

# Synthese und Charakterisierung von Poly(*tert*-butylacrylat)- und Polyacrylsäure-Sternpolymeren

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

vorgelegt von

Daniela Held

geboren in Alzey

Mainz 2000

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom

01.09.1995 bis 31.01.2000

im Institut für Physikalische Chemie

unter der Betreuung von

Prof. Dr. Axel H.E. Müller

ausgeführt.

## Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung .....	1
2. Einleitung .....	3
2.1. Synthese von Sternpolymeren .....	3
2.1.1. Sternpolymersynthesen mit multifunktionellen Abbruchmitteln oder Initiatoren .....	4
2.1.1.1. Unpolare Monomere .....	4
2.1.1.2. Polare Monomere .....	5
2.1.1.3. Miktoarm-Sternpolymere .....	5
2.1.2. Sternpolymersynthesen mit bifunktionellen Monomeren .....	6
2.1.2.1. Arm-first Methode .....	6
2.1.2.2. Core-first-Methode .....	8
2.1.2.3. Heteroarm-Sternpolymere .....	9
2.2. Eigenschaften von Polymeren in Lösung .....	10
2.2.1. Molekulargewichtsabhängigkeit von Trägheitsradius und intrinsischer Viskosität .....	12
2.2.2. Vergleich von linearen und verzweigten Polymeren .....	14
2.3. Eigenschaften von Polyelektrolyten .....	16
2.3.1. Theoretische Beschreibung von Polyelektrolyten .....	17
2.3.2. Charakterisierung von Polyelektrolyten mittels Viskosität und Lichtstreuung .....	19
2.3.3. Verzweigte Polyelektrolyte .....	20
3. Experimentelle Methoden und Charakterisierung .....	21
3.1. Synthese .....	21
3.1.1. Reagenzien .....	21
3.1.2. Polymerisationen .....	22
3.1.3. Verseifung zu Polyacrylsäure .....	23
3.1.3.1. Verseifung in Dioxan .....	23
3.1.3.2. Verseifung in Methanol .....	23
3.2. Bestimmung des Monomerumsatzes .....	24
3.3. Charakterisierung der Sternpolymere mit GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren .....	24
3.3.1. Aufbau der verwendeten GPC-Anlage .....	25
3.3.2. Charakterisierung durch GPC-Viskositätskopplung .....	27
3.3.2.1. Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte mit GPC-Viskositätskopplung .....	27
3.3.2.2. Aufbau des Durchflußviskosimeters .....	28
3.3.3. Charakterisierung durch GPC-Lichtstreuung .....	30
3.3.3.1. Grundlagen der Lichtstreuung .....	30
3.3.3.2. Aufbau und Funktion der GPC-Lichtstreuung .....	33
3.4. Bestimmung der mittleren Armzahlen .....	36
3.4.1. Definition der mittleren Armzahlen .....	36
3.4.2. Bestimmung der Parameter zur Berechnung der mittleren Armzahlen .....	37
3.4.3. Diskussion der Charakterisierung von Sternpolymeren mittels GPC gekoppelt mit Viskositäts- und Lichtstredetektor .....	40
3.4.3.1. Flußabhängigkeit bei den GPC-Messungen .....	40
3.4.3.2. Vergleich der Molekulargewichte erhalten aus GPC-MALLS und GPC- Viskositätskopplung .....	44
3.5. Computersimulationen .....	45
4. Ergebnisse und Diskussion .....	47
4.1. Synthese der Sternpolymere .....	47
4.1.1. Vorversuche .....	47

4.1.1.1. Synthese eines PMMA-Sternpolymeren .....	47
4.1.1.2. Synthese eines <i>PtBuA-block</i> -PMMA Copolymeren .....	49
4.1.2. Synthese der Poly( <i>tert</i> -butylacrylat)-Sternpolymere .....	51
4.1.2.1. Einfluß des Verhältnisses $[E]_0/[I]_0$ für niedermolekulare Precursoren .....	52
4.1.2.2. Einfluß des Verhältnisses $[E]_0/[I]_0$ für hochmolekulare Precursoren .....	58
4.1.2.3. Einfluß des Precursormolekulargewichts, des Verhältnisses $[E]_0/[I]_0$ und der Zeit auf die mittlere Armzahl $f_n$ .....	61
4.1.2.4. Einfluß der Initiatorkonzentration auf die mittlere Armzahl $f$ .....	62
4.1.2.5. Diskussion der Sternbildung und der Einflüsse der verschiedenen Parameter .	66
4.1.2.6. Synthese von Sternpolymeren durch Kombination Arm-Core-Arm .....	67
4.1.2.7. Fraktionierung der <i>PtBuA</i> -Sternpolymere .....	72
4.1.2.8. Verseifung der <i>PtBuA</i> -Sternpolymere .....	75
4.2. Charakterisierung der Poly( <i>tert</i> -butylacrylat)-Sternpolymere .....	77
4.2.1. GPC-MALLS .....	77
4.2.1.1. Bestimmung der Molekulargewichte .....	77
4.2.1.2. Trägheitsradius und Schrumpfungsfaktor $g$ in Abhängigkeit von der Armzahl	80
4.2.1.3. Vergleich der gemessenen Schrumpfungsfaktoren $g$ mit Literaturdaten und Theorie .....	83
4.2.2. GPC-Viskosimetrie .....	86
4.2.2.1. Intrinsische Viskosität und Schrumpfungsfaktor in Abhängigkeit von der Armzahl.....	86
4.2.2.2. Vergleich der gemessenen Schrumpfungsfaktoren mit Literaturdaten und Theorie .....	93
4.2.3. Computersimulationen .....	99
4.3. Charakterisierung der verseiften Sternpolymere.....	104
4.3.1. Statische und dynamische Lichtstreuung an Polyelektrolyt-Sternpolymeren .....	104
4.3.2. Charakterisierung der verseiften Sternpolymere mit GPC gekoppelt mit mol-massensensitiven Detektoren .....	107
4.3.2.1. Charakterisierung mit GPC-Viskositätskopplung.....	107
4.3.2.2. Charakterisierung mit GPC-MALLS .....	115
4.3.3. Diskussion der Ergebnisse für die verseiften Sternpolymere .....	120
5. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole.....	123
6. Danksagung.....	124
7. Literaturverzeichnis .....	125

## 1. Zusammenfassung

Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternpolymere mit einer breiten Armzahlverteilung wurden über die Arm-first-Methode synthetisiert, mittels GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren, charakterisiert und zu Polyacrylsäureestern verseift, die wiederum in wäßriger Lösung untersucht wurden.

Bei der Synthese wurde der Einfluß der Parameter Precursorlänge, Verhältnis aktive Zentren, Zeit und Gesamtkonzentration der Reagenzien auf die Sternbildung untersucht. Aus der Auftragung der mittleren Armzahl gegen den Umsatz an Precursor erkennt man, daß alle Proben unabhängig von den eingestellten Parametern auf einer Kurve liegen, die ähnlich einer einer Polykondensation verläuft. Erst ab einem bestimmten Umsatz an Precursor findet die Vernetzung statt und es werden Sternpolymere mit hohen Armzahlen gebildet. Da dieser Umsatz bei einer Erhöhung der Gesamtkonzentrationen oder bei der Erhöhung von [Vernetzer]/[aktive Zentren] schneller erreicht wird kann man durch Erhöhung dieser Parameter in kürzerer Zeit Sternpolymere mit höherer mittlerer Armzahl bilden. Wichtig ist auch die Precursorlänge im Verhältnis zu [Vernetzer]/[aktive Zentren]. Ist das Precursormolekulargewicht zu niedrig oder das Verhältnis zu groß, erfolgt Vernetzung. Bei zu hohen Gesamtkonzentrationen wurden gekoppelte Sterne beobachtet. Computersimulationen zu den Ergebnissen der GPC-MALLS-Messungen deuten an, daß diese durch den Angriff einer Carbonylgruppe eines Arms entstanden sein können. Dabei entstehen sogenannte "jointed stars".

Durch Charakterisierung mittels GPC, gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren, konnten für die Sternpolymere die Schrumpfungparameter  $g$  und  $g'$  bestimmt werden. Bei den über die intrinsische Viskosität definierten  $g'$ -Werten wurde eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten gefunden. Die Werte weichen allerdings von den theoretisch vorhergesagten Werten ab. Bei den über die Trägheitsradien definierten  $g$ -Werten wurden nur zum Teil gute Übereinstimmungen mit den Literaturdaten gefunden. Daraus folgt, daß auch die bestimmten Exponenten der Beziehung  $g' = g^\varepsilon$  nur mit einigen Literaturdaten von Roovers et al. übereinstimmen. Gefunden wurden Werte im Bereich  $0,7 < \varepsilon < 0,8$  in Abhängigkeit von der Armzahl.

Die Polyacrylsäuresterne wurden mit statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie mit GPC, gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren, untersucht. Dabei erschweren sowohl Aggregation als auch Adsorption bei den GPC-Messungen die Charakterisierung. Die Aggregatbildung kann nicht auf unvollständige Verseifung zurückgeführt werden, da NMR-Messungen zeigen konnten, daß keine *tert*-Butylgruppen mehr vorhanden sind. Wahrscheinlich sind die unpolaren Endgruppen der Arme verantwortlich für die Aggregation. Für die Schrumpfungsfaktoren  $g$  und  $g'$  in Abhängigkeit von der Armzahl wurden für die

ionischen Sternpolymere trotz Salzzusatz deutlich höhere Werte gefunden als für die entsprechenden nichtionischen Analoga. Das wird mit der erhöhten Segmentdichte in den Sternpolymeren relativ zu den linearen erklärt, die zu einer hohen Ladungsdichte führt. Deshalb müssen sich die schon vorhandenen Arme des Sternpolymeren strecken, wenn noch ein weiterer Arm hinzukommt. Das wiederum führt zu einer Vergrößerung der Dimensionen.

## 2. Einleitung

Verzweigte Strukturen spielen in der Polymerchemie eine große Rolle. Sie entstehen z.B. als Nebenprodukte bei der radikalischen Polymerisationen durch Übertragung auf die Polymerkette werden aber heute auch häufig gezielt synthetisiert. Typisch für verzweigte Polymere sind ihre niedrigen Trägheitsradien und Viskositäten. Verzweigungen verändern aber auch die physikalischen und Verarbeitungseigenschaften wie Kristallinität, Lösungs- und Schmelzviskosität eines Polymeren. Sternpolymere zeichnen sich dadurch aus, daß es nur eine einzige Verzweigungsstelle (den sogenannten Core) gibt, die Ausgangspunkt für viele lineare Ketten (Arme) ist. Anders verhält es sich bei Kammpolymeren, statistisch verzweigten und hyperverzweigten Polymeren, die mehrere Verzweigungsstellen haben. Oftmals werden als Beispiel für verzweigte Strukturen auch noch Dendrimere<sup>1</sup> angeführt. Diese hochgradig verzweigten und hochsymmetrischen Materialien, die in jeder Monomereinheit eine Verzweigung tragen, erhält man allerdings nicht durch eine Kettenreaktion, sondern durch eine Aneinanderreihung organischer Syntheseschritte.

Sternförmig verzweigte Polyamide mit 4 bzw. 8 Armen wurden schon 1948 von Schaeffgen und Flory hergestellt<sup>2</sup>. Erst durch die Entdeckung der lebenden oder kontrollierten Polymerisationen sind jedoch definierte Strukturen für viele verschiedene Monomere zugänglich geworden. Anwendung finden Sternpolymere z. B. als Viskositätsverbesserer in Motorölen. Sternblockcopolymere aus Butadien und Styrol werden als klare, schlagzähe Werkstoffe in großem Maßstab hergestellt. Das Produkt Styrolux der BASF AG besteht aus Polystyrol/Polybutadien-Blöcken. Dabei handelt es sich um einen unsymmetrischen Stern mit ca. 4 Armen.

Beispiele für verzweigte Polyelektrolyte gibt es bisher nur wenige. Polyethylenimine wurden sowohl linear, als auch verzweigt hergestellt. Dabei liegen die linearen als wasserunlösliche Hydrate vor. Verzweigte Polyethylenimine werden in der Papier- und Textilindustrie verwendet<sup>3</sup>. Sternförmige Polystyrolsulfonsäure, entstanden durch polymeranaloge Umsetzung von Polystyrol-Sternen mit einem Core aus Divinylbenzol, wurden von Mays<sup>4</sup> hergestellt und mittels Photonenkorrelations-Spektroskopie untersucht. Die Ladungsverteilung in quaternisierten Dendrimeren wurde von Amis und Mitarbeitern<sup>5</sup> untersucht. Verzweigte Polystyrolsulfonate mit fraktaler Geometrie wurden auch von Antonietti et al. charakterisiert<sup>6</sup>.

### 2.1. Synthese von Sternpolymeren

Im Wesentlichen unterscheidet man hier zwei Methoden. Um Sternpolymere mit einer definierten Armzahl zu erhalten, kann man multifunktionelle Initiator- oder Abbruchmoleküle

einsetzen. Ein Nachteil dieser Methode ist die oftmals schwierige Synthese der multifunktionellen Reagenzien. Arbeitet man mit einem multifunktionellen Abbruchmittel, kann der Precursor, das aus einer kontrollierten Polymerisation entstandene lineare Polymer, vorher isoliert und charakterisiert werden. Zudem ist nach Anlagerung der ersten Arme die Reaktivität des Abbruchmittels gegenüber den aktiven Zentren aus sterischen Gründen vermindert. Der Vorteil multifunktionaler Initiatoren liegt darin, daß eine Endfunktionalisierung der Arme möglich ist.

Um Sternpolymere mit einer breiten Armzahlverteilung zu erhalten, eignet sich die Synthese mittels bifunktionaler Monomere. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der leichteren praktischen Umsetzung, sowie in den hohen Armzahlen die gut zugänglich sind. Die Vorgehensweise ist ähnlich der oben beschriebenen nur wird als Kopplungsmittel ein bifunktionelles Monomer verwendet. Man unterscheidet dabei zwischen Core-first und Arm-first Synthese. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die mittlere Armzahl  $f$  von vielen Faktoren abhängt und schwer einzustellen ist.

### **2.1.1. Sternpolymersynthesen mit multifunktionellen Abbruchmitteln oder Initiatoren**

Hier soll nur ein kurzer Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten gegeben werden, da mit dieser Methode nicht gearbeitet wurde.

#### 2.1.1.1. Unpolare Monomere

Mittels eines multifunktionellen Abbruchmittels gelang es Morton et al. 1962 sternförmiges Polystyrol herzustellen<sup>7</sup>. Beim Umsatz von lebendem Polystyrollithium mit  $\text{SiCl}_4$  erhielt er eine Mischung aus drei- und vierarmigen Sternen. Die Synthese mit Hilfe von Chlorsilanen wurde für die Monomere Styrol, Butadien und Isopren häufig benutzt, auch um Sterne mit höheren Armzahlen herzustellen<sup>8,9</sup>. Bei der Synthese von Polystyrol-Sternen ist es günstig, vor der Umsetzung die sterische Abschirmung am Kettenende durch Endfunktionalisierung mit Isopren herabzusetzen<sup>8</sup>. 1993 wurden von Roovers et al.<sup>10</sup> Polybutadien-Sterne mit 64 bzw. 128 Armen erhalten, indem Carbosilan-Dendrimere als Abbruchmittel verwendet wurden. Weitere häufig verwendete Abbruchreagenzien auf der Basis von (Chlormethyl)benzol-Derivaten haben den Nachteil, daß nur eine Sternfunktionalität von  $f \leq 6$  leicht zu erreichen ist. Erstmals angewendet wurde das Agens (Trichlormethyl)benzol 1963 von Orofino und Wenger<sup>11</sup>. In einem Übersichtsartikel von Bywater<sup>12</sup> werden andere Abbruchmittel, wie z. B. auch Triazin-Derivate, beschrieben und diskutiert.

Polystyrol-Sterne, gestartet mit multifunktionellen Initiatoren wurden von Matyaszewski mit Hilfe der ATRP hergestellt<sup>13</sup>. Calixarenderivate wurden ebenfalls als Initiatoren bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt, um Sterne mit 8 Armen zu erhalten<sup>14</sup>.

### 2.1.1.2. Polare Monomere

Die Umsetzung von polaren Monomeren mit multifunktionellen Abbruchmitteln war lange Zeit mit Schwierigkeiten verbunden. Zum einen wegen der verminderten Reaktivität der aktiven Kettenenden gegenüber den elektrophilen Abbruchreagenzien, zum anderen wegen der niedrigen Temperaturen, die für die Polymersynthese notwendig waren und die die Reaktion mit dem Abbruchmittel sehr langsam machen. Polymethylmethacrylat-Sterne (PMMA-Sterne) mit 3 bzw. 4 Armen wurden aus lebendem PMMA mit Acetalendgruppen und 1,3,5-Tri(brommethyl)benzol bzw. 1,2,3,5-Tetrakis(brommethyl)benzol hergestellt<sup>15</sup>. Allerdings war diese Methode nur erfolgreich für kurze PMMA-Ketten mit  $M_n \approx 1000$  g/mol, bei höheren Arm-Molekulargewichten war die Sternbildungstendenz deutlich verringert. Eine Reaktion bei höheren Temperaturen, und damit eine effektivere Sternbildung, ist möglich wenn ein kurzer Poly(*tert*-butylmethacrylat)-Block angefügt wird<sup>16</sup>. Dreiarmige Sternpolymere wurden auch aus OH-endfunktionalisiertem fraktioniertem PMMA und 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid hergestellt<sup>17</sup>. Sind mehrere OH-Gruppen an den Kettenenden vorhanden, so werden auf diese Weise Sternpolymere mit einer Armzahlverteilung erhalten. Aus *Pt*BuMA-Precursoren, funktionalisiert mit 3 - 15 Hydroxyethylmethacrylat-Gruppen (HEMA), wurden durch Reaktion mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid oder Terephthalsäuredichlorid Sternpolymere mit einer breiten Armzahlverteilung hergestellt<sup>18</sup>. Dabei können mehrere OH-Gruppen am Kettenende mit dem Abbruchmittel reagieren, so daß bei diesem System der Core des Sternpolymeren nicht mehr nur aus einem Abbruchreagenz besteht.

Multifunktionelle Initiatoren wurden in letzter Zeit vor allem bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt. Sawamoto et al.<sup>19,20</sup> benutzten Dichloracetatinitiatoren zur Synthese von PMMA-Sternen mit drei, vier, sechs und acht Armen. Auch Matyjaszewski et al.<sup>13</sup> setzten multifunktionelle Initiatoren zur Synthese von Methylacrylat-, *n*-Butyl- und *tert*-Butylacrylat- sowie MMA-Sternen ein.

### 2.1.1.3. Mikroarm-Sternpolymere

Die Synthese sogenannter Mikroarm-Sternpolymere, d. h. Sternen zusammengesetzt aus Armen unterschiedlicher Polymerarten, wird ausführlich in einem Übersichtsartikel von Hadjichristidis beschrieben<sup>21</sup>. Für die Synthese von drei- und vierarmigen Sternen aus verschiedenen Monomeren wurde eine Methode entwickelt, bei der nicht homopolymerisierbare Divinylverbindungen mit aktiven Ketten umgesetzt werden. Die aus den Doppelbindungen entstandenen aktiven Zentren können dann wiederum als Initiatoren für die Polymerisation von weiteren Armen verwendet werden. Als Divinylverbindungen eignen sich hier *m*- oder *p*-Di(1-phenylethyl)benzol (PDDPE oder MDDPE)<sup>22</sup>.

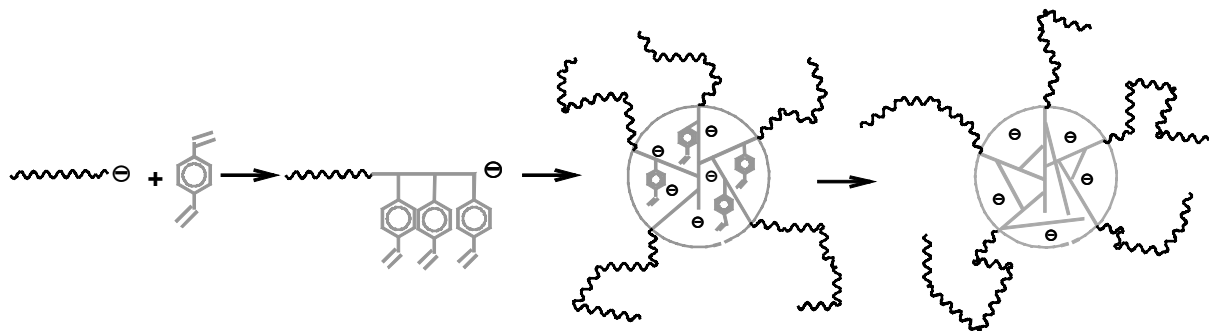


Verbindungen, bei denen die beiden Diphenylethylenkomponenten über einen Spacer miteinander verbunden sind, sind auch in der Lage mit durch kontrollierte kationische Polymerisation hergestelltem Polyisobutylen zu reagieren. Auf diese Weise ist die Synthese von vierarmigen Sternen, bestehend aus zwei Polyisobutylen- und zwei Polymethylvinylether-Armen, gelungen<sup>23</sup>.

## 2.1.2. Sternpolymersynthesen mit bifunktionellen Monomeren

### 2.1.2.1. Arm-first Methode

Bei dieser Methode wird, wie beim Abbruch mit multifunktionellen Abbruchmitteln, zuerst ein lineares Polymer, der sogenannte Precursor, hergestellt. Dieser wird anschließend mit einem bifunktionellen Monomer, z. B. Divinylbenzol, umgesetzt. Dabei bilden sich Sternpolymere, deren Zentrum (Core) ein vernetztes Mikrogel ist.



*Schema 1: Arm-first-Methode: Es entsteht zuerst ein Blockcopolymer mit einem kurzen zweiten Block an Polydivinylbenzol, dann erfolgt Vernetzung. Im Core können die noch vorhandene Doppelbindungen gegebenenfalls weiter miteinander reagieren<sup>24</sup>.*

Man hat auch hier die Möglichkeit den Precursor zu entnehmen und zu charakterisieren. Dadurch kann, wenn das Molekulargewicht des Sternpolymeren bekannt ist, die mittlere Armzahl  $f$  leicht ermittelt werden<sup>25,26</sup>. Der Beitrag des Mikrogels wird hier oft nicht berücksichtigt, wenn der Massenanteil des Cores klein genug ist (< 5 %).

$$\bar{f}_w = \frac{M_w(\text{Stern})}{M_w(\text{Arm})} \quad \text{Gl. 1}$$

### Unpolare Monomere

Auch mit dieser Methode wurden zuerst Polystyrol-Sternpolymere synthetisiert. Dabei wurde anionisch hergestelltes Polystyrol sowohl mit meta- als auch mit para-Divinylbenzol (DVB)

umgesetzt<sup>27</sup>. Die erhaltenen Sternpolymere enthielten nur wenig Restprecursor und zeichneten sich durch eine niedrige Polydispersität aus. Untersuchungen von Rempp und Mitarbeitern<sup>28</sup> zeigten, daß die sterische Abschirmung durch die Arme groß genug ist, um auch bei einem Gewichtsanteil von bis zu 40 % DVB noch Sternpolymere und keine Netzwerke zu erhalten. Diese Sternpolymere mit kurzen Armen und einem relativ ausgedehnten Core werden auch Porcupine (Stachelschwein)-Polymere genannt.

Ein Vorteil der Reaktion des Polystyrollithiums mit dem bifunktionellen Monomer ist, daß die Anlagerung des DVB sehr schnell erfolgt. Es bildet sich zuerst ein Blockcopolymer und anschließend erfolgt die Vernetzung. Bei der Umsetzung von Polybutadien hingegen ist der Wechselschritt, verglichen mit der Homopolymerisation, nur langsam und es bilden sich relativ lange DVB-Blöcke aus. Erst ab einem Verhältnis  $[\text{DVB}]/[\text{Polybutadienyllithium}] > 3$  erhält man gute Ergebnisse und Sternpolymere mit hoher Vernetzungseffektivität. Fetters und Mitarbeiter<sup>29</sup> untersuchten die Reaktion von Dienyllithium mit den beiden Isomeren meta- und para-DVB. Dabei wurde festgestellt, daß p-DVB zwar schneller mit dem Kettenende reagiert, mit m-DVB aber mehr Verzweigungen erhalten werden.

Mit DVB als Vernetzer konnten auch Sternblockcopolymere hergestellt werden<sup>30</sup>. Weiterhin eignet sich DVB als Core-Bildner für Polyisobutylen, das durch kontrollierte kationische Polymerisation hergestellt wird<sup>31,32</sup>.

### Polare Monomere

Schon bei einer der ersten Veröffentlichungen von Zilliox et al.<sup>33</sup> wurde auch die Synthese eines PMMA-Sternpolymeren mittels des bifunktionellen Monomeren Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) beschrieben. Mit der Entdeckung der Gruppen-Übertragungspolymerisation (GTP) wurde auch die Synthese von Sternpolymeren auf (Meth)Acrylatbasis weiterentwickelt. Der Vorteil der GTP liegt darin, daß die kontrollierte Polymerisation von polaren Monomeren bei Raumtemperatur möglich ist. In einem Patent von 1986 beschreibt Spinelli<sup>34</sup> dann auch Acrylat- und Methacrylat-Sterne, synthetisiert mittels GTP. Die Charakterisierung dieser verzweigten Strukturen wurde mit GPC-Viskosimetrie- und GPC-Vielwinkellichtstreu-Kopplung durchgeführt<sup>35</sup>. Auch Simms<sup>36</sup> beschrieb 1991 PMMA-Sternpolymere, hergestellt durch GTP, die sich allerdings nur als begrenzt lagerfähig herausstellten. Anionisch aus PMMA und EGDMA hergestellte Sterne wurden 1994 von Mays und Mitarbeitern<sup>26</sup> näher untersucht. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde in THF lebendes PMMA synthetisiert (Initiator: Diphenylhexyllithium) und mit dem bifunktionellen Monomer umgesetzt. Diese Sternpolymere zeichneten sich allerdings durch einen hohen Restgehalt an Precursor aus. Zudem wurde hier Gelbildung für Sterne mit kleinem Armmolekulargewicht gefunden. Methacrylat-Sternpolymere und Sterncopolymere wurden von Crossman und Haddleton<sup>25</sup> auch in Toluol mit einem Trialkylaluminium/Alkylolithium

Initiatorsystem erhalten. Sternpolymere mit Armen aus PMMA-*block*-PtBuA und einem Core aus EGDMA wurden von Teyssié und Mitarbeitern<sup>37</sup> untersucht.

### Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die mittlere Armzahl $f$ bei der Arm-first-Synthese

Der Einfluß der verschiedenen Reaktionsparameter auf die mittlere Armzahl  $f$  ist in der Literatur immer noch umstritten. Untersucht wurden die Auswirkungen der Precursorlänge, des Verhältnisses  $[V]/[I]_0$  ( $[V]/[I]_0$ ) und der absoluten Konzentrationen im Reaktionsgemisch. Mays et al.<sup>38</sup> berichten bei mittels anionischer Polymerisation hergestellten PMMA-Sternpolymeren von einer Abnahme der mittleren Armzahl mit sinkendem Verhältnis  $[V]/[I]_0$  und mit steigendem Precursormolekulargewicht. Bei Precursoren mit  $M_w \approx 10.000$  wird für ein Verhältnis  $\geq 6$  Vernetzung beobachtet. Burchard et al.<sup>35</sup> finden für PMMA-Sternpolymere (hergestellt mittels GTP) ebenfalls eine Abnahme von  $f$  für höhermolekulare Precursoren. Das, ebenso wie der Einfluß des Verhältnis  $[V]/[I]_0$ , wird auch von Higashimura et al.<sup>39</sup> für kationisch polymerisierte Sternpolymere beschrieben. Zudem weisen sie auf den Einfluß der absoluten Konzentrationen im Reaktionsgemisch hin. Mit steigenden Konzentrationen wird auch  $f$  größer. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je größer dabei das Verhältnis  $[V]/[I]_0$  ist. Dies wurde damit erklärt, daß sich aufgrund der höheren Stoßwahrscheinlichkeit größere Cores mit mehr Armen ausbilden. Wird der Core durch ein geringeres Verhältnis  $[V]/[I]_0$  zu klein, kompensiert die sterische Abschirmung der Arme den Konzentrationseffekt. Für mit GTP hergestellte PMMA-Sternpolymere stellten Crossman und Haddleton<sup>40</sup> fest, daß das Molekulargewicht der Sternpolymere linear mit dem Precursormolekulargewicht zunimmt, d. h. die mittlere Armzahl  $f$  konstant ist. Das Verhältnis  $[V]/[I]_0$  soll dabei keinen Einfluß auf  $f$  haben. Das Molekulargewicht der Precursoren wurde hier allerdings nur von  $8800 < M_w < 18900$  variiert. Erhöhung der absoluten Konzentrationen resultierte auch hier in höheren mittleren Armzahlen. Dasselbe Ergebnis bezüglich der Konzentrationen erhielten Crossman und Haddleton<sup>25</sup> auch mit anionisch hergestellten PMMA-Sternpolymeren. Dagegen fanden sie jetzt einen Einfluß des Verhältnisses  $[V]/[I]_0$ . Für kleinere Verhältnisse wurden höhere mittlere Armzahlen  $f$  erhalten.

#### 2.1.2.2. Core-first-Methode

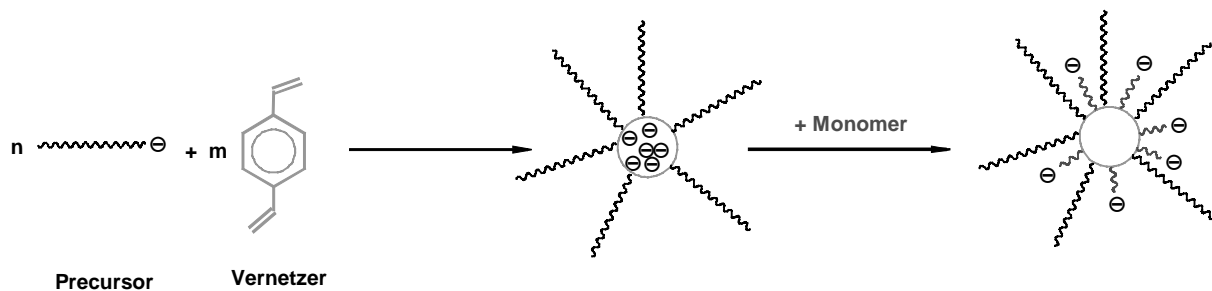
Erstmals erwähnt wurden auf diese Weise hergestellte Sternpolymere 1973 von Burchard und Mitarbeitern<sup>41</sup>. Sie erhielten Sterne mit sehr hohen Armzahlen von  $f > 100$  indem sie DVB zu einem multifunktionellen Mikrogel-Initiator umsetzten, um dann Styrol damit zu polymerisieren. Allerdings war die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Sternpolymere sehr breit. Lutz et al.<sup>42,43</sup> synthetisierten ebenfalls Polystyrolsternpolymere, allerdings in polarem Lösungsmittel und mit Dihydronaphthylkalium als Initiator für den Mikrogelinitiator. Ebenso wurden auch Polyethylenoxid-Sternpolymere hergestellt. Der

Vorteil der Core-first-Synthese liegt darin, daß für die Arme des Sternpolymeren eine Endfunktionalisierung möglich ist.

Weiterhin eignen sich noch hyperverzweigte, aktive Polymere als Makroinitiatoren<sup>44</sup>. Dabei werden sogenannte Inimere, die zugleich Monomer und Initiator sein können, zu verzweigten löslichen Initiatoren umgesetzt. Eine Vernetzung, wie sie bei der Umsetzung von bifunktionellen Monomeren zu Makroinitiatoren möglich ist, kann hier nicht stattfinden. Hawker et al.<sup>45</sup> benutzten einen mittels ATRP hergestellten hyperverzweigten Initiator zur Synthese von Polystyrol-Sternen, während Simon<sup>46</sup> ein über GTP synthetisiertes hyperverzweigtes Polymer für die Darstellung von PMMA-Sternpolymeren nutzte.

### 2.1.2.3. Heteroarm-Sternpolymere

Bei der Sternpolymersynthese nach der Arm-first-Methode bleiben die reaktiven Zentren innerhalb des Cores erhalten. Sie sind weiterhin zugänglich und können wiederum als Initiatoren für eine Polymerisation verwendet werden (Kombination aus Arm-first und Core-first).



Schema 2: Arm-first Synthese mit einem bifunktionellen Monomer (Divinylbenzol) und anschließende Core-first Synthese für ein zweites Monomer. Es entstehen Sternpolymere mit zwei verschiedenen Armen. Die Armzahl sollte sich im Idealfall, wenn alle aktiven Zentren erreichbar sind, verdoppeln.

Die Zugabe des zweiten Monomeren kann allerdings zu Vernetzung führen, wenn die nun nach außen wachsenden Arme reaktiv genug sind, um nicht abreagierte Doppelbindungen in anderen Cores anzugreifen. Das wurde für noch aktive Polystyrol-Sterne beobachtet, bei denen nach der Vernetzung mit DVB nochmals Styrol zugegeben wurde<sup>28</sup>. Die Bildung von gekoppelten Sternen und höheren Produkten wurden von Frater et al.<sup>47</sup> beobachtet, die Polymere waren allerdings weiterhin löslich. Der Anteil an unumgesetzten Doppelbindungen wurde für Polystyrol-Sterne, hergestellt in Benzol, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt<sup>48</sup>.

Auch Polystyrol-Poly(*tert*-Butylacrylat)-Sterne wurden mit dieser Methode synthetisiert. Dazu wurden lebende kurze Polystyrolketten mit DVB umgesetzt, die Reaktivität der aktiven Zentren im Core mit Diphenylethylen abgeschwächt und *tert*-Butylacrylat zugegeben<sup>49</sup>. Da es für die *PtBuA*-Kettenenden energetisch ungünstig ist noch vorhandene Doppelbindungen im Core anzugreifen, kommt es hier nicht zur Vernetzung. Die Verseifung zu Polyacrylsäure-

Sternen mit unpolarem Core wurde als möglich erwähnt, aber nicht näher beschrieben. Diese Syntheseroute wurde auch schon für Polystyrol-Poly(*tert*-Butylmethacrylat)-Sterne angewendet<sup>50</sup>.

## 2.2. Eigenschaften von Polymeren in Lösung

Der Trägheitsradius  $R_g$  ist eine wichtige Größe zur Beschreibung der Dimension eines Polymeren in Lösung. Für flexible Moleküle ist er definiert als Quadrat des mittleren Abstands aller Streuzentren vom Massenschwerpunkt des Moleküls:

$$R_g^2 = \left( \frac{1}{N} \sum_i (R_i - S)^2 \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 2}$$

Experimentell zugänglich ist für polydisperse Systeme das z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius  $\langle R_g^2 \rangle_z$  über statische Lichtstreuung. Des weiteren erhält man mittels der Lichtstreuung das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  und den zweiten Virialkoeffizienten  $A_2$ , der ein Maß für die Abweichungen vom idealen Verhalten ist. In  $A_2$  werden Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen, wie Polymer-Lösungsmittel und intramolekulare Polymer-Wechselwirkungen, erfaßt. Unter  $\theta$ -Bedingungen wird  $A_2 = 0$  und das Polymer verhält sich wie eine ideales Gauß-Knäuel.

Der hydrodynamische Radius,  $R_h$ , eines Polymeren unterscheidet sich vom Trägheitsradius dadurch, daß Lösungsmittel, das sich mit dem Polymer bewegt, berücksichtigt wird. Die Bestimmung erfolgt mittels dynamischer Lichtstreuung, bei der die zeitliche Fluktuation der Streuintensität gemessen wird. Diese Fluktuationen, die durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufen werden, korreliert man und erhält so für große Makromoleküle einen apparenten konzentrations- und winkelabhängigen Diffusionskoeffizienten. Durch Extrapolation auf  $c = 0$  und  $q = 0$  ergibt sich der Diffusionskoeffizient  $D$ , mit dem über die Stokes-Einstein Beziehung der hydrodynamische Radius berechnet werden kann:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad \text{Gl. 3}$$

Für polydisperse Systeme ist  $R_h$ , wie  $R_g$  auch, ein z-gemittelter Wert über alle Moleküle und ein Mittelwert über alle Konformationen.

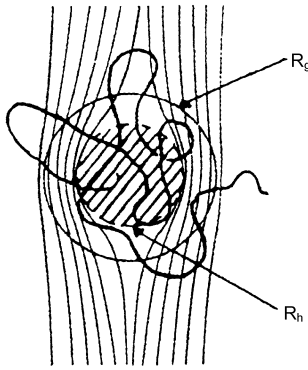


Abbildung 1: Vergleich des hydrodynamischen Radius mit dem Trägheitsradius<sup>51</sup>. Der Trägheitsradius ist eine geometrisch definierte Größe, während bei dem hydrodynamische Radius das Lösungsmittel, das sich mit derselben Geschwindigkeit wie das Polymer bewegt, zum Radius beiträgt.

Die intrinsische Viskosität  $[\eta]$ , auch Staudinger-Index genannt, ist ein charakteristischer Wert für ein isoliertes Makromolekül in einem bestimmten Lösungsmittel.  $[\eta]$  ist dabei ein Maß für das hydrodynamische Volumen, das von diesem Polymeren besetzt wird. Die intrinsische Viskosität bestimmt man mit Hilfe von Viskosimetern, indem man die Viskosität der Lösung,  $\eta$ , sowie des reinen Lösungsmittels,  $\eta_0$ , mißt. Aus der spezifischen Viskosität  $\eta_{\text{spez}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$  erhält man  $[\eta]$  durch Extrapolation auf  $c \rightarrow 0$ . Der Zusammenhang zwischen intrinsischer Viskosität und Trägheitsradius ist gegeben durch den von Flory und Fox formulierten Zusammenhang:

$$[\eta] = \Phi \left( \frac{R_g^3}{M} \right) \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei wurde in der von Einstein für kugelförmige Teilchen gefundenen Beziehung

$$[\eta] = 2,5 N_A \left( \frac{V}{M} \right) = \frac{10\pi}{3} N_A \left( \frac{R^3}{M} \right) \quad \text{Gl. 5}$$

das Volumen  $V$  durch ein über den Trägheitsradius  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  angenähertes Kugelvolumen ersetzt. Für lineare und ideal flexible Polymere mit  $M_w > 10^4$  kann die Proportionalitätskonstante  $\phi$  als konstant angesehen werden. Für verzweigte Strukturen ist  $\phi$  nur konstant, wenn sich die Anzahl der Verzweigungen pro Volumeneinheit nicht ändert. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad nimmt auch  $\phi$  zu.

Ersetzt man in Gl. 5 den Radius durch den hydrodynamischen Radius<sup>a</sup>  $R_\eta$  dann kann der Flory-Fox-Parameter  $\phi$  interpretiert werden als  $\phi \propto R_\eta^3/R_g^3$  und damit als ein Parameter, der beschreibt, wie stark ein Polymer vom Lösungsmittel durchspült wird<sup>51</sup>. Ist  $\phi$  groß, dann ist auch der hydrodynamische Radius  $R_\eta$  groß und damit das Molekül nur gering durchspült. Bei durchspülten Knäuel ist die Lösungsmittelgeschwindigkeit im Inneren und außerhalb des Polymeren gleich groß. Bei undurchspülten Polymerknäueln hingegen wird kein Lösungsmittel aus dem Inneren des Knäuels mit dem umgebendem Lösungsmittel

<sup>a</sup>  $R_\eta$  und  $R_h$  sind beides hydrodynamische Radien.  $R_\eta$  berücksichtigt noch, daß die Polymere bei viskosimetrischen Untersuchungen einem Schergradienten ausgesetzt sind.

ausgetauscht. Die Lösungsmittelgeschwindigkeit im Inneren des Polymeren ist somit identisch mit der des Polymeren selbst.

### 2.2.1. Molekulargewichtsabhängigkeit von Trägheitsradius und intrinsischer Viskosität

Um die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius und der intrinsischen Viskosität zu untersuchen, stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können Proben mit geringer Polydispersität<sup>a</sup> und unterschiedlichem Molekulargewicht mittels statischer Lichtstreuung oder Kapillar- bzw. Rotationsviskosimetrie charakterisiert werden. Zum anderen können die Polymere mittels einer GPC gekoppelt mit Durchflußdetektoren untersucht werden. Auch Proben mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung lassen sich so gut charakterisieren, da die Bestimmung des Molekulargewichts bzw. der intrinsischen Viskosität und des Trägheitsradius nun an nahezu monodispersen, weil chromatographisch fraktionierten Proben durchgeführt wird.

Die Trennung mittels GPC erfolgt allerdings aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina  $V_h$  der Polymere und nicht aufgrund des Molekulargewichts<sup>52</sup>. Eine universelle Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Volumen  $V_h$  und der Molmasse  $M$  wurde noch nicht gefunden. Seit Jahren bekannt und etabliert ist der Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen  $V_h$  und intrinsischer Viskosität  $[\eta]$ , sowie dem Molekulargewicht  $M$ .

$$V_h = [\eta] \cdot M \quad \text{Gl. 6}$$

Den Zusammenhang zwischen der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und dem Molekulargewicht  $M$  liefert die empirisch gefundene Mark-Houwink-Gleichung, die auch als Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung oder modifizierte Staudinger-Gleichung bekannt ist.

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^\alpha \quad \text{Gl. 7}$$

Die Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität ist eine Funktion der Polymerüberstruktur. Dieser Zusammenhang ist erst dann linear, wenn sich die Überstruktur nicht mehr mit dem Molekulargewicht ändert. Das ist für Molekulargewichte  $M > 10^4$  der Fall. Zudem kann bei kleinen Molekulargewichten der Exponent  $\alpha$  auch durch die Endgruppen beeinflusst werden.

---

<sup>a</sup> Um die erhaltenen Daten vergleichen zu können, müssen strenggenommen die Momente der Mittelwerte identisch sein. Dabei ist allerdings z. B. der aus der statischen Lichtstreuung bestimmte Trägheitsradius ein z-Mittel, während das Molekulargewicht  $M_w$  ein Gewichtsmittel ist. Wenn die Polydispersität der Proben nur gering ist, ist der Fehler der durch den Vergleich der verschiedenen Momente gemacht wird, kleiner.

Theoretische Überlegungen konnten zeigen, daß analog zur Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität auch die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht als Potenzgesetz formuliert werden kann.

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = K_s \cdot M^{\alpha_s} \quad \text{Gl. 8}$$

Beide Exponenten  $\alpha$  und  $\alpha_s$  nehmen dabei für verschiedene Polymerstrukturen charakteristische Werte an und stehen über die Flory-Fox-Beziehung (Gl. 4) in einem direkten Zusammenhang.

Ein Exponentenvergleich von Gl. 7 mit Gl. 8 ergibt dann folgende Beziehung der Exponenten, unter der Einschränkung daß der Flory-Fox-Parameter  $\phi$  als konstant angesehen werden kann:

$$\alpha + 1 = 3\alpha_s \quad \text{Gl. 9}$$

Gl. 9 stellt allerdings nur eine grobe Näherung für Polymere in guten Lösungsmittel dar, die erst im Grenzfall für unendlich große Molmassen wieder exakt gilt. Die Gleichung gilt nicht für verzweigte Polymere bei denen sich  $\phi$  mit dem Molekulargewicht ändert, und damit nicht für Sternpolymere, die durch Hinzufügen weiterer Arme größer werden.

In den letzten Jahren wurden die Exponenten dieser Potenz-Gesetze im Zusammenhang mit der Selbstähnlichkeit einer Struktur diskutiert<sup>51,53</sup>. Dabei ist der Exponent  $\alpha_s$ , der aus der Beziehung des Trägheitsradius mit dem Molekulargewicht erhalten wird, umgekehrt proportional zur fraktalen Dimension des Polymeren in Lösung.

$$\alpha_s = 1/d_f \quad \text{Gl. 10}$$

In Tabelle 1 sind die Exponenten, sowie die fraktalen Dimensionen für die verschiedenen Polymerstrukturen aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der Trägheitsradiusexponenten  $\alpha_s$  und Mark-Houwink-Exponenten  $\alpha$  und der fraktalen Dimension für verschiedene Polymerstrukturen

Struktur des Polymers	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ Exponent $\alpha_s$	M-H-Exponent $\alpha$	fraktale Dimension $d_f$
Harte Kugel	0,33	0	3
Ideales Knäuel	0,5	0,5	2
Reales Knäuel in guten Lösungsmittel <sup>a</sup>	0,6	0,8	1,7
Starres Stäbchen	1,0	2,0	1

<sup>a</sup> Für die beiden Grenzfälle undurchspültes und durchspültes Knäuel erhält man unterschiedliche Exponenten. Für undurchspültes Knäuel ist 0,5 ( $\theta$ -Lösungsmittel)  $< \alpha < 0,8$  (gutes Lösungsmittel), für durchspültes gilt  $1,0 < \alpha < 1,2$ .

Aus der Steigung einer doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  oder des Trägheitsradius  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  gegen das Molekulargewicht  $M$  kann man den Mark-Houwink-Exponenten  $\alpha$  bzw. den Trägheitsradiusexponenten  $\alpha_s$  bestimmen und damit Aussagen über die Struktur gewinnen. Gekrümmte Mark-Houwink Plots lassen Aussagen über eine Änderung der Struktur zu.

### 2.2.2. Vergleich von linearen und verzweigten Polymeren

Die Molekulargewichtsabhängigkeit der intrinsischen Viskosität und des Trägheitsradius wird wie bei linearen Polymeren durch Gl. 7 bzw. Gl. 8 beschrieben. In einer doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  oder des Trägheitsradius  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  gegen das Molekulargewicht  $M$  findet man demnach für Sternpolymere mit konstanter Armzahl aber unterschiedlicher Armlänge Geraden, die parallel zu denen der entsprechenden linearer Polymere verlaufen. Allerdings sind die Geraden mit steigender Armzahl zu niedrigeren Viskositäten und Trägheitsradien hin verschoben<sup>2,10</sup>. Wie schon erwähnt, zeichnen sich verzweigte Polymere gegenüber linearen durch ihre geringeren Moleküldimensionen aus. Das wird mit Hilfe der Schrumpfungsfaktoren quantifiziert, die lineare und verzweigte Polymere desselben Molekulargewichts in Beziehung setzen:

$$g = \left( \frac{\langle R_g^2 \rangle_v}{\langle R_g^2 \rangle_l} \right)_M \quad \text{Gl. 11}$$

$$g' = \left( \frac{[\eta]_v}{[\eta]_l} \right)_M \quad \text{Gl. 12}$$

Diese Faktoren sind für eine Reihe von verzweigten Strukturen berechnet worden. Der Zusammenhang zwischen Moleküldimensionen und Verzweigungsstruktur ist für Sternpolymere ausgiebig untersucht worden. Von Sternpolymeren weiß man sowohl durch Computersimulationen<sup>54-56</sup>, als auch durch experimentellen Daten, daß sich in guten Lösungsmitteln die Schrumpfungsfaktoren  $g$ , so verhalten, wie man es aus den theoretischen Vorhersagen erwartet. Diese Vorhersagen basieren auf der Annahme einer Gaußschen Abstandsverteilung und sollten damit streng nur unter  $\theta$ -Bedingungen gelten. Unter  $\theta$ -Bedingungen hingegen zeigen sich besonders bei größeren Armzahlen größere  $g$ -Werte als man unter der Annahme Gaußscher Ketten erwartet. Dieses Verhalten wird damit erklärt, daß die Segmentdichte in den Sternpolymeren erhöht ist, und deshalb unter den Bedingungen, unter denen der zweite Virialkoeffizient des linearen Polymeren oder des Sternpolymeren verschwindet, schon eine expandierte Konformation vorliegt. Die Auswertung solcher Daten wird auch dadurch kompliziert, daß bei verzweigten Polymeren die Temperatur, bei welcher der zweite Virialkoeffizient verschwindet, nicht mehr identisch ist mit der Temperatur, bei

welcher der Expansionskoeffizient  $\alpha$  gleich eins ist. Eine solche Veränderung der  $\theta$ -Temperatur konnte sowohl theoretisch<sup>57</sup> als auch durch Computersimulationen belegt werden<sup>58</sup>. Lichtstreuuntersuchungen haben zudem gezeigt, daß in den normalerweise für lineare Polymere verwendeten Zimm-Plots die Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten für Sternpolymere nicht linear ist<sup>35</sup>. Das deutete darauf hin, daß der dritte Virialkoeffizient  $A_3$  nicht vernachlässigt werden kann. Um diesen zu berücksichtigen, verwendet man die Auftragung nach Berry<sup>59</sup>.

Für Sternpolymere mit konstanter Armzahl und monodispersen Armen wurde für den Schrumpfungsfaktor  $g$  in Abhängigkeit von der Armzahl  $f$  berechnet<sup>60</sup>:

$$g = \frac{3f - 2}{f^2} \quad \text{Gl. 13}$$

Diese Verhalten wurde für  $f < 6$  auch experimentell bestätigt<sup>8</sup>, für höhere Armzahlen findet man allerdings Abweichungen zu höheren  $g$ -Werten<sup>61</sup>. Zudem wurde auch eine Molekulargewichtabhängigkeit gefunden. Das wird darauf zurückgeführt, daß ab einer bestimmten Armzahl wegen der hohen Segmentdichte im Zentrum keine ungestörten Gauß-Ketten mehr vorliegen. Das führt zu einer Streckung der Arme und damit zu einer Aufweitung der Konformation, die der Verringerung der Moleküldimensionen entgegenwirkt. Bei längeren Armen ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt, da im äußeren Sternbereich die Segmentdichte geringer ist. Daoud und Cotton<sup>62</sup> entwickelten eine Skalentheorie für Sternpolymere, die die unterschiedliche Segmentkonzentration in einem Sternpolymer berücksichtigt. Dabei unterscheiden sie zwischen drei verschiedenen Regimen. Im Inneren des Sternpolymeren herrscht eine konstante Dichte. Vergrößert man den Radius kommt man in einen Bereich, in dem die Segmentdichte so hoch ist, daß der Effekt des ausgeschlossenen Volumens verdeckt wird und man Gaußsches Verhalten beobachten kann. Für hinreichend lange Arme kommt man in den äußeren Bereich, in dem die Segmentdichte klein ist und in dem man das ausgeschlossene Volumen beachten muß. Für den Radius in Abhängigkeit von der Armlänge  $N$  und der Armzahl  $f$  wurde für das äußere Regime folgendes Verhalten vorausgesagt:

$$R_g \propto N^{0,6} \cdot f^{0,2} \quad \text{Gl. 14}$$

Sternpolymere in gutem Lösungsmittel mit konstanter Armzahl und unterschiedlicher Armlänge verhalten sich nach Gl. 14 wie oben beschrieben. Man erhält in der doppellogarithmischen Auftragung des Radius gegen das Molekulargewicht eine Gerade mit der Steigung  $\alpha_s = 0,6$ , wie auch für ein gutes Lösungsmittel erwartet. Variiert hingegen die Armlänge und die Armzahl ist konstant, erwartet man nur einen geringen Anstieg des Trägheitsradius mit dem Molekulargewicht mit dem Skalierungsfaktor 0,2. Für  $g$  wurde der Zusammenhang  $g = f^{4/5}$  vorausgesagt.

Für den hydrodynamischen Schrumpfungsfaktor  $g'$  berechneten Stockmayer und Fixmann<sup>63</sup> unter  $\theta$ -Bedingungen

$$g' = h^3 \quad \text{Gl. 15}$$

$$h = \frac{f^{1/2}}{2 - f + \sqrt{2}(f - 1)} \quad \text{Gl. 16}$$

Zimm und Kilb<sup>64</sup> berechneten unter Annahme der Kirkwood-Riseman-Approximation den Zusammenhang von  $g$  und  $g'$  mit  $g' \cong g^{1/2}$ , der experimentell nicht bestätigt werden konnte. Die bisher vorhandenen Daten für verschiedene Sternpolymere in guten und  $\theta$ -Lösungsmitteln wurden von Weissmüller und Burchard<sup>65</sup> zusammengefasst. Für Polystyrol- bzw. Polybutadien-Sterne wurde in guten Lösungsmitteln der Zusammenhang  $g' = g^\varepsilon$  mit  $0,62 < \varepsilon < 1,06$  gefunden.

