

„Responsive“ Bürstenpolymere

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

dem Fachbereich
Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Christian Wahnes

geboren am 4. Juni 1973
in Marl

Mainz 2005

Erklärung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde zwischen dem 1.3.2002 und dem 1.12.2005 unter der Betreuung von Prof. Dr. M. Schmidt am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz angefertigt.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Zürich am 14. Dezember 2005

(Christian Wahnes)

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Dekan:

Datum der mündlichen Prüfung: 12. Januar 2006

MEINEN ELTERN

Each day in life is training
Training for myself
Though failure is possible.
Living each moment
Equal to anything
Ready for everything
I am alive – I am this moment
My future is here and now
For if I cannot endure today,
When and Where will I?

Soën Ōzeki

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Eigenschaften von Bürstenpolymeren	13
1.2	Zielsetzung	18
1.2.1	Intramolekulare Vernetzung zylindrischer Bürstenpolymere	18
1.2.2	Verhalten amphipolarer Bürstenpolymere in selektiven Lösungsmitteln	20
1.2.3	Bürstenpolymere unterschiedlicher Pfropfdichte	21
2	Methodischer Hintergrund	23
2.1	Synthese von Bürstenpolymeren	23
2.1.1	Grafting-from	24
2.1.2	Grafting-onto	25
2.1.3	Grafting-through	26
2.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	28
2.3	Lichtstreuung	30
2.3.1	Statische Lichtstreuung (SLS)	30
2.3.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	32
2.4	Neutronenstreuung	32
2.5	MALDI-ToF-MS	33
2.6	Atomic Force Microscopy (AFM)	34
3	Ergebnisse und Diskussion	37
3.0.1	Nomenklatur	38
3.1	Synthese von Block- <i>co</i> -Makromonomeren	38
3.1.1	MM mit Poly(tert-Butylmethacrylat)-Block	39
3.1.2	MM mit Poly(Trimethylsilyl-HEMA)-Block	40
3.1.3	MM mit Poly(tert-Butyldimethylsilyl-HEMA)-Block	41
3.1.4	Zusammenfassung	42
3.2	Polymakromonomere	42
3.3	Interne Vernetzung von PVP-Bürsten	46
3.3.1	AFM-Analyse der molekularen Netzwerke	48
3.3.2	Monitorisierung der Vernetzung mittels Lichtstreuung	52
3.3.3	Zusammenfassung	55

Inhaltsverzeichnis

3.4	Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte	56
3.4.1	Synthese von PS-Bürsten durch grafting-onto	57
3.4.2	Charakterisierung	62
3.4.3	Lichtstreuung: Änderung der Hauptkettenkonformation	68
3.4.4	AFM-Analyse: Einzelne Moleküle auf Oberflächen	75
3.4.5	Neutronenstreuung: intramolekulare Parameter	78
3.4.6	Zusammenfassung	90
3.5	Polysisopren-Polystyrol-Bürsten	95
3.5.1	Synthese von PS- <i>b</i> -PI-Bürsten mit hohem Vinylanteil	95
3.5.2	Statistisches Pfropfen von PI- <i>b</i> -PS- und PS-Seitenketten	98
3.5.3	Charakterisierung von PS-PI-Bürsten	99
3.5.4	Zusammenfassung	104
3.6	Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln	105
3.6.1	PS- <i>b</i> -PI-Bürsten	106
3.6.2	PnBMA- <i>b</i> -PMAA-Poly- <i>co</i> -Makromonomer	112
3.6.3	Zusammenfassung	119
3.7	Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern	120
3.7.1	γ -Bestrahlung	120
3.7.2	Chemische und photochemische Vernetzung	132
4	Zusammenfassung und Ausblick	141
4.1	Variation der Pfropfdichte	141
4.2	Intramolekulare Vernetzung	142
4.3	Verhalten in selektiven Lösungsmitteln	143
5	Experimenteller Teil	145
5.1	Synthese	145
5.1.1	Glasgeräte und Aufbauten	145
5.1.2	Vakuum- und Schutzgastechnik	148
5.1.3	Chemikalien und Lösungsmittel	148
5.1.4	Reinigung	148
5.1.5	Synthese von Reagenzien	153
5.1.6	Makromomere	155
5.1.7	Polymakromomere	159
5.1.8	Grafting-Onto	163
5.1.9	Fraktionierung von Bürstenpolymeren	174
5.1.10	Polymeranaloge Umsetzungen	177
5.2	Messungen	181
5.2.1	GPC	181
5.2.2	NMR	183
5.2.3	MALDI-ToF	183
5.2.4	Lichtstreuung und Neutronenstreuung	183
5.2.5	AFM	187

1 Einleitung

Die heutige Zeit wird vielfach als Informationszeitalter bezeichnet. Ausgedrückt wird damit sowohl ein entwicklungsgeschichtlicher Anspruch als auch eine starke Beschleunigung und Verdichtung des Informationsflusses. Dies gilt gleichermaßen für soziale wie für technische Zusammenhänge; aufgrund dieser Wechselwirkung hält seit etlichen Jahrzehnten in Naturwissenschaft und Technik der Trend zur funktionellen Miniaturisierung an. Zurzeit liegt die Breite von Leiterbahnen hochintegrierter Schaltkreise – z. B. in einem Laptop – bei knapp $0,1 \mu\text{m}$.

Die stetige Verkleinerung *elektronischer* Strukturen hat physikalische Grenzen: Das Verhalten leitfähiger Materialien ändert sich, wenn sie eine Größe erreichen, bei der einzelne Elektronen sich nicht mehr unabhängig voneinander bewegen. Diese Quanteneffekte sind mit klassischen Schaltungen nicht kompatibel, daher beschäftigen sich auch viele naturwissenschaftliche Forschungsvorhaben mit der Untersuchung molekularer *mechanisch-chemischer* Steuerung und Informationsverarbeitung. Hier begrenzt die thermische Fluktuation kleiner Massen die Miniaturisierung, jedoch funktionieren bereits Makromoleküle, z. B. Funktionsproteine, prinzipiell mechanisch – in Kombination mit chemischer Steuerung. ‚Primitive‘ Bakterienzellen und ihr Bewegungsapparat sind Meisterwerke eines solchen nanomechanischen Maschinenbaus; sie wandeln ständig dreidimensional codierte chemische Informationen in mechanische um, und betreiben so ein komplexes Signal- und Antriebssystem [1]. Ein höher entwickelter Verband von Zellen kann dann wieder elektrisch angesteuert werden, z. B. um Fingerbewegungen zu Glas oder Tastatur auszulösen: Proteine übersetzen zunächst ein Potential in chemische Information und dann molekular gespeicherte Energie in mechanische.

Die Faszination, die von solchen Gedanken bzw. der zugrunde liegenden Selbstorganisation funktioneller Moleküle über viele Dimensionen ausgeht, hat über das wissenschaftliche Interesse [2]–[8] hinaus auch Eingang in die moderne Science-Fiction-Literatur (‚Cyberpunk‘) gefunden. In seinem genrebildenden Roman *Diamond Age* [9] entwirft Neal Stephenson eine Welt, deren soziale Ordnung stark von der Erfindung einer Art künstlicher Ribosomen (‚Feeder‘) bestimmt wird, die online atomgenaues Kompilieren elektronischer Informationen bzw. programmierter Baupläne in reale benötigte Materialien ermöglichen.

Molekular genaue Steuerung bei der Verarbeitung von Informationen ist auch philosophisch sehr interessant; besonders der naturwissenschaftliche Fortschritt in der Hirnforschung führt hier zu der Frage, ob unser Bewusstsein lediglich aus physiko-chemischen Prozessen besteht: Ist das menschliche Gehirn mehr als die Summe seiner einzelnen Teile?

1 Einleitung

In der Naturwissenschaft werden auf der Suche nach als Bausteinen dienenden funktionellen Molekülen oder supramolekularen Aggregaten zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

- Die direkte Nutzung biologischer funktionaler Einheiten, durch Kombination mit konventionellen Materialien, die dazu i. A. *biokompatibel* gemacht werden müssen. Dabei ist es häufig schwierig, sie für den beabsichtigten Zweck direkt nutzbar zu machen, da natürliche Systeme außerhalb lebender Organismen meist eine eingeschränkte Stabilität aufweisen. Sowohl die empfindlichen Gleichgewichte biologischer Systeme, als auch die häufig komplexen Wechselwirkungen sind dabei Herausforderungen.
- Unter dem Schlagwort *Biomimetik* gibt es eine Vielzahl von Bemühungen, die Funktion von Proteinen und anderen von der Evolution geformten Materialien zu kopieren. Das Spektrum dieses Ansatzes ist recht weit, häufig stammt nur die grundsätzliche Idee aus einem biologischen System; ein Beispiel für diesen Ansatz ist der künstliche *Lotoseffekt*.

Auch wenn bisher vor allem auf funktionelle biologische Moleküle eingegangen wurde, fällt diese Arbeit in die zweite Kategorie: Es wird das Verhalten synthetischer Moleküle untersucht, und zwar das von Bürstenpolymeren. Bürstenpolymere sind zwar deutlich undefinierte Strukturen, grundsätzlich Proteinen aber nicht unähnlich: ihre Gestalt beruht auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls, die sie formtreu machen. Sie füllen – verglichen mit Polymerknäueln – innerhalb ihrer Gestalt viel Raum aus, besitzen auf der Längenskala ihrer Steifigkeit eine nicht isotrope Gestalt (semiflexible Zylinder) und tragen auf ihrer ‚Oberfläche‘ eine große Zahl chemischer Funktionen. Diese Eigenschaften lassen sich physiko-chemisch verwenden, um innerhalb eines Moleküls mehrere Phasen zu schaffen ([16], [17] und [18]). Phasenübergänge innerhalb eines Moleküls können dann dazu genutzt werden, die Gestalt dieser Bausteine durch äußere Einflüsse reversibel zu ändern ([19] und [20]): Dies entspricht einem molekularen mechanischen Schalter.

Solche kontrollierten molekularen Konformationsänderungen sind gegenüber dem Wechselspiel von Actin- und Myosinfilamenten zwar primitiv, aber dennoch der Anfang molekularer Bewegung und daher sehr spannend. Allgemein werden solche Moleküle oder supramolekulare Objekte, die auf äußere Einflüsse reagieren, als ‚responsiv‘ bezeichnet, manchmal auch als ‚intelligent‘ bzw. ‚smart‘. Sie gehören aus den anfangs genannten Gründen zu den aktuell intensiv beforschten Gebieten innerhalb der Naturwissenschaften. Die Untersuchung responsiven Verhaltens von Bürstenpolymeren ist Gegenstand dieser Arbeit, hierzu ist in Abb. 1.1 ein Überblick über die Zahl der jährlichen Veröffentlichungen zu responsiven sowie Bürstenpolymeren gegeben. Das inzwischen recht breite Interesse wird speziell bei wissenschaftlicher Beschäftigung mit diesem Thema auch in der immer

1.1 Eigenschaften von Bürstenpolymeren

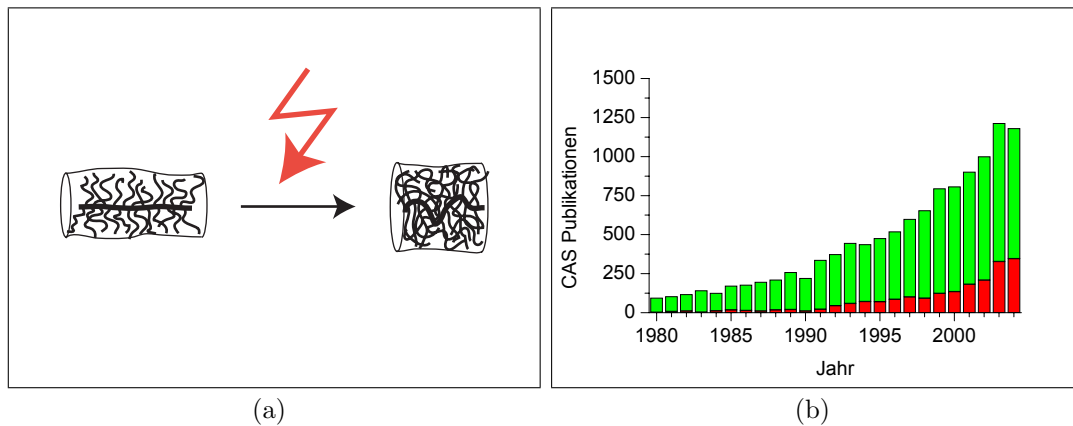


Abbildung 1.1. (a) Ziel: ein responsives Bürstenpolymer. Durch äußeren Einfluss ändert sich die Wechselwirkung der Seitenketten und daraufhin die Konformation der Hauptkette – und die Dimension des gesamten Moleküls (b) Zahl der jährlichen Veröffentlichungen zu den Themen ‚responsive polymers‘ (grün) und ‚brush polymers‘ (rot) [10].

noch andauernden Diskussion um die physikalisch richtige Beschreibung von Bürstenpolymeren deutlich [21]. Bevor in Abschnitt 1.2 die exakte Zielsetzung dieser Arbeit erläutert wird, folgt zunächst eine kurze Vorstellung dieser speziellen Polymere.

1.1 Eigenschaften von Bürstenpolymeren

Zylindrische Kamm- oder Bürstenpolymere – im Rahmen dieser Arbeit meist einfach als *Bürsten* bezeichnet – sind durch ihre besondere Architektur eine interessante Klasse von Polymeren.

Ein solches Polymer besteht aus einer langen Hauptkette (*main chain, mc*) und vielen daran (chemisch) gebundenen kürzeren Seitenketten (*side chains, sc*). Bürstenpolymere sind in Richtung ihrer Längsachse kettensteif, es wurden (durch GPC-MALLS-Kopplung) Kuhn­längen (l_k) von mehr als 100 nm gefunden [22]. Die Segmentdichte entlang der Hauptkette ist um ein vielfaches höher als in einem ‚normalen‘ Polymerknäuel, die Seitenketten stoßen sich sterisch stark ab. Der maximale Raum für Seitenketten entsteht, wenn sich die Hauptkette vollständig streckt, was entropisch ungünstig ist: Je weiter eine Polymerkette aus der Knäuel­form gebracht wird, desto weniger Konformationen gibt es, die diese Form realisieren können – und desto niedriger ist ihre Entropie. Platzanspruch der Seitenketten und Entropieanspruch der Hauptkette stehen in einem solchen Molekül also im Gleichgewicht, und zwar weitgehend unabhängig davon, wie es chemisch aufgebaut ist.

1 Einleitung

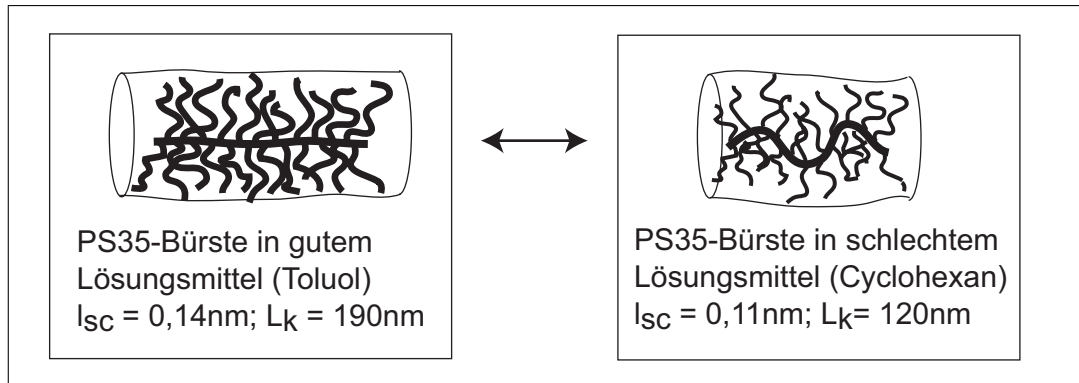


Abbildung 1.2. Ein Bürstenpolymer (Polystyrol, Seitenkette $P_n^{sc} = 35$) bei unterschiedlicher Lösungsmittelqualität: im schlechten Lösungsmittel verringern sich – durch reduzierten Raumanspruch der Seitenketten – die Länge pro Wiederholungseinheit (l_m) und die Steifigkeit (Kuhnlänge (l_k)) deutlich [23].

Dies ist der Ansatzpunkt für die Idee eines responsiven Bürstenpolymers: Jede Möglichkeit, die Wechselwirkung der Seitenketten zu verändern, ist eine potentielle Schaltmöglichkeit für das gesamte Molekül. Die prinzipielle Möglichkeit in dieses Gleichgewicht einzugreifen wurde bereits vor einigen Jahren gezeigt [23]. Abbildung 1.2 vermittelt eine Vorstellung eines solchen Moleküls und der ‚Reaktion‘ auf seine Umgebung. AFM-Experimente zeigen, dass selbst auf Oberflächen adsorbierte Bürsten (oberhalb ihrer Glastemperatur) unter Einfluss eines Nichtlösungsmittels kollabieren können [24]. Neben der Lösungsmittelqualität ist auch die Steifigkeit der Seitenketten bereits als Parameter zum ‚Umschalten‘ des gesamten Moleküls in Betracht gezogen worden ([25] und [26]).

Die zylindrische Form, die auf der speziellen Architektur des Moleküls beruht, kann als Ordnungsparameter genutzt werden: Bürstenpolymere zeigen anisotropes Verhalten bis hin zu flüssigkristallinen Domänen in Polymakromonomerfilmen und konzentrierten Lösungen ([27] und [28]).

Ein wichtiger Aspekt der Architektur eines Bürstenpolymers ist das Verhältnis von Haupt- und Seitenkettenlänge: Mit kurzen Hauptketten entspricht es einem Sternpolymer mit statistisch bekannter Zahl an Armen. Wird die Hauptkette länger $P_n^{sc} \leq P_n^{mc}$ und damit die Zahl der Seitenketten größer, dann entstehen ungleichmäßige ‚Kartoffeln‘ oder bei kollabierter Hauptkette und innen stark gestreckten Seitenketten vielarmige Sterne bzw. Kugeln. Übersteigt die Hauptkettenlänge schließlich die Seitenkettenlänge deutlich, dann entstehen die erwünschten semiflexiblen Zylinder. Dies ist synthetisch eine Herausforderung, es gibt drei unterschiedliche Strategien zur Darstellung solcher Moleküle, die in Abschnitt 2.1 beschrieben werden. Durch geschickte Kombination kontrollierter Synthesetechniken sind Bürsten inzwischen auch mit makrozyklischem und sternförmig verzweigtem Rückgrat herstellbar [29]–[32], auch Seitenketten, die ihrerseits wie-

1.1 Eigenschaften von Bürstenpolymeren

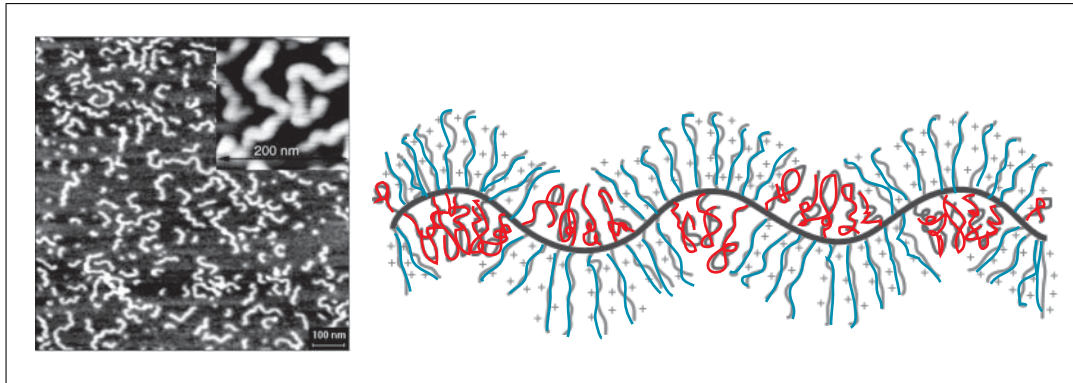


Abbildung 1.3. Ein Bürstenpolymer mit unverträglichen Seitenketten (quaternisiertes Polyvinylpyridin (Q-PVP) und PMMA); eine ‚Segmentbürste‘. Die AFM-Aufnahme aus Wasser, einem selektiven Lösungsmittel für die Q-PVP Seitenketten, zeigt aufgrund der Unverträglichkeit meandrierende Strukturen (aus [16]).

der Seitenketten tragen, sind realisiert worden; diese Moleküle werden als *hypergrafts* bzw. *centipedes* bezeichnet [33]–[35].

Natürlich vorkommende Bürstenpolymere sind Proteoglycane, die Gelbildner in der extrazellulären Matrix höherer Lebewesen. Es handelt sich um Bürsten, deren Rückgrat aus einer Aminosäuresequenz besteht. An dieser ist in etwa jeder zwanzigsten Position, über die Hydroxylgruppe eines Serinrestes eine Seitenkette von 1,4-verknüpften Zuckern angebunden. Jeder zweite Zuckerbaustein der Seitenketten trägt eine Carboxylgruppe, so dass Proteoglycane aus polymer-physikalischer Sicht Polyelektrolytbürsten mit relativ niedriger Pfropfdichte sind, die eine stark ausgeprägte Fähigkeit zur Bindung von Wasser besitzen. Ihre primäre Funktion im Gewebe besteht darin, dem osmotischen Druck der Zellen entgegenzuwirken und von außen wirkenden Druck aufzunehmen. Aufgrund dieser Eigenschaft sind sie ein wichtiger Bestandteil der die Gelenke auskleidenden Knorpelschicht. Außerdem dienen sie als ‚biologisches Molsieb‘ zur Speicherung bzw. Moderation von Signalstoffen, die den Stoffwechsel der Zelle von außen steuern [36]. Beide Eigenschaften gehen auf die ausgesprochen hohe Dichte an chemischen Funktionen innerhalb von Bürstenpolymeren zurück, die durch ein kleines Rechenbeispiel deutlich gemacht werden soll:

Ein typisches Polymerknäuel (Polystyrol, $P_n = 1000$, $R_g = 10$ nm) hat ein Volumen von

$$V = 4/3\pi \cdot r^3 = 4/3\pi \cdot (10 \cdot 10^{-8} \text{ dm})^3 = 4,19 \cdot 10^{-21} \text{ L} \quad (1.1)$$

in dem sich für dieses einfache Beispiel die 1000 aromatischen ‚Funktionen‘ ($1,66 \cdot 10^{-21}$ mol) befinden sollen. Dies entspricht – bei angenommen homogener Verteilung – einer Konzentration von ca. **0,4 mol/L**. Demgegenüber hat ein zylindrisches Polystyrol-Bürstenpolymer (PS 45-PMMA 1750: $P_w^{\text{mc}} = 1750$ mit einer 45 mer

1 Einleitung

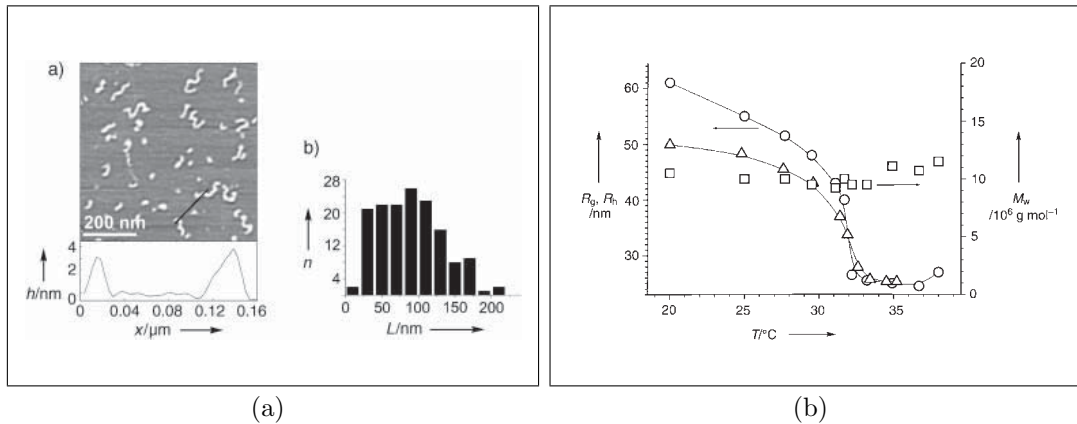


Abbildung 1.4. Ein gegenüber Temperaturänderung responsives Bürstenpolymer: (a) AFM-Aufnahme und ihre statistische Auswertung (b) Temperaturabhängige Lichtstreuung: Bei Temperaturen größer 32°C kollabiert die Bürste zur Kugel. Trägheitsradius und hydrodynamischer Radius sinken auf weniger als 50 %, das Verhältnis R_g/R_h sinkt ebenfalls von ca. 1,24 auf 1,0. Die Molmasse bleibt bei dem Prozess stabil, d. h. es handelt sich um den Effekt einzelner Moleküle (aus [19]).

Seitenkette, ein Volumen von

$$V = L \cdot \pi \cdot r^2 = 370 \cdot 10^{-8} \text{ dm} \cdot \pi \cdot (4,4 \cdot 10^{-8} \text{ dm})^2 = 2,25 \cdot 10^{-20} \text{ L} \quad (1.2)$$

in dem sich 62 % der $1750 \cdot 45 = 79 \cdot 10^3$ Funktionen ($8,13 \cdot 10^{-20}$ mol) befinden, was einer Konzentration von **3,6 mol/L** entspricht. Die Länge L wurde dabei mit Polymerisationsgrad P_w und Länge pro Wiederholungseinheit l_m abgeschätzt: $L = L_w = P_w \cdot l_m \approx 1750 \text{ mer} \cdot 0,21 \text{ nm/mer} = 370 \text{ nm}$. Als Radius r wurde der Querschnitts-Trägheitsradius $R_{g,c} = 4,4 \text{ nm}$ eingesetzt, der sich aus Neutronenstreudaten der oben angesprochenen Probe ergibt (vergl. Tabelle 3.9), $l_m = 0,21 \text{ nm}$ wurde von Bin Zhang für eine PS 33 mer-Seitenkette bestimmt [26]. Die Festkörperkonzentration von PS beträgt mit $\rho \approx 1 \text{ g/mL}$ und $M = 104 \text{ g/mol}$ knapp **10 mol/L**, d. h. die Eigenschaften eines Bürstenpolymers sollten erwartungsgemäß zwischen einem (harten) Kolloid und einem gequollenen Knäuel liegen.

Die lokal hohe Konzentration chemischer Funktionen in Bürstenpolymeren ist in Kombination mit der anisotropen Form und ihrem partiellen Partikelcharakter die Basis für die Verwendung von Bürstenpolymeren als Baustein in unterschiedlichen (wissenschaftliche) Anwendungen:

- Durch Templat-Synthese sind im Kern von zylindrischen Bürsten ‚Nanodrähte‘ ([37] und [38]) und anisotrope superparamagnetische Kolloide [39] hergestellt worden.
- Es gibt Versuche, Bürstenpolymere und verwandte Strukturen durch Komplexierung von DNA zur Gentransfektion einzusetzen ([40] und [41]).

1.1 Eigenschaften von Bürstenpolymeren

- Als Modellsystem zur Untersuchung von gezielter Verkapselung und Freisetzung niedermolekularer Stoffe (*drug delivery*) lassen sich mit Bürstenpolymeren interessante Ergebnisse erzielen ([42] und [43]).
- Rod-coil-Bürsten bilden in selektiven Lösungsmitteln ‚Supermicellen‘ von einigen 100 nm Größe ([44] und [45]).
- Durch Phasenübergänge der Seitenketten responsive Bürstenpolymere könnten als molekulare Schalter bzw. ‚walking molecules‘ funktionieren (Abb. 1.4, [20], [19] und [46]).
- Bürstenpolymere mit zwei unterschiedlichen Arten von Seitenketten, die nicht miteinander verträglich sind, zeigen – ausgelöst durch selektive Lösungsmittel – ebenfalls interessante Konformationsänderungen (Abb. 1.3, [16], [47], [48] und [49]). Diese Bürsten-Copolymere werden auch als ‚Segment-Bürsten‘ bezeichnet.

Die beiden letztgenannten Punkte motivieren diese Arbeit, insbesondere das visionäre Ziel eines *walking molecules*: Dabei sollen sich Moleküle durch Kombination periodischer Konformationsänderungen und veränderlicher Adsorptionsstärke auf einer Oberfläche bewegen.

Es gibt zur Zeit etliche Bemühungen kleine Objekte oder Flüssigkeiten (gezielt) auf Oberflächen zu bewegen bzw. zu transportieren ([50], [51] und [52]), die von einer mit ‚Antriebs-elementen‘ funktionalisierten Oberfläche ausgehen; bei den *walking molecules* wird grundsätzlich ähnliches angestrebt, wobei allerdings der Antrieb zur Fortbewegung aus dem Molekül selbst stammen soll. Unabhängig davon, ob sich dies realisieren lässt, sind die Reaktionen schaltbarer Moleküle auf äußere Einflüsse ein spannendes Feld wissenschaftlicher Arbeit. Damit eine gerichtete Bewegung zumindest grundsätzlich möglich ist, müssen Moleküle eine Anisotropie aufweisen, die bei Bürstenpolymeren gegeben ist. Ein erster Schritt zur Bewegung ist die gezielte Formänderung dieser Moleküle, die Gegenstand dieser Arbeit ist, wie nachfolgend ausführlich dargestellt wird.

Zur Klärung des verwendeten Ausdrucks Bürstenpolymer: dieser meint ein (lösliches) Molekül, während mit Polymerbürste i. A. die von kurzen Polymerketten bedeckte Oberfläche eines Festkörpers gemeint ist. Letztere spielen bei der (Bio-)Kompatibilisierung von Materialien eine wichtige Rolle.

1.2 Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem responsiven Verhalten von Bürstenpolymeren und darüber hinaus mit der grundsätzlichen Fragestellung, ab welcher Dichte an Seitenketten ein Bürstenpolymer zu einem semiflexiblen Zylinder wird. Sie enthält drei Projekte, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

- Einfluss intramolekularer Vernetzung auf die Gestalt zylindrischer Bürsten.
- Untersuchung des Verhaltens amphipolarer Bürsten-Copolymere in selektiven Lösungsmitteln.
- Einfluss der Seitenketten-Pfropfdichte auf die molekulare Gestalt einer Bürste.

1.2.1 Intramolekulare Vernetzung zylindrischer Bürstenpolymere

Wie in Abbildung 1.1 skizziert, war ein Ziel dieser Arbeit, Möglichkeiten zu finden, um die Form von Bürstenpolymeren durch äußeren Einfluss zu ändern. Die Idee beruht darauf, dass die Form dieser Moleküle von der repulsiven Wechselwirkung ihrer Seitenketten abhängt, so dass eine Änderung dieser Wechselwirkung die Form des gesamten Moleküls ändert – es entsteht ein molekularer Schalter. Die Vernetzung der Seitenketten ist eine chemische Möglichkeit, in das Gleichgewicht einzugreifen, da sich die Zahl der möglichen Konformationen und damit die Entropie der Seitenketten dabei stark verringert. Trifft diese Hypothese zu, dann sollte durch die Vernetzung – wie in Abb. 1.5 skizziert – ein im Vergleich zur Bürste deutlich verkürztes molekulares Netzwerk entstehen.

Angestrebt wird insbesondere eine Änderung der Molekülgestalt durch photochemische Vernetzung; dazu soll ein Bürstenpolymer mit einem funktionalisierbaren Kern und einer chemisch inerten Schale hergestellt werden. Die spezielle Architektur soll es ermöglichen, den Kern des Moleküls später kontrolliert *intramolekular* zu vernetzen, während die inerte Schale *intermolekulare* Reaktionen verhindert. Die Idee geht auf die Diplomarbeit von J. Rupp [53] zurück, in der durch AFM-Aufnahmen quaternisierter Polyvinylpyridin (PVP) Polymakromomere (PMM) gezeigt wurde, dass sich der Querschnitt von Bürstenpolymeren durch Vernetzung deutlich erhöht. Unter der Annahme etwa gleich bleibender Dichte spricht dies für den erwarteten Längenschrumpf der Bürsten durch Vernetzung. *Intermolekulare* (Neben-)Reaktionen hatten hier – neben spezifisch chemischen Problemen – eine quantitative Auswertung der Lichtstreu-Ergebnisse unmöglich gemacht.

Zur Realisierung dieser Idee ist daher eine sehr gute Differenzierung chemischer Reaktivität zwischen Kern und Schale nötig, ebenso wie eine spezifische Vernetzungsreaktion. Wie spezifisch die *intramolekulare* Reaktion sein muss, wird

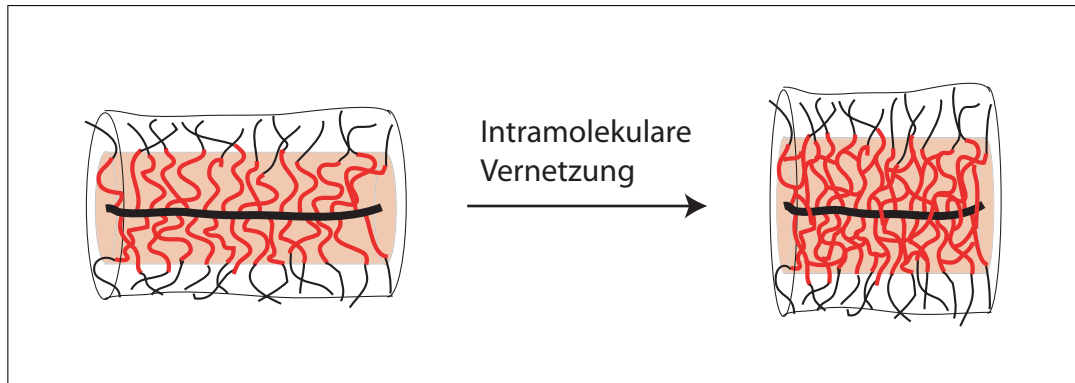


Abbildung 1.5. Arbeitshypothese: Schrumpfung eines zylindrischen Bürstenpolymers infolge intramolekularer Vernetzung. Das Schema zeigt eine Copolymer-Bürste: Ein an chemischen Funktionen reicher und *intramolekular* vernetzbarer Kern wird von einer chemisch inerten Schale gegen *intermolekulare* Reaktion geschützt.

anhand des Rechenbeispiels in Gleichung 1.2 deutlich: ein Bürstenpolymer trägt ca. 80.000 Funktionen, sobald statistisch *zwei* davon ($2/79.000 = 25 \text{ ppm}$) mit anderen Molekülen reagieren, bildet sich ein makroskopisches Netzwerk. Dies ist zunächst ein praktisches Problem, da es die Möglichkeiten zur Aufreinigung der molekularen Netzwerke – üblicherweise Fällung und Gefriertrocknung – stark einschränkt. Weit wichtiger ist aber, dass bei einer Charakterisierung durch Lichtstreuung selbst lösliche Aggregate stark stören: Da der erwartete Effekt eine Schrumpfung der Moleküle ist und der Trägheitsradius in der LS als z -Mittel bestimmt wird, gehen große Teilchen überproportional in die Analyse ein und können den zu detektierenden Effekt leicht überkompensieren.

Geplant war in diesem Projekt ein *proof of principle* anhand der bekannten PVP-Bürstenpolymere, eine grundlegende systematische Untersuchung interner Vernetzung zylindrischer Bürstenpolymere und darüber hinaus die Entwicklung eines zur Photo-Vernetzung geeigneten neuen Kern/Schale-Bürstenpolymers. Um tatsächlich ein responsives Molekül zu erhalten, sollte eine entsprechende Photoreaktion zumindest prinzipiell reversibel sein. Da makroskopisch bereits Gele hergestellt wurden, die sowohl photo- als auch temperatur-sensitiv sind [54], würde sich im Erfolgsfall die Kombination beider Systeme zu einem mit zwei unabhängigen Parametern schaltbaren Molekül als mittelfristige Perspektive ergeben. Vergleichende Experimente zum bekannten System sowie die Entwicklung und Vernetzung eines besser geeigneten neuen zeigen die Abschnitte 3.3, 3.5 und 3.7.

1 Einleitung

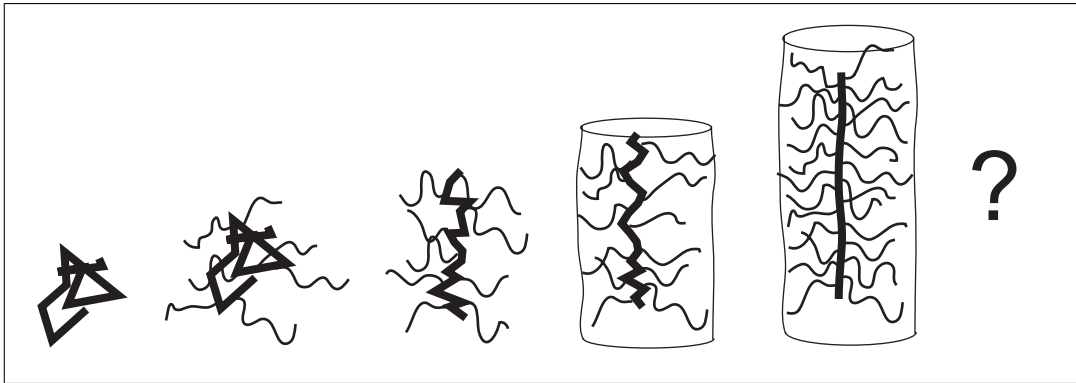


Abbildung 1.6. Variation der Pfropfdichte bei gleich bleibender Hauptkettenlänge: Wie ‚reagiert‘ das Polymer; wie ändern sich Steifigkeit und Moleküldimensionen?

1.2.2 Verhalten amphipolarer Bürstenpolymere in selektiven Lösungsmitteln

Bürstenpolymere ‚reagieren‘ wie schon erwähnt auf den Wechsel von einem guten in ein schlechtes Lösungsmittel (Abb. 1.2, [23]), da sich dabei der Platzanspruch der Seitenketten verändert. Dies gilt ganz besonders für Bürsten-Copolymere in selektiven Lösungsmitteln, weil diese trotz ‚Fällungsbedingungen‘ für eine der Komponenten in Lösung bleiben können. Die dabei entstehende unlösliche Phase ist bestrebt, ihre Oberfläche zu verringern und sollte dabei das gesamte Molekül aus seiner zylindrischen Form bringen, was ebenfalls eine Schaltmöglichkeit für diese Moleküle darstellt.

AFM-Experimente von Tim Stephan ([47] und [16]) zeigen die lösungsmittelabhängigen Konformationen eindrucksvoll; allerdings war es mit diesem System nicht möglich, die Konformationsänderung in Lösung zu zeigen. Eine mögliche Schwierigkeit könnten dabei die hohen Glastemperaturen T_g der verwendeten Polymere (PMMA und Q-PVP) sein, die verhindern, dass der unlösliche Block seine Konformation ändert. Dieses Thema wurde durch die Herstellung von Proben aufgegriffen, die dieses Problem durch niedrige T_g nahe oder unter Raumtemperatur umgehen: Poly(n-Butylmethacrylat) (PnBMA) und Polyisopren (PI).

Während des Zustandekommens dieser Arbeit wurde in unserer Gruppe ein sehr interessantes Bürstenpolymer entwickelt, das Seitenketten aus Poly(N-isoPropylacrylamid) (PNiPAAm) trägt. PNiPAAm ist das Paradebeispiel eines temperaturresponsiven Polymers: Durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist es bei Raumtemperatur wasserlöslich, fällt aber in einem sehr scharfen Bereich oberhalb 34 °C aus (LCST-Verhalten). Dies entspricht einem abrupten Wechsel von Lösungsmittel zu Nichtlösungsmittel und sollte daher die Konformation des Bürstenpolymers stark ändern. Durch LS- und AFM-Experimente konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die entsprechende Bürste am Phasenübergang zu einer molekularen

Kugel kollabiert und bis 2 °C oberhalb der LCST globulär in Lösung bleibt, bevor sie makroskopisch ausfällt ([19] und [20]).

Eine weitere sehr charmante Idee, direkt chemische Energie in Konformationsänderung umzusetzen, musste nach kurzer Zeit leider verworfen werden: Die direkte Umsetzung einer chemischen Oszillation in eine mechanische. Dazu wäre ein Bürstenpolymer nötig, das mit der variierenden Konzentration der Produkte einer ‚chemischen Uhr‘ (der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion) seine Form ändert. Für makroskopische Gele ist dies realisiert worden [55]–[59], die versuchsweise eingesetzten Q-PVP-Bürstenpolymere sind leider unter den sehr sauren und oxidierenden Bedingungen der Reaktion nicht stabil, ein Versuch ergab starke Verfärbung und gefolgt davon Unlöslichkeit (‚brauner Teer‘).

Innerhalb dieses Projektes wurden PS-PI-Bürstenpolymere mit Kern/Schale- und ‚Segment‘-Architektur synthetisiert (Abschn. 3.5) und einer Reihe von selektiven Lösungsbedingungen ausgesetzt (Abschn. 3.6.1). Selektives Lösungsverhalten wurde weiterhin systematisch an einem in der vorausgegangenen Diplomarbeit [60] entstandenen Co-Polymakromonomer untersucht, das hydrophile Polymethacrylsäure und hydrophobe Poly(n-Butylmethacrylat)-Seitenketten trägt (Abschnitt 3.6.2).

1.2.3 Bürstenpolymere unterschiedlicher Pfropfdichte

Eine grundsätzlichere – aber dem Thema des Gleichgewichts von Haupt- und Seitenketten durchaus benachbarte – Fragestellung ist in Abbildung 1.6 skizziert: Ab welchem Pfropfungsgrad beginnt ein Bürstenpolymer ‚sich zu strecken‘? Ab wann ist es ‚steif‘? Zwar gibt es bekanntlich Unterschiede in der Dichte der Seitenketten auf der Hauptkette aufgrund verschiedener Synthesewege (Abschn. 2.1), die systematische Untersuchung ‚von 0–100 %‘ steht jedoch aus. Um dies zu ermöglichen, sollen Bürstenpolymere unterschiedlicher Pfropfdichte mit *derselben* Seitenkette hergestellt werden. Zusammen mit der von meinem Kollegen Bin Zhang durchgeführten Serie zur Variation der Seitenkettenlänge [26] soll so das generelle physikalische Verhalten dieser Moleküle besser verständlich werden (Abschnitt 3.4).

2 Methodischer Hintergrund

Im Folgenden werden die wichtigsten Hintergründe zur Herstellung von Bürstenpolymeren und den Messtechniken (GPC, MALDI-ToF, AFM, Licht- und Neutronenstreuung) der Arbeit erläutert.

2.1 Synthese von Bürstenpolymeren

Zur Herstellung der vorgestellten Polymerarchitektur einer langen Hauptkette, die eine grosse Zahl vergleichsweise kurzer Seitenketten trägt, gibt es drei verschiedene Ansätze:

- Seitenketten können von reaktiven Stellen einer Hauptkette aus gestartet werden (*grafting-from*).
- Seitenketten mit funktionellen Enden können auf eine Hauptkette gepfropft werden (*grafting-onto*).
- ‚Makromonomere‘ (MM) – Oligomere mit endständiger Doppelbindung – können polymerisiert werden, die Endgruppen werden dabei zur Hauptkette, weshalb die Methode auch als *grafting-through* bezeichnet wird.

Unabhängig von der Herstellungsmethode haben Haupt- und Seitenketten dabei im allgemeinen unterschiedliche chemische Struktur; die Produkte müssen in allen Fällen noch von überschüssigen Seitenketten bzw. im Fall des *grafting-from* von Homopolymer gereinigt werden. Da im Grenzbereich der jeweils angewandten Reaktionen gearbeitet wird, sind die Ansprüche an Sauberkeit und Reaktionsführung sehr hoch, meist entscheiden schon geringe Änderungen über Erfolg oder Misserfolg. Alle drei Techniken haben spezifische Vor- und Nachteile, die kurz diskutiert werden sollen.

Eine – sicherlich etwas subjektive – Bewertung der Kontrolle über die drei grundsätzlichen Parameter Hauptkettenkontrolle, Seitenkettenkontrolle und erreichbare Pfropfdichte gibt Tabelle [2.1](#).

2 Methodischer Hintergrund

Synthesetechnik	Hauptkette	Seitenkette	Pfropfdichte
grafting-from	++	+	++
grafting-onto	+++	++	++
grafting-through	+	+++	+++

Tabelle 2.1. Vergleich der Synthesetechniken, die zur Herstellung zylindrischer Bürsten angewendet werden können: Grafting-from, grafting-onto und grafting-through. Bewertet wird die Kontrolle und Charakterisierbarkeit der Hauptketten-Parameter – Zusammensetzung, Architektur, Polydispersität – sowie derselben Seitenketten-Parameter und die erreichbare Pfropfdichte. Dabei bedeutet: + = eine gewisse Kontrolle, ++ = gute und +++ = sehr gute Kontrolle.

2.1.1 Grafting-from

Wie schon angesprochen werden hier die Seitenketten von der Hauptkette aus polymerisiert. Dazu wird meistens aus Poly(hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA) mit Bromo-iso-Buttersäurebromid ein Poly- bzw. Makroinitiator hergestellt (beide Begriffe werden in den zitierten Veröffentlichungen für eine Polymerkette mit polymerisationsauslösenden Gruppen verwendet) und von diesem anschließend mittels Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) die Seitenketten gestartet (Abbildung 2.1). Der Vorteil dieses Synthesewegs ist, dass er ohne anionische und kationische Polymerisation auskommt, daher ist er relativ ‚bequem‘.

Die sequentielle Zugabe zweier Monomere zum Makroinitiator gestattet auch die Synthese von Kern/Schale-Bürstenpolymeren, eingeführt haben diese Methode die Gruppen von Krzysztof Matyjaszewski und Axel Müller [64]–[69]. Durch geschickte ATRP-Copolymerisation von HEMA mit einem nicht funktionellen Monomer zu einer Hauptkette, deren PHEMA-Konzentration an entlang der Kette zu- bzw. abnimmt, ist auch der Aufbau einer ‚Gradientenbürste‘ gelungen [70]. Da das eingesetzte PHEMA kontrolliert durch anionische Polymerisation oder ATRP hergestellt werden kann, ergibt sich auch die grundsätzliche Möglichkeit, durch Verwendung eines Blockcopolymers als Hauptkette, nur einen Teil der Hauptkette zur Bürste umzusetzen und so ein Molekül mit einem steifen und einem flexiblen Block zu erhalten. Diese als Rod-Coil bezeichneten Moleküle sind als ‚Nanobausteine‘ sehr interessant, da sie durch Selbstorganisation supramolekulare Strukturen ausbilden [71]. Bei Verwendung von orthogonalen Schutzgruppen an den Hauptkettenmonomeren könnten so auch Block-Bürsten hergestellt werden. Generelle Probleme des grafting-from sind, dass

- die Umsetzung der Hauptkette zum Polyinitiator zwei polymeranaloge Schritte enthält. Eine Initialisierung ausgehend von *jeder* Wiederholungseinheit ist damit ausgeschlossen.
- eine sehr hohe lokale Konzentration von reaktiven Stellen entlang der Hauptkette erzeugt wird, die nicht den Bedingungen für die lebende Polymerisation bei linearen Polymeren entspricht. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit von Abbruchreaktionen, die zu Schlaufenbildung führen.

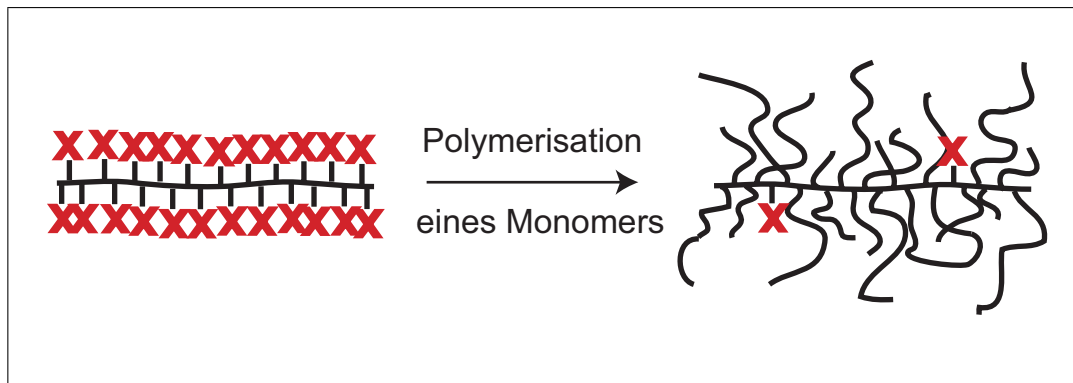


Abbildung 2.1. Grafting-from: Monomer(e) werden von einem Makroinitiator aus polymerisiert: Mittels ATRP ist Blockbildung sowohl bei Haupt-, als auch bei Seitenketten theoretisch möglich, die Polydispersität ist dabei i. A. höher als bei anionischer Polymerisation

- keine direkte Analyse der Seitenketten getrennt von der Hauptkette möglich ist. Die getrennte Analyse der einzelnen Bestandteile ist wichtig, um eine reale Polydispersität und Pfropfdichte zu erhalten, gerade wegen der vermutlich auftretenden Abbruchreaktionen. Die mittels GPC bestimmte Gesamtpolydispersität ist nicht aussagekräftig, da sie statistisch über alle Seitenketten eines Moleküls mittelt und daher nur der Hauptkettenverteilung entspricht.
- der Beschränktheit auf Styrol- und Acrylsäurederivate als Monomere für eine kontrollierte Polymerisation.

2.1.2 Grafting-onto

Der wichtigste Vorteil der grafting-onto-Methode besteht darin, dass Seitenketten *und* Hauptkette durch lebende Polymerisationstechniken sehr gezielt hergestellt und unabhängig vom Pfropfcopolymer analysiert werden können. Dadurch sind auch komplexe Strukturen definiert zugänglich: Die Kontrolle der Hauptkettenlänge und -topologie erlaubt die Herstellung makrozyklischer und sternförmiger Bürsten ([30] und [31]); die Kontrolle der Seitenkettenparameter den Einsatz hochverzweigter ‚dendrigafts‘ und Superbürsten ‚centipedes‘ [33]–[35]. Kontrolle über die Hauptkettenzusammensetzung, könnte auch hier dazu ausgenutzt werden, rod-coil-Strukturen zu erzeugen.

Voraussetzung für ein erfolgreiches grafting-onto ist eine effiziente Vernüpfungsreaktion der telechelen Seitenketten mit den funktionellen Gruppen der Hauptkette. Dies geschieht im allgemeinen durch Umsetzung von lebenden anionischen Enden mit elektrophilen Gruppen der Hauptkette (Abbildung 2.2), ein besonders erfolgreiches System ist die von Deffieux und Schappacher eingeführte Kombination einer lebend kationisch hergestellten Poly(chlorethylvinylether) (PCEVE)

2 Methodischer Hintergrund

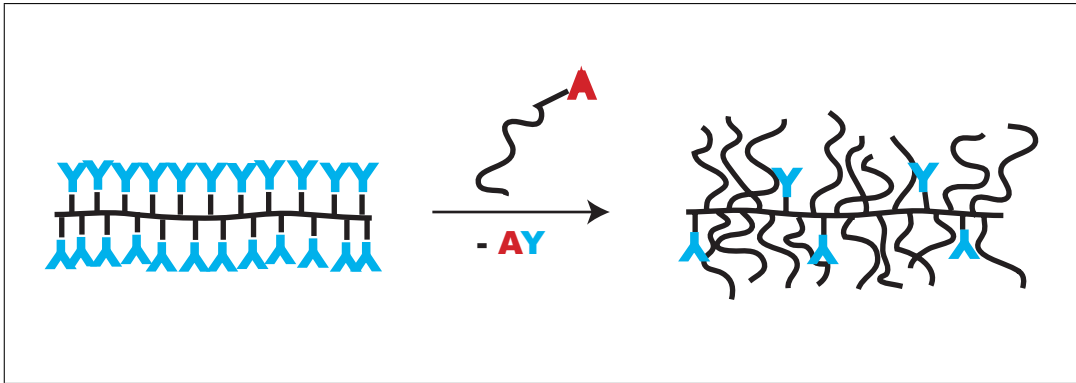


Abbildung 2.2. Grafting-onto: Reaktive Seitenketten werden auf ein bestehendes Polymer mit entsprechenden Funktionen entlang der Hauptkette gepfropft: Haupt- und Seitenkette können kontrolliert (lebend) hergestellt und unabhängig voneinander analysiert werden.

Hauptkette mit durch Diphenylethylen-Endgruppen stabilisierten lebenden anionischen Seitenketten. Bei der Kopplung von Blockcopolymeren mit der Hauptkette entsteht eine Kern/Schale-Struktur, beim statistischen Pfropfen mit zwei verschiedenen Seitenketten eine entlang der Hauptkette phasenseparierbare Bürste. Durch die Verwendung eines geschützt funktionalisierten Initiators für die Seitenkettenpolymerisation kann anschließend an die Kopplung außen an der hergestellten Bürste (durch grafting-from) wiederum ein PCEVE-Block angebracht werden, dessen Kopplung dann zu hochverzweigten und an ihrer ‚Oberfläche‘ hochfunktionellen *Hypergrafts* führt ([33], [72] und [73]).

Problematisch ist hier vor allem, dass

- im Laufe der Pfropfung die Hauptketten – und damit die umzusetzenden Stellen – ‚zuwachsen‘. Dadurch ergibt sich rund um die Hauptkette ein osmotischer Gradient, der der Diffusion weiterer Seitenketten in die Bürste entgegensteht (Abb. 2.3).
- die Verteilung der Pfropfstellen entlang der Hauptkette nicht kontrollierbar ist.
- für eine dicht gepfropfte Bürste nur Butadien, Isopren und Styrolerivate als Seitenkettenmonomere in Frage kommen, da die Kopplung nur unter apolaren Bedingungen und bei Raumtemperatur effektiv abläuft [74].

2.1.3 Grafting-through

Die dritte Methode, dicht verzweigte Bürstenpolymere herzustellen, ist die Polymerisation von Makromonomeren, die auch als *grafting-through* bezeichnet wird

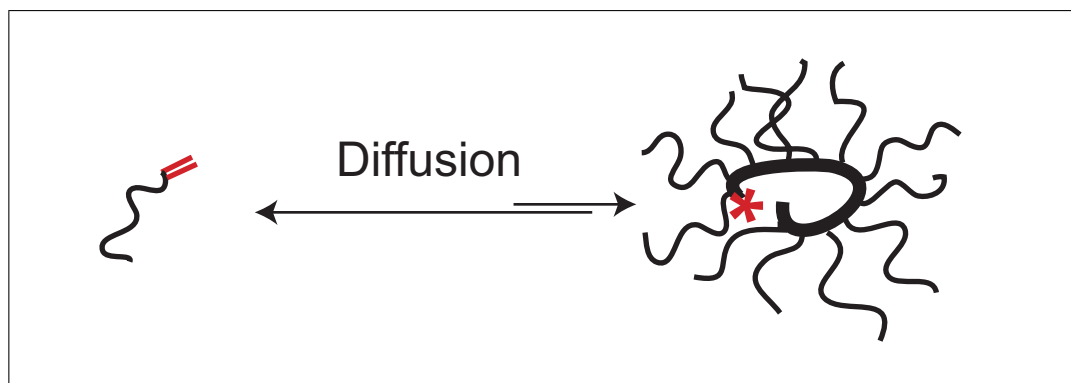


Abbildung 2.3. Problem bei Makromonomer Polymerisation und grafting-onto: damit eine Seitenkette mit einer reaktiven Stelle der Hauptkette – Radikal bzw. elektrophile Funktion – reagieren kann, muss sie gegen den osmotischen Gradienten der schon an die Hauptkette gebundenen Seitenketten diffundieren. Im Falle von Polymakromonomeren kommt dazu, dass wie gezeigt nur eine reaktive Stelle vorhanden ist, die noch dazu eine begrenzte Lebensdauer hat.

(Abbildung 2.4). Endfunktionalisierte Oligomere können durch lebende anionische oder kationische Polymerisation jeder Art hergestellt werden, daher ist die Kontrolle über Kettenlänge, Blocklängenverhältnis, Endfunktionalität und chemische Zusammensetzung mit breiter Monomerauswahl gegeben. Die erzeugten MM können charakterisiert und nötigenfalls auch modifiziert und fraktioniert werden, bevor sie zur Hauptkette polymerisieren. Üblich ist die Polymerisation von vinylischen Endgruppen, da sie hohe Pfropfdichten liefert; möglich ist aber auch die ringöffnende Polymerisation von Norbornyl-endfunktionalisierten Oligomeren. Mit diesem System arbeitet seit einigen Jahren die Gruppe von Valérie Héroguez und Yves Gnanou [75]–[79]. Auch die Copolymerisation mit anderen MM oder konventionellen Monomeren ist möglich [80], solange sie mit dem Oligomer verträglich sind und etwa gleiche Reaktivität besitzen. Bei der Polymerisation reiner vinylischer MM beträgt die Pfropfdichte *immer* 100 %, da *jede* Monomereinheit der Hauptkette eine Seitenkette trägt. Im Gegensatz zum grafting-onto ist die Lebenszeit des aktiven Zentrums hier begrenzt, darüber hinaus trägt jede Kette hier maximal ein aktives Zentrum. Deshalb muss dem Problem des mikroskopischen osmotischen Gradienten (Abb. 2.3) hier durch Polymerisation in hochkonzentrierter Lösung begegnet werden, um überhaupt hohe Polymerisationsgrade und damit zylindrische Bürsten bzw. lange Hauptketten zu erhalten. In diesen sehr viskosen Lösungen ist die Lebenszeit gegenüber radikalischer Polymerisation in verdünnten Systemen deutlich erhöht ([81] und [82]).

Durch Einsatz von Block-Makromonomeren entstehen auch hier Kern/Schale-Strukturen, die Copolymerisation zweier Makromonomere liefert ebenfalls Bürstenpolymere, die in selektiven Lösungsmitteln entlang der Hauptkette in zwei Phasen separieren können. Durch Einsatz eines hochreaktiven Samarocen-Kata-

2 Methodischer Hintergrund

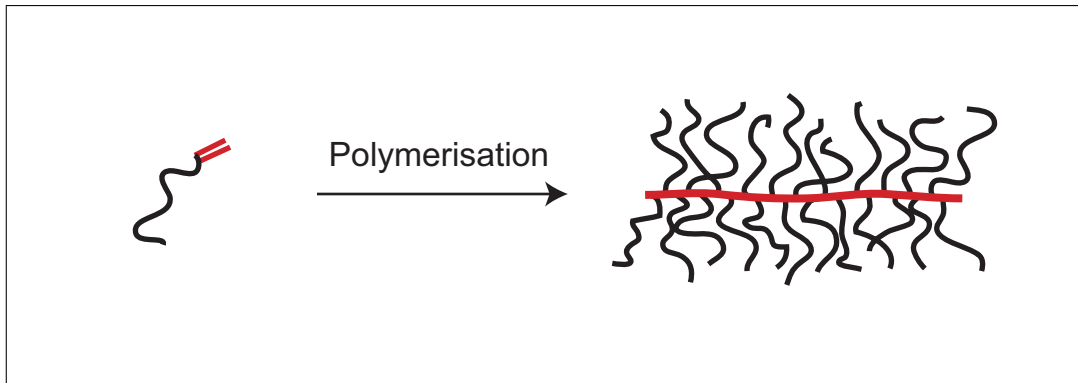


Abbildung 2.4. Polymerisation von Makromonomeren: ein lebend anionisch oder kationisch hergestelltes Oligomer mit einer polymerisierbaren Endgruppe wird zu einem Bürstenpolymer umgesetzt, das dadurch an jeder Wiederholungseinheit eine Verzweigung enthält.

lysators gelang durch die Block-Copolymerisation eines MM mit einem konventionellen Monomer die Herstellung eines hochmolekularen amphiphilen Rod-Coil-Polymers, das ‚Supermicellen‘ bildet ([44] und [45]). Auch die Polymakromonomer-Methode hat erhebliche Nachteile:

- Wegen der geringen Konzentration an Doppelbindungen bei der Hauptkettenpolymerisation gelingt diese meist nur durch radikalische Polymerisation oder ringöffnende Metathese. In beiden Fällen, wie auch beim Einsatz des erwähnten Samarocen-Katalysators, entstehen Hauptkette mit einer breiten Verteilung von Längen. Um Polymakromonomer-Bürsten einer definierten Länge zu erhalten, ist in der Aufarbeitung eine aufwendige Fraktionierung notwendig [83].
- Der Polymerisationsgrad der Seitenketten kann nur in Ausnahmefällen 50 übersteigen, da sonst wegen der stark eingeschränkten Diffusion und dem Problem des osmotischen Gradienten (Abb. 2.3) nur kurzkettige und damit kugel- oder kartoffelförmige Polymakromonomere entstehen.

2.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie, englisch noch treffender als ‚Size Exclusion Chromatography‘ (SEC) bezeichnet, ist *die* Standardmethode für die erste Charakterisierung einer Polymerprobe. Die gelöste Polymerprobe durchläuft hintereinander geschaltete Säulen mit Gelen unterschiedlicher Porengröße, dabei werden die Moleküle abhängig von ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt: Kleine Polymermoleküle diffundieren in nahezu alle Poren und verbleiben daher länger auf den Säulen als größere, die weniger stark zurückgehalten werden; im Idealfall gibt es keinerlei adsorptive Wechselwirkungen.

2.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Bedingt durch die verwendeten Säulen gibt es obere und untere Ausschlussgrenze; sehr kleine Moleküle diffundieren in *jede* Pore – und werden daher nicht getrennt, sehr große diffundieren in *keine* Pore – mit demselben Effekt. In der eluierten Lösung wird die Polymerkonzentration (massenabhängig) durch Messung von Brechungsindex und UV-Absorption bestimmt. Die erhaltene Kurve ist ein qualitatives Maß für Molmasse und Dispersität der untersuchten Probe.

Für quantitative Aussagen ist die Kalibrierung mit Standards notwendig, weshalb die GPC zu den relativen Methoden der Polymeranalytik gehört. Diese käuflichen Standards sind lineare (Polystyrol-) Homopolymere, was bei der Untersuchung nichtlinearer Proben zu ‚Hausnummern‘ bei den Molmassen führt. Trenngröße der Methode ist das hydrodynamische Volumen V_h , das folgendermaßen mit der Molmasse zusammen hängt:

$$V_h \propto [\eta] M \quad (2.1)$$

Dabei ist $[\eta]$ die Grenzviskosität (auch Staudingerindex); zusammen mit der bekannten Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (2.2)$$

ergibt sich die universelle Kalibrierung

$$V_h = K M^{\alpha+1} \quad (2.3)$$

Mit bekannten Werten für α und K , die polymerspezifische Konstanten sind, lassen sich so mittels GPC bestimmte Molmassen unterschiedlicher Polymere ineinander umrechnen. Standardmäßig werden durch GPC-Analysen Peakmolmasse M_p sowie Massen- und Zahlenmittelwerte M_w und M_n der Probe bestimmt:

$$\begin{aligned} M_n &= \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i} \\ M_w &= \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dabei ist M_i die Molmasse der eluierenden Fraktion und n_i die Zahl der Moleküle dieser Molmasse ($\propto I_{RI}$). Die bei Bürstenpolymeren ermittelten Polydispersitäten ($PD = M_w/M_n$) sind zahlenmäßig nicht exakt, da bei der Umrechnung der Flächenintegrale in die Molmassenverteilung wieder die Massen aus der linearen Kalibrierung eingehen.

Ein ähnliches Problem tritt bei der Messung von Blockcopolymeren auf, weil hier das hydrodynamische Gesamtvolumen der Trennung zugrundeliegt, das sich

2 Methodischer Hintergrund

aus den unbekanntem Blocklängen und ihren jeweiligen spezifischen hydrodynamischen Volumina ergibt. Darüberhinaus misst der Detektor nur die Summe des Brechungsindexunterschiedes zum Lösungsmittel bzw. der UV-Absorption, so dass durch i. A. unterschiedliche dn/dc -Werte der Blöcke die erhaltene Kurve weder in x - (Molmasse), noch in y -Richtung (Konzentration) exakt ist.

Eine praktische Schwierigkeit besteht noch darin, dass Makromonomere mit Methacrylsäureblöcken wegen ihrer Aggregation zu mizellaren Strukturen nicht in THF gemessen werden können und die vorhandene DMF-Anlage im Oligomerbereich kaum Trennleistung aufweist. Darüberhinaus liefern Methacrylate bei der verwendeten Wellenlänge $\lambda = 275$ nm keine UV-Absorption und haben in DMF ein relativ kleines Brechungsindexinkrement (‘schlechter Kontrast’), was ihre Detektierbarkeit erschwert.

Trotz aller angesprochenen Einschränkungen sind GPC-Analysen bei den entsprechenden Polymeren keineswegs sinnlos, solange sie im Vergleich mit ähnlichen Proben benutzt werden.

2.3 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung (LS) ist eine weitverbreitete Absolutmethode zur Charakterisierung von Polymeren oder supramolekularen Strukturen. Durch Messung von Lösungen der Proben in nahezu beliebigen Lösungsmitteln können Molmasse, Trägheitsradius, Wechselwirkungsparameter und Aussagen über die Teilchenform der gelösten Polymere gewonnen werden. Als Lichtquelle dient ein Laser; für Standardexperimente sollte die Probe bei der verwendeten Wellenlänge keine Absorption zeigen. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen statischer und dynamischer Lichtstreuung; hier soll in beiden Fällen nur kurz das Messprinzip und die wichtigsten Formeln zur Auswertung vorgestellt werden. Ausführliche Diskussionen, auch der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse, finden sich in [84], [85] und [86].

2.3.1 Statische Lichtstreuung (SLS)

Eine statische Lichtstreuanalyse besteht aus der winkel- und konzentrationsabhängigen Messung zeitlich gemittelter Streuintensitäten. Durch Vergleich mit der Intensität des reinen Lösungsmittels und Kalibrierung mit einer Substanz bekannter Streuintensität (meist Toluol) erhält man aus diesen Daten das Gewichtsmittel der Molmasse M_w , das z -Mittel des Quadrates des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ und den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes A_2 .

Ausgewertet werden die gemessenen Intensitäten in den meisten Fällen mit der Zimm-Gleichung [87]:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.5)$$

Dabei ist c die Konzentration des Polymeres, $R(\Theta)$ das Rayleigh-Verhältnis und q der Streuvektor und K eine optische Konstante.

Das Rayleigh-Verhältnis $R(\Theta)$ ist die auf das Primärlicht $I(0)$ und den Detektorabstand r normierte Intensität, die bei einem Winkel Θ gemessen wurde:

$$R(\Theta) = \frac{I(\Theta)r^2}{I(0)} \quad (2.6)$$

Man misst die Intensität des Primärlichts i. A. nicht absolut, sondern kalibriert, wie schon erwähnt, mit einem als Standard benutzten Lösungsmittel (z. B. Toluol), um das Rayleigh-Verhältnis nach der folgenden Gleichung zu errechnen:

$$R(\Theta) = \frac{I_{\text{Lsg}} - I_{\text{Lsm}}}{I_{\text{Toluol}}} I_{\text{abs, Toluol}} \quad (2.7)$$

Der Streuvektor q ist definiert als

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.8)$$

mit dem Streuwinkel Θ .

Die optische Konstante K – der ‚Kontrast‘ der gelösten Teilchen – errechnet sich als:

$$K = \frac{4\pi^2}{N_L \lambda_0^4} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.9)$$

mit der Loschmidtzahl N_L , der Laserwellenlänge λ_0 , dem Brechungsindex des Lösungsmittels n_0 und dem Brechungsindexinkrement der Probe (dn/dc) . Brechungsindexinkremente müssen mit Lösungen eines Polymeres in dem jeweiligen Lösungsmittel experimentell bestimmt werden. In guter Näherung lassen sie sich aber auch aus Literaturdaten und den Massenbrüchen der Komponenten errechnen, z. B. bei (Poly-)Makromonomeren

$$\frac{dn}{dc} = m_{\text{PM1}} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\text{PM1}} + m_{\text{PM2}} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\text{PM2}} + m_{\text{Init}} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\text{Init}} + m_{\text{Fkt}} \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\text{Fkt}} \quad (2.10)$$

Mit Seitenkettenpolymer 1 (PM1), Seitenkettenpolymer 2 (PM2), Initiator (Init) und Endfunktionalität (Fkt). Die Massenbrüche der Endfunktion und des Initiators sind klein und können häufig vernachlässigt werden, besonders wenn diese Gruppen den jeweiligen Polymeren ähnlich sind.

2.3.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung gewinnt man aus der Fluktuation der Streuintensität Aussagen über die Bewegung von Teilchen. Auch hier wird i. A. winkel- und konzentrationsabhängig gemessen, es interessieren im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung bei der dynamischen Messung aber nicht die absoluten Streuintensitäten, sondern deren zeitabhängige Fluktuation. Die Autokorrelationsfunktion $g_2(t)$ ergibt sich aus dem gemittelten Produkt der Intensitäten $I(0)I(t)$ als Funktion der Zeit.

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

Aus dieser Gleichung kann über die Siegert-Beziehung 2.12 mit der gemessenen Basislinie A die interessierende Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(t)$ gewonnen werden:

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

Aus $g_1(t)$ schließlich erhält man nach verschiedenen Methoden apparente Diffusionskoeffizienten, die durch Extrapolation gegen $q = 0$ und $c = 0$ den Diffusionskoeffizienten D_z der in der Lösung enthaltenen Teilchen ergibt. Aus diesem errechnet man mit der Lösungsmittelviskosität η_0 nach der Stokes-Einstein-Beziehung 2.13 deren hydrodynamischen Radius R_h .

$$R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad (2.13)$$

2.4 Neutronenstreuung

Durch die im Vergleich zu sichtbarem Licht ($\lambda = 400 - 800$ nm) viel kleinere Wellenlänge von Neutronen – meist 0,4–1,2 nm – können mittels Neutronenstreuung wesentlich kleinere Strukturen untersucht werden als mit der Lichtstreuung. Im Bezug auf Polymere bedeutet das zum Beispiel, dass Teile eines Moleküls oder Aggregates ‚sichtbar‘ gemacht werden können, sofern sie sich durch ausreichenden Kontrast von ihrer Umgebung unterscheiden. Die dem Brechungsinkrement entsprechende Größe in der Neutronenstreuung ist der Unterschied in der Streulängendichte. Die Streulängendichte ist eine atom-spezifische Konstante, die wegen unterschiedlicher Zahl an Neutronen im Kern auch für Isotope unterschiedliche Werte annimmt. Relevant für die Untersuchung von Polymeren ist vor allem der beträchtliche Unterschied in der Streulängendichte von Wasserstoff (^1H) und Deuterium (^2H). Das ‚Standardexperiment‘ für Polymere besteht daher in der Messung eines (wasserstoffhaltigen) Polymers in einem deuterierten Lösungsmittel. Bis auf den erheblichen technischen Aufwand bei Detektion sowie der Erzeugung

eines konstanten Neutronenflusses mit enger Wellenlängenverteilung funktioniert die Neutronenstreuung *im Prinzip* genauso wie die Lichtstreuung.

Wie eben erwähnt, sind die aufwändig erzeugten Neutronen zu ‚kostbar‘, um sie wie in der Lichtstreuung üblich zu über 99% verloren gehen zu lassen; wegen der kleinen Wellenlänge der verwendeten (thermischen) Neutronen sind auch die relevanten Steuwinkel viel kleiner. Der Detektionsteil einer Neutronenstreuungsanlage (‚beamline‘) besteht daher aus einem ortsempfindlichen Detektor in einer Vakuumkammer, die direkt hinter der im Strahlengang befindlichen Probe beginnt. Nahezu alle relevant gestreuten Neutronen werden hier aufgefangen und registriert, durch Variation des Detektorabstandes können unterschiedliche q -Bereiche angesteuert werden. Da größere q -Werte kleinere Abstände detektieren, ist die Neutronenstreuung generell weniger empfindlich gegenüber Aggregaten und Konzentrationsabhängigkeit, weshalb die Lösungen zugunsten einer besseren Statistik i. A. um einen Faktor 10 konzentrierter eingesetzt werden können als in der LS.

2.5 MALDI-ToF-MS

Die Matrix Assisted Laser Desorption - Time of Flight- Massenspektroskopie (‚MALDI‘) ist eine noch recht neue Methode [88] zur Massenbestimmung hochmolekularer Substanzen, die schnell breite Anwendung gefunden hat. Sie eignet sich in vielen Fällen gut zur Untersuchung von Polymeren bis etwa 10 kg/mol, bei molekular einheitlichen Substanzen (Proteine) auch weit darüber (bis ca. 500 kg/mol). Für die Charakterisierung von Makromonomeren ist sie sehr wertvoll: Die MALDI liefert im Gegensatz zu anderen in diesem Massenbereich sinnvollen Analysemethoden, z. B. der Dampfdruckosmose, eine Molmassenverteilung mit absoluter Masse jedes in genügender Konzentration vorliegenden Polymerhomologen. Häufig können durch diese Analyse Nebenprodukte identifiziert werden, die durch GPC und NMR nicht zugänglich sind. Dagegen sind quantitative Aussagen über den Funktionalisierungsgrad wegen der chemischen Unterschiede nicht möglich (siehe Diskussionspunkte gegen Ende dieses Abschnitts).

Das Hauptproblem der Massenspektroskopie von Polymeren ist, dass die Proben zunächst verdampft und ionisiert werden müssen, wobei sie sich normalerweise zersetzen. Dies wird hier vermieden, indem die Probe in eine stark UV-absorbierende Matrix eingebettet und mit einem Laserpuls angeregt wird. Die dabei von der Matrix weitergegebene Energie verdampft das Polymer unzersetzt, so dass es – häufig an ein ebenfalls zugesetztes Metallkation gebunden – im elektrischen Feld beschleunigt werden kann. Übliche Matrices sind Trihydroxyanthracen (Dithranol) und Dihydroxybezoessäure (DHB), Kationisierungsagentien oft Kalium- oder Silbertriflat ([89] und [90]).

Zur Massenbestimmung dient die Flugzeit der so erzeugten Ionen bis zur Detektion an einer ‚Micro Channel Plate‘, einer Metallplatte mit kleinen Kanälen, in

2 Methodischer Hintergrund

denen wiederum ein elektrisches Feld anliegt. Ein eintreffendes Ion erzeugt in einem solchen Kanal eine Kaskade von Elektronen – ähnlich einem Geiger-Müller-Zählrohr – die als Signal registriert wird. Zur Erhöhung der Genauigkeit kann mittels eines Reflektors (‘Reflektron-Modus’) die Flugstrecke verdoppelt werden, wenn dadurch nicht die Lebensdauer der Molekülonen überschritten wird.

Wie schon angeklungen ist, gehört die MALDI-MS prinzipiell zu den Absolutmethoden, weil sich Flugzeit t und Masse des Ions m nach

$$\frac{m}{z} = \frac{2Ut^2}{s^2} \quad (2.14)$$

ineinander umrechnen lassen. Die anderen Variablen sind dabei z = Ladungszahl, U = Beschleunigungsspannung und s = Flugstrecke. Bessere Ergebnisse liefert normalerweise aber das Arbeiten mit durch Kalibrierung bestimmten Konstanten (a und b):

$$\frac{m}{z} = at^2 + b \quad (2.15)$$

Die MALDI-ToF-Massenspektrometrie hat noch weitere Vorteile, wie den geringen Probenbedarf, die wenig aufwendige Probenvorbereitung – wenn für das Polymer ein effizientes Matrix/Lösungsmittel/Kation-Gemisch bekannt ist – und die Schnelligkeit der Analyse. Schwierigkeiten treten häufig auf bei Molmassen über 10 kg/mol, Copolymeren, breit verteilten Proben und Polymeren, die sich mit Kationen leicht zersetzen.

Als problematisch diskutiert [91] werden bei MALDI-ToF Analysen außerdem:

- die eventuell massenabhängige Desorption.
- die wahrscheinliche chemische Selektivität bei der Ionisierung (v. a. bei Nebenprodukten und Endfunktionalität).
- der höhere Verlust bei schweren Homologen durch Lebenszeiten im Bereich der Flugzeit.
- die möglicherweise ebenfalls massenabhängige Detektion.

2.6 Atomic Force Microscopy (AFM)

Zur Untersuchung von Polymeroberflächen ebenfalls schnell durchgesetzt hat sich die Technik der **A**tomic **F**orce **M**icroscopy (deutsch: Rasterkraftmikroskopie). Auch in bisherigen Arbeiten über Bürstenpolymere hat sich das AFM als sehr geeignete Methode herausgestellt, um anschauliche Bilder der synthetisierten Proben zu erhalten und (induzierte) Konformationsänderungen zu zeigen und darüber hinaus einzelne Moleküle zu manipulieren [92]. Durch Kombination von

Langmuir-Blodgett-Technik, AFM-Abbildung des Films und graphischer Auswertung der gewonnenen Abbildungen lassen sich bei großen oberflächenaktiven Molekülen auch Molmassen und ihre Verteilung abschätzen [93].

Das Abbildungsprinzip dieses nicht-optischen Mikroskops ist relativ einfach: ein mit verdünnter Probenlösung schleuderbeschichteter Träger wird auf einem 3D-Piezoscanner befestigt und von einer sehr feinen Spitze abgetastet. Diese Spitze aus Silicium oder Siliciumnitrid (,tip‘) besitzt an ihrem Ende einen Radius von lediglich ca. 10 nm und befindet sich an der Unterseite eines ebenfalls sehr dünnen Federauslegers (,Cantilever‘, einige 100 nm lang). Diese Feder ist so weich und so nah an der Oberfläche, dass sie auf die Änderung der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe reagiert. Da die wichtigste (repulsive) Wechselwirkung exponentiell von der Entfernung abhängt, kann durch Bewegen der Probe unter der Nadel ein zweidimensionales Höhenprofil der Oberfläche gemessen werden. Detektiert wird der Federausschlag mittels eines auf der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls, der auf eine ortsempfindliche Fotodiode fällt.

Die dazugehörige Regelelektronik ermöglicht verschiedene Betriebsarten: Im ,contact-mode‘ bewegt sich die Nadel mit ständigem Kontakt zur Oberfläche, das z -Signal ergibt sich aus der Federauslenkung oder bei konstantem Fotodiodenstrom aus der z -Position des Scanners. Für (weiche) Polymerproben eignet sich besser der ,Tapping-mode‘, der ohne ständigen Probenkontakt auskommt. Dazu schwingt die Spitze mit der Cantilever-Resonanzfrequenz (ca. 300 kHz) knapp über der Oberfläche. Die Anregung der Feder kann durch oszillierende Piezokristalle oder Elektromagneten erfolgen. Eine Höhenänderung zeigt sich hier in der Änderung von Amplitude und Phase der Schwingung, detektiert wird dies wie gehabt mittels Fotodiodensignal.

Die Ansprüche an den Probenträger sind selbstverständlich sehr hoch, er muss atomar glatt und frei von Fehlstellen sein, die die Abbildung beeinflussen können. Übliche Trägermaterialien (Substrate) sind frischgespaltener Glimmer (,mica‘), pyrolytischer Graphit (HOPG) und Siliciumwafer. Ist keine dieser Oberflächen geeignet, so behilft man sich meist damit, Mica oder Silicium durch Metallionen, Thiole oder Silanisierung zu modifizieren. Eine für diese Arbeit wichtige Technik ist die Modifikation von mica mit Graphit in einer Kohleverdampfungsanlage im Hochvakuum, da dies die einzige Oberfläche ist, auf der sich Polystyrolbürsten als einzelne Moleküle abbilden lassen [26].

Wichtige Vorteile des AFM sind die exzellente Auflösung, der minimale Probenverbrauch sowie eine im Vergleich zum TEM oder STM einfache Probenvorbereitung, geringe Probenbelastung und die geringen Anforderungen an die Probe – es sind weder Röntgenkontrast noch elektrische Leitfähigkeit erforderlich.

Generelle Probleme von AFM-Abbildungen sind auftretende Artefakte, die Abhängigkeit der Abbildung von einer i. A. nicht exakt charakterisierten Spitze und die speziell im tapping mode undefinierte und komplexe Wechselwirkung zwischen Oberfläche, Lösungsmittel und Probe.

2 Methodischer Hintergrund

Andere verbreitete Anwendungen des AFM sind Kraft-Abstands-Messungen und Oberflächenuntersuchungen, die wegen der geringen auftretenden Kräfte z. B. auch an lebenden Zellmembranen möglich sind.

3 Ergebnisse und Diskussion

Wie in der Zielsetzung 1.2 vorgestellt, wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Projekte zum Thema zylindrische Bürstenpolymere bearbeitet:

- Herstellung und *intramolekulare* Vernetzung von Kern/Schale-Bürsten mit dem Ziel, die Moleküle dadurch von einer gestreckten in eine geschrumpfte Konformation zu schalten (Abschnitte 3.1, 3.2, 3.3, 3.5 und 3.7).
- Synthese und Charakterisierung von Copolymer-Bürsten mit dem Ziel, die Gestalt der Moleküle durch selektive Lösungsmittel zu verändern (Abschnitte 3.5 und 3.6).
- Synthese und Charakterisierung von Bürstenpolymeren derselben Haupt- und Seitenkette mit Pfropfdichten zwischen 0 und 100 % (Abschnitt 3.4).

Bürstenpolymere wurden sowohl durch *Polymerisation von Makromonomeren* (Hintergrund 2.1.3), als auch durch *grafting-onto* (Hintergrund 2.1.2) hergestellt. Beide Techniken wurden in Kombination eingesetzt, um Proben unterschiedlicher Pfropfdichte zu erhalten und deren Einfluss auf Form und Konformation der Bürstenpolymere mittels Lichtstreuung, Neutronenstreuung und AFM messen zu können (Abschn. 3.4).

