

**Synthese und Charakterisierung
von thermoplastischen Elastomeren
auf Basis von
Poly(n-butylacrylat)-*graft*-Polymethylmethacrylat
Pfropfcopolymeren**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Sebastian G. Roos
geboren in Frankfurt

Mainz 1998

Dekan:	Prof. Dr. Gerd Dannhardt
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Axel H. E. Müller, Mainz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Helmut Ritter, Mainz
Tag der mündlichen Prüfung:	30. Juni 1998

Die vorliegende Arbeit wurde
unter Betreuung von Prof. Dr. Axel H. E. Müller
in der Zeit vom Mai 1995 bis Juni 1998
am Institut für Physikalische Chemie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
angefertigt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden thermoplastische Elastomere auf der Basis von (Meth)acrylatmonomeren synthetisiert. Hierfür wurden Pfropfcopolymere mit der Makromonomertechnik hergestellt. Diese ist am besten geeignet, wohl definierte Strukturen zu erhalten, weil der P_n des Makromonomeren mit einer GTP und die Länge des Rückgrates vom Copolymer mit einer weiteren Polymerisation eingestellt werden kann.

Die Synthese der Pfropfcopolymere gelang mit zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Zum einen ist die konventionelle radikalische zum anderen die kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) benutzt worden. Die Einflüsse der Mechanismen auf die Struktur der Copolymere wurden verglichen.

Um die Synthese der Pfropfcopolymere mit kontrollierten radikalischen Polymerisation erfolgreich durchführen zu können, wurden die zuerst die Homopolymerisationen von MMA und nBuA untersucht. Für beide Monomere sind geeignete Systeme für eine kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) gefunden worden. Hierbei sind Einflüsse wie Lösungsmittel, Temperatur, Initiator, Katalysator und Liganden auf die Polymerisation untersucht worden.

Aufgrund dieser Kenntnis ist man nun auch in der Lage Blockcopolymere PnBuA-*b*-PMMA und PMMA-*b*-PnBuA zu synthetisieren. PnBuA-*b*-PMMA Blockcopolymere können durch sequentielle Monomeraddition erhalten werden. Man muß hingegen bei PMMA-*b*-PnBuA Blockcopolymeren den PMMA-Precursor von den Kupferkatalysatoren trennen bevor in einer zweiten Polymerisation der Block hergestellt werden kann.

Die Synthese der Pfropfcopolymere PnBuA-*g*-PMMA mit der ATRP ist mit der Makromonomermethode gelungen. Hierbei wurden Polymere mit mehreren Seitenketten und enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Mit der Kombination der HPLC und der GPC wurde eine Methode entwickelt, PnBuA-*g*-PMMA Pfropfcopolymere in die verschiedenen Komponenten, wie Pfropfcopolymere, Polymere mit einer Seitenkette (Sterncopolymere), PMMA-Makromonomer und PnBuA-Homopolymer aufzutrennen. Hierbei wurde bei der konventionellen radikalischen Polymerisation im Gegensatz zur kontrollierten Polymerisation ein großer Anteil an Stern- und Homopolymer gefunden.

Die Copolymerisationsparameter der Monomere MMA und nBuA wurden für die kontrollierte radikalische Polymerisation bestimmt, welche beim Vergleich mit der konventionellen radikalischen Polymerisation eine sehr gute Übereinstimmung zeigten. Anders verhält es sich bei der Copolymerisation von nBuA (MMA) mit PMMA-MM. Durch die unterschiedlichen Reaktionszeiten ist in der kontrollierten Polymerisation keine Diffusionsabhängigkeit des MM festzustellen, wodurch die Reaktivität des MM größer als in der konventionellen Polymerisation ist.

Die Morphologie der Pfropfcopolymere ist mittels AFM, SAXS, DSC und NMR untersucht worden. Aus AFM-Aufnahmen ergibt sich, daß nur kleine PMMA-Domänen ($d \approx 20$ nm) gebildet werden. Mit der DSC werden zwei Glaspunkte detektiert, die durch Mikrophasenseparation entstehen. Durch Spindiffusionsversuche der Festkörper-NMR konnte gezeigt werden, daß die PMMA-Phase noch durch PnBuA-Segmente durchdrungen ist und eine Mischphase bildet.