### 2.3. Eigenschaften von Polyelektrolyten

Als Polyelektrolyte bezeichnet man Makromoleküle, in denen anionisch oder kationisch geladene Gruppen kovalent miteinander verbunden sind. Die wichtigste Eigenschaft dieser Systeme ist ihre Löslichkeit in Wasser. Zum Elektroneutralitätsausgleich sind neben den Makroionen noch niedermolekulare Gegenionen vorhanden, die zudem die Coulomb-Wechselwirkungen teilweise abschirmen. Unterschieden werden anionische, kationische und amphotere Polyelektrolyte, in letzteren liegen kationische und anionische Gruppen in derselben Kette vor. Eine weitere Unterteilung ist anhand des Dissoziationsverhaltens in wässriger Lösung möglich. Hier unterscheidet man zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten, wobei die schwachen, zu denen auch die Polyacrylsäure gehört, in Wasser nicht über den ganzen pH-Bereich dissoziiert vorliegen. Neben der Säure- bzw. Basestärke und der Ionenstärke im System ist für die schwachen Polyelektrolyte der pH-Wert von entscheidender Bedeutung. Dieser beeinflusst den Dissoziationsgrad und damit auch die Ladungsdichte. Die Ionenstärke beeinflusst die Struktur der Polyelektrolyte in wässriger Lösung; ohne zugesetztes Fremdsalz und bei extremer Verdünnung liegen die Ketten als steife Stäbchen vor, mit genügend Salz verhalten sich die Makroionen wie neutrale Polymere in Lösung. Neben den natürlich vorkommenden Polyelektrolyten, wie zum Beispiel Gelatine, werden häufig nichtionische Polymere wie Cellulose oder Stärke zu Polyelektrolyten modifiziert. Poly(meth)acrylsäure läßt sich durch radikalische Polymerisation direkt aus der (Meth)Acrylsäure herstellen, aber auch kontrollierter, z. B. durch polymeranaloge Umsetzung von anionisch hergestelltem Poly(*tert*-butylacrylat).

### 2.3.1. Theoretische Beschreibung von Polyelektrolyten

Die theoretische Beschreibung der geladenen Ketten ist nicht einfach. Im Gegensatz zu den neutralen Polymeren, die nur über kurze Bereiche innerhalb einer Kette wechselwirken, kommt es hier zu langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen. Auch Vergleiche mit niedermolekularen Elektrolyten sind nicht immer angebracht. Im Polyelektrolyten liegt ein Teil der Ladungen miteinander verbunden vor, während bei den niedermolekularen Elektrolyten alle Ionen in der Lösung frei verteilt sind. Damit ist die Ladungsverteilung für niedermolekulare Elektrolyte homogen, während sie bei Polyelektrolyten stark inhomogen ist. Ein entscheidender Schritt in der Theorie zur Behandlung niedermolekularer Elektrolyte war die Linearisierung der Poisson-Boltzmann Gleichung, die 1923 von Debye und Hückel<sup>66</sup> durchgeführt wurde. Als neue Längenskala wurde die Debye-Länge  $\lambda_D$  eingeführt.  $\lambda_D$  ist der Wechselwirkungsradius des Potentials einer Punktladung, die durch andere Punktladungen in der Umgebung abgeschirmt wird. Ist dieser klein dann ist die Abschirmung durch die Gegenionen effektiv.

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{2e^2 I} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 17}$$

Bei der Debye-Hückel-Theorie werden allerdings einige Annahmen gemacht, die sich nicht ohne weiteres auf Polyelektrolyte übertragen lassen, wie zum Beispiel die eines nur geringen und kugelsymmetrischen Potentials<sup>a</sup>. Die Potentialfunktion, die man durch die Linearisierung der Poisson-Boltzmann Gleichung erhält, wird bei Polyelektrolyten zudem durch die Form der Ketten in Lösung beeinflusst. Diese wiederum hängt bei flexiblen z. B. von Salzkonzentration, Lösungsmittel und Temperatur ab. Trotzdem wird die Debye-Hückel-Theorie für einfache Polyelektrolytgeometrien, wie z. B. unendlich lange gebogene Zylinder, mit Erfolg angewendet<sup>67</sup>. Stäbchenförmige Polyelektrolyte werden nach Manning<sup>68</sup> als unendlich dünne Geraden, auf denen sich Ladungen im Abstand  $d$  befinden, beschrieben. Die Gegenionen können sich nun entweder in der Nähe dieser Geraden aufhalten, und so deren Ladung abschirmen, oder sich frei in der Lösung bewegen. Verringert man jetzt den Abstand der Ladungen auf der Geraden immer weiter auf den Wert  $d'$ , so ergeben Berechnungen unter Verwendung des Debye-Hückel-Potentials ein Potential  $\phi > 0$ . Wird der Abstand noch weiter verringert, kondensieren Gegenionen auf der Geraden, so daß der Ladungsabstand wieder  $d'$  entspricht. Dieser Ladungsabstand  $d'$  ist gleich der Bjerrum-Länge  $\lambda_B$  die, wie auch die Debye-Länge, zu einer wichtigen Größe zur Beschreibung der Wechselwirkungen im System geworden ist. Die Bjerrum-Länge gibt den Abstand an, bei dem die Coulomb-Wechselwirkung zweier nicht-abgeschirmter Ladungen gleich der thermischen Energie ist.

<sup>a</sup> Das Feld in der Nähe des Polyelektrolyten kann selbst bei kleinen Konzentrationen relativ stark sein und nichtlineare Effekte hervorrufen.

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \quad \text{Gl. 18}$$

Polyelektrolyte bei geringer Salzkonzentration werden in der Theorie von Skolnick, Fixman<sup>69</sup> und Odjik<sup>70</sup> als wurmartige Kette (nach Kratky und Porod<sup>71</sup>) mit einer kontinuierlichen Ladungsverteilung beschrieben. Da im Bereich niedrige Ionenstärke die Debye-Länge sehr viel größer ist als der Abstand der Ladungen auf der Polymerkette, kann die diskrete Ladungsverteilung durch eine kontinuierliche ersetzt werden. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen haben Polyelektrolyte verglichen mit neutralen Polymeren eine höhere Persistenzlänge  $l_{PE}$ , die sich zusammensetzt aus der Länge  $l_0$  der ungeladenen Kette und dem elektrostatischen Anteil  $l_e$ . Mit der Poisson-Boltzmann Gleichung für gekrümmte Zylinder und unter Berücksichtigung der Gegenionencondensation ergibt sich für die elektrostatische Persistenzlänge bei höherer Ionenstärke:

$$l_e = \frac{\lambda_B \lambda_D^2}{4d^2} \quad \lambda_D < d \quad \text{Gl. 19}$$

$$l_e = \frac{\lambda_D^2}{4\lambda_B^2} \quad \lambda_D > d \quad \text{Gl. 20}$$

Die daraus resultierende Abhängigkeit der elektrostatischen Persistenzlänge von der Ionenstärke  $l_e = I^{-1}$  konnte für flexible Polyelektrolyte nicht bestätigt werden. Experimentelle Daten deuten den Zusammenhang  $l_e = I^{-1/2}$  an<sup>3</sup>.

### Donnan-Effekt

Der Donnan-Effekt tritt nur in Polyelektrolytlösungen mit zugesetztem Fremdsalz auf. Mißt man den osmotischen Druck einer Polyelektrolyt/Salz-Lösung, so stellt man fest, daß die Gegenionen, die aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung nicht durch die für sie durchlässige Membran diffundieren können, einen Beitrag zum osmotischen Druck leisten. Der osmotische Druck ist dann gegeben durch

$$\frac{\Pi}{c_P} = RT \left( \frac{1}{M} + \frac{Z^2}{4M^2 c_S} c_P + \dots \right) \quad \text{Gl. 21}$$

wobei  $c_P$  und  $c_S$  für die Konzentration des Polymeren bzw. des Salzes und  $Z$  die für effektive Ladung stehen. Der Donnan-Effekt zeigt sich demnach im zweiten Virialkoeffizienten, der auch bei der Lichtstreuung eine Rolle spielt.

### 2.3.2. Charakterisierung von Polyelektrolyten mittels Viskosität und Lichtstreuung

Zur Charakterisierung der Polyelektrolyte werden dieselben Methoden wie auch bei neutralen Polymeren angewendet. Verglichen mit neutralen Polymeren zeichnen sich Polyelektrolyte, denen kein Fremdsalz zugesetzt wurde, durch langreichweitige Wechselwirkungen aus. Durch die daraus resultierende Abstoßung der Makromoleküle untereinander kommt es zu einer regelmäßigen Anordnung der Ketten in Lösung. Diese äußert sich bei Streuexperimenten in einem winkelabhängigen Maximum der Streuintensität und bei Viskositätsuntersuchungen in einem Maximum in der Auftragung der reduzierten Viskosität gegen die Polymerkonzentration<sup>72</sup>. Setzt man den Makroionen nun genügend Salz zu, so verhalten diese sich aufgrund der Abschirmung der Ladungen wie ungeladene Polymere. Für das Viskositätsverhalten bedeutet das einen linearen Zusammenhang zwischen reduzierter Viskosität und Konzentration. Mark-Houwink-Exponenten wurden für verschiedene Polyelektrolytsysteme bestimmt. Die Werte für die Koeffizienten liegen im Bereich derer für ungeladene Polymere. Für das Natriumsalz der Polyacrylsäure in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und dem Neutralisationsgrad wurden Werte im Bereich  $0,55 \leq \alpha \leq 0,91$  bestimmt. Dabei nimmt  $\alpha$  mit dem Neutralisationsgrad und abnehmender Salzkonzentration zu<sup>73</sup>. Der Übergang zu einer gestreckteren Struktur spiegelt sich also, wie auch bei den ungeladenen Polymeren, in einem höheren Mark-Houwink-Exponenten wider.

Die wichtigste Absolutmethode zur Bestimmung von  $M_w$  und des Trägheitsradius, die statische Lichtstreuung, wird auch bei Polyelektrolyten angewendet. Dabei muß, wie bei neutralen Makromolekülen auch, das Brechungsinkrement bekannt sein. Dessen Bestimmung ist bei Polyelektrolyten etwas aufwendiger. Die Polyelektrolytlösungen müssen vor der Messung gegen das entsprechende Lösungsmittel dialysiert werden. Einfacher wird die Analyse wenn eine GPC gekoppelt mit einem Durchflußlichtstreugerät verwendet wird. Nachdem die Probe die Säule verlassen hat, ist eine Dialyse vor der Bestimmung des Brechungsinkrements nicht mehr notwendig<sup>74</sup>, da sich das Donnan-Gleichgewicht zwischen Polymerlösung und Lösungsmittel schon eingestellt hat.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird bei Polyelektrolytlösungen mit zugesetztem Fremdsalz in einem bestimmten Konzentrationsbereich neben dem erwarteten Diffusionskoeffizienten, noch ein zweiter (geringerer) Diffusionskoeffizient gefunden. Insgesamt können 3 verschiedene Bereiche unterschieden werden. Für  $c_p/c_s < 0,1$  beobachtet man nur einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Im Bereich  $0,1 < c_p/c_s < 10$  steigt  $D$  mit dem Verhältnis an und ab  $c_p/c_s > 1$  kann ein zweiter Diffusionskoeffizient beobachtet werden, der mit steigender Polyelektrolytkonzentration abfällt. Für  $c_p/c_s > 10$  ist  $D$  wieder konstant, während der zweite Diffusionskoeffizient noch weiter abfällt. Eine Erklärung für das Auftreten des langsamen Diffusionsprozesses ("slow mode") gibt es bisher noch nicht. Das Verhalten des ersten Koeffizienten  $D$  wird mit der Theorie der gekoppelten Moden erklärt. Zuerst ist die Bewegung der Makroionen nur wenig

mit der der schnellen niedermolekularen Ionen gekoppelt und beide bewegen sich unabhängig voneinander. Nimmt die Kopplung der beiden Ionenarten zu, werden die Bewegungen der Makroionen beschleunigt, bis bei vollständiger Kopplung wieder ein konstanter Wert erreicht ist, der etwa eine Größenordnung höher liegt als im Bereich geringer Kopplung.

### 2.3.3. Verzweigte Polyelektrolyte

Wird linearen Polyelektrolyten kein Salz zugesetzt, so sind die Gegenionen nicht in der Lage, die Coulomb-Wechselwirkungen abzuschirmen. Das gilt so nicht für verzweigte Polyelektrolyte. Hier konnte gezeigt werden, daß der Großteil der Gegenionen, selbst bei unendlicher Verdünnung, im Inneren des Polymeren verbleibt<sup>75</sup>. Daraus folgt eine starke Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung. Der osmotische Druck der im Inneren gefangenen Gegenionen ist damit der Beitrag, der die Quellung des Polyelektrolyten in Lösung bestimmt. In diesem osmotischen Regime erhält man deshalb eine scheinbare Unabhängigkeit der Sterngröße von der Anzahl der Verzweigungen<sup>76</sup>. Fügt man Fremdsalz hinzu, verringern sich durch die zusätzliche Abschirmung der Ladungen im Sternpolymer auch die Dimensionen des verzweigten Polymeren. Allerdings ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei linearen Polyelektrolyten. Borisov und Daoud<sup>77</sup> sagen für Sternpolyelektrolyte für den Zusammenhang Sterngröße in Abhängigkeit von Fremdsalz das Skalenverhalten  $R \propto c_s^{-0,2}$  voraus.

Eine Erhöhung der Polyelektrolytkonzentration führt ebenfalls zu kleineren Moleküldimensionen, aber wiederum ist dieser Effekt für die verzweigte Polyelektrolyte nicht so ausgeprägt wie für lineare.

## 3. Experimentelle Methoden und Charakterisierung

### 3.1. Synthese

#### 3.1.1. Reagenzien

**Lösungsmittel:** Tetrahydrofuran (THF, BASF AG) wurde über eine 2 m Silbermantelfüllkörperkolonne fraktioniert destilliert und anschließend über Kalium in einer Umlaufdestille unter Rückfluß gekocht. Das vorgereinigte Lösungsmittel wurde an der Vakuumlinie entgast und über Kalium/Natrium-Legierung (3/1) bis zur charakteristischen blauen Farbe gerührt. Danach wurde es in einen zweiten mit Kalium/Natrium-Legierung gefüllten und abgeschmolzenen Kolben überkondensiert und bis zur Verwendung aufbewahrt.

**Abbruchmittel:** Für den Abbruch der Polymerisation wurde Methanol/Eisessig (9:1 v/v) (Methanol, BASF AG) verwendet.

**Interne Standards:** *Gaschromatographie:* n-Oktan und n-Dekan (beide Aldrich) wurden über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert.

**Inertgas:** Stickstoff (5.0, Linde) wurde durch zwei miteinander verbundene, mit Kalium/Natrium-Legierung, Benzophenon und Toluol gefüllte Gaswaschflaschen geleitet und so von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit.

**1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi):** 1,1-Diphenylethylen (DPE, Aldrich, 97 %) wurde entgast, mit n-Butyllithium (n-BuLi, 1,6 molar in n-Hexan, Aldrich) bis zur Rotfärbung titriert und anschließend im Vakuum destilliert. Zu dem DPE wurden in der Glove-Box olefinfreies Hexan und ein zehnpromzentiger Unterschuß an n-BuLi gegeben. Nach mehrtägigem Rühren fiel ein roter Niederschlag aus, der isoliert und durch Waschen mit Hexan gereinigt wurde. Nach dem Trocknen an der Vakuumlinie wurde der Initiator bei Raumtemperatur in der Glove-Box aufbewahrt.

**tert-Butylacrylat (tBuA, Röhm)** stabilisiert mit Irganox<sup>®</sup> 1010 (Ciba-Geigy) wurde über eine 1 m Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert, über CaH<sub>2</sub> gerührt und entgast. Das gereinigte Monomer wurde bei -30 °C aufbewahrt und bei Bedarf frisch destilliert.

**Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA, Röhm)** wurde über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert, über CaH<sub>2</sub> gerührt und entgast. Das gereinigte Monomer wurde bei -30 °C aufbewahrt und bei Bedarf im Hochvakuum frisch destilliert. Zur weiteren Reinigung wurde das EGDMA nochmals in der Glove-Box über eine mit neutralem, getrockneten Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben.

**Lithiumchlorid (LiCl, Merck):** LiCl wurde bei 300 °C für 48 Stunden im Hochvakuum getrocknet und danach in der Glove-Box aufbewahrt.

### 3.1.2. Polymerisationen

Die Sternpolymere wurden durch sequentielle anionische Copolymerisation von *t*BuA und EGDMA in THF bei -78 °C hergestellt. Um die Bildung von Assoziaten zu unterdrücken, die zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung führen, wurde LiCl zugesetzt. Wenn bei den Versuchen nicht anders angegeben, betrug das Verhältnis [DPHLi]/[LiCl] = 10. Dieses System wurde erstmals 1987 von Teyssié<sup>78</sup> et al. für die kontrollierte Polymerisation verschiedener (Meth)acrylate beschrieben und unter anderem auch für die Synthese von Blockcopolymeren bestehend aus *Pt*BuA und PMMA angewendet. Dabei wurde LiCl ebenfalls im 10fachen molaren Überschuss zum Initiator verwendet. Beim Übergang von *Pt*BuA auf den MMA-Block wurden keine Nebenreaktionen beobachtet. Im erhaltenen Blockcopolymer wurde kein Restprecursor (Homo-*Pt*BuA) mehr gefunden<sup>79</sup>.

Alle Polymerisationsreaktionen wurden im folgenden Rührreaktor mit Probenentnahmerohr durchgeführt.

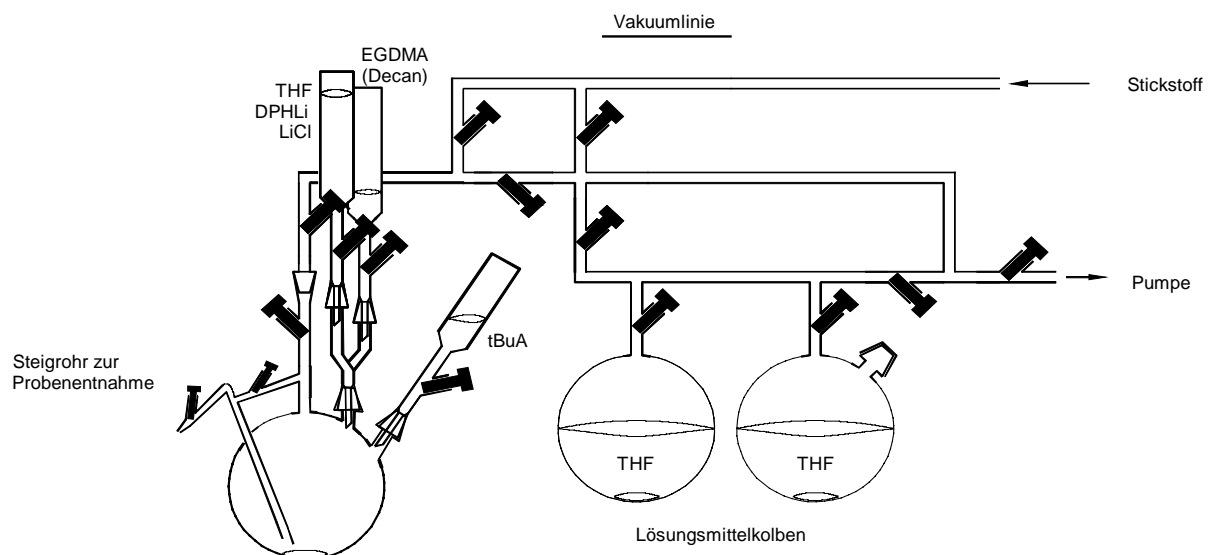


Abbildung 2: Vakuuminlinie mit Reaktor zur anionischen Blockcopolymerisation von *t*BuA und EGDMA

Dazu wurde der Reaktor an einer Vakuuminlinie angebracht, an der sowohl unter leichtem Überdruck, als auch im Vakuum gearbeitet werden kann. Auf den Reaktor wurden drei Ampullen mit dem Lösungsmittel/Initiator/Salz-, bzw. Lösungsmittel/Monomer/GC-Standard-Gemisch aufgesetzt. Vor dem Start der Reaktion wurde der Reaktor im Vakuum ausgeheizt und danach mit Stickstoff geflutet. Die Polymerisation selbst fand unter leichtem Stickstoffüberdruck statt. 90 % des Lösungsmittels wurden zusammen mit dem LiCl und dem DPHLi in den Reaktor gegeben und mit Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Dann wurde *t*BuA, verdünnt mit dem restlichen Lösungsmittel, zugeschoßen. Um die schnelle Zugabe der Monomerlösungen zu garantieren, wurde vor der Zugabe ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 5 Minuten Reaktionszeit wurde unter Stickstoffüberdruck eine Probe entnommen (Precursor) und mit Methanol/Eisessig terminiert. Der Umsatz des Monomeren *t*BuA wurde mittels GC

unter Verwendung eines internen Standards (n-Oktan) bestimmt. Bei quantitativem Umsatz wurde EGDMA, verdünnt mit Lösungsmittel, zugegeben. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden Proben entnommen und der Umsatz an EGDMA mittels GC (interner Standard: Dekan) bestimmt. Die Polymere wurden anschließend in Methanol/Wasser 1:1 ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

### 3.1.3. Verseifung zu Polyacrylsäure

Die Verseifung wurden zum einen in 1,4-Dioxan mit HCl, zum anderen in Methanol mit HBr durchgeführt. Dazu wurden die Polymere und das Lösungsmittel mit der Säure versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Bei der Umsetzung von Sternpolymeren wurde Irganox 1010 als Inhibitor zugegeben.

#### 3.1.3.1. Verseifung in Dioxan

1 g des zu verseifenden Polymeren wurde in 100 ml 1,4-Dioxan gelöst und mit einem 5fachen molaren Überschuß an HCl (bezogen auf die *tert*-Butylgruppen) versetzt. Zu der Lösung wurde 0,2 g Irganox 1010 gegeben und das Gemisch für 18 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion blieb das Polymer in Lösung. Das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Das Polymer wurde anschließend aus gekühltem Diethylether ( $T = 0\text{ °C}$ ) ausgefällt. Die Probe wurde isoliert und im Vakuumschrank bei 30 °C getrocknet.

#### 3.1.3.2. Verseifung in Methanol

1 g des zu verseifenden Polymeren wurden mit 30 ml Methanol und mit einem 5fachen molaren Überschuß an HBr (bezogen auf die *tert*-Butylgruppen) versetzt. Zu der Lösung wurde 0,2 g Irganox gegeben. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt, erst dann löste sich das Polymer. Die Reaktionszeit betrug 18 Stunden, gegen Ende der Reaktion fiel das verseifte Polymer aus. Die Probe wurde isoliert, mit Methanol gewaschen und in verdünnter, wässriger NaOH gelöst. Das Natriumsalz der Polyacrylsäure wurde durch Zugabe von Methanol zu der Lösung ausgefällt und durch erneutes Lösen und Fällen gereinigt. Eine wässrige Lösung (pH  $\approx$  5-6) des Polyelektrolyten wurde mit Silbernitrat auf Bromid-Ionen getestet. Bei negativem Testergebnis wurde die Probe aus Wasser gefriergetrocknet oder für 2 Wochen im Vakuumtrockenschrank bei 30 °C getrocknet.

### 3.2. Bestimmung des Monomerumsatzes

Der Monomerumsatz wurde gaschromatographisch über den Restmonomergehalt der abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt. Dazu werden von jeder Probe etwa 0.1 µl in einen Gaschromatographen Typ Fisons GC 8000 der Firma ThermoQuest mit Hilfe eines automatischen Probengebers eingespritzt. Die Trennung erfolgt mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule DB1 (stationäre Phase: Methylpolysiloxan, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.53 mm (Megabore), Filmdicke: 1.5 µm). Die Analyse wird für das Monomer EGDMA mittels eines Temperaturprogramms durchgeführt bei der die Ofentemperatur innerhalb von 5 Minuten von 80 –130 °C linear variiert wird. Als Detektor wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet (T = 150°C). Die Aufzeichnung der Daten und die Auswertung der Peakflächen erfolgt computerunterstützt mit der Software 'Chrom-Card für Windows, Version 1.17β2' der Firma Fisher Scientific.

Aus dem Flächenverhältnis der Signale des Monomeren  $F_M$  und des internen Standards  $F_S$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  (Nullprobe) und zu einem Zeitpunkt  $t$  kann der Monomerumsatz  $x_p$  gemäß

$$x_p = 1 - \frac{(F_M/F_S)_t}{(F_M/F_S)_0} \quad \text{Gl. 22}$$

berechnet werden. Alternativ kann über eine Eichbeziehung das absolute Massenverhältnis von Restmonomer und internem Standard bestimmt werden.

$$\frac{m_{EGDMA}}{m_{Decan}} = f_{GC} \cdot \frac{F_{EGDMA}}{F_{Decan}} \quad \text{Gl. 23}$$

$m_{EGDMA}$  = Masse an EGDMA

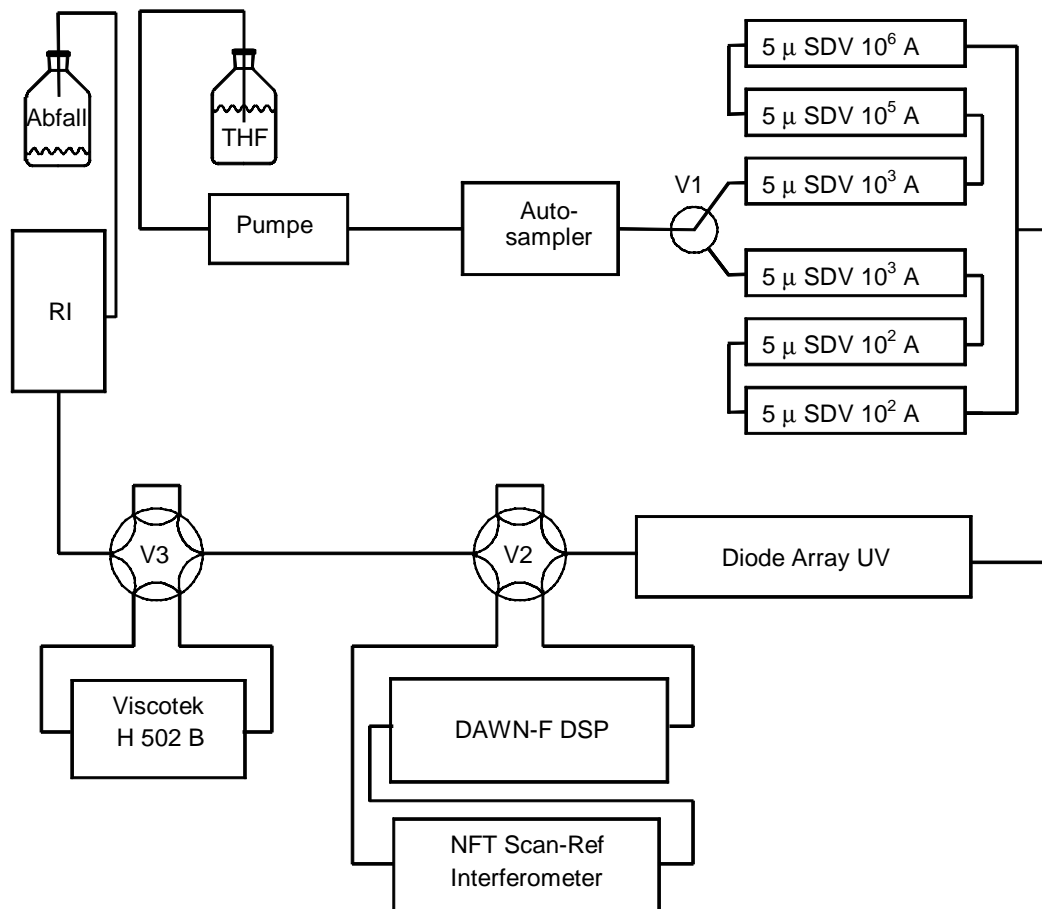
$m_{Decan}$  = Masse an Decan

$f_{GC}$  = Steigung der Eichkurve

### 3.3. Charakterisierung der Sternpolymere mit GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren

Für die Charakterisierung der Proben bezüglich der Molekulargewichtsverteilungen und der Molekulargewichte, sowie daraus resultierend der mittleren Armzahl, wurde im wesentlichen die GPC, gekoppelt mit einem Differentialviskosimeter oder einem Lichtstreugerät, verwendet.

### 3.3.1. Aufbau der verwendeten GPC-Anlage



Schema 3: Aufbau der verwendeten GPC-Anlage

Die verwendete GPC-Anlage ist in Schema 3 dargestellt. Sie besteht aus den üblichen Komponenten wie dem Lösungsmittelvorratsgefäß (THF), der Pumpe (P) und einem Autosampler (AS). Mit dem Säulenumschaltventil (V1) können zwei verschiedene Säulensätze (S1, S2) eingekoppelt werden, die sich in ihrem Trennbereich unterscheiden. Für die Charakterisierung der Sternpolymere wurde ausschließlich der Säulensatz Obelix verwendet, der speziell für hochmolekulare Proben geeignet ist. Als Detektoren stehen ein Diodenarraydetektor (DA-UV), ein Vielwinkellichtstreugerät (LS) sowie ein Differentialviskosimeter (DV) zur Verfügung. Die beiden letzteren können wahlweise über die Umschaltventile V2 und V3 zugeschaltet werden. Als letzten Detektor durchfließt die Probe bei den Messungen mit dem DV ein Ableitungsdifferentialrefraktometer (RI). Dieses kann bei der GPC-LS-Kopplung durch ein interferometrisches Differentialrefraktometer zur Bestimmung des Brechungsincrementes ersetzt werden. Die einzelnen Komponenten der Anlage sind in Tabelle 2 beschrieben.

Die Datenerfassung der UV Kanäle, sowie des RI-Detektor und der Signale des Viskosimeters wurde mit Hilfe eines handelsüblichen Auswertesystems der Firma Polymer Standards Service (WinGPC 4.02) durchgeführt. Die Daten des Lichtstreugerätes und des

Refraktometers bzw. des Differentialrefraktometers wurden mit dem Softwarepaket Winastra Version 4.5 der Firma Wyatt Technology erfaßt. Zur Bestimmung des Brechungsinkrements, sowohl im Durchfluß als auch statisch, wurde die Auswertesoftware der Firma NFT verwendet.

Für alle Berechnungen, in welchen Daten verschiedener Programme zueinander in Beziehung gesetzt werden müssen, wurden die erhaltenen Daten aus den einzelnen Programmen exportiert und extern auf die Volumenachse der PSS-Software umgerechnet, um eine korrekte Zuordnung der Streifen zu erhalten. Bei dieser Umrechnung müssen sowohl unterschiedliche physikalische Versätze korrigiert werden, als auch eventuelle Flußschwankungen oder unterschiedliche Quellungszustände des Säulenmaterials berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurde bei jeder Messung Toluol als interner Flußmarker zugesetzt.

Tabelle 2 Beschreibung der Komponenten der verwendeten GPC-Anlage

	"Obelix", Organisch	Wässrig
Lösungsmittel	THF	0,1 mol. NaNO <sub>3</sub>
Meßtemperatur	RT	
Pumpe (P)	Gynkotheke Modell 300	
Autosampler (AS)	Thermo Separation Products AS 3000	
Schleifenvolumen	97 µl	
Aufgabemenge	0.05-0.35 mg	0.05-0.35 mg
Durchflußgeschwindigkeit	30 ml/h	60 ml/h; 30 ml/h
Säulen	5 µ, PSS-SDV-Gel, Säulenlänge 10 <sup>3</sup> Å, 30 cm 10 <sup>5</sup> Å, 30 cm 10 <sup>6</sup> Å, 30 cm	PSS-Suprema-Gel 10 <sup>2</sup> Å 10 <sup>3</sup> Å 10 <sup>4</sup> Å
Auflösung, theor. Böden/m	28000	-
UV Diodenarray Detektor (DA-UV)	Applied Biosystems S1000	
Lichtstreugerät (LS) Laser, Wellenlänge	Wyatt Technology Dawn-F-DSP He/Ne, 633 nm	Wyatt Technology Dawn-F-DSP 488 nm
Differential-Viskosimeter (DV)	Viscotek H 502 B	
RI-Detektor	Shodex Modell SE71	
Differential-Refraktometer Wellenlänge	Nanofilm Technologie 633 nm	

### 3.3.2. Charakterisierung durch GPC-Viskositätskopplung

Die chromatographische Trenngröße in der GPC ist nicht das Molekulargewicht, sondern das hydrodynamische Volumen  $V_h$ . Das hat zur Folge, daß für verzweigte Polymere, die sich bei gleichem Molekulargewicht durch kleinere Moleküldimensionen als lineare Polymere auszeichnen, bei konventioneller GPC nur apparente Molekulargewichte erhalten werden. Verwendet man Absolutmethoden wie Lichtstreuung oder Osmometrie, so bestimmt man zwar die Molekulargewichtsmittelwerte  $M_w$  (LS) und  $M_n$  (Osmometrie) richtig, hat aber keinerlei Informationen über die Verteilung oder die Polydispersität der Probe. Koppelt man die GPC jedoch mit molmassensensitiven Detektoren wie dem Viskosimeter ist es möglich, die Probe vollständig zu charakterisieren.

#### 3.3.2.1. Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte mit GPC-Viskositätskopplung

Benoît und Mitarbeiter<sup>80</sup> zeigten, daß bei einer Auftragung des Produktes aus Molekulargewicht  $M$  und intrinsischer Viskosität  $[\eta]$  gegen das Elutionsvolumen für verschiedene Polymere und Polymerarchitekturen alle Datenpunkte auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Dieses Produkt ist proportional dem hydrodynamischen Volumen des Polymeren in Lösung und eine Eichkurve von  $\log([\eta]M)$  gegen das Elutionsvolumen wird als universelle Eichkurve bezeichnet. Sie wird mittels engverteilter Polymerstandards erstellt.

Viskositätsdetektoren erlauben dabei, sowohl die Bestimmung der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  der gesamten Probe, als auch die Bestimmung der intrinsischen Viskosität in jedem Streifen  $i$  des Eluogramms. Kennt man für eine Probe die intrinsische Viskosität im Streifen, so kann man unter Verwendung einer universellen Eichkurve zu jedem Streifen das Molekulargewicht  $M_i$  erhalten, und damit die Molekulargewichtsverteilung und die Mittelwerte berechnen.

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i} \quad \text{Gl. 24}$$

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} \quad \text{Gl. 25}$$

$$M_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad \text{Gl. 26}$$

Die Konzentration im Streifen  $c_i$ , die man zur Berechnung sowohl der intrinsischen Viskosität als auch der Mittelwerte benötigt, erhält man dabei durch einen Konzentrationsdetektor, z.B. ein Differentialrefraktometer. Das Signal des Differentialrefraktometers ist gegeben durch

$$RI_i = k_{RI} \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right) \cdot c_i \quad \text{Gl. 27}$$

Ist die lösungsmittelabhängige Gerätekonstante,  $k_{RI}$ , und das Brechungsinkrement,  $dn/dc$ , bekannt, so kann man die Konzentration  $c_i$  berechnen. Alternativ dazu kann auch ohne Kenntnis der Konstanten die Konzentration im Streifen bestimmen werden, wenn die injizierte Masse des Polymeren genau bekannt ist. Diese wird im Programm berechnet aus der eingewogenen Konzentration und dem Schleifenvolumen und entspricht der Fläche unter der Kurve. Zur Bestimmung der Konzentration im Streifen wurde bei der GPC-Viskositätskopplung ausnahmslos die zuletzt genannte Methode verwendet.

Da im Verlauf dieser Arbeit hochmolekulare Proben untersucht wurden, wurde nur mit einer Flußrate von 0,5 ml/min gearbeitet. Die Messung der Standards zur Erstellung der Kalibrierkurve wurde ebenfalls bei dem Fluß 0,5 ml/min durchgeführt. In Abbildung 3 sind zwei Kalibrierkurven zu sehen, die aus denselben Standards (PMMA, PSS) erstellt wurden aber bei unterschiedlichen Flußraten vermessen wurden. Bei der Eichkurve erstellt für 1 ml Fluß erkennt man, daß die hochmolekularen Standards später eluieren. Im niedermolekularen Bereich liegen die Eichkurven übereinander. Somit erhält man bei einem geringeren Fluß für breite Proben eine bessere Auftrennung, da der niedermolekulare und der hochmolekulare Teil weiter voneinander entfernt eluieren.

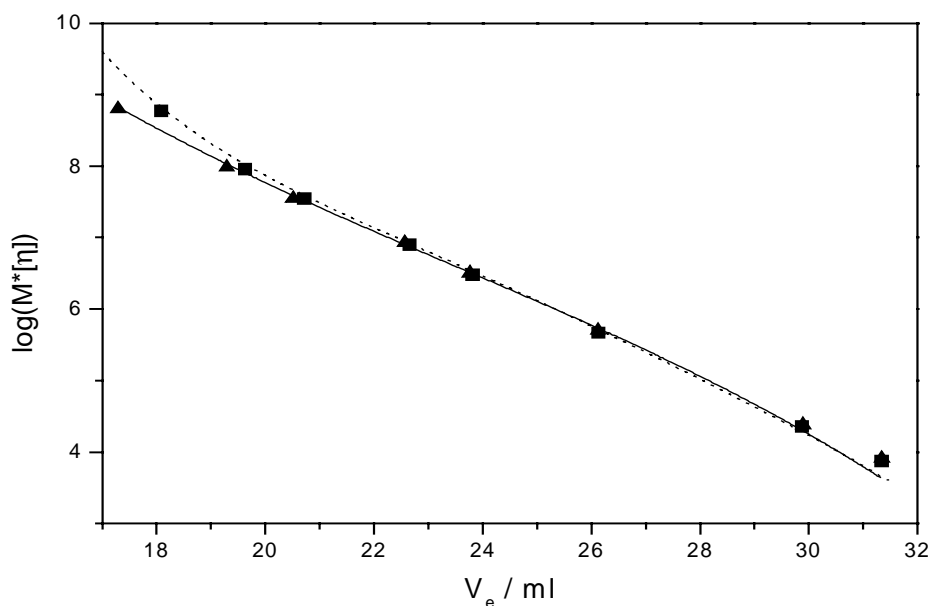


Abbildung 3: Vergleich der Kalibrierkurven erstellt bei einem Fluß von 1 ml/min (■) bzw. einem Fluß von 0,5 ml/min (▲)

### 3.3.2.2. Aufbau des Durchflußviskosimeters

Die Möglichkeit zur einfachen Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen durch Viskositätsdetektoren führte schon früh dazu, daß man versuchte, Bestimmungen der intrinsischen Viskositäten an chromatographischen Fraktionen durchzuführen. In den ersten Arbeiten wurde dazu das Eluat hinter der chromatographischen Säule aufgefangen, und für jede Fraktion wurde einzeln die Viskosität bestimmt. Einen

anderen Weg zur on-line Bestimmung der intrinsischen Viskositäten der einzelnen chromatographischen Streifen ist die Bestimmung des Druckabfalles entlang einer vom Eluat durchströmten Kapillare<sup>81</sup>. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß bei Verwendung einer einzelnen Kapillare der Staudruck der Kapillare und damit auch der Druckabfall entlang der Kapillare flußabhängig ist, und man zu jeder Fließgeschwindigkeit eine andere Beziehung zwischen gemessenem Druckabfall und der Viskosität der Lösung hat. Weiterhin reagieren solche Systeme kritisch auf kleinste Druckschwankungen des strömenden Eluenten durch äußere Einflüsse, wodurch die Messung einer stabilen Basislinie unmöglich wird. Durchgesetzt haben sich hingegen Viskosimeter, bei denen neben dem Staudruck entlang einer Kapillare auch noch durch einen zweiten Druckaufnehmer Druckschwankungen durch äußere Einflüsse wie z.B. Pumpenpulsationen detektiert und korrigiert werden<sup>82-85</sup>.

Das verwendete Differentialviskosimeter (Viscotek) besteht aus vier Kapillaren mit gleichem Flußwiderstand. Diese sind in Form einer Wheatstoneschen Brücke angeordnet (vgl. Abbildung 4). Das von der Säule kommende Eluat wird geteilt. Die Lösung durchfließt gleichzeitig die Kapillaren  $R_1$  und  $R_2$ . Die Polymerlösung auf der einen Seite fließt weiter durch die Kapillare  $R_3$ , und ruft hier auf Grund der Viskosität des Polymeren einen Staudruck hervor. Das zeitgleich in das Brückensystem gelangte Eluat fließt nicht direkt in die Kapillare  $R_4$ , sondern in ein Lösungsmittelreservoir, dessen Volumen sehr viel größer ist, als das Volumen der Polymerlösung. Dadurch tritt an Stelle der Polymerlösung reines Lösungsmittel in die Kapillare  $R_4$ . Auf Grund der unterschiedlichen Viskositäten zwischen Polymerlösung ( $R_3$ ) und Lösungsmittel ( $R_4$ ) bildet sich eine Druckdifferenz  $\Delta P$ , die durch einen Druckaufnehmer registriert wird. Ein zweiter Druckaufnehmer mißt den Druckabfall über die gesamte Brücke  $P_I$ .

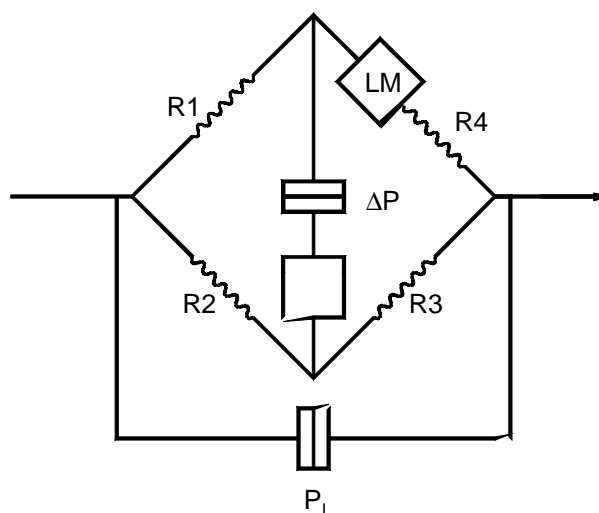


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Meßbrücke des Viskosimeters H 502 B

Es läßt sich zeigen<sup>83-85</sup>, daß man aus den beiden Druckdifferenzen die spezifische Viskosität der Lösung erhält:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4\Delta P}{P_I - 2\Delta P} \approx \frac{4\Delta P}{P_I} \quad \text{Gl. 28}$$

Für den Zusammenhang zwischen der spezifischen Viskosität und der intrinsischen Viskosität gilt nach Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta](1 + k_H \cdot [\eta] \cdot c + \dots) \quad \text{Gl. 29}$$

$k_H$  ist die Huggins-Konstante. Zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität muß die Meßgröße  $\eta_{sp}/c$  auf die Konzentration  $c = 0$  extrapoliert werden. Bei der GPC-Viskositätskopplung sind die Konzentrationen im Detektor so gering, daß man den zweiten Term in Gl. 29 vernachlässigen kann<sup>86</sup>. Unter diesen Bedingungen erhält man direkt aus der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp,i}$  und der Konzentration  $c_i$ , die intrinsische Viskosität  $[\eta]$ . Auf die Möglichkeiten der Konzentrationsbestimmung mittels eines RI-Detektors wurde bereits eingegangen.

### 3.3.3. Charakterisierung durch GPC-Lichtstreuung

#### 3.3.3.1. Grundlagen der Lichtstreuung

Licht wird durch Fluktuationen des Brechungsindex in einem Medium gestreut. Die lokalen Schwankungen des Brechungsindex werden durch Dichte- und Konzentrationsschwankungen bewirkt, die wiederum eine Folge der thermischen Bewegungen der Moleküle sind.

Für eine Lösung von kleinen, d.h. isotrop streuenden Molekülen in Lösung gilt für das Exzeß-Rayleigh-Verhältnis  $R(\theta)$ , d.h. der Streustrahlung die durch die gelöste Komponente unter dem Streuwinkel  $\theta$  hervorgerufen wird, bei Verwendung von vertikal polarisiertem Licht und unendlicher Verdünnung

$$R(\theta) = \frac{I(\theta) \cdot r^2}{I_0} = K \cdot c \cdot M \quad \text{Gl. 30}$$

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{Gl. 31}$$

wobei

$I_0$	Intensität des Primärstrahls
$I(\theta)$	Intensität des gestreuten Licht unter dem Beobachtungswinkel $\theta$
$r$	Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor
$c$	Massenkonzentration der gelösten Substanz
$M$	Molekulargewicht der gelösten Substanz

$K$  ist eine optische Konstante mit

$\lambda_0$	Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes im Vakuum
$N_A$	Avogadro-Konstante
$n_0$	Brechungsindex des Lösungsmittels bei $\lambda_0$
$(dn/dc)$	spezifisches Brechungsinkrement der gelösten Substanz im verwendeten Lösungsmittel bei $\lambda_0$

Für höhere Konzentrationen kann der Konzentrationsabhängigkeit der Streustrahlung durch einen Virialansatz Rechnung getragen werden. Man erhält dann

$$R(\theta) = K \cdot c \cdot M(1 - A_2 \cdot c \cdot M + \dots) \quad \text{Gl. 32}$$

Für gelöste Teilchen, deren Dimensionen nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sind, kann ein Molekül beschrieben werden als Ansammlung strahlender Dipole, deren Strahlungen miteinander überlagern, und zu Interferenzen führen. Als Resultat ist die Intensität des Streulichtes geringer als die Summe der Intensitäten der einzelnen Streuzentren. Der auftretenden Winkelabhängigkeit der Streuintensität wird durch die Einführung eines Formfaktors  $P(\theta)$  Rechnung getragen. Dieser ist gegeben als der Quotient der Streuintensität unter dem Winkel  $\theta$  relativ zur Streuintensität unter dem Winkel  $\theta = 0$ ,  $P(\theta) = R(\theta)/R(0)$ , für welchen keine destruktive Interferenz beobachtet werden kann. Der Formfaktor  $P(\theta)$  ist eine Funktion der Teilchengometrie, kann aber unabhängig von der Geometrie für hinreichend kleine Winkel  $\theta$  beschrieben werden als

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \frac{\mu^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad \text{Gl. 33}$$

$$\mu = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad \text{Gl. 34}$$

$\langle R_g^2 \rangle$  ist dabei das mittlere Quadrat des Trägheitsradius des Moleküls, wobei die Mittelung über alle Konformationen vorzunehmen ist.

Unter Berücksichtigung des Formfaktors und für hinreichend kleine Konzentrationen geht Gl. 32 über in

$$R(\theta) = KcMP(\theta)[1 - 2A_2McP(\theta)] \quad \text{Gl. 35}$$

wobei konzentrationsabhängige Terme mit höherer Potenz als zwei vernachlässigt werden. Durch Entwicklung in einer Potenzreihe erhält man aus Gl. 35 für  $A_2McP(\theta) \ll 1$  die bekannte Gleichung:

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P^{-1}(\theta)}{M} + 2A_2 \cdot c \quad \text{Gl. 36}$$

Bei den vorhergehenden Gleichungen wurden die Teilchen als monodispers angesehen. Für polydisperse Systeme müssen in den obigen Gleichungen  $M$ ,  $P(\theta)$  und  $\langle R_g^2 \rangle$  durch das Massenmittel des Molekulargewichtes  $M_w$ , und die z-Mittel des Trägheitsradius bzw. des Formfaktors ersetzt werden.

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P_z^{-1}(\theta)}{M_w} + 2A_2 \cdot c \quad \text{Gl. 37}$$

Gl. 36 und Gl. 37 stellen die grundlegenden Gleichungen für die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen dar. Man erkennt, daß sich die eigentliche Meßgröße  $Kc/R(\theta)$  für kleine Konzentrationen aus einem winkelabhängigen aber konzentrationsunabhängigen und einem konzentrationsabhängigen aber winkelunabhängigen Anteil zusammensetzt. Für eine Messung werden bei mehreren Winkeln und für verschiedene Konzentrationen die Werte  $Kc/R(\theta)$  auf den Winkel  $\theta = 0$  extrapoliert. Die Grenzwerte  $Kc/R(0) = 1/M_w + 2A_2c$  können dann auf  $c = 0$  extrapoliert werden, wodurch man aus dem Achsenabschnitt  $1/M_w$  und aus der Steigung  $A_2$  erhält. Andererseits kann man auch für jeden Winkel  $\theta$  eine Extrapolation auf  $\theta = 0$  durchführen und erhält so Werte  $\lim_{c \rightarrow 0} Kc/R(\theta) = P_z^{-1}/M_w$ , aus welchen sich durch Extrapolation auf  $\theta = 0$  das Quadrat des Trägheitsradius  $\langle R_g^2 \rangle_z$  ermitteln läßt.

In Form eines Zimm-Plots lassen sich diese Doppelsextrapolationen in einer einzigen Grafik übersichtlich darstellen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird bei verzweigten Polymeren oft der Berry-Plot verwendet, bei dem  $(Kc/R(\theta))^{1/2}$  aufgetragen wird<sup>10,87</sup>. Der Achsenabschnitt liefert  $(1/M_w)^{1/2}$ , und die Steigung aus der Konzentrationsabhängigkeit, dividiert durch den Achsenabschnitt, den zweiten Virialkoeffizienten. Aus der Steigung der Winkelabhängigkeit kann das z-Mittel des Trägheitsradius bestimmt werden.

Die hier wiedergegebenen Gleichungen beziehen sich alle auf Homopolymere in einem reinen Lösungsmittel. Die Lichtstreuung an Copolymeren oder in Mischlösungsmitteln ist wesentlich komplexer, und soll hier nicht behandelt werden. Die untersuchten Sternpolymere bestehen zwar aus chemisch nicht einheitlichen Stoffen und sind damit Copolymere, der Anteil des Cores ist allerdings nur sehr gering. Die Copolymerproblematik wird nur in sofern berücksichtigt, daß ein mittleres Brechungsinkrement für das jeweilige Sternpolymer bestimmt und eingesetzt wurde und nicht mit dem Literaturwert des Homopolymeren P/BuA ( $dn/dc = 0,059$ )<sup>88</sup> gearbeitet wurde.

### 3.3.3.2. Aufbau und Funktion der GPC-Lichtstreckkopplung

Bei einer konventionellen Lichtstreuungsmessung kann aus einer Messung das Massenmittel des Molekulargewichtes,  $M_w$ , das z-Mittel des Trägheitsradius,  $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ , und der zweite Virialkoeffizient,  $A_2$ , ermittelt werden. Man erhält aber keinerlei Informationen über die Polydispersität oder über die Verteilungsfunktion der Probe. Aus den Auftragungen des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht lassen sich interessante Rückschlüsse auf die Struktur des Polymeren in Lösung ziehen. Diese Aussagen sind aber immer durch die Polydispersität der Probe beeinflusst, da  $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$  und  $M_w$  von Fraktionen unterschiedlicher Molekulargewichte unterschiedlich beeinflusst werden.

Im Folgenden soll der Aufbau einer GPC-Lichtstreckkopplung und die Besonderheiten, die mit diesem Aufbau verbunden sind, dargestellt werden. Eine Übersichtsartikel über die Anwendung und Möglichkeiten der Vielwinkeldetektion mit und ohne Kopplung der GPC wurde von Wyatt geschrieben<sup>89</sup>.

Im Falle einer Vielwinkellichtstreuung durchfließt das von der chromatographischen Säule kommende Eluat eine Glaszelle, die von mehreren Photodioden umgeben ist (s. Abbildung 5). Die fließende Lösung wird mit einem Laser durchstrahlt, und die Streulichtintensitäten

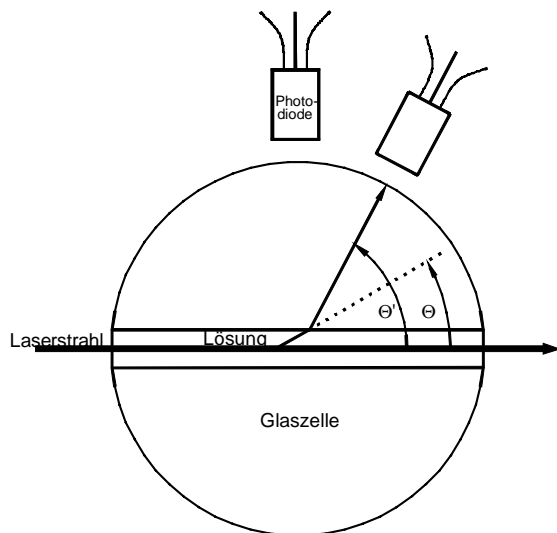


Abbildung 5: Durchflußzelle des verwendeten Lichtstreugerätes. Man beachte, daß Detektorwinkel  $\theta$  und Streuwinkel  $\theta'$  wegen Brechungseffekten beim Übergang von Lösung auf Glas, nicht identisch sind.

werden durch die Photodioden detektiert. Zu jedem Zeitpunkt des Chromatogrammes erhält man dadurch die winkelabhängigen Streuintensitäten  $R_i(\theta)$ , wobei der Index  $i$  sich auf einen chromatographischen Streifen bezieht. Bei Kenntnis der zugehörigen Konzentration des Polymeren im Streifen,  $c_i$ , und des spezifischen Brechungsinkrements des Polymeren,  $dn/dc$ , auf dessen Bestimmung weiter unten eingegangen wird, lassen sich nun unter Vernachlässigung von  $A_2c$  gemäß Gl. 36 durch Extrapolation auf  $\theta=0$  das Molekulargewicht, und aus der Steigung der Winkelabhängigkeit der Trägheitsradius für jeden einzelnen chromatographischen Streifen berechnen. Die Konsequenzen aus der Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit

der Streuintensität wurden bereits diskutiert<sup>9</sup>. Da die Probe chromatographisch getrennt wurde, können die Streifen als monodispers angesehen werden, so daß wirklich das Molekulargewicht  $M_i$  und der Radius  $\langle R_g^2 \rangle_i^{1/2}$  in dem Streifen erhalten werden.

