einer kontrollierten radikalischen Polymerisation gesprochen werden.

Zum Erreichen einer kontrollierten („quasilebenden“) radikalischen Polymerisation müssen die am aktiven Kettenende verlaufenden Abbruch- und Übertragungsreaktionen verhindert werden. Dazu werden der Polymerisationsansatz mit speziellen Zusätzen versehen, die bei einem thermisch oder photochemisch initiierten Zerfall stabile Monoradikale bilden. Das wachstumsreaktive Polymerkettenende („aktive Spezies“) wird mittels dieses Monoradikals

(nachfolgend als Gegenradikal bezeichnet) reversibel blockiert, also mit einer „Schutzgruppe“ versehen, die das Polymerkettenende vor Abbruch- und Übertragungsreaktionen schützt. Da die Bindung zwischen „Schutzgruppe“ und Polymerkettenende wiederum leicht homolytisch spaltbar ist, stellt sich ein schnelles dynamisches Gleichgewicht zwischen der „aktiven“ Spezies und der durch das Gegenradikal blockierten Polymerkette, der sogenannten „schlafenden“ Spezies, ein. Durch den thermisch induzierten Zerfalls der „schlafenden“ Spezies kann sich wieder ein wachstumsreaktives Polymerkettenende zurückbilden, das weiteres Monomer anlagert. Das ebenfalls zurückgebildete Gegenradikal kann dann erneut ein freies Polymerkettenende reversibel blockieren. Dieser Kreislauf ist in der folgenden Abbildung 4-25 schematisch dargestellt:

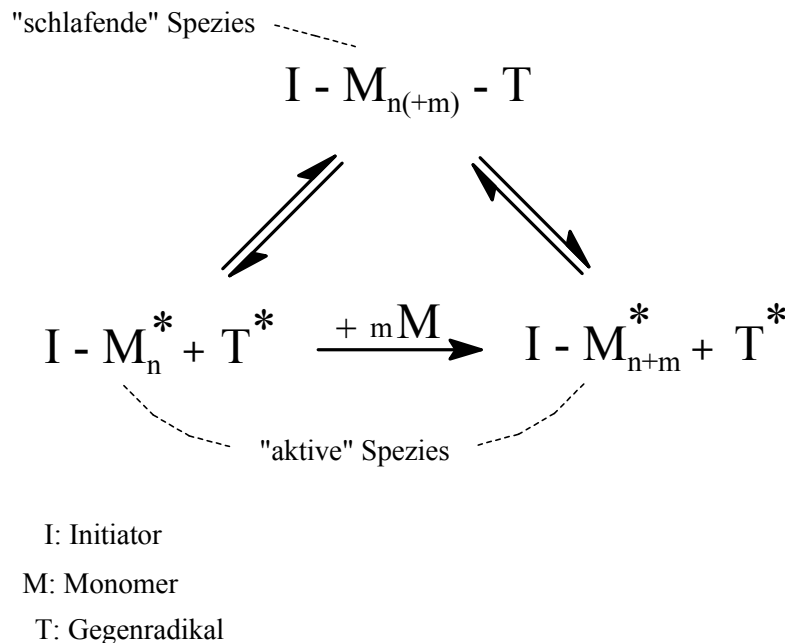


Abbildung 4-25: Reaktionsmechanismus einer kontrollierten radikalischen Polymerisation

Im Idealfall wäre im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation das Kettenwachstum nicht durch Abbruch- oder Übertragungsreaktionen beeinflusst, die Molekulargewichtsverteilung dementsprechend eng und der Polymerisationsgrad ließe sich einfach über die Initiatorkonzentration (s. Gleichung 4-1) einstellen. Im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation ist die stationäre Konzentration an freien Polymerradikalen, der „aktiven“ Spezies, niedriger, was zwar zu einer Zurückdrängung der Abbruch- oder Übertragungsreaktionen führt, aber auch eine erniedrigte Polymerisationsrate zur Folge hat.

In den achtziger Jahren wurde erstmals von *Otsu* et al. versucht, durch den Einsatz von Disulfiden und Dithiocarbamaten als Initiatorsysteme eine quasilebende radikalische Polymerisation zu erreichen. Diese Initiatorsysteme wirken zugleich als *Initiator*, Überträger (*transfer-agent*) und Kettenabbrucher (*terminator*) und werden daher als *Iniferter* (*initiator-transfer agent-terminator*) bezeichnet<sup>52 53 54 55</sup>. Die hier erreichten Polymerisationsraten sind jedoch sehr niedrig, weshalb nur kleine und breitverteilte Molekulargewichte erreicht werden.

In den neunziger Jahren erreichte *Georges* et al.<sup>56 57 58 59</sup> durch den Zusatz von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl (TEMPO), ein stabiles Monoradikal, eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Das TEMPO, ein substituiertes Nitroxid-Radikal, wirkt hier als nicht-initiiertes Gegenradikal, welches unter Bildung einer mäßig labilen C-O-s-Bindung mit dem radikalischen Polymerkettenende kombiniert. Bei Temperaturen oberhalb 100°C findet ein thermisch induzierter statistischer Zerfall statt, der zu einer Zurückbildung der ursprünglichen Radikalspezies führt. Das wachstumsreaktive radikalische Polymerkettenende ist so reversibel blockiert:

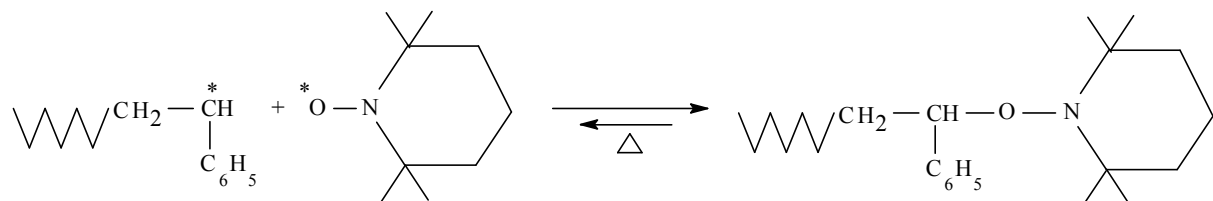


Abbildung 4-26: TEMPO als Gegenradikal (bei der Polymerisation von Styrol)

Diese Variante der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit TEMPO ist allerdings nur auf wenige Monomere, nämlich Styrol und dessen Derivate, beschränkt. Hierbei können für eine radikalische Polymerisation relativ kleine Polydispersitäten von  $M_w/M_n < 1,3$  erreicht werden. Als Nachteil dieser Variante ist neben der hohen Reaktionstemperatur von 115-145°C auch die niedrige Polymerisationsrate zu nennen, die zu langen Reaktionszeiten bzw. niedrigen Molekulargewichten führt.

Dies bestätigte sich auch in dem Versuch, mit PS-S-Makromonomeren und TEMPO eine kontrollierte radikalische Polymerisation durchzuführen, sehr deutlich. Es wurden zwei Synthesansätze mit unterschiedlichen Konzentrationen an TEMPO (s. Tabelle 4-3) und ohne Zugabe von Initiator wie AIBN durchgeführt (s. Kapitel 8.2, Arbeitsvorschrift 4.10). Auf die Zugabe von Initiator wurde verzichtet, da bei einer Reaktionstemperatur von 135°C das Styrol

eine thermische Autopolymerisation eingeht. Diese Reaktion kann auf das hier eingesetzte PS-S-Makromonomer übertragen werden, da dieses ein substituiertes Styrol darstellt. Auch ist aus der Literatur <sup>60</sup> bekannt, daß die thermische Autopolymerisation von Styrol ebenfalls durch stabile Radikale wie TEMPO kontrolliert werden kann. Trotz einer 33tägigen (!) Reaktionsdauer fand aber keine Polymerisation zu hohen Molekulargewichten statt, wie in der folgenden Abbildung 4-27 anhand des GPC-Eluogramms des Reaktionsansatzes RA24061 zu erkennen ist. Die erzielten Umsätze von maximal 38% d.Th. sind, wie ein Vergleich der Molekulargewichte im GPC-Eluogramm des Reaktionsgemisches zeigt, hauptsächlich auf die Bildung von Oligomeren des Makromonomers zurückzuführen:

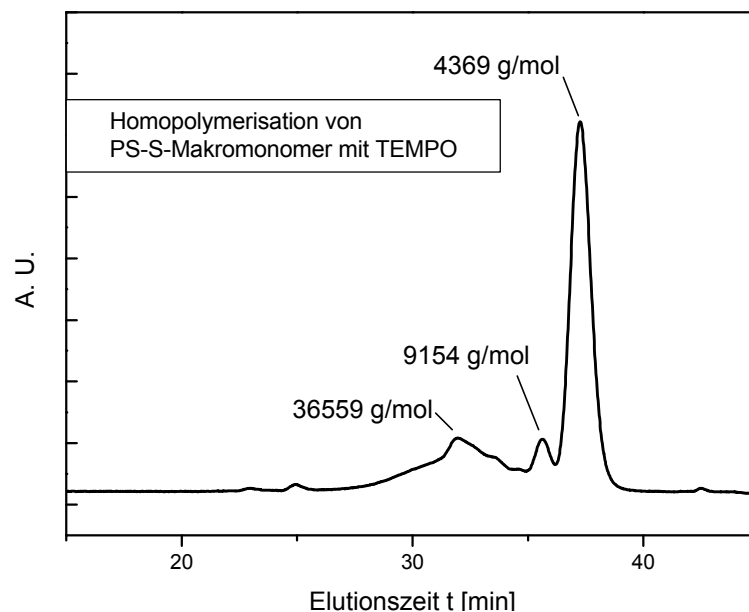


Abbildung 4-27: GPC-Eluogramme von Reaktionsansatz RA24061

Die Bildung von Di- und Trimeren des vinylbenzyl-endfunktionalisierten Makromonomers ist mit dem Reaktionsmechanismus der bei Styrol bekannten thermisch initiierten Autopolymerisation zu erklären. Nach einem von Mayo <sup>61</sup> aufgestellten Reaktionsmechanismus (s. Abbildung 4-28) bilden bei erhöhter Temperatur ( $> 50^{\circ}\text{C}$ ) und unter Lichtausschluß zwei Styrolmoleküle zunächst ein Diels-Alder-Produkt ( $\rightarrow$  Dimer). Dieses setzt dann sich mit weiterem Styrol zu Radikalen um. Von denen disproportioniert oder rekombiniert ( $\rightarrow$  Trimer) ein Teil, die restlichen starten die Polymerisation.

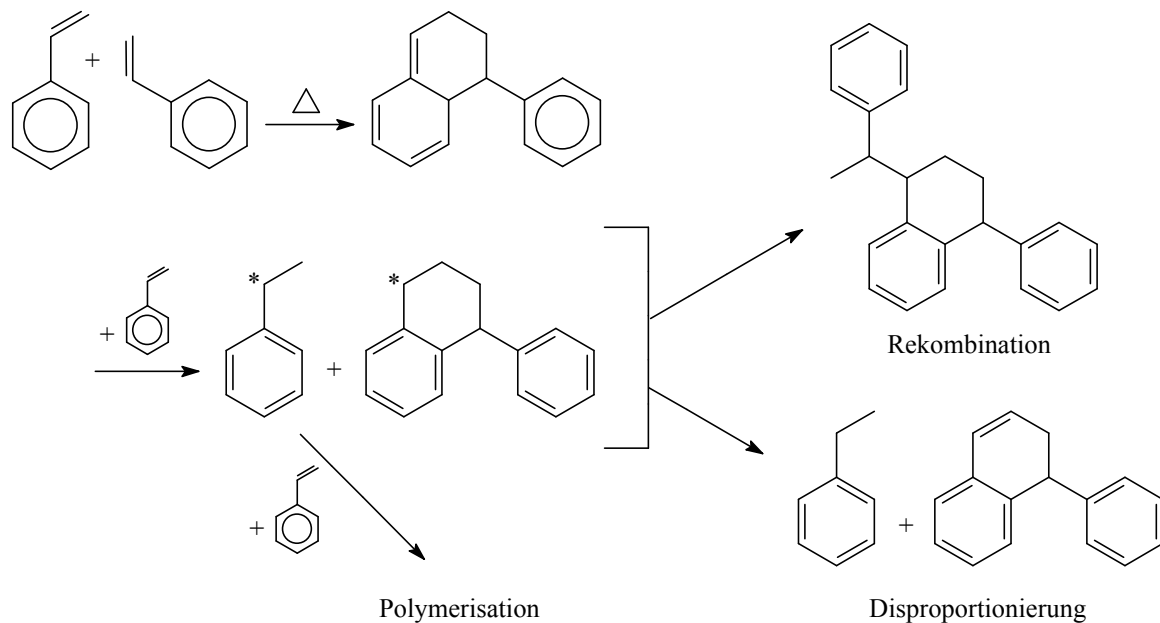


Abbildung 4-28: Reaktionsmechanismus der thermischen Autopolymerisation von Styrol nach Mayo

Offensichtlich ist im Fall der hier verwendeten PS-S-Makromonomere die Polymerisationsrate so niedrig, daß Abbruch und Übertragungsreaktionen eine Polymerisation fast vollständig verhindern. Gemäß Literatur<sup>62</sup> läßt sich zwar bei Nitroxid-kontrollierten Polymerisationen (niedermolekularer Monomere) die Polymerisationsrate durch Zusatz von Camphersulfonsäure beschleunigen, aber angesichts der hier vorliegenden Geschwindigkeitsverhältnisse erscheint auch diese Möglichkeit wenig aussichtsreich und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Ein anderer, neuerer und interessanter Typ von stabilen Radikalen sind die 1,2,4-Triazolinyln-Radikale, die für die kontrollierte radikalische Polymerisation niedermolekularer Monomere wie Styrol und auch MMA erfolgreich eingesetzt werden können<sup>63 64 65</sup>. Abbildung 4-29 zeigt das 1,3-Diphenyl-1,2,4-Benzotriazin-4-yl (DPBT), welches für die nachfolgend aufgeführten Polymerisationsansätze (s. Tabelle 4-3) verwendet wurde:

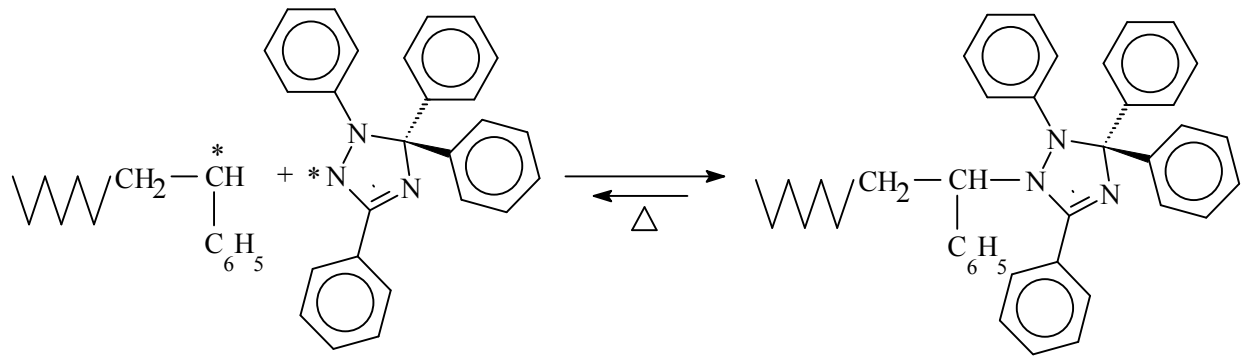


Abbildung 4-29 : DPBT als Gegenradikal (in der Polymerisation von Styrol)

Die Vorzüge des DPBT gegenüber dem Tempo liegen allgemein in dessen größerer Vielseitigkeit, d.h. mit DPBT lassen sich nicht nur Styrol bzw. Styrolerivate, sondern auch MMA polymerisieren. Weiterhin kann durch Einführung von Substituenten an den Phenylringen und den daraus resultierenden sterischen und elektronischen Effekten Einfluß auf die Gleichgewichtslage der in Abbildung 4-29 dargestellten reversiblen Blockierung und auf die Polymerisationsrate genommen werden. Somit ist eine gegenüber TEMPO genauere Kontrolle der radikalischen Polymerisation möglich. Durch Einführung hydrophiler Substituenten an den Phenylringen kann das DPBT-Derivat sogar für die Polymerisation wasserlöslicher Monomere eingesetzt werden. Bezogen auf die Polymerisation von Styrol ist DPBT und TEMPO gemein, daß das Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymeren vom Umsatz abhängt und so mittels der Polymerisationsdauer eingestellt werden kann. Im Unterschied zu der Polymerisation mit TEMPO ist die Polymerisationsrate bei Anwesenheit von DPBT aber, im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation, nicht so stark erniedrigt. Bei einer Reaktionstemperatur von 120°C ist diese ca. 3mal so groß wie die einer TEMPO-kontrollierten Polymerisation. Angesichts dieser vielversprechenden Tatsache wurde deshalb versucht PS-S-Makromonomere auch mit Hilfe von DPBT zu polymerisieren. Diese Polymerisationsversuche wurden im Arbeitskreis Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, durchgeführt und unterscheiden sich bezüglich der Initiator-, DPBT- und Lösungsmittelkonzentration und Reaktionsdauer (siehe Tabelle 4-3 und Kapitel 8.2, Arbeitsvorschrift 4.11). In der Abbildung 4-30 sind die GPC-Eluogramme der Polymerisationsansätze MS3 und MS4 dargestellt. Zwar wurde in diesen Ansätzen gegenüber denen mit TEMPO ein größerer Umsatz erzielt, doch besteht auch hier dieser hauptsächlich aus Di- und Trimeren des Makromonomeren.

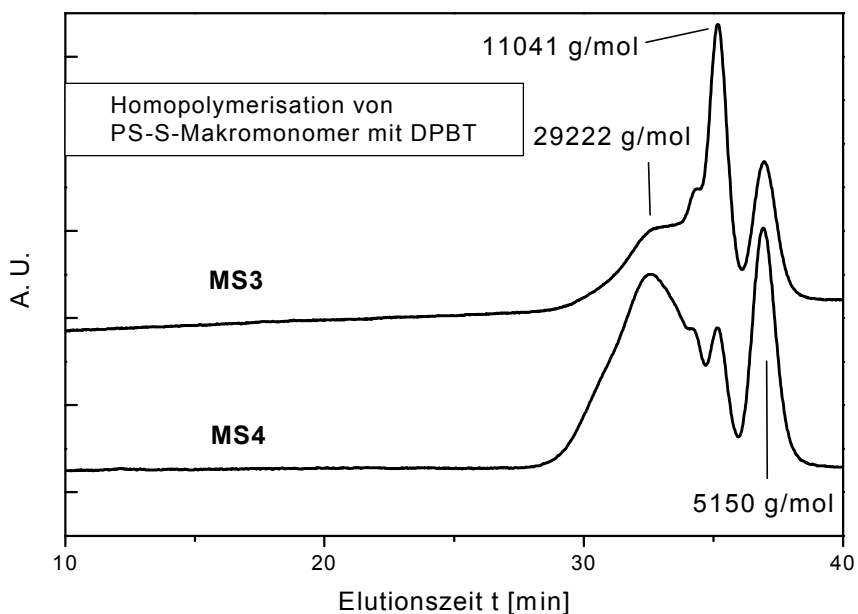


Abbildung 4-30: GPC-Eluogramme der Polymerisationsansätze MS3 und MS4

Offensichtlich ist auch im Fall der radikalischen Polymerisation mit DPBT die Polymerisationsrate der Makromonomere derart niedrig, daß Abbruchreaktionen dominieren. Im Vergleich zu den Polymerisationsversuchen mit TEMPO sind die Ergebnisse hier nur unwesentlich besser.

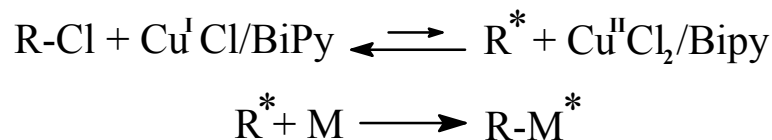
Tabelle 4-3: Übersicht der kontrolliert radikalischen Homopolymerisationsversuche

<i>Ansatz</i>	<i>Verwendetes Makromonomer</i>	<i>Menge [g]</i>	<i>Lösemittel-Menge [ml]</i>	<i>Initiator AIBN [mg]</i>	<i>Radikal / Menge [mg]</i>	<i>Reaktionszeit</i>	<i>Reaktions-temperatur [°C]</i>	<i>Umsatz lt. GPC [%]</i>
<b>RA24061</b>	PS-S-3650	5,0	2,0	-	TEMPO / 4,0	33d	135	38
<b>RA24062</b>	“	5,0	2,0	-	TEMPO / 40,0	33d	“	32
<b>MM1</b>	PS-S-4060	2,0	10	3,6	DPBT / 7,2	2h	120	0
<b>MM2</b>	“	2,0	10	4,0	DPBT / 7,0	7h	“	0
<b>MS2</b>	“	1,01	10	4,0	DPBT / 10,8	50h	“	25
<b>MS3</b>	“	2,51	10	25,5	DPBT / 90,2	37h	“	77
<b>MS4</b>	“	1,01	5	10,4	DPBT / 35,0	14h	“	75

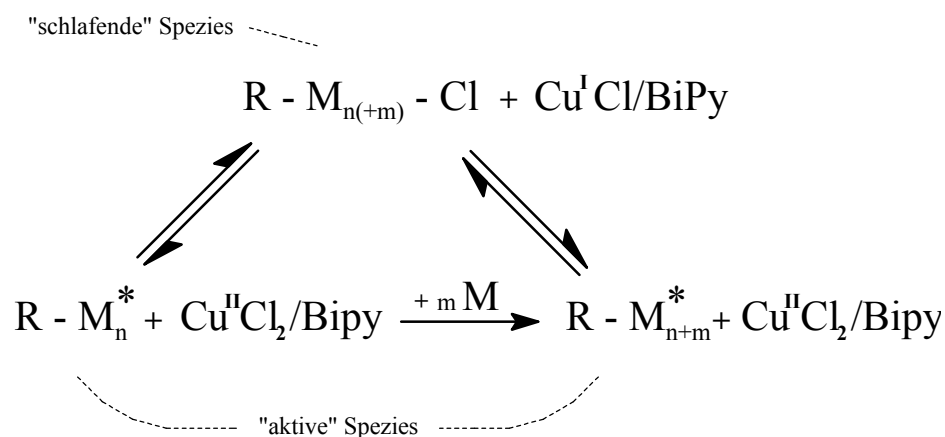


Eine weitere Möglichkeit, die die Kontrolle radikalischer Polymerisationen einer Reihe von Monomeren wie z. B. Styrol und (Meth)acrylate erlaubt, wurde, wie schon eingangs in Kapitel 4.4 erwähnt, von *Matyjaszewski et al.*<sup>66 67</sup> entwickelt. Die Atomübertragungs-Polymerisation (engl.: *atom-transfer-radical-polymerization*, ATRP) beruht wie die zuvor genannten Polymerisationen mit TEMPO und DPBT auf einer reversiblen Blockierung des radikalischen Polymerkettenendes. Als Initiator der ATRP-Polymerisation werden organische Halogenidverbindungen eingesetzt und die Reaktion mit Komplexen eines Übergangsmetallhalogenids katalysiert. Für eine Atomübertragungs-Polymerisation von Styrol wird so beispielsweise 1-Phenylethylchlorid zusammen mit einer katalytischen Menge des 2,2'-Bipyridyl-Komplexes des Cu(I)-Chlorids verwendet. Aus der Reaktion zwischen dem 1-Phenylethylchlorid und dem Cu<sup>I</sup>Cl/2,2'-Bipyridyl-Komplexes entsteht ein Phenylethyl-Radikal, welches die Polymerisation startet, und ein Cu<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>/Bipyridyl-Komplex, der durch Übertragung eines Chlor-Radikals das Polymerkettenende reversibel blockiert. Dieser Reaktionsmechanismus ist in der folgenden Abbildung 4-31 schematisch dargestellt:

**Initiierung:**



**Kettenwachstum:**



R: Phenylethylrest

BiPy: 2,2'-Bipyridyl

M: Monomer

Abbildung 4-31: Reaktionsmechanismus einer Atomübertragungs-Polymerisation (ATRP) am Beispiel von 1-Phenylethylchlorid und Cu<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>/Bipyridyl-Komplex

Die molare stationäre Konzentration an wachstumsreaktiven Polymerkettenenden in der Atomübertragungs-Polymerisation ist sehr niedrig, aber auch hier können Abbruchreaktionen nicht vollständig unterdrückt werden, so daß keine großen Polymerisationsgrade bzw. Molekulargewichte erreicht werden können. So wurde mit Styrol als Monomer Molekulargewichte im Bereich zwischen 1000 und 90000 g/mol erzielt<sup>68</sup>. Während im Molekulargewichtsbereich bis 30000 g/mol Polydispersitäten von weniger als  $M_w/M_n=1,10$  erreicht werden, steigen diese im Molekulargewichtsbereich über 30000 g/mol auf bis zu  $M_w/M_n=1,5$  an. Auf die radikalische Homopolymerisation von Makromonomeren angewendet, konnte die Atomübertragungs-Polymerisation bisher nur mit eingeschränktem Erfolg angewendet werden. So ließ sich zwar ein kurzkettiges ( $M_n=1500$  g/mol) Polyisobutylvinylether (PIBVE)-Makromonomer mit Methacryloyl (MA)-Endgruppe mit bis zu 93% Umsatz polymerisieren, im Fall eines längerkettigen PIBVE-MA-Makromonomers ( $M_n=5300$  g/mol) sinkt jedoch der Umsatz wegen der kleineren Konzentration an polymerisierbaren Endgruppen auf 26% ab<sup>69</sup>.