Die mechanischen Eigenschaften der Polymere liegen bis zu 10 MPa Reißspannung und bis zu 1000 % Reißdehnung, was stark von der Zusammensetzung des Copolymeren und des P_n des MM abhängt.

1 EINLEITUNG	3
1.1 Thermoplastische Elastomere	3
1.2 Möglichkeiten zur Synthese von Pfropfcopolymeren	6
1.3 Konventionelle radikalische Polymerisation	7
1.4 Lebende und kontrollierte Polymerisationen	9
1.5 Copolymerisation von Makromonomeren	16
1.5.1 Problematik der Copolymerisation	16
1.5.2 Modell der Copolymerisation	16
1.5.3 Die Copolymerisationsparameter	17
1.5.4 Einflüsse auf die Copolymerisationsparameter	17
1.5.5 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Jaacks	18
1.5.6 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Kelen-Tüdös	19
1.5.7 Chemische Uneinheitlichkeit von statistischen Copolymeren	20
2 ZIELSETZUNG	22
3 EXPERIMENTELLER TEIL	23
3.1 Makromonomer-Synthese	23
3.1.1 Syntheseweg	23
3.1.2 Reagenzien	24
3.1.3 Apparatur	26
3.1.4 Versuchsdurchführung	26
3.2 Copolymerisation von PMMA-Makromonomeren mit nBuA mittels konventioneller radikalischer Polymerisation	28
3.2.1 Reagenzien	28
3.2.2 Versuchsdurchführung	28
3.3 Synthese von Polymeren mittels ATRP	28
3.3.1 Reagenzien	28
3.3.2 Versuchsdurchführung	30
3.3.3 Umsatzbestimmung des niedermolekularen Monomeren	31
3.3.4 Umsatzbestimmung des Makromonomeren mittels GPC	32
3.4 Polymercharakterisierung	33
3.4.1 Bestimmung der MGW durch die GPC	33
3.4.2 HPLC unter kritischen Bedingungen	38
3.4.3 2D-Chromatographie (HPLC-GPC)	41
3.4.4 Differentialkalorimetrie (DSC)	42
3.4.5 Festkörper-NMR (Spindiffusion)	42
3.4.6 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	44
3.4.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	45
3.4.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	46
3.4.9 Zug-Dehnungs-Versuche	46

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	48
4.1 Synthese und Charakterisierung der Makromonomere	48
4.2 Synthese von PnBuA- <i>g</i> -PMMA Pfropfcopolymeren mittels konventioneller radikalischer Polymerisation	50
4.2.1 Kinetik der Copolymerisation	51
4.2.2 Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren von der Konzentration	52
4.2.3 Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren vom Abstand der Seitenketten	56
4.2.4 Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren von der Seitenkettenlänge	57
4.3 Polymerisationen von MMA mittels ATRP	58
4.3.1 Synthese eines PMMA-Makroinitiators	59
4.4 Polymerisationen von nBuA mittels ATRP	60
4.4.1 Verschiedene Einflüsse auf die Kinetik der Polymerisation von nBuA in DPE	60
4.4.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von MMA und nBuA bei der ATRP	69
4.4.3 Kinetik der Polymerisationen in Ethylacetat	73
4.4.4 Kinetik der Polymerisation mit einem Triamin als Ligand	77
4.5 Blockcopolymere PnBuA- <i>b</i> -PMMA mittels ATRP	79
4.6 Synthese von PMMA-Kammpolymeren mittels ATRP	85
4.7 Synthese von PnBuA- <i>g</i> -PMMA Pfropfcopolymeren mittels ATRP	88
4.8 Charakterisierung der Pfropfcopolymere mittels 2D-Chromatographie	93
4.9 Morphologie der Pfropfcopolymere	101
4.9.1 Differentialkalorimetrie (DSC)	101
4.9.2 Festkörper-NMR (Spindiffusion)	104
4.9.3 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	108
4.9.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	110
4.9.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	110
4.10 Mechanische Eigenschaften der Pfropfcopolymere	114
4.10.1 Zug-Dehnungs-Versuche	114
5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK	117
6 LITERATURVERZEICHNIS	119

1 Einleitung

1.1 Thermoplastische Elastomere

Thermoplaste besitzen die Eigenschaft der Wärmeverformbarkeit. Bei Temperaturerhöhung gehen sie in einen flüssigen Zustand über. Dabei kann ihnen eine neue Form gegeben werden, die sie beim Abkühlen beibehalten. Dieser Prozeß ist reversibel und daher beliebig oft wiederholbar. Diese Eigenschaft resultiert aus dem über der Raumtemperatur (RT) liegenden Glaspunkt ($T_g > RT$). Einfache thermoplastische Polymere sind unverzweigte oder nur sehr schwach vernetzte Polymere, die nach Abkühlen sowohl kristallin (Polyethylen, Polypropylen oder Polyoxymethylen) als auch amorph (Polymethylmethacrylat, PMMA, oder Polystyrol, PS) vorliegen können.