Um zu untersuchen, ob zylindrische Bürstenpolymere durch *intramolekulare* Vernetzung ‚schrumpfen‘, wurden zunächst Polymakromonomere (PMM) aus Poly(2-vinylpyridin) (PVP) eingesetzt, parallel dazu wurden Versuche unternommen, durch Synthese und Polymerisation von Block-Makromonomeren zu Kern/Schale Systemen zu kommen, die weniger empfindlich gegen die konkurrierende *intermolekulare* Vernetzung sein sollten (3.1 und 3.2). Realisiert wurden durch *grafting-onto* schließlich Bürstenpolymere mit einem Kern aus Polyisopren und einer Schale aus Polystyrol (3.5). Diese Bürsten wurden erfolgreich durch γ -Bestrahlung vernetzt und mit den oben genannten Messtechniken untersucht (3.7.1). Eine dieser Copolymer-Bürsten wurde auch durch polymeranaloge Hydroborierung und Veresterung modifiziert und darauf folgend chemisch und photochemisch vernetzt (3.7.2).

Sowohl die Kern/Schale-Systeme als auch statistisch mit zwei unterschiedlichen Seitenketten gepfropfte Copolymerbürsten reagierten auf selektive Lösungsmittel (3.6.1), ebenfalls interessante Konformationsänderungen in selektiven Lösungsmitteln und deren Gemischen zeigte auch das gegen Ende der vorausgegangenen

3 Ergebnisse und Diskussion

Diplomarbeit [60] entstandene Poly-*co*-Makromonomer aus Poly(*n*-Butylmethacrylat) und Polymethacrylsäure (3.6.2).

Verwendete Brechungsindices, -inkremente und Viskositäten finden sich in den Tabellen 5.1 und 5.2 im experimentellen Teil.

3.0.1 Nomenklatur

Die Proben werden innerhalb des Hauptteils dieser Arbeit mit der gebräuchlichen Kurzbezeichnung des jeweiligen Polymers gefolgt vom Polymerisationsgrad P_n bezeichnet, z. B. bedeutet PS 45 ein Polystyrol mit 45 Wiederholungseinheiten. Bei Bürstenpolymeren folgt die verwendete Synthesemethode: pmm für *Polymakromonomer* und gob XX für *grafting-onto Bürste* mit der Pfropfdichte XX %. Um bei dem erwähnten Beispiel zu bleiben, ist also PS 45-pmm ein Polymakromonomer des eben genannten Polystyrols und PS 45-gob 67 ein gepfropftes Bürstenpolymer mit einer Pfropfdichte von 67 %. Dabei sind die Pfropfdichten auf PMM bezogen, die 100 % entsprechen. Bei Bürstenpolymeren mit Seitenketten, die aus Block-Copolymeren bestehen, steht der innere Block an zweiter Stelle: PS 20-PI 31-gob 70 steht für eine Bürste mit einem Kern aus 30 Einheiten Polyisopren, einer Schale aus 20 Einheiten Polystyrol und einer Pfropfdichte von 70 %. Für die PMM wird in der Bezeichnung noch der Hauptkettenpolymerisationsgrad P_w^{mc} angegeben: PS 45-pmm 1750 ist ein Polymakromonomer des obigen Polystyrols mit $P_w^{\text{mc}} = 1750$. Bei den gob wird dieser Parameter der Übersichtlichkeit halber weggelassen, da alle Experimente mit derselben Hauptkette ($P_w^{\text{mc}} = 1100$) gemacht wurden.

Bei den durch γ -Bestrahlung hergestellten molekularen Netzwerken wird der Bezeichnung der Ausgangsprobe ein ‚X‘ voran gestellt, gefolgt von der Bestrahlungsdauer in Wochen und dem Lösungsmittel der Vernetzung: Das grafting-onto-Copolymer PS 20-PI 31-gob 70 ergab so z. B. die Netzwerke X1-thf-PS 20-PI 31-gob 70 (eine Woche in THF bestrahlt) oder X2-dma-PS 20-PI 31-gob 70 (zwei Wochen in Dimethylacetamid (DMA) bestrahlt).

Im experimentellen Teil und in der Übersichtstabelle der wichtigsten Makromonomersynthesen werden die Arbeitsbezeichnungen (AB) der Proben benutzt, die ihnen vor ihrer Charakterisierung zur Benennung von Dateien und Probengläschen gegeben wurden. Die Abschnitts-Überschriften des Experimentellen Teils stellen den entsprechenden Zusammenhang her.

3.1 Synthese von Block-*co*-Makromonomeren

Aus dem Ziel, Bürsten kontrolliert intramolekular zu vernetzen, folgte wegen der bereits bekannten Probleme mit intermolekularer Nachvernetzung [53] der Plan, ein Bürstenpolymer mit Kern/Schale-Struktur zu synthetisieren. Die Schale soll dabei durch sterische Abstoßung verhindern, dass Vernetzung von einer

3.1 Synthese von Block-co-Makromonomeren

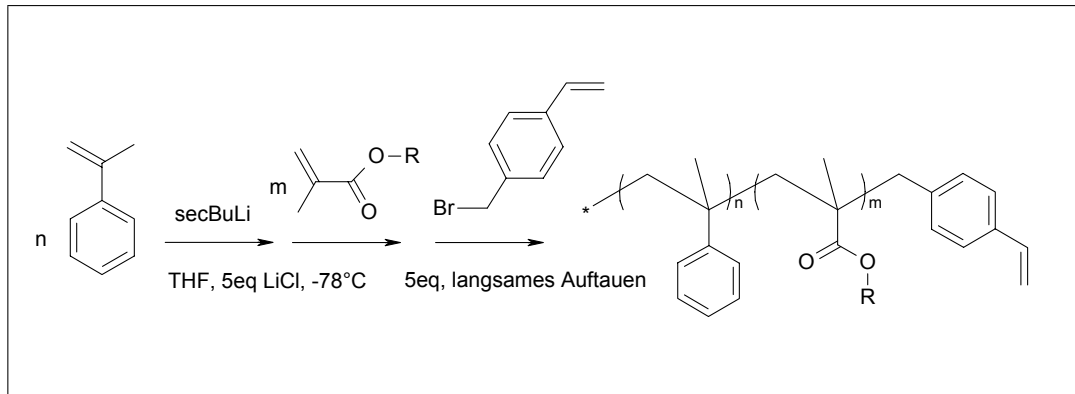


Abbildung 3.1. Syntheschema der durch anionische Polymerisation hergestellten Block-Makromonomere: α -Methylstyrol wird als erster Block mit *sec*-Butyllithium polymerisiert und dient selbst als Initiator für den Methacrylat Block mit $R = -C(CH_3)_3$ (t-BMA) bzw. $-(CH_2)_2 - O - Si(CH_3)_3$ oder $-(CH_2)_2 - O - Si(C(CH_3)_3)(CH_3)_2$ (TMS- oder TBS-HEMA).

Bürste zur nächsten möglich ist. Dazu wurde wegen der einigermaßen viel versprechenden Ergebnisse der vorausgegangenen Diplomarbeit [60] zunächst die Strategie über Makromonomere (MM) gewählt. Um das geplante Ziel zu erreichen, muss ein Block-Makromonomer synthetisiert werden, das einen inerten ersten Block, einen funktionellen zweiten Block – den späteren Kern der Bürste – und mit hohem Funktionalisierungsgrad eine polymerisierbare Endgruppe enthält. Das funktionelle zweite Monomer muss für die Aufreinigung des Makromonomers und die Polymerisation zum Polymakromonomer chemisch stabil sein, darf keine radikalübertragenden Stellen enthalten, soll aber gleichzeitig für die Vernetzung gut zugänglich sein: Es bietet sich eine Schutzgruppen-Strategie an. Als zweiter Block wurden sowohl Polymethacrylsäure (PMAA) als auch Poly(hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA) erprobt; beide Funktionen waren für die anionische Polymerisation durch eine Ester- bzw. Silylether-Gruppe geschützt. Eine Herstellung von MM über ATRP wurde nicht in Betracht gezogen, da das im Initiator enthaltene Brom(id) kovalent im Polymer gebunden bleibt und bei der anschließenden radikalischen Polymerisation der MM durch Übertragung hohe Hauptketten-Polymerisationsgrade verhindert. Das Syntheschema für alle hergestellten Block-MM ist in Abbildung 3.1 dargestellt; Tabelle 3.1 zeigt die wichtigsten Daten der hergestellten MM in der Übersicht.

3.1.1 MM mit Poly(*tert*-Butylmethacrylat)-Block

Da die Blockpolymerisation von PtBMA mittels GTP nicht kontrolliert gelingt [60], wurde probeweise zunächst ein PtBMA-Makromonomer durch anionische Polymerisation unter Zusatz von 5 eq LiCl hergestellt (mittels der von Eisenberg et al. beschriebenen Variante [97] der Methode nach Teyssié, [98] und [99]).

3 Ergebnisse und Diskussion

Makromonomer	AB	$M_{n,theorie}$	$M_{n,1}$	$M_{n,ges}$	PD
PtBMA	CW6-1	–	3,40	3,65	1,04
P(α MS)-P(tBMA)	CW13F	3,97	2,16	5,60	1,08
P(α MS)-P(Ac-HEMA)	CW8F	2,65	–	2,34	1,14
P(α MS)-P(TBS-HEMA)	CW9F	8,19	1,94	18,9	1,10

Tabelle 3.1. Übersicht der hergestellten MM: Alle Molmassen sind in kg/mol angegeben und beziehen sich auf die THF-GPC im Oligomer-Setup mit PS-Kalibrierung; Polydispersität (PD) = M_w/M_n .

Aufgrund der Erfahrungen der Diplomarbeit wurden alle Methacrylate zur Feinreinigung von Trioctylaluminium destilliert (Modifikation der Methode nach McGrath [100]). Initiiert wurde mit Diphenylethylen/Butyllithium (DPE/BuLi) in THF bei -78°C , zur Endfunktionalisierung wurden der noch kalten Lösung der lebenden Anionen 3–5 eq Vinylbenzylbromid (VBB) zugesetzt und unter Auftauen 12 h nachgerührt. Die Übereinstimmung zwischen rechnerischer und experimenteller Molmasse ist recht gut – mit der Einschränkung, dass die GPC gegen PS-Standards kalibriert war. Nach Aufreinigung ließ sich dieses MM mit gutem Umsatz zu sinnvollen Molmassen polymerisieren (Abschnitt 3.2), so dass die Chancen, mit einem entsprechenden Block-MM die Zielstruktur zu erreichen, weiterhin als gut eingeschätzt wurden.

Tatsächlich gelang die Synthese eines solchen eng verteilten Poly(α -Methylstyrol)-block-Poly(tert-Butylmethacrylat)-MM mit einer Molmasse von gut 5 kg/mol (Tabelle 3.1). Nach den bisherigen Erfahrungen hätte sich ein MM dieser Molmasse durchaus zu PMM mit hohem Hauptkettenpolymerisationsgrad umsetzen lassen müssen – was in diesem Fall aber nicht gelang, obwohl die Funktionalisierung laut NMR zwischen 80 und 100 % lag. Auch Versuche, das nach Spaltung der tert-Butylester amphiphile MM durch Selbstorganisation in selektiven Lösungsmittelgemischen vorzuorientieren und in diesem Zustand zu polymerisieren schlugen fehl (siehe Abschnitt 5.1.7.7).

3.1.2 MM mit Poly(Trimethylsilyl-HEMA)-Block

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) ist ein Monomer, das über die Veresterung seiner $-\text{OH}$ -Gruppen mit Säurechloriden chemisch gut für Modifikationen (z. B. Einbringen von photo-schaltbaren Gruppen) zugänglich ist. Ein Bürstenpolymer mit einem PHEMA Kern wäre also gut geeignet um den Kern eines PMM zu vernetzen ohne einen Polyelektrolyten zu erzeugen, was wegen der widersprüchlichen Ergebnisse einer vorausgegangenen Diplomarbeit [53], und auch dieser Arbeit (3.3) angestrebt wurde. Der Alkohol selbst kann natürlich nicht anionisch polymerisiert werden, daher wurde zunächst das käufliche Trimethylsilyl-(TMS)-geschützte Derivat erprobt. Bei der Aufarbeitung erwies es sich als problematisch, dass die TMS-Schutzgruppe so hydrolyseempfindlich ist, dass sie schon bei der

3.1 Synthese von Block-co-Makromonomeren

ersten Fällung abgespalten wurde. Dies war ein Problem, weil das amphiphile Oligomer nicht mehr so zu fällen war, dass das im Überschuss (3 bis 5 eq) zugesetzte Endfunktionalisierungsreagenz para-Vinylbenzylbromid (VBB) abgetrennt wurde. Dieses Reagenz wirkt durch Übertragung des benzyllischen Bromids vernetzend und führte durch Autopolymerisation unter Licht- und Lufteinfluss (bei der Aufarbeitung) zur Unlöslichkeit der Probe (5.1.6). Eine analytische Menge konnte zuvor durch Veresterung mit Acetanhydrid in Pyridin GPC-gängig gemacht werden (siehe Tabelle 3.1). Selbst wenn man die Probleme der Aufreinigung außer Acht lässt, ist TMS-HEMA kein geeignetes Monomer für die Synthese eines Polymakromonomers, weil durch die nicht zu verhindernde Hydrolyse wahrscheinlich spätestens bei der Polymerisation des MM (7 Tage in hochkonzentrierter Lösung bei 60 °C) Vernetzung durch Umesterung auftritt. Positiv am erhaltenen Ergebnis war die Tatsache, dass die Polymerisation des silylgeschützten HEMA unter den gewählten Bedingungen offensichtlich kontrolliert verläuft, so dass der Aufwand, eine stabilere Schutzgruppe einzuführen, gerechtfertigt schien.

3.1.3 MM mit Poly(*tert*-Butyldimethylsilyl-HEMA)-Block

Wegen der beschriebenen Probleme bei der Aufarbeitung des MM mit P(TMS-HEMA)-Block, durch die aufgrund der Instabilität der TMS-Gruppe auftretende Amphiphilie, wurde die gegen Hydrolyse deutlich stabilere *tert*-Butyldimethylsilyl-(TBS-)-Schutzgruppe erprobt. Diese Schutzgruppe ist stabil gegen Wasser und benötigt zur Spaltung organisch gelöstes Fluorid oder starke Säuren. Bei der Herstellung des Monomers aus dem ungeschützten HEMA ist zu beachten, dass ‚reines‘ HEMA durch Umesterung mit den freien Hydroxylfunktionen immer auch etwas Etylenglykoldimethacrylat (‚DiMA‘) enthält. Dieses ist wegen der zwei polymerisierbaren Gruppen tetrafunktionell und wirkt vernetzend, weshalb es vor der Silylierung durch Säulenchromatographie abgetrennt werden muss. Das gereinigte HEMA wird dann mit dem entsprechenden Chlorsilan und Imidazol umgesetzt ([94], [95] und [96]).

Das nach Aufreinigung erhaltene Monomer wurde unter gleichen Bedingungen zur Blockpolymerisation eingesetzt, lieferte aber im Unterschied zu den vorhergegangenen Ansätzen ein *deutlich* zu hohe Molmasse – um einen Faktor 2,3 im Vergleich zu 1,1–1,4 bei den anderen Proben, siehe Tabelle 3.1. Die erste Vermutung war Undichtigkeit oder ein Initiatorproblem, weshalb noch zwei Versuche unternommen wurden, TBS-HEMA zu einem Block-MM zu polymerisieren, die beide Molmassen um 20 kg/mol lieferten (nicht aufgeführt). Vermutlich enthielt das Monomer trotz sorgfältiger Reinigung noch Spuren von DiMA oder das gereinigte HEMA hat bereits beim Einengen der Fraktionen wieder tetrafunktionelles DiMA gebildet, so dass pro Molekül mehrere Ausgangsketten gekoppelt wurden. Die MM ließen sich erwartungsgemäß nicht zu relevanten Polymerisationsgraden umsetzen.

3.1.4 Zusammenfassung

Es gelang trotz positiver Vorarbeit nicht, mit vertretbarem Aufwand ein zylindrisches Bürstenpolymer mit Poly(α -MS)-Schale und einem funktionalisierten Polymethacrylat-Kern mittels der Makromonomer-Strategie herzustellen; die Arbeit in dieser Richtung wurde daher eingestellt. Im einzelnen sind die kritischen Punkte folgende:

- VBB ist wegen des benzyllischen Bromids ein sehr potentes Übertragungsreagenz, das darüberhinaus im Gegensatz zu den Oligomeren MM sehr beweglich ist.
- Die Aufarbeitung, speziell der Silylether enthaltenden MM, ist aufwändig und verlustreich (siehe 5.1.6), da diese Oligomere – vermutlich aufgrund ihrer niedrigen Glasübergangstemperaturen – schlecht ausfallen. Der nötige Zusatz von Wasser zur Fällung erschwert die ausreichende Abtrennung des unpolaren Bromids weiter.
- Die Aufreinigung des HEMA vor der Silylierung scheint problematischer zu sein als angenommen, da das Endprodukt auch nach Säulenchromatographie und mehrfacher Destillation noch genügend Verunreinigung enthielt, um eine kontrollierte Polymerisation zu verhindern.

Das unverständlichste Ergebnis ist die nicht erfolgreiche Polymerisation des P α -MS-block-PtBMA-MM, da das analog hergestellte Homopolymer zu ausreichend großen PMM polymerisierte. Möglicherweise ist dies auf die Übertragung durch VBB oder die etwas zu hohe Molmasse zurückzuführen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Herstellung von zylindrischen Kern/Schale-Bürstenpolymeren mit Methacrylat-Kern nach dieser Route nicht funktioniert.

3.2 Polymakromonomere

In dieser Arbeit spielen fünf Polymakromonomere (PMM) eine relevante Rolle: PVP 47-pmm 780 und PVP 47-pmm 1420, PS 45-pmm, PtBMA 33-co-PnBMA 44-pmm 1420 und PnBMA 44-pmm 4370. Die ersten beiden wurden für Vernetzungsexperimente eingesetzt (siehe 3.3), das PS 45-pmm 1750 gehört zur Reihe der Bürstenpolymere unterschiedlicher Graftingdichte (siehe 3.4) und das vierte ist ein statistisches Copolymer aus PnBMA und PtBMA MM, das bereits in meiner Diplomarbeit [60] entstanden ist. Das Lösungsverhalten dieses nach Spaltung der tert-Butylester amphiphilen Bürstenpolymers ist sehr interessant (siehe 3.6.2), weshalb die fünfte PMM-Probe (reines PnBMA) als Vergleich hergestellt wurde. Tabelle 3.2 zeigt die bei der Charakterisierung erhaltenen Werte; das reine PtBMA-PMM wurde nach Esterspaltung zur Untersuchung von Komplexen an M. Maskos und S. Duschner übergeben.

Probe	M_p^a	PD ^a	M_w^b	A_2^b	R_g^b	R_h^b	ρ
PVP 47-pmm 780	638	2,17	3970	67±8	40,3	29,0	1,39
PVP 47-pmm 1420	1070	1,74	7240	57±11	85,3	41,1	2,08
PS 45-pmm 1750	1260	1,36	8830	29±6	69,2	44,5	1,56
PnBMA 44-co-PtBMA 33	1020	1,89	8020	92±12	63,7	43,0	1,48
PnBMA 44-pmm 4370	1090	3,12	27100	43±8	136	79	1,72
PtBMA 26-pmm 444	233	1,88	1620	9±4	30,2	x	x

Tabelle 3.2. Charakterisierung relevanter PMM: a = GPC-Wert, b = LS-Wert; Molmassen sind in kg/mol angegeben, A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL}/\text{g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm; mehr Details finden sich in 5.1.7, die verwendeten Brechungssinkremente und LM-Parameter in den Tabellen 5.2 und 5.1.

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, eine *Gradientenbürste* [70] herzustellen, indem ein MM in konzentrierter Lösung eines regulären Monomers copolymerisiert wurde. Die Idee beruht auf der erhöhten Lebenszeit der Radikale [82] („partiell lebender Charakter“) in der hochviskosen Lösung und der sehr unterschiedlichen Beweglichkeit des MM und des Monomers. Wenn so innerhalb eines Moleküls zunächst MM und Monomer statistisch polymerisieren, sollte gegen Ende der Polymerisation nur noch das in höherer Konzentration vorliegende Monomer addiert werden, was einen Gradienten der Seitenketten entlang der Hauptkette erzeugt. Voraussetzung dafür ist eine sehr gute Löslichkeit des MM im Monomer und ein niedriges T_g dessen Polymers; gewählt wurde das System PVP 47-MM gelöst in N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA, siehe 5.1.7.2). Alle Experimente ergaben vernetzte unlösliche Proben, die Versuche wurden daraufhin eingestellt.

Die fünf relevanten PMM wurden alle unter ‚Standardbedingungen‘ (0,5 mg AIBN und 0,5 mL Benzol pro g MM, 60 °C, 7 d Polymerisationszeit) hergestellt und anschließend durch fraktionierende Fällung oder Ultrafiltration von überschüssigem MM befreit. Eine Übersicht über die Charakterisierung dieser PMM gibt Tabelle 3.2; beispielhafte Zimmplots zeigen Abb. 3.2 und 3.3. Die Makromonomer-Strategie wurde für Proben dieser Arbeit nicht weitergeführt, wie in 3.1.4 dargelegt.

Die beiden PVP-Bürsten sind Polymerisate desselben MM (PVP 47, hergestellt von T. Stephan, $M_n = 5,1 \text{ kg/mol}$ und $\text{PD} = 1,04$ aus MALDI-ToF-Analyse) [47]. Beide wurden vor den Vernetzungsexperimenten durch fraktionierende Fällung (siehe Abschn. 5.1.9.1 und [47]) weitgehend von kurzkettigen, kugelförmigen PMM befreit, weil diese die Längenauswertung der AFM-Aufnahmen erschweren und nicht zu dem erwarteten Schrumpfungseffekt beitragen können, da sie keine gestreckte Hauptkette aufweisen. Die SLS dieser Bürsten ergab Polymerisationsgrade (P_w) von 780 und 1420 (Abb. 3.2 und 3.3). Dieser Unterschied zeigt sich sehr deutlich im Vergleich der Zimmplots (Abb. 3.2 und 3.3): die kleinere Bürste ergibt eine gerade Zimm-Auftragung im gesamten q -Bereich der LS, während

3 Ergebnisse und Diskussion

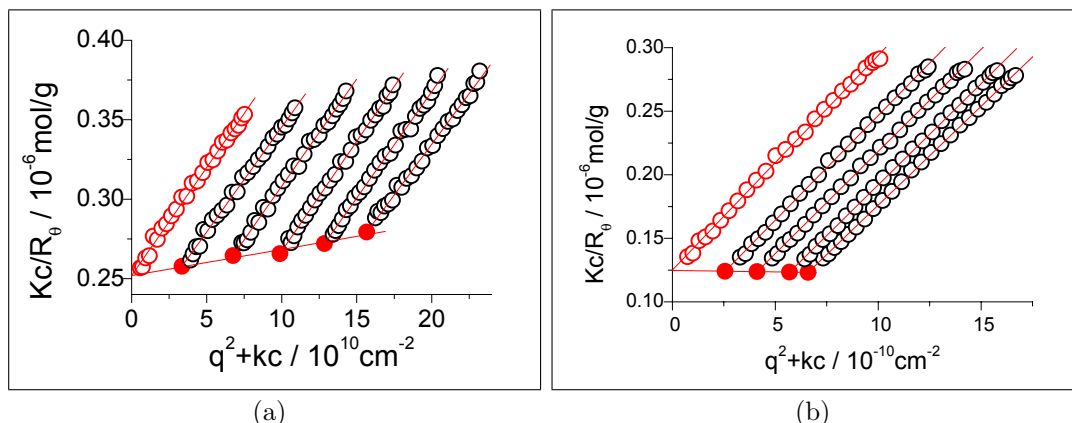


Abbildung 3.2. Zimplots von PMM: (a) PVP 47-pmm 780 in DMF, 1 mM Bu_4NBr , $k = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm/g}$, $dn/dc = 0,1525 \text{ mL/g}$ [47], Konzentrationen zwischen 0,20 und 0,04 g/L: $R_g = 40,3 \text{ nm}$, $M_w = 3970 \text{ kg/mol} \Rightarrow P_w = 780$ und $A_2 = (67 \pm 8)10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL/g}^2$ (b) PnBMA 44-co-PtBMA 33-pmm 1420 in Aceton, $k = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm/g}$, $dn/dc = 0,1201 \text{ mL/g}$, Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,03 g/L: $R_g = 63,7 \text{ nm}$ $M_w = 8020 \text{ kg/mol} \Rightarrow P_w = 1420$ und $A_2 = (-9,2 \pm 1,2)10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL/g}^2$

die Auftragung von Kc/R_Θ gegen q^2 der größeren Bürste durch den Formfaktor gekrümmt ist; hier wurde daher nur der Bereich bis 70° ausgewertet.

Um auszuschließen, dass diese Krümmung auf eine bei kleinen Winkeln durch Staub oder Aggregate erhöhte Streuintensität zurück geht, wurde die Messung einer Konzentration der unfraktionierten Probe mit 20 Einzel-Runs wiederholt und diese dann einzeln selektiert (Abb. 3.4). Es ergab sich keine nennenswerte Änderung, bei der Probe handelt es sich tatsächlich um ein Polymer, das groß genug ist, um im Bereich der LS einen nicht linearen Formfaktor zu haben. Erstaunlicherweise zeigte die sogar noch etwas größere GPC Fraktion von PS 45-pmm keine Krümmung, allerdings handelt es sich hier auch um eine sehr eng verteilte Probe und auch die ρ -Verhältnisse unterscheiden sich deutlich. Abbildung 3.3 zeigt neben dem statischen Zimplot von PVP 47-pmm 1420 auch den dynamischen; im Gegensatz zu den später hergestellten und untersuchten PS- und PS-PI-Bürstenpolymeren (siehe Abschn. 3.4, Abb. 3.25 und Abschn. 3.5), zeigte sich hier trotz des von der Größenordnung her gleich großen A_2 -Wertes $(57 \pm 11) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL/g}^2$, eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit: die apparenten hydrodynamischen Radien unterscheiden sich um mehr als 2 nm ($R_h(0,18 \text{ g/L}) = 36,7 \text{ nm}$ und $R_h(0,06 \text{ g/L}) = 39,3 \text{ nm}$). Die außerdem noch angegebene Variable μ_2 stammt aus dem Verhältnis von erstem und zweitem Kumulanten beim Fit der Anfangssteigung der Autokorrelationsfunktionen. Unterschiede zwischen K_1 und K_2 zeigen nicht mono-exponentiellen Abfall der Funktion an, μ_2 ist daher ein grobes Mass für die Dispersität der untersuchten Probe: monodisper-

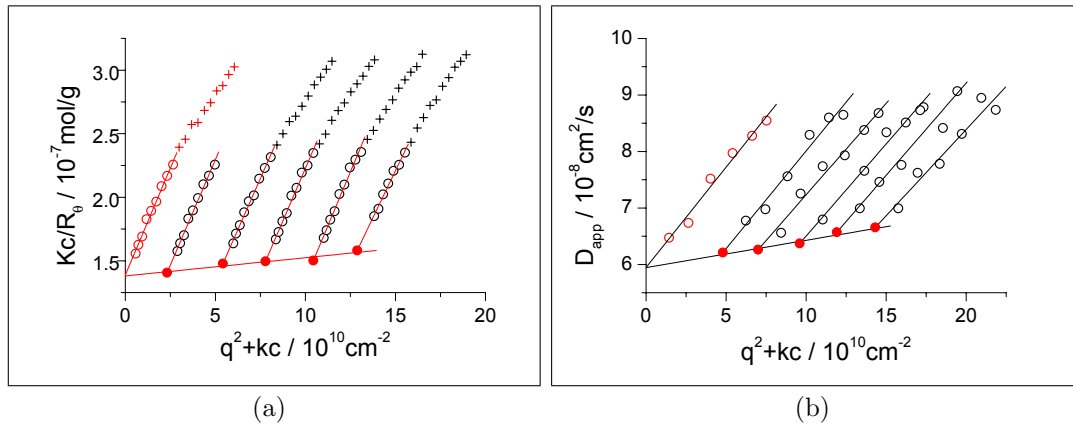


Abbildung 3.3. Lichtstreuung an PVP 47-pmm 1420 (hochmolekulare Fraktion) in DMF, 1 mM Bu_4NBr , $k = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm/g}$, $dn/dc = 0,1525 \text{ mL/g}$, Konzentrationen zwischen 0,16 und 0,03 g/L). (a) Zimmplot: $R_g = 85,3 \text{ nm}$; der Formfaktor wird deutlich sichtbar, daher nur Extrapolation für Winkel kleiner 70° . $M_w = 7240 \text{ kg/mol} \Rightarrow P_w = 1420$ und $A_2 = (5,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL/g}^2$ (b) Dynamischer Zimmplot, Extrapolation der apparenten Diffusionskoeffizienten gegen $q = 0$ und $c = 0$; $R_h(q_0, c_0) = 41,1 \text{ nm} \Rightarrow \rho = 2,08$. Die Analyse der Autokorrelationsfunktionen bei $30\text{--}70^\circ$ mittels Kumulantenfit lieferte im Mittel $\mu_2 = 0,176$ was für eher breitverteilte Proben spricht.

se Partikel liefern einen Wert von 0,05, engverteilte bis etwa 0,1 und breitverteilte liegen deutlich darüber.

Beispielhafte AFM Aufnahmen der PMM zeigt Abb. 3.5; für eine spätere graphische Auswertung sollten möglichst viele Einzelobjekte abgebildet werden. Zu sehen sind die bekannten wurmartigen Strukturen und im Vergleich von PVP 47-pmm und PnBMA-pmm der Effekt der Abtrennung von PMM niedriger Molmasse: Die PVP-Probe ist weitestgehend frei von kugel- und kartoffelförmigen Molekülen, die bei einem unfraktionierten PMM im Allgemeinen zahlenmäßig den Hauptteil der Objekte ausmachen. Deutlich wird dies sowohl rein optisch, als auch bei Betrachtung Standardabweichung der Höhen-Mittelwerte. Im Fall des PnBMA 44-pmm ist diese höher, hieran beteiligt sind sowohl die abgebildeten Aggregate, als auch die flacheren kugel- und sternförmigen Moleküle. Der absolute Höhenunterschied erklärt sich (auch ohne Aggregate) durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche (Mica/PVP: Ion/Dipol bzw. C-Mica/PnBMA: van der Waals) sowie die verschiedene Masse der Monomere. $M_{\text{nBMA}} = 142 \text{ g/mol}$ und $M_{\text{VP}} = 105 \text{ g/mol}$; ein Dreisatz ergibt $142/105 \cdot 1,8 \text{ nm} = 2,4 \text{ nm}$ – bei etwa gleichem Seitenketten-Polymerisationsgrad und etwa gleicher Dichte und Breite. Die Höhenanalyse wurde mit der Partikel-Analyse Funktion der Nanoscope III-Software durchgeführt.

Bei den beiden Methacrylat-PMM handelt es sich um Proben, die zur Untersuchung von Konformationsänderungen durch selektive Lösungsmittel hergestellt wurden. Beide enthalten dasselbe mittels GTP hergestellte PnBMA-Makromono-

3 Ergebnisse und Diskussion

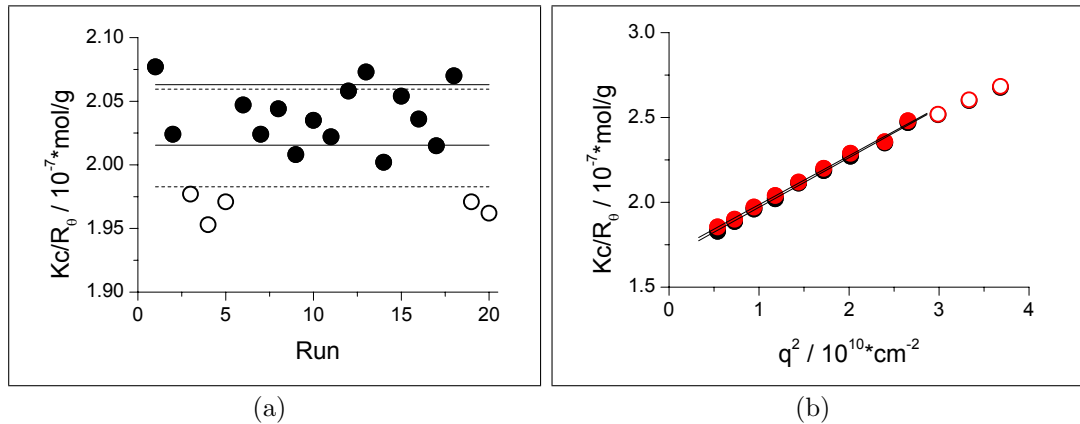


Abbildung 3.4. Selektion einzelner Runs einer SLS-Analyse von PVP 47-pmm 1420 (unfraktioniert): (a) Kc/R_θ der Einzelruns ($c = 0,1 \text{ g/L}$ in DMF, $1 \text{ mM Bu}_4\text{NBr}$) am Beispiel des Messwertes bei 45° , die Geraden entsprechen Mittelwert $\pm\sigma$ vor (---) und nach (—) Entfernen der Ausreißer. (b) Der Effekt der Selektion für die relevanten Winkel kleiner 70° ist sehr gering: Mittelwerte vor (\bullet , $R_g = 72,4 \text{ nm}$) und nach (\bullet , $R_g = 71,4 \text{ nm}$) der Korrektur.

mer PnBMA 44, das durch MALDI-ToF charakterisiert wurde: $M_n = 6,2 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1,13$. PnBMA 44-co-PtBMA 33-pmm 1420 ist ein Copolymer des PnBMA-MM mit einem von T. Stephan hergestellten PtBMA 31-MM, das PMM besteht nach NMR-Analyse zu $1/3$ aus PtBMA und zu $2/3$ aus PnBMA [60]. Daraus ergibt sich eine statistische Wiederholungseinheit mit $P_n = 40$ bzw. $M_n = 5,73 \text{ kg/mol}$ und damit ein Polymerisationsgrad $P_w^{\text{mc}} = 1420$ für die Hauptkette. Das PMM ist nach selektiver Spaltung der tert-Butylester amphiphil und zeigte gegen Ende der vorausgegangenen Diplomarbeit in AFM-Experimenten interessante Reaktionen auf selektive Lösungsmittel. Weiter gehende Untersuchungen enthält Abschnitt 3.6.2; um eine Vergleichsmöglichkeit mit ‚normalem‘ Verhalten von PnBMA-Bürsten zu haben, wurde das PnBMA 44-pmm 4370 hergestellt.

3.3 Interne Vernetzung von PVP-Bürsten

Zur Untersuchung der erwarteten Verkürzung von Bürstenpolymeren bei interner Vernetzung wurden parallel zur Synthese neuer Block-MM Experimente mit der vorhandenen PVP 47-pmm 780 Bürste durchgeführt. In der Diplomarbeit von Jörg Rupp [53] sind vergleichbare Experimente gemacht worden, indem ein PVP 49-pmm zunächst zu $70 \text{ mol}\%$ mit Vinylbenzylbromid (VBB) quaternisiert, das Produkt isoliert und in einem zweiten Schritt durch Polymerisation der eingebrachten Doppelbindungen vernetzt wurde (Skizze in Abb. 3.6). Die eben beschriebene Vorgehensweise wirft folgende Probleme auf:

3.3 Interne Vernetzung von PVP-Bürsten

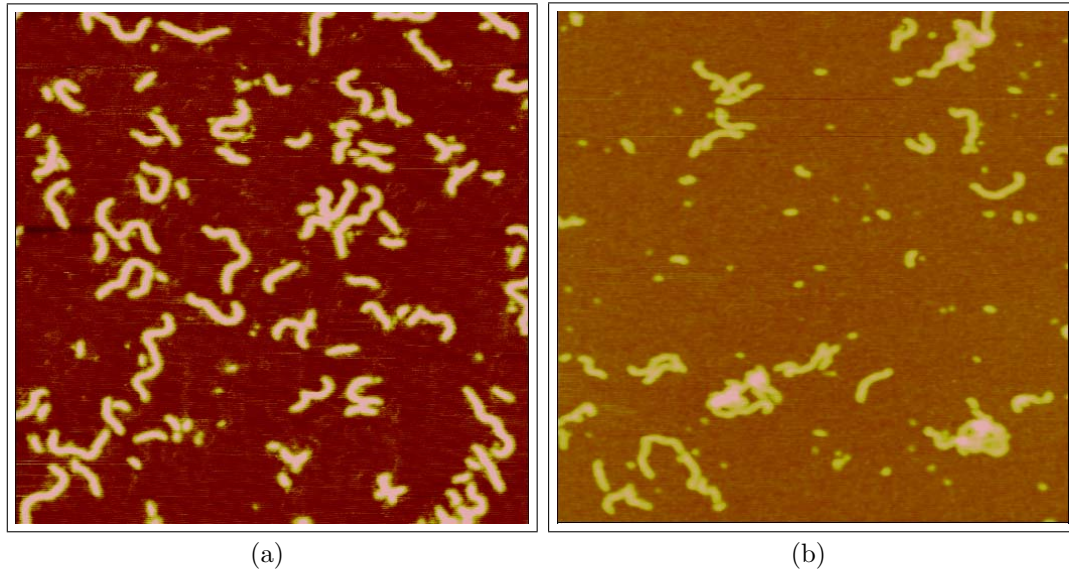


Abbildung 3.5. Tapping-mode-Höhenanalyse von Bürstenpolymeren (Kantenlänge der Abbildungen ist $1\ \mu\text{m}$): (a) Hochmolekulare Fraktion von PVP 47-pmm 780, schleuderbeschichtet aus CHCl_3 auf Mica: $h = 1,8 \pm 0,3\ \text{nm}$ (Durchschnittswert aus mehreren Bildern $h = 2,0 \pm 0,2\ \text{nm}$). (b) PnBMA44-pmm 4370 schleuderbeschichtet aus Cyclohexan auf kohlebeschichtetes Mica: $h = 2,8 \pm 1,3\ \text{nm}$.

- Vermutlich reagieren bei der Aufarbeitung und Trocknung der mit VBB quaternisierten Bürste bereits Teile der Doppelbindungen.
- Da bei der Polymerisation ein interpenetrierendes Netzwerk zweier unverträglicher Polymere (PS und Q-PVP) entsteht, ist es schwierig, den resultierenden Effekt der Vernetzung zuzuordnen.
- Die Polymerisation erlaubt keine Kontrolle des Vernetzungsgrades, dieser sollte aber mit dem postulierten Effekt korrelieren.

Im Gegensatz dazu sollte nun ein homo-bifunktionelles Vernetzungsreagenz verwendet werden, wegen der guten Reaktivität im Bezug auf Quaternisierung fiel die Wahl auf α, α' -Dibromo-para-Xylol (Skizze in Abb. 3.6 rechts und Schema 3.9 ebenfalls rechts).

Die grundsätzliche Schwierigkeit dieser Experimente liegt darin, die *intramolekulare* Reaktion von der *intermolekularen* zu trennen. Um sich das Problem gegenwärtig zu machen ist dabei zu bedenken, wie funktionsreich ein Bürstenpolymer der untersuchten Größe ist: Mit einem Polymerisationsgrad der Hauptkette von 780 ergibt sich $780 \cdot 47 \approx 37\ 000$ Pyridin-Einheiten. Für eine makroskopische Vernetzung reicht es aus, wenn *zwei* Reaktionen pro Molekül zu einer intermolekularen Bindung führen, das bedeutet einen Umsatz von nur 0,05 Promille (50 ppm).

3 Ergebnisse und Diskussion

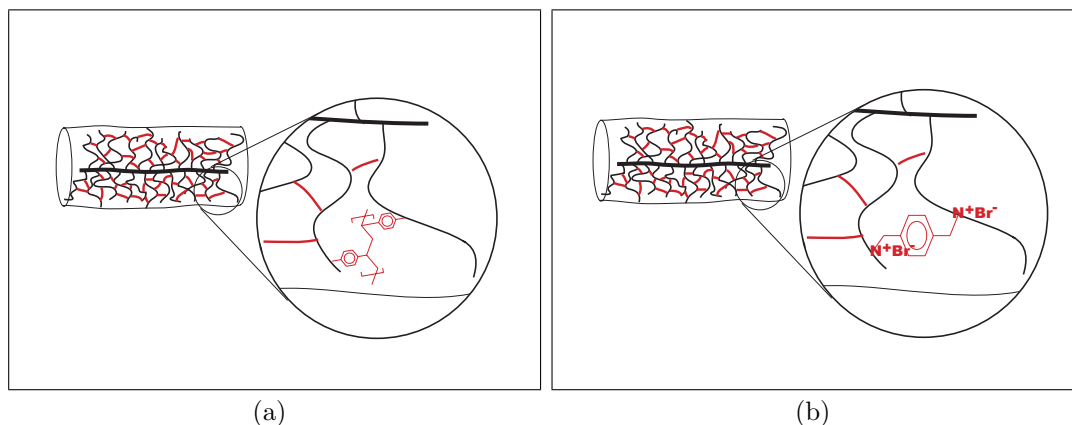


Abbildung 3.6. Schema unterschiedlicher Vernetzungs-Möglichkeiten: (a) Durch Polymerisation von Styrol-Einheiten, die durch Quaternisierung des PVP eingebracht werden [53]. (b) Durch Quaternisierung mit einem homo-bifunktionellen Reagenz: para-Dibromoxylol (DBX).

Es zeigte sich, dass jede Art von Trocknungsprozess bei diesen Proben zu Nachvernetzung und teilweiser Unlöslichkeit führt; um den primären Effekt messen zu können, müssen die Proben in Lösung bleiben. Dazu kommt, dass AFM- und LS-Untersuchungen in diesem Fall nicht direkt kombinierbar sind, weil das Produkt ein Polyelektrolyt ist, der für Lichtstreuungen den Zusatz von Fremdsalz erfordert, um einen Strukturpeak zu unterdrücken; genau dieser Gehalt an Fremdsalz verhindert aber die Höhenanalyse mit dem AFM, da die nicht flüchtigen Bestandteile Inseln oder zumindest eine Corona um die auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle bilden [47].

Um die Vernetzung von der Bildung eines Polyelektrolyten zu trennen und gleichzeitig eine schnellere, besser kontrollierbare und nach Möglichkeit reversible Vernetzungsreaktion einzuführen, wurde versucht, die PVP-Bürsten zunächst mit 1-Bromo-2,3-propandiol zu quaternisieren (Abschn. 5.1.10.2 im experimentellen Teil). Das Produkt dieser Reaktion wäre eine Polyelektrolyt-Bürste, die reich an Hydroxylgruppen ist, diese könnten dann ‚responsiv‘ in wässriger Lösung mit Borsäure vernetzt werden – die Esterbildung ist pH-abhängig reversibel. Leider war bereits das Produkt der ersten Umsetzung nach Gefriertrocknung makroskopisch vernetzt und unlöslich, so dass diese Idee aufgegeben werden musste.

3.3.1 AFM-Analyse der molekularen Netzwerke

Wegen der geringen vorhandenen Probenmenge (ca. 100 mg) und der bekannten Probleme mit intermolekularer Nachvernetzung beim Isolieren dieser Proben wurde zunächst eine AFM-Untersuchung durchgeführt. Proben von PVP 47-pmm 780 wurden mit 2,5 bis 40 mol% DBX (bifunktionell) versetzt und in Nitromethan eine Woche bei 60 °C quaternisiert. Um den Effekt von Massenzuwachs und Ladung

3.3 Interne Vernetzung von PVP-Bürsten

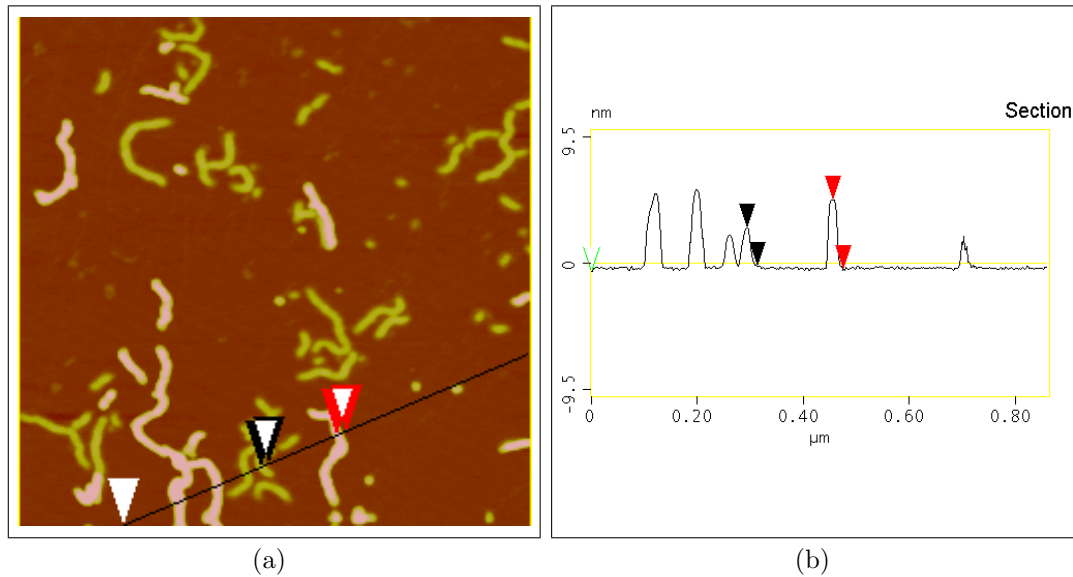


Abbildung 3.7. (a) AFM-Aufnahme einer (künstlichen) Mischung der mit p-Dibromoxylol (DBX) vernetzten (helle Strukturen) und des entsprechend mit Benzylbromid (BB) quaternisierten PVP 47-pmm **A** (Höhenbild, Kantenlänge $1\ \mu\text{m}$). (b) Querschnittsanalyse: Das Netzwerk (rote Pfeile) ist etwa doppelt so hoch, wie die ‚normal‘ quaternisierte Probe (schwarze Pfeile).

abschätzen zu können, wurden zwei Vergleichsproben mit 40 und 80 mol% Benzylbromid (BB) unter gleichen Bedingungen erzeugt.

Bei quantitativen Aussagen aus AFM-Abbildungen ist grundsätzlich Vorsicht geboten: Zunächst ist die Zahl der untersuchten Objekte recht klein – im Allgemeinen maximal einige hundert im Vergleich zu einigen Milliarden im Streuvolumen (ca. $1\ \text{mm}^3$) einer Lichtstreuanlage. Ein anderes prinzipielles Problem ist die Abbildung sehr kleiner Strukturen mit einer etwa gleich großen Spitze – der Radius des zur Abbildung relevanten Endes beträgt etwa 10 nm. Dies führt zu einer Verschneidung der Radien von Spitze und Substrat und damit zu einer erhöhten apparenten Breite der abgebildeten Struktur. Außerdem kann es zu Effekten von Spitze und Substrat kommen, die nicht auf die zu untersuchende Probe zurückgehen, z. B. durch Fehlstellen der Oberfläche, die als ‚Objekte‘ auftauchen oder dadurch, dass die Spitze sich im Laufe der Analyse durch das Einsammeln von ‚Dreck‘ verändert. Da für diese als ‚vorläufige Untersuchung‘ geplanten Messungen keine kalibrierten Spitzen verwendet wurden, könnten im schlechtesten Fall selbst zwei Spitzen desselben Wafers nicht übereinstimmende Bilder produzieren. Weiterhin ist Adsorption der abzubildenden Moleküle ein recht komplexer Prozess. Bin Zhang [26] etwa konnte in seiner Dissertation eindrucksvoll zeigen, dass die Abbildung einzelner PS Bürstenpolymere nur aus Cyclohexan auf kohlebeschichtetem Mica gelingt, während dieselbe Probe auf HOPG Inseln und aus THF nur unstrukturierte Aggregate liefert.

3 Ergebnisse und Diskussion

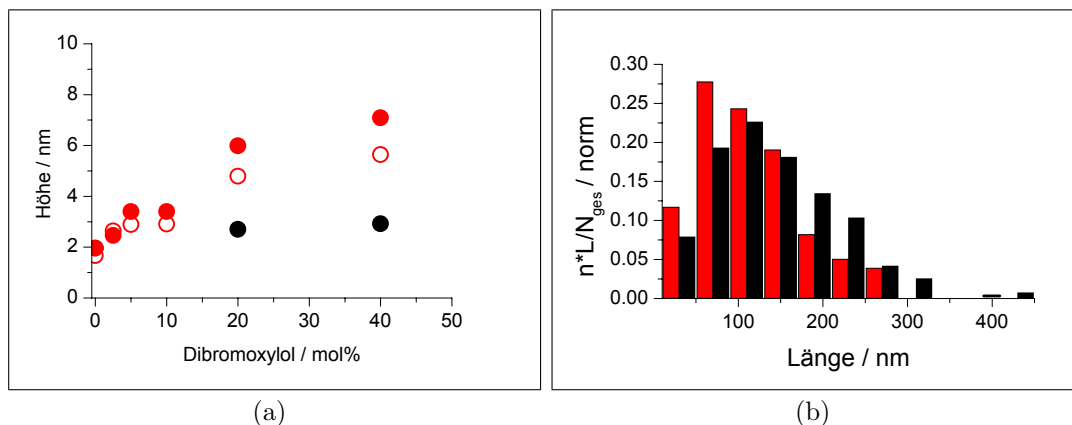


Abbildung 3.8. Analyse von AFM-Daten der PVP-Proben mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad: (a) Höhenanalyse (NanoScope-Software) von DBX (●) und BB (●) quaternisierten Proben. Zum Vergleich sind für die DBX-Reihe noch die Werte der manuellen Querschnittsanalyse (○, siehe Abb. 3.7) dargestellt (b) Längenanalyse derselben Proben: Vergleich (normierte Verteilungen) des mit 40 mol% DBX umgesetzten molekularen Netzwerkes (rot, $L_w = 105$ nm, $PD = L_w/L_n = 1,51$) und der Ausgangsbürste PVP 47-pmm 780 (schwarz, $L_w = 132$ nm, $PD = 1,55$); es wurden 560 bzw. 670 Objekte ausgewertet.

Nach dem eben gesagten ist klar, dass die Analyse der Abbildungen sicher die Bestimmung eines Trends unterschiedlicher Höhen erlaubt, bei der exakten Bestimmung von Molekülgeometrien aber statistisch recht fehlerbehaftet ist. Die an jeweils 25 Bürsten gemessene apparente Breite der Proben wurde ausgehend von einem Spitzenradius von 10 nm in eine reale Breite b umgerechnet [101]. Mit dieser wurde nach

$$\begin{aligned} A_c &= \pi hb/4 \\ V_w &= A_c L_w \end{aligned} \quad (3.1)$$

die Querschnittsfläche A_c und das Volumen V_w der Bürsten auf der Oberfläche berechnet [22]. Zusammen mit der Molmasse der PVP-Bürste aus der Lichtstreuung ($M_w = 3970$ kg/mol, Abb. 3.2) und mit der Annahme vollständigen Umsatzes der Quaternisierung ergaben sich Dichten ρ , die – innerhalb ihrer recht großen Fehler – mit Festkörperdichten ($\rho_{\text{PVP}} = 1,05$ g/mL [102], $\rho_{\text{BB-Q-PVP}} = 1,5$ g/mL [103]) der Polymere übereinstimmten.

Um in jedem Fall zweifelsfrei einen Unterschied zwischen Bürste und Netzwerk feststellen zu können, wurden einige Abbildungen mit einer künstlichen Mischung von quaternisiertem Ausgangspolymer und molekularem Netzwerk gemacht (Abb. 3.7) und überprüft, ob die aus Querschnittsanalysen erhaltenen Höhen zu den Werten aus der Höhenanalyse der Einzelbilder passen. Dieser Vergleich ist in Abb. 3.8 (a) dargestellt und zeigt insgesamt eine zufrieden stellende Übereinstimmung. Lediglich für die hochvernetzten Moleküle sind die Werte aus den

3.3 Interne Vernetzung von PVP-Bürsten

Probe	h / nm	b /nm	L_w /nm	A_c /nm ²	V_w / nm ³	ρ / g/mL	l_m /nm
PVP-pmm	2,0±0,2	20±8	132	31±15	4100±2000	1,6±0,8	0,169
DBX 40	7,1±0,2	12±9	105	68±50	7200±5200	1,8±1,3	0,135
BB 80	2,9±0,2	19±9	118	44±23	5200±2700	2,9±1,6	0,151

Tabelle 3.3. Vergleich von Höhe h , Breite b und Länge L_w des zur Vernetzung eingesetzten Ausgangspolymers PVP 47-pmm 780, des höchstvernetzten molekularen Netzwerkes (DBX 40) und der mit Benzylbromid quaternisierten Vergleichsprobe (BB 80) aus der Analyse der AFM Abbildungen. Die Länge pro Wiederholungseinheit ergibt sich aus $l_m = L_w/P_w$; die Molmassen der Netzwerke und der benzylbromierten Probe wurden unter Annahme vollständiger Umsetzung aus dem per Lichtstreuung bestimmten M_w der PVP-Bürste errechnet.

Querschnittsanalysen zu niedrig. Vermutlich ist dies auf den ‚menschlichen Faktor‘, das Heraussuchen ‚schöner‘ Stellen zurückzuführen – bzw. umgekehrt auf den Einfluss aggregierter Moleküle in der statistischen Analyse. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Probe mit 10 mol% DBX nicht gut im Trend liegt; dies ist ein systematischer Fehler: Die Probe war versuchshalber am Vakuum getrocknet worden und danach nur noch teilweise löslich. Daraus folgt, dass bei der Trocknung ein Fraktionierungseffekt aufgetreten sein muss; im Folgenden wurden gefällte Proben stets direkt wieder aufgelöst. Weiterhin wurden durch graphische Auswertung auch die durchschnittlichen Längen der adsorbierten Moleküle bestimmt. Eine Gegenüberstellung von Bürste und Netzwerk zeigt der rechte Teil von Abb. 3.8 die wichtigsten Zahlen dazu finden sich in Tabelle 3.3. Die Länge pro Wiederholungseinheit l_m ist ein Maß dafür, wie stark gestreckt die Hauptkette vorliegt, der Wert für eine all-trans-Konformation ist 0,254 nm der für PVP 47-pmm 780 bestimmte Wert liegt mit 0,169 nm bei knapp 70 % dieser maximalen Länge und stimmt gut mit dem unabhängig von Tim Stephan gemessenen Wert [47] (0,164 nm) überein. Wie schon der direkte Vergleich der Verteilungen zeigt, ist der Effekt auf die Länge der Moleküle nicht annähernd so gross wie auf die Höhe. Die Längendispersität liegt deutlich unter der mittels GPC bestimmten, dieser Effekt ist bekannt ([47] und [93]) und neben der statistisch problematischen geringen Häufigkeit sehr großer Moleküle vermutlich auch ein Zeichen dafür, dass Lösungs- und Oberflächenkonformation eben nicht genau übereinstimmen.

Vergleicht man die erhaltenen Zahlen mit dem Ausgangspolymer, so nehmen Höhe und Querschnitt der mit 80 mol% BB umgesetzten Bürste um etwa 30 % zu, während sich die Molmasse mehr als verdoppelt – von 3970 kg/mol auf 9130 kg/mol bei vollständigem Umsatz. Da die bestimmte Breite stark fehlerbehaftet ist, ergibt sich kein Widerspruch; der für die Dichte erhaltene Wert ist aber deutlich höher als die des Festkörpers. Die Länge pro Wiederholungseinheit nimmt um gut 10 % ab. Da sich die Wechselwirkung der Seitenketten durch die Quaternisierung stark ändert, ist dies erklärbar und evtl. auch als Effekt der verstärkten Anziehung zwischen negativ geladener Oberfläche und kationischem Polyelektrolyten zu verstehen. Der bei weitem auffälligste Effekt ist die um einen Faktor 3,5 zunehmende Höhe des Netzwerkes, die zu einem mehr als verdoppelten Querschnitt

3 Ergebnisse und Diskussion

führt. Die Molmasse verdoppelt sich durch die Vernetzung, die erhaltene Dichte erscheint vernünftig. Der entscheidende Punkt ist die Verkürzung der Konturlänge der Bürsten um ca 30 %, der postulierte Effekt der Verkürzung durch interne Vernetzung von zylindrischen Bürsten tritt also tatsächlich ein. Problematisch erscheint die trotz aufwändiger Fraktionierung noch recht hohe Längendispersität der Proben, die dazu führt, dass trotz einer großen Zahl untersuchter Objekte ($N_{\text{PVP}} = 560$ und $N_{\text{DBX}} = 670$) statistisch nicht völlig überzeugende Verteilungen gewonnen werden konnten.

Schließlich soll kurz Bezug auf die von Jörg Rupp [53] bestimmte Höhenänderung genommen werden. Im Fall der Polymerisation bleiben Masse und Ladung während der Vernetzung konstant, was ein klarer Vorteil des Systems ist. Die Höhe nahm in diesem Fall durch die Polymerisation von 5,6 auf 8,4 nm (also um rund 50 %) zu, Längen- und Breitenänderungen wurden leider nicht bestimmt. Die Höhe der Ausgangsbürste PVP 49-pmm war zu 2,1 nm bestimmt worden und die Quaternisierung betrug 70 %, so dass ein Vergleich mit der 80 % benzylbromierten Probe PVP 47-BB 80 (Höhe 2,9 nm) möglich ist: die Vinylbenzyl-quaternisierte Bürste ist wiederum knapp doppelt so hoch, so dass vermutet werden kann, dass hier bereits eine zu Teilen polymerisierte und damit vernetzte Probe vorlag. In jedem Fall ist hier die Dichte fragwürdig, da auf den verbliebenen AFM-Aufnahmen die Breite qualitativ eher zuzunehmen scheint und keine Verringerung der Länge um $> 50\%$ zu erkennen ist.

3.3.2 Monitorisierung der Vernetzung mittels Lichtstreuung

Nachdem sich durch Vergleich der eben besprochenen AFM-Aufnahmen eindeutig ein Effekt der vernetzenden Reaktion gegenüber der einfachen Quaternisierung gezeigt hatte, wurde dieselbe Reaktion an PVP 47-pmm 1420 mittels LS monitorisiert. Um Nebenreaktionen, die sich bei der Standard-Quaternisierung (eine Woche bei 60°C) durch gelb-bräunliche Verfärbung bemerkbar machten, möglichst auszuschließen, wurde hierzu ein Langzeitversuch bei 20°C unter Lichtausschluss durchgeführt. Dazu wurde eine mittels Teflonhahn absolut dicht verschlossene Küvette verwendet (Eigenbau Glasbläser J. Ludwig), die im Lichtstreulabor bei konstant 20°C im Dunklen gehalten wurde. Da sich in Vorversuchen zeigte, dass sich PVP-Bürsten in Nitromethan nicht verlustfrei filtrieren lassen, wurde – um einen evtl. fraktionierenden Effekt der Filtration zu vermeiden – in DMF unter Zusatz von 1 mM Bu_4NBr quaternisiert.

Die Ergebnisse der ersten Versuche mit einer Polymerkonzentration von 0,1 g/L zeigt der linke Teil von Abb. 3.9: nach 14 Tagen sind die Trägheitsradien von benzylbromierter und DBX-vernetzter Bürste gleich groß, im Bereich der ersten Proben sind die molekularen Netzwerke unwesentlich kleiner. Die scheinbar leicht sinkenden Molmassen sind apparent, da erstens nicht auf $c \rightarrow 0$ extrapoliert wurde und zweitens Umsatz und entsprechende dn/dc nicht bekannt sind. Ein realer Abbau der Bürste ist auf dieser Zeitskala unter den Reaktionsbedingungen che-

3.3 Interne Vernetzung von PVP-Bürsten

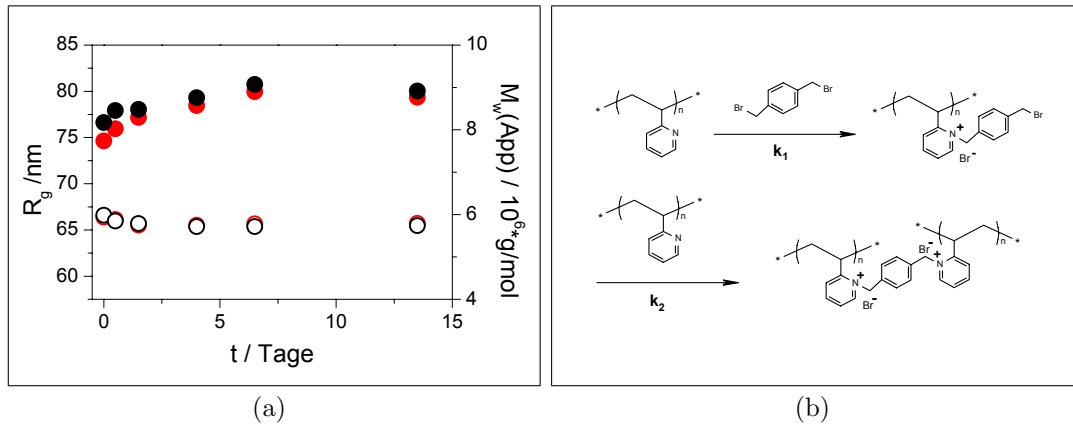


Abbildung 3.9. Vernetzung von PVP 47-pmm 1420 (0,1 g/L in DMF mit 1 mM Bu_4NBr) mittels DBX in einer per Teflonhahn verschlossenen Küvette. (a) Vergleich der Trägheitsradien bei Quaternisierung mit BB (●) und DBX (●), die farblich entsprechenden offenen Symbole zeigen den Verlauf der apparenten Molmassen während der Reaktionen. (b) Schema der Vernetzung: Zwei aufeinander folgende Schritte mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 führen zur Verbindung zweier Seitenketten.

misch extrem unwahrscheinlich und physikalisch wegen der Vernetzung nahezu auszuschließen, da selbst einzelne Bindungsbrüche nicht dazu führen, dass größere Molekülteile abgespalten werden, weil diese ja Teile eines Netzwerkes sind. Insofern bedeutet das Ergebnis, dass das Brechungssinkrement leicht abnehmen muss, was im Vergleich mit dem von Pogodina und Tsvetkov (dn/dc (BB-Q-PVP) = 0,100 mL/g in N-Methylformamid) [103] vernünftig erscheint.

Die Zunahme von R_g während der 14tägigen Versuchsdauer wurde zunächst als Widerspruch des Systems aufgefasst, da in der AFM-Versuchsreihe auch bei geringem Vernetzungsgrad schon deutlich Effekte auftreten. Da im weiteren Verlauf der Reaktion auch noch Aggregate auftraten, die eine Untersuchung per LS unmöglich machten, wurde der Versuch abgebrochen. Bis zu diesem Zeitpunkt war die Hypothese zum Reaktionsverlauf die folgende: eine langsame erste Quaternisierung wird von einem sehr *schnellen* zweiten Schritt gefolgt, der zur Vernetzung führt; dies entspricht $k_1 \ll k_2$ im Schema der Abb. 3.9 (b). Der zweite Schritt sollte aufgrund der sehr hohen Segmentdichte mit vielen freien Pyridingruppen in unmittelbarer Umgebung des verbliebenen benzylichen Bromids deutlich schneller sein als der erste, Diffusion erfordernde Schritt. Nach diesem Modell sind die gezeigten Ergebnisse nicht erklärbar, wenn man davon ausgeht, dass die Vernetzung auch in Lösung zu einer Veränderung der Molekülkonformation führt.

Geht man umgekehrt davon aus, dass der zweite Schritt deutlich *langsamer* ist als der erste ($k_1 \gg k_2$), wird das erhaltene Ergebnis verständlich: In diesem Fall kann die zu vernetzende Probe zunächst als einfach quaternisierte Bürste vorliegen, in der noch reaktive Gruppen vorhanden sind. Dies ist durchaus denkbar,

3 Ergebnisse und Diskussion

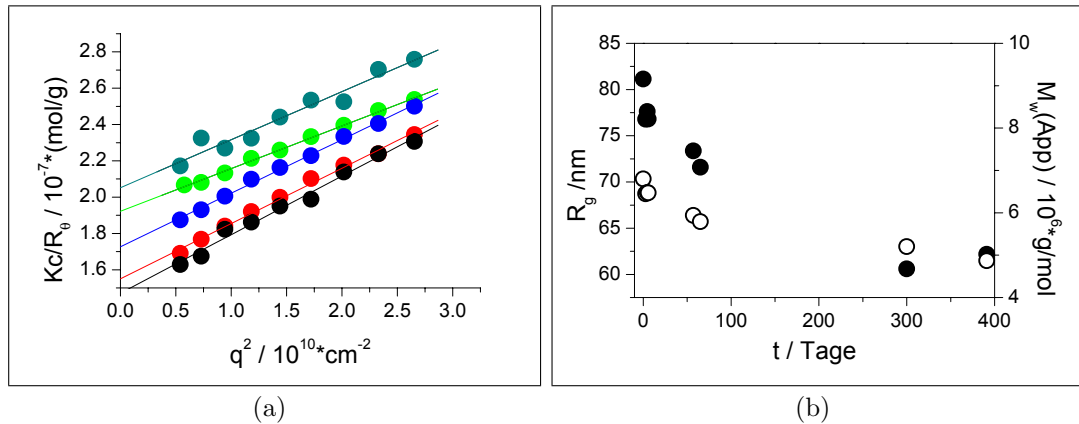


Abbildung 3.10. Langzeit-Vernetzung von PVP 47-pmm 1420 (0,01 g/L in DMF mit 1 mM Bu_4NBr) (a) SLS Extrapolationen: Direkt nach der Filtration (●), nach 66 h (●), nach 65 Tagen (●), nach 300 Tagen (●) und nach 390 Tagen (●). (b) Die entsprechenden Trägheitsradien (●) und apparenten Molmassen (○) gegen die Zeit aufgetragen: R_g sinkt durch die interne Vernetzung der Bürsten um ca 20 %. Durch die Reaktion ändert sich das Brechungssinkrement des Polymers erheblich, die korrigierte Molmasse des Endproduktes ist 9300 kg/mol, d. h. die tatsächliche Molmasse nimmt wie zu erwarten zu, nicht ab.

da das nach dem ersten Schritt verbliebene polymergebundene Benzylbromid bereits Teil einer Seitenkette ist. Zumindest bei niedriger Reaktionstemperatur ist es durchaus möglich, dass die stark eingeschränkte Diffusion dieser Segmente nicht ausreicht, um die Aktivierungsenergie der Quaternisierung aufzubringen. Pyridin ist durch den sp^2 -hybridisierten Stickstoff recht reaktionsträge und speziell das verwendete Poly(2-Vinylpyridin) ist durch die Hauptkette auch sterisch behindert. Nach diesem Modell wird auch die starke Tendenz zur Nachvernetzung besser verständlich, da ausreichend reaktive Gruppen zur Verfügung stehen, die lediglich einer gewissen Aktivierungsenergie bedürfen, um mit einer Pyridingruppe in der Umgebung zu reagieren.

Zur Überprüfung der These wurde der Versuch mit einer Konzentration von 0,01 g/L neu gestartet, das Ergebnis nach einer Reaktionsdauer von gut einem Jahr zeigt Abb. 3.10. Links (a) sind die einzelnen Extrapolationen dargestellt, rechts (b) die resultierenden Trägheitsradien und apparenten Molmassen (zur Erinnerung: PVP 47-pmm 1420 zeigt bei Winkeln größer 70° eine Krümmung durch den Formfaktor). Tatsächlich nimmt nach einer konstanten Anfangsphase der Trägheitsradius kontinuierlich von 80 auf 62 nm um gut 20 % ab. Die sinkenden apparenten Molmassen können wegen der quadratischen Abhängigkeit vom Brechungssinkrement als Index für die Umsetzung dienen, die auftretende Verlangsamung ist im Hinblick darauf sinnvoll. Um einen (unwahrscheinlichen) drastischen Abbau der Bürsten/Netzwerke auszuschließen, der natürlich auch zur

Verringerung der Moleküldimensionen führen würde, wurde für die nach einem Jahr bestimmte apparente Molmasse eine Korrektur errechnet:

$dn/dc(\text{DBX } 80) \approx dn/dc(\text{PVP}) \cdot 0,2 + dn/dc(\text{BB} - \text{QPVP}) \cdot 0,8$ Mit dem bekannten $dn/dc(\text{PVP}) = 0,1525 \text{ mL/g}$ und dem zitierten Wert $dn/dc(\text{BB} - \text{QPVP})$ von $0,100 \text{ mL/g}$ [103] ergibt sich $dn/dc(\text{DBX } 80) \approx 0,1105 \text{ mL/g}$ und eine korrigierte Molmasse von $9\,300 \text{ kg/mol}$, die einen Abbau klar widerlegt. Ausgehend von der anfänglichen Molmasse ($6\,800 \text{ kg/mol}$) wäre bei vollständigem Umsatz eine End-Molmasse von $12\,000 \text{ kg/mol}$ zu erwarten, die mit dieser Abschätzung nicht erreicht wird. Dazu ist zu bemerken, dass weder ein vollständiger Umsatz sichergestellt ist, noch ein exakt bestimmtes Brechungsinkrement verwendet wurde, so dass diese Abweichung durchaus vertretbar ist. Eine exakte Bestimmung der jeweiligen Umsätze der ersten und zweiten Funktion hätte eine Reihe von Bromidbestimmungen vor und nach Gegenionenaustausch erfordert, die mit den zur Verfügung stehenden Mengen im mg-Bereich nach Auskunft des Analysenlabors Pascher nicht möglich war.

3.3.3 Zusammenfassung

Durch Quaternisierung von zylindrischen PVP-Bürstenpolymeren mit bifunktionellem para-Dibromoxylol in sehr verdünnter Lösung wurden molekulare Netzwerke hergestellt, die durch AFM- und Lichtstreuungsmessungen charakterisiert wurden. AFM-Aufnahmen dieser Netzwerke zeigten gegenüber monofunktionell quaternisierten Proben eine mehr als verdoppelte Höhe und eine um etwa 25 % verkürzte Länge pro Wiederholungseinheit. Die Überprüfung der gefundenen Moleküldimensionen mit der in der Lichtstreuung bestimmten Molmasse des Ausgangspolymers ergab Dichten, die im Rahmen ihrer relativ großen Fehler mit der Festkörperdichte übereinstimmte.

Monitorisierung der Reaktion in einer luftdicht verschlossenen Lichtstreuöküvette zeigte eine Abnahme des Trägheitsradius um gut 20 % durch die Vernetzung, allerdings ist die Reaktionszeit mit einem Jahr deutlich jenseits der üblichen Labor-Zeitskala, speziell wenn es um die Untersuchung responsiven Verhaltens geht. Trotzdem kann das Experiment als *proof of principle* gesehen werden, der klar zeigt, dass intramolekulare Vernetzung die Konturlänge zylindrischer Bürstenpolymere verkürzt. Die chemische ‚Umfunktionalisierung‘ des PVP für eine schnellere, reversible und besser kontrollierbare Vernetzungsreaktion gelang nicht (5.1.10.2).

An etwa diesem Punkt der Arbeit ergab sich durch eine Einladung von Prof. Alain Deffieux die Möglichkeit, vernetzbare Kern/Schale-Bürstenpolymere mittels grafting-onto darzustellen. Da dies erfolgreich gelang (siehe Abschn. 3.5 und 3.7), wurden – auch im Blick auf die teilweise schlecht verständlichen Ergebnisse – die Versuche, PVP-Bürstenpolymere intramolekular zu vernetzen, eingestellt.

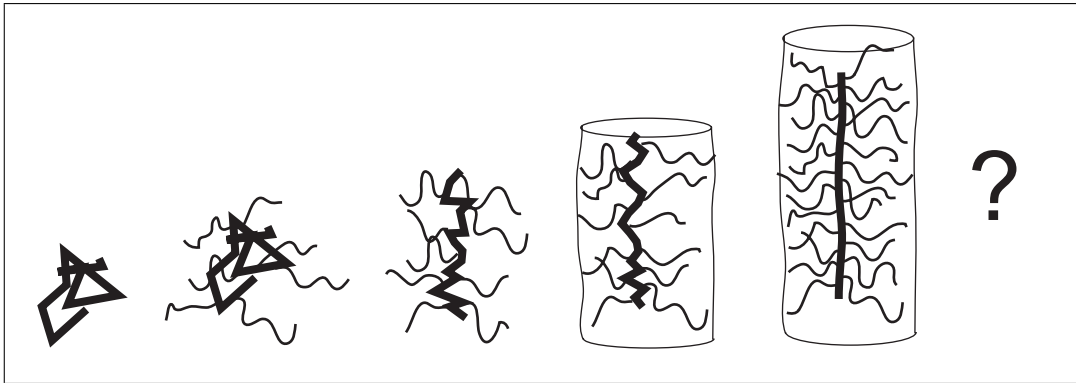


Abbildung 3.11. Variation der Pfropfdichte bei gleich bleibender Hauptkettenlänge: Wie ‚reagiert‘ das Polymer? Wie ändern sich Moleküldimensionen; wie die intramolekularen Parameter Steifigkeit und Querschnitt?

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

Die eben und in Abschnitt 3.7 beschriebenen Vernetzungen von Seitenketten haben den Zweck, die repulsive Wechselwirkung der Seitenketten zu verringern, um durch die entropische Relaxation der Hauptkette eine Verkürzung (‚Schrumpfung‘) des gesamten Moleküls zu erreichen. Bei der Untersuchung dieses Effektes liegt daher die grundsätzliche Fragestellung nahe, wie viele Seitenketten nötig sind, um ein geknäueltes Molekül in eine semiflexible Zylinderform zu bringen. Exakter formuliert: Welchen Einfluss hat die Zahl der Seitenketten pro Hauptkettenabschnitt (Pfropfdichte, GD) auf die Konformation von zylindrischen Bürstenpolymeren?

Die schon aus der Zielsetzung (Abschnitt 1.2) bekannte Skizze 3.11 zeigt nochmals den erwarteten Effekt, eine sukzessive Versteifung und Streckung der Hauptkette, die zur Vergrößerung der Moleküldimensionen führt.

In der Dissertation von Bin Zhang [26] und vorhergehenden Arbeiten [22] ist bereits der Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Gestalt von Polymakromonomeren erfolgreich untersucht worden. Die Änderung der wichtigen Parameter Kuhnlänge l_k (‚Steifigkeit‘) und Querschnittsträgheitsradius $R_{g,c}$ (‚Zylinderdicke‘) im Bezug auf die Seitenkettenlänge lässt sich bei diesen Proben mit Potenzgesetzen beschreiben.

Da der Einfluss der Hauptkettenlänge auf die Konformation dieser Moleküle erwartungsgemäß gering ist, solange die Hauptkette deutlich länger ist als die Seitenketten ($P_w^{mc} \gg P_w^{sc}$) [21], fehlt zur vollständigen Beschreibung dieser Moleküle noch die Abhängigkeit der molekularen Parameter von der Pfropfdichte.

Um gezielt Proben niedriger und hoher Pfropfdichte mit statistischer Verteilung der Seitenketten herzustellen, ist die Polymerisation bzw. Copolymerisation von

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

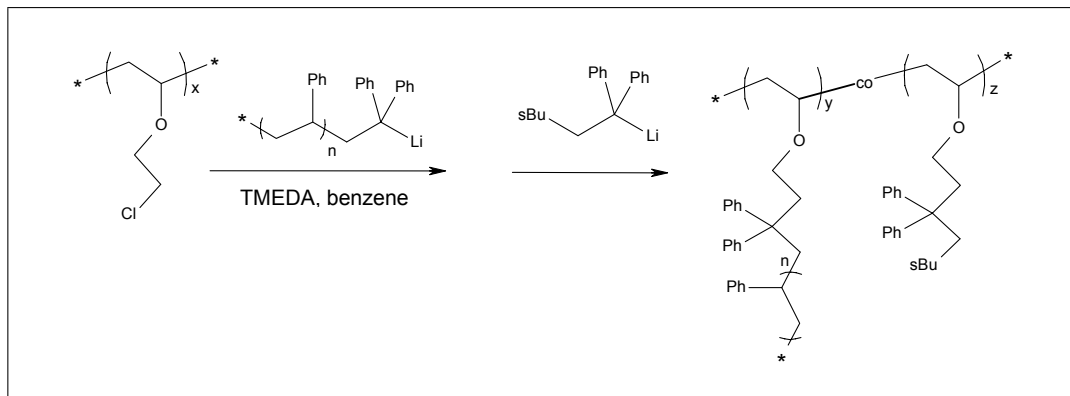


Abbildung 3.12. Herstellung von Bürstenpolymeren unterschiedlicher Pfropfdichte: Kopplung von lebendem Polystyrol mit einem Poly(chlorethyl)vinylether- (PCEVE)-Rückgrat ($n = 45$, $z = 1100$). Die Reaktion dauert bis zu 5 Tage, daher werden die lebenden Anionen durch Reaktion mit Diphenylethylen stabilisiert. Anschließende Substitution der übrigen Chloride erzeugt in allen Fällen Hauptketten gleicher Löslichkeit.

MM nicht geeignet. Entsprechende Proben wurden daher im Sommer 2003 am LCPO Bordeaux durch Pfropfen unterschiedlicher Mengen einer lebenden Seitenkette auf eine engverteilte Polychlorethylvinylether (PCEVE) Hauptkette hergestellt (zu den Hintergründen des grafting-onto siehe Abschn. 2.1.2).

3.4.1 Synthese von PS-Bürsten durch grafting-onto

Der größte Vorteil des grafting-onto bei der Herstellung von Bürstenpolymeren ist die vollständige Trennung der Synthese von Haupt- und Nebenkett. Dies ermöglicht die Kombination zweier lebender Polymerisationen, so dass beide Bestandteile des Zielmoleküls kontrolliert hergestellt und unabhängig charakterisiert werden können. Darüber können so Proben mit exakt gleicher Hauptkette hergestellt werden, so dass der Einfluss unterschiedlicher Pfropfdichte oder Seitenkettenkomposition direkt an der Dimension des gesamten Moleküls sichtbar wird – was für die geplante Untersuchung ein grosser Vorteil ist. Die beste (bekannte) Kopplungsreaktion haben M. Schappacher und A. Deffieux in Bordeaux entwickelt; sie beruht auf der Substitution der primären Chloride von PCEVE durch lebende anionische Enden der Seitenketten (Schema 3.12). Die Hauptkette kann durch lebende kationische Polymerisation bis zu hohen Molmassen mit enger Molmassenverteilung hergestellt werden (Abb. 3.13). Der Reaktion wird dabei kein Initiator zugesetzt, die letzten Spuren von Wasser im Lösungsmittel (Toluol) reagieren mit dem zugesetzten Trimethylsilyl-Iodid zu Iodwasserstoff, der dann in der Startreaktion unter Bildung von stabilisierten Kationen an die Doppelbindungen einiger Monomere addiert [110]. Durch den Zusatz des Zinkchlorids in dem ansonsten unpolaren Medium wird das kationische Kettenende

3 Ergebnisse und Diskussion

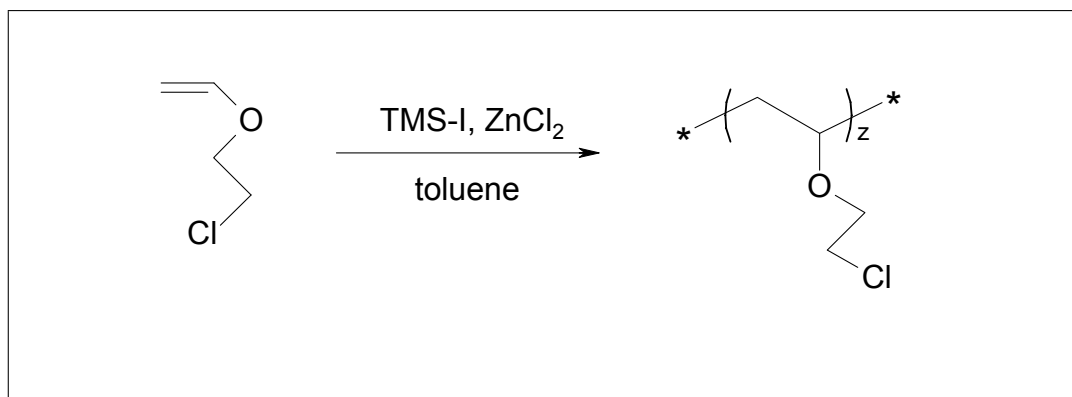


Abbildung 3.13. Lebend kationische Polymerisation von (Chlorethyl)vinylether zu hohen Molmassen ($z = 1100$) nach M. Schappacher et al. Als Initiator dienen Spuren von Wasser, die mit Trimethylsilyl-Iodid (TMS-I) zu HI reagieren, das als Startreaktion an die Doppelbindung addiert.

so stabilisiert, dass die Polymerisation lebend – weitestgehend ohne Nebenreaktionen – verläuft. Die für alle Kopplungsexperimente verwendete PCEVE-Probe wurde von Alain Deffieux und Michel Schappacher zur Verfügung gestellt, sie hat einen Polymerisationsgrad (P_w) von 1100 (SLS in THF) und eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,19 (GPC in THF, RI-Detektion) mit einem leichten tailing zu niedrigen Molmassen. Diese Probe wird im folgenden als PCEVE 1100 bezeichnet; die zu Vergleichszwecken mit 5-Methyl 3,3-diphenylhexyllithium (dem Addukt von *sec*-BuLi an DPE) umgesetzte Hauptkette als DPE-EVE 1100.