Dies und die Erfahrungen der durchgeführten TEMPO- und DPBT-kontrollierten Polymerisationen von Makromonomeren (s.o.) in Betracht gezogen, erscheint auch die ATRP ihrer niedrigen Polymerisationsrate wegen nicht aussichtsreich für eine erfolgreiche radikalisch kontrollierte Polymerisation der PS-S-Makromonomeren zu hohen Molekulargewichten zu sein. Experimentelle Arbeiten hierzu sind, auch aus Zeitgründen, deshalb nicht unternommen worden.

## 5 Fraktionierung

### 5.1 Vorversuche

Wie schon in Kapitel 3.3.1 beschrieben, sind vor der Durchführung einer CPF-Fraktionierung Voruntersuchungen notwendig, die zum Teil vor jedem einzelnen Fraktionierschritt wiederholt werden müssen. In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurde bereits ein PS-PMMA-Polymakromonomer mittels CPF fraktioniert, das dem hier zu fraktionierenden in Molekulargewicht bzw. Verteilung und Seitenkettenlänge stark ähnelt, und sich im wesentlichen nur durch die chemische Natur des Polymakromonomerrückgrats (hier: Polystyrol anstatt Polymethylmethacrylat) unterscheidet. Letzteres dürfte jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die Lösungseigenschaften haben, aus Gründen der Zeitersparnis wurde deshalb bis auf die Koexistenzversuche (Kapitel 5.1.4) und das Auffinden eines geeigneten Mischlösungsmittels (Kapitel 5.1.1) verzichtet und nötigenfalls auf die Erfahrungswerte aus der vorangegangenen CPF-Fraktionierung zurückgegriffen. Des Verständnis halber sind diese nicht durchgeführten Vorversuche mitaufgeführt.

#### 5.1.1 Auffinden eines geeigneten Mischlösungsmittels

Für eine systematische Suche nach einem geeigneten Mischlösungsmittel ist zunächst zu untersuchen in welchen Lösemitteln bei RT das Polymakromonomer löslich bzw. unlöslich ist. Aus der Synthese des Polymakromonomeren ist z. B. bekannt, daß dieses in Benzol und Diethylether löslich ist, während es in Methanol und Petrolether (40-60°) ausfällt.

Eine Vorauswahl der Lösungsmittel sollte nach thermodynamischen Kriterien, Toxizität und Verfügbarkeit der Chemikalien erfolgen. Die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche für ein PS-PMMA-Polymakromonomer, welches gleiche Löslichkeitseigenschaften wie das in dieser Arbeit zu fraktionierende PS-PS-Polymakromonomer haben sollte (das Löslichkeitsverhalten eines Polymakromonomers wird i.a. von dessen Seitenketten bestimmt, die hier in beiden Fällen aus Polystyrol bestehen), sind in der folgenden Tabelle 5-1 zusammengefaßt:

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Löslichkeitsversuche

<i>Lösungsmittel</i>	<i>Dichte bei T=20°C [g/ml]</i>	<i>Siede- punkte [°C]</i>	<i>Verhalten</i>	<i>Einstufung als Lösungsmittel</i>
<i>Toluol</i>	0,867	111	sofortige Auflösung	gutes LM
<i>THF</i>	0,889	65	sofortige Auflösung	gutes LM
<i>Methylethylketon</i>	0,805	80	sofortige Auflösung	gutes LM
<i>Cyclohexan</i>	0,779	81	sofortige Auflösung	gutes LM
<i>Diethylether</i>	0,714	35	Auflösung innerhalb 5 min	gutes LM
<i>Aceton</i>	0,790	56	starke Aufquellung des PM	schlechtes LM
<i>Petrolether 40-60°</i>	-	40-60	keine Löslichkeit erkennbar	kein LM
<i>2-Propanol</i>	0,78	82	keine Löslichkeit erkennbar	kein LM
<i>Methanol</i>	0,79	65	keine Löslichkeit erkennbar	kein LM
<i>Ethanol</i>	0,79	78	keine Löslichkeit erkennbar	kein LM

Wie zu erwarten, stellen sich stark polare Lösungsmittel wie die Alkohole als Nichtlösungsmittel bzw. als Fällungsmittel (FM) heraus, während die weniger polaren Lösungsmittel wie die Ether und Ketone als gute bis schlechte Lösungsmittel fungieren. Hierbei überrascht aber der Unterschied im Löslichkeitsverhalten von Methylethylketon (MEK) und Aceton, obwohl beide Stoffe sich in ihrem chemischen Aufbau nur um eine einzige Methylengruppe unterscheiden. Während das PM von MEK sofort und vollständig gelöst wird, ist es in Aceton kaum löslich!

Unpolare Lösungsmittel sind je nach ihrem chemischen Aufbau (aromatisch oder aliphatisch) erwartungsgemäß gute Lösungsmittel, wie z.B. Toluol oder Cyclohexan, oder Nichtlösungsmittel wie z.B. Petrolether.

Anhand der aus den Löslichkeitsuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sind verschiedene ternäre Systeme auszuwählen und bezüglich ihrer Phasenseparation zu untersuchen:

Es sind halbkonzentrierte (ca.15wt.-%ige) Lösungen des Polymakromonomeren anzusetzen und diese bei T=25°C unter Rühren mit dem FM bis zur Trübung zu titrieren. Erst wenn die Trübung auch nach längeren Rühren nicht verschwindet, läßt man die inhomogene Lösung stehen, um die Phasenseparation zu beobachten.

Anhand eines solchen Handversuchs wurde für das PS-PMMA-Polymakromonomer die Kombination Methylethylketon (Lösemittel) und Aceton (Fällungsmittel) für eine CPF, da hier die in Kapitel 3.3.1 geschilderten Anforderungen für das ternäre System voll erfüllt sind. Auch für das hier zu fraktionierende PS-PS-Polymakromonomer konnte erwartungsgemäß eine Phasenseparation mit dem Mischlösemittel MEK/Aceton beobachtet werden.

### 5.1.2 Aufnahme der Trübungskurve

Auf die Aufnahme der Trübungskurven konnte nicht verzichtet werden, da deren Lage im Phasendiagramm vom Molekulargewicht des Polymers abhängen und für eine sinnvolle Festlegung des Betriebspunktes genau bekannt sein müssen. Vor jedem weiteren CPF-Lauf muß die Mischungslücke deshalb erneut bestimmt werden.

Die Aufnahme des Phasendiagramms erfolgte visuell bei 25°C durch Titration der Polymerlösung mit dem FM:

In ein verschließbares Reagenzglas wurden Polymer und LM eingewogen. Aufgrund der hohen Polymerkonzentration beansprucht das Lösen unter Rühren mehrere Stunden. In einem temperierten Becherglas wurde diese Lösung tropfenweise mit dem FM versetzt. Zum besseren Erkennen der Trübung wurde dabei gegen das Licht einer Lampe titriert. Nach Erreichen der Phasengrenze wurde wieder LM zugesetzt und erneut titriert. Jeder der beschriebenen Schritte ist mit einem Auswiegen des Systems verbunden, so daß mit den ermittelten Einwaagen die Zusammensetzung des Systems bestimmt werden konnte. Dieser Vorgang wurde bis zur vollständigen Aufnahme der Trübungskurve mehrmals wiederholt (ca. 6-10mal).

Die Ergebnisse der Trübungsmessungen sind in Abb. 5-3 zu sehen. Wie zu erwarten wird die Mischungslücke mit steigendem mittleren Molekulargewicht des Polymeren, also nach jedem erfolgten Fraktionierschritt, größer.

### 5.1.3 Bestimmung des kritischen Punkts

Der kritische Punkt läßt sich zunächst anhand einer Trübungskurve abschätzen: Wie in Abbildung 3-2 zu sehen, stellt der kritische Punkt das Maximum der Trübungskurve dar. Im Fall eines uneinheitlichen Polymeren, wenn also Trübungskurve und Binodale nicht mehr identisch sind, ist dieser allerdings zur Polymerseite hin verschoben (s. Kap 3.1.1.2).

Alternativ kann der kritische Punkt auch durch eine andere Methode <sup>70</sup> abgeschätzt werden, hierfür wird bei der Aufnahme einer Trübungskurve das Verhältnis der Phasenvolumina  $r=V_{\text{Sol}}/V_{\text{Gel}}$  für verschiedene Punkte der Trübungskurve bestimmt. Die Auftragung von  $\log r$  gegen  $w_1$  (Gewichtsbruch des Polymeren) führt zu einem linearen Zusammenhang. Da bei Erreichen des kritischen Punkts beide koexistente Phasen gleich (s. Kap. 3.1.1.2) sind, ist für  $r=1$  bzw.  $\log r=0$  der kritische Punkt erreicht.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des kritischen Punkts besteht in der Extrapolation über die Mittelpunkte der Konoden <sup>71</sup>.

Bei der Wahl der Betriebspunkte ist darauf zu achten, daß diese alle deutlich im unterkritischen Bereich der Trübungskurve liegen.

Für die hier durchgeführte Fraktionierung wurde der kritische Punkt anhand des Maximums der ersten Trübungskurve (für PS-PS-2130) auf  $w_1 \approx 16\%$  abgeschätzt.

#### 5.1.4 Koexistenzversuche

Ca. 200mg des Polymeren sind zusammen mit dem Mischlösungsmittel in ein skaliertes und verschließbares Reagenzglas einzuwiegen und die inhomogene Lösung unter Rühren und Erhitzen im Wasserbad auf ca.  $70^\circ\text{C}$  zu homogenisieren. Anschließend läßt man innerhalb ca. 6h die Lösung auf  $25^\circ\text{C}$  abkühlen und temperiert sie bei dieser Temperatur bis zur vollständigen Einstellung des Phasengleichgewichts für 48h.

Das Phasenvolumenverhältnis  $r=V_{\text{Sol}}/V_{\text{Gel}}$  wurde an der Skalierung des Reagenzglases abgelesen. Die Trennung von Sol und Gel erfolgt mit einer Spritze. Das Lösungsmittel der beiden Phasen wird im Ölpumpenvakuum bei  $60^\circ\text{C}$  abgezogen und mittels einer kleinen Kühlfalle quantitativ aufgefangen.

Die Zusammensetzung des Systems wird wie bei den Trübungsmessungen gravimetrisch bestimmt. Die Zusammensetzung des abgezogenen Lösungsmittels wurde über Messung des Brechungsindex und eine zuvor ermittelte Eichgerade errechnet. Die Polymereinwaagen von Sol- und Gel-Phase führt zum G-Wert der Phasentrennung. Die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen erlaubten die Bestimmung der Konoden.

Für die Wahl eines geeigneten Betriebspunkts wird vor einem CPF-Lauf mit Proben des zu fraktionierenden Polymakromonomeren mehrere Koexistenzversuche durchgeführt. Wie die Trübungskurven müssen auch die Koexistenzversuche für jeden einzelnen CPF-Lauf

wiederholt werden, da die Zusammensetzung der separierten Phasen vom mittleren Molekulargewicht des Polymeren abhängen und sich so mit jedem Fraktionierschritt ändern. Aufgrund der bereits mit einer CPF-Fraktionierung eines Polymakromonomeren gesammelten Erfahrung, konnte die zeitaufwendige Durchführung der Koexistenzversuche unterlassen werden. Die Betriebspunkte wurden anhand der bereits durchgeführten Fraktionierung des PS-PMMA-Polymakromonomers abgeschätzt, was sich im Verlauf der in dieser Arbeit durchgeführten Fraktionierschritte als ausreichend genau erwies.

Abschließend sei bemerkt, daß das Löslichkeits- bzw. Phasenverhalten des PS-PMMA-Polymakromonomeren, sowie des PS-PS-Polymakromonomeren dem von linearen Polystyrol stark ähnelt: Das Polymakromonomer zeigte in den getesteten Lösungsmitteln nicht nur das gleiche Löslichkeitsverhalten wie ein lineares Polystyrol, auch das für das PM ermittelte Mischlösungsmittel führt bei linearem Polystyrol zu einem sehr ähnlichen Phasendiagramm<sup>72</sup>.

## 5.2 Durchführung der CPF

### 5.2.1 CPF-Apparatur

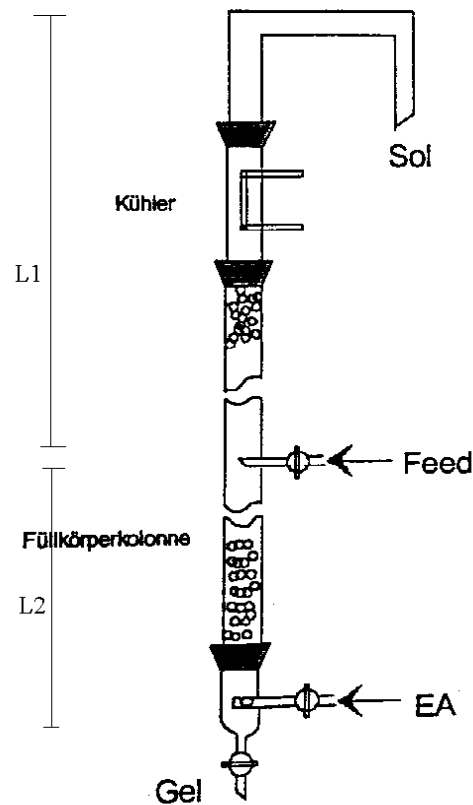


Abbildung 5-1: Skizze der CPF-Apparatur

Die CPF-Apparatur (siehe Abb. 5-1) besteht aus einer vollständig mit Glaskugeln gefüllten temperierbaren Füllkörperkolonne. Unterhalb der Kolonne befindet sich der Einlauf des Extraktionsagens und der Gel-Ablauf. Das obere Ende der Kolonne bildet den Sol-Ausgang. Der Feed-Einlauf befindet sich zwischen EA-Einlauf und Sol-Ausgang, das Stück zwischen Feed-Einlauf und Sol-Ausgang wird zum Entfernen von sich noch in der Sol-Phase befindenden Gel-Anteilen gekühlt (Tieftemperaturentmischung).

Die in einer früheren CPF verwendeten Infusions- und Membranpumpen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr eingesetzt, da deren Förderleistungen sich als nur wenig konstant erwiesen und ständig während des Laufs immer wieder überprüft und nachreguliert werden mußten. Trotz der ständigen Kontrolle des Flusses kam es immer wieder zu größeren Abweichungen vom eingestellten Flußverhältnis. Diese Abweichungen führen zu einem



„unscharfen“ Schnitt in der Molekulargewichtsverteilung des fraktionierten Polymers. Für eine Verbesserung des Fraktionierungsergebnisses wurde daher auf die Vermeidung solcher Ungenauigkeiten Wert gelegt. Aus diesem Grund wurde die hier verwendete CPF-Apparatur mit Taumelkolbenpumpen der Firma *Ismatec* (Modell: Reglo FMI) ausgestattet, zunächst sowohl für die Förderung des Feeds als auch des Extraktionsagens. Da die Drehzahl der Pumpenmotoren elektronisch überwacht und reguliert wird, kann eine sehr genaue und zeitlich konstante Förderrate erreicht werden. Dies allerdings nur unter gewissen Bedingungen, wie in ersten Probeläufen festgestellt werden mußte. Ist das zu fördernde Medium zu viskos, so fällt die maximal erreichbare Förderrate rapide ab. So ließen sich die Feed-Lösungen mit mehr als ca. 30% PM-Konzentration nur noch mit sehr kleinen Förderraten von unter 0,2 ml/min pumpen. Durch den in diesen Fall entstehenden großen Unterdruck auf der Saugseite der Pumpe, entstanden Gasblasen in der Zuführungsleitung. Diese setzten sich im Pumpenkopf fest und führten zu einem Förderausfall der Pumpe. Diesem Problem wurde erfolgreich durch Verwendung nicht zu hochkonzentrierter Feed-Lösungen und mit einem leichten Überdruck im Feed-Vorratsgefäß begegnet. Die zur Förderung des Extraktionsagens eingesetzte Taumelkolbenpumpe konnte dagegen trotz einiger Versuche keine befriedigende Förderleistung erbringen. Der durch die hochgebaute CPF-Säule erzeugte Gegendruck ließ die Förderrate ebenfalls auf ein zu kleines Niveau von weniger als 0,5 ml/min absinken bzw. es kam nach kurzer Zeit zu einem Stillstand der Förderung, obwohl die Pumpe laut Spezifikation des Herstellers für große Gegendrucke geeignet ist. Diese Pumpe wurde daher durch eine HPLC-Pumpe der Firma *Waters* (Modell: 510) ersetzt. Diese bietet zwar keine sehr genauen Einstellmöglichkeiten der Förderraten, überzeugte aber durch eine sehr gute zeitlich konstante Förderrate. Die während des Betriebs im Abstand von 1h durchgeführten Kontrollmessungen der Förderraten zeigten, daß beide Pumpentypen diese mit einer Abweichung von maximal 5% vom Sollwert einhalten konnten.

Aufgrund der bereits vorhandenen Erfahrungen mit dem Aufbau und Betrieb einer CPF-Apparatur, waren im Laufe der Durchführung der Fraktionierschritte keine wesentlichen Modifikationen der aufgebauten CPF-Säule notwendig, so daß für alle Fraktionierschritte praktisch der gleiche Apparaturaufbau verwendet wurde. Für einen möglichst gute Gleichgewichtseinstellung zwischen Sol- und Gel-Phase ist es vorteilhaft, die Verweildauer der Feed-Tröpfchen im Extraktionsagens groß zu halten. Dies könnte zwar leicht durch kleine Flußraten realisiert werden, nur würde dann die Fraktionierung größerer Mengen, wie hier durchzuführen, unverhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nehmen. Statt dessen gilt es, die

Weg, den die Feed-Tröpfchen durch das Extraktionsagens nehmen, möglichst lang zu gestalten. Daher wurde die CPF-Säule zum einen so hoch gebaut, wie es die Räumlichkeiten erlaubten. Zum anderen ist die Säule zudem mit Glaskugeln gefüllt, die zweierlei Aufgaben dienen: Durch die dichte Packung der Kugeln verlängert sich der Weg der Feed-Tröpfchen durch die Glassäule, außerdem ist das Innenvolumen der Säule möglichst gering, was für spätere Fraktionierschritte mit entsprechend kleineren Mengen günstig ist. Die Packung der Glaskugeln darf allerdings auch nicht zu dicht sein, ein Aufstauen der viskosen Feed-Tröpfchen und Verstopfen der Säule wären die Folgen. Es gilt also in ersten Probeläufen eine geeignete Packungsdichte der Glaskugeln zu finden, die durch verschiedene Mischungen großer und kleiner Glaskugeln variiert werden kann.

Die technischen Daten der eingesetzten CPF-Säule sind in Tabelle 5-2 zusammengefaßt:

Tabelle 5-2: Technische Daten der CPF-Apparatur

L1 [cm]	L2 [cm]	∅ [mm]	Mischverhältnis der Glaskugeln (6mm:8mm)	EA-Pumpe	Feed-Pumpe
68	238	13	6:2	<i>Waters</i> “ 510 “	<i>Ismatec</i> “ Reglo FMI “

L1 : Abstand zwischen Feed-Einlauf und Sol-Ausgang

L2 : Abstand zwischen Feed-Einlauf und EA-Einlauf

∅ : Innendurchmesser der Kolonne

## 5.2.2 Fraktionierstrategie

Das Ziel der CPF ist, aus dem breitverteilten Ausgangspolymer PS-PS-2130 möglichst engverteilte Fraktionen mit möglichst unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten zu erhalten. Die Fraktionierung sollte von der kurzkettigen Seite des Polymers erfolgen, so daß mit steigender Anzahl an erfolgten CPF-Läufen das mittlere Molekulargewicht der Fraktionen ebenfalls ansteigt. Die aus den einzelnen Sol-Fraktionen erhaltenen Mengen an abgetrennten Polymer sollten zwischen 1g und 5g liegen. Dieser Wert sollte einerseits nicht übermäßig stark überschritten werden, da sich die Polydispersität des in den Sol-Fraktionen enthaltenen Polymers mit steigendem Grad an Abtrennung vergrößert. Andererseits sollten die einzelnen Sol-Fraktionen nicht deutlich weniger als ca. 1g Polymer enthalten, damit noch genügend

Substanz zur Charakterisierung für weitere Untersuchungen und zur eventuellen chemischen Modifizierung (z.B. Labeling mit Farbstoffen) zur Verfügung steht.

Der aus der Gel-Phase zurückgewonnene Polymeranteil wird im darauffolgenden CPF-Lauf wieder als Grundlage für das Feed eingesetzt.

Zusätzlich zur CPF-Fraktionierung sollen ausgewählte Fraktionen, für die sich der Arbeitsaufwand eines CPF-Laufs nicht lohnt, einer weiteren „Fein“-Fraktionierung unterworfen werden. Diese als „Batch-Fraktionierung“ bezeichneten Fraktionierläufe werden in Form eines Koexistenzversuchs im größeren Maßstab ausgeführt. Auf diese Weise läßt sich die Polydispersität einzelner Fraktionen verringern.

### 5.2.3 Betriebsparameter der Fraktionierläufe

- Festlegung der Betriebspunkte

Aufgrund der Erfahrungswerte einer zuvor durchgeführten CPF-Fraktionierung eines Polymakromonomeren mit ähnlichem Molekulargewicht, gab es eine grobe Orientierungshilfe zur Festlegung der einzelnen Betriebspunkten. Deshalb war vor jedem CPF-Lauf noch eine Anpassung des BP an die Menge des zu fraktionierenden Polymers und an den zu erreichenden G-Wert notwendig. Für die aus einer Verschiebung des BP resultierende Änderung des G-Wertes läßt sich nur tendenziell folgendes voraussagen: Mit einer Verschiebung des BP hin zur Trübungskurve steigt der G-Wert bzw. mit einer Verschiebung des BP weg von der Trübungskurve wird der G-Wert kleiner. Für die Abschätzung des G-Wertes ist weiterhin zu beachten, daß es durch die Kühlung im oberen Teil der CPF-Säule zu einer Tieftemperaturentmischung (s. Kapitel 3.1.1.3) der sich dort befindenden Sol-Phase kommt. Dieser zusätzliche Fraktioniereffekt führt tendenziell zu einer Erniedrigung des G-Wertes der CPF-Fraktionierung gegenüber dem des Koexistenzversuchs.

- Einstellen eines gewählten Betriebspunktes in der CPF-Apparatur

Wie in Kap. 2.1.2 ausgeführt, wird die Lage des BP durch die Zusammensetzungen von Feed bzw. EA und deren Flußverhältnis bestimmt. Die daraus resultierende Betriebsgerade sollte außerdem möglichst parallel zur Konode liegen (s.a. Abb. 2.6 in Kap. 2.1.2). Man wählt daher den Feed-Punkt so, daß er einerseits einer hohen Polymerkonzentration entspricht (zu hoch darf diese aber auch nicht sein, da sonst das Feed nicht mehr gepumpt werden kann) und andererseits eine günstig zur Konode liegende Betriebsgerade ermöglicht. Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, den Feed-Punkt ca. 1-2 wt-% von der Mischungslücke entfernt zu legen. Der Schnittpunkt der durch BP und Feed-Punkt vorgegebenen Betriebsgeraden mit der LM-FM-Achse des Phasendreiecks führt zur Zusammensetzung des EA. Das Flußverhältnis kann an dieser Betriebsgeraden mit Hilfe des Hebelgesetzes ermittelt werden. Demnach ist das Längenverhältnis der beiden Abstände Feed-BP und BP-EA proportional zum Flußverhältnis in folgender Form:

$$\text{Flußverhältnis EA : Feed} = h1 : h2 \quad (5.1)$$

$h1$  : Abstand Feed-BP

$h2$  : Abstand BP-EA

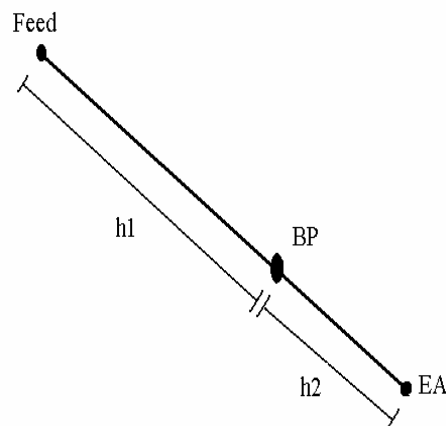


Abbildung 5-2: Darstellung des Hebelgesetzes

Da dem Phasendiagramm als Konzentrationsmaß Gewichtsbrüche zugrunde liegen, beruht das so ermittelte Flußverhältnis auf Massenflüssen. Die Förderleistung der Pumpen aber wird über die Volumenabnahme des EA bzw. des Feed in den Vorratsbehältern. Dies erfordert eine

Umrechnung der Massenflüsse in Volumenflüsse. Die hierfür notwendigen Werte für die spezifische Dichte des EA bzw. Feeds wurden mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt.

Nach Festlegung einer Betriebsgeraden wurden schließlich die Feed- und EA-Lösungen durch Einwiegen der Komponenten hergestellt. Zum vollständigen Lösen des Polymeren wurde das Feed über Nacht gerührt.