Elastomere zeichnen sich durch ihr flexibles Verhalten aus. Bei einer einwirkenden Kraft verformen sie sich und relaxieren in ihre ursprüngliche Form zurück, sobald die Kraft nachläßt. Dieses gummiartige Verhalten ist auf einen Glaspunkt unterhalb der Raumtemperatur ($T_g < RT$) und eine chemische Vernetzung (z.B. durch Vulkanisation) zurückzuführen. Die Glastemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur sorgt dafür, daß das Polymer weich und verformbar ist. Weil die einzelnen Moleküle aneinander vorbeifließen, nimmt es keine feste Form an. Eine Vernetzung bewirkt die chemische Vernetzung einzelner Polymermoleküle untereinander, wodurch das Polymer keinen flüssigen Zustand erreicht. Aufgrund der chemischen Vernetzung sind Elastomere im Gegensatz zu den Thermoplasten nicht wärmeverformbar¹.

Ein thermoplastisches Elastomer vereinigt sowohl die thermoplastischen als auch die elastomeren Eigenschaften in sich. Bei höheren Temperaturen kann dem Werkstoff eine Form gegeben werden, die er unter Beibehaltung seines gummiartigen, flexiblen Verhaltens bei der Gebrauchstemperatur nicht verliert. Beide Eigenschaften können durch die chemische Verknüpfung zweier unterschiedlicher Polymere in einem Werkstoff vereinigt werden. Die mechanischen Eigenschaften hängen nicht nur von der Wahl der Polymere ab, sondern im besonderen auch von der Morphologie, die durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)² und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)³ bestimmt werden kann. Daher kommt der Morphologie eines Copolymeren eine große Bedeutung zu⁴. Um eine Morphologie zu erhalten, ist die Phasenseparation der einzelnen Komponenten eine Voraussetzung. Durch die Phasenseparation lassen sich zwei unterschiedliche Eigenschaften in einem Werkstoff vereinigen. Die Bildung solcher Mikrophasen wird durch die Zusammensetzung, den Wechselwirkungsparameter (Flory-Huggins-Parameter) χ_{AB} und die Polymerisationsgrade der einzelnen Blocksequenzen beeinflusst⁵. Der Wechselwirkungsparameter χ_{AB} hängt von den Dipolmomenten der einzelnen Homopolymere dem Volumen einer Monomereinheit und der Temperatur ab⁶.

$$c_{AB} = n_A \frac{(d_A - d_B)^2}{kT} = \frac{(d_A - d_B)^2 \cdot M_A}{r_A \cdot RT} \quad (1-1)$$

