

# **Amphipolare Zylindrische Bürsten**

Darstellung und Charakterisierung von  
Copolymakromonomeren

Dissertation  
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

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

vorgelegt von  
**Tim Stephan**  
geboren in Wiesbaden

Mainz 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit  
von Januar 1999 bis März 2002  
am Institut für Physikalische Chemie  
unter der Betreuung von  
Herrn Prof. Dr. Manfred Schmidt  
angefertigt.

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2002

Meinen Eltern und Großeltern

Gefährten sucht der Schaffende und nicht Leichname, und auch nicht Herden und Gläubige. Die Mitschaffenden sucht der Schaffende, Die, welche neue Werte auf neue Tafeln schreiben. Gefährten sucht der Schaffende, und Miterntende: denn Alles steht bei ihm reif zur Ernte.

-- Friedrich Nietzsche,  
"Also sprach Zarathustra"

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Charakterisierung von Makromonomeren	5
2.1.1	MALDI-TOF-Massenspektrometrie	5
2.1.2	Gelpermeationschromatographie	10
2.2	Charakterisierung von Polymakromonomeren	11
2.2.1	Lichtstreuung	11
2.2.2	AFM (atomic force microscopy)	19
2.3	Charakterisierung von Mono- und Multischichtsystemen	21
2.3.1	Schub-Flächen-Diagramme	21
<b>3</b>	<b>Synthesen</b>	<b>25</b>
3.1	Synthese kammförmiger Polymere	25
3.1.1	„grafting from“	25
3.1.2	„grafting onto“	26
3.1.3	Makromonomermethode	26
3.2	Nomenklatur	28
3.3	Synthese der Makromonomere	29
3.3.1	Poly-2-Vinylpyridin-Makromonomere	29
3.3.2	Polymethylmethacrylat-Makromonomere	33
3.3.3	Poly-tert-Butylmethacrylat-Makromonomere	38
3.3.4	Übersicht der Makromonomere	41
3.4	Synthese der Polymakromonomere	41
3.4.1	Homo-Polymakromonomere aus PVP, PMMA und PBMA	42
3.4.2	Copolymakromonomere aus PVP und PMMA	45
3.4.3	Copolymakromonomere aus PBMA und PMMA	49
3.5	Polymeranaloge Reaktionen der Polymakromonomere	51
3.5.1	Quaternisierungsreaktionen	51
3.5.2	Spaltung des tert-Butylesters zur Methacrylsäure	53
3.6	Zusammenfassung	57
<b>4</b>	<b>Charakterisierung der neutralen Polymakromonomere</b>	<b>58</b>
4.1	PVP und PVP-PMMA-Polymakromonomere	58
4.2	PMMA-, PBMA- und PMMA-PBMA-Polymakromonomere	69
4.3	Zusammenfassung	76
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Polyelektrolytbürsten</b>	<b>77</b>
5.1	Quaternisierte PVP- und PMMA-PVP-Polymakromonomere	77
5.1.1	Quaternisierte PVP-Bürsten	77
5.1.2	Quaternisierte PMMA-PVP-Bürsten	86
5.2	Polymethacrylsäure- und PMMA-Polymethacrylsäurebürsten	102
5.2.1	Polymethacrylsäurebürsten	103
5.2.2	PMMA-Polymethacrylsäurebürsten	108
5.3	Komplexbildungsversuche mit PMMA-Q-PVP- und PMMA-PMAS-Bürsten	110
5.4	Zusammenfassung	112

<b>6</b>	<b>Polymakromonomere an der Wasser-Luft-Grenzfläche.....</b>	<b>114</b>
6.1	PVP-, PMMA- und PBMA-Bürsten an der Wasser-Luft-Grenzfläche .....	115
6.1.1	Isothermen der PVP-Bürste PMM-PVP47-A.....	115
6.1.2	Isothermen der PMMA-Bürsten.....	118
6.1.3	Isothermen der PBMA-Bürste PMM-PBMA31-C .....	123
6.2	Copolymer-Bürsten an der Wasser-Luft-Grenzfläche .....	124
6.2.1	Isothermen der PVP-PMMA-Bürsten .....	124
6.2.2	Isothermen der quaternisierten PVP-PMMA-Bürsten .....	133
6.2.3	Isothermen der Bürste PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 .....	144
6.2.4	Isothermen der Bürste PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 .....	146
6.3	Zusammenfassung.....	149
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>150</b>
7.1	Zusammenfassung.....	150
7.2	Ausblick.....	151
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>152</b>
8.1	Lösungsmittel und Chemikalien .....	152
8.2	Anionische Polymerisationen .....	152
8.2.1	Synthese der PVP-Makromonomere .....	152
8.3	Gruppentransfer-Polymerisationen .....	154
8.3.1	Beschreibung der Synthesen des GTP-Initiators bzw. des GTP-Katalysators .....	154
8.3.2	Synthese der PMMA-Makromonomere.....	155
8.3.3	Synthese der PBMA-Makromonomere .....	156
8.4	Radikalische Polymerisationen .....	157
8.5	Fraktionierungen .....	158
8.5.1	PVP- bzw. PVP enthaltende Polymakromere .....	158
8.5.2	PMMA-, PtBuMA- und PMMA-PtBuMA-Copolymakromere.....	159
8.6	Elementaranalysen .....	159
8.7	Quaternisierungsreaktionen .....	160
8.7.1	Quaternisierungen mit Ethylbromid.....	160
8.7.2	Quaternisierungen mit Tosylaten .....	160
8.8	Geräte .....	160
8.8.1	MALDI-TOF MS.....	160
8.8.2	GPC.....	161
8.8.3	NMR .....	162
8.8.4	AFM.....	162
8.8.5	Lichtstreuung.....	162
8.8.6	Brechungsindexinkremente (dn/dc) .....	163
8.8.7	IR-Spektren .....	163
8.8.8	Filmwaage.....	163
<b>9</b>	<b>Liste der verwendeten Abkürzungen .....</b>	<b>165</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>166</b>

# 1 Einleitung und Problemstellung

## 1.1 Einleitung

Während gewöhnliche lineare Polymere in der Regel eine Knäuelstruktur aufweisen, ist es seit geraumer Zeit von Interesse, Polymere anderer Strukturen herzustellen. Besonders definierte Strukturen wie beispielsweise Kammpolymere, Dendrimere oder Polymere, die eine Zylinderstruktur aufweisen, erfreuen sich reger Forschungstätigkeit. Diese Strukturen finden deshalb Aufmerksamkeit, da von ihnen erwartet werden kann, daß sie im Festkörper regelmäßige Strukturen ausbilden, beispielsweise flüssigkristalline Phasen. Aufgrund der Möglichkeit zur Selbstorganisation sind diese Polymere auch für eine potentielle Anwendung in der Nanotechnologie, beispielsweise zur Strukturierung von Oberflächen interessant.

Eine Stellung zwischen Kammpolymeren einerseits und starren Stäbchen (z.B. der Tabakmosaikvirus) andererseits nehmen die Polymakromonomere ein. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Seitenketten bilden diese Moleküle zylindrische Strukturen aus, man spricht von „Molekularen Bürsten“. Sie stellen eine Klasse kettensteifer Polymere dar. Durch Polymerisation von sogenannten Makromonomeren (MM) sind sie zugänglich.

Der Begriff des Makromonomeren wurde erstmals von Milkovich [1] eingeführt und bezeichnet Oligomere, welche eine polymerisierbare Endgruppe tragen. Es gibt vielfältige Methoden solche funktionalisierten Oligomere darzustellen, die anionische Polymerisation ist dabei die wohl am häufigsten verwandte. Andere Methoden, wie z.B. die Gruppentransferpolymerisation oder die kationische Polymerisation, werden seltener angewandt, im allgemeinen sollte sich jede lebende Polymerisationstechnik zur Darstellung von Makromonomeren verwenden lassen.

Ogleich Makromonomere schon seit geraumer Zeit bekannt sind und auch eine vielfältige Anwendung bei der Synthese verzweigter Strukturen finden, gelang es trotz vielfältiger Versuche lange nicht, Homopolymerisate mit hohen Polymerisationsgraden darzustellen [2,3].

Nachdem Tsukahara et al. [4,5,6] der Durchbruch mit Polystyrolpolymakromonomeren (PS-PMM) gelang, folgten viele weitere Darstellungen mit anderen Seitenketten, polymeranaloge Umsetzungen erweiterten das Spektrum an zugänglichen

Bürsten [7,8,9,10]. Auch die Darstellung von Kern-Schale-Zylindern unter Verwendung von Blockcomakromonomeren aus Styrol und 2-Vinylpyridin gelang [11,12]. Eine Übersicht geben K. Ito und S. Kawaguchi [13].

An den bisher dargestellten Homo-Polymakromonomeren wurden relativ viele Untersuchungen bezüglich des kettensteifen Charakters durchgeführt [14,15], auch die Haupt- und Seitenkettenkonformation war Gegenstand einiger Experimente [9]. Auch theoretische Berechnungen über diese Bürstenmoleküle wurden durchgeführt, es seien hier nur die Arbeiten von Ikkala und ten Brinke angeführt [16,17,18,19,20].

So wurden an PS-PMM Kuhnängen von über 2000 Å durch GPC-MALLS Kopplung bestimmt. Bei Bürsten mit Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Seitenketten ergaben sich anomale Elutionskurven, so eluierten zuerst die großen Moleküle, danach die kleineren und später kamen nochmals große Moleküle. Durch AFM-Untersuchungen an Fraktionen, die zu unterschiedlichen Zeiten dem Eluat entnommen wurden, gelang es die großen Bürsten in der letzten Fraktion nachzuweisen [21]. Auch bei Poly-2-Vinylpyridin-(PVP)-Bürsten trat diese anomale Elution auf [10].

Die Darstellung von Copolymakromonomeren aus mehreren unterschiedlichen Seitenketten führte bisher nur zu relativ niedrigen Molmassen [22,23,24,25], die Copolymerisation mit niedermolekularen Monomeren wie Styrol [26] oder Methylmethacrylat [27] waren hingegen schon früh erfolgreich. Aufgrund der zu erwartenden Eigenschaften dieser Zylinder ist es von Interesse solche Strukturen zu synthetisieren. Diese zylindrischen Bürsten sollten aufgrund der Unverträglichkeit der Seitenketten, die u.U. noch verstärkt werden muß, „amphiphile Zylinder mit dem Potential zur Segregation längs der Hauptachse“ darstellen [28,29].

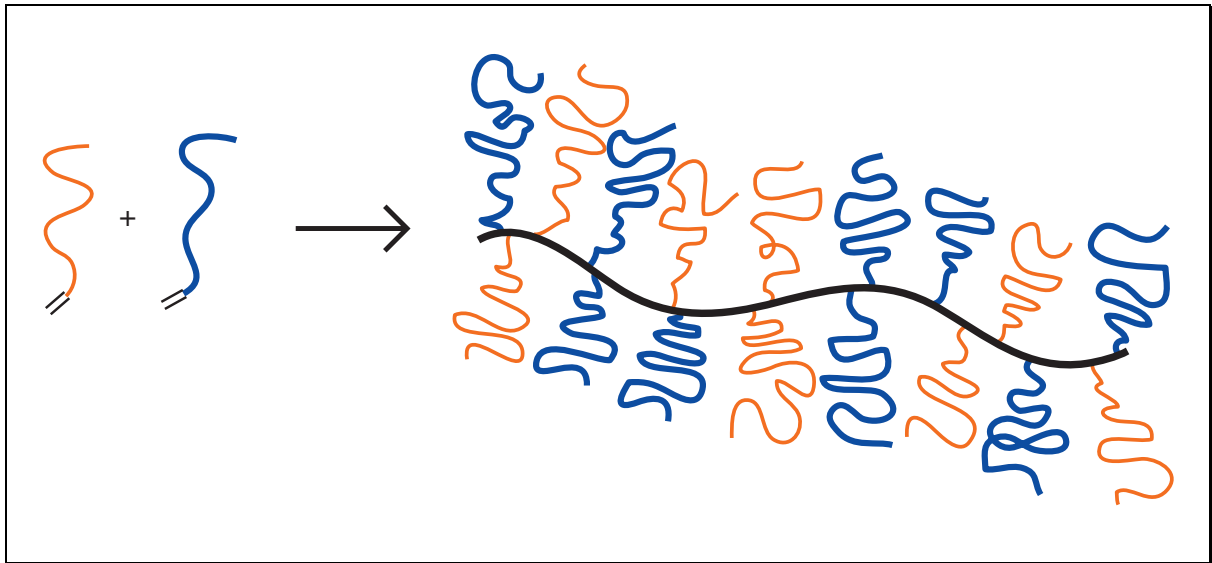
## 1.2 Problemstellung

Der Gegenstand dieser Arbeit war die Synthese von hochmolekularen Copolymakromonomeren aus zwei unterschiedlichen Makromonomeren.

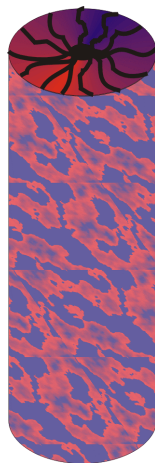
Da die meisten hochmolekularen Polymere nicht miteinander mischbar sind bzw. eine Phasenseparation durch Verwendung selektiver Lösungsmittel zu erzwingen ist, sollte man Strukturen erhalten, die intramolekular phasensepariert sind. Bringt man zusätzlich noch Ladungen auf Teile dieser Bürsten auf, so lassen sich Ladungsflecken oder sogar durchgehende Phasen mit Polyelektrolyteigenschaften erhalten. In Abb. 1.1



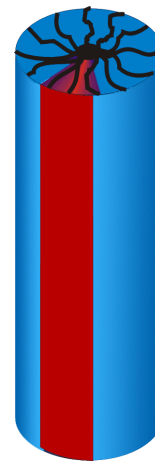
ist schematisch die Synthese der Copolymakromonomere dargestellt, die erwarteten Strukturen finden sich in Abb. 1.2 und Abb. 1.3.



**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung der Copolymerisation von zwei Makromonomersorten zu Copolymakromonomeren



**Abb. 1.2:** Eine Möglichkeit der Seitenkettenanordnung: Separation auf kurzen Längenskalen



**Abb. 1.3:** Eine andere Möglichkeit: Separation des gesamten Zylinders in zwei kontinuierliche Phasen

Aufgrund der Erfahrungen aus der vorangegangenen Diplomarbeit [30] fand das System PVP-PMMA Anwendung, zwei Polymere, die als hochmolekulare Verbindungen zwar unverträglich sind, sich aufgrund des geringen Polymerisationsgrades der Makromonomere während der Copolymerisation jedoch nicht entmischen, das System PS-PVP phasensepariert bereits in der Anfangsphase der Reaktion.

In einem weiteren Schwerpunkt der Arbeit sollte versucht werden Poly-tert-Butylmethacrylat-(PBMA)-Makromonomere darzustellen, da mit diesen Polymethacrylsäurebürsten (PMAS) zugänglich werden. Diese sind aufgrund der Carboxylgruppe in der Lage in Wasser zu dissoziieren und stellen somit einen anionischen Polyelektrolyten dar, das Gegenstück zu den schon bekannten quaternisierten PVP-PMMA. Da die Umsetzung zur Säure im Falle des PBMA schonender abläuft als die Sulfonierung von PS-Bürsten, sollten hier keine Nebenreaktionen auftreten.

Als zweites Copolymersystem kam deshalb PBMA-PMMA in Frage, hier erhält man nach der Abspaltung der tert-Butylgruppe Zylinder mit negativ geladenen „Flecken“ oder einer durchgehenden Phase mit negativer Ladung, die als komplementäres System zu den quaternisierten PVP-PMMA-Bürsten konzipiert wurde.

Die Bildung von Komplexen zwischen Polyelektrolyten gegensätzlicher Ladung ist bekannt, sie führt normalerweise zu unlöslichen Produkten. Mit den „gestreiften Zylindern“ sollten lösliche Komplexe darstellbar sein, sofern es gelingt Copolymerbürsten mit Streifen gegensätzlicher Ladung zu erhalten. Eine Mischung von quaternisierten PVP-PMMA-Bürsten mit den PMAS-PMMA-Bürsten sollte die gewünschten Komplexe ergeben, aufgrund der PMMA-Seitenketten jedoch noch löslich bleiben.

Um eine Orientierung der einzelnen Seitenketten innerhalb der Copolymermakromonomere zu erzwingen, bietet sich für die quaternisierten bzw. die verseiften Bürsten die Verwendung der LB-Technik an. An der Wasser-Luft-Grenzfläche ist eine Orientierung der hydrophilen Gruppen, die die Ladungen tragen, zur Wasserphase hin zu erwarten, während die PMMA-Seitenketten aufgrund ihrer Hydrophobie nach oben ragen sollten. Durch Aufbau und Röntgenuntersuchungen von Multischichtsystemen und durch Röntgenmessungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche sind Informationen über die Elektronendichteverteilung und damit über die Orientierung zugänglich. Diese Untersuchungen wurden bereits an PVP-Polymakromonomeren mit Erfolg durchgeführt [31,32].

Die Charakterisierung der einzelnen Polymakromonomere soll hierbei durch Lichtstreuung und Rasterkraftmikroskopie erfolgen, die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen auf der Filmwaage dient der Vorbereitung für Beschichtungen und liefert auch charakteristische Werte für die einzelnen Bürsten.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Charakterisierung von Makromonomeren

Zur Charakterisierung der Makromonomere wurden hauptsächlich Methoden verwendet, mit deren Hilfe man eine Molekulargewichtsverteilung der Proben erhält. Dazu gehören die Gelpermeationschromatographie (GPC, auch Größenausschlußchromatographie, SEC genannt) und die **Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight-Mass Spectrometry** (MALDI-TOF-MS).

Zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades wurde die  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR) eingesetzt.

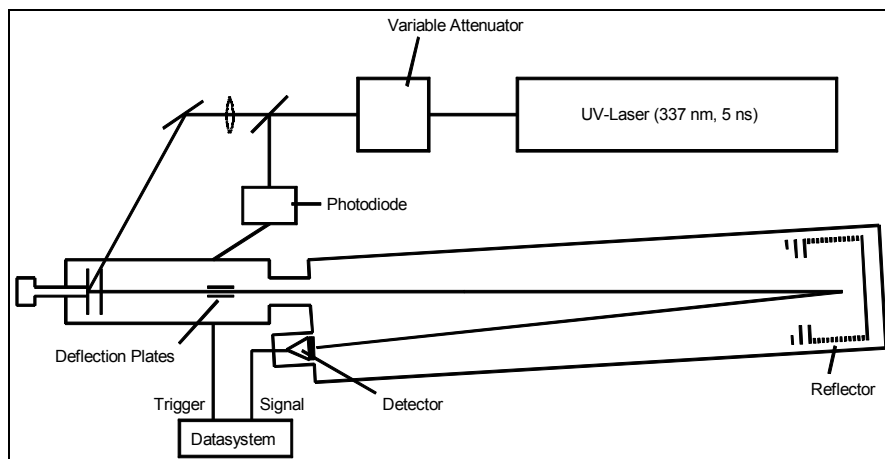
#### 2.1.1 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Zur Charakterisierung der Massenverteilung der Makromonomere eignet sich die Methode der MALDI-TOF-MS sehr gut, einzig Polymere labiler Monomere wie des tert-Butylmethacrylates entziehen sich einer vollständigen Untersuchung.

Da es sich bei den Makromonomeren um Polymere mit geringer Molmasse (typischerweise 2.000 bis 10.000 g/mol) und enger Verteilung ( $PD < 1,1$ ) handelt, spiegeln die erhaltenen Spektren die tatsächliche Molmassenverteilung wider. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse hochmolekularer und breitverteilter Polymere, bei denen Montaudo et al. [33] zu dem Schluß kamen, daß nur die niedrigmolekularen Anteile detektiert werden. Daher erhält man dort eine verfälschte Molmassenverteilung. Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, daß sie auch Aufschluß über die entstandenen Spezies liefern kann. Damit ist es möglich eventuell entstandene Nebenprodukte zu identifizieren. Eine Quantifizierung der Anteile ist jedoch nicht möglich, da eine unterschiedliche chemische Struktur zu unterschiedlichem Desorptionsverhalten führt.

Da es sich bei der MALDI-TOF-MS im Prinzip um eine Absolutmethode handelt, bietet sie gegenüber der GPC den Vorteil, nicht auf Kalibrierungsstandards angewiesen zu sein. Bei den untersuchten Makromonomeren ist dieser Punkt nicht unwichtig, da eine Endfunktionalisierung möglicherweise zu einer enthalpischen Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial führt, wodurch sich die Elutionszeiten gegenüber den unfunktionalisierten Standards ändern können.

Der Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers ist in Abb. 2.1 wiedergegeben.



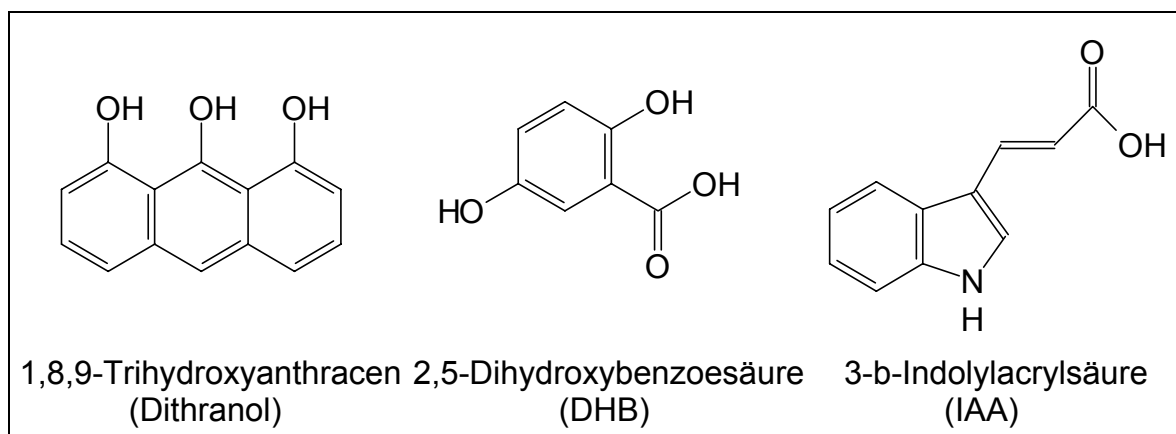
**Abb. 2.1:** Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers

Um eine Probe massenspektrometrisch zu untersuchen, muß sie zunächst verdampft und ionisiert werden. Zu diesem Zweck existieren unterschiedliche Ionisierungsmethoden, die sich allerdings nicht oder nur bedingt zur Ionisierung von Polymeren eignen, da diese sich dabei zersetzen. Damit sind nur Informationen über ihre Zusammensetzung, jedoch keine Aussagen über ihre Größe und die Molmassenverteilung zugänglich.

Die 1988 von Hillenkamp und Karas [34], sowie Tanaka et al. [35] zur Untersuchung großer Biomoleküle eingeführte Methode der MALDI-TOF-MS ermöglicht es, auch synthetische Polymere mit Molmassen bis 200.000 g/mol unzerstört zu desorbieren und zu ionisieren. Man hat somit eine Methode, jedes Homologe eines Oligomeren zu bestimmen und somit zuverlässig die Molmassenverteilung zu ermitteln. Ein weiterer Vorteil ist der geringe Probenbedarf und die Schnelligkeit der Methode.

Die Funktionsweise läßt sich grob in zwei Schritte unterteilen, den eigentlichen Desorptions- und Ionisierungsprozeß und die Massenbestimmung.

Um Konkurrenzreaktionen zur Desorption, wie z.B. Photodissoziation und Dimerisierung, zu unterdrücken [36,37], wird die zu untersuchende Probe in Lösung mit einem bis zu 1000-fachen Überschuß einer ebenfalls gelösten Matrix gemischt und auf einen metallischen Träger aufgetragen. Als Matrix finden aromatische Systeme wie Benzoessäurederivate und Dithranol Verwendung (siehe Abb. 2.2)



**Abb. 2.2:** Verwendete Matrices

Bei Polymeren wird häufig noch ein Kationisierungsmittel zugesetzt; Verwendung finden hier Silber- bzw. Kaliumtrifluoracetat. Die getrockneten Proben-träger werden in das Spektrometer eingebracht und dort mit einem gepulsten Laser beschossen ( $N_2$ -Laser,  $\lambda=337$  nm). Durch Absorption der Matrix ist es möglich, eine hohe Leistung in das Proben/Matrix-Gemisch einzukoppeln, wodurch es im Vakuum zu einem Verdampfen von Matrix- und Probenmolekülen kommt. Diese Moleküle ionisieren durch  $H^+$  bzw. die zugesetzten Metallionen. Durch eine Optimierung der Energie (Pulsdauer und Leistung) erhält man vorrangig unfragmentierte Moleküle. Diese Molekülionenwolke wird nun vom angelegten elektrischen Feld beschleunigt. Durch Anwendung der verzögerten Extraktion (delayed extraction) ist es möglich eine höhere Auflösung zu erhalten. Dabei läßt man die Ionenwolke sich zunächst feldfrei ausdehnen, bevor sie vom Beschleunigungsfeld erfaßt wird.

Die Massenbestimmung erfolgt mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers, in das die erzeugten Ionen gelangen. Durch Bestimmung der Flugzeit mittels eines Transientenrekorders ist es möglich die Masse der Moleküle zu ermitteln. Alle Moleküle haben nach dem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke die gleiche kinetische Energie, durch die Massenunterschiede haben die einzelnen Spezies im anschließenden Flugrohr unterschiedliche Flugzeiten. Absolut läßt sich die Masse mit Gleichung (2.1) ermitteln, bessere Ergebnisse erhält man jedoch durch die empirische Gleichung (2.2), wodurch allerdings eine Kalibrierung durch z.B. engverteiltes Polystyrol mit bekannten Endgruppen notwendig wird.

$$\frac{m}{z} = \frac{2Ut^2}{s^2} \quad (2.1)$$

$$\frac{m}{z} = at^2 + b \quad (2.2)$$

mit m: Ionenmasse  
z: Ladungszahl  
U: Beschleunigungsspannung  
t: Flugzeit  
s: Flugstrecke  
a, b: Konstanten

Eine höhere Auflösung erhält man durch Betrieb im sogenannten Reflektron-Modus. Dabei werden die Moleküle durch ein am Reflektor angelegtes elektrisches Feld reflektiert und legen demnach eine längere Strecke zurück. Durch Zeitfokussierung wird die Auflösung zusätzlich erhöht: da die Moleküle zum Zeitpunkt der Ionisation eine Geschwindigkeitsverteilung haben, gibt es Moleküle gleicher Masse aber unterschiedlicher kinetischer Energie. Da die Ionen abhängig von ihrer kinetischen Energie weiter ins Reflektorfeld eindringen und somit eine unterschiedliche Wegstrecke zurücklegen, ist es möglich, Ionen gleicher Masse aber unterschiedlicher Energie durch eine geeignete Wahl des Potentials in der Ebene des Reflektors zu fokussieren.

Die Detektion erfolgt am Ende der Flugstrecke (beispielsweise 1,6 m im Linear- und 3,0 m im Reflektron-Modus) typischerweise durch eine Micro Channel Plate – eine Metallplatte mit vielen kleinen Kanälen. Durch den Eintritt eines Ions in einen solchen Kanal erzeugt es eine Kaskade von Elektronen, ähnlich einem Photomultiplier.

Die Molmassenverteilung einer Polymerprobe läßt sich relativ einfach aus dem Detektorsignal des Spektrometers ermitteln, da dieses proportional zur Zahlenhäufigkeit der homologen Spezies ist.

Dazu werden nach einer mathematischen Glättung und einer Basislinienkorrektur die diskreten Signalfächen durch eine numerische Integration bestimmt. Aus den gewonnenen Flächeninhalten der Signale kann nach folgenden Formeln das Zahlen- und Gewichtsmittel der Polymerverteilung ( $M_n$  bzw.  $M_w$ ) bestimmt werden.

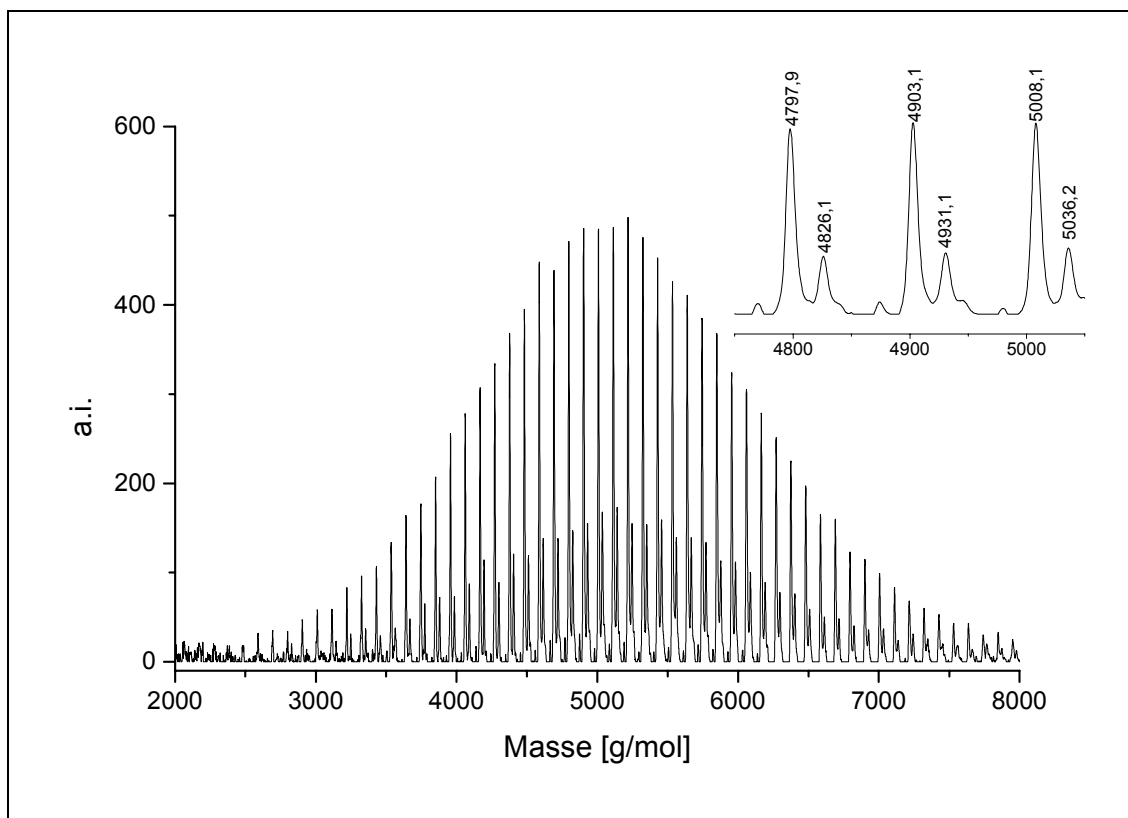
$$M_n = \frac{\sum_i A_i M_i}{\sum_i A_i} \quad (2.3)$$

$$M_w = \frac{\sum_i A_i M_i^2}{\sum_i A_i M_i} \quad (2.4)$$

mit  $A_i$ : Fläche des Peaks mit Polymerisationsgrad  $i$

$M_i$ : Molmasse des Polymerisationsgrades  $i$

Diese Berechnungen wurden mit Hilfe der Auswertesoftware der Firma Micromass durchgeführt.



**Abb. 2.3:** MALDI-Spektrum des Makromonomeren PVP47 mit Dithranol als Matrix ohne Kationisierungsagens

In Abb. 2.3 ist das Massenspektrum des Makromonomeren PVP47 dargestellt, man erkennt dort zwei Serien, wovon die eine das endfunktionalisierte Oligomere ist. Die zweite Serie war bisher nicht eindeutig zuzuordnen, anhand der Peakabstände läßt sich jedoch feststellen, daß es sich um PVP-Oligomere handelt. Genaueres dazu ist dem Syntheseteil zu entnehmen (siehe 3.3.1).

### 2.1.2 Gelpermeationschromatographie

Eine wichtige polymeranalytische Methode zur Bestimmung von Molmassen und ihren Verteilungen ist die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlußchromatographie (engl.: size exclusion chromatography, SEC) genannt [38]. Die Trennung erfolgt in mit porösem Material (vernetzte Polymergele) gefüllten Säulen. Die Füllung wird als stationäre Phase, das Flußmittel, ein Lösungsmittel, in dem die Polymergele quellen können, wird als mobile Phase bezeichnet.

Gelöste Moleküle werden im Lösungsmittelstrom durch die Säule gespült, wobei es zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten zwischen den Poren des Füllmaterials und der mobilen Phase kommt. Das den Polymermolekülen zur Verfügung stehende Porenvolumen hängt vom hydrodynamischen Volumen der Probenmoleküle ab, es stehen somit unterschiedlich großen Molekülen unterschiedlich große Porenvolumina zur Verfügung. Aufgrund des geringeren verfügbaren Porenvolumens werden große Moleküle als erstes eluiert, die kleineren folgen danach. Durch Kalibrieren der Anlage mit Standards bekannter Größe und Verteilung läßt sich die Elutionskurve einer Probe in ihre Molekulargewichtsverteilung umrechnen.

Bei der GPC handelt es sich also um eine Relativmethode, mit der man Polymere nach ihren hydrodynamischen Volumina auftrennen und somit ihre Größenverteilung bestimmen kann. Sie eignet sich in Zusammenarbeit mit der MALDI-TOF-Massenspektrometrie unter Verwendung von Säulen für Oligomere besonders gut zur Charakterisierung von Makromonomeren.



## 2.2 Charakterisierung von Polymakromonomeren

Zur Charakterisierung von Polymakromonomeren wurden unterschiedlichste Methoden verwendet. Als erstes wäre auch hier die GPC zu nennen, die bei den hier untersuchten Molekülen allerdings nur einen ersten Hinweis auf die zu erwartende Größe gibt, was an fehlenden Kalibrierungsmöglichkeiten für diese Polymerarchitektur liegt. Eine genauere Analyse ergibt sich durch Verwendung von Streumethoden wie der dynamischen und statischen Lichtstreuung, die Mittelwerte der hydrodynamischen Radien sowie der Trägheitsradien und Molmassen liefert. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (engl.: scanning force microscopy, SFM), auch „atomic force microscopy“ (AFM) genannt, gelingt es, die zylindrischen Polymere abzubilden.

### 2.2.1 Lichtstreuung

Eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung von Molmassen und Radien großer Moleküle stellt die Lichtstreuung dar. Man unterscheidet statische (SLS) und dynamische (DLS) Lichtstreuung, der Aufbau der Anlage ist aber bei beiden Verfahren im wesentlichen der gleiche.

Durch die zu untersuchende Lösung wird ein Laserstrahl geschickt, detektiert wird dann an unterschiedlichen Winkelpositionen die Intensität bzw. die zeitliche Fluktuation der Intensität des gestreuten Lichtes.

Aus der Intensität wird im statischen Lichtstreuexperiment an kleinen Teilchen das Gewichtsmittel der Molmasse  $M_w$ , das z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius  $\langle R_g^2 \rangle_z$  und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes  $A_2$  bestimmt.

Beim dynamischen Lichtstreuexperiment wird aus der zeitlichen Fluktuation der Streuintensität das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten  $D_z$  bestimmt und mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (2.24) der kugeläquivalente hydrodynamische Radius  $R_h$ .

Der theoretische Hintergrund sowie weitergehende Informationen finden sich in zahlreichen Monographien, in denen teilweise auch auf Besonderheiten bei der Charakterisierung von Polymeren eingegangen wird [39,40,41].

### 2.2.1.1 Statische Lichtstreuung

Durch das oszillierende elektrische Feld des Primärstrahls werden in den Elektronenhüllen der Moleküle oszillierende Dipole induziert, die wiederum elektromagnetische Strahlung in alle Richtungen, das Streulicht, aussenden. Die grundlegende Theorie für die Streuung von sichtbarem Licht an verdünnten Gasen wurde von Lord Rayleigh entwickelt, Smoluchowski und Einstein erweiterten diese auf Flüssigkeiten und Lösungen (Fluktuationstheorie). Nach dieser Theorie tragen nur Volumenelemente zur Streuung bei, deren Brechungsindex sich von dem der Umgebung unterscheidet. Auf Polymerlösungen wurde die Theorie schließlich von Debye übertragen. Bei Polymerlösungen darf die Ausdehnung der gelösten Moleküle gegenüber der Wellenlänge des Primärstrahls nicht vernachlässigt werden.

Für Lösungen kleiner Teilchen ( $\varnothing < \lambda/20$ ) erhält man folgende Beziehung:

$$R(\theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} \left[ \rho n_0^2 \left( \frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + \left( n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2 RT \frac{M_0}{\rho_0} \left( \frac{-d\Delta\mu}{dc} \right) \right] \quad (2.5)$$

- mit  $N_L$ : Loschmidtsche Zahl  
 $\rho, \rho_0$ : Dichte der Lösung, des Lösungsmittels  
 $n, n_0$ : Brechungsindex der Lösung, des Lösungsmittels  
 $R$ : Gaskonstante  
 $T$ : absolute Temperatur in K  
 $\beta$ : isotherme Kompressibilität  
 $M_0$ : Molmasse des Lösungsmittels  
 $c$ : Konzentration der gelösten Substanz  
 $\Delta\mu$ : Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel  
 $\left( \frac{dn}{d\rho} \right)$ : Brechungsindexinkrement (nach der Dichte)  
 $\left( \frac{dn}{dc} \right)$ : Brechungsindexinkrement (nach der Konzentration)

In Gleichung (2.5) tragen zwei Anteile zum Rayleighverhältnis  $R(\theta)$  bei: ein Streubeitrag, der durch Dichteschwankungen hervorgerufen wird, sowie ein Beitrag durch Konzentrationsschwankungen. Für verdünnte Lösungen kann man annehmen, daß sich die Dichteschwankungen des reinen Lösungsmittels nicht von denen der verdünnten Lösung unterscheiden. Man erhält damit folgende Gleichung:

$$R(\theta) = R(\theta)_{\text{Lösung}} - R(\theta)_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{RTM_0 c}{\rho_0 \left( \frac{-d\Delta\mu}{dc} \right)} \quad (2.6)$$

Da die absolute Bestimmung der Streuintensitäten sehr aufwendig ist, kalibriert man die Lichtstreuanlage mit der absoluten Streuintensität eines bekannten Standards (Toluol). Damit erhält man das Rayleighverhältnis nach Gleichung (2.7):

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)_{\text{Lösung}} - I(\theta)_{\text{Lösungsmittel}}}{I(\theta)_{\text{Standard}}} I(\theta)_{\text{absolut, Standard}} \quad (2.7)$$

Die konzentrationsabhängige Änderung des chemischen Potentials kann durch eine ebenfalls konzentrationsabhängige Änderung des osmotischen Drucks beschrieben werden:

$$-\left( \frac{d\Delta\mu}{dc} \right) = \frac{M_0}{\rho_0} \left( \frac{d\Pi}{dc} \right) \quad (2.8)$$

mit  $\Pi$ : osmotischer Druck

Durch eine Virialentwicklung des osmotischen Druckes nach der Konzentration

$$\left( \frac{d\Pi}{dc} \right) = RT \left( \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right) \quad (2.9)$$

mit  $A_2, A_3$ : Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks

und Einsetzen von (2.8) und (2.9) in (2.6) erhält man nach Umformen und Abbruch der Reihe nach dem zweiten Glied:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (2.10)$$

mit  $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_L} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$  : optische Konstante

M: Molmasse des gelösten Stoffes

Gleichung (2.10) gilt allerdings nur für kleine punktförmige Teilchen, die sich regellos im Lösungsmittel verteilen und sich deshalb wie punktförmige Dipole verhalten. Will man das Streuverhalten größerer Teilchen ( $\varnothing > \lambda/20$ ) oder von Lösungen mit räumlicher Ordnung beschreiben, so muß Gleichung (2.10) modifiziert werden. Dies ist notwendig, da das Rayleighverhältnis  $R(\theta)$  zu einer Funktion des Streuwinkels  $\theta$  bzw. des Streuvektors  $q$  wird. Aufgrund der Größe der zu untersuchenden Moleküle haben diese mehrere Streuzentren, die wiederum eine intramolekulare Interferenz hervorrufen. Dies führt zu der angesprochenen  $q$ -Abhängigkeit. Durch Einführung des Molekülformfaktors wird dieser Effekt beschrieben:

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(iqr_{ij}) \rangle \quad (2.11)$$

mit  $q = |q| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  : Betrag des Streuvektors

$r_{ij} = r_i - r_j$  : Abstandsvektor der Streuzentren  $i$  und  $j$

$N$ : Anzahl der intramolekularen Streuzentren

Durch Integration über die Raumkoordinaten  $\phi = 0$  bis  $2\pi$  und  $\theta = 0$  bis  $\pi$  wird über alle möglichen Orientierungen gemittelt (isotroper Fall):

$$P(q) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right\rangle \quad \text{mit } i < j \quad (2.12)$$

In Formel (2.12) sind nur noch die Beträge der intramolekularen Abstände enthalten, die komplexen Anteile sind somit weggefallen. Eine Reihenentwicklung des Formfaktors für kleine Werte von  $q$  liefert nach Abbruch nach dem zweiten Glied:

$$P(q) = 1 - \frac{q^2}{3!N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle + \dots \quad (2.13)$$

Der quadratische Trägheitsradius ist durch folgenden Ausdruck definiert:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle r_i^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (2.14)$$

mit  $r$ : Abstand Streuzentrum  $i$  – Teilchenschwerpunkt

Für ein Ensemble mit nur einer Teilchensorte (monodispers) liefert Einsetzen von Gleichung (2.14) in Gleichung (2.13):

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle + \dots \quad (2.15)$$

Bei Polymeren, die im allgemeinen polydispers sind, geht die Polydispersität in den Formfaktor und damit in das Trägheitsradienquadrat ein:

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum_i m_i M_i \langle R_g^2 \rangle_i}{\sum_i m_i M_i} \quad (2.16)$$

mit  $\langle R_g^2 \rangle_z$ : z-Mittel des Trägheitsradienquadrats

$\langle R_g^2 \rangle_i$ : Trägheitsradienquadrat des  $i$ -ten Teilchens

$m_i$ : Masse des  $i$ -ten Teilchens

$M_i$ : Molekulargewicht des  $i$ -ten Teilchens

Durch Einsetzen des Ausdrucks für  $P(q)$  in Gleichung (2.10) durch Ersetzen des Ausdrucks  $1/M$  mit  $1/(M_w \cdot P_z(q))$  und Verwenden folgender Näherungen:  $\frac{1}{1+x} \cong 1-x$

bzw.  $\frac{1}{1-x} \cong 1+x$  erhält man die Zimm-Gleichung für polydisperse Systeme [42]:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2c \quad (2.17)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können Lichtstremessungen ausgewertet werden, indem man  $\frac{Kc}{R(\theta)}$  gegen  $q^2 + k \cdot c$  aufträgt ( $k$  ist eine Skalierungskonstante, die passend gewählt wird). Extrapolation für  $c \rightarrow 0$  liefert das Gewichtsmittel der Molmasse  $M_w$  und das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats  $\langle R_g^2 \rangle_z$ . Die Extrapolation  $q \rightarrow 0$  liefert neben dem Gewichtsmittel der Molmasse den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks  $A_2$ .

### 2.2.1.2 Dynamische Lichtstreuung

Im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung wird hier nicht eine gemittelte Streuintensität gemessen, es wird vielmehr die zeitliche Fluktuation der Streuintensität korreliert. Die Fluktuation wird durch die Bewegung der Teilchen in der Lösung hervorgerufen.

Da sich die gelösten Moleküle regellos – unterschiedliche Richtungen und Geschwindigkeiten gegenüber der Detektorposition – im Streuvolumen bewegen, erhält man eine Frequenzverschiebung, hervorgerufen durch den Dopplereffekt. Dies führt zu einer Verbreiterung der spektralen Intensitätsverteilung des Streulichts im Vergleich zum eingestrahlten Primärlicht. Diffusionsprozesse von Makromolekülen in Lösung sind nun aber im allgemeinen so langsam, daß sie nur eine schwer meßbare Verbreiterung bewirken. Nach dem Wiener-Khintchine-Theorem [43,44] gibt es zu jedem Intensitätsspektrum im Frequenzraum eine fouriertransformierte Funktion im Zeitraum, die sogenannte Autokorrelationsfunktion der Streuintensität  $g_2(t)$ . Diese beschreibt die zeitliche Fluktuation der Streuintensität, die durch die Teilchenbewegung hervorgerufen

wird. Experimentell erhält man sie durch Korrelation der gemessenen Streuintensitäten zu unterschiedlichen Zeiten.

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (2.18)$$

mit  $I(0)$ : Streuintensität zum Zeitpunkt 0

$I(t)$ : Streuintensität zum Zeitpunkt  $t$

$t$ : Zeitabstand der Meßkanäle des Korrelators

$\langle \dots \rangle$ : zeitliches Mittel

Aus  $g_2(t)$  und der ebenfalls experimentell zugänglichen Basislinie  $A$  kann mit Hilfe der Siegert-Relation (2.19) die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes  $g_1(t)$  bestimmt werden. Diese ist als Quotient aus dynamischem und statischem Strukturfaktor definiert:

$$g_1(t) \equiv \frac{S(q,t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (2.19)$$

mit  $A$ : experimentell bestimmte Basislinie

$S(q,t)$ : dynamischer Strukturfaktor

$S(q)$ : statischer Strukturfaktor

Für kleine, monodisperse Teilchen fällt  $g_1(t)$  gemäß

$$g_1(t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (2.20)$$

mit  $B$ : Signal-Rausch-Verhältnis

$D$ : translatorischer Diffusionskoeffizient

monoexponentiell ab. Bei einer polydispersen Probe handelt es sich bei der Autokorrelationsfunktion des Streufeldes dagegen um ein  $z$ -Mittel von Exponentialfunktionen für die Teilchensorte  $i$ :

$$g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum m_i M_i} \quad (2.21)$$

- mit  $D_i$ : translatorischer Diffusionskoeffizient der Teilchensorte  $i$   
 $m_i$ : Massenanteil der Teilchensorte  $i$   
 $M_i$ : Molmasse der Teilchensorte  $i$

Trägt man  $d(\ln g_1(t))/dt$  gegen  $q^2$  auf, so erhält man aus der Anfangssteigung das  $z$ -Mittel des Diffusionskoeffizienten  $D_z$ :

$$\left[ \frac{d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i}{\sum m_i M_i} \equiv q^2 D_z \quad (2.22)$$

$D_z$  ist sowohl winkel- als auch konzentrationsabhängig und kann in Reihen entwickelt werden. Um das  $z$ -Mittel des Diffusionskoeffizienten zu erhalten, muß analog dem Zimm-Plot sowohl für  $q \rightarrow 0$  als auch  $c \rightarrow 0$  extrapoliert werden.

$$D_{app}(q, c) = D_z \left( 1 + C \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots \right) (1 + k_d c + \dots) \quad (2.23)$$

- mit  $C$ : dimensionslose Größe, von der Molekülstruktur abhängig  
 $k_d$ :  $k_d = 2A_2 - k_f - v_p$   
 $k_f$ :  $f = f_0(1 + k_f c + \dots)$   
 $f$ : Reibungskoeffizient  
 $v_p$ : partielles Molvolumen des Polymers

Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (2.24) läßt sich aus den extrapolierten Werten für  $D_z$  ein kugeläquivalenter hydrodynamischer Radius berechnen. Dieser stellt ein inverses  $z$ -Mittel dar.

$$R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad (2.24)$$

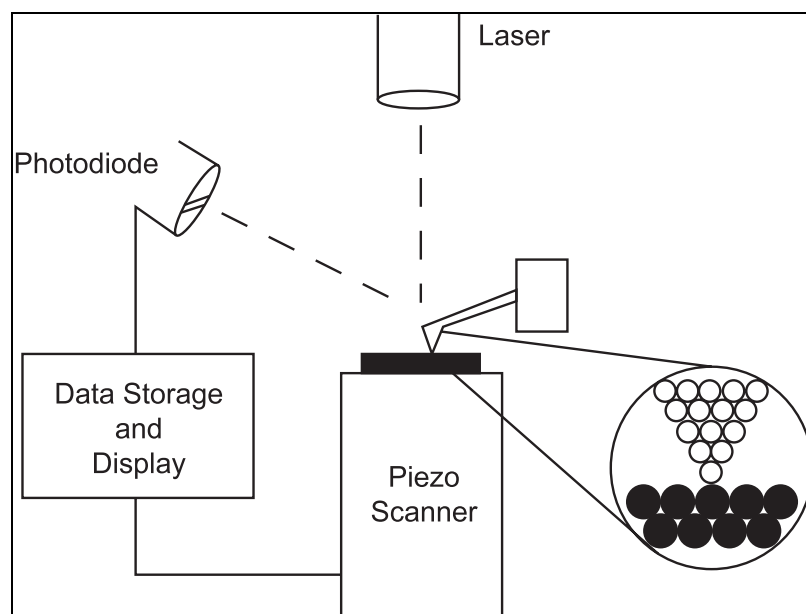
- mit  $\eta_0$ : Viskosität des Lösungsmittels



## 2.2.2 AFM (atomic force microscopy)

Die relativ neue Methode der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy) [45] ermöglicht es, atomare Kräfte zu messen, unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der Materialien. Damit ist es im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie (STM) [46] möglich, Nichtleiter abzubilden. Im Gegensatz zur Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) ist eine Kontrastierung und eine damit einhergehende chemische Veränderung der Probe zum Abbilden nicht erforderlich. Die AFM erlaubt weiterhin auch die Messung elastischer Eigenschaften.

Die eigentliche Meßgröße ist hier die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche der Probe, die orts aufgelöst bestimmt wird. Eine Schematische Darstellung findet sich in Abb. 2.4.



**Abb. 2.4** Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops [47]

Es gibt verschiedene Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops, wobei der sogenannte „contact-mode“ sicherlich der am häufigsten verwendete ist. Dabei befindet sich die Spitze im ständigen Kontakt mit der Probe, weshalb nur „harte“ Proben vermessen werden können. Die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Aufnahmen sind ausnahmslos alle im sogenannten „tapping-mode™“ [48] erstellt worden. Mit dieser Betriebsart lassen sich auch „weiche“ Proben abbilden, da hierbei ein oszillierender Federbalken verwendet wird. Dazu wird mit Hilfe eines Piezos der Federbalken (Cantilever) mit der Spitze in der Nähe seiner Resonanzfrequenz angeregt und schwingt mit ca. 300 kHz, was ein Festkleben der Probe weitestgehend verhindert. Nähert sich die Spitze der

Probe, so ändert sich sowohl die Amplitude als auch die Phase der Schwingung, was mit Hilfe eines Laserstrahls und einer 4-Sektoren-Photodiode gemessen wird. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Bilder mit topographischem und viskoelastischem Kontrast zu erhalten. Die Aufnahme der Bilder erfolgt durch zeilenweises Abtasten der Oberfläche in x,y-Richtung.

Die gewonnenen Bilder lassen sich mit geeigneter Software oder per Hand auch polymeranalytisch auswerten, wobei sich das Höhenbild dafür am besten eignet. Man bestimmt die Längenverteilung der Polymakromonomere, wobei sich die einzelnen Mittelwerte wie folgt ergeben:

$$l_n = \frac{\sum_i n_i l_i}{\sum_i n_i} \quad (2.25)$$

$$l_w = \frac{\sum_i n_i l_i^2}{\sum_i n_i l_i} \quad (2.26)$$

mit  $l_i$ : gemessene Länge  
 $n_i$ : Anzahl der Längen  $l_i$

Hierbei ist  $l_n$  das Zahlenmittel (Gleichung (2.25)) und  $l_w$  das Gewichtsmittel (Gleichung(2.26)) der Längenverteilung. Unter Annahme einer Masse pro Länge läßt sich somit auch die Gesamtmasse berechnen. Das aus der Lichtstreuung erhaltene  $M_w$  ist somit mit einem  $M_w$  aus AFM-Aufnahmen vergleichbar. Nimmt man eine gewisse Länge pro Makromonomer an, so läßt sich aus der Molmasse der Seitenarme und der Gesamtmolmasse eine Länge errechnen und mit der gemessenen vergleichen.

## 2.3 Charakterisierung von Mono- und Multischichtsystemen

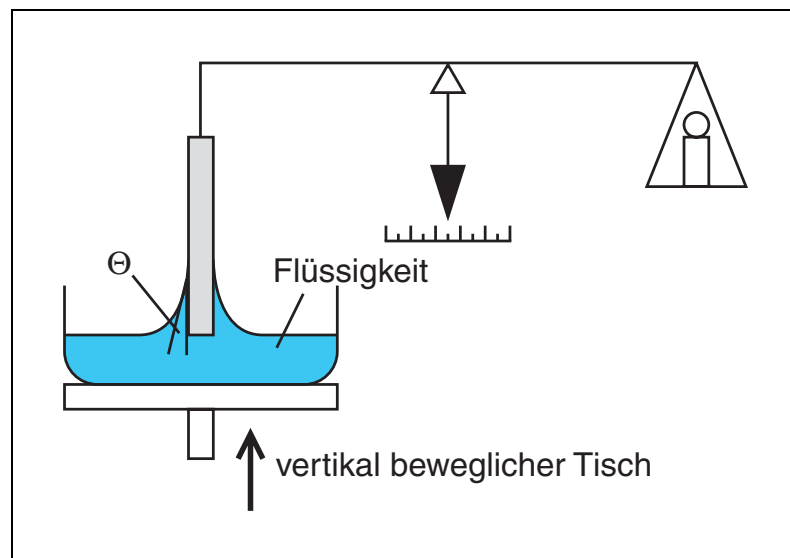
Eine der gebräuchlichsten Methoden zur Untersuchung von Schichtsystemen, speziell von Monolagen, ist die Aufnahme von Schub-Flächen( $\Pi/A$ )-Diagrammen an der Wasser-Luft-Grenzfläche, wie sie erstmals von I. Langmuir an Fettsäuren vorgenommen wurden [49]. Es werden teilweise auch Oberflächenpotentialmessungen sowie rheologische Untersuchungen an solchen Systemen vorgenommen [50]. Durch Zugabe von Fluoreszenzfarbstoffen zur Subphase ist es möglich, die Monoschicht mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie zu untersuchen [51]. UV/VIS- bzw. Fluoreszenzspektroskopie, Ellipsometrie [52] und Röntgen-Synchrotron-Messungen [53] erlauben es, Informationen über Aggregationszustände, Orientierung, Schichtdicken und auch über die laterale Ordnung innerhalb der Schicht auf der Wasseroberfläche zu erhalten. Multischichtsysteme aus der Übertragung einzelner Monolagen von Wasseroberflächen auf feste Substrate durch Ein- und Austausch senkrecht zur Wasseroberfläche wurden erstmals von K. Blodgett [54] aufgebaut und erfreuen sich seither regen Interesses, sie werden als Langmuir-Blodgett- (kurz LB) Schichten bezeichnet. Weniger bekannt ist die Langmuir-Schaefer-Technik [55], bei der das Substrat horizontal zur Wasseroberfläche getaucht wird. Eine Übersicht über Polymere an der Wasser-Luft-Grenzfläche gibt Kawaguchi in [56], Jones und Richards geben in [57] ebenfalls einen guten Überblick über die Materie.

### 2.3.1 Schub-Flächen-Diagramme

Mit einer Filmwaage lassen sich die Kompressionseigenschaften einer Monoschicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersuchen. Dabei wird mit Hilfe einer beweglichen Barriere die zur Verfügung stehende Fläche  $A$  kontinuierlich verkleinert. Als Funktion der Fläche wird der Oberflächendruck  $\Pi$  gemessen. Er ist definiert als Differenz von Oberflächenspannung reinen Wassers  $\sigma_0$  und filmbedeckter Wasseroberfläche  $\sigma_F$ :

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma_F \quad (2.27)$$

Als Schub-Flächen-Diagramm wird nun die Auftragung von  $\Pi$  gegen  $A$  bezeichnet. Aus diesem Diagramm kann direkt auf den Flächenbedarf der Moleküle im Film geschlossen werden. Man erhält weiterhin Informationen über deren Packungs- und Phasenverhalten. Mit einer Langmuir-Filmwaage kann der Oberflächendruck direkt gemessen werden. Bei einer derartigen Anordnung ist der Film durch eine Meßbarriere von der reinen Wasseroberfläche getrennt. Durch Verkleinerung der Fläche mittels der beweglichen Barriere wird von der Monolage eine Kraft auf die Meßbarriere ausgeübt, so daß diese aus ihrer Ruhelage ausgelenkt wird. Dies wird durch die Ablenkung eines Laserstrahls monitorisiert, der durch einen an einem Torsionsfaden befestigten Spiegel abgelenkt wird. Eine weitere, häufig verwendete Detektionsmöglichkeit ist die sogenannte Wilhelmy-Methode, deren Prinzip in Abb. 2.5 dargestellt ist.



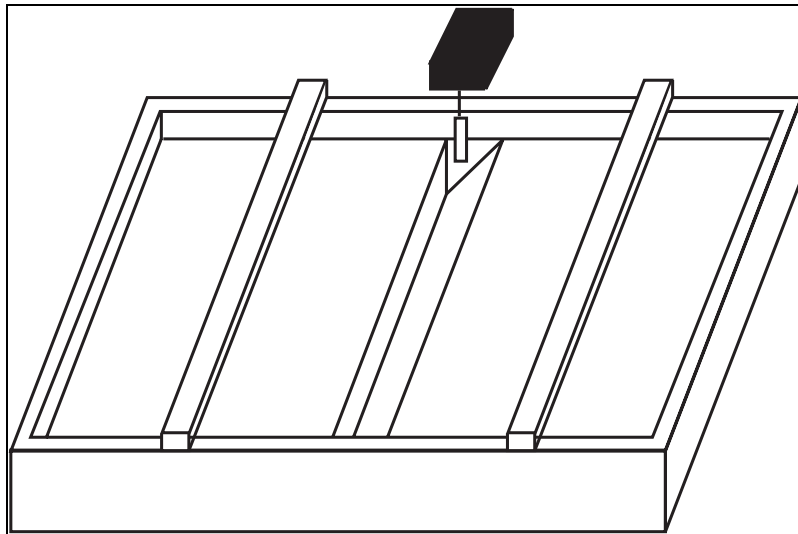
**Abb. 2.5:** Meßprinzip der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy (Abbildung nach Dörfler [58])

Hier wird das Benetzungsgleichgewicht Festkörper/Flüssigkeit ausgenutzt, was zu einer Kraftwirkung auf ein vertikal zur Oberfläche angebrachtes Plättchen führt. Gemessen wird hier die Kraft, mit der das Plättchen in die Flüssigkeit gezogen wird:

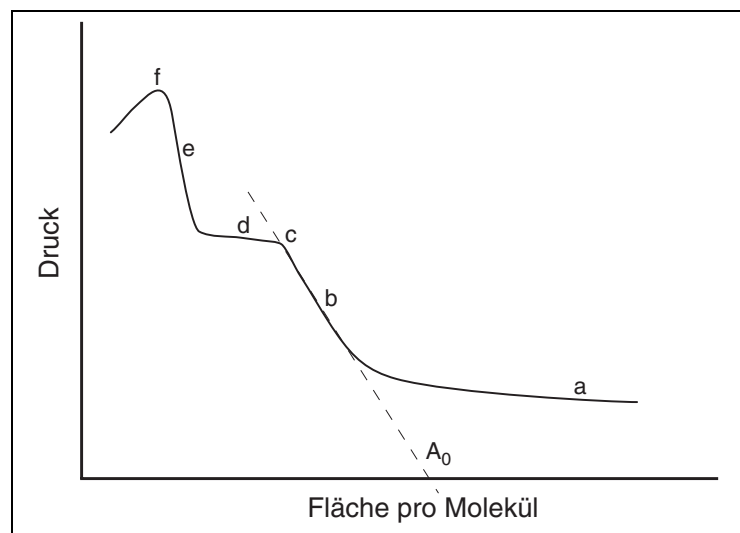
$$\sigma = \frac{K}{U \cos \Theta} \quad (2.28)$$

- mit  $\sigma$ : Oberflächenspannung  
 $U$ : Plättchenumfang  
 $K$ : wirksame Kraft  
 $\Theta$ : Kontaktwinkel

In den folgenden zwei Abbildungen ist schematisch die verwendete Filmwaage dargestellt (Abb. 2.6), sowie eine Isotherme für klassische Amphiphile (Abb. 2.7).



**Abb. 2.6:** Skizze der verwendeten Filmwaage: beide Barrieren werden gegeneinander bewegt, die Vertiefung in der Mitte dient zum Beschichten der Substrate, in der Mitte oben ist das „Wilhelmy-Plättchen“ zu erkennen.



**Abb. 2.7:** Schub-Flächen-Diagramm für ein klassisches Amphiphil

Es sind die gas-analoge Phase (a), die flüssig-analoge (expandierte) Phase (b), der Übergang vom flüssig- in den fest-analogen Zustand (c) und die fest-analoge (kondensierte) Phase zu sehen. Im Plateau (d) liegen die flüssig-analoge und die kondensierte Phase nebeneinander vor. Es folgt die fest-analoge Phase (e) und schließlich der Kollapsunkt (f).

Aus einem Schub-Flächen-Diagramm lassen sich Informationen über die laterale Wechselwirkung der Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche erhalten. Beispielsweise läßt sich die sogenannte Kompressibilität  $C_s$  erhalten:

$$C_s = \frac{1}{A} \frac{dA}{dF} \quad (2.29)$$

mit A: Fläche

F: Oberflächendruck

$C_s$  wird aus der Steigung der Isothermen berechnet und weist auf den Grad der Ordnung innerhalb der monomolekularen Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche hin.

Die gas-analoge sowie die Koexistenzphase besitzen sehr große Kompressibilitäten (ca.  $10^{-1}$  m/mN), die kondensierte, fest-analoge Phase ein kleines  $C_s$  (ca.  $10^{-3}$  m/mN). Die Kompressibilität der flüssig-analogen Phase liegt dazwischen.

Am Kollaspunkt beginnen die Moleküle sich in einem ungeordneten dreidimensionalen Zustand zu überlagern.

Die Größe  $A_0$  erhält man durch lineare Extrapolation auf den Druck  $\Pi=0$ . Sie stellt die Fläche pro Wiederholungseinheit dar, ab der eine Zunahme des Oberflächendrucks  $\Pi$  während der Kompression stattfindet.

Durch die Subphasentemperatur, pH-Wert, Elektrolytzusatz und auch durch die Barrierengeschwindigkeit kann sich die Form der gemessenen Isotherme teilweise stark ändern.

## 3 Synthesen

### 3.1 Synthese kammförmiger Polymere

Prinzipiell stehen 3 Synthesewege zur Darstellung kammförmiger Polymere zur Verfügung:

1. „**grafting from**“
2. „**grafting onto**“
3. **Makromonomermethode**

Diese drei Methoden unterscheiden sich grundlegend, ihre Hauptcharakteristika sollen im folgenden kurz beschrieben werden, um die in dieser Arbeit gewählte Methode der Makromonomere im Kontext vorzustellen.

#### 3.1.1 „grafting from“

Bei dieser Methode sind Initiatorgruppen kovalent an ein Polymerrückgrat gebunden. Es ist somit möglich, bei Zugabe von geeigneten Monomeren Seitenketten von der Hauptkette ausgehend aufwachsen zu lassen. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, Hauptketten mit definiertem Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung einzusetzen. Durch Übertragung entstehende lineare Ketten lassen sich normalerweise recht einfach abtrennen, das nicht umgesetzte Monomer ist durch Fällung vollständig entfernbar. Ein Nachteil ist die aufgrund der verwendeten radikalischen Initiierung jedoch meist breite Verteilung der Seitenketten. Die genauen Werte lassen sich nur bestimmen, wenn sich die Seitenketten unzersetzt von der Hauptkette abtrennen lassen (es bieten sich hier Estergruppen als Verbindungsstellen an, da diese meist gut verseift werden können). Ein weiterer Nachteil ist die Möglichkeit des Kettenabbruchs durch Rekombination, wodurch Schlaufen (intramolekularer Abbruch) oder sogar vernetzte Produkte (intermolekularer Abbruch) entstehen können. Es ist auch keine 100 %ige Belegungsdichte zu erwarten, da die sterische Abschirmung durch wachsende Ketten einerseits und eine Abbruchsreaktion direkt nach dem Start andererseits dies verhindern können. Die noch relativ neue Methode der „atom transfer radical polymerization“ (ATRP) bietet, zumindest was die Länge der Seitenketten und die Breite ihrer Verteilung angeht, das Potential, hier zukünftig gute Ergebnisse erzielen zu können [59,60,61].

### 3.1.2 „grafting onto“

Hierbei werden die Seitenketten über funktionelle Gruppen an die Hauptkette angebunden. Diese funktionellen Gruppen müssen sowohl an der Hauptkette als auch an den Seitenketten gezielt vorgebildet sein. „Lebende“ Kettenenden einer beispielsweise anionischen Polymerisation lassen sich somit direkt mit reaktiven Gruppen der Hauptkette umsetzen. Der Vorteil der „grafting onto“-Methode liegt in der Möglichkeit sowohl die Haupt- als auch die Seitenketten wohldefiniert zu synthetisieren und diese getrennt zu analysieren. Der entscheidende Nachteil besteht darin, daß nur geringe Pfropfungsgrade zu erwarten sind, weil sich bereits bei geringer Belegungsichte ein Gradient des osmotischen Druckes senkrecht zur Hauptkette ausbildet. Dieser erschwert die Annäherung weiterer linearer Ketten an die Hauptkette. Trotzdem ist es Deffieux et. al. gelungen hohe Pfropfgrade zu erreichen. Durch Bestimmung der Gesamtmolmasse läßt sich der Belegungsgrad jedoch leicht ermitteln. Die nicht umgesetzten Seitenketten können hier in viel stärkerem Maße Nebenreaktionen hervorrufen als dies nichtumgesetztes Monomer oder Makromonomer vermag. Eine Abtrennung der kurzen Ketten vom gewünschten Produkt ist hier aber auch möglich, obgleich nicht so einfach wie in erstgenannter Methode [62,63].