Nach diesen Vorarbeiten konnten die einzelnen CPF-Läufe durchgeführt werden, deren Betriebsbedingungen folgende waren:

Tabelle 5-3: Betriebsbedingungen der einzelnen CPF-Läufe

CPF-Lauf	für Feed verwendetes Polymer	Temperatur Kolonne / Kühler	Feed $w_1 / w_2$ [wt-%]	EA $w_2$ [wt-%]	BP $w_1 / w_2$ [wt-%]	Volumen-Flußverhältnis EA : Feed
1	PS-PS-2130	25°C / 5°C	37,0 / 48,0	73,6	10,5 / 66,3	2,67 : 1
2	1.Gel	„	39,8 / 46,7	73,6	11,5 / 66,0	2,66 : 1
3	2.Gel	„	38,0 / 47,1	72,4	10,5 / 65,0	2,82 : 1
4	3.Gel	„	37,0 / 47,0	69,8	11,0 / 63,0	2,65 : 1
5	4.Gel	„	36,0 / 47,0	70,8	11,0 / 63,5	2,51 : 1
6	5.Gel	„	31,0 / 47,0	71,8	11,0 / 63,0	1,96 : 1
7	6. Gel	„	31,0 / 47,0	68,8	11,0 / 61,0	1,95 : 1
8	7. Gel	„	31,0 / 47,0	65,7	11,0 / 59,0	1,97 : 1

$w_1$  : Gewichtsbruch Polymer

$w_2$  : Gewichtsbruch FM (Aceton)

Da es zwischen Extraktionsagens und Feed bzw. zwischen Sol- und Gel-Phase es einer gewissen Zeit zur Gleichgewichtseinstellung bedarf, ist die Zusammensetzung der gewonnenen Sol-Phase nicht von Anfang an konstant. D.h. bis zum Erreichen der Gleichgewichtslage ist die Aufnahmekapazität des Extraktionsagens zunächst etwas größer und fällt dann auf ein konstantes Niveau ab. Dementsprechend wird das Molekulargewicht des enthaltenen Polymeren in dieser Anlaufzeit etwas größer sein als nach Erreichen der Gleichgewichtseinstellung. Umgekehrt, nach Beendigung des Feed-Zulaufs wird das Extraktionsagens an wieder an Polymer verarmen, sein Aufnahmekapazität steigt entsprechend und damit auch das Molekulargewicht des enthaltenen Polymeren. Diese

Schwankungen in der Zusammensetzung der Sol-Phase führen zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung des extrahierten Polymers. Aus diesem Grund wurde die Sol-Phase eines jeden Fraktionier-Laufs in drei Chargen aufgefangen. Die erste, als Sol 1 bezeichnet, enthält die Sol-Phase der ersten 30min eines CPF-Laufs. Die letzte Charge, Sol 3, wurde in den letzten 30 min aufgefangen. Sol 2 entspricht dann dem Hauptanteil der Sol-Phase aus der Zeit dazwischen.

Die Betriebsgeraden und Betriebspunkte aller durchgeführten CPF-Läufe sind in der folgenden Abbildung 5-3 in einem *Gibbs'schen* Phasendiagramm gegenübergestellt. Zusätzlich sind die ermittelten Trübungskurven für den 1., 5. und 8. CPF-Lauf eingezeichnet:

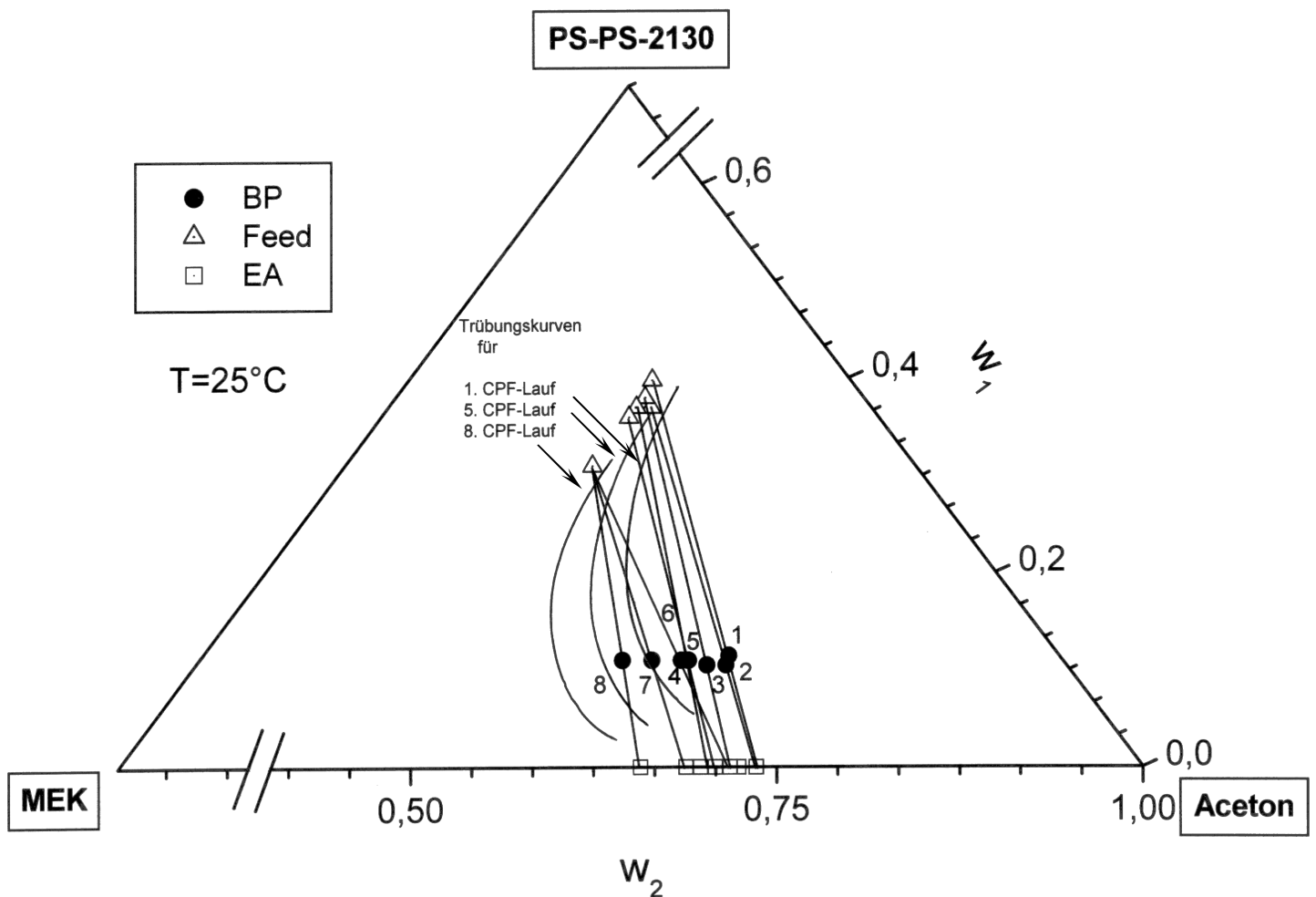


Abbildung 5-3: Betriebsgeraden und BP der einzelnen CPF-Läufe, Trübungskurven für 1., 5. und 8. CPF-Lauf

## Batch-Fraktionierungen

Zusätzlich zur CPF-Fraktionierung sollen einige Fraktionen, für die sich der Arbeitsaufwand eines CPF-Laufs wegen der geringen Menge ( $< 20\text{g}$ ) nicht lohnt, einer weiteren „Fein“-Fraktionierung unterworfen werden. Diese als „Batch-Fraktionierung“ bezeichneten Fraktionierläufe werden genauso wie ein Koexistenzversuch (s. Kapitel 5.1.1.4) durchgeführt, nur hier im größeren Mengenmaßstab als  $200\text{mg}$  ausgeführt. Auf diese Weise ließ sich die Polydispersität ausgewählter Fraktionen weiter verringern und noch kleinere bzw. größere Molekulargewichte erreichen.

Durchgeführt wurden solche Batch-Fraktionierung an dem Gel des 8.CPF-Laufs und an dem Sol 1 des ersten CPF-Laufs.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 5-4 aufgeführt:

Tabelle 5-4: Übersicht der Batch-Fraktionierungen

Batch-Fraktionierung von:	Polydispersität der Ausgangsfraktion	Zusammensetzung beim Einwiegen $w_1 / w_2$ [wt-%]	G	Polydispersität des Polymeren im Sol / Gel
1. Sol 1	1,89			
1. Abtrennung		10, / 64,0	0,08	1,54 / -
2. Abtrennung		9,0 / 58,0	0,14	1,36 / 1,32
8. Gel	1,38			
1. Abtrennung		11,0 / 56,0	0,10	1,59 / 1,49
2. Abtrennung		10,5 / 73,0	0,02	1,47 / 1,37

Es ist noch anzumerken, daß Batch- bzw. Koexistenzversuche einer CPF-Fraktionierung bezüglich der Fraktioniergüte unterlegen sind, wie schon in der vorangegangenen Diplomarbeit gezeigt werden konnte. Die diskontinuierliche Fraktionierung verläuft nur über eine Gleichgewichtsstufe, die kontinuierliche dagegen über mehrere !

### 5.2.4 Bilanz

In den Tabellen 5-5 bzw. 5-6 sind die Ergebnisse der CPF- bzw. Batch-Fraktionierungen aufgelistet. Alle angegebenen Molekulargewichte und Polydispersitäten ( $M_w/M_n$ ) entstammen einer Charakterisierung durch GPC mit absoluter Eichung (s. Kapitel 5.2.2).

Die Übersicht belegt eindeutig, daß es gelungen ist aus 220g Ausgangspolymer PS-PS-2130 mit  $M_w/M_n=3,0$  zahlreiche Fraktionen unterschiedlichen Molekulargewichts zu gewinnen. Die Spanne der Molekulargewichte (Gewichtsmittel) reicht von 255 kg/mol (1. Sol A2) bis zu 6034 kg/mol (8.Gel C2). Die Polydispersitäten liegen hierbei deutlich unter der des Ausgangsmaterials PS-PS-2130, die am engsten verteilte Fraktion (5. Sol 2) erreicht ein  $M_w/M_n=1,22$  !

Tabelle 5-5: Übersicht der CPF-Fraktionierungen

<i>CPF-Lauf</i>	<i>Fraktion</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>M<sub>w</sub> [kg/mol]</i>	<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	<i>Menge [g]</i>
1	1. Sol 1	PS-PS-540	535	1,89	15,99
	1. Sol 2	PS-PS-420	422	1,59	0,42
	1. Sol 3	PS-PS-310	311	1,58	3,08
	1. Gel	PS-PS-2400	2395	2,38	29,93
2	2. Sol	PS-PS-430	429	1,49	8,56
	2. Gel	PS-PS-2560	2558	1,99	4,72
3	3. Sol 1	PS-PS-940	940	1,58	0,01
	3. Sol 2	PS-PS-690	689	1,24	6,00
	3. Sol 3	PS-PS-780	776	1,25	0,99
	3. Gel	PS-PS-3050	3048	1,83	0,6
4	4. Sol 1	PS-PS-1560	1561	1,39	0,1
	4. Sol 2	PS-PS-1140	1135	1,30	9,86
	4. Sol 3	PS-PS-1190	1192	1,28	2,31
	4. Gel	PS-PS-3690	3685	1,71	0,84
5	5. Sol 1	PS-PS-1310	1310	1,29	0,1
	5. Sol 2	PS-PS-1080	1078	1,22	1,94
	5. Sol 3	PS-PS-1210	1214	1,24	0,84
	5. Gel	PS-PS-3740	3737	1,62	6,42
6	6. Sol 1	PS-PS-1700	1703	1,28	0,1
	6. Sol 2	PS-PS-1600	1601	1,42	2,36
	6. Sol 3	PS-PS-1340	1340	1,25	0,37
	6. Gel	PS-PS-4520	4522	1,55	0,96
7	7. Sol 1	PS-PS-2300	2297	1,38	0,07
	7. Sol 2	PS-PS-2200	2197	1,47	4,90
	7. Sol 3	PS-PS-1970	1971	1,30	1,41
	7. Gel	PS-PS-4230	4231	1,51	7,29
8	8. Sol 1	PS-PS-3450	3448	1,41	0,46
	8. Sol 2	PS-PS-3130	3132	1,38	2,57
	8. Sol 3	PS-PS-2930	2926	1,28	7,44
	8. Gel	PS-PS-5680	5681	1,41	11,78



Tabelle 5-6: Übersicht der Batch-Fraktionierungen

<b>Batch-Fraktionierung von</b>	<b>Fraktionen</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	<b>Menge [g]</b>
<b>1. Sol 1</b>	1. Sol A1	PS-PS-360	356	1,54	10,63
	1. Sol A2	PS-PS-260	255	1,36	0,73
	1. Gel A3	PS-PS-620	623	1,32	2,44
<b>8. Gel</b>	8. Gel-B-1	PS-PS-3820	3818	1,59	0,6
	8. Gel-B-2	PS-PS-5560	5561	1,49	5,93
<b>8. Gel-B2</b>	8. Gel-C1	PS-PS-3060	3055	1,47	0,2
	8. Gel-C2	PS-PS-6030	6034	1,37	5,71

## 5.3 Charakterisierung der Fraktionen

### 5.3.1 Lichtstreuung

Für statische und dynamische Lichtstreuungen wurden fünf Proben ausgewählt, die in Toluol als Lösungsmittel vermessen wurden. Dafür wurden Verdünnungsreihen im Konzentrationsbereich 1,1- 0,10 g/l angesetzt. Alle Probenlösungen wurden vor der Messung 5 mal durch einen Millex-FGS-Filter (Porengröße 0,2 $\mu$ m) der Firma *Millipore* filtriert. Die Messungen fanden bei T=20°C statt, in der dynamischen LS wurden die Proben winkelabhängig von 35° bis 135° in 20°-Schritten gemessen, in der statischen LS wurde von 30° bis 140° in 10°-Schritten gemessen.

Das für die Molekulargewichtsbestimmung in der statischen Lichtstreuung notwendige Brechungsindexinkrement wurde mit einem Scanning Michelson-Interferometer bestimmt <sup>73</sup>:

Polymakromonomer	dn/dc
PS-PS-690	0,1059
PS-PS-5560	0,1057

Für die Auswertung der statischen Lichtstreuung wurde der Mittelwert dieser beiden Messungen, also dn/dc=0,1058 verwendet.

#### *Dynamische Lichtstreuung*

Die Autokorrelationsfunktionen zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien wurden biexponentiell angefitet. Die relativ geringe Amplitude des zweiten Prozesses gegenüber der des ersten Prozesses, sowie der geringe Unterschied der Relaxationszeiten ( $\tau_1:\tau_2\approx 3-1$ ) weisen darauf hin, daß es sich nicht um zwei definierte Prozesse handelt. Vielmehr liegt eine multimodale Verteilung vor, die in der Polydispersität der Proben begründet liegt.

Die Anfangssteigungen dieser Funktionen wurden mit dem Simplex-Algorithmus ermittelt, die so erhaltenen apparenten Diffusionskoeffizienten  $D_{app}$  wurden nacheinander auf  $q=0$  und  $c=0$  extrapoliert.

In Abbildung 5-4a ist anhand von Probe 8.Sol 2 bzw. PS-PS-3130 als Beispiel die Extrapolation auf  $q=0$  der für eine Konzentration ( $c=0,095$  g/l) ermittelten  $D_{app}$  wiedergegeben:

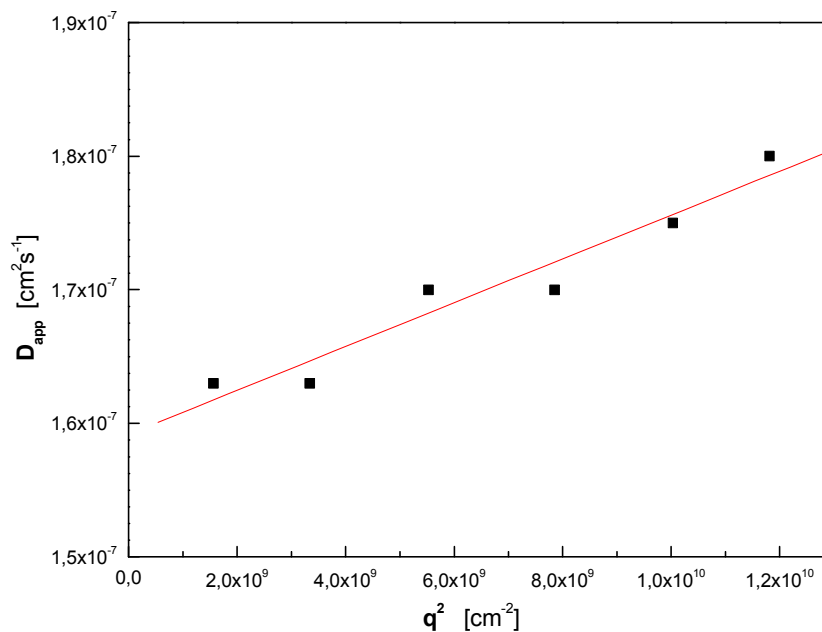


Abbildung 5-4a: Extrapolation der  $D_{app}$  auf  $q=0$  (PS-PS-3130,  $c= 0,095$  g/l))

Die so ermittelten  $D_{app}$  werden anschließend auf unendlich kleine Konzentration extrapoliert, wie in Abbildung 5-4b für PS-PS-3130 dargestellt ist:

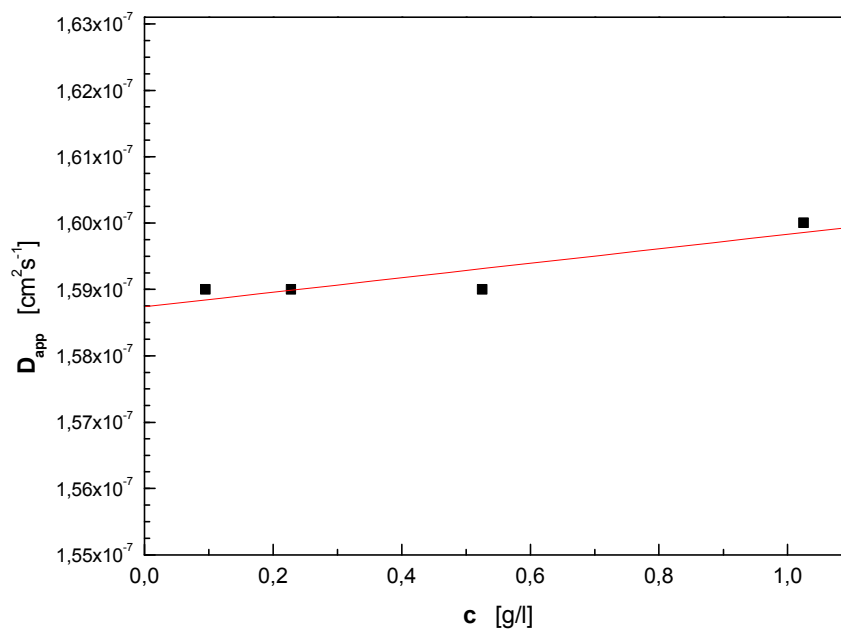


Abbildung 5-4b: Extrapolation der  $D_{app}$  auf  $c=0$  (PS-PS-3130)

Die Extrapolation liefert das  $z$ -Mittel des realen Diffusionskoeffizienten  $D_z$ , aus welchem sich mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Beziehung, s. Gleichung (3.39), der kugeläquivalente hydrodynamische Radius berechnen läßt.

### Statische Lichtstreuung

Die gemessenen  $Kc/R$ -Werte wurden gemäß Gleichung (3.30) in Form eines *Zimm*-Plots gleichzeitig auf  $q=0$  und  $c=0$  extrapoliert. Aus dem Achsenabschnitt der Ordinate wurde dann gemäß Gl. (3.31) bzw. Gl. (3.32) das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  bestimmt bzw. nach Gleichung (3.31) aus der Steigung der Regressionsgerade für die Extrapolation auf  $c=0$  der Trägheitsradius  $R_g$  bestimmt. Abb.5-5 veranschaulicht diese Auswertungsmethode mittels eines *Zimm*-Plots am Beispiel der Fraktion 8. Gel B2 bzw. PS-PS-5560:

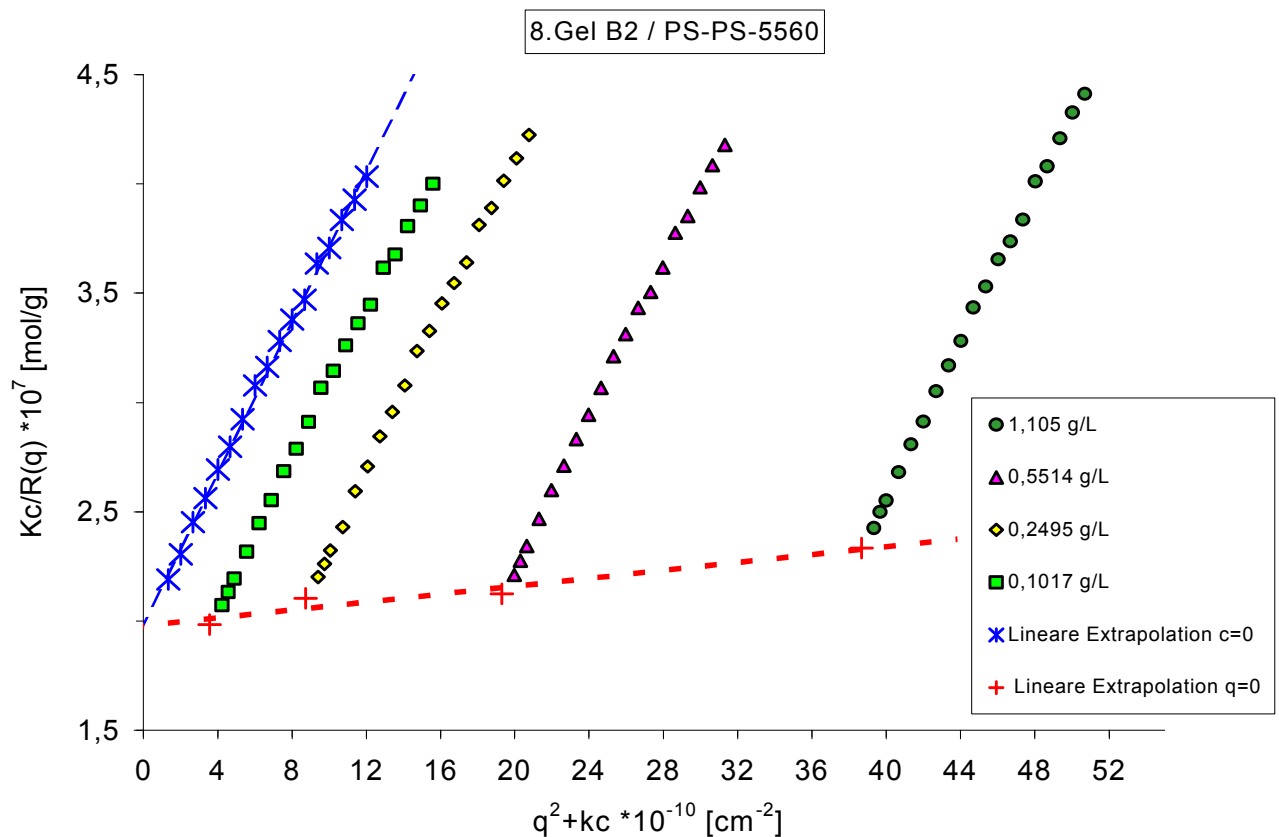


Abbildung 5-5 : Zimm-Plot für PS-PS-5560 / 8. Gel B2

Die Ergebnisse der dynamischen und statischen Lichtstreuung aller Proben sind in der folgenden Tabelle 5-7 zusammengefaßt:

Tabelle 5-7: Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuungen

	PS-PS-690	PS-PS-1250	PS-PS-1970	PS-PS-3130	PS-PS-5560
$P=M_w/M_n$	1,24	1,33	1,30	1,38	1,49
$M_w$ [g/mol]	596 000	1 215 000	1 594 000	2 598 000	5 369 000
$R_g$ [nm]	13,4	18,4	25,2	34,1	51,4
$R_h$ [nm]	11,6	15,0	18,8	22,9	33,4
$r=R_g/R_h$	1,16	1,23	1,34	1,49	1,54

Die Veränderung der gefundenen Werte für  $\rho$  in Abhängigkeit vom Molekulargewicht zeigen deutlich, daß die Topologie der Polymakromomere sich mit dem Molekulargewicht von fast kugelförmig (PS-PS-690) über stäbchenartig (PS-PS-1970) bis hin zu wurmartig (PS-PS-5560) ändert.

### 5.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Sämtliche Fraktionen wurden hinsichtlich ihres Molekulargewichts bzw. dessen Verteilung per GPC mit THF als Elutionsmittel charakterisiert. Da eine absolute Eichung, wie in Kap.3.3.1 beschrieben, erst nach Durchführung aller Fraktionierungen erstellt werden konnte, lag den GPC-Messungen anfangs eine Eichung mit linearem Polystyrol zugrunde. Diese erlaubte zunächst einen Vergleich der Fraktionen untereinander. Eine absolute Eichung erfolgte später nach Charakterisierung einiger ausgewählter Fraktionen. Deren  $M_w$  mittels statischer Lichtstreuung (s. Kap.5.2.1.) bestimmt wurde. Alle in dieser Arbeit vorkommenden Molekulargewichte und Verteilungen beruhen, soweit nicht anders angegeben, auf dieser absoluten Eichung.

Das für die Berechnung der Polydispersität ( $P=M_w/M_n$ ) notwendige Zahlenmittel des Molekulargewichts,  $M_n$ , wurde anhand der MGV bestimmt.

Im folgenden werden einige ausgewählte Ergebnisse der Charakterisierung der Fraktionen mittels GPC in der Form dargestellt, daß jeder Fraktionierlauf durch Vergleich des fraktionierten Polymers und der erhaltenen Fraktionen dargestellt wird.

Die zugehörigen Molekulargewichte und Verteilungen sind bereits in Kapitel 5.1.5, Tabellen 5-5 und 5-6 aufgelistet.