Auf diese Hauptkette wurden nun ein ebenfalls engverteiltes PS 45-Lithiumorganyl – die lebend anionisch hergestellte Seitenkette – gepfropft, indem die gelöste PCEVE-Kette unter Inertbedingungen mit deren Lösung titriert wurde. Die MALDI-ToF-Analyse der Seitenkette ergab $M_n = 4,9$ kg/mol ($P_n = 45$, ohne Endgruppe) und $PD = 1,03$. Während der fortschreitenden Titration wurden, ebenfalls unter Inertbedingungen, 10 Proben gezogen und direkt im Anschluss mit einem Überschuss an DPE-BuLi versetzt. So wurde gewährleistet, dass die Hauptkette aller Proben gleiche Löslichkeit besitzt, gleiche sterische Verhältnisse herrschen und nach beendeter Reaktion keine Nebenreaktionen auftreten können. Bis zur Vollständigkeit der Reaktion wurden innerhalb von ca. 5 Tagen etwa 1,3 eq Seitenkette zugegeben, durch anschließende Fraktionierung mittels Ultrafiltration in THF (siehe Abschn. 5.1.9.4) konnten die überschüssigen Seitenketten wieder abgetrennt werden. Die bereits optimierten Bedingungen für die Kopplung sind unpolare Lösungsmittel wie Cyclohexan oder Benzol und der Zusatz eines Diaminliganden (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, TMEDA, 1 eq) um die Enden für die Kopplung reaktiv genug zu machen. Das unpolare Medium soll eine Transmetallierung vermeiden, bei der anstelle der Substitution ein Austausch von Halogen und Lithium stattfindet, weil die lithiierte Hauptkette unter Funktionsverlust

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

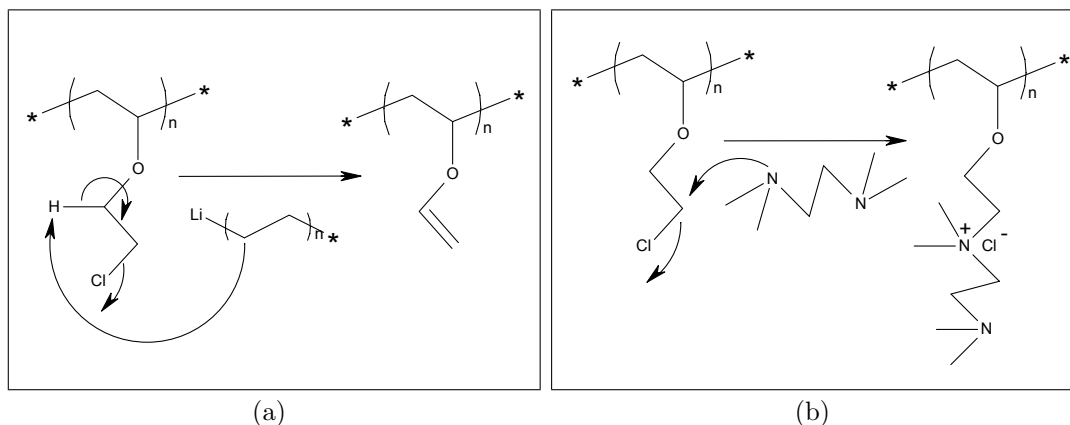


Abbildung 3.14. Mögliche Nebenreaktionen der Kopplung von Haupt- und Seitenketten: (a) Eliminierung statt Substitution. (b) Quaternisierung des Diaminliganden durch das Chlorid; reagieren beide $-NR_3$ -Gruppen eines Liganden, so führt dies zu Vernetzung.

sofort mit sich selbst oder einer anderen Hauptkette reagieren würde. Zumindest zwei weitere Nebenreaktionen sind denkbar, die Eliminierung von HCl anstelle der Substitution oder die Quaternisierung des Diaminliganden durch die Chloride des PCEVE, dargestellt in Abb. 3.14. Zweitere Nebenreaktion ist deshalb kritisch, weil die kleinen Moleküle aufgrund ihrer vergleichsweise schnellen Diffusion während der langen Reaktionszeit an Bedeutung gewinnen und die Reaktion beider Aminfunktionen eines Moleküls zur Vernetzung zweier Hauptketten führt. Keine der Reaktionen konnte mit der durchgeführten Analytik sicher widerlegt werden, es fanden sich aber auch keine klaren Beweise für eine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten:

- Die als Vergleichshauptkette nur mit dem BuLi-DPE-Addukt substituierte Hauptkette DPE-EVE 1100 enthält weder Doppelbindungen, noch quaternisierte Amine, wie das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abb. 3.16) zeigt.
- Die GPC-Kurven der Bürstenpolymere zeigen lösungsmittelabhängig kleine hochmolekulare Schultern, die auf Moleküle mit durch Kopplung verdoppelter Molmasse hinweisen (Abb. 3.20 und 3.21), besonders für die angesprochene Probe DPE-EVE 1100. Da hier die Kopplungsreaktion im Vergleich zum Pfropfen mit Oligomeren sehr schnell ist – Reaktionszeit ca. 12 h – spricht dieser Befund aber eher für eine zu schnelle Zugabe bzw. zu hohe Konzentration der Carbanionen, die durch Transmetallierung zur Kopplung führt.
- Die Lichtstreuungen in THF zeigten keine Änderung von 1 mM Salz-Zusatz, der bei der Vorliegen eines Polyelektrolyten in einem polaren Lösungsmittel einen deutlichen Einfluss haben sollte.

3 Ergebnisse und Diskussion

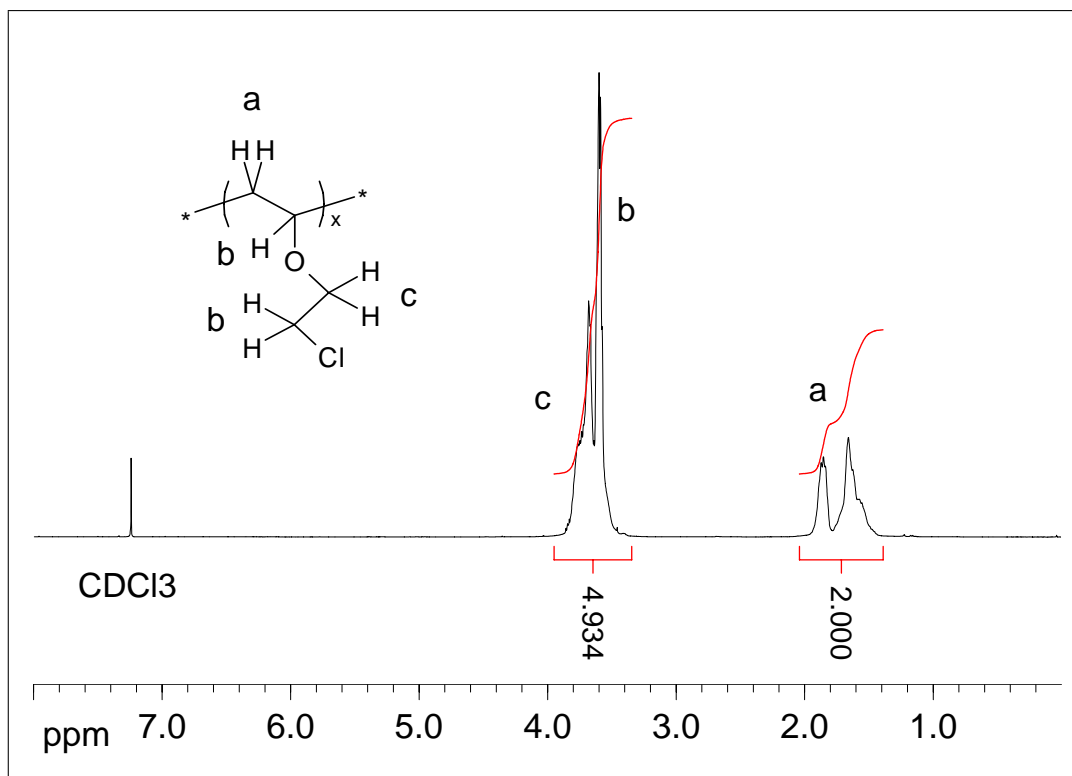


Abbildung 3.15. $^1\text{H-NMR}$ Spektren (400 MHz, 250 scans) der für das grafting-onto verwendeten Hauptkette PCEVE 1100 nach Gefriertrocknung: Das Polymer ist im Rahmen der NMR-Genauigkeit frei von Nebenprodukten und Lösungsmittel.

Alle drei angeführten Indizien sprechen gegen Quaternisierung als Nebenreaktion, allerdings wurde ein dazu durchgeführter Handversuch – eine Lösung von PCEVE wurde in Cyclohexan mit einem Äquivalent TMEDA eine Woche gerührt – nach Gefriertrocknung unlöslich. Dazu ist zu bemerken, dass dazu bei einem Polymerisationsgrad größer 1000 natürlich auch schon ein Umsatz von 2 Promille ausreicht. Vermutlich wird die Quaternisierungsreaktion durch die hochreaktiven Carbanionen kinetisch unterdrückt; ob das auch für die (langsamere) Reaktion mit den Seitenketten gilt, ist aufgrund der durchgeführten Messungen nicht mit absoluter Sicherheit zu sagen, da die Hauptkette wegen ihrer vergleichsweise geringen Masse und sehr langsamen Relaxation im NMR nicht zugänglich ist. Vom LCPO in Auftrag gegebene Elementaranalysen zeigen aber Chloridfreiheit im Rahmen der Messgenauigkeit [74]. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in Abbildung 3.16 zeigt jedenfalls für DPE-EVE 1100 im Rahmen der üblichen NMR-Genauigkeit (ca. 5%) vollständigen Umsatz ohne Nebenprodukte: Die durch die Substitution eingebrachten 10 aromatischen Protonen wurden unter Einrechnung des CHCl_3 -Restsignals als interner Standard benutzt, das Verhältnis von 6:5:2:2:3 (a:b:c:d:e,

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

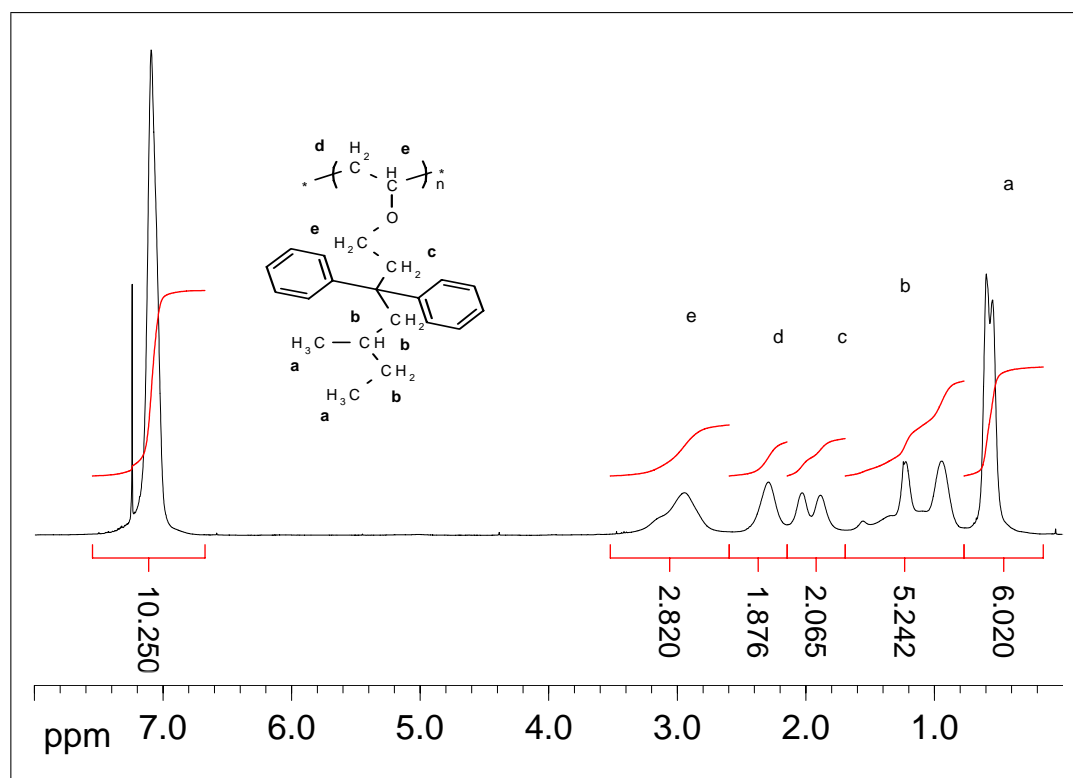


Abbildung 3.16. ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, 250 scans) der Vergleichshauptkette DPE-EVE1100: Der Umsatz mit dem Lithiumorganyl ist quantitativ, das Verhältnis der aliphatischen Protonen von 6:5:2:2:3 (a:b:c:d:e) entspricht dem aus der gezeigten Struktur zu erwartenden. In das Integral der als Vergleich benutzten 10 aromatischen Protonen ist das Restsignal von CHCl_3 mit einbezogen; Nebenprodukte sind im NMR nicht zu sehen.

$\sum \text{Ar} - \text{H} / \sum \text{R} - \text{H} = 10/18$) entspricht genau den zu erwartenden Werten (siehe Skizze im Spektrum).

Um die so hergestellten Bürstenpolymere direkt mit einem PMM (100% Pfropfdichte) vergleichen zu können, wurde ein Teil der verwendeten Seitenkette mit Etylenoxid abgebrochen und durch Reaktion mit Methacrylsäurechlorid zum MM umgesetzt, das nach Aufreinigung mit einem Umsatz von 56% zu einem hochmolekularen PMM polymerisiert werden konnte (Schema 3.17). Aus dem breitverteilten Produkt wurde zum Vergleich mit den restlichen Bürstenpolymeren mittels GPC und Fraktionssammler eine 90 s breite Fraktion im Bereich des Peakmaximums für LS und SANS gewonnen. Diese hat leider im Vergleich mit den gob-Bürsten einen etwas größeren Polymerisationsgrad, so dass die Moleküldimensionen nicht direkt vergleichbar sind, die intramolekularen Parameter sind hiervon jedoch nicht betroffen (siehe Abschnitte 3.4.2 und 3.4.5).

Die Rohprodukte des grafting-onto enthalten ebenso wie PMM noch erhebliche Mengen an Seitenketten, die vor der Charakterisierung der Bürstenpolymere ab-

3 Ergebnisse und Diskussion

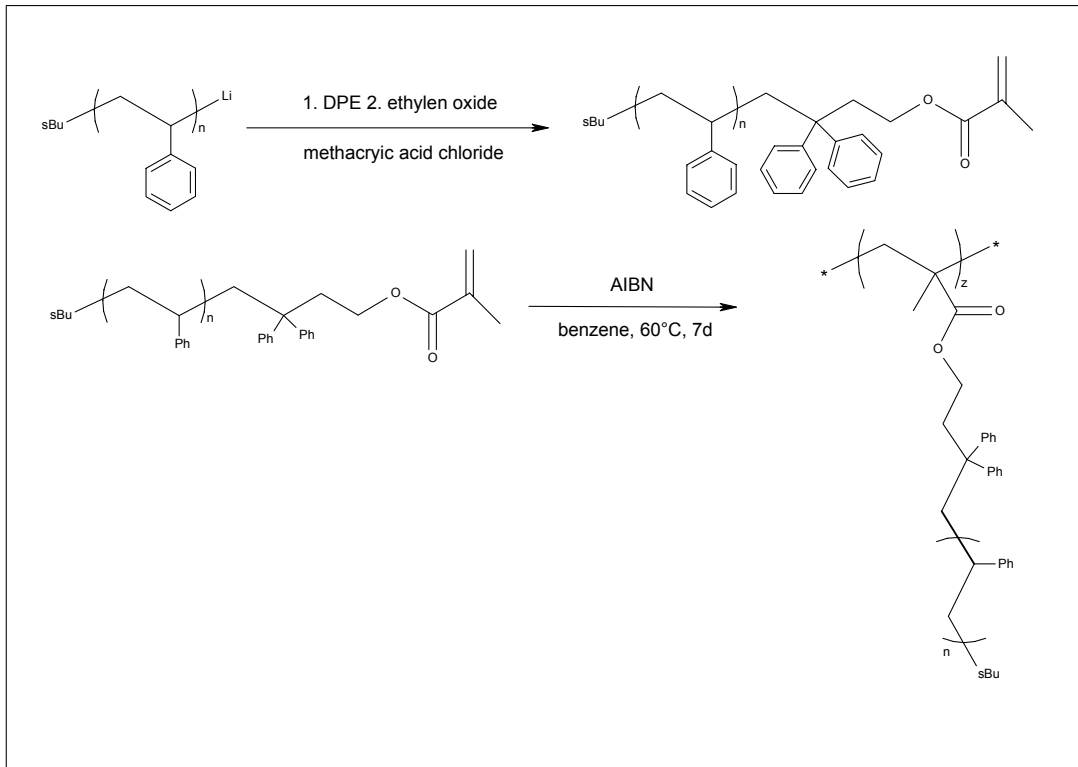


Abbildung 3.17. Schema der Herstellung des PS 45-pmm ($n = 45$, $z = 1750$): Die lebende Hauptkette aus den Pfropfungsreaktionen wird mit Etylenoxid abgebrochen, mit Methacrylsäurechlorid zum MM umgesetzt und nach Aufreinigung zur Bürste polymerisiert.

getrennt werden müssen. Nach erfolglosen Versuchen, dies durch fraktionierende Fällung oder Extraktion mit Petrolether/Cyclohexan-Gemischen zu erreichen, wurde in Zusammenarbeit mit S. Scholz und M. Groß ([139] und [43]) eine kommerzielle Ultrafiltration (Millipore-UF) durch Umbauten für organische Lösungsmittel nutzbar gemacht (siehe Abschn. 5.1.9.4).

3.4.2 Charakterisierung

Die charakteristischen Parameter eines Bürstenpolymers sind – neben seiner chemischen Zusammensetzung – Seitenkettenlänge, Hauptkettenlänge und Pfropfdichte (Grafting-Dichte, GD). Die Pfropfdichte wird im allgemeinen als Zahl der Verzweigungen pro vinyli-scher Wiederholungseinheit definiert, daher haben PMM stets eine Pfropfdichte von 100 %. Um alle Parameter bestimmen zu können, wurden die Molmassen bzw. Polymerisationsgrade von Seitenkette (M_n^{sc} bzw. P_n^{sc}), Hauptkette (M_w^{mc} ; P_w^{mc}) und Bürstenpolymere (M_w^B) gemessen. Die Zahl der Seitenketten einer Bürste ergibt sich aus ihrer Molmasse M_w^B , der Molmasse der Hauptkette M_w^{mc} und der Seitenkettenmolmasse M_n^{sc} (siehe Gleichung 3.2). Der

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

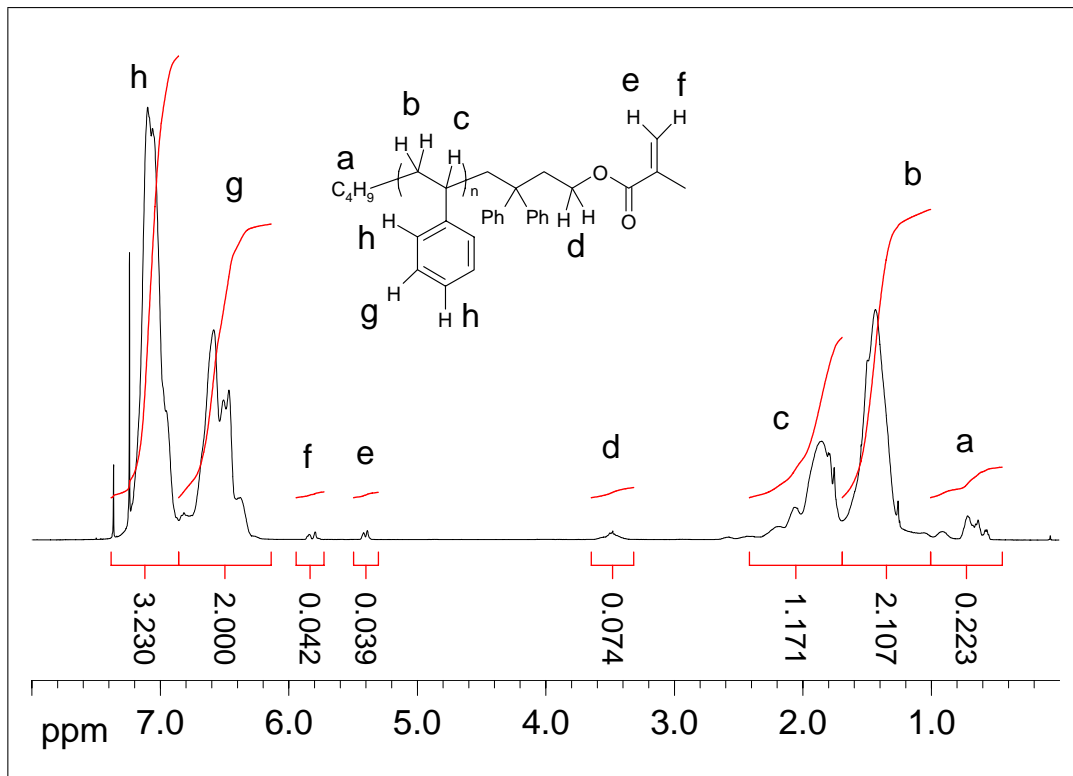


Abbildung 3.18. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, 250 scans) des aus PS 45 hergestellten MM. Die Protonen des Initiators (a) sind unterrepräsentiert; mit dem Integral von 0,223/9H ergibt sich ein Polymerisationsgrad von 80 und eine Funktionalität größer 100%. Das zugrundeliegende Problem ist die Überlappung des Signals mit dem großen Peak der aliphatischen Hauptkettenprotonen (b), die eine genaue Bestimmung der Intensität unmöglich macht.

absolute Wert der Seitenkettenmolmasse wurde mittels MALDI-ToF bestimmt: Abbildung 3.19 zeigt das Spektrum, es ergab sich $M_n = 4,9 \text{ kg/mol}$ und $\text{PD} = 1,03$. Der mittels Dampfdruckosmose bestimmte Wert betrug $M_n = 4,6 \text{ kg/mol}$ und ist damit etwas niedriger. Da Dampfdruckosmose bekannterweise extrem empfindlich auf niedermolekulare Verunreinigungen wie Lösungsmittelreste reagiert, ist diese Abweichung von $< 10\%$ vertretbar.

Die als Rückstand der UF erhaltenen und nach GPC-Analytik bis auf 1–2% seitenkettenfreien Bürstenpolymere wurden gefriergetrocknet und zunächst mittels GPC charakterisiert: Abbildung 3.20 (a) zeigt beispielhaft die Elugramme der Vergleichshauptkette DPE-EVE 1100 und PS 45-gob 13, -gob 37, -gob 67 im Vergleich mit dem aus derselben Seitenkette hergestellten PMM.

Die Kurven sind basislinienkorrigiert und flächennormiert. Wie zu erwarten ist das durch radikalische Polymerisation hergestellte PMM *viel* breiter verteilt ($\text{PD} = 4,45$) als die durch grafting-onto hergestellten Proben. Seine Kurve zeigt weiterhin eine niedermolekulare Schulter, die speziell bei der Polymerisation von MM

3 Ergebnisse und Diskussion

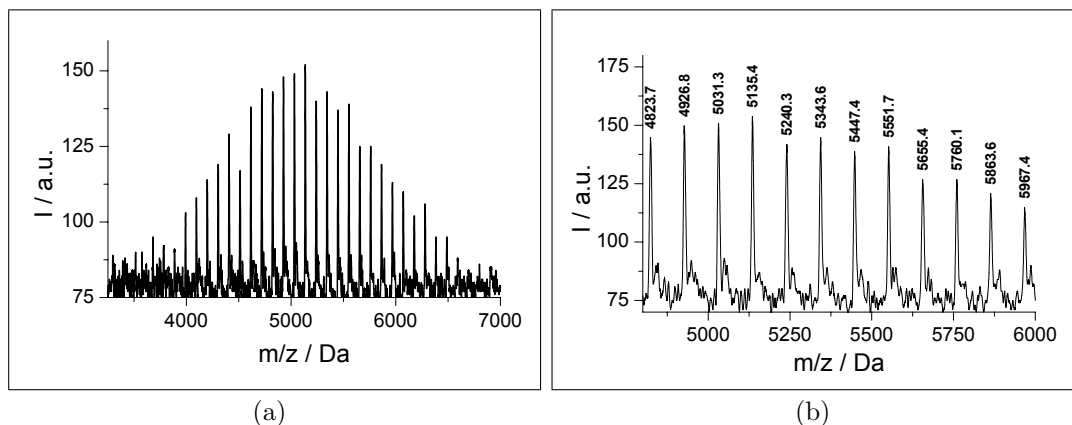


Abbildung 3.19. MALDI-ToF-Spektrum der mit Diphenylethylen funktionalisierten Seitenkette PS45. (a) Ergebnis: $M_n = 4,93$ kg/mol, PD = 1,03. (b) Ausschnitt; der gleichmäßige Abstand von 104 Da der Styroleinheiten ist deutlich zu erkennen, eine zweite Serie mit einer Differenz von ca. + 23 Da passt zur nicht mit DPE ($M = 180$ g/mol) funktionalisierten Kette.

mit Methacrylat-Endgruppe häufiger auftritt [47]. Vermutlich entstehen die entsprechenden niedermolekularen Bürsten durch Kettenabbruch mit zu Beginn der Polymerisation noch vorhandenen Verunreinigungen. Da das PMM also wie zu sehen sowohl Moleküle in der Größe der für die gob verwendeten Hauptkette als auch extrem lange zylindrische Bürsten enthält, ist es nicht sinnvoll, diese Proben direkt zu vergleichen. Durch Sammeln von GPC-Fractionen wurde im Bereich des Peakmaximums des PMM eine für LS und NS ausreichende Menge engverteiltes Bürstenpolymer gewonnen, das im Folgenden als PS 45-pmm 1750 bezeichnet wird.

Bei genauerer Betrachtung der Kurven fällt bei allen gob Proben das auftretende tailing zu niedrigen Molmassen auf, das deutlich stärker ausgeprägt ist als bei der eingesetzten Hauptkette. Dies hat mehrere Ursachen: Zunächst verdoppelt sich durch die Reaktion mit DPE-BuLi bzw. PS 45-DPE-Li das Brechungsinkrement in etwa (von 0,0875 mL/g auf 0,160 bis 0,184 mL/g), was die Detektierbarkeit verbessert. Dieses Argument bedeutet schlicht, dass bei der Messung von PCEVE ein Teil des tailings wegen zu geringer Änderung des detektierten Brechungsindex in der Basislinie verschwindet. Weiterhin steigt durch die beim Pfropfen erzielte Streckung der Hauptkette auch ganz real die hydrodynamische Dispersität, weil der Fadenendabstand und damit R_h bei einem Stäbchen proportional zur Zahl der Wiederholungseinheiten ist und bei einem Knäuel nur zu deren Wurzel. Dies zeigt sich – trotz einiger Ausreißer – im Trend der Dispersitäten auf der rechten Seite der Abbildung 3.20; DPE-EVE 1100 hat eine Polydispersität von 1,46, PS 45-gob 67 jedoch von 1,75. Schließlich kommt es bei semiflexiblen Bürstenpolymeren auch noch zur so genannten anomalen Elution [22]. Dabei verlässt ein Teil der *sehr* großen Moleküle die Säule erst *nach* den kleineren, zeigt

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

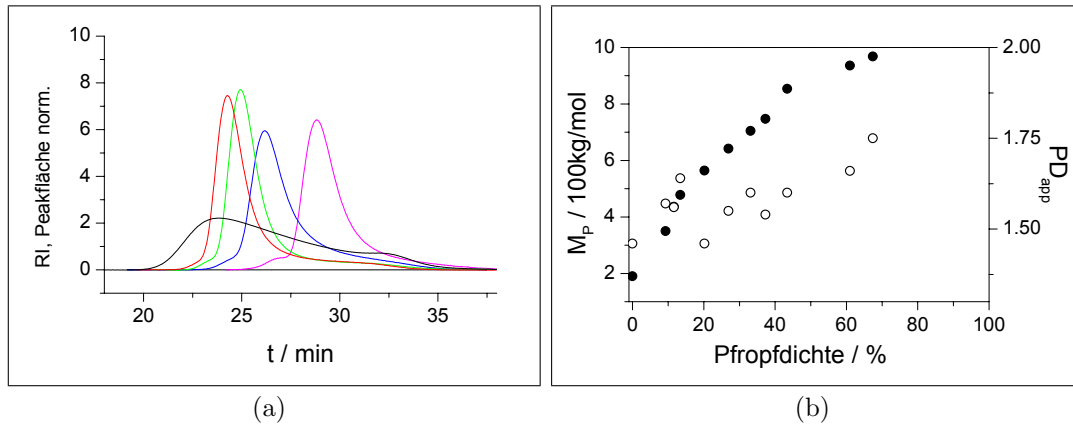


Abbildung 3.20. GPC-Analyse der von überschüssigen Seitenkette befreiten Bürstenpolymere: (a) Elugramme (1 mL/min THF, Probenkonzentration ca. 10 g/L) von **DPE-EVE 1100**, **PS 45-gob 13**, **PS 45-gob 37**, **PS 45-gob 67** und **PS 45-pmm** (b) Vergleich der gemessenen Peakmolmassen M_P (●) und Polydispersitäten PD (○).

also im Bezug auf die GPC-Trennung inverses Verhalten. Zurückgeführt wird dies üblicherweise auf den partitiellen Partikelcharakter der Bürstenpolymere in Kombination mit ihrer anisotropen Form: lange Stäbchen können in den Poren des Trenngels leichter ‚steckenbleiben‘ als kürzere. Bei breitverteilten PMM-Proben ist dies nur mittels GPC-Lichtstreuung nachzuweisen, weil der geringe Massenanteil der hochmolekularen Fraktion von den regulär später eluierenden kugelförmigen Bürsten überdeckt wird. Anhand der mittels GPC gewonnenen PMM-Fractionen von 30 s Breite (Abb. 3.22 b) zeigt sich, dass anomale Elution bei eng verteilten Bürstenpolymeren tatsächlich eine signifikante Rolle spielt und nicht nur mittels GPC-MALLS sondern auch in der regulären UV-Detektion sichtbar wird. Alle Fraktionen zeigen ein tailing zu niedrigen Molmassen, das auf diesen Effekt zurück geht. Bei Fraktion 15, 20 und 25 zeigt sich auch ein tailing zu großen Molmassen; dieses ist real, es handelt sich dabei um die großen Moleküle, die während der GPC-Fraktionierung durch anomale Elution in diese niedermolekularen Fraktionen gelangt sind. Eine Vielwinkel-Lichtstreuung in einer an den RI-Detektor der THF-GPC angeschlossenen Durchflussküvette räumte schließlich letzte Zweifel aus: Die nach dem Peakmaximum ansteigenden Trägheitsradien belegen eindeutig die Elution großer Moleküle im tailing. Korrekterweise ist darauf hinzuweisen, dass diese Analyse aus Zeitgründen mit einer der in Abschnitt 3.5 vorgestellten Kern/Schale-Bürsten durchgeführt wurde. Da beide Moleküle die maximal mittels grafting-onto erreichbare GD haben und sich in GPC- und Lichtstreu-Analytik prinzipiell gleich verhielten, sollte dies aber keinen Unterschied machen. Um aus der R_g/M_w -Beziehung die Kuhlänge zu bestimmen, wie es bei breit verteilten PMM möglich ist, ist hier der Peak zu schmal,

3 Ergebnisse und Diskussion

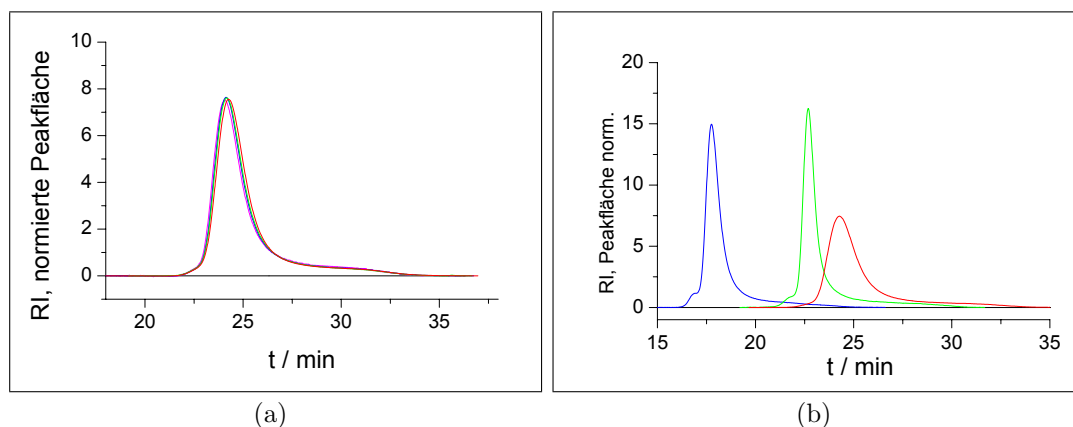


Abbildung 3.21. Überprüfung der Elution von PS 45-gob 67 (a) Auf Überladungseffekte: Variation der Polymerkonzentration in THF **1 mg/mL**, **2,5 mg/mL**, **5 mg/ml** und **10 mg/mL**. (b) Auf adsorptive Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial: Messung auf unterschiedlichen Anlagen in **DMF**, **Chloroform** und **THF**

bzw. es existieren zu wenig unterschiedlich lange Moleküle, um eine Aussage zu gewinnen.

Zur Überprüfung des ungewöhnlichen Elutionsverhaltens wurden zwei weitere Experimente gemacht: Die sehr gute Übereinstimmung im Rahmen einer Konzentrationsreihe (Abb. 3.21, links) zeigt eindeutig, dass es sich bei den eben besprochenen Phänomenen nicht um einen Überladungseffekt der Säule handelt. Um auch adsorptive Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial auszuschließen, die ebenfalls zu dem in THF beobachteten tailing führen könnten, wurde die Probe noch auf zwei anderen Säulensätzen in Chloroform und DMF vermessen (Abb. 3.21, rechts). Das Ergebnis war im Bezug auf das tailing bis auf die entsprechend verschobenen Elutionszeiten nahezu gleich, allerdings traten sowohl in Chloroform, als auch in DMF deutlich hochmolekulare Schultern auf, wobei nicht klar ist, ob es sich hier um Artefakte nahe der Ausschlussgrenze handelt, oder um einen Effekt der Lösungsmittel-Säulenmaterial-Kombination.

Diese hochmolekularen Schultern, die schon im Abschnitt zur Synthese dieser Bürsten diskutiert wurden, sind eine weitere Irregularität. Sie sind in THF bei DPE-EVE 1100 ausgeprägt, bei PS 45-gob 13 schwach und bei den übrigen beiden nicht vorhanden. Da die Überprüfung von Überladungseffekten negativ war (Abb. 3.21 links), ist davon auszugehen, dass sie real ist; wegen der in umgekehrter Reihenfolge steigenden Reaktionszeit kann dies aber kaum auf Quaternisierung (Abb. 3.14) zurückgeführt werden, die zumindest bis zur Genauigkeit des $^1\text{H-NMR}$ auch nicht detektiert werden konnte (Abb. 3.16). Eine mögliche Erklärung ist Transmetallierung, obwohl diese bei Raumtemperatur und in unpolaren Lösungsmitteln nicht bevorzugt werden sollte und das entstehende aliphatische Carbanion ($pK_a \approx 45$) wesentlich basischer ist als das von zwei Phenylresten stabilisierte

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

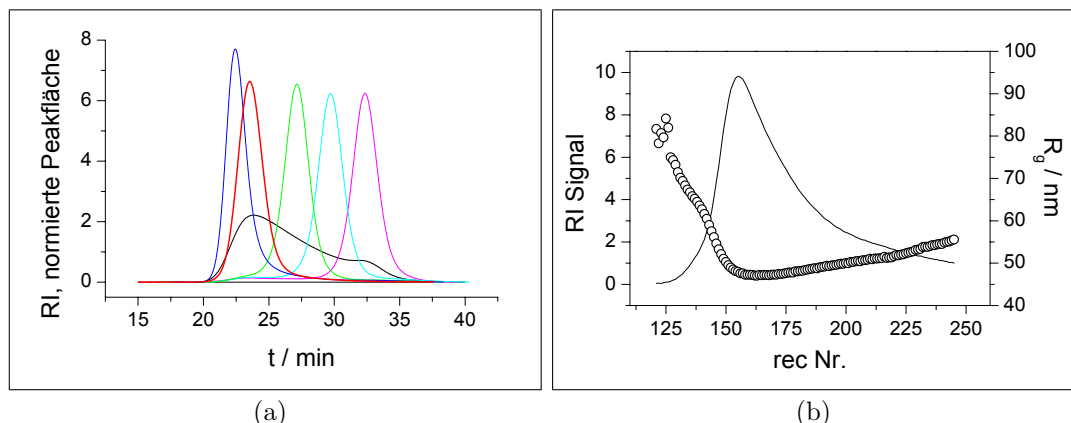


Abbildung 3.22. Anomales Elutionsverhalten von Bürstenpolymeren: (a) Elugramme der GPC-Fractionen von **PS 45-pmm**, **Fr. 5**, **Fr. 7-9**, **Fr. 15**, **Fr. 20** und **Fr. 25**; in der UV-Detektion sind Hoch- und niedermolekulares tailing zu sehen. (b) GPC-MALLS-Analyse von PS17-PI 18-gob, RI (—) und MALLS-Detektion (R_g , o); die im ‚tailing‘ eluierten Moleküle sind größer als die im Peakmaximum.

($pK_a \approx 30$). Die Probe PS17-PI 18-gob der PS-PI-Serie, die mit einem höheren Überschuss an lebender Seitenkette längere Zeit in der Reaktionslösung war, wies eine zu hohe Molmasse auf, die sehr wahrscheinlich als Produkt partieller Kopplung zu verstehen ist (Abschn. 3.5.3). Da sich der Grund dieses Verhaltens trotz der folgenden Diskussion nicht völlig eindeutig klären ließ, wurde auf die Verwendung der strittigen Probe verzichtet.

Es wurde zunächst vermutet, dass die schwache Aufwärtsbiegung der $q \rightarrow 0$ -Extrapolationen beinahe aller Zimmlots im Zusammenhang mit einer Kopplung steht. Eine Aufwärtsbiegung in Kc/R_θ gegen q^2 ist normalerweise ein Zeichen für polyelektrolytisches Verhalten und sollte dementsprechend durch Zugabe von Fremdsalz verschwinden. Dies war nicht der Fall (Abbildung 3.47 f), außerdem trat derselbe Effekt auch bei dem analogen PMM PS 45-pmm 1750 auf, das vom Syntheseweg her kein Polyelektrolyt sein kann. Die Krümmung ist sichtbar konzentrationsabhängig, was zusammen mit den hohen Intensitäten (≥ 500 MHz) der höchsten Konzentrationen Grund für eine Überprüfung des Photomultipliers war. Diese ergab ca. 1,5% Abweichung von der Linearität im Bereich dieser hohen Countraten, was eine mögliche Erklärung ist. Die höchste Konzentration der Messungen ist daher i. A. nicht sehr verlässlich; die Abweichung hat aber praktisch keinen Einfluss auf die bestimmten Molmassen, daher wurde auf die sehr zeitaufwändige erneute Analyse aller Proben verzichtet.

3 Ergebnisse und Diskussion

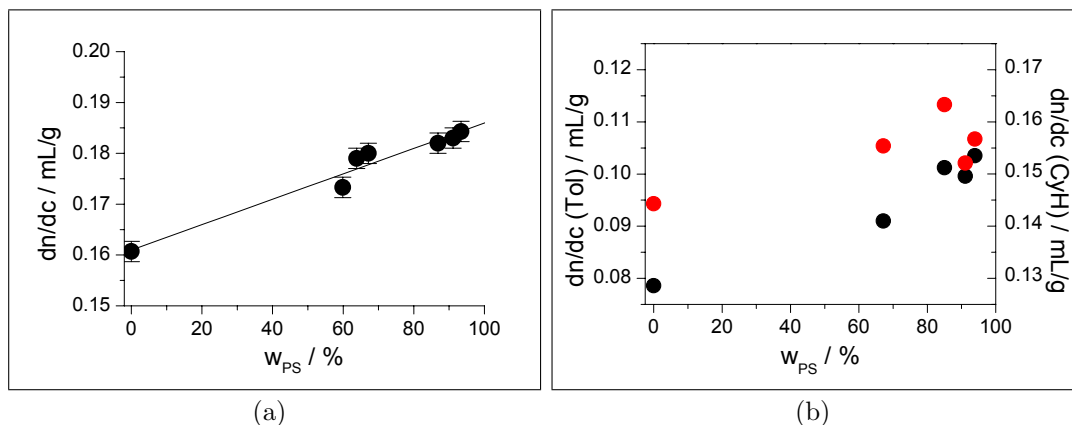


Abbildung 3.23. Brechungsinckremente der Bürstenpolymere, gemessene Werte (●) und Linearer Fit (—) (a) In THF: $dn/dc = 0,1610 + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot w_{PS}$ (b) In Toluol und Cyclohexan wurden die Einzelmesswerte verwendet.

3.4.3 Lichtstreuung: Änderung der Hauptkettenkonformation

Um über die Molmasse der Bürsten die tatsächliche Pfropfdichte (GD) zu erhalten, wurden alle Proben dieser Serie zunächst in THF mittels LS charakterisiert. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3.4 angegeben, die entsprechenden Zimplots zeigen Abb. 3.26 und 3.27 am Ende des Abschnitts. Aus den erhaltenen Molmassen der Bürsten M_w^B , der aus der MALDI-ToF-Analyse gewonnenen Molmasse der Seitenkette M_n^{sc} und der Molmasse der Hauptkette M_w^{mc} wurden mittels

$$n_{sc} = (M_w^B - M_w^{mc}) / M_n^{sc} \quad (3.2)$$

$$GD = n_{sc} \cdot 100 / P_w^{mc}$$

zunächst die Anzahl der Seitenketten und daraus dann die prozentuale Pfropfdichte GD errechnet. Wichtig ist im Weiteren noch die Definition des Gehalts an Polystyrol w_{PS} und der Masse der statistischen Wiederholungseinheit M_{SWE} . Dies ist die Masse, die sich statistisch im Querschnitt einer vinylichen Wiederholungseinheit der Hauptkette befindet, konkret also die Summe der Massen des PCEVE-BuLi-DPE-Addukts und dem mit der Pfropfdichte gewichteten Anteil einer Seitenkette:

$$w_{PS} = \frac{100 (M_w^B - M_w^{mc})}{M_w^B} \quad (3.3)$$

$$M_{SWE} = M_{DPE-EVE} + M_n^{sc} \cdot GD / 100$$

Abbildung 3.24 (a) zeigt, wie der Trägheitsradius der Bürsten *gleicher Hauptkettenlänge* durch die erhöhte Pfropfdichte immer größer wird. Verursacht wird

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

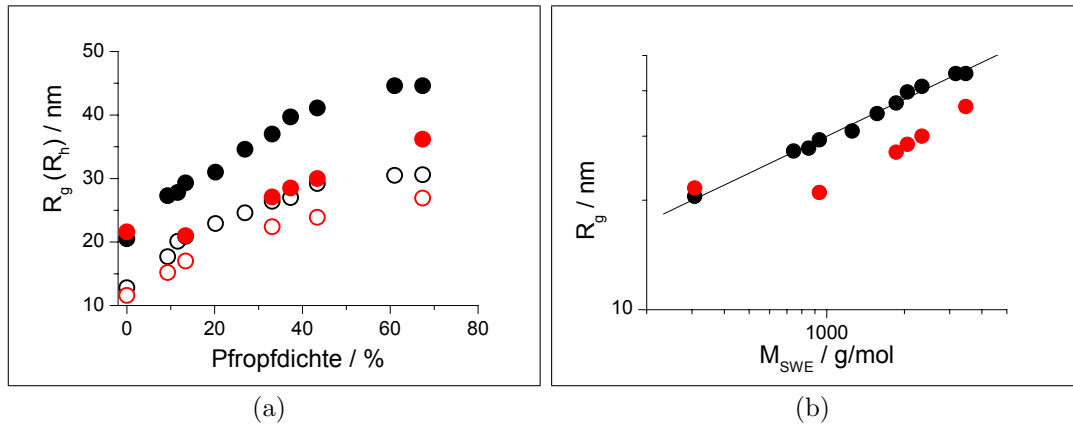


Abbildung 3.24. Vergleich der Moleküldimensionen von Bürstenpolymeren mit gleicher Hauptkettenlänge und unterschiedlicher Pfropfdichte: (a) Vergrößerung von Trägheitsradien (R_g , ●) und hydrodynamischen Radien (R_h , ○) in **THF** und **Cyclohexan** mit zunehmender Pfropfdichte. (b) Doppelt logarithmische Auftragung der Trägheitsradien gegen die Masse der statistischen Wiederholungseinheit M_{SWE} , in THF ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $0,34 \pm 0,01$.

dies – wie in Abb. 3.11 skizziert – durch die zunehmende Streckung der Hauptkette: die Moleküle gehen aus einer Knäuel- in eine semiflexible Zylinderform über. Weiterhin ist klar zu erkennen, dass die Lösungsmittelqualität die Moleküldimension deutlich ändert: THF ist für Polystyrol ein gutes, Cyclohexan aber ein θ -Lösungsmittel, daher nehmen die Seitenketten dort weniger Platz ein – und die Hauptkette kann stärker knäueln, so dass die Bürste ‚schrumpft‘. Dieser Effekt entspricht der Diskussion zu Abb. 1.2 in der Einleitung, entsprechend nimmt er mit steigender Pfropfdichte zu, da nur eine dicht gefraufte Bürste eine weitgehend gestreckte Hauptkette aufweist, die entsprechend stark auf die reduzierte Abstoßung der Seitenketten reagiert. Eine interessante Einzelheit ist der Trägheitsradius der zu 13% gepfropften Bürste in Cyclohexan: Dieser ist trotz etwa verdreifachter Molmasse etwas *kleiner* als die entsprechende Hauptkette. Der Grund dafür ist, dass die Löslichkeit dieses Moleküls bereits von den $> 60\%$ Seitenkette bestimmt wird und Cyclohexan für die Hauptkette ein gutes, für die PS aber ein schlechtes Lösungsmittel darstellt. Daher ist der Raumananspruch der Seitenketten zu klein um zu einer erheblichen Streckung der Hauptkette führen, die den Trägheitsradius vergrößern würde.

In Abb. 3.24 (b) wurden die Trägheitsradien doppelt logarithmisch gegen die Masse der statistischen Wiederholungseinheit (M_{SWE}) aufgetragen, die Steigung beträgt in THF $0,34 \pm 0,01$. Da die Messungen in Cyclohexan aufgrund der eben diskutierten unterschiedlichen Löslichkeit von Haupt- und Seitenkette keinen linearen Zusammenhang ergeben, ist nicht klar, ob hinter diesem Verhalten eine physikalische Gesetzmäßigkeit steht, oder ob es sich lediglich um eine zufälli-

3 Ergebnisse und Diskussion

Probe	M_p^a	PD ^a	M_w^b	M_{SWE}^b	A_2^b	R_g^b	R_h^b	ρ
DPE-EVE 1100	190	1,46	380	0,308	195±12	20,7	12,3	1,68
PS 45-gob 9	354	1,57	818	0,744	116±9	27,3	17,7	1,54
PS 45-gob 11	440	1,56	938	0,853	118±9	27,8	20,1	1,38
PS 45-gob 13	476	1,64	1030	0,937	76±15	29,3	20,9	1,40
PS 45-gob 20	565	1,46	1380	1,26	60±5	31,0	22,9	1,35
PS 45-gob 27	645	1,55	1730	1,57	68±7	34,6	24,6	1,41
PS 45-gob 33	710	1,60	2050	1,86	55±10	37,0	26,4	1,40
PS 45-gob 37	750	1,54	2250	2,06	42±5	35,7	26,4	1,35
PS 45-gob 43	881	1,60	2580	2,35	47±10	41,1	29,2	1,41
PS 45-gob 61	942	1,66	3490	3,17	52±9	44,6	30,5	1,46
PS 45-gob 67	971	1,75	3820	3,46	75±11	44,6	30,6	1,46
PS 45-PMM 1750	954	1,36	8830	5,04	29±6	69,2	44,5	1,56

Tabelle 3.4. Charakterisierung der Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte in THF (LS von DPE-EVE 1100 und PS 45-gob 37 in Toluol): a = GPC-Wert, b = LS-Wert; Molmassen sind in kg/mol angegeben, A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL/g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm; mehr Details finden sich in Abschnitt 5.1.8, die verwendeten Brechungsinckremente und LM-Parameter in den Tabellen 5.2 und 5.1.

ge Übereinstimmung handelt. An dieser Stelle wäre es interessant, den Effekt zunehmender Masse aufgrund unterschiedlicher Pfropfdichte mit dem aufgrund unterschiedlich langer Seitenketten zu vergleichen. Dies ist leider nicht möglich, da es sich bei der Probenreihe unterschiedlicher Seitenkettenlänge um PMM mit sehr verschiedenen Polymerisationsgraden handelt [26], so dass das der Trägheitsradius nicht wie in diesem Fall als direktes Mass für die Streckung der Hauptkette dienen kann. Ein Vergleich der R_g/M_w -Beziehungen aus GPC-MALLS-Kopplung wäre prinzipiell möglich, jedoch sind diese Messungen für die eng verteilten gob dieser Arbeit nicht aussagekräftig, wie bereits in den Ausführungen zu Abb. 3.22 (b) diskutiert wurde.

Im Folgenden werden die Ergebnisse noch etwas detaillierter diskutiert: Die zur Bestimmung der Molmassen notwendigen Brechungsinckremente ergaben erwartungsgemäß einen linearen Zusammenhang mit dem Massenanteil an Polystyrol wie in Abb. 3.23 gezeigt. Durch lineare Extrapolation konnte daher die Genauigkeit der Einzelmessungen (ca. $\pm 0,002 \text{ mL/g}$) verbessert werden, ohne dass *alle* Brechungsinckremente tatsächlich gemessen werden mussten. Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit von Molmasse (bzw. w_{PS}) und dn/dc wurden die Werte dreimal iteriert, wobei die Brechungsinckremente zwischen zweiter und dritter Näherung auf der dritten Nachkommastelle konstant blieben. Für die 4 SLS in Cyclohexan und Toluol (siehe Tabellen 3.5 und 3.6) wurden wegen der stärker streuenden dn/dc -Messungen die Einzelwerte verwendet (Abb. 3.23 b).

Die Konzentrationsabhängigkeit der DLS ist bei den gezeigten Proben sehr schwach, wie Abbildung 3.25 beispielhaft zeigt: Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist fast

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

Null, kleinster und größter Wert liegen weniger als 1 nm auseinander. Wegen der im Vergleich zu den PMM eng verteilten Proben ist auch die q -Abhängigkeit bei allen gob Proben schwach: sie beträgt nur etwa $\pm 2,0$ nm im Vergleich zu $\pm 8,0$ im Fall des PVP 47-pmm 1420 (siehe Abb. 3.3). Infolgedessen wurden für DLS-Vergleiche unterschiedlicher gob gegebenenfalls die apparenten Diffusionskoeffizienten mehrerer Konzentrationen gemittelt aufgetragen (siehe Abb. 3.25 c).

Die Auftragung der A_2 -Werte in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Abb. 3.25 d) zeigt ebenfalls den zu erwartenden Trend: Mit zunehmender Molmasse nimmt A_2 ab.

Schließlich soll noch auf die im Laufe der Pfropfung zunächst ab- und dann wieder zunehmenden ρ -Verhältnisse hingewiesen werden (Tabelle 3.4). Diese sind definiert als $\rho = R_g/R_h$ und spezifisch für eine bestimmte Polymer-Architektur, Werte von 1,5 bis 1,8 sind typisch für Polymerknäuel. Je besser das Lösungsmittel, desto höher der Wert; eine breitere Verteilung der Probe erhöht ebenfalls das ρ -Verhältnis. Die bestimmten Werte passen gut zu diesen theoretischen Vorhersagen, leider unterscheiden sich die Werte für Knäuel und semiflexible Zylinder nicht wesentlich, da erstere der Grenzfall des semiflexiblen Zylinders für N gegen unendlich sind. Daher ist kein klarer Übergang zu sehen ist, verglichen mit Werten früherer Arbeiten im AK-Schmidt über Polymakromonomere sind die gefundenen Werte eher niedrig; dies könnte im Umkehrschluss zum vorher gesagten auf die relativ geringe Polydispersität zurückgehen. Die ρ -Werte in Cyclohexan sind kleiner als in THF bzw. Toluol (Tabellen 3.5 und 3.6), was mit den bekannten Messungen übereinstimmt und als Folge der geringeren Steifigkeit bzw. der schlechteren Lösungsbedingungen aufgefasst wird. Insgesamt ergeben die Lichtstreu-Experimente ein schlüssiges Bild dieser sehr interessanten Probenreihe.

3 Ergebnisse und Diskussion

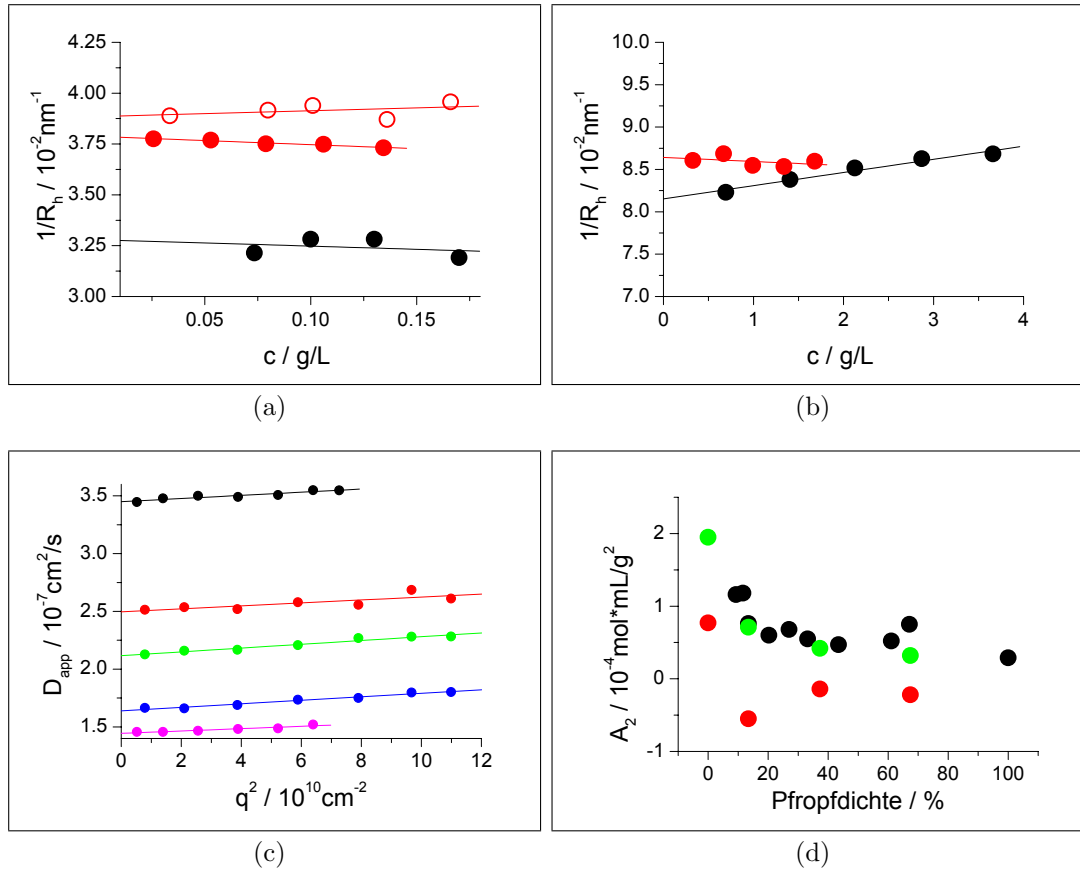


Abbildung 3.25. Details der LS-Analysen von Bürstenpolymeren mit gleicher Hauptkettenlänge und unterschiedlicher Pfropfdichte. (a) Vergleich der DLS von PS 45-gob 67 in **THF**: $R_h(c = 0) = 30,5 \text{ nm}$ und **Cyclohexan** bei 20°C (\circ) $R_h(c = 0) = 25,7 \text{ nm}$ und 25°C (\bullet) $R_h(c = 0) = 26,4 \text{ nm}$; Auftragung der für $q \rightarrow 0$ extrapolierten Werte einer Konzentrationsreihe: Die c -Abhängigkeit von R_h ist bei den gepfropften Bürsten sehr gering. (b) DPE-EVE 1100 in **Toluol** $R_h(c = 0) = 12,3 \text{ nm}$ und **Cyclohexan** $R_h(c = 0) = 11,6 \text{ nm}$ (c) DLS-Vergleich der $q^2 \rightarrow 0$ Extrapolation der apparenten Diffusionskoeffizienten in THF: **DPE-EVE 1100** ($R_h = 12,8 \text{ nm}$), **PS 45-gob 9** ($R_h = 17,7 \text{ nm}$), **PS 45-gob 13** ($R_h = 20,9 \text{ nm}$), **PS 45-gob 37** ($R_h = 27,0 \text{ nm}$) und **PS 45-gob 67** ($R_h = 30,6 \text{ nm}$). Die q^2 -Abhängigkeit ist ebenfalls schwach, die Proben sind eng verteilt und haben μ_2 -Werte zwischen 0,05 und 0,08 (d) Trend der A_2 -Werte der SLS: In THF (\bullet) und Toluol (\circ) Abnahme um ca. eine Dekade zwischen linearer Kette und PMM; in Cyclohexan für alle gepfropften Proben leicht negativ und im Rahmen des Fehlers konstant.

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

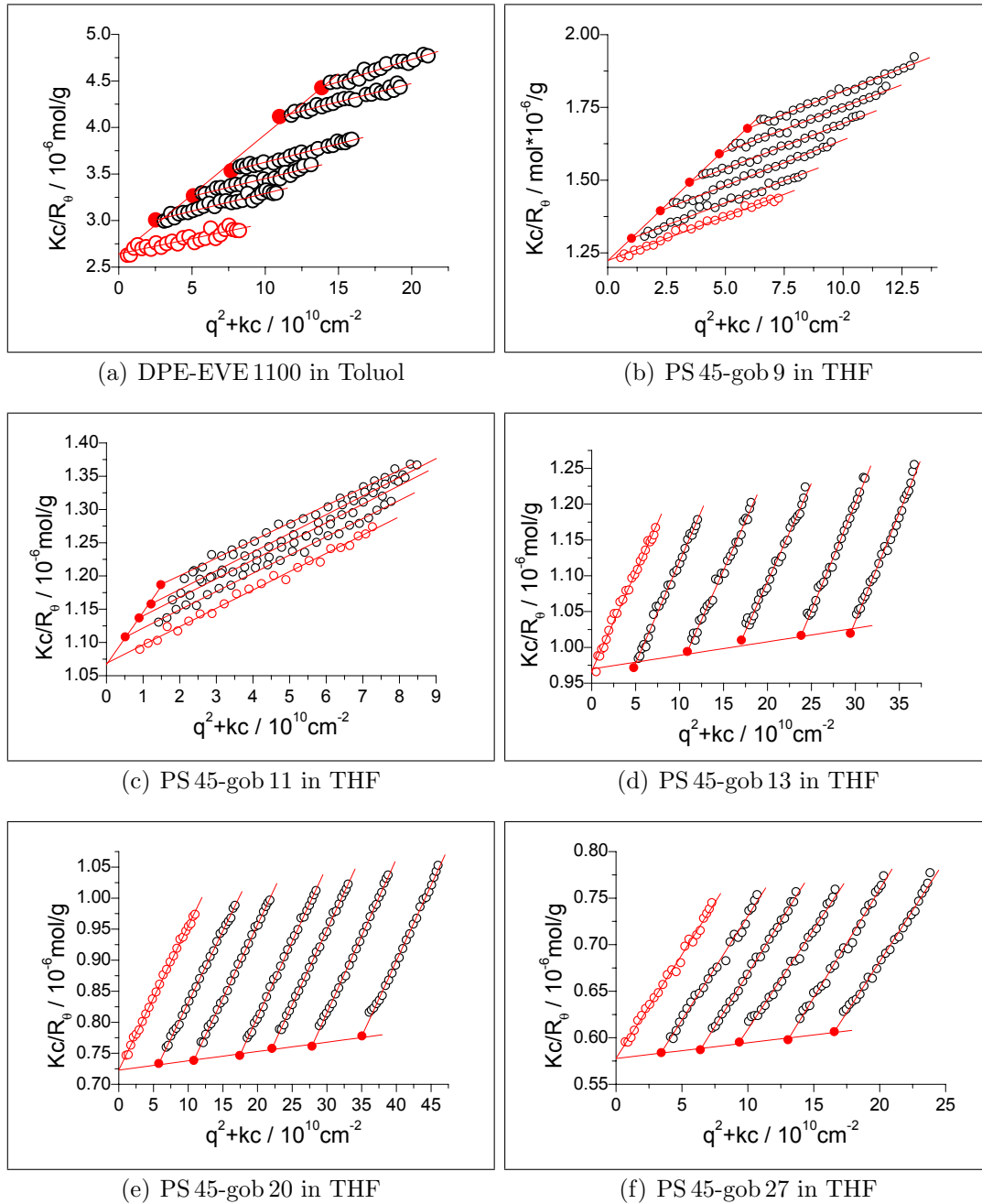


Abbildung 3.26. Zimmplots der PS-gob-Bürstenpolymere. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 3.4 im Vergleich. (a) Konzentrationen von 0,4 g/L bis 4 g/L, $k = 3 \cdot 10^{13}$ cm/g (b) Konzentrationen von 0,3 g/L bis 2 g/L, $k = 3 \cdot 10^{13}$ cm/g (c) Konzentrationen von 0,08 g/L bis 0,5 g/L, $k = 3 \cdot 10^{13}$ cm/g (d) Konzentrationen von 0,06 g/L bis 0,37 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (e) Konzentrationen von 0,07 g/L bis 0,44 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (f) Konzentrationen von 0,04 g/L bis 0,2 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g

3 Ergebnisse und Diskussion

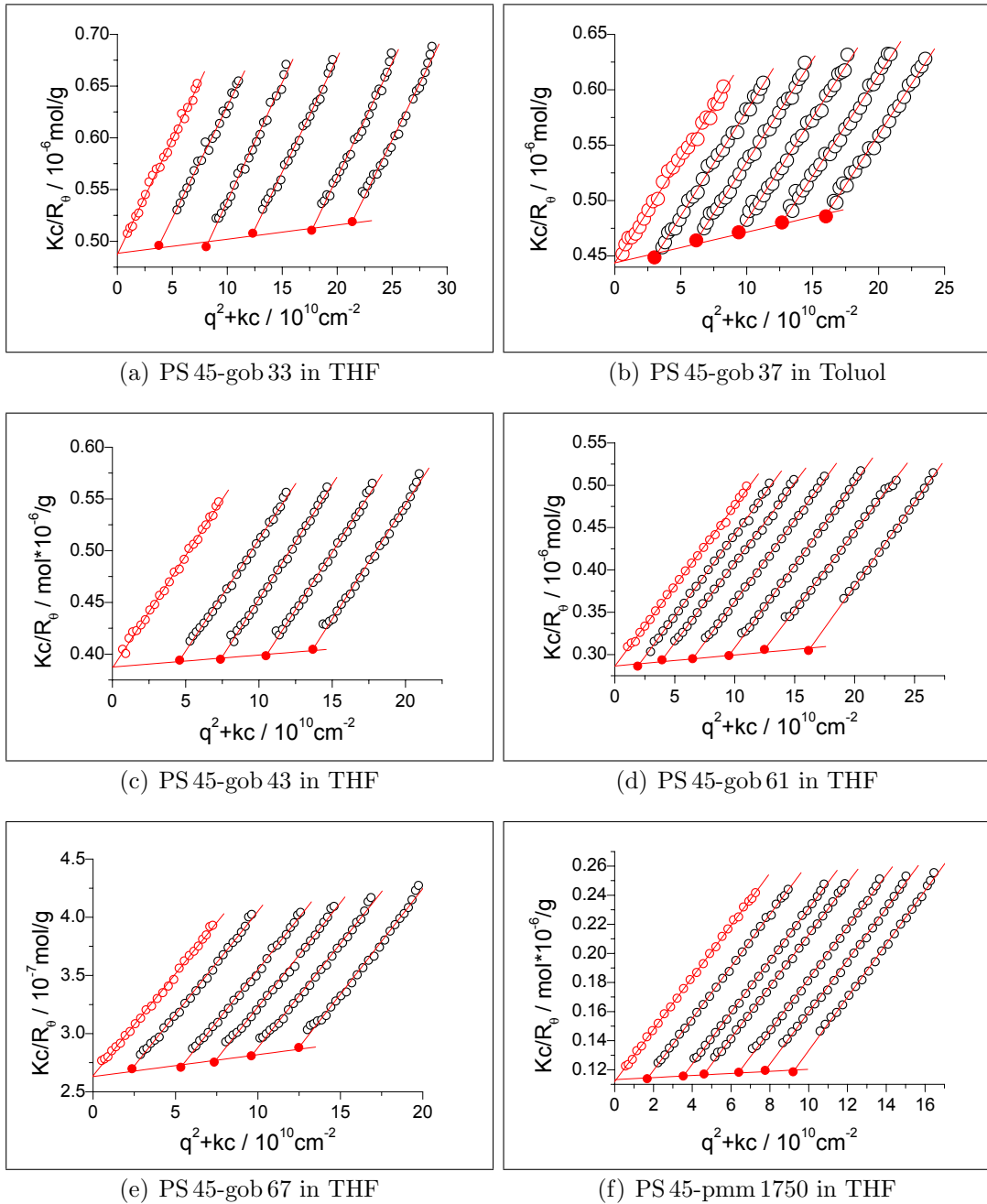


Abbildung 3.27. Zimmplots der PS-gob-Bürstenpolymere. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 3.4 im Vergleich. (a) Konzentrationen von 0,4 g/L bis 4 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (b) Konzentrationen von 0,3 g/L bis 2 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (c) Konzentrationen von 0,08 g/L bis 0,5 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (d) Konzentrationen von 0,06 g/L bis 0,37 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (e) Konzentrationen von 0,07 g/L bis 0,44 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g (f) Konzentrationen von 0,04 g/L bis 0,2 g/L, $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

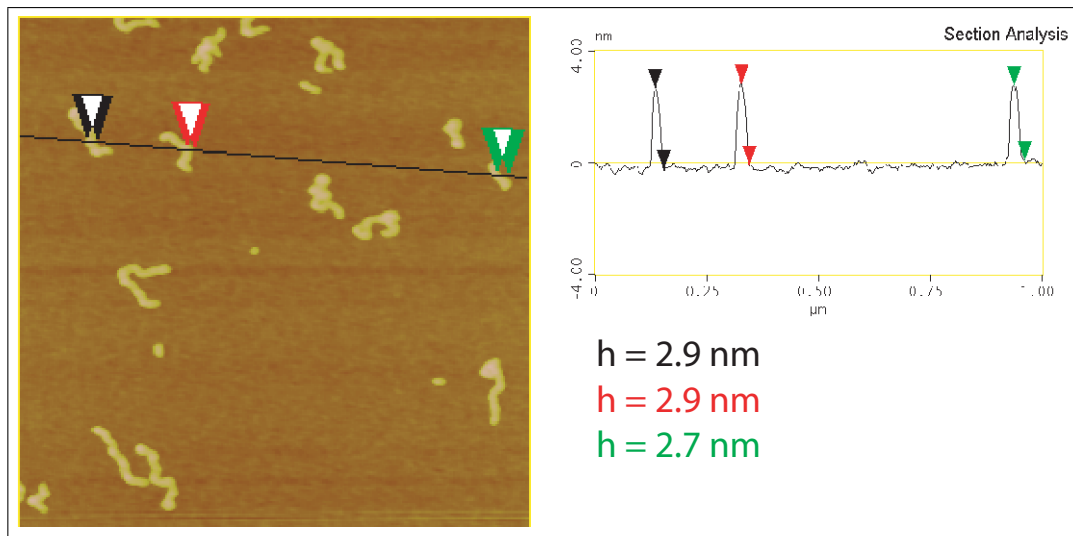


Abbildung 3.28. AFM Höhenanalyse (Tapping Mode, (Kantenlänge der Abbildungen ist $1\ \mu\text{m}$)) von PS 45-gob 67. Die Höhe der Bürsten ist recht einheitlich; um unbewusstes Herausheben ‚schöner‘ Stellen zu vermeiden, wurde für Vergleiche aber die statistische Partikelanalyse der NanoScope-Software verwendet.

3.4.4 AFM-Analyse: Einzelne Moleküle auf Oberflächen

AFM-Abbildungen sind gut geeignet, in einer Probenreihe qualitative Unterschiede anschaulich zu machen, trotz der schon erwähnten Einschränkungen (Abschn. 3.3.1) bei der Genauigkeit der Quantifizierung. Es gelang, die gesamte Serie von Bürstenpolymeren unterschiedlicher Pfropfdichte durch Schleuderbeschichtung ihrer Lösungen in Cyclohexan auf kohlebeschichtetem Mica abzubilden; die Abbildungen 3.28 (links) und 3.29 (a-d) zeigen beispielhaft einige Aufnahmen. Verglichen mit Polymakromonomeren fällt insgesamt die geringe Zahl an kugel- bzw. kartoffelförmigen Bürsten auf, da die Hauptkette hier relativ eng verteilt ist.

In Abbildung 3.29 ist klar zu sehen, wie Breite, Steifigkeit und Konturlänge der Moleküle mit der Zahl an Seitenketten zunehmen: (a) ist eine Abbildung der Hauptkette DPE-EVE 1100, die Moleküle liegen als kollabierte Knäuel vor, die nur teilweise bereits gestreckt sind. Die nächste Probe hat 20% Seitenketten; hier beginnt sich bereits die typische wurmartige Struktur der Bürstenpolymere auszubilden. PS 45-gob 37 zeigt diese Form bereits völlig klar mit nur wenigen kollabierten Stellen, vorzugsweise an Enden oder engen Biegungen der Bürsten. Der Einfluss verschiedener Parameter auf den Kollaps von Bürsten bei der Schleuderbeschichtung wird ausführlich in [26] diskutiert; die dort gewonnenen Erfahrungen waren Ausgangspunkt der Untersuchungen dieser Arbeit. Bei den Messungen der Bürstenpolymere unterschiedlicher Pfropfdichte stellte sich heraus, dass hier das Aufbringen der Lösung mit einer Temperatur von ca. $30\text{--}35\ ^\circ\text{C}$

3 Ergebnisse und Diskussion

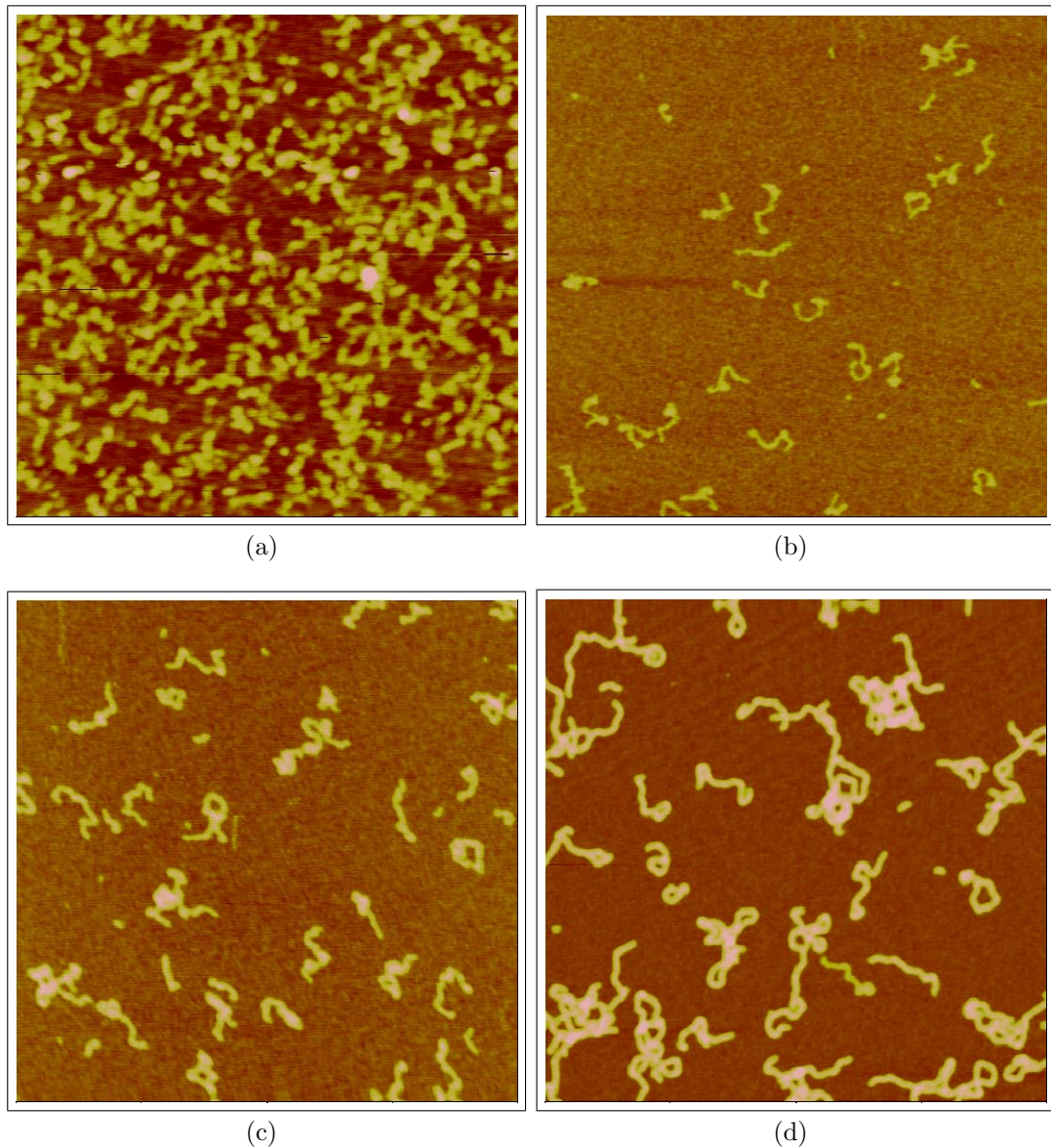


Abbildung 3.29. AFM-Höhenanalyse (Tapping Mode, Kantenlänge der Abbildungen ist $1\ \mu\text{m}$) von Bürsten mit von (a) nach (d) steigender Pfropfdichte. Die Proben wurden durch spin-casting von Lösungen der Polymere in Cyclohexan auf kohlebeschichtetes Mica hergestellt: (a) DPE-EVE 1100 (Höhenskala 2 nm), (b) PS 45-gob 20 (Höhenskala 3 nm) (c) PS 45-gob 37 (Höhenskala 5 nm) (d) PS 45-pmm (Höhenskala 10 nm)

auf die ca. $22\ ^\circ\text{C}$ ‚kalte‘ Oberfläche im Bezug auf eine mögliche geringe Zahl kollabierter Moleküle die besten Resultate liefert. Die gewonnenen Abbildungen wurden ebenfalls quantitativ ausgewertet; [3.28](#) zeigt beispielhaft die manuelle Querschnittsanalyse von PS 45-gob 67. Die Höhe der Bürste ist mit ca. 2,8 nm

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

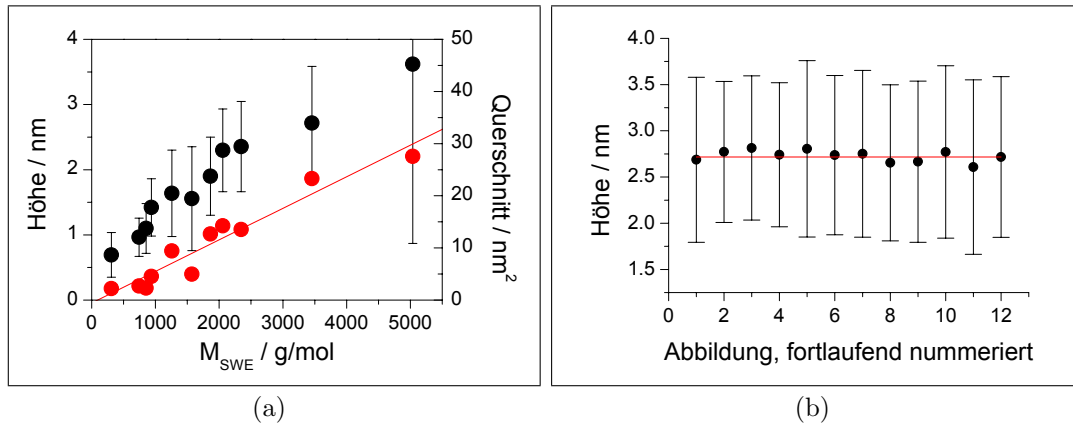


Abbildung 3.30. Analyse der AFM-Höhenbilder: (a) Zusammenhang zwischen (a) **Höhe** und **Querschnitt** mit M_{SWE} = Masse pro statistischer Wiederholungseinheit; die Querschnitte sind durch die Ungenauigkeit der Breite mit großen Fehlern behaftet wie schon in 3.3.1 diskutiert. Als Fehler der Höhe ist die von der Partikelanalyse berechnete Standardabweichung σ des Wertes angegeben. Der lineare Fit der gegen den Querschnitt aufgetragenen Werte ergibt wie zu erwarten eine Ursprungsgerade; die Steigung beträgt $(6,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} M_{SWE}$. (b) Vergleich der Partikelanalysen von PS 45-gob 67; die von der Software berechneten Standardabweichungen der Höhen liegen deutlich über der Streuung der Werte.

größer als die der vergleichbaren PVP-Bürste in Abb. 3.5, obwohl die statistische Masse pro Wiederholungseinheit geringer ist. Die Ursache hierfür ist wiederum in der unterschiedlichen Wechselwirkung mit der Oberfläche zu vermuten: starke Ion/Dipol-Kräfte bei Mica/PVP und lediglich van-der-Waals-Kräfte bei kohlebeschichtetem Mica/PS.

Alle Ergebnisse der Partikelanalyse vergleicht Abbildung 3.30 (a) in Abhängigkeit der Masse der statistischen Wiederholungseinheit. Als Fehler der ermittelten Höhe sind die von der Software berechneten Verteilungsbreiten angegeben; diese sind bedingt durch die Verteilung von Höhen innerhalb der adsorbierten Moleküle recht hoch. Die tatsächlichen Fehler sind vermutlich deutlich kleiner, Abb. 3.30 (b) zeigt am Beispiel von PS 45-gob 67, dass die aus 12 verschiedenen Bildern ermittelten Werte nur wenig streuen; die Verteilungsbreite entspricht demgemäß eher dem Querschnitt der einzelnen Moleküle als der Varianz der maximalen Höhen. Für die Bestimmung der Breiten gilt dies gleichermaßen. Darüber hinaus machen sich dort Aggregate sehr stark bemerkbar – eine Trennung von ‚Objekten‘ ist im Rahmen dieser einfachen Analyse nicht möglich. Es ist daher sehr wichtig, bei der Messung darauf zu achten, dass möglichst wenige Moleküle miteinander Kontakt haben – wobei andererseits natürlich nach Möglichkeit eine nicht zu geringe Zahl von Molekülen analysiert werden soll. Zur Überprüfung der vermessenen Querschnittsdimension wurden wiederum Dichten berechnet, die im Rahmen ihrer Fehler mit der Festkörperdichte von Polystyrol konsistent waren.

3 Ergebnisse und Diskussion

Probe	M_w	A_2	R_g	R_h	ρ
DPE-EVE 1100	380	195 ± 12	20,7	12,3	1,68
PS 45-gob 13	1070	71 ± 8	27,5	19,6	1,40
PS 45-gob 37	2250	42 ± 5	35,7	26,4	1,35
PS 45-gob 67	3480	32 ± 7	45,7	30,7	1,49

Tabelle 3.5. Lichtstreuung an Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte in Toluol: Molmassen sind in kg/mol angegeben, A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL}/\text{g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm.

Probe	M_w	A_2	R_g	R_h	ρ
DPE-EVE 1100	314	77 ± 6	21,6	11,6	1,86
PS 45-gob 13	932	-55 ± 17	21,0	17,0	1,24
PS 45-gob 37	2140	-14 ± 13	28,5	22,4	1,27
PS 45-gob 67	3610	-22 ± 9	36,2	26,9	1,34

Tabelle 3.6. Lichtstreuung an Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte in Cyclohexan: Molmassen sind in kg/mol angegeben, A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL}/\text{g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm.

3.4.5 Neutronenstreuung: intramolekulare Parameter

Durch Kombination des großen q -Bereichs der Neutronenstreuung mit der Lichtstreuung kann der gesamte Formfaktor von Polymermolekülen oder -aggregaten gemessen werden. Insbesondere bei komplexen Strukturen, die innerhalb eines Partikels Strukturen mit verschiedener Längenskala enthalten, ist dies sehr wertvoll, da durch Formfaktorfit der erhaltenen Kurve die Größe der intramolekularen Parameter bestimmt werden kann. Bürstenpolymere lassen sich als Wurmkeite mit endlicher lateraler Dicke (‘wormlike chain’) beschreiben, daher geht mit steigendem q der Bereich der Lichtstreuung, in der die Größe des gesamten Moleküls gemessen wird, über in den Bereich der Steifigkeit der Wurmkeite und schließlich des radialsymmetrischen Querschnitts. Die entsprechenden Parameter sind Kuhnlänge l_k (Steifigkeit), Querschnittsträgheitsradius $R_{g,c}$ (bzw. radiale Verteilung der Seitenkettendichte) und Gesamtlänge L bzw. Länge pro Wiederholungseinheit l_m . Für die Untersuchung mittels NS wurden 5 Proben ausgewählt: Die Vergleichshauptkette DPE-EVE 1100, je eine Bürste niedriger (PS 45-gob 13), mittlerer (PS 45-gob 37) und hoher Pfropfdichte (PS 45-gob 67) sowie eine engverteilte GPC-Fraktion des PMM (100% GD, PS 45-pmm 1750). Zur Vergleichbarkeit mit früheren Ergebnissen und der Messreihe von B. Zhang [26] wurden als Lösungsmittel Toluol (gutes Lösungsmittel) und Cyclohexan (θ -Lösungsmittel) ausgewählt; gemessen wurden in Toluol je 2 Konzentrationen (4 Konz. im Fall von DPE-EVE 1100), in Cyclohexan je eine.