Nachdem die Molekulargewichte,  $M_i$ , die Konzentrationen,  $c_i$ , und die Trägheitsradien,  $\langle R_g^2 \rangle_i^{1/2}$  bekannt sind, können die Molekulargewichtsmittelwerte  $M_n$ ,  $M_w$  und  $M_z$  (Gl. 24 - Gl. 26) sowie die entsprechenden Mittelwerte des Trägheitsradius<sup>a</sup> berechnet werden.

$$\langle R_g^2 \rangle_n = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2 / M_i}{\sum c_i / M_i} \quad \text{Gl. 38}$$

$$\langle R_g^2 \rangle_w = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i} \quad \text{Gl. 39}$$

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad \text{Gl. 40}$$

Zur Bestimmung der Konzentration des Polymeren,  $c_i$ , im Streifen  $i$  wird üblicherweise ein Differentialrefraktometer verwendet. Das Signal des Refraktometers ist dabei gegeben durch Gl. 27. Verwendet man demnach einen Detektor mit bekannter Gerätekonstante und einen gemessenen Wert für das Brechunginkrement  $dn/dc$  so läßt sich die Konzentration im Streifen bestimmen. Setzt man die so bestimmte Konzentration in Gl. 36 ein so erhält man aus der Extrapolation auf den Streuwinkel  $\theta=0$  und für kleine Konzentrationen

$$M_i = \frac{R_i(0)}{K \cdot c_i} = \frac{R_i(0)}{K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \cdot RI_i / k_{RI}} \quad \text{Gl. 41}$$

$$M_w = \frac{\sum M_i \cdot c_i}{\sum c_i} = \frac{\sum R_i(0) / K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\sum RI_i / \left(k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)\right)} = \frac{k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \sum R_i(0)}{K' \sum RI_i} \quad \text{Gl. 42}$$

Die Konstante  $K' = K / \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 = 4\pi^2 \cdot n_0^2 / (\lambda_0^4 \cdot N_L)$  ist unabhängig vom Polymeren. Ein Vergleich von Gl. 42 und Gl. 37 in Verbindung mit Gl. 31 zeigt, daß bei der Verwendung eines RI-Detektors als Konzentrationsdetektor ein Fehler im Brechnungsinkrement,  $dn/dc$ , nur linear in  $M_w$  eingeht<sup>b</sup>. Die lineare Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Brechnungsinkrement gilt ebenso für die streifenweise berechneten Molekulargewichte (vgl. Gl. 41). Auf Grund der geringeren Anfälligkeit der Molekulargewichte gegenüber

<sup>a</sup> Man beachte, daß die Mittelwerte des Trägheitsradius nicht durch dessen Momente definiert sind, sondern sich durch die Wichtung der Moleküle mit der Häufigkeit, der Masse bzw. ihrem z-Gewicht ergeben.

<sup>b</sup> Bei der konventionellen Lichtstreuungsmessung wird das Molekulargewicht vom Quadrat des Brechnungsinkrements beeinflusst, und der Fehler macht sich dadurch stärker bemerkbar.

Brechungsinkrementfehlern wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit der Auswertemethode mit bekannter Gerätekonstante und Brechungsinkrement der Vorzug gegenüber den anderen Möglichkeiten gegeben, bei denen mit bekannter injizierter Masse und Brechungsinkrement bzw. mit injizierter Masse und Gerätekonstante gearbeitet wird.

Zur Bestimmung der Gerätekonstante wurde ein genau charakterisierter Polystyrol-Standard ( $M_w = 193000$  g/mol) mit enger Molekulargewichtsverteilung injiziert. Die Gerätekonstante wurde so angepaßt, daß die injizierte Masse dieses Standards korrekt erhalten wurde. Der Versatz zwischen dem Konzentrations- und dem Lichtstreuendetektor wurde ebenfalls mit dieser Probe bestimmt.

Als Konzentrationsdetektor wurde ein Interferometer verwendet welches den Vorteil hat, daß neben der Konzentration auch das Brechungsinkrement der Polymeren in THF (bei derselben Wellenlänge wie der des Laserlichtstreugerätes) bestimmt werden kann. In dem Interferometer wird der Laserlichtstrahl in zwei gleich intensive Teilstrahlen aufgeteilt und durch die Meßzelle sowie die Referenzzelle, die mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist, geschickt. Die beiden Teilstrahlen werden zurück gelenkt und wieder vereint. Die aufgrund des Brechungsindexunterschiedes unterschiedlichen optischen Weglängen führen zu einer Phasenverschiebung zwischen den beiden Strahlen. Diese ist proportional zur Änderung des Brechungsindex. Die Phasendifferenz wird bestimmt, indem der Spiegel, der den Teilstrahl durch die Meßzelle zurücklenkt, mittels eines Piezo-Kristalls über die Distanz einer Wellenlänge periodisch bewegt wird. Die Intensität wird dabei als Funktion der Verschiebung gemessen. Die Lage der Maxima bestimmt mit reinem Lösungsmittel und mit Polymerlösung ergibt die Phasendifferenz. Da lediglich die Phasenverschiebung, nicht aber die absolute Strahlintensität gemessen wird, ist die Messung unabhängig von Amplitudenschwankungen des Lasers. Bei dem Interferometer sind sowohl Messungen gekoppelt mit einer GPC-Anlage (online), als auch statische Messungen (offline) möglich.

Für die online Messung gilt:

$$\frac{dn}{dc} = \dot{V} \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot l} \cdot \frac{1}{V_{inj} \cdot c} \int \frac{\phi}{2\pi} dt \quad \text{Gl. 43}$$

wobei

$\lambda$	Wellenlänge des Laserlichts (633 nm)
$l$	optische Länge der Zelle
$\phi$	Phasenverschiebung der Teilstrahlen
$\dot{V}$	Flußrate
$V_{inj}$	Volumen der Probenschleife (97 $\mu$ l)
$c$	Konzentration

Für die offline-Messung gilt:

$$\frac{dn}{dc} = \frac{\lambda}{2 \cdot l} \cdot \frac{\phi/2\pi}{dc} \quad \text{Gl. 44}$$

Bei beiden Methoden wird also das Brechungsinkrement über die gesamte Probe bestimmt. Da sich das Brechungsinkrement bei Copolymeren mit der Zusammensetzung ändern kann, macht man bei den Sternpolymeren möglicherweise einen Fehler, wenn man das Brechungsinkrement als über die gesamte Probe konstant annimmt.

### 3.4. Bestimmung der mittleren Armzahlen

#### 3.4.1. Definition der mittleren Armzahlen

Da bei der Synthese mit bifunktionellen Monomeren ein Gemisch aus Sternpolymeren mit einer unterschiedlichen Anzahl an Armen entsteht, kann nur eine Armzahlverteilung bzw. eine mittlere Armzahl  $f$  bestimmt werden. Die mittlere Armzahl  $f_n$  wird aus den Zahlenmitteln des Molekulargewichts des Precursors und des Sternpolymeren bestimmt. Der Beitrag des Cores zum Sternpolymer wird dabei abgezogen, ebenso wie nicht eingebauter Precursor.

$$f_n = \frac{M_n(\text{Sternpolymer})}{M_n(\text{Precursor})} \cdot w(\text{Arm}) \quad \text{Gl. 45}$$

$$w(\text{Arm}) = \frac{m(t\text{BuA}) \cdot (1 - w_{\text{Restprecursor}})}{m(t\text{BuA}) \cdot (1 - w_{\text{Restprecursor}}) + m(\text{EGDMA}) \cdot x_P(\text{EGDMA})} \quad \text{Gl. 46}$$

Die entsprechende gewichtsgemittelte Armzahl  $f_w$  wurde bestimmt über:

$$f_w = \frac{M_w(\text{Sternpolymer})}{M_n(\text{Precursor})} \cdot w(\text{Arm}) \quad \text{Gl. 47}$$

da für polydisperse Precursoren folgender Zusammenhang gilt:

$$f_w(\text{unkorrigiert}) = \sum f \cdot w(M(\text{Sternpolymer})) = \frac{M_w(\text{Sternpolymer})}{M_n(\text{Precursor})} \quad \text{Gl. 48}$$

Die in der Literatur am häufigsten verwendete mittlere Armzahl ist  $f_w'$ . Sie wird bestimmt aus den Gewichtsmitteln des Sternpolymeren und des Precursors, die durch Lichtstreuung leicht zugänglich sind. Diese Größe ist allerdings strenggenommen keine Armzahl und auch nicht anschaulich.

$$f_w' = \frac{M_w(\text{Sternpolymer})}{M_w(\text{Precursor})} \quad \text{Gl. 49}$$

Da in vielen Fällen der Beitrag des Cores zum Sternpolymer kleiner als 5 Gew% war, wurde dessen Anteil häufig vernachlässigt. Um diesen zu berücksichtigen kann  $f_w'$ (korr) berechnet werden:

$$f_w'(\text{korr}) = \frac{M_w(\text{Sternpolymer})}{M_w(\text{Precursor})} \cdot (1 - w(\text{core})) \quad \text{Gl. 50}$$

$$w(\text{core}) = \frac{m(\text{EGDMA}) \cdot x_p(\text{EGDMA})}{m(t\text{BuA}) \cdot (1 - \text{Restprecursor}) + m(\text{EGDMA}) \cdot x_p(\text{EGDMA})} = (1 - w(\text{arm})) \quad \text{Gl. 51}$$

Dabei wurde in dieser Arbeit bei der Berechnung des Gewichtsbruchs nur der Beitrag des eingebauten Precursors und des tatsächlich umgesetzten bifunktionellen Monomeren berücksichtigt, während sonst der Gewichtsbruch aus den eingesetzten Massen berechnet wird.

### 3.4.2. Bestimmung der Parameter zur Berechnung der mittleren Armzahlen

Um die mittleren Armzahlen zu bestimmen, benötigt man die Molekulargewichte der Sternpolymere abzüglich des Precursors, in diesem Fall erhalten mittels GPC-Viskositätskopplung, den Umsatz des bifunktionellen Monomeren, bestimmt mittels Gaschromatographie, und den Restgehalt an Precursor in den Sternpolymeren.

Der Restgehalt an Precursor wurde bestimmt indem die Daten der überlagerten Eluogramme aus dem Meßprogramm exportiert wurden. Die Eluogramme wurden über die Fläche normiert und mit den jeweiligen dazugehörigen Massen gewichtet. Für den Precursor war das nur die zur Precursorynthese eingesetzte Masse an *t*BuA, für das Sternpolymer setzt sich die Masse zusammen aus dem *t*BuA und dem umgesetzten EGDMA. Das Precursorsignal wurde zur Erzeugung einer Kurve mit einem Faktor  $R_p < 1$  so multipliziert, daß die verkleinerte Kurve deckungsgleich mit dem Signal des Restprecursors im Sternpolymeren zu liegen kam. Der Faktor, mit dem die Precursorkurve multipliziert wurde, gibt den Restgehalt an unreakiertem Precursor an. Die Anpassung wurde durch Differenzbildung der Sternpolymerkurve und der verkleinerten Kurve überprüft. In Abbildung 6 sind die normierten und gewichteten Eluogramme sowie die rechnerisch erzeugten Kurven dargestellt.

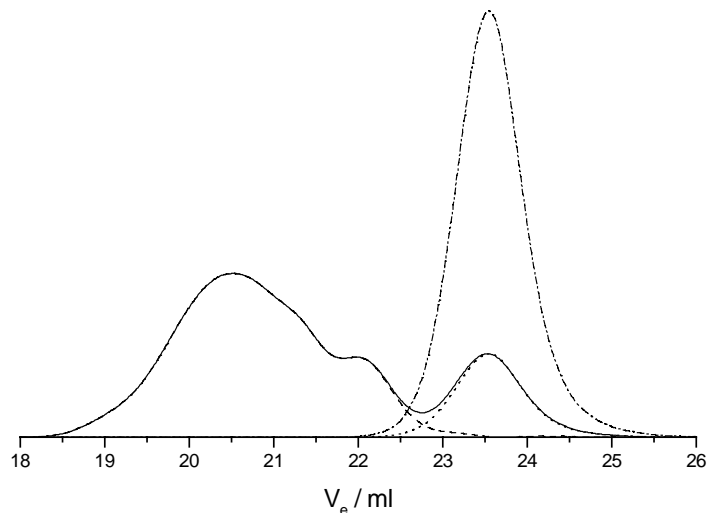


Abbildung 6: Normierte Eluogramme eines Sternpolymeren (—) und des zugehörigen Precursors (---). Der Precursor wurde mit einem Faktor  $R_p < 1$  multipliziert. Die so erhaltene Kurve (···) wurde von der des Sternpolymeren abgezogen (resultierende Kurve: --). Der Faktor  $R_p$  gibt den Gehalt an nicht umgesetzten Precursor an.

Die Molekulargewichtsmittelwerte und die Polydispersität der reinen Sternpolymere abzüglich des nicht-reagierten Precursors wurden mit Hilfe der Auswertesoftware erhalten. Dabei wurde mit zwei verschiedenen Methoden gearbeitet. In Abbildung 7 sind die beiden Methoden am Beispiel eines Sternpolymeren dargestellt. Zum einen wurde im Eluogramm der Precursor weggeschnitten und nur der restliche Sternpolymerpeak ausgewertet (Methode a). Da bei der GPC-Viskositätskopplung die eingewogene Masse bekannt sein muß um die spezifische Viskosität zu berechnen, muß die Masse um den abgezogenen Teil korrigiert werden. Diese Massenkorrektur wird von der Software automatisch vorgenommen. Dabei werden die Flächen unter dem abgeschnittenen Signal und die des gesamten Signals ins Verhältnis gesetzt. Mit einem so bestimmten Faktor wird dann aus der injizierten Masse die Masse bestimmt, die zu der Polymerkurve abzüglich des Precursors gehört. Die Berechnung der Molekulargewichte erfolgt mit der universellen Kalibrationskurve. Sind der Precursor und der Polymerpeak nicht basisliniengetreunt, macht man bei dieser Methode den Fehler, daß der hochmolekulare Teil des Precursors noch unter dem Polymerpeak liegt, während der niedermolekulare Teil des Sternpolymeren nicht berücksichtigt wird.

Um diesen Fehler zu vermeiden wurde bei Methode b eine Sternpolymerkurve ohne Restprecursor berechnet. Zunächst wird, wie bei der Bestimmung des Restprecursorgehalts, das Precursor signal mit einem Faktor multipliziert, so daß die neue Kurve deckungsgleich mit dem Signal des Precursors im Sternpolymer ist. Die neue Precursorkurve wird von der Sternpolymerkurve abgezogen. Eine Auswertung über die universelle Eichkurve ist für die Differenzkurve nicht möglich, da die injizierte Masse der synthetischen Kurve nicht bekannt ist. Deshalb wurde für jedes Sternpolymer aus der jeweiligen Probe inklusive Precursor eine Eichkurve erstellt, in der die Molekulargewichte aus der Auswertung gegen die universelle

Kalibrationskurve und die Elutionsvolumina des Sternpolymeren benutzt wurden. Mit dieser Kalibrationskurve wurde die vom Precursor bereinigte Probe ausgewertet.

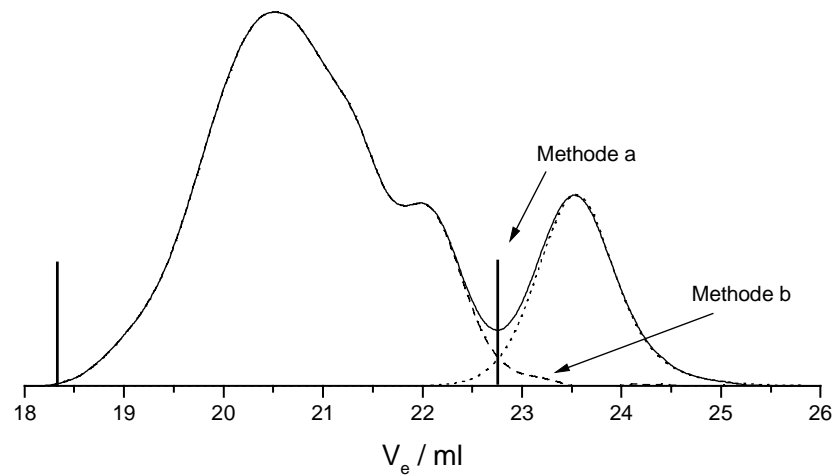


Abbildung 7: Eluogramme des Sternpolymeren S8.2 und Grenzen der beiden angewendeten Auswertemethoden

Exemplarisch wurden die Eluogramme verschiedener Sternpolymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Restprecursorgehalten nach den beiden Methoden ausgewertet. Die erhaltenen Molekulargewichte werden in Tabelle 3 verglichen.

Tabelle 3: Vergleich der Auswertemethoden zur Bestimmung von  $M_n$  und  $M_w$  der reinen Sternpolymere

	Methode	Kalibrationskurve	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$\Delta M_n / \%$	$\Delta M_w / \%$
S2.2	a	universell	6,43	8,18	< 1	< 1
S2.2-S2P	b	S2.2	6,47	8,16		
S6.2	a	universell	2,71	3,79	7,5	< 1
S6.2-S6P	b	S6.2	2,93	3,81		
S8.2	a	universell	3,61	5,48	5,2	1,3
S8.2-S8P	b	S8.2	3,81	5,41		

Der Vergleich, der mit den beiden Auswertemethoden erhaltenen Molekulargewichte, zeigt, daß der Fehler, der durch einfaches Abschneiden des Precursorsignals gemacht wird, innerhalb des Fehlers der Molekulargewichtsbestimmung mit GPC-Viskositätskopplung (10 %) liegt. Deshalb wurde für alle weiteren Proben nur noch die Auswertemethode a (Abschneiden des Precursors im Eluogramm) verwendet.

Die Bestimmung der mittleren Armzahlen  $f_n$ ,  $f_w$  und  $f_w'$  (korr) erfolgte für die Sternpolymere unter Berücksichtigung des Cores, dessen Beitrag bei den niedermolekularen Precursoren bis zu 23 % beträgt. Bei den hochmolekularen Precursoren liegt der Beitrag des Cores zum Molekulargewicht der Sternpolymere zwischen 5 und 10 %.

### 3.4.3. Diskussion der Charakterisierung von Sternpolymeren mittels GPC gekoppelt mit Viskositäts- und Lichtstreuendetektor

Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf die Charakterisierung der Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternpolymere in THF. Die Ergebnisse, die mit den verseiften Sternpolymeren erhalten wurden, werden separat in Kapitel 4.3 diskutiert, da hierbei noch weitere Faktoren zu beachten sind.

Bei der Charakterisierung von verzweigten Polymeren mittels GPC können verschiedene Probleme auftreten. Da die Dimensionen von sternförmigen Molekülen nur wenig mit dem Molekulargewicht zunehmen, ist es denkbar, daß eine Auftrennung in monodisperse Streifen aufgrund des nur geringen Unterschieds im hydrodynamischen Volumen nicht mehr möglich ist. Damit wäre die Voraussetzung zur Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte  $M_n$  und  $M_w$  mittels GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren nicht mehr gegeben. Bei der GPC-MALLS erhält man nur noch korrekte Werte für  $M_w$ , bei der GPC-Viskositätskopplung nur noch ein korrektes  $M_n$ . Alle anderen Werte sind apparent. Stimmen die beiden Molekulargewichte aus beiden Messungen überein, so ist das ein Indiz dafür, daß eine Trennung nach unterschiedlichem hydrodynamischem Volumen auf der GPC-Säule möglich ist. Ist dies nicht der Fall, besteht unter Umständen noch die Möglichkeit durch eine Verringerung der Flußrate oder der Konzentration die Trennleistung der Säule zu erhöhen.

#### 3.4.3.1. Flußabhängigkeit bei den GPC-Messungen

Jackson et al.<sup>47</sup> berichteten von einem flußabhängigen Elutionsverhalten für Sternpolymere hergestellt durch Arm-first und anschließende Core-first-Synthese. Erst bei niedrigen Flußraten von 0,1 ml/min erhielten sie bei der Kopplung einer GPC-Anlage mit einem Vielwinkellichtstreugerät lineare Kalibrierkurven und lineare Auftragungen des Gyrationradius gegen das Molekulargewicht. Das Elutionsverhalten wird so erklärt, daß sehr hochmolekulare Teilchen nur langsam diffundieren und die Verweildauer in einer Pore, nachdem sie hineindiffundiert sind, sehr hoch ist. Einige hochmolekulare Partikel bleiben deshalb länger auf der Säule und eluieren später gleichzeitig mit kleineren. Dabei werden dann Kalibrationskurven erhalten, bei denen bei höherem Elutionsvolumen das Molekulargewicht mit dem Volumen steigt und Auftragungen des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht, die sich zurückkrümmen. Diese u-förmigen Kurven, die nur bei höheren Flußraten erhalten werden, wurden auch schon bei Polymakromonomeren beobachtet<sup>90</sup>. Erste Messungen an den Sternpolymeren, deren genaue Zusammensetzung später beschrieben wird, wurden deshalb zum einen bei einem Fluß von 1 ml/min, zum anderen bei 0,5 ml/min durchgeführt.

Bei der GPC-MALLS-Kopplung zeigt sich, daß für beide Flußraten im Bereich des Sternpolymeren lineare Kalibrationskurven erhalten werden. In Abbildung 8 erkennt man

zudem, daß bei niedrigerem Fluß eine bessere Auflösung erhalten wird. Precursor und Sternpolymere eluieren hier weiter voneinander entfernt, wie im experimentellen Teil auch schon für die universellen Kalibrationskurven beschrieben. Weiterhin ist zu erkennen, daß für den Precursor keine Kalibrationskurve erstellt werden kann, da aufgrund des geringen Brechungssinkrements von P/BuA in diesem Molekulargewichtsbereich die Streuintensität zu gering ist.

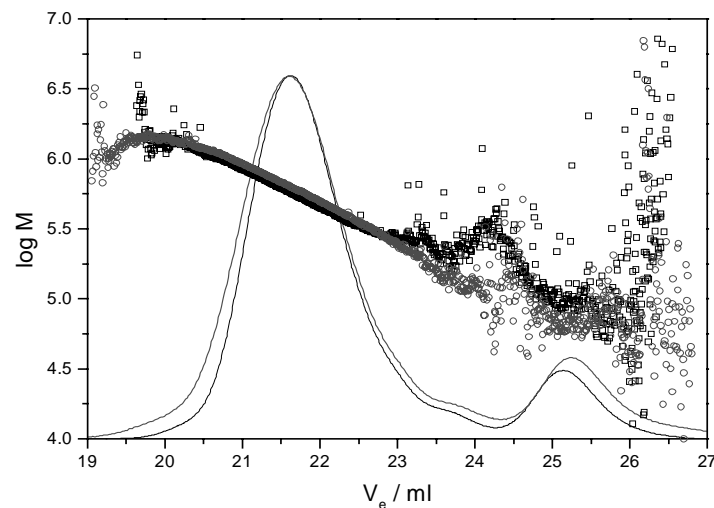


Abbildung 8: Eluogramme und Kalibrationskurven einer GPC-MALLS Messung der Probe S9.5 (Sternpolymer mit hochmolekularem Precursor) bei zwei verschiedenen Flußraten, 1,06 ml/min ( $\square$ ), 0,53 ml/min ( $\circ$ )

Bei der GPC-Viskositäts-Kopplung wurde für beide Flußraten jeweils eine universelle Kalibrationskurve erstellt. In Abbildung 9 sind die überlagerten Eluogramme eines hochmolekularen Sternpolymeren mit Precursor gemessen bei zwei verschiedenen Flußraten abgebildet. Wiederum erkennt man die bessere Auflösung bei niedrigerem Fluß.

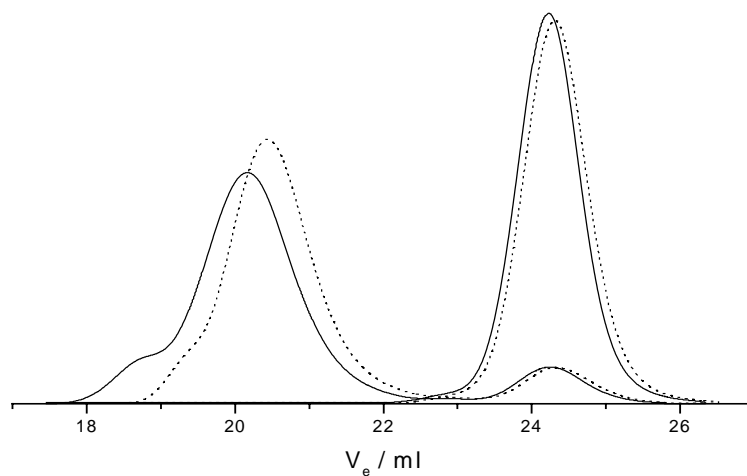


Abbildung 9: Vergleich der Eluogramme S11P und S11.3 bei Flußraten von 1 ml/min ( $- -$ ) bzw. 0,5 ml/min ( $-$ )

Wertet man jetzt die Messung gegen die Kalibrationskurve gemessen bei dem entsprechenden Fluß aus, stellt man fest, daß sich die Molekulargewichte nicht wesentlich unterscheiden, sondern im Fehlerbereich der Messungen liegen. Der Restprecursorgehalt, bestimmt nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode ist für beide Flußraten gleich. Die Ergebnisse für die Probe in der obigen Abbildung, sowie für die nicht abgebildeten Proben nach 10 und 90 Minuten Reaktionszeit sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Hier wurden die Molekulargewichte der gesamten Probe angegeben und nicht nur des Sternpolymerpeaks, deshalb unterscheiden sich die Molekulargewichte von den in Kapitel 3 angegebenen.

Tabelle 4: Vergleich der mit den verschiedenen Kalibrationskurven erhaltenen Molekulargewichte

	$M_n \times 10^{-4}$ 1 ml/min	$M_w \times 10^{-4}$ 1 ml/min	$M_n \times 10^{-4}$ 0,5 ml/min	$M_w \times 10^{-4}$ 0,5 ml/min	$\Delta M_n / \%$	$\Delta M_w / \%$
S11P	6,30	6,95	6,67	7,36	6	6
S11.1	11,3	17,6	12,3	20,9	9	16
S11.2	20,2	46,1	20,5	49,3	2	7
S11.3	29,5	77,7	32,9	94,5	10	18

Am stärksten unterscheiden sich die Molekulargewichte bei der hochmolekularsten Probe S11.3, bei der man auch in der Überlagerung der Eluogramme erkennt, daß der Peak im hochmolekularen ausgeprägter wird. Das wirkt sich auf die Mittelwerte  $M_n$  und  $M_w$  aus. Bei den anderen Proben findet man eine gute Übereinstimmung der Werte. Auch bei den Versuchen S5 - S9 findet man nur geringe Unterschiede bei den Molekulargewichtsmittelwerten. Bei den Sternpolymeren mit den niedermolekularen Precursoren (S2 bis S4) findet man für die Precursoren und die Sternpolymere nach 90 Minuten ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die Proben nach 10 Minuten unterscheiden sich dagegen deutlich (bis zu 42 % für  $M_w$ ).

Zum Vergleich sind hier die Eluogramme der Proben nach 10 Minuten bei verschiedenen Flußraten abgebildet.

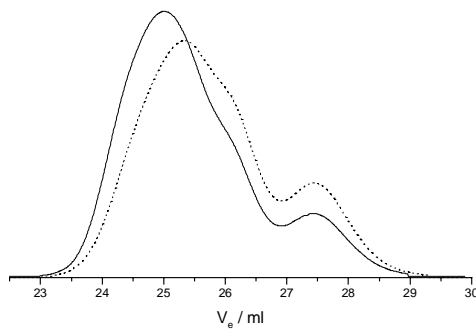


Abbildung 10: Vergleich der Eluogramme S3.1 bei verschiedenen Flußraten  
0,5 ml/min (—); 1 ml/min (--)

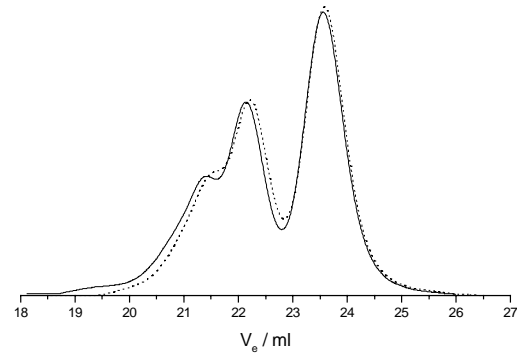


Abbildung 11: Vergleich der Eluogramme S7.1 bei verschiedenen Flußraten  
0,5 ml/min (—); 1 ml/min (--)

Es zeigt sich, daß sich bei der niedermolekularen Probe S3.1 bei niedrigerem Fluß das Verhältnis der höhermolekularen Peaks zueinander noch ändert, während bei Probe S7.1 kaum ein Unterschied zu sehen ist. Das könnte auch so gedeutet werden, daß die Flußrate für höhermolekulare Proben wie S7.1 immer noch zu hoch ist. Um das auszuschließen und zu sehen, ob sich die Peakformen und damit die Molekulargewichtsmittelwerte der Proben noch ändern wurden die Proben S11.3 und S8.2 nochmals bei einem Fluß von 0,25 ml/min und 0,10 ml/min gemessen.

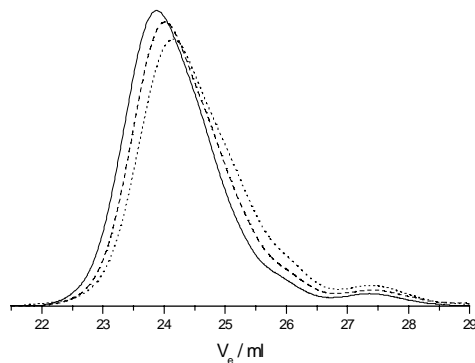


Abbildung 12: Eluogramme der Probe S4.2 bei verschiedenen Flüssen  
0,5 ml/min (⋯), 0,25 ml/min (--)  
und 0,10 ml/min (—)

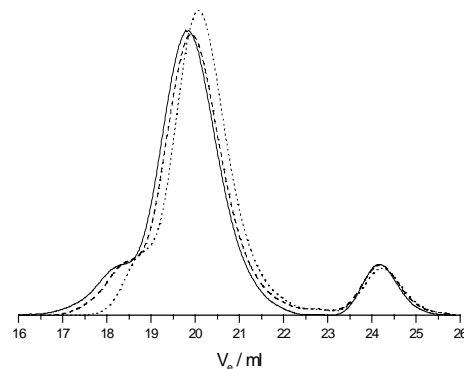


Abbildung 13: Eluogramme der Probe S11.3 bei verschiedenen Flüssen  
0,5 ml/min (⋯), 0,25 ml/min (--)  
und 0,10 ml/min (—)

Man erkennt, daß wiederum bei beiden Proben die Auflösung besser wird. Weder bei S4.2, noch bei Probe S11.3 ändert sich bei niedrigeren Flüssen die Peakform. Bei Probe S4.2 hat es allerdings den Anschein, daß sich das Verhältnis der Peaks zueinander geändert hat. Deshalb wurde hier nochmals der Restprecursorgehalt bestimmt. Da die Precursoren nicht mitvermessen wurden, wurde dieser über das Verhältnis der Flächen von Polymerpeak und Precursorpeak zueinander bestimmt. Dazu wurden die Kurven mit Hilfe von Gauß-Kurven angepaßt und die Flächen unter den einzelnen Kurven bestimmt. Bei der Probe S4.2 erhält man mit dieser Methode Restprecursorgehalte von 3,2 % (0,1 ml/min) bis zu 5,6 %

(0,5 ml/min). Diese Werte stimmen mit dem nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode bestimmten Restprecursorgehalt von 4 % gut überein. Bei der Probe S11.3 erhält man in beiden Fällen einen Restprecursorgehalt von 8 %, welcher ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem vorher bestimmten Wert ist. Deshalb wurde davon ausgegangen, daß sich die Trennleistung der GPC-Säulen durch eine weitere Absenkung der Flußrate nicht wesentlich verbessert und weiterhin bei einer Flußrate von 0,5 ml/min gemessen.

Da die Trennleistung der Säulen auch von der Konzentration der Probe abhängt, wurde die Konzentrationsabhängigkeit für ein hochmolekulares Sternpolymer untersucht. Hierbei wurde wie in Abbildung 14 zu sehen allerdings keine große Abhängigkeit gefunden.

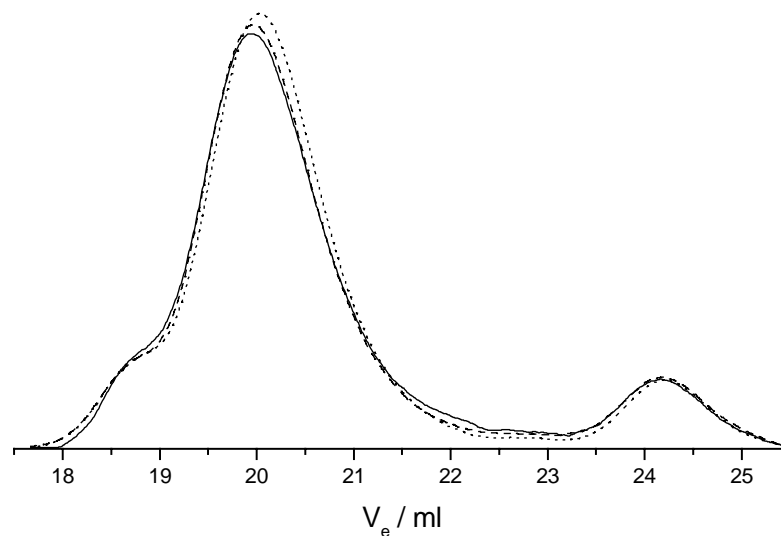


Abbildung 14: Eluogramme der Probe S11.3 für verschiedene Konzentrationen  $c = 2 \text{ g/l}$  (···),  $c = 1 \text{ g/l}$  (··) und  $c = 0,5 \text{ g/l}$  (—) bei einer Flußrate von 0,5 ml/min

### 3.4.3.2. Vergleich der Molekulargewichte erhalten aus GPC-MALLS und GPC-Viskositätskopplung

In Tabelle 5 sind die Molekulargewichtsmittelwerte verschiedener Sternpolymere (abzüglich des Restprecursors) zusammengefaßt. Bei den Lichtstremessungen wurde mit einem Interferometer als Konzentrationsdetektor gearbeitet, das auch die Brechungsinkremente der Proben während der Messung bestimmen kann. Die Auswertung erfolgte in dem Meßprogramm unter Verwendung der Gerätekonstante und des gemessenen Brechungsinkrements. Die Daten wurden in einem Plot nach Berry aufgetragen und extrapoliert.

Tabelle 5: Vergleich der Molekulargewichtsmittelwerte für verschiedene Sternpolymere

	$M_n \times 10^{-4}$ GPC- MALLS	$M_w \times 10^{-4}$ GPC- MALLS	$M_n \times 10^{-4}$ GPC-Visko	$M_w \times 10^{-4}$ GPC-Visko	$\Delta M_n / \%$	$\Delta M_w / \%$
S6.2	29,0	38,3	27,1	37,8	7	1
S7.2	35,8	48,3	31,5	47,2	14	2
S11.3	89,9	111	74,0	105	21	6

Die für  $M_w$  erhaltenen Werte stimmen sehr gut überein. Der Fehler bei  $M_n$  wird mit zunehmendem Molekulargewicht und damit auch zunehmender Armzahl größer, ist allerdings auch für die Probe mit der höchsten Armzahl noch akzeptabel.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Trennung der synthetisierten Sternpolymere auf der GPC-Säule ausreichend ist, um die Molekulargewichtsmittelwerte und damit die mittleren Armzahlen korrekt zu bestimmen. Von Vorteil ist hier, daß die Armzahlen der Polymere nicht zu hoch sind. Bei höheren Armzahlen wäre wahrscheinlich eine schlechtere Trennleistung zu erwarten.

### 3.5. Computersimulationen

Trägheitsradien für Sternpolymere mit konstanter Segmentzahl  $N_{Arm}$  pro Arm, aber mit unterschiedlicher Armzahl  $f$  wurden mit Hilfe eines für Kammpolymere entwickelten Computerprogramms<sup>9</sup> simuliert. Dazu wurde zuerst ein Rückgrat mit  $2N_{Arm}$  Segmenten erzeugt, die die ersten beiden Arme des Sternpolymeren bilden. Die weiteren Arme, ebenfalls mit der Segmentzahl  $N_{Arm}$ , wurden dann rechts und links an den Nachbarpositionen angehängt<sup>a</sup>. Alle Simulationen wurden auf einem Diamantgitter durchgeführt. Die Startkonformation wurde vom Koordinatenursprung ausgehend durch einen non reversal random walk (NRRW) erzeugt, bis eine aus  $2N_{Arm}$  Zentren bestehende Kette erstellt war. Danach wurden die Arme an den vorgesehenen Positionen durch NRRWs angefügt. Dabei ist darauf zu achten, daß für das erste Zentrum eines jeden Armes nur zwei mögliche Positionen erlaubt sind, da die beiden anderen Tetraederpositionen schon durch Segmente des Rückgrates belegt sind. Der Konformation wurde erlaubt, bis zu einer überlappungsfreien Konformation zu relaxieren. Für die Relaxation wurde eine zufällige Mischung aus Pivot- und Reptationsversuchen angewandt, da diese schnell zu einer überlappungsfreien Konformation führt. Zur Mittelwertbildung wurden mit Hilfe des Pivot-Algorithmus so lange

<sup>a</sup> Die so erstellten Strukturen sind streng genommen Kammpolymere mit einem sehr kurzen Rückgrat, da die Arme nicht an einem gemeinsamen Zentrum befestigt sind: Ein Vergleich mit Literaturdaten zu Sternpolymeren zeigt, daß dies keine signifikanten Abweichungen bewirkt, solange die Armlänge groß gegenüber dem Rückgrat des Kammpolymeren ist.

überlappungsfreie Konformationen erzeugt, bis der Mittelwert des Trägheitsradius über viele Konformationen hinreichend konstant blieb. Der so erhaltene Mittelwert,  $\langle R_g \rangle_i$ , wurde gespeichert. Eine erneute Mittelwertbildung wurde gestartet, wobei als überlappungsfreie Ausgangskonformation die letzte Konformation verwendet wurde. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis typischerweise 100 Mittelwerte erhalten waren. Die Mittelung dieser 100 Mittelwerte ergab dann den mittleren Trägheitsradius. Die Berechnung des Trägheitsradius einer Konformation wurde gemäß

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2 - \frac{1}{N^2} \left( \sum_{i=1}^N r_i \right)^2 \quad \text{Gl. 52}$$

durchgeführt. Dabei ist  $r_i$  der Vektor vom ersten Zentrum der Kette (Ursprung) zum i-ten Zentrum der Kette.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Synthese der Sternpolymere

Alle in diesem Kapitel angegebenen Molekulargewichte wurden wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben mittels GPC gekoppelt mit einem Viskositätsdetektor bestimmt.

#### 4.1.1. Vorversuche

##### 4.1.1.1. Synthese eines PMMA-Sternpolymeren

In einem Artikel von Mays und Mitarbeitern<sup>26</sup> wird die Synthese von PMMA-Sternpolymeren mit einem EGDMA-Core nach der Arm-first-Methode beschrieben. Es wurden zwei verschiedene Precursoren ( $M_w = 10.000$  und  $M_w = 40.000$ ) hergestellt und verschiedene Verhältnisse an bifunktionellem Monomer zu eingesetztem Initiator  $[E]_0/[I]_0$  (1; 3; 6) verwendet. Die Reaktionszeit für die Vernetzungsreaktion betrug 10 Minuten. Die absoluten Konzentrationen wurden nicht angegeben. Bei den Sternpolymeren mit den niedermolekularen Precursoren wurden mit dem höchsten Verhältnis  $[E]_0/[I]_0 = 6$  unlösliche (vernetzte) Produkte erhalten. Die mittlere Armzahl  $f_w'$  wurde unter Vernachlässigung des Core berechnet.

In dieser Arbeit wurde zum Vergleich zuerst ebenfalls ein Sternpolymer aus PMMA hergestellt. Dazu wurde ein PMMA-Precursor mit einem angestrebten Molekulargewicht von  $M_{n,Pre} = 10.000$  synthetisiert. Für diesen orientierenden Versuch wurde eine Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 2 \times 10^{-3}$  mol/l gewählt. Die Konzentrationen der weiteren Reagenzien ergaben sich unmittelbar daraus. Das Verhältnis bifunktionelles Monomer zu Initiator betrug  $[E]_0/[I]_0 = 5$ . Die Synthese eines Sternpolymeren gelang erst, nachdem das bifunktionelle Monomer EGDMA nach der Destillation im Vakuum nochmals gereinigt wurde, indem es in der Glove-Box über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule filtriert wurde. Ohne diesen weiteren Reinigungsschritt konnte infolge von Abbruch der aktiven Zentren kein EGDMA umgesetzt und damit kein Sternpolymer gebildet werden. Die Molekulargewichtsmittelwerte der Sternpolymere wurden mittels GPC-Viskositätskopplung bestimmt. Die Bestimmung der mittleren Armzahlen erfolgte wie im experimentellen Teil beschrieben. Dabei ist  $f_w'$  (korr) die mittlere Armzahl, bestimmt aus den Massenmitteln unter Abzug des Massenbeitrags vom Core. Diese beiden Armzahlen wurden bestimmt, um die Ergebnisse mit denen von Mays vergleichen zu können.

Tabelle 6: Charakterisierung der PMMA-Sternpolymere;  $[I]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $[E]_0/[I]_0 = 5$ , Gewichtsanteil EGDMA:  $w(\text{Core}) = 9 \%$

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_p$ (E)	$w_{\text{Restpre.}}$	$f_w'$	$f_w'$ (korr)
MMA1P (Precursor)	0	1,40	1,55	1,11	0	1	1	-
MMA1.1	10	4,22	5,08	1,20	1	0,28	3,28	2,89
MMA1.2	120	7,76	10,4	1,34	1	0,03	6,71	6,09

In Tabelle 6 erkennt man, daß das EGDMA bereits nach 10 Minuten quantitativ umgesetzt war. Zu diesem Zeitpunkt erkennt man im Eluogramm (Abbildung 15) deutlich zwei schmale Peaks sowie einen dritten Peak mit einer Schulter im hochmolekularen Bereich. Betrachtet man die Massenverteilung, so können die beiden engen Signale dem Precursor und dem Dimer zugeordnet werden. Das dritte Signal korrespondiert zum Trimer, dem ersten verzweigten Molekül sowie einigen höhermolekularen Sternpolymeren. Die mittlere Armzahl ist hier mit  $f_w' = 3,28$  deutlich niedriger als Mays für ein Verhältnis von  $[E]_0/[I]_0 = 3$  nach 10 Minuten erhielt ( $f_w' = 18,7$ ). Auch nach 120 Minuten ist die mittlere Armzahl noch deutlich kleiner. Der Gehalt an liegengebliebenen Precursor ist mit nur 3 % sehr niedrig, der Anteil an Dimer ist deutlich höher.

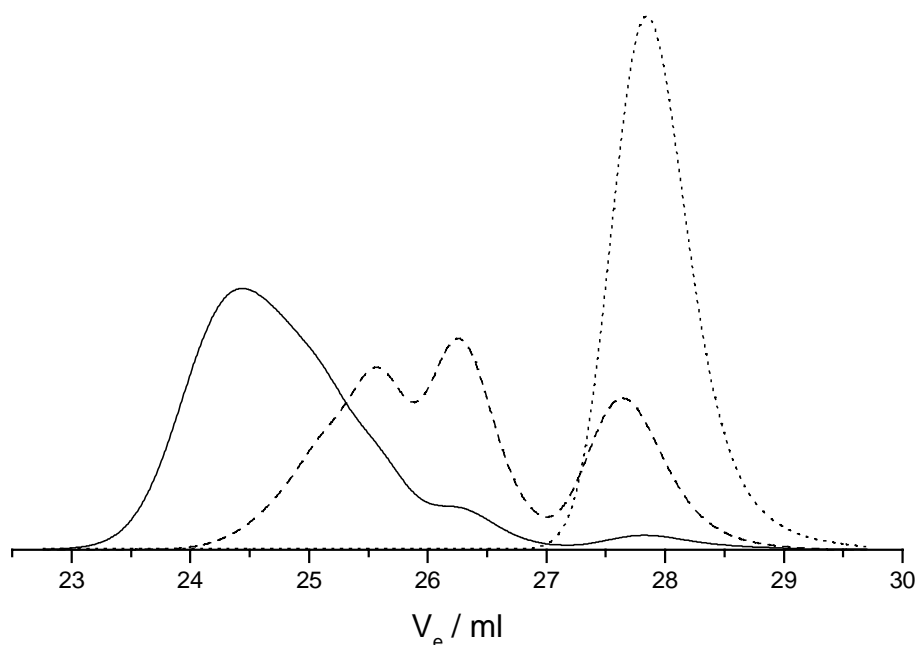


Abbildung 15: GPC-Eluogramme der PMMA-Sternpolymere; Precursor (---)  
MMA1.1 (---) ( $t = 10 \text{ min}$ ), MMA1.2 (—) ( $t = 120 \text{ min}$ )  
 $[I]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 5$

#### 4.1.1.2. Synthese eines *PtBuA-block-PMMA* Copolymeren

Um den Wechselschritt eines aktiven *PtBuA*-Kettenendes mit einem Methacrylat-Monomer zu untersuchen, wurde ein *PtBuA-block-PMMA* Copolymer hergestellt.

Dabei wurde bei denselben Bedingungen gearbeitet, unter denen später der größte Teil der Sternpolymere synthetisiert wurde. Zu dem Initiator (DPHLi,  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3}$  mol/l) und dem Salz ( $[LiCl] = 1 \times 10^{-2}$  mol/l) gelöst in THF ( $T = -78$  °C) wurde *tBuA* ( $[M_1]_0 = 8 \times 10^{-2}$  mol/l,  $P_{n,th.} = 79$ ,  $M_{n,th.} = 10.100$ ) gegeben. Nach 5 Minuten Reaktionszeit wurde eine Probe entnommen und anschließend MMA ( $[M_2]_0 = 0,104$  mol/l,  $P_{n,th.}(gesamt) = 183$ ,  $M_{n,th.}(gesamt) = 20.500$ ), versetzt mit einem internen Standard für die GC (Oktan) zugegeben. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen, deren Umsatz an MMA bestimmt und die Molekulargewichtsverteilung mittels GPC-Viskositätskopplung untersucht.

Tabelle 7: Charakterisierung der *PtBuA-block-PMMA* Copolymeren,  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3}$  mol/l,  $M_{n,th.}(gesamt) = 20.500$

	t / min	$x_p$ (MMA)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
B1Prec. ( <i>PtBuA</i> )	0	0	1,80	2,06	1,14
B1.1	1	0,246	2,18	2,38	1,09
B1.2	2	0,402	2,31	2,55	1,11
B1.3	5	0,678	2,84	3,11	1,10
B1.4	10	0,866	2,99	3,26	1,09
B1.5	15	0,951	3,09	3,39	1,10

In der Auftragung des Monomerumsatzes erster Ordnung gegen die Zeit erkennt man einen linearen Anstieg ohne Induktionsperiode (vgl. Abbildung 16). Daraus kann man schließen, daß die Initiierung von MMA durch die aktiven *PtBuA*-Kettenenden unter den gewählten Bedingungen mindestens genauso schnell wie die Polymerisationsreaktion der gebildeten PMMA-Ketten ist. Das spiegelt sich auch in den niedrigen Polydispersitäten der synthetisierten Blockcopolymeren wider. Die Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichts gegen den Umsatz an MMA ist ebenfalls linear. Der Achsenabschnitt in Abbildung 17 entspricht dem Zahlenmittel des Molekulargewichts des Precursors. Wie man in Abbildung 16 und Abbildung 17 erkennen kann, sind die Charakteristika für eine ideal lebende Polymerisation erfüllt. Die Initiatoreffektivität für *PtBuA* ist mit  $f_i = 0,56$  deutlich niedriger als für PMMA ( $f_i = 0,71$ ). Das wurde auch später bei der Synthese der Precursoren für die Sternpolymere beobachtet. Eine Erklärung für die niedrige Initiatoreffektivität gibt es bis jetzt noch nicht. Sie ist allerdings nicht auf Abbruch durch Verunreinigungen im Monomer zurückzuführen, da unabhängig von der zugegebenen Monomermenge stets die

gleiche Initiatoreffektivität erhalten wurde. Die Blockeffektivität wurde bestimmt, indem die Eluogramme der Proben B1Prec und B1.5 zuerst über die Fläche normiert und dann mit den zugehörigen Massen multipliziert mit dem Brechungsinkrement gewichtet wurden. Analog der Bestimmung des Restprecursorgehalts wurde der Precursor mit einem Faktor  $F$  multipliziert, so daß er deckungsgleich mit dem Precursorsignal im Blockcopolymer zu liegen kam. Der Faktor  $F$  entspricht dem nicht reagierten Precursor, die Blockeffektivität ist dann definiert als  $f_{Block} = 1 - F \geq 0,94$ . Der Wechselschritt von PtBuA auf das Methacrylat-Kettenende erfolgt demnach mit einer hohen Effektivität.

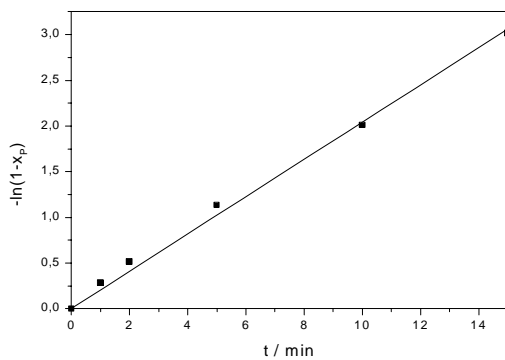


Abbildung 16: Monomerumsatz MMA erster Ordnung aufgetragen gegen die Zeit

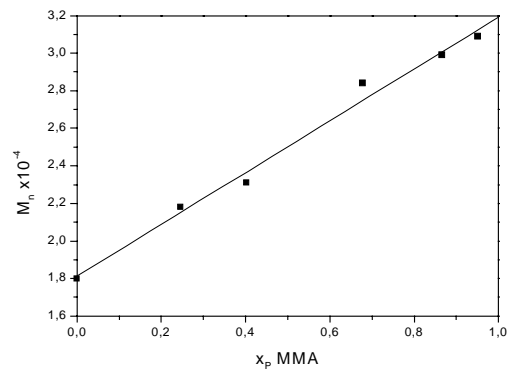


Abbildung 17: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichts der PtBuA-block-PMMA Copolymere gegen den Umsatz

In Abbildung 18 sind die normierten und über den Umsatz gewichteten Eluogramme des Precursors und der Proben nach 1, 5 und 15 Minuten dargestellt.

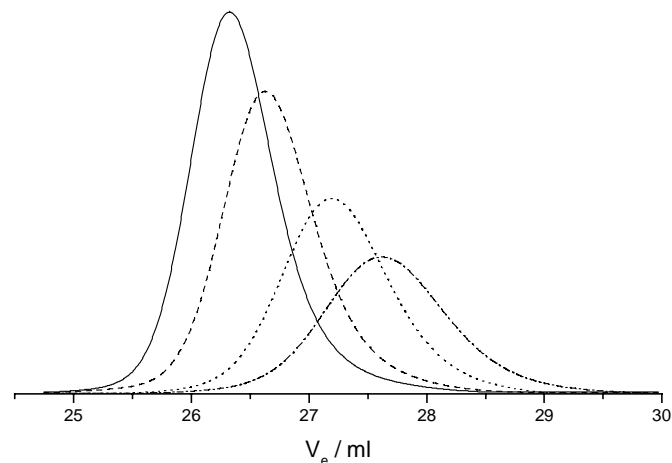


Abbildung 18: GPC-Eluogramme des PtBuA-Precursor (-.-) und der PtBuA-block-PMMA Copolymere nach 1 (B1.1, ...), 5 (B1.3, --) und 15 Minuten (B1.5, —)

Die Ergebnisse dieses Versuches, bei dem MMA als Modellsubstanz für EGDMA angesehen werden kann, lassen darauf schließen, daß die Sternbildung mit EGDMA als Vernetzer durchaus erfolgreich sein kann. Dabei hat EGDMA gegenüber bifunktionellen Acrylaten als Vernetzter den Vorteil, daß es nicht so stark anfällig gegenüber thermischer Polymerisation ist.

### 4.1.2. Synthese der Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternpolymere

Die Sternpolymerbildung hängt von vielen experimentellen Faktoren ab. Der Einfluß verschiedener in der Literatur diskutierter Parameter, wie Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$ , Precursorklänge, Reaktionszeit und absolute Konzentrationen im Reaktionsgemisch, wurde untersucht. Zuerst wurden niedermolekulare Precursoren ( $M_{n,th.} = 10.000$ ) hergestellt und mit verschiedenen Verhältnissen  $[E]_0/[I]_0$  umgesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben entnommen. Die absoluten Konzentrationen im Reaktionsgemisch blieben, bis auf die Konzentration an EGDMA, konstant. Dieselbe Versuchsreihe zu den Einflüssen des Verhältnisses  $[E]_0/[I]_0$  und der Zeit wurde dann auch für hochmolekulare Precursoren ( $M_{n,th.} = 50.000$ ) durchgeführt. Anschließend wurden einige der Versuche mit nieder- und hochmolekularen Precursoren nochmals bei höheren absoluten Konzentrationen durchgeführt.