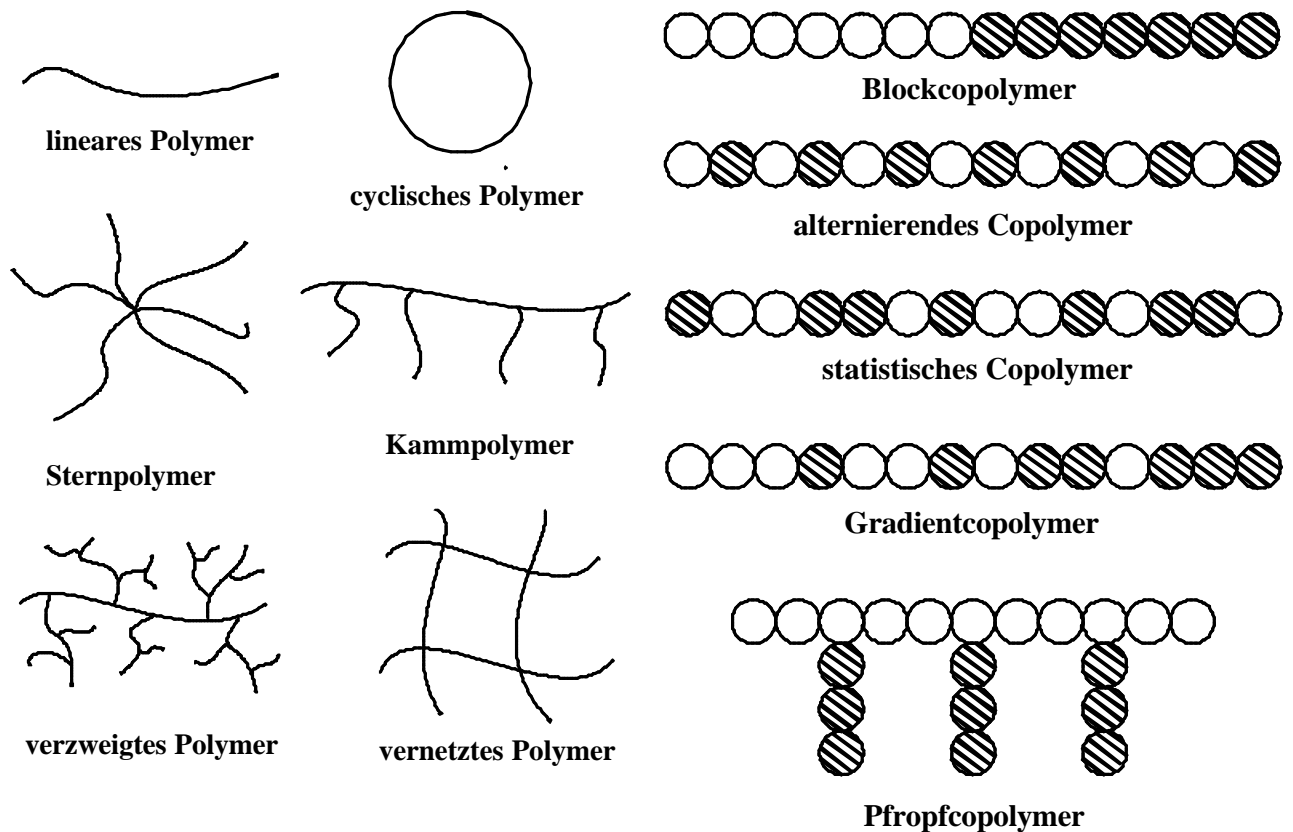
mit: $\delta_{A,B}$ - Löslichkeitsparameter der Homopolymere A und B

v_A - Volumen einer Monomereinheit des Blocksegmentes A

ρ_A - Dichte des Monomeren A

M_A - Molgewicht des Monomeren A

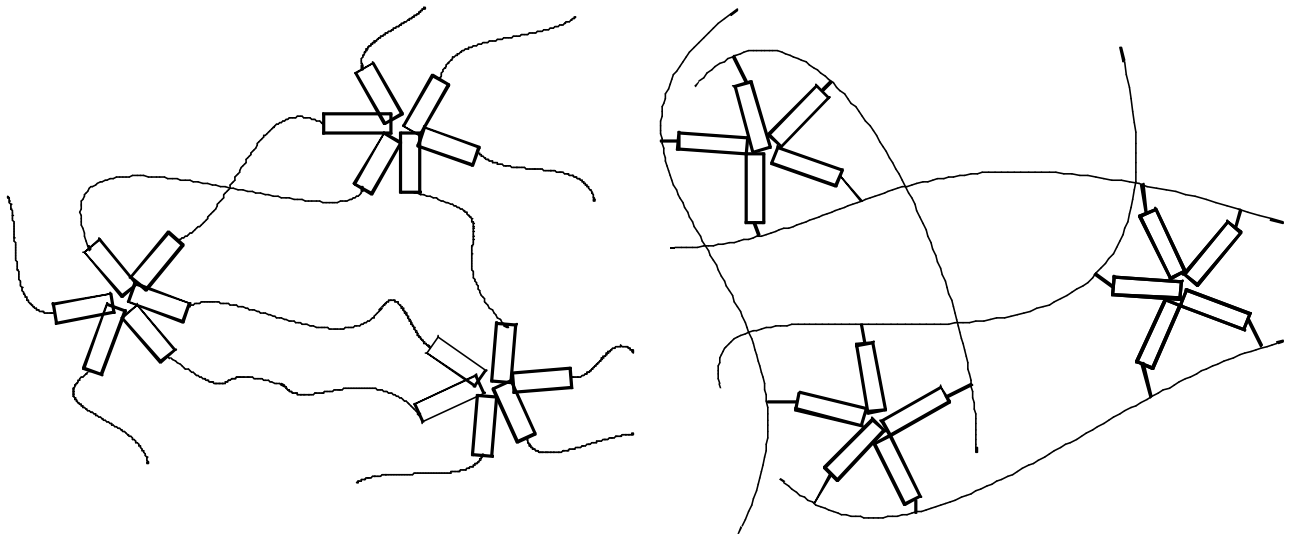
Mit zunehmender Differenz der Polarität der beiden Polymere steigt die Tendenz zur Phasenseparation an. Verschiedene Topologien und Anordnungen von Monomeren, die die Struktur und Morphologie eines Stoffes festlegen, sind in Schema 1-1 und Schema 1-2 abgebildet. Aus der Fülle der Strukturen sind die Block- und Pfropfcopolymere sowie die Kammpolymere herausgegriffen worden, da diese bekanntermaßen eine gute Phasenseparation bilden⁵.