Die Ergebnisse der Lichtstreu-Messungen sind in den Abbildungen 3.32 (a) und (b) sowie Tabellen 3.5 und 3.6 dargestellt. Die erhaltenen Molmassen stimmen innerhalb der Genauigkeit der LS (ca. $\pm 10\%$) gut mit denen in THF überein. In

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

Probe	$M_{\text{SWE}} / \text{g/mol}$	$K_{\text{Tol}}/10^{-3}\text{cm}^2\text{mol/g}^2$	$K_{\text{CyH}}/10^{-3}\text{cm}^2\text{mol/g}^2$
DPE-EVE 1100	308	3,806	10,18
PS 45-gob 13	937	2,969	8,783
PS 45-gob 13	2056	2,772	8,442
PS 45-gob 13	3455	2,706	8,326
PS 45-pmm 1750	5039	2,659	8,244

Tabelle 3.7. Kontrastfaktoren der Bürstenpolymere unterschiedlicher Pfropfdichte in der Neutronenstreuung; berechnet nach Gleichung 3.4 für Toluol und Cyclohexan.

Cyclohexan sind die A_2 -Werte erwartungsgemäß negativ und die Moleküldimensionen kleiner als in guten Lösungsmitteln wie Toluol oder THF.

Um aus den Neutronenstreu-Daten eine zusammenhängende Funktion der Streuintensität I von q zu erhalten, wurden zunächst die Rohdaten jedes einzelnen Detektorabstandes mittels Kalibrierung gegen H_2O , Transmission und radialer Mittelung zu kalibrierten x - y -Daten reduziert, wozu das Programm GRASP benutzt wurde. Dann wurden die bei 18 m, 6 m und 2 m Detektorabstand gemessenen und entsprechend korrigierten Daten einer Probe zusammengesetzt und von dieser Kurve wie in Abb. 3.31 (b) beispielhaft für PS 45-gob67 gezeigt die Intensität des Lösungsmittels abgezogen. Die statistische Streuung der Lösungsmittelmessungen wurde dabei durch lineares Fitten der Messwerte verringert; entscheidend ist das Abziehen des Untergrundes vor allem im Bereich des 2-m-Abstandes, weil der Beitrag der Probe zur Gesamtintensität hier klein ist. Anders als bei der Lichtstreuung ist die übliche Auftragung bei der Neutronenstreuung ein doppelt logarithmischer Plot der Intensität I gegen den Betrag des Streuvektors q , wobei q hier in $1/\text{\AA}$ angegeben wird. Spricht man von absoluter Intensität I_{abs} , so ist damit das bereits durch Konzentration c und Kontrastfaktor K geteilte Rayleigh-Verhältnis R_θ bzw. R_q gemeint.

Kontrastfaktoren für die NS setzen sich ähnlich wie bei der Lichtstreuung aus Konstanten und Messwerten zusammen. Da die Streuzentren hier Atomkerne sind, kann aus der Summenformel eines Moleküls leicht die Summe der Streulängen errechnet werden; diese wird dann mit den molaren Volumina V^m gewichtet und mit der Streulängendichte des Lösungsmittels ins Verhältnis gesetzt. Die für die vermessenen Proben verwendeten Kontraste zeigt Tabelle 3.7, sie wurden aus $\delta_{\text{C}} = 6,646 \text{ fm}$, $\delta_{\text{H}} = -3,739 \text{ fm}$, $\delta_{\text{D}} = 6,671 \text{ fm}$ und $\delta_{\text{O}} = 5,803 \text{ fm}$ errechnet:

$$\begin{aligned}
 K &= (\Delta b)^2 \cdot N_A / M_{\text{SWE}}^2 & (3.4) \\
 b &= \sum \delta_{\text{SWE}} - V_{\text{SWE}}^m / V_{\text{LM}}^m \cdot \sum \delta_{\text{LM}} \\
 V_{\text{SWE}}^m &= \nu_{\text{SWE}} \cdot M_{\text{SWE}}
 \end{aligned}$$

Dabei wurde als spezifisches Volumen ν_{SWE} der von M. Gerle für PS-Bürsten bestimmte Wert von $0,93917 \text{ mL/g}$ benutzt. Um den berechneten Kontrast zu überprüfen, wurde ebenfalls eine Probe der verwendeten Seitenkette vermessen,

3 Ergebnisse und Diskussion

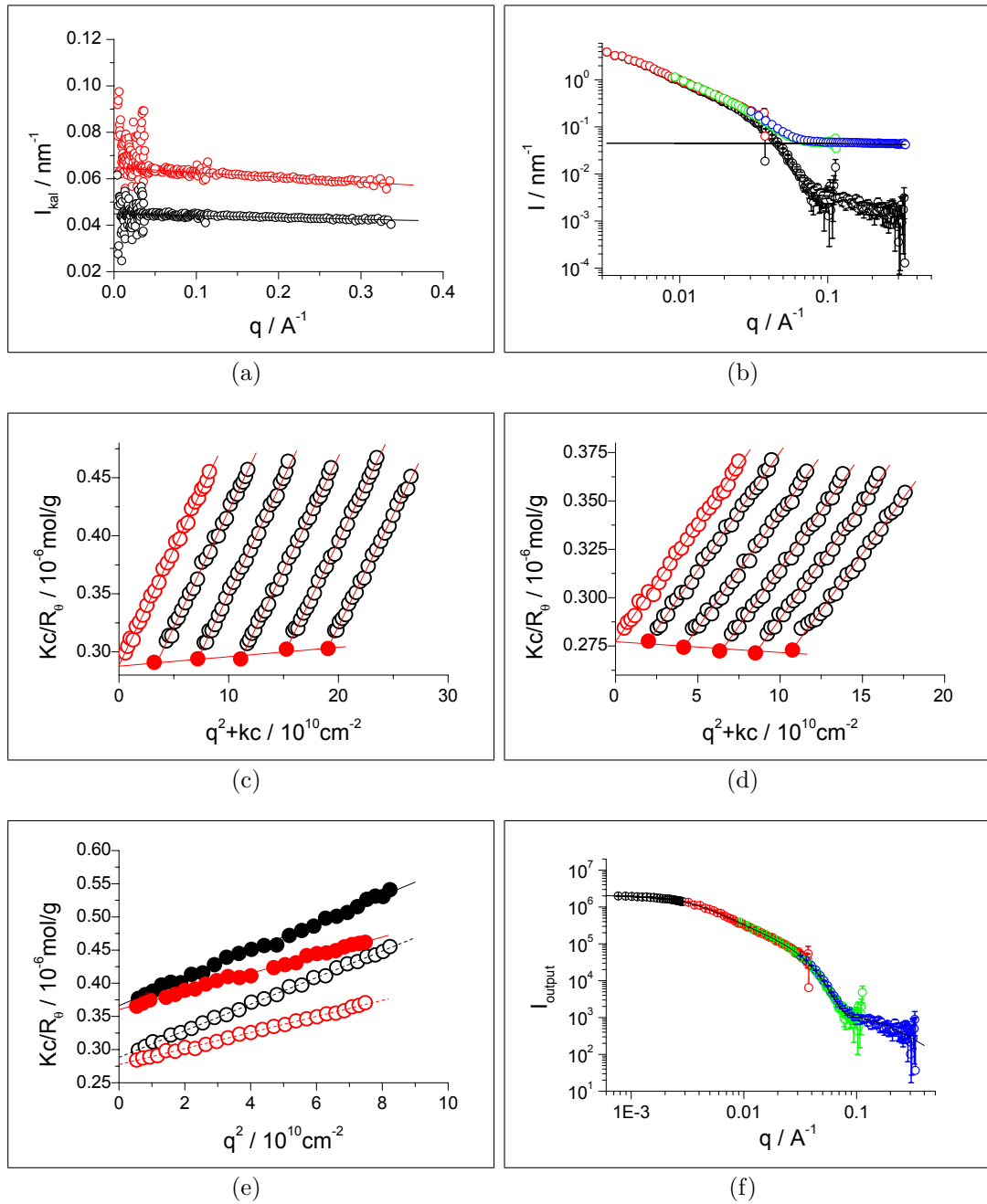


Abbildung 3.31. Neutronenstreuung: Datenanalyse und Kombination mit LS-Daten am Beispiel von PS 45-gob 67 ($c = 1, 20 \text{ g/L}$) in Toluol. (a) Linearer Fit der inkohärenten Streuintensität von d^8 -Toluol (\circ) und d^{12} -Cyclohexan (\circ). (b) Streukurve der Bürste in d^8 -Toluol: Messwerte des 18 m (\circ), 6 m (\circ) und 2 m (\circ) Abstandes sowie die nach Abzug der Lösungsmittel-Intensität (—) resultierenden Werte (\circ). (c) Zimmplot von PS 45-gob 67 in Toluol (Ergebnisse in Tab. 3.5). (d) Zimmplot von PS 45-gob 67 in Cyclohexan (Ergebnisse in Tab. 3.6). (e) Lichtstreuung von PS 45-gob 67 bei den Konzentrationen der NS in Toluol (\bullet , $R_g = 41,2 \text{ nm}$) und Cyclohexan (\bullet , $R_g = 33,7 \text{ nm}$) – zum Vergleich die Werte der $c \rightarrow 0$ Extrapolation der Zimmplots (\circ , \circ). (f) Kurvenanpassung („fitten“) der kombinierten Datenreihen von Lichtstreuung (\circ , R_θ/Kc) und der bezüglich Lösungsmittel und Kontrast korrigierten NS in einem doppelloarithmischen Plot I gegen q .

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

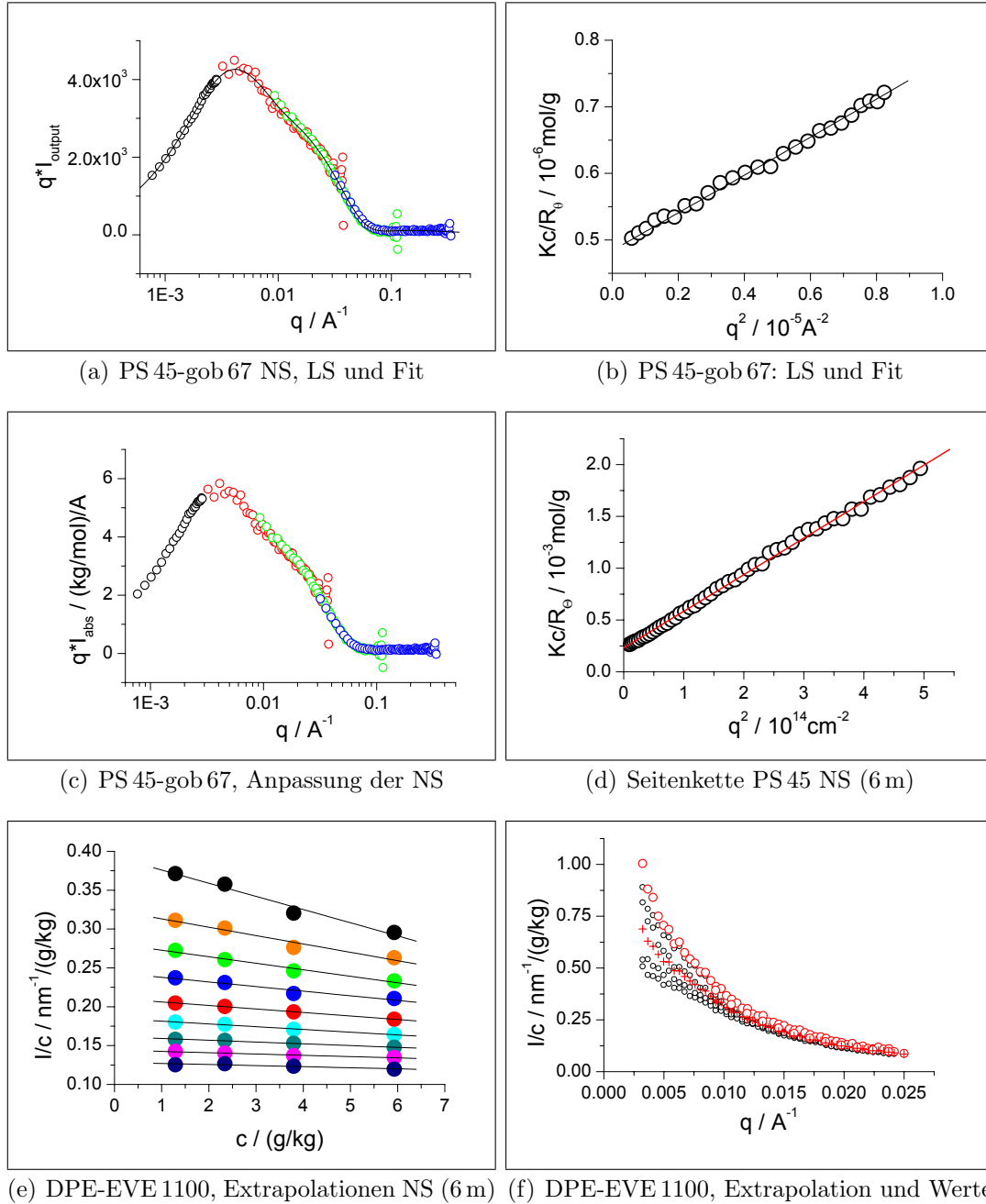


Abbildung 3.32. Neutronenstreuung: Datenanalyse und Kombination mit LS-Daten am Beispiel von PS 45-gob 67 ($c = 1, 20 \text{ g/L}$) in Toluol. (a) Überprüfung von Fits und Skalierungsfaktoren anhand der sehr empfindlichen $q \cdot I$ gegen $\ln q$ -Auftragung der Ausgabedaten. (b) Überprüfung des Fits im Bereich der LS durch lineare Auftragung Kc/R_θ gegen q^2 . (c) Anpassung der Neutronenstreuung an die absolut bekannte Intensität der LS, wiederum anhand der Holtzer-Auftragung $q \cdot I$ gegen $\ln q$; der Anpassungsfaktor beträgt 1,30. (d) Streukurve der Seitenkette PS 45 (mit Endgruppe, $12,5 \text{ g/kg}$ in d^8 -Toluol) $\Rightarrow M_w = 4316 \text{ g/mol}$, $R_g = 2, 1 \text{ nm}$, die Molmasse mit dem rechnerisch korrekten Kontrast K ist verglichen mit der MALDI-Analyse um einen Faktor 1,2 zu klein. (e) Neutronenstreuung von DPE-EVE 1100: $c \rightarrow 0$ Extrapolation von Einzelmessungen im Bereich kleiner q -Werte: Bsp. $9 I/c$ Werte des 6 m Abstandes. (f) Effekt der Extrapolation: Einzelmessungen (\circ), Mittelwerte ($+$) und $c \rightarrow 0$ extrapolierte Werte (\circ)

3 Ergebnisse und Diskussion

deren Molmasse aus dem MALDI-ToF-Spektrum 3.19 absolut bekannt war. Abbildung 3.32 (d) zeigt die in der Art einer LS als Kc/R_θ gegen q^2 aufgetragenen Werte. Sie ergeben eine um etwa 20% zu niedrige Molmasse, d. h. der Kontrastfaktor ist zu gross berechnet – als Erklärung dafür kommt insbesondere eine inkorrekte spezifische Dichte in Frage; daneben auch ein niedrigerer Deuterierungsgrad, Feuchtigkeit oder Spuren von Lösungsmitteln in den Proben. Dies ist trotz sauberer Arbeitsweise möglich; Bürstenpolymere enthalten nach einer Gefriertrocknung laut NMR noch bis zu 2% Benzol. Die zu hohen Kontrastfaktoren bestätigten sich auch bei der Anpassung der Neutronenstreudaten an die Lichtstreuung, wo die NS-Daten ebenfalls zu tief lagen. Die Festlegung eines Korrekturfaktors (‘dranschieben‘ der NS) erfolgte mittels der sehr empfindlichen Auftragung von $q \cdot I_{\text{abs}}$ gegen $\ln q$; Abb. 3.32 (c) zeigt die anschließend sehr gut zusammen passenden Datensätze. Für die Kurvenanpassung nach Pedersen spielen diese Korrekturen keine Rolle, da hier zwar alle Daten zusammen gefittet werden, jeder Datensatz jedoch individuell skaliert wird – alle Daten werden an die bei 6 m Detektorabstand gemessenen Werte angepasst. Die absoluten Intensitäten wurden benutzt, um mit den Daten Guinier- und Holtzer-Analysen durchzuführen, die unabhängig von Fitparametern den Querschnitts-Trägheitsradius $R_{g,c}$ und die Masse pro Zylinderlänge bzw. die Länge pro Wiederholungseinheit l_m liefern. Um aus den gemessenen Datenreihen Aussagen über Querschnittsdimensionen und Steifigkeit der Bürstenpolymere zu gewinnen, wurden analog zu den Datensätzen von B. Zhang [26] mittels einer von Prof. J. S. Pedersen entwickelten Fitroutine Kurvenanpassungen der Datensätze durchgeführt. Der Prozedur zugrunde liegt das Modell einer Wurmkette mit endlicher Dicke und ausgeschlossenen Volumen, deren Formfaktor P_{wc} durch

$$\begin{aligned} P_{\text{wc}} &= P_{\text{wc}}^\infty \Gamma(q, L, l_k) P_{\text{cs}} \\ P_{\text{wc}} &= [(1 - \chi(q, L, l_k)) P_{\text{exv}}(q, L, l_k) + \chi(q, L, l_k) P_{\text{rod}}(q, L)] \Gamma(q, L, l_k) P_{\text{cs}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

beschrieben wird. Dabei ist P_{exv} der Formfaktor einer flexiblen Kette mit ausgeschlossenen Volumen, P_{rod} der Formfaktor eines Stäbchens und P_{cs} der des Zylinderquerschnitts. Die Formfaktoren von Stäbchen und Knäuel werden durch die Kreuzfunktion $\chi(q, L, l_k)$ zum Formfaktor P_{wc}^∞ einer unendlich dünnen semiflexiblen Kette verbunden. Dieser wird mit einer weiteren Überlappungsfunktion $\Gamma(q, L, l_k)$ mit dem Beitrag des Zylinderquerschnitts zum Gesamtformfaktor kombiniert. Die ersten Fits dieser Serie führte J. Pedersen selbst durch, dazu wurden die für $c \rightarrow 0$ extrapolierten LS-Werte zusammen mit den über die 2–4 gemessenen Konzentrationen gemittelten NS-Daten benutzt. Es stellte sich heraus, dass dies nicht exakt genug ist: Auch die intramolekularen Parameter sind konzentrationsabhängig, eine Extrapolation der LS-Daten mit ihrem A_2 -Wert ist wegen des großen Konzentrationsunterschiedes zwischen NS und LS nicht sehr zuverlässig. Um sicher verlässliche Daten zu erhalten, wurden zusätzlich statische Lichtstreu-Messungen bei der exakten Konzentration der NS durchgeführt,

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

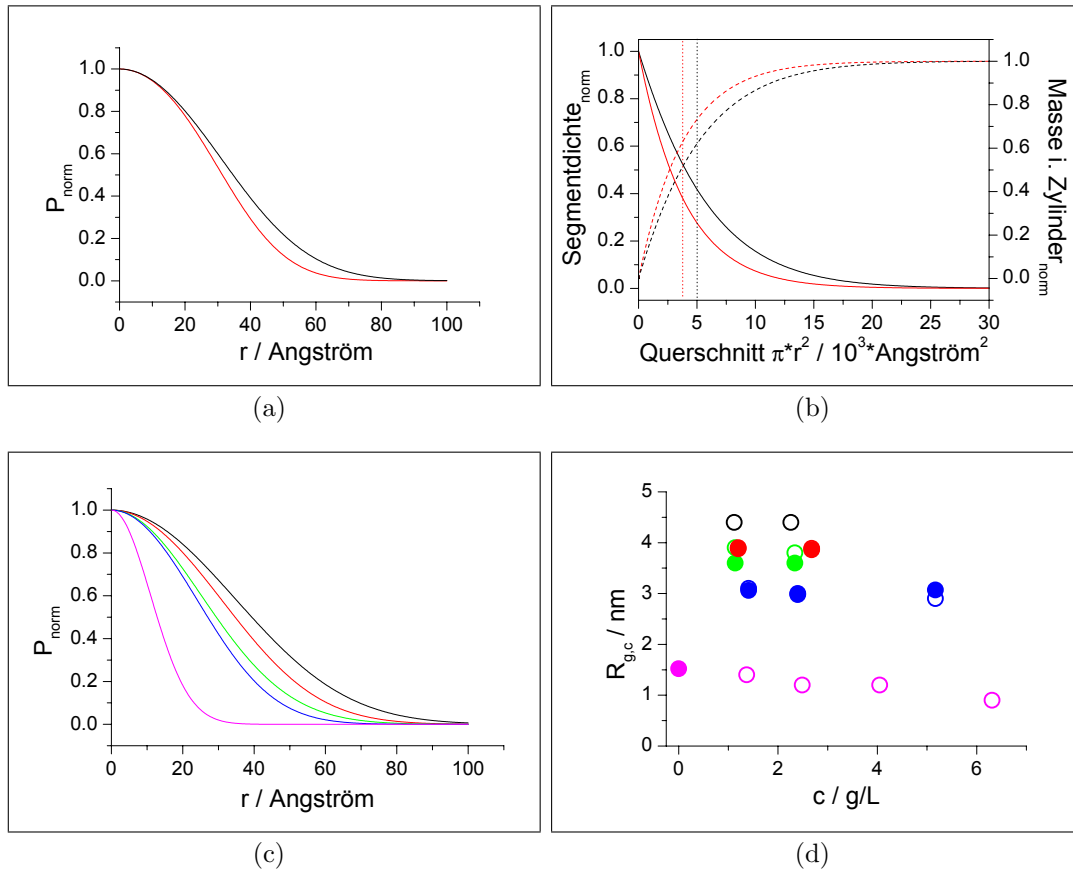


Abbildung 3.33. Ergebnis der Neutronenstreu-Fits: (a) Normierte radiale Segmentdichte aus der Kurvenanpassung der SANS-Daten am Beispiel von PS 45-gob 67 in **Toluol** (—) und **Cyclohexan** (—) (b) Auftragung gegen den Zylinderquerschnitt: Dichte (—) und integrale Masse (---). Die markierten Querschnitte (...) entsprechen den jeweiligen Querschnitts-Trägheitsradien $R_{g,c} = 3,9 \text{ nm}$ in Toluol und $3,3 \text{ nm}$ in Cyclohexan. (c) Normierte radiale Segmentdichte der Bürstenpolymere ($c \approx 1 \text{ g/L}$) in Toluol: **PS 45-pmm 1750**, **PS 45-gob 67**, **PS 45-gob 37**, **PS 45-gob 13**, **DPE-EVE 1100**. (d) Querschnitts-Trägheitsradien $R_{g,c}$ der Formfaktor-Fits mit kombinierten LS-NS-Daten (●) und NS-Daten ohne LS (○) bei unterschiedlichen Konzentration der Proben.

so dass die Anpassung der NS an die Lichtstreuung zuverlässig die exakte absolute Intensität lieferte (Abb. 3.31 (e) und 3.32 c). Für die Hauptkette DPE-EVE 1100 war statische Lichtstreuung bei hohen Konzentrationen nicht möglich, da sich die Probe im entsprechenden Konzentrationsbereich nicht verlustfrei filtrieren ließ. Daher wurden hier wie in Abb. 3.32 (e) und (f) dargestellt die 4 Konzentrationen der Neutronenstreuung für $c \rightarrow 0$ extrapoliert und mit den aus dem Zimplot stammenden $LS_{c=0}$ -Werten kombiniert. Die geringe Probenmenge der GPC-Fraktion der Probe PS 45-pmm 1750 ging leider nach den NS-Messungen verloren, so dass hier eine Kombination mit LS-Daten nicht möglich war.

3 Ergebnisse und Diskussion

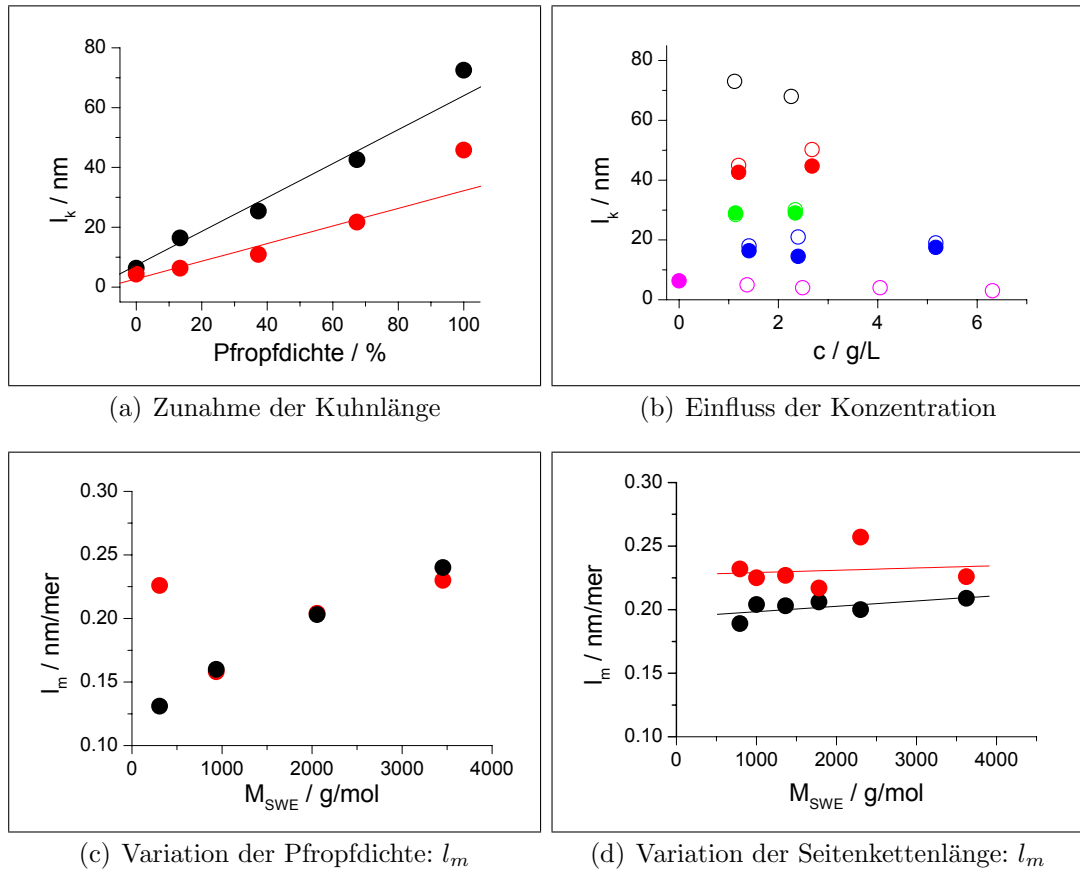


Abbildung 3.34. Zunahme von Steifigkeit und Streckung der Moleküle mit der Pfropfdichte: (a) Kuhlängen l_k in Abhängigkeit der Pfropfdichte in **Toluol** $l_k = 5,08 + 0,63GD$ und **Cyclohexan** $l_k = 0,27 + 0,40GD$. Die Werte des PMM (100%GD) liegen etwas zu hoch, da hier nur die NS gefittet wurde. (b) Kuhlängen l_k aus den Formfaktor-Fits mit kombinierten LS-NS-Daten (●) und NS-Daten ohne LS (○) bei unterschiedlichen Konzentration der Proben in Toluol: **PS 45-pmm 1750**, **PS 45-gob 67**, **PS 45-gob 37**, **PS 45-gob 13**, **DPE-EVE 1100**. (c) Die aus den Holtzerplots bestimmten l_m zeigen im Vergleich zu der Serie variiertes Seitenkettenlänge (d) bei gleicher Masse pro Wiederholungseinheit M_{SWE} eine deutliche Streckung der Bürsten.

Der verwendete Formfaktorfit ist empfindlich gegenüber der Polydispersität, die einen der Fitparameter darstellt. Wie in den Abbildungen 3.20 und 3.22 gezeigt, kommt es bei der Probenreihe aufgrund anomaler Elution zu einem unterschiedlich stark ausgeprägten tailing in Richtung kleiner Molmassen, das die Verteilung verbreitert. Darüber hinaus skaliert das hydrodynamische Volumen eines Knäuels ($V_h \propto \sqrt{N}$) und eines Stäbchens ($V_h \propto N$) schon aus geometrischen Gründen unterschiedlich, so dass allein aufgrund dieser Tatsache mit der GPC verschiedene Dispersitäten ermittelt werden müssen. Die für die Neutronenstreuung relevante Massendispersität ist von diesen hydrodynamischen Effekten unabhängig; da alle gob-Proben – d. h. alle Proben mit Ausnahme der GPC-Fraktion des PMM,

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

Datensatz	$R_{g,c}^F$	$R_{g,c}^G$	l_k^F	L_n^F	R_g^F	N_k^F	l_m^F	l_m^H
NS 1, 2,68 g/L	3,9	x	50,2	147	45,2	4,3	0,195	x
NS 2, 1,20 g/L	3,9	x	44,9	155	45,1	5,0	0,206	x
NS _{MW} + LS _{c=0}	3,8	x	42,0	126	x	4,4	0,168	x
NS 2 + (LS _{c=0} + $c \cdot A_2$)	4,0	3,8	41,2	162	44,9	5,7	0,215	x
NS 1 + LS _{c1}	3,9	3,8	44,7	156	45,1	5,1	0,207	0,254
NS 2 + LS _{c2}	3,9	3,7	42,6	160	45,1	5,5	0,212	0,240

Tabelle 3.8. Ergebnisse der Guinier-, Holtzer- und Formfaktor-Analysen unterschiedlicher Datensätze von PS 45-gob67 in Toluol. Ermittelt wurden Querschnitts-Trägheitsradien $R_{g,c}$, Kuhlängen l_k und Konturlängen L_n . Daraus lassen sich die Zahl der Kuhn-elemente N_k und die Länge pro Wiederholungseinheit der Hauptkette l_m errechnen. Alle Dimensionen sind in nm angegeben; F = Wert aus Fit, G = Guinier-Analyse, H = Holtzer-Analyse.

PS 45-pmm 1750 (PD = 1,36; $\sigma = 0,600$) – dieselbe Hauptkette haben, wurden alle mit dem für die davon nicht betroffene Vergleichshauptkette DPE-EVE 1100 ermittelten Wert (PD = 1,46; $\sigma = \sqrt{\text{PD} - 1} = 0,678$) gefittet. Als endgültige Ergebnisse wurden die kombinierten Datensätze von LS und NS der jeweils niedrigsten Konzentrationen (in Toluol ca. 1 g/L) verwendet, um Proben unter möglichst gleichen Verhältnissen und geringen Wechselwirkungen zu vergleichen; die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Für ein korrektes Ergebnis wurde zunächst die Kombination von LS und NS Daten gefittet, wobei die Skalierungsfaktoren iterativ angepasst wurden, bis ein Fit mit einem Chi-Quadrat kleiner 1,5 erhalten wurde und die Auftragung von $q \cdot I$ gegen $\ln q$ eine gute Übereinstimmung von Fit und Messdaten zeigte (Beispiel in Abb. 3.32 a). Dieser Gesamtfit liefert die Kuhlänge und die radiale Verteilung der Seitenketten, aus der nach

$$(R_{g,c})^2 = \frac{\int_0^\infty p(r)r^2 2\pi r dr}{\int_0^\infty p(r)2\pi r dr} \quad (3.6)$$

der Querschnitts-Trägheitsradius $R_{g,c}$ errechnet werden kann. Die Ergebnisse dieses ersten Fits wurden bis auf Konturlänge und Skalierungsfaktor fixiert und als Startwerte für den Fit der LS_{c=0} eingesetzt; dieser liefert dann eine korrekte Konturlänge L_n und einen Gesamt-Trägheitsradius R_g^F für $c = 0$, der mit dem der LS übereinstimmen soll, um sicherzustellen, dass die erhaltene Kombination von Kuhn- und Konturlänge sinnvoll ist. Alle diese Voraussetzungen wurden bei den endgültigen Fits erfüllt. Aus der erhaltenen Konturlänge der Bürsten lässt sich mittels

$$\begin{aligned} l_m &= L_w/P_w \\ L_w &= \text{PD} L_n \end{aligned} \quad (3.7)$$

die Länge pro Wiederholungseinheit l_m ausrechnen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zum Vergleich mit den so erhaltenen molekularen Parametern wurden durch Holtzer- und Guinier-Analyse $R_{g,c}$ und l_m unabhängig bestimmt, dazu wurde gemäß

$$P_{cs} \cong \exp \left\{ -1/2q^2 R_{g,c}^2 \right\} \quad (3.8)$$

$\ln(I_{\text{abs}})$ gegen q^2 aufgetragen um $R_{g,c}$ aus der Steigung des linearen Fits zu erhalten. Mit dem exakten Ausdruck

$$P_{cs}(q) = \left[\frac{2J_1(qR_{g,c})}{qR_{g,c}} \exp \left\{ -1/2q^2 \text{Sig}^2 \right\} \right]^2 \quad (3.9)$$

wurde aus der gemessenen Gesamtintensität durch Abzug des Streubeitrags des Querschnitts die Intensität der reinen Wurmchette I_{wc}^{inf} erhalten. Dabei ist $J_1(x)$ die Besselfunktion erster Ordnung – sie entstammt der Fouriertransformation des radialen Dichteprofiles – und Sig die Verteilungsbreite des Querschnitts. Aus dieser Intensität wurde dann aus den Plateaus der Holtzerplots (Auftragung qI_{wc}^{∞} gegen q) mit

$$I_{wc}^{\infty} \approx \frac{\pi M_L}{q} \quad (3.10)$$

$$l_m = \frac{m_{\text{SWE}}}{M_L 0,254 \text{ nm/mer}}$$

die Masse pro Zylinderlänge M_L bzw. die Länge pro Wiederholungseinheit l_m bestimmt. Diese alternativen Bestimmungen der Querschnitts-Trägheitsradien und Längen pro Wiederholungseinheit sowie den Vergleich mit den Fit-Ergebnissen veranschaulichen Abb. 3.35 und 3.36.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Parameter (Abb. 3.33 (d) und Abb. 3.34 b) ist im untersuchten Bereich zu schwach und die Zahl der Messungen zu gering, um einen klaren Trend daraus ableiten zu können. Im Vergleich der Ergebnisse reiner NS und der Kombination von NS und LS zeigt sich der Querschnitts-Trägheitsradius nahezu unbeeinflusst, während die Kuhlängen der reinen NS stets etwas höher liegen als die der kombinierten Daten. Die Schwankung der Werte zwischen Fits der reinen NS sowie kombinierter Daten unterschiedlicher Konzentration zeigt Tabelle 3.8 am Beispiel von PS 45-gob 67. Für gleiche Startwerte ist der Unterschied zwischen den Fits der kombinierten Daten (geschlossene Symbole) bzw. der alleinigen NS (offene Symbole) recht klein; der generelle Trend zeigt etwas verringerte Kuhlängen bei Berücksichtigung der LS.

Tabelle 3.9 zeigt die Endergebnisse (für Toluol die jeweils niedrigste Konzentration), die Abbildungen 3.34 (c) und (d) sowie 3.37 zeigen die erhaltenen Abhängigkeiten und die Unterschiede im Vergleich zum Verhalten bei Variation der Seitenkettenlänge [26]. Die Probe PS 45-pmm 1750 ist Bestandteil beider Serien und passt in beide linearisierten Zusammenhänge, was eine Bestätigung des deutlich

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

Probe	$R_{g,c}^F$	$R_{g,c}^G$	l_k^F	L_n^F	R_g^F	N_k^F	l_m^F	l_m^H
PS 45-pmm 1750	4,4	4,4	72,5	226	x	4,2	0,215*	x
PS 45-gob 67	3,9	3,7	42,6	160	45,1	5,5	0,212	0,240
PS 45-gob 37	3,5	3,3	25,4	147	35,2	8,4	0,195	0,203
PS 45-gob 13	3,1	2,9	16,4	125	31,7	11	0,166	0,160
DPE-EVE 1100	1,5	0,6	6,3	150	19,2	35	0,199	0,131
PS 45-pmm 1750	3,8	3,7	45,8	372	x	11	0,236*	x
PS 45-gob 67	3,3	3,3	21,7	165	35,6	11	0,219	0,230
PS 45-gob 37	2,9	3,1	10,9	177	26,5	24	0,235	0,204
PS 45-gob 13	2,6	2,8	6,3	154	21,5	36	0,205	0,158
DPE-EVE 1100	0,8	0,7	4,3	200	23,4	68	0,265	0,226

Tabelle 3.9. Endergebnisse der Guinier-, Holtzer- und Formfaktor-Analysen der Bürstenpolymere in Toluol (oben) und Cyclohexan (unten). Ermittelt wurden Querschnitts-Trägheitsradien $R_{g,c}$, Kuhlängen l_k und Konturlängen L_n . Daraus lassen sich die Zahl der Kuhnelemente N_k und die Länge pro Wiederholungseinheit der Hauptkette l_m errechnen. Alle Dimensionen sind in nm angegeben; F = Wert aus Fit, G = Guinier-Analyse, H = Holtzer-Analyse, * = Wert aus Extrapolation der Serie variiertes Seitenkettenlänge [26].

unterschiedlichen Verhaltens ist. Grundsätzlich ergaben sich die erwarteten Zusammenhänge: Bürstenpolymere werden mit steigender Pfropfdichte steifer und dicker, die Streckung der Hauptkette nimmt deutlich zu. Die Ergebnisse werden im Folgenden ausführlich besprochen:

Querschnitts-Trägheitsradien Der Querschnitts-Trägheitsradius $R_{g,c}$ ist ein Maß für die Streckung der Seitenketten in einem Bürstenpolymer aufgrund repulsiver sterischer Wechselwirkung. Die Dimension der Seitenketten sollte daher von den Lösungsbedingungen abhängen, was deutlich der Fall ist (Abb. 3.35 e).

Verglichen mit dem Trägheitsradius der freien Seitenkette ($R_g = 2,1$ nm) sollte $R_{g,c}$ selbst bei einem wechselwirkungsfreien Seitenkettenabstand erhöht sein, da eins der Kettenenden fixiert ist [118]. Die durch Formfaktorfit bestimmten $R_{g,c}$ wurden (mit Ausnahme der Hauptkette DPE-EVE 1100 in Toluol) durch Guinier-Analysen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ nm bestätigt; sie ergeben in mehreren Abhängigkeiten lineare Zusammenhänge:

- Die lineare Auftragung gegen die Pfropfdichte GD ergibt in Toluol $R_{g,c} = 2,9 + 1,5 \cdot 10^{-2}GD$ und in Cyclohexan $R_{g,c} = 2,4 + 1,4 \cdot 10^{-2}GD$; die Achsenabschnitte bestätigen die durch Fixierung eines Kettenendes vergrößerte Dimension der Seitenketten (siehe Abb. 3.35 e).
- Der doppellogarithmische Graph in Abbildung 3.9 (a) zeigt für beide Lösungsmittel etwa dieselbe Steigung. Der erhaltene Wert von 0,20 bzw. 0,22 weicht deutlich von dem für die Variation der Seitenkettenlänge gefundenen Wert 0,58 ab, der einer ‚normalen‘ Expansion von Polymeren in guten Lösungsmitteln entspricht ($R_g \propto M^{0,6}$).

3 Ergebnisse und Diskussion

- Die doppellogarithmische Auftragung gegen den statistischen Abstand der Seitenketten nach Birshstein et al. (Abb. 3.35 f) ergibt Steigungen von $-0,18$ (Toluol) und $-0,20$ (Cyclohexan), die etwas unter den theoretisch vorhergesagten ($-0,25$ bzw. $-0,33$) liegen.

In Fall von DPE-EVE1100 in Toluol ist die Differenz zwischen Guinier- und Formfaktor-Analyse deutlich zu groß. Auch die relativ starke Konzentrationsabhängigkeit ($R_{g,c} = 1 - 1,5$ nm) ist unrealistisch, da der q -Bereich des Querschnitts praktisch konzentrationsunabhängig ist. Zustande kommt dies durch die durch den Fit bestimmten unterschiedlichen Werte für den Hintergrund der Messung (2400–2900 g/mol). Da dies einen erheblichen Teil der Intensität in Bereich des Querschnitts-Trägheitsradius ausmacht, ändert sich hier die Steigung, was zu den unterschiedlichen Werten führt. Abgesehen davon ist es bei dieser Probe unmöglich, dass sich $R_{g,c}$ in Cyclohexan und Toluol erheblich unterscheiden, da hier keine Seitenketten vorhanden sind, die mehr oder weniger expandiert sein könnten. Der exakte Grund für die zu hohen Werte und die Konzentrationsabhängigkeit war in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht zu eruieren; da die Hauptkette nur zu Vergleichszwecken vermessen wurde und nicht in die Potenzgesetze einfließt, ist dies aber nicht problematisch.

Kuhnlängen Die Kuhnlänge l_k ist ein Mass für die Steifigkeit eines Polymers; sie ist das lineare Element, aus dessen Wiederholung sich bei einer entsprechend großen Zahl an Einheiten ein Knäuel ergibt. Das bedeutet, dass Polymere unterhalb ihrer Kuhnlänge Stäbchen sind und die untersuchten zylindrischen Bürstenpolymere mit einer geringen Zahl an Kuhnelementen in den Bereich der Wurmketten fallen. Eine ebenfalls häufig verwendete Größe zur Beschreibung kettensteifen Verhaltens bei Polymeren ist die Persistenzlänge l_p und es gilt $l_p = 1/2 l_k$. Folgende Zusammenhänge wurden für Steifigkeit und Ppropfdichte gefunden:

- Die aus dem Formfaktorfit erhaltenen Kuhnlängen verhalten sich proportional zur Ppropfdichte und übersteigen die von Birshstein et al. vorausgesagte Steifigkeit in der Größenordnung des Zylinderdurchmessers D deutlich: Für PS 45-gob 67 ist mit $D \approx 2R_{g,c} = 7,8$ nm $\ll L_k = 42,6$ nm. Abb. 3.34 (a) zeigt in Toluol $l_k = 5,08 + 0,63GD$ und in Cyclohexan $l_k = 0,27 + 0,40GD$.
- Die doppellogarithmische Auftragung gegen die Masse der statistischen Wiederholungseinheit M_{SWE} in Abb. 3.37 (c) ergibt eine Steigung von $0,89$ in Toluol und $1,18$ in Cyclohexan, die sich wiederum deutlich vom Verhalten der Bürstenpolymere unterschiedlicher Seitenkettenlänge unterscheidet (Abb. 3.37 (d), Steigungen $1,23$ und $0,77$).
- Um zu überprüfen, ob sich dieser Befund darauf zurückführen lässt, dass die Länge pro Wiederholungseinheit l_m mit zunehmender Ppropfdichte steigt,

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

während sie weitestgehend unabhängig von der Seitenkettenlänge ist, wurden die Kuhlängen beider Serien auch gegen die Masse pro Länge M_L aufgetragen: Die doppellogarithmischen Plots in Abb. 3.37 (e) und (f) ergeben Steigungen von 1,12 und 1,27 (Toluol und Cyclohexan) für zunehmende Pfropfdichte und 1,30 bzw. 0,78 für steigende Seitenkettenlänge. Es ist bemerkenswert, dass die schlechtere Lösungsmittelqualität des Cyclohexans auf die Änderung der Kuhlänge mit der Pfropfdichte scheinbar wenig Einfluss hat, während dies für die Zunahme mit steigender Seitenkettenlänge klar eine Rolle spielt.

Bei der Komplettierung der Serie von Polymakromonomeren unterschiedlicher Seitenkettenlänge durch die Probe PS 45-pmm 1750 fällt auf, dass die für PS 33 bestimmte Kuhlänge vermutlich etwas zu hoch ist, bzw. die des PS 45 etwas zu niedrig. Dazu ist zu bemerken, dass die Fits bei nur wenigen Kuhnelementen pro Kette sehr empfindlich sind – die Werte enthalten dadurch einen Fehler, der in der Größenordnung von 10 nm liegen könnte. Möglicherweise handelt es sich auch um einen Effekt der Polydispersität, da die PS 45-Probe als einzige dieser Serie eng verteilt war.

Länge pro Wiederholungseinheit Die Länge pro Wiederholungseinheit l_m eines Bürstenpolymers gibt Auskunft über die statistische Konformation der Hauptkette: Diese sollte aus entropischen Gründen dazu neigen zu knäueln, wird aber durch die dicht gepfropften Seitenketten daran gehindert. Die maximale Länge pro vinylischer Wiederholungseinheit ergibt sich aus der durch die C–C Bindungswinkel limitierten all-trans-Konformation, sie beträgt 0,254 nm/mer.

Die Abbildungen 3.36 (a) bis (d) zeigen die Holtzer-Analysen in Toluol, (e) (f) den Vergleich mit den Werten des Formfaktorfits. Die aus den Plateaus ermittelten Werte steigen von 0,131 für die Hauptkette auf 0,240 bei einer Pfropfdichte von 67%. Die über die Konturlänge des Formfaktorfits berechneten Werte zeigen denselben Trend, jedoch liegt der Wert für 67% etwas niedriger und der der Hauptkette erheblich höher. In Cyclohexan sind dagegen alle aus dem Fit bestimmten Werte höher, insbesondere liegt der Wert für die Hauptkette DPE-EVE 1100 mit 0,265 nm/mer über dem maximal möglichen Wert von 0,254. Im Analogschluss zu linearem Polystyrol ($l_m \approx 0,25$ nm/mer) sollte die Hauptkette in etwa all-trans-Konformation aufweisen, wobei die sehr sperrigen DPE-Gruppen diesen Wert möglicherweise leicht senken können.

Zu den in Abweichungen zwischen Holtzer- und Formfaktor-Analyse sowie dem Unterschied der Fitwerte in Toluol und Cyclohexan gibt es folgendes zu berücksichtigen: Der Formfaktorfit enthält zur Berücksichtigung des ausgeschlossenen Volumens einen (aus der Simulation von Bürstenpolymeren stammenden) konstanten Term, während in Wahrheit das ausgeschlossene Volumen sehr wahrscheinlich eine Funktion von Pfropfdichte und Lösungsmittelqualität ist. Das bedeutet, dass die Fits für Proben in Cyclohexan und die lineare Hauptkette ver-

3 Ergebnisse und Diskussion

mutlich keine korrekten Konturlängen liefern, so dass die hieraus berechneten l_m ebenfalls fehlerbehaftet sind. Dagegen ist das Problem der Holtzer-Analyse, dass sich der q -Bereich der Lichtstreuung und der Neutronenstreuung – im Gegensatz zu den Messungen von B. Zhang in Grenoble – hier nicht überlappen, so dass beim ‚Aneinanderschieben‘ der Messungen ein gewisser Spielraum besteht, der die Ergebnisse verfälschen kann. Ob dies die Ursache für den auffällig niedrigen Wert von DPE-EVE 1100 in Toluol ist, oder ob es sich hier um einen realen Effekt handelt, der auf eine Versteifung der Kette durch die sperrigen Reste zurück geht, ist leider nicht zu klären.

Insgesamt ist l_m der Parameter, der mit der größten Unsicherheit behaftet ist, da sowohl die Bestimmung über den Formfaktorfit fehlerbehaftet ist, als auch die Holtzer-Analyse eine gewisse Ungenauigkeit aufweist. Trotzdem zeigt Abb. 3.34 (c) klar eine erhebliche Zunahme von l_m mit steigender Pfropfdichte, die einen Gegensatz zur Untersuchung von Polymakromonomeren unterschiedlicher Seitenkettenlänge (Abb. 3.34 d) darstellt. Weiterhin bleibt fest zu halten, dass sich innerhalb der gepfropften Proben kein wesentlicher Unterschied der l_m bei unterschiedlicher Lösungsmittelqualität ausmachen lässt.

3.4.6 Zusammenfassung

Um den Einfluss der Pfropfdichte von Bürstenpolymeren systematisch zu untersuchen wurde durch Kombination von grafting-onto- und grafting-through-Strategie eine Serie von Polystyrol-Bürstenpolymeren mit gleicher Haupt- und Seitenkette und systematisch zwischen 0 und 100 % variiertes Pfropfdichte hergestellt. Diese Proben zeigen bei der Charakterisierung per GPC anomale Elution, die aufgrund der relativ engen Verteilung zum ersten Mal auch in der RI- und UV-Detektion gezeigt werden konnte.

Durch die Pfropfung nimmt der Trägheitsradius der Moleküle bei gleich bleibender Hauptkettenlänge von ca. 20 auf 45 nm (Pfropfdichte 0 bzw. 67 %) zu, da die Hauptkette durch den sterischen Anspruch der Seitenketten von einer geknäuelten in eine gestreckte Konformation übergeht. Dabei spielt die Lösungsmittelqualität für die Seitenketten eine erhebliche Rolle für die Dimension des gesamten Moleküls; abhängig vom Pfropfungsgrad sind die Trägheitsradien der Bürsten in schlechten Lösungsmitteln bis zu 30 % kleiner.

AFM-Aufnahmen zeigen ebenfalls deutlich die mit dem Pfropfungsgrad zunehmende Streckung der Molekülgestalt und parallel dazu eine stetige Zunahme der Querschnittsdimensionen, die sich linear zur Masse einer Hauptketten-Wiederholungseinheit verhalten.

Durch Neutronenstreuung, Kombination von LS- und NS-Daten und Formfaktorfit von 5 Proben niedriger, mittlerer und hoher Pfropfdichte wurde die Änderung der intramolekularen Parameter Kuhnlänge (Kettensteifigkeit), Querschnitts-Trägheitsradius (Streckung der Seitenketten) und Länge pro Wiederholungseinheit (Streckung der Hauptkette) untersucht. Der Vergleich von Fits mit und ohne

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

Kombination von LS- und NS-Daten zeigte, dass der Einfluss der Lichtstreuung auf die erhaltenen molekularen Parameter gering ist. Sowohl der Querschnitts-Trägheitsradius, als auch die Kuhlänge der Bürstenpolymere hängen linear mit der Pfropfdichte zusammen. Darüber hinaus erfüllen die erhaltenen Werte auch Potenzgesetze im Bezug auf die Masse der statistischen Wiederholungseinheit, die Masse pro Länge und den statistischen Abstand der Seitenketten. Alle dazu durchgeführten doppellogarithmischen Auftragungen zeigen deutliche Unterschiede zum Verhalten bei Variation der Seitenkettenlänge.

Einer der Ansatzpunkte dieser Arbeit war eine Untersuchung von Bürstenpolymeren, die aufgrund einer Holtzer-Analyse und GPC-MALLS-Untersuchungen eines PS-PMM eine Verkürzung der Bürsten durch Verringerung der Lösungsmittelqualität zeigte (Skizze 1.2, [23]). Die ausführlicheren Untersuchungen dieser Arbeit und der vor gut einem Jahr abgeschlossenen Doktorarbeit von B. Zhang [26] zeigen jedoch, dass dies nicht zutrifft: Die Länge pro Wiederholungseinheit ist erstens deutlich höher als zuvor bestimmt und zweitens nicht – oder fast nicht – von der Lösungsmittelqualität abhängig. Die verringerten Trägheitsradien der Bürsten in einem schlechten Lösungsmittel (wie Cyclohexan im Fall von Polystyrol) beruhen vielmehr darauf, dass die in diesem Fall deutlich verringerte Kuhlänge ein stärkeres Knäueln zulässt und das entsprechende ‚Kurzknäuel‘ ein verringertes ausgeschlossenes Volumen aufweist, so dass die räumliche Gesamtausdehnung des Moleküls abnimmt.

3 Ergebnisse und Diskussion

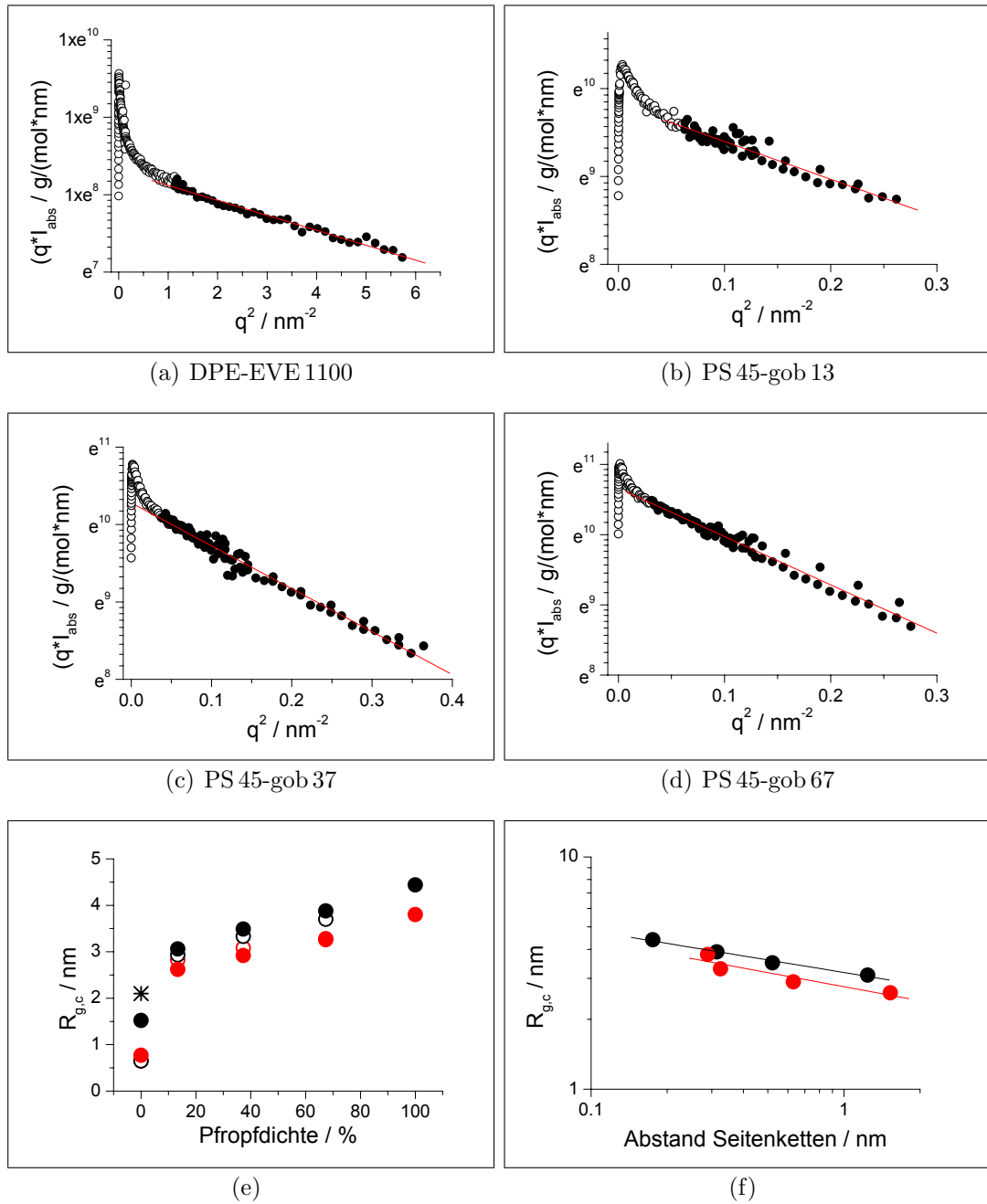


Abbildung 3.35. Bestimmung des Querschnitts-Trägheitsradien in Toluol aus der Steigung der Auftragung $\ln(qI_{\text{abs}})$ gegen q^2 für $c \approx 1 \text{ g/L}$. (a) DPE-EVE 1100, $R_{g,c} = 0,65 \text{ nm}$; (b) PS 45-gob 13, $R_{g,c} = 2,9 \text{ nm}$; (c) PS 45-gob 37, $R_{g,c} = 3,3 \text{ nm}$; (d) PS 45-gob 67, $R_{g,c} = 3,7 \text{ nm}$. (e) Die aus den Radialverteilungen erhaltenen Querschnitts-Trägheitsradien $R_{g,c}$ in **Toluol** und **Cyclohexan** im Vergleich mit dem Querschnitts-Trägheitsradius der freien Seitenkette (*, siehe Abb. 3.32 d) und den aus den Guinierplots bestimmten $R_{g,c}$; die Werte stimmen gut überein ($\pm 0,2 \text{ nm}$). Ein linearer Fit der Werte *ohne* die Hauptkettenprobe ergibt in Toluol $R_{g,c} = 2,9 + 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ GD}$ und in Cyclohexan $R_{g,c} = 2,4 + 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ GD}$. (f) Doppellogarithmische Auftragung gegen den Abstand der Seitenketten h nach Birshtein et al. [118]: es ergeben sich Steigungen von $-0,18$ in Toluol und $-0,20$ in Cyclohexan – die Theorie sagt $-0,25$ bzw. $-0,33$ voraus.

3.4 Polystyrol-Bürsten unterschiedlicher Pfropfdichte

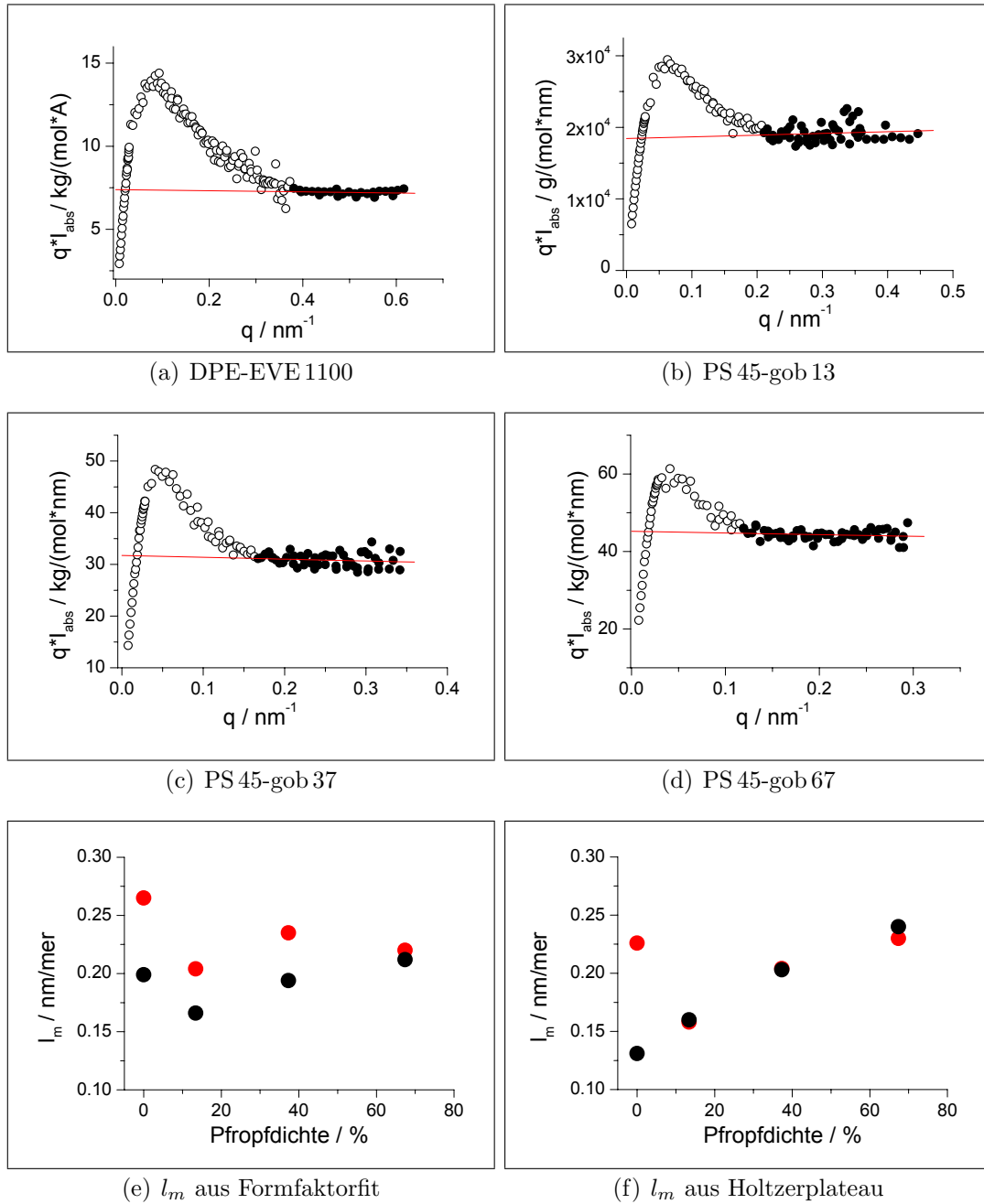


Abbildung 3.36. Bestimmung der Masse pro Zylinderlänge M_L bzw. der Länge pro Wiederholungseinheit l_m in Toluol aus dem Plateau der Holtzerplots: Auftragung von $q^* I_{\text{abs}}$ gegen q für $c \approx 1 \text{ g/L}$. (a) DPE-EVE 1100, $M_L = 2,35 \text{ (kg/mol)/nm}$, $l_m = 0,131 \text{ nm/mer}$; (b) PS 45-gob 13, $M_L = 5,87 \text{ (kg/mol)/nm}$, $l_m = 0,160 \text{ nm/mer}$; (c) PS 45-gob 37, $M_L = 10,1 \text{ (kg/mol)/nm}$, $l_m = 0,203 \text{ nm/mer}$; (d) PS 45-gob 67, $M_L = 14,4 \text{ (kg/mol)/nm}$, $l_m = 0,240 \text{ nm/mer}$. (e) Die aus Konturlänge und Polymerisationsgrad errechneten $l_m = L_w/P_w$ in **Toluol** und **Cyclohexan** im Vergleich mit (f) den aus den Holtzerplots bestimmten l_m .

3 Ergebnisse und Diskussion

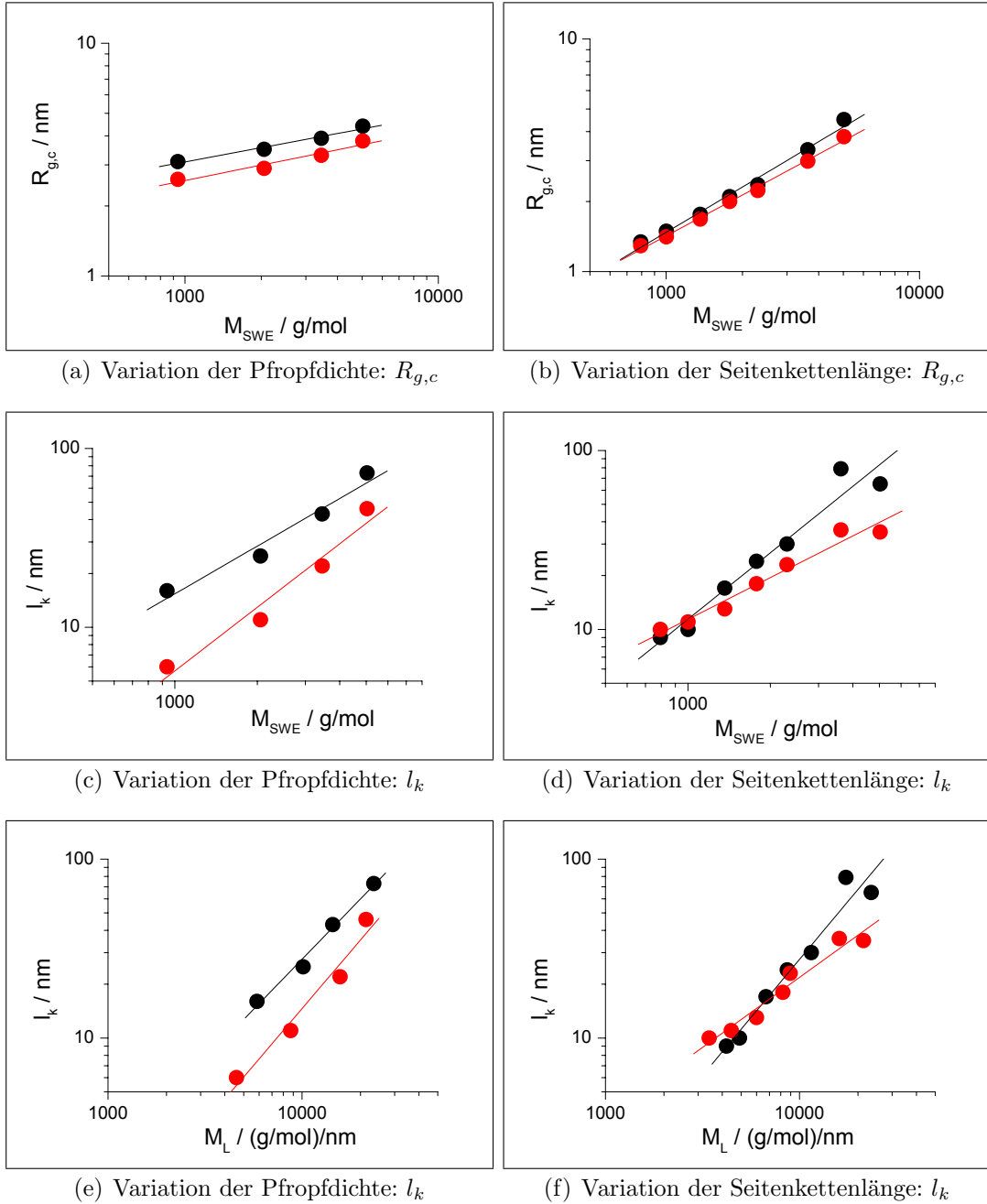


Abbildung 3.37. Vergleich der Effekte unterschiedlicher Pfropfdichte und unterschiedlicher Seitenkettenlänge in **Toluol** und **Cyclohexan** im Bezug auf Querschnitts-Trägheitsradius $R_{g,c}$ (a und b) und Kuhlänge l_k (c bis f) bei gleicher Masse pro Wiederholungseinheit M_{SWE} bzw. Masse pro Länge M_L : (a) Steigung: 0,20 in Toluol und 0,22 in Cyclohexan, (b) Steigung: 0,65 in Toluol und 0,58 in Cyclohexan. (c) Steigung: 0,89 in Toluol und 1,18 in Cyclohexan, (d) Steigung: 1,23 in Toluol und 0,77 in Cyclohexan. (e) Steigung: 1,12 in Toluol und 1,27 in Cyclohexan, (f) Steigung: 1,30 in Toluol und 0,78 in Cyclohexan. Bei den in der rechten Spalte aufgetragenen Daten handelt es sich um vorläufige Ergebnisse von B. Zhang [26], die um die Probe PS 45-pmm 1750 erweitert wurden.

3.5 Polyisopren-Polystyrol-Bürsten

Das Hauptziel der Herstellung von Polyisopren-Polystyrol-Copolymer-Bürsten war die Untersuchung der intramolekularer Vernetzung des PI-Kerns. Dabei sollte von vornherein die Möglichkeit gewährleistet sein, später photoreaktive Gruppen in den Kern einzubringen, die eine kontrollierte Vernetzung zulassen. Da die Strategie über MM hier innerhalb eines sinnvollen Zeitrahmens nicht zum Erfolg führte (siehe Abschnitt 3.1.4), wurden auf Einladung von Prof. A. Deffieux solche Strukturen am LCPO Bordeaux durch grafting-onto hergestellt. Diese Technik erlaubt ebenfalls die Herstellung von Bürsten mit unterschiedlichen Seitenketten, indem diese mit gleich-reaktiven Enden versehen und als Mischung auf die Hauptkette gepfropft werden. Hiervon wurde ebenfalls Gebrauch gemacht, um eine Probe herzustellen, die eine Änderung der Konformation durch nicht radial-symmetrische Phasenseparation ermöglichen könnte (Abschn. 3.6). Um beim grafting-onto eine hohe Pfropfdichte zu gewährleisten, sollte die Gesamtlänge der Seitenketten nicht wesentlich über 50 Wiederholungseinheiten liegen.

3.5.1 Synthese von PS-b-PI-Bürsten mit hohem Vinylanteil

Eine wichtige Voraussetzung beim grafting-onto ist die Kopplungsreaktion mit der Hauptkette: Diese erfordert im Fall der Methode nach Schappacher/Deffieux sehr reaktive Carbanionen, unpolare Lösungsmittel und Raumtemperatur. De facto schränkt dies die Monomerauswahl auf Styrol(-derivate), Butadien und Isopren ein; entsprechende Versuche mit Vinylpyridin, Methacrylaten und Ethylenoxid führen entweder zu Vernetzung, Eliminierung, oder nicht zu den für eine gestreckte Hauptkette nötigen hohen Pfropfungsgraden [74].

Um trotzdem chemisch gut zugängliche Gruppen in den Kern der Bürste einzubringen, sollen polymeranaloge Umsetzungen zum Einsatz kommen; insbesondere Epoxidierung, Hydroborierung und Hydrosilylierung sind zur Modifikation von PB- und PI-Blöcken schon häufig erfolgreich eingesetzt worden [104]–[109]. Dabei hängt die Reaktivität gegenüber solchen Reaktionen erheblich von der Mikrostruktur des Polyolefins ab: vinylnisches PB bzw. PI (1,2- und 3,4-Mikrostruktur) ist gut zu modifizieren, während in die Hauptkette integrierte Doppelbindungen in 1,4-Mikrostrukturen besonders gegenüber Hydroborierung unreaktiv sind. Diese Doppelbindungen verbleiben also höchstwahrscheinlich bei einer Umsetzung im Kern der Bürste und verursachen im Fall der geplanten (reversiblen) Photoreaktionen vermutlich Probleme.

Bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit sind nur 1,4-PI-reiche Bürstenpolymere hergestellt worden [110]. Da es zwar problemlos möglich ist, PB und PI in THF bei -78 °C vollständig zu vinylnischer Mikrostruktur zu polymerisieren [104]–[106], diese Reaktionsbedingungen aber mit der Kopplung der Seitenketten auf die Hauptkette inkompatibel sind [74], war die entscheidende Frage, ob es durch Zusatz geringer Mengen polarer LM oder komplexierender Liganden möglich ist,

3 Ergebnisse und Diskussion

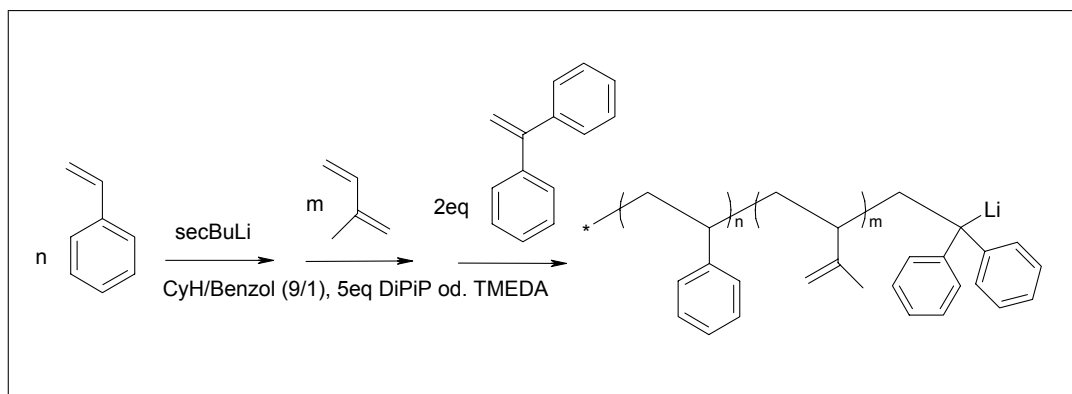


Abbildung 3.38. Syntheschema der PS-PI-Seitenketten: Als erster Block wird Styrol polymerisiert, die lebenden Enden initiieren Isopren (bzw. in ersten Versuchen Butadien). Durch Zusatz eines Diaminliganden (DiPiP oder TMEDA, siehe Text) polymerisiert Isopren in Cyclohexan zu etwa 80 % in der gewünschten vinyllischen Mikrostruktur (siehe Spektrum 3.40 a); das lebende Kettenende wird für die Pfropfung durch Reaktion mit 1,1-Diphenylethylen stabilisiert.

einen hohen Anteil an vinyllischer Mikrostruktur zu erzielen, ohne die Kopplung negativ zu beeinflussen. Ansatzpunkt der Idee ist eine ältere Veröffentlichung von Halasa et al. [111], in der die Polymerisation von Butadien in Hexan unter Zusatz von 5 Äquivalenten Dipiperidinoethan (DiPiP) zu über 90 % vinyllisches PB liefert.

Ansonsten unterscheidet sich die Synthese der Kern/Schale-Bürstenpolymere nur insofern von der reiner PS-Bürsten (siehe Abschn. 3.4.1), als anstelle der PS 45-Seitenkette hier Polystyrol-Polyisopren- (PS-PI) Block-Copolymere auf die Hauptkette gepfropft werden. Das ω -Ende der Seitenketten wurde wiederum mit DPE umgesetzt, um die Stabilität des Anions zu erhöhen. Es wurden zunächst Versuche mit Butadien unternommen, ein PS-Block-Copolymer mit hohem Anteil an vinyllischen Wiederholungseinheiten herzustellen und auf die schon in Abschnitt 3.4.1 vorgestellte PCEVE-Hauptkette zu grafted. Da die Produkte zu Problemen mit intermolekularer Vernetzung und Unlöslichkeit führten, wurde im Folgenden Isopren eingesetzt. Das Syntheschema zeigt Abb. 3.38, eine Übersicht der erhaltenen und verwendeten Seitenketten gibt Tabelle 3.10.

Das Elugramm der PS 20-PI 31-Seitenkette zeigt, dass es zum partiellen Abbruch bei der Zugabe des Isoprens kam (Abb. 3.39 a). Synthetisch ist das kein Problem, da die toten Ketten weder weitere Monomere addieren noch an der Pfropfung teilnehmen. Da der Anteil an Homopolymer aber die reale Dispersität verschleiert und im NMR-Spektrum das Verhältnis von PS zu PI verändert, wurde dieser dadurch bestimmt, dass die gemessene GPC-Kurve als Überlagerung von zwei einzelnen Verteilungen variabler Massenanteile aufgefasst wurde. Wie der rechte Teil der Abbildung zeigt, gelingt dies gut; es ergibt sich ein Anteil von 15 % Homo-Polystyrol und eine reale Polydispersität von 1,16. Für die exakte

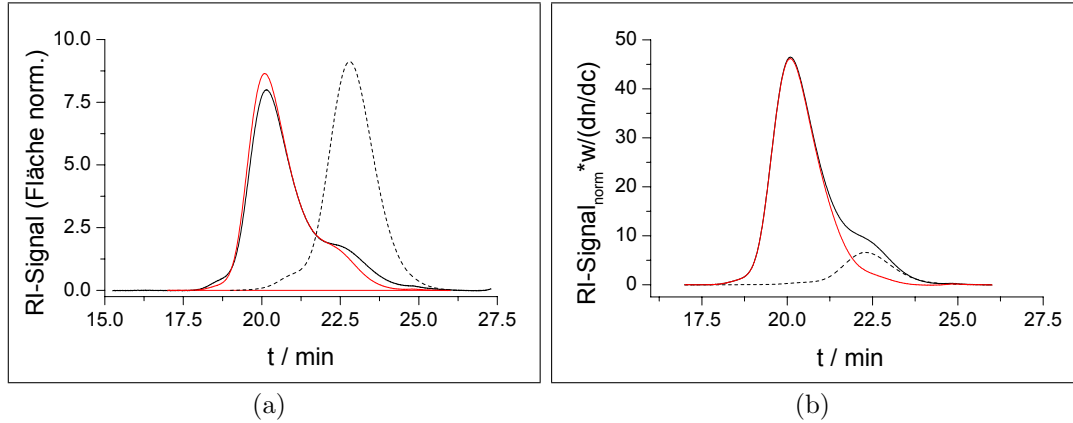


Abbildung 3.39. GPC-Analyse der PS 20-PI 31-Seitenkette: (a) Vergleich von erstem (---) und zweitem Block (—) sowie der mit DPE endfunktionalisierten Probe (—). (b) Bestimmung des Anteils an PS-Homopolymer: Von der Gesamtkurve (— PS 20-PI 31-DPE) wird der mit dem Verhältnis der Brechungsinkremente gewichtete Anteil des Homo-PS (---) abgezogen, bis die resultierende Kurve (—) des Copolymers keine Schulter mehr zeigt. Es ergibt sich $w_{\text{PS}} = 15\%$ und $\text{PD} = 1,16$.

Bestimmung der Massenanteile wurden die flächennormierten Kurven noch mit den Brechungsinkrementen gewichtet.

Das Verhältnis von 1,4- zu 1,2- und 3,4-Mikrostruktur in Polyisopren lässt sich wie in Abb. 3.40 (a) gezeigt aus den NMR-Spektren der Polymere bestimmen [110], da die olefinischen Protonen Resonanz in unterschiedlichen Bereichen zeigen: Zwischen 4,15 und 4,78 ppm liegen die Signale der 3,4-Struktur (Integral **a**) und von 4,78 bis 5,18 ppm (Integral **b**) die Summe der Protonen von 1,4-Einheiten und der endständigen Protonen von 1,2-Einheiten. Am stärksten Tieffeld-verschoben ist das einzelne Proton der einzelnen Protonen, aufgrund dieses Peaks von 5,45–5,95 ppm (Integral **c**) lassen sich die 1,2-Einheiten von den 1,4-Einheiten trennen. Die Anteile der einzelnen Spezies ergeben sich demnach als

$$\begin{aligned}
 w_{1,4} &= \frac{I_{\text{b,ges}} - I_{1,2}}{I_{\text{ges}}} & (3.11) \\
 I_{1,2} &= 2I_{\text{c}} \\
 w_{3,4} &= \frac{I_{\text{a}}}{2I_{\text{ges}}} \\
 w_{1,2} &= \frac{I_{\text{c}}}{I_{\text{ges}}}
 \end{aligned}$$

Ähnliches gilt für Polybutadien, da aber die entsprechenden Proben aufgrund der auftretenden Vernetzung keine Rolle für diese Arbeit spielten, wird hierauf nicht weiter eingegangen. Da das Restsignal von CDCl_3 bei ca. 7,3 ppm in den

3 Ergebnisse und Diskussion

Probe	$M_{p,ges}$	$M_{n,ges}$	PD	$M_{n,1}$	$x_{PS}/\%$	$x_{vinyl}/\%$	$x_{1,4}/\%$
PS 18-PB 25 Benzol	3,71	4,1	1,06	1,9	42	69	31
PS 17-PB THF	bimodal	x	x	1,8	x	83	17
PS 21-PB 26 DiPiP	x	x	x	1,7	45	90	10
PS 20-PI 31	5,45	4,15**	1,17	2,1*	39	86	14
PS 27-PI 35	5,84	5,18**	1,19	2,9*	44	80	20
PS 17-PI 18	4,29	2,95**	1,14	1,8*	49	74	26

Tabelle 3.10. Vergleich der hergestellten Seitenketten: Optimierung des Anteils an vinylichem PB bzw. PI. Die Molmassen sind in kg/mol angegeben, und wurden auf der Oligomer-GPC in Mainz gemessen, die mit * markierten $M_{n,1}$ -Werte stammen aus MALDI-ToF-Ergebnissen in Mainz, die mit ** gekennzeichneten $M_{n,ges}$ -Werte der relevanten Proben wurden durch Kombination von MALDI- und NMR-Messungen bestimmt (siehe Abb. 3.40 und Text).

Bereich der aromatischen Protonen fällt, wurde das Spektrum auf die Intensität der 2 meta zur Hauptkette stehenden Protonen des PS normiert.

Der erste Versuch mit Butadien unter den Standardbedingungen (Benzol, 1 eq TMEDA) lieferte 67% der erwünschten 1,2-Einheiten; um dies zu optimieren wurden die Bedingungen in weiteren Versuchen variiert:

- Zusatz von 10% THF bei -10°C führte zu Bimodalität aufgrund partiellen Ausfrierens.
- Die Reaktion in Cyclohexan unter Zusatz von 5 eq DiPiP (angelehnt an [111]) führte zu einem 1,2-Anteil von 90%, das Produkt der Pfropfung wurde jedoch während seiner Aufreinigung unlöslich.
- Isopren polymerisiert unter diesen Bedingungen zu über 80% in vinyli-scher Mikrostruktur (1,2- und 3,4-Addition), die Pfropfung auf die Hauptkette ist erfolgreich und die Produkte sind stabil gegen Aufarbeitung bei Umgebungsbedingungen.

Eine schlüssige Erklärung für die extreme Empfindlichkeit der PS-PB-Bürste konnte nicht gefunden werden. Sie ist durchaus verwunderlich, da die Seitenkette des ersten Versuches isolierbar und stabil war. Möglicherweise spielt der höhere Anteil des Liganden eine Rolle – DiPiP und TMEDA sind recht potente Radikalüberträger.