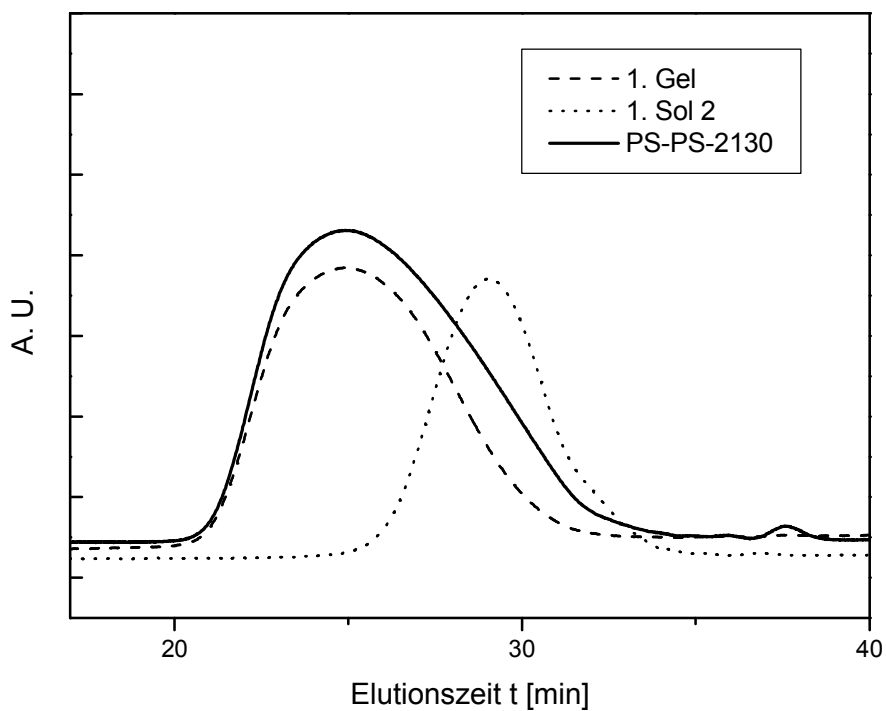


Abbildung 5-6: 1. CPF-Lauf

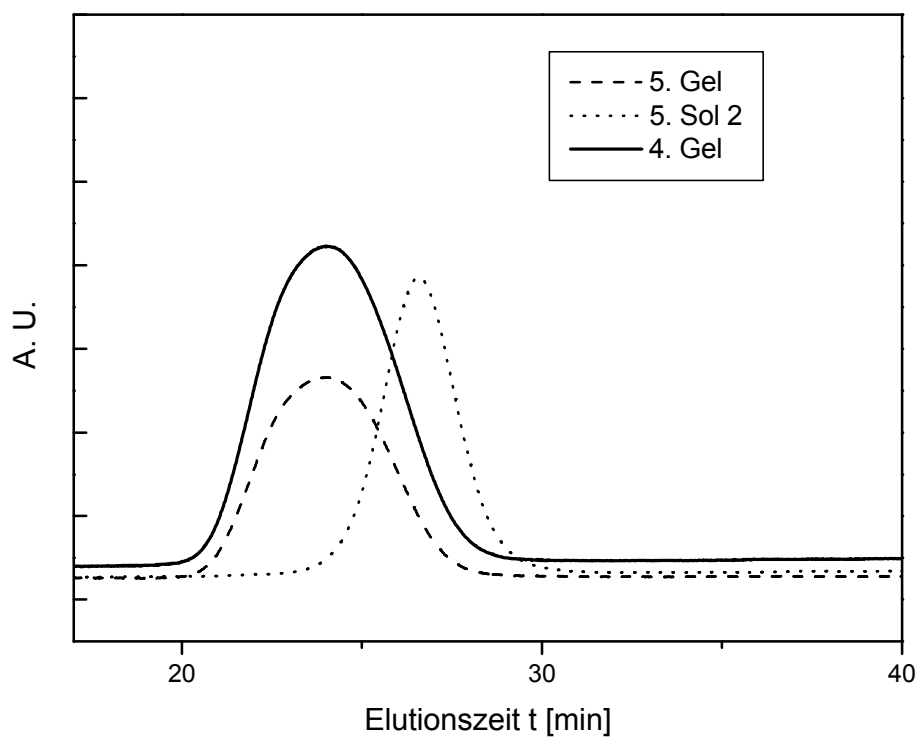


Abbildung 5-7: 5. CPF-Lauf

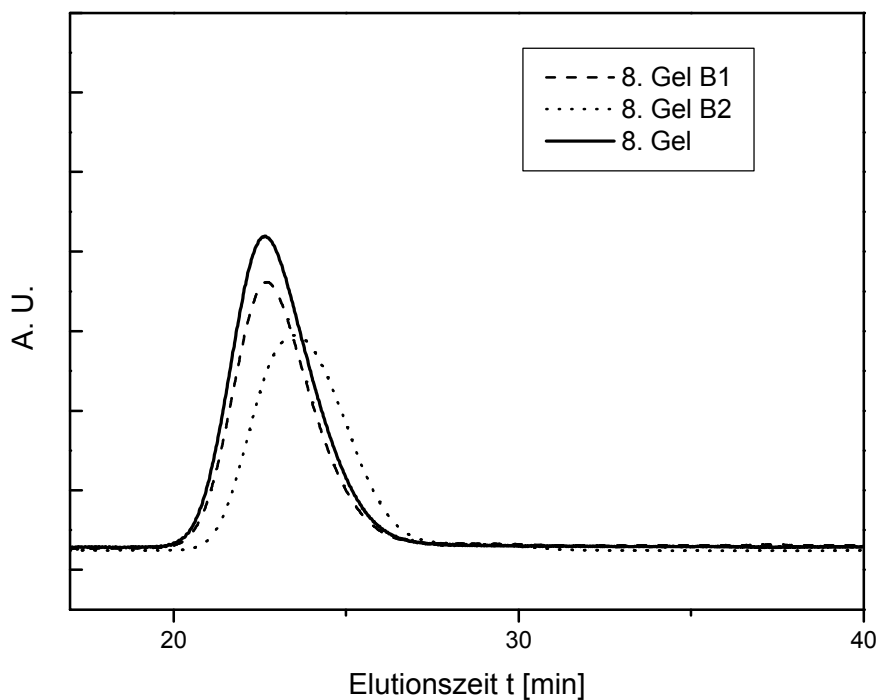


Abbildung 5-8 : Batch-Fraktionierung von 8. Gel

### 5.3.3 Wärmeflußkalorimetrie (DSC)

Mittels DSC wurden einige ausgewählte Polymakromonomere bezüglich ihres thermischen Verhaltens im Temperaturbereich 20°C bis 150°C untersucht. Vor der Messung wurden die Proben drei Tage bei 100°C im Vakuum getrocknet, die für eine Messung verwendete Substanz einwaage lag zwischen 6,5 und 9,2 mg.

Die Aufnahme der DSC-Kurve erfolgte mit einer Heizrate von 10K/min. Um Effekte, die aus einer eventuell unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte der Proben herrühren können, zu vermeiden, wurden die Proben vor der eigentlichen Messung mit ebenfalls 10K/min aufgeheizt und abgekühlt. Um sicher zu stellen, daß die gemessenen Glasübergangstemperaturen nicht durch Zersetzungserscheinungen der Proben verfälscht wurden, wurde ein Teil der Proben nach der Messung nochmals per GPC charakterisiert. Es zeigte sich, daß die Proben in den DSC-Messungen keiner thermischen Zersetzung unterlagen.

Drei der erhaltenen Meßkurven sind exemplarisch in Abb. 5-9 dargestellt:

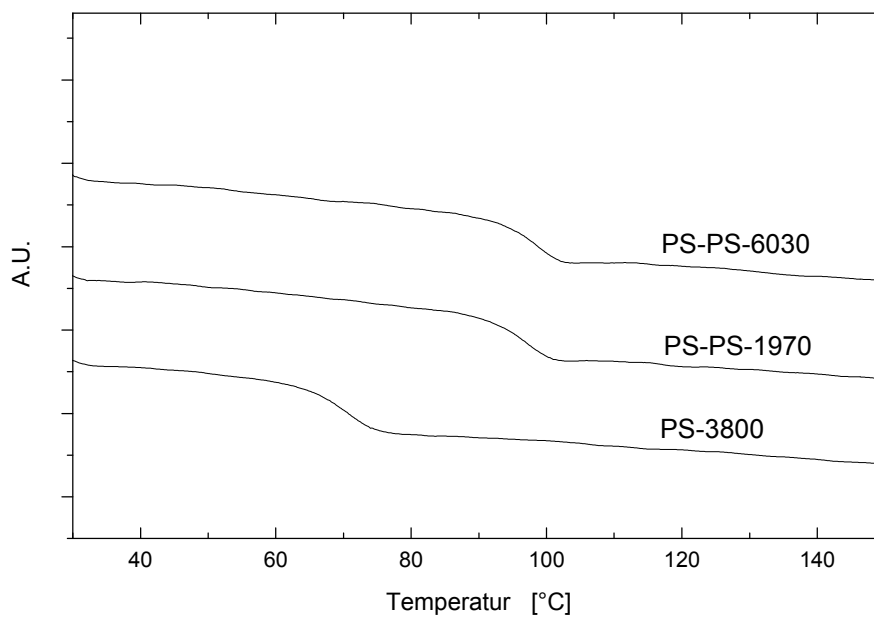


Abbildung 5-9: DSC-Kurven von PS-3800, PS-PS-1970 u. PS-PS-6030

Die Ergebnisse aller DSC-Messungen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 5-8: Ergebnisse der DSC-Messungen

<b>Probe</b>	<b><math>M_w</math> [kg/mol]</b>	<b>Polydispersität</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>
<b>PS-3800</b>	3,79	1,04	70,06
<b>PS-PS-690</b>	689	1,24	95,82
<b>PS-PS-1970</b>	1 971	1,30	96,54
<b>PS-PS-2930</b>	2 926	1,28	96,86
<b>PS-PS-6030</b>	6 034	1,37	97,90

Da gemäß Gleichung (3.43) (s. Kapitel 3.3) eine lineare Abhängigkeit der Glas temperatur vom Molekulargewicht zu erwarten ist, wurde  $T_g$  gegen  $1/M_n$  aufgetragen:



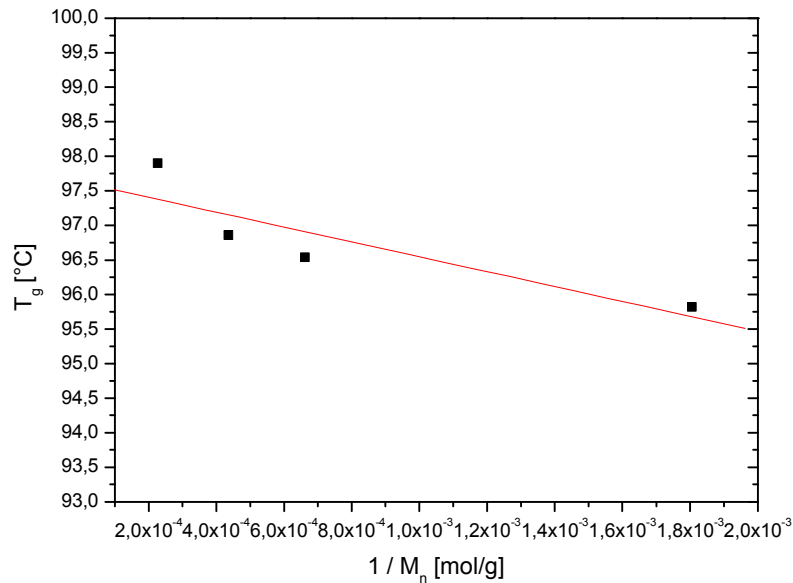


Abbildung 5-10: Auftragung von  $T_g$  gegen das reziproke Molekulargewicht (Zahlenmittel)

Wie zu erwarten findet man tatsächlich einen linearen Zusammenhang der Form:

$$T_g = 97,62 - 1076 * 1/M_n$$

### 5.3.4 Atomic Force Microscopy (AFM)

Die AFM-Aufnahmen wurden an den PS-PMMA-Polymakromonomeren aus der dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit durchgeführt. Von den PS-PS-Polymakromonomer-Fractionen unterscheiden Sie sich hauptsächlich nur durch das PMMA-Rückgrat. Das Molekulargewicht der Seitenketten dagegen ist sehr ähnlich, d.h. für das PS-PMMA-Polymakromonomer liegt es bei  $M_w = 3986$  g/mol bzw. für die Seitenketten des PS-PS-Polymakromonomers bei  $M_w = 4452$  g/mol. Signifikante Unterschiede in der Kettensteifigkeit bzw. Topologie sind für diese Polymakromonomere deshalb nicht zu erwarten.

Die Proben wurden durch Aufspritzen hochverdünnter Cyclopentan-Lösungen (ca. 0,02 g/l) des Polymers auf Graphit erhalten und im von Herrn Hxxxxxxx im AFM-Labor des Arbeitskreises Butt, Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, gemessen.

Der Fraktioniereffekt der CPF läßt sich auch mittels AFM-Aufnahmen anschaulich belegen. Während das unfraktionierte Polymakromonomer aus einem breiten Gemisch von Zylinderbürsten aller Größen besteht (s. Abbildung 5-11), zeigen die Aufnahmen der Fraktionen ein wesentliches einheitlicheres Bild:

Die Polydispersität hat augenscheinlich abgenommen, d.h. es sind jeweils mehrheitlich nur Polymakromomere einer Größenklasse zu sehen. In Tabelle 5-9 wird dies durch einen Vergleich der aus der GPC erhaltenen Polydispersitäten  $M_w/M_n$  nochmals verdeutlicht:

Tabelle 5-9: Proben der AFM-Aufnahmen

<i>Probe</i>	<i>PS-PMMA-3360</i>	<i>PS-PMMA-490</i>	<i>PS-PMMA-2090</i>	<i>PS-PMMA-6320</i>
$M_w$ [kg/mol]	3356	487	2093	6319
$M_w/M_n$	4,28	2,07	1,40	1,51

Auch wird die unterschiedliche Topologie der Polymakromomere in Abhängigkeit vom Molekulargewicht deutlich. Die Moleküle der hier kürzesten Fraktion (Abb.5-12) lassen sich als Ellipsoide beschreiben, die der langkettigeren Fraktionen eher als semiflexible Stäbchen (Abb 5-13) bzw. wurmartig (Abb. 5-14).

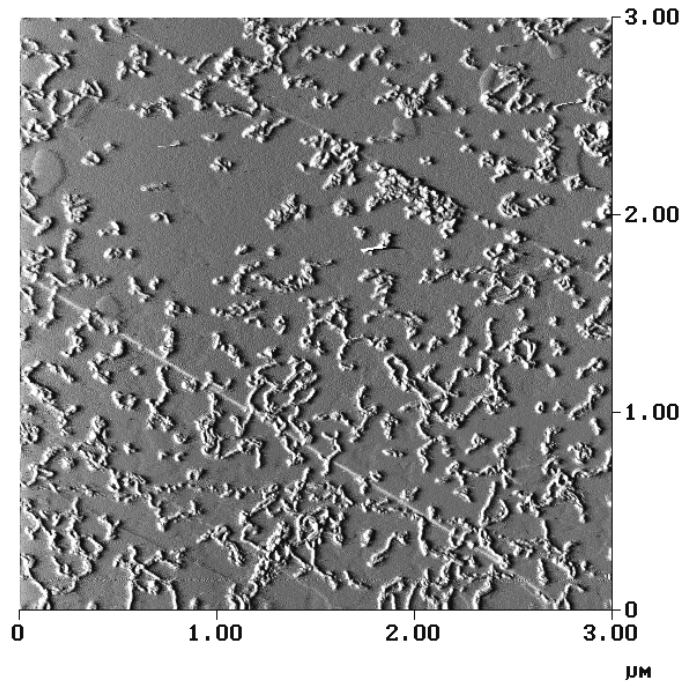


Abbildung 5-12: PS-PMMA-3360 (unfraktioniert)

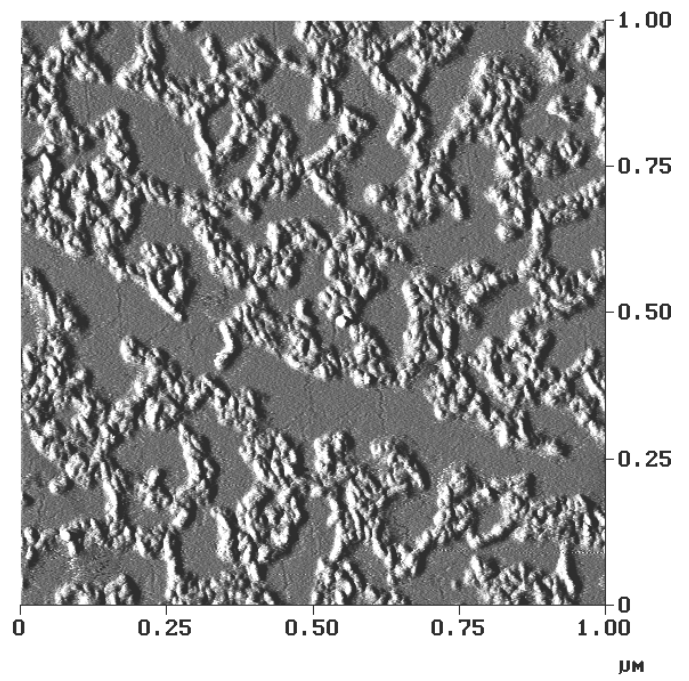


Abbildung 5-11: PS-PMMA-490

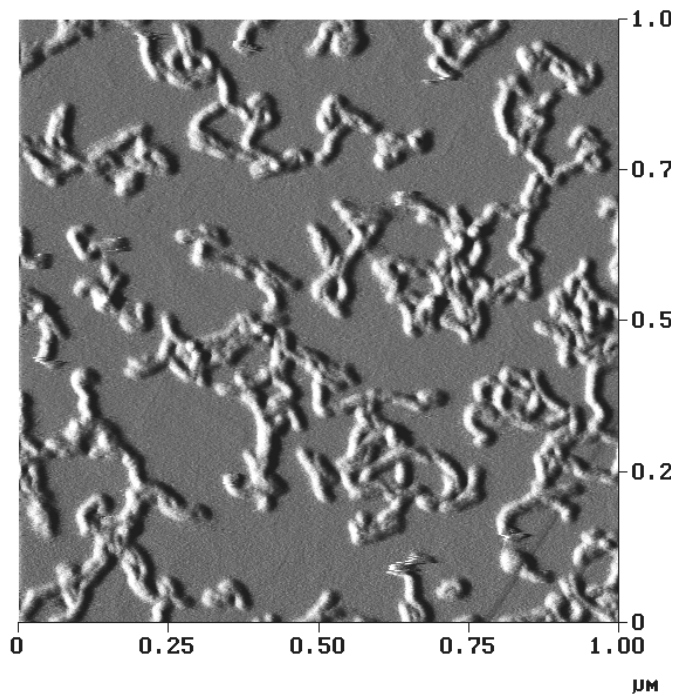


Abbildung 5-13: : PS-PMMA-2090

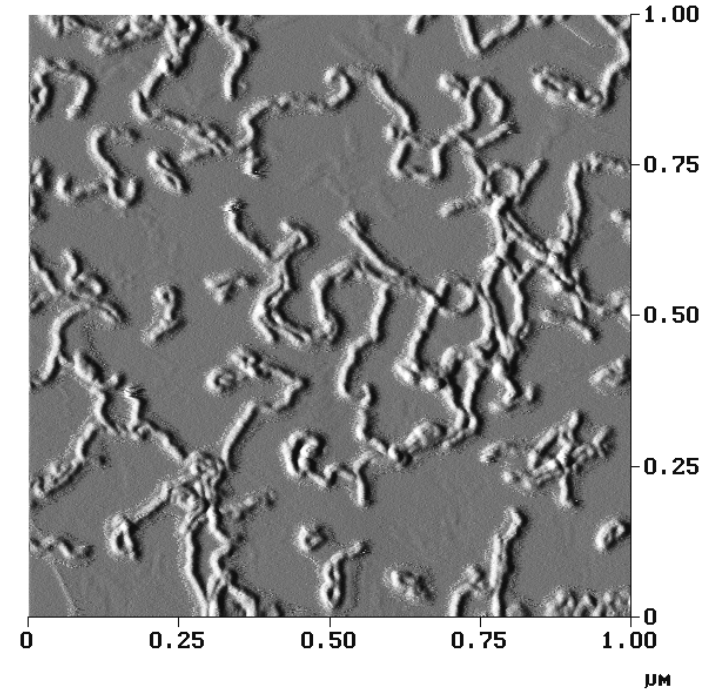


Abbildung 5-14: : PS-PMMA-6320

## 6 Dynamisch-mechanische Untersuchungen

Bevor die ersten Messungen an den PS-PS-Polymakromonomeren gestartet werden konnten, wurde schon mit den PS-PMMA-Polymakromonomeren der Diplomarbeit versucht, erste Anhaltspunkte für das Verhalten der Polyakromomere in rheologischen Messungen zu finden. Wegen der begrenzten thermischen Beständigkeit (s. Kapitel 4.2) und der nur kleinen zur Verfügung stehenden Materialmenge gab es hierfür nur wenige Möglichkeiten. So wurde zunächst das dynamisch-mechanische Verhalten fraktionierter und daher monodisperser PS-PMMA-Polyakromomere in der Schmelze in Abhängigkeit vom Molekulargewicht untersucht. Die Messungen wurden an einer „Carri-Med CSL500“ des Arbeitskreises Wolf, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, durchgeführt und erbrachten folgendes Ergebnis:

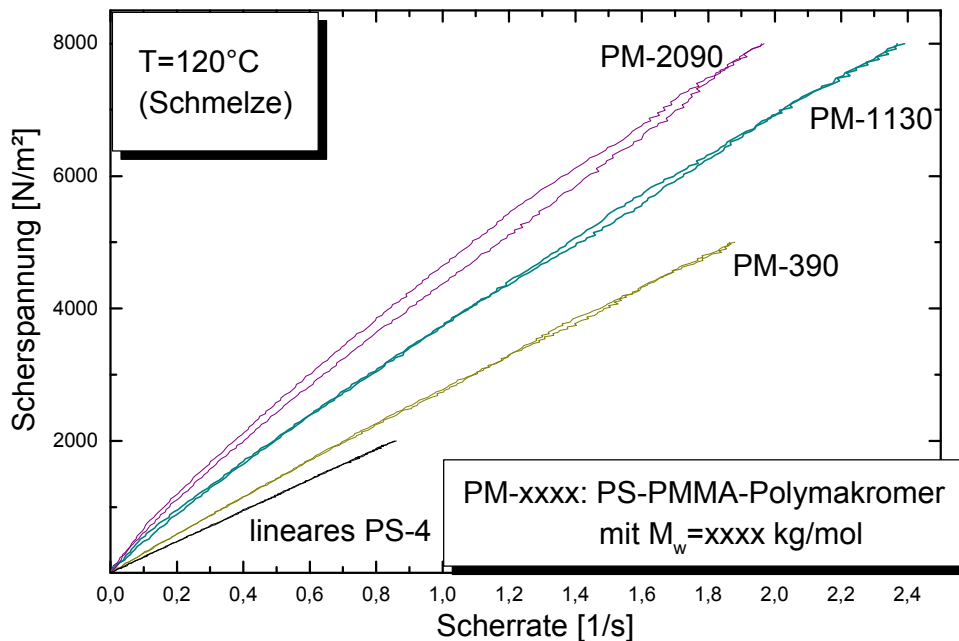


Abbildung 6-1: Rheologie von PS-PMMA-Polyakromonomeren in der Schmelze

Es ist festzustellen, daß die Polyakromomere eine deutlich höhere Viskosität zeigen als ein lineares Polymer. Betrachtet man den Bereich der kleinen Scherraten, also näherungsweise den einer Nullscherviskosität, so fällt auf, daß die beiden hochmolekulareren Polyakromomere sich nicht nur deutlich vom linearen Polystyrol, sondern auch von dem kurzkettigsten Polyakromonomer PM-390 (Achsenverhältnis  $\approx 1:1$ ) unterscheiden. Anscheinend trägt der Stäbchencharakter der hochmolekulareren Polyakromomere deutlich zum hochviskosen Verhalten dieser bei.

Wegen der unzureichenden thermischen Stabilität mußte auf weitere Untersuchungen in der Schmelze verzichtet werden. Stattdessen wurde in Kooperation mit Herrn Prof. Mxxxxxx, Enschede, Niederlande, eine rheologische Untersuchung der Polymakromomere in Lösung (Toluol) vorgenommen.

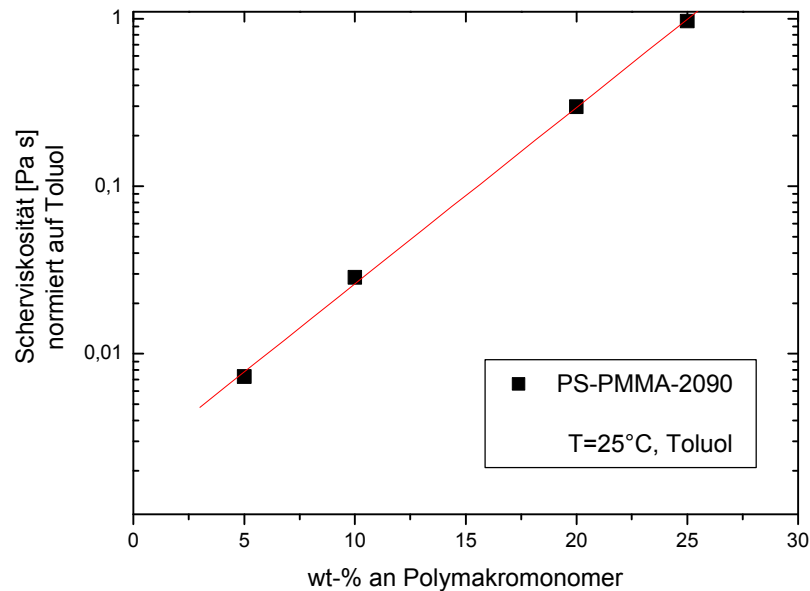


Abbildung 6-2: Rheologie von PS-PMMA-Polymakromonomer in Lösung (Toluol)

In Lösung zeigen die Polymakromomere einen starken Anstieg der Viskosität mit zunehmender Konzentration. Ob dieser Anstieg bereits schon auf Packungseffekte der Stäbchen beruht, konnte nicht geklärt werden, da zuwenig Probenmaterial für weitere Messungen zur Verfügung stand.