### 3.1.3 Makromonomermethode

Bei dieser Methode wird zunächst die Seitenkette dargestellt, die mit einer polymerisierbaren Einheit versehen ist. Durch die anschließende Polymerisation erhält man Kammpolymere, die einen 100 %igen Pfropfungsgrad aufweisen, die sogenannten Polymakromonomere. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der „grafting from“-Methode liegt in der vollständigen Charakterisierungsmöglichkeit der Seitenketten. Die Nachteile sind hier der nicht vollständige Umsatz, wodurch häufig aufwendige Abtrennungen notwendig werden, und die zumeist sehr breite Molmassenverteilung des Produktes. Ein weiterer Nachteil sind häufig auftretende Probleme, zu hohen Molmassen zu polymerisieren, da optimale Bedingungen nicht einfach zu finden sind oder durch Verunreinigungen erst gar kein Umsatz stattfindet. Versuche, durch lebende Polymerisationstechniken zu einheitlicheren Bürsten hohen Polymerisationsgrades zu gelangen, waren bisher nicht sehr erfolgreich, neuere Arbeiten mittels Metallocenkatalyse scheinen aber hier erfolgversprechend zu sein [64].



Da im Rahmen dieser Arbeit Polymakromomere mit unterschiedlichen Seitenketten synthetisiert werden sollten und eine hohe Pfropfdichte erwünscht war, scheiden die beiden grafting-Methoden aus. Als Monomere zeigte sich in der vorangegangenen Diplomarbeit [30] 2-Vinylpyridin und Methylmethacrylat geeignet. Da weiterhin ein anionischer Polyelektrolyt - auch als Copolymer - dargestellt werden sollte, bot sich tert-Butylmethacrylat als drittes Monomer an. Versuche mit Polystyrol- und Poly-2-Vinylpyridin-Makromonomeren waren in der vorangegangenen Arbeit nicht erfolgreich, da diese beiden Oligomere unverträglich sind.

### 3.2 Nomenklatur

Aufgrund der Vielzahl synthetisierter und verwendeter Makromonomere ist es notwendig, eine einheitliche Nomenklatur für diese zu verwenden. Aus dem Namen soll das zugrundeliegende Monomer und das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades hervorgehen. Als Abkürzungen für die Makromonomere werden folgende Kürzel benutzt:

<b>PVP</b>	Poly-2-Vinylpyridin
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PBMA</b>	Poly-tert-Butylmethacrylat
<b>PMAS</b>	Polymethacrylsäure (durch Esterspaltung aus PBMA erhalten)

Dem Kürzel folgt dann der mittels MALDI-TOF-MS bestimmte und gerundete zahlenmittlere Polymerisationsgrad.

Beispiel: **PVP47** kennzeichnet ein Makromonomer aus Poly-2-Vinylpyridin mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 47.

Bei den Bürsten gestaltet sich die Namensgebung komplizierter, da die Polymakromonomere teilweise aus verschiedenen Makromonomeren bestehen. Zum leichteren Verständnis der Arbeit wurden die Namen wie folgt zusammengesetzt:

**PMM** steht für Polymakromonomer, gefolgt von der Bezeichnung der verwendeten Makromonomere. Bei den Copolymakromonomeren wird zusätzlich die Zusammensetzung angegeben, und zwar als Verhältnis der Anzahl der Seitenketten in Prozent.

Beispiele: **PMM-PVP47-A** steht für ein Homopolymakromonomer aus PVP mit einem Seitenkettenpolymerisationsgrad von 47, das A steht für den ersten Ansatz.

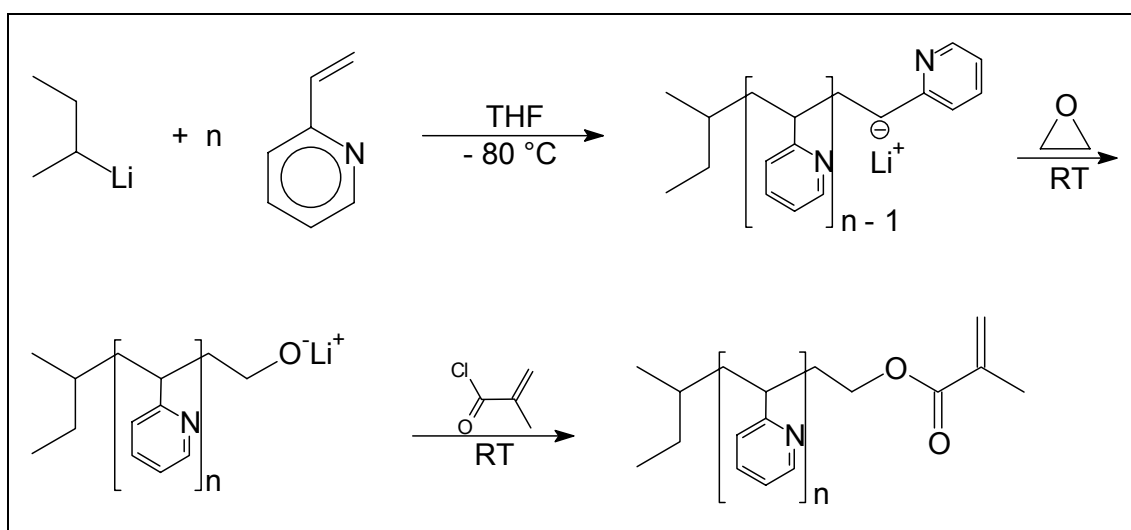
**PMM-22PVP47-co-78PMMA35** steht für ein Copolymer aus PVP und PMMA, mit einer Zusammensetzung wie folgt: 22 % Seitenketten PVP mit  $P_n=47$  und 78 % Seitenketten PMMA mit  $P_n=35$ .

### 3.3 Synthese der Makromonomere

Da es sich bei den Makromonomeren um endgruppenfunktionalisierte Oligomere handelt, ist es erforderlich, eine Polymerisationstechnik anzuwenden, die eine einfache und möglichst vollständige Funktionalisierung ermöglicht. Da weiterhin eine möglichst enge Verteilung gewünscht wird, um einheitlichere (bezüglich der Seitenkettenlänge) Polymakromonomere zu erhalten, ist es naheliegend, die Technik der anionischen Polymerisation bzw. der Gruppentransferpolymerisation (GTP) zu verwenden.

#### 3.3.1 Poly-2-Vinylpyridin-Makromonomere

Zusätzlich zu den während der Diplomarbeit dargestellten PVP-Makromonomeren wurde noch ein weiteres PVP-MM in Zusammenarbeit mit N. Hugenberg [65] synthetisiert. Hierbei wurde ein erhöhtes Augenmerk auf einen möglichst hohen Funktionalisierungsgrad gelegt, des weiteren sollte das MM die vorhandenen Seitenkettenmolmassen ergänzen, das Syntheschema ist in Abb. 3.1 wiedergegeben.



**Abb. 3.1:** Syntheseweg der PVP-Makromonomere

Zur Darstellung der PVP-Makromonomere wird die anionische Polymerisation verwendet, da sie eine gute Kontrolle über Molmasse und Verteilung ermöglicht. Die Endgruppenfunktionalisierung lässt sich hierbei auch relativ einfach realisieren.

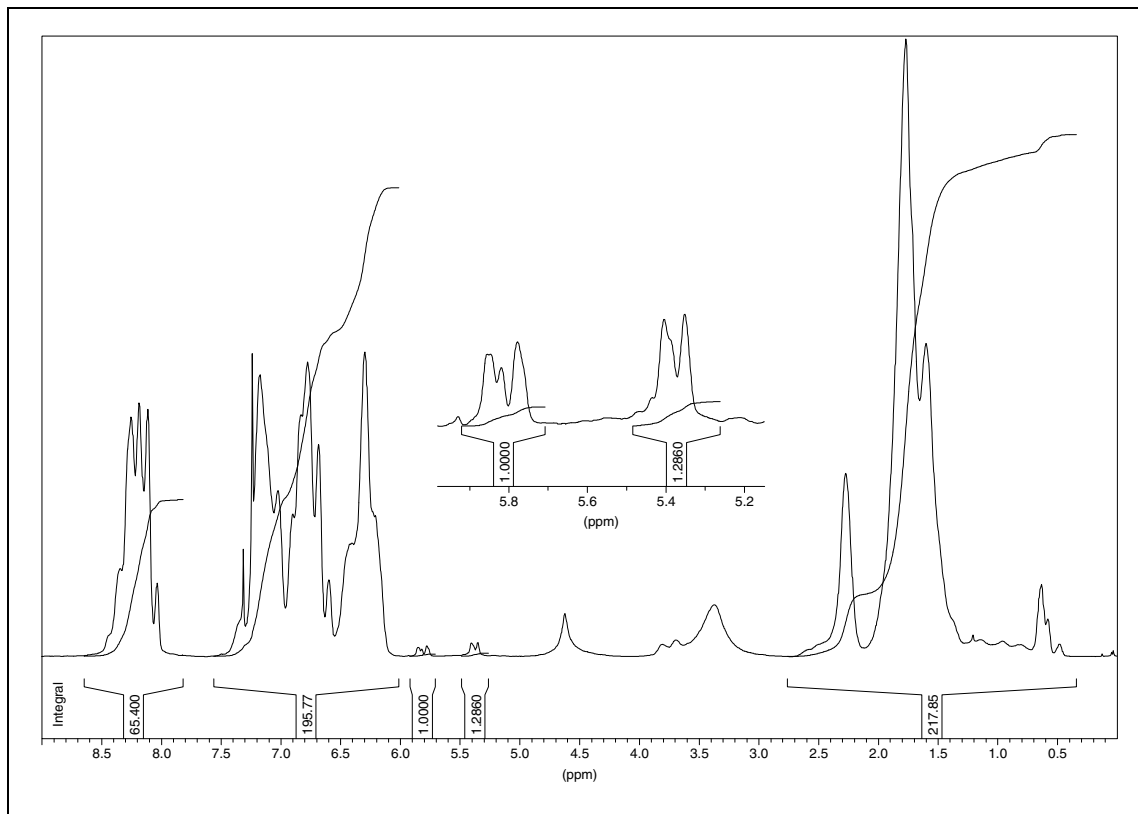
Man verwendet trockenes THF als Lösungsmittel und initiiert bei -100 °C mit sec-Butyllithium; die eigentliche Polymerisation läuft dann bei ca. -80 °C ab. Die Endgruppenfunktionalisierung erfolgt durch Aufkondensierung von Ethylenoxid bei

-70 °C und Reaktion bei Raumtemperatur. Die Veresterung erfolgt durch Zugabe von Methacrylsäurechlorid und anschließendem Rühren über Nacht. Die Isolierung und anschließende Reinigung des Makromonomeren erfolgt durch Fällung in Petrolether (Siedebereich 40-60°C) und mehrmalige Umfällung aus Benzol in Petrolether (beides über AIBN destilliert).

Die Bestimmung der Molmasse erfolgt mit Hilfe der GPC (DMF als Flußmittel) und der MALDI, der Grad der Endgruppenfunktionalisierung ( $f$ ) läßt sich mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 3.2) feststellen, wobei die Intensitäten der Signale der olefinischen Protonen zu den Signalen der aromatischen Protonen ins Verhältnis gesetzt werden Gleichung (3.1).

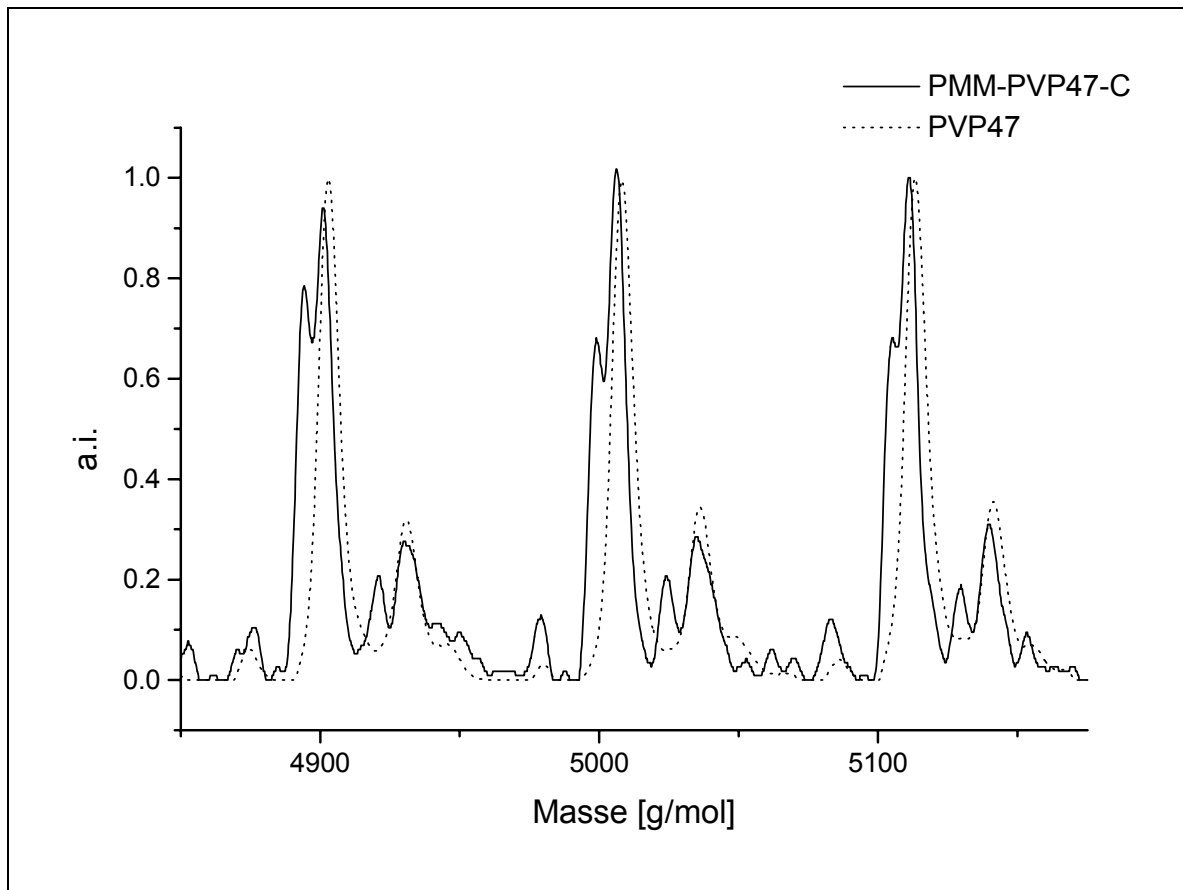
$$f = \frac{I_O \cdot n_A \cdot P_N}{I_A \cdot 2} \quad (3.1)$$

- mit  $I_A$ : Intensität aromatischer Protonen  
 $I_O$ : Intensität olefinischer Protonen  
 $n_A$ : Anzahl aromatischer Protonen (4 bei 2-Vinylpyridin)  
 $P_N$ : zahlenmittlerer Polymerisationsgrad



**Abb. 3.2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum PVP47 in  $\text{CDCl}_3$

In den MALDI-Spektren der PVP-Makromonomere findet sich neben dem funktionalisierten Produkt auch immer eine weitere Serie, die sich bisher nicht eindeutig zuordnen ließ [10]. Die Peaks der zweiten Serie zeigen ebenfalls einen Abstand von 105.1 g/mol, was der Molmasse einer Vinylpyridineinheit entspricht; sie haben aber eine gegenüber der Hauptserie um 28 g/mol erhöhte oder 77 g/mol verringerte Masse. Es wird daher vermutet, daß die Serie dadurch zustande kommt, daß im Spektrometer selbst ein Pyridin-Ring (Masse 78 g/mol) abgespalten wird. Falls dies zutrifft, so müßte auch das unfunktionalisierte Oligomer bzw. der nicht umgesetzte Makromonomeranteil aus einem radikalischen Polymerisationsansatz diese Serie zeigen. Daher wurde von der Probe PMM-PVP47-C der abfraktionierte Anteil vermessen. Dabei zeigte sich, daß im Makromonomer PVP47 scheinbar auch niedermolekulare, unfunktionalisierte Anteile vorhanden sind, die jedoch im MALDI-Spektrum des Makromonomeren (Abb. 2.3) nicht sichtbar waren, da sie anscheinend schwieriger zu ionisieren sind oder nur in so geringen Spuren enthalten sind, daß sie vorher nicht detektierbar waren. Im Spektrum (Abb. 3.3) der abfraktionierten Oligomere der Probe PMM-PVP47-C sind neben der Serie des Makromonomeren auch die Serie des H-abgebrochenen PVPs zu erkennen – die Serie ist um 7 bzw. 112 Masseneinheiten verschoben (Endgruppe 58 g/mol anstelle von 170 g/mol). Weiterhin zeigt dieses Spektrum auch die oben erwähnte, unbekannte Serie und eine weitere Serie, welche zum unfunktionalisierten Oligomer zu gehören scheint. Das Makromonomer PVP26 und das abfraktionierte Oligomer aus PMM-PVP26 zeigen ein ähnliches Bild. Es ist somit anzunehmen, daß es sich bei der zweiten, unbekannteren Serie tatsächlich um eine Spezies handelt, bei der ein Pyridin-Ring im Spektrometer abgespalten wurde. Der leichte Unterschied der jeweiligen Peakmaxima ist durch die Meßgenauigkeit bedingt.



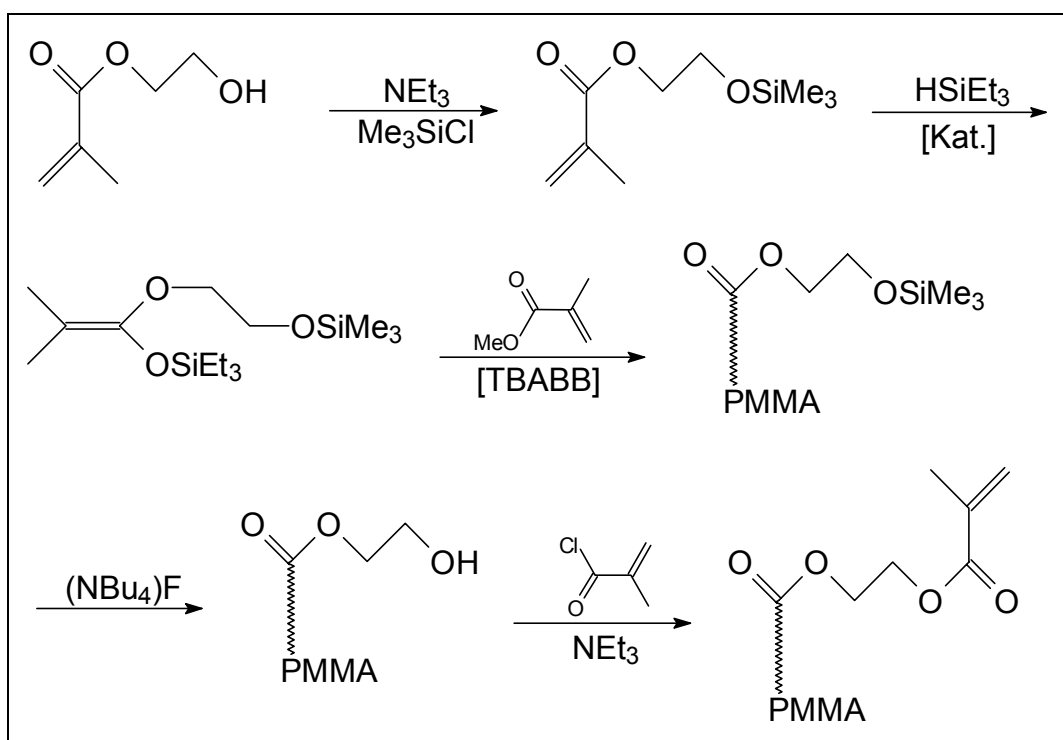
**Abb. 3.3:** Ausschnitt aus den MALDI-Spektren von PMM-PVP47-C -Oligomeranteil(-) und PVP47(..) mit Dithranol als Matrix ohne Kationisierungsmittels

Es wurden insgesamt vier PVP-Makromonomere erhalten, wobei allerdings nur zwei im Rahmen dieser Arbeit weiter verwendet wurden. Genaueres ist Tabelle 3.1 am Ende des Kapitels auf Seite 41 zu entnehmen.

### 3.3.2 Polymethylmethacrylat-Makromonomere

Da sich das lebende Methacrylatanion nicht mit Ethylenoxid abrechen läßt, muß ein vollkommen anderer Syntheseweg zur Darstellung von Methacrylat-terminierten PMMA-Makromonomeren eingeschlagen werden. Eine Möglichkeit, solche Verbindungen zu synthetisieren, ist die Gruppentransferpolymerisation (GTP). Es wurde nach einer Vorschrift von W. Radke [66] unter Einsatz eines funktionalisierten Initiators verfahren; die genauen Synthesevorschriften finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 8.3.)

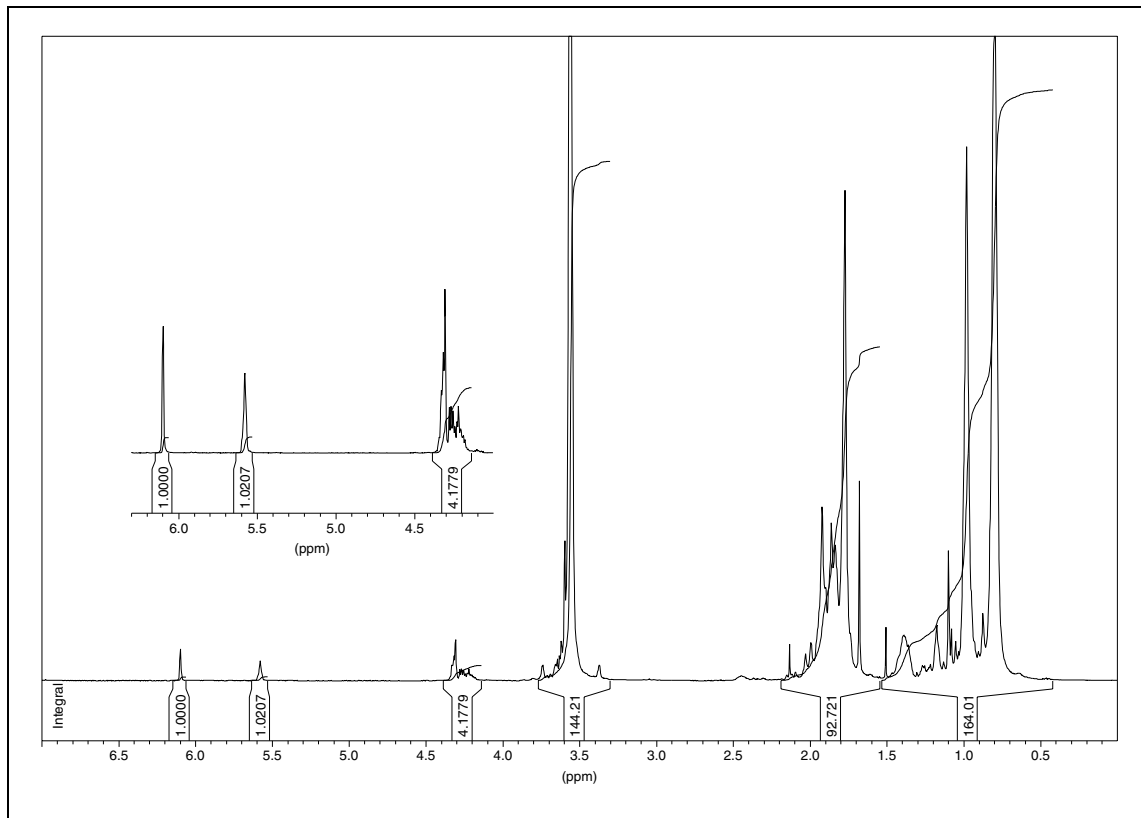
Die Polymerisation findet in THF unter Eiskühlung statt. Nach beendeter Reaktion wird mit Methanol abgebrochen, und es erfolgt die Hydrolyse der terminalen Trimethylsilylfunktion mit einer gesättigten Lösung von Tetrabutyl-ammoniumfluorid (TBAF) in Hexan. Nach erfolgter Isolation des OH-funktionalisierten Oligomers läßt sich dieses mit Methacrylsäurechlorid in THF zum gewünschten Makromonomer umsetzen. Eine kurze Skizzierung des Syntheseweges findet sich in Abb. 3.4.



**Abb. 3.4:** Synthese des GTP-Initiators und Syntheseweg der GTP mit MMA

Die weitere Reinigung erfolgt durch Umfällen in Hexan oder Petrolether und anschließende Chromatographie mit basischem Aluminiumoxid und Benzol als Lösungsmittel. Nach anschließender Gefriertrocknung kann das Makromonomer

verwendet werden. Die Reinigung mittels Benzol-Alox-B-Chromatographie wurde erst nach mehreren Versuchen in Zusammenarbeit mit C. Wahnes [67] herausgefunden, vorherige Reinigungen erfolgten mit Kieselgel und THF/PE Gemischen, sind aber bei weitem nicht so effektiv und einfach durchzuführen. Bei der Kieselgelchromatographie, die am Makromonomer PMMA26 durchgeführt wurde, ergab sich eine Änderung der Molmassenverteilung, und damit auch der Polydispersität, was besonders bei den MALDI-Spektren zu erkennen war. Das erhaltene Produkt wird im folgenden als PMMA35 bezeichnet, was seinen neuen zahlenmittleren Polymerisationsgrad widerspiegelt; genauere Werte siehe Tabelle 3.1 am Ende des Kapitels.



**Abb. 3.5:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum PMMA44 in  $\text{CDCl}_3$



Die erhaltenen Makromonomere wurden mittels GPC (Oligomersäulen, THF) und MALDI charakterisiert, der Funktionalisierungsgrad wurde mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach Gleichung (3.2) ermittelt.

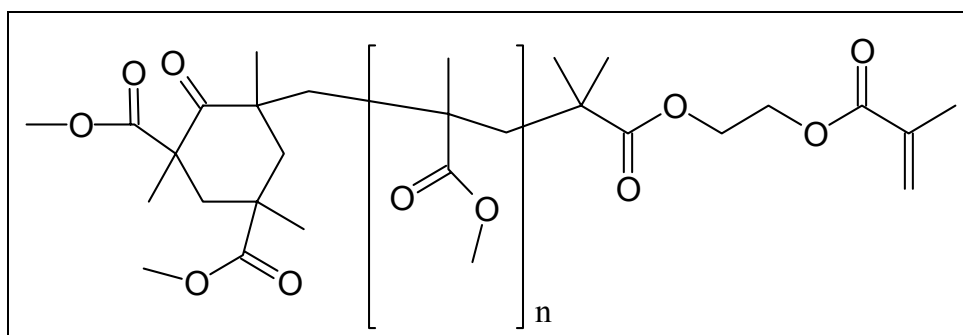
$$f = \frac{I_O \cdot 3 \cdot P_N}{I_M \cdot 2} \quad (3.2)$$

mit  $I_M$ : Intensität der drei Methylester Protonen

$I_O$ : Intensität olefinischer Protonen

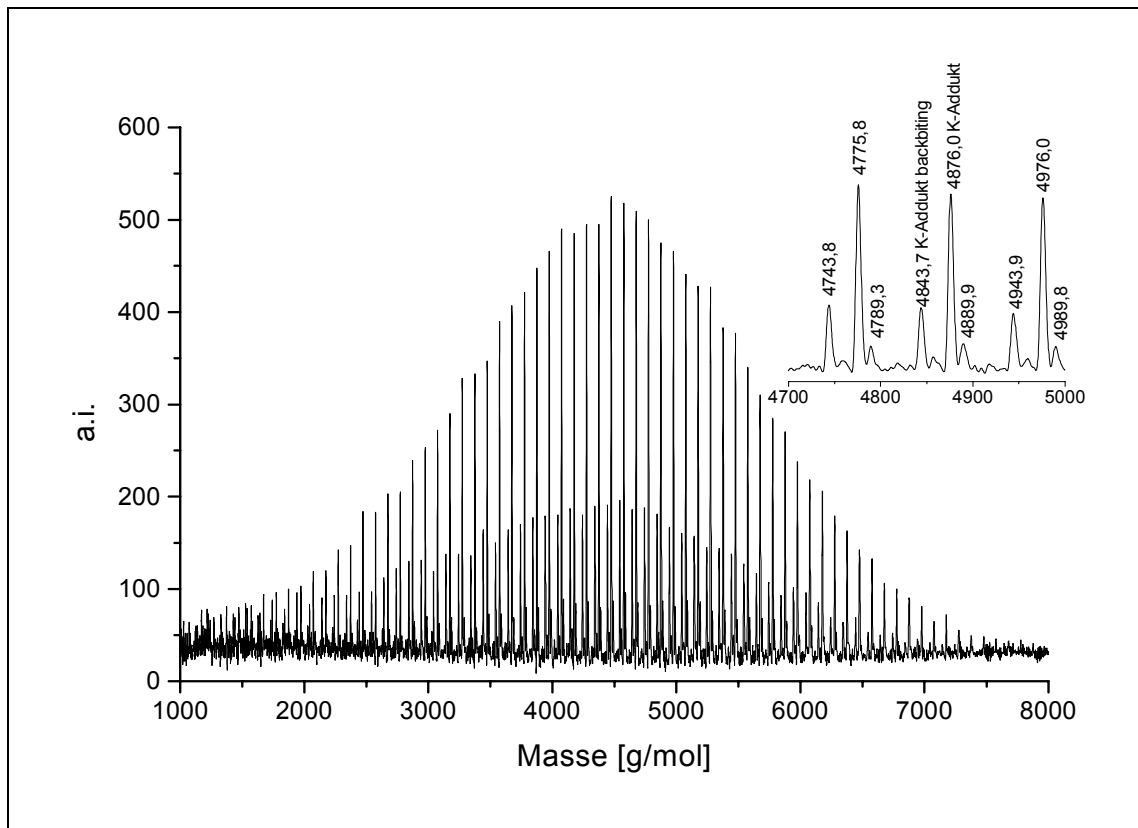
$P_N$ : zahlenmittlerer Polymerisationsgrad

Das OH-funktionalisierte Oligomer läßt im MALDI-TOF-Spektrum (Abb. 3.7) 3 Serien erkennen, wobei die intensivitätsstärkste dem gewünschten Produkt und die schwächere dem bei Acrylaten und Methacrylaten häufig auftretenden sog. „back-biting“-Produkt (Abb. 3.6) zugeordnet werden konnten. Die dritte, relativ schwache Serie konnte noch nicht zugeordnet werden.

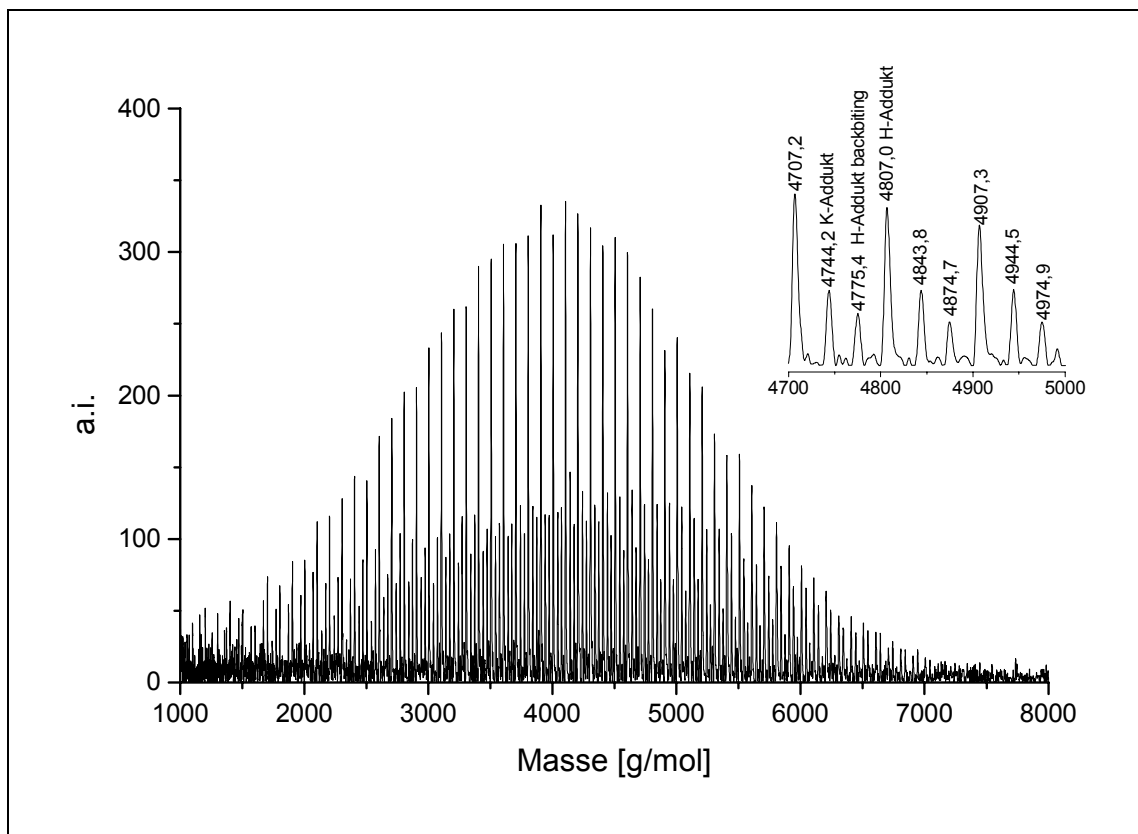


**Abb. 3.6:** Back-biting Produkt der Polymerisation von Methylmethacrylat

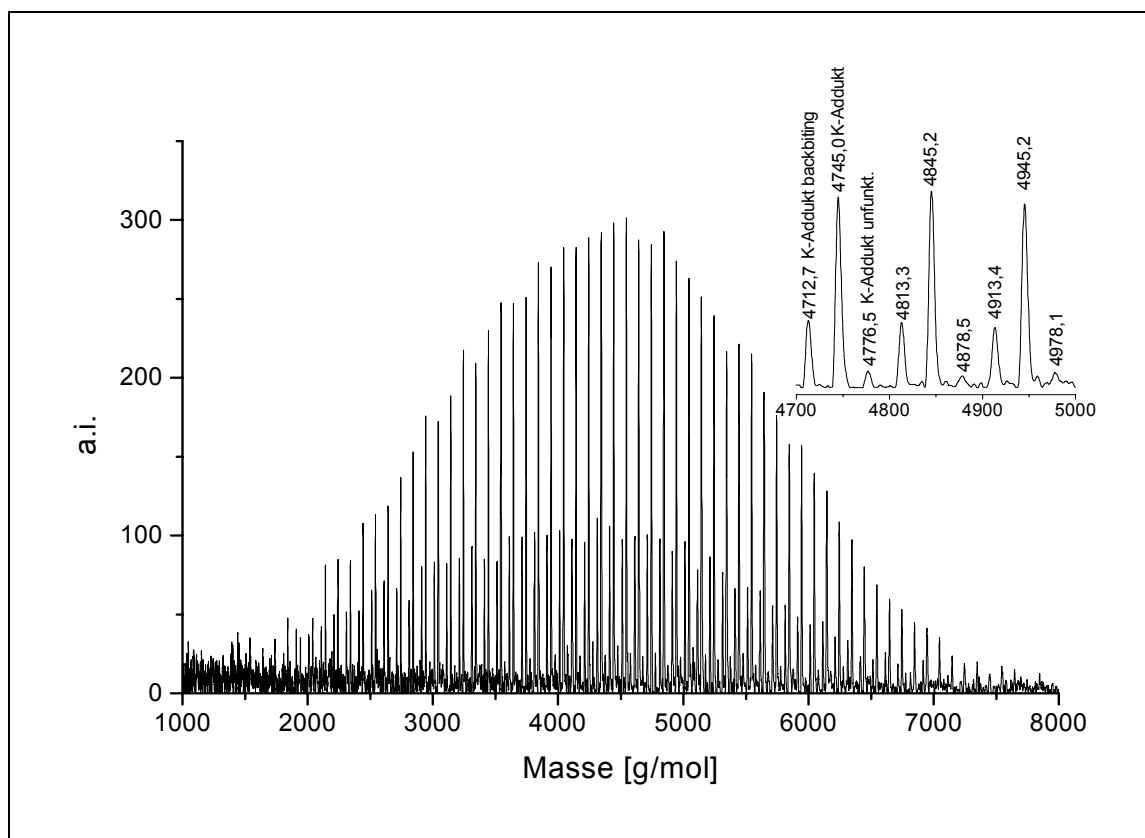
Eine weitere Besonderheit der PMMA-Makromonomere in der MALDI-TOF-MS ist ihre Fähigkeit mit unterschiedlichen Kationen zu fliegen. Beim unfunktionalisierten Oligomer ist diese Tendenz geringer als beim funktionalisierten Makromonomer. Letzteres fliegt auch ohne Zugabe von Salz, man erkennt dann nur noch zwei Serien, die eindeutig dem gewünschten Produkt und dem ebenfalls funktionalisierten back-biting-Produkt zuzuordnen sind (Abb. 3.8 und Abb. 3.9).



**Abb. 3.7:** MALDI-Spektrum des unfunktionalisierten Makromonomers PMMA44 mit Dithranol als Matrix und Kaliumtrifluoroacetat als Kationisierungsgens



**Abb. 3.8:** MALDI-Spektrum des funktionalisierten Makromonomers PMMA44 mit Dithranol als Matrix und Kaliumtrifluoroacetat als Kationisierungsgens



**Abb. 3.9:** MALDI-Spektrum des gereinigten Makromonomeren PMMA44 mit Dithranol als Matrix und viel Kaliumtrifluoroacetat als Kationisierungsagens

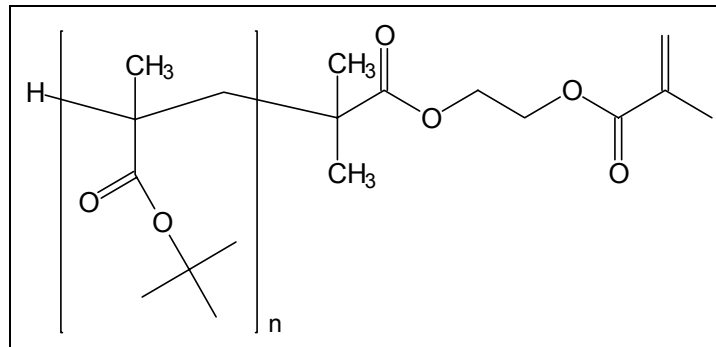
Bei der Auswertung der MALDI-Spektren ist folgendes zu beachten:

- Von den angegebenen Molmassen muß die Masse des Kationisierungsmetalls abgezogen werden (1 g/mol für H, 23 g/mol für Na und 39 g/mol für K).
- Die Wiederholungseinheit MMA ( $C_5H_8O_2$ ) hat die Molmasse 100,1 g/mol.
- Als Endgruppenmassen kommen in Frage: 200,2 g/mol funktionalisiert, linear  
132,2g/mol unfunktionalisiert, linear.
- Das jeweilige back-biting-Produkt hat eine um 32 g/mol verringerte Molmasse.

In Tabelle 3.1 auf Seite 41 sind die Werte des gereinigten Makromonomers PMMA44, sowie die von PMMA26 und PMMA35 aufgeführt.

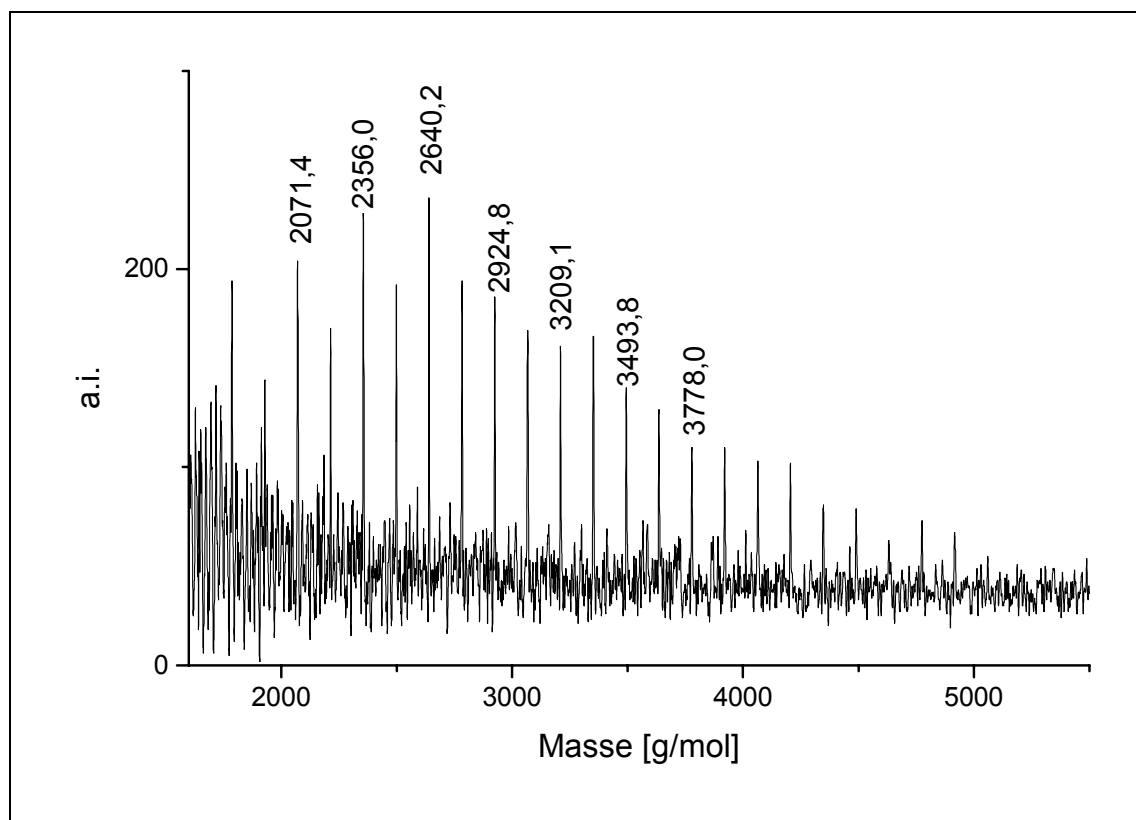
### 3.3.3 Poly-tert-Butylmethacrylat-Makromonomere

Die Synthese der PBMA-Makromonomere (Abb. 3.10) ist der Darstellung der PMMA-Makromonomere sehr ähnlich; es wird der gleiche Initiator und das gleiche Lösungsmittel verwendet; aufgrund der geringeren Reaktivität des tert-Butylmethacrylates ist jedoch eine Verlängerung der Reaktionsdauer erforderlich. Da PBMA in Petroleumbenzin nicht ausfällt, ist die Reinigung des PBMA-Makromonomeren von der des PMMA unterschiedlich. Man verwendet dazu über AIBN destilliertes Aceton als Lösungsmittel und fällt in Methanol(AIBN)/Milli-Q-Wasser 8/2.



**Abb. 3.10:** PBMA-Makromonomer

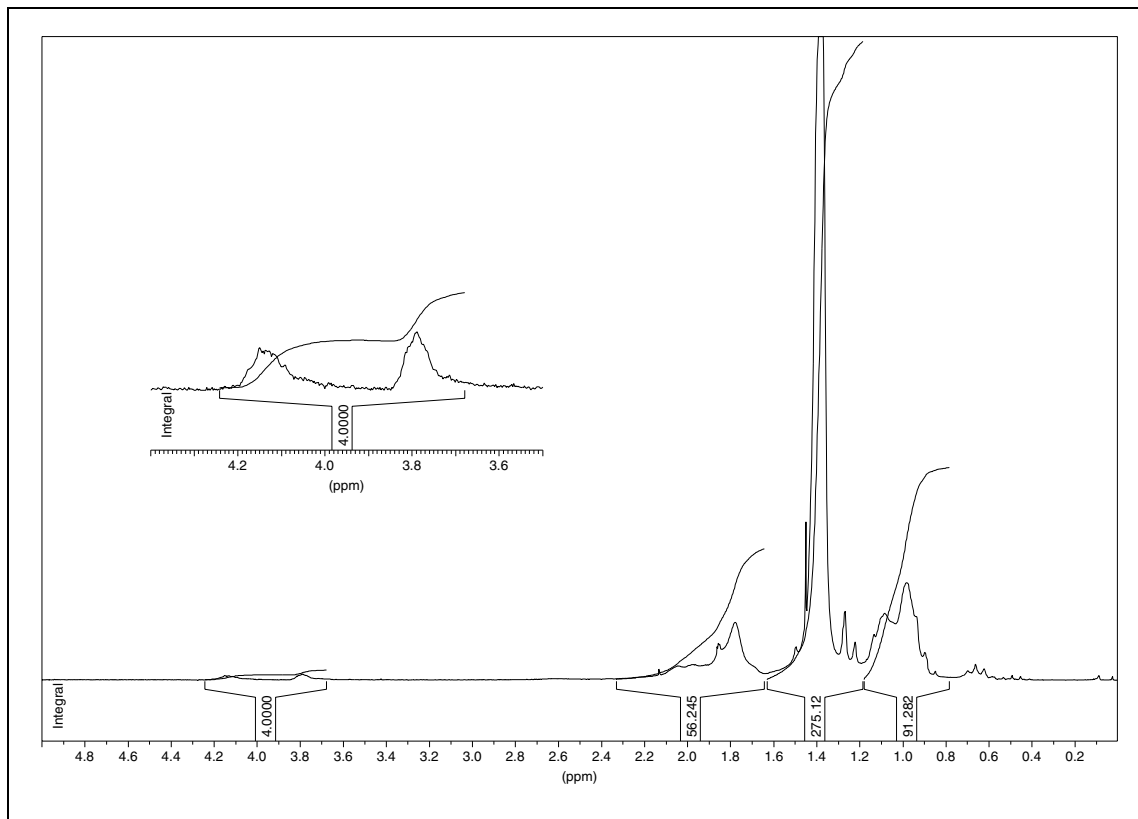
Die Charakterisierung der PBMA-Makromonomere gestaltet sich weitaus komplizierter als die der PMMA- oder PVP-Makromonomere. Es gelang bisher nicht, ein vollständiges MALDI-TOF-Massenspektrum dieser Makromonomere zu erhalten. Unter Verwendung der drei in Kapitel 2.1.1 genannten Matrices gelang es nur, mit IAA und DHB überhaupt einige Peaks zu erhalten. Bei Verwendung einer trockenen Probenpräparation – hierbei werden Matrix, Probe und Kationisierungsgas in den passenden Verhältnissen in einem Achatmörser innig vermischt – konnten zwar Serien mit einem Peakabstand, der der Molmasse des Monomeren entspricht, beobachtet werden, die erhaltenen Molmassen waren aber stets zu klein (Abb. 3.11). Die Schwierigkeiten bei der Massenbestimmung durch MALDI-TOF-MS bei Poly-tert-Butylmethacrylat sind sehr wahrscheinlich durch die Labilität des tert-Butyl-Esters bedingt, da es beispielsweise möglich ist, von n-Butylmethacrylat-Makromonomeren Spektren zu erhalten [67].



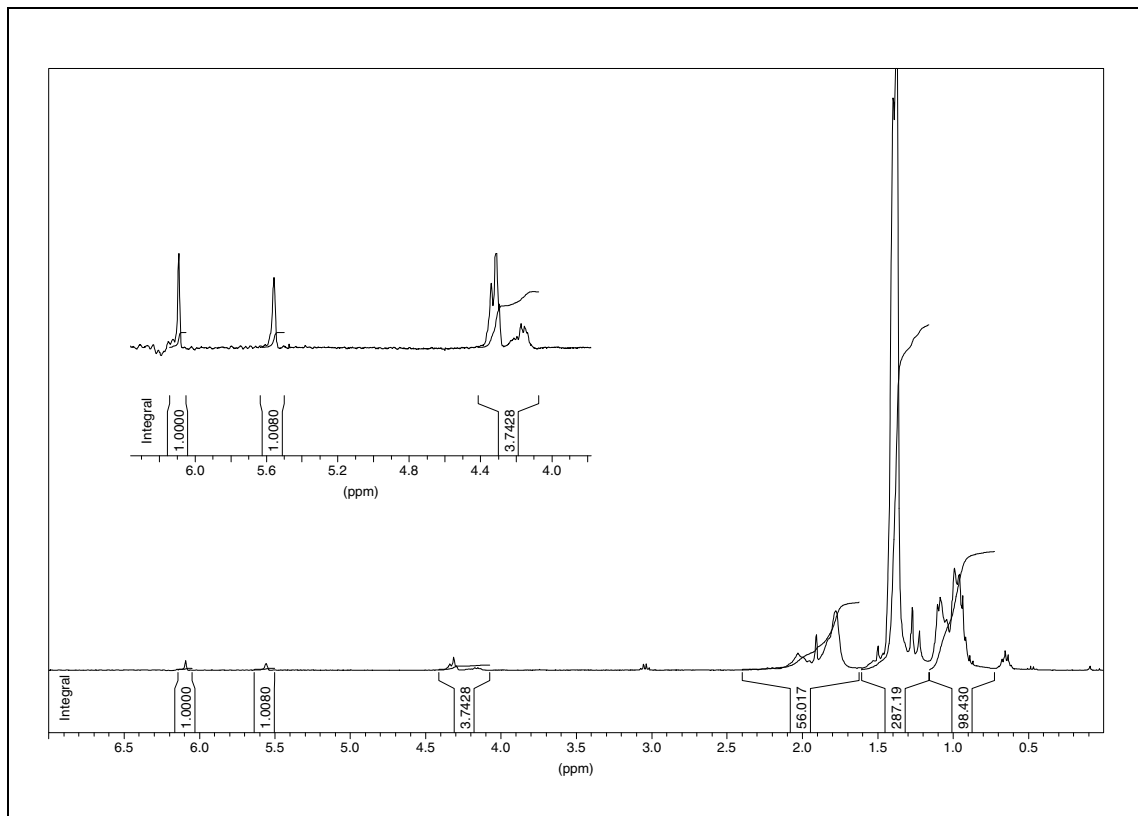
**Abb. 3.11:** MALDI-Spektrum des Makromonomeren PBMA31 mit DHB als Matrix und Natriumtrifluoroacetat als Kationisierungsgens (trocken gemischt)

Da auch für die GPC keine entsprechende Kalibrierung zur Verfügung stand, wurde vom größeren und reaktiveren der zwei PBMA-Makromonomeren die Molmasse mit Hilfe der Dampfdruckosmose bestimmt. Zusätzlich konnte mit Hilfe der Endgruppe der unfunktionalisierten Spezies (siehe Schema in Abb. 3.4) ein Zahlenmittel der Molmasse aus dem NMR-Spektrum erhalten werden, das dann wiederum im Spektrum des funktionalisierten Oligomers zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades herangezogen wurde. Bei der Bestimmung des Funktionalisierungsgrades mittels NMR wird über alle aliphatischen Protonen (14 H pro t-BuMA) integriert und diese zu den Signalen der olefinischen Protonen bzw. der Protonen aus der Ethylen-Brücke ins Verhältnis gesetzt (NMR-Spektren siehe Abb. 3.12 und Abb. 3.13).

Es wurden zwei Poly-tert-Butylmethacrylat-Makromonomere dargestellt; genauere Daten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.



**Abb. 3.12:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des unfunktionalisierten PBMA31 in  $\text{CDCl}_3$



**Abb. 3.13:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des funktionalisierten PBMA31 in  $\text{CDCl}_3$

### 3.3.4 Übersicht der Makromonomere

Zur Berechnung des Polymerisationsgrades wurde die Masse der Endgruppe von der mittels MALDI-TOF-MS bestimmten zahlenmittleren Molmasse abgezogen, darauf ist auch bei der Berechnung der Seitenkettenverteilung bzw. der daraus resultierenden Massenzusammensetzung der Copolymakromonomere zu achten (Kapitel 3.4.2 und 3.4.3). Die Polydispersitäten aus der GPC-Messung sind aufgrund der Diffusionsverbreiterung normalerweise immer höher als die durch MALDI-TOF-MS bestimmten Werte; bei sehr kleinen Makromonomeren kann es jedoch sein, daß dem Polymerspektrum das Spektrum der Matrixprodukte überlagert ist. Dann werden dem niedermolekularen Anteil des Spektrums zu viele Ereignisse zugeordnet, wodurch sich die zahlenmittlere Molmasse zu niedrigeren Werten verschiebt.

**Tabelle 3.1:** Alle dargestellten/verwendeten Makromonomere

Name	$M_N$ [g/mol] (MALDI)	$P_N$ (MALDI)	PD (MALDI/GPC)	$M_N$ [g/mol] (GPC)*	Funkt.grad (NMR)
PVP26	2848	25,5	1,06/1,33	2106 (PVP)	85 %
PVP47	5078	46,7	1,04/1,31	4857 (PVP)	75 %
PMMA26	2776	25,7	1,15/1,08	3017 (PS)	43 %
PMMA35	3732	35,3	1,08/1,07	3722 (PS)	70 %
PMMA44	4583	43,8	1,09/1,06	4060 (PS)	90 %
PBMA16	-	15,5 (NMR)	-/1,23	2229 (PS)	65 %
PBMA31	3900 <sup>§</sup>	30,5 (NMR)	-/1,13	4131 (PMMA)	95 %

\*: In Klammern sind die Kalibrierungen angegeben (PVP: lineare Poly-2-Vinylpyridin-, PS: lineare Polystyrol-, PMMA: lineare Polymethylmethacrylat-Kalibrierung), bei den PVP-Makromonomeren liegt der Peak am Rand bzw. außerhalb der PVP-Kalibrierung, weshalb die Peakmolmasse (MP) angegeben wurde

§: Dampfdruckosmose

## 3.4 Synthese der Polymakromonomere

Die Synthese der Polymakromonomere erfolgt durch radikalische Polymerisation in hochkonzentrierter benzolischer Lösung. Als Initiator findet AIBN Verwendung, welches vorher durch Umkristallisation in Methanol gereinigt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Copolymersysteme dargestellt und untersucht. Dies sind zum einen das während der Diplomarbeit [30] verwendete System PVP-PMMA, das die Möglichkeit bietet, durch eine Quaternisierungsreaktion einen kationischen Polyelektrolyten darzustellen, zum anderen ein neues Copolymakromonomersystem, basierend auf PMMA- und PBMA-Makromonomeren. Letzteres erlaubt, durch Spaltung/Verseifung des tert-Butyl-Esters die freie Polymethacrylsäure bzw. ihre Salze (anionische Polyelektrolyte) zu erhalten.

### 3.4.1 Homo-Polymakromonomere aus PVP, PMMA und PBMA

Zur Kontrolle der Polymerisationsfähigkeit der Makromonomere wurden jeweils auch die Homopolymere unter den gleichen Bedingungen dargestellt. Insbesondere bei den GTP-Makromonomeren zeigte sich, daß die Substanzen teilweise nicht rein genug waren, um hohe Umsätze bzw. Molmassen zu erzielen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt war auch die Möglichkeit, Vergleichssubstanzen zu erhalten, um beispielsweise mit Hilfe der IR-Spektroskopie oder der Elementaranalyse die Zusammensetzung der Copolymere zu ermitteln und dabei auf Meßwerte der Homopolymerisate zurückgreifen zu können.

Im Falle des tert-Butylmethacrylates war die erstmalige Darstellung einer Bürste mit hohem Polymerisationsgrad auch erwünscht, da sie die Umsetzung zu einer anionischen Polyelektrolytbürste mit Carboxyl(at)gruppen als Ladungsträger ermöglicht.

Zur Synthese der Polymakromonomere wird das entsprechende Makromonomer in einem Spitzkolben mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet, das Benzol mit dem gelösten Initiator wird separat entgast und im Argongegenstrom zugespritzt. Die verschlossenen Kolben werden über Nacht geschüttelt, und, sobald alles gelöst ist, wird 7 d bei 60 °C polymerisiert (siehe 8.4).

Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz aus Benzol gefriergetrocknet und mit Hilfe der GPC (THF, DMF bei den PVP-PMMA) der Umsatz bestimmt und die Größe des entstandenen Polymakromonomers abgeschätzt.

Vor weiteren Untersuchungen ist es erforderlich, die nicht umgesetzten bzw. nicht funktionalisierten Makromonomeranteile abzufractionieren. Dazu wurden verschiedene Verfahren angewandt, je nach verwendetem Makromonomer. Die PMMA- und PBMA-



Bürsten lassen sich durch mehrmaliges (i.d.R. zweimaliges) Fällen aus benzolischer Lösung in Methanol vom Makromonomer trennen, welches in Lösung verbleibt. Unter Umständen ist interessant, den niedermolekularen Anteil nochmals zu fraktionieren, um den darin enthaltenen Kugelanteil (Polymakromonomere mit einem niedrigeren Polymerisationsgrad in der Hauptkette als in der Seitenkette sind Sterne bzw. kugelförmige Moleküle) vom nicht umgesetzten Makromonomer abzutrennen.

Bei den PVP-Bürsten geht man bei der Fraktionierung anders vor: man löst auch in Benzol (oder Isopropanol), gibt jedoch langsam soviel Petrolether hinzu, bis sich ein Niederschlag bildet, der sich nicht mehr auflöst. Die erforderliche Menge Petrolether ist unterschiedlich und muß experimentell herausgefunden werden, weshalb hier auch mehrere Fraktionierungsgänge erforderlich sind.

In Tabelle 3.2 sind die Daten der PVP-Ansätze, in Tabelle 3.3 die der PMMA-Ansätze und in Tabelle 3.4 die Ergebnisse der PBMA-Homopolymerisationsansätze aufgeführt. Die ermittelten Polydispersitäten, insbesondere die der PVP-haltigen Polymakromonomere, sind etwas zu relativieren; zum einen wird eine lineare Polymerkalibrierung verwendet, zum anderen eluieren die PVP-Bürsten in einem Bereich, der durch die Kalibrierung nicht mehr vollständig erfaßt wird. Durch die damit verbundene Ungenauigkeit sind die so ermittelten Polydispersitäten nicht zwangsläufig real. Die ermittelte Peakmolmasse liefert aber einen ersten Hinweis auf die Größe der Bürsten: liegt der Wert unterhalb 100.000 g/mol, so handelt es sich um „Kugeln“, ab einem Wert von 200.000 g/mol hat man relativ lange Bürsten vorliegen, genauer ist aber eine Lichtstreuungsmessung und eine AFM-Aufnahme.

**Tabelle 3.2:** PVP-Polymakromonomere

Name	verwendetes Makromonomer	Umsatz in %	$M_p$ [ $10^6$ g/mol] und PD (GPC)	$M_w$ (SLS) [ $10^6$ g/mol]
PMM-PVP47-A	PVP47	55	1,37 (5,22)	4,20
PMM-PVP47-B	PVP47	76	0,40 (5,2)	2,94
<b>PMM-PVP47-C</b>	PVP47	69	0,37 (3,9)	2,24
<b>PMM-PVP26</b>	PVP26	66	1,80 (5,3)	5,40

**Tabelle 3.3:** PMMA-Polymakromonomere

Name	verwendetes Makromonomer	Umsatz in %	$M_p$ [ $10^6$ g/mol] und PD (GPC)	$M_w$ (SLS) [ $10^6$ g/mol]
PMM-PMMA26-A	PMMA26	52	0,09 (2,3)	-
PMM-PMMA26-B	PMMA26	58	0,11 (1,9)	-
<b>PMM-PMMA35-A</b>	PMMA35	50	0,40 (2,3)	2,49
<b>PMM-PMMA35-B</b>	PMMA35	61	0,26 (2,3)	1,81
<b>PMM-PMMA35-C</b>	PMMA35	65	0,25 (2,3)	-
PMM-PMMA44-A	PMMA44	41	0,08 (1,6)	-
PMM-PMMA44-B	PMMA44	53	0,08 (1,7)	-
PMM-PMMA44-C	PMMA44	50	0,07 (1,4)	-
<b>PMM-PMMA44-D</b>	PMMA44	50	0,16 (2,8)	3,02

**Tabelle 3.4:** PBMA-Polymakromonomere

Name	verwendetes Makromonomer	Umsatz in %	$M_p$ [ $10^6$ g/mol] und PD (GPC)	$M_w$ (SLS) [ $10^6$ g/mol]
PMM-PBMA16-A	PBMA16	-	-	-
PMM-PBMA16-B	PBMA16	≈ 5-10	0,19 (2,3)	-
<b>PMM-PBMA31-A</b>	PBMA31	36	0,75 (2,4)	2,94
<b>PMM-PBMA31-B</b>	PBMA31	60	0,19 (2,0)	-
<b>PMM-PBMA31-C</b>	PBMA31	57	0,75 (2,3)	2,57

Die grau unterlegten und fettgedruckten Polyakromonomere wurden im Rahmen dieser Arbeit weitergehend untersucht, die anderen sind hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Wie man anhand der oben aufgeführten Daten erkennt, ist es möglich, die PVP-Makromonomere in Benzol zu sehr großen Polymerisationsgraden zu polymerisieren und dabei auch den Umsatz noch relativ hoch zu halten, obgleich niedriger als bei Polystyrol-Makromonomeransätzen mit vergleichbarer Seitenkettenlänge [9,30].

Die Probleme, die bei der Polymerisation der PMMA- und auch der PBMA-Makromonomere auftraten, sind wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen, die sehr

wahrscheinlich bei der Veresterung der terminalen OH-Funktion entstehen (es wird mit einem großen Überschuß an Triethylamin und Methacrylsäurechlorid umgesetzt).

Durch die Aufreinigung des Makromonomeren PMMA44 gelang es dann jedoch, ein hochmolekulares PMMA-Polymakromonomer (PMM-PMMA44-D) darzustellen; auch die Copolymerisationsansätze mit dem gereinigten Makromonomer lieferten relativ hohe Molmassen bei guten Umsätzen (siehe Tabelle 3.5 und Tabelle 3.7).

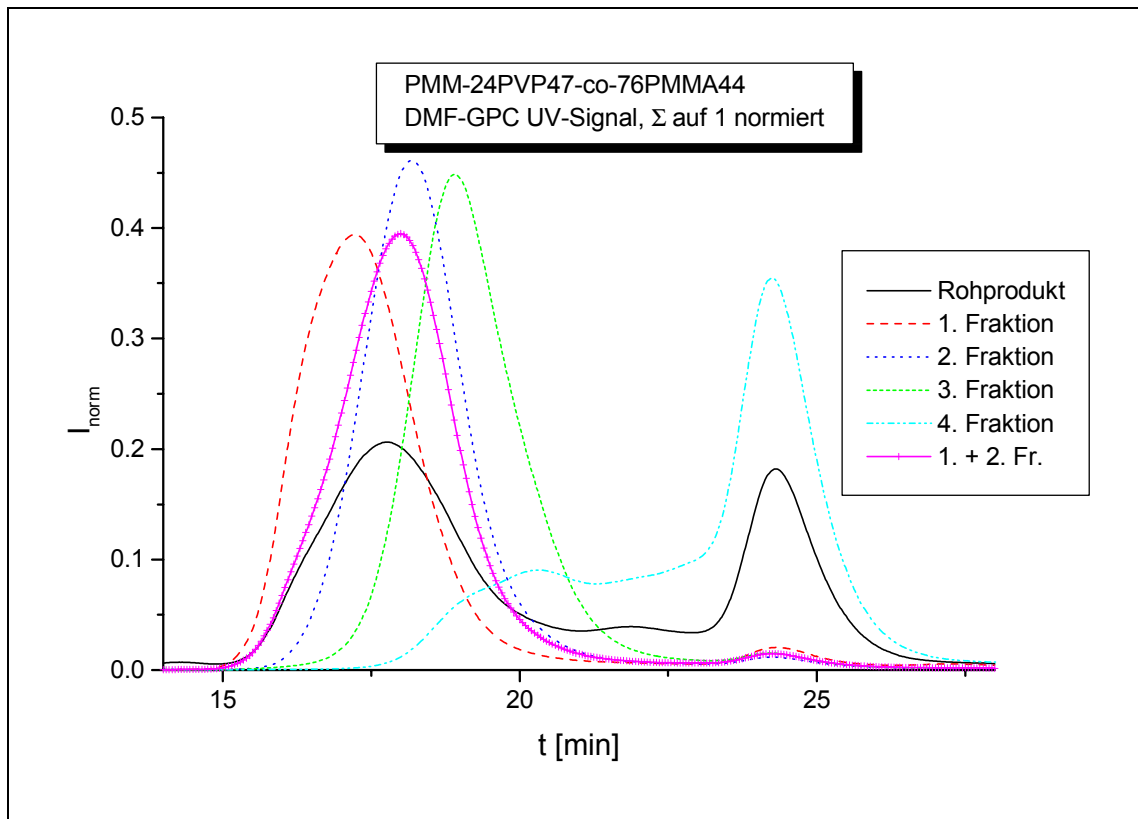
### 3.4.2 Copolymakromonomere aus PVP und PMMA

Das Procedere zur Darstellung dieser zylindrischen Bürsten wurde während der Diplomarbeit erarbeitet und fand im Rahmen dieser Arbeit Anwendung.

Um eine besonders gute Durchmischung der Reaktanden zu erhalten, werden die entsprechenden Mengen an Makromonomeren vorher im Reaktionskolben gefriergetrocknet. Die weitere Vorgehensweise ist mit der Homopolymerisation identisch.