3.5.2 Statistisches Pfropfen von PI-b-PS- und PS-Seitenketten

Neben der Synthese von radialsymmetrischen Kern/Schale-Bürsten wurde auch eine Hetero-Arm-Bürste PS 45-co-PS 18-PI 14-gob 68 aus PS 45- und PS 17-PI 18-Seitenketten hergestellt, um den Effekt der Phasenseparation entlang des Rückgrates in Lösung zu untersuchen (siehe auch 3.6.1). Dies ist problemlos möglich,

Probe	M_p^a	PD ^a	M_w^b	A_2^b	R_g^b	R_h^b	ρ
PS 20-PI 31-gob 70	607	1,71	3490	38±17	43,4	31,5	1,38
PS 27-PI 35-gob 80	879	1,81	4890	45±11	60,6	41,8	1,45
PS 27-PI 35-gob 74	804	1,73	4560	54±4	56,4	38,4	1,47
PS 27-PI 35-gob 36	640	1,66	2370	61±8	46,0	31,6	1,46
PS 17-PI 18-gob	984	1,56	4960	67±15	57,6	40,2	1,43
PS 45- <i>co</i> -PS 17-PI 18-gob 68	890	1,63	3480	48±6	49,6	34,3	1,45

Tabelle 3.11. Charakterisierung der PS-PI-Bürsten: a = GPC-Wert, b = LS-Wert; Molmassen sind in kg/mol angegeben, A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL}/\text{g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm; die Zimmplots der Proben zeigt Abb. 3.47, mehr GPC-Details finden sich in Abschnitt 5.1.8.3; die verwendeten Brechungsinckremente und LM-Parameter in den Tabellen 5.2 und 5.1.

da alle Enden mit DPE funktionalisiert sind und daher gleiche Reaktivität bezüglich der Kopplung besitzen. Es wurden Lösungen etwa gleicher Konzentration der lebenden Seitenketten unter Inertbedingungen gemischt; dabei wurde ein Verhältnis von 1/3 PS 17-PI 18-DPE zu 2/3 PS 45-DPE eingestellt, um eine dem PnBMA-PMAA-*co*-Polymakromonomer (Abschn. 3.6.2, [60]) ähnliche Bürste zu erhalten.

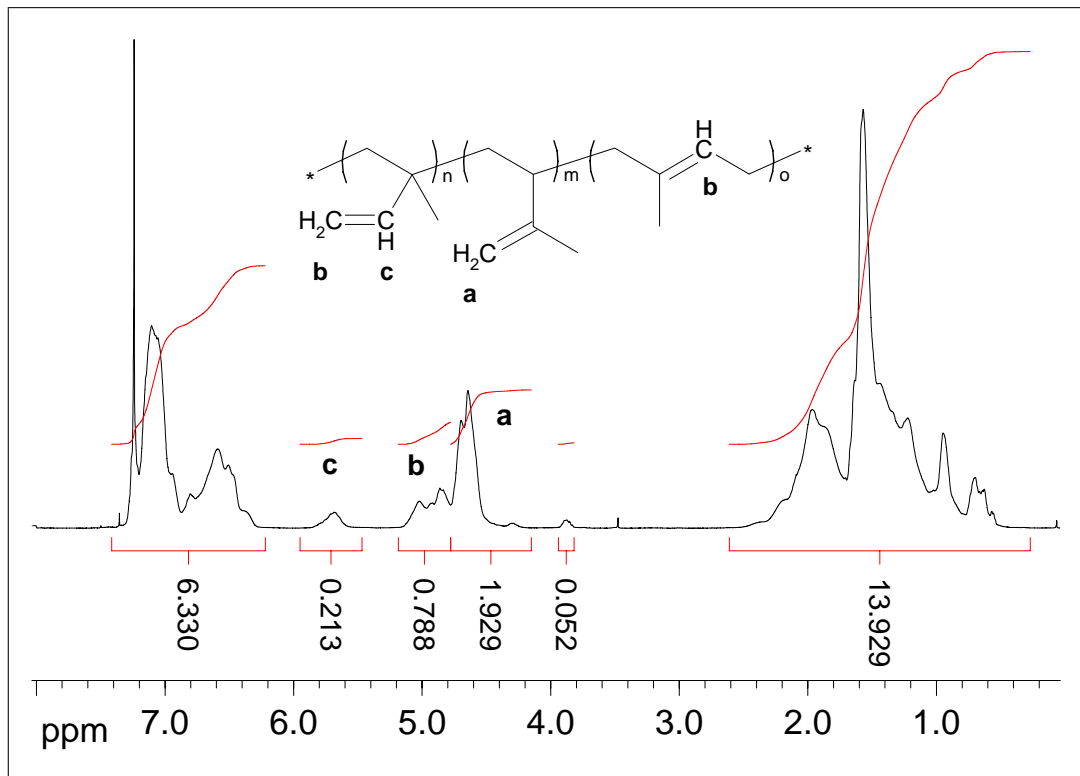
3.5.3 Charakterisierung von PS-PI-Bürsten

Zur Charakterisierung eines Bürstenpolymers müssen Haupt- und Seitenkettenlänge bzw. -masse bekannt sein. Wie schon bei der Charakterisierung der PS-Proben wurden die Molmassen der Bürsten mittels SLS ermittelt, die Molmasse der Hauptkette PCEVE 1100 war ebenfalls bekannt. Es gelang leider trotz vieler Versuche weder durch MALDI-Massenspektrometrie, noch durch Dampfdruckosmose, die Molmassen der PS-*b*-PI-Seitenketten direkt zu messen. Daher wurden diese folgendermaßen berechnet: Die Masse des ersten Blocks wurde durch MALDI-ToF absolut bestimmt (Abb. 3.40 b und c) und die Masse des zweiten Blocks dann mit dem aus dem NMR-Spektrum bekannten Verhältnis von PS zu PI errechnet; bei der Integration der aromatischen Protonen wurde der aus der GPC-Kurve bestimmte Anteil an PS-Homopolymer berücksichtigt.

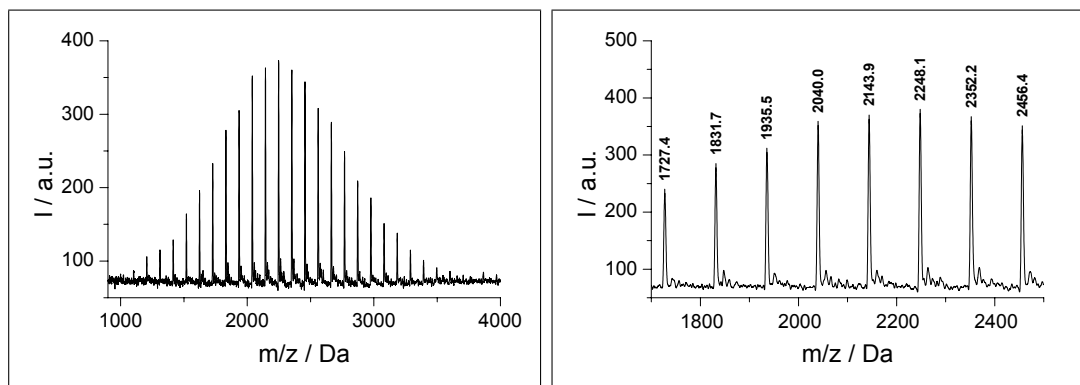
Die Schwierigkeiten ein MALDI-Spektrum der gesamten Seitenkette zu erhalten, gehen grundsätzlich auf zu geringe Konzentration der einzelnen Spezies zurück: Bei Spektren von Copolymeren ist jeder Massenpeak m^1 des ersten Blocks von der Verteilung des zweiten überlagert – aus der Reihe von Peaks unterschiedlicher Masse $m_1^1, m_2^1, m_3^1, \dots, m_n^1$ wird eine Matrix:

$$\begin{pmatrix} m_1^1 m_1^2 & m_2^1 m_1^2 & m_3^1 m_1^2 & \dots & m_n^1 m_1^2 \\ m_1^1 m_2^2 & m_2^1 m_2^2 & m_3^1 m_2^2 & \dots & m_n^1 m_2^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ m_1^1 m_m^2 & m_2^1 m_m^2 & m_3^1 m_m^2 & \dots & m_n^1 m_m^2 \end{pmatrix}$$

3 Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

(c)

Abbildung 3.40. Analyse der Seitenkette PS 20-PI31: (a) ¹H-NMR (400 MHz, 250 scans), aus den Peaks der verschiedenen olefinischen Protonen (**a** 4,15–4,78 ppm; **b** 4,78–5,18 ppm und **c** 5,45–5,95 ppm) kann mittels Gleichung 3.11 das Verhältnis der gezeigten Mikrostrukturen erhalten werden: hier 14% 1,2-, 63% 3,4- und 23% 1,4-Polyisopren (cis und trans). Zusammen mit dem Vergleich aromatischer und olefinischer Protonen ergibt sich der Massenanteil von PS bzw. PI. (b) und (c) MALDI-ToF-Spektrum des ersten Blocks von PS 20-PI31: es ergibt sich $M_n = 2,16$ kg/mol, PD = 1,08, der Ausschnitt des Spektrums zeigt deutlich den regelmäßigen Abstand von 104,15 Da, die Massen der Peaks passen zum erwarteten Addukt von Initiator (C_4H_{10}) und n-Styrol (C_8H_8), z. B. $23 \cdot 104,15 + 58,12 = 2454$ was im Rahmen einer Genauigkeit von ± 2 Da dem abgebildeten Peak höchster Molmasse entspricht.

3.5 Polyisopren-Polystyrol-Bürsten

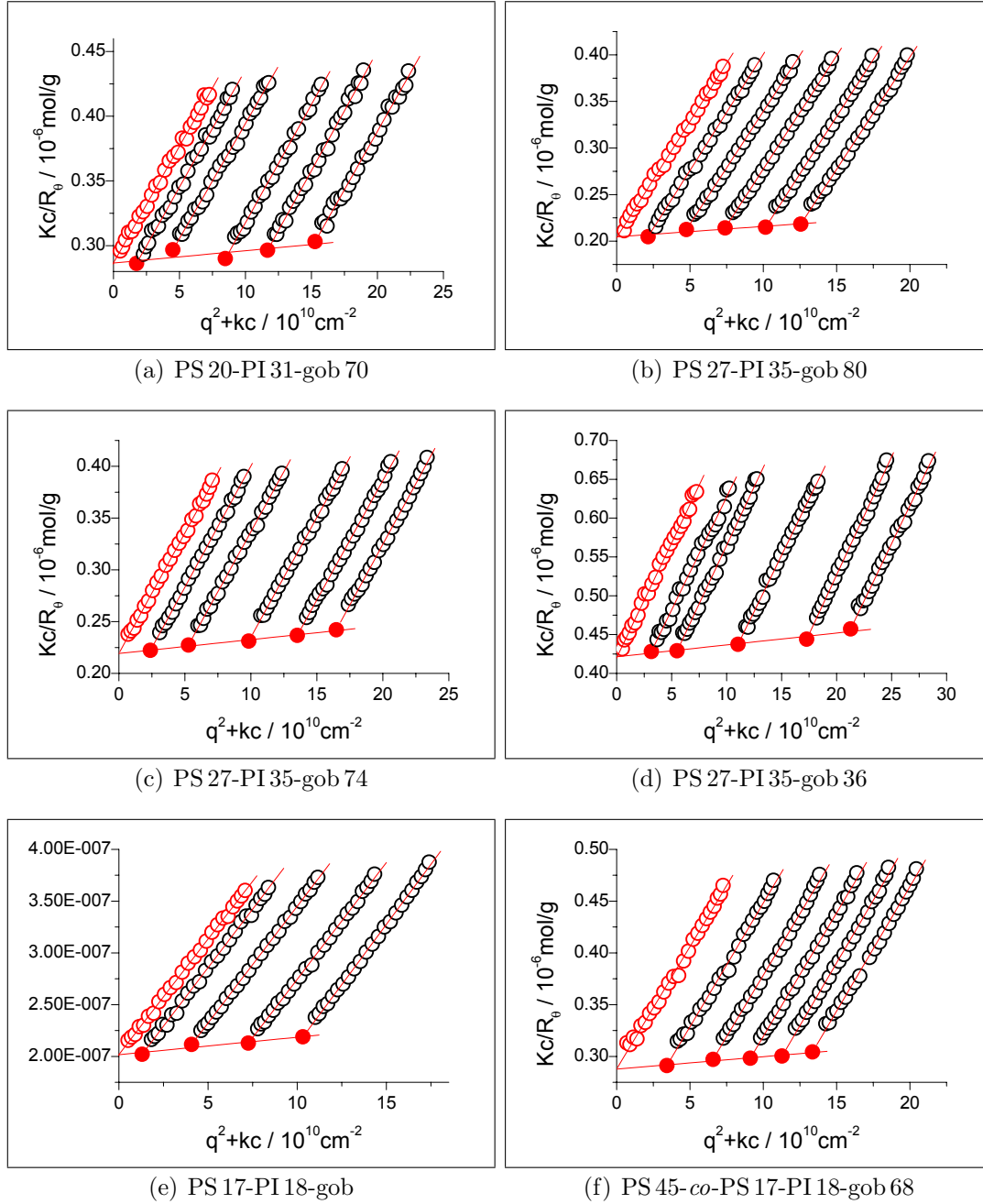


Abbildung 3.41. Zimmplots der PS-*b*-PI-gob-Bürstenpolymere in THF, die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 3.11 im Vergleich. Die Konzentrationen lagen in allen Fällen zwischen 0,25 g/L und 0,025 g/L; $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g. Messung (f) wurde zur Überprüfung von Polyelektrolyt-Effekten unter Zusatz von 1 g/L LiBr durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

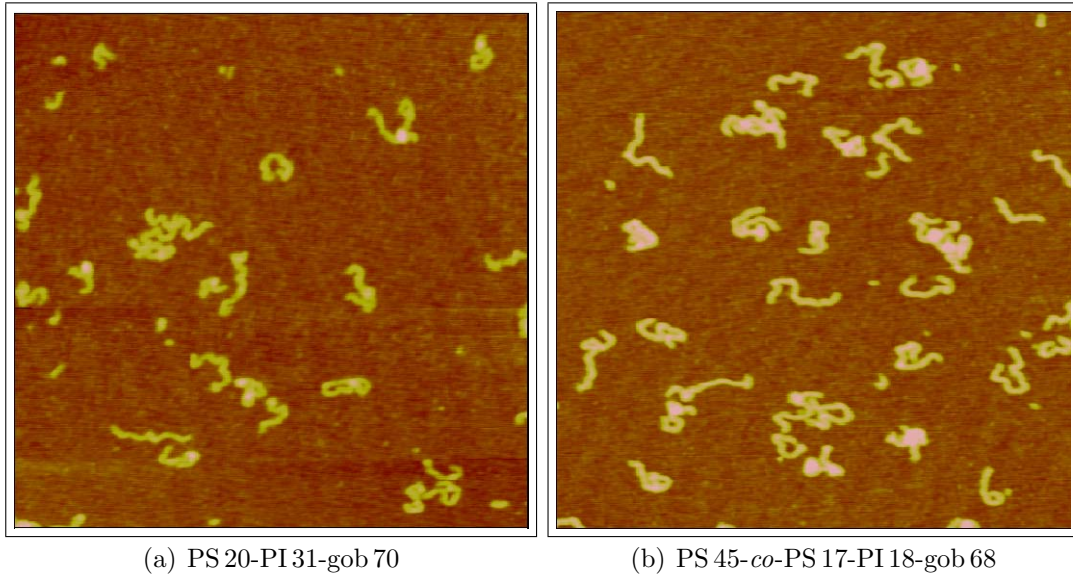


Abbildung 3.42. AFM-Höhenbilder von (a) PS 20-PI 31-gob 70 ($h = 1,7 \pm 0,6$ nm) und (b) PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 ($h = 2,0 \pm 1,2$ nm) Aufnahmen im Tapping Mode, Kantenlänge ist $1 \mu\text{m}$. Die Proben wurden aus Cyclohexan auf C-Mica schleuderbeschichtet.

Da die Verteilungen des ersten und zweiten Blocks etwa gleich breit sein sollten und die Massen der Wiederholungseinheiten deutlich unterschiedlich sind, quadriert sich daher die Zahl der für die Verteilung relevanten Peaks in etwa. Damit sinkt die Intensität jedes einzelnen Peaks erheblich – möglicherweise bis in den Bereich der Basislinie. Dieses Problem besteht bei Copolymeren grundsätzlich und wurde für die untersuchte Klasse von PS-*b*-PI-Copolymeren durch Verwendung spezieller Matrices auch erfolgreich gelöst [126]–[128]; leider ließen sich trotz der Verwendung der zitierten Bedingungen keine Spektren der Seitenketten gewinnen. Möglicherweise liegt dies an den etwas breiteren Verteilungen oder/und der Existenz von (leichterem) PS-Homopolymer, das die eingestrahlte Laserintensität bevorzugt aufnehmen könnte. Auch die Mikrostruktur der Polyolefine könnte die Desorption beeinflussen.

Warum die Dampfdruckosmose ebenfalls kein sinnvolles Ergebnis lieferte, war nicht zu klären; alle PS-PI-Seitenketten ergaben sehr schwache Signale und Molmassen unter 1 kg/mol , die einen systematischen Fehler vermuten lassen. Dies könnte ein Hinweis auf niedermolekulare Verunreinigungen sein, obwohl die Proben zur Entfernung des zugesetzten Stabilisators dreimal gefällt und aus dem Lösungsmittel der Messung (Cyclohexan) gefriergetrocknet wurden. Die zunächst vermutete Aggregation/Micellenbildung konnte durch DLS widerlegt werden: Die Proben liefern im untersuchten Konzentrationsbereich bis 5 g/L sowohl in THF, als auch in Cyclohexan hydrodynamische Radien im Bereich von $2\text{--}3 \text{ nm}$, die einzelnen Molekülen entsprechen. Die unter gleichen Bedingungen mittels Dampf-

druckosmose vermessene Seitenkette PS 45 ergab eine plausible Molmasse $M_n = 4,6 \text{ kg/mol}$ (Abschn. 3.4.2).

Mit den aus der Kombination von MALDI und NMR errechneten Molmassen der Seitenketten wurden aus den in THF bestimmten Molmassen analog zu den PS 45-gob (Gleichung 3.2) die Pfropfdichten ermittelt; die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.11. Die für alle PS-PI-Proben gemessenen Brechungsinkremente ergeben als Funktion des Massenanteils von PS in guter Näherung den erwarteten linearen Zusammenhang.

Für Messungen in anderen Lösungsmitteln (Abschn. 3.6) wurden die entsprechenden Brechungsinkremente mittels

$$(dn/dc)_{\text{LM}} = (dn/dc)_{\text{THF}} - (n_D^{\text{LM}} - n_D^{\text{THF}}) \quad (3.12)$$

berechnet. Dies ist lediglich eine Abschätzung, die solange brauchbar ist, wie sich die Lösungsmittelqualität und damit das spezifische Volumen nicht zu sehr ändert.

Von den PS-PI-Bürsten lassen sich analog zu den reinen PS-Proben AFM-Aufnahmen erhalten; 3.42 zeigt beispielhafte Abbildungen von PS 20-PI 31-gob 70 und PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68. Zu sehen sind die typischen wurmartigen Strukturen, die wegen der langen eng verteilten Hauptkette wenig bis keine kugelförmigen Moleküle enthält. Die durch Partikelanalyse ermittelte Höhe ist mit $1,7 \pm 0,6 \text{ nm}$ (PS 20-PI 31-gob 70) und $2,0 \pm 1,2 \text{ nm}$ (PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68) etwas geringer als die der entsprechenden reinen PS-Bürste PS 45-gob 68 ($2,4 \text{ nm}$). Da das bei Raumtemperatur flüssige PI eine geringere Dichte hat als PS, erscheint der gefundene Trend konsistent.

Beim Vergleich der hergestellten PS-*b*-PI-Bürsten fällt die deutlich zu hohe Molmasse von PS 17-PI 18-gob auf: Aus Seitenkettenmolmasse $M_n^{\text{SC}} = 2,95 \text{ kg/mol}$, Hauptkettenmolmasse $M_n^{\text{MC}} = 1100 \cdot 0,308 \text{ kg/mol} (= 339 \text{ kg/mol})$ und $M_n^{\text{B}} = 4960 \text{ kg/mol}$ ergibt sich ein Polymerisationsgrad von über 1500 und damit eine Pfropfdichte weit über 100%. Grundsätzlich gibt es dafür 3 mögliche Erklärungen: Entweder die Seitenkettenmolmasse dieser Bürste ist *deutlich* höher als gemessen, oder die Molmasse der Bürste *deutlich* niedriger oder die reale Hauptkette ist (durch Kopplung) *erheblich* länger als die Ausgangskette. Die Seitenkettenmolmasse setzt sich zusammen aus der mittels MALDI absolut bekannten Molmasse des ersten Blocks und dem per NMR bestimmten Verhältnis von PS zu PI. Erstere ist in diesem Massenbereich und mit enger Verteilung sehr sicher, zweiteres wurde durch Neuanalyse der Daten überprüft, die Abweichung beträgt weniger als 2 Prozentpunkte. Auch die Peakmolmassen der GPC zeigen, dass die angewendete Methode verlässlich ist. Die Molmasse der Bürste wurde durch GPC-MALLS-Kopplung überprüft und verifiziert (Abb. 3.43 a), das verwendete Brechungsinkrement ($dn/dc = 0,1685 \text{ mL/g}$) passt gut in die Reihe dieser Serie und sowohl der Trägheitsradius des sinnvoll aussehenden Zimmplots (Abb. 3.47 e) als auch der für 4 Konzentrationen bestimmte hydrodynamische Radius (Abb. 3.43

3 Ergebnisse und Diskussion

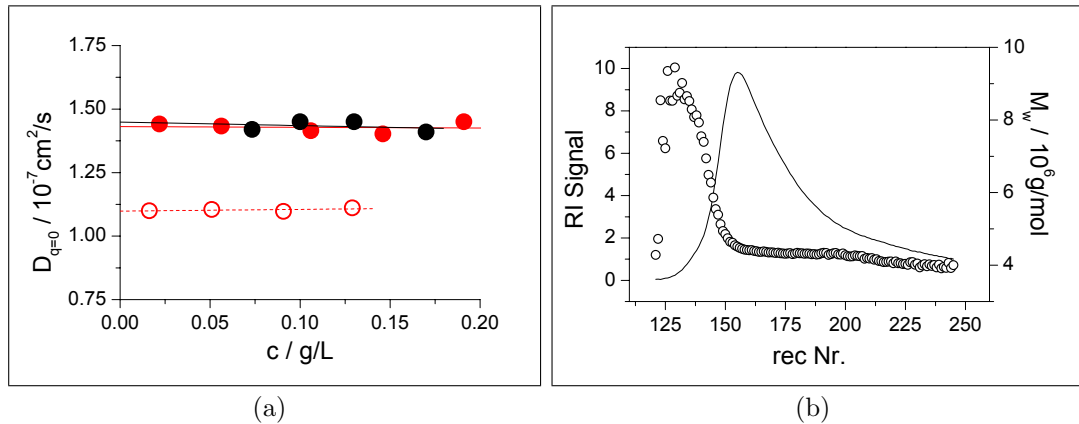


Abbildung 3.43. Überprüfung der Probe PS17-PI18-gob mittels DLS und GPC-MALLS: (a) Die Konzentrationsabhängigkeit der DLS ist bei allen PS-PI-Bürsten wie schon im Fall der PS 45-gob sehr schwach, es ergeben sich für PS 45-gob 67 (●) und PS 20-PI 31-gob 70 (●) derselbe Radius: $R_{h,(c=0)} = 30,9 \text{ nm}$, während PS 17-PI 18-gob (○) mit $R_{h,(c=0)} = 40,2 \text{ nm}$ trotz kleinerer Seitenkette erheblich größer ist. (b) Die GPC-MALLS-Analyse von PS 17-PI 18-gob (vergl. auch Abb. 3.22) ergibt $M_w = 4,8 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$.

a) zeigen, dass diese Bürste relativ zu ihrer Seitenkette tatsächlich deutlich zu groß und damit auch zu schwer ist. Die Probe wurde wegen der unklaren Ergebnisse und des unbekanntem Effektes eines größeren Überschusses an lebender Seitenkette nicht verwendet, wie am Ende des Abschnitts 3.4.2 diskutiert.

3.5.4 Zusammenfassung

Es gelang durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, neuartige Bürstenpolymere mit einem Kern aus 80 % vinylischem Polyisopren und einer Schale aus Polystyrol herzustellen. Analoge Experimente mit Butadien führten zwar zu einem Anteil von 90 % 1,2-Mikrostruktur, die entsprechenden Bürstenpolymere aggregierten aber während der Aufarbeitung irreversibel. Die maximale Pfropfdichte dieser Proben lag bei 70-80 %, sie wurde für vergleichende Vernetzungsexperimente in einem Fall variiert; durch Pfropfung einer Mischung von PS und PS-*b*-PI-Seitenketten wurde auch eine Hetero-Arm-Bürste hergestellt.

Die Charakterisierung der Proben durch LS zeigte im Vergleich mit den PS-gob ähnliches Verhalten und vernünftige molekulare Dimensionen. AFM-Aufnahmen bestätigten die erwartete wurmartige Architektur der Proben mit einem im Vergleich zu PMM sehr geringen Anteil an kugelförmigen Bürsten; dies ist ein deutlicher Vorteil bei der Untersuchung des Effektes interner Vernetzung auf die Konformation der gestreckten Hauptkette.

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

Unterschiedliche Lösungsmittelqualität ist bei Bürstenpolymeren generell eine Möglichkeit, die Gestalt der Moleküle zu verändern ([19], [20] und [23]). Handelt es sich bei dem untersuchten Molekül um ein Copolymer, so gibt es zwei Fälle, in denen über selektive Lösungsbedingungen in das Gleichgewicht von Seiten- und Hauptkette eingegriffen werden kann:

- Handelt es sich bei dem untersuchten Bürstenpolymer um ein Kern/Schale-System, so können Nicht-Lösungsbedingungen für den inneren Block realisiert werden, die durch verringerten sterischen Anspruch der Seitenketten zum Schrumpfen der Bürste in Längsrichtung führen sollten. Der lösliche äußere Block verhindert dabei lediglich ein makroskopisches Ausfallen der Probe.
- Sind zwei unterschiedliche Seitenketten auf die Hauptkette gepfropft, die unter selektiven Lösungsbedingungen unverträglich sind („Segmentbürste“), so führt dies zur Phasentrennung innerhalb des Moleküls, die zu unterschiedlichen Konformationen solcher Moleküle auf Oberflächen führt. Insbesondere sind, abhängig von der Länge solcher Moleküle, „hufeisenförmige“ und „meandrierende“ Strukturen erzielt worden ([16] und [47]). Dieses Phasenverhalten führt zu einem tatsächlich wie eine Spiralfeder aussehenden Molekül, wobei die Frage der Konformation in Lösung noch offen ist. Die untersuchten Systeme waren PMMA-*co*-PMAA- und -*co*-QPVP-pmm; beide enthalten zwei „harte“ Blöcke, so dass der jeweils nicht lösliche Block unter den Bedingungen der Lichtstreuung vermutlich unterhalb seiner Glasstemperatur vorlag und daher eine direkte Monitorisierung der „Reaktion“ des Systems nicht möglich war ([47] und [48]).
- Neben dem bereits mehrfach diskutierten Argument der Entropie bzw. des verringerten ausgeschlossenen Volumens bei „fast Θ -Bedingungen“, kann im Fall von Copolymerbürsten beider genannter Architekturen noch eine andere Triebkraft vermutet werden: Die Verringerung der Phasengrenzfläche. Wenn dieses Argument zutrifft, d. h. wenn die Unverträglichkeit hoch genug ist, sollte sich im Fall einer „Segmentbürste“ mit weichem nicht löslichen Block die Moleküldimension von zylindrischer Form bei „verträglichen“ zu kollabierter Form bei „unverträglichen“ Bedingungen schalten lassen.

Aufgrund des eben diskutierten wurden sowohl die Kern/Schale-Bürste PS 20-PI 31-gob 70 als auch die Hetero-Arm-Bürsten PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 und PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 mittels LS, NS und AFM in selektiven Lösungsmitteln untersucht.

3 Ergebnisse und Diskussion

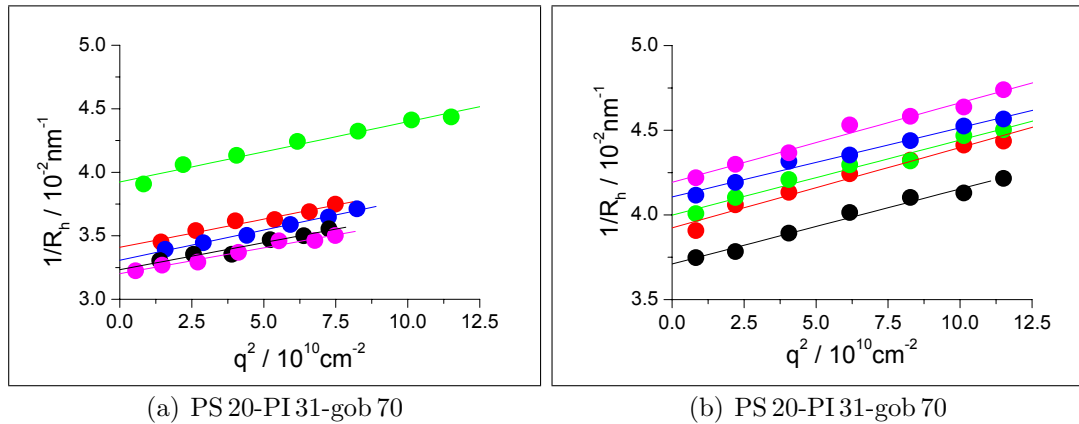


Abbildung 3.44. (a) DLS an PS 20-PI 31-gob 70 in verschiedenen Lösungsmitteln: **THF**: $R_h = 30,9 \text{ nm}$, **Cyclohexan**: $R_h = 29,3 \text{ nm}$, **DMA**: $R_h = 25,5 \text{ nm}$, **Toluol**: $R_h = 30,2 \text{ nm}$, **Chloroform**: $R_h = 31,2 \text{ nm}$. (b) DLS an PS 20-PI 31-gob 70 in DMA bei unterschiedlicher Temperatur: **5 °C**: $R_h = 23,9 \text{ nm}$, **10 °C**: $R_h = 24,5 \text{ nm}$, **15 °C**: $R_h = 25,0 \text{ nm}$, **20 °C**: $R_h = 25,5 \text{ nm}$, **40 °C**: $R_h = 26,9 \text{ nm}$.

3.6.1 PS-b-PI-Bürsten

Polystyrol und Polyisopren haben etliche gemeinsame Lösungsmittel, etwa THF, Toluol und Chloroform, zeigen aber unterschiedliches Verhalten im Bezug auf sehr unpolare oder sehr polare Lösungsmittel: PI ist in Alkanen löslich, die Nichtlösungsmittel für PS darstellen. Umgekehrt löst sich PS in DMF und MEK, die Nichtlösungsmittel bzw. schlechte Lösungsmittel für PI darstellen. Um den Effekt selektiven Lösungsverhaltens bei Bürstenpolymeren *in Lösung* zu untersuchen, können natürlich keine Nichtlösungsbedingungen für den äußeren Block realisiert werden. Umgekehrt lassen sich sehr wohl Nichtlösungsbedingungen für den Kern einer Bürste einstellen, solange die Schale gut genug solubilisiert ist, um zu verhindern, dass dies zu Aggregation führt. Es wurden für die Probe PS 20-PI 31-gob 70 eine Reihe von Lösungsmitteln erprobt; Abbildung 3.44 (a) zeigt die Resultate der DLS. Die erhaltenen hydrodynamischen Radien sind konsistent mit der Lösungsmittelqualität – alle guten Lösungsmittel ergeben $R_h \approx 30 \text{ nm}$. Das maximal unpolare Lösungsmittel selektiv guter Bedingungen für PI war Cyclohexan, da ein verzögertes Ausfallen während der Messung auf jeden Fall ausgeschlossen werden sollte. Für die Rolle eines selektiven Polystyrol-Lösungsmittels stellte sich nach einigen Versuchen Dimethylacetamid (DMA) als gute Wahl heraus, da es etwas unpolarer ist als DMF, in dem die PS-PI-Bürsten *nicht* mehr löslich waren.

Eine Untersuchung der Effekte unterschiedlicher Lösungsmittel durch AFM-Analyse war bei diesen Proben nicht möglich, da die Abbildung der Proben *nur* aus Cyclohexan gelang; alle anderen Lösungsmittel oder -gemische führten zu kollabierten Bürsten und undefinierten Aggregaten.

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

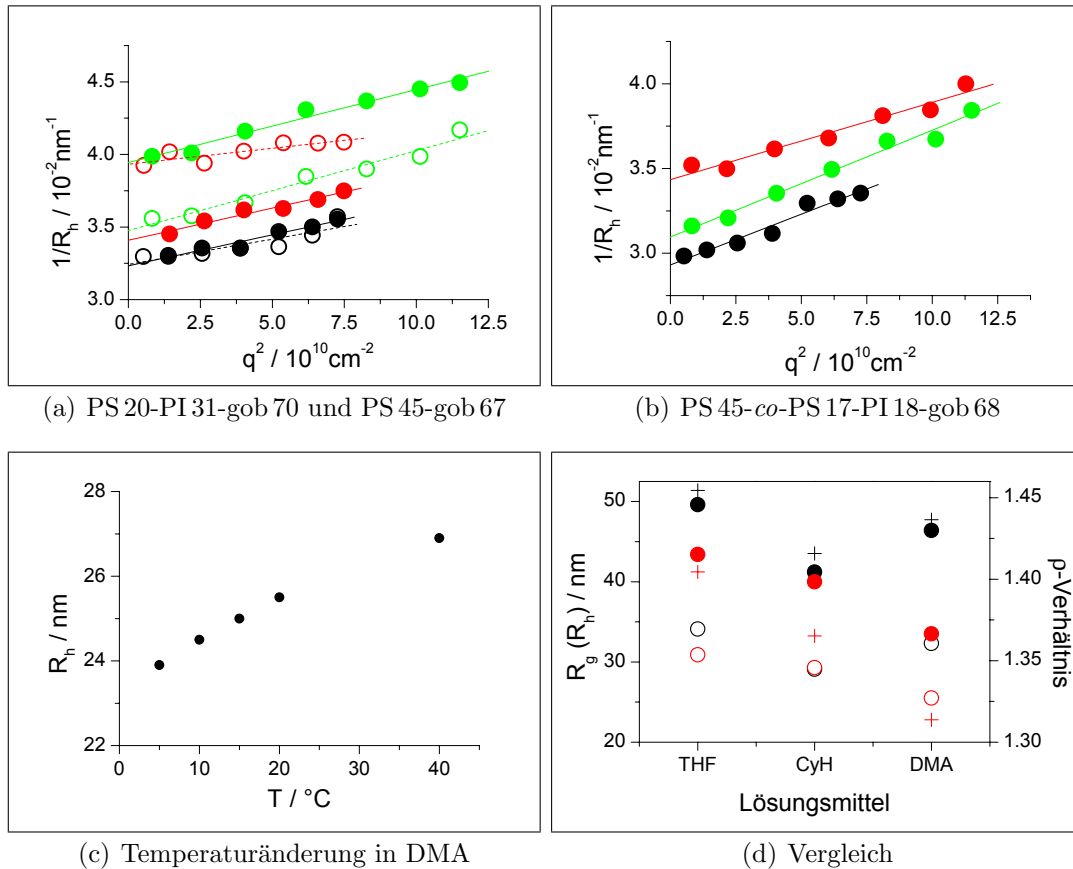


Abbildung 3.45. Dynamische Lichtstreuung an PS-PI-gob in selektiven Lösungsmitteln: Bestimmung hydrodynamischer Radien R_h in **THF**, **Cyclohexan** und **DMA**: (a) PS 20-PI 31-gob 70 (●) im Vergleich mit PS 45-gob 67 (○); (b) PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68: $R_h = 34,1$ nm in THF, 29,1 nm in Cyclohexan und 32,3 nm in DMA. (c) Einfluss der Temperatur auf den hydrodynamischen Radius von PS 20-PI 31-gob 70 – Werte aus Abb. 3.44 (b). (d) Vergleich der Proben **PS 20-PI 31-gob 70** und **PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68**: R_g (●), R_h (○) und ρ -Verhältnisse (+) in den drei diskutierten Lösungsmitteln.

3.6.1.1 Lichtstreuung

Nach der gründlichen Charakterisierung der PS-PI-Proben in THF (Abschn. 3.5.3) wurden sowohl PS 20-PI 31-gob 70 als auch PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 mittels statischer und dynamischer LS in einer Reihe von Lösungsmitteln untersucht.

Erwartungsgemäß sind die hydrodynamischen Radien in guten Lösungsmitteln wie THF, Toluol und Chloroform am größten; interessanter ist jedoch das Verhalten in den selektiven Lösungsmitteln Cyclohexan und DMA, das wie in Abbildung 3.45 gezeigt näher untersucht wurde: Teil (a) und (b) zeigen die $q \rightarrow 0$ -Extrapolationen im Vergleich mit PS 45-gob 67. Abbildung 3.44 b) zeigt die Tem-

3 Ergebnisse und Diskussion

peraturabhängigkeit von PS 20-PI 31-gob 70 in DMA zwischen 5 und 40 °C, die erhaltenen hydrodynamischen Radien vergleicht Abb. 3.45 (c).

Bei diesen Untersuchungen wurden die Kern/Schale-Bürste PS 20-PI 31-gob 70, die Homopolymer-Bürste PS 45-gob 67 und die Hetero-Arm-Bürste PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 miteinander verglichen. Letztere wurde mit einer Mischung von 1/3 PS-PI und 2/3 PS-Seitenketten gepfropft, der Anteil an PI ist also nur ca. 1/6 im Gegensatz zu ca. 1/2 bei der Kern/Schale-Probe.

Der Vergleich der Proben in den drei Lösungsmitteln zeigt folgendes:

- Der Vergleich von PS 20-PI 31-gob 70 mit PS 45-gob 67 zeigt gleiches R_h in THF.
- In Cyclohexan sinkt der Trägheitsradius von PS 20-PI 31-gob 70 um 7%, der von PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 um 17%. Die Kern/Schale-Bürste hat damit in etwa die Dimension der reinen PS-Bürste in DMA.
- In DMA ist es umgekehrt: Die Kern/Schale-Bürste PS 20-PI 31-gob 70 verkleinert sich um 22%, während sich der Trägheitsradius von PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 nur um 8% verringert; PS 20-PI 31-gob 70 ist etwa gleichgroß wie die reine PS-Bürste in Cyclohexan.
- Die Hetero-Arm-Bürste PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 verhält sich sehr ähnlich wie die reine Polystyrol-Bürste. Eine wesentliche Größenänderung durch Nichtlösungsbedingungen für den Unterschuss-Block bleibt aus.

Die in Abbildung 3.47 gezeigten Zimplots sind mit Brechungsinkrementen nach der Näherung in Gleichung 3.12 skaliert. Dies basiert auf gleichem spezifischen Volumen in beiden Lösungsmitteln, was für die hier untersuchte selektive Löslichkeit sicher nicht zutrifft. Daher sind die ermittelten Molmassen und A_2 -Werte zahlenmäßig nicht korrekt, wohl aber ihr Vorzeichen: Auffällig ist vor allem das (große) negative A_2 von PS 20-PI 31-gob 70 in DMA, dem ein positives von PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 gegenübersteht. Dasselbe gilt umgekehrt (mit deutlich kleineren Werten nahe 0) auch für die Proben in Cyclohexan: Dies bedeutet, dass der innere Block eines Bürstenpolymers relativ stark auf das Lösungsverhalten Einfluss nimmt, solange er einen erheblichen Massenanteil an der Probe hat.

3.6.1.2 Neutronenstreuung

Um auch die Änderung der intramolekularen Parameter durch Lösungsmittelwechsel untersuchen zu können, wurden von PS 20-PI 31-gob 70 und PS 45-*co*-PS 17-PI 18-gob 68 auch Neutronenstreu-Messungen in Toluol, Cyclohexan und DMA durchgeführt. Die Daten wurden in gleicher Weise aufbereitet, wie für die Serie variierender Pfropfdichte in Abschnitt 3.4.5 beschrieben. Da aus Zeitgründen keine LS bei den Konzentrationen der NS mehr durchgeführt werden konnte, wurden hier für alle Proben nur Formfaktorfits mit den 3 Abständen der NS

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

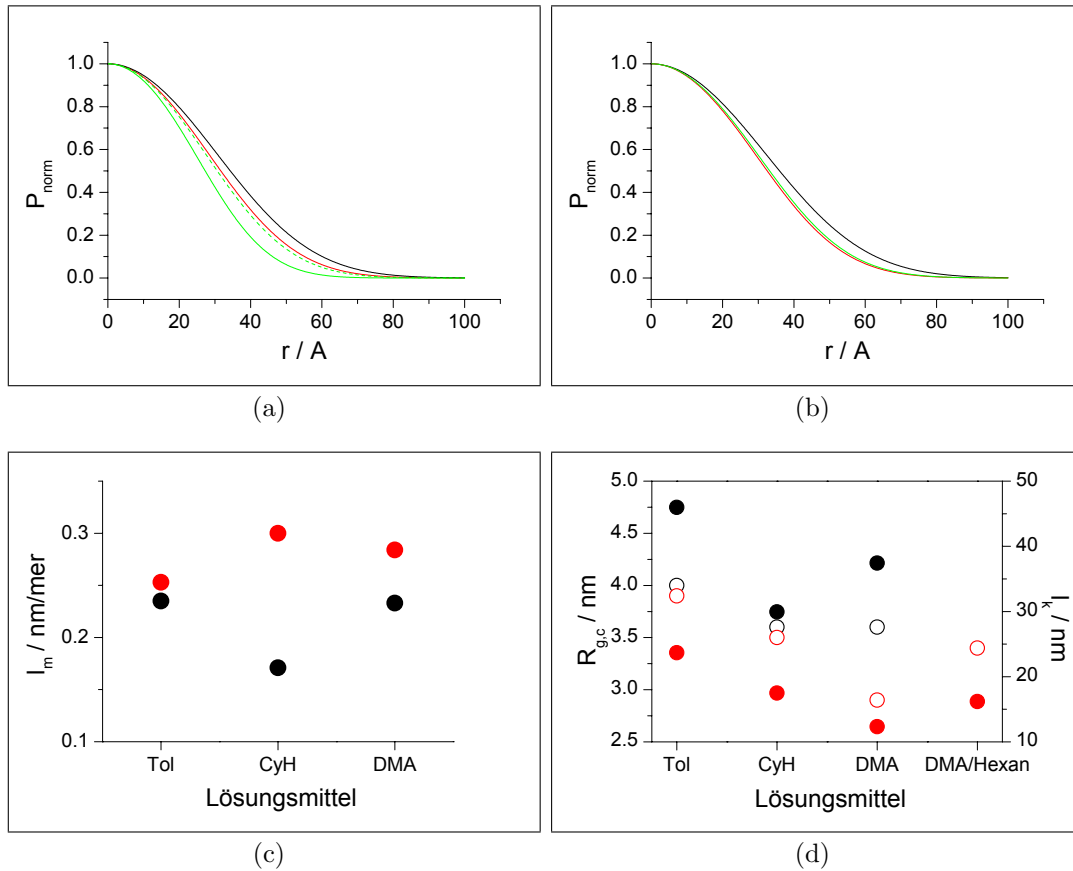


Abbildung 3.46. Neutronenstreuung an PS-PI-gob in selektiven Lösungsmitteln: Querschnittsdimensionen in d⁸-Toluol (—), d¹²-Cyclohexan (—) und d⁹-Dimethylacetamid (—) (a) PS 20-PI 31-gob 70: Der Querschnitt verringert sich in Cyclohexan nur wenig gegenüber Toluol, in DMA – einem Nichtlösungsmittel für Polyisopren – jedoch deutlich. Besonders interessant ist hier die Vergrößerung durch bloße *Überschichtung* mit h¹⁴-Hexan (---). (b) PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68: Die Änderung des Querschnitts ist deutlich geringer als bei PS 20-PI 31-gob 70, Cyclohexan und DMA ergeben nahezu identische Dichteverteilungen. (c) und (d) Die Ergebnisse der Formfaktoranalyse von **PS 20-PI 31-gob 70** PS-PI-gob (●) und **PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68** in Toluol, Cyclohexan und DMA: (c) Länge pro Wiederholungseinheit der Hauptkette l_m ; (d) Querschnitts-Trägheitsradien $R_{g,c}$ (○) und Kuhlängen l_k (●)

durchgeführt und mit diesem Ergebnis die $LS_{c=0}$ -Daten angefügt, um die korrekte Konturlänge zu gewinnen. Diese Vereinfachung sollte keine wesentliche Rolle spielen, da die Untersuchung an Bürstenpolymeren unterschiedlicher Pfropfdichte gezeigt hatte, dass der Unterschied zwischen Fits unter Berücksichtigung der LS und alleiniger NS recht klein ist; lediglich die Kuhlängen werden systematisch etwas zu hoch ermittelt (Abb. 3.34 (b) und Tabelle 3.8). Die im Folgenden diskutierten Werte für $R_{g,c}$, l_k und l_m stammen aus den Formfaktorfits; die radialen

3 Ergebnisse und Diskussion

Dichteverteilungen sind in Abbildung 3.46 (a) und (b) dargestellt. Die erhaltenen Werte werden in (c) und (d) verglichen.

Die Ergebnisse sind konsistent mit den Befunden der Lichtstreuung: sowohl der Querschnitts-Trägheitsradius, als auch die Kuhlängen sinken beim Wechsel von Toluol nach Cyclohexan und DMA, für PS 20-PI 31-gob 70 liegen die beide Werte in DMA erwartungsgemäß unter denen von Cyclohexan. Weiterhin auffällig ist, dass im Vergleich zu PS 45-gob 67 die Kuhlänge von PS 20-PI 31-gob 70 in Toluol bei guter Übereinstimmung des Querschnitts nur gut die Hälfte der PS-Bürste beträgt (24 nm anstelle von 43). Dies zeigt klar, dass das kettensteife Verhalten vom Kern eines Bürstenpolymers determiniert wird und darüber hinaus, dass die Steifigkeit erheblich vom Eigenvolumen der Seitenkettenmonomere bzw. der ‚Sperrigkeit‘ der an der Seitenkette befindlichen Reste abhängt. Es ist aus dieser Sicht etwas erstaunlich, dass PS 45-gob 67 und PS 20-PI 31-gob 70 in der LS trotzdem etwa gleiche Trägheitsradien aufweisen. Tatsächlich liegt der zur Überprüfung aus dem Fit der $LS_{c=0}$ -Daten generierte Trägheitsradius in diesem Fall mit 40,3 nm um etwa 4 nm zu niedrig, während er für die Proben der PS-Serie stets sehr genau passte. Möglicherweise ist dies ein Problem des in den Fit implizierten fixierten Wertes für das ausgeschlossene Volumen; ein Indiz hierfür stellen die aus den Konturlängen bestimmten, zu hohen Werte für die Länge pro Wiederholungseinheit l_m dar. Dieses Problem des konstanten ausgeschlossenen Volumens im Formfaktorfit wurde bereits beim Vergleich der für Cyclohexan bestimmten Werte der Pfropfdichte-Serie diskutiert (Abschn. 3.4.5). Abbildung 3.46 (c) zeigt, dass die errechneten Werte für PS 20-PI 31-gob 70 erstens in Cyclohexan und DMA höher sind als theoretisch möglich und zweitens in allen Lösungsmitteln die Werte der deutlich steiferen Hetero-Arm-Bürste PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 übersteigen, was nach dem verwendeten Modell ebenfalls nicht sein kann.

Zusätzlich zu den drei reinen Lösungsmitteln wurde in dieser Reihe auch ein Experiment durchgeführt, in dem die Lösung von PS 20-PI 31-gob 70 in d^9 -DMA 24 h vor der Messung mit H-Hexan überschichtet wurde. Hexan und DMA sind nicht mischbar, so dass die Hexanphase oben auf der Lösung des Polymers schwamm; es wurde darauf geachtet, dass diese zweite Phase außerhalb des Blendenfensters der NS lag. Die Frage bei diesem Experiment war, ob der PI-Kern der Bürste bereits durch die kleinen Mengen an Hexan, die sich im Gleichgewicht in der DMA-Phase befinden, relaxiert. Dies ist der Fall; Querschnitt und Kuhlänge steigen auf die in Cyclohexan bestimmten Werte: Es ist also grundsätzlich möglich, die Steifigkeit zylindrischer Bürsten mit sehr kleinen Änderungen der Lösungsbedingungen zu verändern.

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

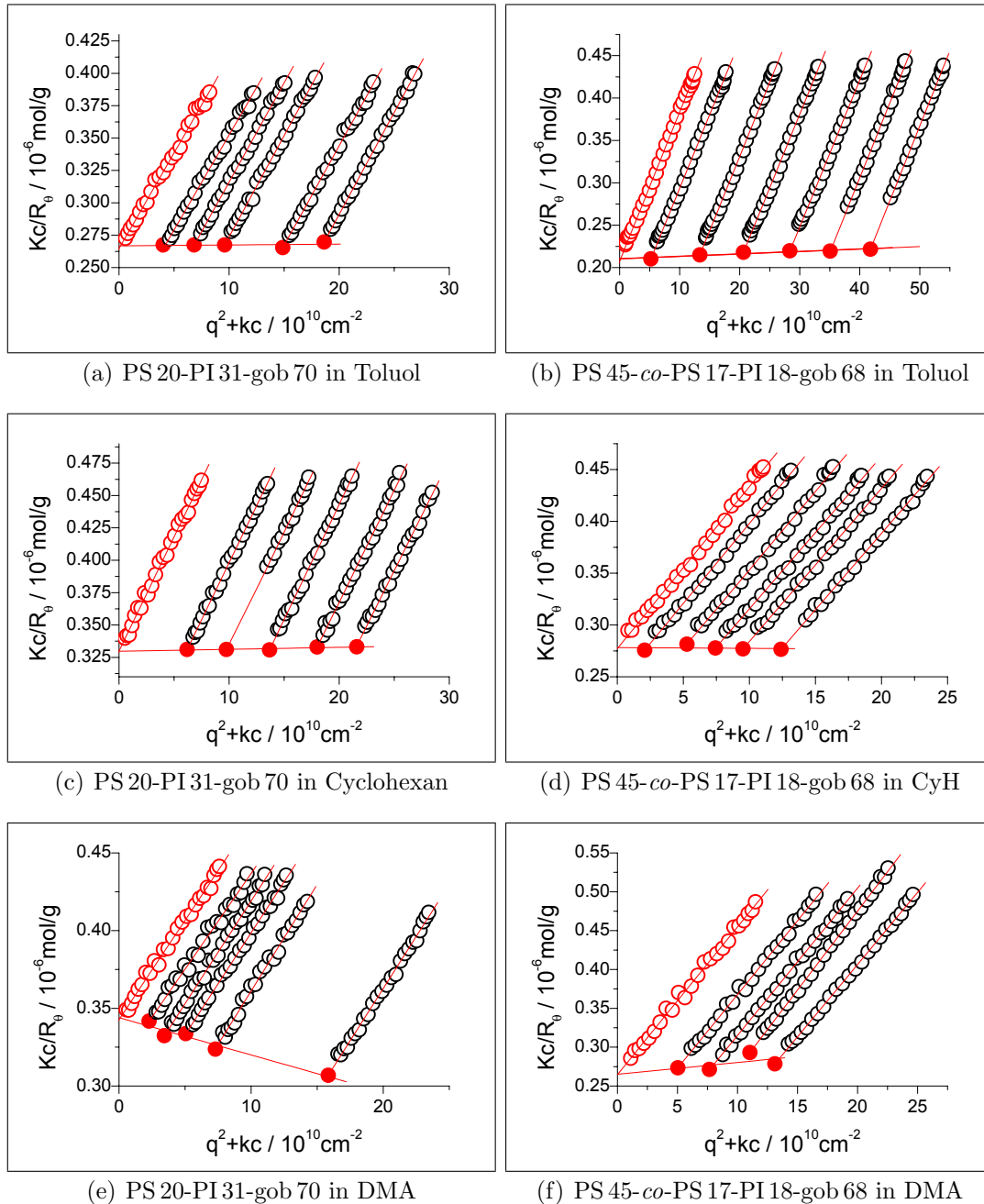


Abbildung 3.47. Zimmplots von PS 20-PI 31-gob 70 und PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 in unterschiedlichen Lösungsmitteln: (a) und (b) in Toluol, einem guten Lösungsmittel für beide Blöcke; (c) und (d) in Cyclohexan, einem guten Lösungsmittel für PI aber schlechten Lösungsmittel für PS; (e) und (f) in DMA, einem Lösungsmittel für PS, das gleichzeitig Nicht-Lösungsmittel für PI ist. Die erhaltenen Trägheitsradien sind 43,4, 40,0 und 33,5 nm für PS 20-PI 31-gob 70 (Toluol, Cyclohexan und DMA) sowie 49,6, 41,2 und 46,4 nm für PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68. Die Konzentrationen lagen in allen Fällen zwischen 0,25 g/L und 0,025 g/L; $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g.

3.6.2 PnBMA-b-PMAA-Poly-co-Makromonomer

Das zylindrische Bürstenpolymer PtBMA 33-co-PnBMA 44-pmm 1420 ist bereits gegen Ende meiner Diplomarbeit [60] durch Copolymerisation eines PnBMA- und eines PtBMA-Makromonomers entstanden. Durch selektive Spaltung der tert-Butylester des PtBMA (Massenanteil nach NMR ca. 1/3) entsteht die amphiphile Bürste PMAA 33-co-PnBMA 44-pmm 1420. Methacrylsäure und n-Butylmethacrylat sind unverträglich, daher sollten die Seitenketten in selektiven Lösungsmitteln phasenseparieren, so dass der Querschnitt der Bürste asymmetrisch wird. Die systematische AFM-Untersuchung (Abb. 3.48 bis 3.50) zeigt deutlich ein lösungsmittelabhängiges Verhalten, daher wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die entsprechenden Formänderungen durch Licht- und Neutronenstreuung in Lösung zu untersuchen. Dazu wurde als Vergleichsprobe PnBMA 44-pmm 4370, ein hochmolekulares PnBMA-Homopolymer hergestellt. Die ungewöhnlich hohe Molmasse wurde durch Messungen einzelner Konzentrationen der Probe in THF und MEK bestätigt, die mit einer Genauigkeit von ± 2 nm denselben Trägheitsradius lieferten wie der Zimplot in Aceton. Verglichen mit den von T. Stephan [47] und N. Heimann [48] eingesetzten Q-PVP/PMMA-Bürsten hat die beschriebene Probe zwei Vorteile:

- Es handelt sich um ein sehr langes Bürstenpolymer ($P_w = 1420$), so dass die vermuteten molekularen Phasenübergänge die Dimension des gesamten Moleküls sehr deutlich ändern sollten.
- Der Glasübergang von PnBMA liegt nach einer am MPI-P durchgeführten Analyse für PnBMA 44-pmm 4370 bei etwa 25 °C, die Moleküle sind also auch unter unverträglichen Bedingungen nicht ‚eingefroren‘ wie im Fall von PMMA und PVP.

3.6.2.1 AFM-Analyse

Die Abbildungen 3.48 bis 3.50 zeigen AFM-Aufnahmen und ihre Querschnittsanalysen von PMAA 33-co-PnBMA 44-pmm 1420. Für diese Untersuchung wurden die Lösungsbedingungen systematisch variiert; es stellte sich heraus, dass die zu untersuchende Probe in Methanol/Chloroform-Gemischen zwischen 10 und 70 %CHCl₃ löslich ist. Um alle Messungen möglichst detailliert zeigen zu können, wurde die Höhenskala für jede Abbildung einzeln festgelegt, daher stellen die Farbnuancen der Abbildungen kein geeignetes Mittel zum Vergleich von Höhen dar.

Die Analysen werden – beginnend mit einem niedrigsten Methanolanteil – nachfolgend kurz kommentiert. 3.48 (a) und (b) zeigt die mit 10 % Methanol schleuderbeschichtete Probe. Es sind ausschließlich runde Aggregate zu sehen, die aufgrund ihrer Größe mehrere Moleküle umfassen müssen. Sowohl Höhe (ca. 10 nm)

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

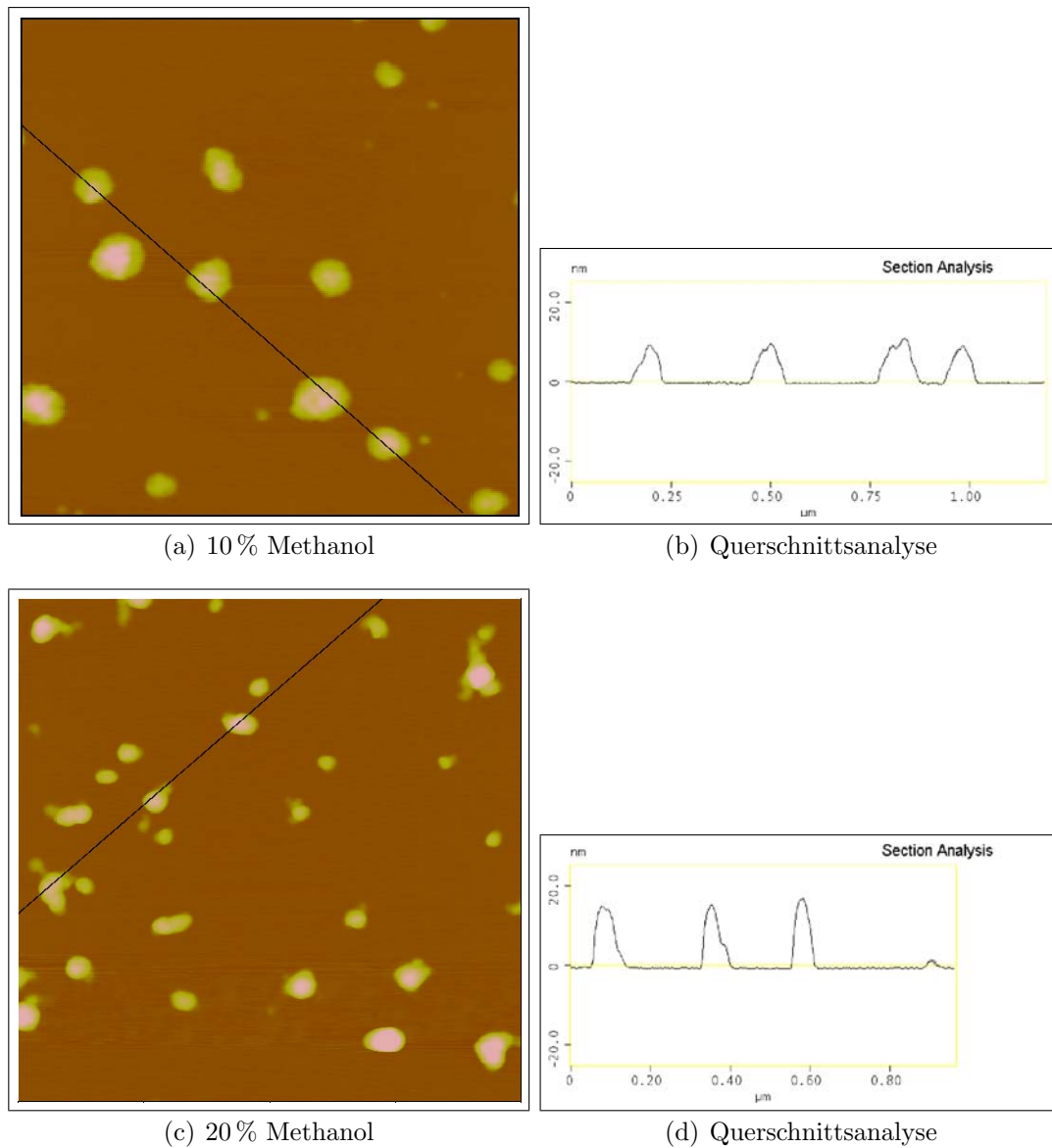


Abbildung 3.48. AFM-Querschnittsanalysen von PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420, Aufnahmen im Tapping Mode, Kantenlänge ist $1\ \mu\text{m}$. Die Proben wurden aus Gemischen von CHCl_3 und Methanol auf C-Mica schleuderbeschichtet: (a) und (b) 10% Methanol; (c) und (d) 20% Methanol.

als auch Ausdehnung (\emptyset ca. 40–60 nm) sind relativ einheitlich, was bei der molekular breit verteilten Probe darauf hindeuten könnte, dass sich diese Aggregate bereits als micellare Strukturen in der Lösung äquilibriert hatten.

Eine Erhöhung des Methanolgehaltes auf 20% führt zu kleinflächigeren und disperseren Aggregaten, siehe Abbildung 3.48 (c). Wie die Querschnittsanalyse zeigt, steigt dabei die Maximale Höhe auf ca. 15 nm.

3 Ergebnisse und Diskussion

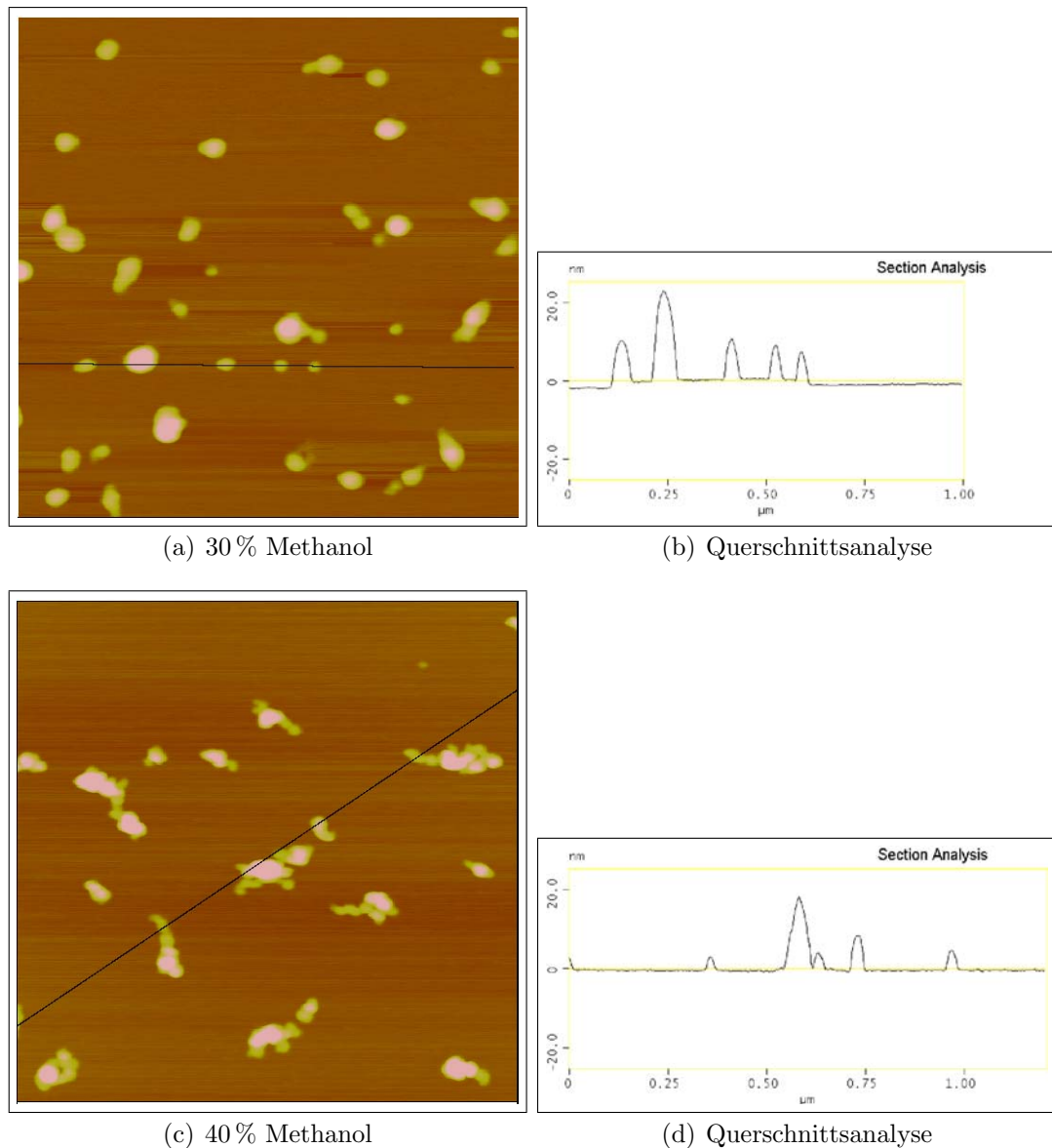


Abbildung 3.49. AFM-Querschnittsanalysen von PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420, Aufnahmen im Tapping Mode, Kantenlänge ist $1\ \mu\text{m}$. Die Proben wurden aus Gemischen von CHCl_3 und Methanol auf C-Mica schleuderbeschichtet: (a) und (b) 30 % Methanol; (c) und (d) 40 % Methanol.

Beim Spincasten mit 30 % Methanolanteil wird neben der Form und Flächendispersität auch eine Höhenverteilung zwischen 5 und 20 nm sichtbar. Es erschienen Objekte, deren Volumen auf einzelne Bürstenmoleküle zurückgehen könnte (siehe 3.49 a und b).

Bei 40 % Methanol werden die Aggregate durchschnittlich wieder größer und die Höhendispersität nimmt weiter zu. Darüberhinaus zeigen die meisten Aggregate

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

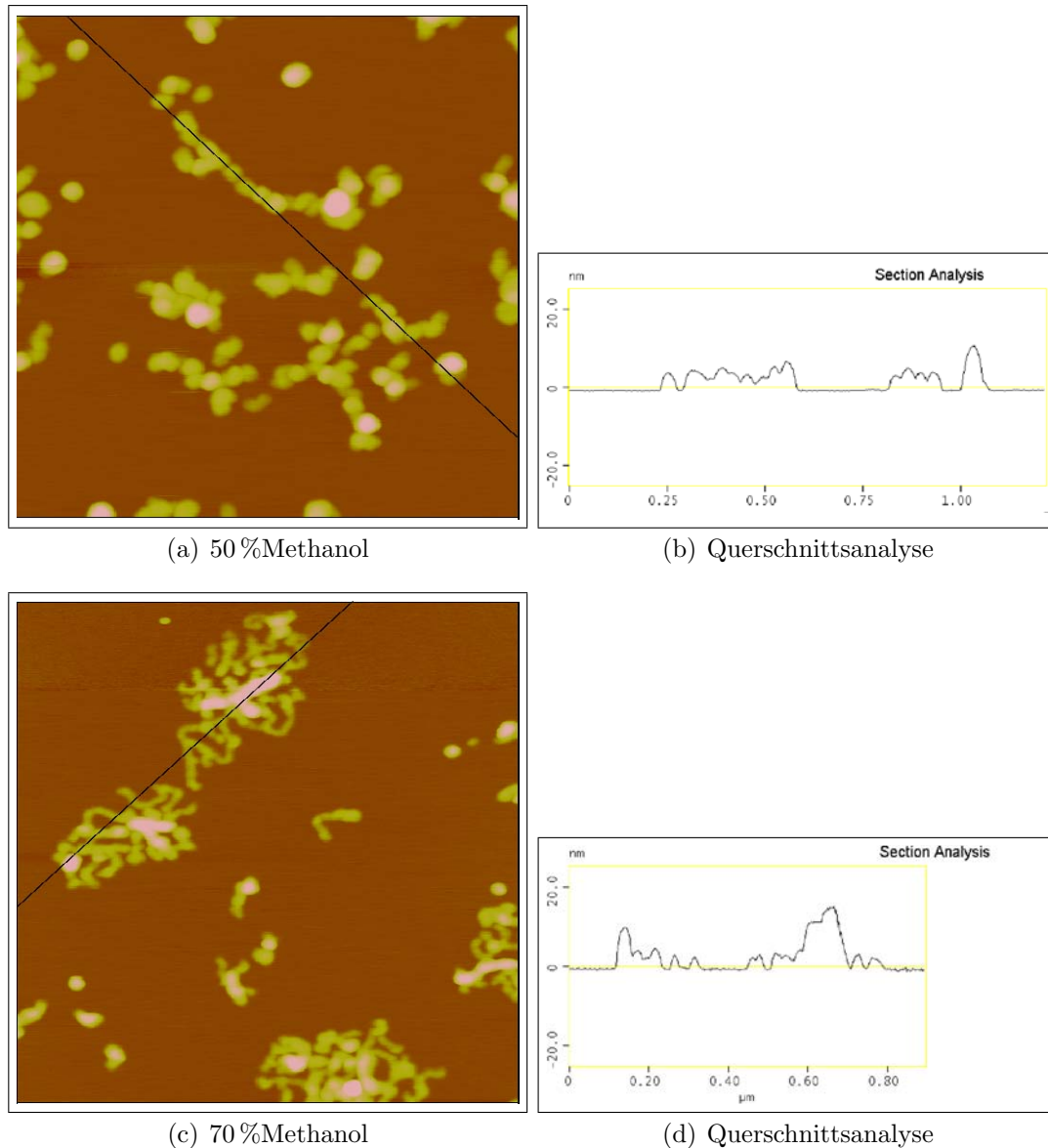


Abbildung 3.50. AFM-Querschnittsanalysen von PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420, Aufnahmen im Tapping Mode, Kantenlänge ist 1 μm. Die Proben wurden aus Gemischen von CHCl₃ und Methanol auf C-Mica schleuderbeschichtet: (a) und (b) 50 % Methanol; (c) und (d) 70 % Methanol.

neben 10–20 nm hohen Flächen auch flache, weniger als 5 nm hohe wurmartige Strukturen, bei denen es sich allem Anschein nach um die Enden von meandrierend auf der Oberfläche gewundenen Bürstenpolymeren handelt (Abb. 3.49 c und d).

Abbildung 3.50 (a) und (b) zeigt das Ergebnis des Spincastens aus einer Lösung mit der Zusammensetzung 50/50: Teilweise lineare Anhäufungen kartoffelförmiger

3 Ergebnisse und Diskussion

Objekte von relativ einheitlicher Größe und Höhe, bei denen es sich wahrscheinlich um molekular kollabierte Bürsten handelt.

Die Aufnahme der aus einer 70/30-Mischung beschichteten Probe zeigt lose blumenartige Strukturen, die eindeutig aus einzelnen gewundenen Bürsten bestehen. Diese weisen eine einheitliche Höhe knapp unter 5 nm auf und scheinen durch physikalische Vernetzungspunkte mit doppelter bzw. dreifacher Höhe verbunden zu sein.

Diese Serie von AFM-Aufnahmen zeigt deutlich mehrere Übergänge im Verhalten der amphiphilen Bürste, die dazu geeignet sein könnten, sowohl die Form einzelner Moleküle, als auch das Aggregationsverhalten der Bürsten zu schalten. Dazu müsste es gelingen, diese Übergänge in Lösung zu finden und zu kontrollieren, um nicht auf das irreversible Produkt einer komplexen Wechselwirkung von Substrat, Lösungsmitteln, Temperatur, Luftfeuchtigkeit etc. angewiesen zu sein.

3.6.2.2 Lichtstreuung

Die für die AFM-Aufnahmen benutzte Mischung von Methanol und Chloroform ist wegen der sehr unterschiedlichen Brechungsindices der Lösungsmittel für die Lichtstreuung nicht geeignet. Als Kombination selektiver Lösungsmittel beider Seitenketten wurde daher Aceton/Ethanol verwendet ($n_D^{20} = 1,3588$ bzw. $1,3611$). Das grundsätzliche Problem der Lichtstreuung an diesen Proben bestand darin, dass sie bereits auf Spuren von Wasser mit Aggregation reagierten, gleichzeitig aber zur Unterdrückung polyelektrolytischen Verhaltens 1 mM LiBr zugesetzt werden musste, wodurch die Mischung sehr hygroskopisch wurde. In einigen Fällen schien es sich um Aggregate weniger Moleküle zu handeln. In den meisten Fällen fiel die Probe nach 1–4 h irreversibel aus; generell waren die Resultate nicht sicher zu reproduzieren. Ein Ausweg für dieses Problem wäre die Messung in Wasser als Lösungsmittel, die daran scheitert, dass die Probe wegen ihres ca. 2/3 Anteil an hydrophobem PnBMA selbst bei hohen pH-Werten nicht wasserlöslich ist, sondern lediglich auf der Oberfläche spreitet. Zudem wurde die Probe zur Vermeidung einer Konkurrenzsituation mit N. Heimann [48] erst gegen Ende dieser Arbeit wieder aufgegriffen, so dass Zeitgründe gegen eine intensivere Beschäftigung mit den spezifischen Problemen sprachen. Es gelang trotz vielfältiger Versuche nicht, einen Zimplot zu messen, so dass die in Abb. 3.51 gezeigte Bestimmung hydrodynamischer Radien den einzigen Anhaltspunkt für das molekulare Verhalten dieser amphiphilen Bürste in Abhängigkeit der Lösungsmittel-Zusammensetzung darstellt. Obwohl die Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten parallele Geraden zeigt, ergaben die zugehörigen Intensitäten in der Auftragung von Kc/R_θ gegen q^2 keinen linearen Zusammenhang, so dass sich keine verlässlichen Trägheitsradien bestimmen ließen. Da die Probe als PMM von vornherein breit verteilt war, ist nicht klar, ob die Krümmungen auf das unterschiedliche Lösungsverhalten kugelförmiger und zylindrischer Moleküle dieser Mischung zurück geht oder ob es sich um ein Zeichen von Aggregation handelt.

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

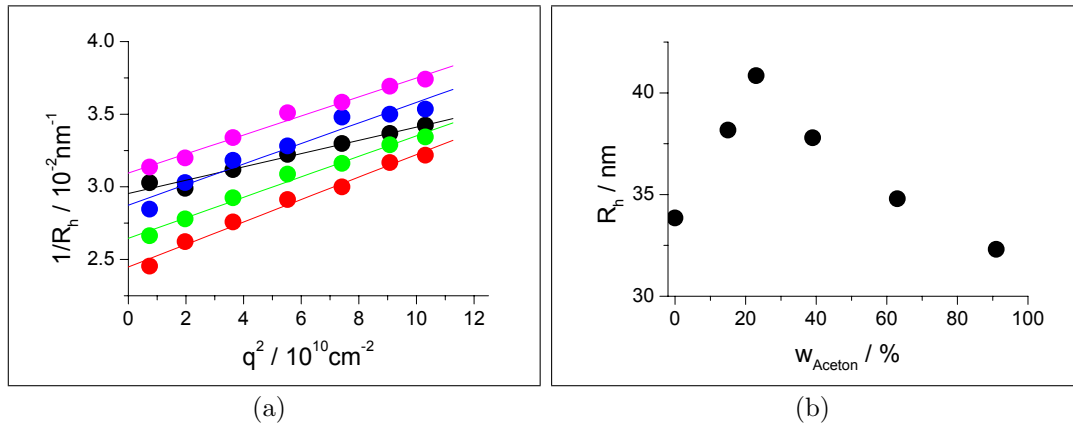


Abbildung 3.51. DLS-Untersuchung von PMAA 33-co-PnBMA 44-pmm 1420 in Gemischen von Ethanol und Aceton. (a) $q \rightarrow 0$ -Extrapolationen in reinem **Ethanol**, mit **23 % Aceton**, **39 % Aceton**, **63 % Aceton** und **91 % Aceton** (b) Die resultierenden hydrodynamischen Radien, aufgetragen gegen den Massenanteil an Aceton.

Auffällig ist die Änderung der Steigung für die Probe in reinem Ethanol, die ein Zeichen dafür ist, dass es zwischen 0 und 13 % Aceton zu einer Änderung im Verhalten bzw. in der Gestalt der Moleküle kommt.

Eine weitere interessante Beobachtung ist die, dass eine Zugabe von ca. 50 mol% KOH (bezogen auf Carboxylgruppen) zu einer ethanolischen Lösung der amphiphilen Bürste diese nicht wie beabsichtigt stabilisierte, sondern aus der Lösung ausfällt. Ob dies ein Effekt der hohen Ladungsdichte ist, die in einem ansonsten hydrophoben Polymer generiert wird oder ebenfalls auf eingeschlepptes Wasser zurück geht, ist Spekulation.

Wenn man davon ausgeht, dass es sich bei den gemessenen Punkten um den Effekt der Konformationsänderung einzelner Moleküle handelt, dann stellt der Bereich zwischen 0 und 25 % Ethanol eine Möglichkeit dar, das unterschiedliche Lösungsverhalten zur Konstruktion eines molekularen Schalters zu nutzen. Daher wurde in zusätzlich zur Verfügung stehender Messzeit der Versuch unternommen, diese Probe mittels Neutronenstreuung näher zu untersuchen.

3.6.2.3 Neutronenstreuung

Aufgrund der AFM- und DLS-Ergebnisse wurde die interessante Probe PMAA 33-co-PnBMA 44-pmm 1420 ebenfalls mittels Neutronenstreuung in Gemischen selektiver Lösungsmittel untersucht. Da aufgrund von Lieferschwierigkeiten keine ausreichende Menge an d^6 -Ethanol zur Verfügung stand, wurde die gesamte Messung in d^6 -Aceton/ d^8 -iso-Propanol (iPrOH) Mischungen durchgeführt. Iso-Propanol und Aceton sind beide Lösungsmittel für PnBMA, iPrOH ist darüber hinaus ein Quellungsmittel für PMAA (kein Lösungsmittel). Im laut DLS-Ergebnis

3 Ergebnisse und Diskussion

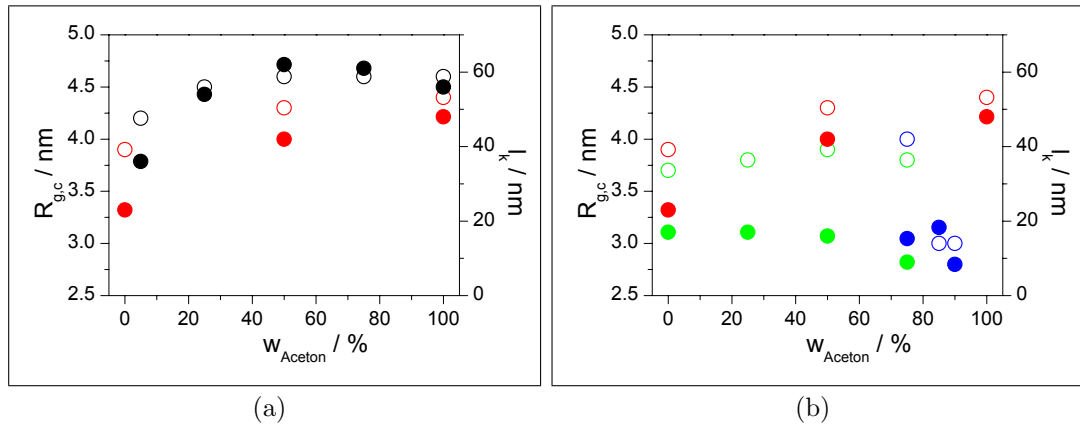


Abbildung 3.52. NS-Untersuchung von PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 in Gemischen von iso-Propanol und Aceton. (a) Vergleich der Querschnitts-Trägheitsradien (○) und Kuhn-längen (●) der noch *nicht* hydrolysierten Bürste PtBMA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 mit der Homopolymer-Bürste PnBMA 44-pmm 4370. (b) Vergleich der molekularen Parameter *vor* (●, ○) und *nach* (●, ○) der Spaltung der t-Butylester. Zusätzlich sind noch drei Wertepaare in Ethanol/Aceton eingetragen.

wichtigsten Bereich zwischen 0 und 25 % Alkohol wurden drei Messungen mit Ethanol statt iPrOH durchgeführt. Alle Daten wurden in gleicher Weise aufbereitet wie für die Serie variierender Pfropfdichte in Abschnitt 3.4.5 beschrieben. In Ermangelung von gegen $c = 0$ extrapolierten LS-Daten wurden hier für alle Proben lediglich Formfaktorfits mit den 3 Abständen der NS durchgeführt, so dass die Konturlänge in dieser Serie nicht sicher bestimmt werden konnte. Auch die bei diesen Proben bestimmten Werte sind mit der in Abschnitt 3.4.5 gemachten Einschränkung bezüglich des fixierten ausgeschlossenen Volumens im Modell der Fitfunktion zu verstehen.

Als Grundlage für die Untersuchung der bekannterweise komplizierten amphiphilen Bürste wurde zunächst das nicht amphiphile Ausgangs-PMM PtBMA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 im Vergleich mit PnBMA 44-pmm 4370 in einer Reihe von Aceton/iPrOH-Gemischen untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.52 (a) dargestellt: Für PnBMA 44-pmm 4370 bleiben $R_{g,c}$ und l_k konstant bei 4,6 nm und 57 ± 5 nm bis auf die Messung in 95 % iPrOH, die 4,2 und 36 nm ergibt. Für PtBMA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 ergibt sich derselbe Trend mit etwas niedrigeren Werten: $R_{g,c}$ steigt von 3,9 nm in reinem iPrOH auf 4,4 nm in Aceton und l_k von 23 nm in iPrOH auf 42 nm in der 50/50-Mischung und 48 nm in Aceton. Der Grund für die etwas kleineren Werte der Copolymer-Bürste ist vermutlich die aufgrund der etwas kürzeren PtBMA-Seitenkette statistisch etwas geringere Masse pro Wiederholungseinheit. Auch im Vergleich mit den PS-Bürstenpolymeren erscheinen die gefundenen Werte vernünftig, sowohl in Bezug auf Steifigkeit, als auch auf Querschnittsdimension.