Beim einem ersten orientierenden Versuch mit einem niedermolekularen Precursor wurde mit einer Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 4 \times 10^{-3}$  mol/l und mit einem Verhältnis von  $[E]_0/[I]_0 = 5$  gearbeitet. Die Ergebnisse für die erhaltenen Sternpolymere nach verschiedenen Zeiten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Charakterisierung der PtBuA-Sternpolymere S1; P = Precursor;  $[E]_0/[I]_0 = 5$ ;  $[I]_0 = 4 \times 10^{-3}$  mol/l

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$W_{Restpre.}$	$f_w'$
S1P	0	1,71	2,43	1,42	1	-
S1.1	10	4,11	7,30	1,78	0,18	3,00
S1.2	90	5,82	11,4	1,97	0,13	4,69

Die Molekulargewichtsverteilung des Precursors ist bei diesem Versuch sehr breit geworden. In der Überlagerung der Eluogramme (Abbildung 19) erkennt man im Precursorsignal neben dem Hauptpeak noch weitere Signale, die sich in den hochmolekularen Bereich erstrecken. Die hohe Polydispersität des Precursors kann auf schlechte Durchmischung zurückgeführt werden. Die Polymerisation von *t*BuA verläuft unter diesen Reaktionsbedingungen mit Halbwertszeiten im Sekundenbereich<sup>88</sup>. Wird bei der Monomerzugabe nicht schnell genug durchmischt, so wachsen die Ketten an der Stelle, an der die Monomerlösung zugegeben wird, vor. Man erhält einen hochmolekularen Anteil von den Initiatormolekülen, die zuerst starten konnten und einen Teil mit niedrigerem Molekulargewicht von denen, die erst nach Durchmischung der Reaktionslösung initiieren konnten. Die Signale des vorgewachsenen Precursors liegen später im Falle von Abbruch unter dem Signal des Sternpolymeren. Werden sie eingebaut, entstehen Sternpolymere deren Arme eine sehr unterschiedliche Länge haben. Ein Sternpolymer mit sehr wenigen langen Armen kann durchaus dasselbe Elutionsvolumen wie ein Sternpolymer mit kurzen, aber vielen Armen haben. Beide Möglichkeiten haben zur

Folge, daß die universelle Kalibrierung hier nicht mehr angewendet werden kann. Die erhaltenen chromatographischen Streifen sind nicht mehr monodispers und damit sind die berechneten Molekulargewichte falsch.

Trotz der Probleme bei der Precursorsynthese ist die Sternbildung erfolgreich verlaufen. Nur ein geringer Teil des niedermolekularen Precursors wurde nicht eingebaut, der Wechselschritt auf das EGDMA war demnach erfolgreich.

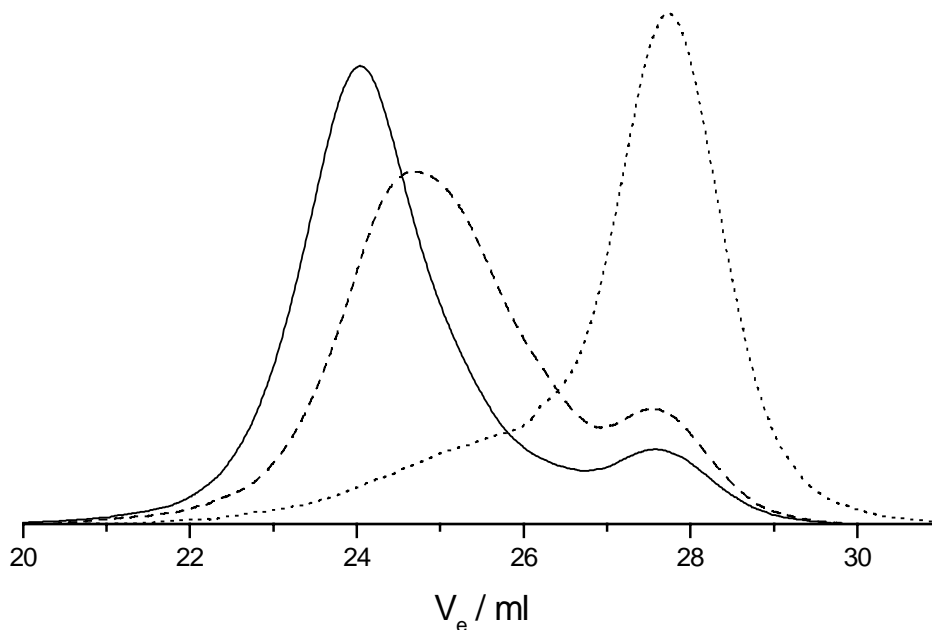


Abbildung 19: GPC-Eluogramme des Precursors S1 (···) und der PtBuA-Sternpolymere nach 10 (S1.1, --) und 90 Minuten (S1.2, —);  $[I]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 5$

Um Precursoren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, wurden deshalb die absoluten Konzentrationen herabgesetzt. Dadurch wird die apparente Reaktionsgeschwindigkeit geringer und das Verhältnis Reaktionszeit zu Mischzeit günstiger.

#### 4.1.2.1. Einfluß des Verhältnisses $[E]_0/[I]_0$ für niedermolekulare Precursoren

Die Versuche wurden zunächst mit einer Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  durchgeführt. Die Ergebnisse zu den Versuchen mit verschiedenen Verhältnissen  $[E]_0/[I]_0$  sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die bei den niedrigeren Konzentrationen hergestellten Precursoren haben eine deutlich engere Molekulargewichtsverteilung von  $D = 1,15 - 1,20$ . Wertet man die Precursoren nicht gegen die universelle Kalibrationskurve sondern gegen eine PtBuA-Kalibrationskurve, erzeugt durch universelle Kalibrierung aus einer PMMA-Kalibrationskurve, aus, so erhält man niedrigere Polydispersitäten von  $D = 1,09$ . Der Effekt der breiteren Molekulargewichtsverteilung ist zurückzuführen auf eine Diskriminierung durch den Viskositätsdetektor im niedermolekularen Bereich, da dessen Signal proportional der

Konzentration und der intrinsischen Viskosität ist. Dadurch wird  $M_n$  normalerweise zu niedrig berechnet, während der Effekt sich auf  $M_w$  nicht so stark auswirkt. Für die Bestimmung der mittleren Armzahlen wurden die viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichtsmittelwerte verwendet. Die Abweichungen zwischen den Werten aus der universellen Kalibrationskurve und der P/BuA-Kalibrationskurve liegen für den Precursor im Bereich  $< 5 \%$ .

Tabelle 9: PtBuA-Sternpolymere,  $M_{n,th.} = 10.000$ ,  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

	$[E]_0/[I]_0$	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_p$ (E)	$w_{\text{Restpre.}}$	$f_n$
S2P		0	1,75	2,00	1,15	0	1	1
S2.1	5	10	4,08	4,63	1,35	0,774	0,45	2,03
S2.2		90	6,43	8,18	1,53	1	0,08	3,32
S3P		0	1,76	1,97	1,12	0	1	1
S3.1	10	10	6,29	7,93	1,54	0,811	0,17	3,00
S3.2		90	8,65	11,5	1,65	1	0,06	4,08
S4P		0	1,71	1,94	1,13	0	1	1
S4.1	15	10	5,91	7,30	1,51	0,640	0,21	2,79
S4.2		90	9,61	12,9	1,70	0,935	0,04	4,36

Der Umsatz an EGDMA ist für das höchste Verhältnis von  $[E]_0/[I]_0 = 15$  nach 90 Minuten immer noch nicht vollständig. Der Gehalt an Restprecursor nimmt mit der Zeit ab und ist für das höchste Verhältnis und damit für den größten Core am niedrigsten. Die mittlere Armzahl  $f_n$  nimmt mit steigendem Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  zu. Ausnahme ist hier die Probe S3.1 nach 10 Minuten Reaktionszeit, die auch einen niedrigeren Restprecursorgehalt und höheren EGDMA-Umsatz hat als die anderen Proben nach 10 Minuten.

Abbildung 20 zeigt die Überlagerung der Eluogramme für den Versuch S2. Darin erkennt man, daß nach 10 Minuten Reaktionszeit der Precursorgehalt noch sehr hoch ist. Dazugekommen ist ein Peak, der vom Molekulargewicht her dem Dimeren zugeordnet werden kann. Nach 10 Minuten liegt also hauptsächlich noch lineare Spezies vor. Das erkennt man auch an der mittleren Armzahl von  $f_n = 2$ . Auch nach 90 Minuten erkennt man noch deutlich den Peak des Dimeren.

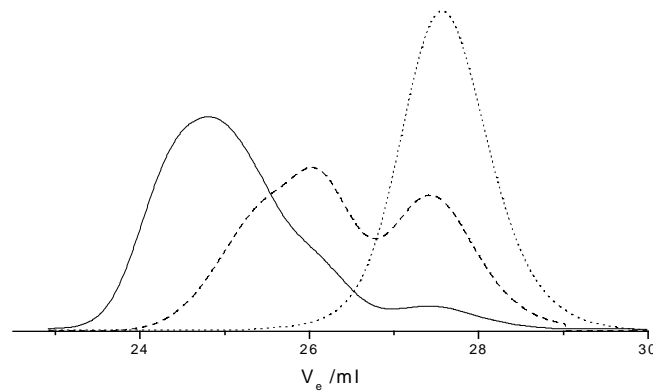


Abbildung 20: GPC-Eluogramme des Precursors S2P (···) und der PtBuA-Sternpolymere S2.1 und S2.2 nach 10 (--) bzw. 90 (—) Minuten Reaktionszeit  
 $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 5$

In Abbildung 21 sind zum Vergleich die Eluogramme für die Proben S4 mit dem höchsten Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  zu sehen. Nach 10 Minuten hat man hier bereits mehr verzweigte als lineare Strukturen (Precursor und Dimer) vorliegen. Der Anteil an Dimer ist, wie der an Restprecursor auch, deutlich geringer für die Sternpolymere mit größerem Core.

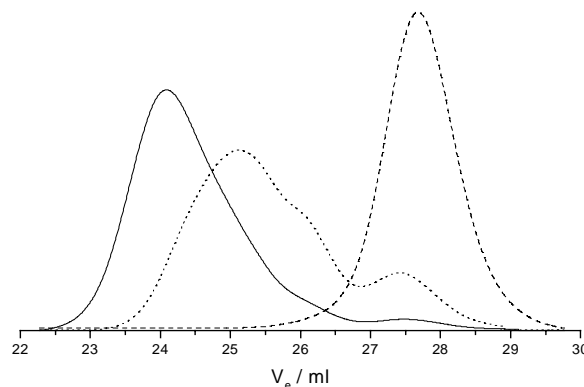


Abbildung 21: GPC-Eluogramme des Precursors S4P (···) und der PtBuA-Sternpolymere S4.1 und S4.2 nach 10 (--) bzw. 90 (—) Minuten Reaktionszeit  
 $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 15$

Wird das Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  weiter erhöht, so findet Vernetzung statt und man erhält unlösliche Produkte. Arbeitet man mit verdünnten Lösungen sind die nach kurzen Reaktionszeiten entnommenen Proben löslich, während die später entnommenen nur zum Teil löslich sind. Beim Lagern vernetzen allerdings auch die zuerst löslichen Proben. Die Ergebnisse eines Versuchs mit einem niedermolekularen Precursor und einem Verhältnis  $[E]_0/[I]_0 = 44$  sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengefasst. Hier wurde mit einer Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 7,4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  gearbeitet. Da in einem Vorversuch gezeigt werden konnte, daß nach 90 Minuten nur ca. 65 % des EGDMA umgesetzt war, wurden hier

deutlich längere Reaktionszeiten gewählt. Die angegebenen Molekulargewichte wurden mittels GPC-Viskositätskopplung bestimmt. Da die Proben, bevor sie auf die GPC-Säule gegeben werden, zuerst über einen 0,45 µm Filter filtriert werden, ist es möglich, daß die bei den höhermolekularen Proben eventuell vorhandenen Mikrogele zurückgehalten werden. Deshalb unterscheiden sich für die Proben nach den längeren Reaktionszeiten die eingewogenen von den tatsächlich detektierten Konzentrationen, so daß die spezifische Viskosität nicht mehr korrekt bestimmt wird und nur noch apparente Molekulargewichte erhalten werden. Des weiteren sind GPC-Messungen an diesen Proben schwieriger auszuwerten, da die Grundlinie des Brechungsindexdetektors durch sehr hochmolekulare Anteile verrauscht ist und somit das Abziehen der Grundlinie erschwert wird. Das wirkt sich besonders stark auf  $M_n$  aus.

Tabelle 10: Charakterisierung des Precursors und der PtBuA-Sternpolymere,  $M_{n,th.} = 10.000$ ,  $[I]_0 = 7,4 \times 10^{-4}$  mol/l,  $[E]_0/[I]_0 = 44$

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_P$ (E)	$w_{Restpre.}$	$f_n$
S5P	0	2,86	2,98	1,05	0	1	1
S5.1	10	14,5	30,5	2,10	0,468	0,38	3,61
S5.2	30	27,9	154	5,53	0,603	0,22	6,43
S5.3	60	37,9	183	4,84	0,705	0,18	8,26
S5.4	120	49,3	236	4,79	0,791	0,18	10,3
S5.5	1020	42,1	130	3,01	0,925	0,06	8,20

Der Gehalt an Restprecursor ist bei diesem Versuch mit 6 % sehr niedrig und liegt nach 17 Stunden in dem Bereich, der bei den anderen Versuchen mit den niedermolekularen Precursoren bereits nach 90 Minuten erreicht wurde. In der Überlagerung der Eluogramme erkennt man zudem, daß die Probe S5.4 höhermolekulare Anteile enthält als die Probe S5.5. Das ist darauf zurückzuführen, daß die hochmolekularen Sternpolymere weiter reagiert und Mikrogele gebildet haben, die bei der Filtration der Probe, wie oben beschrieben, entfernt wurden. Das hat zur Folge, daß die erhaltenen apparenten mittleren Armzahlen, die deutlich höher sind als bei den anderen Versuchen, nach 120 Minuten wieder abnehmen. Bestimmt man die mittlere Armzahl  $f_w$  so erhält man für die Probe S5.5  $f_w = 25$ . Die Molekulargewichtsverteilung der Sternpolymere ist bei diesem Versuch deutlich breiter als bei denen mit den niedrigeren Verhältnissen  $[E]_0/[I]_0$ .

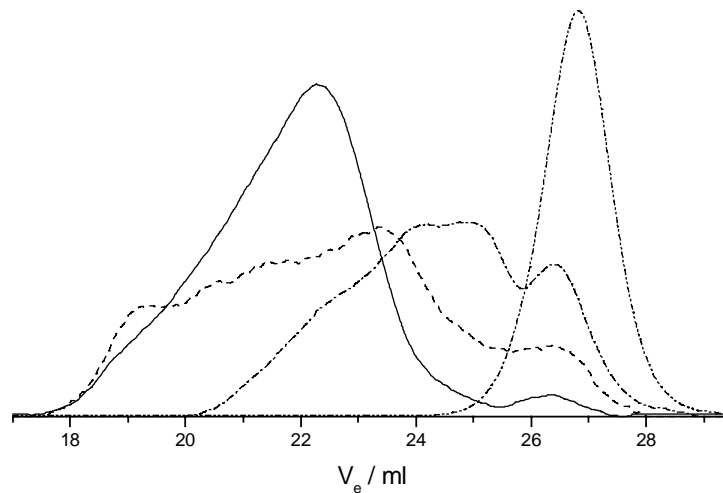


Abbildung 22: GPC-Eluogramme Versuch S5, Precursor S5P(·-·) und PtBuA-Sternpolymere nach 10 (—), 120 (---) und 1020 Minuten (···);  $[I]_0 = 7,4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 44$

Das Peakmaximum des Precursors im Sternpolymer ist nach der EGDMA-Zugabe gegenüber dem entnommenem Precursor um 0,41 ml verschoben. Berechnet man daraus das Molekulargewicht des Precursors, so erhält man  $M_n = 26000$ , und für den restlichen Precursor in den Proben S5.1 und S5.2  $M_n = 27800$ , was einer Zunahme im Molekulargewicht von 1800 bedeutet und 9 angelagerten EGDMA-Einheiten pro Precursor entspricht.

Auch nach 17 Stunden Reaktionszeit hatte sich das EGDMA noch nicht quantitativ umgesetzt. In der Auftragung des Monomerumsatzes erster Ordnung gegen die Zeit erkennt man ein Abknicken der Kurve, welches normalerweise mit Abbruch aktiver Zentren erklärt wird. In diesem Fall ist der erschwerte Zugang zu den aktiven Zentren, die sich im Inneren eines Sterns befinden, wohl die Hauptursache für die langsamer werdende Reaktion. Auch der Precursor wird mit der Zeit immer langsamer eingebaut.

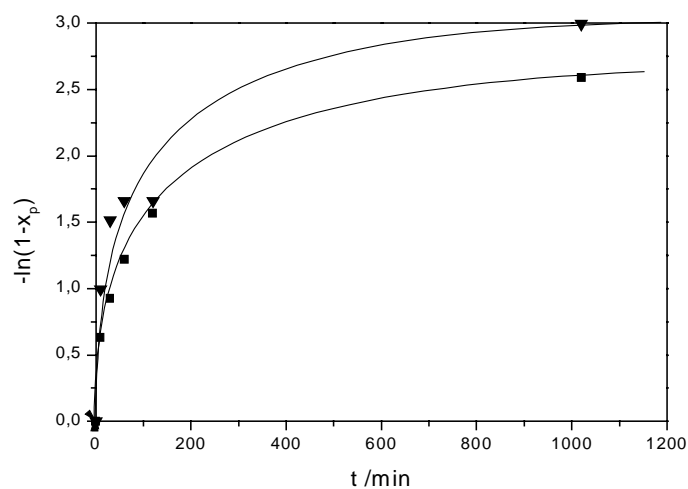


Abbildung 23: Umsatz an EGDMA (■) und Precursor (▼) aufgetragen nach erster Ordnung gegen die Zeit,  $[I]_0 = 7,4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 44$

Die Tatsache, daß kein vollständiger Umsatz an EGDMA erreicht wird kann damit allerdings nicht erklärt werden, da zumindest der nicht umgesetzte Precursor, falls dieser nicht durch Abbruch deaktiviert wurde, weiterhin leicht zugänglich sein sollte. Dabei sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, die zum Abbruch des Precursors führen könnten. Zum einen kann Abbruch durch Verunreinigungen, die sich eventuell in der zugegebenen EGDMA-Lösung befinden, erfolgen. Gegen diese Variante spricht, daß gegen Ende der Reaktion fast der gesamte Precursor in die Sternpolymere eingebaut war. Das ist nur dann möglich, wenn zumindest etwas EGDMA angelagert wurde und der Precursor nicht sofort nach Zugabe des bifunktionellen Monomeren deaktiviert wurde. Die zweite Möglichkeit besteht im Abbruch durch Backbiting bevor oder nachdem einige EGDMA-Einheiten angelagert wurden. Abbruch durch Backbiting sollte allerdings bei der verwendeten Reaktionstemperatur von  $-78\text{ °C}$  erst nach längeren Reaktionszeiten auftreten. Dieser kann normalerweise durch ein neu auftretendes UV-Signal bei den GPC-Messungen detektiert werden. In den Eluogrammen wurden jedoch keine Signale, die der Abbruchreaktion zugeordnet werden können, gefunden. Bei 260 nm werden zwar Signale beobachtet, diese stammen jedoch vom verwendeten Initiator der zwei aromatische Systeme enthält und nicht von den Endprodukten des Abbruchs durch Backbiting der Acrylatkettenenden. Bei 300 nm wurde ein sehr schwaches Signal beobachtet, das allerdings auch schon im Precursor auftritt und damit ebenfalls dem Initiator zugeordnet werden kann. Weiterhin kann der Precursor noch durch Verunreinigungen im zur Probenentnahme benötigten Stickstoff abrechen. Dieser wird zwar zur Reinigung durch Kalium-Natrium-Legierung in Toluol geleitet, diese kann jedoch unter Umständen nicht alle Verunreinigungen entfernen. Dadurch ist es möglich, daß der Precursor vor dem Abbruch EGDMA angelagert hat und von Sternpolymeren eingebaut werden kann, selbst aber nicht mehr in der Lage ist noch vorhandenes EGDMA einzubauen.

#### 4.1.2.2. Einfluß des Verhältnisses $[E]_0/[I]_0$ für hochmolekulare Precursoren

Dieselbe Versuchsreihe wie für niedermolekulare Precursoren wurde für Precursoren mit einem  $M_{n,th.} = 50.000$  durchgeführt. Die absolute Initiatorkonzentration wurde beibehalten. Wiederum wurden verschiedene Verhältnisse von  $[E]_0/[I]_0$  getestet und die mittleren Armzahlen nach verschiedenen Zeiten berechnet. Der Anteil des Core wurde berücksichtigt, obwohl dieser deutlich niedriger ist als bei den Versuchen S2 - S4.

Tabelle 11: Charakterisierung der PtBuA-Sternpolymere,  $M_{n,th.} = 50.000$ ,  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

	$[E]_0/[I]_0$	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_P (E)$	$w_{Restpre.}$	$f_n$
S6P		0	9,23	10,3	1,12	0	1	1
S6.1	5	10	18,6	20,7	1,11	0,692	0,77	1,90
S6.2		90	27,1	37,8	1,39	0,897	0,33	2,86
S7P		0	9,45	10,2	1,08	0	1	1
S7.1	10	10	21,3	27,5	1,29	0,651	0,49	2,15
S7.2		90	31,5	47,2	1,50	0,890	0,24	3,19
S8P		0	9,46	10,3	1,09	0	1	1
S8.1	15	10	22,0	26,0	1,18	0,603	0,51	2,17
S8.2		90	36,2	54,8	1,51	0,831	0,19	3,60

Im Vergleich zu den niedermolekularen Precursoren erhält man hier niedrigere mittlere Armzahlen. Der Anteil an nicht umgesetztem Restprecursor ist bei den Versuchen S6 - S8 deutlich höher und nimmt auch hier mit steigenden Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  ab. Der Umsatz an EGDMA ist niedriger als bei den niedermolekularen Precursoren mit demselben Verhältnis und für keinen der Versuche quantitativ. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die Überlagerung der Eluogramme für die Versuche S6 und S8 mit einem Verhältnis von  $[E]_0/[I]_0 = 5$  bzw. 15. Auch hier ist bei der Probe mit größerem Core weniger Precursor und Dimer vorhanden. Nach 10 Minuten ist bei der Probe mit dem höheren Verhältnis ein Sternpolymersignal zu erkennen, während bei der Probe S6.1 fast nur lineare Spezies vorliegen.

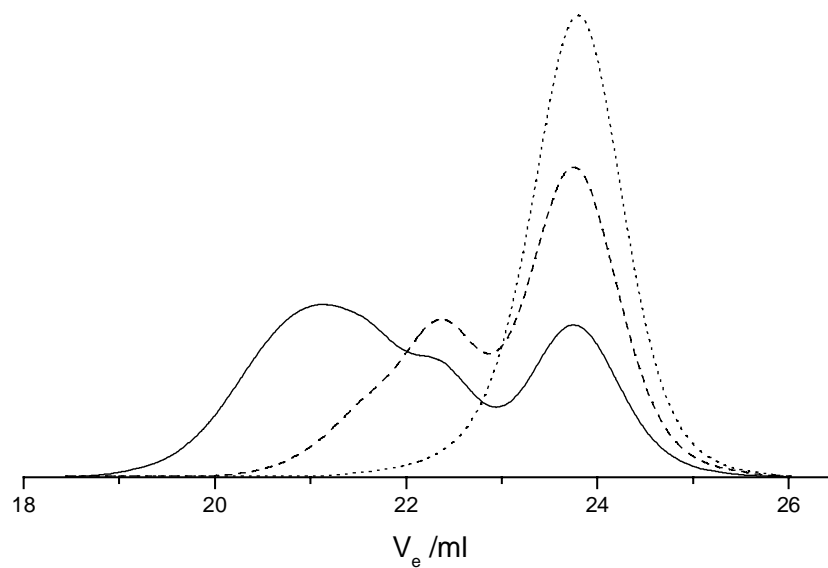


Abbildung 24: GPC-Eluogramme des Precursors S6P (···) und der PtBuA-Sternpolymere nach 10 (--) und 90 Minuten (—);  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 5$ ; hochmolekularer Precursor

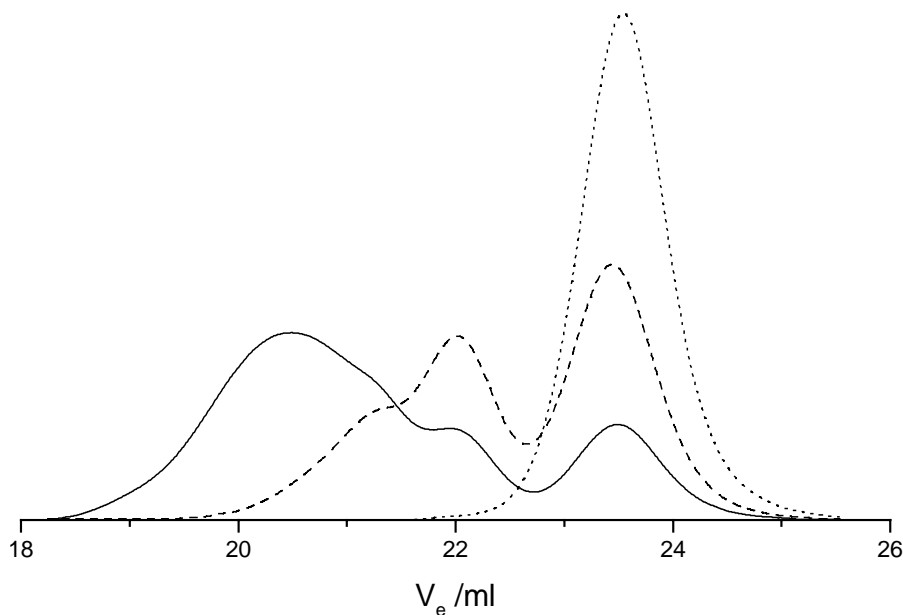


Abbildung 25: GPC-Eluogramme des Precursors S8P (···) und der PtBuA-Sternpolymere nach 10 (--) und 90 Minuten (—);  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 15$ ; hochmolekularer Precursor

Um Sternpolymere mit höheren Armzahlen und möglicherweise vollständigem Umsatz an EGDMA zu erhalten, wurde bei einem Versuch mit hochmolekularem Precursor die Reaktionszeit heraufgesetzt. Dabei wurde mit einer Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  und mit einem Verhältnis von  $[E]_0/[I]_0 = 14,6$  gearbeitet. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben entnommen.

Tabelle 12: Mittlere Armzahlen für ein Sternpolymer aus einem hochmolekularen Precursor nach längeren Reaktionszeiten,  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 14,6$

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_p$ (E)	$w_{\text{Restpre.}}$	$f_n$	$f_w$
S9P	0	7,24	7,92	1,09	0	1	1	1
S9.1	10	15,6	17,6	1,28	0,553	0,57	2,00	2,26
S9.2	90	27,8	39,0	1,99	0,864	0,17	3,62	5,08
S9.3	180	32,4	46,7	2,08	0,930	0,14	4,21	6,07
S9.4	240	32,4	47,5	2,27	0,947	0,14	4,21	6,17
S9.5	1275	44,9	63,6	2,34	0,968	0,10	5,84	8,27

Auch nach 22 Stunden ist die mittlere Armzahl noch nicht sehr hoch. Vollständiger Umsatz an EGDMA wird nicht erreicht, nach 180 Minuten nimmt der Umsatz nur noch wenig zu. Der Restprecursorgehalt und der Dimeranteil nehmen im Verlauf der Reaktion immer weiter ab, aber auch bei Probe S9.5 sind Signale von Precursor und Dimer noch deutlich zu erkennen.

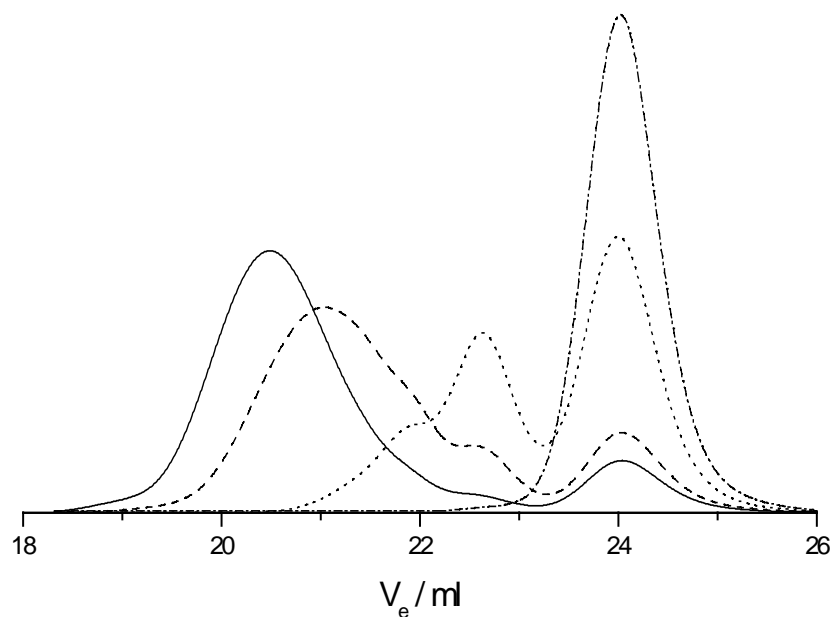


Abbildung 26: GPC-Eluogramme des Precursors S9P (---) und der Proben nach 10 (···), 60 (--) und 1275 (—) Minuten;  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 14,6$ ; hochmolekularer Precursor

Die Zunahme der mittleren Armzahlen  $f_n$  und  $f_w$  mit der Zeit erfolgt, wie in Abbildung 27 zu erkennen, nur sehr langsam und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Armzahl noch ab. Der restliche Precursor und auch der Gehalt an Dimer nehmen zwar im Verlauf der Reaktion weiterhin ab, das hat allerdings keinen großen Einfluß auf die mittlere Armzahl. Erst nach über 240 Minuten erhält man für Sternpolymere mit hochmolekularen Precursoren ähnlich hohe Armzahlen wie sie niedermolekulare bereits nach 90 Minuten erreicht haben.

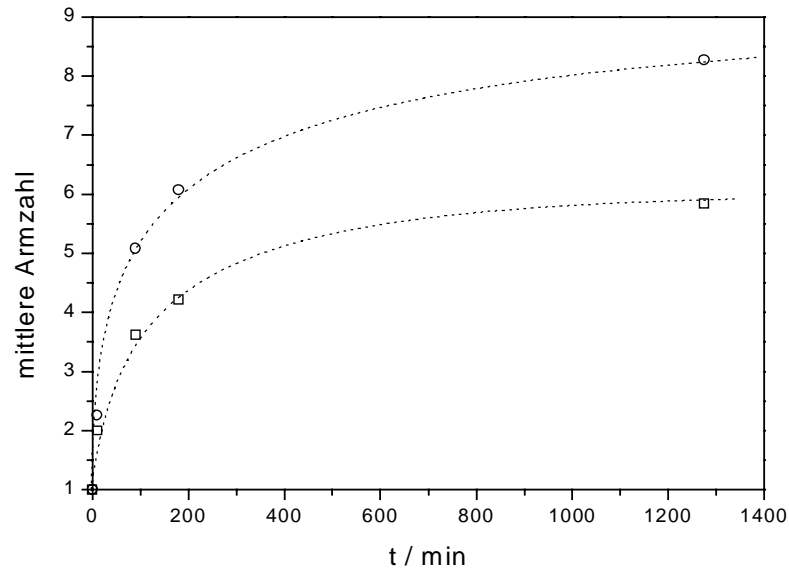


Abbildung 27:  $f_n$  (□) und  $f_w$  (○) aus Versuch S9 aufgetragen gegen die Zeit  
 $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 14,6$ ; hochmolekularer Precursor

#### 4.1.2.3. Einfluß des Precursormolekulargewichts, des Verhältnisses $[E]_0/[I]_0$ und der Zeit auf die mittlere Armzahl $f_n$

In Tabelle 13 sind die mittleren Armzahlen der Sternpolymere mit nieder- und hochmolekularen Precursoren nach 90 Minuten Reaktionszeit zusammengefaßt.

Tabelle 13: Vergleich der mittleren Armzahlen für nieder- und hochmolekulare Precursoren,  
 $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $t = 90 \text{ min}$

	$M_{n,Pre}$ $\times 10^{-4}$	$[E]_0/[I]_0$	w(Arm)	$f_n$	$f_w$	$f_w'$	$f_w'$ (korr)
S2.2	1,75	5	0,903	3,32	4,22	4,09	3,69
S3.2	1,76	10	0,831	4,08	5,43	5,84	4,85
S4.2	1,71	15	0,776	4,36	5,85	6,65	5,16
S6.2	9,23	5	0,974	2,86	3,99	3,67	3,57
S7.2	9,45	10	0,956	3,19	4,77	4,63	4,42
S8.2	9,46	15	0,941	3,60	5,45	5,32	5,01

In Abbildung 28 sind die erhaltenen mittleren Armzahlen  $f_n$  gegen das eingesetzte Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  aufgetragen. Die mittlere Armzahl nimmt mit dem Verhältnis leicht zu und ist für die hochmolekularen Precursoren immer geringer als für die niedermolekularen.

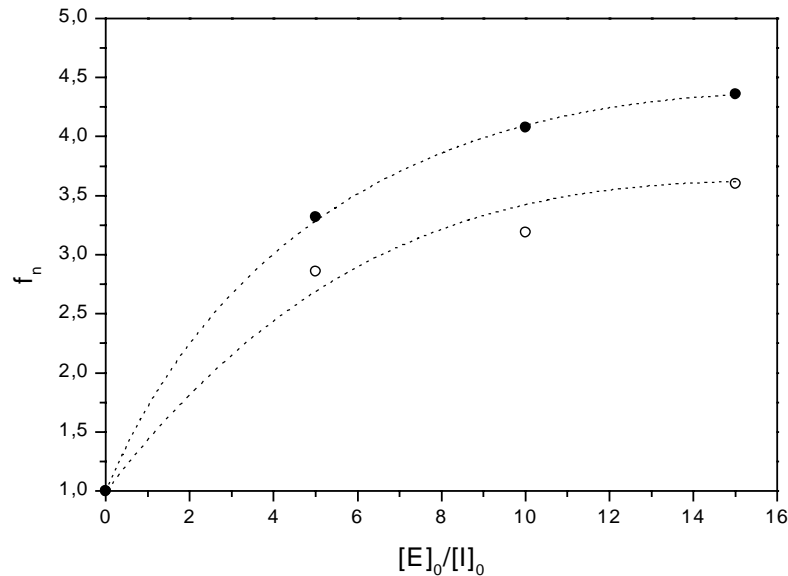


Abbildung 28: Die mittlere Armzahl  $f_n$  in Abhängigkeit des Verhältnisses  $[E]_0/[I]_0$ .  
 ● niedermolekulare Precursoren ( $M_{n,th.} = 10.000$ ),  
 ○ hochmolekulare Precursoren ( $M_{n,th.} = 50.000$ )

Damit konnte gezeigt werden, daß die Precursorlänge einen Einfluß auf die mittlere Armzahl hat. Dieses Ergebnis ist verständlich, da die längeren Arme das Core stärker abschirmen und so den Einbau weiterer Arme erschweren. Das Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  spielt keine allzu große Rolle. Der geringe Einfluß den man erkennt kann auf die veränderten Konzentrationen zurückgeführt werden. Erhöht man die Konzentration an EGDMA im Reaktionsgemisch, so wird die Reaktion schneller und eine höhere Armzahl wird schneller erreicht.

Trägt man  $f_w'$  gegen die Zeit auf, so erhält man qualitativ das gleiche Ergebnis. Berücksichtigt man hingegen den Beitrag des Cores und trägt  $f_w'$  (korr) auf, so sind die Armzahlen bei den niedermolekularen Precursoren immer noch höher, allerdings ist der Unterschied zwischen den Werten deutlich geringer.

#### 4.1.2.4. Einfluß der Initiatorkonzentration auf die mittlere Armzahl $f$

Um den Einfluß der absoluten Konzentrationen im Reaktionsgemisch zu untersuchen, wurden einige Versuche bei höheren Konzentrationen, aber gleichen Verhältnissen der Reagenzien zueinander ( $[M]_0/[I]_0$ ,  $[E]_0/[I]_0$ ,  $[I]_0/[LiCl]$ ), wiederholt. Bei den Sternpolymersynthesen mit niedermolekularen Precursoren wurde Versuch S3 bei einer höheren Initiatorkonzentration durchgeführt, bei denen mit hochmolekularen Precursoren Versuch S9.

Für die niedermolekularen Precursoren wurde eine Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 4 \times 10^{-3}$  mol/l (Verhältnis  $[E]_0/[I]_0 = 10$ ) gewählt; die Konzentration der aktiven Zentren war damit viermal höher als bei Versuch S3, während die Verhältnisse der Reagenzien zueinander gleich waren. Auch bei diesem Versuch wurden nach verschiedenen Zeiten Proben entnommen. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die angegebenen

Molekulargewichte für die Sternpolymere beziehen sich direkt auf die vom Precursor bereinigte Probe. Als mittlere Armzahl werden nur noch  $f_n$  und  $f_w$  angegeben. Die Polydispersität des Precursors ist hier wieder etwas höher, die Form der Kurve hingegen ist symmetrisch. Es ist kein Signal für vorgewachsene Ketten zu erkennen.

Tabelle 14: Charakterisierung des Precursors und der PtBuA-Sternpolymere aus einem niedermolekularen Precursor;  $[E]_0/[I]_0 = 10$ ;  $[I]_0 = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_p$ (E)	$w_{\text{Restpre.}}$	$f_n$	$f_w$
S10P	0	2,25	3,00	1,33	0	1	1	1,33
S10.1	10	11,2	18,4	1,64	0,88	0,12	4,14	6,81
S10.2	15	13,1	18,6	1,42	0,91	0,09	4,86	6,89
S10.3	30	15,2	22,8	1,50	0,96	0,07	5,60	8,42
S10.4	60	17,2	25,0	1,45	1	0,05	6,33	9,20
S10.5	90	18,7	28,8	1,54	1	0,05	6,88	10,6

Verglichen mit S3, dem entsprechenden Versuch bei niedrigeren Konzentrationen aber gleichen Verhältnissen, ist der Umsatz an EGDMA etwas höher und der Restprecursorgehalt nach 10 Minuten etwas niedriger. Nach 90 Minuten Reaktionszeit hat man in beiden Fällen quantitativen Umsatz an EGDMA und ca. 5 % Restprecursor im Sternpolymer. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den geringen absoluten Konzentrationen S3 findet man hier allerdings keine Hinweise auf die dimere Spezies. Die mittleren Armzahlen sind deutlich höher als bei dem entsprechenden Versuch mit der niedrigeren Konzentration.

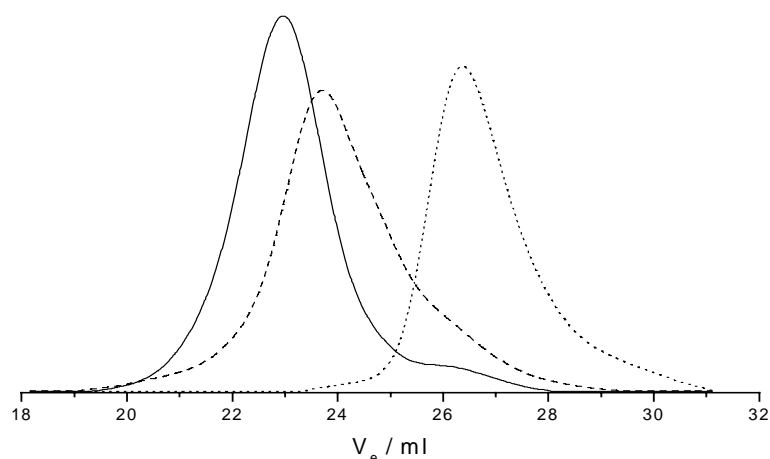


Abbildung 29: GPC-Eluogramme des Precursors S10P (---) und der PtBuA-Sternpolymere nach 10 (--) und 90 Minuten (—);  $[I]_0 = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 10$ ; niedermolekularer Precursor

Bei der Sternpolymersynthese aus einem hochmolekularen Precursor konnte die Initiatorkonzentration nur verdoppelt werden. Da zur Synthese des Precursors mehr Monomer zugegeben werden muß als bei der eines niedermolekularen Precursors, ist die Zeit, die zur Monomerzugabe benötigt wird, deutlich höher. Um das Verhältnis Zugabezeit zu apparenter Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu groß werden zu lassen und damit einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung entgegenzuwirken, wurde eine Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  gewählt. Die Verhältnisse der Reagenzien zueinander sind dabei dieselben wie in Versuch S9 ( $[E]_0/[I]_0 = 15$ ,  $M_{n,th.} = 50.000$ ).

Tabelle 15: Mittlere Armzahlen für ein Sternpolymer aus einem hochmolekularen Precursor;  $[E]_0/[I]_0 = 15$ ;  $[I]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_P$ (E)	$w_{Restpre.}$	$f_n$	$f_w$
S11P	0	6,67	7,36	1,10	0	1	1	1,10
S11.1	10	20,4	26,9	1,32	0,616	0,28	2,91	3,84
S11.2	90	37,4	56,7	1,52	0,903	0,13	5,29	8,02
S11.3	1440	74,0	105	1,42	1	0,10	10,4	14,8

Der Umsatz an EGDMA ist hier leicht höher als bei dem entsprechenden Versuch S9 mit den niedrigeren Konzentrationen. Der Restgehalt an Precursor ist am Anfang der Reaktion deutlich niedriger, später hingegen bei beiden Versuchen S11 und S9 fast gleich. Auch bei S11 bleibt etwa 10 % des Precursors liegen. Dafür ist in der letzten entnommenen Probe S11.3 kein Peak mehr zu erkennen, der dem Dimeren zugeordnet werden kann, während bei Probe S9.5 immer noch Dimer vorhanden ist. Im Unterschied zu Versuch S9 erkennt man aber hier nach 90 Minuten Reaktionszeit (Probe S11.2) im hochmolekularen Bereich ein Signal, das bei der Probe S11.3 noch ausgeprägter ist. Dieses kann aufgrund des ihm zugeordneten Molekulargewichts gekoppelten Sternen zugeschrieben werden.

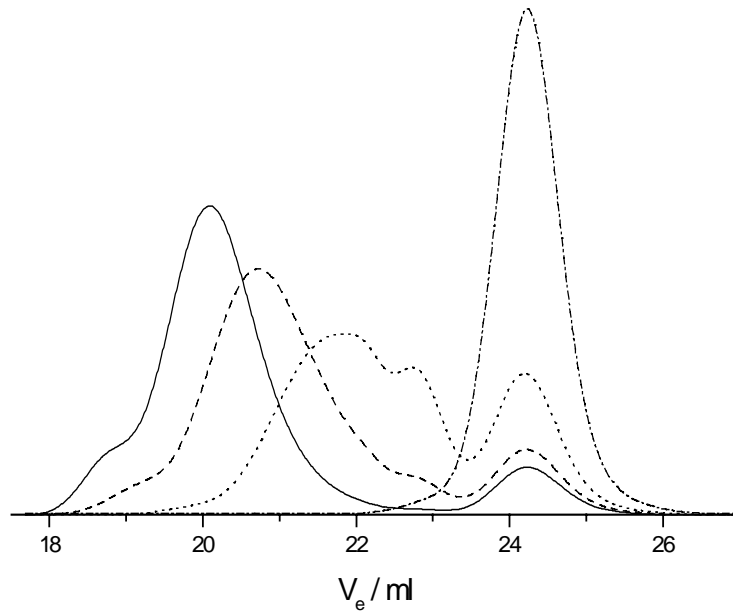


Abbildung 30: GPC-Eluogramme des Precursors S11P (· · ·) und der PtBuA-Sternpolymere nach 10 (· · ·), 90 (—) und 1440 Minuten (—);  $[I]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 15$ ; hochmolekularer Precursor

Vergleicht man die erhaltenen mittleren Armzahlen für die Versuche mit den verschiedenen Konzentrationen, so stellt man fest, daß durch Erhöhung der Konzentrationen deutlich mehr Arme pro Stern erhalten werden. In Abbildung 31 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Sowohl bei hoch- als auch bei niedermolekularen Precursoren bewirkt demnach eine Konzentrationserhöhung eine deutliche Zunahme der mittleren Armzahl.

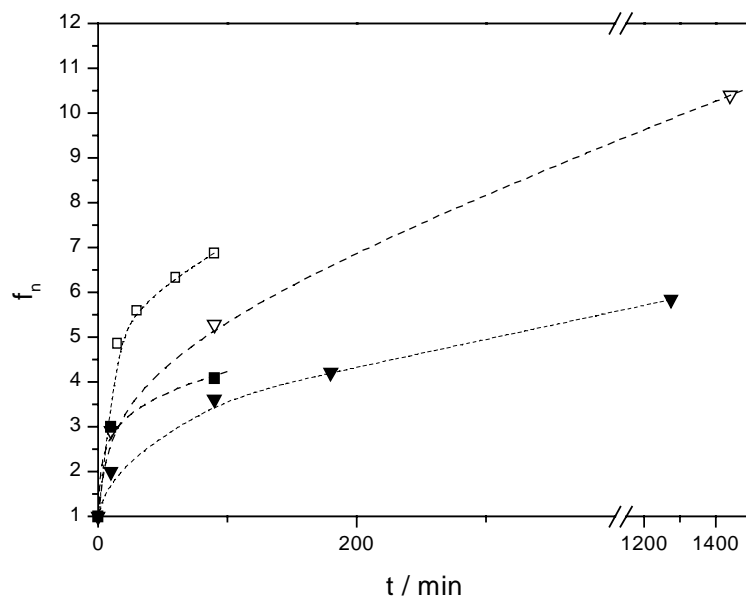


Abbildung 31: Vergleich der Versuche bei niedrigen und hohen Initiatorkonzentrationen  
 niedermolekulare Precursoren:  $[E]_0/[I]_0 = 10$ : □  $[I]_0 = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  (S10)  
 ■  $[I]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  (S3)  
 hochmolekulare Precursoren:  $[E]_0/[I]_0 = 15$ : ▽  $[I]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  (S11)  
 ▼  $[I]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  (S9)

#### 4.1.2.5. Diskussion der Sternbildung und der Einflüsse der verschiedenen Parameter

Trägt man die mittlere Armzahl  $f_n$  aller untersuchten Proben gegen den Umsatz an Precursor auf, so erhält man folgendes Bild:

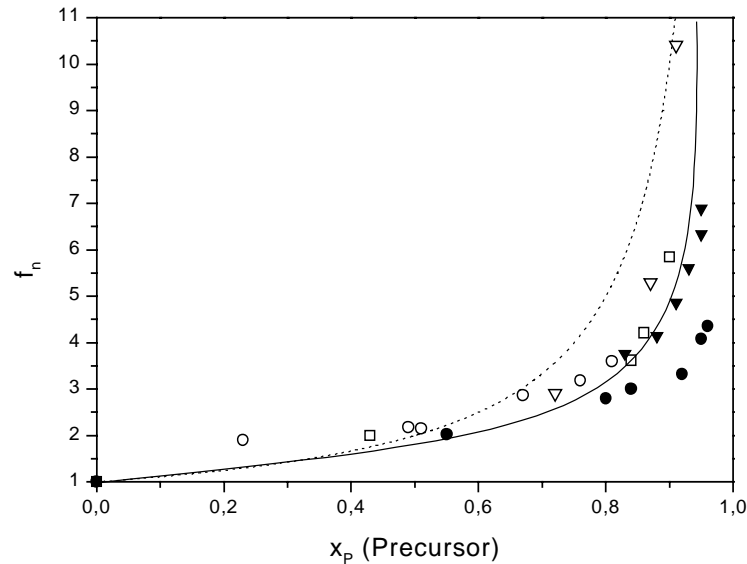


Abbildung 32: Auftragung der mittleren Armzahl  $f_n$  gegen den Umsatz an Precursor, verschiedene Verhältnisse  $[E]_0/[I]_0$ , verschiedene Reaktionszeiten und verschiedene Initiatorkonzentrationen  
 geschlossene Symbole: niedermolekulare Precursoren ● S2 bis S4, ▼ S10  
 offene Symbole: hochmolekulare Precursoren ○ S6 bis S8, □ S9, ▽ S11  
 (---) theoretisch erwartete Kurve für eine Polykondensationsreaktion

In Abbildung 32 erkennt man für alle Versuche zunächst einen nur geringen Anstieg der mittleren Armzahl  $f_n$  mit dem Precursorumsatz. Ab einem Umsatz  $> 80\%$  nimmt  $f_n$  stark zu, während der Umsatz an Precursor nur noch wenig zunimmt. Das zeigt, daß im ersten Teil der Reaktion die Precursoren Dimere und Trimere bilden (wie auch in den Eluogrammen zu sehen) und später die gebildeten Sternpolymere oder Dimere miteinander reagieren, wobei nur noch wenig Precursor eingebaut wird. Die Sternpolymere sind zwar sterisch stärker gehindert, haben aber auch mehr reaktive Zentren und Doppelbindungen, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion erhöht wird. Die Tatsache, daß der Precursor nicht vollständig eingebaut wird, wurde, neben der sterischen Hinderung, auch auf Deaktivierung der aktiven Zentren durch Verunreinigungen in der zur Probenentnahme benötigten Stickstoff zurückgeführt.

Die Form der durch die Punkte gelegten Kurve erinnert zum einen an den Verlauf einer Polykondensation, zum anderen auch an den einer selbstkondensierenden Vinylpolymerisation (SCVP). Tatsächlich besteht ein Precursor mit genau einer angelagerten EGDMA-Einheit aus einer Initiatorgruppe und einer Doppelbindung und ist folglich ein **Initiator-Monomer** (Inimer). Sobald mehr als nur eine EGDMA-Einheit am Kettenende vorhanden ist, hat man allerdings vernetzende Gruppen. Damit ist die wichtigste Eigenschaft hyperverzweigter Polymere, nämlich daß nur verzweigte Polymere aber keine vernetzten

entstehen, für die Sternpolymere nicht gültig. Eine Gemeinsamkeit der SCVP und der Sternpolymerbildung ist, daß die Zahl der aktiven Zentren der Polymerkette bei jedem Anlagerungsschritt zunimmt. Bei der Polykondensation ist das anders; die Zahl der reaktiven Stellen in der Kette bleibt hier gleich. In Abbildung 32 ist die theoretisch für eine Polykondensation erwartete Kurve abgebildet. Bei dieser erfolgt der Anstieg des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz etwas früher als bei der mit den Sternpolymeren erhaltenen Kurve.

Um Sternpolymere mit hohen Armzahlen zu erhalten, muß demnach erst der eigentliche Vernetzungsprozeß einsetzen und dazu muß ein gewisser Prozentsatz an Precursor umgesetzt sein. Auf den Umsatz an Precursor haben alle in der Literatur diskutierten Parameter einen Einfluß. Dabei spielen die absoluten Konzentrationen natürlich die größte Rolle, da hier alle Konzentrationen, die zur Reaktionsgeschwindigkeit beitragen, erhöht werden. Um innerhalb kurzer Zeit Sternpolymere mit vielen Armen zu erhalten, sollte man deshalb eher bei hohen Konzentrationen arbeiten, als nur das Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  zu erhöhen. Die Erhöhung von  $[E]_0/[I]_0$  hat zwar auch den Effekt, daß ein hoher Umsatz an Precursor schneller erreicht wird, aber andererseits vergrößert sich der Anteil des Core am Sternpolymeren und das ist für manche Anwendungen nicht erstrebenswert. Ist das Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  bei einer bestimmten Konzentration zu groß, findet Vernetzung statt. Hier wird das Core wahrscheinlich schon so groß, daß die Arme nicht mehr in der Lage sind die Vernetzung sterisch zu verhindern. Bei einer niedrigeren Konzentration können mit diesem Verhältnis wieder lösliche Sternpolymere erhalten werden. Da hier die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich geringer ist kann die Reaktion vor der Vernetzung abgebrochen werden. Allerdings kann hier noch eine nachträgliche Vernetzung erfolgen, die wahrscheinlich auf die thermische Polymerisation unumgesetzter Doppelbindungen in den Cores zurückzuführen ist. Die Sternpolymere mit niedrigerem Verhältnis  $[\text{Vernetzer}]/[\text{Initiator}]$  erwiesen sich hingegen als lagerfähig.

#### 4.1.2.6. Synthese von Sternpolymeren durch Kombination Arm-Core-Arm

Um höhere mittlere Armzahlen zu erhalten kann man auch nach der Umsetzung der Precursoren mit dem Vernetzer erneut Monomer zugeben. Die im Core vorhandenen aktiven Zentren fungieren dann als Initiatoren und im Idealfall erhält man Sternpolymere mit doppelter Armzahl. In einem ersten Versuch wurde ein niedermolekularer Precursor zu einem Sternpolymer umgesetzt. Dabei wurde mit einer Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 4 \times 10^{-3}$  mol/l gearbeitet und ein niedriges Verhältnis von  $[E]_0/[I]_0 = 5$  gewählt, um nicht zu viele unreaktierte Doppelbindungen im Core zu haben. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wurde *t*BuA zugegeben und die gesamte Reaktionslösung vernetzte schlagartig. Die Netzwerkbildung erfolgt über herauswachsende Arme, die nicht umgesetzte Doppelbindungen in den Cores anderer Sternmoleküle angreifen.