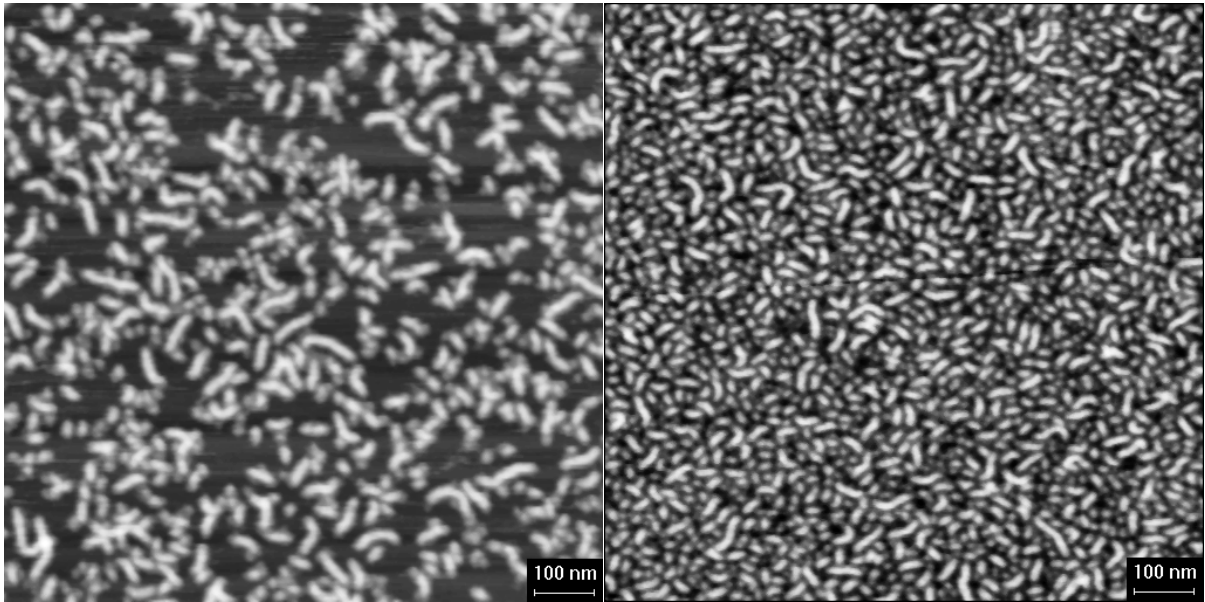
Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz aus Benzol gefriergetrocknet und mit Hilfe der GPC (DMF) der Umsatz bestimmt und die Größe des entstandenen Polymakromonomers abgeschätzt. Vor der weiteren Analytik oder der Modifizierung durch Quaternisierung ist es auch hier notwendig, die nicht umgesetzten Makromonomere abzutrennen, wobei hier das Verfahren wie bei den reinen PVP-Bürsten angewandt wurde; allerdings konnte gegen Ende der Arbeit ein neues, wesentlich effektiveres Verfahren gefunden werden, was im folgenden kurz beschrieben wird.

Man löst dazu den Ansatz in einer 1/1 Mischung Aceton/Isopropanol und gibt langsam Petrolether hinzu, bis die Lösung trüb wird und ein gelartiger Niederschlag entsteht (genauere Mengenangaben finden sich im experimentellen Teil der Arbeit). Diese Prozedur muß ein- bis zweimal wiederholt werden, der Makromonomergehalt läßt sich damit auf 1-2 % reduzieren, des weiteren wird auch der niedermolekulare Polymakromonomeranteil verringert. Es sollte mit diesem Verfahren auch möglich sein, PMM-Fraktionen unterschiedlicher Molmasse zu erhalten. In Abb. 3.14 wird der Fraktionierungsprozeß veranschaulicht.

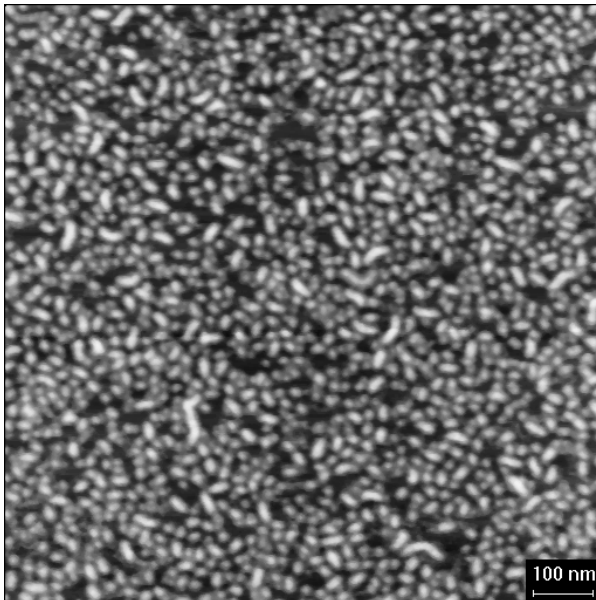


**Abb. 3.14:** DMF-GPC-Eluogramme der PMM-24PVP47-co-76PMMA44 Fraktionen (UV-Signale)

Man erkennt, daß es gelingt, nichtumgesetztes Makromonomer annähernd quantitativ abzutrennen und somit eine reine Bürstenprobe zu erhalten. Auffallend ist auch, daß es relativ einfach möglich ist, Fraktionen unterschiedlicher Größe zu erhalten, was durch die folgenden AFM-Aufnahmen (Abb. 3.15 - Abb. 3.17) noch verdeutlicht wird. Aufgrund der relativ geringen Größe der Probe PMM-24PVP47-co-76PMMA44 und der geringen Menge wurde jedoch beschlossen, Fraktion 1 und 2 zu vereinen; die im Charakterisierungsteil aufgeführten Daten sind die der vereinigten Fraktionen. Fraktion 3 wurde allerdings separat belassen.



**Abb. 3.15:** PMM-24PVP47-co-76PMMA44 1.Fr. **Abb. 3.16:** PMM-24PVP47-co-76PMMA44 2.Fr.



Alle drei Proben wurden aus Chloroform auf Mica schleuderbeschichtet. Dargestellt ist jeweils das Höhenbild.

**Abb. 3.17:** PMM-24PVP47-co-76PMMA44 3.Fraktion

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 8 Polymakromonomere aus PMMA und PVP dargestellt, von denen jedoch nur 6 weiter untersucht wurden (Tabelle 3.5). In Tabelle 3.6 ist von den weiter verwendeten Polymeren die Zusammensetzung noch zusätzlich nach Seitenkettenverhältnis bzw. Massenverhältnis der beteiligten Makromonomere ausgewertet.

**Tabelle 3.5:** Polymakromonomere aus PVP und PMMA

Name	verwendete Makromonomere (Molverhältnis)*	Umsatz in %	$M_p$ [ $10^6$ g/mol] und PD (GPC)	$M_w$ (SLS) [ $10^6$ g/mol]
PMM-76PVP47-co-24PMMA26	26% PMMA26 74% PVP47	62	0,27 (3,4)	1,73
PMM-22PVP47-co-78PMMA35	79% PMMA35 21% PVP47	50	0,18 (3,9)	1,2
PMM-73PVP47-co-27PMMA35	30% PMMA35 70% PVP47	26	1,59 (7,0)	4,54
PMM-24PVP47-co-76PMMA44	80% PMMA44 20% PVP47	53	0,22 (2,4)	1,48
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	80% PMMA44 20% PVP47	71	0,24 (3,7)	2,50
PMM-73PVP47-co-27PMMA44	31% PMMA44 69% PVP47	76	0,49 (3,2)	1,93

\*: Aus den Einwaagen wurden die polymerisierbaren Einheiten unter Verwendung der Seitenkettenmolmasse und des Funktionalisierungsgrades berechnet.

**Tabelle 3.6:** Zusammensetzung der Polymakromonomere aus PVP und PMMA

Name	Zusammensetzung nach $^1\text{H-NMR}$ (Monomeranzahl)	molares Seitenkettenverhältnis	Massenverhältnis
PMM-76PVP47-co-24PMMA26	15 % PMMA 85 % PVP	24 % PMMA26 76 % PVP47	15 % PMMA 85 % PVP
PMM-22PVP47-co-78PMMA35	73 % PMMA 27 % PVP	78 % PMMA35 22 % PVP47	72 % PMMA 28 % PVP
PMM-73PVP47-co-27PMMA35	22 % PMMA 78 % PVP	27 % PMMA35 73 % PVP47	21 % PMMA 79 % PVP
PMM-24PVP47-co-76PMMA44	75 % PMMA 25 % PVP	76 % PMMA44 24 % PVP47	74 % PMMA 26 % PVP
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	78 % PMMA 22 % PVP	79 % PMMA44 21 % PVP47	77 % PMMA 23 % PVP
PMM-73PVP47-co-27PMMA44	26 % PMMA 74 % PVP	27 % PMMA44 73 % PVP47	25 % PMMA 75 % PVP

Nach erfolgreicher Fraktionierung wurden die markierten Polymakromonomere zunächst auf ihre Zusammensetzung mittels  $^1\text{H-NMR}$  und Elementaranalyse untersucht und anschließend durch Lichtstreuung und AFM charakterisiert.

Die sehr gute Übereinstimmung der Seitenkettenverhältnisse zwischen der Ausgangsmischung und dem Endprodukt sprechen sehr deutlich für eine statistische Copolymerisation. Die gute Löslichkeit in Lösungsmitteln des einen Anteils, die

Nichtlösungsmittel für den anderen Teil sind, ist ein weiteres, gutes Indiz für Copolymere.

Mit Ausnahme von PMM-24PVP47-co-76PMMA44 wurden die in Tabelle 3.6 aufgeführten Copolymakromonomere durch Quaternisierungsreaktionen zu Polyelektrolyten umgesetzt, siehe Kapitel 3.5.1.

### 3.4.3 Copolymakromonomere aus PBMA und PMMA

Die Darstellung erfolgt wie in 3.4.2 beschrieben, die Aufarbeitung der Copolymakromonomere aus PBMA und PMMA ist mit der Reinigung der reinen PMMA-Bürsten identisch (siehe 3.4.1). Die dargestellten Copolymakromonomere sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt, in Tabelle 3.8 ist die Zusammensetzung genauer aufgeschlüsselt. Da mit dem Makromonomer PBMA16 keine Polymerisationen gelangen, wurde es nicht in Copolymerisationsversuchen verwendet; mit dem Makromonomeren PBMA31 war es jedoch möglich, zu akzeptablen Umsätzen und Molmassen zu gelangen.

**Tabelle 3.7:** Polymakromonomere aus PBMA und PMMA

Name	verwendete Makromonomere (Molverhältnis)*	Umsatz in %	$M_p$ [ $10^6$ g/mol] und PD (GPC)	$M_w$ (SLS) [ $10^6$ g/mol]
PMM-30PBMA31-co-70PMMA35	27 % PBMA31 73 % PMMA35	53	0,17 (2,4)	-
<b>PMM-64PBMA31-co-36PMMA35</b>	77 % PBMA31 23 % PMMA35	51	0,53 (2,1)	-
PMM-14PBMA31-co-86PMMA35	53 % PBMA31 47 % PMMA35	47	0,23 (2,4)	-
PMM-6PBMA31-co-94PMMA35	27 % PBMA31 73 % PMMA35	50	0,29 (2,4)	-
<b>PMM-37PBMA31-co-63PMMA44</b>	52 % PBMA31 48 % PMMA44	66	0,21 (2,3)	10,29

\*: Aus den Einwaagen wurden die polymerisierbaren Einheiten unter Verwendung der Seitenkettenmolmasse und des Funktionalisierungsgrades berechnet.

**Tabelle 3.8:** Zusammensetzung der Polymakromonomere aus PBMA und PMMA

Name	Zusammensetzung nach <sup>1</sup> H-NMR (Monomeranzahl)	molares Seitenkettenverhältnis	Massenverhältnis
PMM-30PBMA31-co-70PMMA35	27 % PBMA 73 % PMMA	30 % PBMA31 70 % PMMA35	34 % PBMA 66 % PMMA
<b>PMM-64PBMA31-co-36PMMA35</b>	60 % PBMA 40 % PMMA	64 % PBMA31 36 % PMMA35	68 % PBMA 32 % PMMA
PMM-14PBMA31-co-86PMMA35	12 % PBMA 88 % PMMA	14 % PBMA31 86 % PMMA35	17 % PBMA 83 % PMMA
PMM-6PBMA31-co-94PMMA35	5 % PBMA 95 % PMMA	6 % PBMA31 94 % PMMA35	7 % PBMA 93 % PMMA
<b>PMM-37PBMA31-co-63PMMA44</b>	29 % PBMA 71 % PMMA	37 % PBMA31 63 % PMMA44	37 % PBMA 63 % PMMA

Auffallend ist bei der Copolymerisation der PBMA- mit den PMMA-Makromonomeren die größtenteils schlechte Übereinstimmung zwischen Ausgangsmischung und der Mischung im Polymakromonomer. Da der Umsatz bei den Homopolymerisationen ähnlich hoch ist wie bei den Copolymerisationen, können bei dieser Reaktion zwei mögliche Fälle auftreten:

1. Das PBMA-Makromonomer polymerisiert in der verwendeten Mischung Makromonomer/Lösungsmittel schlechter als das PMMA-Makromonomer.
2. Es bilden sich Bürsten unterschiedlicher Zusammensetzung aus, die kleineren Bürsten (Polymerisationsgrad < 20) enthalten mehr PBMA, die größeren weniger. Da die kleinen, zusammen mit dem nicht umgesetzten Oligomeranteil, abgetrennt werden, hat das Endprodukt weniger PBMA-Seitenketten als erwartet.

Dieser Sachverhalt wurde jedoch nicht weiter untersucht, es wurden auch keine Versuche mit größeren Lösemittelmengen gemacht.

Die Umsetzung zur Polymethacrylsäure-co-methylmethacrylat-Bürste wurde mit den markierten Proben durchgeführt; eine genauere Beschreibung findet sich in Kapitel 3.5.2 sowie im experimentellen Teil der Arbeit.

Die dargestellten Polymakromonomere wurden zum Teil mit Hilfe der Lichtstreuung charakterisiert und zum großen Teil mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie abgebildet. Bei einigen ausgewählten Proben wurden auch Isothermen an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit Hilfe eines Langmuir-Troges aufgenommen.



### 3.5 Polymeranaloge Reaktionen der Polymakromonomere

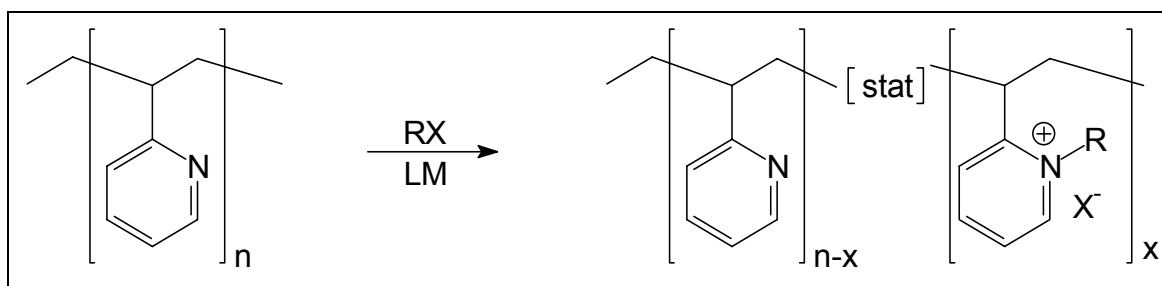
Es wurden folgende polymeranalogen Reaktionen zur Modifizierung der synthetisierten Bürsten durchgeführt:

1. Quaternisierung der PVP-enhaltenden PMM zum kationischen Polyelektrolyten
2. Esterspaltung der PBMA-enhaltenden PMM zum anionischen Polyelektrolyten

Die Reaktionen werden im folgenden genauer beschrieben, Synthesevorschriften finden sich im experimentellen Teil der Arbeit.

#### 3.5.1 Quaternisierungsreaktionen

Die Umsetzung von Poly-2-Vinylpyridin zu kationischen Polyelektrolyten wird mit Quaternisierungsmitteln wie Alkyl-Halogeniden oder Alkylestern mit guten Abgangsgruppen wie Tosylat oder Triflat durchgeführt (siehe Abb. 3.18).

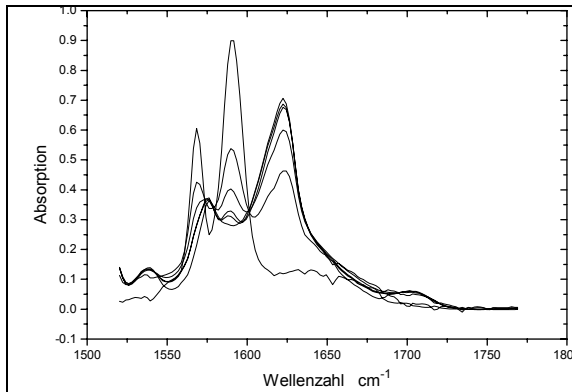


**Abb. 3.18:** Quaternisierungsreaktion von PVP (R: Methyl, Ethyl; X: Br, Tosylat)

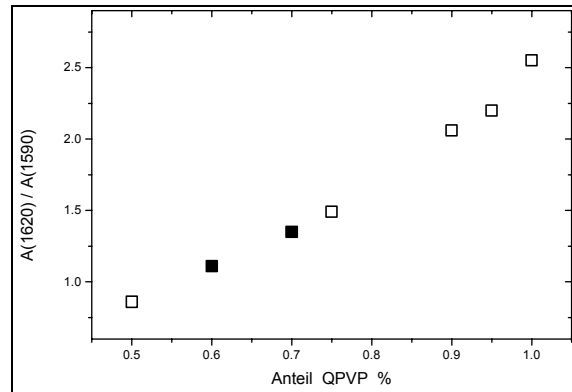
Da die Reaktion mit Tosylaten bei Raumtemperatur in Methanol durchgeführt werden kann, kam sie zunächst zur Anwendung. Die entstehenden Produkte sind sehr gut umzufällen und rein weiß, sowie bei genügend hohem Umsatz auch wasserlöslich. Es zeigte sich jedoch, daß die bisher angewandte Methode zur Bestimmung des Quaternisierungsgrades mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht angewandt werden konnte. Da in der Lichtstreuung bisher nicht erklärbare Änderungen der Streuintensität mit sinkender Probenkonzentration auftraten [65], die im Falle der Halogenid-quaternisierten Proben nicht vorhanden waren, wurde schließlich auf die Verwendung der Tosylate als Quaternisierungsmitteln verzichtet.

Die Umsetzung mit Ethylbromid wurde in Nitromethan bei 60°C vorgenommen, wobei sich Quaternisierungsgrade zwischen 50 und 90 Prozent ergaben, die mit Hilfe der IR-Spektroskopie nach der von M. Beer [68] erstellten Kalibrierung bestimmt wurden,

siehe Abb. 3.19 und Abb. 3.20. In Tabelle 3.9 sind die quaternisierten Proben aufgeführt, der Vollständigkeit halber auch die mit Tosylaten dargestellten Polyelektrolyte, allerdings ohne Angabe des Quaternisierungsgrades.



**Abb. 3.19:** IR-Spektren von Mischungen aus PVP und QPVP (100% quat.). QPVP Anteil von oben nach unten (bei 1620 cm<sup>-1</sup>): 100%, 95%, 90%, 75%, 50%. (aus [68])



**Abb. 3.20:** Verhältnis der Absorptionen bei 1620 cm<sup>-1</sup> und 1590 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit vom QPVP-Anteil, □ Mischung PVP/QPVP, ■ QPVP (<100% quat.).(aus [68])

Die Nomenklatur der quaternisierten Proben ergibt sich wie folgt: Probenname gefolgt von Q (für quaternisiert) und dem Kürzel des Quaternisierungsgens (MT für Methyltosylat, ET für Ethyltosylat und EB für Ethylbromid)

**Tabelle 3.9:** Quaternisierte Polymakromonomere

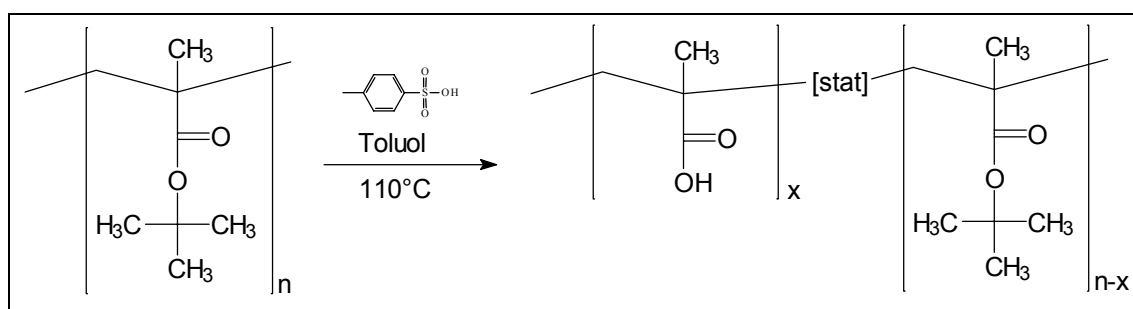
Name	Ausgangs PMM	Quaternisierungsgens	Quaternisierungsgrad
PMM-PVP47-A-QMT	PMM-PVP47-A	Methyltosylat	-
PMM-PVP47-B-QMT	PMM-PVP47-B	Methyltosylat	-
PMM-PVP47-C-QEB	PMM-PVP47-C	Ethylbromid	75 %
PMM-PVP26-QEB	PMM-PVP26	Ethylbromid	90 %
PMM-PVP26-QET	PMM-PVP26	Ethyltosylat	-
PMM-76PVP47-co-24PMMA26-QMT	PMM-76PVP47-co-24PMMA26	Methyltosylat	-
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QMT	PMM-22PVP47-co-78PMMA35	Methyltosylat	-
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB	PMM-22PVP47-co-78PMMA35	Ethylbromid	50 %
PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB	PMM-73PVP47-co-27PMMA35	Ethylbromid	75 %
PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB	PMM-21PVP47-co-79PMMA44	Ethylbromid	80 %
PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB	PMM-73PVP47-co-27PMMA44	Ethylbromid	75 %

Die quaternisierten Bürsten mit einem PVP-Gehalt von ungefähr 25% waren nicht wasserlöslich, konnten jedoch aus Benzol gefriergetrocknet werden; die anderen Proben wurden aus Wasser gefriergetrocknet, gegen Ende der Trocknung wurden die Kolben einige Stunden in einem Wasserbad (40-50°C) gehalten.

Die weitergehende Charakterisierung der Proben erfolgte auch hier durch Lichtstreuung und AFM, sowie im Falle des PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB und PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB mittels Messungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Neben den in Tabelle 3.9 aufgeführten Proben wurden Quaternisierungsversuche mit Dodecyltosylat und Brij78<sup>®</sup>-Tosylat (Brij78<sup>®</sup> ist ein kommerzielles Oligoethylenoxid n=20 mit einer C18-Kette am Ende) durchgeführt; aufgrund der Probleme mit Tosylaten wurden die Produkte jedoch nicht weiter charakterisiert und verwendet.

### 3.5.2 Spaltung des tert-Butylesters zur Methacrylsäure

Die tert-Butyl-Gruppe, insbesondere als Ester, wird in der organischen Synthese gerne als Schutzgruppe verwendet, da sie sich relativ leicht sauer abspalten läßt. Dazu wird häufig in Toluol oder Benzol unter Verwendung katalytischer Mengen an Säure (z.B. p-Toluolsulfonsäure, kurz TSS) gespalten. Auch als polymeranaloge Reaktion ist dies durchführbar, womit sich die Möglichkeit ergibt, beispielsweise engverteilte Poly(meth)acrylsäuren (P(M)AS) und ihre Salze darzustellen (Abb. 3.21) [69,70,71,72,73].



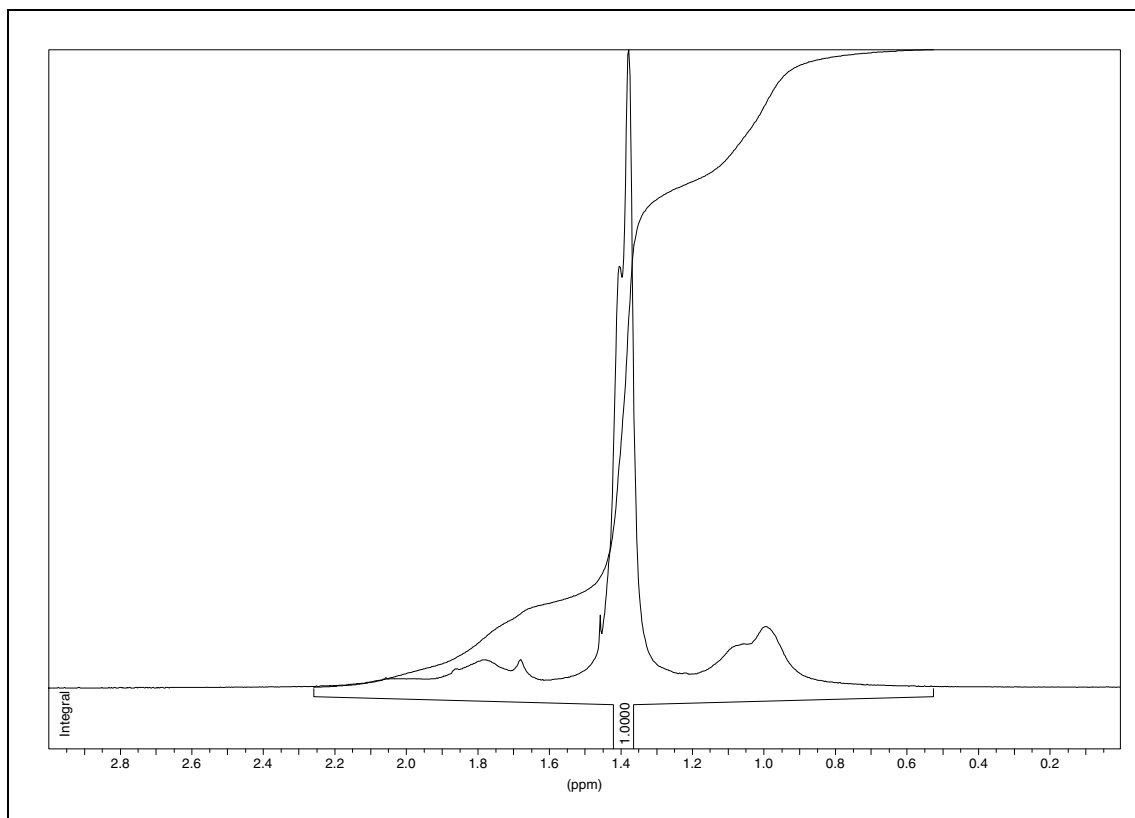
**Abb. 3.21:** Spaltung des tert-Butylmethacrylates in Toluol mit TSS

Um geeignete Reaktionsbedingungen herauszufinden, wurden die verwendeten Methoden an linearem Poly-tert-Butylmethacrylat (TS13,  $M_N=64.000$  g/mol, PD=2 (GPC lin. PS)) ausprobiert (siehe Tabelle 3.10). Den NMR-Spektren (Abb. 3.22 und Abb. 3.23) nach zu urteilen, findet beispielsweise in Dioxan ein nahezu 100%iger Umsatz statt. Es zeigte sich jedoch relativ schnell, daß die Reaktivität und Löslichkeit

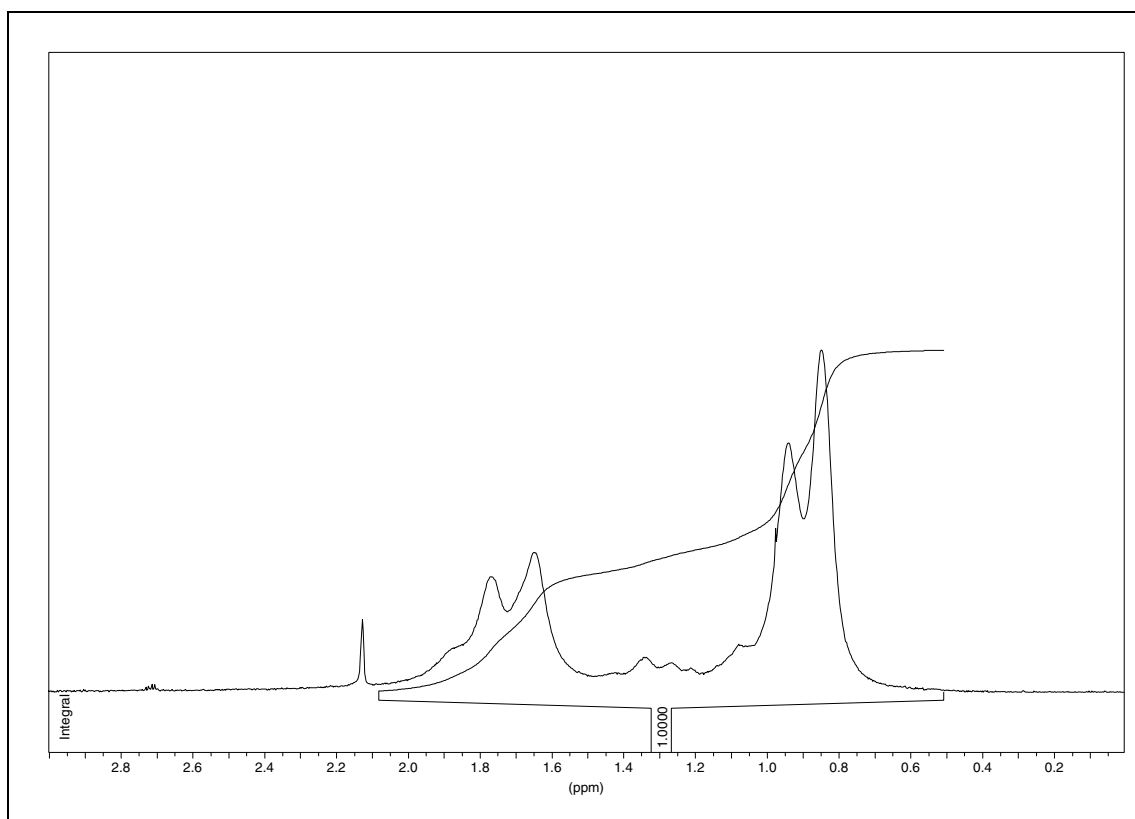
der Poly-tert-Butylmethacrylat-Bürsten nicht mit der der linearen Polymeren übereinstimmt. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß die Spaltung beim Polymakromonomeren von außen nach innen verläuft, womit im Prinzip eine Kern-Schale-Struktur entsteht. Der Kern wird dabei von nicht gespaltenem Poly-tert-Butylmethacrylat gebildet, die Schale besteht aus Polymethacrylsäure. Daher ist es nicht verwunderlich, daß das Produkt in den zunächst verwendeten Lösungsmitteln Toluol und Dioxan nicht mehr löslich ist und ausfällt, bevor ein akzeptabler Umsatz erreicht wurde. In Methanol gelang es jedoch, unter Verwendung von 5 Äquivalenten HBr eine nahezu vollständige Spaltung zu erreichen, ohne die Bürste komplett abzubauen (zur Erinnerung: die Seitenketten sind hierbei sogar über zwei Estergruppen an der Hauptkette fixiert, siehe Abb. 3.10) [74]. Im Falle der Copolymakromonomere ist durch den PMMA-Anteil eine bessere Löslichkeit gegeben, so daß hier in Toluol unter Verwendung von TSS gespalten werden kann. In Tabelle 3.11 sind die durchgeführten Reaktionen aufgeführt, die zu einer Spaltung geführt haben. Erfolglos blieb hingegen der Versuch einer Spaltung in Dioxan unter Verwendung von HCl, was allerdings an der zu geringen Menge verwendeter Säure gelegen haben könnte. Der Anteil an gespaltenem tert-Butylmethacrylat wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  in deuteriertem Methanol bestimmt. Zusätzlich läßt sich im IR-Spektrum die Abnahme der Bande bei 1360 und  $850\text{ cm}^{-1}$  verfolgen; des weiteren läßt sich das Auftreten der breiten OH-Schwingung von  $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  und die Verschiebung der Carbonylbande beobachten (siehe Abb. 3.24) [72,75].

**Tabelle 3.10:** Spaltungsversuche an linearem Poly-tert-Butylmethacrylat (TS13)

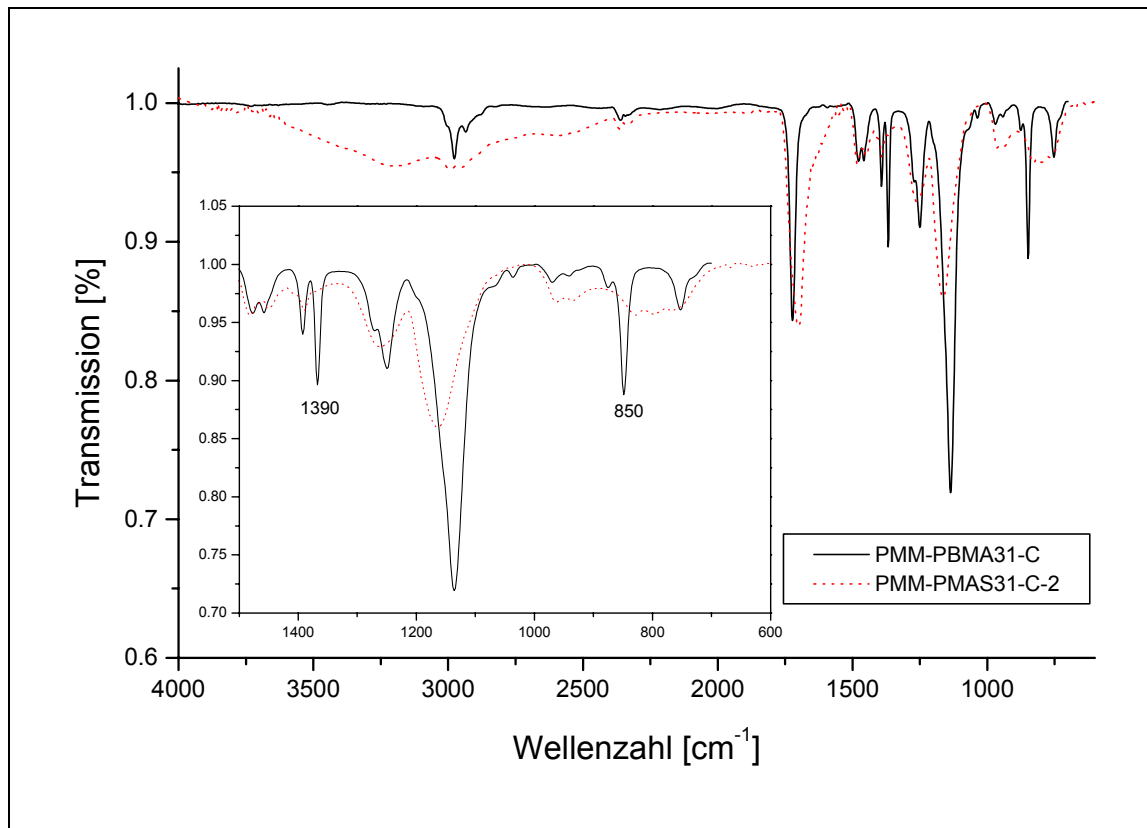
Name	Methode	Spaltungsgrad
TS13ESB	Benzol, TSS	> 95 %
TS13EST	Toluol, TSS	≈ 95 %
TS13ESD	Dioxan, TSS	> 95 %
TS13ESM	Methanol, HBr	> 95 %



**Abb. 3.22:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum TS13 in  $\text{CDCl}_3$



**Abb. 3.23:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum TS13ESD in  $d_4$ -Methanol



**Abb. 3.24:** IR-Spektrum (Pulver auf ATR) von PMM-PBMA31-C (-) und PMM-PMAS31-C-2(...)

Durch Neutralisation mit Alkalihydroxiden lassen sich nun die Salze der Polymethacrylsäurebürsten bzw. der PMMA-PMAS-Cobürsten erhalten, die eine bessere Wasserlöslichkeit aufweisen.

**Tabelle 3.11:** Spaltungsreaktionen an tert-Butylmethacrylat-PMM bzw. -CoPMM

Name	Ausgangs-PMM	Methode	Spaltungsgrad
PMM-PMAS31-B-1	PMM-PBMA31-B	Benzol, TSS	≈ 65 %
PMM-PMAS31-B-2	PMM-PBMA31-B	Toluol, TSS	Produkt ist unlöslich
PMM-PMAS31-B-3	PMM-PBMA31-B	Toluol, TSS	≈ 60 %
PMM-64PMAS31-co-30PMMA35	PMM-64PBMA31-co-30PMMA35	Toluol, TSS	Produkt ist unlöslich
PMM-PMAS31-C-1	PMM-PBMA31-C	Dioxan, TSS	≈ 50 %
PMM-PMAS31-C-2	PMM-PMAS31-C-1	Methanol, HBr	≈ 100 %
PMM-37PMAS31-co-63PMMA44	PMM-37PBMA31-co-63PMMA44	Toluol, TSS	≈ 100 %

Die Namen der Polymethacrylsäurebürsten ergeben sich wie folgt: Das Kürzel PBMA wird durch PMAS ersetzt, eine etwaige Ziffer am Ende des Namens gibt die Nummer des Versuches an. Der genaue Spaltungsgrad ist Tabelle 3.11 zu entnehmen.

Das Produkt PMM-PMAS31-B-2 ließ sich nicht in Wasser, Methanol oder DMF lösen, so daß versucht wurde, durch Lösen in 0,1M KOH das Salz der Polymethacrylsäure zu erhalten. Nach dem Lösen wurde gegen Milli-Q-Wasser dialysiert und anschließend aus Wasser gefriergetrocknet. Das erhaltene Pulver war nach dieser Behandlung wasserlöslich, in Methanol jedoch unlöslich. Eine eingehendere Charakterisierung dieser Probe wurde jedoch nicht durchgeführt, es gelang aber mit Hilfe des AFM zu zeigen, daß die Bürstenstruktur nach intakt war (siehe Charakterisierung).

### 3.6 Zusammenfassung

Anhand der Vielzahl dargestellter Copolymakromonomere läßt sich klar erkennen, daß es sich um ein allgemein anwendbares Verfahren handelt, zylindrische Bürsten mit unterschiedlichen Seitenketten zu synthetisieren. Voraussetzung ist allerdings eine relativ gute Mischbarkeit der Ausgangsmakromonomere, was nicht immer gegeben sein muß (z.B. PS-PVP ist so nicht zugänglich). Die sehr gute Übereinstimmung zwischen der Ausgangsmischung und der Zusammensetzung des Endproduktes im Falle der PVP-PMMA-Copolymere weist auf eine statistische Copolymerisation hin, so daß auch von einer relativ homogenen Zusammensetzung der Bürsten ausgegangen werden kann. Weshalb dies im Fall der PBMA-PMMA-Copolymere nicht sehr gut zutrifft, bedarf weiterer Untersuchungen; das Standardverfahren führt allerdings auch bei den jeweiligen Homopolymerisationen nicht zu besonders hohen Umsätzen. Die gewonnenen Daten deuten allerdings darauf hin, daß das PBMA-Makromonomer etwas schlechter polymerisiert als das PMMA-MM.

Die erfolgreiche Fraktionierung der Ansätze, d.h. Abtrennen von Makromonomer, bis der Gehalt an diesem unter 2% liegt, ist für die weitere Charakterisierung und Umsetzung wichtig.

Es zeigte sich auch, daß die Copolymere einer Quaternisierung zugänglich sind, die erhaltenen Produkte sind auch ab einem höheren PVP- und Q-PVP-Anteil komplett wasserlöslich, was auch ein Indiz für die Homogenität der Proben ist.

Die Molekülstruktur der Polymakromonomere führte bei der Spaltung des tert-Butylesters zu Problemen, die erst sehr spät gelöst werden konnten, weshalb hier nur wenige Proben dargestellt und untersucht wurden.

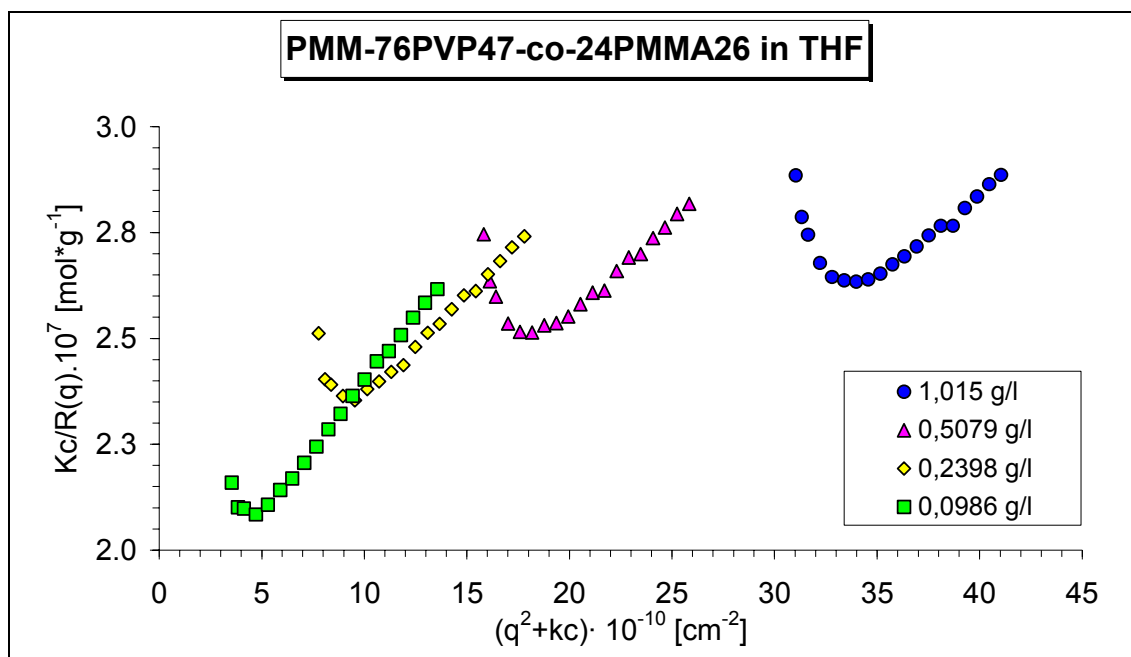
## 4 Charakterisierung der neutralen Polymakromonomere

Die dargestellten Polymakromonomere wurden zunächst mit Hilfe der GPC bezüglich ihrer ungefähren Größe untersucht (siehe Synthese-Kapitel). Eine weitergehende Untersuchung mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie und der Lichtstreuung wurde dann an den vielversprechenderen, sprich größeren, Polymakromonomeren durchgeführt. Diese Charakterisierung der neutralen Bürsten soll in diesem Kapitel genauer ausgeführt werden. Untersuchungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche sind in einem separaten Kapitel zusammen mit den Messungen der geladenen Bürsten aufgeführt.

### 4.1 PVP und PVP-PMMA-Polymakromonomere

Bei der Untersuchung der ungeladenen PVP-Polymakromonomere zeigte sich schon in vorhergehenden Arbeiten [10,65], daß in organischen Lösungsmitteln ohne Salzzugabe Strukturpeaks bei der statischen Lichtstreuung auftreten. Untersuchungen ergaben, daß dem Strukturpeak jedoch keine Strukturbildung zugrunde liegt, vielmehr muß von einem Korrelationsloch ausgegangen werden [65]. Bei einem Korrelationsloch unterliegen die Teilchen abstoßenden Wechselwirkungen, daher ist für den Strukturpeak keine auftretende geordnete Struktur verantwortlich, sondern vielmehr eine Art verbotenes Volumen um die einzelnen Teilchen [76]. Die Berechnung von Abständen aus den Positionen des Strukturpeaks ist somit nicht sinnvoll. Die Copolymere aus PVP und PMMA zeigen dieses Verhalten teilweise auch (siehe Abb. 4.1). Auf eine genauere Untersuchung wurde jedoch verzichtet, da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit war.





**Abb. 4.1:** Statischer Zimmplot PMM-76PVP47-co-24PMMA26 in THF

Führt man die Lichtstreuexperimente in DMF mit 1 g LiBr/l durch, so ist weder ein Strukturpeak noch eine Aggregatbildung zu beobachten. Da sich sowohl das reine PVP-Polymakromonomer als auch das PMMA-Polymakromonomer in DMF löst, wurden die Charakterisierungen der PVP- und PVP-PMMA-PMM in DMF mit Salzzusatz durchgeführt. Dazu wurden die Brechungsindexinkremente der Homopolymere, wie auch von zwei der Copolymere mit Hilfe eines Interferometers experimentell bestimmt [77]. Dabei ergab sich für die Copolymere eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Werten einerseits und den aus der Zusammensetzung (NMR, Elementaranalyse) berechneten Werten, unter Verwendung der experimentellen Werte der Homopolymere, andererseits. Die Berechnung der  $dn/dc$ -Werte der Copolymakromonomere erfolgte mittels Gleichung (4.1).

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PMM} = m_{PVP} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PVP} + m_{PMMA} \left(\frac{dn}{dc}\right)_{PMMA} \quad (4.1)$$

mit  $m_{PVP}$ : Massenanteil PVP

$m_{PMMA}$ : Massenanteil PMMA

$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PVP}$ : experimentell bestimmter Wert für ein PVP-PMM

$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{PMMA}$ : experimentell bestimmter Wert für ein PMMA-PMM

**Tabelle 4.1:** gemessene und berechnete dn/dc-Werte in DMF (1g LiBr/l)

Probenname	gemessenes dn/dc [ml/g]	berechnetes dn/dc [ml/g]
PMM-PVP47	0,1525	-
PMM-76PVP47-co-24PMMA26	0,1414	0,139
PMM-22PVP47-co-78PMMA35	0,08725	0,0857
PMM-PMMA35 und PMM-PMMA44	0,05974	-
PMM-73PVP47-co-27PMMA35	-	0,1328
PMM-24PVP47-co-76PMMA44	-	0,0839
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	-	0,0811
PMM-73PVP47-co-27PMMA44	-	0,1293

Aufgrund des großen Unterschiedes der Brechungsindexinkremente ließe sich diese Methode auch zur Bestimmung der Zusammensetzung verwenden, allerdings ist der experimentelle Aufwand enorm, und die NMR- und Elementaranalysenergebnisse (siehe Experimenteller Teil (Kapitel 8.6)) sind schneller erhältlich und stimmen recht gut überein.

Mit Hilfe der dn/dc-Werte ließ sich dann die Molmasse durch statische Lichtstreuung bestimmen, weiterhin ergeben sich auch der Trägheitsradius und aus der dynamischen Messung der hydrodynamische Radius - die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Bei der Auswertung muß jedoch beachtet werden, daß aufgrund der hohen Polydispersität Krümmungen der Streukurven auftreten können, dann darf nur über die Anfangssteigung ausgewertet werden (siehe Abb. 4.2)

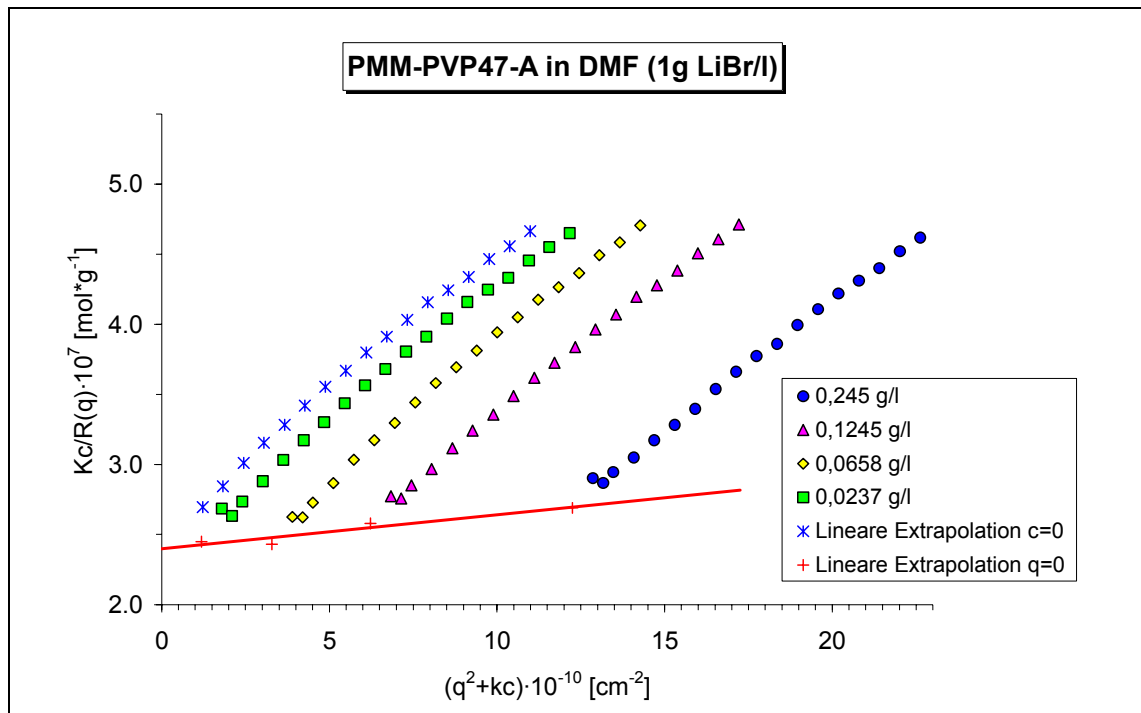


Abb. 4.2: Statischer Zimmplot PMM-PVP47-A in DMF (Extrapolation über kleine q-Werte)

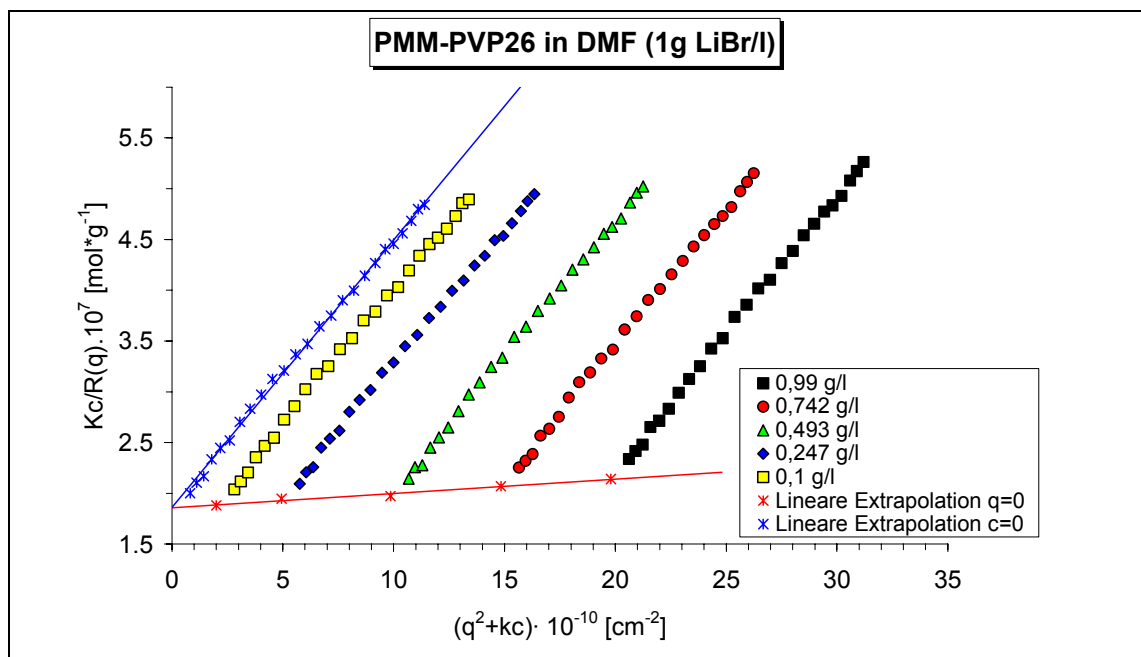


Abb. 4.3: Statischer Zimmplot PMM-PVP26 in DMF (Extrapolation über alle Werte)

**Tabelle 4.2:** Meßwerte aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung in DMF (1g LiBr/l)

Probenname	$M_w$ [ $10^6$ g/mol]	$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho$ ( $R_g/R_h$ )	$A_2$ [ $10^{-4}$ mol ml/g <sup>2</sup> ]
PMM-PVP47-A	4,20	54,9	36,3	1,51	0,607
PMM-PVP47-B	2,94	46,1	29,4	1,57	0,208
PMM-PVP47-C	2,29	39,6	26,6	1,49	0,383
PMM-PVP26	5,40	68,4	45,2	1,51	0,14
PMM-76PVP47-co- 24PMMA26	1,73	36,8	22,9	1,61	0,426
PMM-22PVP47-co- 78PMMA35	1,20	29,9	19,4	1,54	0,315
PMM-73PVP47-co- 27PMMA35	4,54	54,9	40,1	1,37	0,126
PMM-24PVP47-co- 76PMMA44	1,48	35,6	21,4	1,66	0,675
PMM-21PVP47-co- 79PMMA44	2,50	35,0	26,8	1,31	0,160
PMM-73PVP47-co- 27PMMA44	1,93	31,3	23,6	1,33	0,236

Die erhaltenen  $A_2$ -Werte liegen ca. eine Größenordnung niedriger als bei linearen Polymeren, dies gilt auch für die PMMA- und PBMA-Bürsten in MEK (Tabelle 4.6).

Das sogenannte  $\rho$ -Verhältnis erlaubt eine Aussage über die Struktur der Probe in Lösung, so ergibt sich für lange, dünne und monodisperse Zylinder ein theoretischer Wert von  $\rho = (1/\sqrt{3}) \ln(\text{Länge}/\text{Durchmesser} - 0,5)$ , für Gaußknäuel ergeben sich je nach Lösungsmittelqualität und Polydispersität theoretische Werte von 1,505-2.05, für harte Kugeln erhält man 0,775 und für Hohlkugeln 1. Mit der obigen Formel für Stäbchen ergibt sich für ein Längen/Durchmesser Verhältnis von 10 ein  $\rho$ -Wert von 1,3, für ein Verhältnis von 20 ergibt sich 1,7, und für 100 erhält man 2,7. Eine eindeutige Zuordnung ist in diesem Fall offensichtlich nicht möglich. Da die Proben auch sehr polydispers sind, ist diese Methode auch nicht sehr vertrauenswürdig.

Das Copolymere PMM-22PVP47-co-78PMMA35 wurde zusätzlich auch in Chloroform und n-Butylchlorid untersucht. In Chloroform ergaben sich für  $R_g = 30,5$  nm und  $R_h = 19,9$  nm,  $M_w$  und  $A_2$  waren nicht zugänglich, da das Brechungsindexinkrement nicht bestimmt wurde. Die Untersuchung in Chloroform wurde durchgeführt, um mögliche Änderungen gegenüber der quaternisierten Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB erkennen zu können (siehe 5.1.2.2). n-Butylchlorid wurde gewählt,

da es sich dabei um ein  $\Theta$ -Lösungsmittel für PMMA und ein Nichtlösungsmittel für PVP handelt. Die erhaltenen Meßwerte zeigen klar, daß in einem bestimmten Konzentrationsbereich ( $c > 0,5$  g/l) neben den Einzelmolekülen Aggregate auftreten, die bei Temperaturerhöhung kleiner werden. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Aggregatgröße und damit verbunden auch der Streuintensität konnten leider keine quantitativen Aussagen getroffen werden. In der folgenden Tabelle (Tabelle 4.3) sind die Ergebnisse der einzelnen Konzentrationen zusammengefaßt, bei denen keine Aggregate auftraten. Betrachtet man die  $\rho$ -Verhältnisse, so scheinen kugelförmige Strukturen vorzuliegen. Bei der höchsten Konzentration tritt wahrscheinlich ein Strukturpeak auf, die Messungen wurden jedoch nicht mit zugesetztem Salz wiederholt. Die Konzentration der Stammlösung wurde nach dem Filtrieren mittels UV-Spektroskopie überprüft. Das Auftreten von kugelförmigen Strukturen scheint bei der Aggregation bzw. dem Kollaps der Bürsten häufiger der Fall zu sein, was in späteren Kapiteln behandelt wird (siehe Kapitel 5.1.2.1).

**Tabelle 4.3:** Meßwerte aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung von PMM-22PVP47-co-78PMMA35 in n-Butylchlorid

Konzentration [g/l]	0,52	0,26	0,13	0,064
$R_h$ [nm]	15,1	14,5	14,6	13,8
$R_g$ [nm]	Strukturpeak ?	13.1	13.1	11.9

Mit dem PMMA-Polymakromonomer PMM-PMMA35-B ergaben sich in n-Butylchlorid folgende Werte, die belegen, daß sich die PMMA-Bürsten darin molekular lösen. Der kleine  $A_2$ -Wert von  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2}$  zeigt, daß es sich auch für die Bürsten um ein schlechtes Lösungsmittel handelt.

**Tabelle 4.4:** Meßwerte aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung von PMM-PMMA35-B in n-Butylchlorid

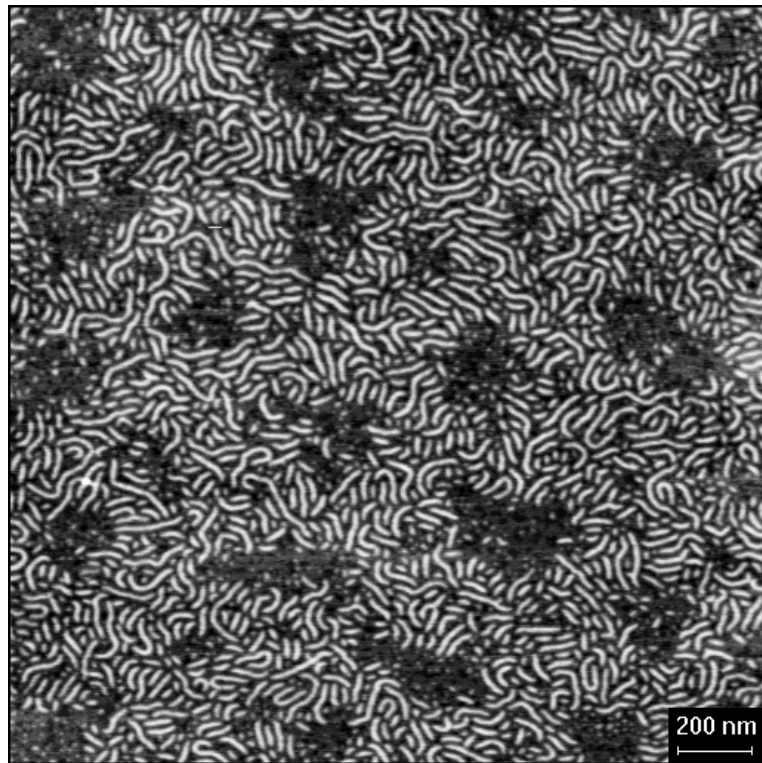
$M_w$ [ $10^6$ g/mol]	$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho$ ( $R_g/R_h$ )	$A_2$ [ $10^{-4}$ mol ml/g <sup>2</sup> ]
1,81	25,8	19,2	1,37	0,015

Die AFM-Abbildungen der PVP- und PMMA-PVP-Bürsten wurden vorzugsweise auf Mica durchgeführt, da Poly-2-Vinylpyridin auf der leicht negativ geladenen Oberfläche

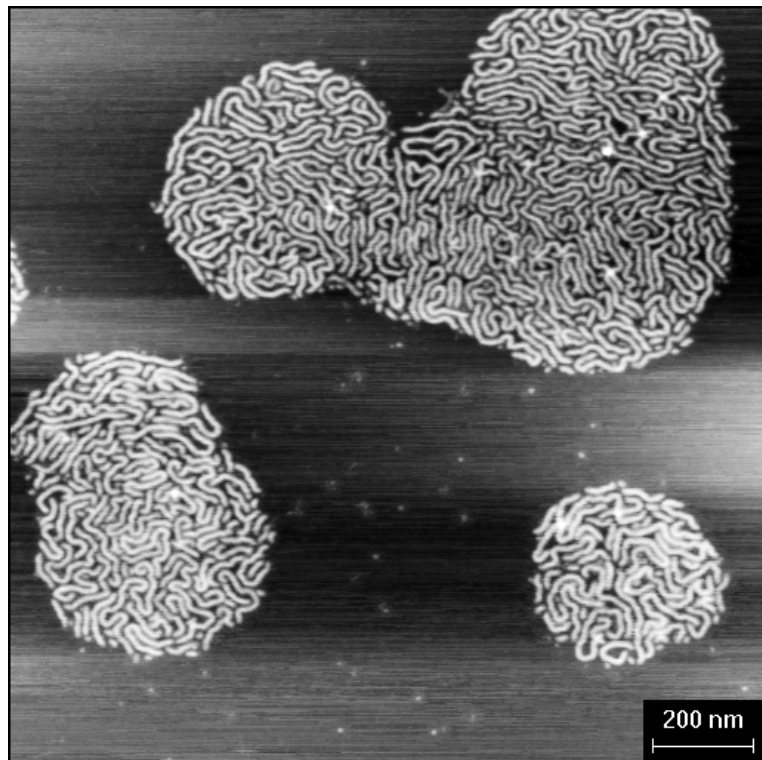
besonders gut haftet, womit sich eine gute Filmbildung erreichen ließ. Als Lösungsmittel wurde hauptsächlich THF verwendet, da es schnell verdunstet und somit ein Zusammenlaufen der einzelnen Bürsten verhindert; Chloroform ist für diesen Zweck aber auch einsetzbar. Bei den Proben PMM-24PVP47-co-76PMMA44, PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und PMM-73PVP47-co-27PMMA44 ist die Länge der PMMA-Seitenketten mit der der PVP-Seitenketten annähernd identisch (der Polymerisationsgrad unterscheidet sich um ca. 6%). Dadurch ist eine gute Abbildung aus THF nicht möglich (siehe Abb. 4.7), so daß auf Chloroform zurückgegriffen werden mußte. Hierbei fällt jedoch auf, daß die Bürsten keine Monolagen bilden, vielmehr liegen sie unkontrolliert auf dem Substrat, je nach verwendeter Konzentration auch übereinander.

Die Proben wurden alle durch Schleuderbeschichtung eines frisch gespaltenen Mica-Plättchens bei einer Umdrehungszahl von 4.000-6.000 U/min präpariert. Es zeigte sich dabei, daß man reproduzierbar, je nach Umdrehungszahl, durchaus starke Unterschiede in den Anordnungen der Moleküle auf dem Substrat erhalten kann (siehe Abb. 4.5 und Abb. 4.6). Die Konzentration der Lösungen spielt natürlich auch eine starke Rolle, die meisten Aufnahmen wurden mit  $c = 0,1-0,2$  g/l angefertigt. Verwendet man höhere Konzentrationen, so erhält man günstigstenfalls vollständige Monolagen, häufig jedoch ungeordnete Multischichten, die nicht mehr gut aufzulösen sind. Die Abbildungen erfolgten alle im sogenannten „tapping-mode“<sup>TM</sup>.

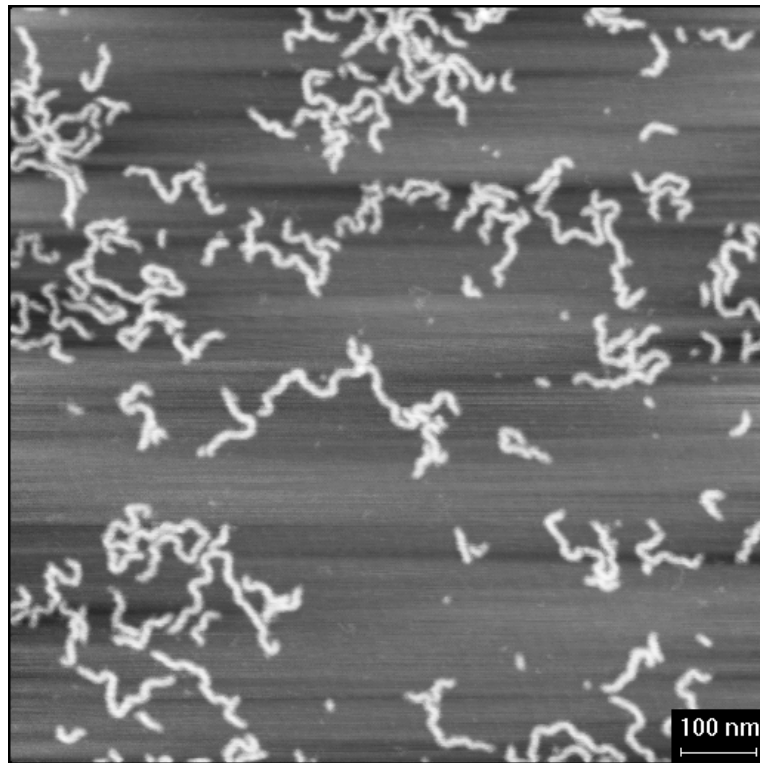
Durch Ausmessen der Länge der abgebildeten Bürsten ist es möglich, eine Längenverteilung zu ermitteln, die Aussagen über die Polydispersität zuläßt, da die Massenverteilung der Seitenketten im Vergleich dazu sehr gering ist, bzw. nicht weiter ins Gewicht fällt. Zur Bestimmung der Länge pro Seitenkette im Falle der Copolymerbürsten wurde eine mittlere Seitenkettenmolmasse angenommen, die sich aus den relativen Anteilen an Seitenketten berechnen läßt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.5.



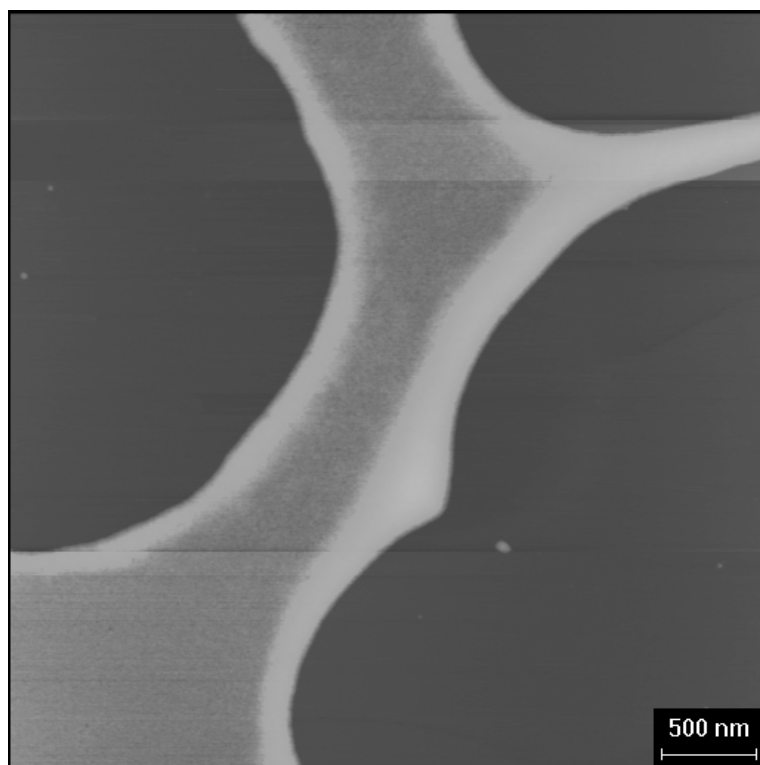
**Abb. 4.4:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PVP47-C aus THF auf Mica



**Abb. 4.5:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PVP-26 aus THF auf Mica (6000 U/min). Man erkennt schon rein optisch, daß es sich bei dieser Probe um sehr lange Polymakromonomere handelt, es sind aber auch vereinzelt sehr kleine Moleküle zu sehen.