Schema 1-1: Verschiedene Topologien von Polymeren

Schema 1-2: Mögliche Anordnungen von Comonomeren

Sind die beiden Polymere nicht mischbar, bilden sich, wie in Schema 1-3 für Block- und Pfropfcopolymere dargestellt, Bereiche der einzelnen Komponenten aus, wobei diese ihre ursprünglichen Glaspunkte beibehalten. Auf diese Weise vereinigt man zwei unterschiedliche Glaspunkte in einem Werkstoff. Im Fall der Block- und Pfropfcopolymere findet der Zusammenhalt der Hartdomäne durch Verschlaufungen einzelner Polymersegmente (physikalische Vernetzung) statt. Für dieses System ist eine chemische Vernetzung, wie bei einfachen Elastomeren, nicht notwendig. Das Hartsegment (Kästchen) wird durch das elastische Weichsegment (Linien) verbunden (Schema 1-3).



Schema 1–3: Makroskopische Anordnung eines Copolymeren: links ABA Blockcopolymer, rechts Pfropfcopolymer

Ein wohl sehr bekanntes thermoplastisches Elastomer ist ein ABA-Blockcopolymer aus Polystyrol und Polybutadien (Kraton[®], Shell), welches in der Industrie eine sehr breite Anwendung gefunden hat. Ein solches thermoplastisches Elastomer dient zum Beispiel als Verträglichkeitsvermittler von Homopolymermischungen. Seine Einsatzmöglichkeiten als Werkstoff sind aber aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit, die auf den restlichen Doppelbindungen des Butadiens beruht, eingeschränkt. Die Lichtempfindlichkeit versucht man durch Hydrierung der Doppelbindungen zu senken. Polymethacrylate und Polyacrylate sind Kunststoffe, die sich durch ihre Lichtunempfindlichkeit, Transparenz und gesundheitliche Unbedenklichkeit auszeichnen. Dadurch eröffnen sich einem thermoplastischen Elastomer aus Polymethylmethacrylat/Poly-n-butylacrylat große Anwendungsgebiete.

Da ein Blockcopolymer durch weniger Parameter beschrieben wird, ist die Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilung für Blockcopolymer einfacher, als es für Pfropfcopolymer der Fall ist. Aufgrund seiner linearen Struktur läßt sich ein Blockcopolymer leichter mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisieren als ein Pfropfcopolymer, dessen hydrodynamisches Volumen sich wegen der verzweigten Struktur wesentlich komplexer verhält. Bei Beginn der vorliegenden Dissertation waren ABA-Blockcopolymer aus Methylmethacrylat/n-Butylacrylat (MMA/nBuA) nur sehr schwer über anionische oder koordinative Polymerisation zugänglich. Im Verlauf dieser Doktorarbeit ist die Synthese der ABA Blockcopolymer aus MMA/nBuA durch kontrollierte radikalische Polymerisation weiterentwickelt worden. Um aus diesen Monomeren ein thermoplastisches Elastomer zu gewinnen, kann man auf die Synthese eines Pfropfcopolymer ausweichen, welches durch MMA-Makromonomere und nBuA zugänglich wird. Ein Vorteil der Pfropfcopolymer ist, daß sie durch ihre verzweigte Struktur eine hohe Segmentdichte besitzen, die eine geringere Viskosität im Vergleich zu linearen Polymeren gleichen Molekulargewichts zur Folge hat. Dadurch werden Kunststoffe mit besonderen Lösungseigenschaften leicht zugänglich, die in der Lackindustrie ihre Anwendung finden.