Daß Doppelbindungen in Sternpolymeren synthetisiert mit bifunktionellen Monomeren vorhanden sind ist schon länger aus der Literatur bekannt<sup>48</sup>. Um die Doppelbindungen in den *PtBuA*-Sternpolymeren nachzuweisen, wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Eine Vergrößerung im Bereich 6 ppm zeigt zwei Signale bei 5,5 und 6,1 ppm, die den olefinischen Protonen des EGDMA zugeordnet werden können. Bei 1,4 ppm sieht man deutlich das scharfe Singulett hervorgerufen durch die *tert*-Butylgruppen. Bei 1,6-2,0 ppm und bei 2,1-2,3 ppm sind die Signale der CH<sub>2</sub>- bzw. der CH-Gruppen der Polymerhauptkette zu sehen.

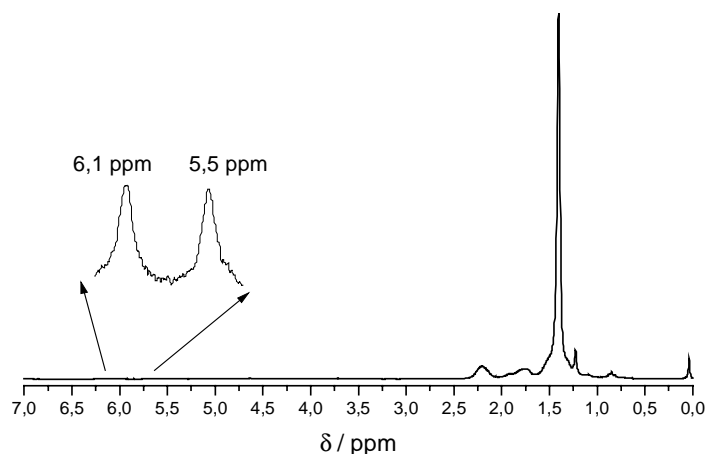


Abbildung 33: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines *PtBuA*-Sternpolymeren (S.10.5) mit niedermolekularem Precursor in CDCl<sub>3</sub>, [E]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub> = 10

In einem weiteren Versuch unter denselben Bedingungen wurde deshalb vor der zweiten Monomerzugabe versucht, die Doppelbindungen im Core mit DPHLi zu Initiatoreinheiten umzusetzen. Dazu wurde zuerst ein *PtBuA*-Sternpolymer hergestellt. Von dem Precursor (S12P) und dem nach 60 Minuten Reaktionszeit erhaltenen Stern (S12.1) wurden Proben entnommen. Der Umsatz an EGDMA war zu dem Zeitpunkt bereits quantitativ. Anschließend wurde bei -78 °C DPHLi versetzt mit einem 5 molaren Überschuß an LiCl zugetropft, bis die Lösung sich nicht mehr entfärbte und leicht rot blieb. Auch hier wurde eine Probe entnommen (S12.2) bevor wiederum *tBuA*, versetzt mit Oktan als internem Standard für die GC, zugegeben wurde. Diesmal fand keine Vernetzung statt. Nach 5 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen. Der Umsatz an *tBuA* betrug zu diesem Zeitpunkt 78 %. Alle Proben wurden in Methanol/H<sub>2</sub>O im Verhältnis 1:1 ausgefällt, um möglicherweise abgebrochenen Initiator zu entfernen.

Wiederum ist der Precursor bei den hohen Konzentrationen aufgrund von vorgewachsenen Ketten sehr breit geworden. Die Überlagerung der Eluogramme zeigt zudem neben dem im hochmolekularen Bereich deutlich gewachsenen Peak auch einen Peak im niedermolekularen. Die Lage und Form des niedermolekularen Peaks stimmt zum einen nicht mit der des Precursors überein, zum anderen ist der Peak in den GPC-Eluogrammen der Sternpolymere S12.1 und S12.2 nicht zu sehen. Deshalb ist dies wahrscheinlich lineares *PtBuA* initiiert durch überschüssiges DPHLi im Reaktionsgemisch. Unter der Annahme, daß die

Monomeranlagerung an aktive Zentren im Core genauso schnell stattfindet wie an Kettenenden gestartet von überschüssigem DP $\text{H}^+\text{Li}$ , kann anhand des Molekulargewichts des Homo- $\text{P}t\text{BuA}$  eine Abschätzung der Kettenlänge der herausgewachsenen Arme vorgenommen werden.  $M_n$  und  $M_w$  des linearen Peaks wurden bestimmt, indem die Kurve des Arm-Core-Arm-Sternpolymeren mit insgesamt drei Gauß-Kurven angepaßt wurde und der niedermolekulare Peak gegen eine  $\text{P}t\text{BuA}$ -Eichkurve ausgewertet wurde. Dabei erhält man  $M_n = 1,60 \times 10^4$  bei einer Polydispersität von  $M_w/M_n = 1,17$ . Da  $M_n$  des Precursor und  $M_n$  der herauswachsenden Arme sich demnach nur wenig unterscheiden, wurde auch für die Arm-Core-Arm-Sterne eine mittlere Armzahl über  $M_n$  des Precursors berechnet (vgl. Tabelle 16).

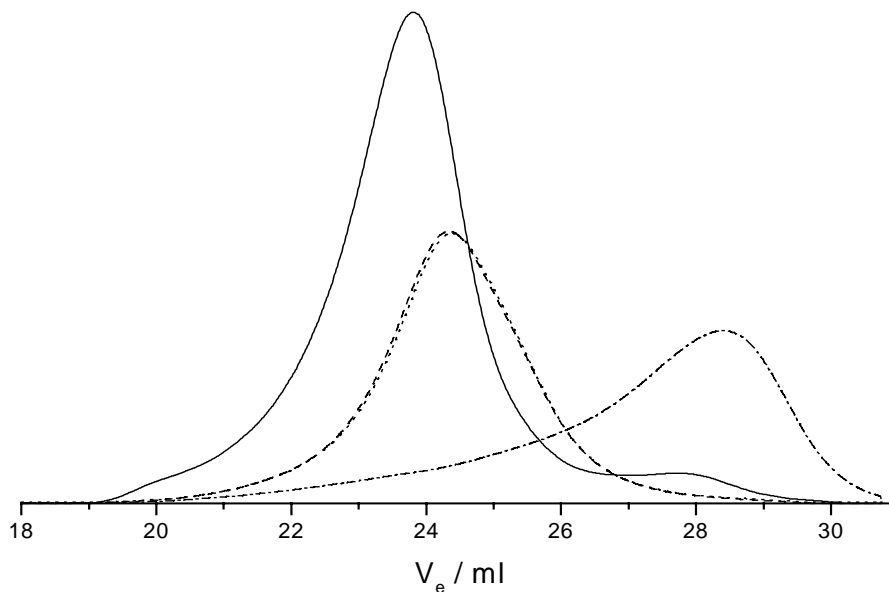


Abbildung 34: GPC-Eluogramme des Precursors S12P(—), des Sternpolymeren S12.1 (---), des mit DP $\text{H}^+\text{Li}$  bis zur Rotfärbung titrierten Sternpolymeren S12.2(---) und des durch Kombination aus Arm-first und Core-first gebildeten Sternpolymeren S12.3 (—)

Tabelle 16: Molekulargewichtsmittelwerte und mittlere Armzahlen des Sternpolymeren erhalten durch Kopplung von Arm-first und Core-first Methode;  $[I]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ;  $[E]_0/[I]_0 = 5$

	t / min	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$x_p$	$w_{\text{Arm}}$	$f_n$	$f_w$
S12P	0	1,53	3,00	1,96	1 ( $t\text{BuA}$ )	1	1	1,96
S12.1	60	7,66	10,3	1,34	1 (EGDMA)	0,91	4,56	6,13
S12.2 / DP $\text{H}^+\text{Li}$	60	7,76	10,3	1,33	1 (EGDMA)	0,91	4,62	6,13
S12.3	65	11,2	20,9	1,87	0,78 ( $t\text{BuA}$ )	0,95	6,95	13,0
S12.3 ohne niedermol. Teil	65	15,2	23,5	1,55	0,78 ( $t\text{BuA}$ )	0,95	9,44	14,6

Bei den Proben S12.1 und S12.2 war der Restprecursorgehalt mit 2 % sehr gering und wurde nicht bei der Berechnung von  $f_n$  und  $f_w$  berücksichtigt. Bei der letzten Probe wurden neben

den Molekulargewichtsmittelwerten der gesamten Probe auch die abzüglich des neu entstandenen niedermolekularen Peaks angegeben. Der Anteil des niedermolekularen Peaks zum Gesamtsignal beträgt 6 % und wurde bestimmt, indem die Gesamtkurve mit vier Gauß-Kurven angepaßt und das Verhältnis der Flächen zueinander bestimmt wurde. Bei der Berechnung von  $f_n$  und  $f_w$  wurde dieser Beitrag im Gewichtsbruch berücksichtigt.

Die mittlere Armzahl, erhalten für die letzte Probe ohne den niedermolekularen Teil, hat sich gegenüber der nach 60 Minuten Reaktionszeit mehr als verdoppelt. Vergleicht man diesen Versuch mit dem Versuch S10, so stellt man fest, daß nach 60 Minuten die mittlere Armzahl bei S10.4 mit  $f_n = 6,33$  wie erwartet höher ist, da dort auch das Verhältnis  $[E]_0/[I]_0$  größer ist. Durch die erneute Zugabe von *t*BuA erhält man mit Probe S12.3 allerdings ein Sternpolymer, dessen mittlere Armzahl nach 65 Minuten Reaktionszeit deutlich höher ist als bei S10.5 nach 90 Minuten. Die Kopplung von Arm-first und Core-first ist somit eine geeignete Methode, schnell Sternpolymere mit einer höheren Armzahl zu erhalten, wenn es gelingt, die Doppelbindungen im Core des Sternpolymeren umzusetzen.

Um zu zeigen, daß die Doppelbindungen wirklich mit DPHLi reagiert haben, sind in Abbildung 35 die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Proben vor (S12.1) und nach (S12.2) der Umsetzung zu sehen. Die Spektren wurden so normiert, daß die Signale der CH-Protonen der Hauptkette bei  $\delta = 2,2$  ppm die gleiche Fläche ergeben. Zu erkennen ist bei 7,2 ppm eine deutliche Zunahme im Bereich der aromatischen Protonen. Im NMR-Spektrum der Probe S12.2 sind bei  $\delta = 5,9$  und  $\delta = 6,1$  ppm keine Signale von olefinischen Protonen mehr zu erkennen. Das Signal bei  $\delta = 3,7$  ppm ist ein Lösungsmittelsignal, das bei  $\delta = 2,5$  ppm wird möglicherweise durch Wasser im THF- $d_8$  hervorgerufen.

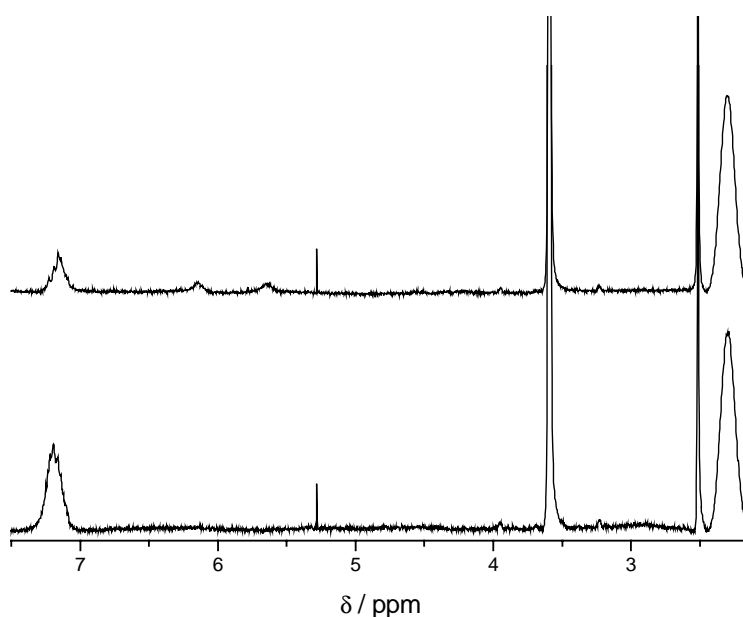


Abbildung 35:  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Sternpolymere vor (oben, S12.1) und nach (unten, S12.2) der Umsetzung mit DPHLi gemessen in THF- $d_8$

Die quantitative Auswertung der Spektren ist mit großen Fehlern behaftet, da die Signale der olefinischen Protonen nur sehr schwach sind. Zuerst wurden die Spektren auf das Signal bei  $\delta = 2,2$  ppm normiert, dann wurden die Flächen der Signale der aromatischen und olefinischen Protonen bestimmt. Beim Angriff des DPHLi an eine Doppelbindung müßten im aromatischen Bereich 10 Protonen dazukommen und im olefinischen Bereich 2 Protonen verschwinden. Abzüglich der aromatischen Protonen, die bereits in Probe S12.1 vorhanden waren, erhält man allerdings pro Doppelbindung 20 Protonen im aromatischen Bereich.

Die Anzahl der neu hinzugekommenen Initiatorgruppen kann auch mittels der GPC-Messungen bestimmt werden. Bei Probe S12.2 wurde verglichen mit S12.1 eine starke Zunahme des UV-Signals bei  $\lambda = 260$  nm beobachtet. Um das häufigkeitsproportionale UV-Signal mit dem massenproportionalen RI-Signal vergleichen zu können, muß dieses erst durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht in ein massenproportionales Signal umgerechnet werden. Abbildung 36 zeigt das Verhältnis UV (260 nm)/RI für die Proben S12.1 und S12.2 in Abhängigkeit der Armzahl  $f$ . Das Verhältnis ist bei S12.2 deutlich größer als bei S12.1 und die Differenz nimmt mit steigender Armzahl zu. Bei einer Armzahl  $f=6$  (Peakmaximum) enthält das Sternpolymer S12.1 zwölf Phenylgruppen des Initiators und man findet ein Verhältnis UV/RI = 0,73. Bei der Probe S12.2 erhält man UV/RI = 1,74. Daraus folgt, daß 8,4 aus Doppelbindungen entstandene Initiatorgruppen (16,7 aromatische Systeme), zu den sechs bereits vorhandenen hinzugekommen sind.

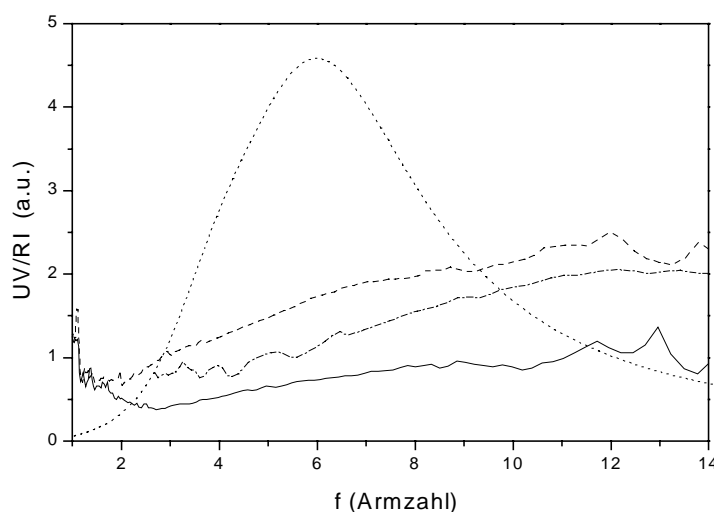


Abbildung 36: Verhältnis UV(260 nm)/RI-Signal der Proben vor (S12.1 —) bzw. nach (S12.2 --) der Titration mit DPHLi und nach der erneuten Zugabe von *t*BuA (S12.3 ···) sowie RI-Signal der Probe S12.2 (···) aufgetragen gegen die Armzahl  $f$

Aufgrund dieser Berechnung müßte sich die Armzahl mehr als nur verdoppelt haben. Allerdings gilt diese Annahme nur, wenn kein Abbruch erfolgt und wenn alle Initiatorgruppen im Sternpolymerzentrum auch sterisch in der Lage sind Monomer anzulagern. Für die Probe S12.3 nach der zweiten Monomerzugabe ist das Verhältnis UV/RI wie erwartet kleiner als bei Probe S12.2 nach dem Austitrieren. Da bei der erneuten Zugabe des *t*BuA kein vollständiger Umsatz erreicht wurde, ist das Verhältnis letztendlich größer als bei Probe S12.1 vor dem Austitrieren.

#### 4.1.2.7. Fraktionierung der PtBuA-Sternpolymere

In zwei weiteren Versuchen wurden PtBuA-Sternpolymere hergestellt, aus denen durch Fraktionierung Sternpolymere ohne Restprecursor und mit einer möglichst engen Molekulargewichtsverteilung erhalten werden sollten. Diese sollten nach der anschließenden Verseifung mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert werden. Dazu wurden bei einer Initiatorkonzentration von  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  und einem Verhältnis  $[E]_0/[I]_0 = 15$  je ein Sternpolymer mit einem nieder- und einem hochmolekularen Precursor hergestellt. Bei den Sternpolymeren aus dem niedermolekularen Precursor findet man wie erwartet nur wenig Restprecursor, während bei denen aus dem hochmolekularen Precursor sehr viel Restprecursor vorhanden ist. Da bei den Sternpolymeren aus PMMA die Fraktionierung mit THF als Lösungs- und Methanol als Fällungsmittel bei Raumtemperatur sehr gut funktioniert, wurden auch hier zuerst 5 g des Sternpolymeren in 100 ml THF gelöst und dann Methanol zugetropft. Auch nach Zugabe von 600 ml Methanol fiel kein Polymer aus. Danach wurde Methanol/Wasser im Verhältnis 5:1 zugetropft. Das Polymer fiel sofort fast vollständig aus und es konnten nur zwei Fraktionen isoliert werden, die sich praktisch nicht in ihrer Molekulargewichtsverteilung unterschieden.

In einem weiteren Fraktionierungsversuch wurden 5 g des Sternpolymeren in 100 ml Butanol gelöst. Als Fällungsmittel wurde Ethanol (ca. 200 ml) zugetropft, allerdings fiel auch hier das Polymer erst aus, nachdem dem Ethanol Wasser zugesetzt wurde. Im Gegensatz zur ersten Methode fiel das Polymer jedoch nicht auf einmal aus, sondern es konnten mehrere Fraktionen isoliert werden. Abbildung 37 zeigt die GPC-Eluogramme der Probe S13.1 nach der Fraktionierung.

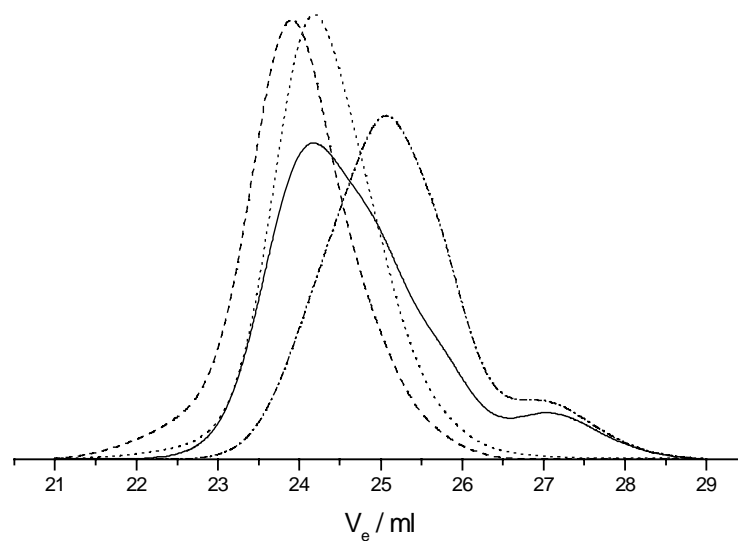


Abbildung 37: GPC-Eluogramme des PtBuA-Sternpolymeren S13.1 (—) und der Fraktionen F1 (---), F2 (···) und F4 (·-·) erhalten durch Fällungsfraktionierung mit Butanol als Lösungs- und Ethanol/Wasser als Fällungsmittel;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nach der Fraktionierung enthielten die ersten drei Fraktionen keinen Precursor mehr.

Bei den Sternpolymeren aus den hochmolekularen Precursoren war die Fraktionierung zunächst nicht ganz so erfolgreich. Abbildung 38 zeigt die GPC-Eluogramme der Probe S14.2 und der erhaltenen drei Fraktionen.

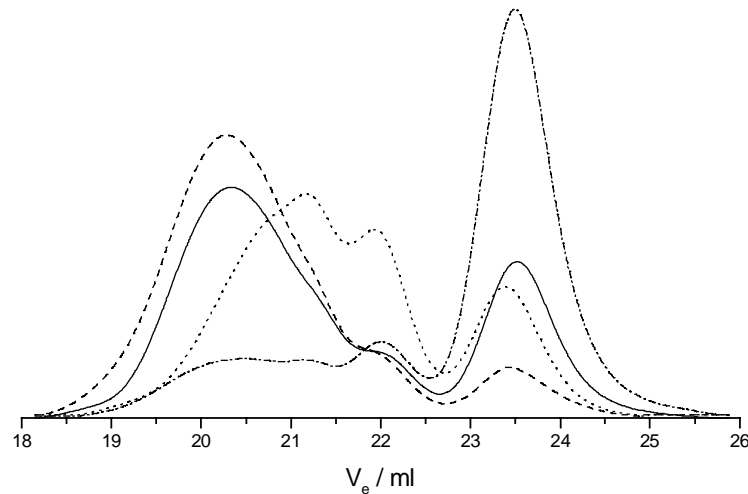


Abbildung 38: GPC-Eluogramme des PtBuA-Sternpolymer S14.2 (—) und der Fraktionen F1 (---), F2 (···) und F3 (-·-) erhalten durch Fällungsfractionierung mit Butanol als Lösungs- und Ethanol/Wasser als Fällungsmittel;  $T = 25\text{ °C}$

Auch hier erfolgt demnach eine Auftrennung der Probe nach dem Molekulargewicht. Die letzte Fraktion F3 enthält fast nur noch Precursor, während in der ersten Fraktion F1 deutlich weniger Precursor und Dimer vorhanden ist. Um die Ergebnisse noch zu verbessern wurde F1 nochmals nach der eben beschriebenen Methode fraktioniert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt.

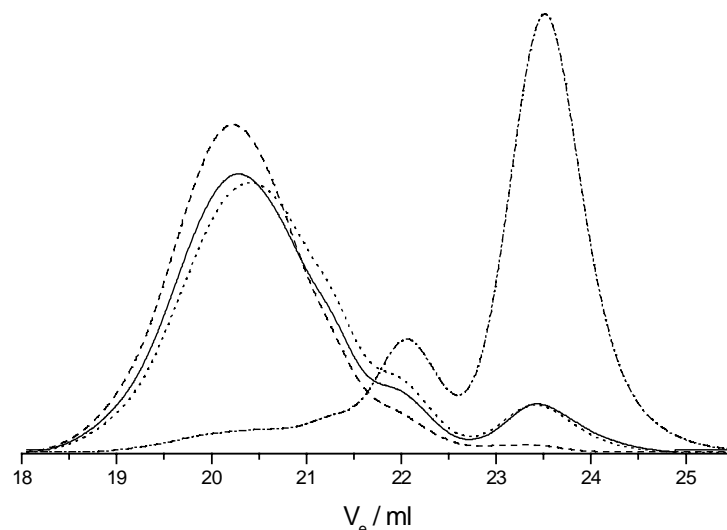


Abbildung 39: GPC-Eluogramme der Probe S14.2F1 (—) und der Fraktionen F1\_1 (---), F1\_2 (···) und F1\_3 (-·-) erhalten durch Fällungsfractionierung mit Butanol als Lösungs- und Ethanol/Wasser als Fällungsmittel;  $T = 25\text{ °C}$

Nach der erneuten Fraktionierung erhält man auch hier ein Sternpolymer fast ohne Precursor und mit einem deutlich verringerten Anteil an Dimer. In Tabelle 17 sind die Ergebnisse für die Sternpolymere vor und nach der Fraktionierung zusammengefasst. Der Restprecursorgehalt wurde hier bei der Berechnung des Gewichtsbruchs  $w_{\text{Arm}}$  nicht berücksichtigt, nur der Umsatz an EGDMA wurde mit einbezogen. Die mittlere Armzahl  $f_n$  ist hier niedriger als bei den Versuchen S2 bis S11, da der Precursor bei der Molekulargewichtsbestimmung nicht abgezogen wurde.

Tabelle 17: Molekulargewichte, Restprecursorgehalt und mittlere Armzahlen der fraktionierten Proben;

S13:  $[E]_0/[I]_0 = 15$ ;  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $M_{n,th. (Pre)} = 10.000$ , S13.1:  $t = 45 \text{ min}$ ;

S14:  $[E]_0/[I]_0 = 15$ ;  $[I]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $M_{n,th. (Pre)} = 50.000$ , S14.2:  $t = 180 \text{ min}$

	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$w_{\text{Restpre.}}$	$f_n$
S13P	1,83	2,07	1,13	1	1
S13.1	6,37	11,0	1,72	0,10	3,48
S13.1 F1	15,6	21,0	1,35	0	6,68
S13.1 F2	9,67	12,4	1,30	0	4,14
S13.1 F3	6,85	8,81	1,29	0	2,93
S13.1 F4	5,05	7,26	1,44	0,12	2,16
S14P	7,93	8,96	1,13	1	1
S14.2	18,5	43,5	2,36	0,26	2,22
S14.2 F1	28,5	58,9	2,07	0,10	3,42
S14.2 F2	25,8	46,3	1,79	0,22	3,10
S14.2 F3	10,7	19,8	1,86	0,68	1,27
S14.2 F1_1	48,0	75,1	1,56	0,02	5,77
S14.2 F1_2	28,7	55,7	1,94	0,08	3,45
S14.2 F1_3	10,2	14,7	1,45	0,74	1,21

#### 4.1.2.8. Verseifung der PtBuA-Sternpolymere

Die Verseifung der Sternpolymere wurde anfangs in Dioxan mit HCl als Katalysator durchgeführt. Dabei wurden Produkte erhalten, die in Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO nicht löslich waren. Mit wässriger NaOH wurden sehr schaumige Lösungen erhalten, die sich sehr schlecht filtrieren ließen. Dabei blieb neben dem Schaum auch festes Material im Filter zurück. Die Netzbildung wurde wiederum auf unumgesetzte Doppelbindungen im Core zurückgeführt, deren Polymerisation thermisch initiiert wurde wobei mehrfach gekoppelte Sternpolymere erhalten werden.

Zur Vermeidung der Netzbildung wurde zum einen Methanol als Lösungsmittel verwendet, da hier bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann, zum anderen wurde der Lösung Irganox<sup>®</sup> 1010 als Inhibitor zugesetzt. Als Katalysator wurde HBr verwendet. Sowohl lineare, als auch sternförmig verzweigte Polyacrylsäure fiel nach dem Verseifen bei Abkühlung der Lösung aus. Der zugesetzte Inhibitor blieb in Lösung und konnte so gut vom Polymer abgetrennt werden. Die sternförmig verzweigte Polyacrylsäure war nur in wässriger NaOH löslich, deshalb wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben, die Natriumsalze hergestellt. Diese lösten sich in neutralem Wasser. Zur Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie wurden die D<sub>2</sub>O-Lösungen dennoch immer mit etwas NaOH versetzt, um sicher zu gehen, daß die gesamte Probe in Lösung ging. Untersucht wurde eine Probe mit einem niedermolekularem Precursor ( $M_n = 1,64 \times 10^4$ ), einem Verhältnis  $[E]_0/[I]_0 = 15$  und einem Molekulargewicht  $M_n(\text{Sternpolymer}) = 166.000$ . Weder in den <sup>13</sup>C- noch in den <sup>1</sup>H-Spektren findet man Signale, die auf unverseifte *tert*-Butylgruppen im Polymer hindeuten.

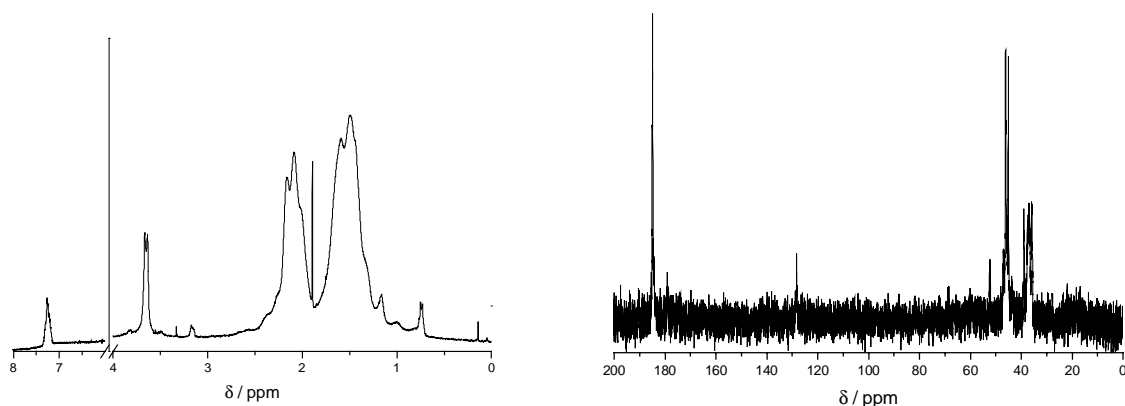


Abbildung 40: <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-Spektrum einer mit HBr in Methanol verseiften Sternpolymerprobe,  $M_n(\text{PtBuA-Stern}) = 1,66 \times 10^5 \text{ mol/l}$ ,  $f_n = 7,69$ ,  $[E]_0/[I]_0 = 15$

Die chemischen Verschiebungen der Signale und deren Zuordnung sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die Signale, die unverseifte *tert*-Butylgruppen erzeugen würden, wären im <sup>1</sup>H-NMR bei 1,4 ppm (Singulett,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) und im <sup>13</sup>C-NMR bei 28 ppm ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) und 80 ppm ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) zu finden. Im Protonenspektrum wäre es möglich, daß ein kleines Signal bei 1,4 ppm von den Signalen der Polymerhauptkette verdeckt wird, aber das <sup>13</sup>C-Spektrum zeigt

keine Hinweise auf noch vorhandene unverseifte Estergruppen im Sternpolymer. Deshalb kann von einer vollständigen Verseifung des Polymeren ausgegangen werden.

Tabelle 18: Zuordnung der Signale des  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Spektrums gemessen in  $\text{D}_2\text{O}$

	$^1\text{H}$	$^1\text{H}$ $\delta$ / ppm	$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}$ $\delta$ / ppm
-CH <sub>2</sub> - Hauptkette	✓	1,3-1,8	✓	35-39
-CH- Hauptkette	✓	2,0-2,2	✓	45-50
COOH	-	(11)	✓	185
Methylgruppen EGDMA	✓	1,2	-	(25)
Initiator: aliphatischer Teil	✓	0,8	-	(22)
Initiator: aromatischer Teil	✓	7,2	✓	128

Nicht zugeordnet werden konnte im  $^1\text{H}$ -NMR das sehr scharfe Signal bei 1,9 ppm, sowie das Signal bei 3,7 ppm. (möglicherweise Protonen der Ethylenbrücke des EGDMA). Ebenfalls verseift wurde lineares P/BuA, das mit derselben Methode wie der Sternpolymerprecursor hergestellt wurde. Hier findet man im  $^1\text{H}$ -NMR nur Signale im Bereich von 1,3 bis 2,2 ppm. Das Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 51 ppm kann möglicherweise dem Kohlenstoff zwischen den beiden Phenylgruppen des Initiators zugeordnet werden.

Verseift wurden zum einen die Sternpolymere S2-S4, S6-9 und S11 mit der etwas breiteren Molekulargewichtsverteilung, die mittels wäßriger GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren untersucht wurden, und zum anderen die fraktionierten Sternpolymere S13.1 F1 und S14.2 F1\_1, die mit statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht wurden.

## 4.2. Charakterisierung der Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternpolymere

Die Charakterisierung der unverseiften Sternpolymere erfolgte mittels GPC, gekoppelt mit einem Mehrwinkel-Durchflußlichtstreugerät und einem Viskositätsdetektor. Dabei erhält man neben den Molekulargewichtsmittelwerten Informationen über den Trägheitsradius und die intrinsische Viskosität in Abhängigkeit vom Molekulargewicht und damit in diesem Fall in Abhängigkeit von der Armzahl  $f$ . Aus diesen Informationen wurden für die verschiedenen Sternpolymere die Schrumpfungsfaktoren  $g$  und  $g'$  berechnet. Die zur Berechnung der intrinsischen Viskosität des linearen Vergleichspolymeren benötigten Mark-Houwink-Parameter wurden der Literatur entnommen<sup>91</sup>. Die Parameter  $K_s$  und  $\alpha_s$ , die zur Berechnung des Trägheitsradius des linearen Vergleichspolymeren gebraucht werden, wurden mittels einer Probe mit breiter Molekulargewichtsverteilung selbst bestimmt wurden.

In Tabelle 19 sind die Molekulargewichte bestimmt durch GPC-Viskositätskopplung und die mittleren Armzahlen aller Proben zusammengefaßt, die bezüglich ihrer Trägheitsradien und intrinsischen Viskositäten untersucht wurden.

Tabelle 19: Molekulargewichte und mittlere Armzahlen der PtBuA-Sternpolymere die mittels GPC gekoppelt mit einem Viskosimeter charakterisiert wurden.

Probe	$M_n$ (Pre.) $\times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	w(Arm)	$f_n$
S2.2	1,75	6,43	8,18	0,903	3,32
S3.2	1,76	8,65	11,5	0,831	4,08
S4.2	1,71	9,61	12,9	0,776	4,36
S13.1 F1	1,83	15,6	21,0	0,784	6,68
S6.2	9,23	27,1	37,8	0,974	2,86
S7.2	9,45	31,5	47,2	0,956	3,19
S8.2	9,46	36,2	54,8	0,941	3,60
S11.3	6,67	74,0	105	0,940	10,4
S14.2 F1_1	7,93	48,0	75,1	0,953	5,77

### 4.2.1. GPC-MALLS

#### 4.2.1.1. Bestimmung der Molekulargewichte

Als Konzentrationsdetektor wurde zum einen ein Differentialrefraktometer verwendet, zum anderen das im experimentellen Teil beschriebene Interferometer, mit dem online die Brechungsinckremente der Proben bestimmt wurden. Die Konzentrationsbestimmung im

Streifen erfolgte dann über die Detektorkonstante und das gemessene Brechungsincrement. Die Molekulargewichte der Sternpolymere abzüglich des Precursors wurden, ebenso wie bei der GPC-Viskosimetrie auch, bestimmt indem bei der Auswertung das Precursorsignal nicht berücksichtigt wurde.

Die Auswertung der Lichtstreuungsmessungen erfolgte nach Berry<sup>59</sup>. In Abbildung 41 sind zum Vergleich die Auftragungen nach Zimm und Berry, sowie die zugehörigen linearen Regressionen dargestellt. Zwischen den Ergebnissen der beiden Auswertemethoden sind jedoch keine größeren Unterschiede zu erkennen, weder in den erhaltenen Molekulargewichten, noch in den Trägheitsradien.

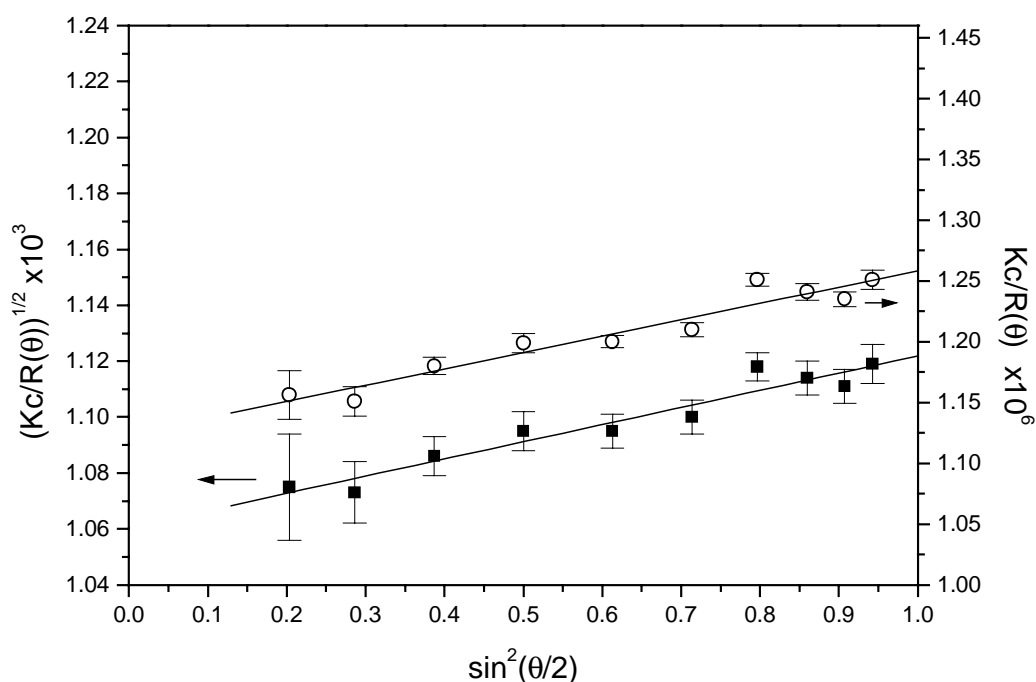


Abbildung 41: Vergleich der Auftragungen nach Berry (■) und Zimm (○) der Probe S8.2

Bei der Messung der Sternpolymere aus den niedermolekularen Precursoren kam es zu einigen Problemen. Aufgrund des niedrigen Brechungsincrements (Lit. 88:  $dn/dc = 0,059$  ml/g, eigene Daten:  $dn/dc = 0,053$  ml/g) und des niedrigen Molekulargewichts wurde bei den Konzentrationen, bei denen diese Messungen normalerweise durchgeführt werden, nur ein sehr schlechtes Streusignal erhalten. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden deshalb bei den niedermolekularen Proben S3.2 und S4.2 sehr hohe Konzentration von  $c \approx 10$  g/l eingesetzt. Auf diese Weise wird die Säule überladen, so daß eine Trennung in monodisperse Streifen nicht mehr möglich sein sollte. Dadurch kann  $M_n$  nicht mehr bestimmt werden, aber solange  $McA_2 \ll 1$  ist werden für  $M_w$  immer noch korrekte Werte erhalten.

In Tabelle 20 sind die gemessenen Brechungsinkremente der Proben, die Molekulargewichte sowie die Abweichungen zu den Molekulargewichten bestimmt mit GPC-Viskosimetrie angegeben.

Tabelle 20: Vergleich der Molekulargewichtsmittelwerte erhalten durch GPC-Viskositäts- und GPC-MALLS-Kopplung

Probe	$M_n \times 10^{-4}$ GPC-Visko	$M_w \times 10^{-4}$ GPC-Visko	$M_n \times 10^{-4}$ GPC- MALLS	$M_w \times 10^{-4}$ GPC- MALLS	$\Delta M_n / \%$	$\Delta M_w / \%$	dn/dc ml/g
S3.2	8,65	11,5	-	9,90	-	-14	0,065
S4.2	9,61	12,9	-	13,5	-	5	0,070
S6.2	27,1	37,8	29,0	38,3	7	1	0,050
S7.2	31,5	47,2	35,8	48,3	14	2	0,049
S8.2	36,2	54,8	44,9	61,1	24	11	0,047
S9.5	44,9	63,6	43,5	53,7	-3	-18	0,059
S11.2	37,4	56,7	52,4	65,6	40	16	0,048
S11.3	74,0	105	89,9	110	21	5	0,051

Die online bestimmten Brechungsinkremente sind für die Sternpolymere aus niedermolekularen Precursoren am höchsten. Das ist insofern verständlich, da hier der Core-Anteil, der ein höheres Brechungsinkrement hat, auch am höchsten ist. Das Brechungsinkrement von linearem PtBuA wurde ebenfalls bestimmt. Hier erhält man einen Wert,  $dn/dc = 0,053$  ml/g, der im Bereich der für die Sternpolymeren aus hochmolekularen Precursoren bestimmten Werte liegt.

Bis auf Probe S11.2, bei der für  $M_n$  eine Abweichung von 40 % gefunden wird, können die mit GPC-Viskosimetrie bestimmten Molekulargewichte durch die Ergebnisse der GPC-MALLS-Messungen bestätigt werden. Für die meisten Proben findet man eine im Rahmen der Meßgenauigkeit zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Abweichungen bei  $M_n$  scheinen jedoch mit steigendem Molekulargewicht, und damit steigender Armzahl, größer zu werden. Das könnte auf eine schlechtere Trennleistung der Säule bei höheren Armzahlen zurückzuführen sein.

Die Bestimmung des Trägheitsradius, bzw. der Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius, war für die Sternpolymere aus den niedermolekularen Precursoren aufgrund der starken Streuung der Meßwerte nicht möglich. Auch bei den höhermolekularen Proben aus den hochmolekularen Precursoren war die Bestimmung des Trägheitsradius äußerst schwierig. Aufgrund des niedrigen Kontrastes ist das Streusignal bei kleinen Winkeln sehr

verrauscht, so daß diese oftmals nicht zur Auswertung herangezogen werden konnten. In den meisten Fällen konnten nur die Daten, die bei Streuwinkeln  $\theta > 44^\circ$  gemessen wurden, berücksichtigt werden. Da zur Bestimmung des Trägheitsradius auf  $\theta = 0$  extrapoliert wird, wird auch der Fehler sehr groß.

#### 4.2.1.2. Trägheitsradius und Schrumpfungsfaktor $g$ in Abhängigkeit von der Armzahl

Der Schrumpfungsfaktor  $g$  wird berechnet indem bei gegebenem Molekulargewicht das Verhältnis der quadrierten Trägheitsradien des verzweigten und des linearen Polymeren gebildet wird. Die Parameter, die zur Berechnung des Trägheitsradius des linearen Polymeren nötig sind, wurden mit einer linearen PtBuA-Probe mit breiter Molekulargewichtsverteilung ( $M_w = 6,85 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2,22$ ) bestimmt (vgl. Abbildung 42). Dabei wurden  $K_s = 1,04 \cdot 10^{-2}$  und  $\alpha_s = 0,609$  erhalten. Über die Flory-Fox-Beziehung kann  $\alpha_s$  auch direkt aus dem Exponenten der Mark-Houwink-Beziehung,  $\alpha = 0,800$ , ermittelt werden. In diesem Fall findet man mit  $\alpha_s = (\alpha + 1)/3 = 0,600$  eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert. Das zeigt, daß diese Methode zur Bestimmung des Exponenten  $\alpha_s$  recht gut geeignet ist, obwohl der überstrichene Molekulargewichtsbereich nur relativ klein ist. Um anzuzeigen, in welchem Bereich die Berechnung der lineare Regression sinnvoll ist, wurde in Abbildung 42, sowie in den folgenden Abbildungen auch, neben dem Trägheitsradius auch noch die Konzentration im Streifen dargestellt.

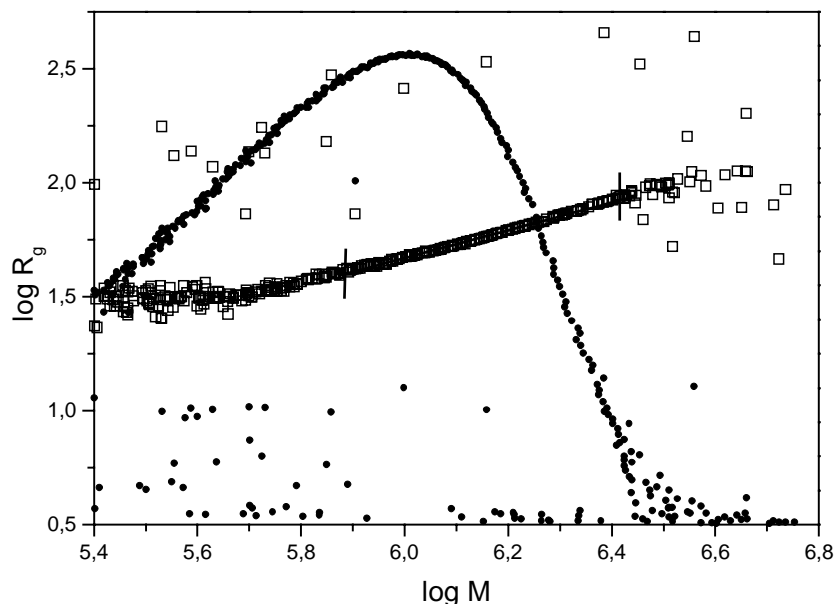


Abbildung 42: Auftragung des Trägheitsradius ( $\square$ ) und der Konzentration im Streifen ( $\bullet$ ) gegen das Molekulargewicht einer linearen PtBuA-Probe mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung zur Bestimmung von  $K_s$  und  $\alpha_s$ . Die waagerechten Balken schließen den Wertebereich ein, der zur Evaluierung des Achsenabschnitts und der Steigung herangezogen wurden.

Die Bestimmung der Trägheitsradien in Abhängigkeit vom Molekulargewicht war für die Sternpolymere aus niedermolekularen Precursoren nicht möglich. Die Trägheitsradien dieser Sternpolymere sind zu klein, um hier detektiert werden zu können. Abbildung 43 zeigt den Trägheitsradius in Abhängigkeit des Molekulargewichts für ein Sternpolymer aus einem hochmolekularen Precursor. Die angegebenen Armzahlen wurden nach Abzug des Cores durch Division durch das zahlenmittlere Molekulargewicht des Precursors,  $M_{n,Pre.}$ , erhalten. Bestimmt man den Exponenten aus der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht, so erhält man den Wert  $\alpha_s = 0,28$ . Der niedrige Exponent zeigt an, daß der Trägheitsradius nur wenig mit dem Molekulargewicht zunimmt. Bei einem Sternmolekül in einem  $\theta$ -Lösungsmittel, in dem die Arme sich gegenseitig nicht beeinflussen und in ungestörten Dimensionen vorliegen, würde der Einbau eines weiteren Arms nicht zu einer Zunahme des Radius führen. Das würde in einem Exponenten  $\alpha_s = 0$  resultieren. Im realen Fall hingegen, und besonderes in guten Lösungsmitteln, wird es allerdings durch die Anlagerung von weiteren Armen aufgrund der höheren Segmentdichte zu einer Expansion der Arme kommen. Für den Grenzfall vollständig gestreckter Arme kann das Molekül nicht weiter expandieren und auch in diesem Fall müßte der Exponent  $\alpha_s = 0$  erhalten werden. Da hier jedoch der Trägheitsradius mit der Anlagerung weiterer Arme zunimmt, kann das auf die Streckung der Arme durch die Erhöhung der Segmentdichte beim Anlagern eines Arms zurückgeführt werden.

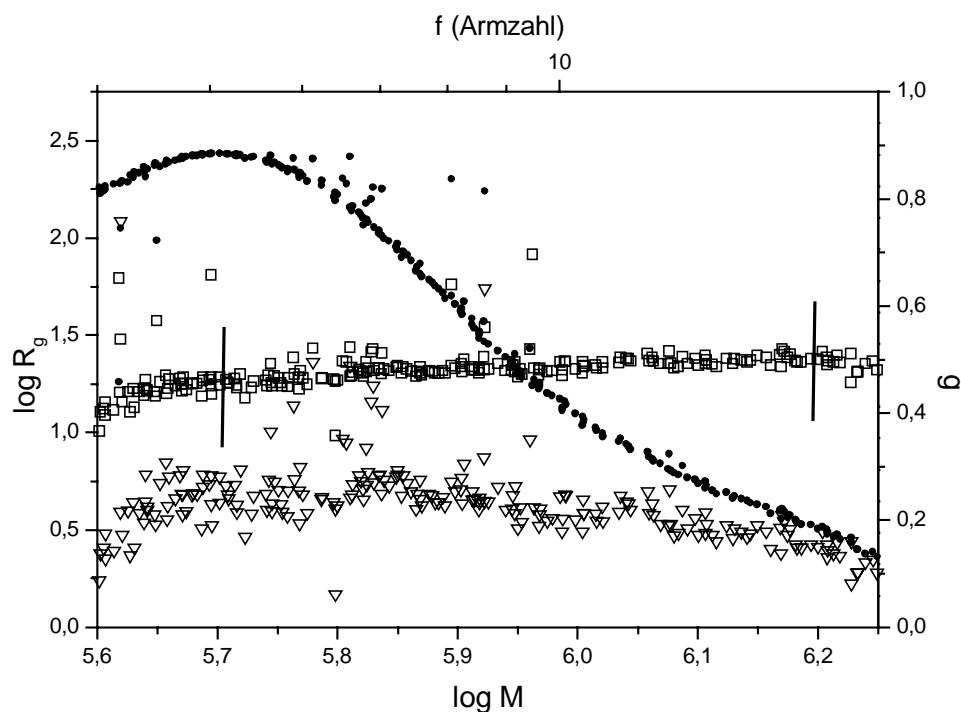


Abbildung 43: Trägheitsradius ( $\square$ ) und Konzentration im Streifen ( $\bullet$ ) aufgetragen gegen das Molekulargewicht (erhalten durch GPC-MALLS) und Schrumpfungsfaktor  $g$  ( $\nabla$ ) für Sternpolymer (S8.2) aus hochmolekularen Precursoren

Neben dem Trägheitsradius ist in Abbildung 43 auch noch der Schrumpfungsfaktor  $g$ , der mit Hilfe der oben gezeigten Probe mit der breiten Molekulargewichtsverteilung bestimmt wurde, eingetragen. Die  $g$ -Werte sind relativ stark verrauscht, da die Trägheitsradien der Sternpolymere sehr klein und damit schwer bestimmbar sind. Trotzdem ist zu erkennen, daß der Schrumpfungsfaktor mit dem Molekulargewicht abnimmt.  $g$  sinkt auf einen Wert  $g < 0,2$  ab und das bedeutet, daß der Trägheitsradius des Sternpolymeren gegenüber dem des entsprechenden linearen Analogons um Faktor  $\sqrt{5}$  reduziert ist.

Auch für die anderen Sternpolymere aus hochmolekularen Precursoren erhält man ähnliche Ergebnisse. In der folgenden Tabelle 21 sind für die Proben, bei denen eine Auswertung möglich war, die  $z$ -Mittel der Trägheitsradien sowie die Exponenten der doppellogarithmischen Auftragung angegeben.

Tabelle 21: Trägheitsradius und Exponent  $\alpha_s$  aus der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius und des Molekulargewichts für Sternpolymere aus hochmolekularen Precursoren

	S6.2	S7.2	S8.2	S9.5	S11.2	S11.3
$M_w \times 10^{-4}$	38,3	48,3	61,1	53,7	65,6	110
$f_n$	2,86	3,19	3,60	5,84	5,29	10,4
$\alpha_s$	$0,17 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
$\langle R_g \rangle_z / \text{nm}$	$21,6 \pm 3,6$	$23,4 \pm 3,3$	$21,3 \pm 2,2$	$21,1 \pm 1,8$	$24,8 \pm 3,2$	$26,4 \pm 1,2$

Die Trägheitsradien der synthetisierten Sternpolymere liegen demnach alle im Bereich  $\langle R_g \rangle_z \approx 22$  nm. Nur bei der hochmolekularen Probe S11.3 findet man einen geringfügig höheren Wert. Die aus den Auftragungen der Trägheitsradien gegen das Molekulargewicht ermittelten Steigungen sind alle sehr niedrig und liegen im von Daoud und Cotton vorhergesagten Bereich  $\alpha_s \approx 0,2$ . Bei den Proben S11.3 und S3.2 findet man allerdings signifikant niedrigere Werte.

Bei Probe S11.3 tritt noch eine weitere Besonderheit auf. Wie in Abbildung 44 zu erkennen, findet man hier zwei verschiedene Steigungen, zu denen im Streusignal zwei Peaks korrespondieren. Das Molekulargewicht des zweiten, hochmolekularen Peaks ist dabei in etwa doppelt so hoch wie das des ersten. In Kapitel 4.1.2.4 wurde diese Besonderheit schon einmal kurz erwähnt. Aufgrund der beobachteten Verdopplung des Molekulargewichts wurde der hochmolekulare Peak auf die Bildung von gekoppelten Sternen zurückgeführt, ohne allerdings näher auf deren Struktur einzugehen. Diese wird dann in Kapitel 4.2.3 (Computersimulationen) ausführlicher diskutiert, wenn die Ergebnisse aus den Lichtstreu- und auch der Viskositätsmessungen vorgestellt werden.