Diese ersten Vorversuche zeigen zwar schon ansatzweise interessante Effekte, aber für eine notwendige systematische Untersuchung war das Material an Polymakromonomer, wie schon erwähnt, nicht ausreichend.

## 6.1 Voruntersuchungen

### 6.1.1 Kompatibilität

Eine wichtige Voraussetzung für die sinnvolle Untersuchung eines Modellsystems des Glasübergangs ist die Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit seiner Komponenten.

Ob das hier angewendete Konzept zu Kompatibilisierung topologisch unverträglicher Komponenten durch Schaffung chemisch identischer Oberflächen bzw. Strukturen auch tatsächlich den gewünschten Erfolg bringt, ist erst zu beweisen. Für den Nachweis der Homogenität des hier zu untersuchenden Systems eröffnen sich mehrere Möglichkeiten. Zunächst gibt es die Möglichkeit, aus einem Gemisch der Komponenten durch Schmelzpressen einen Preßling anzufertigen und diesen in der Schmelze auf seine optische Transparenz zu untersuchen. Inhomogenitäten im Größenbereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts und größer sind an einer Trübung des Preßlings zu erkennen. So zeigen Mischungen aus 20 wt-% „haarigen“ Kugeln<sup>d</sup> und 10 wt-% PS-PMMA-2090 (restl. Polymer: PS-4000) eine deutliche Transparenz, d.h. Homogenität (s. Abbildung 6-4). Die gleiche Mischung, die anstatt PS-PMMA-2090 das PS-PMMA-6320 enthält, zeigt dagegen schon eine leichte Eintrübung (darunter liegende Schrift ist weniger zu erkennen) als Zeichen einer zunehmenden Inkompatibilität (s. Abbildung 6-3).

Abbildung 6-4: Mischung aus 20 wt-% „haarigen“ Kugeln + 10 wt-% PS-PMMA-2090



Abbildung 6-3: Mischung aus 20 wt-% „haarigen“ Kugeln + 10 wt-% PS-PMMA-6320



Die zunehmende Inkompatibilität der Polymakromonomere mit steigender Hauptkettenlänge ist auf deren Neigung zur Ausbildung von LC-Phasen zurückzuführen.

<sup>d</sup> „haarige“ Kugeln sind hier Polyorganosiloxanmikrogele mit auf die Kugeloberfläche gepropften Polystyrol-Ketten (PS-5000)

Die Tendenz zur Bildung von LC-Phasen läßt sich für eine andere Nachweismethode nutzen: Aus den Lösungen der Mischungen werden durch langsames (mehrere Tage dauerndes) „solvent casting“ dünne Polymerfilme präpariert, die mit einem Polarisationsmikroskop auf Doppelbrechung untersucht werden. Ein Vorhandensein von Doppelbrechung bedeutet die Bildung einer lyotropen Phase des anisotropen Polymakromonomers. Im Fall einer Kompatibilität mit anderen Komponenten würden diese Phasen zerstört und die Mischung isotrop werden. Eine Doppelbrechung wäre deshalb nicht mehr zu beobachten. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der nach dieser Methode getesteten Mischungen:

Tabelle 6-1: Untersuchung verschiedener Mischungen auf Doppelbrechung

Zusammensetzung [wt-%]	Doppelbrechend ?
100 % PS-PMMA-3860	Ja
100% PS-PMMA-480	Nein
100% PS-PMMA-2090	Ja
100% PS-PMMA-6320	Ja
100% PS-3500	Nein
20% PS-PMMA-2090 + 80% PS-3500	Nein
20% PS-PMMA-6320 + 80% PS-3500	Nein
10% PS-PMMA-2090 + 10% „haarige“ Kugeln + 70% PS-3500	Nein
30% PS-PMMA-6320 + 10% „glatte“ Kugeln + 60% PS-3500	Nein

Eine andere Methode zur Kontrolle der Homogenität polymerer Mischungen besteht aus dem Vergleich der Glasübergangstemperaturen der reinen Komponenten und der Mischung. Unter der Voraussetzung, daß die Glasübergangstemperaturen der reinen Komponenten mindestens 20°C auseinanderliegen, zeigt sich eine Kompatibilität der Mischung durch Bildung einer gemeinsamen Misch-Glasübergangstemperatur den Anteilen an der Mischung entsprechend. So zeigen PS-3970 und PS-PS-6030 bei 70°C bzw. bei 97,9°C einen Glasübergang, die 1:1 Mischung dieser Komponenten dagegen zeigt einen einzigen Glasübergang bei 87,7°C. Wäre die Mischung nicht kompatibel, so würden getrennte Glasübergangspunkte auftreten.

Zusammenfassend läßt sich aus den Untersuchungen zur Kompatibilität feststellen, daß Mischungen aus linearem Polymer, „haarigen“ Kugeln und Polymakromonomer über weite Bereiche miteinander homogen mischbar sind, und das relativ unabhängig von der Hauptkettenlänge des Polymakromonomers. In Mischungen, die außerdem „haarige“ Kugeln

enthalten, ist nur eine eingeschränkte Kompatibilität gegeben, die mit steigender Hauptkettenlänge des Polymakromonomers abnimmt.

### 6.1.2 Small Angle Neutron Scattering (SANS)

In der Rheologie wird unter Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip eine Probe bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Im Fall der hier zu untersuchenden Polymakromonomere ist dies nicht ohne Belang, wenn sich mit der Temperatur auch die Konformation der Seitenketten wesentlich ändert. Damit verbunden wäre eine Änderung der Kettensteifigkeit des gesamten Polymakromonomers. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Messungen wären somit nicht mehr vergleichbar. Eine Änderung der Konformation der Seitenketten macht sich über eine Änderung des Trägheitsradius der Seitenketten bemerkbar. Dieses läßt sich über SANS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermitteln.

Hierfür wurde eine 1 wt-%ige Mischung von PS-PS-1970 in deuteriertem PS-4000 bei verschiedenen Temperaturen (110°C und 160°C) von Herrn Sxxxxxx im Forschungszentrum Jülich vermessen. Für  $T=160^\circ\text{C}$  wurde zum Beispiel folgende Streukurve aufgenommen:

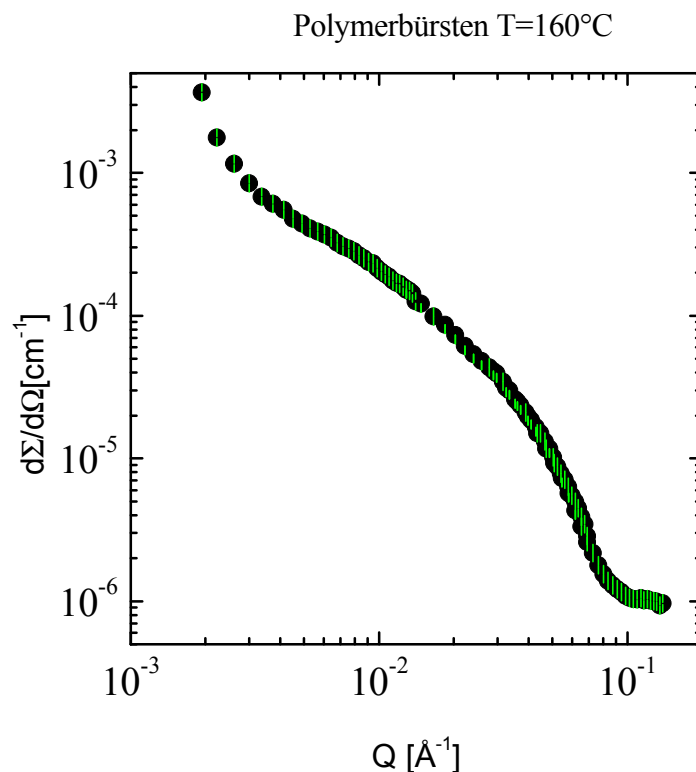


Abbildung 6-5: Streukurve bei  $T=160^\circ\text{C}$



Eine Auswertung der Streukurve mittels der *Guinier*-Näherung

$$Q \cdot I \approx \exp\left(-\frac{Q^2 a^2}{2}\right) \quad (6.1)$$

führt zu einer Auftragung von  $\ln(QI)$  gegen  $Q^2$ , siehe Abbildung 6-6:

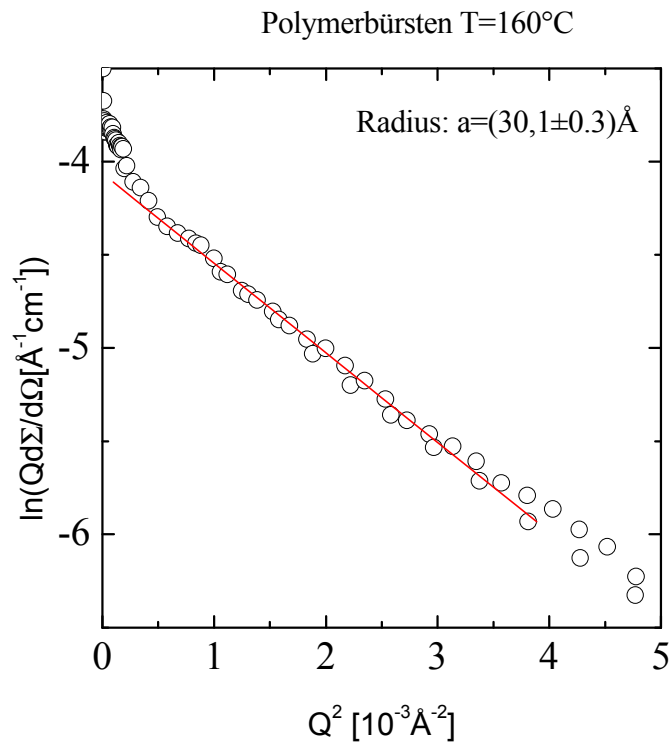


Abbildung 6-6: Auswertung der Streukurve nach Guinier

Für  $T=110^\circ\text{C}$  wird der Trägheitsradius der Seitenketten zu  $a=31,4\text{\AA}$  errechnet, für  $T=160^\circ\text{C}$  erhält man  $a=30,1\text{\AA}$ . Die Änderung der Seitenkettenkonformation mit der Temperatur ist also vernachlässigbar klein. Den rheologischen Messungen in der Schmelze steht somit von dieser Seite her nichts entgegen.

## 6.2 Rheologische Messungen in der Schmelze

Zur Untersuchung der Dynamik der Polymakromonomere bzw. deren Mischungen mit linearem Polymer, wurde eine Anzahl an dynamisch-mechanischen Messungen durchgeführt. Nachfolgend in Tabelle 6-2 ist eine Übersicht aller gemessenen Proben gegeben:

Tabelle 6-2: Übersicht aller gemessenen Proben

<b>Probenserie</b>	<b>Polymakromonomeranteil in der Probe</b>						
	<i>( Rest: PS-3800 )</i>						
	<i>15 wt-%</i>	<i>25 wt-%</i>	<i>30 wt-%</i>	<i>35 wt-%</i>	<i>45 wt-%</i>	<i>65 wt-%</i>	<i>100 wt-%</i>
<b>1</b> bzw. PS-PS-690	<b>1-15</b>		<b>1-30</b>		<b>1-45</b>		<b>1-100</b>
<b>2</b> bzw. PS-PS-1970	<b>2-15</b>	<b>2-25</b>		<b>2-35</b>			<b>2-100</b>
<b>3</b> bzw. PS-PS-2930	<b>3-15</b>		<b>3-30</b>		<b>3-45</b>	<b>3-65</b>	<b>3-100</b>
<b>4</b> bzw. PS-PS-6030	<b>4-15</b>		<b>4-30</b>		<b>4-45</b>		<b>4-100</b>

<b>Ternäre Mischungen</b>	
<b>T-145-25</b>	45 wt-% <b>1</b> + 5 wt-% <b>2</b> + 50 wt% <b>PS-3970</b>
<b>T-145-35</b>	45 wt-% <b>1</b> + 5 wt-% <b>3</b> + 50 wt% <b>PS-3970</b>
<b>T-145-45</b>	45 wt-% <b>1</b> + 5 wt-% <b>4</b> + 50 wt% <b>PS-3970</b>

- Probenpräparation: Ansetzen der Mischungen durch Lösen der Komponenten in Cyclohexan, Eindampfen bei RT und anschl. Trocknen bei 70°C i. Vakuum für 24h
- Die Proben wurden im Temperaturbereich von 70°C bis 210°C mit Frequenzen von 0,1 bis 100 rad/s gemessen. Verwendete Meß-Geometrie: Platte-Platte, Ø=6mm
- Referenztemperatur der erstellten Masterkurven:  $T_{\text{ref}} = 99^{\circ}\text{C}$

Eine typische Masterkurve für eine aus reinem Polymakromonomer bestehende Probe ist am Beispiel der Probe 4-100 in Abbildung 6-7 dargestellt:

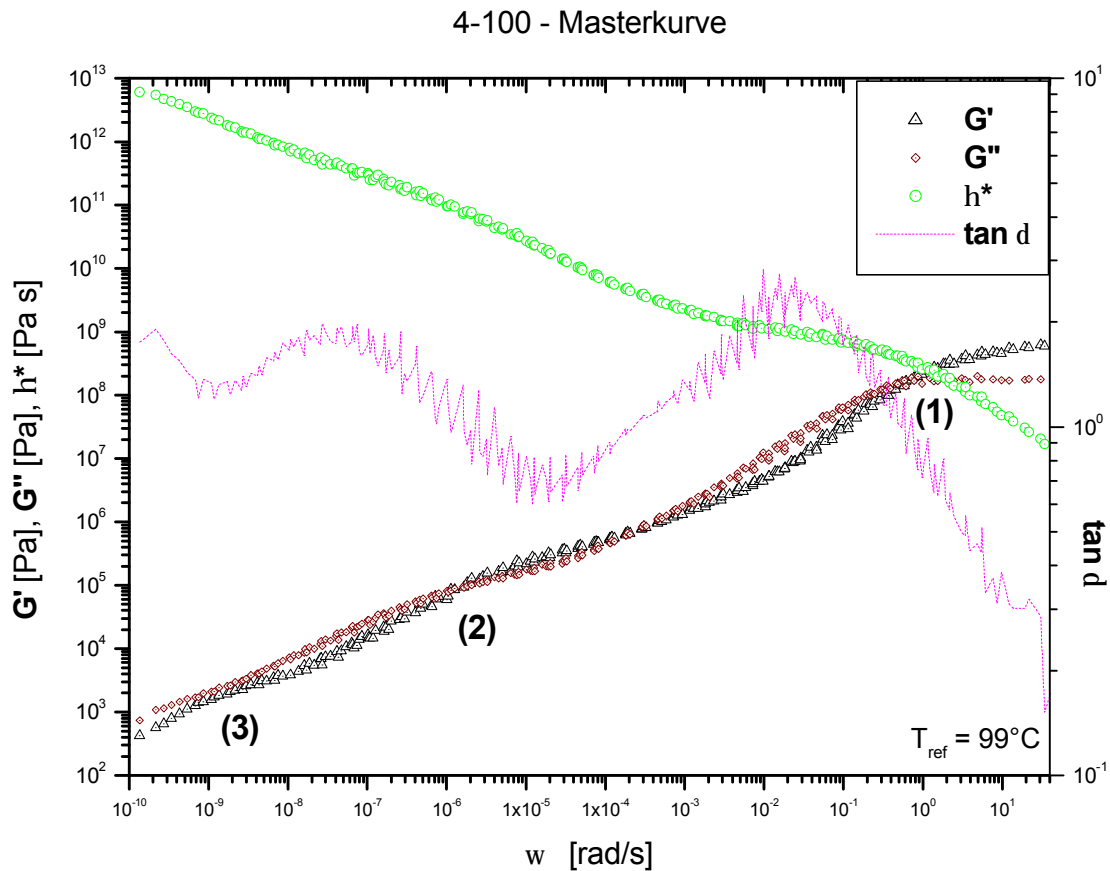


Abbildung 6-7: Masterkurve für 100% PS-PS-6030 bzw. Probe 4-100

In der Masterkurve der Probe 4-100 sind drei Stufen zu erkennen, die unterschiedlichen Relaxationsprozessen zuzuordnen sind:

Im oberen Frequenzbereich ist der schnellste Prozeß (1) zu beobachten, dieser entspricht der segmentellen Relaxation der aus linearem PS bestehenden Seitenketten ( $M_w=3970\text{g/mol}$ ). Im mittleren Frequenzbereich taucht die Relaxation der Seitenketten um das Rückgrat herum auf (2), gefolgt vom langsamsten Prozeß (3), der Strukturrelaxation der Polymakromonomere ( $\rightarrow$  terminale Relaxation). Da die Strukturrelaxation in Abhängigkeit von Konzentration und Molekulargewicht bzw. Topologie der kolloidanalogen Partikel im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, wird sich im folgenden das Augenmerk besonders auf diesen Prozeß richten. Die Dynamik der Proben soll zum einen anhand des Speichermoduls  $G'$  in Abhängigkeit von der Frequenz und zum anderen mittels der Nullscherviskositäten miteinander verglichen werden. Vergleiche der Speichermoduli  $G'$  lassen hier nur, wie nachfolgend erläutert, qualitative Aussagen über die in der Probe lokal stattfindenden Prozesse zu.

Als Problem zeigte sich in den rheometrischen Messungen fast aller Proben, daß im Bereich niedriger Frequenzen bzw. hoher Temperaturen die Proben so dünnflüssig wurden, daß die Messung abgebrochen werden mußte, ohne den hier stattfindenden terminalen Relaxationsprozeß vollständig erfassen zu können. Üblicherweise wird einem solchen Problem durch Verwendung größerer Meßplatten (z. B. Platten mit 25mm anstatt 6mm Durchmesser) begegnet. Im Fall der Verwendung größerer Meßplatten gestaltet sich aber die obligatorische Entfernung der Luftblasen aus der Probe, welche die Messung empfindlich stören können, recht schwierig. Zur Entfernung der Luftblasen ist es notwendig, die Probe in einem möglichst dünnflüssigen Zustand, also bei sehr hohen Temperaturen, längere Zeit einer Scherung zu unterwerfen. Die Effektivität dieser Prozedur nimmt aber mit steigender Größe der Meßplatten stark ab. Im Fall der Polymakromonomere und deren Mischungen würden aber höhere Temperaturen (oberhalb 180°C-200°C) bzw. Scherung über einen längeren Zeitraum (>1h) eine thermischen Zersetzung bzw. Orientierung der Probe in einem nicht mehr zu vernachlässigenden Maß zur Folge haben. Aufgrund dieses Problems mußte auf die Verwendung größerer Meßplatten verzichtet werden, die am Rande des Meßbereichs auftretende terminale Relaxation war meistens nur im Ansatz zu beobachten. Hinzu kommt, daß besonders bei den Mischungen mit kleineren Polymakromonomergehalt die  $G'(\omega)$ -Kurven den mittleren und den terminalen Relaxationsprozeß nur in schwacher Ausprägung zeigen. Ein zuverlässiges Anfitzen der aus  $G'(\omega)$  erhaltenen  $G(t)$ -Kurven zur Bestimmung der Relaxationszeit  $t$  der einzelnen Relaxationsprozesse gestaltet sich auch deswegen problematisch bzw. unmöglich.

Für die Auswertung der Messungen hat dieser Umstand, auf die vollständige Erfassung der terminalen Relaxation verzichten zu müssen, die Konsequenzen, daß die für eine quantitative Beschreibung der terminalen Relaxation zu betrachtende Relaxationszeit  $t$  der Strukturrelaxation nicht ermittelt werden konnte. Diese hätte, in Beziehung zur Relaxationszeit der segmentellen Relaxation gesetzt, eine quantitative Aussage erlaubt.

Ersatzweise wurden für eine quantitative Aussage die bei einer bestimmten Referenzfrequenz ermittelten komplexen dynamischen Scherviskositäten  $\eta^*$  der Proben miteinander verglichen. Die Betrachtung der dynamischen Scherviskosität bei einer kleinen Frequenz erlaubt näherungsweise eine quantitative Aussage über die Fließfähigkeit der Probe bei hohen Temperaturen bzw. in der Nähe der Strukturrelaxation. Die ermittelten Werte sind deshalb auch nur für den Vergleich der Proben untereinander geeignet.

## 6.2.1 Rheologisches Verhalten der reinen Komponenten

Um das dynamisch-mechanische Verhalten der bi- und ternären Mischungen aus Polymakromonomer und Matrix besser zu verstehen und diskutieren zu können, soll zunächst das dynamisch-mechanische Verhalten der reinen Komponenten miteinander verglichen werden.

In Abbildung 6-8 ist das Relaxationsverhalten von einem reinen Polymakromonomer, als Beispiel ist hier die Probe 4-100 gewählt, dem Relaxationsverhalten von kurzkettigem linearem Polystyrol (PS-3800) gegenübergestellt. Zusätzlich wird ein langkettiges lineares Polystyrol (PS-200000)<sup>e</sup> mit zum Vergleich herangezogen. Da die Masterkurven der Proben für die gleiche Referenztemperatur erstellt wurden, die Proben aber unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweisen, sind die  $G'(\omega)$ -Kurven im Bereich der segmentellen Kettenrelaxation horizontal zueinander verschoben. Dies wurde durch horizontales Verschieben so korrigiert, daß die  $G'(\omega)$ -Kurven in diesem Bereich deckungsgleich sind.

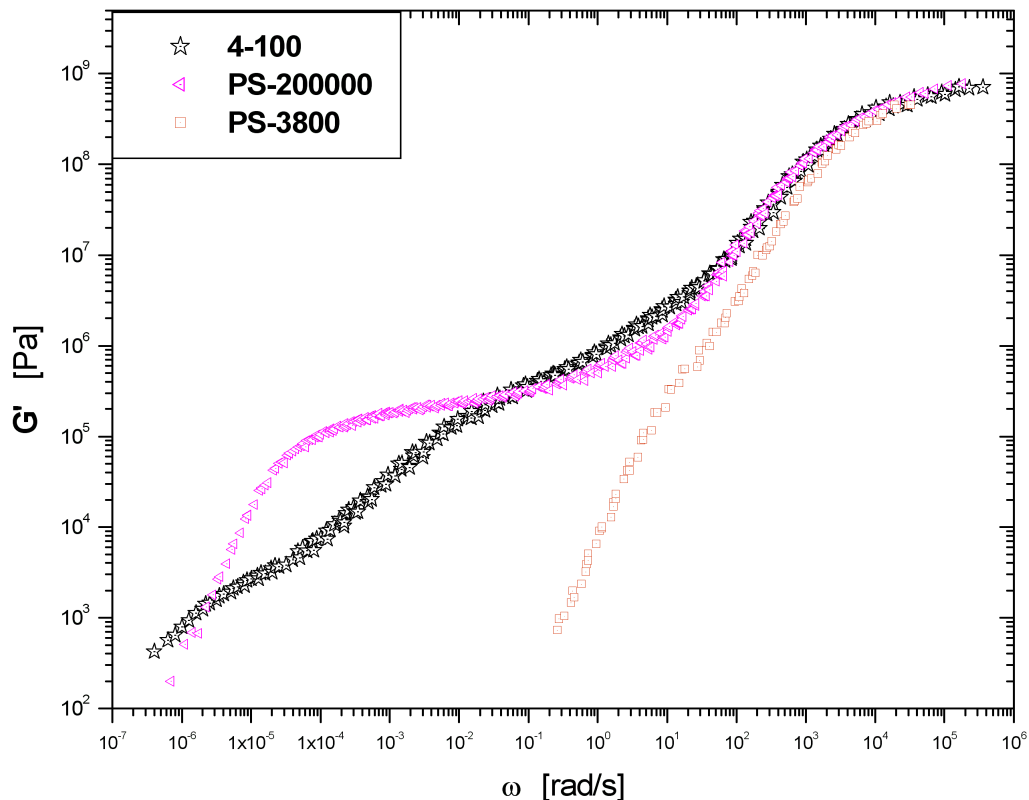


Abbildung 6-8: Vergleich der Speichermoduli  $G'$  von reinem Polymakromonomer und Polystyrol

<sup>e</sup> Das Relaxationsspektrum des PS-200000 wurde von *Pakula et al.*, Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz, aufgenommen und der Datensatz freundlicherweise zur Verfügung gestellt

Die Speichermoduli  $G'$  der beiden linearen Polystyrole zeigen den zu erwartenden Verlauf für lineare Polymerketten. Im Bereich hoher Frequenzen bzw. niedriger Temperaturen sind beide  $G'(\omega)$ -Kurven zunächst annähernd gleich und die Speichermoduli  $G'$  nehmen mit steigender Meßfrequenz kontinuierlich zu, d.h.  $G' \sim \omega$ . Beim Übergang zum Fließbereich zeigt das PS-200000, dessen Molekulargewicht deutlich oberhalb des kritischen Molekulargewichts für Polystyrol ( $M_c \approx 18000$  g/mol) ist, das für solche Polymerketten typische Gummi-Plateau (s. Abbildung 6-8, Bereich  $10^5$  Pa  $< G' < 10^6$  Pa). Dieses Plateau beruht dem Reptations-Modell zufolge auf sogenannten „entanglements“, also temporären Verhakungen der langen Polymerketten miteinander. Erst bei deutlich niedrigeren Meßfrequenzen bzw. höheren Temperaturen erfolgt der endgültige Spannungsabfall, der im Fließbereich erwartungsgemäß  $G' \sim \omega^2$  erfolgt. Polymerketten mit einem Molekulargewicht unterhalb von  $M_c$  wie das PS-3800 zeigen dagegen eher ein für Rouse-Ketten typischen Verlauf des Schermoduls  $G'$ . Aufgrund der kurzen Kettenlänge bleiben Verhakungen aus, daß für lange Ketten typische Gummi-Plateau ist hier nicht zu beobachten.