**Abb. 4.6:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PVP-26 aus THF auf Mica (5000 U/min), gleiche Konzentration wie in Abb. 4.5.



**Abb. 4.7:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-24PVP47-co-76PMMA44 2.Fraktion aus THF auf Mica



**Tabelle 4.5:** Längenverteilungen aus AFM-Aufnahmen für einige Polymakromonomere

Probenname	$l_n$ [nm]	$l_w$ [nm]	PD (AFM)	$M_w$ (LS) [ $10^6$ g/mol]	Länge pro Seitenkette [Å]
PMM-PVP47-A	79	135	1,71	4,20	1,64
PMM-PVP47-C	56	96	1,71	2,24	2,2
PMM-76PVP47- co-24PMMA26	46	77	1,67	1,73	2,0
PMM-22PVP47- co-78PMMA35	34	59	1,74	1,20	2,0
PMM-73PVP47- co-27PMMA35	83	154	1,86	4,54	1,6
PMM-24PVP47- co-76PMMA44 (2.Fraktion)	30	40	1,33	-	-

Im Falle der Probe PMM-24PVP47-co-76PMMA44 (2. Fraktion) gibt es keinen Vergleich mit Lichtstreudaten, da die Probe mit der 1. Fraktion vereint wurde. Die Werte sind in der Tabelle aufgeführt, um zu dokumentieren, daß es durch Fraktionierung gelingen kann, Proben enger Verteilung zu erhalten.

Durch Vergleich mit den Lichtstreudaten zeigt sich, daß man eine Länge von ca. 2 Å pro Seitenkette erhält. Zum Vergleich: im Falle einer vollständigen all-trans Konformation der Hauptkette sollte man 2,5 Å erhalten, für Polystyrolbürsten einer Seitenkettenmolmasse von 3700 g/mol wurde mittels GPC-Lichtstreuung eine Länge von 2,04 Å gefunden, für eine Seitenkettenmolmasse von 5000 g/mol erhielt man 2,15 Å. Die durch AFM-Messungen erhaltenen Werte liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit bzw. der Genauigkeit beim Ermitteln der Länge durch Bildverarbeitungsprogramme in diesem Rahmen. Der große Unterschied in der Länge pro Seitenkette zwischen PMM-PVP47-A und -C, die aus dem gleichen Makromonomer dargestellt wurden, ist bisher nicht erklärbar. Ebenfalls unverstanden ist der geringe Wert für das Copolymer PMM-73PVP47-co-27PMMA35.

Auffallend ist jedoch, daß bei Proben mit sehr hoher Molmasse die Länge pro Monomer geringer ist als bei den anderen Proben. Da die Lichtstreuung eine Mittelung über die gesamte Probe wiedergibt, die Auszählung jedoch nur eine sehr begrenzte Anzahl an Molekülen berücksichtigt (bei den langen Bürsten sind bei gleicher Belegungsichte natürlich weniger Moleküle vorhanden), ist der Unterschied sehr wahrscheinlich auf diese Tatsache zurückzuführen.

Weiterhin sollte man auch bedenken, daß das Auszählen schon aufgrund der geringen Auflösung (2 nm/Bildpunkt, bei einer Kantenlänge von 1  $\mu\text{m}$ ) einen recht großen Fehler produziert. Nimmt man die Schwierigkeit der Formerkennung noch hinzu, so sind die ermittelten Längen sicherlich mit einem Fehler von 10 - 20 % behaftet. Durch die geringe Anzahl an ausgezählten Molekülen (300 – 1000) und die doch meist recht hohe Polydispersität ist diese Methode nicht besonders vertrauenswürdig, man erhält jedoch Werte, die qualitativ mit Literaturwerten übereinstimmen.

## 4.2 PMMA-, PBMA- und PMMA-PBMA-Polymakromonomere

Die Charakterisierung der PMMA-, PBMA- und PMMA-PBMA-Polymakromonomere erfolgte durch Lichtstreuung in MEK, teilweise auch in THF. Die  $dn/dc$ -Werte wurden dem Polymer Handbook [78] entnommen bzw. aus diesen errechnet. Sie sind zusammen mit den Meßergebnissen in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die Meßwerte von PMM-PMMA35-B in n-Butylchlorid finden sich in Tabelle 4.4 weiter vorne.

**Tabelle 4.6:** Meßwerte aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung in MEK

Probenname ( $dn/dc$ [ml/g])	$M_w$ [ $10^6$ g/mol]	$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho$ ( $R_g/R_h$ )	$A_2$ [ $10^{-4}$ mol ml/g <sup>2</sup> ]
PMM-PMMA35-A (0,111)	2,49	37,1	23,2	1,60	0,136
PMM-PMMA44-D (0,111)	3,02	42,2	27,8	1,52	0,102
PMM-PBMA31-A (0,104)	2,94	43,9	27,6	1,59	0,175
PMM-PBMA31-C (0,104)	2,57	42,1	25,6	1,64	0,166
PMM-37PBMA31-co- 63PMMA44 (0,109)	10,29	117,9	70,7	1,67	0,097

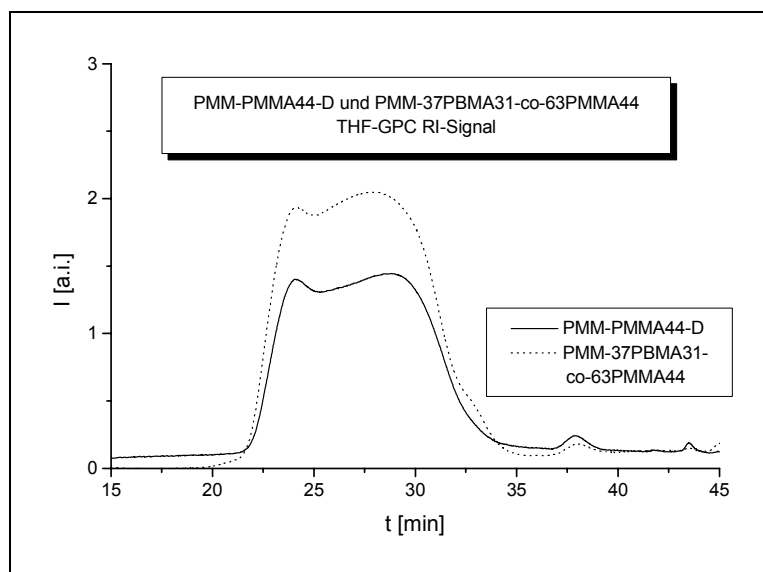
Die erhaltenen Lichtstreu曲linien sind zum größten Teil gerade, im Falle des PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 zeigt sich jedoch in MEK eine starke Krümmung (siehe Abb. 4.11). Im Falle der Proben PMM-PBMA31-C und PMM-PMMA44-D waren die Streukurven ohne Auffälligkeiten (Abb. 4.9, Abb. 4.10), die GPC-Elugramme (THF-GPC) sind jedoch denen der Probe PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 ähnlich (siehe Abb. 4.8). Um Fehler an der verwendeten GPC-Anlage ausschließen zu können, wurden auch Messungen an einer anderen THF-GPC-Anlage durchgeführt, die allerdings zu den gleichen Ergebnissen führten. Es scheint, daß die Proben an der Ausschlußgrenze eluieren, obwohl die scheinbare Molmasse dafür zu gering ist, es ist jedoch auch bekannt, daß PMMA-Polymakromonomere anomal eluieren [9,21].

Um Aggregatbildung in MEK auszuschließen, wurde daher diese Probe zusätzlich in THF untersucht. Es zeigte sich, daß die hydrodynamischen Radien bei den vermessenen Konzentrationen 1 g/l und 0,1 g/l mit denen in MEK vergleichbar waren. Auf eine komplette Charakterisierung in THF wurde deshalb verzichtet. Die großen Bürsten in der Probe PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 konnten jedoch auch nicht mit

Hilfe des AFM gefunden werden, ein mit Hilfe des Langmuir-Troges bei einem Übertragungsdruck von 10 mN/m beschichtetes Mica-Plättchen zeigte kaum Bürsten in der erwarteten Größe ( $\approx 200\text{-}400\text{ nm}$ ), man muß allerdings beachten, daß, dem AFM nach zu urteilen, bei diesem Druck keine Monolage übertragen wurde. Ein Problem bei der Abbildung der Copolymerbürste (aus Lösung schleuderbeschichtet) ergab sich durch den dominierenden Einfluß des PMMA-Anteils, der eine Abbildung aus MEK auf Graphit verhinderte (reine PBMA-Bürsten lassen sich so relativ gut abbilden; es findet eine Inselbildung statt, die einzelnen Moleküle sind jedoch noch erkennbar). Durch die langen Seitenketten findet in Chloroform auch scheinbar eine Aggregatbildung statt, durch die Schleuderbeschichtung gelang es jedoch noch nicht, eine Vereinzelung zu erreichen.

Die AFM-Messungen bestätigen den Verdacht, der sich aus der zu hohen Molmasse und aus den stark nicht linearen Streukurven ergibt, daß die Copolymerbürsten nicht molekular sondern als Aggregate in Lösung vorliegen. Die Ursache für die Aggregatbildung in gemeinsamen Lösungsmitteln wie MEK und THF konnte bisher nicht geklärt werden. Daher ließ sich leider keine eindeutige Charakterisierung der Copolymerprobe PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 erstellen.

Die GPC-Messungen (siehe Abb. 4.8) an diesen Proben weisen auch auf die Unzulänglichkeit dieser Methode zur Charakterisierung solcher Proben hin. Es ist zwar möglich, zwischen „Kugeln“, kurzen Bürsten und langen Bürsten zu unterscheiden, eine weitere Differenzierung im hochmolekularen Bereich ist jedoch nicht möglich.



**Abb. 4.8:** THF-GPC-Eluogramm (RI-Signal) der Proben PMM-PMMA44-D und PMM-37PBMA31-co-63PMMA44

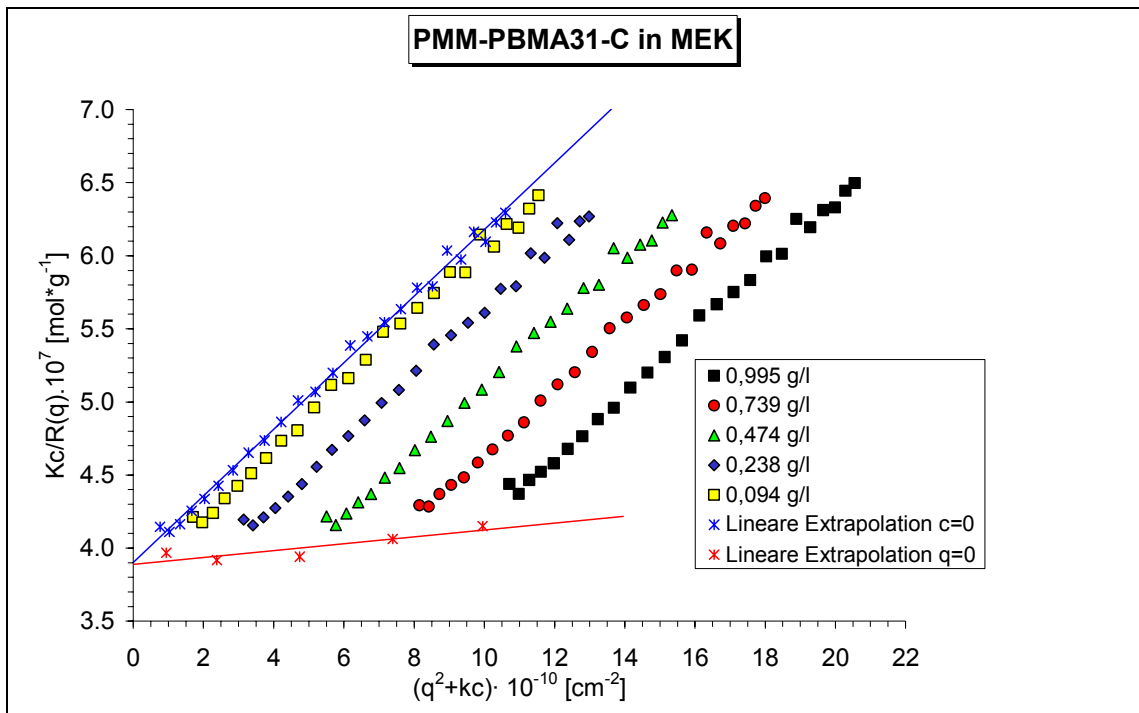


Abb. 4.9: Statischer Zimmplot PMM-PBMA31-C in MEK (Extrapolation über alle Werte, außer dem 1.)

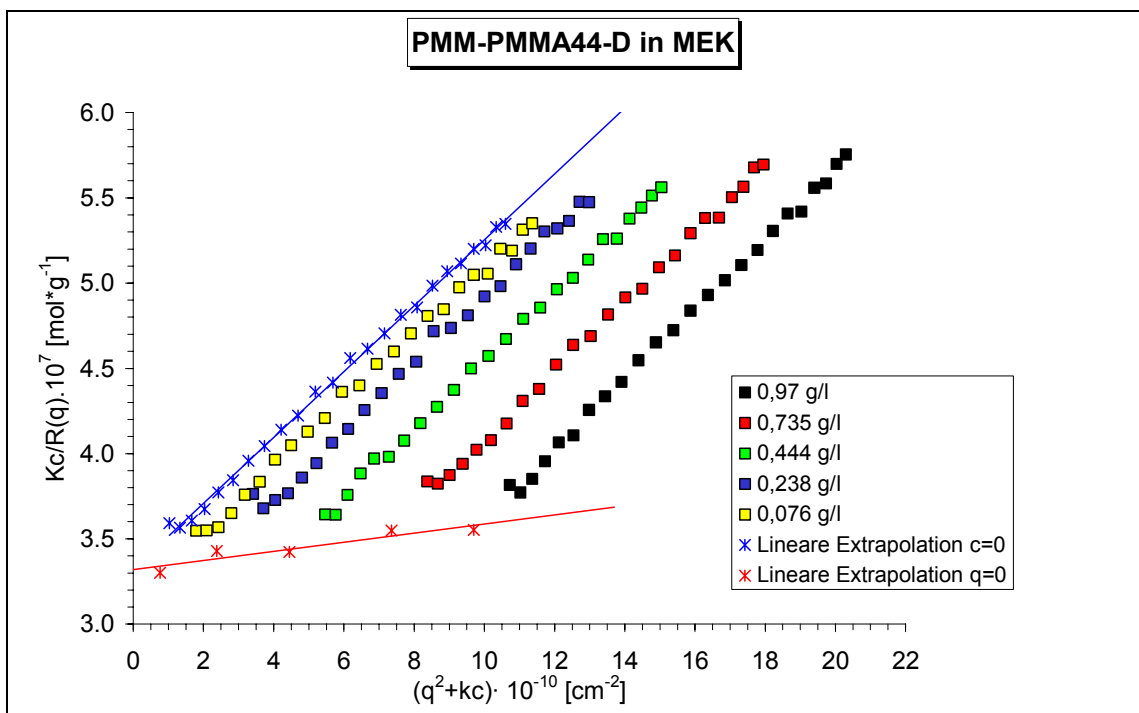
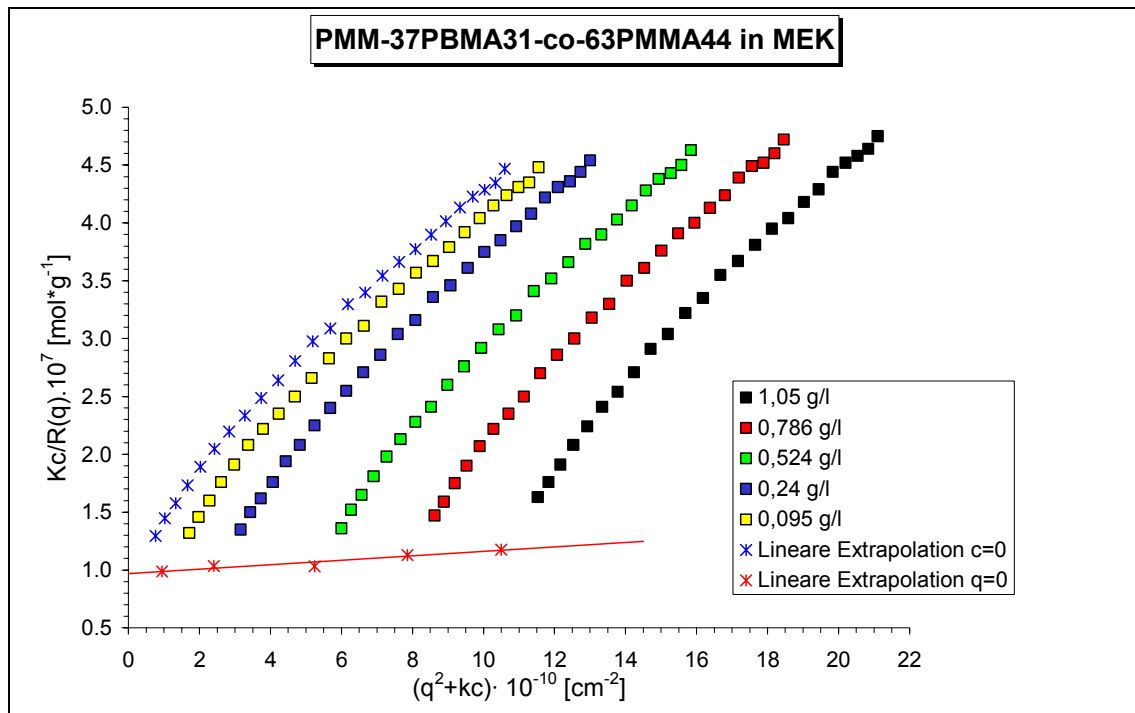


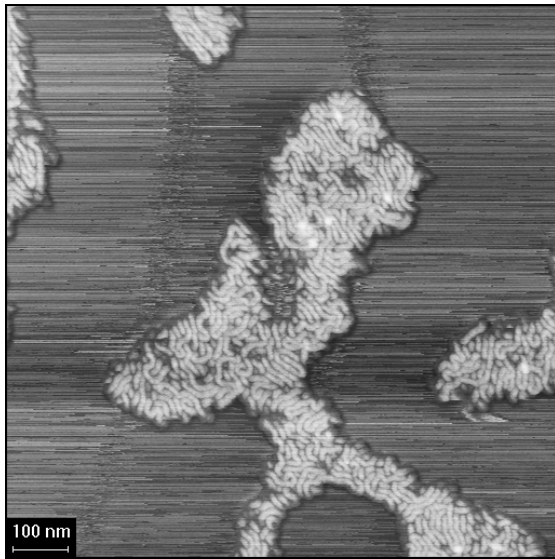
Abb. 4.10: Statischer Zimmplot PMM-PMMA44-D in MEK (Extrapolation über alle Werte, außer dem 1.)



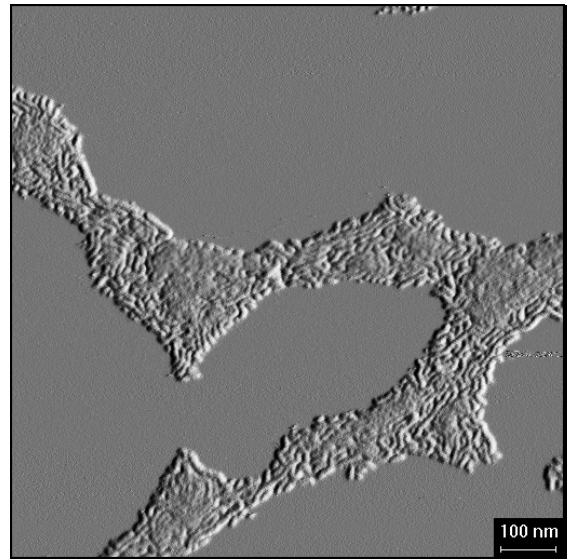
**Abb. 4.11:** Statischer Zimmplot PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 in MEK (Extrapolation über kleine q-Werte)

Die Abbildung der Bürstenmoleküle mittels AFM auf Mica oder Graphit erfolgte zumeist aus verdünnter Chloroform-Lösung durch Schleuderbeschichtung bei ca. 4.000-6.000 U/min. Es zeigte sich, daß hierbei die beste Vereinzelnung, bzw. Filmbildung (je nach Konzentration) erhalten wurde. Die Abbildung der reinen PBMA-PMM war jedoch nicht so einfach, da die Proben nicht besonders fest am Substrat zu haften scheinen, aus MEK konnten im Falle des PMM-PBMA31-A einigermaßen brauchbare Abbildungen (Abb. 4.12) erzielt werden. Wie aber schon erwähnt ist dies für PMMA enthaltende Polymakromomere nicht anwendbar, da die Bürsten „verschmelzen“, eine Andeutung läßt sich bei der Probe PMM-64PBMA31-co-36PMMA35 (Abb. 4.13) schon erahnen, bei den Proben PMM-14PBMA31-co-86PMMA35 und PMM-6PBMA31-co-94PMMA35 ist die Tendenz sehr viel stärker ausgeprägt. Durch die längeren PMMA-Seitenketten im Falle des PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 wird die Aufnahme von Bildern aus „MEK-Filmen“ dann unmöglich. Die polymeranalytische Auswertung der AFM-Aufnahmen ist somit im Falle der PBMA-Proben stark erschwert, wenn nicht sogar unmöglich, da man Anfang und Ende der einzelnen Bürsten teilweise nur schwer erkennen kann, bzw. die einzelnen Polymakromomere so eng

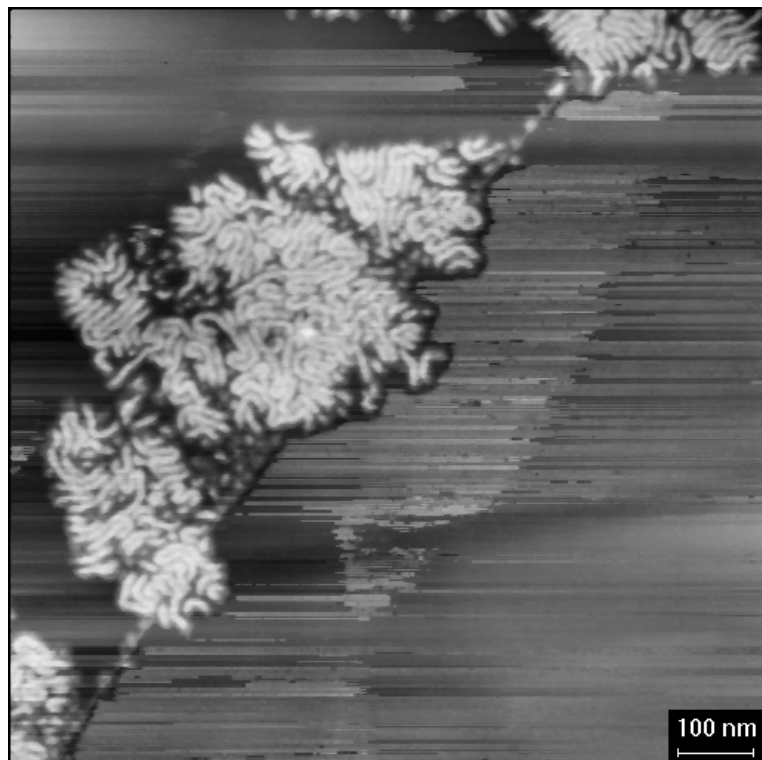
zusammenliegen, daß eine Trennung durch das Bildverarbeitungsprogramm sehr schwierig bis unmöglich wird.



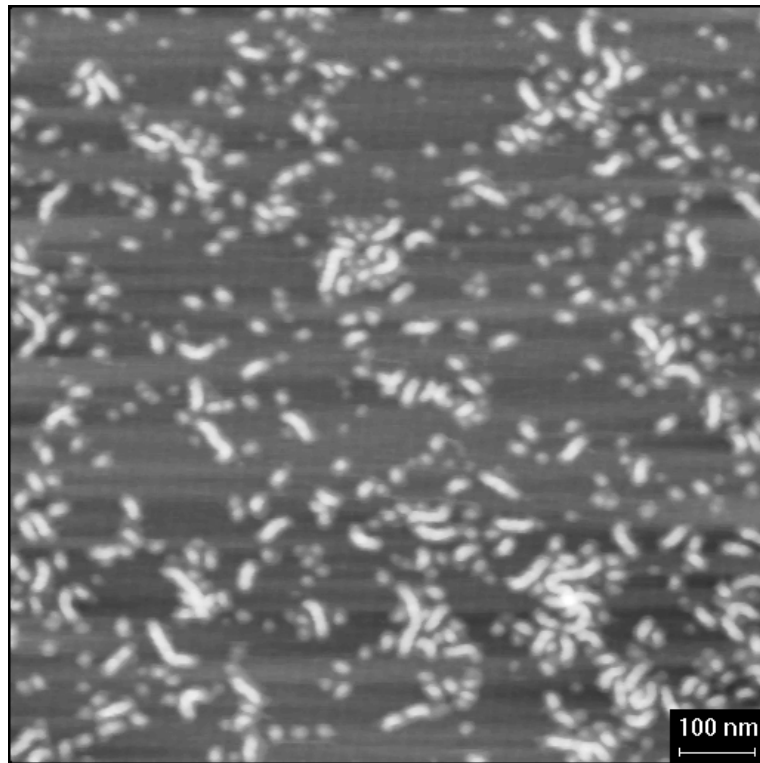
**Abb. 4.12:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PBMA31-A aus MEK auf Graphit



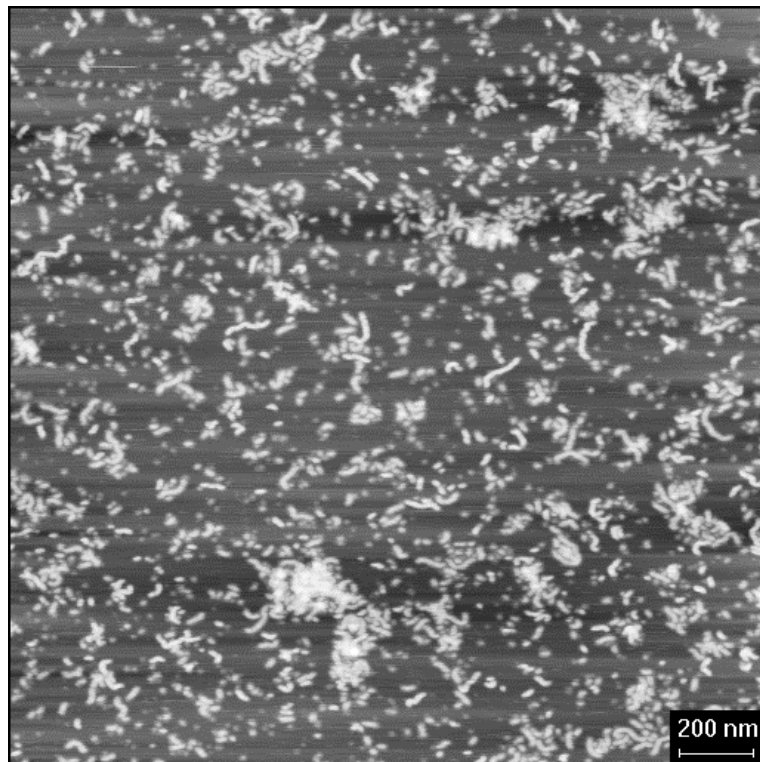
**Abb. 4.13:** AFM-Aufnahme (Amplitudenbild) PMM-64PBMA31-co-36PMMA35 aus MEK auf Graphit



**Abb. 4.14:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PBMA31-C aus Chloroform auf Graphit. Die Streifen weisen auf die Abbildungsprobleme bei diesen Proben hin, es scheint, daß die Spitze einige der Bürsten über die Oberfläche schiebt.

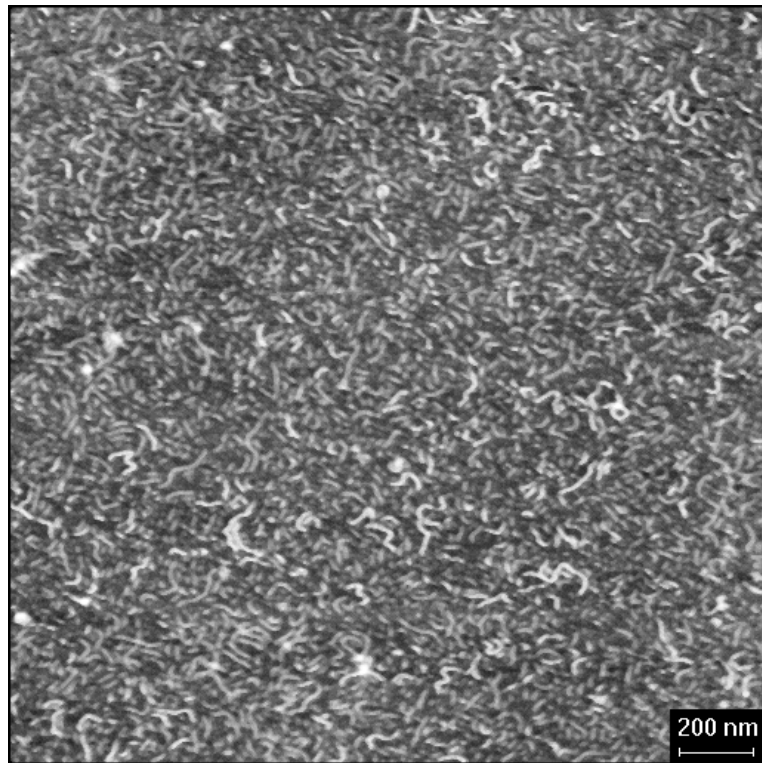


**Abb. 4.15:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PMMA44-D aus Chloroform auf Mica.



**Abb. 4.16:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 aus Dichlormethan auf Mica.





**Abb. 4.17:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 auf Mica übertragen bei  $\pi=10$  mN/m. Anhand der unterschiedlichen Helligkeitsstufen kann man recht gut erkennen, daß es sich wohl nicht um eine Monolage handelt.

### 4.3 Zusammenfassung

Es zeigte sich, daß es möglich ist, auch Polymakromonomere aus unterschiedlichen Seitenketten mit Hilfe der Lichtstreuung und der Rasterkraftmikroskopie zu charakterisieren. Als Gemeinsamkeit haben diese Polymere ihre Form, die sich beispielsweise in den ähnlichen  $\rho$ -Verhältnissen widerspiegelt oder in den AFM-Aufnahmen zum Tragen kommt. Unterschiedlich sind hingegen ihre Löslichkeiten in unterschiedlichsten Lösungsmitteln. Es gelingt, Copolymakromonomere in Lösungsmitteln zu lösen, die eigentlich nur einen Bestandteil solubilisieren, auch wenn diese Komponente mit ca. 20% den geringeren Anteil an der Bürste stellt. Handelt es sich dabei um ein schlechtes Lösungsmittel für den Überschußanteil und ein Nichtlösungsmittel für die Unterschußkomponente, so entstehen unter Umständen sehr große Aggregate oder kugelförmig kollabierte Bürsten, wie dies im Falle des PMM-22PVP47-co-78PMMA35 in n-Butylchlorid auftrat. Daher ist es möglich, durch Variation der Lösungsmittelgüte Aggregation hervorzurufen oder unterschiedliche Anordnungen der Moleküle auf Substraten wie Mica zu erzielen. Es gelang aber nicht, in selektiven Lösungsmitteln eine wohl definierte Aggregation, z.B. die Ausbildung von Filamenten, nachzuweisen. Vermutlich reicht dazu die Amphipolarität der Makromonomerbausteine nicht aus, so daß im folgenden durch Einführung von ionischen Bausteinen die Tendenz zur intramolekularen Phasenseparation verstärkt werden soll.

## 5 Charakterisierung der Polyelektrolytbürsten

Nach der Quaternisierung des PVP bzw. der Spaltung des tert-Butylesters und anschließender Bestimmung des Umsetzungsgrades wurden die erhaltenen Proben sowohl durch Lichtstreuexperimente, wie auch durch AFM-Aufnahmen charakterisiert. Dabei zeigte sich, daß das Aufbringen von Ladungen auch die Eigenschaften der Copolymere stark verändert.

### 5.1 Quaternisierte PVP- und PMMA-PVP-Polymakromonomere

Je nach Zusammensetzung der Polymakromonomere sind die erhaltenen quaternisierten Proben wasserlöslich (PMM-76PVP47-co-24PMMA26-QMT, PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB, PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB) oder nicht wasserlöslich (PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QMT, -QEB, PMM-21PVP47-co-79PMMA44QEB). Die Quaternisate der PVP-Bürsten PMM-PVP47-A, -B, -C und PMM-PVP26 sind allesamt wasserlöslich, die Untersuchung der Proben PMM-PVP47-A-QMT und PMM-PVP47-B-QMT waren jedoch Gegenstand der Arbeit von N. Hugenberg, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zunächst die quaternisierten PVP-Bürsten betrachtet, bevor im Anschluß die Copolymerproben behandelt werden.

#### 5.1.1 Quaternisierte PVP-Bürsten

Im Rahmen der Dissertation von P. Dziezok [10] wurden erstmalig quaternisierte PVP-Polymakromonomere untersucht. Weitere Untersuchungen an größeren PVP-PMM und ihren Quaternisaten durch N. Hugenberg [65] zeigten eine merkwürdige Änderung ihres Streuverhaltens: bei Verringerung der Konzentration nahm die Streuintensität stärker als erwartet ab. Diesen Effekt zeigten auch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Copolymere PMM-76PVP47-co-24PMMA26-QMT und PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QMT, die Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB zeigte jedoch keine auffällige Abweichung. Da es im Rahmen der Arbeit von N. Hugenberg nicht gelang, eine plausible Erklärung dieses Phänomens zu finden, es aber auch bei Proben auftauchte, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, lag

es nahe, noch einmal mit einer anderen Vorgehensweise diesen Sachverhalt zu untersuchen.

#### 5.1.1.1 Mit Ethyltosylat quaternisierte PVP-Bürsten

Da die von N. Hugenberg verwendeten Proben PMM-PVP47-A und -B sowie ihre Quaternisate aufgebraucht waren, wurden zwei neue Quaternisate dargestellt: PMM-PVP26-QET und PMM-PVP26-QEB. Die Ausgangsbürste PMM-PVP26 wurde aufgrund ihrer Größe ausgewählt ( $M_w = 5,4 \cdot 10^6$  g/mol). Da Ethylbromid einfacher zu handhaben ist als Methylbromid, wurde auch dementsprechend Ethyl-Tosylat gewählt. Geplant war, die Lichtstreuexperimente in  $10^{-2}$  molarer Salzlösung durchzuführen, um einen ausreichenden Überschuss an freien Ionen zu gewährleisten. Als Salze wurden Natriumbromid und Natriumtosylat ausgewählt, so daß eine Lösung in gleichionigem und fremdionigem Medium durchgeführt werden konnte. Aufgrund der geringen Reinheit des Natriumtosylates war eine Untersuchung in dieser Salzlösung nicht möglich, da hierin Partikel mit einem hydrodynamischen Radius von ca. 50 nm gelöst waren. Dies führte zum Auftreten zweier Moden, einem langsamen Prozeß der größeren Partikel (ca. 50 nm) und einem schnelleren, der die Einzelmolekülbewegung des Tosylates beschreibt. Nach Reinigung des Salzes, durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser, trat nur noch der schnellere Diffusionsprozeß auf, bei dem sich ein Radius von ca. 3 Å ergab. Die Untersuchung in Tosylatlösung wurde aufgrund der relativ hohen Streuintensität des Tosylates nicht durchgeführt, da sich ein winkelunabhängiger Streubeitrag, besonders bei den interessanten niedrigen Konzentrationen, störend bemerkbar macht.

Bei der Streuung beider Proben in  $10^{-2}$  M NaBr-Lösung ergab sich wieder das gewohnte Bild: die ethylbromierte Bürste zeigt ein normales Streuverhalten (Abb. 5.1), während die ethyltosylierte Bürste die bekannte Aufwärtsbiegung zeigt (siehe Abb. 5.2).

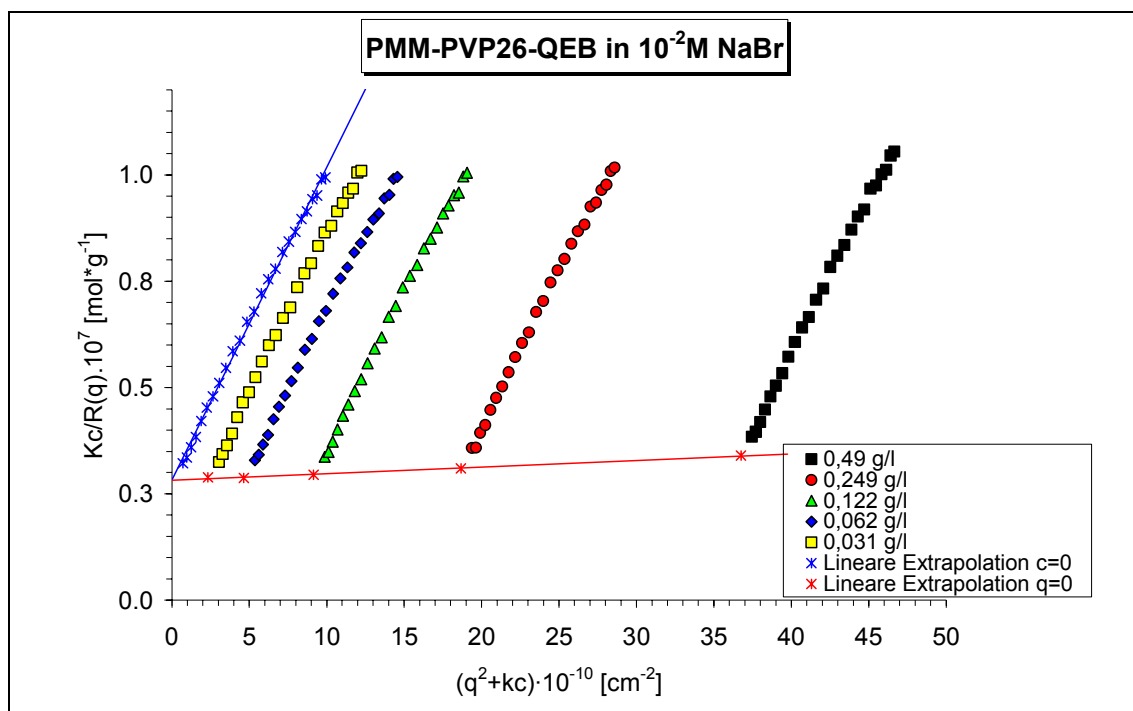


Abb. 5.1: Statischer Zimmplot PMM-PVP26-QEB in 0,01M NaBr-Lsg. (Extrapolation über alle Werte)

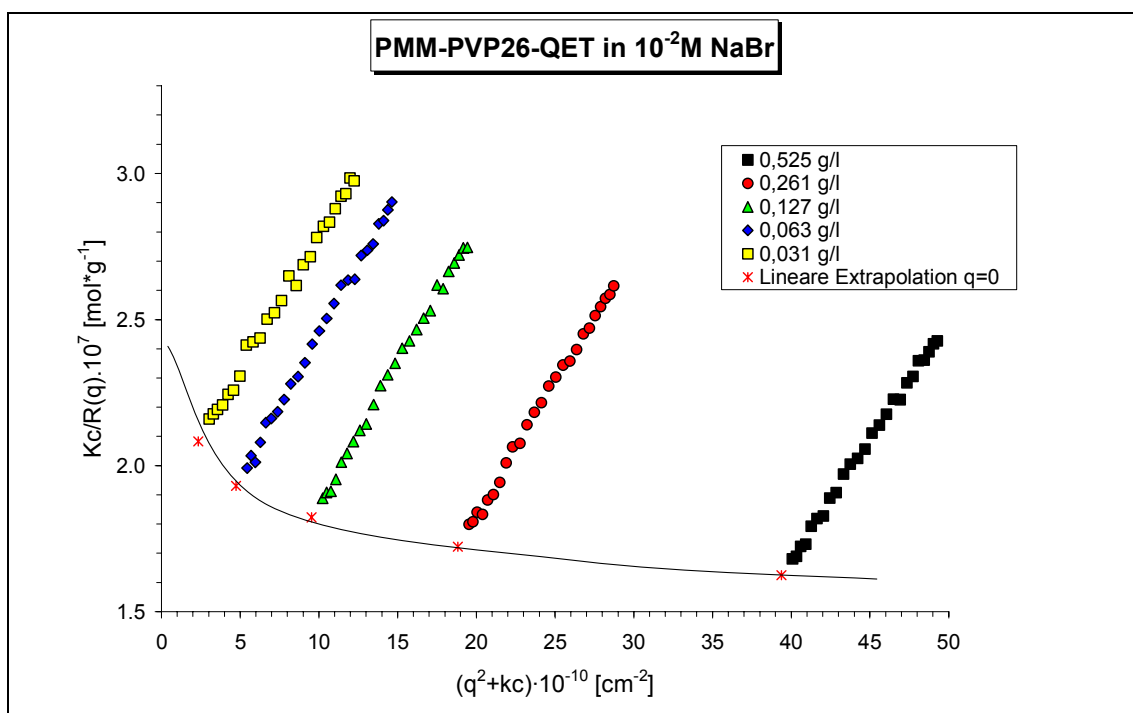


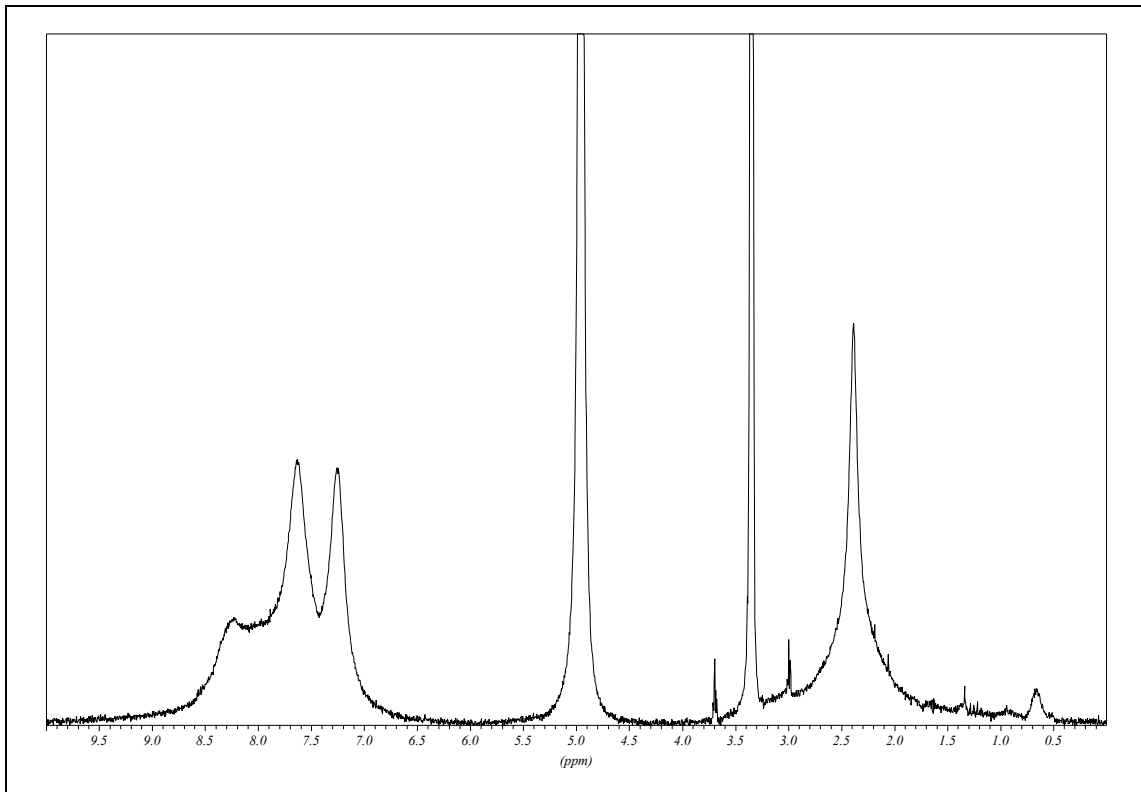
Abb. 5.2: Statischer Zimmplot PMM-PVP26-QET in 0,01M NaBr-Lsg. (Extrapolation über alle Werte, die eingezeichnete Linie dient der Veranschaulichung der Aufwärtsbiegung, eine Extrapolation  $c=0$  ist hier nicht möglich)

Es kann also davon ausgegangen werden, daß dieser Effekt mit dem Gegenion Tosylat zusammenhängt, da dieselbe Bürstenprobe, mit Ethyl-X quaternisiert, unterschiedliches Verhalten zeigt, je nachdem, ob es sich bei X um Bromid oder Tosylat handelt. Im Falle

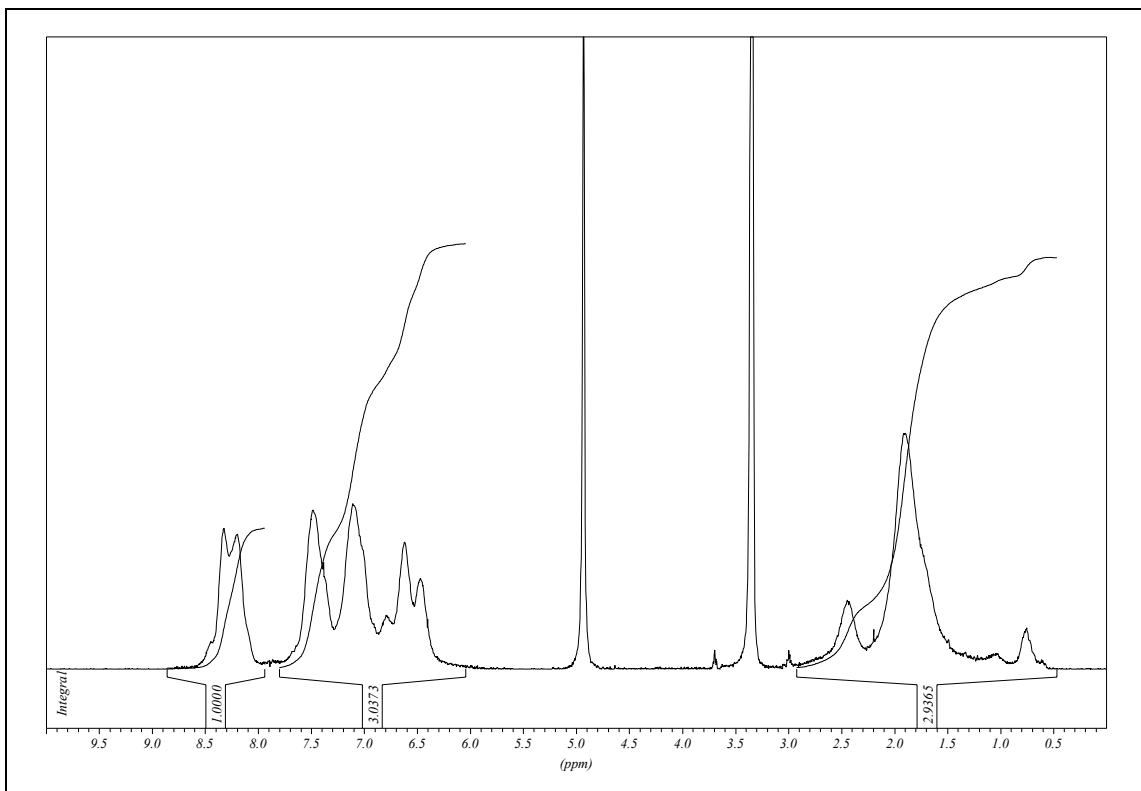
des Tosylats tritt der seltsame Effekt auf, im Falle des Bromides erhält man gerade Streukurven, die sich sehr gut auswerten lassen und auch zu sinnvollen Werten führen (siehe Tabelle 5.1).

Durch Ionentausch sollte die Probe PMM-PVP26-QET in eine ethylierte Probe mit Bromid als Gegenion (analog zu PMM-PVP26-QEB) umgewandelt werden. Dazu wurden 500 mg in 300 ml einer 0,1M NaBr-Lösung gelöst und in eine Ultrafiltrationszelle gegeben. Durch fünfmaliges Auffüllen mit 0,1M NaBr-Lsg. und fünfmaliges Waschen mit Milli-Q-Wasser sollte der Ionentausch durchgeführt werden. Am Ende wurde die Lösung in einen Rundkolben überführt, einrotiert und anschließend gefriergetrocknet (Bezeichnung dieser Probe: PMM-PVP26-QETUF). Dabei zeigte sich, daß die erhaltene Bürste nicht mehr wasserlöslich war, sich dagegen in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Chloroform löste. Ein  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{d}_4$ -Methanol (Abb. 5.4) ergab, daß es sich hierbei um fast ausschließlich unquaternisiertes PVP handelt (das Spektrum der quaternisierten Probe ist in Abb. 5.3 zu sehen); auch im IR war die Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  fast vollständig verschwunden.

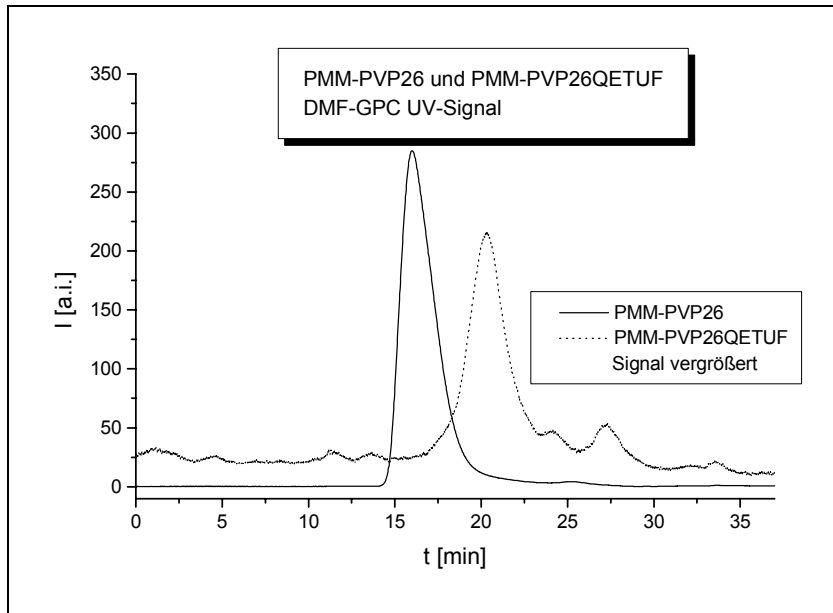
Das Eluogramm der durchgeführten DMF-GPC-Messung (Abb. 5.5) zeigte jedoch einen Peak bei sehr viel geringerer Molmasse als das Ausgangsmaterial, eine daraufhin angefertigte AFM-Aufnahme (Abb. 5.7) ergab jedoch die bekannten Bürsten (Abb. 4.5 bzw. Abb. 5.6). Anscheinend reicht ein geringer, mittels NMR nicht nachweisbarer, Quaternisierungsgrad aus, die Elution zu verzögern bzw. führt dazu, daß die Substanz auf der Säule verbleibt. Dies wird durch die geringe Signalintensität gestützt. Genauere Untersuchungen an der Probe, beispielsweise mittels Lichtstreuungen, wurden jedoch nicht durchgeführt.



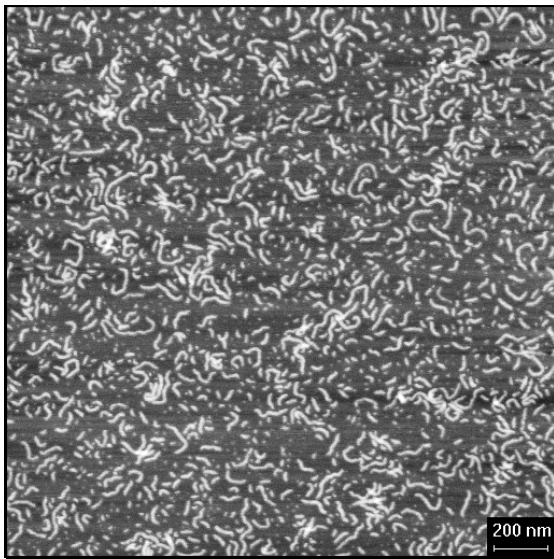
**Abb. 5.3:**  $^1\text{H-NMR}$  PMM-PVP26-QET in  $\text{d}_4$ -Methanol



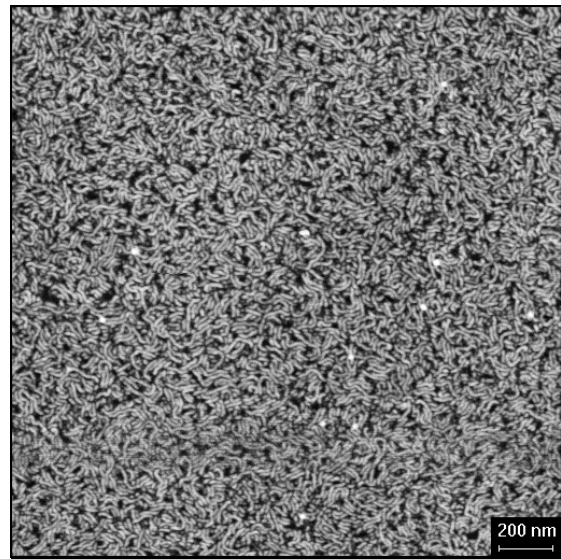
**Abb. 5.4:**  $^1\text{H-NMR}$  PMM-PVP26-QETUF in  $\text{d}_4$ -Methanol



**Abb. 5.5:** DMF-GPC-Eluogramm (UV-Signal) von PMM-PVP26 und PMM-PVP26-QETUF



**Abb. 5.6:** PMM-PVP26-QET aus Wasser auf Mica



**Abb. 5.7:** PMM-PVP26-QETUF aus THF auf Mica

Es läßt sich somit als Schlußfolgerung feststellen, daß mit Tosylaten (zumindest mit Ethyltosylat) keine stabile Quaternisierung möglich ist. Unter Umständen liegt dies an der Art der Reaktionsführung. Da die Ester hydrolyseempfindlich sind, könnte es sein, daß anstelle einer Quaternisierung durch Alkylierung eine Protonierung durch die freigesetzte Toluolsulfonsäure eintritt. Da die Protonierung reversibel ist, besteht die Möglichkeit, durch die Ultrafiltration ein Gleichgewicht zwischen protonierten und neutralen PVP-Einheiten in Richtung der neutralen zu verschieben.



An sich ist die Umsetzung von tert.-Aminen und Pyridinderivaten mit Tosylaten eine recht gut funktionierende Reaktion. Dies läßt sich schon daran erkennen, daß die Tosylate dieser Verbindungen früher zur Charakterisierung [79] ihrer Ausgangssubstanzen verwendet wurden. Auch die Darstellung von Polyelektrolyten auf Poly-4-Vinylpyridin-Basis über Tosylate ist bekannt [80,81].

Eine Bestimmung des „Quaternisierungsgrades“ mit Hilfe der IR-Spektroskopie scheitert ebenso wie der Versuch, mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einen Umsetzungsgrad zu ermitteln. Die Änderung des Streuverhaltens konnte aber bisher noch nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Die Tatsache, daß dieser Effekt von N. Hugenberg bei verschiedenen Salzkonzentrationen (reines Wasser,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M Salz) beobachtet wurde, scheint die Möglichkeit eines Ionentausches in der Lösung auszuschließen, da der Effekt dann bei sehr hoher Salzkonzentration am stärksten sein sollte. Da er dort jedoch am geringsten ist, könnte ein niedriger Dissoziationsgrad in Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke noch in Betracht kommen. Aufgrund des schon erwähnten störenden Kontrasts in Tosylatlösungen wurde die naheliegende Untersuchung in einer solchen Salzlösung nicht vorgenommen.

Eine weitere Möglichkeit, der Gegenionentausch einer bromierten Bürste mit Natriumtosylatlösung, wurde zunächst aufgrund der starken Verunreinigung des Salzes, später aufgrund Zeitmangels nicht durchgeführt. Da der Quaternisierungsgrad der Ausgangsbürste bestimmt wäre, hätte man so auch eine tatsächlich quaternisierte Tosylatbürste vorliegen. Möglicherweise würde sich auch das IR-Problem damit erklären oder sogar beheben lassen.

#### **5.1.1.2 Mit Ethylbromid quaternisierte PVP-Bürsten**

Nachdem mit relativ großer Sicherheit davon ausgegangen werden konnte, daß es sich bei der Aufwärtsbiegung der Streukurven um einen Effekt des Tosylates handelt, wurde noch eine weitere PVP-Bürste mit Ethylbromid quaternisiert, um einen Vergleich mit den Copolymerbürsten und ihren Quaternisaten zu ermöglichen. Da die Proben PMM-PVP47-A und -B bis auf wenige mg aufgebraucht waren, wurde die etwas kleinere PMM-PVP47-C verwendet, die aber aus dem selben Makromonomer (PVP47) wie die erstgenannten synthetisiert worden war.

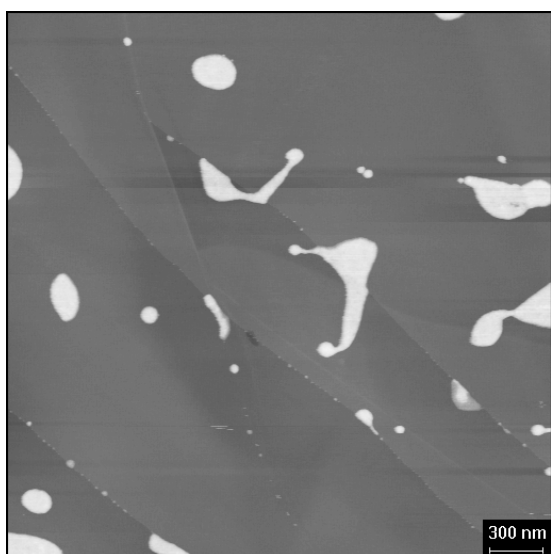
Die mit Ethylbromid quaternisierten Proben PMM-PVP47-C-QEB und PMM-PVP26-QEB wurden in  $10^{-2}$  M NaBr-Lösung mit Hilfe der Lichtstreuung vermessen. Dabei zeigte sich gegenüber der unquaternisierten Probe ein deutlicher Zuwachs bei den Radien. Im Falle des PMM-PVP26-QEB ergibt sich auch eine Änderung des  $\rho$ -Verhältnisses von 1,51 auf 1,65. Dies könnte zum einen daran liegen, daß es sich bei dieser Bürste um ein sehr langes Polymakromonomer mit einem hohen Quaternisierungsgrad handelt ( $>90\%$ ), so daß sich die Bürste aufgrund osmotischer Quellung streckt. Andererseits ist es auch nicht ausgeschlossen, daß beim Reinigungsprozeß nach der Quaternisierung die niedermolekulare Fraktion abgetrennt wurde, was sich natürlich auf die Radien auswirkt. Aufgrund fehlender  $dn/dc$ -Werte ist es nicht möglich die Molmasse zu bestimmen, so daß Aggregate auch nicht ausgeschlossen werden können. Da dieser Effekt bei der Probe PMM-PVP47-C-QEB nicht auftritt, liegt der Schluß nahe, daß es sich hierbei tatsächlich um eine Streckung der Bürste handelt, womit das  $\rho$ -Verhältnis tatsächlich in die Nähe des Wertes eines dünnen Zylinders rückt. Insbesondere ist der Polymerisationsgrad der Seitenketten bei der Probe PMM-PVP26 ( $n=26$ ) geringer als bei PMM-PVP47-C ( $n=47$ ), der Polymerisationsgrad der Hauptkette bei erstgenannter jedoch viel höher, womit sich das ungeladene Polymer auch schon dem dünnen Zylinder annähert. Allerdings verhielten sich bisher untersuchte Polymakromonomere nie wie starre Stäbchen, sie weisen vielmehr einen semiflexiblen Charakter auf. Durch die gemachten AFM-Aufnahmen, die deutlich erkennen lassen, daß sich die Bürsten gut zurückfalten lassen, (siehe z.B. Abb. 4.5) wird dies noch weiter verdeutlicht. Die erhaltenen Streukurven weisen aber keine außergewöhnliche Änderung der Streuintensität auf, im Gegensatz zu den tosylierten Proben. In Tabelle 5.1 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

**Tabelle 5.1:** Lichtstremessungen PMM-PVP47-C-QEB und PMM-PVP26-QEB in 0,01M NaBr in Klammern sind die Ergebnisse der unquaternisierten Proben in DMF angegeben.

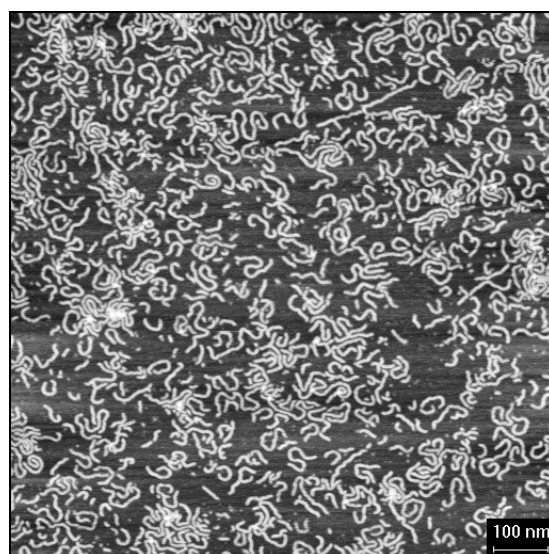
Probenname	$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho$ ( $R_g/R_h$ )
PMM-PVP47-C-QEB	42,2 (39,6)	30,2 (26,6)	1,4 (1,49)
PMM-PVP26-QEB	88,5 (68,4)	53,5 (45,2)	1,65 (1,51)

AFM-Aufnahmen der quaternisierten Bürsten wurden aus wäßriger oder methanolischer Lösung auf Mica angefertigt. Auf ihnen kann man erkennen, daß sich die einzelnen

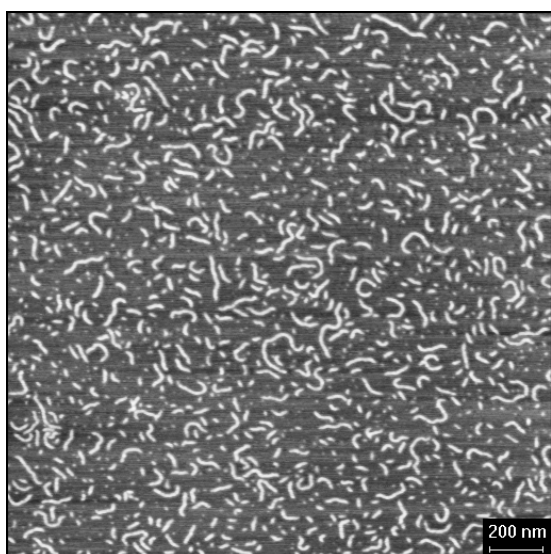
Bürsten auf Mica ähnlich verhalten wie die entsprechenden unquaternisierten Proben, eine Inselbildung findet jedoch nicht statt (Abb. 5.9 und Abb. 5.10). Betrachtet man die Bürsten allerdings auf Graphit-Substraten (Abb. 5.8), so erkennt man Inselbildung, was eigentlich dem Polyelektrolyt-Charakter der Bürsten widerspricht, da man eher Abstoßung erwarten würde. Möglicherweise ist die niedrige effektive Ladungsdichte von ca. 6 %, die bei ähnlichen quaternisierten PVP-Polymakromonomeren gemessen wurde, nicht hoch genug, um eine stärkere Abstoßung zu bewirken [10].



**Abb. 5.8:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PVP26-QEB aus Methanol auf Graphit



**Abb. 5.9:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PVP26-QEB aus Wasser auf Mica



**Abb. 5.10:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PVP47-C-QEB aus Wasser auf Mica

### 5.1.2 Quaternisierte PMMA-PVP-Bürsten

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, eine Phasenseparation innerhalb der Bürste zu induzieren. Damit sollten möglicherweise Stellen an der Oberfläche der Bürste erzeugt werden, die zu einer kontrollierten Aggregation oder sogar zu einer Strukturbildung führen können. Bei den unquaternisierten Copolymerbürsten zeigte sich die Möglichkeit der Aggregatbildung bereits. Durch das Aufbringen von Ladung sollte sich die intramolekulare Phasenseparation noch verstärken lassen; es ist also zu erwarten, daß bei diesen Proben interessante Strukturen entstehen. Als eine Möglichkeit bietet sich somit die Umwandlung von PMMA-PVP- in PMMA-Q-PVP-Bürsten durch eine polymeranalogue Quaternisierung an. Von besonderem Interesse sind hierbei die Proben, bei denen die eine Komponente im Überschuß vorhanden ist, um die Löslichkeit in Medien zu gewährleisten, die Nichtlösungsmittel für die jeweils andere Komponente sind.

#### 5.1.2.1 Quaternisierte PMMA-PVP-Bürsten mit hohem PVP-Anteil

Zunächst sollen die Bürsten betrachtet werden, die einen höheren Anteil (>50%) an PVP aufweisen: PMM-76PVP47-co-24PMMA26, PMM-73PVP47-co-27PMMA35 und PMM-73PVP47-co-27PMMA44.

Diese Bürsten haben alle dieselbe Seitenkettenlänge im PVP-Anteil, die beiden erstgenannten haben jedoch im Vergleich dazu relativ kurze PMMA-Arme, bei letzterer handelt es sich jedoch um ein Polymakromonomer mit Seitenketten vergleichbarer Länge. Als Erinnerung ist hier eine Zusammenstellung aus den Übersichtstabellen des Syntheseteils (Tabelle 5.2) nochmals aufgeführt.