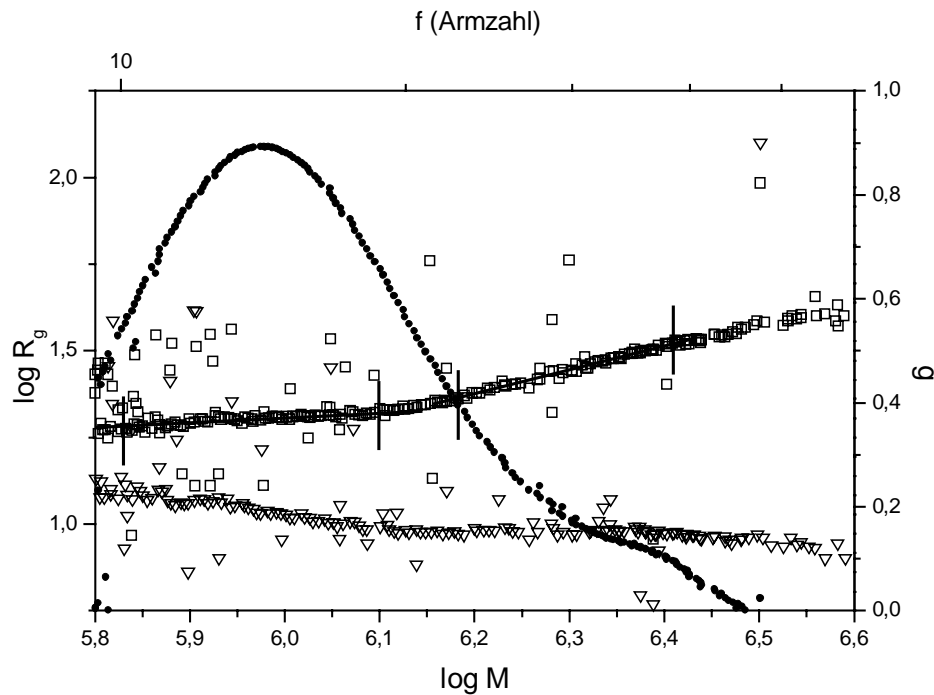


Abbildung 44: Trägheitsradius ( $\square$ ), Konzentration im Streifen ( $\bullet$ ) und Schrumpfungsfaktor  $g$  ( $\nabla$ ) aufgetragen gegen das Molekulargewicht für ein Sternpolymer aus hochmolekularen Precursoren mit gekoppelten Sternen (S11.3)

Der Verlauf der Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius der gekoppelten Sterne ist sehr unterschiedlich von dem der einfachen Sternpolymere. Ab einer Armzahl  $f=20$  nimmt  $R_g$  sehr stark mit dem Molekulargewicht zu. Bei sehr hohen Molekulargewichten und Armzahlen scheint die Gerade etwas abzuflachen, so daß man wiederum eine niedrigere Steigung erhält. Für die gekoppelten Sterne erhält man bei linearer Regression der Daten einen Exponenten  $\alpha_s = 0,63$  und damit einen Wert, der höher ist als der gemessene Exponent für lineares PtBuA. Auf diese Beobachtungen wird bei der Diskussion der Ergebnisse der GPC-Viskositätskopplung nochmals eingegangen.

#### 4.2.1.3. Vergleich der gemessenen Schrumpfungsfaktoren $g$ mit Literaturdaten und Theorie

Schon seit längerem ist bekannt, daß sich bei Sternpolymeren mit Armzahlen  $f < 8$  die Schrumpfungsfaktoren gemessen in  $\theta$ -Lösungsmittel,  $g(\theta)$ , und gemessen in guten Lösungsmitteln,  $g$ , nur wenig unterscheiden<sup>92</sup>. In diesem Armzahlbereich ist sowohl für  $g(\theta)$ , als auch für  $g$  eine Anpassung der Daten mit Theorien auf Basis einer Gaußschen Kettenstatistik möglich. Das Verhalten des Schrumpfungsfaktors wird durch Gl. 53 (bzw. Gl. 54) gut beschrieben. Bei höheren Armzahlen findet man hingegen, unabhängig von der Art des Lösungsmittels, Abweichungen zu höheren  $g$ -Werten. Dabei gilt allgemein  $g < g(\theta)$ . Die Abweichungen von der Gaußschen Kettenstatistik wird den ternären Wechselwirkungen zugeschrieben, die in  $\theta$ -Lösungsmitteln ausgeprägter sind als in guten.

$$g = \frac{3f - 2}{f^2} \quad \text{für monodisperse Arme} \quad \text{Gl. 53}$$

$$g = \frac{3f}{(f + 1)^2} \quad \text{für polydisperse Arme (M}_w\text{/M}_n = 2) \quad \text{Gl. 54}$$

Die eigenen, im gutem Lösungsmittel gemessenen Schrumpfungsfaktoren sollten sich demnach zumindest für kleine Armzahlen mit Gl. 53 beschreiben lassen. Abbildung 45 zeigt die Schrumpfungsfaktoren  $g$  eines Sternpolymeren aus einem hochmolekularen Precursor in Abhängigkeit von der Armzahl und im Vergleich mit den für mono- und polydisperse berechneten Schrumpfungsfaktoren  $g$ . Sinnvolle Meßwerte der Probe S8.2 wurden erst ab einer Armzahl  $f > 5$  erhalten, da die Streuintensität vorher zu klein waren, um Trägheitsradius und Molekulargewicht zu bestimmen.

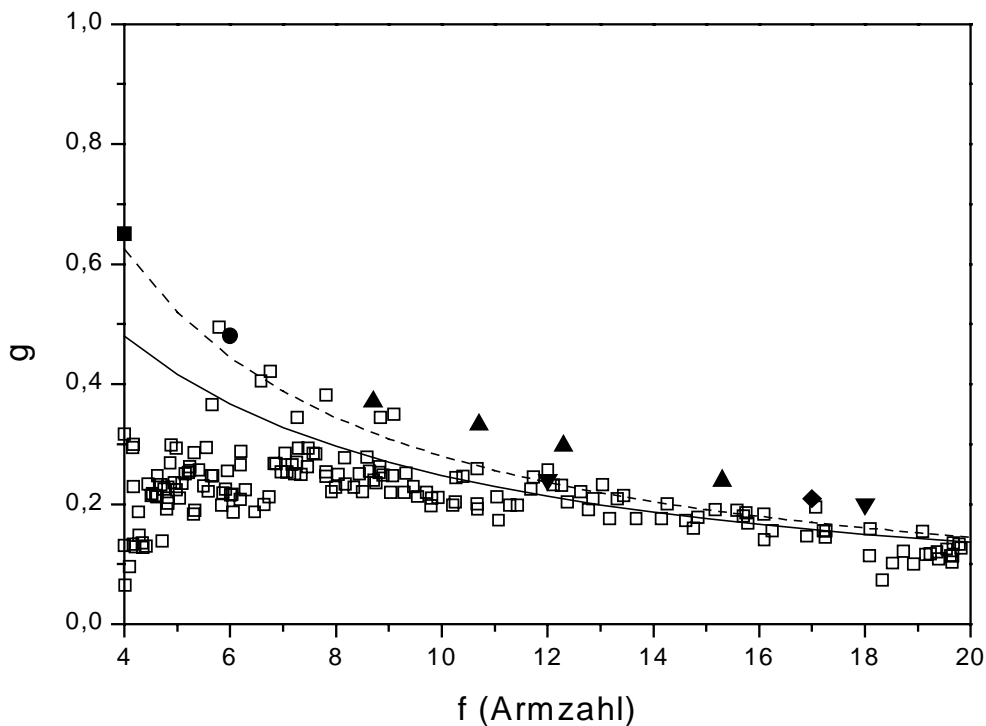


Abbildung 45: Schrumpfungsfaktor  $g$  (□) für ein Sternpolymer aus hochmolekularem Precursor (S8.2) sowie berechnete Werte für monodisperse (--) und polydisperse Arme (—)

Literaturdaten für Polystyrol-Sternpolymere mit definierter Armzahl gemessen in Toluol: ■  $f = 4$  Roovers und Bywater<sup>8</sup>, ●  $f = 6$  Roovers und Bywater<sup>8</sup>, ▲  $f_w' = 8, 7, 10, 7, 12, 3, 15, 3$  Zilliox<sup>93</sup>, ▼  $f = 12, 18$  Roovers et al.<sup>94</sup>; ◆  $f_w' = 17$ : Lang et al.<sup>51</sup>, PMMA-Sternpolymer vernetzt mit EGDMA

Literaturdaten für Polystyrol-Sternpolymere mit einer definierter Armzahl ( $f = 4^8, 6^8, 12, 18^94$ ), ebenfalls gemessen in gutem Lösungsmittel (Toluol), und Literaturdaten für Polystyrol-Sterne, vernetzt mit DVB, sind zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 45 dargestellt. Bei  $f_w' = 17$  wurde der  $g$ -Wert eines PMMA-Sternpolymeren vernetzt mit EGDMA (gemessen in THF) eingetragen<sup>55</sup>. Man erkennt die gute Übereinstimmung der Literaturdaten für  $f < 6$  mit den für monodisperse Ketten berechneten Schrumpfungsfaktoren  $g$ , sowie leichte Abweichung zu höheren  $g$ -Werten bei Armzahlen  $f > 8$  bei den Werten von Zilliox<sup>93</sup>. Auch

die Schrumpfungsfaktoren des mit EGDMA vernetzten PMMA-Sternpolymeren<sup>35</sup> sowie des 18-armigen Polystyrol-Sterns<sup>94</sup> sind leicht höher als die theoretisch berechneten Werte. Dagegen liegt der von Roovers et al.<sup>94</sup> gemessene Wert für einen 12-armigen Stern sehr gut auf der theoretischen Kurve, berechnet für monodisperse Ketten.

Die in dieser Arbeit bestimmten  $g$ -Werte stimmen sehr gut mit dem Verlauf von beiden theoretischen Kurven überein, die bei höheren Armzahlen fast zusammenfallen. Dieses Verhalten wurde für alle gemessenen Sternpolymere aus hochmolekularen Precursoren beobachtet. Am besten ist der Verlauf bei Probe S11.3 zu sehen, die einen großen Armzahlbereich überstreicht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 zu sehen, bei der  $g$  nur bis 0,5 aufgetragen ist, um die Daten übersichtlicher darstellen zu können. Als Besonderheit findet man bei dieser Probe ab einer Armzahl  $f > 20$  Abweichungen von der theoretischen Kurve zu höheren Schrumpfungsfaktoren hin. Das fällt mit dem Auftreten der gekoppelten Sterne zusammen und wird im Kapitel 4.2.3 (Computersimulationen) diskutiert.

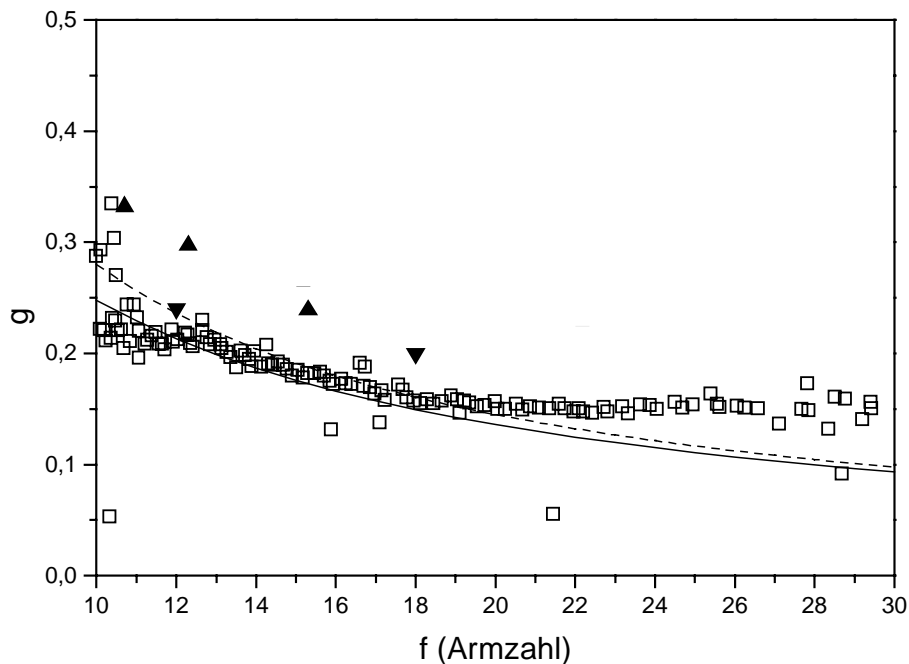


Abbildung 46: Schrumpfungsfaktor  $g$  (□) für ein Sternpolymer aus hochmolekularem Precursor (S11.3) mit Stern-Stern-Kopplung sowie berechnete Werte für monodisperse (--) und polydisperse Arme (—);

▲  $f_w' = 10, 7, 12, 3, 15, 3$  Zilliox<sup>93</sup>, ▼  $f = 12, 18$  Roovers et al.[792]

Wegen der größeren Übersichtlichkeit wurde hier die Ordinate nur bis  $g \leq 0,5$  aufgeführt.

Die Abweichung von der theoretischen Kurve zu höheren Schrumpfungsfaktoren ab einer Armzahl  $f > 8$ , die anhand der Daten von Zilliox<sup>93</sup> gezeigt wird und die in Literatur auch immer wieder beschrieben wurde<sup>92</sup>, kann mit den eigenen Daten nicht bestätigt werden. Die experimentell bestimmten  $g$ -Werte lassen sich sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen von Stockmayer und Zimm anpassen. Zum Verhalten bei kleinen Armzahlen  $f < 6$  konnte hier keine Aussage gemacht werden. Die  $g$ -Bestimmung war hier nicht möglich, da bei den niedrigen Molekulargewichten die Streuintensität zu gering war. Für die Sternpolymere aus

den niedermolekularen Precursoren war die Bestimmung der Trägheitsradien bzw. die der Schrumpfungsfaktoren generell nicht möglich. Die Abweichungen von den Literaturdaten für die Sternpolymere aus den hochmolekularen Precursoren könnte zwei verschiedene Ursachen haben. Zum einen war das Signal-Rausch-Verhältnis bei den Lichtstremessungen sehr schlecht und dadurch die Auswertung sehr schwierig. Dadurch kann der Fehler hier größer sein als bei Messungen mit höhermolekularen Sternpolymeren oder bei Polymeren mit einem größeren Brechungsindexinkrement. Zum anderen ist der Core bei den Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternpolymeren größer als bei den anderen hier zitierten Sternen. Das gilt sowohl für die Sternpolymere synthetisiert mit multifunktionellen Abbruchmitteln als auch für die Sternpolymere, die nach der Arm-first-Methode mit DVB oder EGDMA hergestellt wurden. Zilliox<sup>93</sup> beschreibt zwar ein Sternpolymer, synthetisiert mit einem Verhältnis  $[DVB]_0/[I]_0 = 20$ , aber das ist eine Ausnahme. Zudem wird hier keine Aussage über den Umsatz an Vernetzer gemacht, so daß das eingebaute Verhältnis nicht bekannt ist. Bei allen weiteren Versuchen ist das Verhältnis  $[Vernetzer]_0/[I]_0 < 7,3$ . Bei den Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternpolymeren hingegen betrug das kleinste Verhältnis  $[E]_0/[I]_0 = 5$ . Aufgrund der geringen Initiatoreffektivität von  $f_i \approx 0,5$  für die Precursoren liegt das wahre Verhältnis sogar etwa doppelt so hoch. Dadurch erhält man Sternpolymere mit einem ausgedehnteren Core. Die Zunahme des Trägheitsradius durch die Streckung der Arme beim Anlagern weiterer Arme kann hier deshalb geringer sein als bei den Sternpolymeren mit kleinerem Core. Das würde dann zu einem kleineren Schrumpfungsfaktor führen. Ob eine Abweichung von den theoretischen Kurven bei den hier synthetisierten Sternpolymeren bei höheren Armzahlen auftritt läßt sich nicht genau sagen. In der obigen Abbildung 46 erkennt man, daß die  $g$ -Werte zunächst besser zu der theoretischen Kurve für polydisperse Arme passen. Bei höheren Armzahlen hingegen ist die Beschreibung mit der theoretischen Kurve für monodisperse Arme besser, die etwas höhere  $g$ -Werte voraussagt. Allerdings liegen bei den höheren Armzahlen wahrscheinlich schon gekoppelte Sterne vor, bei denen deutlich höhere Trägheitsradien gefunden wurden und mit denen man dann auch höhere  $g$ -Werte erhält.

#### 4.2.2. GPC-Viskosimetrie

##### 4.2.2.1. Intrinsische Viskosität und Schrumpfungsfaktor in Abhängigkeit von der Armzahl

Die Sternpolymere wurden auch bezüglich ihrer Viskosität und ihres Schrumpfungsfaktors  $g'$  untersucht. Die Interpretation der Messungen war hier insofern einfacher, als daß der Viskositätsdetektor auch bei kleinen Molekulargewichten empfindlich genug reagiert und somit die Auswertung der Sternpolymere aus den niedermolekularen Precursoren möglich war. Somit standen bei der Charakterisierung hier Sternpolymere mit verschiedenen

Molekulargewichten, mittleren Armzahlen und auch unterschiedlichen Precursorklängen zur Verfügung. In den folgenden Auftragsungen ist neben der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  auch noch die spezifische Viskosität  $\eta_{spez}$  abgebildet, um zu zeigen, in welchem Bereich eine sinnvolle Auswertung durchgeführt werden kann. Die in den Plots angegebenen Armzahlen wurden mit Hilfe des zahlenmittleren Molekulargewichts des Precursors,  $M_{n,Pre}$ , berechnet. Der Beitrag des Core wurde dabei vom Sternmolekulargewicht abgezogen. Die Werte für  $g'$  wurden berechnet aus der gemessenen intrinsischen Viskosität des Sternpolymeren und der über die Mark-Houwink Beziehung berechneten intrinsischen Viskosität eines linearen P $t$ BuA desselben Molekulargewichts, für das gilt<sup>91</sup>:  $[\eta]_{lin} = 3,33 \times 10^{-3} \cdot M^{0,800}$ .

In Abbildung 47 ist die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  für ein Sternpolymer aus einem niedermolekularen Precursor mit einer niedrigen Polydispersität gegen das Molekulargewicht, bzw. die Armzahl aufgetragen. In diesem Fall erhält man eine Gerade, deren Steigung einem Mark-Houwink-Exponenten von  $\alpha = 0,096$  entspricht. Der sehr niedrige Exponent zeigt an, daß die intrinsische Viskosität nur wenig mit dem Molekulargewicht zunimmt. Der Schrumpfungsfaktor  $g'$  ist in Abbildung 47 ebenfalls angegeben. Für eine Armzahl von  $f = 7$  ist dieser bereits auf  $g' = 0,4$  abgesunken.

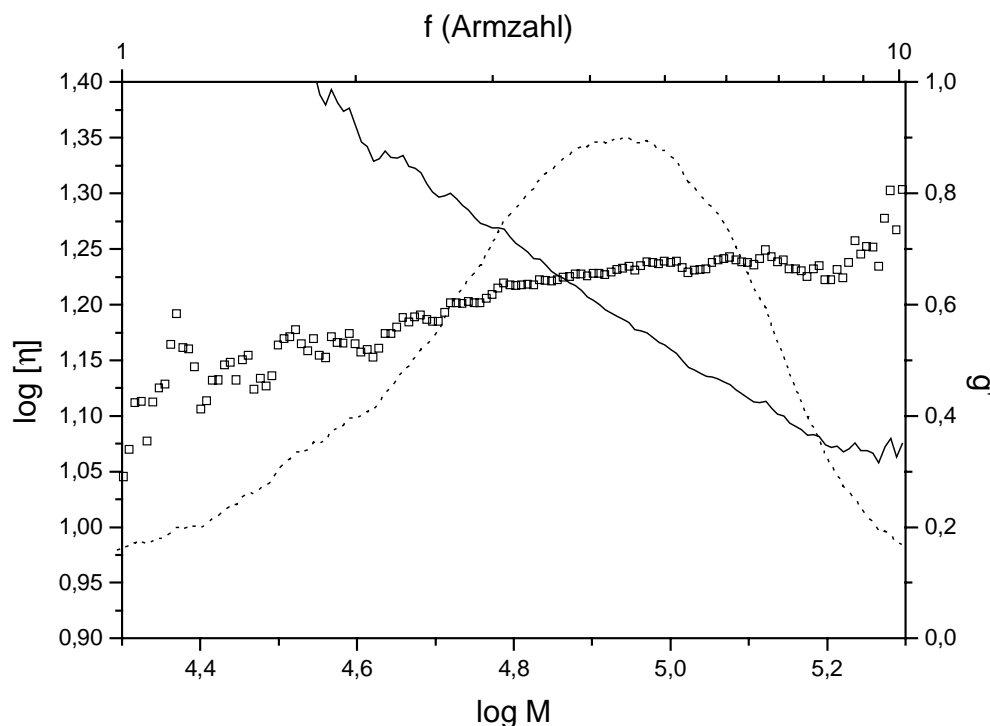


Abbildung 47: Spezifische ( $\cdots$ ) und intrinsische Viskosität ( $\square$ ) sowie Schrumpfungsfaktor  $g'$  ( $—$ ) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. Armzahl für das Sternpolymer S2.2

In Abbildung 48 ist zu erkennen, daß  $g'$  für höhere Armzahlen noch weiter abnimmt. Die intrinsische Viskosität ist für den hochmolekularen Anteil des Sternpolymeren auf ca. 20 % des Wertes, den man für ein lineares Polymer erwarten würde, gesunken. Auch hier ist es möglich, den Exponenten durch lineare Regression zu bestimmen. Man erhält  $\alpha = 0,045$ .

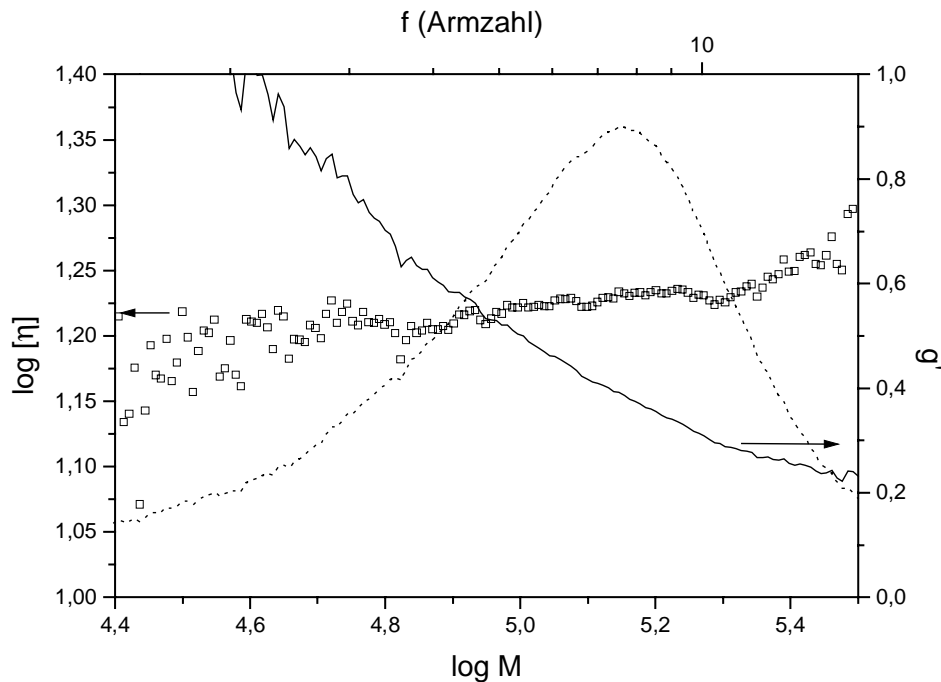


Abbildung 48: Spezifische (···) und intrinsische Viskosität ( $\square$ ) sowie Schrumpfungsfaktor  $g'$  (—) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. Armzahl für das Sternpolymer 4.2

Bei den Sternpolymeren mit hochmolekularen Precursoren ergibt sich ein ähnliches Bild.

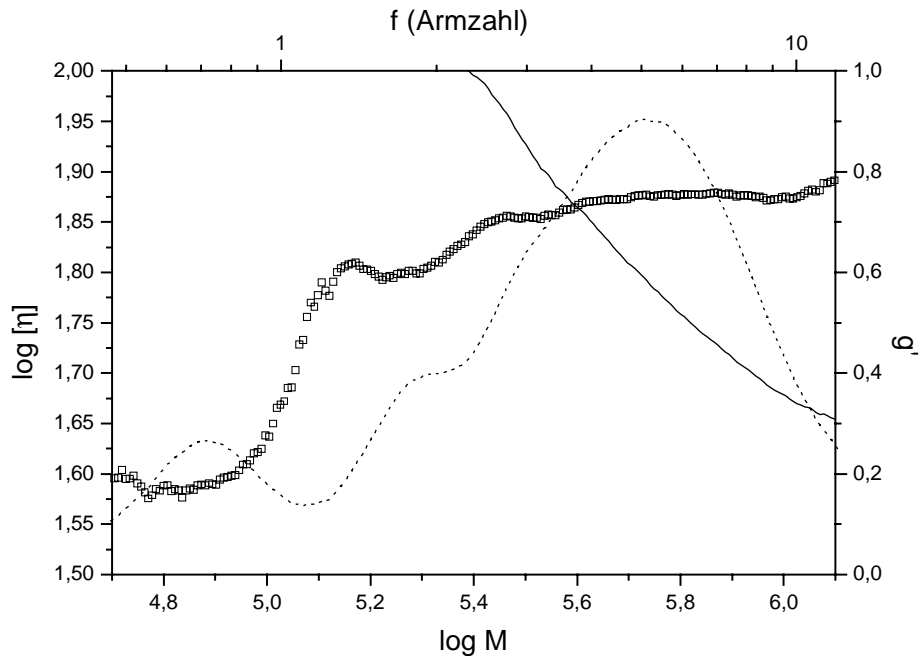


Abbildung 49: Spezifische (···) und intrinsische Viskosität ( $\square$ ) sowie Schrumpfungsfaktor  $g'$  (—) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. Armzahl für das Sternpolymer S8.2 aus einem hochmolekularen Precursor

Allerdings sind in Abbildung 49 mindestens 3 ausgeprägte Signale zu erkennen, zu denen drei unterschiedlich hohe intrinsische Viskositäten korrelieren. Im niedermolekularen Bereich findet man die Signale des nicht umgesetzten Precursors und des Dimeren. Die Bestimmung

der Steigung ist in diesem Fall nicht sinnvoll, da hier nur ein sehr kleiner Molekulargewichtsbereich überstrichen wird. Im hochmolekularen Bereich erkennt man das Signal des Sternpolymeren, bei dem andeutungsweise auch noch eine Schulter bei einer Armzahl von  $f=3$  sichtbar ist. Vergleicht man die intrinsischen Viskositäten so stellt man fest, daß die des Dimeren deutlich höher ist als die des Precursors. Dem gegenüber ist der Anstieg der intrinsischen Viskosität des Trimeren, verglichen mit der des Dimeren, nur gering. Das ist insofern zu erwarten, da das Trimer die erste verzweigte Struktur ist. Bei dem Sternpolymer selbst nimmt  $[\eta]$  nur sehr wenig mit dem Molekulargewicht zu. Gegen Ende ist sogar eine leichte Abnahme der intrinsischen Viskosität mit dem Molekulargewicht angedeutet. Bei diesem Verlauf der Molekulargewichtsabhängigkeit ist deutlich zu erkennen, daß eine Anpassung der Daten über eine lineare Regression, wie bei den GPC-MALLS-Messungen, nicht sinnvoll ist. Deshalb wurden hier der Exponent  $\alpha$  auch nicht berechnet. Vergleicht man die Schrumpfungsfaktoren  $g'$ , so erhält man, ähnlich wie bei den niedermolekularen Precursoren auch, für eine Armzahl von  $f=10$  einen Faktor  $g' \approx 0,3$ .

Für Sternpolymere mit noch höheren Armzahlen  $f > 10$  beobachtet man deutlich die schon angedeutete Abnahme der intrinsischen Viskosität mit dem Molekulargewicht.

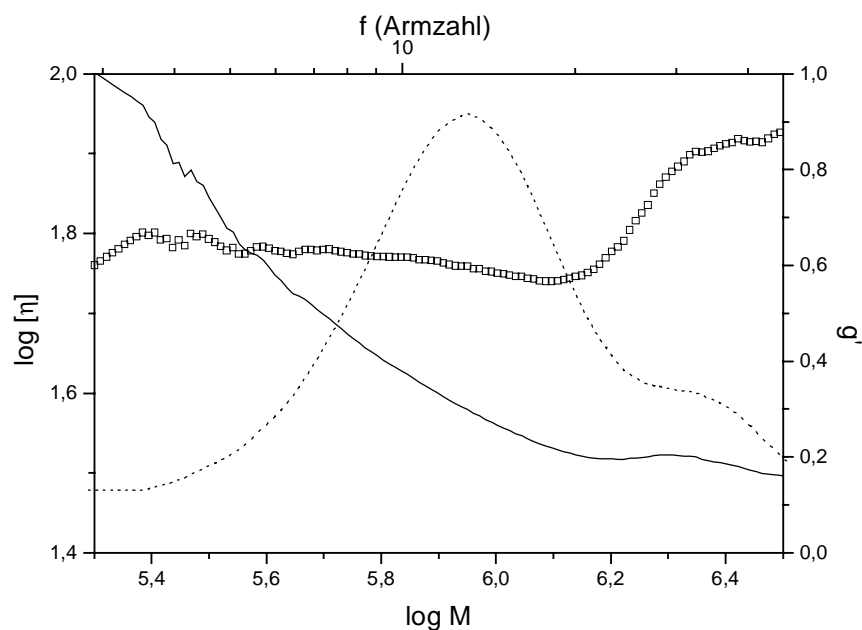


Abbildung 50: Spezifische ( $\cdots$ ) und intrinsische Viskosität ( $\square$ ) sowie Schrumpfungsfaktor  $g'$  (—) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. Armzahl für das Sternpolymer S11.3

In Abbildung 50 ist Probe S11.3, mit der die höchsten Armzahlen erreicht wurden, abgebildet. Diese Probe enthält neben den einfachen Sternpolymeren im hochmolekularen Bereich auch gekoppelte Sterne. Zu erkennen ist neben der Abnahme von  $[\eta]$  für die Sternpolymere, die deutlich höhere intrinsische Viskosität dieser gekoppelten Sterne. Wie auch bei den GPC-MALLS-Messungen für den Trägheitsradius beobachtet, steigt hier  $[\eta]$  zunächst stark an. Nach diesem steilen Anstieg, der auf den Übergang zwischen einfachen und gekoppelten

zurückzuführen ist, scheint aber für die gekoppelten Sterne nur eine geringe Molekulargewichtsabhängigkeit vorzuliegen.

Die bisherigen Messungen haben demnach gezeigt, daß die intrinsische Viskosität der Sternpolymere für niedrige Armzahlen mit dem Molekulargewicht zu und für hohe mit dem Molekulargewicht abnimmt.  $[\eta]$  sollte demnach durch ein Maximum gehen. Um das zu bestätigen wurden zwei Proben mit gleicher Precursorlänge gemischt. So wurde eine Probe mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung erhalten, die einen größeren Armzahlbereich abzudeckt. Das Ergebnis ist in Abbildung 51 zu sehen, in der das Maximum bei einer Armzahl von  $f \approx 7$  deutlich zu erkennen ist.

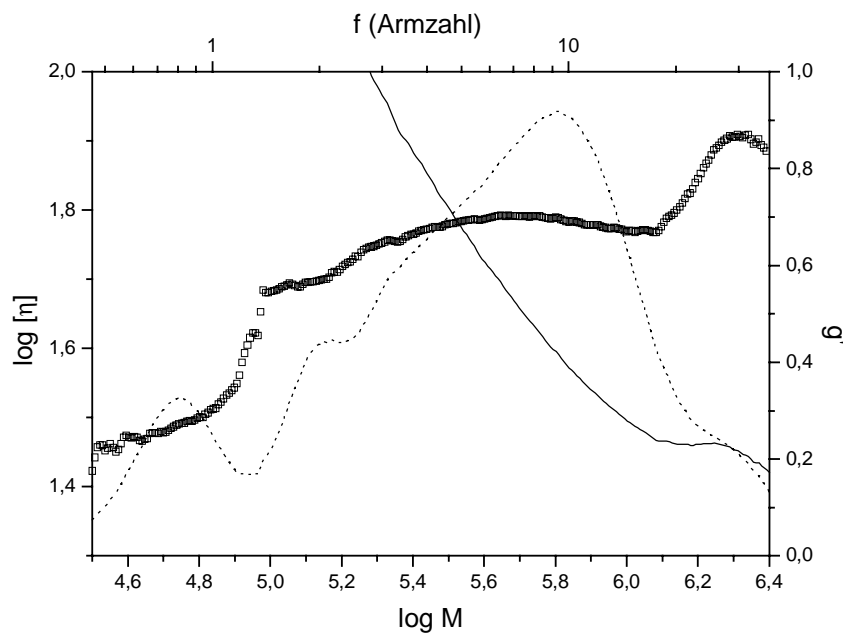


Abbildung 51: Spezifische (---) und intrinsische Viskosität ( $\square$ ) sowie Schrumpfungsfaktor  $g'$  (—) in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. Armzahl für eine Mischung der Sternpolymere S9.5 und S11.3

Das Maximum in der intrinsischen Viskosität beobachtet man auch, wenn die intrinsische Viskosität der gesamten Probe gegen  $M_w$  aufgetragen wird. Physikalisch korrekt wäre die Auftragung gegen  $M_\eta$ . Da in dieses jedoch der Mark-Houwink-Exponent  $\alpha$  über

$$M_\eta = \left( \frac{\sum w(M) \cdot M^\alpha}{\sum w(M)} \right)^{1/\alpha}$$

einght und dieser sich mit dem Molekulargewicht ändert, kann  $M_\eta$  nicht berechnet werden.

In Abbildung 52, in der die Ergebnisse für die Sternpolymere der Versuchsreihen S9 und S11 aufgetragen wurden, erkennt man deutlich, daß  $[\eta]$  auch hier durch ein Maximum geht. In dieser Abbildung sind zudem die mittleren Armzahlen eingetragen, sowie die theoretisch erwarteten Werte für lineare Polymere berechnet nach der Mark-Houwink-Beziehung, dargestellt. Die Armzahl bei der die maximale intrinsische Viskosität erreicht wird kann leider nicht genau angegeben werden. Aber auch hier findet der Übergang zwischen  $5 < f < 10$  statt.

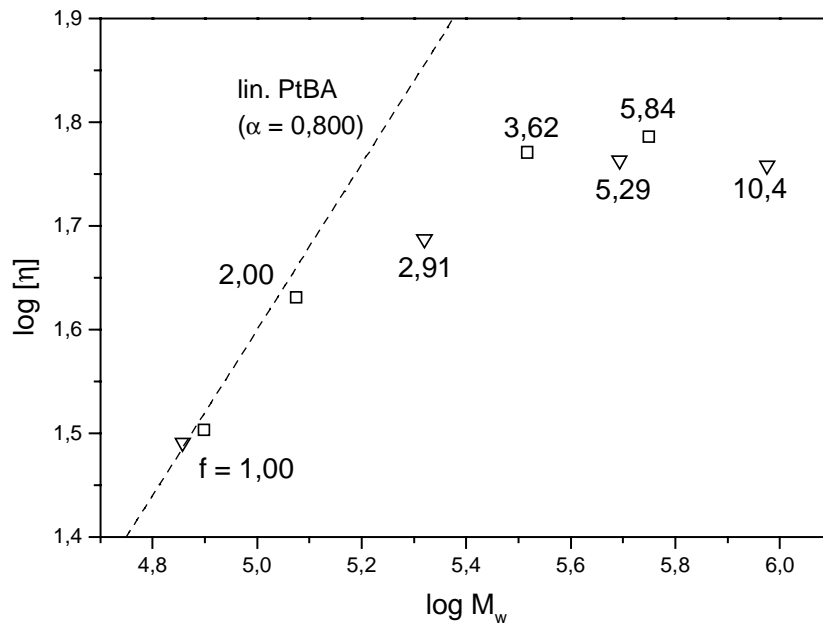


Abbildung 52: Intrinsische Viskosität der gesamten Probe aufgetragen gegen  $M_w$  der Proben entnommen nach verschiedenen Zeiten, Versuche S9 (□) und S11 (▽); hochmolekulare Precursoren;  $[E]_0/[I]_0 = 14,6$ ; (---) Mark-Houwink-Gerade für lineares PtBuA

Ein Maximum in der Auftragung der intrinsische Viskosität gegen das Molekulargewicht wird auch für Dendrimere beobachtet<sup>95-97</sup>. Bei diesen wird die maximale intrinsische Viskosität bei der Generation  $G = 3$  erreicht. Danach nimmt  $[\eta]$  mit dem Molekulargewicht ab. Erklärt wird dieses Verhalten mit der Strukturänderung, die Dendrimere während des Aufbaus erfahren. Erst nachdem einige Generationen angelagert wurden ändert sich die äußere Form des Polymeren beim Anlagern einer neuen Generation nicht mehr. Das Dendrimer verhält sich nun wie eine Kugel. Die intrinsische Viskosität kann deshalb nach Einstein berechnet werden über  $[\eta] = 2,5 \cdot V_h/M$  wobei  $V_h \propto G^3$  und  $\log M \propto G$ . Das hydrodynamische Volumen  $V_h$  nimmt demnach weniger stark mit der Anzahl der Generationen zu als  $M$  und daraus folgt die Abnahme von  $[\eta]$ .

Bei Sternpolymeren ist das ähnlich. Auch diese erreichen nachdem einige Arme angelagert wurden eine kugelförmige Struktur. Diese bleibt beim Anlagern weiterer Arme auch erhalten. Allerdings ändert sich während des Wachstums die Dichte der Kugel. Das hydrodynamische Volumen nimmt demnach durch die Anlagerung neuer Arme nur noch wenig zu, während das Molekulargewicht immer noch linear mit der Anzahl der Arme steigt. Folglich nimmt  $[\eta]$  mit dem Molekulargewicht ab.

Zwischen Dendrimern und Sternpolymeren gibt es allerdings zwei erwähnenswerte Unterschiede. Zum einen sind Dendrimere fraktale Gebilde während Sterne nicht selbstähnlich sind. Deshalb wurde für die Sternpolymere auch nie eine fraktale Dimension  $d = 1/\alpha_s$  berechnet. Zum anderen ist in Sternpolymeren die Dichte im Inneren des Sterns am größten während für Dendrimere bisher angenommen wurde, daß die Dichte außen höher ist

als innen. Neuste Untersuchungen haben aber gezeigt, daß das nicht unbedingt der Fall ist und daß sich die äußeren Bereiche ins Innere des Dendrimeren zurückfalten können.

Da bei den Sternpolymeren sowohl Molekulargewicht als auch intrinsische Viskosität und Trägheitsradius bekannt sind, kann für die verzweigten Sternpolymere der Flory-Fox-Parameter  $\phi = [\eta]M/R_g^3$  abgeschätzt werden. Für die Probe S8.2 aus einem hochmolekularen Precursor sind in Abbildung 53 die zur Berechnung benötigten Größen dargestellt. Um Werte bei gleichem Molekulargewicht zu erhalten, wurden die Trägheitsradien mittels linearer Regression angepaßt; die Werte der intrinsischen Viskosität wurden direkt übernommen.

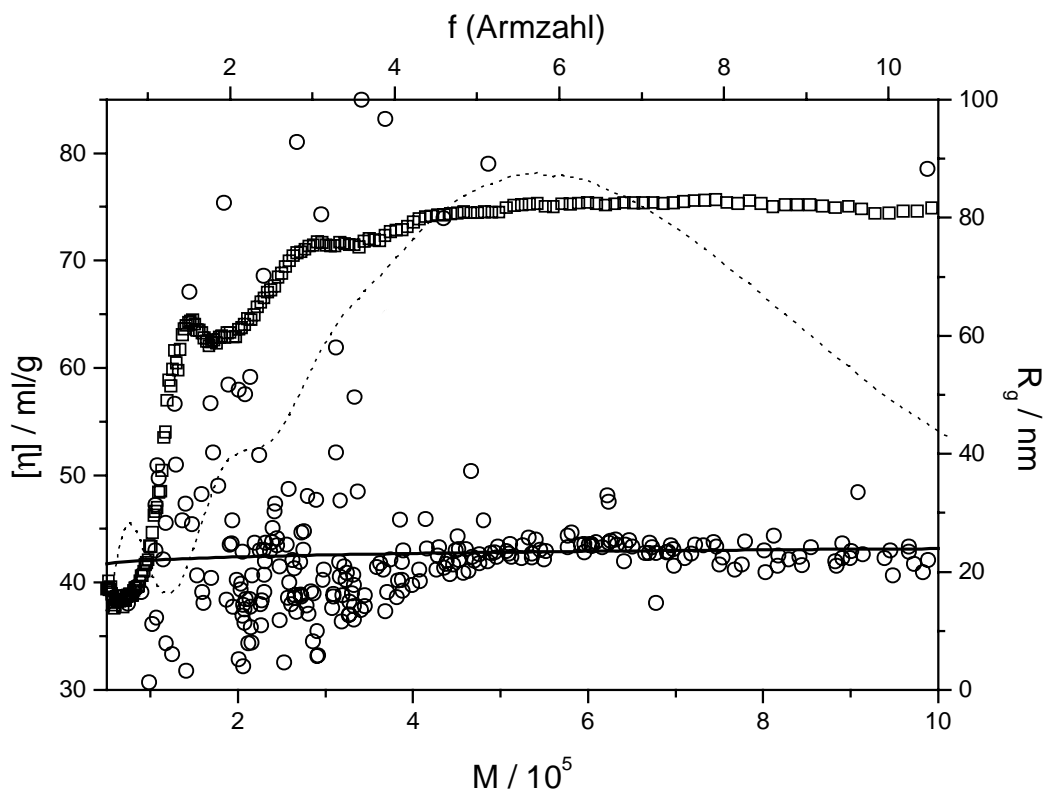


Abbildung 53: Trägheitsradius (O), lineare Regression des Trägheitsradius (—), intrinsische Viskosität (□) sowie spezifische Viskosität (···) aufgetragen gegen das Molekulargewicht des Sternpolymeren S8.2 aus hochmolekularen Precursoren

In Abbildung 54 ist der Flory-Fox-Parameter  $\phi$  in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, und damit der Armzahl, dargestellt. Da allerdings die Bestimmung der Trägheitsradien, wie vorher schon beschrieben, mit großen Fehlern behaftet war, kann hier nur eine Tendenz angegeben werden. Die numerischen Werte werden deshalb nicht diskutiert.

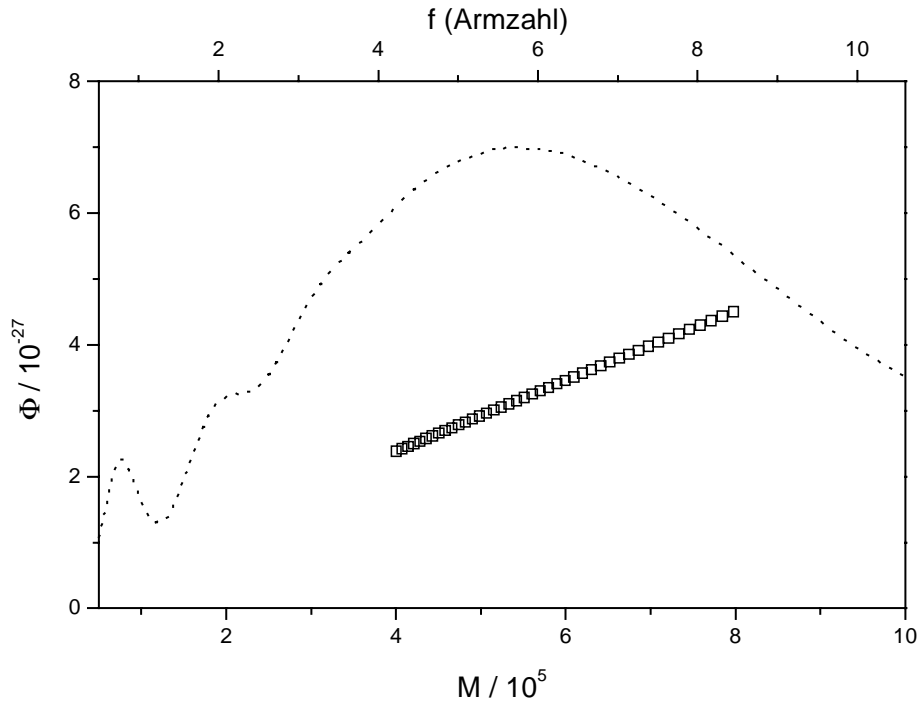


Abbildung 54: Flory-Fox-Parameter  $\phi$  in Abhängigkeit des Molekulargewichts für Probe S8.2  
(---) Konzentrationssignal

Gut zu erkennen ist, daß der Flory-Fox-Parameter  $\phi$  mit der Anzahl der Verzweigungen zunimmt. Damit konnte für dieses System gezeigt werden, daß die für die linearen Polymere bestätigte Gleichung  $\alpha_s = (\alpha + 1)/3$  für die Sternpolymere nicht gelten kann, da bei der Herleitung der Gleichung der Flory-Fox-Parameter als konstant angesehen wird.

#### 4.2.2.2. Vergleich der gemessenen Schrumpfungsfaktoren mit Literaturdaten und Theorie

Wiederholungsmessungen konnten zeigen, daß die gemessenen Schrumpfungsfaktoren  $g'$  sehr gut reproduzierbar sind. Lediglich bei der niedermolekularsten Probe S2.2, findet man bei kleinen Armzahlen eine Abweichung von 15 %. Dieser Wert liegt etwas außerhalb des Fehlerbereichs für GPC-Viskositäts-Messungen. Für alle anderen Proben hingegen findet man eine sehr gute Übereinstimmung, bei den erhaltenen Schrumpfungsfaktoren  $g'$  ebenso wie bei den Molekulargewichtsmittelwerten, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den vorher bestimmten Werten übereinstimmen.

Ein Vergleich der Schrumpfungsfaktoren für nieder- und hochmolekulare Precursoren zeigt, daß die  $g'$ -Werte bei einer gegebenen Armzahl für die niedermolekularen Precursoren etwas niedriger sind. Abbildung 55 zeigt die gemessenen Schrumpfungsfaktoren der Sternpolymere S3.2 und S4.2 im Vergleich mit denen der Proben S8.2 und S11.2, Sternpolymeren aus hochmolekularen Precursoren. Die Abweichungen der Sternpolymere aus den niedermolekularen Precursoren zu niedrigeren Schrumpfungsfaktoren hin lassen sich hier

allerdings eher auf den Beitrag des Cores, als auf die niedrigere Precursorlänge zurückführen. Der Einfluß des Cores kann hier nicht vollständig korrigiert werden. Die Armzahlen können zwar bereinigt werden, indem  $f$  aus dem reinen Molekulargewicht der Arme (erhalten durch Multiplikation des Sternmolekulargewichts mit dem Gewichtsbruch an umgesetzten Armen) berechnet wird. Die gemessene intrinsische Viskosität hingegen, läßt sich nicht aus  $[\eta]_{\text{Core}}$  und  $[\eta]_{\text{Arm}}$  zusammensetzen und kann nicht korrigiert werden. Da der Core sehr hoch verzweigt ist, sollte dessen Beitrag zum Molekulargewicht größer sein als der zur intrinsischen Viskosität. Deshalb wird hier einer bestimmten Armzahl, berechnet aus dem Gesamt-molekulargewicht, eine zu kleine Viskosität zugeordnet und damit wird auch  $g'$  zu klein.

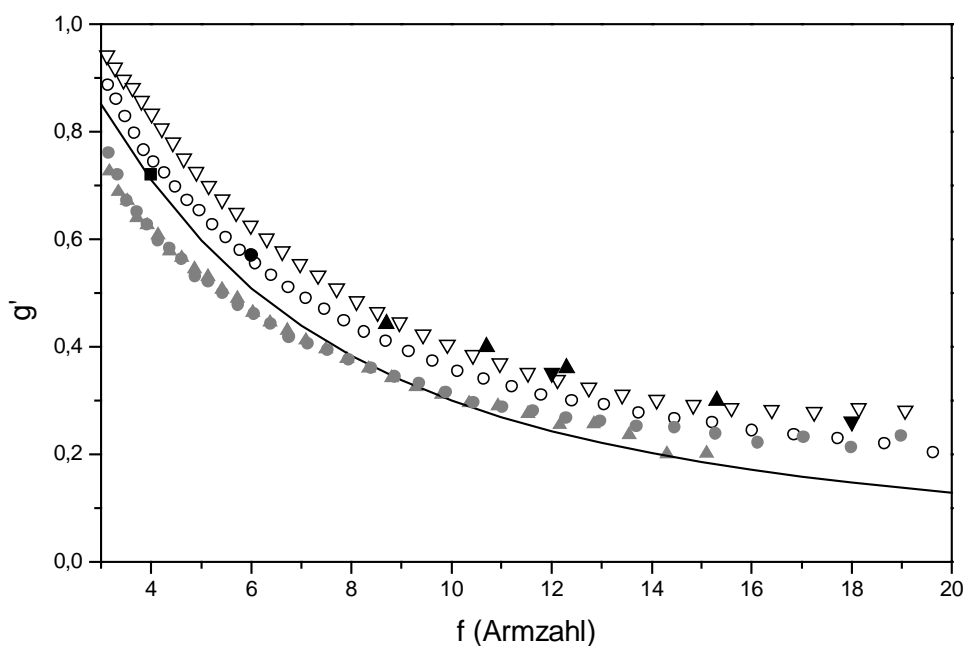


Abbildung 55: Schrumpfungsfaktoren verschiedener Sternpolymere in Abhängigkeit der Armzahl;

niedermolekulare Precursoren  $\blacktriangle$  S3.2 ( $[E]_0/[I]_0 = 10$ ),  $\bullet$  S4.2 ( $[E]_0/[I]_0 = 15$ )

hochmolekulare Precursoren  $\circ$  S8.2 ( $[E]_0/[I]_0 = 15$ ),  $\nabla$  S11.2 ( $[E]_0/[I]_0 = 15$ )

Literaturdaten für Polystyrol-Sternpolymere in gutem Lösungsmittel:

$\blacksquare$ :  $f = 4$  Roovers und Bywater<sup>12</sup>,  $\bullet$ :  $f = 6$  Roovers und Bywater<sup>8</sup>,  $\blacktriangle$   $f_w' = 8,7, 10,7, 12,3, 15,3$  Zilliox<sup>93</sup>,  
 $\blacktriangledown$   $f = 12, 18$  Roovers et al.<sup>94</sup>

(—) theoretische Kurve berechnet nach Stockmayer und Fixman (Gl. 55 und Gl. 57)

In Abbildung 55 sind zum Vergleich mit den eigenen Daten auch  $g'$ -Werte aus der Literatur eingetragen<sup>51</sup>. Diese wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen für Polystyrol-Sternpolymere mit einer definierten Armzahl in gutem Lösungsmittel (Toluol,  $T = 35\text{ °C}$ ) bestimmt ( $f = 4; 6$  Roovers und Bywater<sup>8,12</sup>,  $f_w' = 8,7; 10,7; 12,3; 15,3$  Zilliox<sup>93</sup>,  $f = 12; 18$  Roovers et al.<sup>94</sup>). Die Literaturwerte stimmen recht gut mit den in THF bei  $T = 30\text{ °C}$  gemessenen  $g'$ -Werten für die PtBuA-Sternpolymere aus den hochmolekularen Precursoren mit der breiten Armzahlverteilung überein. Das ist ein Indiz dafür, daß der Beitrag des Cores bei diesen auch

wirklich vernachlässigbar ist. Bei den Sternpolymeren aus niedermolekularen Precursoren findet man hingegen deutliche Abweichungen von den Literaturwerten.

Zur theoretischen Berechnung des Schrumpfungsfaktors  $g'$  gibt es verschiedene Ansätze. Zum einen wurde  $g'$  über  $h$ , das Verhältnis der hydrodynamischen Radien berechnet, zum anderen über  $g$ , das Verhältnis der Trägheitsradien.

Stockmayer und Fixmann berechneten  $h$  unter  $\theta$ -Bedingungen, wobei

$$h = \frac{(R_h)_v}{(R_h)_l} = \frac{f^{0,5}}{2 - f + \sqrt{2} \cdot (f - 1)} \quad \text{Gl. 55}$$

und

$$g' = h^3 \quad \text{Gl. 56}$$

Die nach dieser Theorie berechneten  $g'$ -Werte sind ebenfalls in Abbildung 55 eingetragen. Vergleicht man die gemessenen Schrumpfungsfaktoren mit den theoretischen Vorhersagen für  $\theta$ -Bedingungen, so stellt man fest, daß bei den Sternpolymeren aus den hochmolekularen Precursoren, wie auch bei den Literaturwerten, die erhaltenen  $g'$ -Werte immer über den theoretisch berechneten liegen, wobei die Abweichungen mit zunehmender Armzahl größer werden. Für Sternpolymere aus niedermolekularen Precursoren ergibt sich ein leicht anderes Verhalten. Hier liegen die  $g'$ -Werte für Armzahlen  $f < 9$  unter den theoretisch erwarteten, für höhere Armzahlen hingegen weicht auch hier  $g'$  zu höheren Werten hin ab. Die Abweichung zu höheren  $g'$ -Werten kann dabei nicht mit der Qualität des Lösungsmittels zusammenhängen. Da die  $g'$ -Werte in  $\theta$ -Lösungsmitteln ( $g'(\theta)$ ) aufgrund der ternären Wechselwirkungen größer sein sollten als die in guten ( $g'$ ), wäre eine Abweichung zu niedrigeren Werten zu erwarten. Dieses Verhalten wurde in der Literatur auch beschrieben. Für kleine Armzahlen ist  $g' \approx g'(\theta)$  und für größere gilt  $g' < g'(\theta)$ , so daß auch in  $\theta$ -Lösungsmitteln Abweichungen von der oben beschriebenen Theorie beobachtet werden.