Im Unterschied zu den linearen Ketten zeigt das Polymakromonomer im Bereich mittlerer Frequenzen eine Relaxation, die auf der Bewegung der Seitenketten um das Rückgrat herum beruht. Die für die linearen Polystyrole zu erwartende Rotation der Phenylgruppen ist nicht zu beobachten, sie sollte zudem zu wesentlich höheren Frequenzen verschoben sein. Bemerkenswert beim Vergleich des hochmolekularen PS-200000 mit dem Polymakromonomer, ist das niedrige Schermodul des Polymakromonomers im Bereich der Strukturrelaxation, es liegt um ca. 2 Dekaden tiefer als das des Polystyrols.

Die Abbildungen 6-9 bzw. 6-10 zeigen einen Vergleich der Speichermoduli  $G'(\omega)$  der Polymakromonomere in Abhängigkeit von deren Molekulargewicht bzw. Länge der Hauptkette:

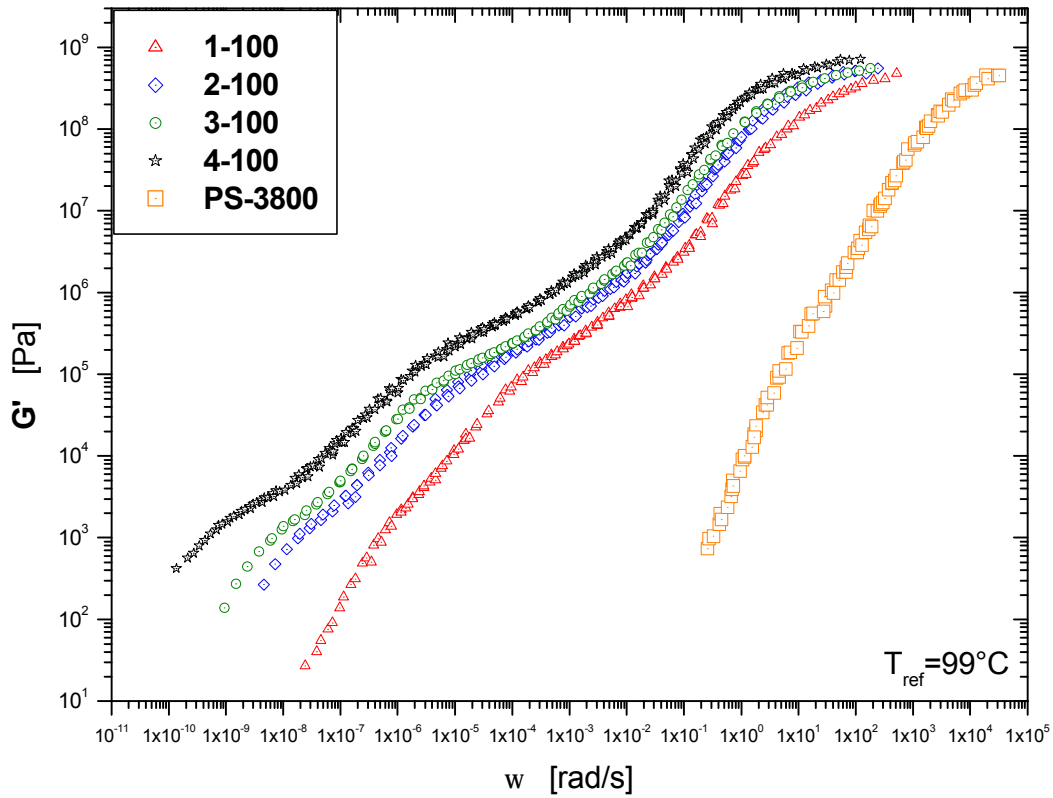


Abbildung 6-9. Vergleich der Relaxationsprozesse der reinen Polymakromonomere und des Matrixpolymers

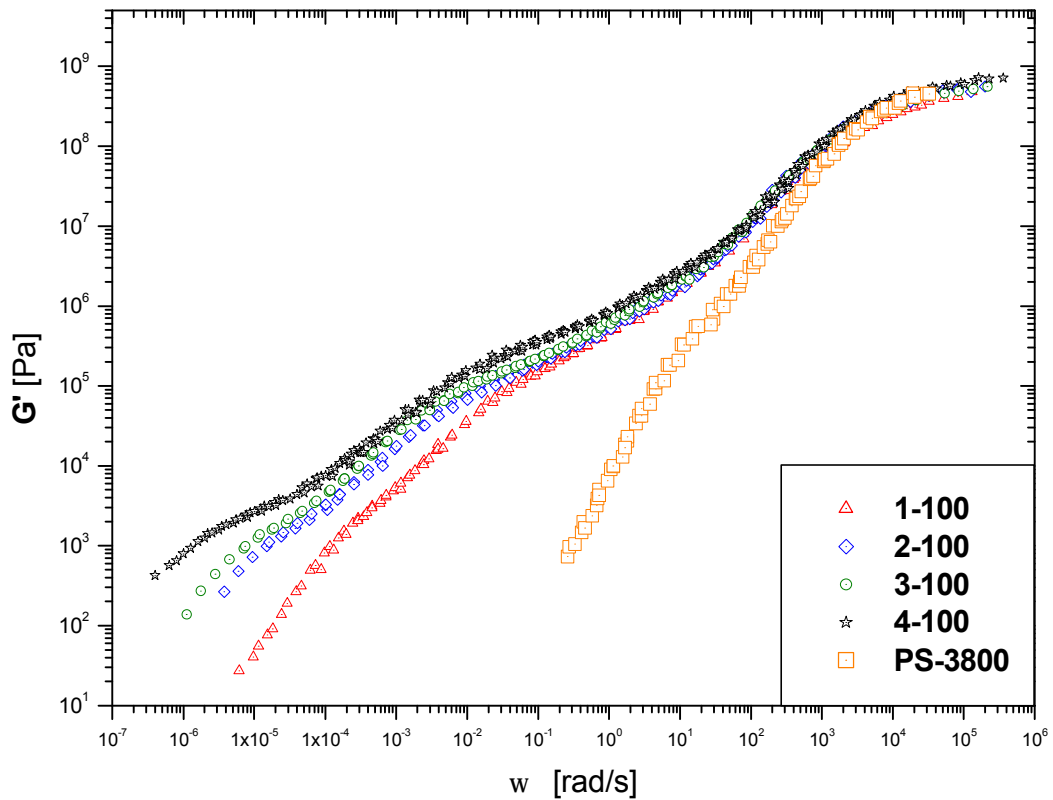


Abbildung 6-10. Vergleich der Relaxationsprozesse der reinen Polymakromonomere und des Matrix-Polymers (Kurven horizontal verschoben)

Auch wenn die  $G'(\omega)$ -Kurven der Polymakromonomere im Bereich der segmentellen Relaxation der Seitenketten deckungsgleich verschoben sind (s. Abbildung 6-10), unterscheiden sie sich im Bereich der mittleren und terminalen Relaxation: Mit steigendem Molekulargewicht bzw. Hauptkettenlängen erfolgt eine Verschiebung hin zu kleineren Frequenzen bzw. Temperaturen. Die Verschiebung der mittleren Relaxation könnte durch einen Einfluß der Enden der Hauptkette erklärt werden. Da mit sinkendem Molekulargewicht die molare Konzentration an Hauptkettenenden in der Probe steigt, steigt auch die Zahl der bezüglich der Hauptkette endständigen Seitenketten. Diese sind in ihrer Beweglichkeit weniger stark eingeschränkt als die übrigen Seitenketten, deshalb erfolgt mit sinkendem Molekulargewicht des Polymakromonomers eine Verschiebung der mittleren Relaxation hin zu größeren Frequenzen bzw. kleineren Temperaturen. Die Verschiebung der Strukturrelaxation mit steigendem Molekulargewicht bzw. Hauptkettenlänge hin zu kleineren Frequenzen verläuft erwartungsgemäß. Auffällig hierbei aber ist, daß die Proben 1-100 sich deutlich von den übrigen Proben 2-100, 3-100 und 4-100 unterscheidet, ihre Strukturrelaxation ist relativ stark zu höheren Frequenzen verschoben (eine ähnliche Tendenz wurde auch in den rheologischen Messungen der PS-PMMA-Polymakromonomere gefunden, siehe Anfang v. Kapitel 6).

Ein ähnliches Bild spiegelt sich auch in der Auftragung der komplexen dynamischen Scherviskositäten  $\eta^*$  gegen die Frequenz wieder:

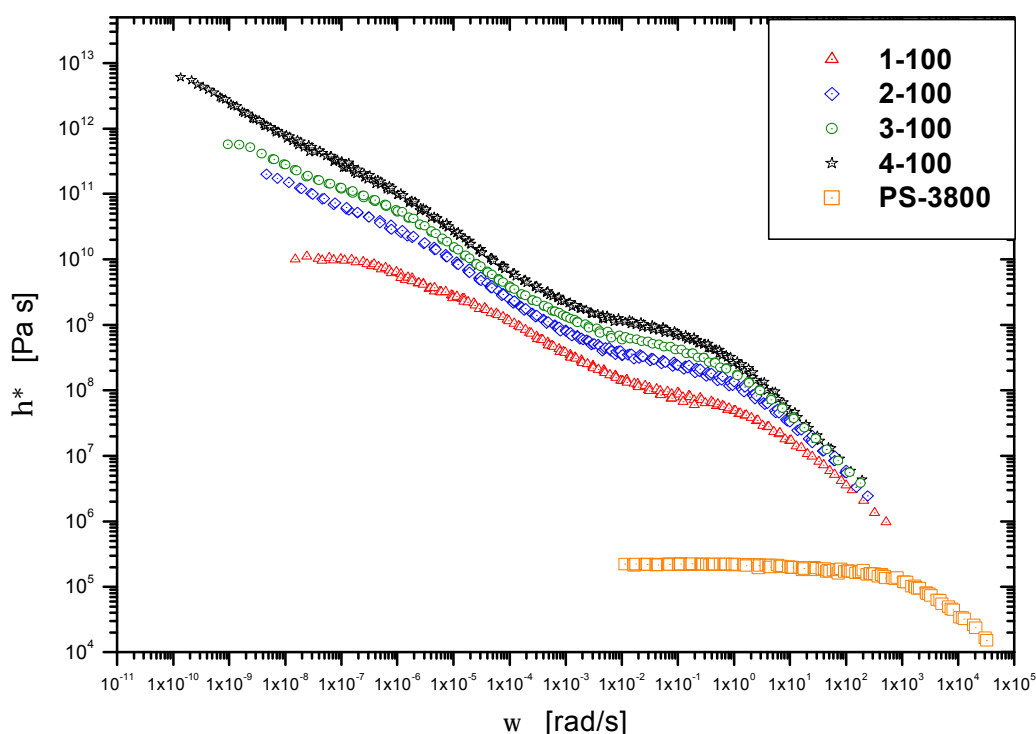


Abbildung 6-11 : Vergleich der Viskositäten der reinen Polymakromonomere mit der des Matrixpolymers



Matrixpolymer und die reinen Polymakromonomere unterscheiden sich bezüglich der Viskosität deutlich, aber im Vergleich der Polymakromonomere untereinander sind diese Unterschiede, bis auf das kürzeste Polymakromonomer (Probe 1-100), relativ gering, d.h. hier ist nur eine geringe Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht zu erkennen.

Offensichtlich ist die Strukturrelaxation bzw. Viskosität der Polymakromonomere abhängig von deren Molekulargewicht bzw. Hauptkettenlänge. Es scheint aber, daß ab einer bestimmten Grenze diese Abhängigkeit schwindet. Zu erklären wäre ein solches Verhalten mit der Annahme, daß die Polymakromonomerketten in der Schmelze entlang dem Rückgrat nicht kontinuierlich kettensteif sind. Vorzustellen wäre eine Kette aus großen semiflexiblen Segmenten (bestehend aus einigen Monomereinheiten), welche flexibel miteinander verbunden sind. Polymakromonomere mit kleinen Molekulargewichten wären dann aus wenigen dieser großen Segmente aufgebaut, was eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Strukturrelaxation zur Folge hätte. Mit steigendem Molekulargewicht und dementsprechend steigender Anzahl der großen Segmente wäre aber auch eine Zunahme der flexiblen Verbindungsstellen verbunden. Da die Strukturrelaxation aber schon bereits mit der Relaxation einzelner großer Segmente beginnt, verliert die Anzahl dieser großen Segmente bzw. das Molekulargewicht des Polymakromonomeren zunehmend an Bedeutung, damit verbunden auch die Molekulargewichtsabhängigkeit der Strukturrelaxation bzw. Viskosität. Ein solches Modell ist in der folgenden Abbildung 6-12 skizziert:

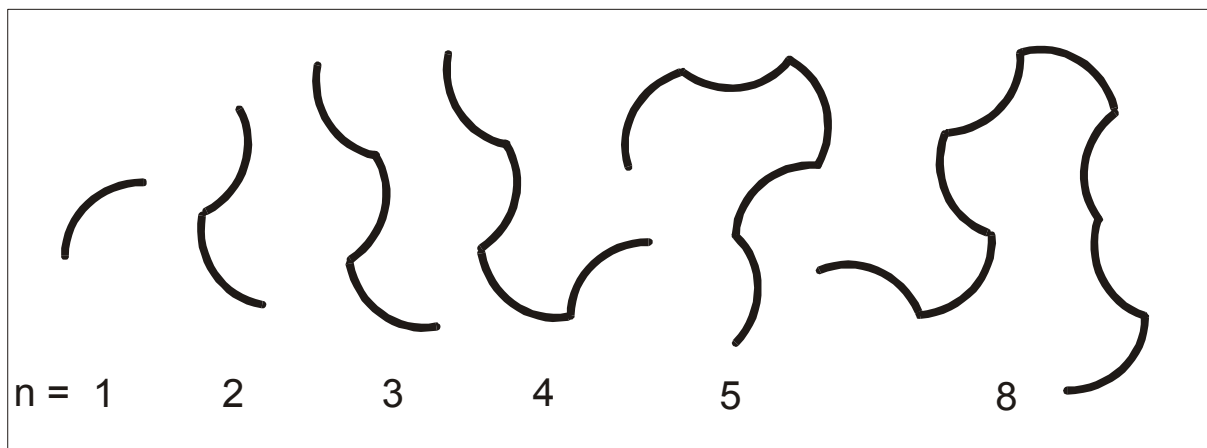


Abbildung 6-12: Modell einer Polymakromonomerkette aus großen Segmenten  
( $n$ : Anzahl der großen Segmente)

## 6.2.2 Rheologisches Verhalten der binären Mischungen

Um das rheologische Verhalten von Polymakromonomer-Matrix-Mischungen zu klären, wurden zum einen Mischungen des Matrixpolymers mit verschieden großen Anteilen des jeweils gleichen Polymakromonomers, und zum anderen Mischungen des Matrixpolymers mit Polymakromonomeren unterschiedlichen Molekulargewichts in jeweils gleicher Einwaagekonzentration untersucht.

- Konzentrationsabhängigkeit der Strukturrelaxation

Ein Vergleich der  $G'(\omega)$ -Kurven von Konzentrationsreihen der verschiedenen Polymakromonomere zeigt, daß erwartungsgemäß die Strukturrelaxation mit steigendem Gehalt an Polymakromonomer stetig zu kleineren Frequenzen verschoben ist, dieser Relaxationsprozeß also verlangsamt wird. Diese Verschiebung übertrifft jedoch niemals die Strukturrelaxation des reinen Polymakromonomers. Eine Glasbildung aufgrund erhöhter Packungsdichte der Polymakromonomere ist also nicht zu beobachten. Als Beispiel sei in den Abbildungen 6-13 bzw. 6-14 die Konzentrationsreihe der Probe 3 (PS-PS-2930) gezeigt:

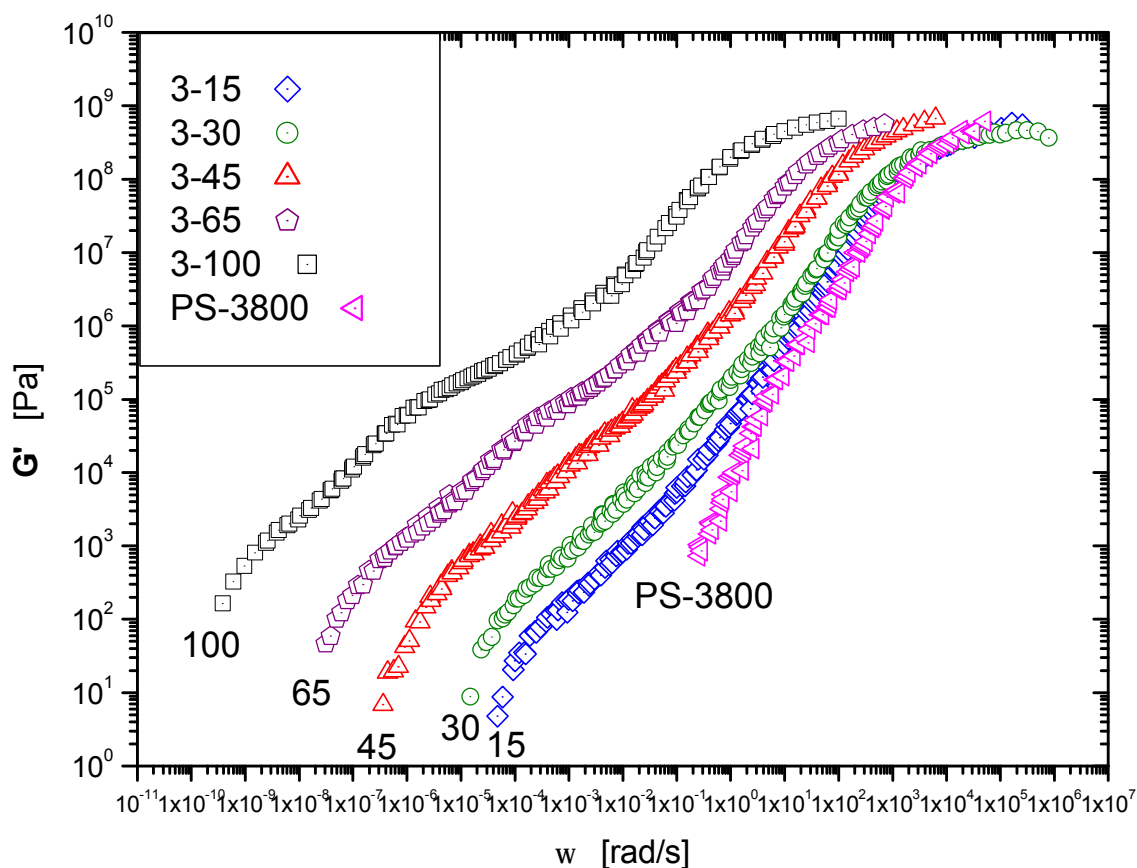


Abbildung 6-13: Vergleich des Speichermoduls in der Konzentrationsreihe von Probe 3

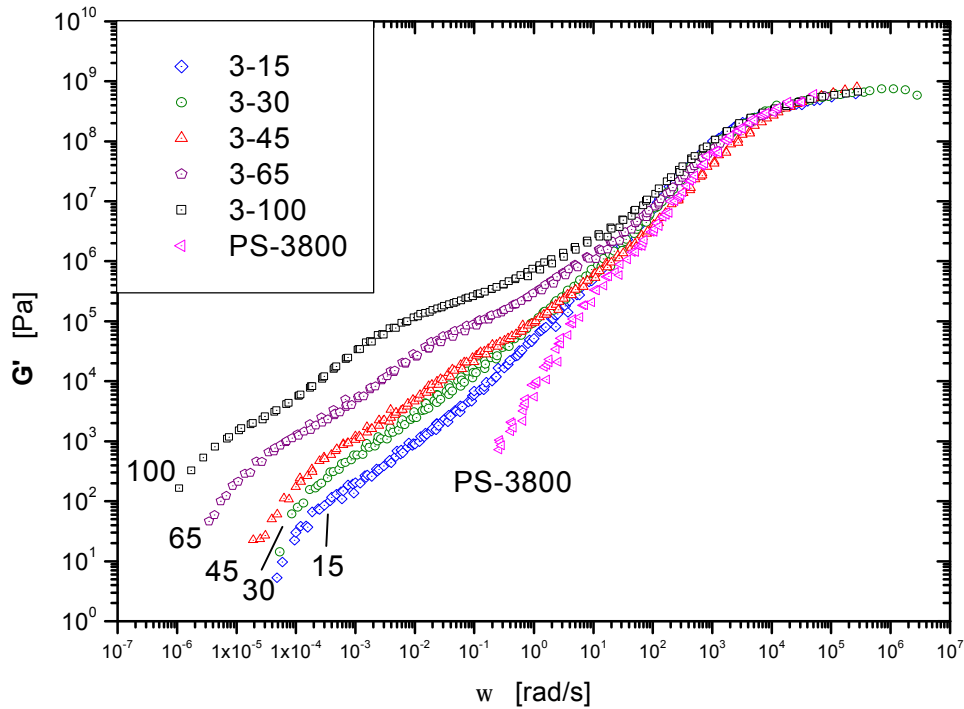


Abbildung 6-14: Vergleich des Speichermoduls in der Konzentrationsreihe von Probe 3 (horizontal verschoben)

- Molekulargewichtsabhängigkeit der Strukturrelaxation

Ein Vergleich der  $G'(\omega)$ -Kurven binärer Mischungen von Polymakromonomeren verschiedenen Molekulargewichts in jeweils gleichen Einwaagekonzentrationen (s. Abbildung 6-15) zeigt, daß Strukturrelaxation bei gleichem Anteil an Polymakromonomer nur wenig abhängig vom Molekulargewicht ist.

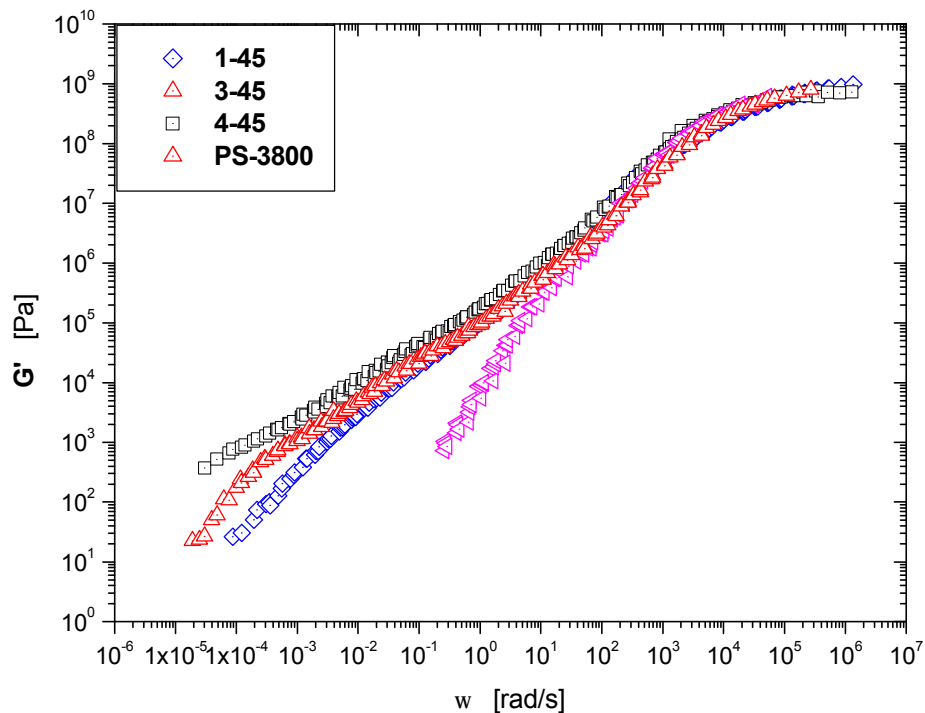


Abbildung 6-15: Vergleich der  $G'(\omega)$ -Kurven in der Konzentrationsreihe mit 45% Polymakromonomeranteil (horizontal verschoben)

Um die makroskopischen Auswirkungen der Strukturrelaxation in Abhängigkeit von Konzentration und Molekulargewicht der Polymakromonomeren zu quantifizieren, wurden, wie eingangs beschrieben, die dynamische Scherviskositäten für eine bestimmte Referenzfrequenz bestimmt und auf die dynamische Scherviskosität der Polymermatrix normiert. Die Ergebnisse für alle binären Mischungen in Abhängigkeit vom Polymakromonomeranteil in der Probe sind grafisch in Abbildung 6-16 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Werte für die reinen Polymakromonomerproben eingetragen.