3.6 Verhalten von Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln

Die Fitergebnisse der amphiphilen Bürste PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 sind in 3.52 (b) im Vergleich mit den Werten der eben besprochenen Ausgangsbürste aufgetragen; das Ergebnis ist erstaunlich: Bei nur etwas geringerem Querschnittsträgheitsradius (3,7–3,9 nm), der sich durch den Massenverlust (–56 Da bei einem Drittel der Wiederholungseinheiten) erklären lässt, sinkt die Kuhlänge im gesamten Bereich des Lösungsmittelgemisches auf unter 20 nm, für die Probe bei 25 % iPrOH bzw. 10 % EtOH sogar auf unter 10 nm. Dieser Wert ist deshalb bemerkenswert, weil er nur etwa zweimal so groß ist, wie die inhärente Kuhlänge eines linearen Methacrylat-Polymers – und die Bürste im Gegensatz zu dem auch in Toluol recht flexiblen PS 20-PI 31-gob 70 vorher recht steif war. Da 10 nm in etwa dem Durchmesser des Bürstenpolymers entspricht, kann sich die Bürste unter diesen Bedingungen also beinahe beliebig ‚aufwickeln‘. Die erhaltenen Werte sind eine konsistente Erklärung für die spannenden Ergebnisse der AFM-Analysen. Als Ursache für das ungewöhnliche Verhalten sind die gerichteten attraktiven Wechselwirkungen der Carboxylgruppen zu vermuten. Diese können sich in Abwesenheit anderer Wasserstoffbrücken-Donatoren (wie z. B. Alkoholen) analog zu den bekannten Essigsäure-Dimeren ‚paaren‘, so dass reversible Vernetzungen entstehen. Einschränkend ist zu diesen Ergebnissen zu sagen, dass es sich bei den untersuchten Strukturen nicht mehr um einfache Bürstenpolymere handelt, so dass die durchgeführten Fits sich mit Sicherheit im Grenzbereich des Modells bewegen, was sich auch durch erhöhte Chi-Quadrat-Werte ausdrückt.

3.6.3 Zusammenfassung

Durch Neutronenstreuung an PS-PI-Copolymer-Bürsten in selektiven Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, dass die Steifigkeit dieser Moleküle in wesentlichen durch ihren Kern determiniert wird. Werden dabei Unverträglichkeits-Bedingungen beider Komponenten – insbesondere Nichtlösungsbedingungen ihres Kerns – realisiert, sinkt die als Maß für die Steifigkeit dienende Kuhlänge ca. auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Bereits geringe Mengen eines selektiven Lösungsmittels für die Kern-Komponente können dies zumindest teilweise rückgängig machen.

Die AFM-Untersuchung des amphiphilen Co-PMM PMAA 33-*co*-PnBMA 44-pmm 1420 zeigt eine Fülle verschiedener Konformationen und Komplexe dieses Bürstenpolymers, die sich innerhalb relativ geringer Änderungen der Lösungsmittelzusammensetzung ineinander umwandeln.

Auch bei dieser Copolymer-Bürste konnte durch Neutronenstreuung eine im Vergleich zum nicht amphiphilen Ausgangspolymer eine auf ca. ein Viertel verringerte Steifigkeit nachgewiesen werden.

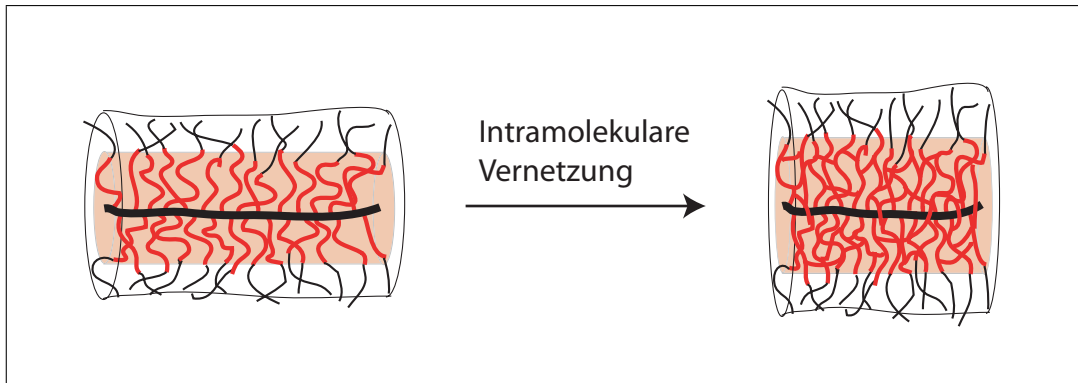


Abbildung 3.53. Arbeitshypothese: Schrumpfung eines zylindrischen Bürstenpolymers infolge intramolekularer Vernetzung. Das Schema zeigt eine Copolymer-Bürste: Ein an chemischen Funktionen reicher und *intramolekular* vernetzbarer Kern – hier PI – wird von einer chemisch inerten Schale (PS) gegen *intermolekulare* Reaktion geschützt.

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

Intramolekulare Vernetzung von zylindrischen Bürstenpolymeren sollte der Arbeitshypothese entsprechend zu einer Verkürzung dieser Moleküle entlang ihrer Zylinderachse führen, die sie als *molekulare Schalter* qualifizieren könnte. Aufgrund dieser Idee, die in [Abbildung 3.53](#) nochmals skizziert ist, wurden Bürstenpolymere mit Kern/Schale-Architektur synthetisiert ([Abschn. 3.5.1](#)), um die *intramolekulare* Vernetzungsreaktion von der *intermolekularen* zu trennen, so dass der Effekt sichtbar wird, den die Reaktion auf einzelne Moleküle hat. Bei Experimenten zur internen Vernetzung wurden zwei Ziele verfolgt: Einerseits eine systematische Untersuchung des Einflusses von Vernetzungsgrad, Pfropfungsgrad und Lösungsbedingungen; andererseits die Suche nach Möglichkeiten, die Vernetzung durch (reversible) chemische Reaktionen mit dem vorhandenen System zu realisieren. Insbesondere die Entwicklung eines photo-schaltbaren Systems wurde angestrebt. Die Bemühungen und Ergebnisse in beiden Richtungen zeigen die folgenden Abschnitte [3.7.1](#) und [3.7.2](#).

3.7.1 γ -Bestrahlung

Die grundsätzliche Möglichkeit, durch intramolekulare Vernetzung Einfluss auf die Dimension von Bürstenpolymeren zu nehmen, ist bereits im [Abschnitt 3.3](#) anhand der vernetzenden Quaternisierung von PVP-Bürsten gezeigt worden. Mit dem neu entwickelten PS-*b*-PI-System sollte nun systematisch der Einfluss des Umsatzes, des Lösungsmittels der Vernetzung und der Pfropfdichte auf den Effekt untersucht werden. Dazu wurden sehr verdünnte Lösungen (ca. 0,2 g/L) der Pro-

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

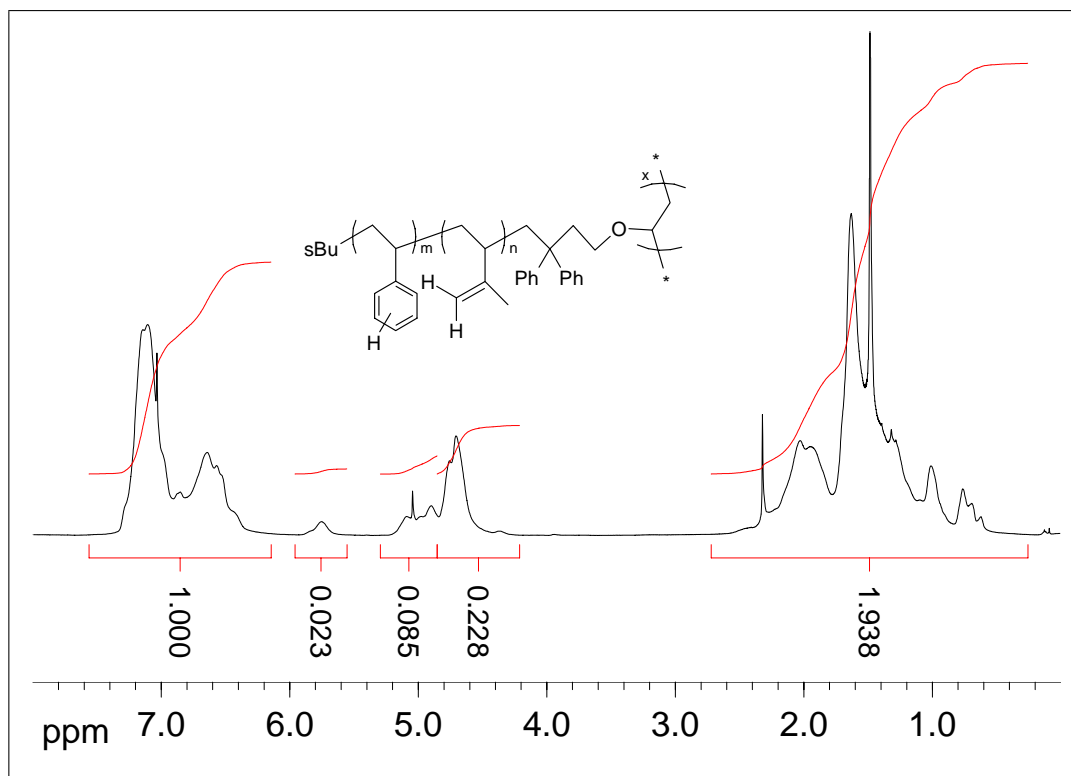
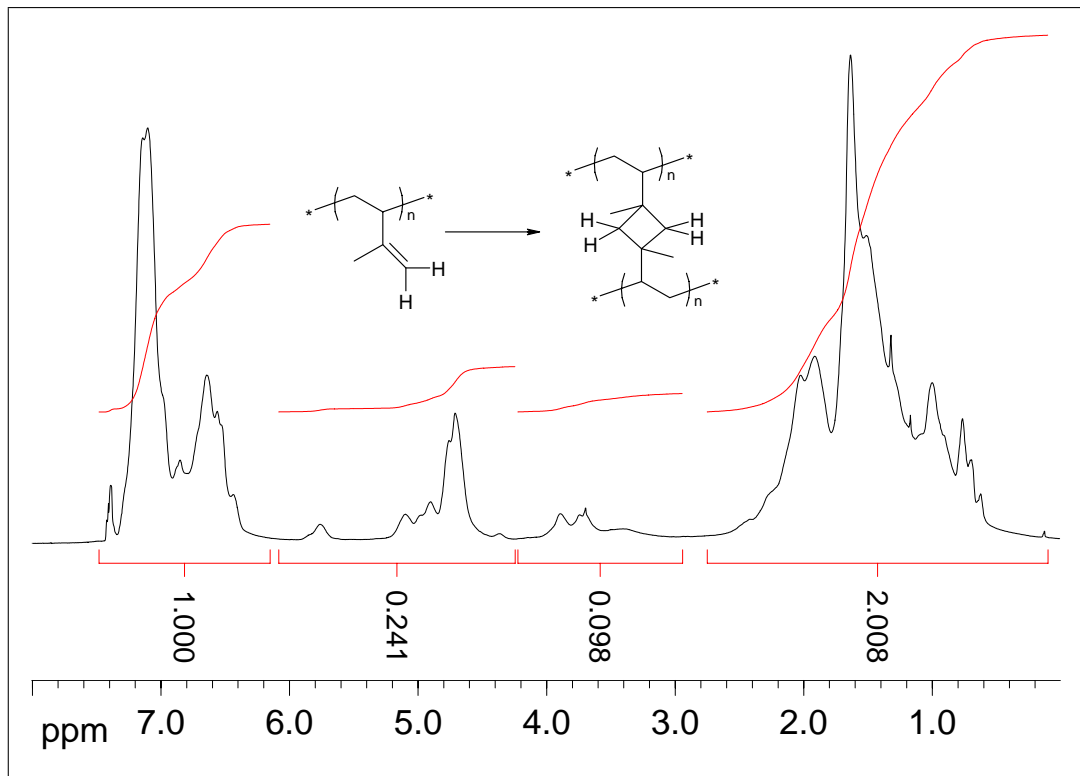


Abbildung 3.54. ¹H-HR-MAS (700 MHz, 10 kHz MAS) Analyse der Bürste PS 20-PI 31-gob 70 vor der Vernetzung zum Vergleich mit dem Spektrum des molekularen Netzwerkes ins Abb. 3.55.

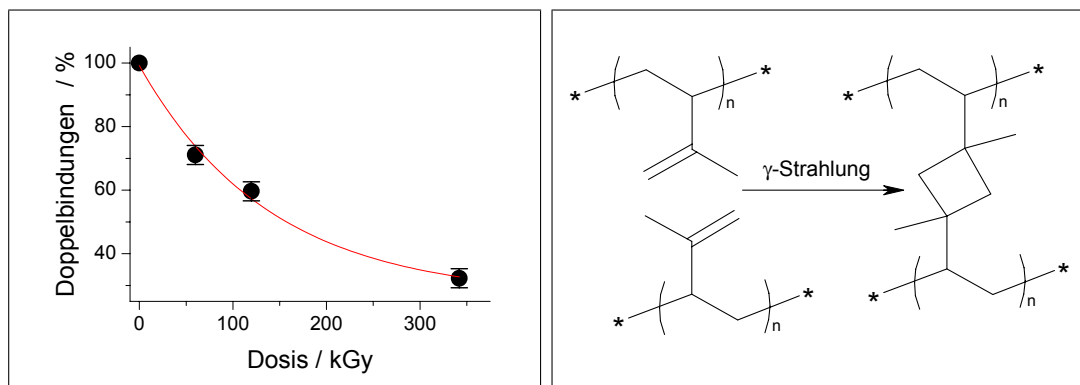
ben mit der ⁶⁰Co-Quelle der Universität Köln bestrahlt (Kooperation mit Prof. B. Tieke). Die durch γ -Strahlung ausgelöste Reaktion erfolgt über radikalische und kationische Spezies, ist also nicht sehr spezifisch, hat dafür aber den großen Vorteil, weder die Molmasse noch das Brechungsinkrement relevant zu verändern. Diese beiden Punkte hatten bei der internen Vernetzung von PVP-Bürsten – zusammen mit den für die kleinen Probenmengen nicht zu bestimmenden Umsätzen – die Interpretation der LS-Ergebnisse erschwert.

Umsatz an Doppelbindungen Die Bestrahlungsdauer der Proben lag zwischen einer und sechs Wochen, dies entspricht Dosen von ca. 60 bis 350 kGray. Die Umsätze einer Reihe von Proben wurde durch ¹H-HR-MAS (10 kHz MAS) am MPI für Polymerforschung in Mainz bestimmt. Die Abbildungen 3.54 und 3.55 (a) zeigen das Spektrum der Bürste und des Netzwerkes, Abb. 3.55 (b) zeigt den Zusammenhang von Dosis und Umsatz, der einem zu erwartenden monoexponentiellen Abfall folgt: $x_{\text{H}_{\text{olef}}} = (26 \pm 7) + (73 \pm 7) \exp\left\{-\frac{\text{Dosis}}{140 \pm 30}\right\}$. Es ergibt sich kein Abfall auf Null ($y_0 = 26 \pm 7$), d. h. es gibt nach diesem Fit einen Restanteil olefinischer Protonen auch für unendlich lange Bestrahlung. Dies ist sicher nicht der Fall; richtig ist aber, dass gegen Ende der Reaktion entsprechende Reaktionspartner

3 Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

(c)

Abbildung 3.55. Reaktion der Doppelbindungen durch γ -Bestrahlung: (a) ^1H -HR-MAS (700 MHz, 10 kHz MAS) Analyse des molekularen Netzwerkes X1-thf-PS 20-PI 31-gob 70; die Probe wurde in CDCl_3 angequollen. (b) Dosis/Umsatz-Zusammenhang, der Fit ist monoexponentiell $x_{\text{H}_{\text{olef}}} = (26 \pm 7) + (73 \pm 7) \exp\left\{-\frac{\text{Dosis}}{140 \pm 30}\right\}$ (c) Eine der möglichen Reaktionen, die zur Vernetzung von zwei Seitenketten führt.

in der Umgebung aktivierter Doppelbindungen fehlen. Dies ist eine grundsätzliche Eigenart polymeranaloger Reaktionen, die mehr als eine funktionelle Gruppe eines Moleküls betreffen. Eine längere Bestrahlung würde hier also vermutlich

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

Probe	Dosis/kGy	Umsatz/%	M_w	A_2	R_g	R_h	ρ
PS 20-PI 31-gob 70	0	0	3490	38±17	43,4	31,5	1,38
X 1-PS 20-PI 31-gob 70	60	26	3700	80±7	40,1	29,4	1,36
X 2-PS 20-PI 31-gob 70	120	43	3650	31±12	39,4	29,5	1,34
X 3-PS 20-PI 31-gob 70	180	54	3500	43±14	38,0	28,4	1,34
X 4-PS 20-PI 31-gob 70	241	61	3840	48±3	37,6	28,1	1,34
X 6-PS 20-PI 31-gob 70	342	68	3790	60±5	37,2	28,6	1,30

Tabelle 3.12. Charakterisierung der molekularen Netzwerke von PS 20-PI 31-gob 70 in THF: Molmassen sind in kg/mol angegeben, A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL}/\text{g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm; die Zimplots der Proben zeigt Abb. 3.58, es wurde der dn/dc -Wert der Ausgangsbürste verwendet (0,160 mL/g).

nicht zu höherer Vernetzung, sondern lediglich zu mehr Nebenreaktionen führen. Diese laufen scheinbar mit deutlich geringerer Geschwindigkeit ab, was zu einem etwa linear mit dem Umsatz an Doppelbindungen abnehmenden Trägheitsradius führt (Abb. 3.56). Korrekt wäre also an und für sich ein biexponentieller Fit, der aber bei nur 4 Messwerten nicht sinnvoll erscheint.

Im Vergleich des Spektrums von PS 20-PI 31-gob 70 mit dem der Seitenkette PS 20-PI 31 (Abb. 3.40 a) sind die olefinischen Protonen gegenüber den aromatischen Protonen des PS leicht unterrepräsentiert, vermutlich aufgrund ihrer verringerten Beweglichkeit im Kern verglichen mit der Schale. Da für die Umsatzbestimmung nur MAS-Spektren verglichen wurden, sollte dies aber keine Rolle spielen.

Charakterisierung der molekularen Netzwerke Zur Untersuchung des Effekts intramolekularer Vernetzung wurden die Proben mittels SLS, DLS, AFM und NS charakterisiert. Eine erhebliche Einschränkung verglichen mit der Standardcharakterisierung von Polymerproben bestand darin, dass die Proben nicht trocknen durften, da sie sonst durch irreversible intermolekulare Reaktionen vernetzen. Dies bedeutete, dass jeder Lösungsmittelwechsel recht aufwändig und mit dem Verlust der Kenntnis einer genauen Konzentration verbunden war – Molmassen der Netzwerke lassen sich daher nur aus (frischen) Original-Stammlösungen bestimmen. AFM-Aufnahmen erfordern wie schon diskutiert Cyclohexan als Lösungsmittel, hierzu wurden die jeweilige Probe in der Flowbox abgedampft und *direkt* wieder aufgenommen. Mittels Ultrafiltration wurden die Netzwerke für die Neutronenstreuung in d^8 -Toluol überführt (Abschn. 5.1.9.4), ebenso verlief der Lösungsmittel-Wechsel für die abschließende Gefriertrocknung aus Benzol um die MAS-NMR-Spektren aufnehmen zu können. Gleiches gilt auch für Lösungsmittelwechsel der in DMA vernetzten Proben, da sich diese nicht abdampfen ließen bzw. bei längerem stehen an Luft sogar durch Feuchtigkeitsaufnahme ausfielen und nachvernetzen.

3 Ergebnisse und Diskussion

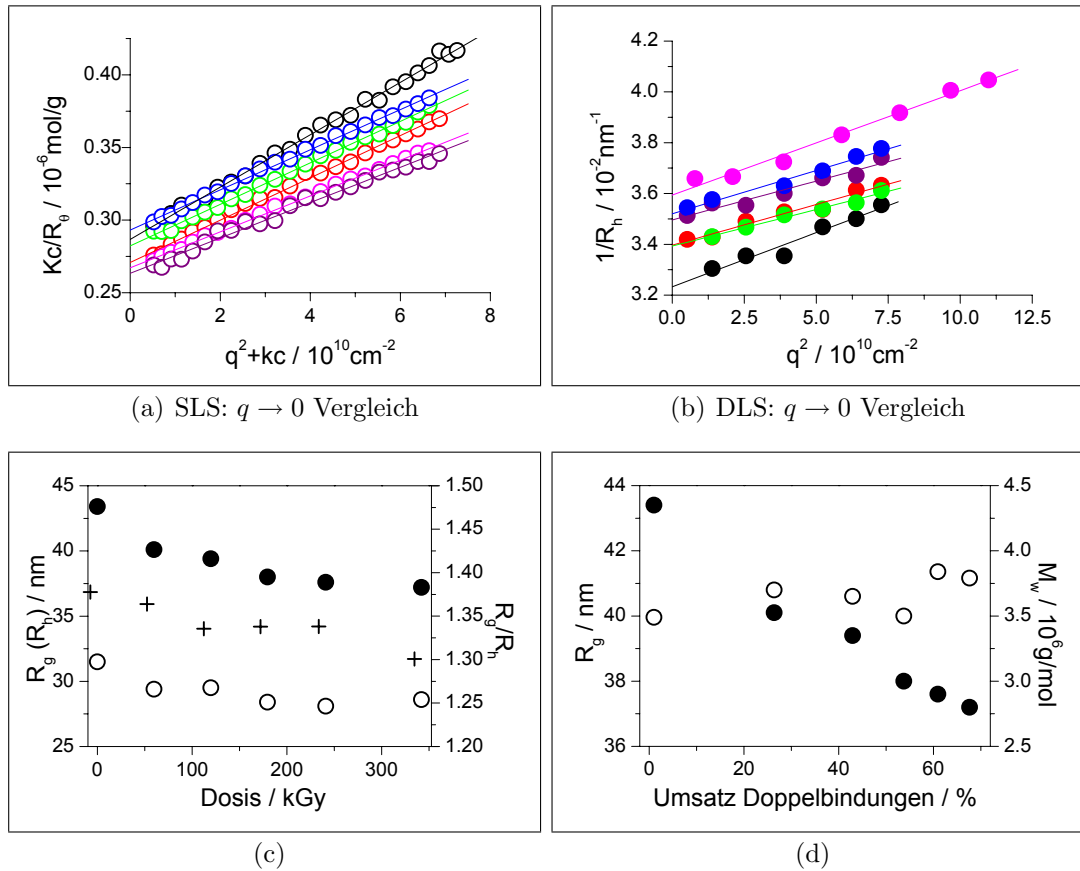


Abbildung 3.56. Lichtstreuung an den durch γ -Bestrahlung aus PS 20-PI 31-gob 70 hergestellten molekularen Netzwerken; die zugehörigen Zimmplots befinden sich am Ende des Abschnittes in Abb. 3.58. (a) und (b) vergleichen die Proben mit folgendem Farbcode: **PS 20-PI 31-gob 70**, **X 1-thf-PS 20-PI 31-gob 70**, **X 2-thf-PS 20-PI 31-gob 70**, **X 3-thf-PS 20-PI 31-gob 70**, **X 4-thf-PS 20-PI 31-gob 70**, **X 6-thf-PS 20-PI 31-gob 70**. (a) Kc/R_θ -Werte: $c \rightarrow 0$, (b) D_{app} : $c \rightarrow 0$, die gezeigten D_{app} sind Mittelwerte von 4–5 Konzentrationen. (c) Änderung der Trägheitsradien (\bullet), hydrodynamischen Radien (\circ) und ρ -Verhältnisse (+) mit der Strahlungsdosis. (d) Die Abnahme des Trägheitsradien (\bullet) erfolgt im beobachteten Bereich in etwa linear mit dem Umsatz an Doppelbindungen. Die gleich bleibende bis leicht steigende Molmasse (\circ) zeigt, dass es sich dabei nicht um einen Abbau der Moleküle handelt.

Von allen Proben wurden Zimmplot und DLS aus der Stammlösung vermessen. Tabelle 3.12 fasst die Ergebnisse der in THF vernetzten Serie zusammen, Abbildung 3.56 zeigt deutlich die unterschiedlichen Extrapolationen und die Abhängigkeit der Moleküldimensionen von Strahlungsdosis bzw. Umsatz an Doppelbindungen. Die Arbeitshypothese eines Zusammenhangs von Vernetzungsgrad und Schrumpfung des umgesetzten Bürstenpolymers wird hierdurch ohne jede Spekulation bestätigt. Graph 3.56 (d) zeigt außer der Abnahme der Trägheitsradien auch die Molmassen, diese nehmen leicht zu, d. h. minimale Anteile der Proben reagie-

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

ren nach wie vor intermolekular; in jedem Fall lässt sich klar ausschließen, dass die Abnahme des Trägheitsradius auf einen Abbau der Bürste zurück geht.

Von den Produkten wurden ebenfalls AFM-Aufnahmen gemacht, Abbildung 3.57 (a) zeigt ein Höhenbild von PS 20-PI 31-gob 70: Die typische würmchenartige Form der zylindrischen Bürstenpolymere hat sich durch die interne Vernetzung in eine nur noch leicht gestreckte kartoffelartige verwandelt. Die Abbildung zeigt auch ein typisches Problem bei der Untersuchung dieser molekularen Netzwerke: Aggregate. Schon die Abbildung von PS-Bürsten reagiert extrem empfindlich auf die Bedingungen der Schleuderbeschichtung – bereits geringe Mengen anderer Lösungsmittel führen zunächst zum molekularen Kollaps und dann zur Aggregation unter Verlust molekularer Auflösung in der Abbildung. Dies gilt für die molekularen Netzwerke in noch stärkerem Maße. Um auszuschließen, dass es sich bei der beobachteten Formänderung nur um einen durch Lösungsmittelreste ausgelösten Artefakt handelt, wurde auch eine künstliche Mischung von Netzwerk und zugrunde liegender Bürste aufgenommen: Abb. 3.57 (b) zeigt das Höhenbild. Netzwerk und Bürste unterscheiden sich klar durch Form und Höhe, die Partikelanalyse lieferte $h = 3,5 \pm 1,0$ nm, im Vergleich zu $1,6 \pm 0,6$ nm bei der Bürste, d. h. die Höhe der adsorbierten Moleküle hat sich wiederum etwa verdoppelt.

Das Problem der Aggregation verhinderte eine Quantifizierung der Längen molekularer Netzwerke. Ausgehend von den in der LS gemessenen Werten ist in der Lösung keine hohe Zahl an größeren Aggregaten vorhanden, diese stammen also aus dem Vorgang des Schleuderbeschichtens; leider ließ sich die Probenpräparation trotz etlicher Versuch nicht weiter optimieren als gezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussion

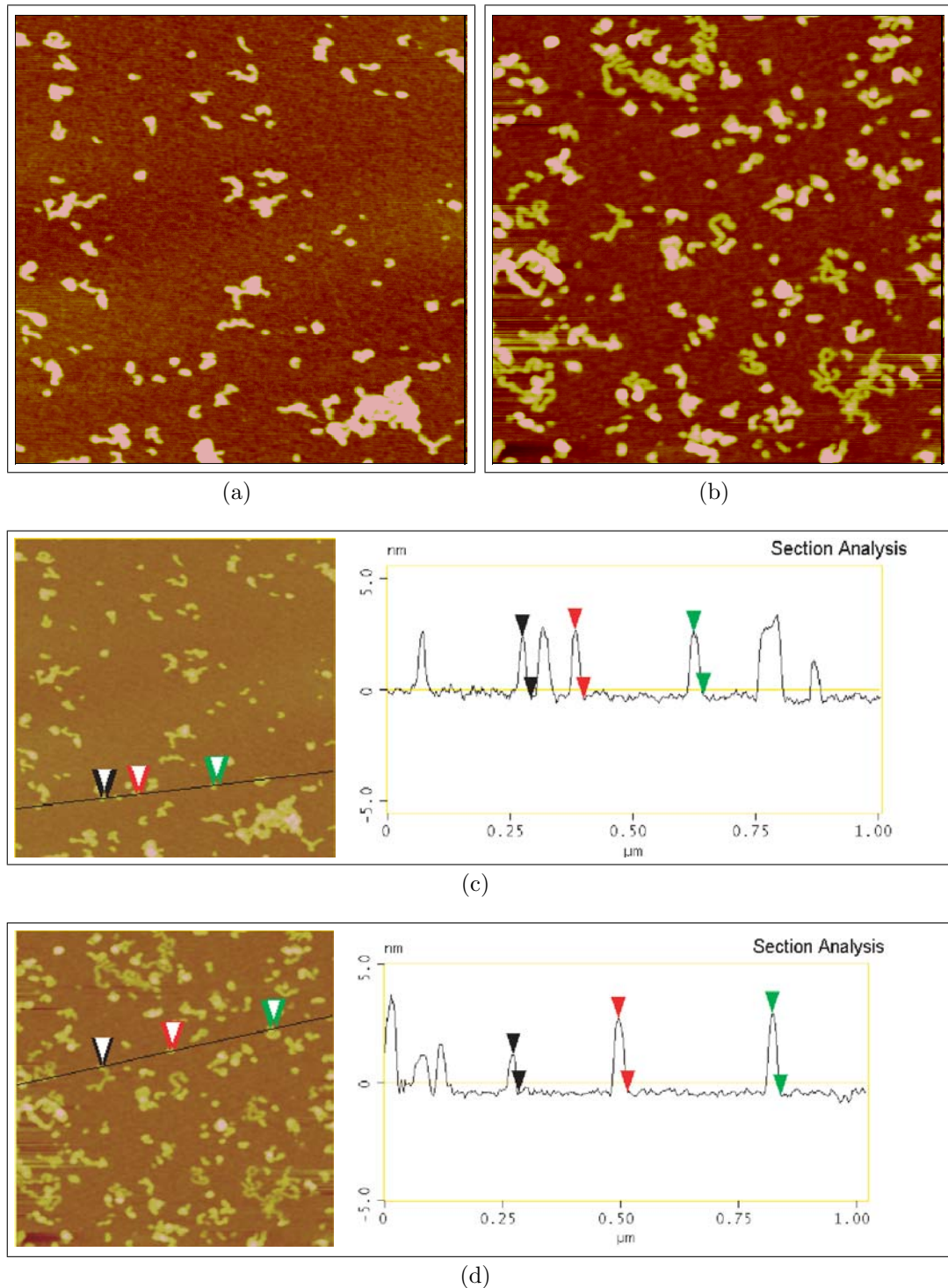


Abbildung 3.57. AFM-Aufnahmen und Querschnittsanalysen von X 4-thf-PS 20-PI 31-gob 70, Aufnahmen im Tapping Mode, Kantenlänge ist $1\ \mu\text{m}$. Die Proben wurden aus Cyclohexan auf C-Mica schleuderbeschichtet: (a) Typisches Höhenbild eines molekularen Netzwerkes, (b) Abbildung einer (künstlichen) Mischung von Bürste und molekularem Netzwerk. (c) AFM-Querschnittsanalyse von X 4-thf-PS 20-PI 31-gob 70, (d) Querschnittsanalyse von **X 4-thf-PS 20-PI 31-gob 70** und von **PS 20-PI 31-gob 70**.

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

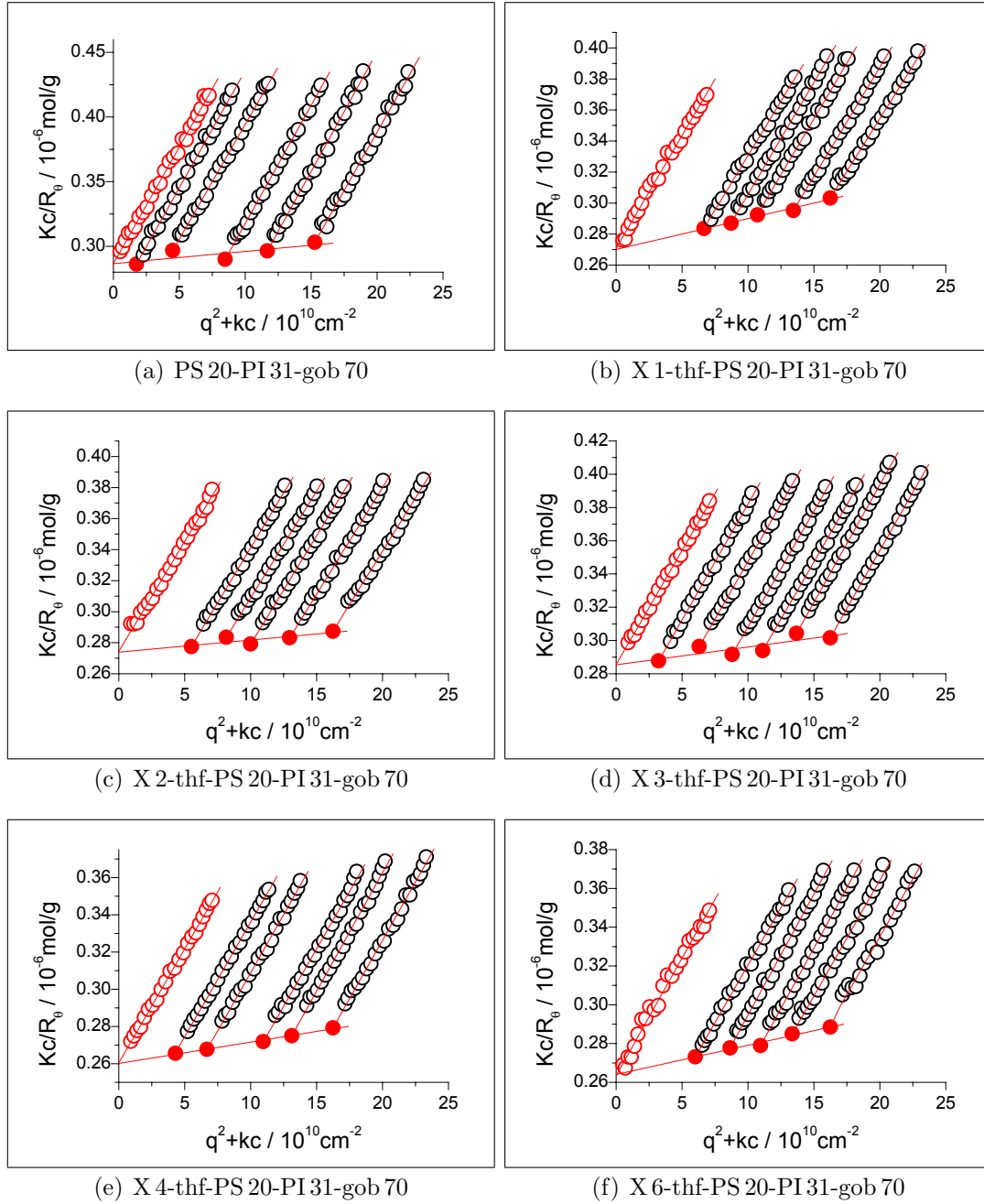


Abbildung 3.58. Zimmplots der molekularen Netzwerke von PS 20-PI 31-gob 70 in THF, die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 3.12 im Vergleich. Die Konzentrationen lagen in allen Fällen zwischen 0,20 g/L und 0,025 g/L; $k = 8 \cdot 10^{14}$ cm/g.

3 Ergebnisse und Diskussion

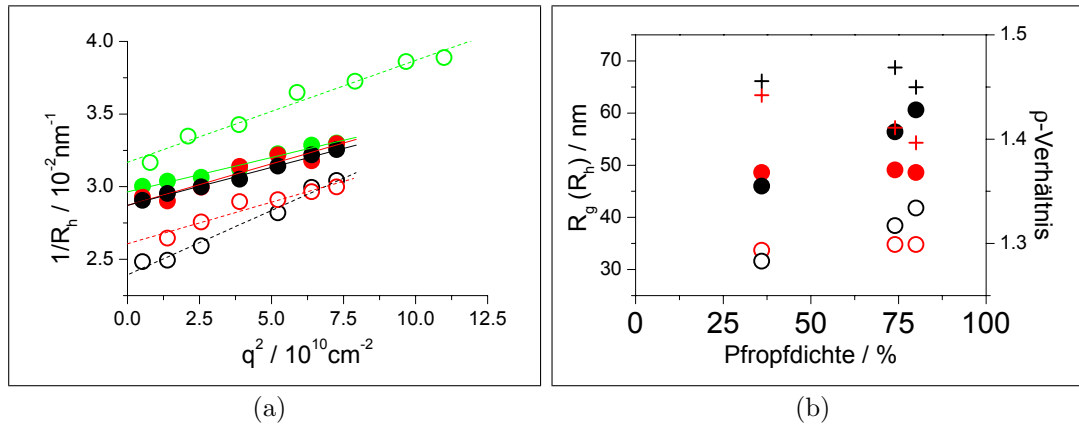


Abbildung 3.59. (a) DLS an Netzwerken unterschiedlicher Pfropfdichte: X 2-PS 27-PI 35-gob 80, $R_h = 34,8 \text{ nm}$ (●), X 2-PS 27-PI 35-gob 74, $R_h = 34,8 \text{ nm}$ (●) und X 2-PS 27-PI 35-gob 36, $R_h = 33,7 \text{ nm}$ (●) und ihre Ausgangsbürsten (○, ○, ○, $R_h = 41,8 \text{ nm}$, $38,4 \text{ nm}$ und $31,6 \text{ nm}$): (b) Vergleich aller LS Daten ($R_g = \bullet$, $R_h = \circ$, $\rho = +$): Die **Netzwerke** sind alle fast gleich groß, obwohl die **Bürsten** die bekannte Zunahme von R_g und R_h durch steigende Steifigkeit der Moleküle zeigen. \Rightarrow Bei niedrigem Pfropfungsgrad kommt es zu intermolekularer Vernetzung; R_g und R_h nehmen zu.

3.7.1.1 Vernetzung bei unterschiedlicher Pfropfdichte

Um den Einfluss der Pfropfdichte auf die Verkürzung von Bürsten bei interner Vernetzung zu untersuchen, wurden PS 27-PI 35-gob 36, -gob 74 und -gob 80 in THF für drei Wochen mit der ^{90}Co -Quelle vernetzt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.59 verglichen. Dabei fällt auf, dass alle Netzwerke (zufällig) etwa dieselbe Größe haben, obwohl die ihnen zugrunde liegenden Bürstenpolymere genauso wie die in Abschnitt 3.4 untersuchten PS-Homopolymer-Bürsten durch zunehmende Streckung der Hauptkette mit wachsender Zahl der Seitenketten größer werden. Da die Probe mit nur 36 % Pfropfdichte dabei *größer* wurde anstatt kleiner, ist davon auszugehen, dass hier die Abschirmung des reaktiven Kerns nicht gut genug war, so dass es zur intermolekularen Reaktion kommt, die schon bei sehr geringen Umsätzen den Effekt der internen Vernetzung überwiegt.

Der Vergleich der beiden anderen Proben zeigt eine Abnahme der Trägheitsradien von 13 % bei X 2-PS 27-PI 35-gob 74 und 20 % bei X 2-PS 27-PI 35-gob 80. Es macht grundsätzlich Sinn, dass ein niedrigerer Pfropfungsgrad zu weniger Schrumpfung führt, da die Hauptkette in diesem Fall weniger stark gestreckt ist und daher auch weniger relaxieren kann. In diesem Fall ist allerdings zu vermuten, dass die tatsächliche Molmasse von PS 27-PI 35-gob 74 etwas niedriger ist, als gemessen, da es unwahrscheinlich ist, dass ein Unterschied von nur 6 % Pfropfdichte zu so stark unterschiedlichem Verhalten bezüglich der Vernetzung führt.

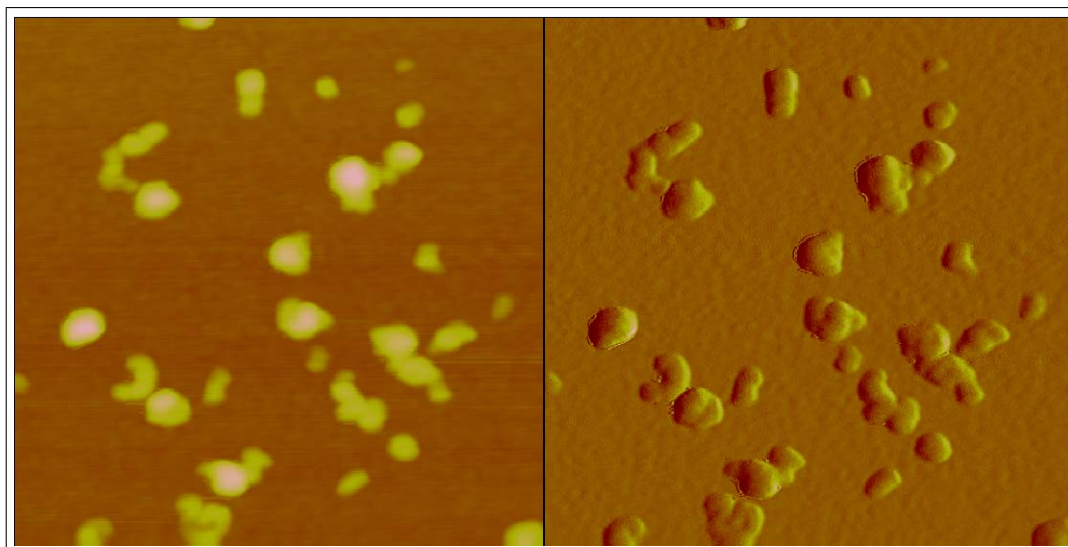


Abbildung 3.60. AFM-Aufnahme von X 2-dma-PS 20-PI 31-gob 70, links das Höhenbild, rechts das der Amplitude. (Tapping Mode, Kantenlänge 500 nm, Schleuderbeschichtung aus Cyclohexan).

3.7.1.2 Vernetzung in selektiven Lösungsmitteln

Da das Lösungsmittel einen starken Einfluss auf die (interne) Konformation eines Bürstenpolymers hat, lag es nahe, auch den Einfluss auf den Effekt der Vernetzung zu untersuchen. Tabelle 3.13 vergleicht die Ergebnisse der Lichtstreuung an den Bürsten PS 20-PI 31-gob 70 und PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 und ihren Netzwerken in THF, Cyclohexan und DMA. Aufgrund der LS- und NS-Ergebnisse sollte der Unterschied zur Vernetzung in THF in DMA maximal sein: Abbildung 3.60 zeigt eine AFM-Aufnahme von X 2-dma-PS 20-PI 31-gob 70. Alle Proben wurden wiederum auch durch SLS und DLS charakterisiert, Tabelle 3.13 enthält die gemessenen Werte, Abbildung 3.61 (b) einen graphischen Vergleich. Die zu PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 gehörigen Werte sind dort zur Unterscheidung als ‚coTHF‘ bzw. ‚coDMA‘ angeführt.

Die Messungen zeigen, dass die Netzwerke flexibel bleiben – in Abb. 3.61 (a) ist der Lösungsmiteleinfluss auf X 3-thf-PS 20-PI 31-gob 70 etwa gleichgroß wie auf PS 20-PI 31-gob 70 – jedoch in ihrer maximalen Dimension fixiert sind: Der Querschnitt von X 2-dma-PS 20-PI 31-gob 70 in Toluol ist zwar größer als der von PS 20-PI 31-gob 70 in DMA, erreicht jedoch nicht mehr die Ausdehnung von PS 20-PI 31-gob 70 in Toluol (Abb. 3.61 c).

Neutronenstreuung Für die Charakterisierung der molekularen Parameter durch NS wurden folgende Proben ausgewählt und in d^8 -Toluol vermessen: X 2-thf-PS 20-PI 31-gob 70, X 4-thf-PS 20-PI 31-gob 70, X 3-CyH-PS 20-PI 31-gob 70, X 2-

3 Ergebnisse und Diskussion

Probe	Dosis/kGy	M_w	A_2	R_g	R_h	ρ
THF	0	3490	38 ± 17	43,4	31,5	1,38
X 2-PS 20-PI 31-gob 70	120	3650	31 ± 12	39,4	29,5	1,34
THF Copolymer	0	3480	48 ± 6	49,6	34,1	1,45
X 2-PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68	107	3620	32 ± 6	49,9	34,1	1,45
Cyclohexan	0	,3030 ^c	6 ± 2	40,0	29,3	1,37
X 3-PS 20-PI 31-gob 70	167	,3600 ^c	21 ± 8	27,4	21,9	1,25
DMA	0	,2910 ^c	-96 ± 12	33,5	25,5	1,31
X 2-PS 20-PI 31-gob 70	107	,3380 ^c	77 ± 6	31,2	24,2	1,29
DMA Copolymer	0	,3770 ^c	60 ± 60	46,4	32,3	1,44
X 2-PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68	107	,3370 ^c	28 ± 5	41,3	31,1	1,33

Tabelle 3.13. Vernetzung durch γ -Bestrahlung in unterschiedlichen Lösungsmitteln: Charakterisierung der molekularen Netzwerke von PS 20-PI 31-gob 70 und PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 in THF, Cyclohexan und DMA: Molmassen sind in kg/mol angegeben, die in Cyclohexan und DMA angegebenen Werte beruhen auf einer (relativ ungenauen) Abschätzung des Brechungsinkrementes. A_2 -Werte in $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mL/g}^2$ und R_g bzw. R_h in nm; es wurde der dn/dc -Wert der Ausgangsbürsten verwendet (0,160 mL/g).

dma-PS 20-PI 31-gob 70 und X 2-dma-PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68. Mittels Formfaktorfit wurden auch hier wie in Abschnitt 3.4.5 beschrieben Kuhlänge, Querschnitts-Trägheitsradius und Länge pro Wiederholungseinheit bestimmt. Da es mit den kleinen Probenmengen unbekannter Konzentrationen aus den Lösungen der NS nicht möglich war, die LS direkt anzuschließen, wurden hier wie in 3.6.1.2 begründet ebenfalls nur die drei Abstände der NS für den Hauptfit verwendet. Aus dem Fit der $LS_{c=0}$ -Daten mit den fixierten Parametern des Hauptfit wurden wiederum Konturlängen L_n bestimmt, aus denen l_m berechnet wurde. Die erhaltenen Längen pro Wiederholungseinheit zeigten die erwartete Abnahme durch Vernetzung (Abb. 3.61 c), d. h. die Längsachse zylindrischer Bürstenpolymere verkürzt sich durch interne Vernetzung bis zu 25 %.

Interessanterweise verringert sich auch Kuhlänge und Querschnitts-Trägheitsradius durch die Vernetzung; dies leuchtet rein intuitiv zunächst nicht ein, bedeutet es doch, dass sich die ohnehin hohe Polymerkonzentration innerhalb der Bürste weiter erhöht, diese dabei aber flexibler wird. Verständlich wird das Ergebnis, wenn man bedenkt, dass es sich beim Kern der Bürste nach der Reaktion um ein *Netzwerk* handelt, d. h. Haupt- und Seitenkette sind hier Teile von (kurzen) Netzbögen, die im Idealfall alle gleichberechtigt sind, was eine Kugel erzeugen sollte. Da sich außen noch PS-Ketten befinden, die sich weiter abstoßen, und der innere Teil der Seitenketten während der Vernetzung auch nur begrenzt beweglich ist, kann dieser Fall nicht eintreten; trotzdem nimmt die Abstoßung offenbar beim Vernetzen soweit ab, dass die Persistenz in Längsrichtung des Zylinders sich erheblich verringert.

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

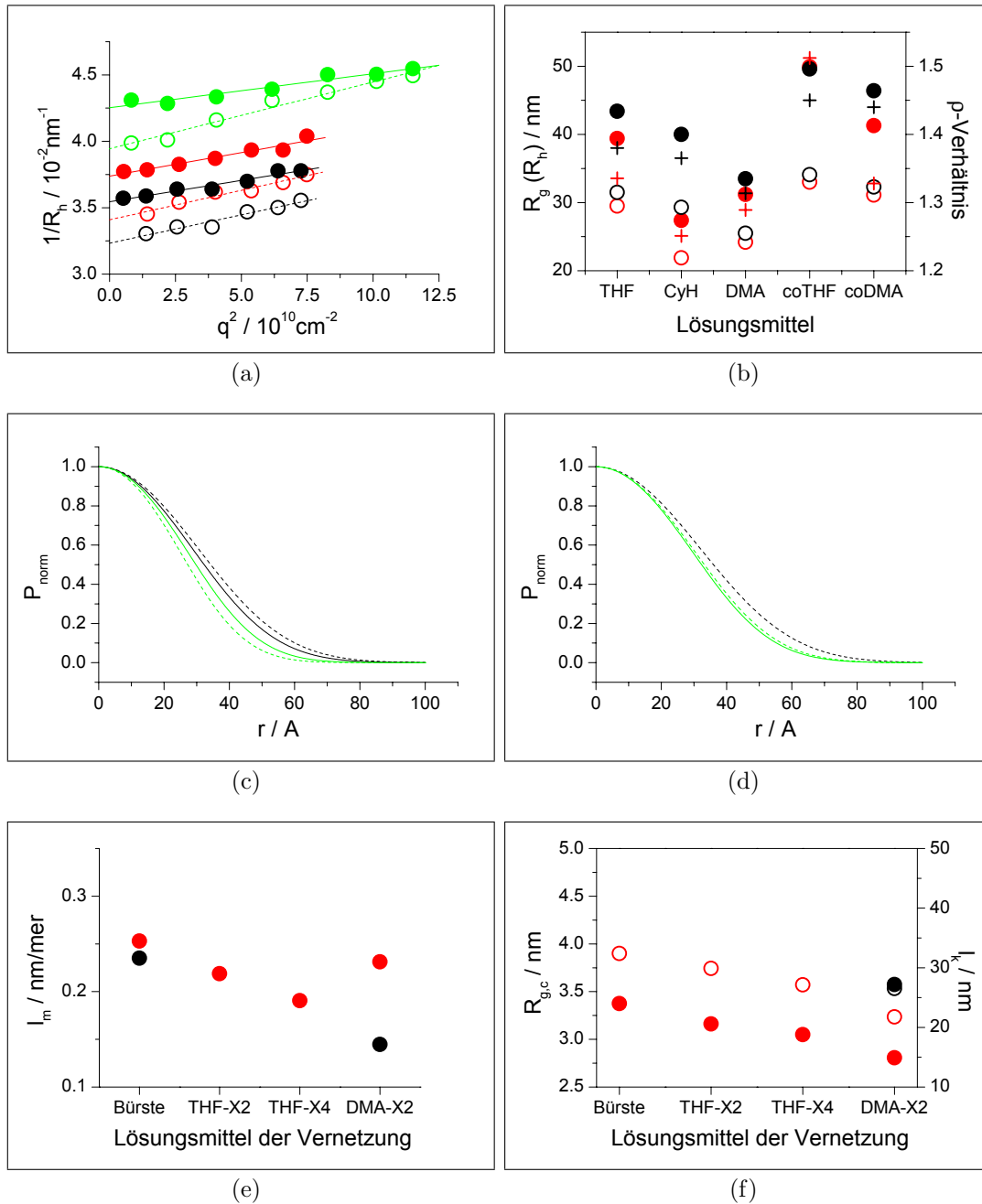


Abbildung 3.61. Einfluss des Lösungsmittels auf Netzwerke und Vernetzung (a) DLS: PS 20-PI 31-gob 70 (o) und X 3-thf (•) in THF ($R_h = 28,2 \text{ nm}$), Cyclohexan ($R_h = 26,8 \text{ nm}$) und DMA ($R_h = 23,5 \text{ nm}$). (b) Effekt des Lösungsmittels beim Vernetzen: Bürste und in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellte Netzwerke, $R_g = \bullet$, $R_h = \circ$, $\rho = +$. Die letzten beiden ‚Spalten‘ zeigen Werte von PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68. (c-f) NS der molekularen Netzwerke in d^8 -Toluol: (a) Radialverteilungen von X 2-thf (—) im Vergleich mit X 2-dma (—) und der Bürste in THF (---) und DMA (---). (b) X 2-dma-PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 (—) in Vergleich mit der Ausgangsbürste in DMA (---) (c) Länge pro Wiederholungseinheit l_m : Die interne Vernetzung führt zur Verkürzung. PS 20-PI 31-gob 70: 0,25 nm/mer Netzwerke: 0,22, 0,19 und 0,23 nm/mer (v. l. n. r.). PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68 ergibt 0,24, das Netzwerk in DMA 0,15 nm/mer (d) $R_{g,c}$ und l_k nehmen ebenfalls ab.

3 Ergebnisse und Diskussion

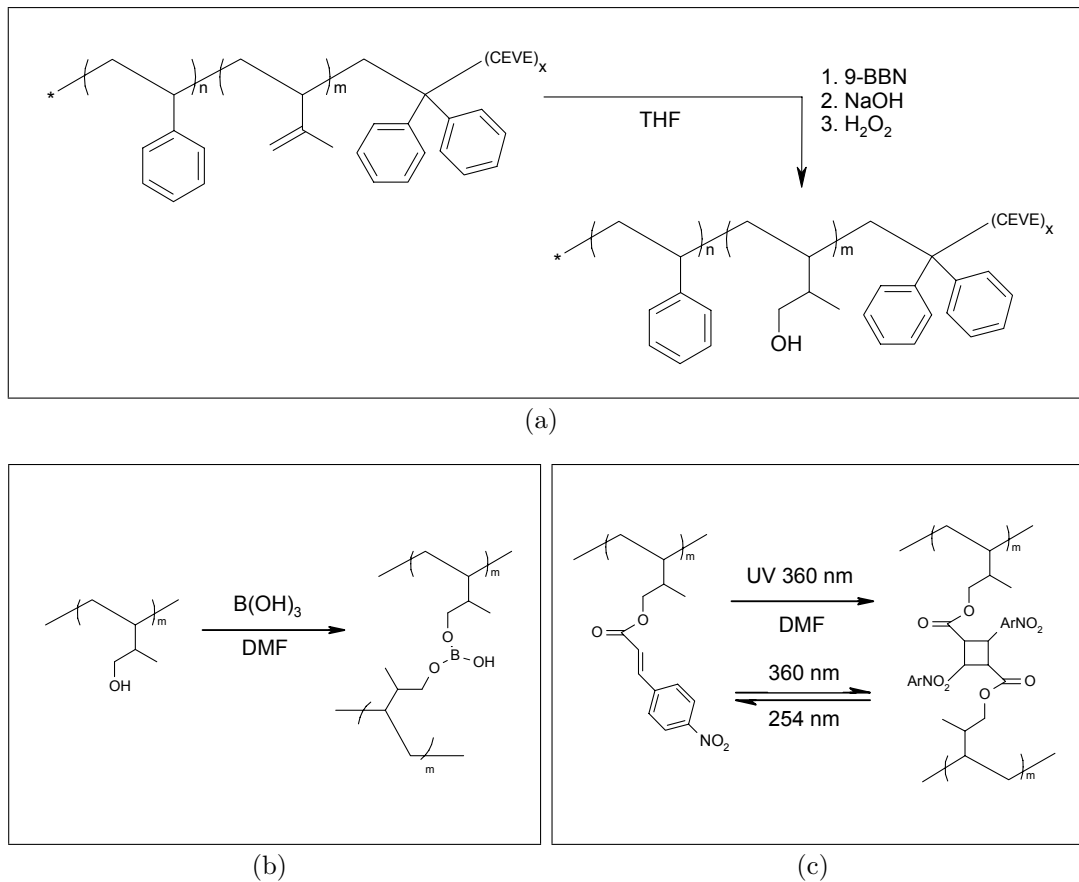
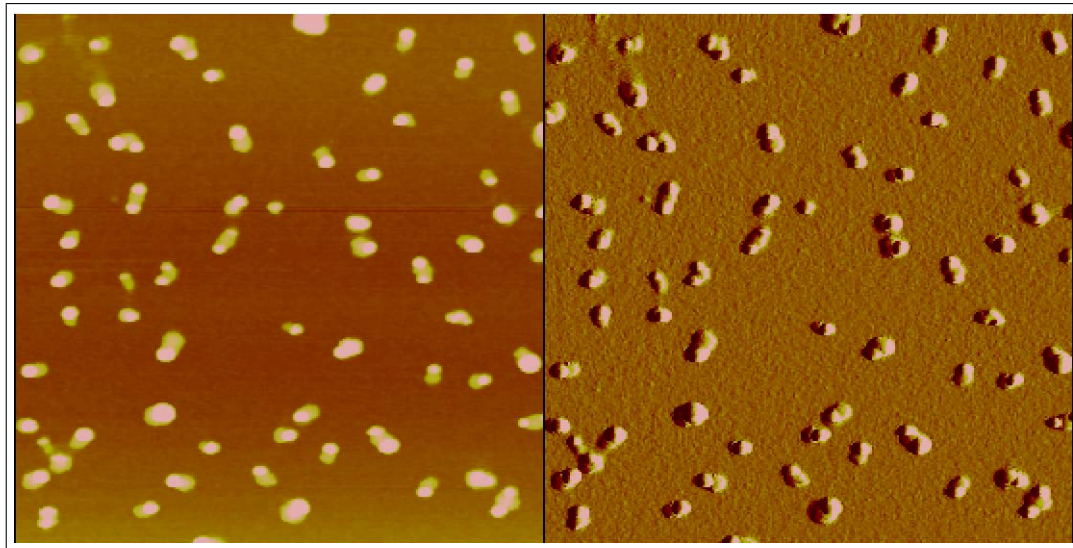


Abbildung 3.62. Konzept der polymeranalogen Umsetzungen von PS 20-PI 31-gob 70 (a) Hydroborierung der vinylischen Doppelbindungen: Die Reaktion liefert etwa 80 % Umsatz an PI-OH, was dem 1,2- und 3,4-Anteil im PI-Block entspricht; Probenbezeichnung PS 20-PI-OH 31-gob 70 (b) Vernetzung durch Veresterung der Hydroxylgruppen mit Borsäure (trifunktionell). Die Reaktion ist *prinzipiell* reversibel. (c) Photochemische Vernetzung über para-Nitrozimtsäureester des PI-OH.

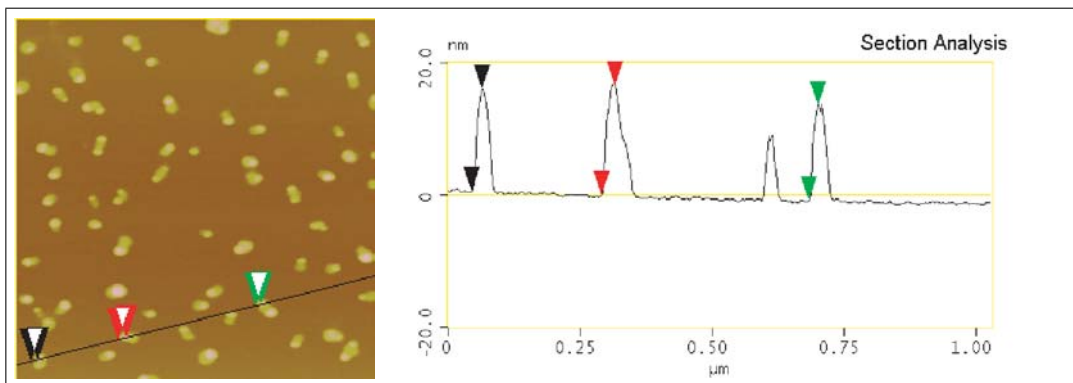
3.7.2 Chemische und photochemische Vernetzung

Damit der durch intramolekulare Vernetzung erzielbare Effekt nutzbar wird, muss eine chemische Reaktion gefunden werden, die sie unter sinnvollen Bedingungen kontrollierbar ausgelöst. Damit der Effekt über ein einfaches Schalten hinaus Grundlage molekularer Bewegung werden kann, sollte diese Reaktion reversibel sein. Besonders elegant wäre dabei eine photochemische Reaktion, da Belichtung als ‚Schaltvariable‘ sehr spezifisch und weitgehend unabhängig von Umgebungsbedingungen anwendbar ist. Weiterhin infrage kommen Komplexierungsreaktionen, deren Gleichgewicht sich durch pH-Wert oder Zusatz niedermolekularer Komplexbildner steuern lässt.

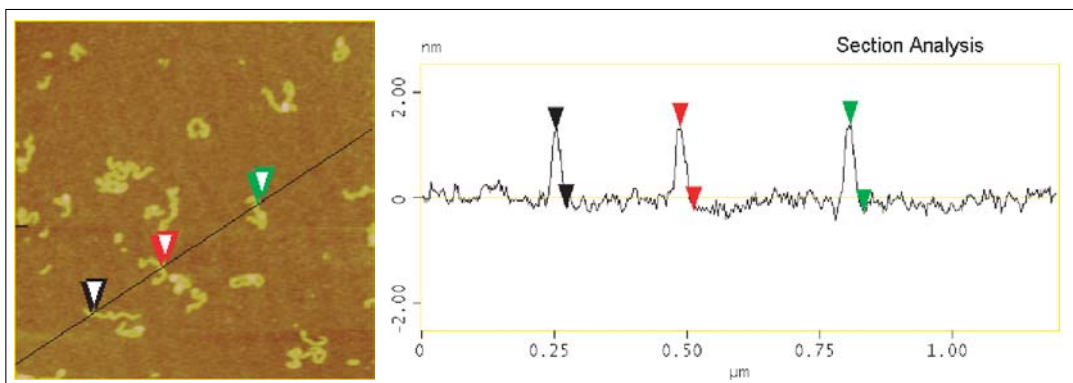
3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.63. AFM-Analyse der bromierten Bürste PS 20-PI 31-gob 70: (a) Br-PS 20-PI 31-gob 70, schleuderbeschichtet aus Cyclohexan, im Tapping mode gescannt, links Höhen- und rechts Amplitudenbild, Kantenlänge je $1\ \mu\text{m}$. Die durch Bromierung ausgelöste Formänderung der Bürste wird in der Höhenanalyse sehr deutlich. (b) Querschnitte von drei typischen Objekten nach der Bromierung; die Partikelanalyse lieferte $h = 16,8 \pm 3,5\ \text{nm}$. (c) Die ursprüngliche Probe, $h = 1,6 \pm 0,6\ \text{nm}$

3 Ergebnisse und Diskussion

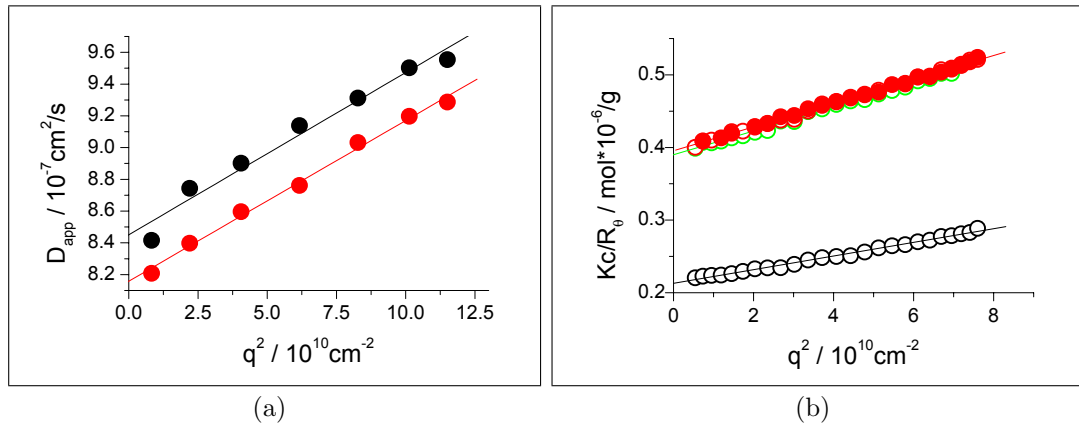


Abbildung 3.64. Lichtstreuung an PS 20-PI 31-gob 70 in DMA während der Bromierung: Versuch, den im AFM gezeigten Bürste/Kugel-Kollaps in Lösung nachzuweisen. (a) DLS $c \rightarrow 0$ vor der Bromierung (\bullet , $R_h = 25,5$ nm) und nach vollständiger Entfärbung (\bullet , $R_h = 26,4$ nm) (b) SLS: PS 20-PI 31-gob 70 (\circ , $R_g = 36,4$ nm) und bromierte Probe (\circ , $R_g = 35,8$ nm). Die Reaktion des bromierten Bürstenpolymers änderte sich durch Umsetzung mit Ethylendiamin auch nach einer Woche nicht (\circ , $R_g = 35,2$ nm).

Auf den nächsten Seiten werden Versuche beschrieben, die Form von Bürstenpolymeren durch polymeranalogue chemische Reaktionen kontrolliert zu verändern. Erprobt wurden dazu Bromierung und nachfolgende Quaternisierung eines bifunktionellen Amins, Epoxidierung, Hydroborierung und verschiedene Veresterungen der hydroborierten Bürste.

3.7.2.1 Bromierung

Die Addition von Brom an Doppelbindungen ist zwar keine Gleichgewichtsreaktion, dafür aber eine der einfachsten und schnellsten Möglichkeiten, Doppelbindungen zur Reaktion zu bringen. Insofern lag es nahe, den Effekt der Bromierung mit einer PS-PI-Bürste zu untersuchen. Versuche, die Produkte für eine Charakterisierung zu isolieren, endeten mit unlöslichen Proben (Abschn. 5.1.10.8), daher wurden für alle Untersuchungen in situ hergestellte Lösungen verwendet. Das erhaltene AFM-Ergebnis ist überzeugend: PS 20-PI 31-gob 70 wurde in Cyclohexan bromiert, die Lösung entfärbte sich binnen 2–3 min und zeigte nach spin-coating anstelle von flachen wurmartigen Bürsten nun hohe kartoffelförmige Objekte (Abb. 3.63). Leider ließ sich die Reaktion nicht mittels LS monitorisieren, entsprechende Versuche endeten mit makroskopisch ausgefallenen Proben – die Lösungen der Produkte in Cyclohexan sind nur für einige Minuten stabil; gleiches gilt auch für Experimente in THF und Toluol. In DMA blieb die Probe löslich, allerdings änderte sich der Trägheitsradius nicht (Abb. 3.64 a). Dies bedeutet auch unter Berücksichtigung einer Vervierfachung der Molmasse einer Wiederholungseinheit durch Bromierung ($M_{C_5H_8} = 68$ g/mol, $M_{Br_2} = 180$ g/mol), dass die

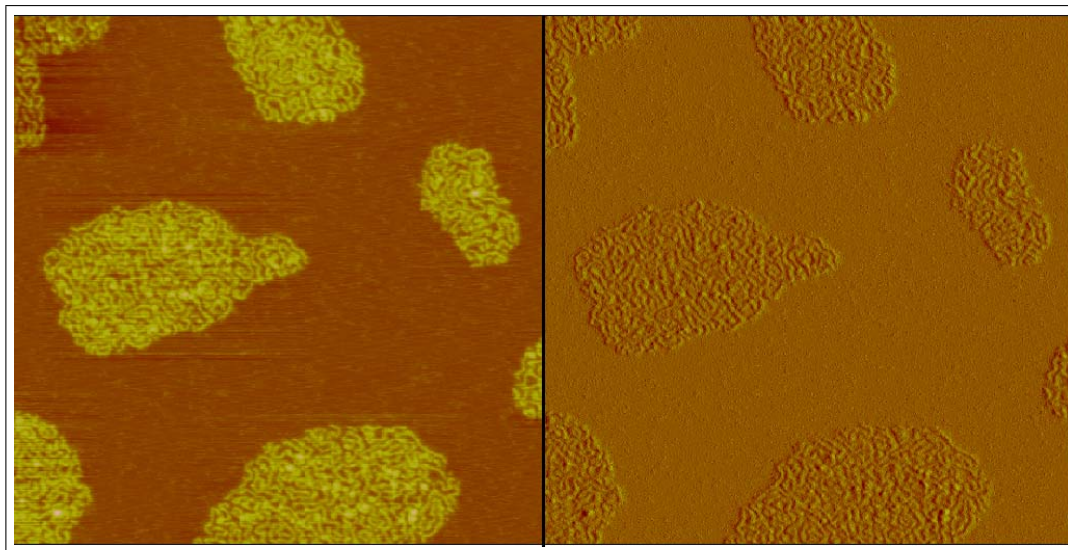


Abbildung 3.65. AFM-Analyse der hydrobrierten Bürste PS 20-PI 31-gob 70: schleuderbeschichtet aus Cyclohexan/DMF (20/1), Tapping mode, links Höhen- rechts Amplitudenbild, Kantenlänge je $1,15 \mu\text{m}$.

Moleküle nicht wie in der AFM-Abbildung zu sehen zu unregelmäßigen Kugeln kollabieren. Es wurde daraufhin versucht, die aufgrund des veränderten Achsenabschnittes offensichtlich poly-bromierte Bürste durch Zugabe von Ethylendiamin zu vernetzen; dies führte auch nach einer Reaktionszeit von knapp einer Woche zu keiner Änderung der Molekülgröße (Abb. 3.64 b). Alle diese Tatsachen legen den Schluss nahe, dass der auf der Oberfläche beobachtete Effekt des molekularen Kollapses nicht durch Vernetzung hervorgerufen wird, sondern durch veränderte Löslichkeit.

3.7.2.2 Epoxidierung

Der Vorteil der von Antonietti et al. [113] veröffentlichten Methode der Epoxidierung von Doppelbindungen ist der geringere sterische Anspruch der Reaktion im Vergleich zur Hydrobrierung, mit dieser Reaktion sollen auch die in 1,4-Mikrostruktur vorliegenden Einheiten umgesetzt werden. Ein Versuch, bei dem zur Probe eine Seitenkette umgesetzt wurde, endete mit einem sich binnen Stunden autokatalytisch vernetzenden Produkt, das darüber hinaus laut NMR nur einen Umsatz von etwa 50 % aufwies. Das Problem liegt in der schnellen und restlosen Entfernung der entstehenden Benzoesäure, die zu kationischer Ringöffnung und in der Folge zu Vernetzung führt. Da sich dieses Problem mit den Bürstenpolymeren nicht lösen ließ, wurden die Versuche zur Funktionalisierung durch Epoxidierung eingestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

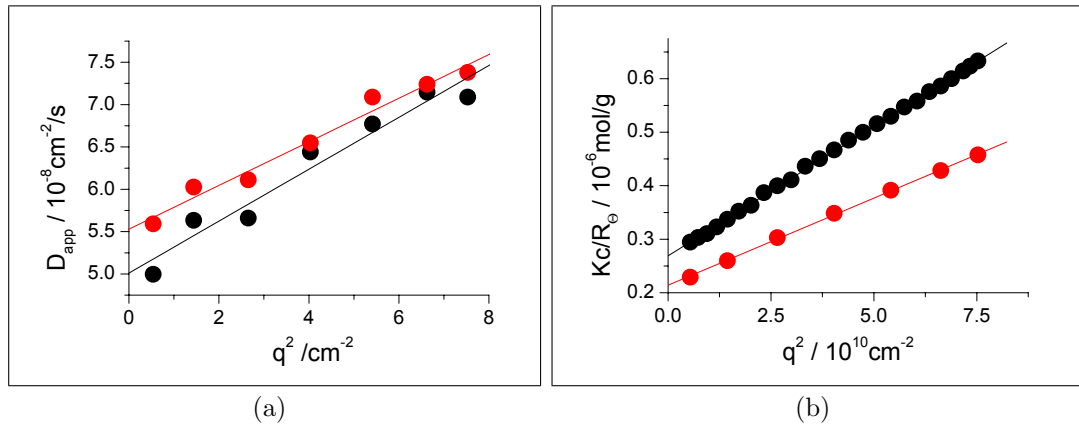


Abbildung 3.66. Vernetzung der hydroborierten Probe PS 20-PI-OH 31-gob 70: (a) Durch Komplexierung der Hydroxylgruppen mit Ca^{2+} . DLS in DMF mit 1 g/L LiBr (●, $R_h = 48,8 \text{ nm}$) und 3 h nach Zugabe eines molaren Unterschusses an CaCl_2 (●, $R_h = 44,2 \text{ nm}$). (b) Durch Veresterung mit Borsäure (Skizze 3.62 b): PS 20-PI-OH 31-gob 70 (●, $R_g = 73,4 \text{ nm}$) und die mit Borsäure versetzte Probe (●, $R_g = 67,5 \text{ nm}$)

3.7.2.3 Hydroborierung

Durch Hydroborierung entstehen aus chemisch ‚inaktiven‘ Doppelbindungen synthetisch gut zugängliche Hydroxylgruppen, dies ist also ein attraktiver Weg, um PB und PI polymeranalog zu modifizieren. Es gibt aus diesem Grund zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema, die alle von rein vinylichem Polyolefin ausgehen [104]–[109]. Die Reaktion mit PS 20-PI 31-gob 70 (Syntheschema in Abb. 3.62 a) ergab einen Umsatz von ca. 80 %, der dem Anteil vinylicher Doppelbindungen entspricht. Das Produkt wird im Folgenden als PS 20-PI-OH 31-gob bezeichnet; wegen der aus polymerchemischer Sicht ungünstigen Kombination von wasseranziehenden Gruppen mit dem auf feuchte Lösungsmittel relativ empfindlichen Polystyrol in der Schale der Bürste, ist die Probe *nur* noch in DMF und Pyridin löslich.

Mit dieser Bürste wurden Vernetzungsexperimente gemacht, indem Ca^{2+} zugegeben wurde. Da $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ unlöslich ist – aus diesem Grund muss bei Verdünnen von hochprozentigen Spirituosen weiches Quellwasser verwendet werden – sollte dies zur Komplexbildung und damit zur Vernetzung führen. Dies trifft zu, der Effekt ist durch Lichtstreuung monitorisierbar und in Abbildung 3.62 (a) gezeigt. Eine vergleichbare Änderung der Molekülgröße erzielte die Veresterung mit Borsäure (Abb. 3.62 b). Beide Effekte sind zwar deutlich (-10% R_h bzw. R_g), aber dennoch kleiner als die durch γ -Vernetzung erzielten. Dennoch haben beide Reaktionen einen grundsätzlichen wichtigen Vorteil: sie sind reversibel. Die Komplexbildung sollte sich mit einem stärkeren Komplexbildner aufheben lassen (z. B. EDTA), die Veresterung ist pH-sensitiv. Leider konnte dies in beiden Fäl-

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

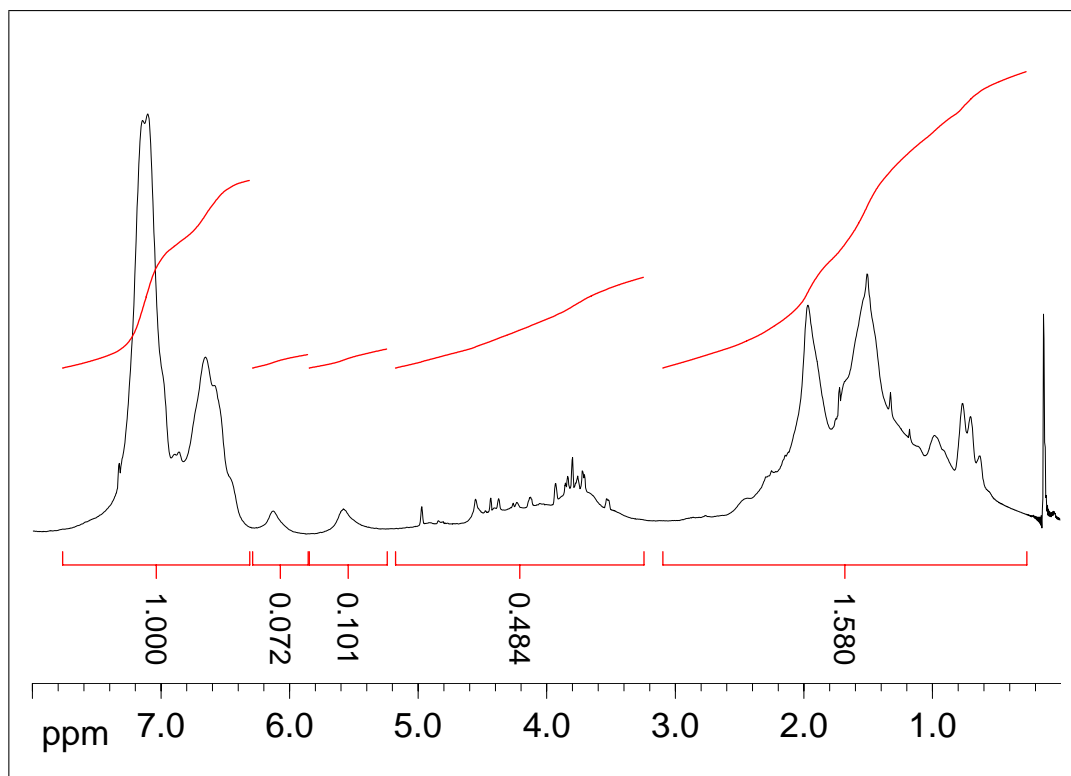


Abbildung 3.67. ¹H-HR-MAS (700 MHz, 10 kHz MAS) Analyse des (unlöslich gewordenen) Produktes der Veresterung von PS20-PI-OH31-gob70 mit 10 eq Methacrylsäurechlorid: Der Vergleich eines olefinischen Protons der Methacrylatgruppe (MA) (1H, $I = 0,101$) mit den aromatischen Protonen des PS (5H, $I = 1,00$) ergibt ein Verhältnis von PS:MA $\approx 2 : 1$. Mit PS:PI = 20 : 31 und PI:PI-OH = 20 : 80 ergibt sich ein Umsatz von nur 40 %.

len nicht demonstriert werden, da der Zusatz von EDTA respektive KOH zur Bildung von Aggregaten bzw. im zweiten Fall zum Ausfallen führte. Vermutlich geht dieses Problem auf die Wasserempfindlichkeit des PS-Anteils in der Probe zurück.

3.7.2.4 Photovernetzung

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Änderung molekularer Dimensionen durch Lichteinfluss. Da interne Vernetzung zylindrischer Bürstenpolymere nachweislich deren Länge verkürzt, ist der fehlende Baustein nun nur noch ein Photoschalter, der dies auslöst. Die Vernetzung kann im einfachsten Fall durch Polymerisation erfolgen, wie schon in der Diplomarbeit von J. Rupp gezeigt wurde [53]. Zum Vergleich mit diesen Experimenten wurde die hydroborierte Probe PS20-PI-OH31-gob70 mit Methacrylsäurechlorid verestert, um sie nach Filtration direkt in der LS-Küvette polymerisieren zu können. Leider vernetzte die Probe bereits bei ihrer Aufarbeitung intermolekular, so dass dieser Plan angefallen werden musste.

3 Ergebnisse und Diskussion

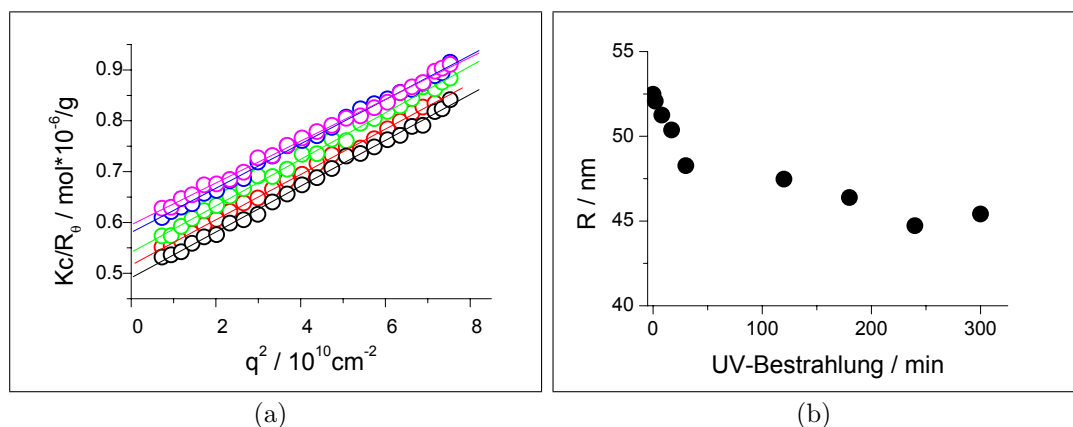


Abbildung 3.68. Vernetzung der mit para-Nitro-Zimtsäure veresterten Bürste PS 20-PI-OH 31-gob 70 durch UV-Belichtung in DMF: (a) $q \rightarrow 0$ -Extrapolationen nach zunehmender Belichtungszeit. **Unbelichtete Probe:** $R_g = 52,1 \text{ nm}$, **8 min:** $R_g = 51,3 \text{ nm}$, **17 min:** $R_g = 50,4 \text{ nm}$ **2 h:** $R_g = 47,5 \text{ nm}$ **5 h:** $R_g = 45,4 \text{ nm}$ (b) Abnahme des Trägheitsradius durch fortschreitende Photovernetzung.

Ein im nachhinein durch MAS-NMR gewonnenes Spektrum der Probe zeigt Abb. 3.67, der hieraus berechnete Umsatz von Hydroxylgruppen beträgt etwa 40 %, ist also bei weitem nicht vollständig.

Für das Ziel einer photo-reversiblen Vernetzung wurde das von W. Schärrtl für die Vernetzung von Kolloiden erfolgreich angewandte System der para-Nitro-Zimtsäure verwendet. Dieser ‚Photoschalter‘ kann bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ geschlossen und bei 254 nm geöffnet werden und ist im Gegensatz zu den auf Anthracen beruhenden Systemen nicht extrem sauerstoffempfindlich (Skizze 3.62 c).

Die Veresterung wurde mit einem großen Überschuss an Säurechlorid durchgeführt und mittels Ultrafiltration aufgearbeitet, wobei die Probe vor Licht geschützt wurde. Der Einbau der Photogruppe wurde durch GPC mit UV-Detektion bei 360 nm überprüft, die Probe zeigte leider ebenfalls die unangenehme Eigenschaft, im festen Zustand unlöslich zu werden. Weiterhin fiel sie aus Toluol sofort aus, aus THF nach minimaler Bestrahlung; offensichtlich sind die eingebrachten Nitro- und Estergruppen zu polar für THF und Toluol, oder die Bürste enthält noch größere Mengen freier Hydroxylgruppen, die Wasser binden; dieses führt bekannterweise bereits in sehr niedrigen Konzentrationen zum Kollaps von Polystyrol. Das einzige anwendbare Lösungsmittel war DMF; die hierin durchgeführte Bestrahlung war erfolgreich: Der Trägheitsradius der Probe nahm durch Belichtung um knapp 15 % ab (Abb. 3.68). Leider liegt die Absorptionskante von DMF bei etwa 270 nm und damit oberhalb des Anregungsbereiches der Rückreaktion, so dass die grundsätzliche Reversibilität des Systems nicht ausgenutzt werden konnte.