Bei der Berechnung von  $g'$  aus dem Verhältnis der Trägheitsradien gibt es verschiedene Ansätze. Zimm und Kilb<sup>64</sup> sagten unter Berücksichtigung der hydrodynamischer Wechselwirkungen und basierend auf der Kirwood-Risemann-Approximation  $g' = g^{1/2}$  voraus. Damit erhält man allerdings, wie in Abbildung 57 zu erkennen, keine gute Datenanpassung, weder für die PtBuA-Sternpolymere noch für die Literaturdaten. Auch der von Ham<sup>98</sup> aus dem Rouse-Modell hergeleitete Zusammenhang  $g' = g$ , der bei kleinen Sternpolymeren in konzentrierten Lösungen angewendet wird, zeigt keine gute Übereinstimmung. Gleiches gilt für den aus der Flory-Fox-Beziehung hergeleiteten Zusammenhang  $g' = g^{3/2}$ . Die in dieser Arbeit bestimmten Werte liegen, wie die Literaturdaten auch, zwischen den beiden Vorhersagen für undurchspülte (Zimm und Kilb) und durchspülte (Ham) Knäuel. Bei hohen Armzahlen  $f > 20$  findet man als Besonderheit bei Sternpolymer S11.3 für  $g'$  ein Abweichen zu höheren Werten hin. Dasselbe wurde auch für  $g$  bei den GPC-Lichtstreuungsmessungen

beobachtet und fällt mit dem Auftreten der gekoppelten Sterne zusammen. Im folgenden Kapitel Computersimulationen wird dieses Verhalten ausführlich diskutiert.

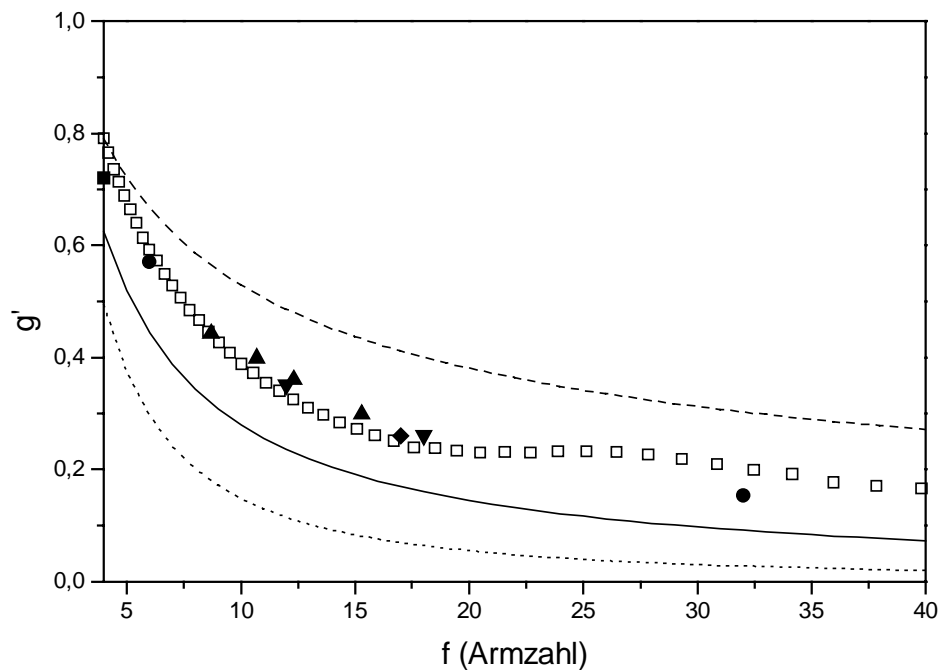


Abbildung 56: Schrumpfungsfaktor  $g'$  (□) für eine Mischung aus Probe S9.5 und S11.3 (hochmolekulare Precursoren) sowie  $g'$  berechnet nach Zimm und Kilb mit  $\varepsilon = 0,5$  (---), nach Ham mit  $\varepsilon = 1$  (—) und nach Flory-Fox mit  $\varepsilon = 1,5$  (···). Symbole siehe Abbildung 55

- ◆  $f_w' = 17$ : Lang et al.<sup>51</sup>, PMMA-Sternpolymer vernetzt mit EGDMA in THF
- $f_w' = 32$ : Polybutadien-Sternpolymer in gutem Lösungsmittel<sup>10</sup>

Berechnet man mit den in einem Übersichtsartikel von Burchard<sup>51</sup> angegebenen Schrumpfungsfaktoren  $g$  und  $g'$  den Exponenten  $\varepsilon$  des Zusammenhangs  $g' = g^\varepsilon$  so erhält man  $0,74 < \varepsilon < 1,06$ . Um den Zusammenhang  $g' = g^\varepsilon$  für die eigenen Proben zu untersuchen, müssen zunächst  $g$ - und  $g'$ -Werte bei gleicher Armzahl erhalten werden. Da die Viskositätsmessungen sich durch ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis auszeichnen, lassen sich die  $g'$ -Werte in Abhängigkeit von der Armzahl aufgrund der geringeren Streuung leichter durch eine Kurve beschreiben als die  $g$ -Werte der Lichtstreuungsmessungen. Deshalb wurden für die mittels Lichtstreuung bestimmten Armzahlen, für die  $g$ -Werte vorhanden waren, die  $g'$ -Werte berechnet. Bei dem Versuch, die  $g'$ -Daten in Abhängigkeit von der Armzahl mit einer Funktion anzupassen wurden einige in der Literatur bekannte empirische Gleichungen verwendet.

Da die in dieser Arbeit bestimmten  $g'$ -Werte für die Sternpolymere aus hochmolekularen Precursoren gut mit den Literaturdaten übereinstimmen, sollten diese sich natürlich auch mit empirisch bestimmten Gleichungen zur Berechnung von  $g'$  anpassen lassen. In Abbildung 57 sind die eigenen Daten und die Literaturdaten im Vergleich mit verschiedenen Vorhersagen dargestellt. Eine gute Anpassung der eigenen Werte erhält man mit den semiempirischen Zusammenhängen von Burchard<sup>51</sup> (Gl. 57) sowie von Douglas, Roovers und Freed<sup>99</sup> (Gl. 58):

$$g' = (1,104 + (1 - 1,104) \cdot g^7) \cdot g^{0,906} \quad \text{Gl. 57}$$

$$g' = g(\theta) \cdot \frac{(1 - 0,276 - 0,015 \cdot (f - 1))}{(1 - 0,276)} \quad \text{Gl. 58}$$

wobei  $g(\theta) = g^{0,58}$  und  $g = \frac{3 \cdot f - 2}{f^2}$

Auch die rein empirische bestimmte Gleichung

$$g' = 10^{0,35} \cdot f^{-0,8} \quad \text{Gl. 59}$$

von Roovers<sup>92</sup> sagt das Verhalten der Sternpolymere mit der breiten Armzahlverteilung gut voraus.

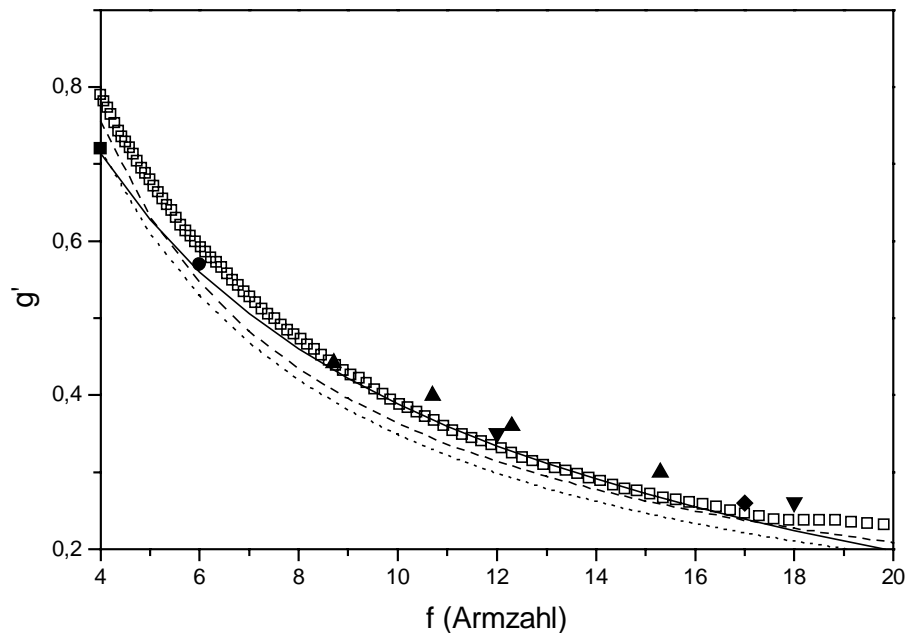


Abbildung 57: Schrumpfungsfaktor  $g'(\square)$  für eine Mischung aus Probe S9.5 und S11.3 (hochmolekulare Precursoren) sowie  $g'$  berechnet nach Roovers, Gl. 59(--), und den empirisch gefundenen Beziehungen von Burchard, Gl. 57 (···) und Douglas, Roovers und Freed, Gl. 58 (—)  
Literaturdaten für Polystyrol-Sternpolymere in gutem Lösungsmittel  
Symbole siehe Abbildung 55

Um die eigenen Daten noch besser zu beschreiben wurde Gl. 59 etwas modifiziert. Mit  $g' = 10^{0,37} \cdot f^{-0,78}$  erhält man die beste Datenanpassung und diese Beziehung wurde dann auch verwendet, um die benötigten  $g'$ -Werte zu berechnen. Bei der Darstellung der Daten wurde auf die übliche Auftragung  $g'$  gegen  $g$  verzichtet, da der überstrichene  $g$ -Bereich mit  $0,2 < g < 0,4$  sehr klein ist. Dafür wurde  $\varepsilon$  für jeden chromatographischen Streifen der GPC-Lichtstreuungsmessungen bestimmt und gegen die Armzahl aufgetragen. In Abbildung 58 ist das Ergebnis für die Sternpolymere mit den größten überstrichenen Armzahlbereichen aufgetragen.

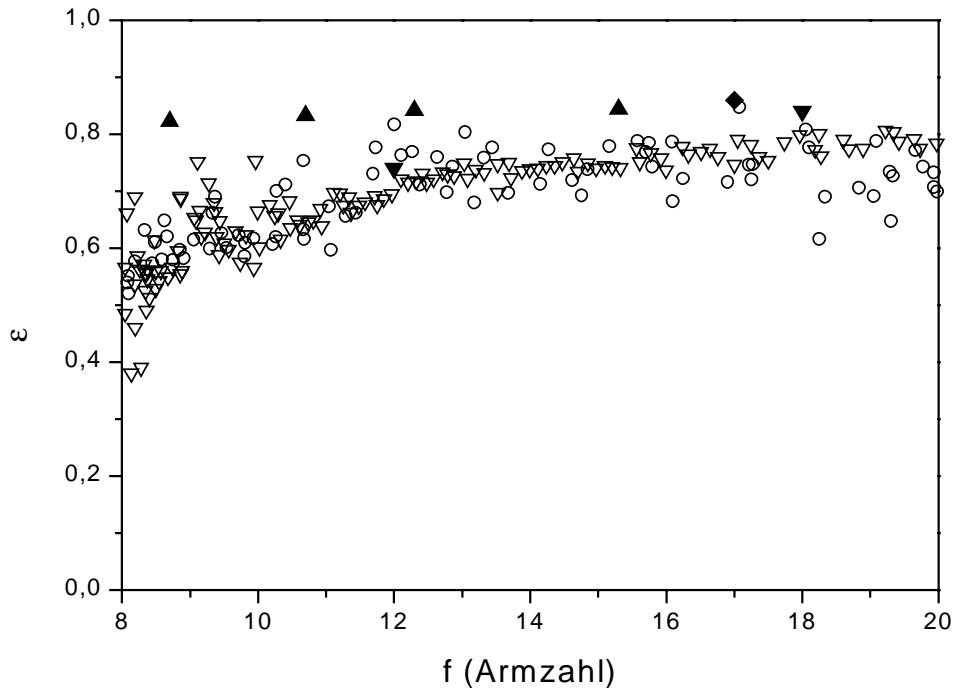


Abbildung 58: Der Exponent  $\varepsilon$  der Beziehung  $g' = g^\varepsilon$  in Abhängigkeit der Armzahl für die Sternpolymere S8.2 (○) und S11.3 (▽) aus hochmolekularen Precursoren  
 $\varepsilon$  berechnet aus den Literaturwerten von  $g$  und  $g'$  aus den folgenden Literaturstellen  
 Symbole siehe Abbildung 55

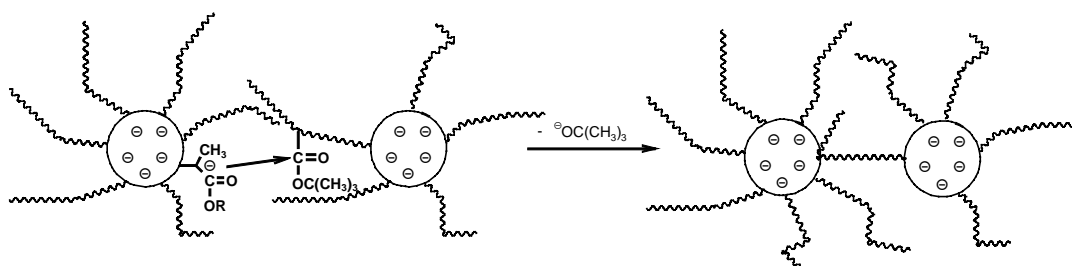
Die Interpretation der Daten ist nicht einfach, da bei niedrigen Armzahlen ( $f < 8$ ) die Auswertung der Lichtstreuendaten aufgrund der großen Streuung der Meßwerte nicht möglich war. Die Exponenten  $\varepsilon$  der in dieser Arbeit synthetisierten Sternpolymere liegen im allgemeinen etwas niedriger als die für die Literaturdaten berechneten. Bei Armzahlen  $f > 12$  erhält man Exponenten im Bereich  $0,7 < \varepsilon < 0,8$  in guter Übereinstimmung mit den aus den Literaturdaten von Roovers et al.<sup>94</sup> berechneten Werten  $\varepsilon = 0,74$  für  $f = 12$  und  $\varepsilon = 0,84$  für  $f = 18$ . Sowohl bei den eigenen Daten, als auch bei den Literaturdaten von Roovers scheint der Exponent  $\varepsilon$  leicht mit der Armzahl zuzunehmen. Die Literaturdaten sind hier allerdings nicht ganz konsistent. Bei Roovers und Bywater findet man bei der Berechnung von  $\varepsilon$  für vierarmige Sterne und sechsarmige Sterne vergleichbare Werte, der Wert für einen 12-armigen Stern ist niedriger als der für einen 18-armigen. Allerdings sind die erhaltenen Werte für den vier- und sechsarmigen Stern mit  $\varepsilon = 0,76$  für  $f = 4$  und  $\varepsilon = 0,77$  für  $f = 6$  wiederum niedriger als der für den 12-armigen Stern berechnete.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Sternpolymere mit der Armzahlverteilung sich gut mit GPC-Viskositätsmessungen charakterisieren lassen. Dabei wurden für die Sternpolymere aus den hochmolekularen Precursoren für den Schrumpfungsfaktor  $g'$ -Werte erhalten, die sehr gut mit den Literaturwerten korrelieren. Bei den Sternpolymeren aus den niedermolekularen Precursoren, die nicht mit GPC-MALLS charakterisiert werden konnten, war die Übereinstimmung nicht so gut. Hier ist wahrscheinlich der Anteil des Cores schon zu groß und dessen Beitrag zur intrinsischen Viskosität kann nicht einfach vernachlässigt werden. Bei

den berechneten Exponenten  $\varepsilon$  findet man zum Teil gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten, zum Teil aber auch Abweichungen zu niedrigeren Werten hin. Diese Abweichungen resultieren aus den abweichenden  $g$ -Werten, die bei den GPC-Lichtstreuungsmessungen beobachtet wurden. Generell stimmen die hier ermittelten  $\varepsilon$ -Werte allerdings mit vielen Literaturdaten, auch für andere Systeme wie Kammpolymere<sup>86</sup>, hyperverzweigte oder statistisch verzweigte Polymere<sup>65</sup>, gut überein. Die leichte Zunahme von  $\varepsilon$  mit der Armzahl könnte, wenn die aufgeführten Theorien von Zimm und Kilb sowie Ham zutreffend wären, interpretiert werden als Übergang von einem undurchspülten Knäuel zu einem durchspülten. Das widerspricht allerdings den Ergebnissen der Bestimmung des Flory-Fox-Parameters  $\phi$ . Da  $\phi$  mit der Armzahl zunimmt und  $\phi \propto R_h^3/R_g^3$  sollten Sternpolymere mit höherer Armzahl weniger stark durchspült sein als Sternpolymere mit niedriger Armzahl.

### 4.2.3. Computersimulationen

Warum sowohl intrinsische Viskosität, als auch Trägheitsradius für die gekoppelten Sterne in Probe S11.3 sprunghaft ansteigen, wurde bisher noch nicht näher diskutiert. Findet die Kopplung der Sternpolymere über den Core statt, gibt es keinen ersichtlichen Grund, warum Viskosität und Trägheitsradius so stark ansteigen sollten, da sich die Form des Moleküls nicht wesentlich ändert. In diesem Fall ergibt sich ein ausgedehnterer Core, der wahrscheinlich eine etwas stäbchenförmige Gestalt besitzt. Denkbar wäre aber auch, daß die Kopplung der Sternpolymere über einen Arm erfolgt. Solche sogenannten "jointed stars"<sup>100</sup> könnten durch einen Angriff der negativen Ladung im Core an dem Carbonyl-Sauerstoff der *tert*-Butylgruppen der Arme entstehen. Die Reaktion ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4: Möglicher Mechanismus für die Bildung eines gekoppelten Sterns durch den Angriff einer negativen Ladung im Core an einer Arm-Carbonylgruppe eines zweiten Sternpolymeren.

Für verschiedene Sternpolymere und "jointed stars" wurden die Trägheitsradien in Abhängigkeit der Gesamtsegmentzahl  $N$  berechnet. Die Gesamtsegmentzahl wurde in beiden Fällen über die Zahl der Arme  $f$  variiert und nicht über die Armlänge  $N_{Arm}$ . Für ein Sternpolymer mit der Armzahl  $f$  wurde eine Kette aus  $2 \times N_{Arm}$  Segmenten erzeugt, an und um deren Zentrum die restlichen  $(f-2)$  Arme befestigt wurden. Bei den "jointed stars" betrug die Anzahl der Segmente der Zentralkette  $3 \times N_{Arm}$ , entsprechend drei Armen. Die eine Hälfte der

restlichen insgesamt  $(f-3)$  Arme wurde an und um Segment  $N_{Arm}$ , die andere an und um Segment  $2 \times N_{Arm}$  angebracht. Für die Gesamtsegmentzahl, die dem Molekulargewicht entspricht, gilt dann in beiden Fällen:  $N = f \times N_{Arm}$ .

Die Ergebnisse für die Sternpolymere sind in Abbildung 59 zu sehen. Aus den berechneten Daten wurde, analog zu den Messungen der Trägheitsradien mittels GPC-MALLS-Kopplung, die Steigung  $\alpha_s$  der Geraden in einer doppellogarithmischen Auftragung bestimmt.

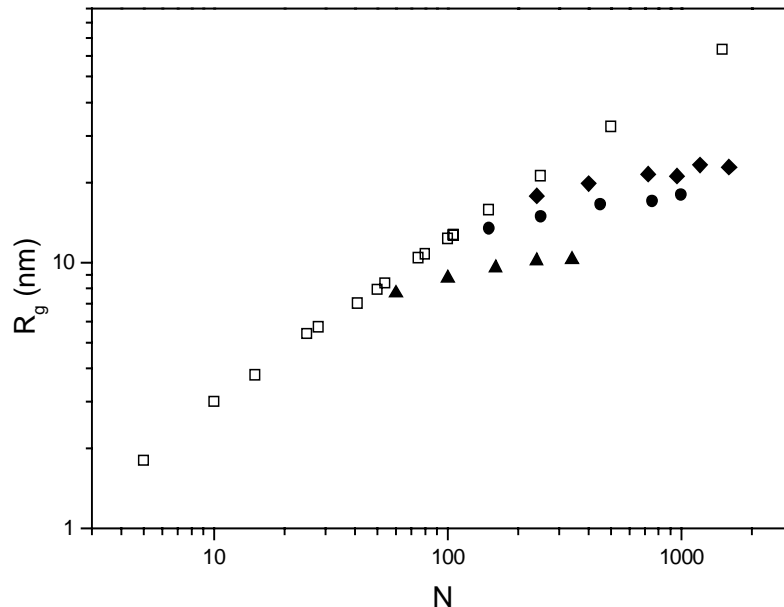


Abbildung 59: Trägheitsradien aus Computersimulation für Sternpolymere mit konstanter Armlänge, aber unterschiedlicher Armzahl, gegen die Gesamtsegmentzahl  $N$

- lineares Polymer in gutem Lösungsmittel;  $\alpha_s = 0,616$
- ▲ Sternpolymer  $N_{Arm} = 20$ ,  $f = 3, 5, 8, 12, 17$ ;  $\alpha_s = 0,191$
- Sternpolymer  $N_{Arm} = 50$ ,  $f = 3, 5, 9, 15, 20$ ;  $\alpha_s = 0,147$
- ◆ Sternpolymer  $N_{Arm} = 80$ ,  $f = 3, 5, 9, 12, 15, 20$ ;  $\alpha_s = 0,133$

Die Daten in Abbildung 59 zeigen, daß die Trägheitsradien nur wenig mit der Gesamtsegmentzahl  $N$  zunehmen. Die Steigung der Geraden nimmt mit der Armlänge von  $\alpha_s(N_{Arm} = 20) = 0,191$  deutlich ab auf  $\alpha_s(N_{Arm} = 80) = 0,133$ . Diese Werte liegen etwas unter dem von Daoud und Cotton vorausgesagten Wert  $\alpha_s = 0,2$ , sind aber in guter Übereinstimmung mit den eigenen Daten, die zum Teil ebenfalls niedriger sind als der vorausgesagte Wert.

Für die "jointed stars" findet man bei gleicher Armlänge und vergleichbarer Gesamtsegmentzahl deutlich höhere Trägheitsradien als bei den Sternpolymeren, die zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 60 eingetragen sind. Ein über einen Arm gekoppelter Stern mit insgesamt 5 Armen entspricht einem H-förmigen Polymer und ist zusammengesetzt aus einem dreiarmigen Stern und einem Dimer (lineares Molekül). Für einen Stern mit  $f = 5$  findet man  $R_g = 14,9$  nm, während für den entsprechenden "jointed star" ein  $R_g = 17,9$  nm erwartet wird und dieser damit ca. 20 % größer ist.

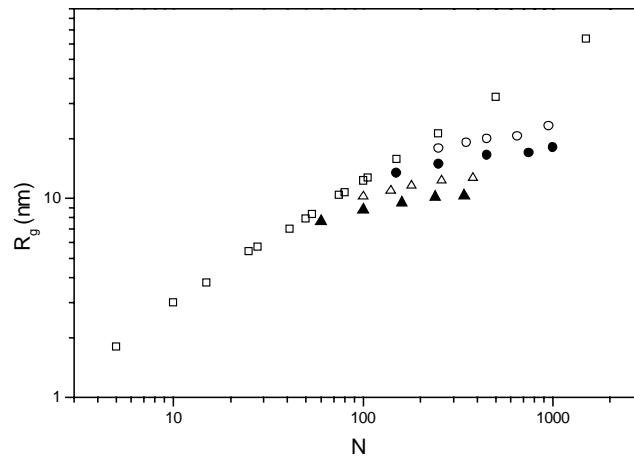


Abbildung 60: Vergleich der Trägheitsradien Sternpolymere und der über einen Arm gekoppelten Sternpolymer;

□ lineares Polymer in gutem Lösungsmittel

▲ Sternpolymer  $N_{Arm} = 20$ , ● Sternpolymer  $N_{Arm} = 50$

△ jointed star  $N_{Arm} = 20$ ,  $f(\text{gesamt}) = 5, 7, 9, 13, 19$ ;  $\alpha_s = 0,168$

○ jointed star  $N_{Arm} = 50$ ,  $f(\text{gesamt}) = 5, 7, 9, 13, 19$ ;  $\alpha_s = 0,181$

In Abbildung 60 erkennt man auch, daß die Molekulargewichtsabhängigkeiten der Trägheitsradien von "jointed stars" und regulären Sternpolymeren sehr ähnlich sind.

Neben den Trägheitsradien berechnet das Simulationsprogramm auch den hydrodynamischen Radius  $R_h$ , über den die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  ermittelt werden kann.

$$[\eta] = \frac{R_h^3}{N}$$

Abbildung 61 zeigt die intrinsische Viskosität eines Sternpolymeren und eines "jointed star" gleicher Armlänge in Abhängigkeit von der Gesamtsegmentzahl  $N$ . Man erkennt, daß die intrinsische Viskosität des "jointed star" deutlich größer ist und mit der Segmentzahl etwas weniger stark abzunehmen scheint als das bei dem Sternpolymeren der Fall ist.

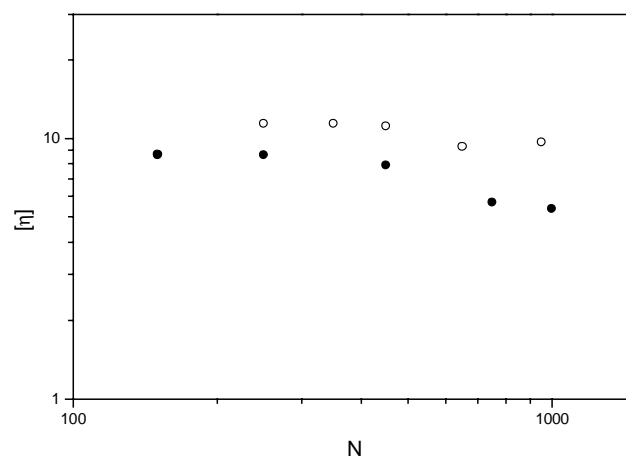


Abbildung 61: Intrinsische Viskosität aufgetragen gegen die Gesamtsegmentzahl für ein Sternpolymer (●) und einen "jointed star" (○) mit  $N_{Arm} = 50$  berechnet aus dem hydrodynamischen Radius erhalten aus der Computersimulation

Entstehen nun durch Kopplung aus Sternpolymeren "jointed stars" und diese im Molekulargewicht sehr unterschiedlichen Spezies liegen in der Probe nebeneinander vor, so kann man, wie in Abbildung 62 dargestellt, nach Auftrennung in chromatographische Streifen folgendes Verhalten erwarten. Bei den Sternpolymeren beobachtet man nur einen geringen Anstieg des Trägheitsradius mit dem Molekulargewicht. Die intrinsische Viskosität kann sogar mit  $M$  abnehmen. Beim Übergang von den Sternpolymeren zu den über einen Arm gekoppelten Sternen erfolgt dann ein sprunghafter Anstieg, sowohl bei der intrinsischen Viskosität als auch bei den Trägheitsradien. Danach, wenn der Molekulargewichtsanstieg nur noch auf höhere Armzahlen der "jointed stars" und nicht mehr auf einen Wechsel der Spezies zurückzuführen ist, sollte man wiederum nur eine geringe Zunahme von beiden Größen mit dem Molekulargewicht beobachten. In diesem Bereich erhält man ähnlich niedrige Exponenten für die Molekulargewichtsabhängigkeit wie bei den Sternpolymeren selbst.

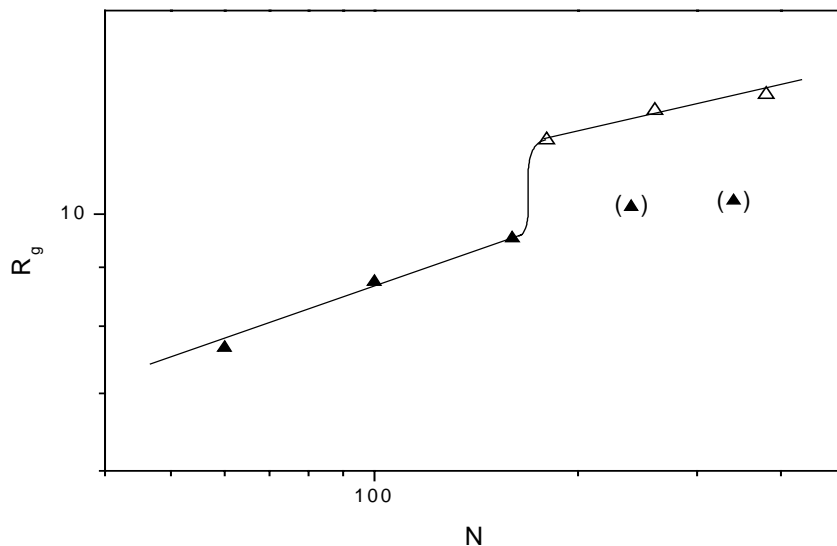


Abbildung 62: Berechnete Trägheitsradien für Sternpolymere (▲) und "jointed stars" (△) unterschiedlicher Armzahl wobei  $N_{Arm} = 20$ . Entstehen aus Sternpolymeren "jointed stars" so sollten sich diese deutlich im Molekulargewicht unterscheiden. Bei niedrigem Molekulargewicht liegen nur Sterne vor und man beobachtet eine geringe Zunahme von  $R_g$  mit  $M$ . Liegen nun ab einem bestimmten Molekulargewicht auch "jointed stars" vor, so erfolgt ein sprunghafter Anstieg von  $R_g$ . Da die Molekulargewichtsabhängigkeit von "jointed stars" und Sternen sehr ähnlich ist, sollte die Kurve anschließend wieder nur wenig ansteigen.

Dieser sprunghafte Anstieg ist zumindest bei der GPC-Viskositätsmessung auch sehr deutlich zu sehen. In Abbildung 50 und Abbildung 51 ist zudem auch zu erkennen, daß bei den gekoppelten Sternen, also bei sehr hohen Molekulargewichten, die intrinsische Viskosität wiederum fast konstant ist. Allerdings ist der überstrichene Molekulargewichtsbereich und die Konzentration der gekoppelten Sterne zu klein, um genauere Aussagen über die Molekulargewichtsabhängigkeit treffen zu können. Das trifft auch auf die GPC-MALLS-Messungen zu, bei denen die starke Zunahme ebenfalls klar zu erkennen ist. Auch hier scheint die Steigung bei sehr hohen Molekulargewichten wieder abzuflachen, aber eine detaillierte Interpretation der Daten ist nicht möglich.

Die Bildung von "jointed stars" wäre somit eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen aus den GPC-Messungen gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren. Da der Molekulargewichtsbereich, der von den gekoppelten Sternen überstrichen wird, sehr klein ist, kann allerdings das von den Simulationen vorausgesagte molekulargewichtsabhängige Verhalten für "jointed stars" weder bestätigt noch widerlegt werden. Bei den einfachen Sternpolymeren findet man hingegen die experimentellen Beobachtungen durch die Simulation bestätigt.

### 4.3. Charakterisierung der verseiften Sternpolymere

Die verseiften Sternpolymere wurden mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie mit GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren untersucht. Erste orientierende GPC-Messungen zeigten dabei, daß die Auftrennung der Sternpolymere im wäßrigen System deutlich schlechter war als die der unverseiften in THF. In Tabelle 22 sind deshalb die Molekulargewichte der Sternpolymere inklusive Precursor vor der Verseifung, sowie die erwarteten Molekulargewichte bei vollständiger Verseifung angegeben.

Tabelle 22: Molekulargewichte und mittlere Armzahlen der PtBuA-Sternpolymere ohne Abzug des Precursors, sowie die berechneten Molekulargewichte der Polyacrylsäure-Sternpolymere (Na-Salze)

Probe	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	w(Arm)	$f_n$	$M_{n,ber.} \times 10^{-4}$ (verseift)	$M_{w,ber.} \times 10^{-4}$ (verseift)	w(Arm) (verseift)
S2.2	5,01	7,66	0,910	3,32	3,80	5,81	0,881
S3.2	6,69	11,0	0,838	4,08	5,20	8,56	0,792
S4.2	7,36	12,5	0,783	4,36	5,83	9,90	0,726
S13.1F1	15,6	21,0	0,784	6,68	12,4	16,6	0,727
S6.2	14,9	28	0,982	2,86	11,0	20,7	0,976
S7.2	17,6	37,1	0,966	3,19	13,1	27,6	0,954
S8.2	20,9	45,1	0,964	3,60	15,6	33,6	0,952
S11.3	32,9	94,5	0,945	10,4	24,7	70,8	0,927
S14.2F1.1	48,0	75,1	0,953	5,77	35,9	56,1	0,937

Zur Berechnung der Molekulargewichte der verseiften Proben wurde zunächst das gesamte Molekulargewicht aller Arme über  $M_n(\text{Arm}) = M_n(\text{Stern}) \cdot w(\text{Arm})$  bestimmt. Aus diesem ergibt sich mit den Molekulargewichten des tBuA = 128 g/mol und des Natriumsalzes der Acrylsäure (94 g/mol) das des Arms bei vollständiger Verseifung. Zu diesem Molekulargewicht muß noch das des Cores, das sich durch die Verseifung nicht ändert, addiert werden.

#### 4.3.1. Statische und dynamische Lichtstreuung an Polyelektrolyt-Sternpolymeren

Bei der Charakterisierung mittels statischer oder dynamischer Lichtstreuung sollten die Proben mit der engen Molekulargewichtsverteilung, hier also auch der engen Armzahlverteilung, und ohne Restprecursor vermessen werden. Alle untersuchten Lösungen wurden hierbei aus einer Polymer/Salz Stammlösung durch Verdünnen mit einer gleichmolaren Stammsalzlösung hergestellt und gleich behandelt.

Die Untersuchungen erwiesen sich als sehr schwierig. Zuerst wurde Probe S13.1F1, ein Sternpolymer aus einem niedermolekularen Precursor, in einer 0,02 m wäßrigen NaBr-Lösung mittels statischer Lichtstreuung vermessen. Obwohl die Proben vollständig gelöst schienen, wurden in der Lösung im Strahl des Lasers starke Reflexe beobachtet, die auch nach mehrmaligem Filtrieren der Lösung noch vorhanden waren. Dadurch wurden für die gemessene Streustrahlung Werte erhalten, die mit großen Fehlern behaftet sind. Es wurden zwar mehrere Konzentrationen vermessen, allerdings konnten nur zwei verschiedene Konzentrationen auch ausgewertet werden. Bei den weiteren Konzentrationen waren die Schwankungen in der Streustrahlung zu groß. Selbst bei den beiden in Abbildung 63 und Abbildung 64 dargestellten Konzentrationen mußten die Meßwerte von Hand korrigiert werden. Insgesamt wurden bei jedem Winkel und jeder Konzentration sieben Einzelmeßwerte, gemittelt über 10 Sekunden Meßzeit, erhalten. Bei einer Standardabweichung größer 10 % wurden diese Einzelmessungen untersucht. Fiel nur ein Meßwert heraus, wurden die mittlere Streustrahlung und die Standardabweichung ohne diesen Wert berechnet. Bei zwei oder mehr abweichenden Werten wurde  $Kc/R(\theta)$  mit dem entsprechenden Fehler ohne Korrektur übernommen. In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind die Auftragungen nach Zimm bzw. nach Berry zu sehen. Hier ist zu erkennen, daß auch bei der Auftragung nach Berry eine Linearisierung der Meßwerte nicht leichter möglich ist.

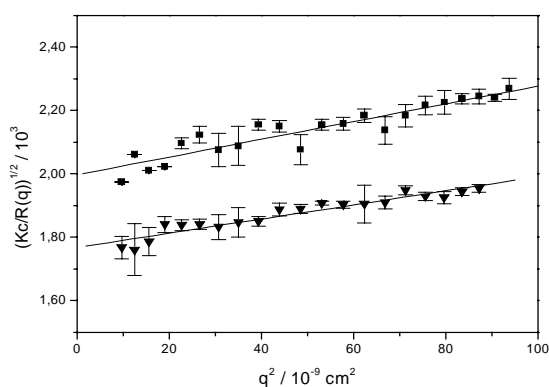


Abbildung 63: Auftragung nach Berry, statische Lichtstreuung in 0,02 mol/l NaBr,  $c(1) = 1,370 \times 10^{-3}$  g/ml (■) und  $c(2) = 0,651 \times 10^{-3}$  g/ml (▼) mit  $c_P/c_S(1) = 0,729$  und  $c_P/c_S(2) = 0,346$

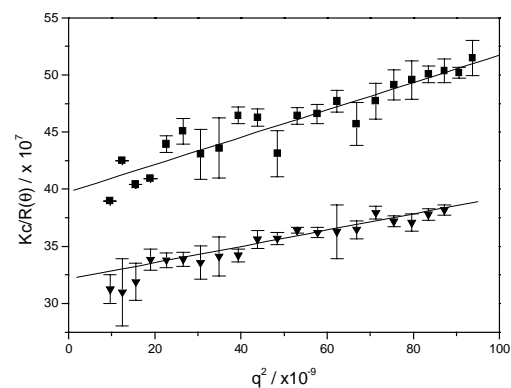


Abbildung 64: Auftragung nach Zimm, statische Lichtstreuung in 0,02 mol/l NaBr,  $c(1) = 1,370 \times 10^{-3}$  g/ml und  $c(2) = 0,651 \times 10^{-3}$  g/ml mit  $c_P/c_S(1) = 0,729$  und  $c_P/c_S(2) = 0,346$

Ursache für die starken Reflexe in der Meßküvette können zum einen Staub in der Lösung, zum anderen von den Polymeren gebildete größere Aggregate sein. Staub kann zwar nie vollständig als Verursacher von Reflexen ausgeschlossen werden, da die Proben jedoch immer mehrmals filtriert wurden ist es durchaus denkbar, daß andere Einflüsse vorhanden sind, die bei der Untersuchung stören.

Aggregate könnten sich bei den Sternpolymeren zum einen über den unpolaren Core aus EGDMA bilden, zum anderen ist auch die Aggregation über die unpolaren

Diphenylhexylendgruppen des Initiators möglich, die sich am äußeren Ende der Arme befinden. Findet die Aggregation nur über den Core statt, sollten mit den Sternpolymeren aus hochmolekularen Precursoren bessere Ergebnisse erhalten werden, da der Core-Anteil dort deutlich geringer ist. Auch der Anteil des hydrophoben Initiators ist hier niedriger. Die Probe S14.2F1.1 wurde ebenfalls mit statischer Lichtstreuung in wäßriger NaBr-Lösung untersucht. Aber auch bei diesem Sternpolymer aus hochmolekularen Precursoren beobachtet man starke Reflexe im Laserstrahl und die einzelnen Meßwerte sind mit ähnlich großen Fehlern behaftet wie bei den Proben vorher. Das läßt darauf schließen, daß wenn Aggregate vorhanden sind, diese auch wenn der Anteil an unpolaren Komponenten kleiner ist noch gebildet werden. Abbildung 65 und Abbildung 66 zeigen die Auftragungen nach Zimm und nach Berry im Vergleich für vier verschiedene Polymerkonzentrationen, wobei die Meßwerte wiederum von Hand korrigiert wurden.

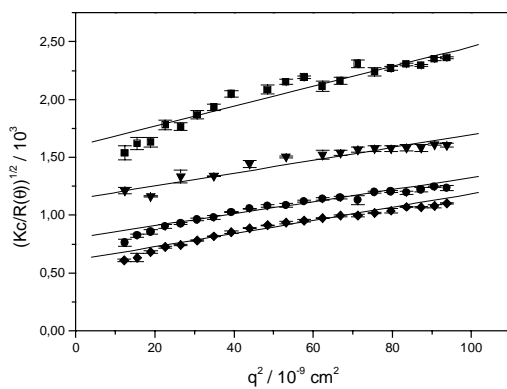


Abbildung 65: Auftragung nach Berry, statische Lichtstreuung in 0,01 mol/l NaBr,  $c(1) = 1,4870 \times 10^{-3}$  g/ml (■),  $c(2) = 7,68 \times 10^{-4}$  (▼),  $c(3) = 3,76 \times 10^{-4}$  (▲) und  $c(4) = 1,55 \times 10^{-4}$  (◆)

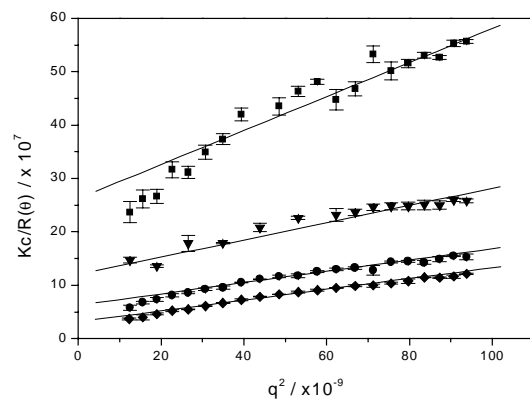


Abbildung 66: Auftragung nach Zimm, statische Lichtstreuung in 0,01 mol/l NaBr,  $c(1) = 1,4870 \times 10^{-3}$  g/ml,  $c(2) = 7,68 \times 10^{-4}$ ,  $c(3) = 3,76 \times 10^{-4}$  und  $c(4) = 1,55 \times 10^{-4}$

Bei der höchsten Konzentration sind in beiden Auftragungen stark streuende Meßwerte zu erkennen. Die Schwankungen nehmen zu niedrigeren Konzentrationen hin ab. Bei der Auftragung nach Berry ist die Linearisierung der Daten zwar etwas einfacher, generell ist diese allerdings mit großen Fehlern behaftet. Die Steigung der entsprechenden Geraden ist stark konzentrationsabhängig und nimmt mit sinkender Konzentration ab. Für den Trägheitsradius bedeutet das, daß mit abnehmender Konzentration die berechneten Radien kleiner werden. Auch bei den beiden kleinsten Konzentrationen, deren Meßwerte bei linearer Regression hier zwei scheinbar parallele Geraden ergeben, weichen die beiden Steigungen deutlich voneinander ab. Für die höchste Konzentration findet man eine gekrümmte Kurve. Auch für andere Polyelektrolyte wurden schon gekrümmte Kurven beobachtet, für die gilt  $M_w \rightarrow \infty$  und  $A_2 \rightarrow 0$ . Diese wurden allerdings bei allen Konzentrationen beobachtet und nicht nur für die höchste. Erklärt wurde dieses Verhalten mit großen Aggregaten, die die Streuung bei kleinen Winkeln dominieren. Auch bei den Sternpolymeren könnten möglicherweise

Aggregate vorhanden sein, die allerdings erst bei höheren Konzentrationen so konzentriert vorliegen, daß es zu einer gekrümmten Streukurve kommt<sup>3</sup>.

Weitere mögliche Hinweise auf die Bildung von Aggregaten findet man in der dynamischen Lichtstreuung. Dabei wurden für Probe S13.1F1 bei der Konzentration  $c(1) = 1,370 \times 10^{-3}$  g/ml in 0,02 m NaBr ( $c_p/c_s = 0,729$ ) zwei Diffusionskoeffizienten gefunden. Dem langsamen Prozeß konnte bei einem Winkel von  $\theta = 90^\circ$  ein hydrodynamischer Radius  $R_h = 64,2$  nm zugeordnet werden, während der für den schnellen Prozeß mit  $R_h = 7,67$  nm deutlich kleiner ist. Da hier  $c_p/c_s > 0,1$  ist und man sich in einem Bereich befindet, in dem für andere Polyelektrolyte auch ein zweiter langsamer Diffusionskoeffizient ("slow mode") beobachtet wurde<sup>101,102</sup>, wurde die Salzkonzentration für die Lösung mit der Konzentration  $c(2) = 0,651 \times 10^{-3}$  g/ml erhöht, bis ein Verhältnis  $c_p/c_s = 0,013$  erreicht war. Aber auch hier wurden zwei Diffusionsprozesse beobachtet, denen zwei hydrodynamische Radien  $R_h(\text{langsamer Prozeß}) = 55,6$  nm und  $R_h(\text{schneller Prozeß}) = 7,17$  nm zugeordnet werden konnten. Auch bei diesen und bei weiteren Lösungen wurden im Laserstrahl Reflexe beobachtet. Bei vielen Lösungen konnten die Diffusionskoeffizienten nicht bestimmt werden, da die Streuintensität nie auf die Grundintensität abgesunken ist und die Messungen damit nicht auswertbar waren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß auch wenn die Proben makroskopisch gelöst schienen, diese nicht mit statischer und dynamische Lichtstreuung charakterisiert werden konnten. Das ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die Bildung von Aggregaten, die sowohl bei Sternpolymeren aus hoch- als auch aus niedermolekularen Precursoren vorkommen.

#### **4.3.2. Charakterisierung der verseiften Sternpolymere mit GPC gekoppelt mit mol-massensensitiven Detektoren**

Die verseiften Proben mit den breiten Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels wäßriger GPC, gekoppelt mit einem Viskosimeter und einem Lichtstredetektor bei einer Salzkonzentration von 0,1 mol/l  $\text{NaNO}_3$  untersucht. Bei dieser hohen Salzkonzentrationen sollten sich die Polyelektrolytsterne wie ungeladene Sternpolymere verhalten.

##### 4.3.2.1. Charakterisierung mit GPC-Viskositätskopplung

Alle Proben wurden zuerst bei einer Flußrate von 0,5 ml/min vermessen. Die Analyse der Daten konnte nicht wie bei den unverseiften Proben durchgeführt werden. Bei den Poly(*tert*-butylacrylat)-Sternen wurde, wie im experimentellen Teil beschrieben, die Konzentration im Streifen über die injizierte Masse bestimmt. Bei den Polyelektrolytsternen wurden mit dieser Auswertemethode extrem hohe Molekulargewichte im Bereich  $> 10^6$  g/mol selbst für die niedermolekularen Sternpolymere erhalten. Das läßt sich auf eine falsch zugeordnete

Konzentration im Streifen zurückführen. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, die dazu führen können, daß die injizierte Masse nicht gleich der eingewogenen ist, so daß eine falsche Konzentration im Streifen ermittelt wird. Zum einen kann die Probe nicht vollständig gelöst sein, auch wenn es makroskopisch den Anschein hat, so daß Material bereits im Filter hängen bleibt. Die schlechte Löslichkeit kann dabei auch durch die Bildung von hochmolekularen Aggregaten bedingt sein, wie sie schon im vorherigen Kapitel vermutet wurde. Zum anderen kann Adsorption des gelösten Polymeren am Säulenmaterial dazu führen, daß weniger Material detektiert wird als injiziert wurde. Beide Effekte können natürlich auch kombiniert auftreten.

Um näher zu untersuchen, ob das Chromatographieverhalten der untersuchten Polyelektrolyte auf die verzweigte Struktur zurückzuführen ist, wurden zwei lineare Poly(*tert*-butylacrylat)e mit breiter Molekulargewichtsverteilung analog zu den Sternpolymeren verseift und als Natriumsalze ausgefällt. Diese wurden dann bei verschiedenen Flußraten (0,5 ml/min und 1 ml/min) zusammen mit den verseiften Sternpolymeren vermessen, wobei bei der Einwage der Proben darauf geachtet wurde, daß alle Proben im selben Konzentrationsbereich liegen. Die universellen Kalibrierkurven wurden mit linearen Pullulanstandards erstellt und weichen nur wenig voneinander ab. Wie erwartet erhält man bei einer Flußrate von 0,5 ml/min eine bessere Auflösung.

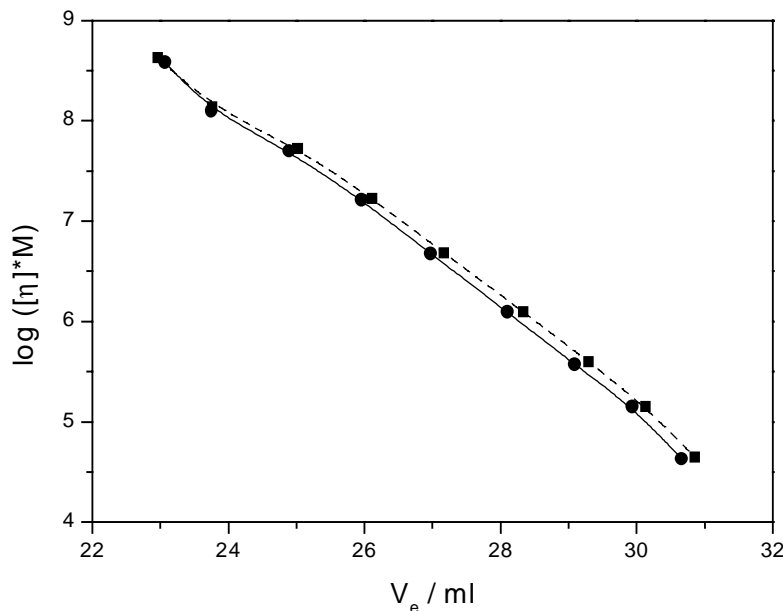


Abbildung 67: Vergleich der universellen Kalibrierkurven erstellt bei Flußraten von 0,5 (■) und 1,0 ml/min (●)

In Tabelle 23 sind die Flächen, die bei einer Flußrate von 0,5 ml/min zu den Signalen unter dem Konzentrationsdetektor gehören, aufgeführt. Weiterhin sind die Abweichungen angegeben, die bei einer Wiederholungsmessung derselben Flußrate beobachtet wurden sowie die Abweichungen gegenüber einer Messung bei einer höheren Flußrate (1,0 ml/min).

Tabelle 23: Flächen unter dem Konzentrationsdetektorsignal für zwei lineare Polyacrylsäuren sowie die verzweigten Polyacrylsäuren und Abweichungen bei Wiederholungsmessungen bzw. Messungen bei einer anderen Flußrate; Eluent: 0,1 molare wässrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung,  $c \approx 3,5 \text{ mg/ml}$

	niedermol Prec.		Hochmol. Prec.				lineare Polymere	
	S3.2 V	S4.2 V	S6.2 V	S7.2 V	S8.2 V	S11.3 V	NaPAA 1	NaPAA 2
Fläche 0,5 ml/min / $10^{-1}$	0,93	2,05	1,61	0,75	2,69	2,06	4,45	4,28
$\Delta$ 0,5ml/0,5ml / %	5	10	5	10	4	2	4	3
$\Delta$ 1ml/0,5ml / %	51	35	17	17	13	21	0	1

Auffällig ist, daß bei den beiden linearen Polyacrylsäuren insgesamt eine viel größere Peakfläche erhalten wird als bei den verzweigten; das ist gleichbedeutend mit mehr eluierter Masse für die linearen Proben. Bei Vergleichsmessungen mit derselben Flußrate (0,5 ml/min) findet man für alle Proben Abweichungen in der eluierten Masse von höchstens 10 %. Vergleicht man hingegen die Flächen unter den Peaks erhalten bei unterschiedlichen Flußraten, findet man bei den sternförmig verzweigten, im Gegensatz zu den linearen Polymeren, bei höherem Fluß deutlich mehr Masse. Daraus kann man schließen, daß die bei der Charakterisierung der Polyacrylsäure-Sternpolymere auftretenden Probleme, zumindest teilweise auf die Besonderheiten dieser Proben, wie Verzweigungen oder höhere Anteile an unpolaren Komponenten zurückzuführen sind. Ist Adsorption ein Hauptproblem bei der Chromatographie könnte die höhere Masse, die bei der höheren Flußrate gefunden wird darauf zurückzuführen sein, daß das Säulenmaterial durch die vorherigen Injekts bereits mit Material besetzt ist und deshalb weniger Probe auf der Säule hängen bleibt. Das hätte man allerdings auch schon bei der zweiten Messung bei 0,5 ml/min beobachten müssen. Sind hingegen hauptsächlich Aggregate für den Massenverlust verantwortlich, werden diese unter Umständen durch die höhere Flußrate aufgebrochen so daß weniger Polymer im Filter hängen bleibt.

Unter der Annahme, daß die linearen und die sternförmig verzweigten Polyacrylsäuren ähnliche Brechungsinkremente haben, wurde nun mit Hilfe der linearen Polymere eine Detektorkonstante  $K = dn/dc \cdot K_{RI}$  für Polyacrylsäure bestimmt. Mit dieser konnte dann die Konzentration im Streifen, die zur Berechnung der intrinsischen Viskosität notwendig ist, ermittelt werden und die Molekulargewichtsbestimmung korrekt erfolgen.