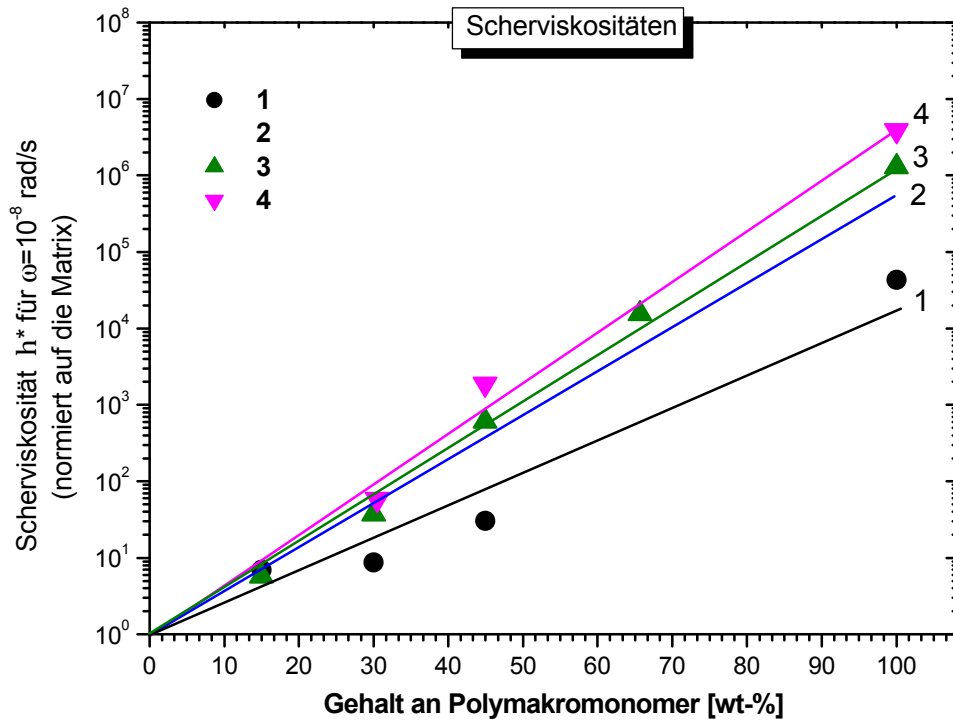


Abbildung 6-16: Vergleich der ermittelten dynamischen Scherviskositäten für  $\omega=10^{-8}$  rad/s

Die in den Konzentrations- und Molekulargewichtsreihen der Speichermoduli  $G'$  beobachteten Veränderungen der Strukturrelaxation sind auch anhand der dynamischen Scherviskositäten festzustellen: Mit steigendem Polymakromonomeranteil in der Probe, der zur Verlangsamung der Strukturrelaxation führt, ist auch ein Anstieg der dynamischen Scherviskosität der gesamten Probe zu beobachten. Die dynamische Scherviskosität der reinen Polymakromonomerproben wird jedoch in keinem Fall übertroffen. Wie im Fall der reinen Komponenten ist auch hier deutlich zu erkennen, daß die Scherviskositäten der Probe 1 sich deutlich von denen der anderen Proben 2, 3 und 4 unterscheiden, die untereinander nur eine geringe Molekulargewichtsabhängigkeit zeigen. Dies kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß das rheologische Verhalten der Polymakromonomere in der Schmelze tatsächlich durch eine aus großen Segmenten bestehende Topologie der Polymakromonomerketten bestimmt wird.

### 6.2.3 Rheologisches Verhalten der ternären Mischungen

Um die Möglichkeit, durch Mischen verschieden langer Zylinderbürsten in einer Polymermatrix aufgrund von Packungseffekten ein kolloidales Glas zu erhalten, zu überprüfen, wurden ternäre Mischungen aus jeweils 50 wt-% Polymermatrix, 45 wt-% Probe 1 und 5 wt-% Probe 2 bzw. 3 bzw. 4 hergestellt. Durch das Einbringen von langen, stäbchenartigen Zylinderbürsten (Proben 2, 3 u. 4) in eine Mischphase von kurzen, fast kugelförmigen Zylinderbürsten (Probe 1, Achsenverhältnis  $\approx 2:1$ ) soll versucht werden, einen deutlichen molekularen Verstärkungseffekt zu erzielen, der auf einer Einschränkung der Mobilität der kolloidanalogen Komponenten durch Packungseffekte beruht.

Dynamisch-mechanische Messungen der ternären Mischungen T-145-25 und T-145-35 zeigen, dass diese bezüglich des Speichermoduls  $G'$  und der dynamischen Scherviskosität ein absolut identisches Verhalten aufwiesen. Im Vergleich mit der Messung einer binären Mischung von 45 wt-% Probe 1 und 55 wt-% Polymermatrix (Probe 1-45) zeigte sich, dass diese beiden ternären Mischungen sich von dieser binären Mischung nur geringfügig unterscheiden. Dagegen ist der Unterschied in den  $G'(\omega)$ -Kurven der binären Mischung 1-45 und der ternären Mischung T-145-45 schon deutlich größer, wie in der folgenden Abbildungen 6-17 gezeigt wird:

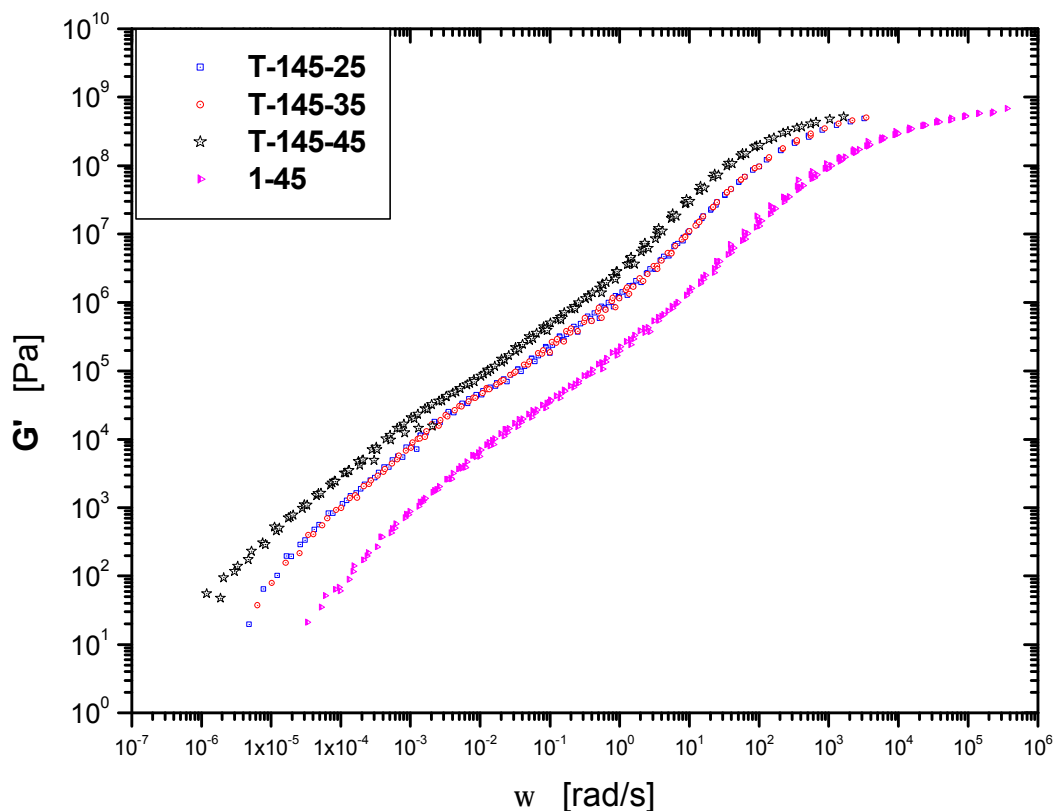


Abbildung 6-17: Vergleich der  $G'(\omega)$ -Kurven der ternären Mischungen und einer binären Polymakromonomer-Matrix-Mischung

Im Vergleich zur binären Mischung, die nur eine Polymakromonomer-Komponente enthält, zeigen die ternären Mischungen, welche zusätzlich eine weitere Polymakromonomer-Komponente mit einem größeren Molekulargewicht aufweist, eine erwartungsgemäß verlangsamte terminale Relaxation. Es handelt sich jedoch um keine große Verschiebung, von einem Einfrieren der Partikelmobilität also weit entfernt. Die hieraus resultierende dynamische Scherviskosität (auf die Matrix normiert) ist gegenüber der binären Mischung aber deutlich erhöht. Besonders im Fall der Probe T-145-45 ist eine starke Erhöhung der dynamischen Scherviskosität zu beobachten, die bei weitem nicht nur auf dem höheren Molekulargewicht von PS-PS-6030 beruhen kann. Ein grafischer Vergleich der dynamischen Scherviskositäten verdeutlicht das:

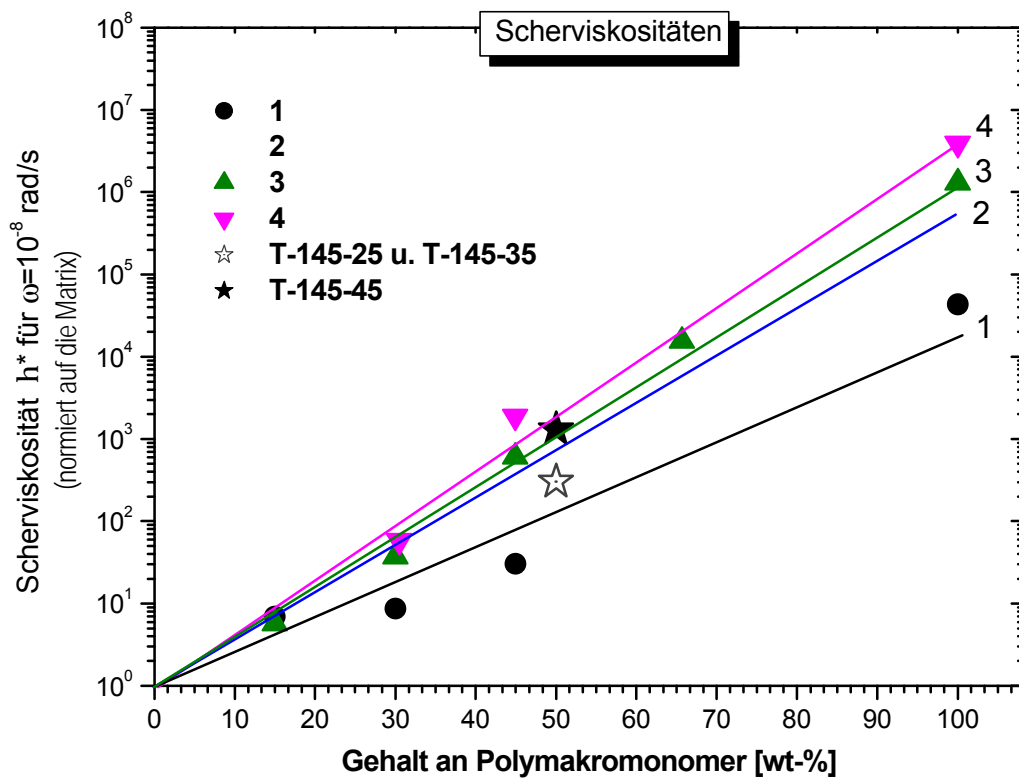


Abbildung 6-18: Vergleich der dynamischen Scherviskositäten der binären und ternären Mischungen

Eine starke Verlangsamung bzw. ein Einfrieren der Strukturrelaxation, kennzeichnend für das Erreichen eines glasartigen Zustandes, konnte mit den hier untersuchten ternären Mischungen nicht erreicht werden. Das Einbringen weniger langkettiger Polymakromonomere in eine binäre Mischung aus Matrix und kurzkettigen, fast kugelförmigen Polymakromonomer (Probe 1) führt aber zu einem signifikanten Verstärkungseffekt, der mit steigender Kettenlänge des Polymakromonomers erhöht wird. Polymakromonomere sind so als molekulare Verstärker für konzentrierte Phasen aus kugelförmigen Partikeln einzusetzen.

In Zusammenhang mit dem bereits vorgestellten Modell eines Polymakromonomermoleküls, das in der Schmelze als eine lange Kette, die aus flexibel miteinander verbundenen großen Segmente besteht, angesehen werden kann, läßt sich der Verstärkungseffekt langkettiger Polymakromonomere in isotropen Phasen folgendermaßen skizzieren:

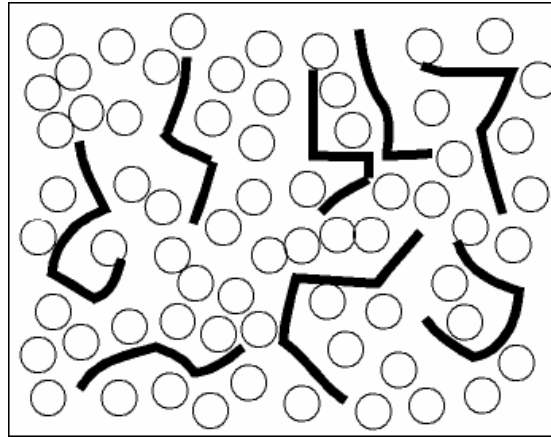


Abbildung 6-19: Modell eines verstärkten Kugelglases

Würden anstatt der „weichen“ Polymakromonomerkugeln harte („haarige“) Kugeln genommen werden, so ist vermutlich ein noch größerer Verstärkungseffekt zu erwarten. Möglicherweise sogar groß genug, um zu einer Verschiebung der Glasbildung aufgrund von Packungseffekten zu führen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Die erste Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand in der Synthese thermisch ausreichend stabiler PS-PS-Polymakromomere im größeren Mengenmaßstab von mindestens 200g. Der erste Schritt hierzu führte zur Verbesserung und Erweiterung von Synthesevorschriften, um PS-S-Makromomere sowohl im großen Maßstab, als auch in hoher Reinheit darzustellen. Im Ergebnis wurden hochfunktionalisierte PS-S-Makromomere mit  $M_w=3970$  g/mol im Mengenmaßstab von insgesamt 360g erhalten. Ihre Charakterisierung bezüglich Molekulargewicht, Verteilung und Endgruppenfunktionalität gelang mittels GPC, MALDI-TOF und jodometrischer Titration. Das bis dato nicht gelöste Problem, in der radikalischen Homopolymerisation dieser Makromonomerspezies keine hohen Umsätze erzielen zu können, wurde durch eine effektive Entfernung des überschüssigen Funktionalisierungsreagenz Vinylbenzylchlorid beseitigt. Damit wurde gezeigt, daß die in anderen Arbeiten erreichten niedrigen Polymerisationsraten der Makromomere mit Vinylbenzylendgruppen nicht auf einer geringeren Polymerisationsbereitschaft im Vergleich zu MMA-Endgruppen beruhen, sondern auf der Verunreinigung der Makromonomers mit überschüssigem Funktionalisierungsreagenz. Das für die Fraktionierung herzustellende PS-PS-Makromonomer wurden in Chargen von bis zu 50g synthetisiert. Die Vereinigung der Chargen und die Abtrennung von nicht umgesetzten Makromonomer führte zu 275g PS-PS-Polymakromonomer mit einem mittleren Molekulargewicht von 2131 kg/mol und einer Polydispersität von  $M_w/M_n=3,0$ , welches als Ausgangspolymer für die anschließende Fraktionierung diente.

Die zweite Hauptaufgabe, die Fraktionierung des breitverteilten PS-PS-Polymakromonomers konnte ebenfalls erfolgreich mittels der *Continuous Polymer Fractionation (CPF)* in Kombination mit einer Batch-Fraktionierung durchgeführt werden. Aus 220g Ausgangspolymer mit  $M_w=2131$  kg/mol und  $M_w/M_n=3,0$  konnten so über 30 Fraktionen mit Molekulargewichten zwischen  $M_w=286$  und  $M_w=6030$  kg/mol gewonnen werden. Die Polydispersität der meisten Fraktion lag unter  $M_w/M_n=1,5$ , die besten erreichten Werte bis zu  $M_w/M_n=1,22$ ! Die erfolgreiche Fraktionierung des polydispersen PS-PS-Polymakromonomers konnte durch eine Charakterisierung einiger Fraktionen mit Lichtstreuung belegt werden. Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichts (Gewichtsmittel) der monodispersen



Fraktionen per statischer Lichtstreuung erlaubte darüber hinaus die Erstellung einer absoluten GPC-Eichung. Die übrigen Fraktionen konnten so ebenfalls bezüglich Molekulargewicht und Verteilung charakterisiert werden. Die AFM-Aufnahmen von PS-PMMA-Polymakromonomeren zeigen zudem deutlich den semiflexiblen Charakter dieser Polymerspezies, deren Topologie sich in Abhängigkeit vom Molekulargewicht von kugelförmig über stäbchenartig bis wurmartig erstreckt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen einzelner Fraktionen mittels DSC führte zu dem erwarteten Ergebnis, daß auch im Fall von Polymakromonomeren aufgrund von Endgruppeneffekten die Glastemperatur mit dem Molekulargewicht ansteigt.

Zur Durchführung der dritten Hauptaufgabe dieser Arbeit, der dynamisch-mechanischen Untersuchung von Modellsystemen mit Polymakromonomeren als kolloidanaloge Partikel in polymerer Schmelze, mußten gewisse Voruntersuchungen erfolgen. Es galt zunächst sicherzustellen, daß Partikel unverträglicher Topologie durch chemisch und strukturell identische Oberflächen kompatibel sind. Dies wurde mit Hilfe unterschiedlicher Methoden wie optische Transparenz von Schmelzpreßlingen, Doppelbrechung von dünnen Polymerfilmen und Vergleich der Glasübergangstemperaturen mit DSC untersucht. Da die rheologischen Messungen unter Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden sollten, galt es weiterhin den Einfluß der Temperatur auf die Konformation der Seitenketten des Polymakromonomermoleküls zu überprüfen, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen zu gewährleisten. Ein Vergleich mit SANS-Messungen gewonnener Querschnittsträgheitsradien erbrachte hier einen vernachlässigbaren kleinen Einfluß der Temperatur.

Die dynamisch-mechanischen Messungen in der Schmelze erfolgten an den reinen Polymakromonomeren, an binären Mischungen aus Polymakromonomer und linearem Polystyrol unter Variation der Hauptkettenlänge und Einwaagekonzentration des Polymakromonomers und an ternären Mischungen aus verschiedenen langkettigen Polymakromonomeren, fast kugelförmigen Polymakromonomer und Polystyrolmatrix. Im Vergleich zu langkettigem linearem Polystyrol (PS-200000) zeigte sich, daß die reinen Polymakromonomere im Bereich der Strukturrelaxation ein relativ kleines Speichermodul aufweisen. Weiterhin ist in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. der Hauptkettenlänge der Polymakromonomere eine Verschiebung der Strukturrelaxation hin zu kleineren Frequenzen bzw. größeren Temperaturen zu beobachten. Auffällig hierbei ist, daß diese Abhängigkeit besonders deutlich zwischen der kurzkettenigen Probe 1 und den übrigen

langkettigen Proben 2, 3 und 4 auftritt. Zwischen den Proben 2, 3 und 4 selbst fällt diese Abhängigkeit jedoch deutlich geringer aus. Das gleiche Bild ist auch beim Vergleich der entsprechenden dynamischen Scherviskositäten zu finden. Als Erklärung für dieses Verhalten wurde das Modell einer Polymakromonomerkette vorgeschlagen, die in der Schmelze aus großen, flexibel miteinander verbundenen Segmenten besteht. Die Untersuchung binärer Mischungen, d.h. 2-Komponenten-Systeme aus Polymakromonomer und Matrixpolymer, zeigte eine einfache Abhängigkeit der Strukturrelaxation bzw. der dynamischen Scherviskosität vom Polymakromonomergehalt und vom Molekulargewicht des Polymakromonomers. Eine Glasbildung durch erhöhte Packungsdichte der Polymakromonomere war nicht festzustellen. Der Zusatz von langkettigem Polymakromonomer zu einer binären Mischung von kugelförmigen Polymakromonomer und Matrix zeigte jedoch einen signifikanten Verstärkungseffekt, was zu einer relativ starken Erhöhung der dynamischen Scherviskosität führte. Dies erscheint auch im Einklang mit dem hier vorgeschlagenen Modell für eine Polymakromonomerkette in der Schmelze: Die binäre Mischung aus Matrix und kugelförmigen Partikeln würde dann durch ein genügend langes Polymakromonomer verstärkt, d.h. die Mobilität der kugelförmigen Partikel nachhaltig eingeschränkt.

## 7.2 Ausblick

Im Hinblick auf den offensichtlich nur geringen steifen Charakter des hier verwendeten PS-PS-Polymakromonomers in der Schmelze und des hieraus resultierenden sehr begrenzten anisotropen Charakters, sollte versucht werden, die Kettensteifigkeit des Polymakromonomerrückgrats durch Vergrößerung des sterischen Raumbedarfs der Seitenketten zu erhöhen. Dafür bieten sich die Möglichkeiten, Polymakromonomere mit längeren Seitenketten als den hier verwendeten zu synthetisieren bzw. verzweigte Makromonomere einzusetzen. Problematisch dürfte jedoch in beiden Fällen die Homopolymerisation der Makromonomere verlaufen, da der vergrößerte sterische Raumbedarf zu kleineren Polymerisationsgraden führt. Polymakromonomere mit größerer Hauptkettenlänge sind dann eventuell nicht mehr zugänglich.

In diesem Zusammenhang besteht zudem noch Klärungsbedarf hinsichtlich der Kettensteifigkeit des hier verwendeten Polymakromonomers bzw. dessen anisotroper Charakter in der Schmelze. Dazu könnten die Struktur der polymeren Schmelzen, welche ein deuterisiertes Polystyrol als Matrix und Kontrastmittel enthalten, mit SANS untersucht werden. Hierzu ergänzend, können auch rheologische Messungen unter gleichzeitiger Beobachtung der Doppelbrechung Aufschlüsse über die Bildung anisotroper Phasen geben.

Eine weitere mögliche Verbesserung der rheologischen Messungen besteht in der Verwendung einer Polymer-Matrix mit kleinerem Molekulargewicht als der hier verwendeten. Zum einen wäre wegen des lösungsmittelähnlicheren Charakters des kurzkettigeren Polystyrols eine höhere Kompatibilität der Komponenten zu erwarten. Zum anderen hätte dies in der Schmelze dünnflüssigere Proben zur Folge, die Verwendung größerer Meßplatten im Rheometer wäre somit möglich, da störende Luftblasen leichter aus der Probe zu entfernen sind. Mit größeren Meßplatten als den hier verwendeten, könnte dann zudem die im Fließbereich auftretende Strukturrelaxation vollständiger erfaßt werden.

Die Problematik der hohen Temperaturen bei Messungen in der Schmelze ließe sich auf elegante Weise durch Verwendung eines Mehrkomponentensystems, das auf einem Polymer mit niedriger Glasübergangstemperatur basiert, umgehen. Ein solches Polymer wäre zum Beispiel PDMS, d.h. die Seitenketten des Polymakromonomeren und das Matrix bildende Polymer müßten aus diesem Material sein. „Harte“ Kugeln mit gepropften PDMS-Ketten sind bereits zugänglich<sup>41</sup>, nur die Synthese von Polymakromonomeren mit PDMS-Seitenketten gelang, wie in dieser Arbeit getestet, mangels monofunktionaler PDMS-MMA-Makromonomere noch nicht.

Ergänzend zu den rheologischen Messungen wäre auch eine der Untersuchung zur Dynamik in diesem Mehrkomponentensystem über Diffusionsmessungen (Forcierte Rayleighstreuung, FRS) sinnvoll. Hierzu ist eine der Komponentenspezies mit einem Farbstoff zu versehen und als Tracer-Partikel einzusetzen. Dies könnten entweder bereits zugängliche „gelabelte“ Polyorganosiloxanmikrogel-Kugeln sein oder Polymakromomere mit chemisch angekoppelten Farbstoff.

Den in den rheologischen Messungen der ternären Mischungen gefundene Verstärkungseffekt sollte dahingehend verifiziert werden, daß anstelle des langkettigen Polymakromonomers ein Polystyrol gleicher Kettenlänge verwendet wird. So könnte festgestellt werden, ob der Verstärkungseffekt bloß auf der Länge der Polymerkette beruht oder auch durch den kettensteifen Charakter der Polymakromomere zustande kommt. Weiterhin von Interesse wären Messungen der ternären Mischungen, in denen die „weichen“ Polymakromonomerkugeln durch harte „haarige“ Kugeln (mit Polystyrol gepropfte Polyorganosiloxanmikrogel-Kugeln) ersetzt wurden. Eventuell ließe sich der gefundene Verstärkungseffekt langkettiger Polymakromomere dadurch vergrößern. Die harten „haarigen“ Kugeln stehen zudem bereits zur Verfügung<sup>74</sup> und haben sich zu den Polymakromomeren in den hier durchgeführten Kompatibilitätsuntersuchungen als kompatibel erwiesen. Dies erscheint auch deswegen als besonders aussichtsreich, da im Gegensatz zu den hier verwendeten Polymakromonomerkugeln diese in polymerer Schmelze ein Glasübergang zeigen.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Tabelle 8-1 : Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit
Aceton	Merck	p.a.
Benzol	Merck	p.a.
Cyclohexan	Merk-Schuchardt	zur Synthese
Diethylether	Merk	zur Synthese
Ethanol	Merck	zur Synthese
Methanol	Bayer bzw. Merck	technisch bzw. p.a.
Methylethylketon (MEK)	Merck	p.a.
Methylenchlorid	Merck	p.a.
Petrolether 40-60°	Merck	zur Synthese
2-Propanol	Bayer	technisch
Tetrahydrofuran (THF)	Merck	p.a.
Toluol	Merck	zur Synthese

Für die Synthese der Makromonomere wurden Benzol, THF, Styrol, DPE und VBCl wie folgt vorbehandelt:

- Benzol: über  $\text{LiAlH}_4$  gekocht und direkt in den Reaktionskolben destilliert, 3x entgast, mit DPE/BuLi (nur 1 Tropfen DPE) titriert
- THF: über  $\text{LiAlH}_4$  gekocht und direkt in den Reaktionskolben destilliert, 3x entgast, mit DPE/BuLi in der Kälte titriert und anschließend warm gemacht
- Styrol: über  $\text{LiAlH}_4$  gerührt, 3x entgast und anschließend umkondensiert
- DPE-Lsg.: über  $\text{CaH}_2$  und  $\text{CuCl}$  gerührt und durch Evakuieren entgast.  
Im Hochvakuum destilliert (Ölbad:  $110^\circ\text{C}$ , Siedepunkt: ca.  $70^\circ\text{C}$ )
- VBCl: über  $\text{CaH}_2$  und  $\text{CuCl}$  gerührt, durch Evakuieren entgast.  
Über eine Vigreuxkolonne im Hochvakuum destilliert  
(Ölbad:  $90^\circ\text{C}$ , Siedepunkt: ca.  $60^\circ\text{C}$ )

Für die Synthese der Polymakromonomere wurden Benzol und AIBN wie folgt vorbehandelt:

- Benzol p.a. wird 12h über Lithiumaluminiumhydrid und AIBN in einer Argon-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert und anschließend unter Argon aufbewahrt.
- AIBN wird aus Methanol p.a. umkristallisiert und getrocknet. Das Fällungsmittel Methanol wird über AIBN destilliert.