**Tabelle 5.2:** PMMA-PVP-Copolymere mit hohem PVP-Anteil und ihre Quaternisate

Name (quaternisiert)	Zusammensetzung nach $^1\text{H-NMR}$ (Monomeranzahl)	$M_w$ [ $10^6$ g/mol]	Quaternisierungs- agens und -grad
PMM-76PVP47-co- 24PMMA26(-QMT)	85 % PVP 15 % PMMA	1,73	Methyltosylat nicht bestimmbar
PMM-73PVP47-co- 27PMMA35(-QEB)	78 % PVP 22 % PMMA	4,54	Ethylbromid 75 %
PMM-73PVP47-co- 27PMMA44(-QEB)	74 % PVP 26 % PMMA	1,93	Ethylbromid 75 %

Wie schon in 5.1.1 erwähnt zeigte die quaternisierte Co-Bürste PMM-76PVP47-co-24PMMA26-QMT die schon bekannte Aufwärtsbiegung der  $c$ -Abhängigkeit bei den statischen Streukurven, weshalb hier eine sinnvolle Auswertung der Lichtstreudaten nicht erfolgen konnte. Da leider keine größeren Mengen der Ausgangsbürste PMM-76PVP47-co-24PMMA26 mehr vorhanden waren, wurde die Probe PMM-73PVP47-co-27PMMA35 als Ersatz hergestellt und mit Ethylbromid quaternisiert.

Es bleiben somit die Proben PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB und PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB, die durch AFM-Aufnahmen und Lichtstreuung in wässriger Lösung genauer charakterisiert wurden. Dabei zeigte sich im Falle des PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB ein Zuwachs bei den Radien, wie er auch schon für die quaternisierten PVP-Bürsten festgestellt werden konnte. Der Zuwachs fällt allerdings geringer aus als bei den reinen Q-PVP-Bürsten. Eine mögliche Erklärung findet sich weiter hinten in diesem Kapitel. Die Lichtstremessungen an PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB ergaben, daß diese Bürste in wässriger 0,01M NaBr-Lsg. Aggregate bildet, was auch durch die AFM-Aufnahmen aus Wasser (Abb. 5.13) verdeutlicht wird. Aus methanolischer Lösung ergeben sich jedoch vereinzelt Bürsten. Eine daraufhin in Methanol (0,01M NaBr) durchgeführte Lichtstreuung ergab in der Tat Radien, die in ihrer Größe zu Einzelmolekülen passen (siehe Tabelle 5.3).

Genauere Informationen über die Größe der Bürsten wären durch die Bestimmung der Brechungsindexinkremente und damit ausgewertete Lichtstremessungen zugänglich. Da die Bestimmung dieser bei Polyelektrolyten sehr aufwendig ist, wurde folgendes Verfahren verwendet, um zumindest näherungsweise Aussagen machen zu können: Berechnet man die  $dn/dc$ -Werte aus dem Achsenabschnitt der statischen Streukurven der quaternisierten PVP-Bürsten (es wird angenommen, daß keine Fraktionierung auftrat, somit ist die Berechnung einer erwarteten Molmasse unter Verwendung des Quaternisierungsgrades möglich), so ergeben sich Werte von 0,178 ml/g (PMM-PVP47-C-QEB) bzw. 0,187 ml/g (PMM-PVP26-QEB). Mit Hilfe von Gleichung (4.1) und dem extrapolierten Wert von PMMA in Wasser (0,158 ml/g) ergaben sich für beide quaternisierten Copolymerbürsten ein Wert von 0,175 ml/g. Mit diesem Wert ausgewertete Lichtstreuungen ergaben eine recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Molmassen (aus Quaternisierungsgrad und Ausgangsmasse) und den mit den berechneten  $dn/dc$ -Werten ermittelten.

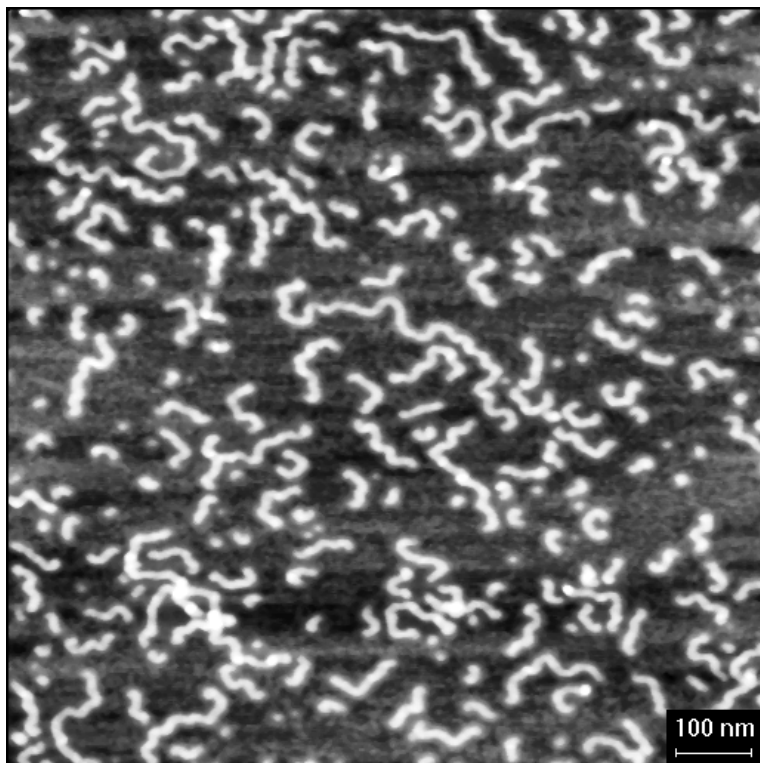
**Tabelle 5.3:** Lichtstreuemessungen PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB und PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB in Wasser bzw. Methanol (0,01M NaBr) ( $M_w$  ist berechnet), in Klammern sind Werte der unquaternisierten Bürsten in DMF angegeben

Probename	$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho$ ( $R_g/R_h$ )	$M_w$ (LS) [ $10^6$ g/mol]
PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB ( $H_2O$ )	58,8 (54,9)	42,5 (40,1)	1,38 (1,37)	7,9 (4,54)
PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB ( $H_2O$ )	109,7 (31,3)	77,4 (23,6)	1,42 (1,33)	28,7 (1,93)
PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB (MeOH)	32,4 (31,3)	23,7 (23,6)	1,37 (1,33)	3,8 (1,93)

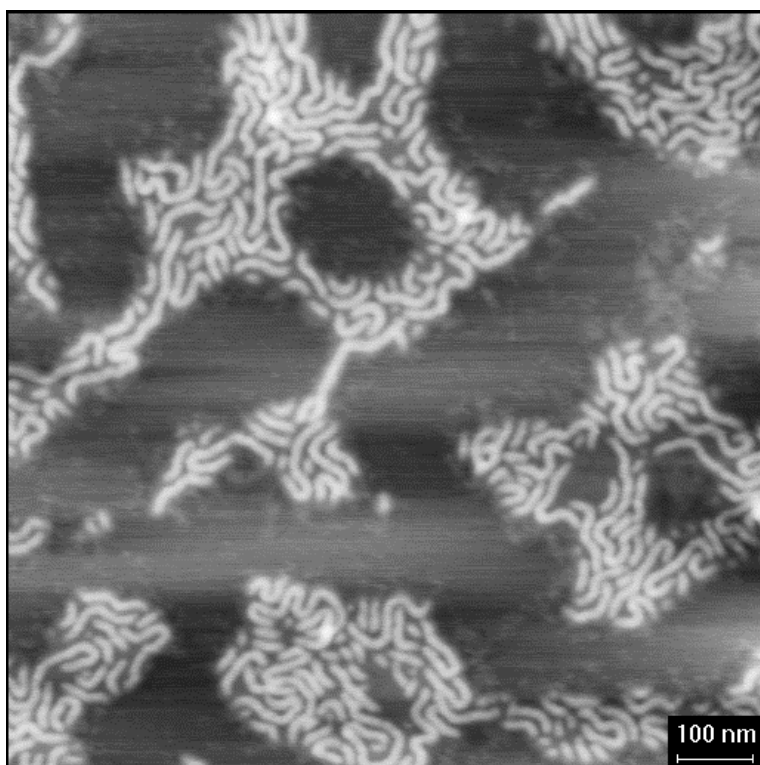
Eine vollständige Untersuchung beider Bürsten mit verschiedenen Salzkonzentrationen konnte aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden, es können aber durchaus interessante Abhängigkeiten auftreten. So sollte durch Verschlechterung der Lösemittelqualität mittels Erhöhung der Salzkonzentration ein Kollaps auftreten. Durch das Vorhandensein von in Wasser unlöslichen Gruppen (PMMA-Seitenketten) sollten daher vorgefertigte Aggregationsstellen auftreten, die möglicherweise zu Aggregaten definierter Größe führen. Versuche mit der quaternisierten Bürste PMM-76PVP47-co-24PMMA26-QMT ergaben sehr große Aggregate bei höheren Salzkonzentrationen, eine Auswertung war aufgrund des "Tosylateffektes", der auch hier auftrat, nicht möglich.

Die quaternisierten Proben wurden, wie schon erwähnt, ebenfalls im AFM untersucht, wobei sich interessante Abbildungen ergaben.

Auf der AFM-Aufnahme der Probe PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB (Abb. 5.11, in Abb. 5.12 ist die unquaternisierte Bürste abgebildet) erkennt man sehr schön den Unterschied zwischen den quaternisierten reinen PVP-Bürsten und diesen Copolymeren: während die reinen Q-PVP-Bürsten normalerweise gestreckt oder auch mal gebogen vorliegen (siehe Abb. 5.9 und Abb. 5.10), erkennt man hier das Auftreten einer Mäanderstruktur. Diese ähnelt dem später in Kapitel 5.1.2.2 beschriebenen Verhalten der quaternisierten Copolymere mit komplementärer Zusammensetzung (PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB bzw. PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB). Ein Unterschied besteht lediglich in der Tatsache, daß es sich bei der Probe PMM-73PVP47-co-27PMMA35 bzw. ihrem Quaternisat um eine sehr große Bürste handelt, die somit in der Lage ist, mehrere solcher Krümmungen aufzuweisen, während die kleineren aufgrund ihrer Länge nur zu einer befähigt sind und somit Hufeisen bilden.



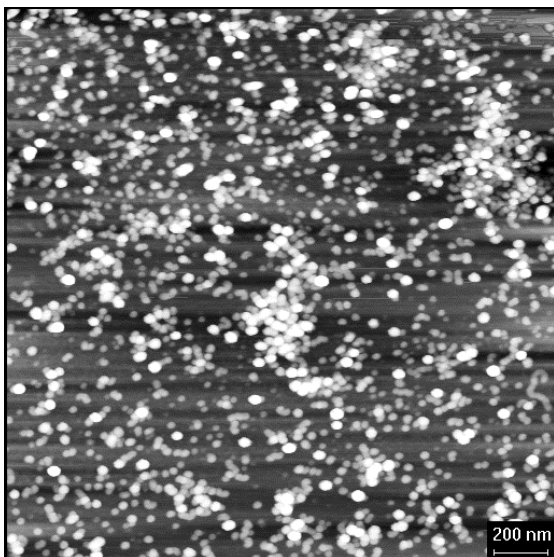
**Abb. 5.11:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB aus Wasser auf Mica. Man erkennt hier eine Mäanderstruktur, die relativ regelmäßige Krümmungen aufweist.



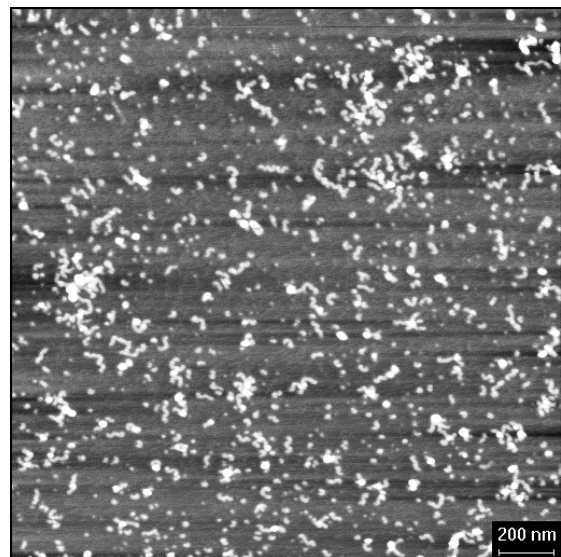
**Abb. 5.12:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-73PVP47-co-27PMMA35 aus THF auf Mica

Auf der Abbildung der Probe PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB aus Wasser (Abb. 5.13) erkennt man, daß sich hierbei kugelförmige Strukturen ausbilden. Dies könnte

durch die längeren PMMA-Seitenketten hervorgerufen werden, die nicht mehr durch die kaum noch längeren PVP-Ketten gegen Aggregation geschützt werden, wie es im Falle des PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB möglich ist. Daher wurde auch eine Abbildung aus Methanol erstellt, auf der man vereinzelt Polymakromonomere erkennt (Abb. 5.15). Untersucht man die wäßrige Lösung nach einigen Wochen nochmals, so findet man zwar immer noch kugelförmige Aggregate, aber auch einzelne Bürsten, die andeutungsweise eine Mäanderstruktur aufweisen (Abb. 5.14). Anscheinend ist die Löslichkeit der Bürste kinetisch kontrolliert. Es wurde nochmals eine frisch angesetzte Lösung in Wasser mit dem AFM untersucht, man erhielt ähnliche Strukturen, wie sie in Abb. 5.13 zu sehen sind. Aus Zeitgründen konnte jedoch keine Lichtstreuung an älteren Proben durchgeführt werden. Zum Vergleich ist die unquaternisierte Probe in Abb. 5.16 zu sehen. Da die Zusammensetzung der Bürsten PMM-73PVP47-co-27PMMA35 und PMM-73PVP47-co-27PMMA44 in etwa identisch ist und der Quaternisierungsgrad bei beiden Bürsten im Bereich von 75-80 % liegt, ist es naheliegend, die „Kugelbildung“ tatsächlich den längeren PMMA-Seitenketten zuzuschreiben. Daß sich Aggregate ausbilden, wurde schon durch die oben erwähnte Lichtstreuung in Wasser belegt. Die Ausmaße der „Kugeln“ erfordern auch eine Zusammenlagerung mehrerer Bürsten zu einem Aggregat.

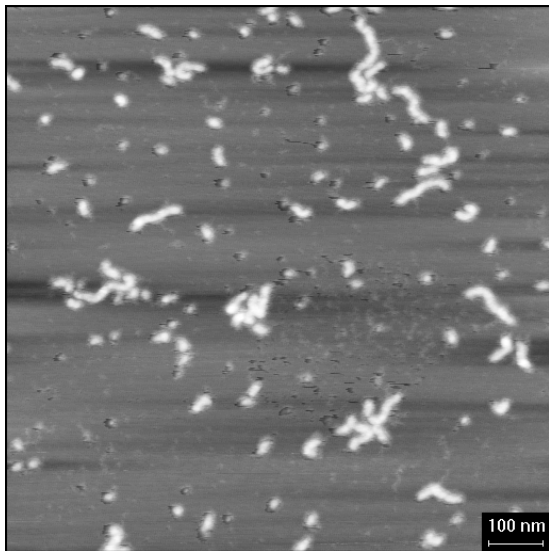


**Abb. 5.13:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB aus Wasser auf Mica

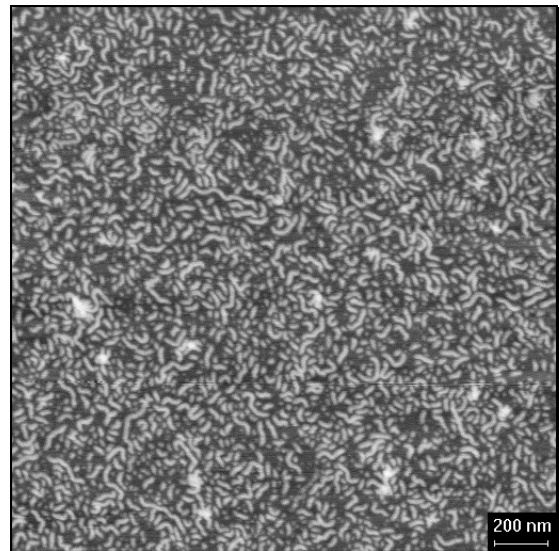


**Abb. 5.14:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB aus Wasser auf Mica, 8 Wochen alte Lösung





**Abb. 5.15:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB aus Methanol auf Mica

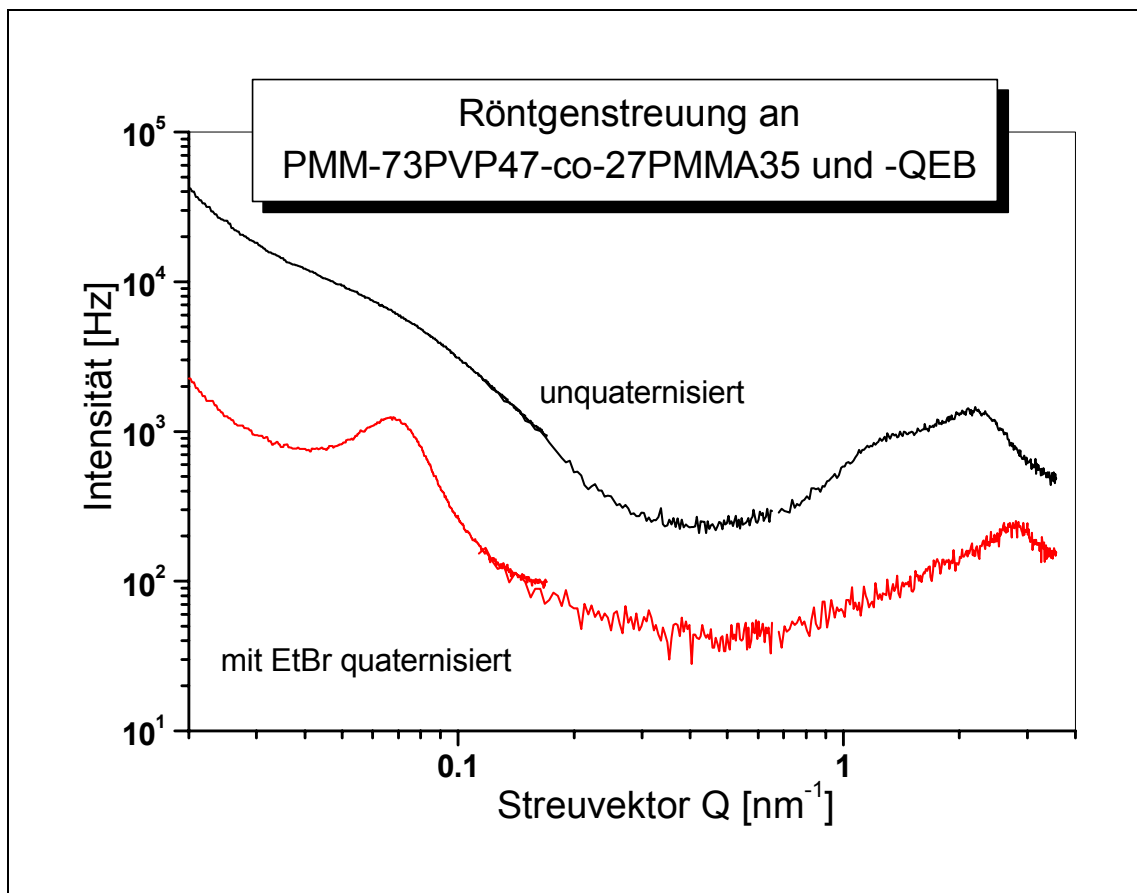


**Abb. 5.16:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-73PVP47-co-27PMMA44 aus Chloroform auf Mica

Eine Untersuchung der Konformation in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Hilfe der Lichtstreuung war aus Zeitmangel nicht machbar. Die geringe Änderung in den Radien (Zunahme um ca. 5 %), die sich durch die Quaternisierung ergibt, steht im Gegensatz zu der doch recht beträchtlichen Zunahme bei den quaternisierten PVP-Bürsten PMM-PVP47-C-QEB und PMM-PVP26-QEB (Zunahme um 15-20 %). Da der Quaternisierungsgrad bei den Bürsten PMM-PVP47-C-QEB und PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB im Rahmen der Genauigkeit der IR-Bestimmung identisch ist und der Dissoziationsgrad sowieso relativ niedrig liegt [10], kann diese Beobachtung als erster Hinweis auf eine Konformationsänderung gegenüber der Q-PVP-Bürste gedeutet werden. Durch die Einführung der ungeladenen PMMA-Seitenketten verändert sich allerdings auch die mittlere Ladungsdichte gegenüber der reinen quaternisierten PVP-Bürste. Nimmt man an, daß der Dissoziationsgrad in etwa gleich bleibt, so würde sich die Ladungsdichte stark verringern. Unter der Annahme einer gleichen Ladungsdichte wäre dann ein deutlich höherer Dissoziationsgrad zu erwarten. Es wurden jedoch keinerlei Messungen zur Bestimmung dieser Größen an den Copolymakromonomeren durchgeführt. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Möglichkeit, bei der Aufarbeitung der Quaternisierungsansätze eine ungewollte Fraktionierung durchzuführen. Durch Bestimmung des Brechungsindexinkrementes und anschließender Molmassenbestimmung könnte man diese Vermutung ausschließen oder bestätigen.

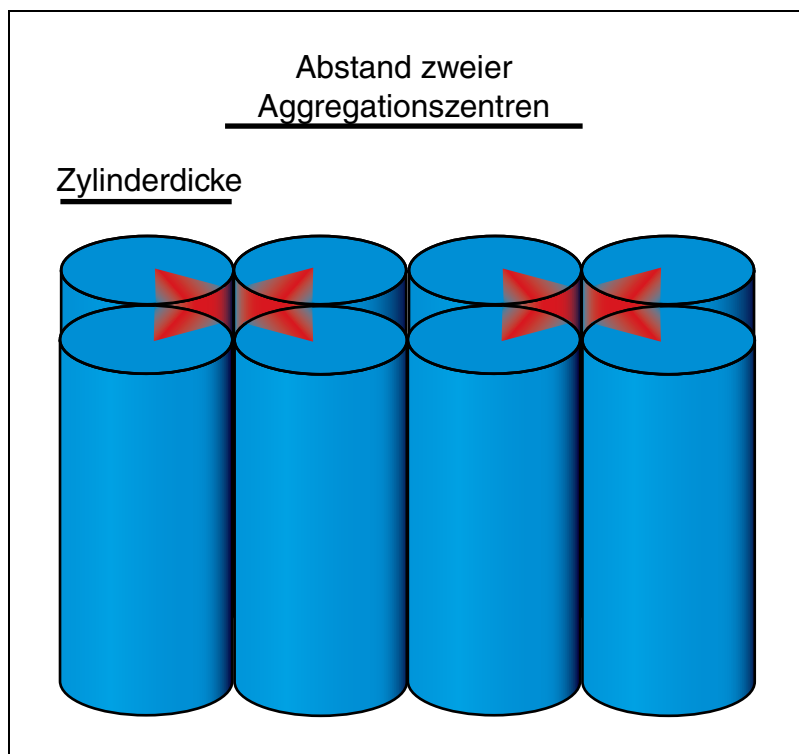
Die AFM-Messungen unterstützen die Möglichkeit der Konformationsänderung, da durch die Mäanderausbildung eine Verkürzung der Bürste eintreten kann, die der Streckung aufgrund einer möglichen osmotischen Quellung entgegenwirkt. Es ist somit sicherlich interessant, weitere Messungen in Lösungsmitteln wie Methanol oder DMF vorzunehmen, da diese den PMMA-Anteil besser solubilisieren als Wasser; unter Umständen ist auch eine Variation des Salzgehaltes sinnvoll. Man kann damit die Lösungsmittelqualität für den Q-PVP-Anteil verändern, womit man möglicherweise Konformationsänderungen in Lösung induziert, die sich von denen der reinen Q-PVP-Bürsten unterscheidet.

Um mögliche regelmäßige Anordnungen der Bürsten im Bulk festzustellen, wurden von B. Zhang im Rahmen seiner Dissertation [82] an den Bürsten PMM-73PVP47-co-27PMMA35 und PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB Röntgenmessungen im Kleinwinkelbereich durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung an schmelzextrudierten Proben. Dabei ergaben sich die folgenden Streukurven (Abb. 5.17).



**Abb. 5.17:** Röntgenmessungen an PMM-73PVP47-co-27PMMA35 und PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB

Der bei der quaternisierten Probe auftretende Peak läßt sich mit Hilfe der Bragg-Gleichung  $d = \frac{2\pi}{q}$  einem Abstand von 14,9 nm zuordnen, der relativ gut zu einer postulierten Anordnung von beispielsweise 4 Zylindern mit der Unterschlußkomponente (hier PMMA) in der Mitte und der Überschlußkomponente (hier Q-PVP) außen herum gruppiert korreliert. Mehrere solcher Filamente nebeneinander wären somit in der Lage, als Abstand der „Kerne“ die gefundene Länge zu erklären (siehe Abb. 5.18). Als Schichtdicke von PVP-Bürsten (Seitenkettenmolmasse ca. 2500 g/mol), die mit Hilfe der LB-Technik übertragen wurden, ergab sich 3,4 nm; hierbei ist allerdings zu beachten, daß diese Zylinder leicht abgeflacht auf den Substraten liegen. Da die Seitenkettenmolmasse hier doppelt so groß ist und keine Übertragungstechnik für Monolagen bei erhöhtem Druck angewandt wurde, sind Zylinderdurchmesser in der Größenordnung von 5-7 nm durchaus vorstellbar, unter der Annahme von 2,5 Å pro Seitenkette und einer Festkörperdichte von  $\rho=1,15$  g/ml ergibt sich ein Zylinderdurchmesser von 6 nm.



**Abb. 5.18:** Mögliche Anordnung phasenseparierter Bürsten im Bulk

Messungen an reinen PVP-Bürsten gleicher Seitenkettenlänge und ihren Quaternisaten sind in Vorbereitung. Mit den daraus erhaltenen Werten sollte sich dann der Abstand genauer einordnen lassen. Warum sich im Falle der unquaternisierten Probe an dieser

Stelle kein Peak ausbildet, ist nicht geklärt, möglicherweise sind diese Bürsten zu kurz für eine LC-Phase. Polystyrolbürsten mit einer PS-Seiten- und PS-Hauptkette zeigen einen schwachen Peak [82]. An der Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB (Charakterisierung siehe 5.1.2.2) sind ebenfalls solche Untersuchungen geplant, Röntgenreflektionsmessungen an Multischichtsystemen, die mit dieser Probe hergestellt wurden, ergaben Schichtdicken, die auch recht gut zu den erwarteten Größenordnungen passen.

### 5.1.2.2 Quaternisierte PMMA-PVP-Bürsten mit geringem PVP-Anteil

Nachdem im vorigen Kapitel die Bürsten mit einem höheren PVP-Anteil behandelt wurden, wird hier auf die komplementären Proben eingegangen. Als Besonderheit ist hier ihre Löslichkeit in relativ unpolaren organischen Lösungsmitteln hervorzuheben, während sie in Wasser nicht löslich sind. Es ergibt sich somit bei diesen Bürsten die Möglichkeit, sie auf der Filmwaage zu untersuchen. Dies wird im Kapitel über die Polymakromomere an der Wasser-Luft-Grenzfläche behandelt.

Betrachtet werden hier die Proben PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB, PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB sowie kurz PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QMT, was allerdings aufgrund des verwendeten Tosylates nicht vollständig charakterisiert werden konnte, aber ähnliche Eigenschaften aufweist wie die mit Ethylbromid umgesetzte Probe.

Die quaternisierten Proben wurden durch Lichtstremessungen in DMF mit zugesetztem LiBr charakterisiert, im Falle des PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB zusätzlich auch in Chloroform, dem 0,001 mol/l tetra-Butylammoniumbromid zugesetzt war. Die Lichtstreuung in Chloroform gestaltete sich aufgrund von Filtrationsproblemen (Staub) und des relativ niedrigen Siedepunktes schwierig. Es ergaben sich dabei in beiden Fällen Radien, die denen der unquaternisierten Proben recht ähnlich waren. Die Streuungen an der Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB in DMF waren allerdings auch recht schwierig, was u.U. auch auf Verunreinigungen zurückzuführen wäre.

**Tabelle 5.4:** Lichtstremessungen PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB und PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB in DMF (1 g LiBr/l) bzw. CHCl<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup> M Bu<sub>4</sub>NBr/l), in Klammern sind die Werte der unquaternisierten Proben in DMF angegeben

Probenname	R <sub>g</sub> [nm]	R <sub>h</sub> [nm]	ρ (R <sub>g</sub> /R <sub>h</sub> )
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB (DMF)	33,1 (29,9)	20,7 (19,4)	1,6 (1,54)
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB (CHCl <sub>3</sub> )	31,9 (29,9)	20,0 (19,4)	1,6 (1,54)
PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB (DMF)	37,2 (35,0)	28,7 (26,8)	1,3 (1,31)

Die beiden ethylbromierten Proben und auch die mit Methyltosylat umgesetzte wurden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auf Graphit und Mica schleuderbeschichtet und mit Hilfe des AFM abgebildet. Dabei wurde auf Mica die interessante Bildung von „Hufeisen“-förmigen Anordnungen beobachtet (siehe Abb. 5.19), die auf die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Bestandteile im für diese Abbildungen verwendeten Chloroform zurückgeführt wurde.

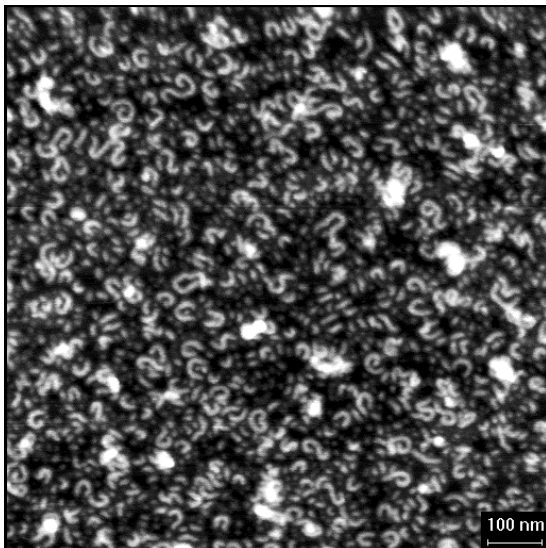
Im Falle von Polychlorethyl-vinylethern, die mit Polystyrol grafted [63] waren, wurden „Doughnut“-ähnliche Strukturen [62] beobachtet. Es trat die runde Struktur allerdings nur bei vereinzelt liegenden Bürsten auf, in größeren Ansammlungen liegen diese regelmäßig gestreckt nebeneinander. Als mögliche Erklärung wurde zum einen die relativ niedrige Affinität von Polystyrol zu Mica angeführt, zum anderen die fehlenden Nachbarmoleküle. Daß Polystyrolpolymakromomere auf Mica gerne Inseln mit Hairpins ausbilden, um die belegte Oberfläche zu minimieren, wurde mittels AFM schon gezeigt, allerdings waren die Abbildungen relativ schwierig zu erstellen [83].

Das Verhalten des PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB (Abb. 5.19) ähnelt dem des PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB (Abb. 5.11) aus Wasser. Allerdings ist die zugrundeliegende Bürste PMM-22PVP47-co-78PMMA35 (Abb. 5.21) kürzer als erstgenannte, weshalb es nur zur Ausbildung der einmal gebogenen Form, dem „Hufeisen“, kommt, seltener auch zur Bildung von s-förmigen Anordnungen, im Falle der längeren Bürsten. Für den Fall der kleinen Bürsten ergibt sich keine große Änderung, hierbei läßt sich aufgrund der fehlenden Länge keine Biegung erkennen. Durch die Längenunterschiede zwischen den PVP- und PMMA-Seitenarmen wird

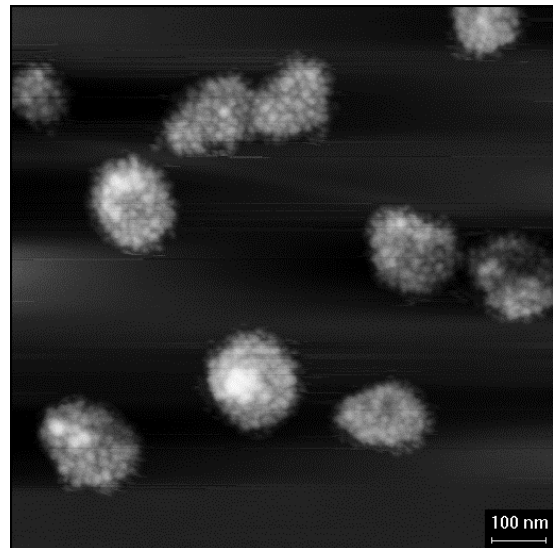
möglicherweise die Ausbildung mehrerer Biegungen bei PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB gegenüber PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB verhindert. Bei erstgenannter Bürste sind die im jeweils verwendeten Lösungsmittel löslichen Seitenarme kürzer als bei letztgenannter. Dies könnte zu einer andersartigen Entmischung führen und somit die unterschiedlichen Formen bedingen.

Die Erklärung, die Viville et. al. [62] für ihre Polystyrol-Dendrigräfts liefern, kann hier allerdings nicht angeführt werden, da sich PVP und Q-PVP recht gut auf Mica vereinzeln lassen, auch PMMA läßt sich gut abbilden, was eine recht große Affinität voraussetzt. Auch treten die Hufeisen auf, wenn das Substrat komplett bedeckt ist.

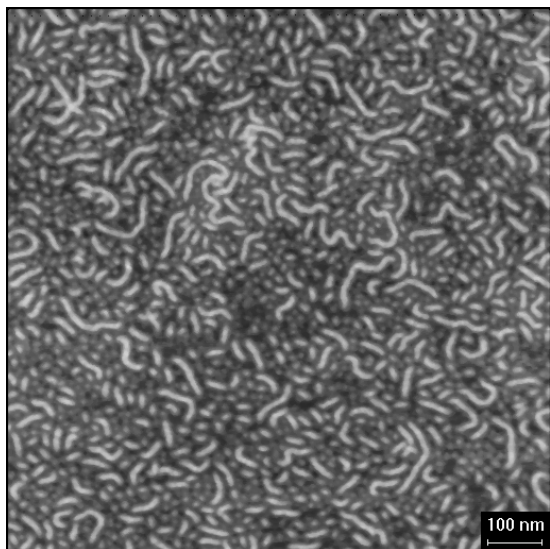
Auf Graphit wurde aus Chloroform die Bildung von Inseln beobachtet, die zwar eine Struktur aufweisen, allerdings keine Monolage darstellen (Abb. 5.20). Interessanterweise bildet auch die mit Methyltosylat umgesetzte Bürste PMM-22PVP47-co-78PMMA35 -QMT die Hufeisenstrukturen aus (siehe Abb. 5.22), es scheint daher wahrscheinlich, daß die Tosylate ein ähnliches Verhalten wie die Bromide haben. Eine Abbildung aus DMF auf Mica ergab keine besonderen Formen (siehe Abb. 5.23), hierin ist der quaternisierte Anteil auch löslich, so daß es nicht zwangsläufig zu einer Entmischung kommt, in deren Verlauf sich die Konformation der Bürste stark ändert.



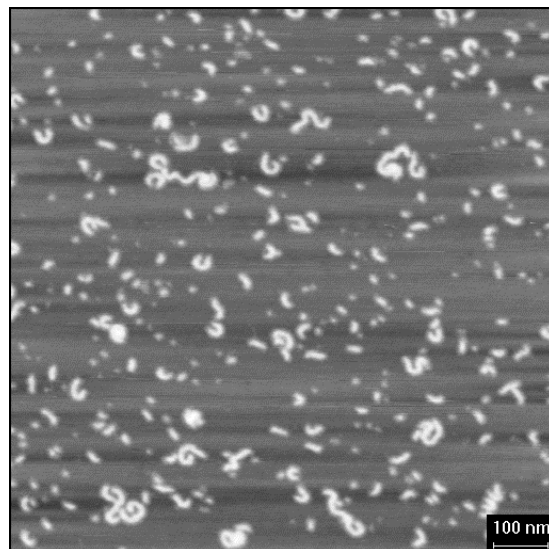
**Abb. 5.19:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB aus Chloroform auf Mica



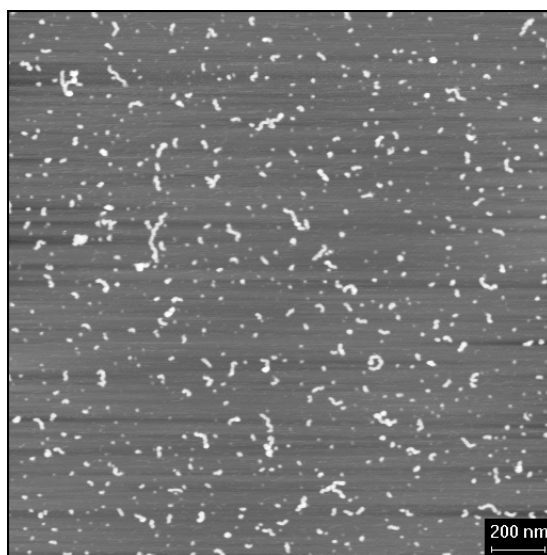
**Abb. 5.20:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB aus Chloroform auf Graphit



**Abb. 5.21:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-22PVP47-co-78PMMA35 aus Chloroform auf Mica



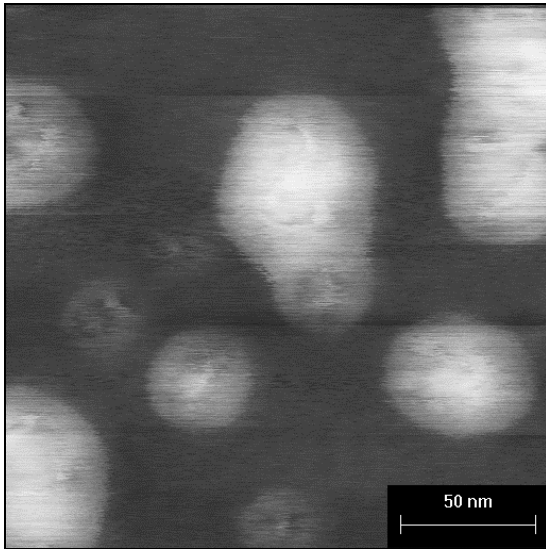
**Abb. 5.22:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QMT aus Chloroform auf Mica



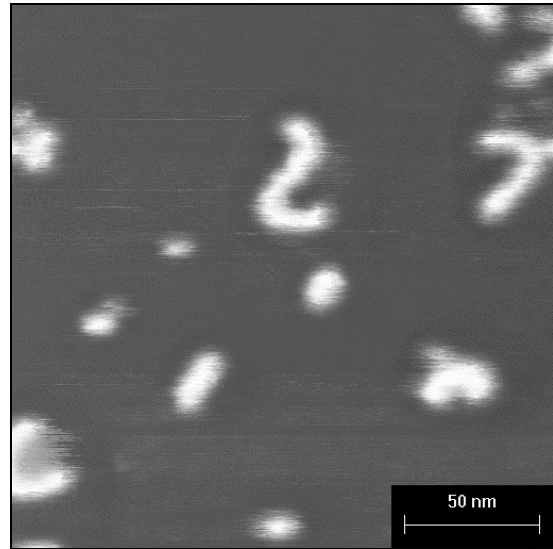
**Abb. 5.23:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB aus DMF auf Mica

Da die Lichtstreuung in Chloroform mit zugesetztem Salz keine Größenänderung im Vergleich zur unquaternisierten Probe ergab, ohne Salz jedoch ein Strukturpeak auftritt, wurden AFM-Messungen an den filtrierte Lichtstreuern durchgeführt. Dabei ergab sich, daß die Bürsten auf dem Substrat vereinzelt vorliegen, jedoch von einer bisher nicht aufgetretenen Korona umgeben waren (Abb. 5.24). Durch Aufnahme des Phasenbildes (Abb. 5.25) konnte gezeigt werden, daß im Inneren dieser Inseln tatsächlich Bürsten liegen, die auch die bekannte Hufeisenform ausbilden, die Umgebung aber eine andere Phasenbeziehung liefert. Es wird vermutet, daß es sich bei

der Korona um das zugesetzte tetra-Butylammoniumbromid handelt, ähnliche Beobachtungen wurden auch schon mit wäßrigen Salzlösungen bei anderen AFM-Aufnahmen gemacht.



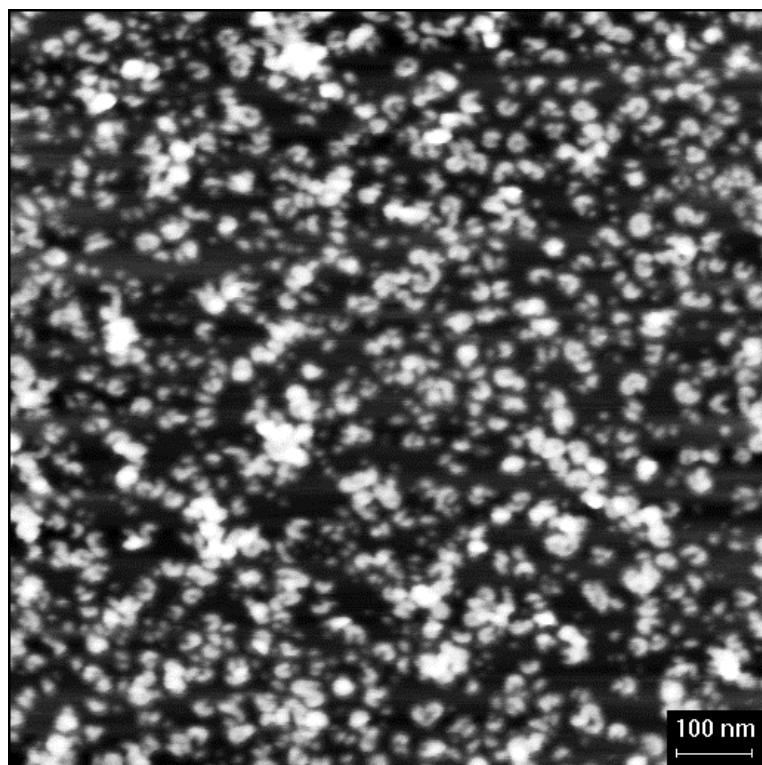
**Abb. 5.24:** Höhenbild PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB aus Chloroform (0,001M n-Bu<sub>4</sub>NBr) auf Mica



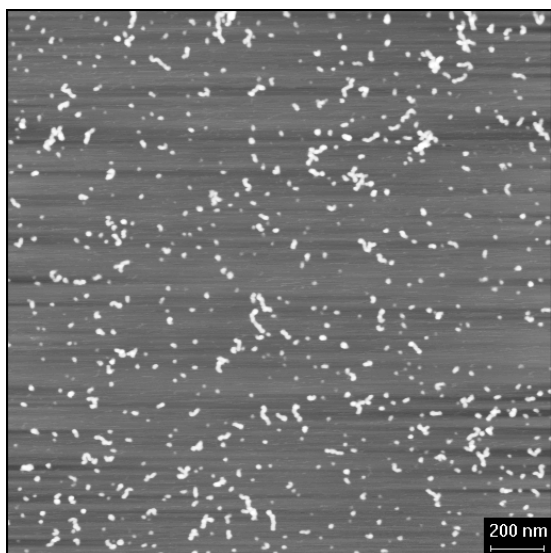
**Abb. 5.25:** Phasenbild PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB aus Chloroform (0,001M n-Bu<sub>4</sub>NBr) auf Mica

Die Abbildung der Probe PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB aus Chloroform auf Mica (Abb. 5.26) ergab ein ähnliches Bild wie bei der Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB (Abb. 5.19); es ist jedoch auch schön zu erkennen, daß die erstgenannten Bürsten dicker sind als die letztgenannten. Dieser Sachverhalt war auch schon bei den unquaternisierten Bürsten (Abb. 5.28) zu beobachten und ist durch die unterschiedlichen Seitenkettenlängen der verwendeten PMMA-Makromonomere bedingt. Daher ist die Hufeisenform nicht so gut aufgelöst, sie geht vielmehr schon in einen Torus über, in dessen Innerem vermutlich der Q-PVP-Anteil kollabiert vorliegt. Die in Tabelle 5.4 aufgeführten Lichtstreuungsergebnisse für PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB in DMF geben keinen Hinweis auf eine Konformationsänderung in diesem Lösungsmittel, die AFM-Aufnahme (Abb. 5.27) zeigt auch keine besondere Anordnung. Eine Messung in Chloroform wurde jedoch nicht durchgeführt, da sich im Falle des PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB keine nennenswerten Änderungen ergaben, die Messungen in Chloroform aber mit einem vergleichsweise hohen Aufwand verbunden sind.

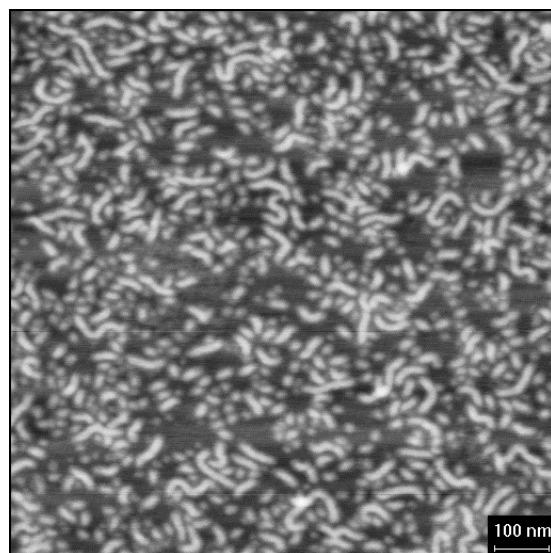




**Abb. 5.26:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB aus Chloroform auf Mica



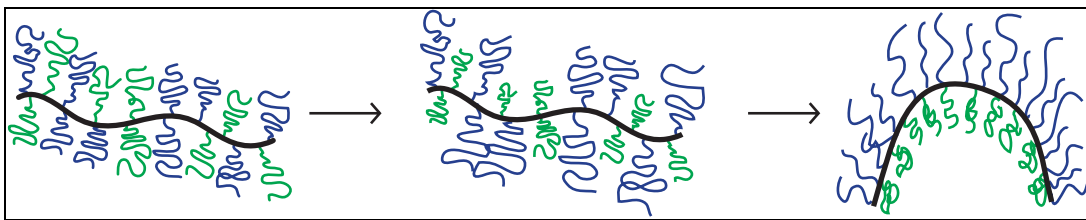
**Abb. 5.27:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB aus DMF auf Mica



**Abb. 5.28:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-21PVP47-co-79PMMA44 aus Chloroform auf Mica

Der postulierte Mechanismus der Hufeisenbildung soll mit nachfolgender Abbildung (Abb. 5.29) veranschaulicht werden. Durch Lösen der Probe in einem selektiven Lösungsmittel für den Überschußanteil wird eine Phasenseparation erzwungen, es

kommt zum Kollaps des anderen Bürstenbestandteils. Unter Umständen ist diese Änderung in Lösung nicht so stark, daß sie mit Hilfe der bisher verwendeten Streumethoden detektiert werden konnte. Durch die relativ hohe Polydispersität gibt es auch Anteile in der Probe, bei denen keine mittels AFM beobachtbare Änderung auftritt; des weiteren könnte es sich auch um einen dynamischen Prozeß handeln, wodurch man nur einen Mittelwert detektieren würde. Möglicherweise unterscheidet sich die vorliegende Struktur aber auch nicht besonders stark von der in Lösung vorliegenden Form der ungeladenen Polymakromonomere, die aufgrund ihrer semiflexiblen Natur ja auch nicht als steife Zylinder vorliegen. Durch Aufbringen dieser Lösung auf ein Substrat wie Mica, das mit den Pyridin- bzw. den quaternisierten Pyridinfunktionen gut wechselwirkt, gelingt es diese Struktur einzufrieren. Verwendet man dagegen ein Substrat, das mit geladenen Molekülen keine große Wechselwirkung hat, so kann man keinen Unterschied gegenüber der ungeladenen Bürste feststellen. Verwendet man ein Lösungsmittel für beide Bestandteile, so erkennt man ebenfalls keine Änderung gegenüber den unquaternisierten Bürsten bei den AFM-Aufnahmen.



**Abb. 5.29:** Von links nach rechts dargestellt findet sich: 1. Bürste in gutem Lösungsmittel(LM) für beide Komponenten, 2. gutes LM für den einen, schlechtes LM für den anderen Teil, 3. Bildung der Hufeisen durch intramolekulare Entmischung

Um die thermische Stabilität dieser Anordnung zu überprüfen, wurden zwei Mica-Träger präpariert und mit dem AFM untersucht. Danach wurden die Träger bei 120 °C aufbewahrt, der erste wurde nach 5 h nochmals untersucht, wobei sich keinerlei Änderung feststellen ließ. Der zweite Träger wurde nach 3 d (120 °C) untersucht, auch hier konnten keine Änderungen festgestellt werden.

Um Aufschluß über die Orientierung der Bürsten auf dem Substrat zu erhalten, wurden hydrophilisierte Silizium-Wafer mittels unterschiedlicher Vorgehensweisen mit der Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB beschichtet, anschließend wurden Kontaktwinkelmessungen vorgenommen.

Einer der Träger wurde mit einem dicken Film belegt, der durch Verdunsten der Chloroformlösung erhalten wurde. Dieser Film war mit dem bloßen Auge sichtbar. Allerdings war es nicht möglich, einen Kontaktwinkel zu bestimmen, da der Tropfen nach wenigen Sekunden auseinander lief, die Oberfläche muß also relativ hydrophil gewesen sein.

Zwei Träger wurden durch Schleuderbeschichtung präpariert, der erste durch Aufbringen der Lösung und anschließendes Rotieren bei 2000 U/min, der zweite durch Rotieren des Trägers mit gleicher Geschwindigkeit und Auftropfen der Lösung auf den rotierenden Träger.

Ein vierter Träger wurde mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik bei einem Übertragungsdruck von  $\pi = 10$  mN/m mit einer Monolage beschichtet (Isotherme des Systems siehe 6.2.2). Von diesem Träger wurden auch AFM-Aufnahmen gemacht, siehe Abb. 6.18 in Kapitel 6.2.2.

Zum Vergleich wurde ein ebenfalls hydrophilisierter Si-Träger mit einem Wassertropfen benetzt, hier ist jedoch keine Winkelmessung möglich, da eine vollständige Benetzung stattfindet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt.

**Tabelle 5.5:** Kontaktwinkelmessungen PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auf Silizium-Trägern

Probe	Kontaktwinkel
Silizium-Träger	benetzt
dicker Film	benetzt nach wenigen Sekunden
Schleuderbeschichtet 1	14°
Schleuderbeschichtet 2	49°
LB-Monolage	58°

Geht man bei der LB-Monolage davon aus, daß sich die Bürsten mit den quaternisierten Seitenketten zur Wasserphase hin orientieren, so läßt sich der Kontaktwinkel von 58° damit gut in Einklang bringen, für PMMA findet man Werte von ca. 70° [84]. Die denkbare Anordnung der Bürsten auf der Wasseroberfläche ist im Kapitel über die Bürsten an der Wasser-Luft-Grenzfläche zu finden (siehe Abb. 6.15). Bei der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche (schleuderbeschichtete Proben) spielen offenbar kinetische Effekte eine Rolle, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurden.

## 5.2 Polymethacrylsäure- und PMMA-Polymethacrylsäurebürsten

Die Synthese der Polymethacrylsäurebürsten wurde aus zwei Beweggründen durchgeführt: Es sollte zum einen eine anionische Polyelektrolytbürste unter schonenden Bedingungen dargestellt werden. (Die im Rahmen der Dissertation von N. Hugenberg [31] synthetisierten Polystyrolsulfonsäurebürsten wurden unter zum Teil recht drastischen Bedingungen aus Polystyrolbürsten erhalten, was zur teilweisen Abspaltung von Seitenketten bei den Bürsten mit Methacrylathauptkette führte. Die PS-Bürsten mit PS-Hauptkette überstanden die Prozedur ohne Abspaltung von Seitenketten.) Zum anderen sollten Copolymakromonomere dargestellt werden, beispielsweise mit PMMA als dem zweiten Makromonomerbaustein, die unter den Hydrolysebedingungen stabil bleiben. Aus Verträglichkeits- und Stabilitätsgründen wurde deshalb das tert-Butylmethacrylat als Monomer verwendet.

Es stellte sich jedoch heraus, wie schon im Synthesekapitel beschrieben, daß die Darstellung von polymerisierbaren Makromonomeren aus diesem Monomer nicht trivial war. Nach anfänglichen Reinigungsproblemen gelang es jedoch, Bürsten zu erhalten, die in ihrer Größe durchaus mit den PVP-Bürsten mithalten können, weiterhin wurde auch die Darstellung von Copolymeren mit PMMA-Makromonomeren durchgeführt.

Bei den ersten Versuchen zur Spaltung des tert-Butylesters traten jedoch, wider Erwarten, Probleme auf, die auf die Bürstenstruktur der Polymere zurückgeführt werden konnten. Es wurden verschiedene Methoden ausprobiert, von denen bei den Homopolymeren schließlich die HBr-katalysierte Spaltung in Methanol zu einem hohen Umsetzungsgrad führte [74]. Bei den Copolymeren mit einem hohen PMMA-Anteil führt jedoch auch die Umsetzung in Toluol mit p-Toluolsulfonsäure zum Ziel.

Mit den erhaltenen Polymethacrylsäurebürsten wurden zum Teil Lichtstreuungsmessungen durchgeführt, es wurden auch AFM-Abbildungen angefertigt, die den intakten Bürstencharakter der Proben zeigen, was bei den verwendeten Bedingungen keineswegs gesichert war.

### 5.2.1 Polymethacrylsäurebürsten

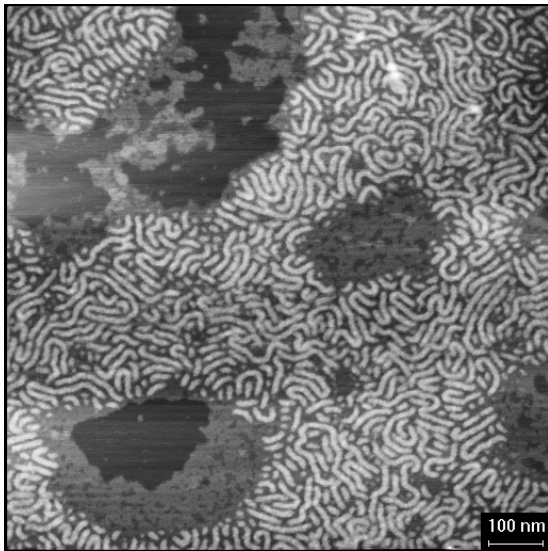
Aufgrund der schon beschriebenen Schwierigkeiten bei der Darstellung der freien Säure wurden hauptsächlich die Proben PMM-PMAS31-C-1 und die daraus erhaltene Probe PMM-PMAS31-C-2 untersucht. Von den Spaltprodukten der Probe PMM-PBMA31-B wurden lediglich einige AFM-Aufnahmen angefertigt, da eine vollständige Löslichkeit in Methanol oder Wasser nicht gegeben war.

Von der Probe PMM-PMAS31-C-1 wurde lediglich mit je einer Konzentration (0,47 g/l) der hydrodynamische und der Trägheitsradius bestimmt, zum einen in 0,01 M NaBr-Lösung, zum anderen in 0,01 M Kalilauge. Es ergaben sich in beiden Fällen Werte, die von denen der neutralen Bürste stark abweichen (siehe Tabelle 5.6). Die Streukurven wiesen zudem auch eine starke Krümmung auf, die bei der vollständig gespaltenen Probe PMM-PMAS31-C-2 nicht auftrat.

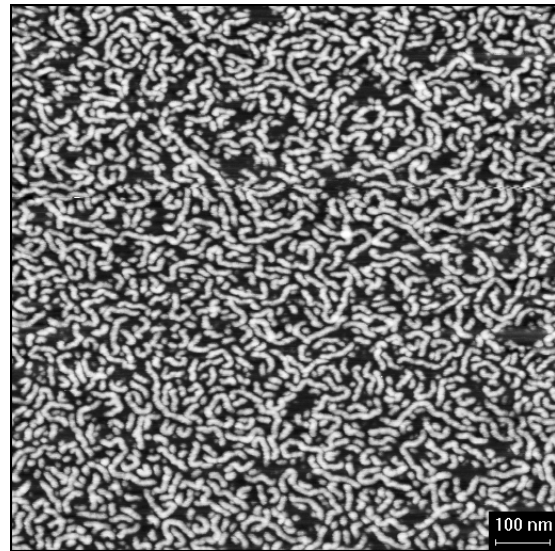
**Tabelle 5.6:** Radien PMM-PMAS31-C-1, zusätzlich sind die Werte für PMM-PBMA31-C in MEK angegeben

<b>PMM-PMAS31-C-1</b>	0,01 M NaBr	0,01 M KOH	PMM-PBMA31-C in MEK
$R_n$ [nm]	52,1	47,0	25,6
$R_g$ [nm]	93,6	80,7	42,1

Betrachtet man die ermittelten Radien, so muß man zu dem Schluß kommen, daß eine Aggregation auftritt, die wahrscheinlich durch den ungespaltenen tert-Butylmethacrylatanteil hervorgerufen wird. Auf den AFM-Aufnahmen, die von den filtrierte Lichtstreuungen gemacht wurden, sind die Bürsten jedoch klar zu erkennen, es konnten keine Aggregate gefunden werden. Möglicherweise lagern sich in Lösung die einzelnen Bürsten hintereinander an, was bei Kern-Schale-Bürsten aus PS-PVP-block-Makromonomeren schon beobachtet wurde. Allerdings trat hier der Effekt erst beim Eintrocknen der Probe auf den Substraten für TEM- oder AFM-Aufnahmen auf, während sich in der Lichtstreuung Einzelmolekülwerte ergaben. Sehr wahrscheinlich tritt hier eine eher unkontrollierte Aggregation auf. Da die Probe PMM-PMAS31-C-1 zu -2 umgesetzt wurde, war es jedoch nicht möglich, daran weitere Untersuchungen vorzunehmen.



**Abb. 5.30:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PMAS31-C-1 aus 0,01M KOH auf Mica



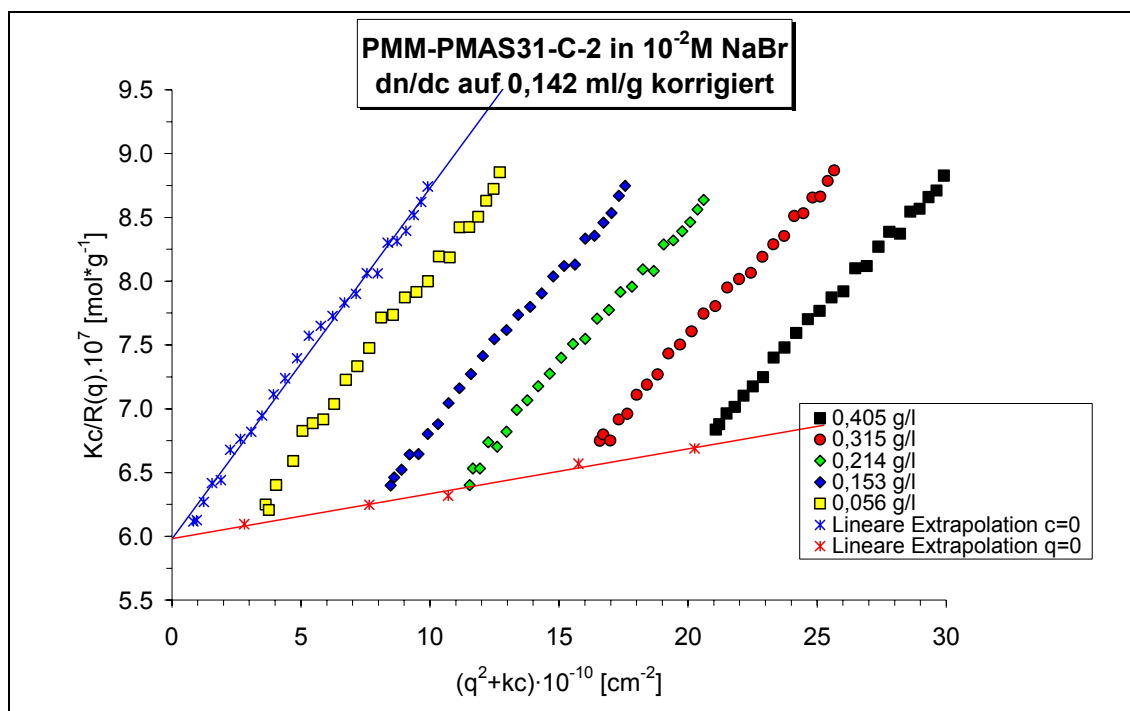
**Abb. 5.31:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PMAS31-C-2 aus 0,01M NaBr auf Mica

Aufgrund der drastischen Bedingungen bei der Esterspaltung in Methanol muß eigentlich davon ausgegangen werden, daß Seitenketten abgespalten werden. Daher wurde mit der zu ungefähr 100 % gespaltenen Probe PMM-PMAS31-C-2 eine komplette Charakterisierung mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung durchgeführt, auch ein GPC-Eluogramm in Wasser wurde gemessen. Die zur Bestimmung der Molmasse benötigten Werte des Brechungsindexinkrements wurden dazu dem Polymer Handbook [78] entnommen. Da die dort angegebenen Werte stark unterschiedlich sind, wurde eine obere und untere Abschätzung der Molmasse vorgenommen, die aber relativ gut zu der erwarteten Molmasse unter Berücksichtigung der Ausgangsmolmasse von  $2,57 \cdot 10^6$  g/mol passen. Durch Spaltung des Esters verringert sich die Monomermasse von 142 g/mol um 56 g/mol auf 86 g/mol, was einem Verlust von 39,4% entspricht. Man erwartet daher Werte von ungefähr  $1,5$ - $1,6 \cdot 10^6$  g/mol.

**Tabelle 5.7:** Lichtstremessungen PMM-PMAS31-C-2 in 0,01 M NaBr-Lösung, in Klammern finden sich die Werte der Ausgangsbürste in MEK

$M_w$ [ $10^6$ g/mol]	$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho$ ( $R_g/R_h$ )
1,1-1,67 (2,57)	37,1 (42,1)	22,2 (25,6)	1,67 (1,64)

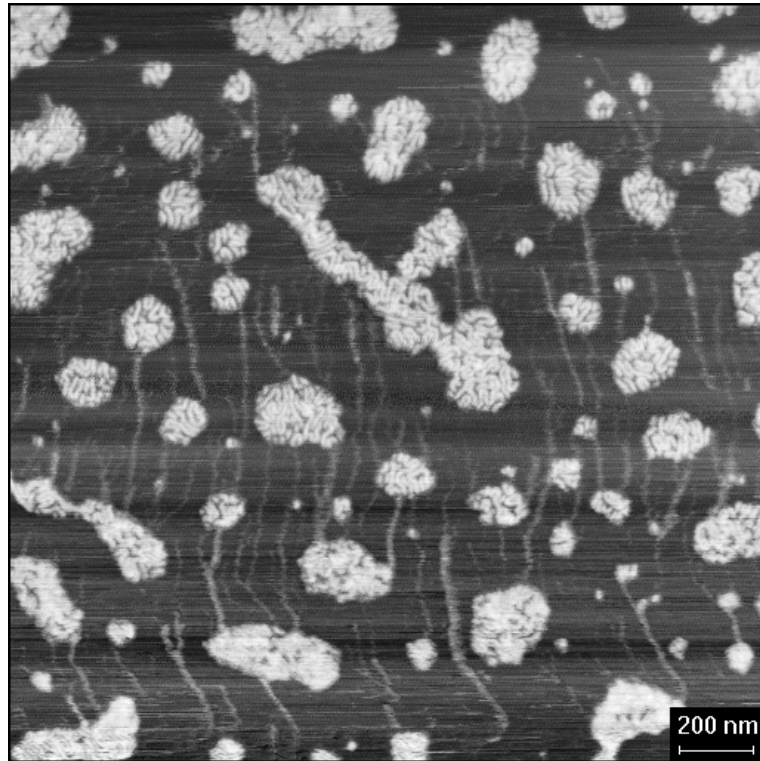
Die angegebenen Molmassen geben die Extremwerte für  $dn/dc = 0,175$  bzw.  $0,142$  ml/g wieder.



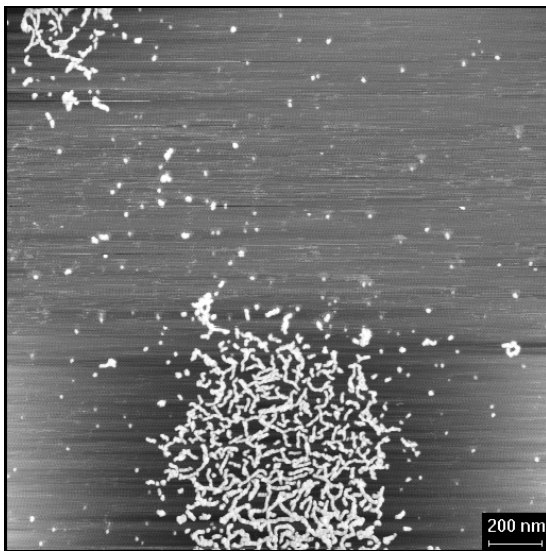
**Abb. 5.32:** Zimmplot PMM-PMAS31-C-2 in 0,01 M NaBr-Lösung ( $dn/dc=0,142$  ml/g)

Unter Annahme des kleineren  $dn/dc$ -Wertes erhält man eine Molmasse, die sehr gut zu der erwarteten paßt. Die kleinere Molmasse, die sich mit dem größeren  $dn/dc$ -Wert ergibt, würde bedeuten, daß ungefähr 30-40 % der Seitenketten abgespalten wurden. Eine GPC-Messung mit Wasser (0,01M  $\text{NaNO}_3$ ) als Eluent ergab jedoch nur einen Peak, so daß man davon ausgehen kann, daß zumindest keine abgespaltenen Seitenarme in der Probe vorhanden sind. Die gemachten AFM-Aufnahmen ergaben im wesentlichen die gleiche Anordnung wie bei der nur teilweise gespaltenen Bürste PMM-PMAS31-C-1, die Form der Bürsten hat sich somit nicht geändert. Da allerdings die Bürstenstruktur auch bei nicht 100%iger Pfropfdichte erhalten bleibt, erlauben die AFM-Bilder jedoch keine quantitative Aussage. Bei der Sulfonierung von PS-Bürsten mit Methacrylathauptkette unter Verwendung konzentrierter Schwefelsäure wurden auch einige Seitenketten abgespalten, die Bürstenstruktur war jedoch intakt geblieben (siehe Abb. 4.33 in [65]). Nimmt man jedoch alle drei Informationen zusammen, so ist es jedoch wahrscheinlich, daß höchstens ein zu vernachlässigender Anteil an Seitenketten abgespalten wird. Die Methode, in Methanol zu verseifen, ist also durchaus gangbar, sie scheint bei reinen PBMA-Bürsten auch die einzige mit quantitativem Umsatz zu sein.