3.7 Intramolekulare Vernetzung von Bürsten mit PI-Kern

Ein wichtiger Ansatzpunkt, um dies in Zukunft zu ändern, könnte die vollständige Veresterung sein. Da zu vermuten ist, dass der Umsatz – ebenso wie für die analoge Reaktion mit Methacrylsäurechlorid (Abb. 3.67 gezeigt – nur 40% betrug, enthielt der innere Block noch ca. 60% seiner –OH-Gruppen. Wenn diese restlichen Hydroxylgruppen verestert wären, wäre die Probe vermutlich THF-löslich und die Reversibilität der Vernetzung zumindest überprüfbar. Leider wurden die MAS-Spektren erst nach Beendigung der experimentellen Arbeit aufgenommen, da die molekularen Netzwerke dazu gefriergetrocknet werden mussten, was sie bekannterweise unlöslich machte.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden drei Projekte zum Themengebiet zylindrische Bürstenpolymere behandelt:

- Einfluss der Seitenketten-Pfropfdichte auf die molekulare Gestalt einer Bürste.
- Einfluss intramolekularer Vernetzung auf die Gestalt zylindrischer Bürsten.
- Untersuchung des Verhaltens amphipolarer Bürsten-Copolymere in selektiven Lösungsmitteln.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden in den folgenden kurzen Abschnitten einzeln zusammengefasst.

4.1 Variation der Pfropfdichte

Durch Kombination von grafting-onto und grafting-through einer PS 45-Seitenkette wurde eine Serie von Bürstenpolymeren mit systematisch variierten Pfropfdichten zwischen 0 und 100 % hergestellt. Die Proben wurden durch GPC, AFM und LS charakterisiert; alle drei Techniken zeigten übereinstimmend, dass die Moleküldimensionen bei gleich bleibender Hauptkettenlänge mit der Pfropfung zunehmen. Der Effekt ist deutlich von der Lösungsmittelqualität abhängig. Die in THF gemessenen Trägheitsradien gehorchen einem Potenzgesetz im Bezug auf die Masse einer Wiederholungseinheit. Eine Serie von 5 Proben niedriger, mittlerer und hoher Pfropfdichte wurde darüber hinaus mittels Neutronenstreuung und Formfaktoranalyse in Toluol und Cyclohexan untersucht; die bestimmten Kuhlängen, Querschnitts-Trägheitsradien und Längen pro Wiederholungseinheit nehmen ebenfalls deutlich mit steigender Pfropfdichte zu. Querschnitts-Trägheitsradien („Zylinderdicke“) und Kuhlängen („Steifigkeit“) gehorchen dabei Potenzgesetzen im Bezug auf Masse pro Wiederholungseinheit der Hauptkette und statistischen Seitenkettenabstand. Alle Abhängigkeiten unterscheiden sich deutlich vom Verhalten einer Serie von Bürstenpolymeren unterschiedlicher Seitenkettenlänge; die Probe PS 45-PMM unterstützt dabei die Zusammenhänge beider Serien.

Ausblick Da diese systematische und intensive Charakterisierung von Bürstenpolymeren unterschiedlicher Pfropfdichte neu ist und die Proben sich im Hinblick auf den Übergang eines Knäuels zu einem semiflexiblen Zylinder konsistent verhalten, wäre es spannend, diese Serie durch Sulfonierung zu Polyelektrolytbürsten umzusetzen. Besonders im Vergleich von niedrigen Pfropfdichten mit den schon bekannten sulfonierten PS-Polymakromonomeren wäre es interessant zu untersuchen, ab welcher Pfropfdichte polyelektrolytisches Verhalten an Bedeutung gewinnt.

4.2 Intramolekulare Vernetzung

Zur Überprüfung der Hypothese einer Verkürzung zylindrischer Bürstenpolymere durch interne Vernetzung wurde die intramolekulare Vernetzung von PVP-Bürstenpolymeren systematisch untersucht. Die Auswertung von AFM-Aufnahmen zeigte eine Verkürzung der molekularen Netzwerke um etwa 25 % gegenüber der Ausgangsprobe und eine deutliche Abhängigkeit des Zylinderquerschnitts von der Menge des zugesetzten Vernetzers. Die Monitorisierung der Vernetzungsreaktion mittels Lichtstreuung ergab eine Abnahme des Trägheitsradius um ca. 20 %.

Um ein besser definiertes System mit chemisch inerte Schale, vernetzbarem Kern sowie einer engverteilten Hauptkette zu erhalten, wurden durch grafting-onto neuartige Polystyrol-Polyisopren-Bürstenpolymere mit einem Anteil von ca. 80 % vinyllischen Doppelbindungen hergestellt. Anhand dieser Proben wurde systematisch der Einfluss von Vernetzungsgrad, Lösungsmittel der Vernetzung und Pfropfdichte auf die Änderung der Konformation der molekularen Netzwerke untersucht. Es zeigte sich eine mit dem Umsatz an Doppelbindungen etwa lineare Abnahme der Trägheitsradien bis zu 25 %. Dabei spielte das Lösungsmittel der Vernetzung eine deutliche Rolle bezüglich der maximalen Größe der molekularen Netzwerke.

Auch hier wurde die Änderung der intramolekularer Parameter durch Neutronenstreuung untersucht; es konnte gezeigt werden, dass sich durch interne Vernetzung die Länge pro Wiederholungseinheit – die ein Maß für die Streckung der Hauptkette darstellt – bis zu 25 % verringert. Diese Abhängigkeit bestätigt die qualitativen AFM-Resultate der Serie.

Durch Hydroborierung und polymeranaloge Veresterung wurden in den Kern dieser Proben photo-dimerisierbare Gruppen eingebracht; deren Vernetzung durch UV-Belichtung reduziert den Trägheitsradius der semiflexiblen Zylinder um ca. 15 %. Die Vernetzung gelang ebenfalls durch Veresterung der hydroxylierten Bürste mit Borsäure, hierbei nahm der Trägheitsradius um 10 % ab. Ein spannendes Ergebnis ergaben auch AFM-Aufnahmen einer in Cyclohexan bromierten Probe: Die ursprünglich zylindrischen Bürsten kollabierten zu molekularen Kugeln, ver-

4.3 Verhalten in selektiven Lösungsmitteln

gleichbar zu den im AK-Schmidt untersuchten PNiPAAm-Bürsten oberhalb ihrer LCST.

Ausblick Die durch interne Vernetzung zylindrischer Bürsten hervorgerufene R_g -Abnahme um ca. 25% ist ein deutlicher Effekt; verglichen mit dem Kugel-Stäbchen-Übergang durch LCST-Verhalten der Seitenketten ist es jedoch eine geringere Formänderung. Weiterhin gelang es aufgrund von Löslichkeitsproblemen in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht, die grundsätzliche Reversibilität des Photosystems bzw. der vernetzenden Veresterung mit Borsäure auf die Reaktion innerhalb der Bürsten zu übertragen. Um die Vorteile eines Stäbchen/Kugel-Übergangs beim Kollaps der Seitenketten mit der Präzision photochemischer Schaltbarkeit und Reversibilität zu verbinden, käme aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse in Zukunft eine photochemische Veränderung der Löslichkeit in Frage. Dies ließe sich z. B. durch Einbau von Stilbenderivaten an den Seitenketten realisieren. Das Potential der grundsätzlich reversiblen UV-Vernetzung sowie der pH-abhängigen Borsäure-Veresterung kann ebenfalls ausgebaut werden. Hierzu ist aus Löslichkeitsgründen im ersten Fall ein weniger polares und im zweiten Fall ein wasserlösliches oder zumindest in seiner Löslichkeit nicht extrem wasserempfindliches Bürstenpolymer notwendig.

Auch die γ -Vernetzung ist attraktiver, als sie auf den ersten Blick scheint: Da es durch grafting-onto möglich ist, nichtlineare Bürstenpolymere herzustellen, könnte z. B. ein ringförmiges Bürstenpolymer mit PI-Kern durch Bestrahlung zu einem ‚molekularen Schrumpfring‘ werden. Auch die selektive interne Vernetzung von Seitenketten und Hauptkette von ‚centipedes‘ – zylindrischer Bürstenpolymere mit Seitenketten, die z. T. wieder Bürstenpolymere sind – könnte interessante Effekte bezüglich Konformationsänderungen des Gesamtmoleküls ergeben. Ein besonderes Augenmerk gilt auch einer zukünftigen Möglichkeit, die *Enden* eines Bürstenpolymers zu funktionalisieren: In diesem Fall kann die Vernetzung dazu benutzt werden, Kraft auf beliebige Ankerpunkte auszuüben.

4.3 Verhalten in selektiven Lösungsmitteln

Zylindrische Copolymer-Bürsten weisen in selektiven Lösungsmitteln außerordentlich interessante Konformationsänderungen auf. AFM-Aufnahmen einer amphiphilen Copolymer-Bürste (Poly(n-Butylmethacrylat)/Polymethacrylsäure) zeigen abhängig von der systematisch variierten Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches gewundene Bürsten, molekulare Kugeln und relativ gut definierte Aggregate sowie deren Übergänge.

NS-Experimente mit dieser Probe zeigten, dass sich die Kuhlänge durch attraktive Wechselwirkungen zwischen einem Teil der Seitenketten in etwa vierteln lässt. Dies erklärt sehr gut die AFM-Experimente, bei denen sich ein zunächst steifes Bürstenpolymer zu einer molekularen Kugel ‚aufwickelt‘.

4 Zusammenfassung und Ausblick

LS- und NS-Experimente mit PS/PI-Bürsten zeigten klar, dass der *Kern* die entscheidende Rolle im Bezug auf die Steifigkeit von Bürstenpolymeren spielt. Wird dieser schlecht solvatisiert, bzw. verringern sich die repulsiven Kräfte unter den gegebenen Bedingungen, so schrumpft das gesamte Molekül.

Ausblick Das Hauptproblem der untersuchten PnBMA/PMAA-Bürste war die extreme Empfindlichkeit des Lösungsverhaltens im Bezug auf Spuren von Wasser, besonders in Verbindung mit der Überschneidung intramolekularer Konformationsänderung und intermolekularer Aggregation. Da die Probe relativ breit verteilt ist und das Verhalten bei intramolekularer Phasenseparation vermutlich stark von der Hauptkettenlänge bzw. Molekülform (Kugel/Zylinder) abhängt, wäre es wichtig, die Ausgangsprobe vor der Esterspaltung zu fraktionieren, um so ein besser definiertes Verhalten zu erreichen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthese

Die Arbeitstechniken der Labors in Mainz und Bordeaux unterscheiden sich, z.T. auch durch unterschiedliche Arbeitsbedingungen und Sicherheitsbestimmungen, erheblich. Daher werden, sofern Unterschiede bestehen, beide Vorgehensweisen beschrieben. Wasser- und Sauerstoff-freie Reaktionen, wie z. B. lebende Polymerisationen wurden in Bordeaux unter Vakuum und in Mainz unter Schutzgas durchgeführt.

Der generelle Vorteil von Vakuum liegt am nahezu vollständigen Fehlen von in irgendeiner Form reaktiven Verunreinigungen und dem Ausschluss von möglichem Überdruck, der sich durch den Einsatz von Trockenmitteln in geschlossenen Kolben aufbauen kann.

Der generelle Vorteil von Schutzgas liegt darin, dass sich der Aufbau ständig unter leichtem Überdruck befindet. Kommt es bei einem solchen Aufbau zu kleinen Undichtigkeiten, so ist dies meist nicht relevant, weil der auftretende Schutzgas-Gegenstrom ein Eintreten von Luft – und damit Feuchtigkeit und Sauerstoff – verhindert. Ein weiterer Vorteil der Schutzgastechnik ist, dass durch den Schutzgasballon unflexible, geschlossene Systeme vermieden werden, da ein (begrenztes) Ausdehnen bis etwa zum doppelten bis dreifachen Kolbenvolumen möglich ist. Im ungünstigsten Fall kann hier der Ballon platzen, auf keinen Fall aber der Kolben.

5.1.1 Glasgeräte und Aufbauten

Die Ausrichtung der Aufbauten in Mainz und Bordeaux war, u. a. infolge des eben gesagten, deutlich unterschiedlich. Während in Bordeaux alle Aufbauten aus möglichst einfachen, autonomen und variablen (ausschließlich NS 19) Einzelteilen aufgebaut wurden, waren die Mainzer Aufbauten eher darauf ausgelegt, spezifischen Problemen einer Reaktion von vornherein Rechnung zu tragen und daher Umbauten generell zu vermeiden. NS 45, 29, 19 und 14,5 kamen je nach Zweck und Durchgangsmenge zum Einsatz.

Reaktoren Mainz: 3- oder 4-Hals-RK mit Absperrstück zum Eindestillieren von LM, Septum für die Zugabe von Initiator, Mischeraufsatz für die Zugabe verschiedener Monomere und Endfunktionalisierungsreagenzien und evtl. Trockeneiskühler.

5 Experimenteller Teil

Bordeaux: RK mit 1 oder 2 per Teflonhahn verschließbaren Ansätzen.

Ampullen Mainz: zylindrischer graduierter Vorratsbehälter für Monomer oder LM ($V \approx 25\text{--}250\text{ mL}$), aus dem die jeweils benötigte Menge über einen Teflonhahn in den Mischeraufsatz des Reaktors gegeben werden kann.

Bordeaux: zylindrisches graduiertes Zugabegefäß ($V \approx 5\text{--}120\text{ mL}$) mit 2 Teflonhähnen an Auslauf und Ansatz, in das direkt vor der Zugabe zum Reaktionsgemisch Monomer eindestilliert wird, der Ansatz der Ampulle wird nach aufsetzen auf den Reaktor über den zweiten Hahn evakuiert und ausgeheizt.

Brücken/Destillationen Mainz: Brücken (mit Teflonhahn zum Ausheizen) wurden benutzt um LM oder Monomere zu kryodestillieren (umzukondensieren). Daher waren sie von vornherein *ansteigend* konstruiert. Destillationen wurden i.a. über Microdestillen mit integrierter Vigreux Kolonne durchgeführt.

Bordeaux: Brücken waren *gerade* konstruiert und wurden, in Kombination mit ‚Kühlzangen‘ (s.u.) auch *absteigend* für Destillationen eingesetzt. Dieser Aufbau eignet sich grundsätzlich nicht für den Einsatz von Kolonnen, weil die Brücke, und damit auch die Kolonne, schräg gestellt werden muss. Weitere, in den LC-PO-Labors typische, Hilfsmittel waren die eben angesprochenen, *Kühlzangen*: Es handelt sich dabei um sich selbst festklemmende Drahtbügel, die mit Zellstoff umwickelt waren und von Zeit zu Zeit in flüssigen Stickstoff getaucht wurden. Mit diesen Geräten ließen sich sehr gut kurzfristig effektive Kühlstellen an einfachen Glasgeräten erzeugen, ohne ständig eine Hand dafür einsetzen zu müssen. Auch ein Herunterspülen von Reagenzresten in einem unter Vakuum stehenden Kolben durch internen LM-Rückfluss war damit problemlos möglich.

Aufbauten für lebende Polymerisation Bordeaux: Alle Glasgeräte waren ausschließlich mit NS 19 Schliffen von Aldrich ausgestattet, die an der weiblichen Seite ein Außengewinde und an der männlichen Seite eine Kunststoff-Überwurfmutter trugen. Alle Ein- und Ausgänge von Geräten waren mit Rotaflo-Teflonhähnen verschließbar, weiterhin waren alle zum Aufsetzen bestimmten Geräte mit einem weiteren Teflonhahn an ihrem unteren Ansatzstück ausgestattet. Dies zusammen erlaubte:

- eine tragende Verbindung der beider Schliffe ohne externe Klammern und damit eine hohe Beweglichkeit des Aufbaus sowie gute, auch einhändige Handhabung. Dies war vor allem bei den vielen Umkondensationsschritten (Umschwenken, Eintauchen in Wasser- und Eisbäder etc.) ein wichtiger Vorteil gegenüber konventionellen Aufbauten.
- ein absolut dichtes Verschließen aller einzelnen Teile eines Aufbaus, auch unter Vakuum über einen Zeitraum von einigen Wochen.

- sehr gute Umbaufähigkeit unter Inertbedingungen, da alle Ansätze und Zwischenstücke immer wieder einzeln ausgeheizt werden können.

Nachteile hierbei:

- Kolben sind wegen der engen Zuläufe schlecht zu reinigen.
- die Ansätze der Teflonhähne sind dünn und daher mechanisch ziemlich empfindlich.

Mainz: Aufbau generell wie unter **Reaktoren** beschrieben, modifiziert für die jeweilige Synthese. Detailliertere Beschreibungen finden sich bei der Beschreibung der Makromonomersynthesen 5.1.6 und in vorhergehenden Doktorarbeiten des AK Schmidt.

Teflonhähne Teflonhähne sind ein wichtiges Hilfsmittel für das effektive Arbeiten unter Inertbedingungen. Richtig eingesetzt schließen sie über einen Zeitraum von einigen Wochen bis Monaten absolut dicht. Es gibt zwei Hersteller: Rotaflö und Schott (Pro-Duran). Rotaflö waren die ersten marktfähigen Hähne und genießen bis heute den besseren Ruf; Pro-Duran Hähne sind günstiger und haben den weiteren Vorteil, dass ihre Dichtringe mittels einer Schraube nachstellbar sind. Nach den Erfahrungen dieser Arbeit sind beide Systeme absolut dicht, wenn sich richtig eingebaut und behandelt werden. Insbesondere sollten die *Teflonstopfen*, d.h. die eigentlichen Hähne/Küken, regelmäßig überprüft und evtl. ausgetauscht werden.

Teflonhähne (technisch richtiger: Teflon-Ventile) haben generell *zwei* Dichtstellen: eine O-Ring Dichtung *oben*, die den Stopfen/die Spindel (das Küken) nach außen abdichtet und eine Quetschdichtung *unten*, die den Durchfluss abdichtet. Die obere Dichtstelle wird mit der Zeit vor allem durch Abrieb undicht, die untere durch kalten Fluss des Teflons: die Spitze des Stopfens (Kükens) besteht aus einem Zentrierstück, das geringfügig kleiner ist, als der untere, engere Teil des Durchlaufs. Oberhalb dieses Zentrierstückes weitet sich der Stopfen stufenartig auf, der Durchmesser ist nun größer als der engere, aber geringfügig kleiner als der weitere Teil des Durchlaufs. An dieser Stelle dichtet der Hahn den Durchlauf ab, allerdings ‚fließt‘ das relativ weiche Teflon unter dem Druck der Spindel mit der Zeit weg, so dass die Stufe abflacht und sich die Dichtfläche verkleinert. Daher empfiehlt es sich, Stopfen

- vor Gebrauch optisch und nach Einbau durch Dichtigkeitsprobe zu überprüfen.
- im Zweifelsfall zu ersetzen; der *teure* Teil des Hahns ist das Glas!
- nicht längere Zeit (z. B. bei Lagerung) unnötig geschlossen zu halten.

5 Experimenteller Teil

- nicht im geschlossenen Zustand zu erhitzen/auszuheizen.
- von Vorratsgefäßen kurz nach dem Einfrieren nachzuziehen, da Teflon und Glas unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten haben und die Hähne sonst durch den Schrumpf undicht werden. Umgekehrt gilt dies natürlich auch beim Auftauen, wo die Gefahr besteht, dass der Hahn durch den Druck des sich ausdehnenden Teflons bricht.

5.1.2 Vakuum- und Schutzgastechnik

Mainz: Es wurde mit *Schlenk-Linien* gearbeitet, die durch Wechsel von Hochvakuum (Diffusionspumpenstand von Vakuubrand) und Schutzgas Wasser und sauerstoff-freies Arbeiten ermöglichten. Das Vakuummessgerät befand sich zum Schutz vor Lösungsmitteln und Reagenzien aus Sicht der Linie *hinter* den Kühlfallen, daher sind die bei Vakuumdestillationen angegebenen Drücke wegen des Druckabfalls nicht absolut. Als Schutzgas wurden je nach Verwendungszweck hochreiner Stickstoff (Messer-Griesheim, Qualität 5.0) bzw. Argon (Qualität 5.0) verwendet, die zusätzlich über eine Feinreinigungskartusche (Oxisorb von Messer-Griesheim) geleitet wurden.

Wegen des relativ hohen Siedepunktes von Argon (ca. -100°C) ist es sehr gefährlich, es in Kombination mit flüssigem Stickstoff einzusetzen, da versehentlich einkondensiertes Argon in kalt verschlossenen Gefäßen beim wieder Auftauen zur Explosion führt!

Bordeaux: Es wurde ebenfalls mit Schlenk-Linien gearbeitet, Hochvakuum wurde mit einer Ölpumpe (Edwards) erzeugt, als Schutzgas diente Stickstoff, der zur Trocknung über eine Molsieb-Säule geleitet wurde. Da dieser Stickstoff nicht völlig frei von Sauerstoff war, wurde der entsprechende RK direkt nach Einspritzen eines Reagenzes im Gegenstrom direkt wieder evakuiert.

5.1.3 Chemikalien und Lösungsmittel

Alle Chemikalien, die speziell aufgereinigt wurden, sind unter [5.1.4.2](#) aufgeführt.

5.1.4 Reinigung

5.1.4.1 Reinigung von Glasgeräten

Mainz: Glasgeräte wurden in einer Labor-Spülmaschine gereinigt, hartnäckige Verunreinigungen durch Handspülen mit Bürste und Scheuerpulver entfernt. Um Reste des Scheuerpulvers restfrei zu entfernen, wurden die Geräte anschließend nacheinander mit verdünnter Salzsäure, entsalztem Wasser und Aceton gespült und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

Geräte, die sich so nicht vollständig reinigen ließen, wurden für einige Tage in ein KOH/Isopropanol Bad gelegt, anschließend nachgespült und für einige Stunden zur Regeneration in verdünnte Salzsäure gelegt.

Geräte, die danach immer noch nicht sauber waren, oder diese Behandlung nicht vertragen, z. B. Glasfritten oder LS-Küvetten, wurden zur Reinigung über Nacht mit Piranha gefüllt, mit entsalztem Wasser nachgespült und getrocknet.

Piranha ist eine Mischung von Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure (v/v ca. 2:1 bis 1:1), die sinnvollerweise direkt in dem zu reinigenden Gefäß angesetzt wird. Piranha Lösungen sollten niemals aufgehoben werden und auf keinen Fall in verschlossene Gefäße gegeben werden: Explosionsgefahr!

Reaktoren und Ampullen für anionische Polymerisation, die extremen Ansprüchen an Sauberkeit genügen mussten, wurden von Zeit zu Zeit zusätzlich über Nacht im Auskühlofen der Glasbläserei bei 450 °C *ausgebrannt*.

Bordeaux: Die mit Teflonhähnen verschlossenen Reaktoren und Ampullen konnten wegen der engen Eingänge nicht mit Bürste und Scheuerpulver gereinigt werden. Die Geräte wurden daher mehrfach mit THF gespült und anschließend mit Detergenzlösung (RBS 35) eingeweicht, mit Salzsäure und entsalztem Wasser nachgespült und auf einem Abtropfgestell über Nacht getrocknet. Kolben, die danach noch verschmutzt waren, wurden mit verdünnter Flußsäure behandelt.

Flußsäure, auch verdünnte, ist fett- und wasserlöslich und daher sehr gefährlich! HF dringt tief in das Gewebe ein, Knochen und Nerven werden zerstört. Schon relativ kleinflächige Hautbenetzungen können tödlich sein! Um sich wirksam zu schützen, sollten dicke Neoprenhandschuhe über normalen Nitrilhandschuhen getragen werden.

Ausheizen von Geräten für wasserfreies Arbeiten Glasgeräte, in denen unter Wasserausschluss gearbeitet werden soll, wurden direkt vor dem Befüllen von dem auf der Glasoberfläche adsorbierten Wasser befreit. Dazu wurden die entsprechenden (Schlenk-)Kolben, Reaktoren, Brücken und Ampullen im Hochvakuum erhitzt:

Mainz: Diffusionsvakuum, ca. 10^{-6} mbar, Erhitzen mittels einer Heißluftpistole (,heatgun ‘, ca. 500 °C).

Bordeaux: Ölvakuum, ca. 10^{-3} mbar, Erhitzen mittels eines Gasgebläsebrenners (,Lötlampe ‘). Die Geräte wurden in beiden Fällen bis zum Abkühlen auf rt unter Vakuum gehalten und dann entweder unter Vakuum verschlossen (Bordeaux) oder mit trockenem Schutzgas befüllt (Mainz). Die Arbeitsweise in Bordeaux erforderte relativ viele Umbauten, weshalb hier jedes Glasgerät an seinem Ansatz einen weiteren Teflonhahn hatte, um die Ansatzstücke nach jedem Umbau erneut ausheizen zu können.

5.1.4.2 Reinigung von Chemikalien und Lösungsmitteln

Benzol für anionische Polymerisation Bordeaux: Benzol wurde zur Vortrocknung 24 h über CaH_2 gerührt und dann vom Trockenmittel abdestilliert. Als Vorratgefäß diente ein RK mit Teflonhahn (Rotaflo), in den nach der Destillation im N_2 -Gegenstrom (durch den herausgeschraubten Hahn) einige mL Styrol und einige mL sec-BuLi (Fluka, 1,3 M in Cyclohexan) gegeben wurden. Die nach wenigen Sekunden auftretende orange Färbung der lebenden Oligo-Styrylanionen zeigte ausreichende Trockenheit und Sauerstofffreiheit an. Der Hahn wurde wieder hineingedreht, der Kolben bei Raumtemperatur vorsichtig zum Sieden evakuiert und im Vakuum mit dem Teflonhahn verschlossen.

Benzol Mainz: Wurde für die radikalische Polymerisation von MM unter Argon-Atmosphäre über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

Ether Wurde für Säulenchromatographie frisch von KOH destilliert um den Stabilisator zu entfernen.

Petrolether Wurde für Säulenchromatographie von AIBN destilliert um hochsiedende Bestandteile und mögliche radikalübertragende Verunreinigungen zu entfernen.

Cyclohexan für anionische Polymerisation Bordeaux: Gleiche Vorgehensweise wie bei Benzol.

THF für anionische Polymerisation Mainz: THF (Riedl de Haen) wurde unter Schutzgasatmosphäre mindestens 3 h über Natrium/Benzophenon refluxiert und in einen Kolben mit LiAlH_4 destilliert. Um mitgeschleppte Benzophenonreste zu entfernen wurde nochmals unter Schutzgas refluxiert, dann in den ausgeheizten Reaktionskolben destilliert und dort entgast (drei Zyklen: einfrieren, evakuieren, im verschlossenen Kolben auftauen lassen und wieder einfrieren). Bordeaux: THF wurde von Na/Benzophenon kryodestilliert.

THF für Hydroborierung und Veresterung mit Säurechloriden Mainz: THF (Riedl de Haen) wurde unter Schutzgasatmosphäre mindestens 3 h über LiAlH_4 refluxiert und direkt in den ausgeheizten Reaktionskolben destilliert, wo es gegebenenfalls entgast wird.

THF THF für alle Zwecke, die Stabilisatorfreiheit erforderten, wurde frisch über KOH destilliert.

Styrol Bordeaux: Styrol wurde, um den Stabilisator zu entfernen, mindestens 48 h über CaH_2 gerührt und zur Lagerung in einen ausgeheizten RK mit 1–2 mL MgBu_2 und Teflonhahn-Verschluss destilliert, unter Vakuum verschlossen und unter Lichtausschluss im Kühlschrank (4°C) gelagert. Unmittelbar vor der Polymerisation wurde die benötigte Menge aus dem Vorratskolben in eine Ampulle kondensiert.

Mainz: Styrol wurde zur Destabilisierung über AlOx B gesäut und mindestens 48 h unter Lichtausschluss über LiAlH_4 gerührt, bevor es dreimal entgast und von dem Hydrid in eine ausgeheizte Ampulle kondensiert wurde, die bis zur Verwendung unter Lichtausschluss bei -28°C gelagert wurde

α -Methylstyrol α -MS wurde zur Destabilisierung über AlOx B gesäut und mindestens 48 h unter Lichtausschluss über LiAlH_4 gerührt, bevor es dreimal entgast und von dem Hydrid in eine ausgeheizte Ampulle kondensiert wurde, die bis zur Verwendung unter Lichtausschluss bei -28°C gelagert wurde

Butadien Bordeaux: Butadien wurde in einen RK mit 2 Teflonhähnen (\Rightarrow Gasdurchleitung) kondensiert. Zu dem kalten Butadien wurden im Gegenstrom durch einen der herausgeschraubten Hähne einige mL $s\text{-BuLi}$ gegeben und der Kolben wieder verschlossen. Die nach ca. 1/2–1 h auftretende gelbe Färbung zeigte die Existenz von lebenden Anionen und damit ausreichende Trockenheit an. Daraufhin wurde über eine ausgeheizte Brücke in eine ebenfalls ausgeheizte, graduierte Ampulle mit oben seitlich angesetztem Vorratskolben und drei Teflonhähnen (unten, oben und am unteren Ansatz) kondensiert, das Butadien mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und die Ampulle im Vakuum verschlossen. Die Ampulle erlaubte durch ihren Aufbau die mehrfache Entnahme einer abgemessenen Menge an Butadien unter Ausnutzung des eigenen Dampfdruckes. *Die Ampulle wurde in einem Stahlschrank aufgehoben, da sie durch das bei rt gasförmige Butadien unter Überdruck steht.* Dieses Trocknungsverfahren ist deshalb möglich, weil Butadien *ohne* Zugabe eines Liganden mit BuLi als Initiator nur sehr langsam polymerisiert.

Isopren Bordeaux: Isopren (Aldrich, SureSeal-Flasche) wurde, um den Stabilisator zu entfernen, mindestens 48 h über CaH_2 gerührt und zur Lagerung in einen ausgeheizten RK mit Natriumstücken und Teflonhahn-Verschluss destilliert, unter Vakuum verschlossen und unter Lichtausschluss im Kühlschrank (4°C) gelagert. Nachdem sich durch einen missglückten Ansatz herausgestellt hatte, dass das so gereinigte Isopren zu teilweisem Abbruch führte, wurde über MgBu_2 destilliert und wiederum über Na -Spänen gelagert. Unmittelbar vor der Polymerisation wurde die benötigte Menge aus dem Vorratskolben in eine Ampulle kondensiert.

5 Experimenteller Teil

Ethylenoxid Bordeaux: EO wurde auf CaH_2 kondensiert und von dort analog zu Butadien zur Lagerung in eine Spezialampulle, aus der die benötigte Menge bei Bedarf gezielt entnommen werden konnte.

TMEDA Tetramethyldiamin wurde 12 h über CaH_2 gerührt und in einen kleinen ausgeheizten RK mit Rührfisch und Teflonhahn destilliert. In den Kolben wurden im Gegenstrom durch den herausgeschraubten Hahn einige unter CyH entrindete Späne Natrium gegeben, der Kolben zur Lagerung evakuiert und unter Vakuum verschlossen, bei Bedarf wurde TMEDA von dort kryodestilliert.

LiCl Lithiumchlorid wurde für die Anionik über Nacht im Reaktionskolben bei 120°C unter Ölvakuum getrocknet.

AIBN Azobisisobutyronitril wurde für die radikalische Polymerisation zweimal aus Methanol umkristallisiert und unter Lichtausschluss bei 4°C gelagert.

DiPiP Dipiperidinoethan wurde 12 h über CaH_2 gerührt und in einen kleinen ausgeheizten RK mit Rührfisch und Teflonhahn destilliert. In den Kolben wurden im Gegenstrom durch den herausgeschraubten Hahn einige unter CyH entrindete Späne Natrium gegeben, der Kolben zur Lagerung evakuiert und unter Vakuum verschlossen, bei Bedarf wurde DiPiP von dort destilliert.

DPE Bordeaux: 1,1-Diphenylethylen (BASF) wurde in einem kleinen RK mit Rührfisch und Teflonhahn im Gegenstrom mit einigen mL BuLi versetzt, zur Entfernung des Cyclohexans evakuiert, verschlossen und bei Bedarf von seinem roten Anion, sec-Bu-DPE-Li, das als Indikator für Trockenheit und Sauerstofffreiheit dient, abdestilliert.

Mainz: 1,1-Diphenylethylen (Aldrich, gelbliches Produkt) wurde einem 50 ml Zweihals-RK mit Septum und Rührfisch mit 3 mL s-BuLi (Fluka, 1,3 M in CyH) versetzt und über eine ausgeheizte Microdestille mit Vigreux Kolonne und 3er Spinne am Ölvakuum destilliert. Nach Abziehen des CyH wurde 1 mL VL ($62\text{--}70^\circ\text{C}$ Kopftemperatur, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 125°C Sumpftemperatur) genommen, bevor der HL ($70\text{--}75^\circ\text{C}$ Kopftemperatur, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 125°C Sumpftemperatur) in eine an der Spinne befindliche – ebenfalls ausgeheizte – Ampulle mit Teflonhahn destilliert wurde. Das trockene DPE wurde bis zur Verwendung unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss bei -28°C gelagert.

Lösungsmittel und Fällungsmittel Alle zum Lösen, Fällen oder Gefriertrocknen von MM verwendeten Lösungsmittel wurden vorher durch Destillation über AIBN gereinigt.

AlOx Für die Reinigung der Makromonomere durch Filtration vorher mit dem doppelten Volumen des jeweiligen Lösungsmittels vor- und nachgespült.

tert-Butylmethacrylat t-BMA (Aldrich) wurde durch Filtration über ca. 15 cm AlOx B in einer kleinen Säule destabilisiert, mindestens 48 h unter Ar-Atmosphäre und Lichtausschluss über CaH₂ gerührt und von dort über einen Crigee-Aufsatz destilliert (110–125 °C Kopftemperatur, ND, 180 °C Sumpftemperatur). Das vorgetrocknete Monomer wurde dann in einer ausgeheizten Microdestille mit Vigreux-Kolonnen, Spinne und Teflonhahn am Vakuumansatz sorgfältig dreimal gefrierentgast und unter Schutzgasatmosphäre mit Trioctylaluminium (Aldrich, in Hexan) bis zur leichten Gelbfärbung titriert und im Ölvakuum von dort unter Abnahme eines kleinen Vorlaufs (<1 mL) in eine Ampulle mit Teflonhahn destilliert. Das trockene t-BMA wurde bis zur Verwendung unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss bei –28 °C gelagert.

Methacrylate polymerisieren sehr rasch mit Aluminiumorganen wenn Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, es ist daher sehr wichtig, sorgfältig zu entgasen.

TMS-HEMA Als Tetramethylsilylether geschütztes HEMA (Aldrich, braunes Produkt) wurde 48 h bei 40 °C unter Ar-Atmosphäre und Lichtausschluss über CaH₂ gerührt und von dort im Ölvakuum über einen Crigee-Aufsatz destilliert (33–34 °C Kopftemperatur, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, 60 °C Sumpftemperatur). Das vorge-trocknete Monomer wurde dann in einer ausgeheizten Microdestille mit Vigreux-Kolonnen, Spinne und Teflonhahn am Vakuumansatz sorgfältig dreimal gefrierentgast und unter Schutzgasatmosphäre mit Trioctylaluminium (Aldrich, 15 % in Hexan) bis zur leichten Gelbfärbung titriert und im Ölvakuum von dort unter Abnahme eines kleinen Vorlaufs (<1 mL) in eine Ampulle mit Teflonhahn destilliert. Das trockene TMS-HEMA wurde bis zur Verwendung unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss bei –28 °C gelagert.

Dimethylaminoethylmethacrylat DMAEMA (Aldrich, hellbraunes Produkt) wurde für die radikalische Copolymerisation mit einem PVP-MM über AlOx B gesäult, dreimal entgast und von CaH₂ in eine Ampulle kondensiert. Das trockene Monomer wurde bis zur Verwendung unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss bei –28 °C gelagert.

5.1.5 Synthese von Reagenzien

Vinylbenzylbromid (VBB) Dies ist eine in der Aufreinigung verfeinerte Variante der generellen Vorschrift zur Umwandlung organischer Chloride in ihre bromierten Homologen [137]. 20 g 4-Vinylbenzylchlorid (131 mmol), 130 mL Methylpyrrolidon, 100 mL Ethylbromid und 2,8 g NaBr (30 mmol) wurden eine Woche unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt (Argon-Ballon). Der Ansatz

5 Experimenteller Teil

wurde in eine Mischung aus 200 mL Eis, 200 mL Wasser und 200 mL konzentrierte NaCl Lösung gegossen, die gelbe untere Phase wurde das erste Mal mit 100 mL kaltem Wasser und 100 mL konzentrierter NaCl und zwei weitere Male mit je 200 mL kaltem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird 30 min mit einigen Spateln Na_2SO_4 getrocknet, vom Trocknungsmittel abfiltriert und durch Destillation bei ND (110–125 °C, Kopftemperatur) von EtCl und EtBr befreit. Die verbleibenden ca. 35–40 mL wurde in einer ausgeheizten Microdestille mit Vigreux Kolonne entgast, dabei wurde wegen der recht hohen Viskosität und der leichtflüchtigen EtCl Reste langsam und vorsichtig evakuiert. Das gelbe Rohprodukt wurde zweimal am Ölvakuum destilliert (VL (6–7 mL bzw. 3 mL): 40–50 °C Kopftemperatur, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 100 °C Sumpftemperatur; HL: 50–52 °C Kopftemperatur, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 100–120 °C Sumpftemperatur), beim zweiten Mal in eine graduierte Ampulle mit Teflonhahn, in der es bis zur Verwendung unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss bei –28 °C gelagert wurde. Ausbeute 21,5 g (110 mmol, 83 % der Theorie), $M = 197$ g/mol, $\rho \approx 1,08$ g/mL. NMR:

VBB neigt – insbesondere unter Lichteinfluss – an sauerstoffhaltiger Atmosphäre zur vernetzenden Autopolymerisation. Weiterhin ist VBB stark hautreizend, besonders in organischer/alkoholischer Lsg.

TBS-HEMA Das einsetzte HEMA (Aldrich) wurde zunächst durch Säulenchromatographie von seinem ‚Dimer‘ (Ethylenglykoldimethacrylat, dem Produkt der Umesterung der freien –OH-Gruppe) befreit: Eine DSC auf Silicagel mit Petrolether/Diethylether (v:v = 1 : 1) ergab $r_{f,Dimer} = 0,46$ (Vergleich mit reinem Ethylenglykoldimethacrylat) und $r_{f,HEMA} = 0,20$. Ein weiterer sehr schwacher Spot zeigte sich bei $r_f = 0,38$ vermutlich handelt es sich hierbei um den im Monomer enthaltenen Stabilisator. Die Trennung wurde daraufhin mit diesem LM Gemisch durchgeführt, je ca. 30 mL HEMA wurden parallel in zwei Säulen ($\emptyset = 7$ cm) auf ca. 25 cm Kieselgel 60 (Merck, Säule mit in Eluent gequollenem Kieselgel gepackt) aufgetragen. Es wurde mit 1 cm Seesand überschichtet und mit leichtem N_2 -Überdruck fraktioniert, die Fraktionen von 2 000–5 000 mL bzw. 2 250–4 500 mL enthielten das aufgereinigte Produkt (DSC-Kontrolle) und wurden nach Zusatz von einem Spatel Di-tert-Butylkresol (BHT) als Stabilisator am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend für eine Stunde am Ölvakuum von LM-Resten befreit: Ausbeute 42,7 g (328 mmol).

Für die Silylierung wurden im Gegenstrom in einen ausgeheizten 1 L Zweihals-RK mit Rührfisch, Septum und Hahn 38,1 g Imidazol (Acros) eingewogen und unter Argonatmosphäre in 250 mL einkanültem absolutem DMF (Fluka, über Molsieb) gelöst. Dazu wurde das gereinigte HEMA gegeben und im Eisbad auf 0 °C gekühlt, bevor – ebenfalls über das Septum – binnen 90 min eine Lösung von 38,0 g TBDMS-Cl in 250 mL absolutem DMF zugetropft wurde. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argonatmosphäre über Nacht im langsam auftauenden Eisbad nachgerührt. Am nächsten Morgen wurden zu der leicht gelblichen Lö-

sung innerhalb von 2 h 200 mL NaOH (5% in Wasser) gegeben und in einem 1 L Scheidetrichter zweimal mit 250 mL Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit 200 mL NaOH und 300 mL Wasser gewaschen und 2 Tage über MgSO₄ getrocknet. Die etherische Lösung wurde filtriert und unter Zusatz eines Spatels BHT am Rotationsverdampfer eingeeengt und 1 h vakuumgetrocknet. Vakuumdestillation über eine Microdestille mit Vigreux Kolonne ergab: VL (6–7 mL): 42–48 °C Kopftemperatur, $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar, 75 °C Sumpftemperatur; HL: 48 °C Kopftemperatur, $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar, 85 °C Sumpftemperatur. Das Produkt wurde über Nacht unter Argon mit CaH₂ getrocknet, nochmals destilliert (VL (4 mL): 39–44 °C Kopftemperatur, $6 \cdot 10^{-3}$ mbar, 75 °C Sumpftemperatur; HL: 44 °C Kopftemperatur, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 80 °C Sumpftemperatur) und schließlich – nach einem erfolglosen Versuch, bei dem eine Menge Monomer durch Polymerisation im Sumpf verloren ging – ohne Kolonne von Trioctylaluminium (siehe Aufreinigung von t-BMA) direkt in die Ampulle destilliert. Ausbeute 26 g (107 mmol, 33%)

5.1.6 Makromonomere

Poly(t-BMA) Makromonomer, CW6-1, PtBMA 26 In einem graduierten 2 L Dreihals-RK mit Septum, Mischeraufsatz, Eindestillationsstutzen (mit Teflonhahn um die Apparatur dicht verschließen und von der Destille trennen zu können) und Glasrührfisch wurden 3 g LiCl (71 mmol, 6,5 eq) über Nacht bei 120 °C im Ölvakuum getrocknet. Der gesamte Aufbau wurde am Diffusionsvakuum ausgeheizt, es wurde – nach Abkühlen – 1 L THF eindestilliert und dreimal entgast. Der Reaktor wurde unter Argonatmosphäre gesetzt, nach Zugabe von 3,7 mL DPE (3,7 g, 21 mmol) wurde das Lösungsmittel mittels eines Aceton/Trockeneis Gemisches auf –78 °C gekühlt (Schalen-Dewar-Gefäß) und durch tropfenweise Zugabe von s-BuLi bis zur bleibenden Rotfärbung trocken titriert.

Zur Bildung des als Initiator fungierenden s-Bu-DPE-Li wurden dann 8,0 mL (1,08 M nach Titration[138] mit Pivaloyltoluidin, 8,64 mmol) s-BuLi zugesetzt und 15 min reagieren lassen, die entstandene Lösung war tief dunkelrot. Nach Zugabe von ca. 2–3 mL t-BMA über den Mischeraufsatz entfärbte sich die Lösung binnen 30 s (‘Saattechnik’), woraufhin der Rest des Monomers zugegeben wurde, insgesamt 29,4 g (207 mmol). Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurde 8,0 mL VBB (8,6 g, 44 mmol, 4 eq) zugegeben und die Lösung über Nacht in der Kältemischung gelassen.

Am nächste Morgen wurde das Kältebad entfernt (ca. –10 °C) abgewartet, bis der Ansatz etwa rt hatte, dann wurden zu der gelben klaren Lsg. 13 mL (93 mmol, 1,8 eq bezogen auf VBB) Triethylamin gegeben und etwa 5 min später der Rührer abgestellt. Das gebildete, teilweise recht schleimige, Ammoniumsalz wurde abfiltriert, die Lösung am Rotationsverdampfer (Badtemperatur < 45 °C) auf 400 mL eingeeengt und in eine Mischung aus 3,9 L MeOH und 150 mL Wasser gefällt. Die überstehende Lösung blieb deutlich getrübt, ließ sich aber nicht weiter ausfällen,

5 Experimenteller Teil

das über eine P4 Glasfritte abgesaugte Produkt roch noch stark nach VBB und wurde über Nacht im Vakuumtrockenschrank (35 °C, Ölvakuum) grob von LM-Resten befreit. Das Polymer wurde in 200 mL Xylol gelöst, nochmals mit 15 mL Triethylamin versetzt und unter Lichtausschluss und Ar-Ballon 72 h stehen gelassen. Das entstandene Ammoniumsalz wurde wiederum abfiltriert und die Lösung in eine Mischung aus 2 L EtOH, 350 mL Wasser und 100 mL konz. HCl gefällt. Der NS ließ sich nicht absaugen, setzte sich aber ab und verklebte am Boden des verwendeten BG und wurde nach Abdekantieren der wiederum trüben Lösung in Dioxan gelöst. Nach GT aus Benzol wurden 15,8 g roh-MM (weißes Pulver) erhalten.

Zur Feinreinigung – VBB ist wegen des benzylichen Bromids ein sehr potentes Transferreagenz für radikalische Polymerisationen – wurden versuchshalber 3 g des Rohproduktes in 50 mL Dioxan mit wässriger AgNO₃-Lösung (0,35 g, 2 mmol AgNO₃ in 2 mL Wasser) umgesetzt, da der entstehende benzyliche Alkohol erstens weniger stark radikalübertragend wirkt und zweitens besser in Alkohol-Wasser Gemischen löslich ist, als das Bromid. Die fast augenblicklich getrübe Lösung wurde nach 1 h filtriert, zunächst in Wasser dann in MeOH/H₂O (ca. 9:1) gefällt und nochmals gefriergetrocknet. Eine Probepolymerisation unter Standardbedingungen (siehe 5.1.7) zeigte leider, dass das so behandelte MM nicht mehr polymerisiert, obwohl das NMR keine Änderung der Funktionalisierung zeigte.

Daraufhin wurde der Rest des roh-MM in benzolischer Lösung über AlOx B filtriert, gefriergetrocknet und aus 100 mL Aceton in eine Mischung aus 1 L MeOH, 100 mL Wasser und 50 mL konz. HCl gefällt. Nach GT aus Benzol (von AIBN dest.) wurde eine Reihe Probepolymerisationen angesetzt (siehe 5.1.7.3). Charakterisierung des MM:

GPC (THF, RI, Oligomer)

CW6-1: $M_p = 3,93$ kg/mol, $M_n = 3,65$ kg/mol, PD = 1,04

Poly(α -Methylstyrol)-b-Poly(TMS-HEMA) Makromonomer, AB: CW8F Generell Aufbau und Vorgehen wie CW6, aber mit Poly(α -Methylstyrol) (P α -MS) als kurzem ersten Block in einem 1 L Dreihals RK: Im Reaktor wurden 0,52 g LiCl (12,3 mmol, 3 eq) über Nacht bei 140 °C im Ölvakuum getrocknet, 300 mL THF einkondensiert und 4 mL α -Methylstyrol (4,0 g, 34 mmol, leichter Überschuss wegen Indikation des Trockentitierens) vorgelegt. Nach bleibender Färbung (orange-rot) wurden zur Initiierung 3,4 mL s-BuLi (1,25 M nach Titration [138] mit Pivaloyltoluidin: 4,2 mmol) eingespritzt und das α -MS durch Abkühlen auf –78 °C polymerisiert. Nach 30 min erfolgte wie bei CW6F beschrieben die Zugabe von insgesamt ca. 10 mL TMS-HEMA (9,4 g, 46,5 mmol), nach weiteren 2 h die Zugabe des Endfunktionalisierungsreagenzes VBB (4,5 g, 23 mmol, 5 eq). Der Kolben wurde bis zum nächsten Morgen in der langsam auftauenden Kältemischung gerührt und anschließend bei rt 8 mL NEt₃ (5,9 g, 58 mmol, 2,5 eq bezogen auf

VBB) zugegeben. Der Rührer wurde nach 3 min abgestellt und die Lösung unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre 3 d ohne Rühren stehengelassen. Nach Filtration (nadelförmige Kristalle des Ammoniumsalzes) wurden Fällungsversuche mit unter Schutzgas entnommenen Proben (je 20 mL) gemacht:

- Fällung in abs. Petrolether (mit Krone-5 von Na/Benzophenon destilliert) in einem 2-Hals Schlenkkolben mit Septum und P4 Fritte unter Schutzgas: Es bildete sich zunächst nur eine Trübung, die nach 5 min in einen NS überging. Die überstehende Lösung wurde über die Fritte abgesaugt und der gelbliche NS in abs. Dioxan/abs. Pyridin (10:1) gelöst und die leicht trübe Lösung gefriergetrocknet. Das erhaltene Produkt war unlöslich (vermutlich Vernetzung mit VBB Resten).
- Fällung an Luft in MeOH mit etwas HCl, der wiederum leicht verzögert ausfallende NS wurde abgesaugt eine Probemenge (ca. 50 mg) wurde für die GPC Analyse kurz vakuumgetrocknet und unter Argon in 20 mL abs. Pyridin gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad mit 3 mL Acetanhydrid versetzt, nach zwei Fällungen (1. Milli-Q Wasser, 2. MeOH, die Probe war sowohl in THF, als auch in Chloroform löslich) ergab die GPC des gelblichen Produktes:

GPC (THF, RI, Oligomer)

CW8Bz: $M_p = 2,37$ kg/mol, $M_n = 2,34$ kg/mol, PD = 1,13

Der Rest des NS wurde in Methanol/Dioxan aufgenommen, die Lösung trübte sich während der Aufarbeitung der GPC-Probe zusehends und wurde daher parallel in 5 L Milli-Q Wasser mit 50 mL HCl ‚gefällt‘, der schleimige gelbe NS abgetrennt, mit Dioxan aufgenommen und gefriergetrocknet, woraufhin die Probe unlöslich war.

Poly(α -MS)-b-Poly(TBS-HEMA) Makromonomer, CW9F Aufbau und Vorgehen wie CW8, aber mit TBS-HEMA als zweitem Block: 0,66 g LiCl (15 mmol, 4 eq), 400 mL THF, 4,5 mL α -Methylstyrol (4,1 g, 35 mmol) und 2,7 mL s-BuLi (1,15 M nach Titration [138] mit Pivaloyltoluidin: 3,1 mmol); 25,4 g TBS-HEMA (104 mol), 7,2 g VBB (37 mmol, 10 eq) und am nächsten Morgen 13 mL NEt_3 (9,4 g, 93 mmol, 2,5 eq). Die Reaktionslösung wurde nach 2 Tagen filtriert und in 4 L Wasser gefällt. Der gelbe klebrige und stark nach VBB riechende NS schwamm auf, wurde nach Abgießen der Lösung mit 300 mL THF aufgenommen und in 3,2 L MeOH gefällt, die überstehende Lösung war trüb, wurde aber aus Zeitmangel trotzdem verworfen. Die folgenden beiden Fällungen (die letzte in über von AIBN destilliertem MeOH) wurden durch Zentrifugieren geklärt, der NS verklebte dabei weitgehend am Boden und konnte so von der Lösung getrennt werden. Das MM wurde zur Feinreinigung weiter behandelt wie CW6F, jedoch *ohne* Säurezusatz bei den Fällungen (NEt_3 in Xylol, Fällung in MeOH, AlOx B Filtration

5 Experimenteller Teil

in benzolischer Lösung und GT). Ausbeute: 3,4 g.

GPC (THF, RI, Oligomer)

9-0 (Poly(α -MS-Block): $M_p = 2,08$ kg/mol, $M_n = 1,94$ kg/mol, PD = 1,13

GPC (THF, RI, Polymer)

9F: $M_p = 19,9$ kg/mol, $M_n = 18,9$ kg/mol, PD = 1,10

Es wurden noch zwei Versuche – mit neu dargestelltem TBS-HEMA – unternommen, ein entsprechendes Block-Makromonomer zu synthetisieren (Arbeitsbezeichnung CW10F und CW12F), die ebenfalls deutlich zu hohe Molmassen (rund 20 kg/mol) lieferten, weshalb die Versuche mit TBS-HEMA eingestellt wurden.

Poly(α -MS)-b-Poly(t-BMA) Makromonomer, Arbeitsbezeichnung CW13F

Aufbau und Vorgehen wie CW8, aber mit t-BMA als zweitem Block. Es wurden 9,9 g (84 mmol) α -Methylstyrol mit 7,6 mL sec-BuLi (1,11 M nach Titration mit Pivaloyltoluidin, 8,4 mmol) in 1 L THF bei -78°C für 45 min polymerisiert, dem Gemisch wurde mittels einer ausgeheizten Kanüle eine Probe entnommen (CW13-1) und dann wie beschrieben 33,3 g (235 mmol) t-BMA zugegeben. Die Polymerisation wurde nach weiteren 90 min durch Zugabe von 5 eq VBB abgebrochen und unter langsamem Auftauen im Kältebad über Nacht nachgerührt. Die Lösung wurde bei -10°C in eine Mischung von 4 L Methanol und 400 mL Wasser gefällt, getrocknet und aus Benzol nochmals in eine 10:1 Mischung aus Methanol und Wasser gefällt. Das gefriergetrocknete Produkt wurde in Benzol gelöst und mit 30 mL Triethylamin über Nacht stehen gelassen. Nach Filtration über AlOx B in benzolischer Lösung wurde nochmals in eine 10:1 Mischung aus Methanol und Wasser gefällt und gefriergetrocknet, dieser Schritt (Reaktion mit NEt_3 , Filtration, Fällung und GT) wurde nochmals mit über AIBN destillierten Lösungsmitteln wiederholt, Ausbeute 24,1 g; Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

13-1: $M_p = 2,34$ kg/mol, $M_n = 2,16$ kg/mol, PD = 1,11

13F: $M_p = 6,16$ kg/mol, $M_n = 5,60$ kg/mol, PD = 1,08 (Schulter: Homo-PS)

PS 45 Makromonomer, Arbeitsbezeichnung CW25-MA Das mit Ethylenoxid endfunktionalisierte Polystyrol Oligomer CW25-EO (3,3 g, 0,66 mmol Endgruppen, siehe 5.1.8.4) wurde im Gegenstrom in einem ausgeheizten 500 mL Schlenk RK mit Septum und Rührfisch gefüllt, in 250 mL trockenem THF (von LAH destilliert) unter Schutzgasatmosphäre gelöst und bei 0°C mit 1,0 mL (0,73 g, 7,2 mmol, >10 eq) Triethylamin und 0,60 mL Methacrylsäurechlorid (0,55 g, 5,3 mmol, 8 eq) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht nachgerührt und in Methanol gefällt. Weitere Aufarbeitung analog CW6, 3 weitere Fällungen in reines Methanol, zwei Filtrationen über AlOx und GT, Ausbeute 2,0 g; Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

CW25-E: $M_p = 4,00 \text{ kg/mol}$, $M_n = 3,79 \text{ kg/mol}$, PD = 1,05

MALDI-ToF (Ag-Tf, Dithranol)

CW25-DPE: $M_n = 4,93 \text{ kg/mol} \Rightarrow P_n = 45$, PD = 1,03

Dampfdruckosmose (Cyclohexan, 4 Konzentrationen)

CW25-E: $M_n = 4,6 \text{ kg/mol}$

5.1.7 Polymakromomere

Standardverfahren zur Polymerisation von Makromonomeren: Die Reaktionskolben wurden im Ultraschallbad gereinigt und am Diffusionsvakuum ausgeheizt. Das MM wurde im (abgekühlten) Reaktionskolben dreimal entgast und im Argon-Gegenstrom mit der entgasten Initiatorlösung (1 mg/mL AIBN in vorher von LiAlH_4 destilliertem Benzol; 0,5 mL Initiatorlösung pro 1 g MM) beschickt. Der Kolben wurde danach im Gegenstrom mit einem mit Teflonringen ausgestatteten NS-Stopfen verschlossen, der zusätzlich mit Parafilm und Schliffklammer gesichert wurde. Nach Lösen des MM unter Lichtausschluss wird der Kolben für eine Woche in ein auf 60°C temperiertes Ölbad eingetaucht. Der Umsatz lässt sich durch Vergleich der Peakflächen von MM und PMM im RI-Signal der GPC bestimmen.

5.1.7.1 PVP47 Polymakromonomer, PVP 47-pmm 1420 , AB: PVP47B2

Durch Polymerisation von 7,5 g des MM PVP47 von T. Stephan (PVP-TS10, DP = 47, PD = 1,04 aus MALDI-ToF) nach dem Standardverfahren wurde mit 40 % Ausbeute ein PMM gewonnen, das durch fraktionierende Fällung von restlichem MM und niedermolekularer Fraktion getrennt wurde ([?]) Charakterisierung nach GT aus Benzol (Ausbeute 1 g):

GPC (DMF, RI)

PVP47B2: $M_p = 207 \text{ kg/mol}$, $M_n = 160 \text{ kg/mol}$, PD = 3,02; < 10 % Rest-MM
Durch drei weitere fraktionierende Fällungen (Abschnitt 5.1.9.1) wurden jeweils Niederschläge sinkender Molmasse gewonnen:

GPC (DMF, RI)

PVP47B2-N1: $M_p = 1070 \text{ kg/mol}$, $M_n = 694 \text{ kg/mol}$, PD = 1,74; < 1 % Rest-MM

GPC (DMF, RI)

PVP47B2-N2: $M_p = 503 \text{ kg/mol}$, $M_n = 387 \text{ kg/mol}$, PD = 1,41; < 2 % Rest-MM

GPC (DMF, RI)

PVP47B2-N3: $M_p = 208 \text{ kg/mol}$, $M_n = 219 \text{ kg/mol}$, PD = 1,52; < 10 % Rest-MM

5 Experimenteller Teil

Und in der überstehenden Lösung der letzten Fällung:

GPC (DMF, RI)

PVP47B2-N3: $M_p = 82$ kg/mol, $M_n = 85$ kg/mol, PD = 1,18; ca. 25 % Rest-MM
Eine weitere Probe derselben Seitenkette ist PVP 47-pmm 780, es handelt sich um eine durch fraktionierende Fällung (Abschn. 5.1.9.1) gewonnene weitestgehend von niedermolekularen kugelförmigen Bürsten befreite Probe eines von T. Stephan hergestellten PMM, die für AFM-Untersuchungen an PVP-DBX Netzwerken verwendet wurde (Abschn. 3.3).

GPC (DMF, RI)

PVP47Btim: $M_p = 638$ kg/mol, $M_n = 489$ kg/mol, PD = 2,17; < 1 % Rest-MM
PVP 47-pmm 780 und PVP 47-pmm 1420 (PVP47B2-N1) wurden weiterhin durch Lichtstreuung in DMF (1 g/L LiBr) charakterisiert, die Ergebnisse mit dem ebenfalls von T. Stephan bestimmten $dn/dc = 0,1525$ mL/g [47] enthält Tabelle 3.2.

5.1.7.2 Copolymerisation von PVP47 MM mit DMAEMA

Das MM PVP47 wurde mit DMAEMA in konzentrierter Lösung copolymerisiert in der Hoffnung so eine ‚Gradientenbürste‘ zu erhalten: je 0,5 g MM wurden mit 2,5 mL, 5,0 mL, 7,0 mL und 10 mL Initiatorlösung (0,1 mg/mL AIBN in Benzol) gelöst und gefriergetrocknet. Die so hergestellte homogene Mischung von Initiator und MM wurde dann in jeweils 0,32 mL Monomer unter Lichtausschluss gelöst und für 3 d bei 60 °C im Ölbad polymerisiert. Alle Ansätze waren nach der Polymerisation unlösliche Gele, die zunächst mit Benzol und anschließend mit DMF extrahiert wurden. Die Extrakte zeigten sich in der GPC bimodal und enthielten – ohne erkennbaren Trend – zwischen 20 und 70 % MM und lieferten keine weiteren verwertbaren Ergebnisse. Alle Versuche die überschüssigen MM aus den Produkten durch Fällung der Extrakte in Petrolether bzw. Ether (DMF) zu entfernen um eine LS oder AFM-Charakterisierung zu ermöglichen, scheiterten. Die Proben waren nicht in der für PVP-PMM als LM bekannten Mischung von Aceton und Isopropanol (siehe 5.1.9.1) löslich.

5.1.7.3 Poly(t-Butylmethacrylat) Polymakromomere

Mit dem PtBMA 26 MM (Arbeitsbezeichnung CW6) wurde zunächst eine Reihe von Probeansätzen polymerisiert und nach der Reaktion für 12 h auf dem Schüttler mit Cyclohexan extrahiert, um überschüssiges MM zu entfernen.

CW6B1: 0,60 g MM in einem 10 mL Spitzkolben; 0,3 mL Initiatorlsg. (1 g/mL AIBN in Benzol)

GPC (THF, RI, Polymer)

CW6B1-R: $M_p = 410$ kg/mol, $M_n = 203$ kg/mol, PD = 2,22; < 10 % Rest-MM

CW6B2: 0,60 g MM in einem 20 mL Rundkolben; 0,3 mL Initiatorlsg. (1 g/mL AIBN in Benzol)

GPC (THF, RI, Polymer)

CW6B2-R: $M_p = 466$ kg/mol, $M_n = 216$ kg/mol, PD = 2,23; < 8 % Rest-MM

CW6B3: 2,2 g MM in einem 50 mL Spitzkolben; 1,1 mL Initiatorlsg. (1 gmL AIBN in Benzol)

GPC (THF, RI, Polymer)

CW6B3-R: $M_p = 528$ kg/mol, $M_n = 327$ kg/mol, PD = 1,78; < 20 % Rest-MM

In einem weiteren Ansatz wurde das durch CyH/PE Extraktion (siehe 5.1.9.2) rückgewonnene nicht umgesetzte MM der drei ersten Ansätze nochmals eingesetzt:

CW6ReB: 2,2g recycle-MM in einem 50 mL RK; 1,1 mL Initiatorlsg.

GPC (THF, RI, Polymer)

CW6ReB-R: $M_p = 136$ kg/mol, $M_n = 101$ kg/mol, PD = 2,35; < 15 % Rest-MM

Die restlichen 5,9 g (+ 3,0 mL Initiatorlsg.) des gereinigten MM wurde in einem einzigen Ansatz (CW6B4) eingesetzt, der leider wegen eines defekten Kontaktthermometers zeitweise bei ca. 65-70 °C polymerisierte und daher nur eine deutlich kleinere Molmasse erreichte, als die Probeansätze.

PtBMA 26-pmm 444 Um ein verwendbares PMM zu erhalten, wurden alle Ansätze vereinigt und durch fraktionierende Extraktion (siehe 5.1.9.2) der hochmolekulare Anteil der Produkte von den Stern- und Kugelfractionen weitgehend befreit. Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Polymer)

6BN-R3: $M_p = 233$ kg/mol, $M_n = 173$ kg/mol, PD = 1,88; < 1 % Rest-MM

LS

6BN-R3 in THF: $dn/dc = 0,08306$ mL/g; $M_w = 1620$ kg/mol, das entspricht

$P_w = 444$; $A_2 = (8,9 \pm 4,3) \cdot 10^{-6}$ mol · mL/g²;

$R_g = 30,2$ nm

Die erhaltene Probe wurde nach Esterspaltung (siehe 5.1.10.7) zur Polymethacrylsäurebürste für Untersuchungen von Polyelektrolyt-Tensid Komplexen an HD Dr. M. Maskos/Dipl. Chem. S. Duschner weitergegeben.

5.1.7.4 Poly(n-Butylmethacrylat) Polymakromonomer, PnBMA 44-pmm AB 3B5

Aus dem in der Diplomarbeit [60] gewonnenen PnBMA MM ($P_n = 44$, $M_n = 6,2$ kg/mol , PD = 1,13 aus MALDI-ToF) wurde nach erneuter AlOx Filtration durch Polymerisation bei Standardbedingungen ein deutlich größeres PMM ge-

5 Experimenteller Teil

wonnen, als zuvor [60]. Umsatz 36 %, Ausbeute nach UF 1,88 g, das Rohprodukt:

GPC (THF, RI, Polymer)

CW3B5: $M_p = 793$ kg/mol, $M_n = 197$ kg/mol, PD = 2,50; 64 % Rest-MM wurde durch UF in THF aufgereinigt. Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Polymer)

3B5: $M_p = 1090$ kg/mol, $M_n = 231$ kg/mol, PD = 3,12; < 3 % Rest-MM

5.1.7.5 Poly(block-co-Makromonomere)

Sowohl die Poly(α -MS)-b-Poly(TBS-HEMA) Makromonomere, als auch das Poly(α -MS)-b-Poly(t-BMA) Makromonomer wurden unter Standardbedingungen polymerisiert, sämtliche Versuche ergaben in der GPC apparente Molmassen von maximal 100 kg/mol, die erfahrungsgemäß Hauptkettenpolymerisationsgraden unter 100 und damit vielarmigen Sternen oder kugelförmigen Bürsten entsprechen. Das Poly(α -MS)-b-Poly(t-BMA) Makromonomer (CW13F) erreichte dabei einen Umsatz von 46 %; die von der Molmasse her deutlich größeren Poly(α -MS)-b-Poly(TBS-HEMA) Makromonomere geringe Umsätze, die sich aufgrund ihres niedrigen Polymerisationsgrades nur als Schultern am MM-Peak zeigten und daher nicht quantifizierbar waren.

5.1.7.6 PS 45 Polymakromonomer, AB 25MAB-R3

Durch Polymerisation von 2,2 g des MM PS45 (Arbeitsbezeichnung CW25-MA) nach dem Standardverfahren wurde mit 56 % Umsatz ein PMM gewonnen, das nach Abtrennung der Seitenketten durch Ultrafiltration (siehe 5.1.9.4) und der Sternfraktion durch Extraktion mit Cyclohexan/Petrolether (1:1) (siehe 5.1.9.1) per GPC grob charakterisiert wurde: $M_p = 1317$ kg/mol, $M_n = 190$ kg/mol, PD = 4,45), das PMM war laut Elugramm frei von MM, Ausbeute 1,01 g.

Da es zum Vergleich des PS 45-PMM mit den ‚grafting-onto Bürsten‘ (goB) der gleichen Seitenkette durch Neutronenstreuung und Formfaktorfit nötig war, dass die Proben ähnliche Polydispersität hatten, wurde die Probe auf der THF-GPC fraktioniert (siehe 5.1.9.3). Für die NS wurden die Fraktionen 7 bis 9 gefriergetrocknet und vermessen (Arbeitsbezeichnung MAB789); Charakterisierung:

GPC (THF, UV, Polymer)

25MAB-Fr789: $M_p = 1260$ kg/mol, $M_n = 954$ kg/mol, PD = 1,36; \ll 1 % MM

5.1.7.7 Photopolymerisation

Ein Teil des hydrolysierten MM CW13F (Poly(α -MS)-b-Poly(MA), Arbeitsbezeichnung 13FH, siehe 5.1.10.7) wurde für die photoinitierte Polymerisation vororientierter MM in ausrangierte 18 mm Quarzglas-Lichtstreuöküvetten gefüllt und in einem Schlenkrohr mit Septum dreimal entgast. Durch das Septum wurde dann

die nötige Menge entgaste Initiatorlösung und/oder Lösungsmittel zugegeben, im Argon-Gegenstrom der Deckel aufgesetzt und mit Parafilm gesichert. Polymerisiert wurde in einer mit Aluminiumfolie ausgekleideten zylindrischen Dose (Höhe ≈ 25 cm, $\emptyset \approx 12$ cm) mit einer UV Lampe von LOT (Pen Ray Lamp UVP-B28 91 71, Bestellnummer 6035 bei LOT, Darmstadt). Die Lampe wurde dazu knapp über dem Boden der Dose mit dem Strahlaustritt nach oben eingebaut und die zu polymerisierenden Küvetten durch Kreuzschlitze im Deckel geschoben und dort festgeklemmt; der direkte Abstand zwischen Lampe und den Probelösungen betrug 12 cm.

Bedingungen der Polymerisationen: Es wurden je 500 mg des hydrolysierten MM mit 0,45 mg Azobis(cyanpentansäure) (ABCP; $1,6 \mu\text{mol}$) eingesetzt, sowie für eine Vergleichsprobe 500 mg unhydrolysiertes MM mit 0,25 mg AIBN ($1,6 \mu\text{mol}$) in 0,25 mL Benzol (Arbeitsbezeichnung CW13BP1). Da Lösungen in reinem Methanol klar – d. h. frei von größeren Teilchen – waren, wurden für die Vororientierung zwei unterschiedliche Methanol/Wasser Gemische erprobt:

13FHP2 war in 9,1 mL einer 1/1 Mischung gelöst, 13FHP3 in 1,6 mL Methanol/Wasser = 2:1. Beide wurden zum Lösen für ca. 30 min in eine 50°C warmes Wasserbad getaucht, 13FHP2 war daraufhin eine trübe Lsg, 13FHP3 ein opaleszierendes Gel. Handversuche hatten vorher gezeigt, dass Styrol als Monomer löslich in diesen Mischungen ist, d. h. ein Rückfalten der Endgruppe aufgrund von Unlöslichkeit nicht zu erwarten ist.

Die Bestrahlungsdauer betrug 7 d bei etwa 28°C (Abwärme der Lampe), die nicht hydrolysierte Vergleichsprobe 13BP1 erzielte 27% Umsatz ($M_p = 81$ kg/mol im Vergleich zu $M_p = 126$ kg/mol und 46% bei thermischer Polymerisation), die hydrolysierten Proben waren wie schon in der Diplomarbeit [60] nicht mittels GPC analysierbar, eine Überprüfung der Rohprodukte per DLS in DMF mit 1 g/L LiBr ergab hydrodynamische Radien kleiner 10 nm, d. h. erfolglose Versuche, während die Proben in verdünnter methanolischer Lösung deutlich aggregierten (bei 1 g/L R_h ca. 20-30 nm).

5.1.8 Grafting-Onto

Die grafting-onto Synthesen wurden im ‚Laboratoire Chimique des Polymeres Organique‘ (LCPO) unter der Betreuung von Prof. Dr. Alain Deffieux und Dr. Michel Schappacher durchgeführt. *In allen Fällen* wurde *dieselbe*, von M. Schappacher zur Verfügung gestellte, *Hauptkette* mit der Bezeichnung ‚PCEVE 7, 90 kg/mol‘ (1 h-GPC (RI-Detektion): $M_p = 88$ kg/mol, $M_n = 65$ kg/mol, PD = 1,21) verwendet, auf die unterschiedliche Seitenketten aufgepfropft wurden. Charakterisierung der Hauptkette in Mainz:

5 Experimenteller Teil

GPC (THF, RI, Polymer)

PCEVE90k: $M_p = 92$ kg/mol, $M_n = 72$ kg/mol, PD = 1,19

LS

PCEVE in THF: $dn/dc = 0,0875$ mL/g; $M_w = 117$ kg/mol, das entspricht $P_w = 1100$; $A_2 = (7,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ mol \cdot mL/g²;

$R_g = 16,4$ nm; $R_h = 10$ nm; $\rho = 1,64$; $\mu_2 = 0,06$ (aus Kumulantenfit, Mittelwert von 30°, 50° und 70°)

5.1.8.1 Kopplung der Seitenketten mit der Hauptkette

In einen ausgeheizten 500 mL RK mit Teflonhahn und Rührfisch wurden 0.67 eq (verglichen mit der für die Seitenkettenpolymerisation eingesetzten Stoffmenge an s-BuLi) PCEVE – gelöst in einigen mL CH₂Cl₂ – im Gegenstrom durch den herausgeschraubten Hahn eingespritzt. Nach Wiedereinbau des Hahns wurde der Kolben bis zur Trockene evakuiert, dabei wurde darauf geachtet, dass kein Polymer in den oberen Kolbenteil verspritzte. Da PCEVE bei rt eine langsame Abbaureaktion zeigt, wurden die Proben bei -18 °C gelagert und wegen ihres niedrigen T_g auch im kalten Zustand abgewogen. Zur Reinigung der Hauptkette von daraus resultierenden Feuchtigkeitsspuren und CH₂Cl₂-Resten wurden anschließend 3 mal je ca. 30 mL trockenes Benzol von Oligostyryllithium über eine ausgeheizte Brücke auf das vorgelegte PCEVE kondensiert und durch Evakuieren wieder entfernt. Damit war die Hauptkette ausreichend sauber für die Pfropfung, sie wurde in etwa 30 mL einkondensiertem, trockenem Benzol gelöst.

Die lebende Seitenkette wurde über ein ausgeheiztes Zwischenstück in eine ausgeheizte graduierte Ampulle überführt und auf den Reaktor aufgesetzt, der Ansatz wiederum ausgeheizt. Nach vollständigem Abkühlen wurde dann zunächst tropfenweise – unter Abwarten vollständiger Entfärbung – die Lösung mit den lebenden Anionen zutitriert; zum Druckausgleich dienten Kühllangen. Ab einer Zugabe von 20-30 mol% wurde die Entfärbung langsamer (15-120 min), nun konnten einige mL Lösung im Überschuss zugegeben werden. Ab einer Zugabe von ca. 60 mol% wurde die Entfärbung sehr langsam (einige Stunden, z.T. Reaktion über Nacht) und die ‚entfärbte‘ Lösung zeigte in etlichen Fällen eine leichte gelbgrün-Färbung, die beim Abbruch der überschüssigen Seitenketten mit MeOH nur langsam verschwand. Zur Vollständigkeit waren ca. 1,3-1,5 eq Seitenkette und insgesamt etwa 4-6 Tage Reaktionszeit nötig, ein Teil der erzeugten Seitenketten wurde jeweils mit im Ansatz des Reaktors entgastem MeOH abgebrochen und für analytische Zwecke und Modellreaktionen aufgehoben. Die zweifach gefällten Proben waren, wenn nicht anders erwähnt, weiße Feststoffe.

Da sich bei den ersten geglückten Pfropfungsversuchen herausstellte, dass die Kopplung schon deutlich vor der Zugabe von 1 eq Seitenkette beendet war, wurde vermutet, dass die Ausgangsprobe noch Reste an Lösungsmittel enthielt. Ein Massenvergleich vor und nach einer GT aus Benzol ergab tatsächlich eine Diffe-

renz von 30-40 %. Ab der Probe mit der Arbeitsbezeichnung CW19 wurde dann die gefriergetrocknete Probe eingesetzt.

Arbeitsbezeichnung: CW22B; systematische Bezeichnung: DPE-EVE 1100

Zum Vergleich mit den Polystyrol Bürstenpolymeren unterschiedlicher Pfropfungsgrade wurde die Hauptkettenprobe ‚PCEVE 7‘ mit s-Bu-DPE-Li umgesetzt: 121 mg PCEVE (1,1 mmol CEVE) wurden in 5 mL Benzol gelöst und in der beschriebenen Weise mit 1 mL DPE (ca. 1 g, 5 mmol), einigen Tropfen TMEDA und 1,4 mL s-BuLi (1,8 mmol, 1,6 eq) in 15 mL Benzol tropfenweise umgesetzt. Die Probe wurde dreimal in MeOH gefällt (Ausbeute: 120 mg) und auf der ‚1 h-GPC‘ analysiert: sie zeigte ein deutliches tailing zu kleinen Molmassen: $M_p = 212$ kg/mol, $M_n = 136$ kg/mol, PD = 1,45. Charakterisierung in Mainz:

GPC (THF, RI, Polymer)

22B: $M_p = 190$ kg/mol, $M_n = 115$ kg/mol, PD = 1,46

LS

22B in Toluol: $dn/dc = 0,0809$ mL/g ; $M_w = 325$ kg/mol;

$A_2 = (2,36 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ mol · mL/g²;

$R_g = 18,5$ nm

Vermutlich wird durch das in etwa verdoppelte Brechungsinkrement des Produktes in THF bzw. die durch die eingeführten Aromaten auftretende UV-Absorption nur die schon vorher vorhandene, aber in der Basislinie verschwindende, niedermolekulare Fraktion besser sichtbar.

5.1.8.2 Polystyrol-b-Polybutadien Seitenketten

PS 18-PB 25 Benzol, Arbeitsbezeichnung: CW14B In eine ausgeheizte, graduierte und tarierte 15 mL Ampulle mit Verschluss- und Ansatz-Teflonhahn wurden über eine ebenfalls ausgeheizte Brücke 11 mL (9,8 g, 94,2 mmol) Styrol einkondensiert. Nach Rückwaage wurden noch 4 mL trockenes Benzol aus dem Vorratskolben hinzukondensiert, um die Viskosität zu verringern und damit den Auslauf des Monomers zu verbessern. Die Ampulle wurde im Vakuum verschlossen.

In eine ausgeheizte, graduierte und tarierte 5 mL Ampulle (Ausstattung und Vorgehensweise siehe oben) wurden 3,2 mL (2,9 g, 25 mmol, 5 eq im Vergleich zur eingesetzten Menge an BuLi) TMEDA einkondensiert.

In einen ausgeheizten 250 mL RK mit zwei Teflonhähnen und Rührfisch wurden 120 mL trockenes Benzol aus dem Vorratskolben einkondensiert, der Kolben im Vakuum verschlossen und dann über die aufgesetzten Ampullen (Ansätze nochmals ausgeheizt) Monomer und Ligand zugegeben. Um den Druckausgleich zu erleichtern, und damit den Auslauf zu verbessern, wurden Kühllangen verwendet,

5 Experimenteller Teil

um auf je einer Seite einer Engstelle (Durchgang eines Teflonhahns) Unterdruck zu erzeugen.

Die Ampullen wurden entfernt, der Kolben mit Stickstoff begast und mit einem Eisbad im unteren Teil leicht gekühlt. Im Gegenstrom wurde einer der Hähne herausgeschraubt und möglichst schnell 3,9 mL sec-BuLi (5,1 mmol) (Fluka, 1,3M in Cyclohexan) eingespritzt (Einwegspritze, vorher mit N₂ gespült). Die Lösung färbte sich sofort dunkelorange und wurde mehr als handwarm. Der Hahn wurde wieder eingebaut, der Reaktor bis zum Sieden evakuiert, verschlossen und in einem Wasserbad bei rt gehalten.

Nach 1 h wurde einer der Ansätze mittels eines kurzen Übergangsstückes evakuiert, ausgeheizt und im Vakuum abkühlen lassen. Der Reaktor wurde dann so hin- und hergekippt, dass etwa 1-2 mL der lebenden Lösung in dem geknickten Ansatzstück standen, sich die restliche Lösung aber weiter unten im Kolben befand. Dann wurde vorsichtig kurz der Teflonhahn geöffnet, so dass die im Ansatz stehende Lösung herausgesaugt wurde. Diese Lösung diente, nach Terminieren mit MeOH, als Probe des ersten Blocks für eine Schnell-GPC (RI-Detektion): $M_n = 1,9$ kg/mol, PD = 1,22.

Nachdem die Probe erfolgreich grob charakterisiert war, wurden aus der Vorratsampulle 11 mL Butadien (6,8 g, 125 mmol) in den Reaktor geschossen. Die Lösung wurde sofort warm, verfärbte sich zunächst erwartungsgemäß gelb, nach wenigen Minuten aber wieder orange. Die Reaktion lief über Nacht im verschlossenen Kolben weiter, eine weitere Probe am nächsten Morgen ergab (wiederum auf der Schnell-GPC, RI-Detektor): $M_n = 4,0$ kg/mol, PD = 1,12 (inklusive Koppelungsschulter durch Sauerstoffzutritt beim öffnen des Ansatzes, in den die Probe gezogen wurde).

Zu der immer noch orangen Lösung wurden per Ampulle 2 mL (2 g, 10 mmol) frisch über sec-Bu-DPE-Li destilliertes DPE gegeben, woraufhin sich die Lösung tief-dunkelrot färbte. Die Reaktion lief zur Vervollständigung noch 3 h bei rt, beim Umbau zur Kopplung mit der Hauptkette brach leider ein Hahn unterhalb der Verschlussstelle am Ansatz ab, woraufhin sofort mit EtOH terminiert wurde um zumindest eine definierte Seitenkette zu erhalten: der Ansatz konnte so allerdings nur zur Überprüfung der Bedingungen für die Polymerisation zu möglichst hohem Vinylanteil des Polybutadiens und als Modellsubstanz für Modifikationsreaktionen dienen: 31% 1,4-PB und 69% 1,2-PB laut NMR, Block(zahlen)verhältnis PS 18-b-PB 25 (aus GPC $M_n = 1,9$ kg/mol für den 1.Block und NMR: $w_{PS} = 42\%$). GPC Ergebnis der aufgearbeiteten Gesamtprobe: $M_n = 4,10$ kg/mol, PD = 1,06 (RI-Detektion).

Aufarbeitung: Die Reaktionslösung wurde zur ‚Trockene‘ (Produkt halbflüssig) eingengt in einem 40 °C warmen Wasserbad für 5 h am Ölvakuum getrocknet, mit Toluol wieder aufgenommen, von den Lithiumsalzen abfiltriert und in MeOH gefällt. Der NS wurde über Nacht am Ölvakuum getrocknet, Ausbeute 18 g (100 %). Das Produkt wurde in ca. 125 mL CyH (Gesamtmasse Lösung: 142 g, $\Rightarrow c = 163$ mg/g (≈ 127 mg/mL)) aufgenommen, in einem verschlossenen RK mit flüssig

N₂ eingefroren und bei -18 °C unter Lichtausschluss gelagert. Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

14ges: $M_p = 3,71$ kg/mol

PS-PB THF, Arbeitsbezeichnung: CW15B Gleiches Vorgehen wie bei CW14B, 120 mL Benzol, 11 mL Styrol (10 g, 96 mmol), 3,5 mL TMEDA (2,7 g, 23 mmol, 4,4 eq) und 4,0 mL *s*-BuLi (5,2 mmol) ergaben $M_n = 1,8$ kg/mol, PD = 1,23. Auf den ersten Block wurden dann 15 mL THF (von Na/Bezophenon) kondensiert, um den 1,2-PB Anteil zu erhöhen. Der Reaktor mit der rot-orangen Lösung wurde mittels eines per Kryostat betriebenen Kühlbades auf -20 °C abgekühlt, es wurden 13 mL Butadien zugegeben, woraufhin sich binnen 5 min die Farbe nach gelb änderte. Die Reaktion wurde über Nacht bei -10 °C gerührt. Am nächsten Morgen war die Lösung teilweise fest/ausgefroren, vermutlich wegen der Verringerung des kolligativen Effektes durch die Polymerisation. Durch halbstündiges Rühren bei 5 °C wurde der Ansatz homogenisiert und eine Probe gezogen: bimodal, niedermolekularer Peak $M_n = 2,7$ kg/mol, PD = 1,06, hochmolekularer Peak $M_n \approx 30$ kg/mol mit tailing zum niedermolekularen Bereich; Flächenverhältnis (RI) ca 4:1. Beim Vergleich von RI und UV Signal fiel auf, dass der hochmolekulare Anteil ein wesentlich schwächeres UV-Signal zeigte, woraus folgte, dass ein großer Teil der lebenden Ketten zusammen mit dem Benzol bei unvollständiger Reaktion ausgefroren ist, während die restlichen Ketten mit dem übriggebliebenen Butadien weiterreagiert haben und wohl auch nach und nach abgebrochen sind, entweder durch weiteres Ausfrieren, oder durch Reaktion der aktiven Enden mit dem THF. Ein NMR ergab 17 % 1,4 Polybutadien bzw. 83 % 1,2-PB; der Ansatz wurde wegen der Bimodalität und dem niedrigen Anteil lebender Enden verworfen.