## 8.2 Arbeitsvorschriften

### 4.1 Anionische Polymerisation von Styrol

Die Apparatur für die anionische Polymerisation besteht aus einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Innenthermometer, Tropftrichter sowie einem Claisen-Aufsatz mit Septum und Gaszuleitung versehen ist. Die Reaktionsmischung wird mit einem Magnetrührer mit Glasrührfisch gerührt. Die Apparatur wird gut mit Argon gespült und dann im Vakuum ausgeheizt (Heißluftgebläse ca. 150°C), unter statischer Argon-Atmosphäre abgekühlt und weiter unter Argon gehalten.

300 ml Benzol werden in den Reaktionskolben unter Argon destilliert und mit 1 ml einer Diphenylethylen-Lösung. (240 mg 1,1-Diphenylethylen in 10 ml Benzol unter Argon) versetzt. Danach werden 56 ml (50 g) Styrol im Argon-Gegenstrom in den Tropftrichter überführt. Das Reaktionsgefäß wird daraufhin auf 35°C vorgeheizt.

Nachdem die Temperatur erreicht ist, wird das Lösungsmittel mit Initiator titriert, wozu mit einer Spritze ca. 2 ml sec-BuLi über das Septum tropfenweise (im Idealfall) zur schnell gerührten Lösung so zugegeben werden, daß eine deutlich orangerote Färbung mindestens 15 min bestehen bleibt. Danach wird auf 40°C hochgeheizt, je nach gewünschtem Polymerisationsgrad weitere Initiatorlösung zugegeben (zur Berechnung der Initiatormenge: s. unten), das Heizbad entfernt und sofort Styrol tropfenweise so zugegeben, daß die Innentemperatur 40°C nicht übersteigt (ca. 45 min bis 1 h). Nach beendeter Monomierzugabe wird 30 min. weitergerührt und, wenn die orangerote Farbe bestehenbleibt, auf RT abgekühlt. Anschließend erfolgt zum Abbruch der Reaktion die Zugabe von ca. 2 ml Methanol.

Danach wird der Ansatz aus ca. 3 l Methanol unter Rühren gefällt. Das isolierte Oligomer wird noch mindestens zweimal aus ca. 200 ml abs. Benzol in 2 l Methanol (Lösungsmittel sind vorher über AIBN zu destillieren) gefällt und jeweils über Nacht i. Vak. getrocknet.

Die benötigte Initiatormenge zur Einstellung der gewünschten Molekulargewichts bzw. Polymerisationsgrades wird folgendermaßen berechnet:

$$P_n^{theor} = \frac{V_{Styrol} \cdot r_{Styrol}}{V_{Initiator} \cdot 1.3 \cdot 10^{-3} \cdot M_{Styrol}}$$

mit  $\rho_{Styrol} = 0.906 \text{ g/ml}$  und  $M_{Styrol} = 104.14 \text{ g/mol}$

Zu beachten ist hier, daß sec-BuLi von der Firma *ALDRICH* als 1,3 molare Lösung in Cyclohexan verwendet wurde!

#### *4.2 Synthese von PS-S-Makromonomer gem. Asami*

Zunächst erfolgt die Synthese des Polystyryllithiums gemäß Arbeitsvorschrift 4.1. Die Polystyrylanionen werden jedoch hier nicht mit Methanol, sondern mit Vinylbenzylchlorid (VBCl) terminiert.

Dazu wird die Reaktionslösung nach Beendigung der Monomerzugabe und Abkühlen auf RT abgekühlt. Per Kapillare wird die Reaktionslösung langsam zu der stark rührenden Abbruchlösung (bestehend aus jeweils gleichen Mengen an VBCl und THF) zugetropft, die einen mehrfachen stöchiometrischen Überschuß an VBCl enthält. Gegen Ende die Tropfgeschwindigkeit etwas verringern. Farbe wechselt von gelb-grün nach gelb-orange.

#### *4.3 Synthese von PS-S-Makromonomer – Zusatz von THF*

Im Unterschied zu Arbeitsvorschrift 4.2 wird die ca. 30%-ige Reaktionslösung vor dem Zutropfen zu dem VBCl mit THF soweit verdünnt, daß eine ca. 17%-ige Lösung an Polystyryllithium entsteht. Auf die Reinheit des THF und den Ausschluß von Sauerstoff bei der Zugabe zur Reaktionslösung ist hierbei besonders zu achten.

#### *4.4 Synthese von PS-S-Makromonomer – Terminierung mit DPE*

Es wird zunächst nach Arbeitsvorschrift 4.3 verfahren, vor der Zugabe von THF wird aber eine äquimolare Menge (bezogen auf die Polystyrylanionen) plus einem 10%-igen Überschuß an DPE als eine 20%-ige Lösung in THF unter starkem Rühren zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung muß von rot nach tiefdunkelrot wechseln. 10 min rühren lassen und dann gemäß Arbeitsvorschrift 4.3 weiter verfahren (Zugabe von THF usw.).



#### 4.5 Synthese von PS-S-Makromonomer – Vernichtung von überschüssigem VBCl

Die Lösung der funktionalisierten Polystyrylanionen (nach Arbeitsvorschriften 4.4 synthetisiert) wird vor dem Ausfällen in Methanol noch von nicht umgesetztem VBCl befreit. Nachdem das Makromonomer vollständig mit dem VBCl reagiert hat, wird zu der gelbgefärbten Lösung bei RT unter Rühren eine Mischung aus LiH und LiAlH<sub>4</sub> gegeben, und zwar pro Mol überschüssiges VBCl 1,5 Mol LiH und 0,15 Mol LiAlH<sub>4</sub>. Nach 2h Rühren wird der entstandene graue Niederschlag über eine mit Aluminiumoxyd gefüllte Säule von der inzwischen farblosen Lösung abgetrennt. Das Makromonomer wird in Methanol ausgefällt und nach einem weiteren Umfällen aus Benzol in Methanol gefriergetrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel sind vor Verwendung über AIBN zu destillieren.

#### 4.6 Synthese von PS-S-Makromonomer (M~4500 g/mol) mit 200ml Styrol

##### a) Anionische Polymerisation von Styrol

400 ml Benzol auf ca. 36-37°C temperieren und titrieren, orange-rote Farbe muß sich mindest. 15min halten. Nach Zugabe von 31,0ml Initiator (1.3M sec.-BuLi) 5ml Styrol im Schuß zugeben und 10-15min rühren (Temperatur steigt kurz an). Restliches Styrol zutropfen lassen, dabei Reaktionslösung für mind. 2h bei 40°C halten. Die ca. 30%ige Reaktionslösung anschließend auf RT abkühlen lassen.

##### b) Terminierung der Polystyrylanions mit DPE

46,0 ml der 20%igen DPE-Lösung (10ml DPE + 40ml THF) unter Rühren zutropfen (1,1facher Überschuß), Farbe muß von rot nach tiefdunkelrot wechseln. Anschließend 10min rühren lassen.

##### c) Verdünnen mit THF

Zugabe von 600ml THF zu der Reaktionslösung. Es entsteht eine ca. 17%ige Lösung von Polystyryllithium.

##### d) Funktionalisierung des Polystyrylanions mit VBCl

Per Kapillare und Überdruck wird die Reaktionslösung langsam (ca. 3h) zu der stark rührenden Abbruchlösung (30ml VBCl + 30ml THF, auf 2 Kolben verteilt) zugetropft.

Gegen Ende die Tropfgeschwindigkeit etwas verringern. Farbe wechselt von gelb-grün nach gelb-orange.

e) *Vernichtung von überschüssigem VBCl*

Eine Mischung von LiH und LiAlH<sub>4</sub> (3,6g + 1,5g) wird solange zu der Lösung zugegeben, bis sie praktisch farblos ist. Nach 2h Rühren wird der entstandene graue Niederschlag über eine mit Aluminiumoxyd gefüllte Säule von der inzwischen farblosen Lösung abgetrennt. Das Makromonomer wird in Methanol ausgefällt und nach einem weiteren Umfällen aus Benzol in Methanol gefriergetrocknet.

#### 4.7 Bestimmung der Funktionalität der Makromonomere mittels Jodometrie

Chemikalien: Methylenchlorid  
Jodmonobromid  
wäßrige KJ-Lösung, 10%ig  
0,1N Natriumthiosulfatlösung  
Stärkelösung

1,5g Makromonomer (bei einem Molekulargewicht von ca. 1500 g/mol) in 15ml Methylenchlorid lösen und 1ml Jodmonobromid-Lösung zugeben. Den verschlossenen und abgedunkelten Kolben 30min rühren lassen. Nach Zugabe von 0,5ml KJ-Lösung und 20 ml Wasser mit 0,1N-Thiosulfat-lösung titrieren. Sobald nur noch eine schwach orange-gelbe Färbung\* vorhanden ist, Stärkelösung zugeben (bis eine Blaufärbung entstanden ist) und bis zum Endpunkt weitertitrieren (Blaufärbung muß ganz verschwinden).

Titration ohne Makromonomer wiederholen? Blindversuch

\* Achtung: die Lösung kann durch das halogenierte Polymer bereits gelblich gefärbt sein und dadurch zum Übertitrieren verleiten

#### 4.8 Homopolymerisation der Makromonomere

Alle Gefäße werden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon begast. Die AIBN/Benzol-Lösung (20mg AIBN in 20ml Benzol gelöst) wird vor dem Lösen des Makromonomeren viermal separat entgast.

In einem 50ml Spitzkolben werden zu 5g Makromonomer mittels einer ausgeheizten und mit Argon durchspülten Pipette 2.5ml AIBN/Benzol-Lösung gegeben. Der Kolben wird sofort verschlossen und zum Lösen über Nacht auf einen Schüttler gesetzt. Nach dem Lösen wird die Lösung entgast: der Kolben wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und im Vakuum aufgetaut. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt und der Kolben anschließend mit Argon begast. Der Kolben wird zum Starten der Polymerisation im Ölbad auf 60°C temperiert. Es wird mindestens 96h polymerisiert.

Nach beendeter Reaktion wird die Mischung mit ca. 15ml Benzol verdünnt und in 150ml Methanol gefällt. Es wird noch einmal aus 20ml Benzol in 200ml Methanol umgefällt und anschließend über Nacht im Vakuum getrocknet.

Zur Abtrennung von nicht umgesetzten Makromonomer wird das Polymerisat einer fraktionierenden Fällung unterzogen. Hierzu werden 10g radikalisches Polymerisat in 50ml Benzol gelöst und in 1,5l einer Petrolether/Diethylether-Mischung (1:1) gefällt. Die trübe Lösung wird über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der "schleimige" Niederschlag noch mehrmals mit der Petrolether/Diethylether-Mischung gewaschen. Der Niederschlag wird in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet. Falls sich im GPC-Chromatogramm noch ein Monomerpeak zeigt, muß die fraktionierende Fällung wiederholt werden.

#### 4.9 Homopolymerisation der Makromonomere mit verringerter Lösemittelmenge

Im Unterschied zu Arbeitsvorschrift 4.8 wird die Menge an zugesetztem Benzol um 20 vol-% verringert. Auf ein vollständiges Lösen des Makromonomers ist hier besonders zu achten, eventuell ist der Lösevorgang mittels eines Ultraschallbads zu beschleunigen.

#### 4.10 Homopolymerisation der Makromonomere mit TEMPO

Im Unterschied zu der freien radikalischen Homopolymerisation der Makromonomere, siehe Arbeitsvorschrift 4.8, wird anstelle von AIBN das stabile Gegenradikal TEMPO dem Lösemittel zugegeben. Und zwar je nach Versuch 2 mg bzw. 20mg pro 1 ml Benzol. Die Reaktionskolben werden zum Starten der Polymerisation auf 135°C im Ölbad temperiert. Die Reaktionsdauer richtet sich nach dem erreichten Umsatz, der durch Probenentnahme und GPC-Auswertung bestimmt wird.

#### 4.11 Homopolymerisation der Makromonomere mit DPBT

Im Gegensatz zu Arbeitsvorschrift 4.10 wurden dem Lösemittel Benzol das AIBN und ,anstelle von TEMPO, das DPBT in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zugegeben. Die Polymerisationstemperatur beträgt 120°C, die Reaktionsdauer richtet sich, wie in Arbeitsvorschrift 4.10, nach dem erreichten Umsatz.

### 8.3 Verwendete Geräte

#### *MALDI-TOF MS*

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Makromonomere wurden an einem MALDI-TOF-Massenspektrometer der Firma *Micromass* durchgeführt. 20 µl einer 0.1-molaren Lösung in THF der zu untersuchenden Polymere wurden in einer Dithranol-Matrix, die  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$  (5mg/ml) enthielt, eingebettet. Die Aufnahme des Massenspektrums erfolgte im Reflektionsmodus.

#### *Wärmeflußkalorimetrie (DSC)*

Die DSC-Thermogramme wurden mit einem Kompensationskalorimeter „DSC TA 3000“ der Fa. *Mettler* am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz gemessen. Die Messungen wurden im Bereich von  $-25^\circ\text{C}$  -  $+150^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von 10K/min durchgeführt. Die Glastemperaturen  $T_g$  mit der Standardsoftware der Fa. *Mettler* bestimmt.

#### *Lichtstreuung*

Dynamische Lichtstremessungen wurden mit einer Lichtstreuapparatur bestehend aus einem Kryptonionenlaser (*Spectra-Physics* Stabilite™ 2060-4s), einem Goniometer SP-125 von *ALV* (Langen) und einem *ALV-5000* Digital Korrelator/Strukturator durchgeführt. Der Laser wurde mit einer Leistung von 250 mW bei einer Wellenlänge von 514 nm betrieben. Gemessen wurde an Winkelpositionen zwischen  $35^\circ$  und  $135^\circ$  in  $20^\circ$ -Schritten. Die statischen Lichtstremessungen wurden an einer Vielwinkel-Lichtstreuapparatur durchgeführt, welche aus einem Vielwinkel-Lichtstreu-Photometer *ALV-1800*, einem Argonionenlaser (*Spectra-Physics* Stabilite™ 2017,  $\lambda=514$  nm) und einer Remote Control 2670 von *Spectra-Physics* besteht.

Die Temperatur betrug bei allen Messungen  $20^\circ\text{C}$ .

Die Probenlösungen wurden vor den Messungen in einer staubfreien Flow-Box fünfmal mit einem Millex-FGS-Filter (Porengröße:  $0,2\mu$ ) der Fa. *Millipore* filtriert.

### *Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)*

Die DMA-Messungen wurden an einem Rheometer RMS 800 der Firma *Rheometrics* durchgeführt. Dabei wurde eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 6 mm eingesetzt.

### *Gelpermeationschromatographie (GPC)*

Für die GPC-Untersuchungen der Polymerproben wurde eine *Rheos 4000*-HPLC-Pumpe verwendet. Die Trennung erfolgte an drei hintereinandergeschalteten Styragel-Polymersäulen von *PSS* (Porengröße  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  Å). Die Detektion erfolgte über ein Waters 410-Differentialrefraktometer bzw. einen Waters 486-UV/VIS-Detektor mit variabler Wellenlänge. Als Lösungsmittel diente Toluol. Die Eichung wurde mit Polystyrolstandards der Firma *PSS* (Molekulargewicht von 18100 bis 2470000) bzw. mit fraktionierten Proben des Polymakromonomers durchgeführt.

### *NMR-Spektroskopie*

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden entweder mit einem *Bruker AC 200* bzw. mit einem *Bruker AC 400* aufgenommen.

### *Atomic Force Microscopy (AFM)*

AFM-Messungen wurden mit einem Nanoscope IIIa, *Digital Instruments* (Santa Barbara, USA) im Tapping Mode™ durchgeführt. Die Proben wurden mittels Aufspritzen einer 0.02-Gew.-%ige Lösung in Cyclopentan auf frisch gespaltene Graphit als Substrat aufgebracht.

## 9 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> P.N. Pusey in „Liquids, Freezing, and the Glass Transition“, Les Houches Sessions LI, ed. D. Levesque, J.P. Hansen and J. Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam 1991, and ref. Therein
- <sup>2</sup> E. Bartsch, M. Antionetti, W. Schupp, H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992), 3950
- <sup>3</sup> E. Bartsch, V. Frenz, S. Möller, H. Sillescu, *Physica* **A201**, (1993), 363
- <sup>4</sup> M.A. Tracy, R. Pecora, *Macromolecules* **25**, (1992), 337
- <sup>5</sup> M.A. Tracy, J.L. Garcia, R. Pecora, *Macromolecules* **26**, (1993), 1862
- <sup>6</sup> C.D. Eisenbach, J. Hofmann, K. Fischer, *Macromol. Rapid. Comm.* **15**, (1994), 117
- <sup>7</sup> W. Schärtl, K. Tsutsumi, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules* **29**, (1996), 5297
- <sup>8</sup> T. Heitz, P. Rohrbach, H. Höcker, *Makromol. Chem.*, **190**, (1989), 3295
- <sup>9</sup> M. Wintermantel, K. Fischer, M. Gerle, Roland Ries, M. Schmidt, K. Kajiwara, H. Urakawa, I. Wataoka, *Angew. Chem.*, **107**, (1995), 1606-1608
- <sup>10</sup> P.J.Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 425 (1972)
- <sup>11</sup> M.L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942)
- <sup>12</sup> B.A.Wolf, Zur Thermodynamik der enthalpisch und der entropisch bedingten Entmischung von Polymerlösungen, *Fortschritte i.d. Hochpolymerforschung*, **10**, (1972), 125-163
- <sup>13</sup> R.L.Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949), 268
- <sup>14</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd.1, 674, Hüthig&Wepf-Verlag 1990
- <sup>15</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd.1, 674, Hüthig&Wepf-Verlag 1990
- <sup>16</sup> *Praktikumsskript "Versuch zur Thermodynamik von Polymerlösungen"*, Institut für Physikal. Chemie der Universität Mainz 1996
- <sup>17</sup> P.J.Flory, *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, (1956), 73
- <sup>18</sup> P.J.Flory, *Liquid Crystal Polymers I*, 15, Springer-Verlag 1984
- <sup>19</sup> R. Brown, *Edinburgh New Philosophical. J.*, **5**, (1828), 358
- <sup>20</sup> Wolfgang Schärtl, *Habilitationsschrift*, Mainz 2000
- <sup>21</sup> R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Vol. II, 677, Oxford University Press, Oxford 1988
- <sup>22</sup> P. N. Pusey, W. van Megen, *Nature*, **320**, 340 (1986)
- <sup>23</sup> L. v. Woodcock, C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1129 (1981)
- <sup>24</sup> W. Schaertl, H. Sillescu, *J. Stat. Phys.*, **77**, 1254 (1994)

- 
- <sup>25</sup> F.C. Bawden, N.W. Pirie, J.D. Bernal, I. Fankuchen, *Nature* **138**, 1051 (1936)
- <sup>26</sup> L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)
- <sup>27</sup> P. G. Bolhuis, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **107**, 666 (1997)
- <sup>28</sup> D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker, A. Stroobants, *Nature*, **332**, 822 (1988)
- <sup>29</sup> M. Adams, Z. Dogic, S. L. Keller, S. Fraden, *Nature*, **393**, 349 (1998)
- <sup>30</sup> H. Geerissen, J. Roos, B.A. Wolf; *Makromol. Chem.*, **186**, 725 (1985)
- <sup>31</sup> Klaus Weinmann, Diplomarbeit, Mainz 1989
- <sup>32</sup> G. M. Barrow, *Physikal. Chemie*, Bd. III, 72, Bohmann-Verlag 1973
- <sup>33</sup> M.B. Huglin, Hrsg., *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, London 1972
- <sup>34</sup> G. Glöckner, *Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatigraphie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980
- <sup>35</sup> P.J. Flory, *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 73 (1956)
- <sup>36</sup> B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 262, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1997
- <sup>37</sup> J.D. Ferry *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley-Verlag, 1980
- <sup>38</sup> K.L. Beers, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules*, **31**, (1998), 9413-9415
- <sup>39</sup> Adrian Strack, Diplomarbeit, Mainz 1997
- <sup>40</sup> Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules*, **23**, 5201 (1990)
- <sup>41</sup> Antje Lässig, Dissertation, Mainz 2000
- <sup>42</sup> R. Asami, M. Takaki, H. Hanahata, *Macromolecules* **16**, 628 (1983)
- <sup>43</sup> A. Hrao, M. Hayashi, S. Nakahama, *Macromolecules* **29**, 3353 (1996)
- <sup>44</sup> Y. Gnanou, P. Lutz, *Makromol. Chem.* **190**, 577 (1989)
- <sup>45</sup> J. Spickermann, H.-J. Räder, K. Müllen, B. Müller, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 885-896 (1996)
- <sup>46</sup> laut mündl. Mitteilung von Herrn Dr. Karl Fischer, Inst. f. Physikal. Chemie, Universität Mainz
- <sup>47</sup> Wolfgang Radke, Dissertation, Mainz 1996
- <sup>48</sup> Y. Tsukahara, K. Mizuo, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **22**, (1989), 1546
- <sup>49</sup> Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimadu, *Macromolecules*, **23**, (1990), 5201



- 
- <sup>50</sup> Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Ukamoto, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, (1992), 409
- <sup>51</sup> Y. Tsukahara, in M. Mishra (Ed.), *Macromolecular Design, Concept and Practice*, Frontiers Int. Inc., New York, (1994), 161-227
- <sup>52</sup> T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Macromol. Chem. Rap. Comm.* **3**, 133-140 (1982)
- <sup>53</sup> A. Kriyama, T. Otsu, *Polymer Journal* **16**, 511-514 (1984)
- <sup>54</sup> T. Otsu, T. Matsunaga, A. Kuriyama, M. Yoshoka, *Eu. Polym. J.* **25**, 643-650 (1989)
- <sup>55</sup> T. Otsu, T. Tazaki, *Polymer Bull.* **16**, 277-287 (1986)
- <sup>56</sup> M.K. Georges, R.P.N. Verigin, P.M. Kazmaier, G. Hamer, *Macrom.* **26**, (1993), 2987-2988
- <sup>57</sup> M.K. Georges, R.P.N. Verigin, P.M. Kazmaier, G. Hamer, *Macrom.* **26**, (1993), 5316-5320
- <sup>58</sup> M.K. Georges, R.P.N. Verigin, P.M. Kazmaier, G. Hamer, *Trends in Polymer Science*, **2,2** (1994), 66-72
- <sup>59</sup> M.K. Georges, R.P.N. Verigin, P.M. Kazmaier, G. Hamer, *Macrom.* **27**, (1994), 7228
- <sup>60</sup> W. Devonport, L. Michalak, E. Malmstrom, M. Mate, B. Kurdy, C.J. Hawker, *Macrom.* **30**, (1997), 1929-1934
- <sup>61</sup> F.R. Mayo, R.A. Gregg, M.S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, (1951), 1691
- <sup>62</sup> M.K. Georges, M. Saban, R.P.N. Verigin, P.M. Kazmaier, G. Hamer, *ACS Polymer Preprints* **35/2** (1994) 737
- <sup>63</sup> D. Colombani, M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **18(3)**, (1997), 243-251
- <sup>64</sup> M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, *Macrom. Chem. & Phys.*, **199(5)**, (1998), 763-769
- <sup>65</sup> M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, *Polym. Prep. A. Chem. Soc, Div. Polymer Chem.* **40(2)**, (1999), 321
- <sup>66</sup> T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science*, **272**, (1996), 866-868
- <sup>67</sup> J. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, (1995), 7901-7910
- <sup>68</sup> T.E. Patten, K. Matyjaszewski, *Advanced Materials* **12**, (1998), 10
- <sup>69</sup> K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules* **32**, (1999), 290-293
- <sup>70</sup> laut mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. B.A. Wolf, Inst. f. Physikal. Chemie, Universität Mainz
- <sup>71</sup> T.G.Fox, P.J.Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950)
- <sup>72</sup> B.A.Wolf, J.W.Breitenbach, H.Senftl, *J.Polymer Sci.*, **31**, 347 (1970)
- <sup>73</sup> A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **99**, 600 (1995)
- <sup>74</sup> Gudrun Lindenblatt, Dissertation, Mainz 2000