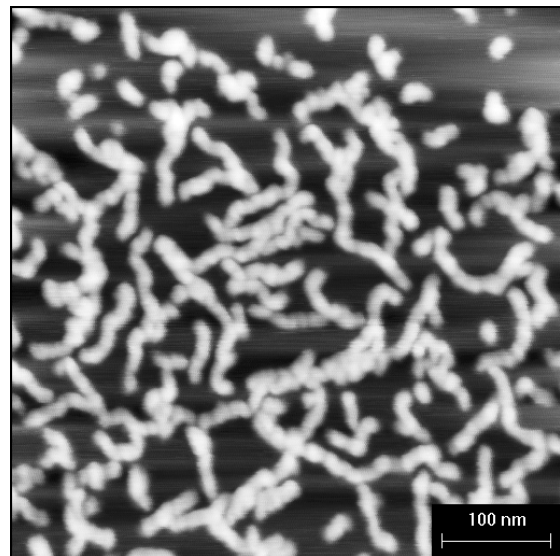
Die AFM-Proben wurden durch Schleuderbeschichtung eines Mica-Plättchens mit einer wäßrigen Lösung der Probe PMM-PMAS31-C-2 hergestellt. Es ergaben sich dabei unterschiedliche Abbildungen, je nachdem, ob der Lösung noch etwas KOH zugesetzt wurde (Abb. 5.33) oder nicht (Abb. 5.34 und Abb. 5.35).



**Abb. 5.33:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PMAS31-C-2 aus Wasser/KOH pH=7 auf Mica



**Abb. 5.34:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PMAS31-C-2 aus Wasser pH=4-5 auf Mica



**Abb. 5.35:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-PMAS31-C-2 aus Wasser pH=4-5 auf Mica



Man erkennt deutliche Unterschiede zwischen diesen beiden Bildern, die sehr gut reproduzierbar waren, so daß von einem starken Effekt des KOH ausgegangen werden kann. Vermutlich spielt die Neutralisation der Polymethacrylsäure hier eine starke Rolle. So ordnen sich die Bürsten auf der Mica-Oberfläche in Inseln an, in denen die Bürsten nebeneinander liegen. Im Falle der freien Polymethacrylsäurebürsten findet man jedoch eine gänzlich andere Ordnung, so liegen die Bürsten zwar auch in Inseln vor, man findet dort allerdings große Lücken. Möglicherweise ist dies durch den niedrigen Dissoziationsgrad – und damit schlechtere Löslichkeit – der freien Polymethacrylsäure im Vergleich zu ihren Salzen bedingt. Für eine 0,25 M Lösung von Polyacrylsäure findet man beispielsweise so niedrige Werte wie 1% [85], woraus sich eine ähnliche Dissoziationskonstante wie für Essigsäure errechnet. Schaut man etwas genauer hin (Abb. 5.35), so kann man Ausbuchtungen oder Einschnürungen entlang der Bürste erkennen, deren Ursache nicht geklärt ist. Es könnte sich dabei möglicherweise um eine innere Strukturbildung handeln, die durch die Dimerisierung der Carbonsäuregruppen auftritt, man kann die Einschnürungen auch in Abb. 5.31 erkennen. Da Polymethacrylsäure einen sehr niedrigen Dissoziationsgrad aufweist, wäre die Ausbildung von dimerisierten Säuregruppen möglich. Durch die Zugabe von KOH verschwinden die Einschnürungen, der Dissoziationsgrad steigt durch die Neutralisierung allerdings auch an, die entstehenden Carboxylatgruppen bilden jedoch auch keine Dimere aus. Solche Einschnürungen können auch durch das Auftreten einer helikalen Konformation der Hauptkette hervorgerufen werden. Die Ausbildung einer Helix ist allerdings aufgrund der normalerweise ataktischen Hauptkette unwahrscheinlich.

### 5.2.2 PMMA-Polymethacrylsäurebürsten

Es wurden insgesamt nur zwei der PBMA-PMMA-Copolymakromonomere einer Esterspaltung unterzogen, wobei es sich bei PMM-64PBMA31-co-30PMMA35 um eine Bürste mit PBMA-Überschuß handelt, während bei PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 der PMMA-Anteil höher liegt. Da sich das Spaltungsprodukt PMM-64PMAS31-co-30PMMA35 nicht mehr lösen ließ, wird in diesem Abschnitt nur über die Probe PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 berichtet.

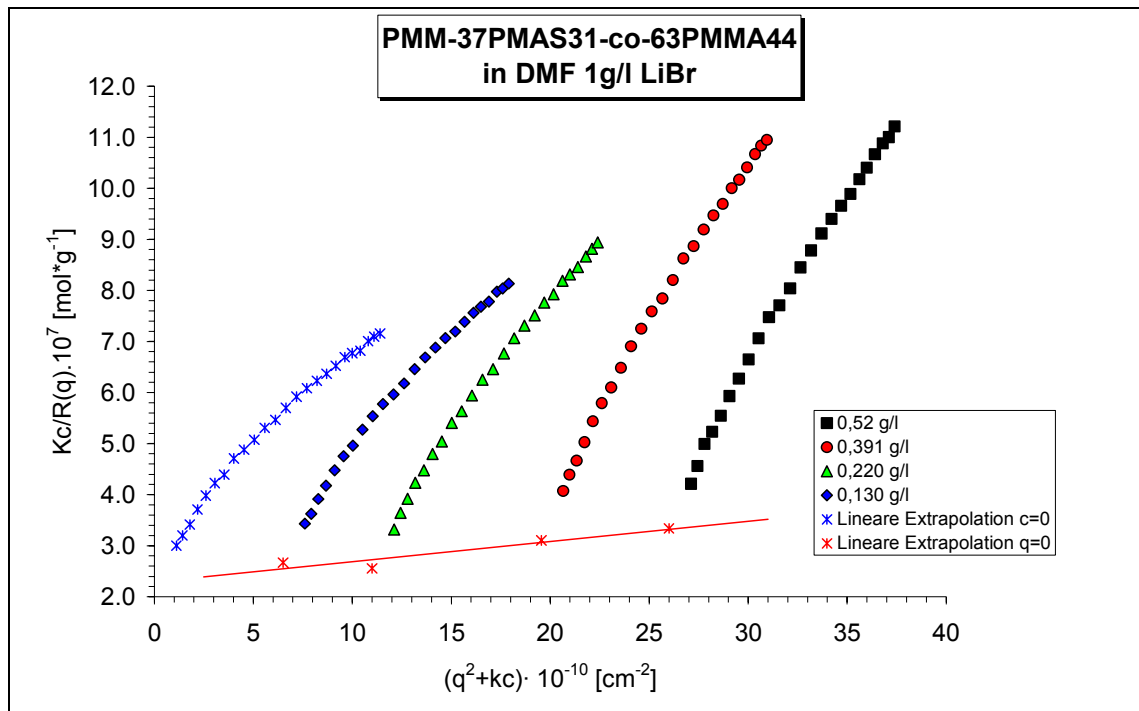
Die Lichtstreucharakterisierung wurde in DMF (1g LiBr/l) durchgeführt, da die Probe weder in Methanol noch in Chloroform vollständig löslich ist. Die erhaltenen Streukurven wiesen besonders für geringe Konzentrationen eine starke Krümmung auf (siehe Abb. 5.36 und Abb. 5.37).

**Tabelle 5.8:** Lichtstremessungen PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 in DMF (1g LiBr/l)

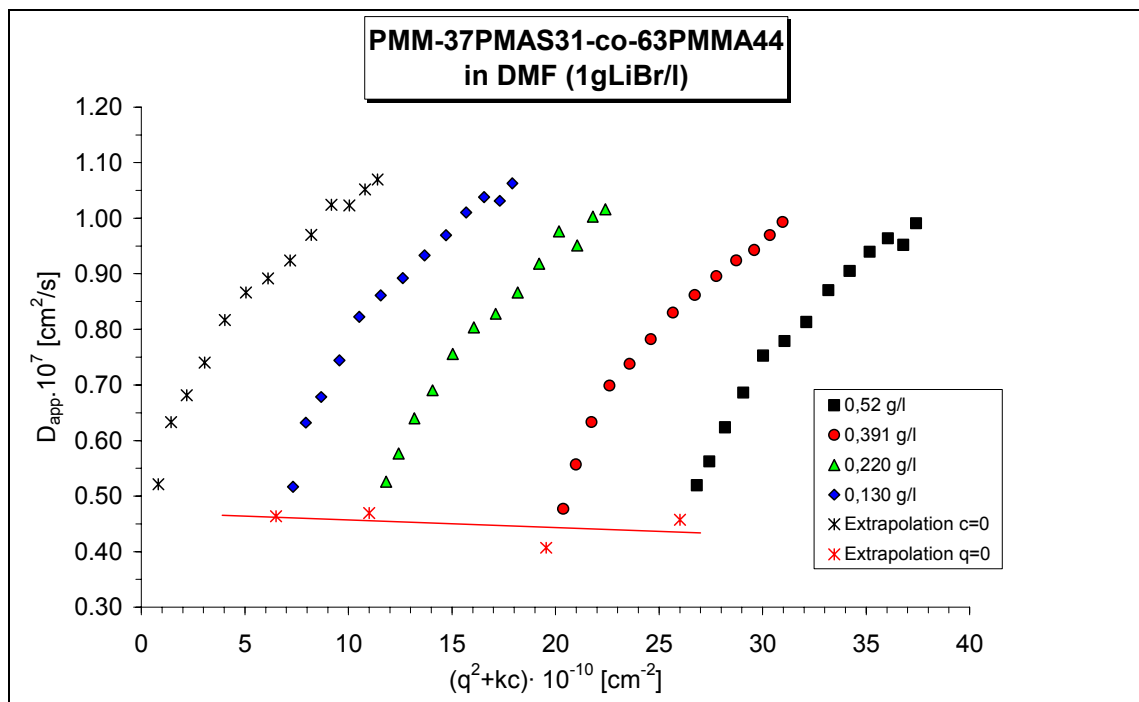
$R_g$ [nm]	$R_h$ [nm]	$\rho (R_g/R_h)$
91,1	56,9	1,60

Die in Tabelle 5.8 aufgeführten Daten sind nicht unbedingt vertrauenswürdig, insbesondere der Trägheitsradius (es wurden die Werte der einzelnen Konzentrationen berechnet und diese gegen  $c$  aufgetragen, aus der Extrapolation ergab sich der oben angegebene Wert). Unter Vernachlässigung der niedrigsten Konzentration erhält man für  $R_g$  den Wert von 98,2 nm. Betrachtet man die zugehörigen Zimplots, so erkennt man, daß eine Extrapolation für  $c$  gegen 0 aufgrund der unterschiedlichen Streukurven nicht exakt durchführbar ist.

Die trotzdem ermittelten Daten passen jedoch einigermaßen zu den für das neutrale Polymer PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 bestimmten Größen (siehe Tabelle 4.6).

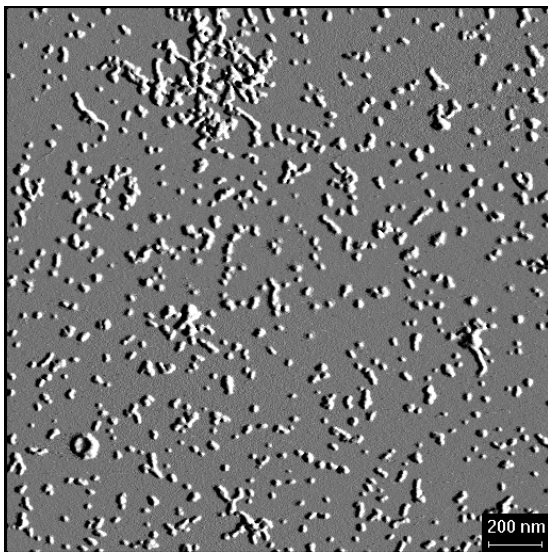


**Abb. 5.36:** Statischer Zimmplot PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 in DMF (Extrapolation über kleine q-Werte, die Extrapolation für c gegen 0 ist hier nicht sinnvoll)

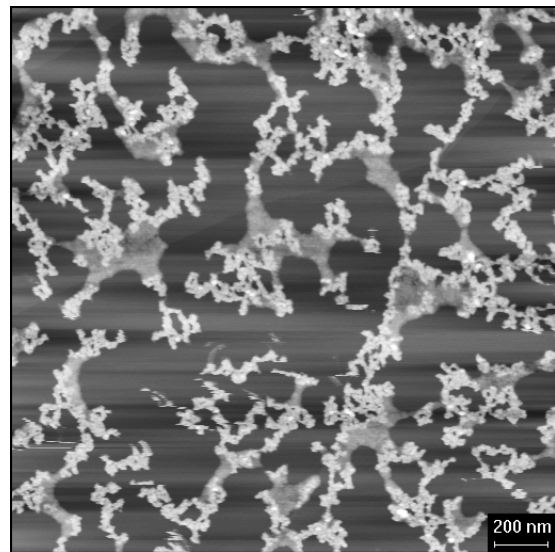


**Abb. 5.37:** Dynamischer Zimmplot PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 in DMF (Extrapolation über kleine q-Werte)

Auf den AFM-Aufnahmen aus Chloroform (etwa 5% DMF zugesetzt) erkennt man auf Mica bürstenförmige Moleküle, die teilweise vereinzelt sind, während auf Graphit inselartige Strukturen ausgebildet werden. Wurde aus DMF schleuderbeschichtet, so erhielt man Aufnahmen, auf denen sowohl vereinzelt Bürsten wie auch Aggregate zu erkennen waren. Die Aufnahmen ähneln denen der neutralen Bürste aus Chloroform oder Dichlormethan, möglicherweise sind die Polymethacrylsäureseitenarme in diesem Fall zu kurz, um einen stärkeren Einfluß beim Beschichten des Substrates zu haben.



**Abb. 5.38:** AFM-Aufnahme (Amplitudenbild) PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 aus Chloroform(DMF) auf Mica



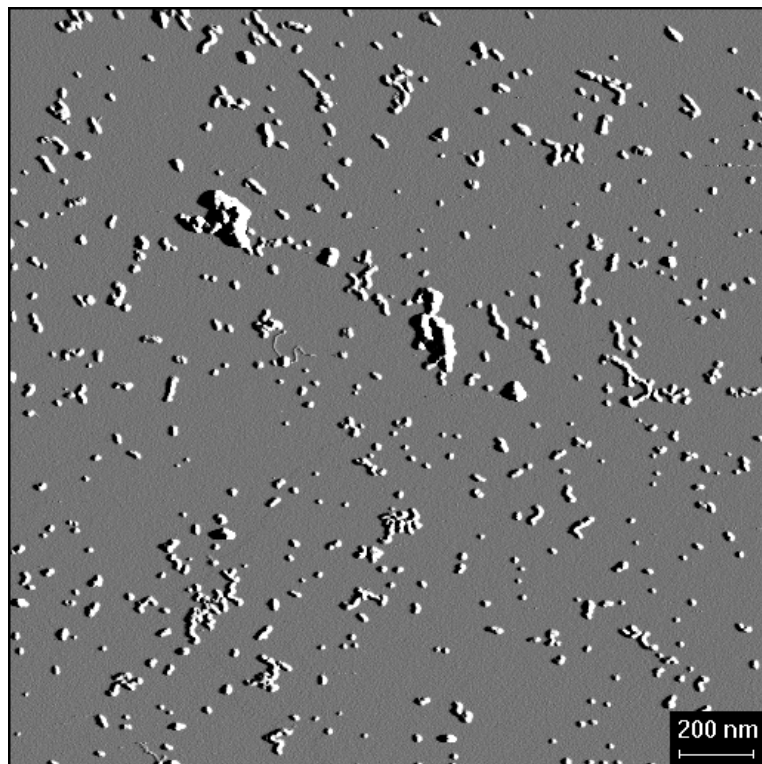
**Abb. 5.39:** AFM-Aufnahme (Höhenbild) PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 aus Chloroform(DMF) auf Graphit

### 5.3 Komplexbildungsversuche mit PMMA-Q-PVP- und PMMA-PMAS-Bürsten

Es ist bekannt, dass Polyionen, die gegensätzlich geladen sind, unlösliche Komplexe bilden, wenn man ihre Lösungen zusammengibt. Aufgrund der besonderen Struktur der Bürsten und der postulierten Entmischung sollte es möglich sein, solche Komplexe in Lösung zu halten, wenn man ein Lösungsmittel verwendet, das den neutralen Bestandteil (hier PMMA) löst. Es wurden für die Versuche die beiden Polyelektrolytbürsten PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB als Polykation und PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 als Polyanion ausgewählt. Als Lösungsmittel wurde DMF benutzt, da es PMMA gut löst. Um Strukturpeaks zu unterdrücken wurde dem DMF

0,1 g LiBr/l zugesetzt (die normalerweise verwendete Konzentration von 1 g/l bereitet im AFM Probleme aufgrund der auftretenden Salzablagerungen).

Es wurden Lösungen mit 0,2 g Polymer/l hergestellt und in Lichtstreuекüvetten zusammengegeben, 20 min nach Präparation wurde die Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung vermessen. Es ergab sich bei allen Mischungsverhältnissen Radien, die größer waren als die der Ausgangsverbindungen. Nach 1d wurden die Lösungen nochmals vermessen, wobei sich bei einigen Proben noch ein Radienzuwachs einstellte. Auch nach einer Woche gab es keinen sichtbaren Niederschlag zu beobachten. AFM-Aufnahmen der Komplexe ergaben allerdings keine regelmäßigen Strukturen. Auch die Bürsten waren als solche in den entstandenen Aggregaten nicht mehr zu erkennen. Als Beispiel soll hier die AFM-Aufnahme der Lösung Nr.4 gezeigt werden, bei der die Probe PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB im Überschuß vorgelegt worden war. Bei den anderen Lösungen waren wesentlich größere Aggregate zu sehen, die die Qualität der Abbildung stark verschlechterten.



**Abb. 5.40:** AFM-Aufnahme (Amplitudenbild) PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB + PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 Lsg. 4 aus DMF auf Mica

**Tabelle 5.9:** Hydrodynamische Radien Mischung PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB (K) und PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 (A) in DMF (0,1 g LiBr/l)

Nr.	Zusammensetzung (Massenanteile)	Ladungsverhältnis Polyionen -:+	R <sub>h</sub> 20 min [nm]	R <sub>h</sub> 1d [nm]
1	75 % A 25 % K	6:1	173	232
2	50 % A 50 % K	2:1	155	149
3	33,3 % A 66,7 % K	1:1	75	78
4	20 % A 80 % K	1:2	72	72

Es ist also möglich, Komplexe der beiden gegensätzlich geladenen Polyionen herzustellen, die nicht ausfallen. Die geringe Kontrolle über die auftretende Struktur ist sicherlich in der unterschiedlichen Größe der verwendeten Proben und ihrer hohen Polydispersität begründet. Möglicherweise muß auch die Wahl des Lösungsmittels überdacht werden. Den AFM-Aufnahmen von PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB aus DMF nach zu urteilen (Abb. 5.27), tritt keine Separation der beiden Bestandteile auf. Man hätte es dann nicht mit geladenen Flecken oder Streifen zu tun, vielmehr wäre die Ladung homogen über die Bürste verteilt, was die großen, unregelmäßigen Aggregate erklären würde.

Gelänge es Bürsten ähnlicher Länge und niedrigerer Polydispersität darzustellen (unter Umständen durch Fraktionierung, siehe Synthesekapitel PMM-24PVP47-co-76PMMA44-Fraktionierung), so sollten besser kontrollierte Aggregate erhalten werden.

## 5.4 Zusammenfassung

Die Homopolymere aus PVP bzw. PBMA ließen sich zu Polyelektrolyten umsetzen und waren der Charakterisierung durch Lichtstreuung und AFM zugänglich. Dabei konnten im Falle der Q-PVP-Polymakromonomere Beobachtungen aus vorangegangenen Arbeiten bestätigt werden.

Die nahezu vollständige Umsetzung einer tert-Butylmethacrylatbürste zur entsprechenden Polymethacrylsäurebürste ist hingegen neuartig. Es konnte durch GPC-Messungen und statische Lichtstreuung kein Abbau von Seitenketten in größerem Maßstab bestätigt werden; AFM-Abbildungen zeigen, daß die Bürstenstruktur intakt bleibt.

Copolymakromonomere, die zu Polyelektrolyten umgesetzt wurden, zeigen starke Eigenschaftsänderungen im Vergleich zu ihren neutralen Ausgangsverbindungen. Es ergeben sich auch starke Unterschiede zu den Homopolyelektrolyten, wie durch die AFM-Aufnahmen gezeigt werden konnte. Bei den Lichtstremessungen konnte festgestellt werden, daß beispielsweise die Änderungen der Radien bei den Copolymeren geringer ausfallen als bei den Homopolymeren, was möglicherweise an der Unlöslichkeit des einen Bürstenbestandteils liegt.

Die Möglichkeit einer Phasenseparation zeigt sich besonders deutlich bei den AFM-Aufnahmen der beiden quaternisierten PVP-PMMA-Copolymerbürsten PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB und PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB. Die Hufeisenform der erstgenannten läßt sich durch Annahme der Phasenseparation im verwendeten Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ ) erklären. Dort ist der quaternisierte Anteil nicht löslich, er kollabiert dann und zwingt der Bürste, zumindest beim Eintrocknen, die gebogene Struktur auf. Bei der zweiten Probe verhält es sich umgekehrt, hier ist der PMMA-Anteil im benutzten Lösungsmittel (Wasser) unlöslich und kollabiert. Da die PMMA-Seitenketten kürzer sind als die PVP-Seitenketten, können erstgenannte innerhalb der Bürste kollabieren. Da es sich weiterhin um ein recht langes Polymakromonomer handelt, treten mehrere solcher Biegungen auf, die Bürste besitzt im eingetrockneten Zustand eine Mäanderstruktur.

Deutlich wurde auch im Falle der Bürsten mit PVP-Überschuß, daß die Seitenkettenlänge der PMMA-Arme einen deutlichen Einfluß auf die Löslichkeits-eigenschaften hat. Aufgrund der recht hohen Polydispersität ist eine Quantifizierung der beobachteten Änderungen jedoch sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich.

Bei den Copolymeren aus PBMA und PMMA, die einer Esterspaltung unterworfen wurden, konnten solche Strukturen nicht beobachtet werden; es gelang allerdings auch nicht, die Bürste in Lösungsmitteln wie Chloroform, die definitiv nur den PMMA-Anteil solubilisieren, zu lösen.

Erste Versuche der Komplexbildung mit gegensätzlich geladenen Polyionen weisen die Polydispersität als Problem aus. Durch die stark unterschiedliche Länge der Bürsten ist es somit sehr unwahrscheinlich 1:1-Komplexe zu erhalten. Da die bisher erhaltenen Aggregate jedoch nicht sedimentieren, ist dieser Ansatz auch sehr erfolgversprechend.

## 6 Polymakromonomere an der Wasser-Luft-Grenzfläche

In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits das Verhalten von Polystyrol- und Poly-2-Vinylpyridin-Bürsten an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht [31,32]. Ziel der damaligen Untersuchungen war es, etwaige Orientierungen auf der Wasseroberfläche zu erhalten bzw. abzubilden, was aufgrund des kettensteifen Charakters der Polymakromonomere durchaus möglich erschien. Durch den Aufbau von Mono- oder Multischichten auf Substraten wie Silizium oder Glas sollte versucht werden, mit Hilfe der beim Tauchen auftretenden Scherung eine Orientierung zu erzwingen. Es stellte sich jedoch heraus, daß eine Orientierung der Bürsten nur in kleinen Domänen möglich war, die jedoch keinen Vorzugsdirektor parallel oder senkrecht zur Tauchrichtung ausbildeten.

Es gelang jedoch, Röntgen-Untersuchungen sowohl an den aufgebauten Schichtsystemen als auch auf der Wasseroberfläche direkt durchzuführen, mit deren Hilfe man Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten bestimmen konnte. Dabei konnte gezeigt werden, daß die durch AFM-Messungen bestimmte Höhe der Bürsten in den Multischichtsystemen wiedergefunden werden konnte. Die Oberflächenrauigkeit der PVP-Bürsten-Filme ist jedoch größer als die eines Filmes aus linearem PVP, was sich durch die vorgegebene Struktur der PMM erklären ließ.

Ausgehend von diesen Grundlagen wurden Untersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymakromonomeren durchgeführt, die in den nachfolgenden Abschnitten genauer ausgeführt werden. Ziel war es, Multischichten der phasenseparierten Copolymakromonomere aufzubauen. Dabei sind hauptsächlich die Bürsten interessant, die einen PMMA-Überschuß aufweisen und deren PVP-Anteil quaternisiert ist. Diese Proben sind nämlich nicht wasserlöslich, lassen sich aber in Chloroform gut lösen und somit spreiten. Aufgrund der Hydrophilie der quaternisierten Seitenketten sollten sich deshalb Orientierungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche erzeugen lassen, wie sie auch schon von Schlüter für Dendrimere mit hydrophoben und hydrophilen Ästen vorgeschlagen wurden [28,29].

Die Untersuchung der Orientierung sollte mit Hilfe von Röntgen- oder Synchrotron-Messungen an der Grenzfläche möglich sein, da PMMA eine deutlich andere Elektronendichte als quaternisiertes PVP aufweisen sollte.



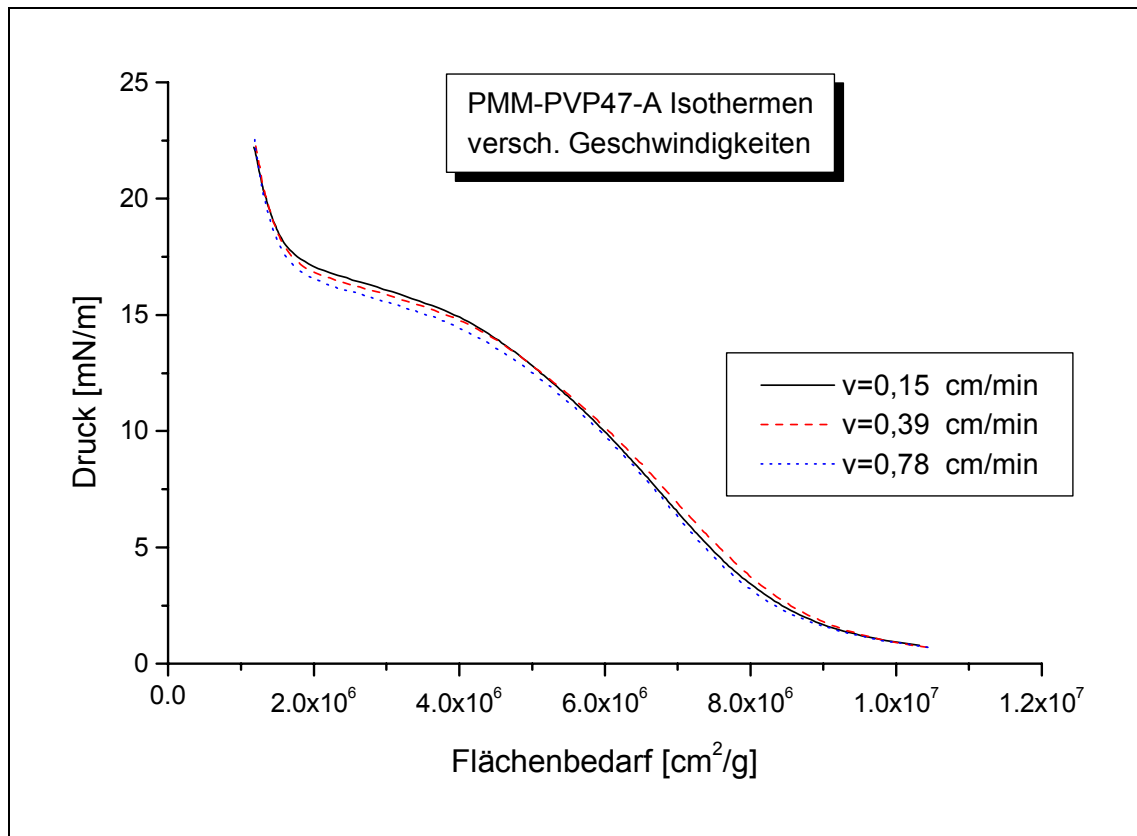
## 6.1 Homopolymer-Bürsten an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Um einen Vergleich mit den oben erwähnten Messungen zu ermöglichen und um etwaige Effekte der Seitenkettenlänge zu ermitteln, wurden Messungen an PVP-Bürsten durchgeführt. Besonders interessant ist in diesem Rahmen das Polymer PMM-PVP47-A, da es sowohl eine längere Seitenkette, als auch eine sehr viel höhere Molmasse als die von N. Hugenberg untersuchte Probe von P. Dziezok aufweist. Es wurden weiterhin die PMMA-Bürsten PMM-PMMA35-B und PMM-PMMA44-D sowie die PBMA-Bürste PMM-PBMA31-C als Vertreter der Homopolymakromonomere untersucht.

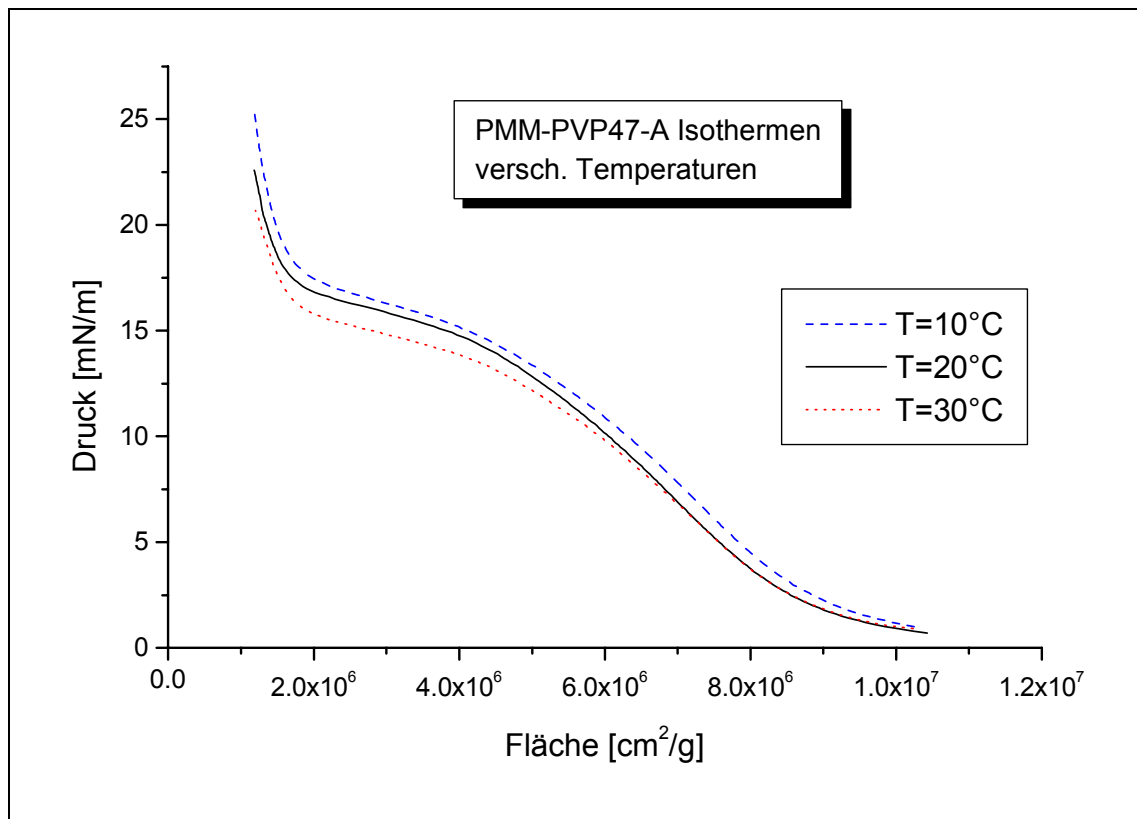
### 6.1.1 Isothermen der PVP-Bürste PMM-PVP47-A

Es wurde zunächst untersucht, ob die bekannten Kompressionsbedingungen auch für Bürsten mit längeren Seitenketten verwendbar sind. Daher wurden Isothermen bei verschiedenen Barrieregeschwindigkeiten aufgenommen (siehe Abb. 6.1), wobei sich zeigte, daß die von N. Hugenberg verwendete Geschwindigkeit von 0,39 cm/min ( $5,5 \text{ cm}^2/\text{min}$ ), was einer Komprimierung um ca. 0,7 % der Ausgangsfläche pro min entspricht, zur Aufnahme auch dieser PVP-Bürsten geeignet ist. Es scheint möglich zu sein, diese Bürsten auch schneller zu komprimieren. Da dies aber bei den Copolymeren nicht mehr gegeben ist, wurden alle weiteren Messungen bei  $v=0,39 \text{ cm/min}$  durchgeführt.

Zusätzlich wurden die Isothermen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um die Messungen mit denen von N. Hugenberg vergleichen zu können. In Abb. 6.2 sind die Isothermen bei drei verschiedenen Temperaturen gezeigt, höhere Temperaturen als  $30^\circ\text{C}$  sind aufgrund der starken Verdunstung der Subphase nicht einfach realisierbar.



**Abb. 6.1:** Schub-Flächen-Diagramm PMM-PVP47-A bei verschiedenen Barrieregeschwindigkeiten. Gespreitet wurden je 50  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 1,36$  g/l)



**Abb. 6.2:** Schub-Flächen-Diagramm PMM-PVP47-A bei verschiedenen Temperaturen. Gespreitet wurden je 50  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 1,36$  g/l)

Man kann erkennen, daß sich im Druckbereich von 0-20 mN/m kaum Unterschiede ergeben, besonders auffällig ist, daß sich im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen  $A_0$ -Werte ergeben. Das Polymer PD9 wurde von P. Dziezok im Rahmen seiner Dissertation [10] synthetisiert und von N. Hugenberg im Rahmen seiner Diplomarbeit [31] untersucht. Die hier angegebenen Werte wurden in Zusammenarbeit mit N. Hugenberg nochmals ermittelt. Die Bürste PD9 hat eine Molmasse  $M_w = 2,7 \cdot 10^6$  g/mol, die Seitenkettenmolmasse beträgt 2350 g/mol.

**Tabelle 6.1:** Flächenbedarf von PVP-Bürsten und linearem PVP

Polymer	$A_0$ [ $10^6$ cm <sup>2</sup> /g]	$M_{\text{Seitenkette}}$ [g/mol]	$A_{0,\text{mon}}$ [Å <sup>2</sup> /Monomer]	$A_{0,\text{SK}}$ [Å <sup>2</sup> /Seitenkette]
PMM-PVP47-A	9,11	5100	15,9	771
PD9	8,08	2350	14,1	315
lin. PVP	50,1	-	87,5	-

**Tabelle 6.2:** Kompressibilitäten von PVP bei  $\pi=7$  mN/m

Polymer	$C_s$ [10 <sup>-2</sup> m/mN]
PMM-PVP47-A	4,1
PD9	3,8
lin. PVP	5,3

Der Wert für das lineare PVP wurde graphisch aus den Isothermen der Diplomarbeit von N. Hugenberg ermittelt.

Vergleicht man den  $A_0$ -Wert, der sich für PMM-PVP47-A ergibt, mit dem für lineares PVP, so sieht man, daß die Bürste einen weitaus geringeren Flächenbedarf pro Monomereinheit aufweist als die linearen Ketten (der Wert für lineare Ketten ist stark von der Barrierengeschwindigkeit abhängig, Literaturwerte [86,87] für lineares PVP liegen niedriger, es fehlt allerdings die Angabe der Barrierengeschwindigkeit). Dieser Befund wurde auch schon für eine Bürste mit kürzeren Seitenketten (PD9) gemacht. Auffallend ist jedoch der unterschiedliche Flächenbedarf der beiden untersuchten Bürsten bezogen auf die Monomereinheit. Da beide Proben mehrmals bei unterschiedlichen Bedingungen gemessen wurden, aber jeweils den gleichen Wert ergaben, kann ein Meßfehler als Ursache ausgeschlossen werden. Möglicherweise enthielt die Probe PD9 wesentlich mehr Makromonomer als die Probe PMM-PVP47-A, allerdings benötigt lineares PVP weitaus mehr Platz als die Bürsten. Die

Kompressibilitäten der beiden Bürsten sind sich sehr ähnlich, der Wert für die lineare Kette weicht von den Literaturwerten jedoch ab, was möglicherweise mit den verwendeten Barrieregeschwindigkeiten zusammenhängt. Die recht hohen Kompressibilitäten weisen darauf hin, daß PVP-Bürsten, wie auch das lineare Polymer, in einem expandiert-flüssigen Zustand vorliegen, wie es für hydrophile Polymere erwartet wird.

Berechnet man mittels Gleichung (6.1) die Filmdicke der Monolage unter Verwendung des Flächenbedarfs einer Monomereinheit und der Annahme einer Festkörperdichte von  $\rho=1,15 \text{ g/cm}^3$  [88], so erhält man für die oben erwähnten Proben die in Tabelle 6.3 zusammengefaßten Ergebnisse.

$$d_F = \frac{m_p}{A \cdot \rho} = \frac{1}{A_0 \cdot \rho} \quad (6.1)$$

mit  $m_p$ : Masse an gespreitetem Polymer  
 A: Flächenbedarf  
 $A_0$ : Flächenbedarf pro Monomereinheit  
 $\rho$ : Festkörperdichte des Polymers

**Tabelle 6.3:** Berechnete Filmdicken von PVP

Polymer	Filmdicke [Å]
PMM-PVP47-A	9,6
PD9	10,8
lin. PVP	1,7

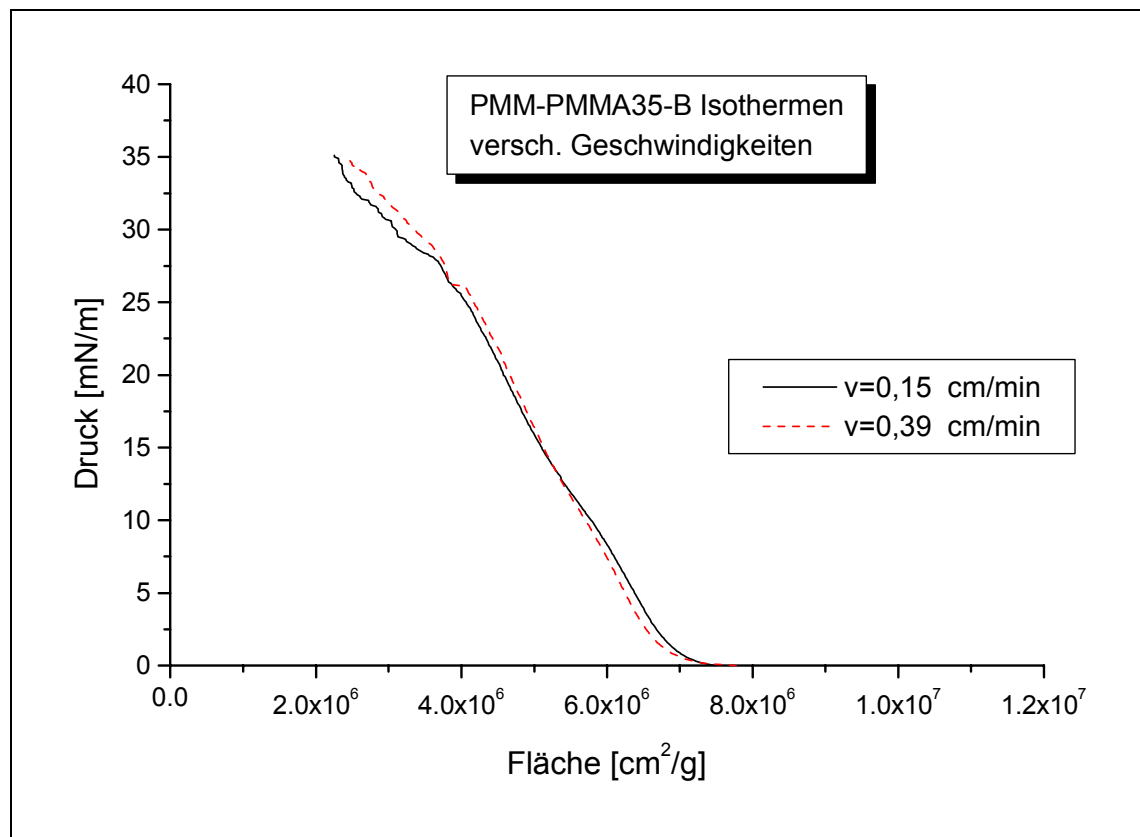
Bei den Filmdicken ist auffällig, daß das lineare Polymer dünnere Filme ausbildet als die Polymakromomere, was sich durch die Struktur der Bürsten ergibt. Vergleicht man die Filmdicken der Bürsten jedoch mit den Werten aus AFM-Messungen, so erkennt man, daß diese recht gut zu den dort ermittelten Höhen passen, obgleich sie etwas niedriger liegen.

### 6.1.2 Isothermen der PMMA-Bürsten

Um einen direkten Vergleich der Copolymere mit den Homopolymeren zu ermöglichen, wurden Isothermen der Proben PMM-PMMA35-B und PMM-PMMA44-D (Abb. 6.3) aufgenommen. Man erhielt somit Isothermen von PMMA-Polymakromonomeren mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen ( $n=35$  bzw.  $n=43$ ),

die einen direkten Vergleich mit der PVP-Bürste PMM-PVP47-A als Repräsentant der verwendeten PVP-Seitenkettenlänge  $n=47$  ermöglicht. Daraus lassen sich dann Vorhersagen für die vermessenen Copolymakromonomere berechnen, die dann mit den Meßdaten verglichen werden können.

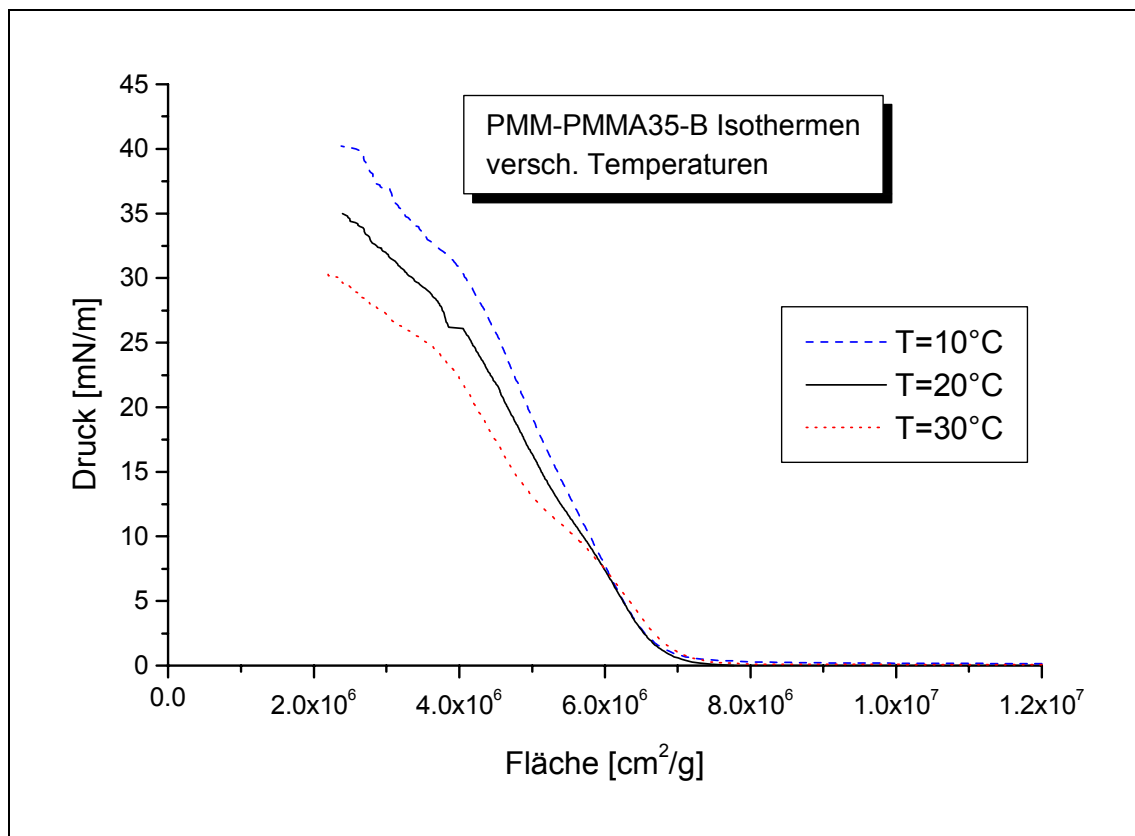
Zunächst mußte auch hier überprüft werden, ob mit denselben Bedingungen wie im Falle der PVP-Bürsten gearbeitet werden kann, zusätzlich wurde auch hier die Temperaturabhängigkeit der Isothermenform untersucht (siehe Abb. 6.4).



**Abb. 6.3.** Schub-Flächen-Diagramm PMM-PMMA35-B bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Gespreitet wurden je 32  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 1,16$  g/l)

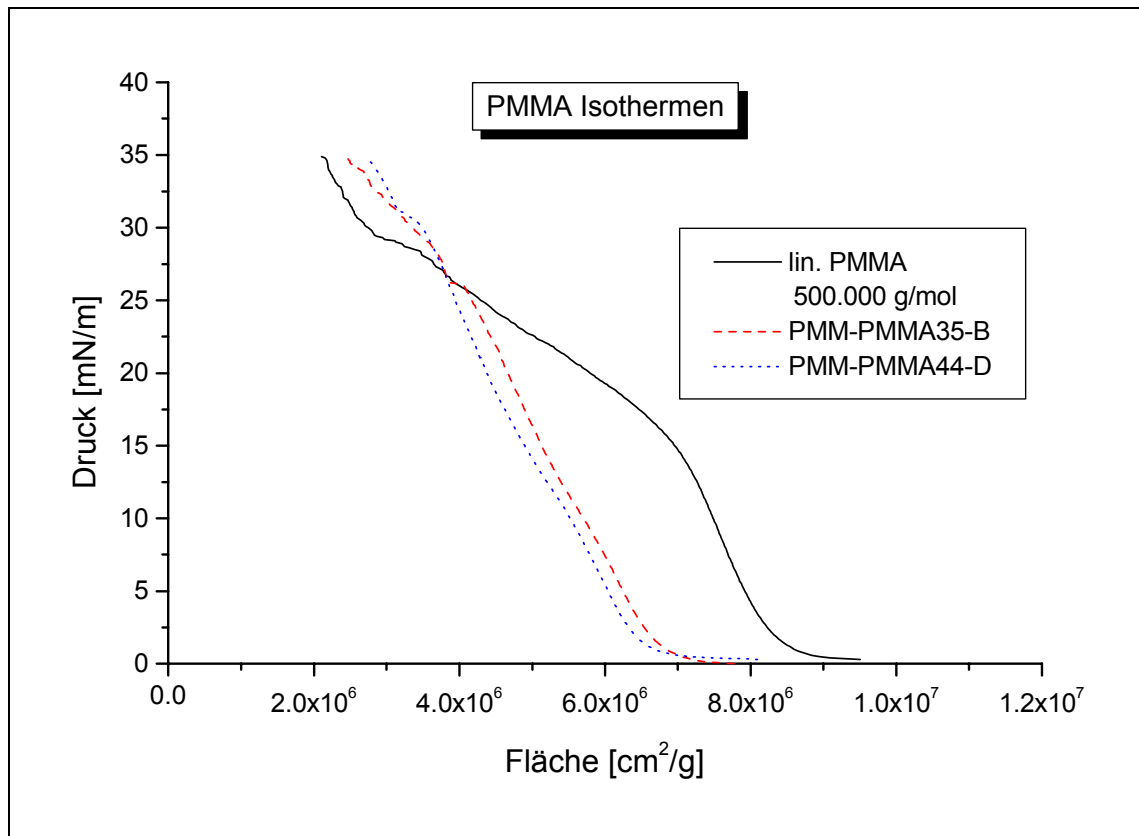
Man erkennt einen leichten Unterschied bei den zwei Isothermen. Da aber bei PMMA-Bürsten eine Reversibilität ab einem Druck von ca. 12 mN/m ungeachtet der Barrierengeschwindigkeit nicht mehr gegeben ist und im Rahmen der Meßgenauigkeit ungefähr die gleichen  $A_0$ -Werte und Kompressibilitäten resultierten, wurde bei der gleichen Geschwindigkeit wie im Falle der PVP-Bürsten (0,39 cm/min) gemessen. Die erwähnte Irreversibilität ist vermutlich in der hohen Glasübergangstemperatur und der Hydrophobie der PMMA-Polymere begründet. Man erkennt auch deutlich, daß der Film ab ca. 25 mN/m kollabiert ist, da man keine durchgehende Isotherme mehr erhält. Am Ende jeder Messung findet sich sogar ein mit bloßem Auge erkennbarer Film auf der

Wasseroberfläche, der starke Verwerfungen aufweist. Bei der temperaturabhängigen Messung ergab sich die Ausbildung eines kleinen Plateaus im Verlauf der 30°C-Isotherme (Abb. 6.4), Ansätze zu diesem sind auch bei 20°C schon sichtbar, im unteren Druckbereich ergeben sich jedoch keine auffälligen Änderungen. Von der Probe PMM-PMMA44-D wurden nur Isothermen bei 20°C und der Geschwindigkeit  $v=0,39$  cm/min aufgenommen, eine graphische Darstellung findet sich in Abb. 6.5.



**Abb. 6.4:** Schub-Flächen-Diagramm PMM-PMMA35-B bei verschiedenen Temperaturen. Gespreitet wurden je 32  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 1,16$  g/l)

Vergleicht man bei den PMMA-Bürsten den Flächenbedarf pro Monomereinheit bei unterschiedlicher Seitenkettenlänge, so erhält man im Rahmen der Meßgenauigkeit den gleichen Wert für alle untersuchten Bürsten, dieser unterscheidet sich jedoch stark von den für lineares PMMA gefundenen Werten (Literaturwert  $A_{0,\text{mon}} = 15,8 \text{ \AA}$  [89]). Die Form der Isothermen ähnelt sich jedoch weitaus stärker als es bei den Isothermen von linearem PVP im Vergleich zu den PVP-Bürsten der Fall ist. Eine Zusammenfassung der PMMA-Werte findet sich in Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5.



**Abb. 6.5:** Schub-Flächen-Diagramm PMMA (linear, PMM-PMMA35-B und PMM-PMMA44-D)

**Tabelle 6.4:** Flächenbedarf von PMMA-Bürsten und linearem PMMA

Polymer	$A_0$ [ $10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ]	$M_{\text{Seitenkette}}$ [g/mol]	$A_{0,\text{mon}}$ [ $\text{\AA}^2/\text{Monomer}$ ]	$A_{0,\text{SK}}$ [ $\text{\AA}^2/\text{Seitenkette}$ ]
PMM-PMMA35-B	6,78	3700	11,3	416
PMM-PMMA44-D	6,55	4500	10,9	490
lin. PMMA	8,34	-	13,9	-

**Tabelle 6.5:** Kompressibilitäten von PMMA bei  $\pi=7 \text{ mN/m}$

Polymer	$C_s$ [ $10^{-2} \text{ m/mN}$ ]
PMM-PMMA35-B	1,7
PMM-PMMA44-D	1,7
lin. PMMA	1,1

Es fällt hier auf, daß das lineare PMMA ebenfalls einen größeren Flächenbedarf als die PMMA-Bürsten aufweist, obgleich es einen deutlich geringeren Flächenbedarf als lineares PVP hat. Dieses Verhalten ließe sich durch die Architektur der Probe erklären, ein Beweis durch beispielsweise Röntgenreflektometrie an der Grenzfläche fehlt. Aufgrund der Hydrophobie und der hohen Glasübergangstemperatur des PMMA liegt dieses vermutlich kollabiert an der Grenzfläche vor. Daher sollte das lineare PMMA keine Monolage ausbilden, die ungefähr die Höhe einer Monomereinheit aufweisen sollte, wie es das lineare PVP vermag. Tatsächlich scheint es Inseln auszubilden, deren Beobachtung auch in der Literatur [57] erwähnt ist. Im Gegensatz zum Polystyrol ist es jedoch polar genug, um einen stabilen Film auszubilden, der gut vermessen werden kann. Die Bürste ist aufgrund ihrer Struktur bereits in der Lage, eine Monoschicht dieser Dicke auszubilden, womit sich natürlich ein etwas geringerer Flächenbedarf ergibt. Berechnet man die Filmdicke unter Annahme einer Festkörperdichte von  $\rho=1,19 \text{ g/cm}^3$  [88] mittels Gleichung (6.1), so erhält man die in Tabelle 6.6 zusammengefaßten Filmdicken.

**Tabelle 6.6:** Berechnete Filmdicken von PMMA

Polymer	Filmdicke [ $\text{\AA}$ ]
PMM-PMMA35-B	12,4
PMM-PMMA44-D	12,9
lin. PMMA	10,1

Es fällt auf, daß die Bürsten eine ähnliche Dicke wie die bereits erwähnten PVP-Bürsten aufweisen, die mit den Höhen der Bürsten auf AFM-Aufnahmen recht gut übereinstimmt.

Die ermittelten Kompressibilitäten erlauben den Schluß, daß die PMMA-Bürsten wie auch das lineare PMMA in einem kondensiert-flüssigen Zustand vorliegen, wie es für Polymere hoher Hydrophobie und Glasktemperatur erwartet wird. Damit stehen sie im Gegensatz zu den PVP-Polymeren.



### 6.1.3 Isothermen der PBMA-Bürste PMM-PBMA31-C

Die Isothermen der Poly-tert-Butylmethacrylat Bürste PMM-PBMA31-C wurde aufgrund der Erfahrungen mit den PMMA-Bürsten bei der gleichen Barrierengeschwindigkeit wie diese aufgenommen (0,39 cm/min). Die resultierende Isotherme ist denen der PMMA-Proben sehr ähnlich, es ergeben sich ähnliche Werte für die Kompressibilität, auch der Flächenbedarf pro Masse ist ähnlich, umgerechnet auf die Wiederholungseinheit ergibt sich damit natürlich ein höherer Flächenbedarf, was in Übereinstimmung mit der Literatur und aufgrund der höheren Masse auch sinnvoll ist (der Literaturwert für lineares PBMA liegt bei  $A_{0,\text{mon}} = 26,9 \text{ \AA}$  [89]). Daß der Wert für lineares PBMA stärker von dem Wert für die Bürste abweicht als im Falle der PMMA-Bürsten, liegt sicherlich in der höheren Hydrophobizität des PBMA begründet, die höhere Filmdicke (s.u.) paßt daher auch gut in dieses Bild. Die Isotherme findet sich in Abb. 6.25 (Kapitel 6.2.3), die gemessenen Werte sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

**Tabelle 6.7:** Flächenbedarf der PBMA-Bürste PMM-PBMA31-C

Polymer	$A_0$ [ $10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ]	$M_{\text{Seitenkette}}$ [g/mol]	$A_{0,\text{mon}}$ [ $\text{\AA}^2/\text{Monomer}$ ]	$A_{0,\text{SK}}$ [ $\text{\AA}^2/\text{Seitenkette}$ ]
PMM-PBMA31-C	6,0	4500	14,2	449

Die Kompressibilität bei  $\pi = 7 \text{ mN/m}$  ergibt sich zu  $C_s = 1,7 \text{ m/mN}$ , liegt also ähnlich wie die der PMMA-Polymakromonomere, was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für lineare Polymere ist. PBMA-Bürsten gehören also wie die PMMA-Bürsten zu den Polymeren, die kondensiert-flüssige Phasen an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausbilden.

Berechnet man die Filmdicke nach Gleichung (6.1) mit  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ , so ergibt sich  $d_f = 16,7 \text{ \AA}$ , was auch recht gut zu den Höhen aus AFM-Messungen paßt.

## 6.2 Copolymer-Bürsten an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Messungen an Homopolymakromonomeren vorgestellt wurden, ist es möglich, die Copolymer-Messungen im Vergleich dazu vorzustellen und einzuordnen.

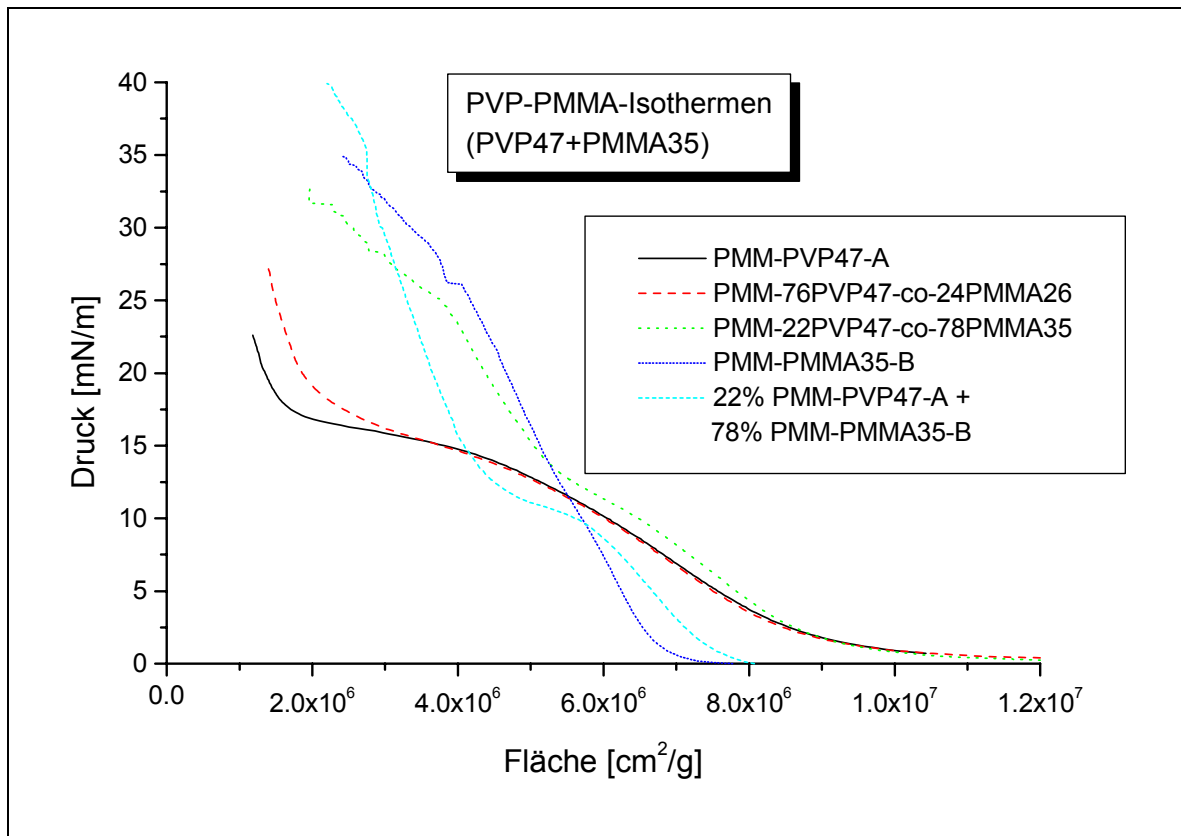
### 6.2.1 Isothermen der PVP-PMMA-Bürsten

Aufgrund der großen Unterschiede der Isothermenform, der unterschiedlichen Kompressibilitäten und des Monomerflächenbedarfs der Homopolymakromonomere sind bei diesen Copolymeren starke Unterschiede je nach Zusammensetzung zu erwarten.

Geht man davon aus, daß sich der PVP-Anteil aufgrund seiner größeren Hydrophilie (der Stickstoff kann durch das Wasser (pH=5) protoniert werden und damit eine positive Ladung tragen) besser auf der Wasseroberfläche verteilt, so sollten die Bürsten einen Flächenbedarf in der Gegend der reinen PVP-Bürsten haben, beim Komprimieren jedoch sollte der PMMA-Anteil zu einer geringeren Kompressibilität beitragen.

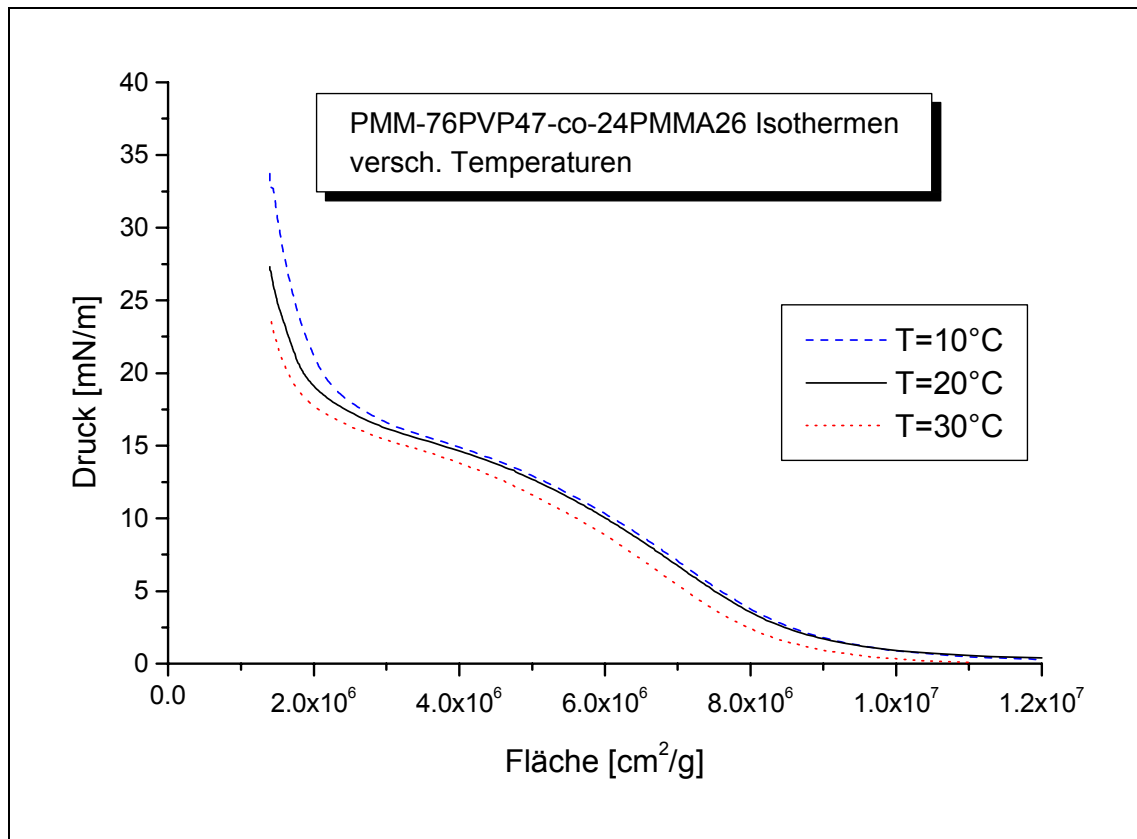
Zunächst sollen hier die Copolymerproben PMM-76PVP47-co-24PMMA26 und PMM-22PVP47-co-78PMMA35 mit den Bürsten PMM-PVP47-A und PMM-PMMA35-B als den Vertretern der beiden Extreme verglichen werden, die Isothermen dazu finden sich in Abb. 6.6. Aufgenommen wurden alle Isothermen mit der Geschwindigkeit  $v=0,39$  cm/min.

Von den Bürsten PMM-76PVP47-co-24PMMA26 und PMM-22PVP47-co-78PMMA35 wurden auch Isothermen bei 10 °C und 30 °C aufgenommen, sie sind in den Abbildungen Abb. 6.7 und Abb. 6.8 zu sehen.

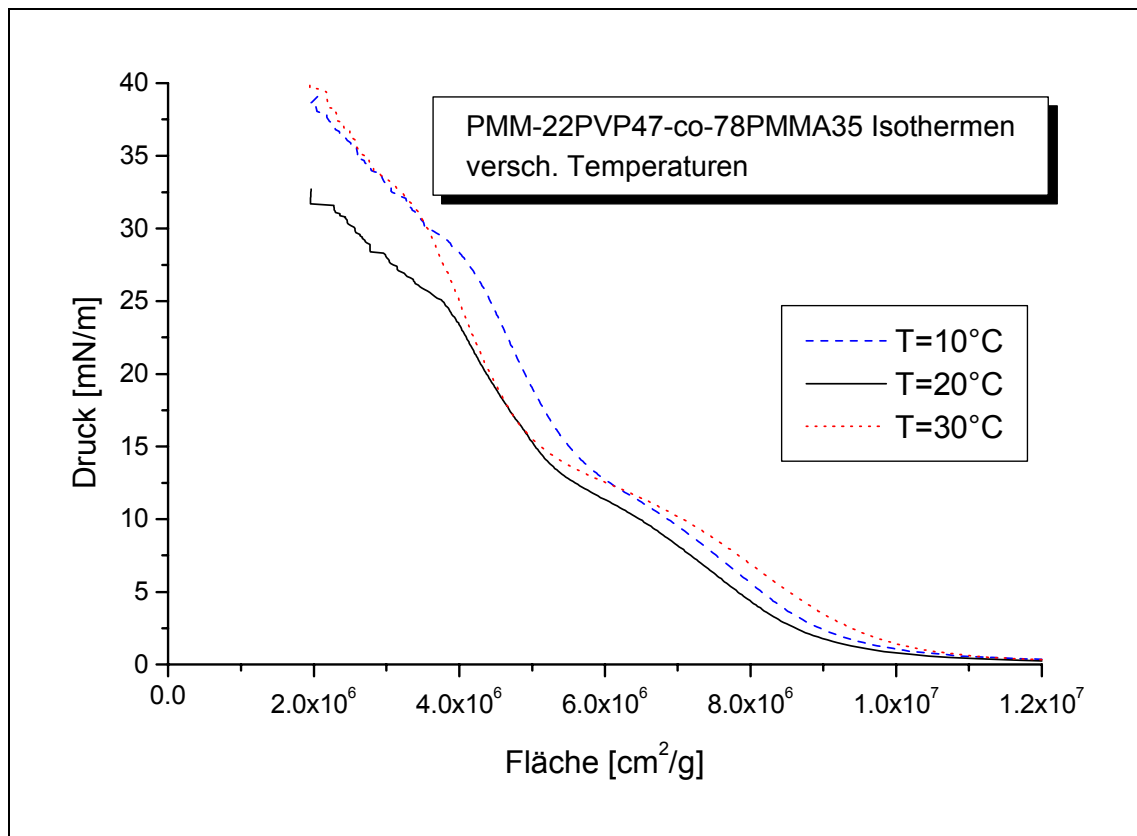


**Abb. 6.6:** Schub-Flächen-Diagramm der PVP47- und PMMA35-Systeme. Die Spreitmengen sind den jeweiligen Isothermen der Komponenten zu entnehmen.