Abbildung 68 zeigt die Molekulargewichtsverteilungen der Probe S8.2 vor und nach der Verseifung, beide gemessen bei einer Flußrate von 0,5 ml/min. Bei der Probe vor der

Verseifung erkennt man deutlich drei Peaks, während die verseifte Probe nur zwei relativ breite Peaks erkennen läßt. Bei der verseiften Probe scheint der Anteil an Precursor deutlich höher zu sein als bei der unverseiften. Das kann aber auf die schlechtere Auflösung zurückgeführt werden. Paßt man die Kurve der verseiften Probe mit Hilfe zweier Gauß-Kurven an und bestimmt die Flächen zueinander, so erhält man bei der verseiften Proben einen Restprecursorgehalt von 14 % verglichen mit 19 % vorher. Dieser Wert ist allerdings nur eine grobe Abschätzung und mit einem relativ großen Fehler behaftet.

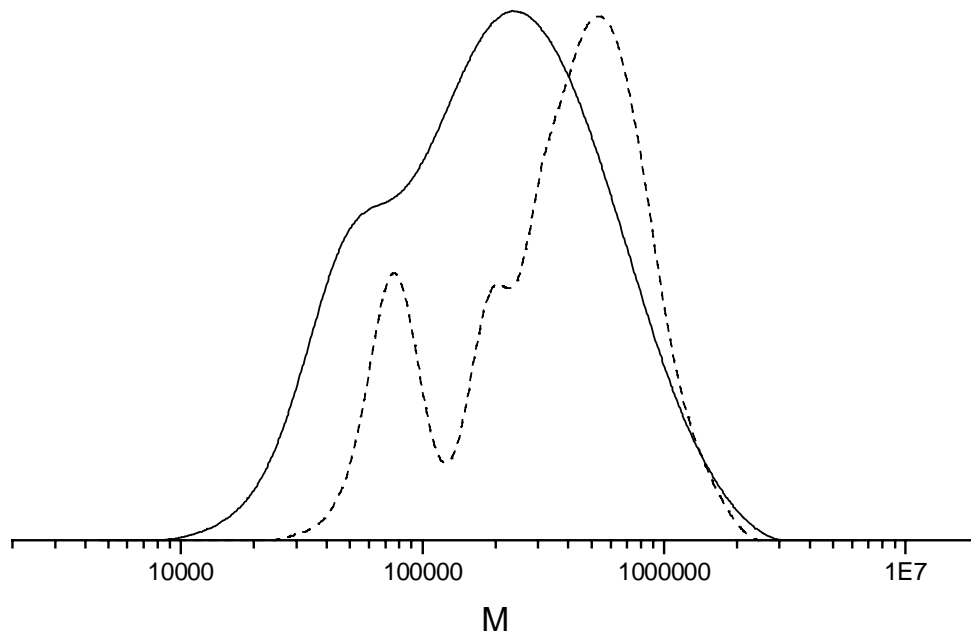


Abbildung 68: Molekulargewichtsverteilung der Probe SS.2 aus einem hochmolekularen Precursor vor (gemessen in THF, ----) und nach der Verseifung (gemessen in  $H_2O$  mit  $0,1 \text{ mol/l NaNO}_3$ , —), Flußrate:  $0,5 \text{ ml}$

Aus der Molekulargewichtsverteilung erkennt man deutlich, daß sowohl bei dem Precursor, als auch bei dem verseiften Sternpolymer das Molekulargewicht gegenüber der unverseiften Probe abgenommen hat. Dabei ist der Sternpolymerpeak der verseiften Probe deutlich breiter als der der unverseiften Probe. Der Molekulargewichtsbereich, in dem beide Proben enden, ist gleich.

Da bei den Messungen in wäßriger Lösung Precursor und das Sternpolymer nur sehr schlecht getrennt werden, erfolgte hier die Auswertung über die gesamte Probe. In der folgenden Tabelle 24 sind die bei den verschiedenen Flußraten bestimmten Molekulargewichte zusammengefaßt.

Tabelle 24: Mittels wäßriger GPC-Viskositätskopplung bei den Flußraten 0,5 ml/min und 1 ml/min bestimmte Molekulargewichte: Bei den Proben S3.2 V. und S4.2 V. waren die Viskositäten bei einer Flußrate von 0,5 ml zu niedrig, um mit dem Viskositätsdetektor Messungen mit einem guten Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten.

	$M_n \times 10^{-4}$ (0,5 ml)	$M_w \times 10^{-4}$ (0,5 ml)	$[\eta]$ ml/g (0,5 ml)	$M_n \times 10^{-4}$ (1,0 ml)	$M_w \times 10^{-4}$ (1,0 ml)	$[\eta]$ ml/g (1,0 ml).
NaPAA1	4,93	35,9	346	3,27	38,0	333
S3.2 V	-	-	-	3,51	9,70	32,8
S4.2 V	-	-	-	5,82	15,6	29,4
S6.2 V	10,2	23,8	167	12,6	33,8	153
S7.2 V	13,4	32,2	201	15,1	42,9	193
S8.2 V	11,7	31,8	203	13,9	46,6	183
S11.3 V	10,5	115	252	13,7	218	238

Die bei den verschiedenen Flußraten gemessenen intrinsischen Viskositäten unterscheiden sich nur wenig. Die Abweichungen liegen bei höchstens 11 %. Im Gegensatz dazu, und anders als bei den unverseiften Proben, findet man deutliche Unterschiede in den Molekulargewichten bestimmt bei unterschiedlichen Flüssen. Die Molekulargewichte, die bei der höheren Flußrate erhalten wurden, sind ca. 40 % höher als die bei der niedrigen Flußrate bestimmten. Bei Probe S11.3, der Probe bei der die "jointed stars" auftraten, findet man sogar noch größere Abweichungen. Vergleicht man bei dieser Probe die Molekulargewichtsverteilungen der verseiften und der unverseiften Probe, stellt man fest, daß durch die Verseifung im hochmolekularen Bereich ein neuer Peak entstanden ist. Im niedermolekularen Bereich erkennt man bei beiden Proben den restlichen Precursor sowie den eigentlichen Sternpolymerpeak. Diese beiden Peaks sind wie erwartet zu niedrigeren Molekulargewichten hin verschoben. Der im hochmolekularen neu entstandene Peak hat im Maximum etwa dasselbe Molekulargewicht wie die "jointed stars" der unverseiften Probe. Auch hier handelt es sich wahrscheinlich um gekoppelte Sterne, diese können hier aber nur über die Cores gekoppelt haben. Durch thermische Initiierung können die nicht umgesetzten Doppelbindungen während der Verseifung miteinander reagiert haben, ohne daß dabei die gesamte Probe vernetzte.

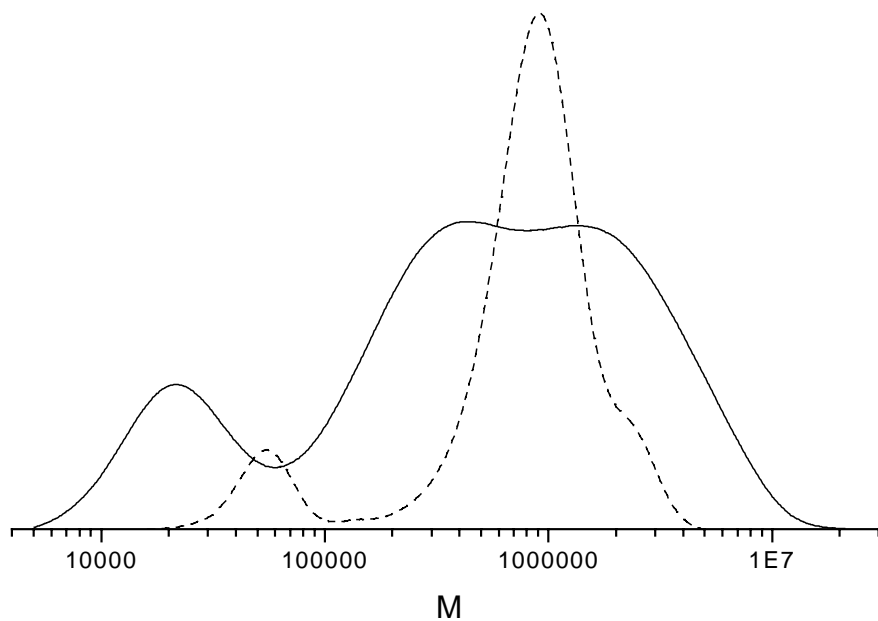


Abbildung 69: Molekulargewichtsverteilung der Probe S11.3 aus einem hochmolekularen Precursor vor (gemessen in THF, ) und nach der Verseifung (gemessen in H<sub>2</sub>O mit 0,1 mol/l NaNO<sub>3</sub>, ), Flußrate 0,5 ml

Bei allen anderen Proben findet man keine Hinweise auf Stern-Stern-Kopplung; die erhaltenen Molekulargewichte für die verseiften Proben sind immer niedriger als die der unverseiften und im hochmolekularen sind keine neuen Peaks hinzugekommen. Die Relevanz der Werte wird gemeinsam mit den Ergebnissen der GPC-Lichtstreuungsmessungen in Kapitel 4.3.3 diskutiert.

### Molekulargewichtsabhängigkeit der intrinsischen Viskosität

Ein erster Vergleich der verseiften und unverseiften Proben zeigt, daß die Polyelektrolytsternpolymere eine ca. 2,5x höhere intrinsische Viskosität haben als die unverseiften Sternpolymere. Die folgende Abbildung 70 zeigt exemplarisch den Verlauf von  $\log [\eta]$  mit dem Logarithmus des Molekulargewichts für ein Sternpolymer aus einem hochmolekularen Precursor vor und nach der Verseifung. Die Steigungen, die man für die wasserlöslichen Polymere findet sind zwar alle sehr niedrig, die Werte liegen aber immer über den Werten, die für die entsprechenden nicht-ionischen Sterne gefundenen werden. Die höhere Steigung bei den ionischen Sternen ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Zunahme der Viskosität bei der Anlagerung eines weiteren Armes. Das bei den nicht-ionischen Sternpolymeren gefundene Maximum in der intrinsischen Viskosität ist bei den Polyelektrolytsternpolymeren nicht erkennbar, möglicherweise aber zu höheren Armzahlen hin verschoben.

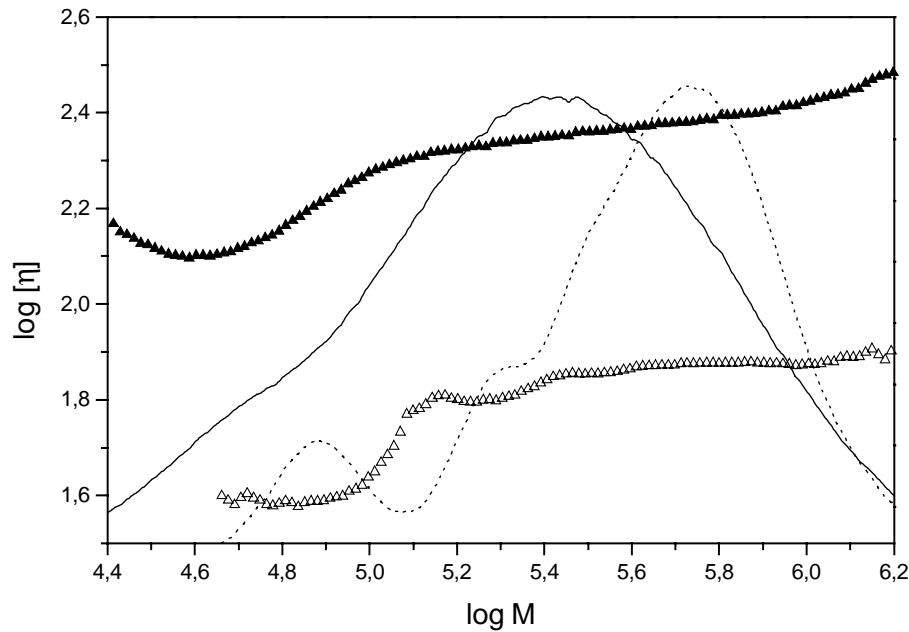


Abbildung 70: Vergleich der intrinsischen und spezifischen Viskosität des Sternpolymeren S8.2 vor ( $\Delta$ :  $[\eta]$ , ... spezifische Viskosität) und nach ( $\blacktriangle$ :  $[\eta]$ , — spezifische Viskosität) der Verseifung.

Wenn nur die Steigungen in der doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität gegen das Molekulargewicht verglichen werden, ist eine genaue Aussage über Unterschiede zwischen ionischen und nicht-ionischen Molekülen nicht möglich. Bei der Diskussion der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß hier unterschiedliche Polymerarten vorliegen. Bei den verseiften Sternen ist das entsprechende lineare Analogon nicht Poly(*tert*-butylacrylat), sondern das Natriumsalz der Polyacrylsäure. Da schon die beiden Vergleichspolymere unterschiedliche Mark-Houwink-Koeffizienten aufweisen, eignet sich zum direkten Vergleich nicht der Mark-Houwink-Koeffizient  $\alpha$  der Sternpolymere, sondern der Schrumpfungparameter  $g'$ , bei dem  $[\eta]$  ins Verhältnis zum linearen Vergleichspolymer gesetzt wurde.

Wie bei den unverseiften Proben wurden zuerst mittels einer breiten Probe (NaPAA2) die Mark-Houwink-Koeffizienten bestimmt. Da hier bei den unterschiedlichen Messungen größere Abweichungen gefunden wurden, erfolgt die Bestimmung der Koeffizienten letztendlich aus dem Mark-Houwink-Plot linearer Natrium-Polyacrylatstandards mit enger Molekulargewichtsverteilung. Diese wurden aus anionischer Polymerisation erhaltenem Poly(*tert*-butylacrylat) durch Verseifung mit HCl hergestellt. Die Proben wurden zusammen mit den Polyelektrolytsternpolymeren vermessen und analog der schon beschriebenen Methode ausgewertet. Aus der doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität gegen das Molekulargewicht erhält man nach linearer Regression für die Koeffizienten  $K = 3,23 \cdot 10^{-3}$  ml/g und  $\alpha = 0,892$ .

Intrinsische Viskosität und Molekulargewicht der Standards sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. Für die Proben wurde zudem der Trägheitsradius über

$$R_g = \left( \frac{[\eta] \cdot M}{6^{3/2} \cdot \phi} \right)^{1/3} \quad \text{mit } \phi = 2,86 \cdot 10^{23} \text{ l/mol}$$

berechnet, um die entsprechenden Koeffizienten aus der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht zu bestimmen. Diese werden später bei der Auswertung der Lichtstreuungsmessungen benötigt.

Tabelle 25: Molekulargewichte, Trägheitsradien und intrinsische Viskositäten der linearen Polyacrylsäuren (Natriumsalze) zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten und der entsprechenden Parameter für die GPC-MALLS

Probe	$M_w \times 10^{-4}$ g/mol	$[\eta]$ / ml/g	$R_g$ / nm
NaPAA 16	1,60	20,49	4,3
NaPAA 47	4,75	45,43	8,0
NaPAA 90	9,05	77,73	11,9
NaPAA 270	27,9	216,1	24,1
NaPAA 467	46,7	432,6	36,4
NaPAA 780	78,2	583,5	47,7

Mit den Mark-Houwink-Koeffizienten wurden die  $g'$ -Werte der verschiedenen Sternpolymere bestimmt. In Abbildung 71 sind die Schrumpfungparameter der Polyelektrolytsterne und der entsprechenden unverseiften Sterne in Abhängigkeit von der Armzahl aufgetragen. Die Armzahl wurde unter Berücksichtigung des Core-Anteils berechnet; das Molekulargewicht der Arme der verseiften Polymere wurde aus dem Precursormolekulargewicht berechnet (vgl. Seite 104).

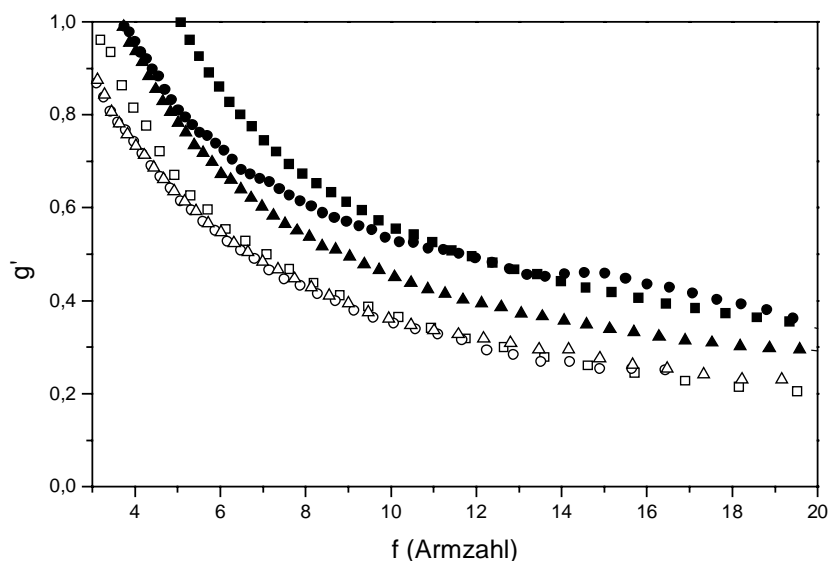


Abbildung 71: Schrumpfungsfaktoren  $g'$  für verseifte (geschlossene Symbole) und unverseifte (offene Symbole) Sternpolymere, ●: S7.2, ▲: S8.2, ■: S11.3

In Abbildung 71 erkennt man die in Kapitel 4.2.2 schon beschriebene gute Übereinstimmung bei den unverseiften Proben, während die Daten der verseiften Sterne stärker voneinander abweichen. Der Verlauf der Kurven ist bei ionischen und nicht-ionischen Sternpolymeren ähnlich. Die Schrumpfungsfaktoren der verseiften Polymere weichen allerdings deutlich zu höheren Werten hin ab. Das bedeutet, daß die intrinsischen Viskositäten der ionischen Polymere durch die Verzweigung weniger stark abnehmen als die der nicht-ionischen Sterne. Die Konsequenzen dieser Beobachtung werden im nachfolgenden Kapitel 4.3.2.2 nach den Lichtstreuergebnissen diskutiert.

#### 4.3.2.2. Charakterisierung mit GPC-MALLS

Die GPC-MALLS-Messungen wurden bei einer Flußrate von 1 ml/min durchgeführt. Als Eluent wurde eine wässrige 0,1 mol Natriumnitrat-Lösung verwendet. Die Proben wurden, wie vorher die unverseiften Proben auch, mittels der vorher bestimmten Detektorkonstante und dem gemessenen Brechungsinkrement ausgewertet. Unter der Annahme, daß das Brechungsinkrement sich nicht mit der Struktur ändert, wurde dieses bei einer online-Messung des Natriumsalzes einer linearen Polyacrylsäure (NaPAA1) bestimmt. Für die verzweigten Polymere selbst wurde kein  $dn/dc$  bestimmt, da bei den GPC-Viskositätsmessungen gezeigt werden konnte, daß die Proben nicht vollständig eluieren. Somit ist die Konzentration, die zur  $dn/dc$ -Bestimmung notwendig ist, nicht bekannt.

Die MALLS-Messungen wurden bei einer Wellenlänge  $\lambda = 488$  nm durchgeführt, für das Brechungsinkrement wurde  $dn/dc = 0,140$  eingesetzt. Dieser Wert ist in recht guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von Brüssau et al.<sup>74</sup>, die bei einer Salzkonzentration von 0,3 mol  $\text{NaNO}_3$  und bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 633$  nm das Brechungsinkrement von Natrium-Polyacrylat mit  $dn/dc = 0,162$  bestimmten.

Bei der Auswertung berechnet die Software aus dem Brechungsinkrement und der Detektorkonstante die theoretisch injizierte Masse. In der folgenden Tabelle 26 sind neben den Molekulargewichtsmittelwerten und dem z-Mittel des Trägheitsradius auch noch die Abweichungen der theoretisch injizierten Massen von den aus den Einwaagekonzentrationen berechneten Werten angegeben.

Tabelle 26: Molekulargewichtsmittelwerte, z-Mittel des Trägheitsradius und Massenbilanz erhalten mittels GPC-MALLS für die verseiften Sternpolymere. Bei der Massenbilanz wurden die aus der Gerätekonstante und dem  $dn/dc$  berechneten Massen mit den eingewogenen Massen verglichen.

Probe	$M_n \times 10^{-4}$ (1,0 ml)	$M_w \times 10^{-4}$ (1,0 ml)	$\langle R_g \rangle_z / \text{nm}$	Massenbilanz berechnet/Einwaage
S2.2	6,07	7,01	-	-51%
S3.2	8,46	9,30	20,3	-39%
S4.2	9,76	11,2	22,4	-41%
S6.2	19,1	26,1	29,0	-72%
S7.2	30,0	40,0	31,2	-26%
S8.2	29,9	41,8	27,8	-40%
S11.3	136	262	65,8	-89%

Die Messungen der verseiften Sternpolymeren waren, verglichen mit den Messungen der unverseiften Proben, deutlich einfacher auszuwerten, da die Signale aufgrund des höheren Brechungsinkrements viel weniger verrauscht waren. Auch bei den Sternpolymeren aus niedermolekularen Precursoren (Proben S2- S4) erhielt man noch Messungen mit einem guten Signal-Rauschverhältnis. Betrachtet man allerdings die bei den Messungen erhaltenen Kalibrierkurven, so stellt man fest, daß diese zum Teil nicht die erwartete Abnahme des Molekulargewichts mit dem Elutionsvolumen zeigen. Die Kurven haben teilweise nur sehr flache Steigungen, bei einigen findet man sogar stellenweise eine Zunahme des Molekulargewichts mit dem Elutionsvolumen. Bei der doppellogarithmischen Auftragung der Trägheitsradien gegen das Molekulargewicht beobachtet man bei einigen Proben u-förmig gekrümmte Kurven, wie sie auch schon von Wintermantel et al.<sup>103</sup> für Polystyrolmikrogele beobachtet wurden. Gerle et al.<sup>104</sup> erklärten die gekrümmten Kurven, die sie für ihre zylindrischen Bürsten erhielten, damit, daß die hochmolekularen Teilchen nicht durch die Poren zurückgehalten werden, sondern auch durch die Lücken zwischen den einzelnen Gelpartikeln. Das würde zu einer Verzögerung der Elution führen. Allerdings sind die von Gerle et al. untersuchten Polymere stäbchenförmig und damit steifer als die hier vermessenen Sternpolymere, so daß diese leichter "verhaken" können.

Abbildung 72 zeigt die doppellogarithmische Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht für die Proben S11.3., S6.2. und S8.2. Bei den Proben S11.3. und S6.2. findet man u-förmig gekrümmte Auftragungen (diese Proben haben auch gekrümmte Kalibrierkurven), während Probe S8.2 den erwarteten Verlauf zeigt.

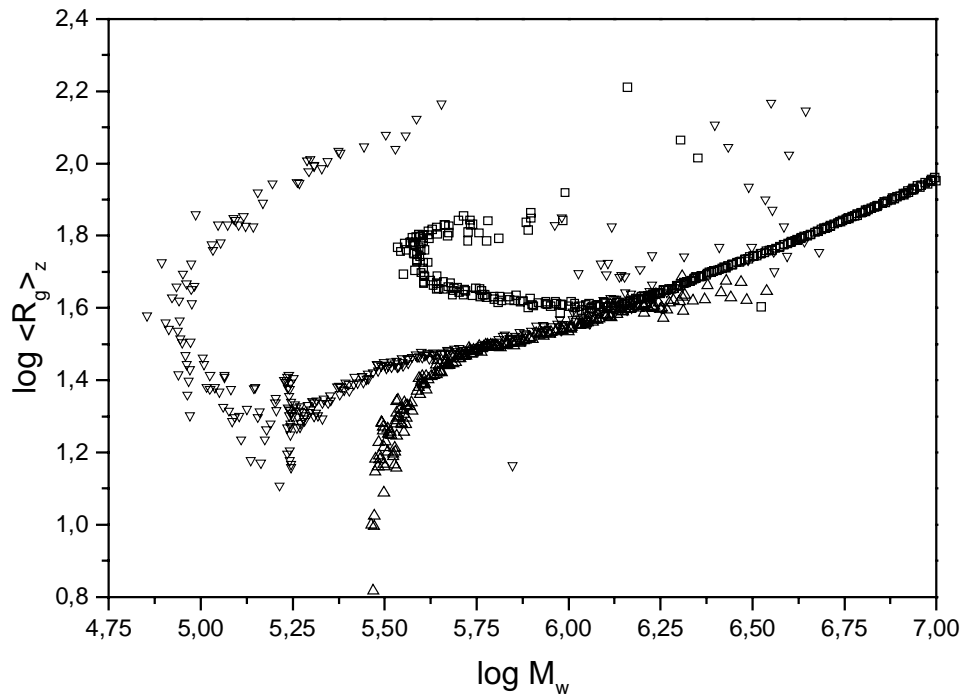


Abbildung 72: Doppellogarithmische Auftragung des z-Mittels des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht der Proben S11.3 ( $\square$ ), S6.2 ( $\nabla$ ) und S8.2 ( $\triangle$ ).

Eine mögliche Erklärung der Kurvenform ist, daß die Trennung nicht ausschließlich durch Größenausschluß erfolgt sondern auch durch Adsorptionseffekte beeinflusst wird. Findet auch Adsorption am Säulenmaterial statt führt das dazu, daß die Moleküle später eluieren als bei reinem GPC-Mechanismus erwartet. Da hochmolekulare Polymere durch Adsorption stärker zurückgehalten werden und niedermolekulare Moleküle durch Größenausschluß kommt es zur Coelution, wenn beide Trennmechanismen nebeneinander vorliegen. Für die Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte hat das zur Folge, daß  $M_n$  nicht mehr korrekt bestimmt werden kann, da die einzelnen chromatographischen Fraktionen nicht monodispers sind.  $M_w$  wird unter der Annahme von vernachlässigbaren Konzentrationen richtig bestimmt, wenn das Brechungsinkrement korrekt ist.

Wie bei den GPC-Viskositätsmessungen auch wird bei den GPC-MALLS-Messungen deutlich weniger Masse detektiert als injiziert wurde. Ob neben Adsorption auf der Säule auch das Zurückhalten von großen Aggregaten im Filter die Ursache dafür ist, läßt sich aus den vorhandenen Messungen nicht genau feststellen. Um das zu untersuchen, könnten Messungen bei verschiedenen Temperaturen und auf verschiedenen Säulenmaterialien durchgeführt werden.

### Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius

Wie bereits gezeigt, wurden zum Teil u-förmige Beziehungen in der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht gefunden. Da bei einigen Proben keine chromatographisch getrennten Streifen vorlagen, ist die Bestimmung von  $\alpha_s$  und  $g$  über den gesamten Molekulargewichtsbereich nicht sinnvoll. Bei den Proben, bei denen ein linearer Zusammenhang vorlag, wurde  $\alpha_s$  direkt bestimmt; bei den Proben mit den u-förmigen Kurven wurde die Steigung des linearen Bereichs bei hohen Elutionsvolumina bestimmt.

So wie bei den Viskositätsmessungen für die ionischen Sternpolymere höhere intrinsische Viskositäten gefunden wurden, so mißt man hier auch höhere Trägheitsradien. Die  $\alpha_s$ -Werte der verseiften Proben liegen immer höher als die für die entsprechenden nicht-ionischen Sterne. Abbildung 73 zeigt exemplarisch im Vergleich die doppellogarithmische Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht für Probe S8.2 vor und nach der Verseifung.

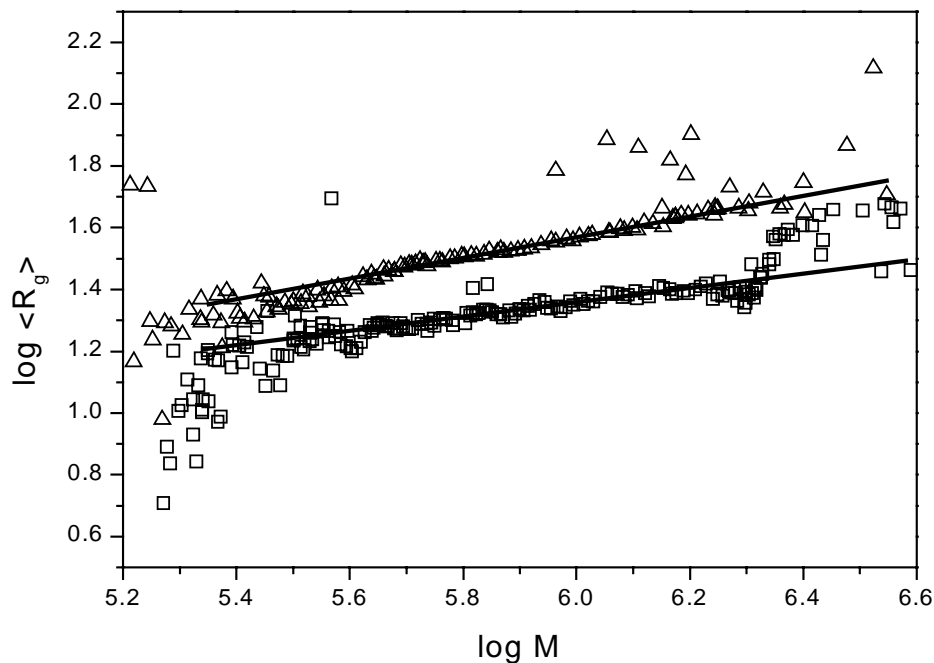


Abbildung 73: Vergleich der Trägheitsradien in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für die Probe S8.2 vor (□) und nach der Verseifung (△).

In Tabelle 27 sind die Trägheitsradien und Steigungen für die verseiften und unverseiften Polymere zusammengefaßt. Die  $\alpha_s$ -Werte für die unverseiften Sterne wurden schon diskutiert, die für die Polyelektrolysternpolymere erhaltenen Werte liegen alle eher im Bereich von Kugeln mit einer konstanten Dichte ( $\alpha_s = 0,33$ ) als in dem von Daoud und Cotton vorhergesagten Bereich  $\alpha_s = 0,2$ . Der sehr hohe Wert der Probe S11.3 wurde für die über den Core gekoppelten Sterne bestimmt.

Tabelle 27: Trägheitsradien und Steigungen der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht für die verseiften und unverseiften Sternpolymere

	S6.2	S7.2	S8.2	S11.3
$\langle R_g \rangle_z$ / nm (verseift)	29,0	31,2	27,8	65,8
$\langle R_g \rangle_z$ / nm (unverseift)	$21,6 \pm 3,6$	$23,4 \pm 3,3$	$21,3 \pm 2,2$	$26,4 \pm 1,2$
$\alpha_s$ (verseift)	$0,26 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$
$\alpha_s$ (unverseift)	$0,17 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,01$

Die Aussage, die man aus den Werten der obigen Tabelle treffen kann, ist, daß die ionischen Sterne in wässriger Lösung größer sind und das Hinzufügen eines Arms zu einer stärkeren Erhöhung des Trägheitsradius führt als bei den nicht-ionischen Polymeren. Hierbei wird allerdings noch nicht beachtet, daß sich lineares Poly(*tert*-butylacrylat) und lineare Polyacrylsäure auch unterschiedlich verhalten und für den Trägheitsradius unterschiedliche Molekulargewichtsabhängigkeiten zeigen. Um das zu berücksichtigen, muß, wie bei den GPC-Viskositätsmessungen auch, der Schrumpfungsfaktor bestimmt werden. Dafür wurden zunächst die Koeffizienten aus der Auftragung  $\log R_g$  gegen  $\log M$  (vgl. Tabelle 25) bestimmt, die zur Berechnung des Trägheitsradien der entsprechenden linearen Polyacrylsäuren notwendig sind. Man erhält dabei  $K_s = 9,20 \cdot 10^{-3}$  1/nm und  $\alpha_s = 0,631$ . Aus den Quadraten der berechneten Trägheitsradien der linearen Polymere und den gemessenen der verzweigten Polymere wurde dann für jeden Streifen der Schrumpfungsfaktor  $g$  bestimmt. Dieser wurde aufgetragen gegen die berechnete Armzahl (vgl. Kapitel 4.3.2.1). Abbildung 74 zeigt den Verlauf von  $g$  mit der Armzahl  $f$  für verschiedene Sternpolymere vor und nach der Verseifung.

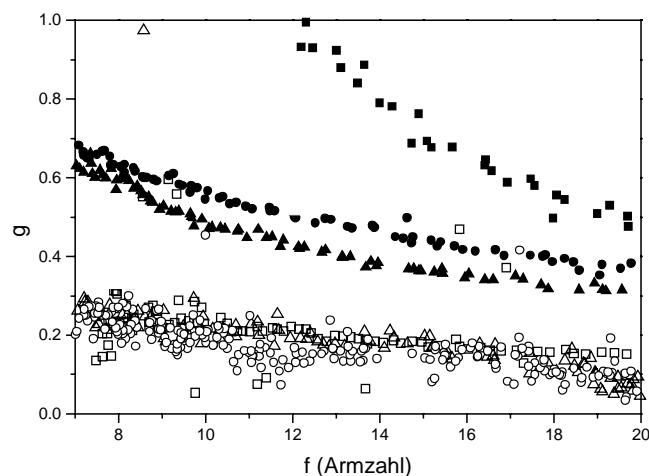


Abbildung 74: Schrumpfungsfaktoren  $g$  für verseifte (geschlossene Symbole) und unverseifte (offene Symbole) Sternpolymere, ●: S7.2, ▲: S8.2, ■: S11.3. Ab einer Armzahl von  $f = 8$  befindet man sich für die Proben S7.2 und S8.2 im Bereich in dem  $\log R_g$  linear mit  $\log M$  steigt.

Wie bei den GPC-Viskositätsmessungen auch liegen die erhaltenen Schrumpfungparameter der verseiften Polymere deutlich über denen der unverseiften. Das bedeutet, daß die Schrumpfung, die die verseiften Proben durch die Verzweigung erfahren, geringer ist als bei den neutralen Sternpolymeren. Das ist zurückzuführen auf die hohe Segmentdichte in sternförmigen Strukturen, die eine hohe Ladungsdichte in den Polyelektrolytsternen zur Folge hat. Diese führt wiederum dazu, daß die vorhandenen Arme sich stärker strecken müssen, wenn erneut Ladung durch Anlagern eines weiteren Arms in das Molekül gebracht wird. Die stärkere Streckung der Arme führt dann zu höheren Trägheitsradien und einer höheren intrinsischen Viskosität. Dabei bleibt noch anzumerken, daß die Messungen bei einer Salzkonzentration ausgeführt wurden, die die Polyelektrolyteigenschaften normalerweise zurückdrängen sollten. Untersucht werden müßte noch, ob eine Erhöhung der Salzkonzentration nur dazu führt, daß lineare Polyacrylsäure und Polyacrylsäuresterne kleinere Dimensionen einnehmen, oder auch eine Abnahme der Schrumpfungsfaktoren bewirkt. Dazu müßte allerdings erst eine wechselwirkungsfreie Chromatographie möglich sein.

#### 4.3.3. Diskussion der Ergebnisse für die verseiften Sternpolymere

Die Charakterisierung der verseiften Sternpolymere mit GPC-MALLS war aufgrund des besseren Kontrastes deutlich einfacher als die der unverseiften. Probleme ergaben sich vermutlich durch die Bildung von Aggregaten sowie möglicherweise auch durch Adsorption auf dem Säulenmaterial. Dabei gibt es auch bei linearer Polyacrylsäure (Natriumsalze) noch einige ungelöste Phänomene. Bei der Untersuchung von Natrium-Polyacrylatstandards mittels dynamischer Lichtstreuung fanden Huber et al.<sup>105</sup> zwei in der Größe sehr verschiedene hydrodynamische Radien und ein  $M_w$ , das um ein Vielfaches über den angegebenen Molekulargewichten lag. Diese Beobachtungen wurden allerdings nur bei Proben gemacht, die durch Verseifung aus anionisch polymerisiertem Poly(*tert*-butylacrylat) hergestellt wurden. Wurden die Proben aus radikalisch synthetisierter Polyacrylsäure durch Fraktionierung hergestellt, findet man dieses Phänomen nicht. Koppelt man die Lichtstreuung mit GPC, so findet man Trägheitsradien und Molekulargewichtsmittelwerte im erwarteten Bereich<sup>106</sup>. Prinzipiell wurden diese Ergebnisse auch für die verseiften Sternpolymere gefunden. Mit statischer und dynamischer Lichtstreuung wurden sehr hohe Trägheitsradien und  $M_w$ -Werte gefunden, bei den GPC-MALLS- und Viskositätsmessungen hingegen lagen die ermittelten Werte in dem Bereich, den man aufgrund der Vorkenntnisse der Proben erwarten würde. Als Erklärung wurde in beiden Fällen die Bildung von Aggregaten angeführt, die bei den mit GPC gekoppelten Messungen aufgrund der in der Säule wirkenden Scherkräfte aufgebrochen werden. Bei den Messungen wird zudem die Konzentration durch die Auftrennung stark herabgesetzt, so daß sich möglicherweise keine neuen Aggregate mehr bilden können. Bei den Sternpolymeren kam es aber noch zu einigen zusätzlichen Problemen.

Hier scheint aufgrund des größeren Anteils an unpolaren Gruppen die Aggregation noch stärker ausgeprägt zu sein. Bei den statischen und dynamischen Messungen wurden starke Reflexe beobachtet und bei den GPC-Messungen wurde nur ein Bruchteil der Masse detektiert, wobei bei den Messungen bei einer höheren Flußrate mehr eluierte Masse gefunden wurde. Besonders deutlich ist der Unterschied in der detektierten Masse bei den Viskositätsmessungen der Sternpolymeren aus niedermolekularen Precursoren, bei denen der Massenanteil an unpolaren Gruppen auch besonders hoch ist. Zudem kommt es wahrscheinlich noch zu Adsorption am Säulenmaterial. Dafür spricht die Tatsache, daß bei den GPC-MALLS-Messungen für die Polyelektrolyt-Sterne bei der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht u-förmige Kurven gefunden wurden. Damit liegt die Vermutung nahe, daß die Trennung nicht ausschließlich nach Größenausschluß erfolgt.

Wie in Kapitel 4.3.2.2 schon dargelegt, sollte, auch wenn kein reiner GPC-Trennmechanismus vorliegt, zumindest die Bestimmung von  $M_w$  mit GPC-MALLS-Messungen möglich sein. Dazu muß allerdings das Brechungsinkrement korrekt bestimmt sein. Die Bestimmung von  $M_n$  ist mit GPC-MALLS-Messungen nur möglich, wenn Trennung in monodisperse Streifen erfolgt. Bei den GPC-Viskositätsmessungen sind monodisperse Streifen und wechselwirkungsfreie Chromatographie Grundvoraussetzungen zur Bestimmung von beiden Mittelwerten.

In Tabelle 28 sind zum Vergleich mit den berechneten Molekulargewichten nochmals die mit molmassensensitiven Detektoren bestimmten Mittelwerte angegeben.

Tabelle 28: Vergleich der Molekulargewichte aus GPC-Viskosimetrie und GPC-MALLS mit den theoretisch berechneten Werten

	berechnet		GPC-Visko (0,5 ml/min)		GPC-Visko (1 ml/min)		GPC-MALLS (1 ml/min)	
	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$
S3.2	5,20	8,56	-	-	3,51	9,70	8,46	9,30
S4.2	5,83	9,90	-	-	5,82	15,6	9,76	11,2
S6.2	11,0	20,7	10,2	23,8	12,6	33,8	19,1	26,1
S7.2	13,1	27,6	13,4	32,2	15,1	42,9	30,0	40,0
S8.2	15,6	33,6	11,7	31,8	13,9	46,6	29,9	41,8

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen von GPC-MALLS und GPC-Viskosimetrie sind jeweils in sich schlüssig. Für die höhermolekularen Proben findet man bis auf eine Ausnahme (S8.2; 0,5 ml/min Flußrate) auch höhere Molekulargewichtsmittelwerte.

Allerdings sind die gemessenen Werte auch immer höher als die berechneten. Die mittels Lichtstreuung erhaltenen  $M_w$ -Werte liegen immer zwischen den mit Viskositätsmessungen unterschiedlicher Flußrate bestimmten Molekulargewichten. Die Abweichungen für  $M_w$  zwischen den berechneten und den Lichtstreuwerten beträgt bis zu 45 % (S7.2). Sollte das Brechungsinkrement von verzweigten Polyacrylsäuren höher sein als das für lineare bestimmte, werden die Abweichungen kleiner. Liegt das Brechungsinkrement hingegen noch tiefer, sind die Abweichungen von den berechneten Werten größer.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Bildung von Aggregaten die Charakterisierung der Polyacrylsäure-Sternpolymere deutlich erschwert. Bei der Nutzung von GPC, gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren, werden die Probleme zum Teil umgangen, da hier die Aggregate aufbrechen oder zurückgehalten werden. Allerdings kam hier erschwerend hinzu, daß zumindest teilweise Adsorption vorliegt. Um diese zu umgehen, müßten andere Säulenmaterialien getestet werden oder auch Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt werden. Die Ursache für die Bildung der Aggregate konnte nicht definitiv geklärt werden. Sie kann nicht auf unvollständige Verseifung zurückgeführt werden, da die NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf *tert*-Butylgruppen enthalten (siehe Kapitel 4.1.2.8). Deshalb findet die Aggregation wahrscheinlich über den Core bzw. über die unpolaren Endgruppen der Arme statt. Polarere Initiatoren und Core-Materialien wären darum geeigneter zur Synthese von wasserlöslichen Sternpolymeren.

## 5. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

$f_n$	mittlere Armzahl (Zahlenmittel), $M_n(\text{Stern})/M_n(\text{Precursor}) \cdot w(\text{Arm})$	$f_w'$	mittlere Armzahl (unkorrigiert) $M_w(\text{Stern})/M_w(\text{Precursor})$
$f_w$	mittlere Armzahl (Gewichtsmittel) $M_w(\text{Stern})/M_n(\text{Precursor}) \cdot w(\text{Arm})$	$f_w'(\text{korr})$	mittlere Armzahl (korrigiert) $M_w(\text{Stern})/M_w(\text{Precursor}) \cdot (1-w(\text{core}))$
$w(\text{Arm})$	Gewichtsbruch des eingebauten Precursors	$w(\text{core})$	Gewichtsbruch des Cores
$\langle R_g^2 \rangle_z$	Trägheitsradius (z-Mittel)	DPE	1,1-Diphenylethylen
$A_2$	2. Virialkoeffizient	EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
$\eta_{\text{spez}}$	spezifische Viskosität	DVB	Divinylbenzol
$[\eta]$	intrinsische Viskosität	THF	Tetrahydrofuran
$\Delta V$	Streifenbreite des chromato-graphischen Streifens in ml	GPC	Gelpermeationschromatographie
$V_e$	Elutionsvolumen	$V_h$	hydrodynamisches Volumen
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichts	$M_i$	Molekulargewicht im Streifen i
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts	$k_{RI}$	Gerätekonstante des Refraktometers (abhängig von Wellenlänge und Lösungsmittel)
$\alpha$	Mark-Houwink-Koeffizient	$\phi$	Flory Konstante $2,86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (cgs-System)
$K$	Mark-Houwink-Koeffizient	$g$	$\left( \frac{\langle R_g^2 \rangle_v}{\langle R_g^2 \rangle_{lin}} \right)_M$
$\alpha_s$	Exponent der $R_g(M)$ -Auftragung	$g'$	$\left( \frac{[\eta]_v}{[\eta]_{lin}} \right)_M$
$K_s$	Koeffizient der $R_g(M)$ -Auftragung	$h$	$\left( \frac{(R_h)_v}{(R_h)_{lin}} \right)_M$
$m_{inj}$	injizierte Probenmenge	$f$	Armzahl
$dn/dc$	spezifisches Brechungsincrement des Polymeren	$NNRW$	Non Reversal Random Walk
$\lambda$	Wellenlänge	$SAW$	Self Avoiding Walk

## **6. Danksagung**

## 7. Literaturverzeichnis

- 1) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 138 (1990)
- 2) J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2709 (1948)
- 3) H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötzt, B. Philipp, C. Seidel, D. Stscherbina, "Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application", Hanser Verlag, München 1994
- 4) J. W. Mays, *Polym. Commun.* **31**, 170 (1990)
- 5) E. Amis, *Prepr., Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Eng. Div.* **77**, 230 (1997)
- 6) M. Antonietti, A. Briel, S. Förster, *Macromolecules* **30**, 2700-2704 (1997)
- 7) M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. J. Bueche, *J Polym. Sci.* **57**, 471 (1962)
- 8) J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **5**, 385 (1972)
- 9) N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules* **13**, 1914 (1980)
- 10) J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **26**, 4324 (1993)
- 11) T. A. Orofino, F. Wenger, *J. Phys. Chem.* **67**, 566 (1963)
- 12) S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **30**, 89 (1979)
- 13) K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti, *Macromolecules* **32**, 6526 (1999)
- 14) S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **31**, 7218 (1998)
- 15) G. D. Andrews, L. R. Melby, "New Monomers and Polymers" in: , , B. M. Culbertson and C. U. J. Pittman Eds., Plenum, New York 1984, p. 357
- 16) T. Q. Nguyen, H. H. Kausch, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 391 (1985)
- 17) K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, M. Tsubota, *Polymer Bull. (Berlin)* **36**, 399 (1996)
- 18) J. Feldthusen, Dissertation, Universität Mainz 1998
- 19) J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **31**, 557 (1998)
- 20) J. Ueda, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **31**, 6762 (1998)
- 21) N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci., Part A.* **37**, 857 (1999)
- 22) R. P. Quirk, T. Yoo, B. Lee, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem* **A31(8)**, 911 (1994)
- 23) Y. C. Bae, R. Faust, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **39**, 621 (1998)
- 24) H. Eschwey, W. Burchard, *Polymer* **16**, 180 (1975)
- 25) M. C. Crossman, D. M. Haddleton, *Macromol. Symp.* **132**, 187 (1998)
- 26) V. Efstratiadis, G. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Li, Y. Wan, J. W. Mays, *Polym. Int.* **33**, 171 (1994)
- 27) D. J. Worsfold, J. G. Zilliox, P. Rempp, *Can. J. Chem.* **47**, 3379 (1969)
- 28) F. A. Taromi, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **190**, 1791 (1989)
- 29) R. N. Young, L. J. Fetters, *Macromolecules* **11**, 899 (1978)
- 30) L. K. Bi, L. J. Fetters, *Macromolecules* **9**, 732 (1976)
- 31) R. F. Storey, K. A. Shoemake, *J. Polym. Sci., Part A* **36**, 471 (1998)
- 32) R. F. Storey, K. A. Shoemake, B. J. Chisholm, *J Polym. Sci.: Part A: polymer Chemistry* **34**, 2003-2017 (1996)
- 33) J.-G. Zilliox, P. Rempp, J. Parrod, *J Polym. Sci.: Part C* **22**, 145-156 (1968)
- 34) PCT Patent WO 86/00626 (1986), E. I. du Pont de Nemours & Co., inv. J. H. Spinelli
- 35) P. Lang, W. Burchard, M. S. Wolfe, H. J. Spinelli, L. Page, *Macromolecules* **24**, 1306 (1991)

- 36) J. A. Simms, *Rubber Chemistry And Technology* **64**, 139 (1991)
- 37) J. Leseq, M. Millequant, M. Patin, P. Teyssie, *Adv. Chem. Ser.* **247**, 167 (1995)
- 38) H. Lehmkuhl, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 40 (1968)
- 39) S. Kanaoka, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **24**, 2309 (1991)
- 40) D. M. Haddleton, M. C. Crossman, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 871 (1997)
- 41) H. Eschwey, M. L. Hallensleben, W. Burchard, *Makromol. Chem.* **173**, 235 (1973)
- 42) D. Rein, P. Rempp, P. J. Lutz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 237 (1993)
- 43) P. Lutz, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **189**, 1051 (1988)
- 44) US 5,136,014 (1990), E. I. Du Pont de Nemours and Company, inv. G. D. Figuly
- 45) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10763-10764 (1995)
- 46) P. F. W. Simon, Diplomarbeit, Universität Mainz 1996
- 47) D. J. Frater, J. W. Mays, C. Jackson, *J. Polym. Sci., Part B* **35(1)**, 141 (1997)
- 48) D. H. Rein, P. Rempp, P. Lutz, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 569-574 (1998)
- 49) C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J. P. Lamps, P. Rempp, *Macromolecules* **24**, 5897 (1991)
- 50) C. Tsitsilianis, P. Chaumont, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **191**, 2319 (1990)
- 51) W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **143**, 113 (1999)
- 52) M. Wintermantel, M. Schmidt, A. Becker, R. Dorn, A. Kühn, R. Lösch, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**, 331 (1992)
- 53) A. Blumen, H. Schnörer, *Angew. Chem.* **102**, 158-170 (1990)
- 54) G. Zifferer, *Makromol. Chem.* **192**, 1555 (1991)
- 55) G. Zifferer, *Makromol. Chem., Theory Simul.* **2**, 653 (1993)
- 56) G. Zifferer, *Makromol. Chem., Theory Simul.* **3**, 163 (1994)
- 57) F. Candeau, P. Rempp, H. Benoit, *Macromolecules* **5**, 627 (1972)
- 58) G. Zifferer, *Makromol. Chem., Theory Simul.* **1**, 55 (1992)
- 59) G. C. Berry, *J. Chem. Phys.* **44**, 4550 (1966)
- 60) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949)
- 61) K. Huber, W. Burchard, L. J. Fetters, *Macromolecules* **17**, 541 (1984)
- 62) M. Daoud, J. P. Cotton, *Journal de Physique* **43**, 531 (1982)
- 63) W. H. Stockmayer, M. Fixman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **57**, 334 (1953)
- 64) B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.* **37**, 19 (1959)
- 65) M. Weissmüller, W. Burchard, *Acta Polym.* **48**, 571-578 (1997)
- 66) P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923)
- 67) M. Le Bret, B. H. Zimm, *Biopolymer* **23**, 271 (1984)
- 68) G. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23**, 117 (1972)
- 69) J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules* **10**, 944 (1977)
- 70) T. Odijk, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 477 (1977)
- 71) O. Kratky, G. Porod, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 1106 (1949)
- 72) J. Cohen, Z. Priel, Y. Rabin, *J. Phys. Chem.* **88**, 7111 (1988)
- 73) I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.* **74**, 710 (1970)
- 74) R. Brüssau, N. Goetz, W. Mächtle, J. Stölting, *Tenside Surf. Det.* **28**, 396 (1991)
- 75) R. Ross, P. A. Pincus, *Macromolecules* **25**, 2177 (1992)

- 76) M. Daoud, O. V. Borisov
- 77) J. Wolterink, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, L. K. Koopal, E. B. Zhulina, O. V. Borisov, *Macromolecules* **32**, 2365 (1999)
- 78) R. Fayt, R. Forte, R. Jacobs, R. Jérôme, T. Ouhadi, P. Teyssié, S. K. Varshney, *Macromolecules* **20**, 1442 (1987)
- 79) S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules* **24**, 4997 (1991)
- 80) H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, *J. Chem. Phys.* **63**, 1507 (1966)
- 81) A. C. Ouano, *J. Appl. Polym. Sci. Part A-1* **10**, 2169 (1972)
- 82) W. W. Yau, *Chemtracts, Macromol. Chem.* **1**, 1 (1990)
- 83) M. A. Haney, *American Laboratory* **17**, 41 (1985)
- 84) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3037 (1985)
- 85) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3023 (1985)
- 86) W. Radke, Dissertation, Universität Mainz 1996
- 87) C. E. Ioan, T. Aberle, W. Burchard, *Macromolecules* **32**, 7444 (1999)
- 88) D. Kunkel, Dissertation, Universität Mainz 1992
- 89) P. J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* **272**, 1 (1993)
- 90) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, K. Urakawa, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **29**, 978 (1996)
- 91) L. Mrkvicková, J. Danhelka, *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 1929 (1990)
- 92) M. K. Mishra, S. Kobayashi, "Stars And Hyperbranched Polymers", *Plastics Engineering*, D. E. Hudgin Ed., Marcel Dekker Inc., New York 1999
- 93) J.-G. Zilliox, *Makromol. Chem.* **156**, 121-141 (1972)
- 94) J. E. L. Roovers, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules* **16**, 214 (1983)
- 95) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *J. Macromol. Sci., Chem. Pure Appl. Chem.* **A33**, 1399 (1996)
- 96) C. Cai, Z. Y. Chen, *Macromolecules* **31**, 6393 (1998)
- 97) T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **25**, 2401 (1992)
- 98) J. S. Ham, *J. Phys. Chem.* **26**, 625 (1957)
- 99) J. F. Douglas, J. Roovers, K. F. Freed, *Macromolecules* **23**, 4168 (1990)
- 100) W. Radke, A. H. E. Müller, *Macromol. Theory Simul.* **5**, 759 (1996)
- 101) S. Förster, M. Schmidt, J. Antonietti, *J. Phys. Chem.* **96**, 4008 (1992)
- 102) M. Beer, M. Schmidt, M. Muthukumar, *Macromolecules* **30**, 3875 (1997)
- 103) M. Wintermantel, M. Antonietti, M. Schmidt, *Applied Polymer Symposium* **52**, 91-103 (1993)
- 104) M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, S. Roos, A. H. E. Müller, S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **32**, 2629 (1999)
- 105) K. Huber, *priv. Mitteilung*
- 106) T. Hofe, *priv. Mitteilung*