PS 21-PB 26 DiPiP, Arbeitsbezeichnung: CW16B Grundsätzlich gleiches Vorgehen wie bei CW14B; 9,1 mL Styrol (8,3 g, 79,6 mmol) wurden in 120 mL CyH (von Oligostyryl-Lithium kondensiert) bei ca. 30 °C (Wasserbad, da sonst keine klare Lösung) mit 4,8 mL (4,3 g, 22,3 mmol, 5,5 eq) DiPiP und 3,1 mL *sec*-BuLi (4 mmol) polymerisiert (leuchtend orange Lösung). Die Schnell-GPC ergab: $M_n = 1,7$ kg/mol, PD = 1,12. 2 min nach Zugabe von 9 mL Butadien (5,6 g, 100 mmol) änderte sie die Farbe der Lösung nach hellgelb, nach weiteren 10-15 min ähnlich wie bei CW14 wieder nach dunkelgelb-orange. Es wurde über Nacht bei rt nachgerührt, am nächsten Morgen wurde die rote klare Lösung nach Schnell-GPC ($M_n = 4,5$ kg/mol, PD = 1,11) mit 2 ml frisch von *s*Bu-DPE-Li destilliertem DPE (8 mmol, 2 eq) versetzt und wiederum über Nacht abreagieren lassen. Die Seitenkette wurde, wie beschrieben, mit 214 mg PCEVE (< 2 mmol CEVE, da nicht trocken, siehe 5.1.8.1) umgesetzt, das Bürstenpolymer sowie die überschüssige terminierte Seitenkette wurden je zweimal in EtOH (0 °C) umgefällt. Die NMR Überprüfung ergab 90 % 1,2-PB und zusammen mit der GPC Molmasse (nieder-

5 Experimenteller Teil

molekulare Schulter, ca. 20 % Homo-PS) des ersten Blocks die Summenformel PS₂₁-PB₂₆.

Die Probe zeigte nach der ersten Fällung eine permanente Trübung und erwies sich zwar als stabil genug für eine GPC-Analyse ($M_p = 500$ kg/mol, $M_n^{app} = 442$ kg/mol, PD = 1,90), vernetzte jedoch im Laufe einiges halben Tages trotz N₂-Atmosphäre in der Pyrex-Flasche.

5.1.8.3 Polystyrol-b-Polyisopren Seitenketten

Arbeitsbezeichnung: CW18B Generell gleiches Vorgehen wie CW16B; 9,7 mL Styrol (8,8 g, 84,9 mmol) wurden in einer Mischung aus 100 mL CyH und 10 mL Benzol (jeweils frisch von Oligostyryl-Lithium kondensiert) mit 3,7 mL (17,2 mmol, 4,3 eq) DiPiP und 3,3 mL sec-BuLi (4,2 mmol) polymerisiert (leuchtend orange Lösung). Das Benzol diente der Verbesserung der Löslichkeit der lebenden Spezies und wurde durch Umbau der Destillen den Ampullen von Monomer und Ligand zugesetzt um zusätzlich den Auslauf der viskosen Flüssigkeiten zu verbessern. Die Schnell-GPC ergab: $M_n = 2,2$ kg/mol, PD = 1,13. 2 min nach Zugabe von 10,2 mL Isopren (6,9 g, 10,2 mmol) änderte sie die Farbe der Lösung nach hellorange. Es wurde über Nacht bei rt nachgerührt, am nächsten Morgen wurde eine Probe auf die Schnell-GPC gegeben: Bimodal, $M_{p,1} = 2,5$ kg/mol, $M_{p,2} = 6,1$ kg/mol, PD = 1,60).

Um zu überprüfen, ob ein entsprechendes Bürstenpolymer stabil gegen Vernetzung unter Umgebungsbedingungen ist, wurde dennoch nach 12stündiger Reaktion mit 2 ml DPE (8 mmol, 2 eq) auf 80 mg PCEVE (0,8 mmol CEVE) gegraftet. Der dazu verwendete RK wurde mit Alufolie umwickelt, um Vernetzung durch Lichteinfluss auszuschließen. Eine GPC des DPE-Addukts zeigte, nur für den hochmolekularen Peak eine erhöhte UV Absorption, so dass davon auszugehen ist, dass es sich bei der niedermolekularen Schulter um totes Homopolymer handelt. Daraufhin wurde das für weitere Ansätze verwendete Isopren nochmals von MgBu₂ destilliert. Die Pfropfung war erfolgreich, und ergab auf der 1 h-GPC: ($M_p = 880$ kg/mol, $M_n^{app} = 610$ kg/mol, PD = 1,34), allerdings war das Verhältnis von überschüssiger Seitenkette zu Bürstenpolymer ungünstig: nur 13 % Bürstenpolymer in 87 % Seitenkette (GPC-Flächenvergleich).

Die NMR Überprüfung der Seitenkette ergab 80 % 1,2- und 3,4-PI, die gegraftete Probe wurde dreimal aus THF in EtOH gefällt, aus Benzol gefriergetrocknet und erwies sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen als stabil an Luft. Die Probe wurde durch Zusatz von BHT längerfristig stabilisiert, sie wurde in Mainz als Probesubstanz für die Aufarbeitung durch Ultrafiltration (siehe 5.1.9.4) verwendet.

Da sich die Probe im nachhinein als ausreichend stabil gegenüber einer normales Aufarbeitung herausstellte, wurde in weiteren Pfropfungen auf Lichtausschluss verzichtet.

PS 20-PI 31, Arbeitsbezeichnung: CW19B Vorgehen wie CW18B, allerdings wurde wegen Lieferschwierigkeiten im LCPO statt DiPiP in diesem Ansatz TME-DA verwendet. 9,5 mL Styrol (8,65 g, 83,1 mmol) wurden in einer Mischung aus 100 mL CyH und 10 mL Benzol (jeweils frisch von Oligostyryl-Lithium kondensiert) mit 3,8 mL (17,2 mmol, 4,3 eq) TMEDA und 3,2 mL sec-BuLi (4,2 mmol) polymerisiert (orange-rote Lösung). Die Schnell-GPC ergab nach einer Stunde Reaktionszeit: $M_n = 2,0$ kg/mol, PD = 1,16. 2 min nach Zugabe von 10,0 mL Isopren (6,8 g, 100 mmol) änderte sie die Farbe der Lösung nach gelb und wiederum nach etwa 15 min nach dunkelgelb-orange. Es wurde über Nacht bei rt nachgerührt, am nächsten Morgen wurde eine Probe auf die Schnell-GPC gegeben: $M_p = 5,6$ kg/mol, PD = 1,40 durch leichte Homopolymerschulter bei ca. 2,0 kg/mol). Nach 12 stündiger Reaktion mit 3 ml DPE (12 mmol, 3 eq) wurde eine weitere Probe gezogen, die erwartungsgemäß nur eine Zunahme der UV-Absorption des hochmolekularen Anteils zeigte. $M_p = 5,6$ kg/mol, $M_n = 4,2$ kg/mol, PD = 1,19; durch ‚Abschneiden‘ der Schulter in der Integration ergab sich: $M_n = 5,4$ kg/mol, PD = 1,15. Die lebende Seitenkette wurde auf 216 mg gefriergetrocknetes PCEVE (2,04 mmol CEVE) Zugabe von insgesamt 1,5 eq (siehe 5.1.8.1) gegrattet, die überschüssige Seitenkette wurde mit entgastem Methanol terminiert, dreimal in Methanol gefällt und gefriergetrocknet. Die GPC Analyse des Rohproduktes lieferte $M_p = 613$ kg/mol, $M_n = 465$ kg/mol, PD = 1,50; Anteil des Bürstenpolymers an der Gesamtmenge ca. 35% (GPC-Flächenvergleich).

Das Rohprodukt wurde in Mainz noch zweimal aus THF in MeOH gefällt um den Aminliganden möglichst restlos zu entfernen, da zu diesem Zeitpunkt noch entsprechend konditionierte Membranen aus regenerierter Zellulose für die Fraktionierung durch Ultrafiltration (UF siehe 5.1.9.4) benutzt wurden, die empfindlich gegen Amine sind. Nachdem die Probe durch Ultrafiltration von den überschüssigen Seitenketten befreit war, wurde ihr (ebenso wie der Seitenkette CW19DPE) vor dem Einengen mit den Rotationsverdampfer einige mg BHT als Stabilisator zugesetzt, es ergab sich nach GT aus Benzol eine Ausbeute von 1,92 g; Bezeichnung CW19B-,UFR‘ (Ultrafiltrations-Rückstand) Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

19-1: $M_p = 2,08$ kg/mol, $M_n = 1,86$ kg/mol, PD = 1,14

19-2: $M_p = 5,30$ kg/mol, $M_n = 3,38$ kg/mol, PD = 1,35 (Schulter: Homo-PS)

19DPE: $M_p = 5,45$ kg/mol, $M_n = 4,09$ kg/mol, PD = 1,17 (15 % Homo-PS)

MALDI-ToF (Ag-Tf, Dithranol)

19-1: $M_n = 2,13$ kg/mol $\Rightarrow P_n = 20$, PD = 1,09

GPC (THF, RI, Polymer)

19B: $M_p = 607$ kg/mol, $M_n = 294$ kg/mol, PD = 1,71

5 Experimenteller Teil

PS 27-PI 35, Arbeitsbezeichnung: CW24B Vorgehen wie CW18, mit 15 mL Styrol (13,6 g, 131 mmol) wurden in einer Mischung aus 150 mL CyH und 15 mL Benzol mit 6,5 mL (5,9 g, 30,2 mmol, eq) DiPiP und 4,6 mL sec-BuLi (6,0 mmol) polymerisiert (leuchtend orange Lösung). Die Schnell-GPC ergab nach einer Stunde Reaktionszeit: $M_n = 2,7$ kg/mol, PD = 1,13. 2 min nach Zugabe von 16,2 mL Isopren (11 g, 162 mmol) änderte sie die Farbe der Lösung nach hellorange, es wurde über Nacht bei rt nachgerührt, am nächsten Morgen wurden 2,5 ml DPE (13 mmol, 2 eq) zugesetzt und nach 18 h Reaktionszeit eine Probe auf die Schnell-GPC gegeben: leichte Homopolymerschulter (etwas kleiner als CW19B), $M_p = 7,0$ kg/mol, $M_n = 4,9$ kg/mol, PD = 1,30. Die Analyse wurde auf der 1 h-GPC wiederholt, durch ‚Abschneiden‘ der Schulter in der Integration ergab sich: $M_p = 6,9$ kg/mol, $M_n = 6,3$ kg/mol, PD = 1,09. Die lebende Seitenkette wurde auf PCEVE gegrftet, dabei wurden nach Reaktion von ca. 50-60 mol% und 75 mol% Teile der Lösung entnommen, um Proben unterschiedlicher GD zu erhalten. Die nicht vollständig umgesetzten Chlorid-Funktionen der entnommenen Proben wurden direkt anschließend mit s-Bu-DPE-Li (Lsg. in CyH) ‚abgesättigt‘. Alle drei Proben und die Seitenkette wurden aufgearbeitet wie 19B, Ausbeuten waren CW24B(UFR): 2,17 g, CW24B75%(UFR) 1,75 g und CW24B50%(UFR) 1,34 g; Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

24-1: $M_p = 2,60$ kg/mol, $M_n = 2,32$ kg/mol, PD = 1,10

24-2: $M_p = 5,84$ kg/mol, $M_n = 4,06$ kg/mol, PD = 1,27 (Schulter: Homo-PS)

24DPE: $M_p = 5,64$ kg/mol, $M_n = 4,12$ kg/mol, PD = 1,19 (7 % Homo-PS)

MALDI-ToF (Ag-Tf, Dithranol)

24-1: $M_n = 2,89$ kg/mol $\Rightarrow P_n = 27$, PD = 1,08

GPC (THF, RI, Polymer)

24B(100%): $M_p = 944$ kg/mol, $M_n = 485$ kg/mol, PD = 1,66

24B75%): $M_p = 804$ kg/mol, $M_n = 473$ kg/mol, PD = 1,73

24B50%): $M_p = 640$ kg/mol, $M_n = 418$ kg/mol, PD = 1,66

Arbeitsbezeichnung: CW26B Vorgehen wie CW18; in 70 mL CyH und 7 mL Benzol wurden 7 mL (6,4 g, 61 mmol) Styrol mit 3,0 mL (2,7 g, 14 mmol, 4,5 eq) DiPiP und 2,3 mL (3,0 mmol) s-BuLi polymerisiert. Die Schnell-GPC ergab nach einer Stunde Reaktionszeit: $M_n = 2,1$ kg/mol, PD = 1,18. Für den zweiten Block wurden 5,6 mL Isopren (3,8 g, 56 mmol) zugegeben, und über Nacht polymerisiert, die Analyse einer Probe auf der 1 h-GPC ergab eine monomodale Verteilung: $M_n = 3,7$ kg/mol, PD = 1,21. Nach 12 stündiger Reaktion mit 1,5 mL (7,5 mmol, >2 eq) DPE wurde die Lösung geteilt (für den Ansatz CW29B) und etwa 1,5 mmol lebende Seitenkette auf 100 mg PCEVE (1 mmol CEVE) gepfropft. Die GPC Analyse des Rohproduktes lieferte $M_p = 932$ kg/mol, $M_n = 690$ kg/mol,

PD = 1,44; Anteil des Bürstenpolymers an der Gesamtmenge ca. 40% (GPC-Flächenvergleich). Ausbeute nach UF (analog CW19B) waren 2,81 g; Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

26-1: $M_p = 1,81$ kg/mol, $M_n = 1,54$ kg/mol, PD = 1,20

26-2: $M_p = 3,82$ kg/mol, $M_n = 3,06$ kg/mol, PD = 1,20 (monomodal)

26DPE: $M_p = 3,90$ kg/mol, $M_n = 3,19$ kg/mol, PD = 1,19 (monomodal)

GPC (THF, RI, Polymer)

26B: $M_p = 1004$ kg/mol, $M_n = 581$ kg/mol, PD = 1,57

Probe 26B und 27B befanden sich – aus Mangel an für Inertatmosphäre geeigneten Verbindungsstücken – für ein Wochenende mit einem erheblichen Überschuß an lebender Seitenkette in der Reaktionslösung. Beide weisen im Verhältnis zur Seitenkettenlänge deutlich zu hohe Molmassen und Trägheitsradien auf, was auf partielle Kopplung zweier Hauptketten zurückzuführen sein könnte.

Arbeitsbezeichnung: CW29B Die Lösungen der Seitenketten CW26DPE und CW25DPE wurden im Verhältnis 1:2 gemischt (gesamt etwa 1,5 mmol lebende Spezies) und auf 100 mg PCEVE (1 mmol CEVE) gefropft. Die GPC Analyse des Rohproduktes lieferte $M_p = 996$ kg/mol, $M_n = 726$ kg/mol, PD = 1,33; Anteil des Bürstenpolymers an der Gesamtmenge ca. 40% (GPC-Flächenvergleich). Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Polymer)

29B: $M_p = 930$ kg/mol, $M_n = 478$ kg/mol, PD = 1,67

PS 17-PI 18, Arbeitsbezeichnung: CW27B Vorgehen wie CW18; in 70 mL CyH und 7 mL Benzol wurden 8,5 mL (7,7 g, 74 mmol) Styrol mit 3,0 mL (2,7 g, 14 mmol, 4,5 eq) DiPiP und 2,3 mL (3,0 mmol) s-BuLi polymerisiert. Die Schnell-GPC ergab nach einer Stunde Reaktionszeit: $M_n = 1,8$ kg/mol, PD = 1,16. Für den zweiten Block wurden 6,8 mL Isopren (4,6 g, 68 mmol) zugegeben, und über Nacht polymerisiert, die Analyse einer Probe auf der 1 h-GPC ergab eine monomodale Verteilung: $M_n = 4,3$ kg/mol, PD = 1,19. Nach 12 stündiger Reaktion mit 1,5 mL (7,5 mmol, >2 eq) DPE wurde die Lösung geteilt (für den Ansatz CW28B) und etwa 1,5 mmol lebende Seitenkette auf 100 mg PCEVE (1 mmol CEVE) gefropft. Die GPC Analyse des Rohproduktes lieferte $M_p = 951$ kg/mol, $M_n = 757$ kg/mol, PD = 1,40; Anteil des Bürstenpolymers an der Gesamtmenge ca. 50% (GPC-Flächenvergleich). Nach Aufarbeitung analog CW19B war die Ausbeute 3,05 g; Charakterisierung:

5 Experimenteller Teil

GPC (THF, RI, Oligomer)

27-1: $M_p = 1,61 \text{ kg/mol}$, $M_n = 1,41 \text{ kg/mol}$, PD = 1,23

27-2: $M_p = 4,23 \text{ kg/mol}$, $M_n = 3,49 \text{ kg/mol}$, PD = 1,19 (monomodal)

27DPE: $M_p = 4,29 \text{ kg/mol}$, $M_n = 3,69 \text{ kg/mol}$, PD = 1,13 (monomodal)

MALDI-ToF (Ag-Tf, Dithranol)

27-1: $M_n = 1,82 \text{ kg/mol} \Rightarrow P_n = 17$, PD = 1,09

GPC (THF, RI, Polymer)

27B: $M_p = 984 \text{ kg/mol}$, $M_n = 596 \text{ kg/mol}$, PD = 1,56

PS 45-co-PS 17-PI 14-gob 68, Arbeitsbezeichnung: CW28 Die Lösungen der Seitenketten CW27DPE und CW25DPE wurden im Verhältnis 1:2 gemischt (gesamt etwa 1,5 mmol lebende Spezies) und auf 100 mg PCEVE (1 mmol CEVE) gefropft. Die GPC Analyse des Rohproduktes lieferte $M_p = 987 \text{ kg/mol}$, $M_n = 690 \text{ kg/mol}$, PD = 1,37; Anteil des Bürstenpolymers an der Gesamtmenge ca. 40% (GPC-Flächenvergleich). Ausbeute nach Aufarbeitung durch UF waren 2,98 g; Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Polymer)

28B: $M_p = 890 \text{ kg/mol}$, $M_n = 519 \text{ kg/mol}$, PD = 1,63

Die statistische Masse einer Seitenkette ergibt sich als $M_{\text{SWE}} = 1/3M_{\text{PS-PI}} + 2/3M_{\text{PS}} = 4,19 \text{ kg/mol}$.

5.1.8.4 Polystyrol Seitenketten: PS 45-gob XX

Vorgehen wie CW18 jedoch ohne zweiten Block: 33 mL Styrol (30 g, 289 mmol) wurden in einer Mischung aus 150 mL CyH und 15 mL Benzol mit 2 mL (1,5 g, 13 mmol, 2 eq) TMEDA und 4,6 mL sec-BuLi (6,0 mmol) polymerisiert (dunkel orange Lösung). Nach Reaktion über Nacht wurden 2,3 mL DPE (12 mmol, 2 eq) zugesetzt und nach weiteren 12 h eine Probe für die Schnell-GPC gezogen: $M_n = 4,9 \text{ kg/mol}$, PD = 1,09.

Der Ansatz wurde geteilt, um PS-Bürstenpolymere mit unterschiedlichen Pfropfdichten und im Gemisch mit CW27DPE und CW28DPE statistische gefropfte Co-Bürstenpolymere zu erzeugen (Arbeitsbezeichnung CW28B und CW29B).

Die Lösung der lebenden Seitenkette wurde schrittweise zu 600 mg PCEVE (60 mmol CEVE) titriert, durch Entnahme von Proben nach erfolgter Reaktion in ca. 10 mol% Schritten wurden 10 Bürstenpolymere mit etwa 10 % bis 70 % Pfropfdichte – verglichen mit einem PMM (100 %) – hergestellt. Die nicht vollständig umgesetzten Chlorid-Funktionen der entnommenen Proben wurden direkt anschließend mit s-Bu-DPE-Li (Lsg. in CyH) ‚abgesättigt‘.

Da die Titration ständige Entnahmen und Zugaben nicht exakt bestimmbarer Volumina erforderte, sind die als Arbeitsbezeichnung verwendeten zugegebenen Stoffmengenprozentage an Seitenkette nur als grobe Anhaltspunkte zu verstehen.

Die überschüssige lebende Seitenkette wurde mit Ethylenoxid abgebrochen (Arbeitsbezeichnung CW25-E) und in Mainz mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt (siehe 5.1.6, PS 45-MM, Arbeitsbezeichnung CW25-MA), um ein MM mit exakt gleichen Polymerisationsgrad zu erhalten; Charakterisierung:

GPC (THF, RI, Oligomer)

CW25-E: $M_p = 4,00$ kg/mol, $M_n = 3,79$ kg/mol, PD = 1,05

MALDI-ToF (Ag-Tf, Dithranol)

CW25-DPE: $M_n = 4,93$ kg/mol $\Rightarrow P_n = 45$, PD = 1,03

Dampfdruckosmose (Cyclohexan, 4 Konzentrationen)

CW25-E: $M_n = 4,6$ kg/mol

AB: CW25B10%, PS 45-gob 9

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B10%: $M_p = 354$ kg/mol, $M_n = 202$ kg/mol, PD = 1,57

AB: CW25B20%, PS 45-gob 11

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B20%: $M_p = 440$ kg/mol, $M_n = 248$ kg/mol, PD = 1,56

AB: CW25B30%, PS 45-gob 13

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B30%: $M_p = 476$ kg/mol, $M_n = 237$ kg/mol, PD = 1,64

AB: CW25B40%, PS 45-gob 20

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B40%: $M_p = 565$ kg/mol, $M_n = 344$ kg/mol, PD = 1,46

AB: CW25B50%, PS 45-gob 27

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B50%: $M_p = 645$ kg/mol, $M_n = 351$ kg/mol, PD = 1,55

AB: CW25B60%, PS 45-gob 33

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B60%: $M_p = 710$ kg/mol, $M_n = 381$ kg/mol, PD = 1,60

AB: CW25B70%, PS 45-gob 37

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B70%: $M_p = 750$ kg/mol, $M_n = 424$ kg/mol, PD = 1,54

AB: CW25B80%, PS 45-gob 43

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B80%: $M_p = 881$ kg/mol, $M_n = 464$ kg/mol, PD = 1,60

AB: CW25B90%, PS 45-gob 61

GPC (THF, RI, Polymer)

CW25B90%: $M_p = 942$ kg/mol, $M_n = 476$ kg/mol, PD = 1,66

AB: CW25B (CW25B100%), PS 45-gob 67

GPC (THF, RI, Polymer)

25B100%: $M_p = 971$ kg/mol, $M_n = 457$ kg/mol, PD = 1,75

5.1.9 Fraktionierung von Bürstenpolymeren

Als Fraktionierung wird hier sowohl das Abtrennen überschüssiger Seitenketten bzw. Makromonomere, als auch die Auftrennung eines breitverteilten Polymakromonomers in Bürstenpolymere unterschiedlicher Hauptkettenlänge bezeichnet.

5.1.9.1 Fraktionierende Fällung

Diese Methode wurde von T. Stephan zunächst entwickelt, um PVP-PMM von überschüssigen MM zu befreien, sie eignet sich aber wie gezeigt werden konnte [47] auch, um breitverteilte PVP-Polymakromonomere weitgehend von der enthaltenen Kugelfraktion zu befreien: die noch von T. Stephan vorhandene Probe PVP47-PMM wurde in einer 1:1 Mischung von Aceton und iso-Propanol gelöst (Konzentration ca. 2 g/L) und mit Petrolether bis zur Trübung titriert (etwa gleiches Volumen). Über Nacht setzte sich ein gelartiger NS ab, der die langkettigeren PMM enthielt. Durch Wiederholung des Verfahrens konnte eine weitgehend kugelfreie Fraktion gewonnen werden, Arbeitsbezeichnung PVP 47B-N11

bzw. PVP 47Btim, Ausbeute 100 mg. Charakterisierung:

GPC (DMF, RI)

PVP47Btim: $M_p = 638$ kg/mol, $M_n = 489$ kg/mol, PD = 2,17; < 1 % Rest-MM
In gleicher Weise wurde auch das selbst hergestellte PMM ([?]) PVP47B2 fraktio-
niert, da die maximale Molmasse hier höher war, fiel der hochmolekulare Anteil
schon bei etwa der Hälfte des Ausgangsvolumens an Petrolether aus (Arbeits-
bezeichnung PVP47B2-N1) Ausbeute nach der ersten Fällung 2,3 g, nach der
zweiten Fällung 1,7 g. Charakterisierung aller Fraktionen im Synthese-Abschnitt
5.1.7.1.

Durch weitere sukzessive Zugabe von Petrolether wurden noch 2 niedermolekulare
Fraktionen gewonnen, Arbeitsbezeichnung PVP47B2-N2 (Ausbeute 1,4 g) und -
N3 (1,4 g).

5.1.9.2 Fraktionierende Extraktion

Diese Methode wurde angewendet, um zunächst restliches MM und später Kugel
und Sternfraktion aus t-BMA-PMM abzutrennen: Das Rohprodukt wurde mit
Pentan angequollen und dann mit einer Mischung aus Pentan und CyH versetzt
und für 2-3 Tage extrahiert.

5.1.9.3 Fraktionierung mit GPC und Fraktionssammler

Zum Vergleich des PS45-PMM mit den goB der gleichen Seitenkette durch Neu-
tronenstreuung und Formfaktorfit war es nötig, dass die Proben ähnliche Polydi-
persität hatten. Deshalb wurde ein Teil des breitverteilten PMM (Elution von
20-35 min) auf der THF GPC in 30 s Intervalle zerlegt. Dazu wurde eine 100 μ L
Probenschlaufe in das 6-Port Einspritz-Ventil eingebaut und ein Fraktionssamm-
ler am Ausgang des Detektors angeschlossen. Fraktion 7, 8 und 9 (Elution von
23- 24,5 min) wurden vereinigt und für die NS eingesetzt. Um inkohärente Streu-
ung durch den Stabilisator (BHT), der nach Einengen und Gefriertrocknen in
der Probe verbleiben würde, zu vermeiden, wurde das eingesetzte THF vor der
Verwendung frisch über KOH destilliert.

5.1.9.4 Ultrafiltration

Es wurde eine Millipore X-FUF 07601 Ultrafiltrationzelle mit einem Fassungs-
vermögen von 300-350 mL verwendet. Da dieses System in Kombination mit
Membranen aus regenerierter Zellulose für den Einsatz mit wässrigen Lösun-
gen bestimmt ist, musste es für die zu fraktionierenden organisch gelösten Pro-
ben entsprechend aufgerüstet werden. Zunächst wurden die Original (Gummi-)
Dichtungen gegen silikongemantelte ausgetauscht. Die von Millipore zu diesem
Zweck angebotenen EPDM-Dichtungen sind *nicht* geeignet, da sie in THF einen

5 Experimenteller Teil

grünen Farbstoff eluierten. Anschließend wurde versucht, die Membranen (Millipore PLHK 0710 oder Amicon Diaflo YM 100, beide mit einem Cut-Off von 100 000 g/mol) stufenweise mit Mischungen aus THF und Wasser für den Gebrauch mit reinem THF zu konditionieren. Dies war in 5-6 Schritten möglich, wobei es wichtig war, den THF Gehalt – vor allem anfangs – nur langsam zu steigern und den Überdruck niedrig zu halten. Da die Membranen dabei versprödeten und sich verwarfen (Faltenbildung), und die Achse, die den Magnetrührfisch positionierte, bis knapp über den Boden der Zelle reichte, kam es dabei in fast allen Fällen über kurz oder lang zum Bruch der Membran. Daraufhin wurden von der mechanischen Werkstatt angefertigte kürzere Achsen eingebaut, woraufhin die Zelle geeignet war, in THF gelöste Bürstenpolymere von ihren Seitenketten zu trennen. Allerdings wurden weiterhin ca. 30-40 % der eingebauten Membranen während der Konditionierung undicht gegen die Bürstenpolymere und das System ließ sich nicht für andere organische LM erweitern – wichtig waren vor allem DMF, Cyclohexan, Benzol und Chloroform um die molekularen Netzwerke aufzuarbeiten bzw. umzulösen.

Gelöst wurde das Problem schließlich in Zusammenarbeit mit M. Maskos, S. Scholz und M. Groß [139] [43] durch den Einsatz von silanisierten Keramikmembranen die wegen ihrer Sprödigkeit hochelastische Auflagen und Dichtringe aus Kelraz (Fluorkautschuk, Dupont) benötigen. Die aus TiO_2 bestehenden Membranen sind mit 2 und 7 nm Porenweite erhältlich und müssen vor dem Einsatz silanisiert werden, um Adsorption des gelösten Polymers – und damit ein Verstopfen der Membran – zu verhindern. Dazu wird die Membran über Nacht in eine Lösung von Triethylethoxysilan (1 %) und Trichlormethylsilan (0,25 %) in THF gelegt und noch zweimal mit THF nachgespült. Für diese Arbeit wurden wegen des schnelleren Durchlaufs – wegen der spröden Membran sollte der Überdruck $< 0,3$ bar sein – in allen Fällen Membranen mit 7 nm Poren benutzt. Die Konzentration des Bürstenpolymers wurde in allen Fällen unter 10 g/L (1 %) gehalten. Wird dies beachtet und darauf geachtet, dass die UF nicht trockenläuft, kann die Membran bei sofortigem Ausspülen erfahrungsgemäß für bis zu 20 Proben verwendet werden, bevor sie durch Probenreste so stark verschmutzt, dass der Durchlauf deutlich nachlässt.

Mit diesem Aufbau lässt sich ein Bürstenpolymer mit anfänglich etwa 50 % Seitenkettenanteil durch 6 maliges Auffüllen eines Restvolumens von ca. 50 mL vollständig seitenkettenfrei gewinnen.

Dieser UF Aufbau wurde auch für die Aufarbeitung von Veresterungen der hydroxylierten PS-PI Bürste 19BOH (5.1.10.6) sowie das Umlösen der molekularen Netzwerke aus PS-PI Bürsten verwendet. Um diese (ohne Trocknung) für die Neutronenstreuung in deuterierte LM zu überführen, wurden zunächst durch mehrfaches Spülen mit (über KOH destilliertem) THF niedermolekulare Nebenprodukte entfernt und dann ein Restvolumen von 15 mL fünfmal mit CDCl_3 , dem günstigsten deuterierten LM auf 50 mL aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wurde in Schraubverschlussflaschen per Argonstrom auf ein minimales Restvolumen einge-

engt und wechselweise dreimal mit je 3-4 mL Toluol-d8 gelöst/abgedampft, bevor die Lösung über Millipore Dimex Filter direkt in die NS-Küvetten filtriert wurde. Eine äquivalent behandelte LM Probe zeigte in der NS exakt gleiche Intensität wie reines Toluol-d8.

5.1.10 Polymeranalogue Umsetzungen

5.1.10.1 Interne Vernetzung von PVP-PMM

Mainz: In 25 mL RK wurden durch Mischung von entsprechenden Stammlösungen je 10 mg PVP47B-N11 (0,1 mmol VP-Einheiten) in Nitromethan (Gesamtvolumen jeweils 10 mL) mit 2,5; 5; 10; 20 und 40 mol%, α , α' -Dibromo-para-Xylol (DBX) versetzt. Wegen der schlechten Löslichkeit von DBX wurden einige Tropfen Benzol zugesetzt, die Lösung war daraufhin in der Wärme homogen. In den verschlossenen Kolben wurde für eine Woche bei 60 °C im Ölbad vernetzt, zum Vergleich wurden auch noch zwei Proben mit 40 bzw. 80 mol% Benzylbromid unter gleichen Bedingungen quaternisiert. Da sich aus Nitromethan keine brauchbaren AFM-Aufnahmen machen ließen, wurden die leicht gelblichen Proben zur Aufarbeitung in -60 °C kalten Ether gefällt, mit Methanol aufgenommen, nochmals gefällt und mit d4-Methanol wieder aufgenommen. Ein Versuch, eine der Proben (DBX 10) zwischen den Fällungen am Ölvakuum zu trocknen endete mit partieller Unlöslichkeit. Die erhaltenen deuterio-methanolischen Lösungen gaben wegen der durch die Vernetzung extrem verlangsamten Relaxation keine auswertbaren Spektren, qualitativ konnte die fortschreitende Vernetzung durch die immer breiteren Peaks aber nachvollzogen werden.

Für die Langzeit-Monitorisierung der Vernetzung durch Lichtstreu-Experimente wurde eine Küvette verwendet, die mittels eines Teflonhahns dicht verschließbar war (Eigenbau der Glasbläserei aus einer 18 mm Hellma Küvette). In dieser Küvette wurde – durch eine als Trichter fungierende, in den Acetonbrunnen staubfrei gespülte Pasteurpipette – eine Lösung von 0,01 g/L PVP47B2N1 (5.1.9.1) in DMF mit 1 mM Bu_4NBr mit 40 mol% DBX versetzt und verschlossen. Die Reaktion wurde bei 20 °C und Lichtausschluss (Lagerung in der Lichtstreuung) gehalten.

5.1.10.2 Hydroxylierung eines PVP-PMM

Mainz: Versuchshalber wurde das PVP47B2-PMM mit 1-Bromo-2,3-propandiol (BPD) quaternisiert, um aus den reaktionsträgen Pyridingruppen reaktivere Alkohole zu gewinnen: in einem 250 mL RK wurden 192 mg PVP-Probe (1,83 mmol VP) in 200 mL DMF gelöst, mit 4 g BPD (26 mmol, 14 eq) versetzt und im verschlossenen Kolben 8 Wochen gerührt. Die Lösung ließ sich nicht brauchbar fällen und wurde daher durch UF mit DMF aufgearbeitet (siehe 5.1.9.4). Die Probe war nach Gefriertrocknung aus Dioxan unlöslich in allen erfahrungsgemäß in Frage kommenden LM (erprobt wurden Wasser, Aceton, Chloroform, Alkohole, DMF

5 Experimenteller Teil

und Acetonitril) wobei nicht klar war, ob es sich um eine physikalische Vernetzung durch starke Wasserstoffbrücken oder um chemische Vernetzung durch Nebenprodukte oder -reaktionen handelte.

5.1.10.3 Epoxidierung einer PS-b-PB Seitenkette

Bordeaux: Die Epoxidierung der Doppelbindungen von Polybutadien wurde anhand der Seitenkette CW14 (PS18PB25) erprobt:

Die genaue Konzentration der MCPBA (Aldrich) wurde iodomertrisch bestimmt: 77% (Doppelbestimmung). In einem 250 mL RK mit Rührfisch wurden 6,41 g der CyH-Lsg von CW14 vorgelegt (1,04 g CW14, entspricht 7,98 mmol Butadieneinheiten). 3,03 g MCPBA wurden in 100 mL Toluol gelöst (31,4 mg/mL roh, 24,2 mg/mL (140 mmol/L aktiv); trübe Lsg) und mit einigen Spateln MgSO_4 = zur Trocknung versetzt. Die Aufschlammung wurde nach 1 h filtriert, 63 mL (entspricht 8,83 mmol, 1,1 eq) der nun klaren Lösung wurden zu dem umzusetzenden Polymer in den Kolben gegeben und der Ansatz über Nacht gerührt.

Aufarbeitung: Am nächsten Morgen enthielt der Kolben eine größere Menge weißen kristallinen Niederschlag (die entstandene Säure). Die von Antonietti et al. durchgeführte Fällung der überstehenden Lösung in MeOH wurde mit einigen mL ausprobiert, führte jedoch – vermutlich durch das wesentlich kleinere Molekulargewicht – nicht zu einem Niederschlag sondern zu einer stabilen Suspension. Daher wurden zu der toluolischen Lsg etwa 50 mL CH_2Cl_2 gegeben und zweimal mit je 50 mL KCl-Lsg in Wasser (ca. 5%ig) und einmal mit 50 mL Wasser ausgeschüttelt um die Benzoesäure zu entfernen. Die trübe organische Phase wurde durch Zugabe von 2-3 Spateln MgSO_4 = getrocknet, blieb aber, auch nach einer Filtration über einen Faltenfilter trüb. Die Lösung wurde eingengt und auf der Schnell-GPC charakterisiert: $M_n = 3,8 \text{ kg/mol}$, $PD = 1,14$ (RI-Detektion) mit deutlichem tailing zu größeren Molmassen. Die restliche Lösung wurde in -100°C (Aceton/flüssig N_2) kaltes Pentan gefällt, der feine NS ballte bei Auftauen zusammen. Nach Abtrennen der überstehenden Lösung wurde das Produkt im Vakuum getrocknet und unter N_2 -Atmosphäre bei -18°C gelagert. Eine NMR Probe (CDCl_3) zeigte deutlich ungelöste Anteile (schwache Signale trotz relativ großer Einwaage), einen deutlichen Restgehalt an Benzoesäure sowie nur ca. 50% Umsatz an Doppelbindungen. Etwa 12 h nach der NMR Analyse wurde die Probe trüb und war daraufhin in keinem Lösungsmittel mehr löslich (Vernetzung durch Säurekatalyse).

5.1.10.4 Hydroborierung einer PS-b-PB Seitenkette

Bordeaux: Die Hydroborierung der Doppelbindungen von Polybutadien wurde ebenfalls anhand der Seitenkette CW14 erprobt: In einen ausgeheizten 250 mL RK mit 2 Teflonhähnen (Anschlüsse: NS19 und Olive) und Rührfisch wurden im N_2 -Gegenstrom 15,94 g der CyH-Lsg von CW14 eingespritzt (2,25 g CW14,

entspricht 17,3 mmol Butadieneinheiten). Das Polymer wurde durch zweimaliges Einkondensieren und Trockenevakuierten von ca. 20 mL THF (getrocknet über Na/Benzophenon) grob getrocknet und in 100 mL trockenem einkondensiertem THF gelöst. Bei -10°C (per Kryostat temperiertes iPrOH Bad) werden dann über einen ausgeheizten Tropftrichter innerhalb einer halben Stunde unter N_2 -Atmosphäre 42 mL 9-BBN Lösung (Aldrich, 0,5M in THF entspricht 21 mmol, 1,2 eq) zugegeben. Der RK wurde nach vollständiger Zugabe bis zum Sieden des THF evakuiert und verschlossen, das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei -10°C gerührt. Morgens wurde der RK unter N_2 -Atmosphäre gesetzt, die Hydroborierung durch Zugabe von 5 mL entgastem MeOH abgebrochen und 15 min nachgerührt. Für die Oxidation wurden dann zunächst 2,52 g NaOH (63 mmol, 3eq bezogen auf 9-BBN) in 6 mL Wasser gelöst, entgast, über den Tropftrichter zugegeben und das Gemisch auf -25°C abgekühlt. Da die Lösung sich daraufhin kräftig trübte, wurden über den Tropftrichter noch 60 mL entgastes THF zugegeben. Zu der daraufhin wieder weitestgehend klaren Lösung wurden 6,3 mL H_2O_2 (Aldrich, 30 %, entspricht 7,41 g, 65 mmol, 3 eq bezogen auf 9-BBN) binnen 15 min zugetropft und unter N_2 -Atmosphäre über Nacht gerührt. Die morgens durch ausgefallene Borsäure trübe Mischung wurde durch Auftauen in einem Eisbad langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Gemisch wurde dekantierend abgegossen und in 800 mL Milli-Q Wasser gefällt. Der feine NS setzte sich über Nacht ab, wurde nach abdekantieren der Lösung in 25 mL Aceton gelöst und in 300 mL CyH gefällt. Der NS war wiederum sehr fein und setzte sich erst nach etlichen Stunden ab. Die Probe wurde im Vakuum getrocknet, ein NMR in Aceton- d_6 zeigte vollständigen Umsatz aller 1,2-Doppelbindungen.

5.1.10.5 Hydroborierung eines PS-b-PI Bürstenpolymers, Arbeitsbezeichnung CW19BOH

Mainz: In einen ausgeheizten 250 mL RK mit Septum, Hahn, Innenthermometer und Rührfisch wurde im N_2 -Gegenstrom 1 g des aufgereinigten PS-b-PI Bürstenpolymers CW19B eingewogen (entspricht ca. 0,5 g PI, 7,5 mmol Doppelbindungen). Das Polymer wurde unter Argonatmosphäre in 100 ml abs. THF (von Na/Benzophenon dest.) gelöst, bei -15°C langsam mit 22,5 mL 9-BBN Lösung (Aldrich, 0,5 M in THF, 11,25 mmol, 1,5 eq) versetzt und unter langsamem Auftauen im Kältebad über Nacht nachgerührt. Zu der klaren Lösung wurden am nächsten Tag bei -25°C zunächst 6 mL entgaste 6 M NaOH (36 mmol, 3,2 eq bezogen auf 9-BBN) gegeben, 30 min gerührt und dann 3,66 mL (3,95 g, 40 mmol, 3,6 eq bezogen auf 9-BBN) H_2O_2 (35 %) zugegeben. Die zunächst zweiphasige Mischung wurde nach Schütteln trüb aber einphasig und wurde über Nacht langsam im Kältebad auftauen lassen. Die Mischung wurde dann eine Stunde bei 55°C gerührt, woraufhin sich zwei klare Phasen bildeten. Durch Einfrieren des Kolbens in einem iso-Propanol/flüssig- N_2 Kältebad wurde die untere (wässrige) Phase fest und die obere konnte dekantierend abgegossen werden. Nach viermaliger Fällung

5 Experimenteller Teil

in eine 1:1 Mischung aus 0,25 M NaOH und Methanol (aus THF/Methanol Mischungen) wurde das Polymer aus Dioxan (stark opaleszierende bis leicht trübe Lösung) gefriergetrocknet, ein letzter Dank geht an die Cantina Sociale Cooperativa s.r.l für ihren ausgezeichneten Primitivo. Ausbeute 1,02 g. Charakterisierung:

GPC (DMF, RI)

CW19BOH: $M_p = 989$ kg/mol, $M_n = 1010$ kg/mol, PD = 1,52

5.1.10.6 Zimtsäure-Veresterung des hydroxylierten PS-b-PI Bürstenpolymers CW19BOH

In einem 100 mL Schlenk RK mit Septum wurden 132 mg 19BOH (0,80 mmol -OH Gruppen) über Nacht am Diffusionsvakuum getrocknet und in 12 mL abs. Pyridin gelöst. Diese Lösung wurde langsam bei 0 °C zu einer Lösung von 2,7 g trans(para-Nitro)-Zimtsäurechlorid (12 mmol, 15 eq) in 200 mL abs. THF gegeben und über Nacht gerührt. Aufarbeitung: der Ansatz wurde in der UF (5.1.9.4) dreimal mit DMF und dreimal mit THF gespült, die Lösung wurde bis zur Verwendung unter Lichtausschluss in einer Schraubverschlussflasche aufbewahrt. Charakterisierung:

GPC (DMF, UV)

CW19BO-Z: $M_p = 998$ kg/mol, $M_n = 526$ kg/mol, PD = 2,65

Ein analoger Ansatz mit Methacrylsäurechlorid wurde bei der Aufarbeitung trüb und schließlich unlöslich, MAS-NMR zeigte die erfolgreich Umsetzung.

5.1.10.7 Spaltung der t-Butylester von PtBMA

Polymakromonomer CW6BR3 In einem 500 mL RK wurde 1,36 g des PtBMA PMM (5.1.6) in 200 mL Dioxan gelöst, am Rückfluss gekocht und mit 8 mL konz. HCl versetzt. Die anfängliche leichte Trübung verschwand nach ca. 15 min im Laufe der fortschreitenden Esterspaltung. Nach 25 min trat wiederum eine Trübung auf, die sich mit der Zeit verstärkte. Durch tropfenweise Zugabe von 15 mL Wasser (Milli-Q) im Laufe der nächsten Stunde wurde ein Ausfallen der Probe verhindert, die Lösung wurde über Nacht am Rückfluss gekocht und ohne Fällung direkt gefriergetrocknet.

Poly(α -MS)-b-Poly(t-BMA) MM CW13F In einem offenen 500 mL RK wurden 5,0 g des MM (siehe 5.1.6) in 300 mL Benzol (von AIBN destilliert) gelöst, mit 30 mL Trifluoressigsäure versetzt, über Nacht gerührt und gefriergetrocknet. Ausbeute 4,0 g

5.1.10.8 Bromierung von PS-b-PI-Seitenketten und Bürsten

Je 90 mg (0,74 mol Isopreneinheiten) der Seitenkette und der Bürste CW19 (siehe 5.1.8.3) wurden in 100 mL Benzol gelöst, mit 3 mL (0,78 mmol Br₂) einer Br₂ Maflösung (4,2 g, 26 mmol in 100 mL CCl₄ entspricht 42 mg/mL, 0,26 mmol/mL) versetzt, über Nacht gerührt, in MeOH gefällt und aus Benzol (trübe Lösungen) gefriergetrocknet. Beide Proben waren daraufhin unlöslich, alle weiteren Bromierungsversuche wurden direkt in LS-Küvetten durchgeführt.

5.1.10.9 Interne Vernetzung von PS-b-PI-g-PCEVE Bürsten

Köln: In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. B. Tiede wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln Lösungen PI enthaltender Bürsten zur internen Vernetzung mit einer ⁶⁰Co-Quelle bestrahlt. Die Probelösungen wurden dazu mit exakt eingewogener Konzentration in luftdicht verschlossenen Gläschen bzw. Ampullen in den Reaktor gebracht. Wenn nicht anders angegeben, war die Temperatur während der Bestrahlung 18 °C; folgende Dosen wurden berechnet:

X1-thf-PS 20-PI 31-gob 70: 59,9 kGy
 X 2-thf-PS 20-PI 31-gob 70: 119,7 kGy
 X 3-thf-PS 20-PI 31-gob 70: 179,6 kGy
 X 4-thf-PS 20-PI 31-gob 70: 241,1 kGy
 X 6-thf-PS 20-PI 31-gob 70: 342,0 kGy

X 3-PS 27-PI 35-gob (Alle 3 Proben): 144,1 kGy
 X 3-CyH-PS 20-PI 31-gob 70: 167,3 kGy bei 25 °C
 X 2-dma-PS 20-PI 31-gob 70: 106,5 kGy
 X 2-dma-PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68: 106,5 kGy

Mainz: Die Experimente zur Photo-Vernetzung der mit Zimtsäure funktionalisierten Bürste CW19BO-Z (s. Abschnitt 5.1.10.6) wurden in derselben Vorrichtung durchgeführt, die für die Versuch zur Photo-Polymerisation verwendet wurde (Abschnitt 5.1.7.7). Für Versuche zu Bromierung und Vernetzung mit Ethylendiamin wurden Lösungen bekannter Konzentration der Reagenzien zu der jeweiligen Polymerprobe in die LS-Küvette filtriert.

5.2 Messungen

5.2.1 GPC

Da die GPC Messungen in Bordeaux nicht wiederholbar waren, wurden für Vergleiche alle aufgearbeiteten Proben auf den Anlagen in Mainz gemessen (‘Charakterisierung’), die Angaben in den Synthesvorschriften dagegen beziehen sich auf die Messungen in Bordeaux.

5 Experimenteller Teil

5.2.1.1 Bordeaux

Im LCPO wurden die Pumpen der GPC Anlagen aus Sicherheitsgründen abends abgeschaltet, so dass die Reproduzierbarkeit von Messungen – insbesondere morgens – wegen Druckschwankungen nicht sehr gut war. Die gegratteten Bürstenpolymere lagen durch ihre Größe außerdem nahe der Ausschlussgrenze der 1h Anlage, so dass artifizielle hochmolekulare Schultern auftraten. Es wurden nur Messungen in THF durchgeführt, wozu zwei Anlagen zur Verfügung standen:

Schnell-GPC Diese Anlage wurde benutzt, um Rohproben während der laufenden Synthese grob zu charakterisieren, da die Durchlaufzeit nur 15 min betrug. Aufbau: HPLC-Pumpe JASCO 880-PU, UV-Detektor Rainin Dynamax UV-C, RI-Detektor Varian RI-4. Säule PSS SGV Linear M 8x300 mm, particle size 5 μm , pore size 1 500 Å.

1h-GPC Alle Messungen in Bordeaux, die nicht als ‚Schnell-GPC‘ hervorgehoben sind, wurden auf dieser Anlage gemacht, da die Trennleistung deutlich besser war (Durchlaufzeit hier 1 h). Aufbau: HPLC-Pumpe Varian 2510, UV-Detektor Varian 2550, RI-Detektor Varian RI-Star 9040. Säulensatz: TSK-Gel von Tosohaas (G2000H_{HR}) 250 Å, (G3000H_{HR}) 1 500 Å, (G4000H_{HR}) 10 000 Å und (G5000H_{HR}) 100 000 Å.

5.2.1.2 Mainz

THF Polymakromonomere und gegrattete Bürstenpolymere wurden standardmäßig auf einer THF-GPC mit kombinierter RI (Waters Refraktometer 410) und UV-Detektion (standardmäßig bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ mit Waters UV-Detektor 486) gemessen, der Säulensatz (PSS SDV mit Porengrößen von 1 000 000, 100 000, 10 000 und 1 000 Å) wurde mit einem Säulenofen konstant auf 40 °C gehalten. Betrieben wurde die Anlage mit einer Waters HPLC-Pumpe 510, einem Degasser ERC-3114 und einem Autoinjektor (Gilson Abimed 234) Volumenstrom von 1 mL/min. Die Injektion der Polymerlösung (1-10 mg/mL) erfolgte über eine 20 μL Probenschleife, die mittels eines 6-Port Ventils gefüllt und entleert werden konnte. Makromonomere und Seitenketten wurden auf derselben Anlage unter Benutzung eines Oligomer-Säulensatzes (PSS-SDV Porengröße 1 000, 500 und 100 Å) vermessen.

Chloroform Die Chloroform-GPC war baugleich mit der THF-Anlage.

DMF Die DMF-GPC wurde mit einer Hitachi L-7110 HPLC Pumpe und einem Gastor 102 Degasser betrieben, Detektoren waren ebenfalls Waters RI 410 und Waters UV 486 (Detektion standardmäßig bei $\lambda = 275 \text{ nm}$). Dem Lösungsmittel war zur Unterdrückung von Polyelektrolyteffekten 1 g/L LiBr zugesetzt,

der Säulensatz (MZ Gel SDplus, 1 000, 10 000 und 1,000 000 Å Porenweite, 5 µm Partikelgröße) wurde in einem Säulenofen auf 60 °C temperiert.

5.2.2 NMR

NMR-Spektren von Reagenzien und Seitenketten wurden auf einem AC 200 bzw. AM 400 Spektrometer von Bruker gemessen. Die Probenkonzentration betrug etwa 20-30 mg/mL, als interner Standard zur Bestimmung der chemischen Verschiebung wurde das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels benutzt.

Zur Umsatzbestimmung der Doppelbindungen in den molekularen Netzwerken wurden am MPI für Polymerforschung 700 MHz ¹H-HR-MAS (10 kHz MAS) Spektren der gefriergetrockneten Proben aufgenommen und mit ebensolchen der Ausgangsbürsten verglichen.

5.2.3 MALDI-ToF

Massenspektroskopie wurde mit einem ToFSpec E der Firma Micromass durchgeführt, als Matrices wurden verwendet: Dithranol/AgOTf für Polystyrol und Polyvinylpyridin.

5.2.4 Lichtstreuung und Neutronenstreuung

5.2.4.1 Probenvorbereitung

Die gesamte Probenvorbereitung bis zum Aufsetzen der Küvettendeckel wurde in einer staubfreien ‚Flowbox‘ durchgeführt: Lösungen wurden vor der Messung durch Filtration über Millipore-Filter von Staub befreit. Der Standardfilter dazu war wegen des geringen Probenvolumens ‚Dimex‘ (hydrophilisierte PTFE-Membran mit 0,22 µm Poren) oder alternativ ‚Millex LG‘ (gleiche Membran). Um Konzentrationsverluste durch Adsorption der Probe im Filter zu vermeiden, wurden die ersten 2-3 mL des Filtrats verworfen. Im Zweifel (z. B. Druckaufbau beim Filtrieren) wurden die Proben zum Vergleich der Countrate über die gleiche Membran größerer Porenweite filtriert z. B. ‚Millex LCR‘ oder ‚LH‘ statt ‚LG‘ (0,45 µm bzw. 5 µm statt 0,22 µm Poren).

Lösungen der PS-b-PI Bürsten und ihrer Netzwerke in Dimethylacetamid (DMA) ließen sich nicht über diese Filter filtrieren, hier wurde ‚Millex FG‘ (PTFEMembran mit 0,22 µm Poren) eingesetzt. Proben von PVP oder quaternisiertem PVP in Nitromethan ließen sich über keinen der Filter des Millipore Programmes verlustfrei filtrieren. Bei Verdünnung einer Konzentrationsreihe in der Küvette wurden alle Volumina durch Rückwiegen der verschlossenen Küvette unter Annahme der Dichte des reinen Lösungsmittels bestimmt.

Küvetten (∅ = 18 mm) wurden mit Hellmanex (ca. 2 %ige Lösung für 2-3 h) gereinigt, in hartnäckigen Fällen mit ‚Piranha‘ (siehe 5.1.4) über Nacht. Vor Gebrauch

5 Experimenteller Teil

Lösungsmittel	η / cP	n_D^{20}	Lösungsmittel	η / cP	n_D^{20}
Aceton	0,324	1,3588	Aceton 25 °C	0,303	x
Benzol	0,651	1,5011	Benzol 25 °C	0,6027	x
Chloroform	0,568	1,4459	Cyclohexan	0,979	1,42623
Cyclohexan 25 °C	0,893	x	DMA	0,997	1,4371
DMF	0,879	1,4305	Ethanol	1,200	1,3611
Methanol	0,597	1,3288	Methanol 25 °C	0,550	x
Methylethylketon	0,43	1,3788	Nitromethan	0,631	1,3817
Propanol-2	2,27	1,3776	Propanol-2 25 °C	2,04	x
THF	0,486	1,405	THF 25 °C	0,4637	x
Toluol	0,59	1,4961	Toluol 25 °C	0,5491	x

Tabelle 5.1. Brechungsindices und Viskositäten der verwendeten Lösungsmittel. Temperatur ist – wenn nicht anders angegeben – 20 °C.

wurden Küvetten und Deckel mindestens 15 min in einem ‚Acetonbrunnen‘ staubfrei gespült und zum Abdampfen von Acetonresten in der Flowbox kopfüber auf einen Küvettenständer gestellt.

Spritzen (Hamilton) und ihre Stempel wurden direkt nach Gebrauch mit dem jeweiligen LM gespült, mit THF und Aceton nachgespült und bei 60 °C in einem Trockenschrank in der Flowbox aufbewahrt. Um Verdampfung und dadurch Konzentrationsänderung zu vermeiden, wurde die jeweilige Spritze 5-10 min vor der Filtration aus dem Trockenschrank genommen.

Die Temperatur der Badküvette wurde in allen Fällen mittels eines Thermostaten auf $\pm 0,1$ °C genau kontrolliert; standardmäßig wurde bei 20 °C gemessen. Für Messungen bei anderen Temperaturen wurden Dichte und Viskosität entsprechend korrigiert, auf eine Korrektur des Streuvektors q mit dem ebenfalls veränderten Brechungsindex wurde verzichtet, da der Fehler der im Bereich von 5-40 °C klein ist. Die Brechungsindices und Viskositäten aller verwendeten LM zeigt Tabelle 5.1, die gemessenen dn/dc -Werte Tabelle 5.2.

Es wurde an drei verschiedenen Aufbauten gemessen:

5.2.4.2 Rote Anlage

Die Lichtstreuanlage befand sich auf einem optischen Tisch und bestand aus einem Helium/Neon Laser (JDS Uniphase 1145 P-3083, $\lambda = 633$ nm, 35 mW), einem Goniometer SP86 von ALV (Langen) einer Avalanche Fotodiode und einem ALV 3000 Korrelator/Strukturator. Bedient wurde die Anlage über einen gewöhnlichen PC unter Verwendung des Messprogrammes ‚ODIL‘, gemessen wurde normalerweise statisch in 5° Schritten von 30 bis 150° und dynamisch in 20° Schritten, ebenfalls von 30-150°. Für einen Zimplot wurden in der Regel 5-6 Konzentrationen mit 5 runs à 10 s pro Winkel vermessen (Count rate maximal 500 kHz). Bei dynamischen Messungen wurden ebenfalls 5 runs pro Winkel mit einer Korrela-

Arbeitsbezeichnung	Probe	Lösungsmittel	dn/dc
19H	PCEVE 1100	THF	0,0875
19B	PS 20-PI 31-gob 70	THF	0,160
19BOH	PS 20-PI-OH 31-gob 70	DMF	0,1297
22B	DPE-EVE 1100	THF	0,1607
24B	PS 27-PI 35-gob 80	THF	0,1679
24B,50%	PS 27-PI 35-gob 36	THF	0,1672
25B 10%	PS 45-gob 9	THF	0,1733
25B 20%	PS 45-gob 11	THF	0,1755
25B 30%	PS 45-gob 13	THF	0,180
25B 80%	PS 45-gob 43	THF	0,1811
25B (100%)	PS 45-gob 67	THF	0,1829
25MAB	PS 45-pmm 1750	THF	0,184
26B	PS xx-PI yy-gob zz	THF	0,1665
27B	PS 17-PI 18-gob	THF	0,1685
28B	PS 45-co-PS 17-PI 18-gob 68	THF	0,1861
3B5*	PnBMA 44-pmm	Aceton	0,1214
47B*	PnBMA 44-co-PtBMA 33	Aceton	0,1201
6B-R3	PtBMA 26-pmm 444	THF	0,08306

Tabelle 5.2. Im Rahmen dieser Arbeit gemessene Brechungsincremente: Alle Werte bei $\lambda = 633$ nm, 20°C außer * = 514 nm, 20°C .

tionszeit von mindestens 90s gemessen und die Summe der nach Übereinstimmung von Basislinie und Farpoint selektierten Runs mit ODIL in ein Contin File überführt. Der bi-exponentielle Fit mit dem Programm ‚SIMPLEX‘ dieser Werte lieferte die apparenten Diffusionskoeffizienten.

5.2.4.3 Grüne Anlage

Grundsätzlich gleicher Aufbau wie die rote Anlage mit folgenden Komponenten: Stabilite 2060-4S Argonionenlaser ($\lambda = 514$ nm, 250 mW) von SpectraPhysics, Goniometer SP-125 (ALV Langen) und ALV-5000 Multi-Tau Korrelator. Dynamische Messungen wurden hier mit dem Messprogramm ALV-5000 durchgeführt, das automatisch Mittelwertfiles generiert, die dann, nach Temperatur- und gegebenenfalls Viskositätskorrektur, direkt mit SIMPLEX gefittet werden konnten.

5.2.4.4 GPC-MALLS

Es handelte sich hier um die Kombination einer Vielwinkel-Lichtstreuanlage mit einer Durchflusszelle (Eigenbau, Volumen $38 \mu\text{L}$), die an den Ausgang des RI-Detektors einer THF-GPC (Hitachi HPLC Pumpe L-7110, Degasser Degasys Uniflows DG-1210, Säulensatz von MZ mit $10\,000 \text{ \AA}$, $100\,000 \text{ \AA}$. und $1\,000\,000 \text{ \AA}$

5 Experimenteller Teil

Porenweite) angeschlossen war. In den Topf in dem sich das toluolische Index-matching Bad befindet, waren bei 19 verschiedenen Steuwinkeln Glasfaserleiter eingelassen, die das Streulicht zum Detektor (ALV 1800) leiten. Da über das RI-Signal die Konzentration der jeweils eluierten Lösung bekannt war, konnten so alle 4 s Trägheitsradius und Molmasse im aktuellen Eluat bestimmt werden. Es wurde ein roter Kryptonionenlaser (SpectraPhysics 2060-KR-R, $\lambda = 633$ nm) verwendet.

5.2.4.5 dn/dc Messungen

Die erforderlichen dn/dc Messungen wurde mit einem Scanning Michaelson Interferometer durchgeführt. Pro Polymerprobe wurden 7 Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 g/L über Nacht auf 20 °C temperiert und jeweils dreimal eingespritzt. Zwischen den einzelnen Konzentrationen wurde jeweils Lösungsmittel vermessen um die Basislinie festzulegen, die erhaltenen Mittelwerte der Phasenverschiebung und ihre n -fachen wurden gegen die Konzentration aufgetragen; die Steigung einer Gerade durch alle Punkte ergab den Messwert.

5.2.4.6 Neutronenstreuung

Neutronenstreuung wurde an der SINQ-SANS 1 beamline am Paul Scherrer Institut in Villigen (Schweiz) bei 25 °C (thermostatisierter Probenstisch) und drei Detektorentfernungen (2, 6 und 18 m) gemessen. Die Rohdaten wurden mit dem Programm GRASP (Version 3.991) und den bei 18 m gemessenen Transmissionen sowie den Intensitäten von Wasser, Cadmium und Leerküvette reduziert. Nach Abzug von Lösungsmittelintensität und Wichtung mit Konzentration und Kontrastfaktor wurden Kurvenanpassungen mit dem in der Gruppe von Prof. J. S. Pedersen entwickelten Programm ‚lsqmainzx‘ gemacht, die Kuhlänge, Radialverteilung und Konturlänge lieferten. Für unterschiedliche Konzentrationen einer Probe wurden dabei für die ersten Anpassungen stets dieselben Startwerte benutzt, die Chiquadrat der Fits lagen – wenn nicht entsprechend anders ange-merkt – in allen Fällen unter 5, in der Regel bei ≤ 2 . Im Fall der kombinierten NS und LS Daten wurden die für $c \rightarrow 0$ extrapolierten LS Daten anschließend an den ‚Hauptfit‘ nochmals mit den erhaltenen Werten angefitet, um eine korrekte Konturlänge und einen den Parametern entsprechenden Trägheitsradius zu erhalten und mit dem der LS zu vergleichen.

Die verwendeten Lösungsmittel stammten von der Deutero GmbH, folgende physikalische Größen wurden verwendet:

d^8 -Toluol: $M = 100,21$ g/mol; $\rho = 0,943$ g/mL

d^{12} -Cyclohexan: $M = 96,26$ g/mol; $\rho = 0,893$ g/mL

d^8 -Isopropanol: $M = 68,16$ g/mol; $\rho = 0,890$ g/mL

d^6 -Aceton: $M = 64,13$ g/mol; $\rho = 0,872$ g/mL

d^6 -Ethanol: $M = 52,12$ g/mol; $\rho = 0,892$ g/mL

5.2.5 AFM

Alle AFM-Aufnahmen wurden an Luft mit einem Nanoscope 3 (,Multimode‘) von Digital Instruments im Tapping Mode bei Raumtemperatur aufgenommen. Dazu wurden Siliciumspitzen mit einem ungefähren Spitzenradius von 10 nm, einer Federkonstante von 40-60 N/m und Resonanzfrequenz zwischen 300 und 400 kHz verwendet (z. B. Olympus Micro Cantilever OMCL-AC160TS-WZ oder Nanosensors pointprobe NCH-W).

Typische Einstellungen in der Mess- und Regelsoftware (Nanoscope Version SPM-442r4) waren: SPM feedback = Amplitude; Input feedback = off; Z-modulation = 1; integral gain = 0,2; proportional gain = 0,8; Amplitude setpoint = 1,2 bis 1,7 V; engage setpoint = 0,95. Alle Aufnahmen hatten ein Aspektverhältnis von 1 und bestehen entsprechend aus 512 · 512 Punkten. Aus dem eben gesagten ergibt sich, dass die Amplitude – da Regelgröße – an und für sich kein Signal liefern sollte. Dies ist nicht so, daher wurden standardmäßig Höhen- und Amplitudenbild aufgenommen, da im zweitgenannten häufig ein sehr guter räumlicher Eindruck der Probe entstand und vor allem bei Komplexen häufig auch deutlich mehr innere Struktur zu erkennen war, als im Höhenbild. Das ebenfalls erhältliche Phasenbild, zeigte in allen Vergleichen eine wesentlich schlechtere Auflösung.

Übersichtsbilder mit einer Kantenlänge von 4 μm wurden i. a. mit einer scan rate von 1 Hz gemessen, ausgewertet wurden wegen der besseren Auflösung ausschließlich Bilder mit 3, 2 und 1 μm Kantenlänge (scan rate 0,5 bis 2 Hz). Die Höhenanalysen wurden ebenfalls mit der Partikel-Analyse Funktion der Nanoscope III Software durchgeführt, sofern nicht als Einzel-Querschnittsanalyse hervorgehoben.

5.2.5.1 Schleuderbeschichtung (,spin coating‘)

Für die Schleuderbeschichtung wurde typischerweise ein Tropfen der entsprechenden Lösung (ca. 0,03 bis 0,1 g/L) aus etwa 3 cm Höhe bei 4 000-5 000 U/min auf das Substrat fallen gelassen. Der Spinner lief zur vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels noch etwa 5-10 s nach, die so erzeugten Proben wurden i. A. direkt vermessen.

5.2.5.2 Substrate

Es wurde frisch abgezogenes Mica und kohlebedampftes Mica verwendet. Die Kohlebeschichtung wurde mit einer Bedampfungsanlage von Bal-Tec (Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage MED 20) durchgeführt, Schichtdicken von 10-15 nm stellten sich als optimal heraus.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Bray, *Cell Movements: From Molecules to Motility*, Garland Publishing, New York (2nd Ed. **2001**)
- [2] G. M. Whitesides; J. P. Mathias; C. T. Seto, Molecular Self/Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures, *Science*, **1991**, *254*, 1312
- [3] D. H. Freedman, Exploiting the Nanotechnology of Life, *Science*, **1991**, *254*, 1308
- [4] I. Amato, The Apostle of Nanotechnology, *Science*, **1991**, *254*, 1310
- [5] H. Weller, Selbstorganisierte Überstrukturen aus Nanoteilchen, *Angewandte Chemie*, **1996**, *108*, 1159
- [6] M. Antonietti; C. Göltner, Überstrukturen funktioneller Kolloide: eine Chemie im Nanometerbereich, *Angewandte Chemie*, **1997**, *109*, 944
- [7] C. M. Niemeyer, Biomolecules meet Nanoparticles Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology meets Materials Science, *Angewandte Chemie*, **2001**, *40*, 4128
- [8] A. Lendlein; H. Jiang; O. Jünger; R. Langer, Light-induced shape-memory polymers *Nature*, **2005**, *434*, 879
- [9] N. Stephenson, *Diamond Age*, Spectra, New York (**1995**)
- [10] American Chemical Society, *Science Finder*, **Version 2004.2**
- [11] R. K. Soong; G. D. Bachand; H. P. Neves; A. G. Olkhovets; H. G. Craighead; C. D. Montemagno, *Science*, **2000**, *290*, 1555
- [12] J. A. Stroschio; D. M. Eigler, *Science*, **1991**, *254*, 1319
- [13] G. Chen; A. S. Hoffman, *Letters to Nature*, **1995**, *373*, 49
- [14] J. M. Lehn *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim (**1995**)

Literaturverzeichnis

- [15] S. Förster; T. Plantenberg, *Angewandte Chemie*, **2002**, *114*, 712
- [16] T. Stephan; S. Muth; M. Schmidt, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9857
- [17] M. Schappacher; A. Deffieux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2990
- [18] K. Tsubaki; H. Kobayashi; J. Sato; K. Ishizu, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **2001**, *241*, 275
- [19] C. Li; N. Gunari; K. Fischer; A. Janshoff; M. Schmidt, *Angewandte Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1101
- [20] N. Gunari; C. Li; K. Fischer; A. Janshoff; M. Schmidt, *Polymer Preprints*, **2005**, *46 (1)*, 113
- [21] S. Rathgeber; T. Pakula; A. Wilk; K. Matyjaszewski; K. L. Beers, *The Journal of Chemical Physics*, **2005**, *122*, 124904-1
- [22] M. Gerle; K. Fischer; S. Roos; A. H. E. Müller; M. Schmidt; S. S. Sheiko; S. Prokhorova; M. Möller, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2629
- [23] K. Fischer; M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 787
- [24] M. O. Gallyamov; B. Tartsch; A. R. Khokhlov; S. S. Sheiko; H. G. Börner; K. Matyjaszewski; M. Möller, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4599
- [25] M. Saariaho; A. Subbotin; I. Szleifer; O. Ikkala; G. ten Brinke, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4439
- [26] B. Zhang, *Dissertation, Mainz*, **2004**
- [27] S. S. Sheiko; M. Gerle; K. Fischer; M. Schmidt; M. Möller, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5368
- [28] H. Kosonen; S. Valkama; J. Ruokolainen; M. Torkkeli; R. Serimaa; G. ten Brinke; O. Ikkala, *Eur. Phys. J. E*, **2003**, *10*, 69
- [29] M. Schappacher; A. Deffieux, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1991**, *12*, 447
- [30] M. Schappacher; C. Billaud; C. Paulo; A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2377
- [31] M. Schappacher; A. Deffieux, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7371
- [32] M. Schappacher; A. Deffieux, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7371
- [33] Z. Muchtar; M. Schappacher; A. Deffieux, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7595

- [34] M. Schappacher; A. Deffieux, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 4942
- [35] M. Schappacher; A. Deffieux, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 7209
- [36] B. Alberts; D. Bray; J. Lewis; M. Raff; K. Roberts; J. D. Watson *Molekularbiologie der Zelle*, deutsche Übersetzung von L. Jaenicke, VCH Weinheim (3rd Ed. **1995**), 1149ff
- [37] J. Widmer, *Dissertation, Mainz*, **2004**
- [38] R. Djalali; S.-Y. Li; M. Schmidt, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4282
- [39] M. Zhang; C. Estournès; W. Biertsch; A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mat.*, **2004**, *14* (9), 871
- [40] D. Störkle, *laufende Dissertation, Mainz*
- [41] C. Böttcher; B. Schade; C. Ecker; J. P. Rabe; L. Shu; A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 2923
- [42] M. Groß, *Diplomarbeit, Mainz*, **2003**
- [43] M. Groß, *laufende Dissertation, Mainz*
- [44] M. W. Neiser, *Dissertation, Mainz*, **2003**
- [45] M. W. Neiser; S. Muth; U. Kolb; J. R. Harris; J. Okuda; M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3192
- [46] M. Schwägler, *laufende Dissertation, Mainz*
- [47] T. Stephan, *Dissertation, Mainz*, **2002**
- [48] N. Heimann, *Diplomarbeit, Mainz*, **2003**
- [49] N. Heimann, *laufende Dissertation, Mainz*
- [50] H. Hess; G. D. Bachand; V. Vogel, Powering Nanodevices with Biomolecular Motors, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 2110
- [51] J. Berná; D. A. Leigh; M. Lubomska; S. M. Mendoza; E. M. Pérez; P. Rudolf; G. Teobaldi, F. Zerbetto, Macroscopic Transport by Synthetic Molecular Machines, *Nature Materials*, **2005**, *4* (9), 704
- [52] S. L. Fletcher; F. Dumur; M. M. Pollard; B. L. Feringa, A Reversible, Unidirectional Molecular Motor driven by Chemical Energy, *Science*, **2005**, *310*, 704
- [53] J. E. P. Rupp, *Diplomarbeit, Mainz*, **2000**

Literaturverzeichnis

- [54] M. E. Harmon; D. Kuckling; C. W. Frank, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 162
- [55] R. Yoshida; T. Takahashi; T. Yamaguchi; H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5134
- [56] K. Ysohikawa; R. Aihara; K. Agladze, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, *102*, 7649
- [57] R. Yoshida; S. Onodera; T. Yamaguchi; E. Kokufuta, *The Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, *103*, 8573
- [58] R. Yoshida; M. Tanaka; S. Onodera; T. Yamaguchi; E. Kokufuta, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, *104*, 7549
- [59] R. Yoshida; G. Otoshi; T. Yamaguchi; E. Kokufuta, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, *105*,
- [60] C. Wahnes, *Diplomarbeit, Mainz*, **2002**
- [61] Y. Nakamura; T. Norisuye, *Polymer Journal*, **2001**, *33*, 874
- [62] A. Subbotin; M. Saariaho; O. Ikkala; G. ten Brinke, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3447
- [63] K. Terao; Y. Nakamura; T. Norisuye, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 711
- [64] H. G. Boerner; K. Beers; K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4375
- [65] G. Cheng; A. Böker; M. Zhang; G. Krausch; A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6883
- [66] H. G. Börner; K. Beers; K. Matyjaszewski; S. S. Sheiko; M. Möller, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4375
- [67] F. Schön; M. Hartenstein; A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5394
- [68] Y. Inoue; T. Matsugi; N. Kashiwa; K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3651
- [69] M. Zhang; T. Breiner; H. Mori; A. H. E. Müller, *Polymer*, **2003**, *44*, 1449
- [70] S. J. Lord; S. S. Sheiko; I. LaRue; H.-I. Lee; K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4235
- [71] S. A. Jenekhe; X. L. Chen, *Science*, **1999**, *283*, 372
- [72] J. Bernard; M. Schappacher; P. Viville; R. Lazzaroni A. Deffieux, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 4942

- [73] J. Bernard; M. Schappacher; P. Viville; R. Lazzaroni A. Deffieux, *Polymer*, **2005**, *46* (18), 6767
- [74] A. Deffieux, *Persönliche Mitteilung*, **2003**
- [75] V. Héroguez; Y. Gnanou; M. Fontanille, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4791
- [76] D. Grande; J.-L. Six; S. Breunig; V. Héroguez; M. Fontanille; Y. Gnanou, *Polymers for Advanced Technologies*, **1998**, *9*, 601
- [77] V. Héroguez; E. Amedro; D. Grande; M. Fontanille; Y. Gnanou, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7241
- [78] V. Héroguez; D. Taton; Y. Gnanou, *Polymer News*, **2001**, *26*, 150
- [79] T. Lesne; V. Héroguez; Y. Gnanou; R. Duplessix, *Colloid Polym Sci*, **2001**, *279*, 190
- [80] K. Ito; S. Kawaguchi, Poly(macromonomers): Homo- and Copolymerization, Übersichtsartikel in *J. Roovers (Editor), Branched Polymers I*, Springer-Verlag (1999), S.129ff
- [81] Y. Tsukahara; K. Mizuno; A. Segawa; Y. Yamashita, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1546
- [82] Y. Tsukahara; K. Tsutsumi; Y. Yamashita; S. Shimada, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 5201
- [83] A. Strack, *Dissertation*, Universität Mainz (2000)
- [84] M. Schmidt, Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering: Application to Polymer Structure Analysis, Übersichtsartikel in W. Brown (Editor), *Dynamic Light Scattering, The Method and Some Applications*, Clarendon Press, Oxford (1993), S.372ff
- [85] G. Strobl, *The Physics of Polymers, Concepts for Understanding their Structures and Behaviour*, Springer Verlag (1997)
- [86] M. D. Lechner; K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [87] B. H. Zimm, *The Journal of Chemical Physics*, **1948**, *16*, 1093 3667
- [88] F. Hillenkamp; M. Karas, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2299
- [89] J. Spickermann; H.-J. Räder; K. Müllen; B. Müller; M. Gerle; K. Fischer; M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, *17*, 885

Literaturverzeichnis

- [90] H.-J. Räder; W. Schrepp, *Acta Polymer.*, **1998**, *49*, 272
- [91] G. Montaudo; M. S. Montaudo; C. Pulgisi; F. Samperti, *Rapid Commun. Mass Spektrom.*, **1995**, *9*, 453
- [92] S. S. Sheiko; M. Moeller, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 4099
- [93] S. S. Sheiko; M. da Silva; D. Shirvaniants; I. LaRue; S. Prokhorova; M. Moeller; K. Beers; K. Matyjaszewski, *Journal of American Chemical Society*, **2003**, *125*, 6725
- [94] T. W. Greene; P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York (2nd Ed. **1991**), 77ff
- [95] A. Hirao; H. Kato; K. Yamaguchi; S. Nakahama, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 1294
- [96] T. Ishizone; S. Han; S. Okuyama; S. Nakahama, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 42
- [97] Y. Yu; L. Zhang; A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1144
- [98] J.-P. Hautekeer; S. K. Varshney; R. Fayt; C. Jacobs; R. Jérôme; P. Teyssié, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 3893
- [99] P. Teyssié; R. Fayt; J.-P. Hautekeer; C. Jacobs; R. Jérôme; L. Leemans; S. K. Varshney. Autor; 2.Autor; ; ; ; Letzer. Autor, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.*, **1990**, *32*, 61
- [100] R. D. Allen; T. E. Long; J. E. McGrath, *Polymer Bulletin*, **1986**, *15*, 127
- [101] P. Dziezok; S. S. Sheiko; K. Fischer; M. Schmidt; M. Moeller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *24*, 2812
- [102] J. Brandrup; E. A. Immergut; E. A. Grulke (Editoren), *Polymer Handbook*, Wiley Interscience **1999**, 4. Auflage
- [103] N. Pogodina; N. V. Tsvetkov, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4897
- [104] F. S. Bates; J. H. Rosedale; H. E. Blair, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2557
- [105] E. W. Kendall; T. J. McCarthy, *Polym. Prep.*, **1992**, *33*, 158
- [106] G. Mao; S. R. Clingman; C. K. Ober; T. E. Long, *Polym. Prep.*, **1993**, *34*, 710
- [107] A. H. Gabor; E. A. Lehner; T. E. Long; G. Mao; E. C. Rauch; B. A. Schell; C. K. Ober, *Polym. Prep.*, **1993**, *34*, 284

- [108] G. Mao; J. Wang; S. R. Clingman; C. K. Ober, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2556
- [109] J. Wang; G. Mao; C. K. Ober; E. J. Kramer, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1906
- [110] Z. Muchtar, *Dissertation, Bordeaux*, **2001**
- [111] A. F. Halasa; D. F. Lohr; J. E. Hall, *Journal of Polymer Science*, **1981**, *19*, 1357
- [112] G. Mao; J. Wang; S. R. Clingman; C. K. Ober; J. T. Chen; E. L. Thomas, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2556
- [113] M. Antonietti; S. Foerster; J. Hartmann; S. Oestreich, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3800
- [114] E. Buydugan; P. Ghioca; E. G. Badea; S. Serban; N. Stribeck, *Eur. Polym. J.*, **1997**, *33*, 1713
- [115] H. Katzer; H. Heusinger, *Die Makromolekulare Chemie*, **1973**, *163*, 195
- [116] L. Mullins; D. T. Turner, *Nature*, **1959**, *183*, 1548
- [117] Y. Imai; K. Naka; Y. Chujo, *Polymer Journal*, **1998**, *30*, 990
- [118] T. M. Birshtein; O. V. Borisov; Y. B. Zhulina; A. R. Khokhlov; T. A. Yurasova, *Polymer Science USSR*, **1987**, *6*, 1293
- [119] K. Terao; T. Hokajo; Y. Nakamura; T. Norisuye, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3690
- [120] S. Lecommandoux; F. Checot; R. Borsali; M. Schappacher; A. Deffieux, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8878
- [121] S. T. Milner; T. A. Witten; M. E. Cates, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2610
- [122] Y. Ikeda; M. Beer; M. Schmidt; K. Huber, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 728
- [123] E. B. Zhulina; T. A. Vilgis, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1008
- [124] G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2825
- [125] K. B. Thurmond; T. Kowalewski; K. L. Wooley, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 6656
- [126] T. Yalcin; D. C. Schriemer; L. Li, *American Society for Mass Spectrometry*, **1997**, *8*, 1220

Literaturverzeichnis

- [127] L. Ulmer; J. Mattay; H. G. Torres-Garcia; H. Luftmann, *Eur. J. Mass Spectrom*, **2000**, *6*, 49
- [128] R. X. E. Willemse; B. B. P. Staal; E. H. D. Donkers; A. M. van Herk, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5717
- [129] C. Graf; W. Schaertl; K. Fischer; N. Hugenberg; M. Schmidt, *Langmuir*, **1999**, *15*, 6170
- [130] C. Graf; W. Schaertl; N. Hugenberg, *Adv. Mater.*, **2000**, , 1
- [131] K. Shiokawa; K Itoh; N. Nemoto, *Journal of Chemical Physics*, **1999**, *111*, 8165
- [132] A. Stradner; O. Glatter; P. Schurtenberger, *Langmuir*, **2000**, *16*, 5354
- [133] H. Huang; T. Kowalewski; E. E. Remsen; R. Gertzmann; K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11653
- [134] E. E. Remsen; K. B. Thurmond; K. L. Wooley, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3685
- [135] K. L. Wooley, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1397
- [136] K. Tsubaki; K. Ishizu, *Polymer*, **2001**, *42*, 8387
- [137] W. E. Willy; D. R. McKean; B. A. Garcia, *Bulletin of the chemical Society of Japan*, **1976**, *49*, 1989
- [138] J. Suffert, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 509
- [139] S. Scholz, *laufende Dissertation, Mainz*