Man erkennt, daß sich der Flächenbedarf tatsächlich durch den PVP-Anteil dominieren läßt, die Kompressibilität jedoch auch. Dieser Befund mag seine Ursache in der verwendeten Seitenkettenlänge haben, da die PMMA-Seitenketten in beiden Fällen kürzer sind als die PVP-Seitenketten, im Falle des PMM-76PVP47-co-24PMMA26 sind sie sogar nur ungefähr halb so lang wie die PVP-Seitenketten. Nimmt man an, daß sie aufgrund der Hydrophobie des PMMA innen liegen, so ist klar, daß das PVP den Flächenbedarf und die Kompressibilität dominiert. Erst ab einem gewissen Druck kommt dann der Beitrag des inneren Teils zum Tragen, der Druck steigt beim Komprimieren dann schneller an als bei der reinen PVP-Bürste. Um zwischen einer Mischung von Homopolymakromonomeren einerseits und Copolymakromonomeren andererseits unterscheiden zu können, wurde auch eine Mischung von PMM-PVP47-A und PMM-PMMA35-B vermessen, die in ihrer Zusammensetzung der Copolymerbürste PMM-22PVP47-co-78PMMA35 entsprach. Der Verlauf ist auch in Abb. 6.6 wiedergegeben und unterscheidet sich deutlich von der Isotherme der Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35.



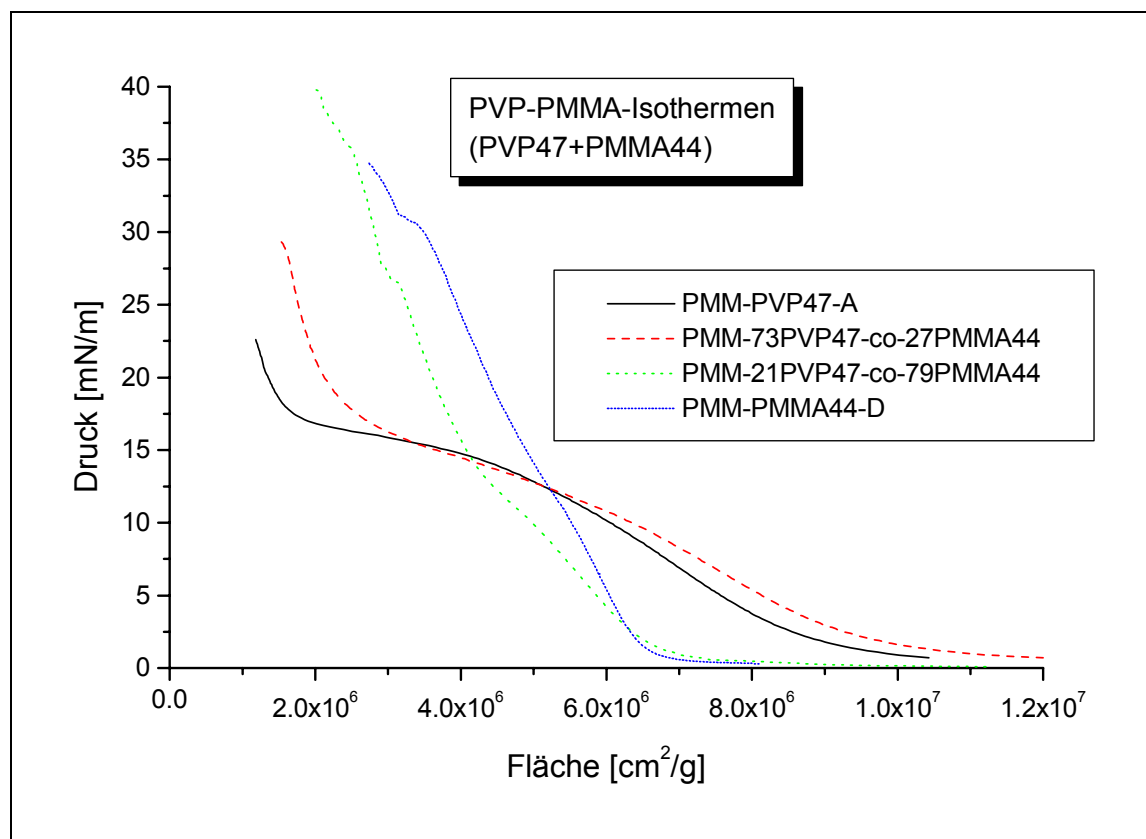
**Abb. 6.7:** Schub-Flächen-Diagramm PMM-76PVP47-co-24PMMA26 bei verschiedenen Temperaturen. Gespreitet wurden je 50  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 1,16$  g/l).



**Abb. 6.8:** Schub-Flächen-Diagramm PMM-22PVP47-co-78PMMA35 bei verschiedenen Temperaturen. Gespreitet wurden je 33  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 1,26$  g/l).

Auffallend ist, daß sich die Isothermen beider Proben bei unterschiedlichen Temperaturen nicht sehr stark ändern. Im Falle des PMM-76PVP47-co-24PMMA26 dies nicht überraschend, da sich die reine PVP-Bürste PMM-PVP47-A sehr ähnlich verhält. Im Falle des PMM-22PVP47-co-78PMMA35 hätte man jedoch für die Lage der 30 °C-Isotherme etwas anderes erwartet, es sollte einen ähnlichen Verlauf wie bei PMM-PMMA35-B ergeben. Die deutlichere Ausprägung des Plateaus ist jedoch zu erkennen, möglicherweise liegt bei dieser Messung ein Spreitfehler vor. Die aus den Isothermen bei 20 °C ermittelten Werte für den Flächenbedarf und die Kompressibilität sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Nachdem die Systeme mit den unterschiedlichen Seitenketten betrachtet wurden, sollen jetzt noch kurz die beiden Proben PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und PMM-73PVP47-co-27PMMA44 angesprochen werden. Aus Zeitgründen konnten hier jedoch keine Isothermen bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Beide Isothermen wurden wiederum mit  $v=0,39$  cm/min aufgenommen, als Vergleichsproben dienen hier PMM-PVP47-A und PMM-PMMA44-D.



**Abb. 6.9:** Schub-Flächen-Diagramme der PVP47- und PMMA44-Systeme. Gespreitet wurden je 100  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 0,5$  bzw.  $0,52$  g/l), im Falle des PMM-PVP47-A 50  $\mu$ l ( $c = 1,36$  g/l).

Hier zeigt sich ganz offensichtlich, daß neben der zahlenmäßigen Zusammensetzung (bezogen auf Monomereinheiten) auch die Länge der Seitenketten bzw. ihr Längenverhältnis eine deutliche Rolle spielen. War in den vorangegangenen Fällen die PMMA-Kette kürzer als die PVP-Kette, so ist sie hier von ungefähr gleicher Länge (PVP:  $n=47$ , PMMA:  $n=44$ ), das bedeutet, daß sie nicht mehr so einfach in der Lage ist, im Inneren der Bürste zu verschwinden.

Der Verlauf der PMM-73PVP47-co-27PMMA44-Isotherme ist dem der PMM-76PVP47-co-24PMMA26-Isotherme sehr ähnlich, auch der ermittelte Flächenbedarf sowie die Kompressibilität (siehe Tabelle 6.8) sind annähernd gleich. Daraus läßt sich schließen, daß die Überschußkomponente PVP47 hier den stärkeren Einfluß hat. Im Falle der PMM-21PVP47-co-79PMMA44-Isotherme ergibt sich im Vergleich zu PMM-22PVP47-co-78PMMA35 ein deutlicher Unterschied: hier übernimmt das PMMA die dominierende Rolle, wie es für die Überschußkomponente auch eigentlich zu erwarten ist. Das im Vergleich zu PMM-PMMA35-D deutlicher ausgeprägte Plateau ist sehr wahrscheinlich auf den PVP-Gehalt zurückzuführen.

**Tabelle 6.8:** Flächenbedarf und Kompressibilität der PVP-, PMMA- und PVP-PMMA-Bürsten

Polymer	$A_0$ [ $10^6$ cm <sup>2</sup> /g]	$C_s$ [ $10^{-2}$ m/mN] bei $\Pi=7$ mN/m
PMM-PMMA35-B	6,78	1,7
PMM-22PVP47-co-78PMMA35	9,15	3,6
PMM-76PVP47-co-24PMMA26	9,01	4,3
PMM-PVP47-A	9,11	4,1
PMM-73PVP47-co-27PMMA44	9,94	4,6
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	6,75	3,1
PMM-PMMA44-D	6,55	1,7

Mit Hilfe der gemessenen Isothermen der Homopolymakromonomere PMM-PVP47-A sowie PMM-PMMA35-B oder PMM-PMMA44-D lassen sich Isothermen für die Copolymakromonomere PMM-76PVP47-co-24PMMA26 und PMM-22PVP47-co-78PMMA35 bzw. PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und PMM-73PVP47-co-27PMMA44 berechnen und mit den gemessenen vergleichen. Eine thermodynamische Beschreibung der binären Mischung von Segmenten liefert das Modell von Goodrich und Gaines [50]. Zum Berechnen des Flächenbedarfs der Mischungen wird Gleichung (6.2) verwendet. Es gilt für ideale Mischungen, daß sich der gesamte Flächenbedarf

anteilmäßig aus dem Bedarf der jeweiligen Komponenten zusammensetzt. Unter Mischungen werden in diesem Fall auch Copolymere verstanden.

$$\langle A_{\pi} \rangle_{ideal} = X_1 A_{1\pi} + X_2 A_{2\pi} \quad (6.2)$$

mit  $\langle A_{\pi} \rangle_{ideal}$ : Mittlere Fläche bei Druck  $\pi$   
 $X_i$ : Molenbruch der Komponente  $i$   
 $A_{i\pi}$ : Fläche der Komponente  $i$  bei Druck  $\pi$

Diese Gleichung gilt auch für unmischbare Komponenten, allerdings treten dann positive Excess-Flächen auf. Die Excess-Fläche ergibt sich nach Gleichung (6.3) aus der Differenz der Ideal-Fläche und der experimentell bestimmten, woraus sich mittels Gleichung (6.4) die Gibbs Freie Mischungsenergie berechnen läßt.

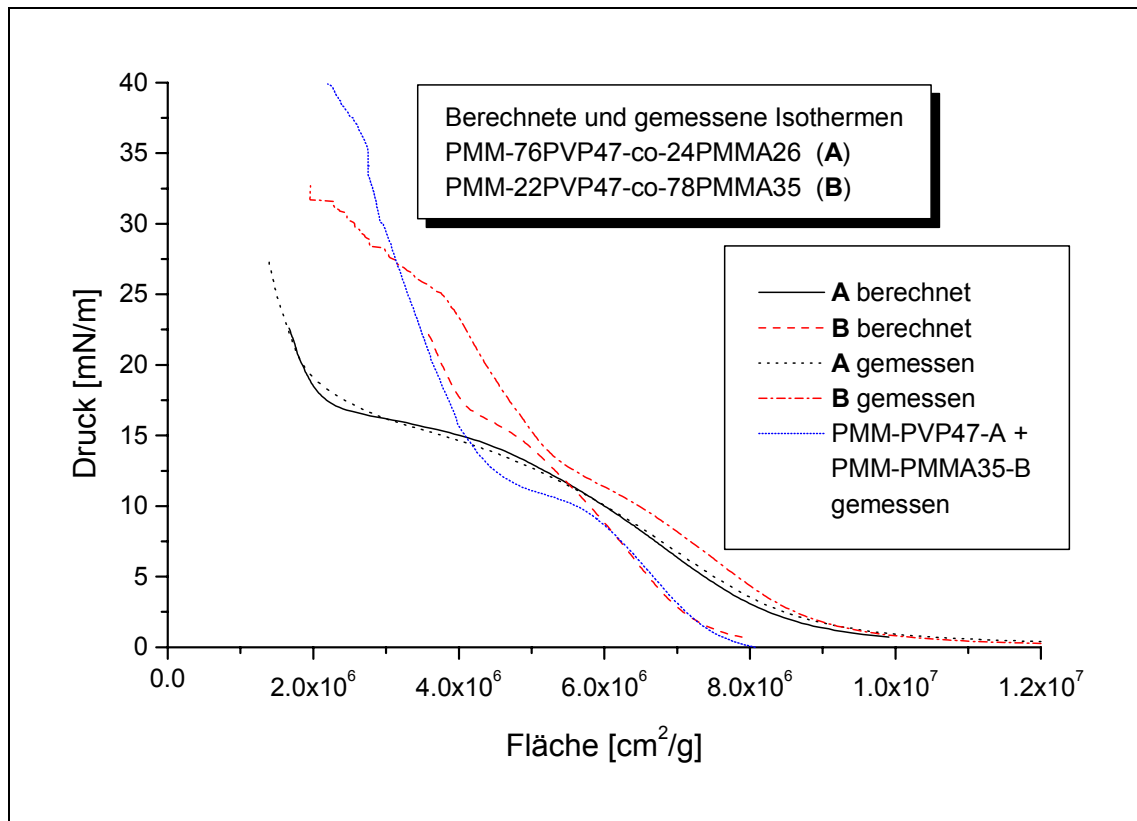
$$\langle A_{\pi} \rangle_{Excess} = A_{\pi exp} - \langle A_{\pi} \rangle_{ideal} \quad (6.3)$$

mit  $\langle A_{\pi} \rangle_{Excess}$ : Excess-Fläche bei Druck  $\pi$   
 $A_{\pi exp}$ : experimentell bestimmte Fläche bei Druck  $\pi$

$$\Delta G_{\pi}^{excess} = \int_0^{\pi} \langle A_{\pi} \rangle_{excess} d\pi \quad (6.4)$$

Alle Formeln gelten streng nur dann, wenn sich die beiden Komponenten im gleichen Phasenzustand befinden, im Übergangsbereich sind deshalb die stärksten Abweichungen zu erwarten.

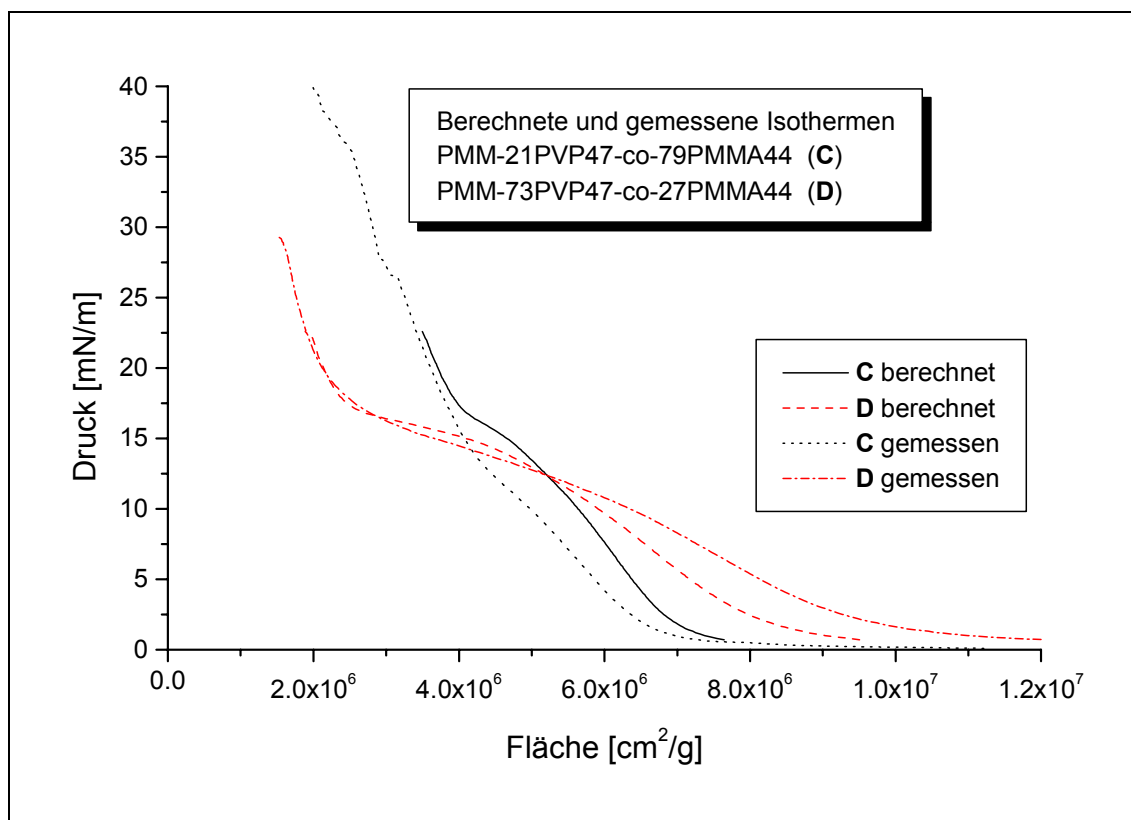
In den folgenden Abbildungen werden die berechneten und gemessenen Isothermen der Copolymakromonomere dargestellt, sowie die berechneten Excess-Flächen.



**Abb. 6.10:** Berechnete und gemessene Schub-Flächen-Diagramme der PVP47- und PMMA35-Systeme

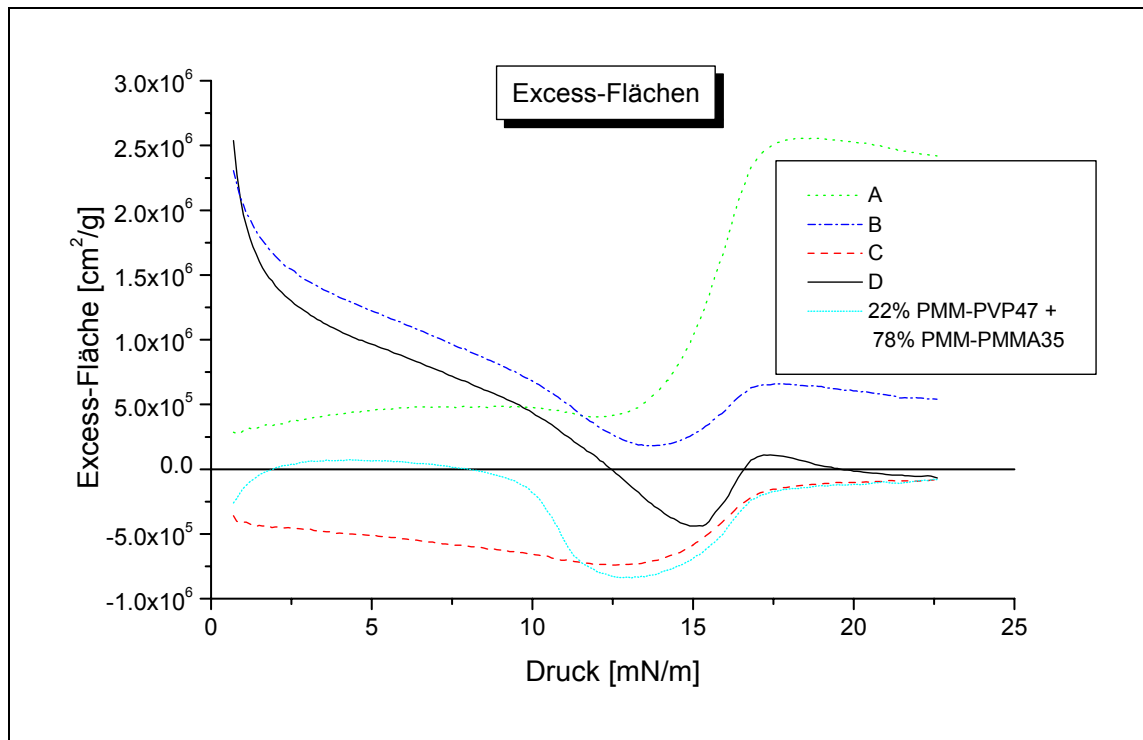
Man erkennt in Abb. 6.10 eine recht gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Isotherme für den Fall des PMM-76PVP47-co-24PMMA26 und der Mischung aus PMM-PVP47-A und PMM-PMMA35-B in der Zusammensetzung von PMM-22PVP47-co-78PMMA35. Für den Fall des PMM-22PVP47-co-78PMMA35 ergibt sich jedoch eine recht große Abweichung vom berechneten Kurvenverlauf, was auf eine Unmischbarkeit der beiden Komponenten hindeuten könnte (siehe auch Abb. 6.12). Die Berechnungen sind jedoch nur erlaubt, solange sich beide Komponenten im gleichen Phasenzustand – hier der flüssig-analoge – befinden, das bedeutet bis zu einem Druck von  $\pi=10$  mN/m. Man erkennt bei der Mischung dann auch deutlich den Einfluß, den das PMM-PMMA35-B ausübt, bei PMMA beginnt dort nämlich das Plateau der Koexistenzphase.





**Abb. 6.11:** Berechnete und gemessene Schub-Flächen-Diagramme der PVP47- und PMMA44-Systeme

Für die Systeme aus ungefähr gleich langen PVP- und PMMA-Seitenketten ergeben sich in keinem Fall gute Übereinstimmungen bei den berechneten und gemessenen Isothermen, wobei kein eindeutiger Trend festzustellen ist. So ergibt sich für den Fall PMM-21PVP47-co-79PMMA44 immer eine negative Excess-Fläche, was auf eine gute Mischbarkeit hindeutet, während das PMM-73PVP47-co-27PMMA44 erst für höhere Drücke negative Werte aufweist, vorher jedoch positive Excess-Flächen liefert. Dies kann als Hinweis auf eine Unmischbarkeit verstanden werden. Auch hier gilt, daß Vergleiche eigentlich nur erlaubt sind, solange sich die Systeme in einem flüssigen Zustand befinden, also nur bis zu einem Druck  $\pi=10$  mN/m.



**Abb. 6.12:** Berechnete Excess-Flächen der Copolymermischungen aus PMMA und PVP

Der Verlauf der Kurven in Abb. 6.12 läßt keinen eindeutigen Trend erkennen. So ist die Excess-Fläche und damit auch die freie Mischungsenergie für den Fall PMM-21PVP47-co-79PMMA44 immer negativ, was auf eine gute Mischbarkeit hindeutet. Für die Mischung der Komponenten PMM-PVP47-A und PMM-PMMA35-B ergibt sich im unteren Druckbereich bis 10 mN/m ein annähernd ideales Mischungsverhalten, während die anderen Proben deutlich positive Excess-Flächen und damit auch positive Mischungsenergien liefern. Dies steht im Gegensatz zu den Literaturdaten von Gabrielli [90], die für die Mischung von linearem PVP mit linearem PMMA bei verschiedenen Zusammensetzungen durchgehend negative Mischungsenergien findet. Allerdings wurden diese Messungen auf gepufferten Subphasen bei höheren pH-Werten als die hier vorgestellten Messungen durchgeführt.

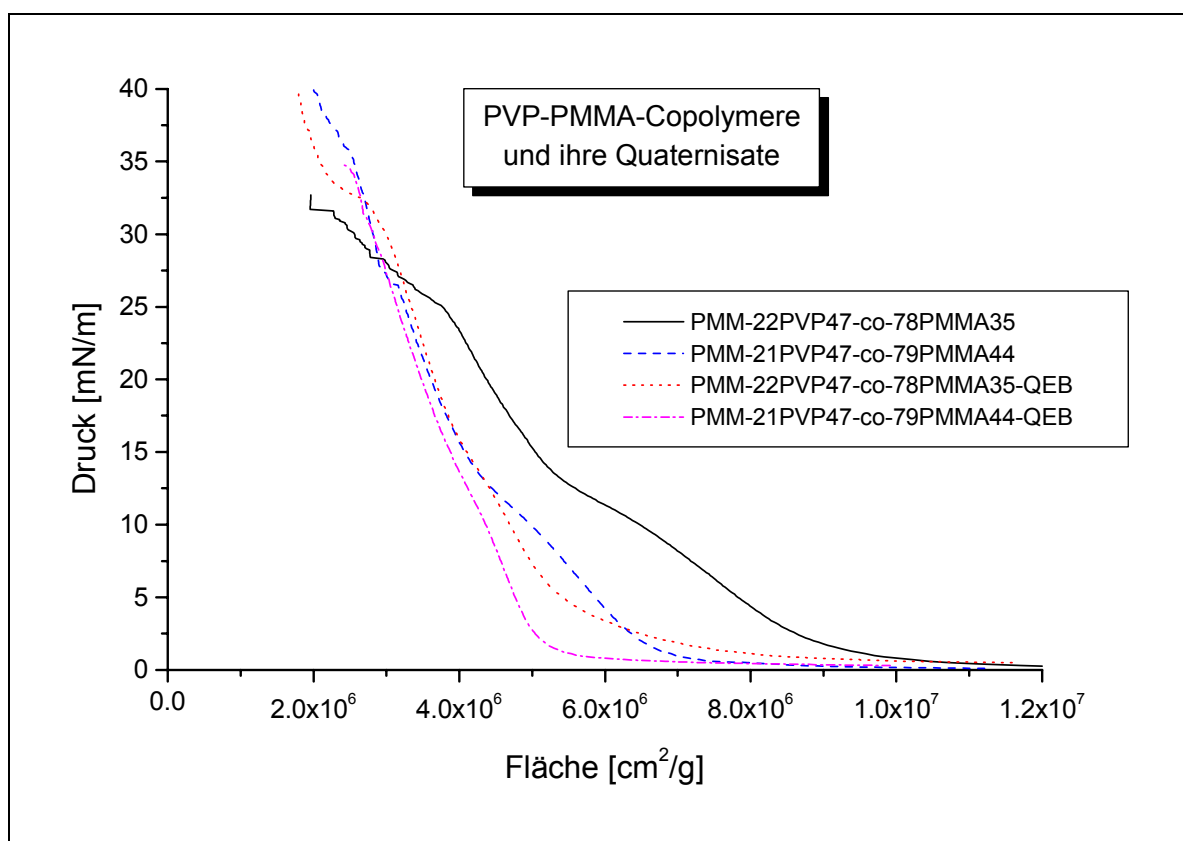
Daß sich der Flächenbedarf von PVP mit dem pH-Wert stark ändern kann, ist nicht verwunderlich, schließlich handelt es sich bei Pyridinen um Basen. Das verwendete Milli-Q-Wasser weist zusätzlich dazu einen pH-Wert von 5-5,5 auf, ist also durchaus in der Lage den Stickstoff zu protonieren, wenn auch nicht in einem Maße, daß Wasserlöslichkeit eintritt. Messungen am Copolymer PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB ergaben für verschiedene pH-Werte teilweise deutlich andere Isothermen, was im folgenden diskutiert wird.

## 6.2.2 Isothermen der quaternisierten PVP-PMMA-Bürsten

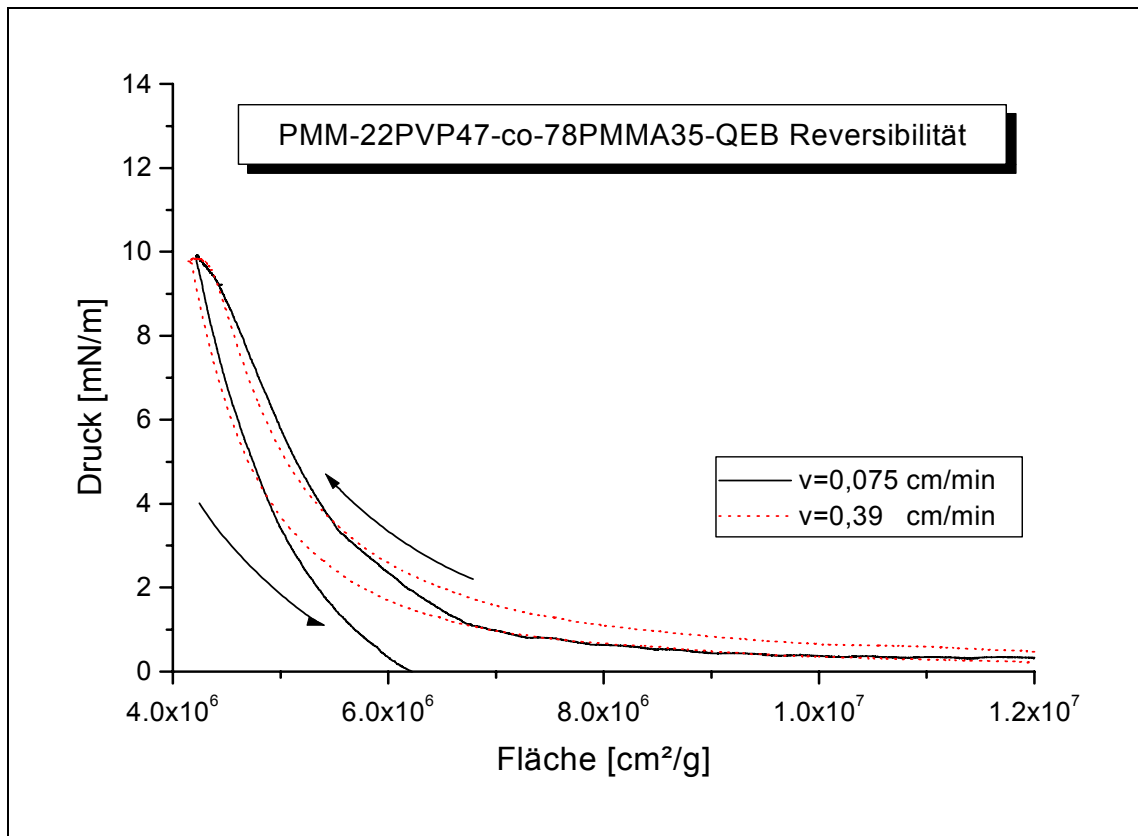
Aufgrund der recht guten Wasserlöslichkeit der quaternisierten Copolymerbürsten PMM-76PVP47-co-24PMMA26-QMT, PMM-73PVP47-co-27PMMA35-QEB und PMM-73PVP47-co-27PMMA44-QEB wurden mit diesen Systemen keine Messungen durchgeführt.

Zunächst soll das Copolymer PMM-22PVP47-co-78PMMA35 im Vergleich mit der quaternisierten Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB betrachtet werden. Die Messung der Isothermen geschah auch hier mit einer Barrierengeschwindigkeit von  $v=0,39$  cm/min, eine Reversibilität ist bei dem quaternisierten System allerdings nicht gegeben, bzw. es tritt eine starke Hysterese auf.

Die Isothermen der beiden Proben sind zusammen mit denen von PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB in Abb. 6.13 dargestellt, die Reversibilitätsmessungen in Abb. 6.14.

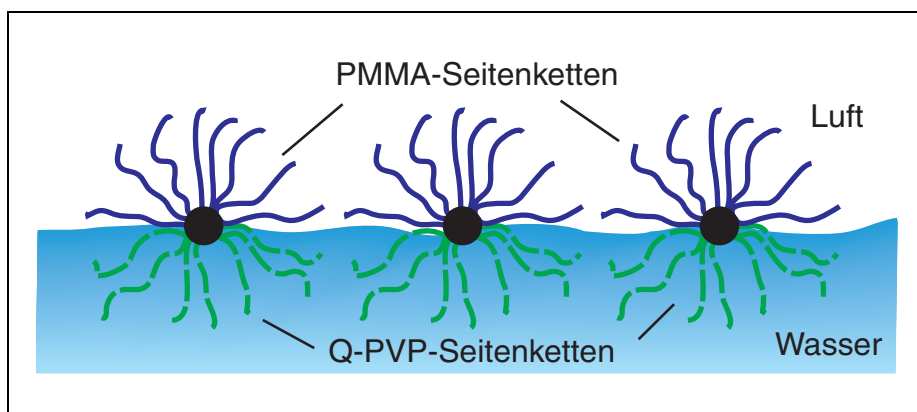


**Abb. 6.13:** Schub-Flächen-Diagramm der Proben PMM-22PVP47-co-78PMMA35, PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und ihrer Quaternisate mit Ethylbromid



**Abb. 6.14:** Reversibilitätsmessungen von PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB bei  $v=0,075$  bzw.  $v=0,39$  cm/min Umkehrpunkt bei  $\pi=10$  mN/m

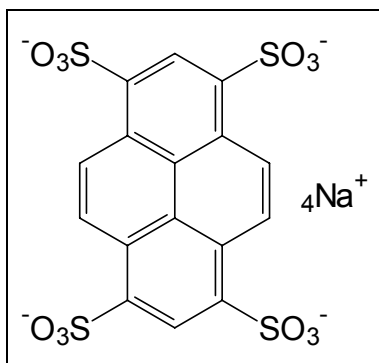
Auffallend ist bei beiden Systemen, daß der Flächenbedarf der quaternisierten Probe deutlich geringer ist als bei der unquaternisierten, was sich durch die Wasserlöslichkeit der Q-PVP-Seitenketten erklären läßt. Man kann sich vorstellen, daß die PMMA-Seitenketten die gesamte Bürste an der Oberfläche verankern, während die Q-PVP-Seitenketten in die Subphase abtauchen, wie das für Blockcopolymere aus hydrophoben und stark hydrophilen Blöcken der Fall ist. In Abb. 6.15 ist die postulierte Orientierung an der Grenzfläche dargestellt.



**Abb. 6.15:** Schematische Darstellung der Anordnung an der Grenzfläche

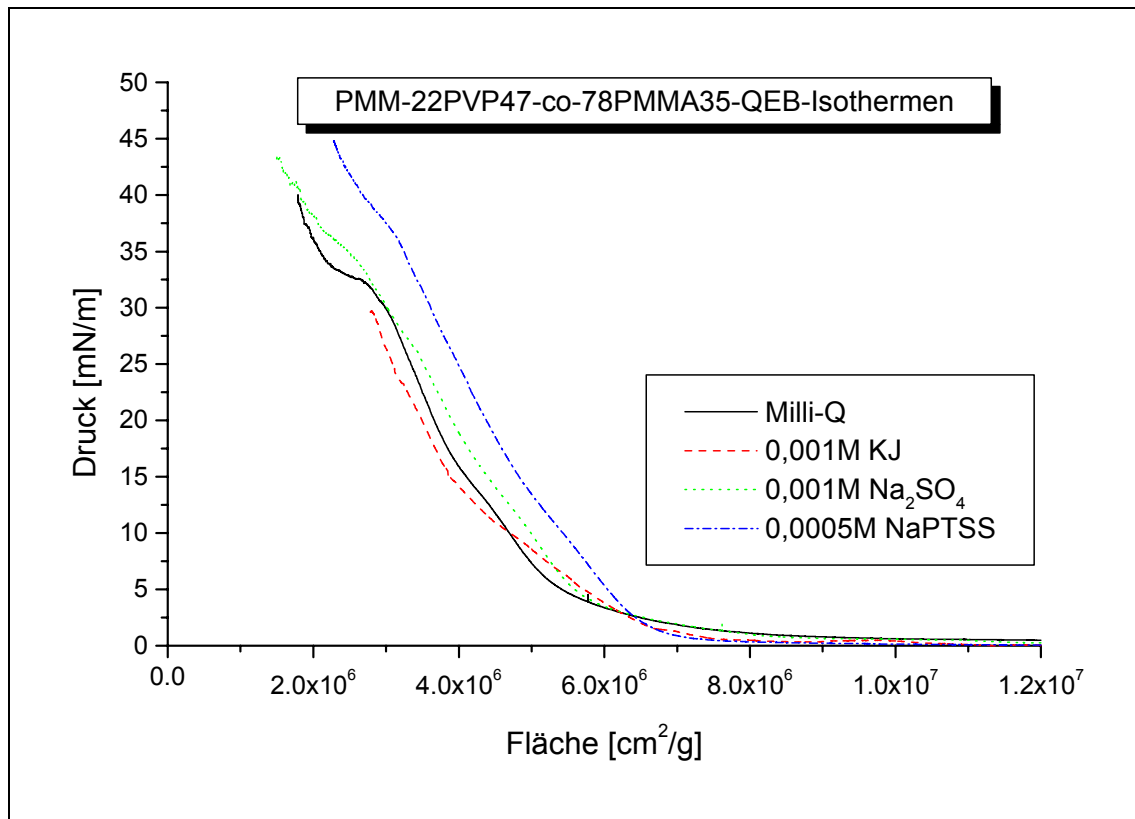
Geplante Synchrotron-Messungen an Filmen dieses Systems zwecks Aufklärung der Orientierung an der Grenzfläche konnten wegen apparativer Probleme leider nicht durchgeführt werden.

Es wurden an der Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auch Untersuchungen auf verschiedenen Subphasen durchgeführt. Zwecks Erhöhung des Kontrastes bei Röntgen- oder Synchrotron-Messungen wurden Isothermen auf einer 0,001M NaJ-Lösung aufgenommen. Messungen auf Sulfat- bzw. Pyrentetrasulfonat-Lösungen (NaPTSS, Abb. 6.16) wurden mit Hinblick auf eine bessere Übertragbarkeit auf feste Substrate durchgeführt, das Pyrentetrasulfonat kann als Markierung für fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen verwendet werden.



**Abb. 6.16:** tetra-Natrium-Pyrentetrasulfonat

Versuche, von Sulfatlösung zu übertragen, ergaben jedoch die gleichen Ergebnisse wie beim Übertragen von einer reinen Wasser-Subphase. Da mittels Lichtstreuung im Falle von quaternisierten PVP-Bürsten in wäßriger Lösung bei Sulfatzugabe jedoch nur eine Abnahme des hydrodynamischen Radius um ca. 10% beobachtet wurde, muß davon ausgegangen werden, daß keine Verbrückung bzw. nur zu einem geringen Teil stattfindet. Die Isothermenformen unterscheiden sich in allen Fällen nur leicht von der Isotherme auf Wasser, dabei könnte es sich jedoch auch um Spreitfehler handeln. Im Falle des Natriumpyrentetrasulfonates kann auch eine Änderung der Oberflächenspannung oder des pH-Wertes die Ursache der Abweichung sein.

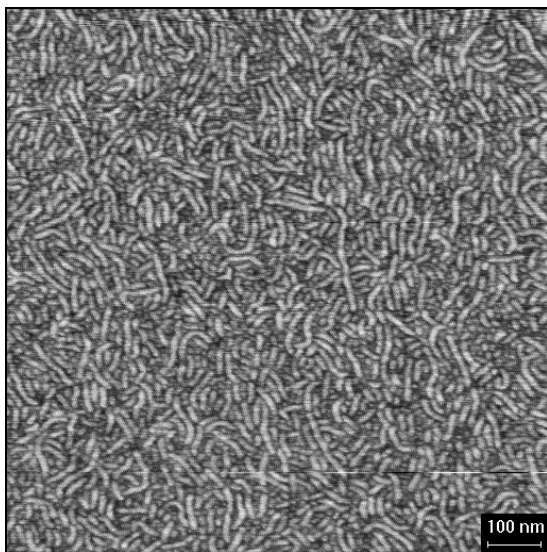


**Abb. 6.17:** Schub-Flächen-Diagramme von PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auf unterschiedlichen Subphasen. Gespreitet wurden je 100  $\mu\text{l}$  ( $c = 0,48 \text{ g/l}$ ).

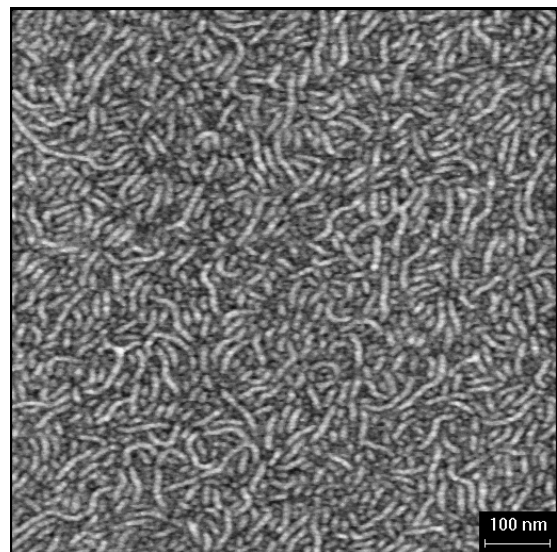
Es wurde versucht, von den Filmen auf Wasser und Sulfat-Lösung Mono- und Multischichtsysteme auf hydrophilen Glaträgern aufzubauen. Da man aufgrund starker Relaxation des Filmes nur bei einem Übertragungsdruck von bis zu  $\pi=10 \text{ mN/m}$  arbeiten kann, konnte nicht sichergestellt werden, daß beim Eintauchen auch ein Übertrag stattfindet. Beim Herausziehen fand zweifelsfrei ein Übertrag statt, was sich in einer Abnahme der Filmoberfläche äußerte. Tauchte man den Träger wieder ein, so nahm die Oberfläche nicht ab, wie es bei den reinen PVP-Bürsten der Fall war. Es konnte jedoch beobachtet werden, daß der Träger nach dem ersten Herausziehen mit einer hydrophoben Schicht belegt war, was die postulierte Anordnung der Bürsten auf der Subphase unterstützt. Es wurden Silizium-Träger mit 5 (9) Schichten und 10 (19) Schichten dargestellt. Die Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Schichten an, die man erhalten würde, wenn sowohl beim Eintauchen als auch beim Herausziehen übertragen wird. Im Falle des PMMA-PBMA-Copolymeren PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 ergab sich beim Herausziehen des Mica-Trägers auch keine Flächenabnahme, es hatte jedoch eine Übertragung stattgefunden, die durch die AFM-Aufnahme (Abb. 4.17) belegt wird. Möglicherweise relaxiert der Film, sobald eine Scherkraft ausgeübt wird,

genauere Untersuchungen an den diversen PMMA-PMM wurden jedoch nicht durchgeführt.

Von den Monolagen auf Silizium und Mica wurden AFM-Aufnahmen gemacht (siehe Abb. 6.18 und Abb. 6.19). Man erkennt darauf die einzelnen Bürsten sehr gut, es läßt sich allerdings wie auch bei den PVP-Bürsten keine Vorzugsorientierung feststellen, obgleich es geordnete Domänen gibt. Im Falle des Siliziumträgers scheint eine senkrechte Orientierung jedoch bevorzugt zu sein, eine quantitative Analyse wurde jedoch nicht durchgeführt. Mittels Variation des Übertragungsdruckes und der Geschwindigkeit des Trägers beim Herausziehen sollten sich unter Umständen bessere Orientierungen bewerkstelligen lassen. Da die quaternisierten PVP-Ketten positiv geladen sind, eine hydrophilisierte Silizium- oder Glasoberfläche jedoch negativ, ist es durchaus wahrscheinlich, daß die hier verwendeten Bürsten besser haften als unquaternisierte PVP-Bürsten. Daher kann eine solche Orientierung durch die auftretenden Scherkräfte hervorgerufen werden, was bei den neutralen PVP-Bürsten in diesem Maße noch nicht gegeben war.



**Abb. 6.18:** AFM-Aufnahme der Monoschicht PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auf Silizium (Übertragungsdruck 10 mN/m)



**Abb. 6.19:** AFM-Aufnahme der Monoschicht PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auf Mica (Übertragungsdruck 10 mN/m)

Die Scanrichtung bei der Abbildung erfolgte bei beiden Proben senkrecht zur Trägerlängsachse, entlang derer die Substrate aus dem LB-Trog gezogen wurden.

Auf diesen Abbildungen kann man auch die Polydispersität der Proben recht gut erkennen, da die Bürsten eng gepackt sind, ohne mögliche Fraktionier-Effekte beim Schleuderbeschichten. Die Polydispersität ist mit Sicherheit auch einer der

Hauptgründe, weshalb sich keine bessere Orientierung bewerkstelligen läßt. Durch die im Rahmen dieser Arbeit entdeckte Fraktioniermöglichkeit für PVP- und PVP-haltige Bürsten sollte es möglich sein, etwas engere Verteilungen zu erhalten, besonders die "Kugelfraktion" wirkt hier störend. Die Aufnahmen zeigen gestreckte Bürsten, keine Hufeisen wie bei der Probenpräparation durch Schleuderbeschichtung auf Mica. Dies kann zwei Gründe haben:

1. In Lösung liegen keine starren, gekrümmten Strukturen vor, sie entstehen erst beim Eintrocknen auf dem Substrat,  
oder
2. wahrscheinlicher ist ein Ausfalten der gekrümmten Strukturen auf der Wasseroberfläche aufgrund der Hydrophilie der Q-PVP-Seitenketten.

Um zu überprüfen, ob die Monolage auf Silizium tatsächlich fixiert ist, wurde die Probe 3d bei 120 °C belassen, eine erneute AFM-Aufnahme zeigte keinerlei Änderung der Anordnung. Für die durch Schleuderbeschichtung auf Mica hergestellte Probe (Kapitel 5.1.2.2) ergaben sich allerdings auch keine nennenswerten Änderungen. Die Probe scheint also keine Tendenz zu besitzen gekrümmte Strukturen auszubilden, bzw. ihre eingenommene Konformation zu ändern.

Von den Multischichten wurden Röntgenreflektionsmessungen durchgeführt, um Schichtdicke bzw. den Abstand der quaternisierten Phasen voneinander festzustellen. Die einzelnen Meßkurven sind in Abb. 6.20 wiedergegeben. Aus den Abständen der Minima der Kiessig-Fringes läßt sich die Gesamtfilmstärke bestimmen (Gleichung (6.5)), woraus sich die Schichtdicke der einzelnen Lagen durch Division mit der Anzahl übertragener Lagen ergibt (Tabelle 6.9).

$$d_{\text{Gesamt}} = \frac{2\pi}{|q_{\text{min}_1} - q_{\text{min}_2}|} \quad (6.5)$$

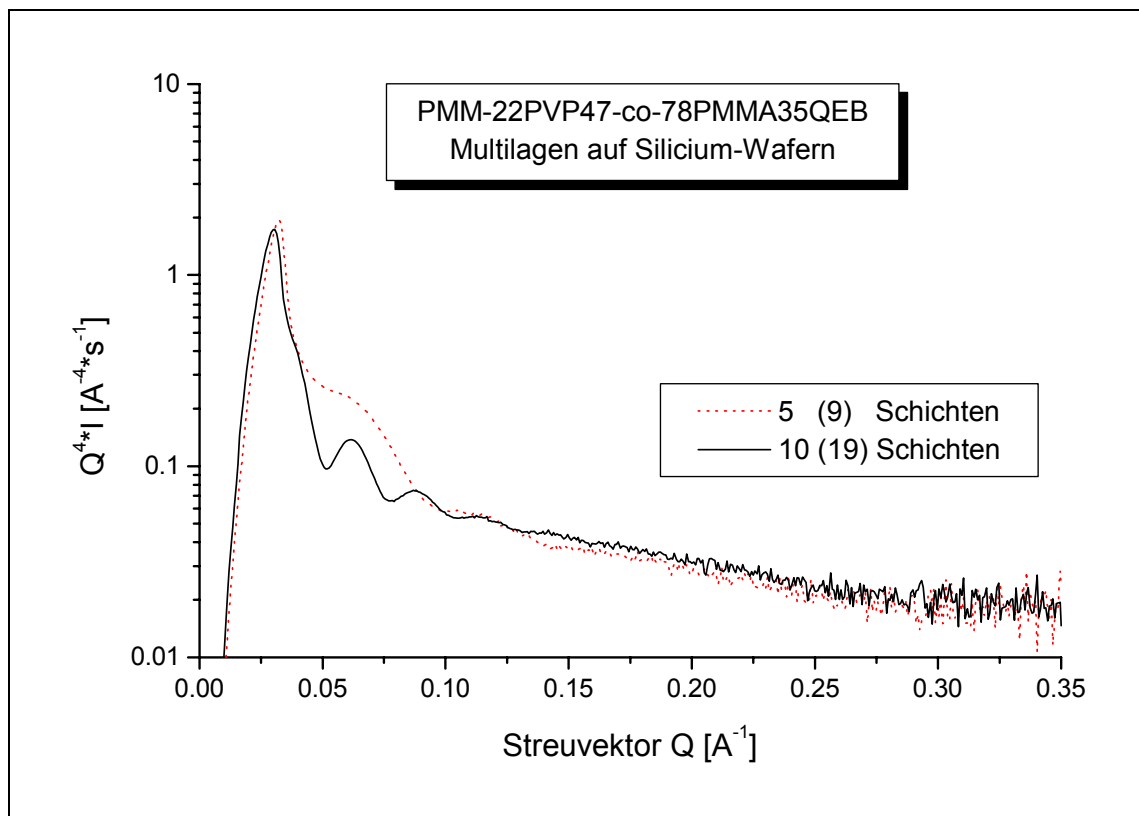
mit  $d_{\text{Gesamt}}$ : Filmdicke

$q_{\text{mini}}$ : q-Wert für i-tes Minimum



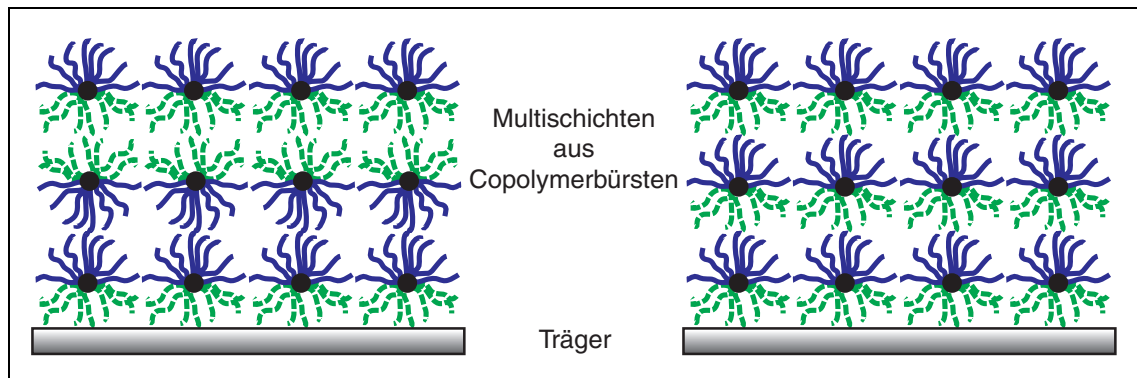
**Tabelle 6.9:** Schichtdicken der PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB Multischichten auf Siliziumträgern

Gesamtfilmdicke [nm] (Anzahl der Schichten)	Schichtdicke [nm] Übertrag nur beim Herausziehen	Schichtdicke [nm] Übertrag beim Herausziehen und Eintauchen
23,5 (10 bzw. 19)	2,35	1,24
14,7 (5 bzw. 9)	2,94	1,63

**Abb. 6.20:** Röntgenreflektionsmessung an Multischichten PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auf Siliziumträgern

Eine genauere Auswertung ergäbe sich durch Anfitten der Streukurven mit einem Boxenmodell, wie dies für die PVP-Bürsten gemacht wurde. Dabei ergab sich für diese (Seitenkettenmolmasse 2350 g/mol) eine Schichtdicke von 3,4 nm (die berechneten Werte in Tabelle 6.3 beziehen sich auf Druck  $\Pi=0$ ). Betrachtet man die erhaltenen Werte (Tabelle 6.9), so scheint tatsächlich nur ein Übertrag beim Herausziehen stattzufinden, da die Schichtdicke ansonsten viel zu klein wäre. Der trotzdem vorhandene Unterschied liegt sicherlich auch im verwendeten Übertragungsdruck begründet, die PVP-Bürsten wurden bei 19 mN/m übertragen, die quaternisierten Copolymere bei 10 mN/m. Ein Vergleich mit Schichtsystemen der unquaternisierten

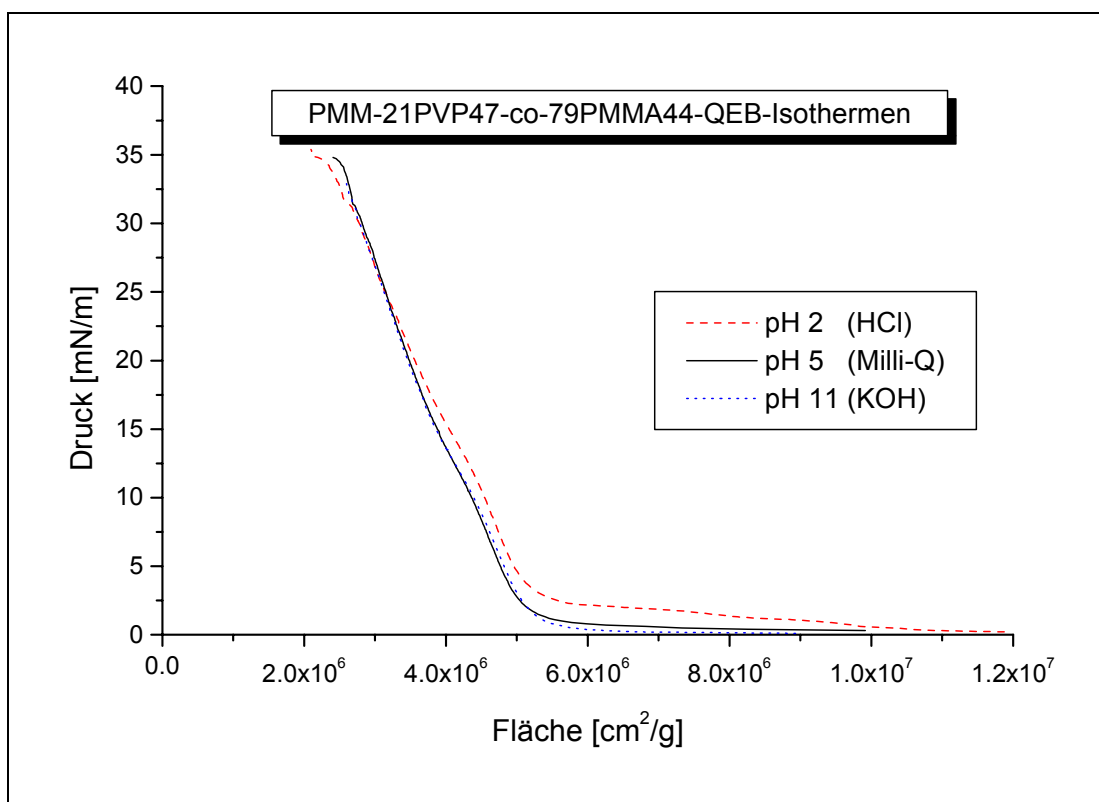
Copolymere war aus Zeitgründen nicht durchführbar. In Abb. 6.21 sind die beiden möglichen Anordnungen bei Multischichtsystemen zu sehen, gelänge es sowohl beim Herausziehen als auch beim Eintauchen des Trägers Bürsten zu übertragen, so sollte sich die links gezeigte Anordnung ergeben. Wird nur bei einem Vorgang übertragen, so ergibt sich die Anordnung auf der rechten Seite.



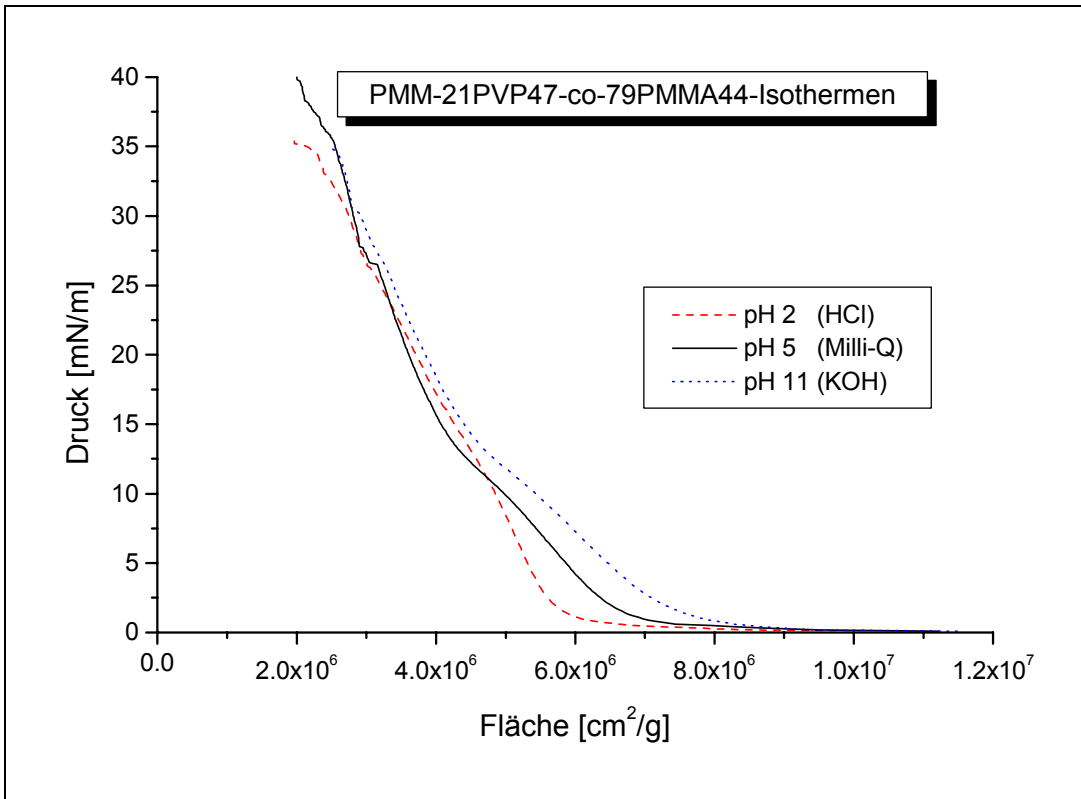
**Abb. 6.21:** Mögliche Anordnungen der Bürsten in Multischichtsystemen, links AB-BA-AB-, rechts AB-AB-AB-Anordnungen

Wahrscheinlicher ist eine Mischung zwischen beiden Extremen, so daß keine regelmäßige Struktur erhalten wird. Berechnet man die Filmdicke aus  $A_0$  für dieses Copolymer unter der Annahme der Festkörperdichte von PVP, so erhält man  $d=1,5$  nm. Durch Zugabe von Vernetzer (multivalente Gegenionen, Polyelektrolyte oder z.B. Kupferionen in Falle der unquaternisierten Bürsten) in die Subphase läßt sich der Film möglicherweise so versteifen, daß man sehr definierte Schichten aufziehen könnte.

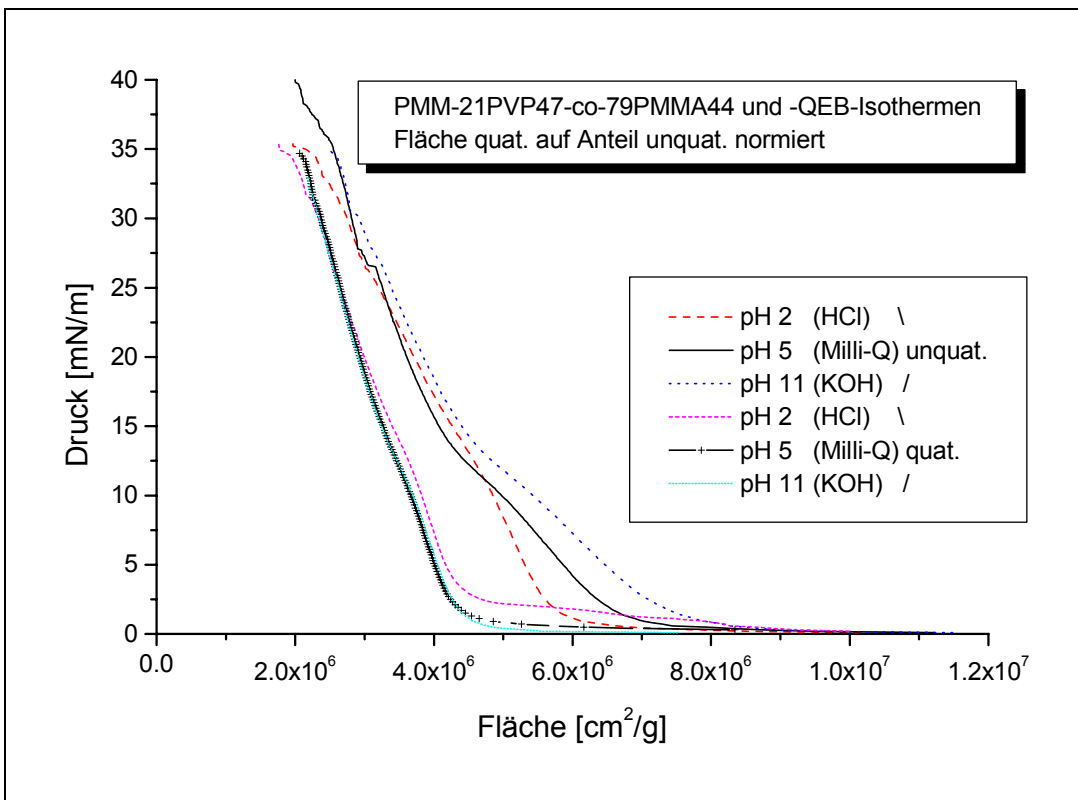
Die Isothermen der Probe PMM-21PVP47-co-79PMMA44 und ihres Quaternisats PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB sind in Abb. 6.13 zu sehen. Von diesen Proben wurden auch Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. So wurden beide Proben auf 0,01M HCl und 0,01M KOH vermessen. Dabei zeigten sich besonders im Fall der unquaternisierten Probe starke pH-Abhängigkeiten (Abb. 6.23), während sich die Isothermen der quaternisierten Probe (Abb. 6.22) nicht sehr stark unterscheiden, was aufgrund des hohen Quaternisierungsgrades auch zu erwarten war. Normiert man die Isothermen der quaternisierten Probe auf die Masse unquaternisierter Bürsten, so ist es möglich, die gemessenen Kurven direkt zu vergleichen (siehe Abb. 6.24). Man sollte hier für die Isothermen bei niedrigem pH-Wert eine gleiche Form wie auch einen gleichen Flächenbedarf erwarten.



**Abb. 6.22:** Schub-Flächen-Diagramme von PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB auf Subphasen unterschiedlichen pH-Wertes. Gespreitet wurden je 100 µl Chloroform-Lösung ( $c = 0,58$  g/l).



**Abb. 6.23:** Schub-Flächen-Diagramme von PMM-21PVP47-co-79PMMA44 auf Subphasen unterschiedlichen pH-Wertes. Gespreitet wurden je 100  $\mu$ l Chloroform-Lösung ( $c = 0,52$  g/l).



**Abb. 6.24:** Schub-Flächen-Diagramme von PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB und PMM-21PVP47-co-79PMMA44 auf Subphasen unterschiedlichen pH-Wertes. Der Flächenbedarf der quaternisierten Probe wurde hier auf den Anteil an unquaternisierter Probe normiert.

Man sieht hier sehr schön, daß der Kurvenverlauf der PMM-21PVP47-co-79PMMA44-Isotherme auf Salzsäure dem der quaternisierten Probe auf allen Subphasen ähnelt. Dies ist in der Tatsache begründet, daß die Säure die Stickstoff-Atome des PVP protoniert, womit diese Ketten wasserlöslich werden. Da die quaternisierten PVP-Seitenketten des PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB schon wasserlöslich sind, unterscheiden sich die Isothermen bei verschiedenen pH-Werten kaum voneinander. Warum jedoch die quaternisierten Proben den gleichen Platzbedarf pro Masse haben, obwohl sie schwerer sind, ist nicht geklärt, möglicherweise enthält die quaternisierte Probe einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Wasser, der durch die Trocknung nicht entfernt werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für Flächenbedarf und Kompressibilität der quaternisierten Proben PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB und PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB auf unterschiedlichen Subphasen zusammengefaßt.

**Tabelle 6.10:** Flächenbedarf und Kompressibilität der Q-PVP-PMMA-Bürsten

Polymer	Subphase	$A_0$ [ $10^6$ cm <sup>2</sup> /g]	$C_s$ [ $10^2$ m/mN] bei $\Pi=7$ mN/m
PMM-22PVP47-co-78PMMA35	Milli-Q-Wasser	9,15	3,6
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB	Milli-Q-Wasser	5,80	2,8
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB	0,001M Sulfat	6,13	2,2
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB	0,001M Jodid	6,79	4,0
PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB	0,0005M PTSS	6,63	2,0
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	Milli-Q-Wasser	6,75	3,1
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	0,01M HCl	5,76	1,7
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	0,01M KOH	7,49	3,3
PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB	Milli-Q-Wasser	5,16	1,7
PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB	0,01M HCl	5,33	1,6
PMM-21PVP47-co-79PMMA44-QEB	0,01M KOH	5,24	1,8

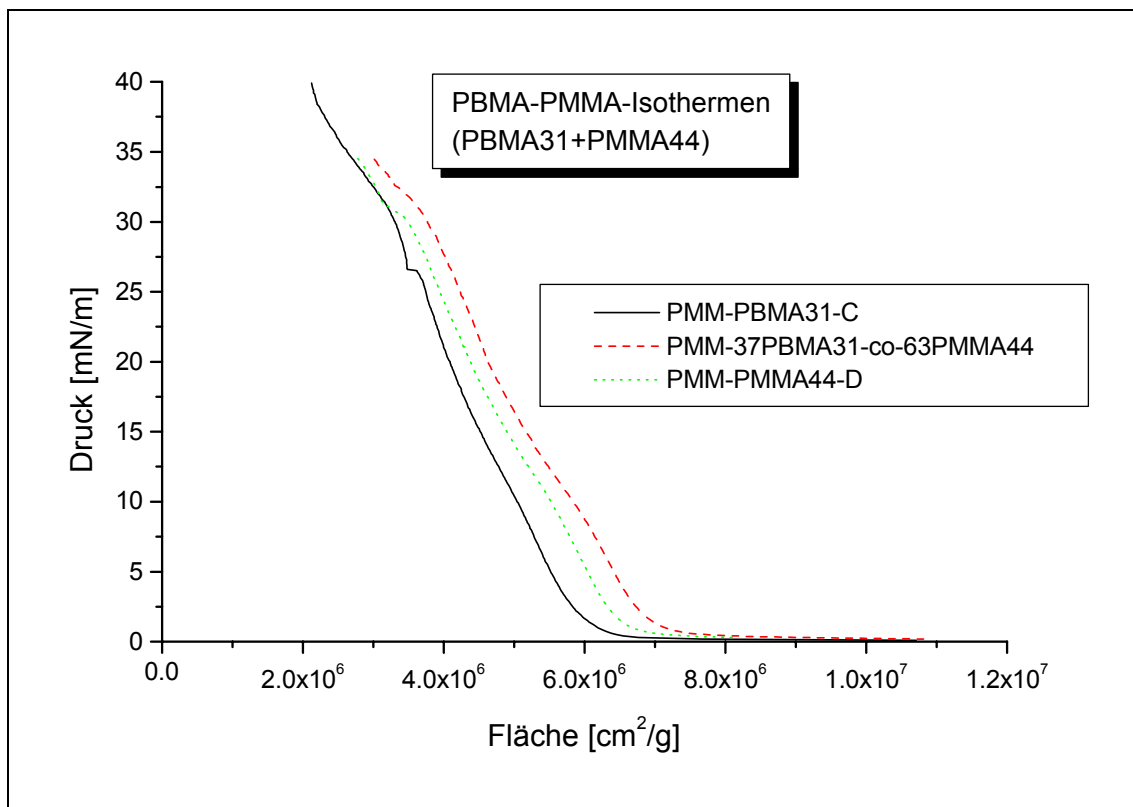
Man stellt anhand der Meßwerte fest, daß die unquaternisierten Proben eine größere Kompressibilität aufweisen als die quaternisierten Proben bzw. die unquaternisierten auf einer sauren Subphase. (Eine Ausnahme bildet die Probe PMM-22PVP47-co-78PMMA35-QEB auf Jodid-Lösung, wobei die Ursache dafür unklar ist.) Unter der Annahme, daß sich die quaternisierten Seitenketten in der Subphase lösen, kann man die gefundenen Kompressibilitäten den PMMA-Seitenketten zuschreiben, deren Werte ja auch in diesem Bereich liegen (PMM-PMMA35-B und PMM-PMMA44-D:  $C_s = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m/mN}$ ). Dies stützt auch das schon vorgestellte Bild von den durch die PMMA-Seitenketten an der Oberfläche verankerten Bürsten.

### 6.2.3 Isothermen der Bürste PMM-37PBMA31-co-63PMMA44

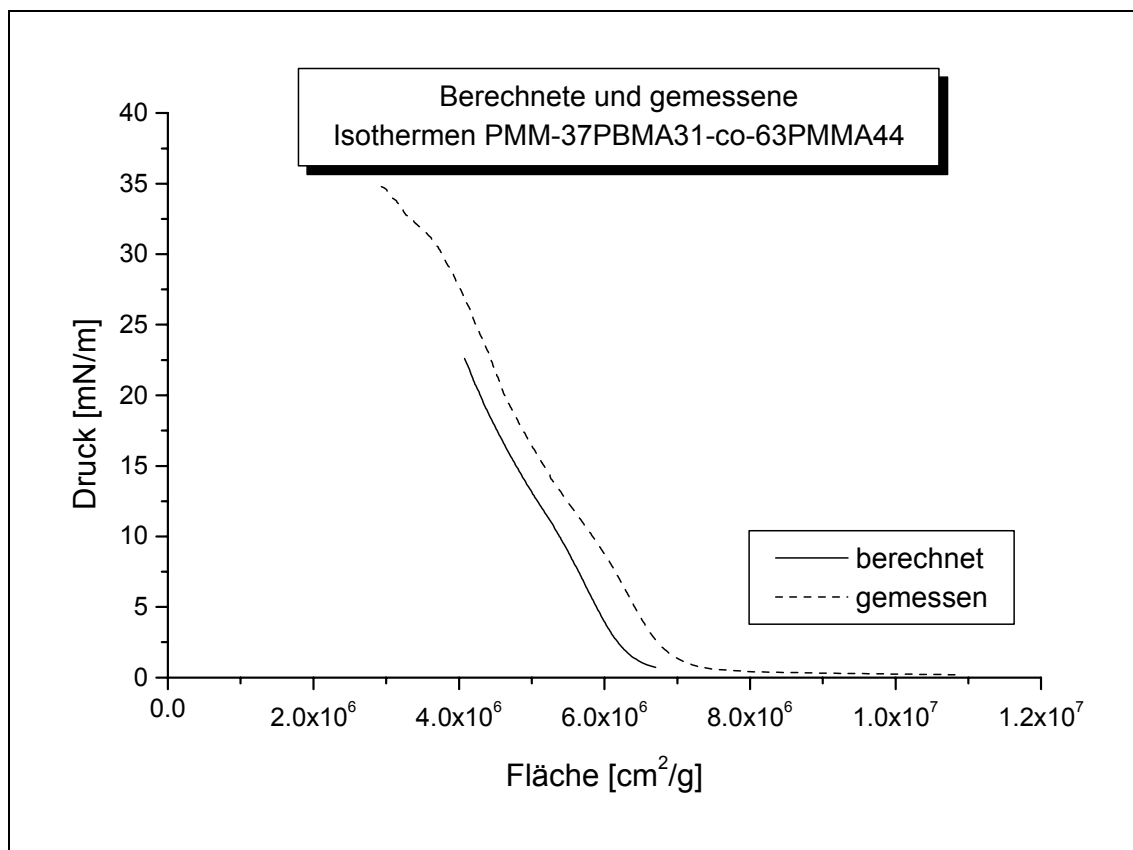
Für die Copolymere aus PBMA und PMMA-Makromonomeren wird aufgrund des ähnlichen Verhaltens der Homopolymere keine größeren Abweichungen in der Isothermenform und dem Flächenbedarf erwartet. Daß dies bei der aus Zeitgründen einzig vermessenen Bürste PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 nicht gänzlich zutrifft, ist bisher nicht nachzuvollziehen. Betrachtet man die Isotherme dieser Probe zusammen mit den entsprechenden Isothermen der Bürsten PMM-PBMA31-C und PMM-PMMA44-D so erkennt man eindeutig einen höheren Flächenbedarf, obwohl sich der Wert dafür eigentlich zwischen den Werten der Homopolymere finden sollte. Die Kompressibilität jedoch ist im erwarteten Rahmen (siehe Tabelle 6.11). Es konnte bisher noch keine plausible Erklärung für dieses Ergebnis gefunden werden.

**Tabelle 6.11:** Flächenbedarf und Kompressibilität PMM-37PBMA31-co-63PMMA44

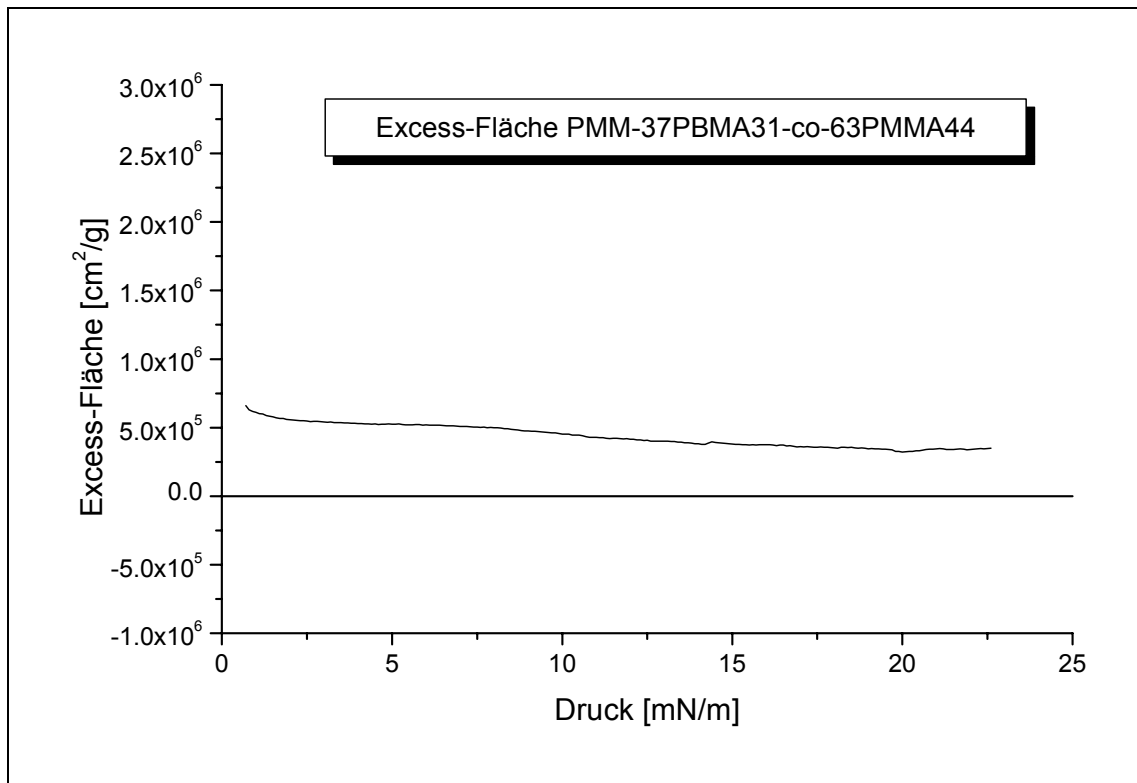
Polymer	$A_0$ [ $10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ ]	$C_s$ [ $10^{-2} \text{ m/mN}$ ] bei $\Pi = 7 \text{ mN/m}$
PMM-PBMA31-C	6,00	1,7
PMM-PMMA44-D	6,55	1,7
PMM-37PBMA31-co-63PMMA44	6,96	1,8



**Abb. 6.25:** Schub-Flächen-Diagramme von PMM-PBMA31-C, PMM-PMMA44-D und PMM-37PBMA31-co-63PMMA44



**Abb. 6.26:** Berechnetes und gemessenes Schub-Flächen-Diagramm PMM-37PBMA31-co-63PMMA44



**Abb. 6.27:** Berechnete Excess-Fläche PMM-37PBMA31-co-63PMMA44

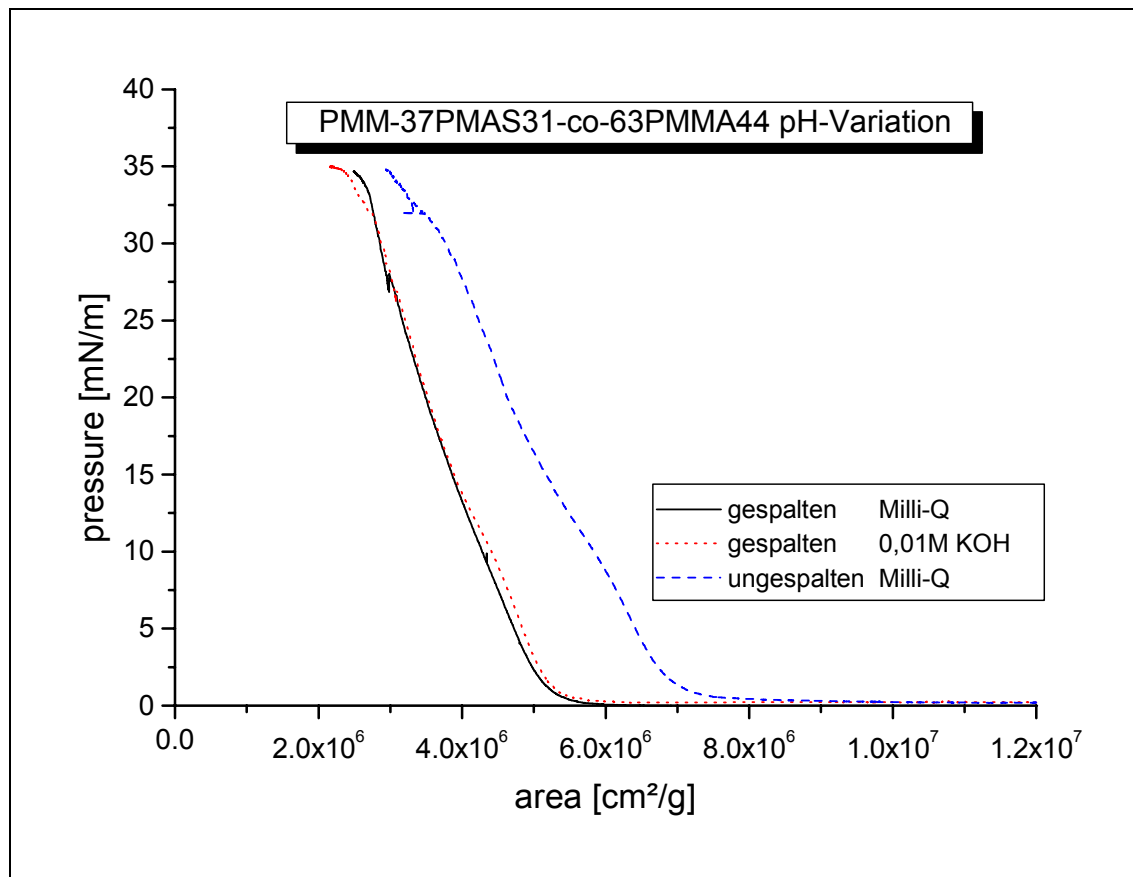
Betrachtet man jedoch die berechnete und gemessene Isotherme und berechnet daraus die Excess-Fläche, so erhält man positive Werte. Daraus folgt auch eine positive Mischungsenergie, die somit eine Unverträglichkeit ergibt. Um eine genauere Aussage machen zu können, müßten jedoch mehrere Messungen, auch mit den Proben PMM-64PBMA31-co-36PMMA35, PMM-14PBMA31-co-86PMMA35 und PMM-6PBMA31-co-94PMMA35, durchgeführt werden, dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr bewältigt werden.

#### 6.2.4 Isothermen der Bürste PMM-37PMAS31-co-63PMMA44

Analog zu den quaternisierten PMMA-PVP-Bürsten bot es sich an, auch bei dieser Bürste einige pH-abhängige Messungen durchzuführen. Insbesondere ist hier der Vergleich der Messungen auf Milli-Q-Wasser bzw. Säure einerseits und der Messung auf einer basischen Subphase andererseits interessant. So ergab sich beispielsweise bei einer Copolymerbürste mit Poly-n-Butylmethacrylat- und Poly-t-Butylmethacrylat-Seitenketten, die in Zusammenarbeit mit C. Wahnes während seiner Diplomarbeit [67] dargestellt wurde, einige starke Änderungen. So war die Isotherme bis zu einem Druck von  $\pi=35$  mN/m vollständig reversibel, sofern die Subphase basisch war, ansonsten



trat ab  $\pi=11$  mN/m eine Hysterese auf. Bei der Bürste PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 wird zwar aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur des PMMA kein solches Ergebnis erwartet, die Isothermenform und der Platzbedarf sollte sich jedoch stark von der ungespaltenen Bürste PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 unterscheiden.



**Abb. 6.28:** Schub-Flächen-Diagramme PMM-37PBMA31-co-63PMMA44 (ungespalten), PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 (gespalten, pH 5 und pH 11)

**Tabelle 6.12:** Flächenbedarf und Kompressibilität PMM-37PMAS31-co-63PMMA44

Polymer	Subphase	$A_0$ [ $10^6$ cm <sup>2</sup> /g]	$C_s$ [ $10^{-2}$ m/mN] bei $\Pi=7$ mN/m
PMM-37PBMA31-co-63PMMA44	Milli-Q-Wasser	6,96	1,8
PMM-37PMAS31-co-63PMMA44	Milli-Q-Wasser	5,16	1,9
PMM-37PMAS31-co-63PMMA44	0,01M KOH	5,26	1,8

Beim Betrachten der Isothermen und der daraus berechneten Werte ergibt sich kein Unterschied zwischen den zwei verwendeten Subphasen Milli-Q-Wasser und 0,01M KOH, was zunächst verwunderlich ist. So liegt die freie Polymethacrylsäure in wässriger

Lösung nur zu einem sehr geringen Teil dissoziiert vor; gibt man jedoch eine Base hinzu, so erhält man sehr viel höhere Dissoziationsgrade und damit auch eine stark verbesserte Wasserlöslichkeit. Man hätte hier einen ähnlichen Effekt erwartet, wie er für die unquaternisierten PVP-PMMA-Copolymakromonomere auf saurer Subphase auftritt. Unter Umständen ergäbe sich auf saurer Subphase das Bild, wie es für PVP-Bürsten auf basischer Subphase zu beobachten war. Dort ist aufgrund schlechterer Löslichkeit der Platzbedarf signifikant größer. Deutlich sichtbar ist jedoch der niedrigere Flächenbedarf der PMAS-PMMA-Bürste PMM-37PMAS31-co-63PMMA44 im Vergleich zum Ausgangsprodukt PMM-37PBMA31-co-63PMMA44. Daraus lassen sich zwei unterschiedliche Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Polymethacrylsäure-Seitenketten liegen im Inneren der Bürste (vgl. PMMA-Seitenketten bei PMM-22PVP47-co-78PMMA35), aufgrund des geringeren Raumbedarfs im Vergleich zum PMMA oder PBMA ist die Bürste dünner, es ergibt sich somit ein geringerer Platzbedarf.
2. Die Polymethacrylsäure-Seitenketten orientieren sich aufgrund ihrer höheren Hydrophilie zur Subphase hin bzw. tauchen in diese ab, womit sich auch der Platzbedarf verringert.

Die Tatsache, daß der pH-Wert im untersuchten Bereich keinen besonders großen, um nicht zu sagen keinen, Effekt auf die Isothermenform und die charakteristischen Werte hat, läßt erstere Möglichkeit wahrscheinlicher erscheinen; genauere Untersuchungen dazu müßten auch saure Subphasen berücksichtigen, die aus Zeitgründen nicht durchgeführt wurden. Entscheidend ist scheinbar nur die Wasserlöslichkeit, nicht jedoch die Ionisierung der Bürsten.

### 6.3 Zusammenfassung

Die durchgeführten Messungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche ergaben charakteristische Unterschiede bei den einzelnen Copolymeren, insbesondere im Vergleich zu der untersuchten Mischung der Homopolymakromonomere. Durch die Aufladung der PVP-Seitenketten mittels Alkylierung oder Protonierung ergeben sich starke Unterschiede in der Isothermenform und dem Flächenbedarf. Durch die sehr wahrscheinlich auftretende Orientierung an der Grenzfläche konnten hydrophile Glas- und Siliziumträger beschichtet werden und zeigten danach hydrophobes Verhalten. Von den aufgebauten Multischichten konnten Röntgenmessungen gemacht werden, aus denen sich die Schichtdicke bestimmen ließ, obgleich genauere Daten mittels Anfitten der Streukurve nicht gewonnen wurden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch, daß es möglich sein sollte, geordnete Schichtstrukturen mit diesen Copolymeren aufzubauen.

Im Falle der Methacrylsäure enthaltenden Copolymakromonomere ergeben sich auch interessante Ordnungsmöglichkeiten, allerdings bedarf es in diesen Fällen noch weiterer Untersuchungen, wobei die Copolymere aus n-Butyl- und tert-Butylmethacrylatseitenketten als Ausgangsbürsten aufgrund der niedrigen Glasstemperatur des n-Butyl-Anteils die vielversprechenderen sind.

Durch Variation der Subphase war es weiterhin möglich, den Flächenbedarf der Bürstenmoleküle teilweise stark zu ändern, möglicherweise ergeben sich hier Möglichkeiten, durch Vernetzung des Filmes definiertere Systeme aufbauen zu können. Dies könnte sogar schon mit reinen PVP-Bürsten möglich sein, durch Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind hier Vernetzungen möglich [91,92]. Auch die Lösung von Polyelektrolyten (linear oder Polymakromonomere) gegensätzlicher Ladung in der Subphase wären denkbar.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, Makromonomere zu hohen Molmassen zu copolymerisieren. Die erhaltenen Zusammensetzungen, die im Falle der PVP-PMMA-Ansätze sehr gut die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen wiedergeben, lassen auf eine tatsächlich statistische Copolymerisation schließen.

Weiterhin wurde erstmals ein tert-Butylmethacrylat-Polymakromonomer mit hohen Molmassen synthetisiert und konnte durch Esterspaltung in die entsprechende hochmolekulare Polymethacrylsäure-Bürste umgewandelt werden. Somit ist neben den schon erfolgreich dargestellten Polystyrolsulfonaten auch ein anderer anionischer Polyelektrolyt mit Bürstenstruktur zugänglich.

Die Copolymerisation der PBMA-Makromonomere mit den PMMA-Makromonomeren erwies sich auch als prinzipiell möglich, obgleich hier die Zusammensetzung des Endproduktes von der Ausgangsmischung stark abweicht.

Die Quaternisate der schon eingangs erwähnten Copolymakromonomere auf PVP-PMMA-Basis waren ebenfalls zugänglich. Sie zeigen je nach verwendetem Lösungsmittel stark unterschiedliche Formen einzelner Moleküle auf Substraten, die mittels AFM untersucht wurden. Dies sind erste Hinweise auf eine tatsächlich eintretende Phasenseparation innerhalb eines Bürstenmoleküls. Durch Verwendung nicht selektiver Lösungsmittel erhielt man Anordnungen, die den ungeladenen Molekülen ähneln. Es ist somit möglich die Konformation der Bürste gezielt zu kontrollieren.

Die Mischung gegensätzlich geladener Copolymakromonomere mit einem Überschuß an PMMA-Seitenketten führte zu Aggregaten, die allerdings löslich blieben. Aufgrund der großen Längenunterschiede und der hohen Polydispersität der beiden verwendeten Proben bildeten sich jedoch keine regelmäßigen Strukturen aus. Die entstandenen Aggregate fielen auch nach längerem Stehen (12 Wochen) nicht aus, was zeigt, daß die Größe der entstehenden Partikel zumindest in einem gewissen Rahmen kontrolliert ist; Polyelektrolytbürsten gegensätzlicher Ladung ohne neutrale Seitenketten fallen hingegen spontan aus.

Mit Hilfe der LB-Technik gelang es Monolagen auf Mica und Silizium aufzubringen, die anschließend mit dem AFM untersucht werden konnten. Man beobachtete hier domänenweise geordnete Bürsten, die einer Anordnung parallel zur Tauchrichtung den Vorzug zu geben scheinen. An Multilagen aus einer quaternisierten PVP-PMMA-Bürste wurden erste Röntgenreflektionsmessungen durchgeführt, mit dem Ziel, Schichtdicken zu bestimmen. Von B. Zhang im Rahmen seiner Arbeit durchgeführte Messungen an schmelzextrudierten Copolymerproben (quaternisiert und unquaternisiert) ergaben für die quaternisierten Bürsten Peaks, die auf eine regelmäßige Anordnung der PMMA-Seitenketten mehrerer Zylinder schließen lassen, während sich im Fall der unquaternisierten Probe wohl keine solche Struktur ausbildet.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß sich Copolymakromonomere prinzipiell darstellen lassen, sofern die verwendeten Makromonomere verträglich sind. Die beobachteten Eigenschaften lassen diese Stoffklasse sehr interessant erscheinen, besonders die Möglichkeit, Konformationsänderungen durch Variation der Lösemittelgüte hervorrufen zu können.

## 7.2 Ausblick

Aufgrund der recht hohen Polydispersität gelang es nicht, stärker orientierte Anordnungen zu erreichen. Daher sollte ein Ziel weiterer Arbeiten die Darstellung von Proben engerer Verteilung sein. Eine Möglichkeit dazu könnte die in dieser Arbeit vorgestellte Fraktioniermethode der PVP-PMMA-Bürsten sein.

Die Anordnung der Copolymere an der Wasser-Luft-Grenzfläche ist im Hinblick auf die postulierte Phasenseparation auch von großem Interesse. Damit ließe sich möglicherweise die Entmischung entlang der Hauptkette zeigen.

Die erfolgreiche Darstellung löslicher Polyelektrolytkomplexe eröffnet Wege zur kontrollierten Aggregation von zylinderförmigen Molekülen, allerdings wäre hier die Verwendung von Polymeren einheitlicherer Längenverteilungen Voraussetzung.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Das für die Darstellung der PVP-Makromonomere verwendete THF p.a. (Riedel) wurde über  $\text{LiAlH}_4$  in einer Argon-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt und in einen Schlenkkolben destilliert, dreimal entgast und anschließend bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  mit 1,1-Diphenylethylen versetzt, mit *sec*-BuLi titriert und dann in den Reaktionskolben eindestilliert. Für die GTP-Makromonomere (PMMA und PBMA) wurde von  $\text{LiAlH}_4$  direkt in den Reaktionskolben destilliert.

Die Monomere (2-Vinylpyridin, Methylmethacrylat und *tert.*-Butylmethacrylat; alle Fluka, letzteres Aldrich) wurden über basisches Aluminiumoxid filtriert, 24 h über  $\text{CaH}_2$  unter Argon gerührt, dreimal entgast und anschließend in eine Monomerampulle umkondensiert.

Das Methacrylsäurechlorid (Fluka) wird unter Argon über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert (eine Spatelspitze  $\text{Cu(I)Cl}$  in den Destillationskolben geben).

Die zur Reinigung der Makromonomere verwendeten Lösungsmittel wurden zur Entfernung von radikalischen Verunreinigungen vorher über AIBN destilliert.

Das für die Synthese der Polymakromere verwendete  $\alpha\text{-}\alpha'$ -Azoisobutyronitril (AIBN) wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Das Benzol für die Radikalik wurde getrocknet, mit der entsprechenden Initiatormenge versetzt und anschließend dreimal entgast.

### 8.2 Anionische Polymerisationen

#### 8.2.1 Synthese der PVP-Makromonomere

Es wird eine Apparatur, bestehend aus einem graduierten 1 l Vierhalskolben mit Kältethermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, einem Kondensator (Trockeneiskühler) sowie einem Y-Stück mit Septum und Schliffhahn mit Argon-Zuleitung, verwendet. Die Reaktionsmischung wird mit einem Glasrührfisch gerührt.

Die Apparatur wird im Hochvakuum ausgeheizt, unter Argonatmosphäre abgekühlt und weiterhin unter Argon gehalten. Der Stopfen auf dem Tropftrichter wird nun durch die Monomerampulle mit dem gereinigten 2-Vinylpyridin ersetzt, deren Ansatz zuvor separat ausgeheizt wurde.

Es werden 600 ml THF eindestilliert, das Reaktionsgefäß wird nun bis  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt (mit einem Aceton(l)-Aceton(s)-Gemisch). Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird die berechnete Initiatormenge zugegeben und die entsprechende 2-Vinylpyridinmenge aus der Monomerampulle in den Tropftrichter gefüllt. Man startet die Reaktion, indem man ca. 1 ml 2-VP in einem Schuß zugibt und den Rest so zutropft, daß die Temperatur bei ca.  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bleibt (ca. 45-60 min).

Nach der Monomerzugabe wird noch 30 min nachgerührt, sofern die rote Farbe des lebenden Anions bestehen bleibt, entfernt man danach die Kältemischung. Am Kondensator wird ein mit Argon gut gespülter Siliconschlauch angebracht, der am anderen Ende mit einem Teflonhahn versehen und auf eine Ethylenoxid lecture-bottle (zuvor gewogen) aufgesetzt ist. Man füllt den Kondensator nun mit Trockeneis/Aceton, schüttelt die Ethylenoxid-Flasche und öffnet die Hähne, dann die Flasche. Man läßt ca. 10 ml einkondensieren, worauf sich die Lösung von rot nach gelb-orange verfärben sollte, andernfalls wird nochmals etwas aufkondensiert. Man rührt solange, bis die Mischung RT erreicht und spritzt 10-15 ml (je nach verwendeter Monomer- und Initiatormenge) frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid durch das Septum ein (man kann den Ansatz mit einem Wasserbad auf  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen). Man läßt den Ansatz über Nacht bei RT rühren und fällt am nächsten Tag in ca. 4-5 l Petroleumbenzin (Sdp.  $40-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) unter Rühren aus (gelblicher Niederschlag). Man dekantiert ab, wäscht mit etwas Petroleumbenzin nach und trocknet im Vakuumtrockenschrank bei ca.  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zur Reinigung wird das Makromonomer noch zwei- bis dreimal aus Benzol (ca. 250 ml) in 2,5 l Petroleumbenzin gefällt. Anschließend wird aus Benzol gefriergetrocknet.

Der gewünschte Polymerisationsgrad  $P_n$  berechnet sich aus der Initiatormenge wie folgt:

$$P_n = (V_{2\text{-VP}} \cdot \rho_{2\text{-VP}} / \text{Molmasse}_{2\text{-VP}}) / (V_{\text{Initiator}} \cdot c_{\text{Initiator}})$$

$$V_{\text{Initiator}} (1,3\text{M sec-BuLi-Lsg}) = (V_{2\text{-VP}} \cdot \rho_{2\text{-VP}} / \text{Molmasse}_{2\text{-VP}}) / (P_n \cdot 1,3 \text{ mol/l})$$

2-Vinylpyridin: MG: 105,14 g/mol ;  $\rho = 0,974 \text{ g/ml}$

## 8.3 Gruppentransfer-Polymerisationen

### 8.3.1 Beschreibung der Synthesen des GTP-Initiators bzw. des GTP-Katalysators

#### 8.3.1.1 Darstellung von 2-Trimethylsiloxy-ethylmethacrylat

Zu 100 g (0,77 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat gibt man 93,5 g (0,92 mol, 130 ml) Triethylamin. Unter Eiskühlung werden anschließend 91,8 g (0,85 mol, 107 ml) Trimethylchlorsilan zugetropft. Man läßt über Nacht rühren und gibt 350 ml THF zur Reaktionsmischung. Es wird vom ausgefallenen Salz abfiltriert, dann das Lösungsmittel abrotiert. Man destilliert den Rückstand i. Vak. (Sdp.: 52-53 °C bei 16 mbar) in Gegenwart von p-Methoxyphenol als Stabilisator.

#### 8.3.1.2 Darstellung des GTP-Initiators mit maskierter Hydroxyfunktion

In einen ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben gibt man 86,8 g (0,43 mol) 2-Trimethylsiloxy-ethylmethacrylat, 75,9 ml (0,48 mol) Triethylsilan und 0,45 g (0,49 mol) Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid. Man entgast mehrmals und läßt dann 33 h bei 60 °C reagieren, anschließend wird die Mischung i. Vak. (Sdp.: 83-86 °C bei 15 mbar) destilliert.

#### 8.3.1.3 Darstellung des nukleophilen GTP-Katalysators TBABB

Zu 26,7 ml einer 40%igen Lösung von Tetra-(n-butyl)-ammoniumhydroxid gibt man 3,3 g (27 mmol) Benzoessäure. Man extrahiert die Lösung dreimal mit je 15 ml Dichlormethan. Zu den abgetrennten Dichlormethanphasen fügt man weitere 3,3 g Benzoessäure hinzu, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das Salz wird in 80 ml warmem THF gelöst, und diese Lösung dann auf das halbe Volumen eingeeengt. Man fügt langsam 80 ml Ether hinzu und läßt den Ansatz über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit Ether und trocknet das Tetra-(n-butyl)-ammoniumbibenzoat (TBABB) i. Vak..



### 8.3.2 Synthese der PMMA-Makromonomere

Es wird eine Apparatur, bestehend aus einem graduierten 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Septum und Schlichfhahn mit Argon-Zuleitung, verwendet. Die Reaktionsmischung wird mit einem Glasrührfisch gerührt.

Die Apparatur wird im Hochvakuum ausgeheizt, unter Argon-Atmosphäre abgekühlt und weiterhin unter Argon gehalten.

Anschließend werden 500 ml THF direkt aus der Umlaufdestille in das Reaktionsgefäß destilliert. Man heizt die Monomerampulle separat auf einem Schlenkkolben aus, läßt unter Argon abkühlen und ersetzt dann den Stopfen auf dem Tropftrichter im Argon-Gegenstrom. Anschließend läßt man 50 ml Methylmethacrylat aus der Ampulle in den Tropftrichter laufen. Man kühlt das Reaktionsgefäß mit einem Eis-Wasser-Bad auf ca. 0 °C ab, spritzt die berechnete Initiatormenge (s.u.) zu, gibt 1 ml Monomer zu und läßt 5 min rühren. Sodann wird die benötigte Menge des Katalysators (TBABB), gelöst in ca. 10 ml trockenem THF, zugespritzt, nochmals 5 min gerührt und anschließend das Monomer tropfenweise zugegeben (30-45 min). Man läßt 30 min unter Eiskühlung und 1h bei RT weiterrühren, bricht mit Methanol (mindestens doppelte Initiatormenge, besser 25 ml) ab und läßt wiederum bei RT nachrühren (1 h). Zur Spaltung des Trimethylsilylethers wird die Lösung anschließend mit 1 ml einer gesättigten Tetrabutylammoniumfluorid-Lsg (in Hexan) versetzt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 200 ml eingeeengt und in 2 l Petroleumbenzin gefällt, abgesaugt, in Benzol aufgenommen und daraus gefriergetrocknet.

Zur Funktionalisierung mit Methacrylsäurechlorid werden 50 g Oligomer in 500 ml THF gelöst, frisch destilliertes Triethylamin (20%iger Überschuß, bezogen auf die Menge an Methacrylsäurechlorid) zugegeben und anschließend frisch destilliertes Methacrylsäurechlorid (5-facher Überschuß) zugesetzt. Man läßt 2 d bei Raumtemperatur rühren, wobei eine starke Trübung durch ausfallendes Triethylamin-Hydrochlorid auftreten kann. Man filtriert die Lösung und fällt in 4 l Petroleumbenzin.

Zur weiteren Reinigung ist es erforderlich das PMMA-Makromonomer aus Aceton (20%ige Lösung) in 0,5%iger HCl zu fällen. Zur Entfernung von bisher unbekanntem Verunreinigungen wird das Makromonomer in Benzol gelöst (10 %ige Lsg.) und über eine kurze Säule mit basischem Aluminiumoxid gegeben, es wird zweimal mit der

gleichen Menge Benzol nachgespült. Nach Einengung erfolgt eine Fällung in Petroleumbenzin, Gefriertrocknung aus Benzol und zwei weitere Fällungen aus Benzol in Petroleumbenzin mit anschließender Gefriertrocknung.

$$P_n = (V_{\text{MMA}} \cdot \rho_{\text{MMA}} / \text{Molmasse}_{\text{MMA}}) / (V_{\text{Initiator}} \cdot 0,5)$$

$$V_{\text{Initiator}} = (V_{\text{MMA}} \cdot \rho_{\text{MMA}} / \text{Molmasse}_{\text{MMA}}) / (P_n \cdot 0,5)$$

(„efficiency“ des Initiators liegt nur bei etwa 50%)

Methylmethacrylat: MG: 100,12 g/mol ;  $\rho = 0,936$  g/ml

Initiator: MG: 318,60 g/mol ;  $\rho = 1$  g/ml

### 8.3.3 Synthese der PBMA-Makromonomere

Die Synthese der Poly-tert.-Butylmethacrylat-Makromonomere erfolgt analog der Darstellung der PMMA-Makromonomere, allerdings muß die Reaktionszeit auf 6h verlängert werden, bevor man mit Methanol abbricht. Zur Spaltung des Trimethylsilyl ethers wird die Lösung anschließend mit 1 ml einer gesättigten Tetrabutylammoniumfluorid-Lsg (in Hexan) versetzt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 200 ml eingeeengt und in 2 l Methanol/Wasser (80/20) gefällt, abgesaugt, in Benzol aufgenommen und daraus gefriergetrocknet.

Die Funktionalisierung erfolgt wie bei der PMMA-Darstellung, zur Aufarbeitung filtriert man die Lösung und fällt in Methanol/ Wasser (80/20). Zur weiteren Reinigung wird das Makromonomer noch mehrmals aus Aceton in Methanol/ Wasser (80/20) gefällt. Unter Umständen kann auch hier die oben beschriebene Reinigungsmethode mittels Filtration über basischem Aluminiumoxid zwischengeschaltet werden.

$$P_n = (V_{\text{t-BMA}} \cdot \rho_{\text{t-BMA}} / \text{Molmasse}_{\text{t-BMA}}) / (V_{\text{Initiator}} \cdot 0,5)$$

$$V_{\text{Initiator}} = (V_{\text{t-BMA}} \cdot \rho_{\text{t-BMA}} / \text{Molmasse}_{\text{t-BMA}}) / (P_n \cdot 0,5)$$

(„efficiency“ des Initiators liegt nur bei etwa 50%)

tert-Butylmethacrylat: MG: 142,20 g/mol ;  $\rho = 0,875$  g/ml

Initiator: MG: 318,60 g/mol ;  $\rho = 1$  g/ml

## 8.4 Radikalische Polymerisationen

Benzol wird über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und in einen ausgeheizten und mit Argon begasten Schlenkkolben destilliert, den man anschließend mit einem Septum verschließt. Die eindestillierte Benzolmenge wird ausgewogen, und man gibt im Argon-Gegenstrom die entsprechende Menge Initiator (1 mg AIBN pro ml Benzol) hinzu. Sodann wird die Lösung dreimal entgast und zum Schluß mit Argon begast.

Parallel dazu werden 2,5 g (5 g) Makromonomer bzw. Makromonomermischung in den 25 ml (50 ml) Spitzkolben gegeben. Man entgast das Pulver dreimal und begast jeweils wieder mit Argon.

Alternativ dazu kann auch das Makromonomer im Reaktionskolben mit der entsprechenden Menge AIBN versetzt werden und anschließend mit trockenem Benzol (5 ml/g) gelöst und gefriergetrocknet werden. Das Benzol für die Reaktion wird dann ohne AIBN entgast.

Man verwendet typischerweise 0,5 ml Benzol pro 1 g Makromonomer. Mit Hilfe einer Spritze wird die entsprechende Menge der Lösung bzw. des Benzols entnommen und im Argon-Gegenstrom zu der entgasten Makromonomermischung gegeben. Der Spitzkolben wird sofort danach mit einem Stopfen verschlossen, mit Parafilm umwickelt und mit einer Schliffsicherung versehen. An einem speziellen Mischer wird über Nacht gelöst - teilweise auch etwas länger - und anschließend in einen Thermostaten bei 60 °C ca. eine Woche polymerisiert. Dabei muß darauf geachtet werden, daß keine makroskopische Entmischung (2 Phasen) auftritt.

Nach beendeter Reaktion wird mit 15 ml (25 ml) Benzol versetzt und gefriergetrocknet, mit dem erhaltenen Pulver kann, mit Hilfe der GPC, der Umsatz bestimmt werden, bevor mit dem Fraktionieren begonnen wird.

## 8.5 Fraktionierungen

### 8.5.1 PVP- bzw. PVP enthaltende Polymakromere

#### 8.5.1.1 Alte Methode

Man löst die Ausgangsmischung in Benzol (20 ml Benzol pro g) und tropft langsam Petroleumbenzin (Sdp. 40-60 °C) oder n-Hexan zu, bis die überstehende Lösung fast gänzlich klar wird, wozu man ca. 50 % des Ausgangsvolumens an Fällungsmittel zugeben muß. Man dekantiert vom gelartigen, meist gelblichen, Niederschlag ab und engt die Lösung (enthält das nicht umgesetzte Makromonomer und einen Teil des Polymakromeren) bis fast zur Trockene ein, nimmt in Benzol auf und führt eine Gefriertrocknung durch. Der Niederschlag wird ca. 1 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet, anschließend ebenfalls in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet. Man muß diese Prozedur mehrmals wiederholen und reduziert so den Restmakromonomer-Gehalt des Polymakromeren auf 3-6 %. Die Ausbeuten an Polymakromeren, bezogen auf den in der Ausgangsmischung vorhandenen Anteil, liegen im Bereich von 70-80 %.

#### 8.5.1.2 Neue Methode

Es wird in einer Mischung Aceton/Isopropanol (1/1) gelöst, wobei 40 ml Lösungsmittel pro 1 g Polymer verwendet wird. Sobald alles gelöst ist, wird langsam unter Rühren soviel Petrolether (PE) zugegeben, bis eine Trübung auftritt und bestehen bleibt. Es wird nun tropfenweise PE zugegeben, bis ein gelartiger Niederschlag entsteht und die überstehende Lösung sich aufklärt. Dazu wird ungefähr die Hälfte des Ausgangsvolumens an PE benötigt. Man läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert die überstehende Lösung ab und trocknet den Niederschlag im Vakuumtrockenschrank. Die Lösung wird einrotiert, in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet. Im Niederschlag findet sich der hochmolekulare Teil der Probe, typischerweise bis auf 1-2 % Makromonomer frei, die Lösung enthält nichtreagiertes Makromonomer und die etwas kleineren Polymakromomere. Die Ausbeute an Polymakromonomer ist fast quantitativ.

### 8.5.2 PMMA-, PtBuMA- und PMMA-PtBuMA-Copolymakromere

Man löst in ca. 10 ml Benzol pro g und tropft langsam unter Rühren in die zehnfache Menge Methanol. Nach einigen Minuten setzt sich der Niederschlag als gelartige Masse ab und man kann die überstehende Lösung (enthält das Makromonomer und unter Umständen auch etwas Polymakromonomer) abdekantieren. Um eine vollständige Abtrennung von nicht umgesetztem Makromonomer zu erreichen, ist eine Wiederholung notwendig. Die Ausbeute variiert teilweise sehr stark, was von der Größe des Polymakromonomeren und der Temperatur der verwendeten Lösungsmittel abhängt. Es kann sich u.U. lohnen, den abgetrennten Oligomeranteil nochmals zu fraktionieren.

## 8.6 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von der Analytikabteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Untersucht wurden die PVP-, PMMA-, und PVP-PMMA-Copolymere, die Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

**Tabelle 8.1:** Elementaranalyse der PVP-, PMMA- und PVP-PMMA-Copolymakromonomere

Probenname	berechnet [%]	gefunden [%]
PMM-PVP47-B	H: 6,84 C:79,65 N:12,88	H: 6,90 C:76,27 N:12,41
PMM-PMMA35-A	H: 8,05 C:59,98	H: 8,06 C:59,55
PMM-76PVP47-co-24PMMA26	H: 7,02 C:76,70 N:10,95	H: 7,09 C:73,86 N:10,40
PMM-22PVP47-co-78PMMA35	H: 7,71 C:65,49 N:3,61	H: 8,16 C:64,62 N:3,36
PMM-73PVP47-co-27PMMA35	H: 7,09 C:75,52 N:10,18	H: 7,33 C:71,17 N:9,52
PMM-PMMA44-C	H: 8,05 C:59,98	H: 8,07 C:60,02
PMM-24PVP47-co-76PMMA44	H: 7,74 C:65,09 N:3,35	H: 8,19 C:63,91 N:2,94
PMM-21PVP47-co-79PMMA44	H: 7,77 C:64,50 N:2,96	H: 8,87 C:63,95 N:2,71
PMM-73PVP47-co-27PMMA44	H: 7,14 C:74,73 N:9,66	H: 8,32 C:72,81 N:9,14

Ausgewertet wurde das Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis.

## 8.7 Quaternisierungsreaktionen

Zur Quaternisierung wurden verschiedene Reagenzien verwendet. Es wurde mit Ethylbromid in Nitromethan, sowie mit verschiedenen Tosylaten in Methanol umgesetzt.

### 8.7.1 Quaternisierungen mit Ethylbromid

Das Polymakromonomer wird in Nitromethan gelöst, wobei 10 ml pro 100 mg PMM verwendet werden. Anschließend wird ein vierfacher Überschuß (bezogen auf den PVP-Gehalt) Ethylbromid zugegeben. Man rührt unter Argon 7 d bei 60 °C, läßt anschließend auf RT abkühlen und fällt in der zehnfachen Menge Diethylether bei ca. -30 °C aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Je nach Löslichkeit kann anschließend aus Wasser oder Benzol eine Gefriertrocknung erfolgen.

### 8.7.2 Quaternisierungen mit Tosylaten

Das Polymakromonomer wird in Methanol gelöst, wobei 10 ml pro 100 mg PMM verwendet werden. Anschließend wird ein vierfacher Überschuß (bezogen auf den PVP-Gehalt) des Tosylates zugegeben. Man rührt unter Argon 7 d bei RT und fällt in der zehnfachen Menge Diethylether bei ca. -30 °C aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Je nach Löslichkeit kann auch hier anschließend aus Wasser oder Benzol eine Gefriertrocknung erfolgen.

## 8.8 Geräte

### 8.8.1 MALDI-TOF MS

Die Massenspektren der Makromonomere wurden an einem ToFSpec E der Firma Micromass aufgenommen. Alle aufgeführten Massenspektren wurden im Reflectron-Mode gemessen.

Es wurden folgende Matrix-Zusammensetzungen verwendet:

*PVP-Makromonomere:* Es wurde eine Lösung des Makromonomeren in THF in einer Dithranol-Matrix eingebettet, zur Ionisierung reichen die Protonen der Matrix aus.

*PMMA-Makromonomere:* Hierbei wurde  $\text{KCF}_3\text{CO}_2$  als Kationisierungsagens verwendet, als Matrix kam wiederum Dithranol zum Einsatz.

*PBMA-Makromonomere:* Es wurden mehrere Matrices (Dithranol, DHB, IAA) und Kationisierungsagenzien ausprobiert, es gelang allerdings nicht, ein Spektrum der gesamten Probe aufzunehmen. Bessere Spektren ergaben sich durch trockene Probenpräparation in einem Achatmörser, aber auch hier war es nicht möglich, die Probe in ihrer Gesamtheit zu vermessen.

### 8.8.2 GPC

Die PS-, PMMA- und PBMA-Makromonomere wurden mittels GPC in THF charakterisiert. Es wurden 30 cm Oligomersäulen (Divinylbenzol vernetztes PS-Gel, Porengrößen:  $10^3$ , 500,  $100 \text{ \AA}$ ) verwendet, denen eine 7 cm Vorsäule à  $100 \text{ \AA}$  vorgeschaltet war. Die Detektion erfolgte mit einem Waters RI-Refraktometer 2410 und einem Waters UV-Absorptions-Detektor 2487 ( $\lambda=230 \text{ nm}$  bzw.  $254 \text{ nm}$ ). Als Pumpe diente eine HPLC-Pumpe 510 der Firma Waters.

Die Untersuchung der Polymakromere erfolgte mit derselben Anlage, allerdings unter Einsatz von Polymersäulen (Divinylbenzol vernetztes PS-Gel, Porengrößen:  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3 \text{ \AA}$ ) anstelle der Oligomersäulen.

Die PVP-Makromonomere sowie die Polymakromere, die PVP enthielten, wurden mittels einer DMF-GPC-Anlage untersucht. Dem Flußmittel war 1 g LiBr/l zugegeben. Als RI-Detektor diente ein Waters RI-Refraktometer 410, für die UV-Detektion wurde ein Waters UV-Absorptions-Detektor 486 verwendet ( $\lambda=275 \text{ nm}$ ). Die Anlage wurde ebenfalls mit einer HPLC-Pumpe 510 der Firma Waters betrieben, als Säulenmaterial wurde mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrolgel verwendet (Porengrößen:  $10^6$ ,  $10^4$ ,  $10^3 \text{ \AA}$ ). Betrieben wurde die Anlage bei  $60^\circ\text{C}$ .

Die Polymethacrylsäurebürste wurde mit Hilfe einer Wasser -GPC-Anlage auf eventuell auftretende Seitenkettenabspaltungen untersucht. Als Flußmittel wurde hier Wasser mit  $0,01 \text{ M NaNO}_3$  verwendet, Detektion erfolgte ebenfalls mit Geräten der Firma Waters (RI: 410, UV 486). Die verwendeten Säulen waren mit TSK-Gel 3000, 5000 und 6000 PW (Toso-Haas) gefüllt.

### 8.8.3 NMR

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem AC 200 bzw. mit einem AM 400-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Als Referenz diente das Signal des verwendeten Lösemittels bzw. der zugesetzte interne Standard Tetramethylsilan (TMS). Als Lösemittel wurden hauptsächlich Chloroform-d und Methanol-d<sub>4</sub> verwendet. Die Probenkonzentration betrug 40-60 mg pro ml Lösungsmittel.

### 8.8.4 AFM

Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem Nanoscope III bzw. mit einem Dimension 3100 (beide Geräte Digital Instruments) im „tapping-mode™“ aufgenommen. Es wurde bei Raumtemperatur mit einer Si-Nadel (Spitzenradius < 15 nm, Resonanzfrequenz ca. 300 kHz) gemessen. Die Proben wurden durch Schleuderbeschichtung (4000-6000 U/min) frisch gespaltener Mica- bzw. Graphit-Oberflächen aus verdünnten (0.2 bis 0.01 mg/ml) Probenlösungen hergestellt.

Es wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln schleuderbeschichtet.

### 8.8.5 Lichtstreuung

Es wurden zwei verschiedene Lichtstreuapparaturen verwendet:

Hauptsächlich kam eine Anlage mit grünem Laserlicht zum Einsatz, die aus folgenden Komponenten aufgebaut war: Stabilite™ 2060-4S Argonionenlaser von Spectraphysics ( $\lambda=514$  nm), Goniometer SP-125 von ALV (Langen) und einem ALV-5000 Multiple-Tau-Digitalkorrelator.

Des weiteren wurde auch eine Anlage mit rotem Laserlicht verwendet, die aus einem Helium-Neon-Laser ( $\lambda=632,8$  nm) der Firma JDS Uniphase, einem Goniometer SP-86 von ALV (Langen) mit Avalanche-Photodiode und einem ALV-3000 Digital Korrelator/Strukturator bestand.

Gemessen wurde typischerweise bei Winkeln zwischen 30° und 150° in 5°- bzw. 10°-Abständen.

Einige statische Messungen wurden auch an einer Vielwinkellichtstreuanlage durchgeführt. Diese bestand aus einem Stabilite™ 2017 Argonionenlaser ( $\lambda=514$  nm) Spectraphysics und einem Vielwinkel-Lichtstreuphotometer ALV-1800. Der als Index-matching-Bad verwendete Aluminiumtopf weist zwanzig Schlitze auf, die jeweils einen Streuwinkel definieren (25,84° bis 154,16°). An ihren Enden sind Glasfaserfenster in



den Topf eingelassen, die das Streulicht an Photodioden in der Auswertelektronik weiterleiten

Alle wäßrigen Probenlösungen wurden vor den Messungen durch Millipore FGS-Filter (0,2  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Organische Proben wurden durch Filtration mit Millipore Dimex-Filtern (0,2  $\mu\text{m}$ ) gereinigt

### **8.8.6 Brechungsindexinkremente ( $dn/dc$ )**

Die Messung der ( $dn/dc$ )-Werte erfolgte mittels eines Scanning Michelson Interferometers. Dazu wurden 7 Lösungen der zu untersuchenden Probe vorbereitet und zusammen mit dem Lösungsmittel 1d auf dem Schüttler belassen. Danach erfolgte Temperierung über Nacht, bevor mit den Messungen begonnen wurde. Diese Maßnahmen sind erforderlich, um sowohl in den Lösungen als auch im reinen Lösungsmittel gleiche Bedingungen vorliegen zu haben (z. B. gelöstes Gas)

### **8.8.7 IR-Spektren**

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Vector33 der Firma Bruker aufgenommen. Die Messung erfolgte teilweise an Gießfilmen auf KBr-Presslingen oder NaCl-Platten, hauptsächlich kam aber die ATR-Einheit (Abgeschwächte Total Reflexion) zur Aufnahme der Spektren zum Einsatz.

Man erhält zwar nicht so starke Banden wie bei den durchstrahlten Proben, Vergleichsmessungen ergaben jedoch in allen Fällen identische Spektren.

### **8.8.8 Filmwaage**

Zum Einsatz kam eine Filmwaage der Abmessungen 52,5 cm  $\cdot$  14,1 cm, die von der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Uni Mainz gebaut wurde. Zur Dämpfung von Stößen war die Filmwaage auf einem Granittisch aufgebaut.

Die Druckmessung erfolgte mit einem Wilhelmy-System der Firma Riegler und Kirstein, von der auch die elektronische Regelung (R+K, Type HO-01-E) stammt. Die Temperierung erfolgte durch einen Thermostaten Lauda RK 20. Zur Übertragung der Schichten wurde ein Filmlift HO-02-E, ebenfalls Riegler und Kirstein, verwendet.

Die Reinigung der Filmwaage erfolgte durch Ausreiben mit Chloroform und anschließendem Ausheizen mit einer Isopropanol/Wasser Mischung (1/4) bei 40°C. Danach wurde mehrmals mit Milli-Q Wasser gespült.

Die Polymere wurden alle aus Chloroform mit Hilfe einer Microliterspritze gespreitet, vor dem Aufnehmen der Isothermen wurde 15 min gewartet.

Als Subphase diente in den meisten Fällen reines Wasser. Dieses wurde aus Leitungswasser mit Hilfe einer Reverse-Osmose-Anlage und anschließendem Filtersystem Milli-Q (1 Super C Carbon Cartridge, 2 Ion-ex Cartridge, 1 Organex-Q), beide Firma Millipore, gewonnen.

Die Reinigung der einkristallinen Silizium-Träger (001) (Firma Wacker) und der Glasträger erfolgte durch eine modifizierte RCA-Methode:

1. Abreiben der Träger mit Ethanol
2. Reinigungslösung aus 5 Volumenteilen Milli-Q Wasser
  - 1 Volumenteil konz. Ammoniaklösung (32 %)
  - 1 Volumenteil Wasserstoffperoxidlösung (30 %)ansetzen (Quarzgefäß)
3. Lösung rühren und Träger in die kalte Lösung tauchen
4. Lösung auf 75-80 °C aufheizen und 10 min bei ca. 80 °C halten
5. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Einleiten von Milli-Q Wasser das Gefäß zum Überlaufen bringen. Es wird fünfmal ca. die Hälfte abgegossen (Träger müssen unter Wasser bleiben) und wieder aufgefüllt, danach fünfmal das ganze Gefäß ausleeren und wiederbefüllen
6. Träger in gefülltem Gefäß 15 min im Ultraschallbad behandeln

## 9 Liste der verwendeten Abkürzungen

$A_0, A_{0,mon}, A_{0,SK}$	Flächenbedarf bei Druck $\Pi=0$ (pro Monomer, pro Seitenkette)
$A_2$	2. Virialkoeffizient des Osmotischen Drucks
AFM	Atomic Force Microscope (Microscopy)
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
c	Konzentration
$C_s$	Kompressibilität
$D_{app}$	scheinbarer translatorischer Diffusionskoeffizient
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	N,N-Dimethylformamid
dn/dc	Brechungsindexinkrement (nach der Konzentration)
GPC	Gelpermeationschromatographie
MALDI-TOF-MS	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization Time-of-Flight Mass-Spectrometry
MEK	Ethylmethylketon (Butanon)
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
$\Pi$	Lateraldruck
PD	Polydispersität
PBMA	Poly-tert-Butylmethacrylat
PE	Petrolether, Petroleumbenzin (Sdp. 40-60 °C)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Poly-2-Vinylpyridin
q	Betrag des Streuvektors
$R_g$	Trägheitsradius
$R_h$	hydrodynamischer Radius
SLS	Statische Lichtstreuung
TSS	p-Toluolsulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] R. Milkovich, *ACS Polymer Preprints* **21**, 40-41 (1980)
- [2] Y. Yamashita, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia* **36**, 193-199 (1981)
- [3] P. Rempp, P. Chaumont, G. Beinert, J. Herz, *Eur. Polym. J.* **15**, 459-467 (1979)
- [4] Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules* **22**, 1546-1552 (1989)
- [5] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **23**, 5201-5208 (1990)
- [6] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Okamoto, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **13**, 409-413 (1992)
- [7] K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka, G. Imai, S. Kawaguchi, S. Itsuno, *Macromolecules* **24**, 2348-2354 (1991)
- [8] M. Schmidt, M. Möller, P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, *Angew. Chem.* **109**, 2894-2897 (1997)
- [9] M. Gerle, Dissertation, Universität Mainz (1998)
- [10] P. Dziezok, Dissertation, Universität Mainz (1999)
- [11] M. Schmidt, K. Fischer, N. Hugenberg, R. Djalali, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 444-449 (1999)
- [12] R. Djalali, Dissertation, Universität Mainz (2002)
- [13] K. Ito, S. Kawaguchi, *Adv. Polym. Sci.* **142**, 129-178 (1999)
- [14] M. Schmidt, M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **29**, 978-983 (1996)
- [15] M. Wintermantel, Dissertation, Universität Bayreuth (1994)
- [16] G. ten Brinke, O. Ikkala, M. Saariaho, I. Szleifer, I. Erukhimovich, *J. Chem. Phys.* **107**, 3267-3276 (1997)
- [17] G. ten Brinke, O. Ikkala, M. Saariaho, I. Szleifer, *Macromolecular Theory Simulations* **7**, 211-216 (1998)
- [18] G. ten Brinke, O. Ikkala, I. Szleifer, A. Subbotin, M. Saariaho, *Macromolecules* **32**, 4439-4443 (1999)
- [19] G. ten Brinke, O. Ikkala, M. Saariaho, *J. Chem. Phys.* **110**, 1180-1187 (1999)
- [20] A. Subbotin, M. Saariaho, R. Stepanyan, O. Ikkala, G. ten Brinke, *Macromolecules* **33**, 6168-6173 (2000)

- [21] M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **32**, 2629-2637 (1999)
- [22] K. Ishizu, K. Sunahara, *Polymer* **36**, 4163-4165 (1995)
- [23] K. Kuwahara, K. Ishizu, *Polymer* **35**, 4907-4913 (1994)
- [24] V. Deimede, J. K. Kallitsis, *Chemistry - A European Journal* **8**, 467-473 (2002)
- [25] Y. Gnanou, V. Heroguez, M. Fontanille, *Macromolecules* **30**, 4791-4798 (1997)
- [26] G. O. Schulz, R. Milkovich, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition* **22**, 1633-1652 (1984)
- [27] G. O. Schulz, R. Milkovich, *Journal of Applied Polymer Science* **27**, 4773-4786 (1982)
- [28] Z. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **111**, 2540-2542 (1999)
- [29] Z. Bo, C. Zhang, N. Severin, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **33**, 2688-2694 (2000)
- [30] T. Stephan, Diplomarbeit, Universität Mainz (1998)
- [31] N. Hugenberg, Diplomarbeit, Universität Mainz (1997)
- [32] C. A. Helm, H. Ahrens, N. Hugenberg, M. Schmidt, *Phys. Rev. E* **60**, 4360-4370 (1999)
- [33] G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperti, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **9**, 453 (1995)
- [34] F. Hillenkamp, M. Karas, *Anal. Chem.* **60**, 2299-2301 (1988)
- [35] K. Tanaka, et. al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151 (1988)
- [36] F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **63**, 1193-1203 (1991)
- [37] U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Anal. Chem.* **64**, 2866-2869 (1992)
- [38] B. J. Hunt, S. R. Holding, *Size Exclusion Chromatography*, Chapman and Hill, New York (1989)
- [39] M. Schmidt, *Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering: Application to Polymer Structure Analysis*, in W. Brown, *Dynamic Light Scattering, The Method and Some Applications*, Clarendon Press, Oxford (1993) S. 372-405.
- [40] G. Strobl, *The Physics of Polymers, Concepts for Understanding their Structures and Behavior*, Springer Verlag, Heidelberg (1997)
- [41] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [42] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **16**, 1093-1099 (1948)

- [43] N. Wiener, *Acta Math.* **55**, 118 (1930)
- [44] A. Khintchine, *Math. Ann.* **109**, 604-615 (1934)
- [45] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986)
- [46] G. Binnig, H. Rohrer, *Phys. Bl.* **43**, 282-290 (1987)
- [47] D. F. Evans, *The Colloidal Domain*, VCH, Weinheim (1994)
- [48] Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Eilings, *Surface Science Letters* **290**, L688-L692 (1993)
- [49] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917)
- [50] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York (1966)
- [51] H. Möhwald, *Angew. Chem.* **100**, 750-756 (1988)
- [52] D. Ducharme, C. Salesse, R. M. Leblanc, *Thin Solid Films* **132**, 83-90 (1985)
- [53] C. A. Helm, H. Möhwald, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Europhys. Lett.* **4**, 697-703 (1987)
- [54] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007-1022 (1935)
- [55] I. Langmuir, V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1351-1360 (1938)
- [56] M. Kawaguchi, *Prog. Polym. Sci.* **18**, 341-376 (1993)
- [57] R. A. I. Jones, R. W. Richards, *Polymers at Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1999)
- [58] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim (1994)
- [59] S. S. Sheiko, S. A. Prokhorova, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, I. I. Potemkin, A. R. Khokhlov, M. Möller, *Macromolecules* **34**, 8354-8360 (2001)
- [60] K. Matyjaszewski, K. Beers, H. G. Börner, M. Möller, S. S. Sheiko, *Macromolecules* **34**, 4375-4383 (2001)
- [61] G. L. Cheng, A. Böker, M. F. Zhang, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **34**, 6883-6888 (2001)
- [62] P. Viville, A. Deffieux, M. Schappacher, P. Leclère, J.-L. Brédas, R. Lazzaroni, *Macromol. Symp.* **166**, 243-256 (2001)
- [63] Z. Muchtar, M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **34**, 7595-7600 (2001)
- [64] M. W. Neiser, laufende Dissertation, Universität Mainz
- [65] N. Hugenberg, Dissertation, Universität Mainz (2000)
- [66] W. Radke, A. H. E. Müller, *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia* **54/55**, 583-594 (1992)
- [67] C. Wahnes, Diplomarbeit, Universität Mainz (2002)
- [68] M. Beer, Dissertation, Universität Bayreuth (1996)
- [69] G. W. Anderson, F. M. Callahan, **82**, 3359-3363 (1960)

- [70] T. Kitano, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Polymer Journal* **9**, 153-159 (1977)
- [71] T. Ishizone, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **22**, 2895-2901 (1989)
- [72] J.-P. Hautekeer, S. K. Varshney, R. Fayt, C. Jacobs, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **23**, 3893-3898 (1990)
- [73] S. Kawaguchi, T. Takahashi, H. Tajima, Y. Hirose, K. Ito, *Polymer Journal* **28**, 735-741 (1996)
- [74] D. Held, Dissertation, Universität Mainz (2000)
- [75] G. Liu, Z. Lu, F. Liu, *Polymer Preprints* **42**, 103-104 (2001)
- [76] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, London (1979)
- [77] A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 600-608 (1995)
- [78] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook 4th Edition*, Wiley-Interscience, New York (1999)
- [79] C. S. Marvel, E. W. Scott, K. L. Amstutz, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3638-3641 (1929)
- [80] C. Chovino, P. Gramain, *Macromolecules* **31**, 7111-7114 (1998)
- [81] C. Chovino, Y. Frere, P. Gramain, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **35**, 2719-2728 (1997)
- [82] B. Zhang, laufende Dissertation, Universität Mainz
- [83] S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir* **13**, 5368-5372 (1997)
- [84] O. N. Tretinnikov, *Journal of Colloid and Interface Science* **229**, 644-647 (2000)
- [85] I. Sabbagh, M. Delsanti, P. Lesieur, *Eur. Phys. J. B* **12**, 253-260 (1999)
- [86] I. R. Miller, *Journal of Colloid Science* **9**, 579-590 (1954)
- [87] M. Puggelli, G. Gabrielli, *Colloid & Polymer Science* **261**, 82-88 (1983)
- [88] E. Pretel, A. Rasmussen, P. Rasmussen, J. Holten-Andersen, *Macromolecules* **30**, 2775-2784 (1997)
- [89] M. Kawaguchi, B. B. Sauer, H. Yu, *Macromolecules* **22**, 1735-1743 (1989)
- [90] G. Gabrielli, *Colloid & Polymer Science* **261**, 667 (1983)
- [91] J. M. J. Fréchet, M. V. de Meftahi, *British Polymer Journal* **16**, 193-198 (1984)
- [92] J. R. S. Rodrigues, D. Goncalves, A. S. Mangrich, V. Soldi, J. R. Bertolino, A. T. N. Pires, *Adv. Polym. Sci.* **19**, 113-119 (2000)

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Tim Stephan  
Albanusstraße 26  
55128 Mainz-Bretzenheim

geb. am 29.06.1973 in Wiesbaden

Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1979-1983

Grundschule Ingelheim-Nord

1983-1989

Sebastian-Münster-Gymnasium Ingelheim

1989-1992

Rabanus-Maurus-Gymnasium Mainz

23.06.1992

Abitur

## Wehrdienst

10/92-9/93

Grundwehrdienst in Roth, Osnabrück und Mainz

## Studium

10/93-12/98

Chemiestudium an der Universität Mainz

Wahlpflichtfach: Makromolekulare Chemie und Physik

08/96-03/97

Integriertes Auslandsstudium als DAAD-Stipendiat an  
der University of Toronto, Canada

Forschungsarbeit bei Prof. Dr. R. H. Morris,

Titel: „Dihydrogen and Hydride Complexes of Osmium  
and their Properties“

03/98-12/98

Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Schmidt, Institut für  
Physikalische Chemie der Universität Mainz

Titel: „Statistische Copolymakromonomere“

21.12.1998

Diplom-Chemiker

## Promotion

seit 01/99

Promotion bei Prof. Dr. M. Schmidt, Institut für  
Physikalische Chemie der Universität Mainz

Titel: „Amphipolare Zylindrische Bürsten: Darstellung  
und Charakterisierung von Copolymakromonomeren“