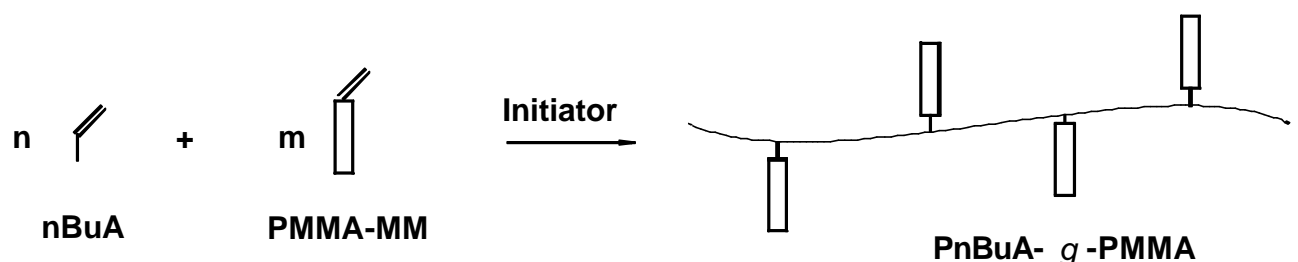
In der vorliegenden Arbeit wurden Pfropfcopolymer (Schema 1–4) mit Poly(n-butylacrylat)-Hauptketten und PMMA-Seitenketten (PnBuA-g-PMMA) hergestellt. Wie oben erwähnt ist PMMA ein Thermoplast und kann erst oberhalb der Glasübergangstemperatur ($T_g = 105 \text{ °C}$, ataktisch)^{7,8} bearbeitet

werden. PnBuA besitzt dagegen eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur ($T_g = -55 \text{ °C}$)^{9,10} und ist bei Raumtemperatur zähflüssig. Makroskopisch betrachtet sind PMMA und PnBuA nicht miteinander mischbar. Aus diesem Grund kommt es im festen Polymer zur Mikrophasenseparation.

1.2 Möglichkeiten zur Synthese von Pfropfcopolymeren

Es gibt verschiedene Konzepte, Pfropfcopolymere zu synthetisieren. Die Möglichkeiten der Parameterbeeinflussung liegen in den jeweils unterschiedlichen Mechanismen der einzelnen Synthesen.

Pfropfcopolymere werden durch die Makromonomer-Methode zugänglich, wobei Makromonomere (MM) als Präpolymere bezeichnet werden können. Sie zeichnen sich durch eine polymerisierbare Gruppe aus, die sich in der Regel am Kettenende des Moleküls befindet. Durch diese funktionelle Gruppe (z.B. Doppelbindung, Epoxid) wird eine weitere Polymerisation ermöglicht. Die Makromonomere werden in einem ersten Reaktionsschritt synthetisiert, wobei die polymerisierbare Gruppe nach der Polymerisation noch verändert werden kann. Auf diese Weise sind Polystyrol-¹¹, Polyoxyethylen-¹² und PMMA-Makromonomere¹³⁻¹⁵ durch verschiedene Techniken synthetisiert worden. Die erhaltenen Makromonomere können entweder mit anderen Monomeren oder nur mit sich selbst reagieren. Letzteres ergibt steife, stäbchenförmige Polymere^{16,17}. Die Umsetzung eines MM mit seinem identischem niedermolekularem Monomer führt zur Klasse der Kammpolymere¹⁸. Bei der Polymerisation mit nicht identischen Monomeren werden Pfropfcopolymere erhalten. Die Länge der Seitenkette wird durch Synthesebedingungen der Makromonomere bestimmt, der Abstand der Seitenketten (Spacing) im Pfropfcopolymer durch das Monomerverhältnis und die Copolymerisationsparameter und die Länge des Rückgrates über die Bedingungen der Copolymerisation. Der Vorteil dieser Methode liegt in der leichten Einstellbarkeit des Molekulargewichtes der Seitenkette und Seitenkettenabstandes. Das Molekulargewicht des Rückgrates ist schwer zu bestimmen.



Schema 1-4: Darstellung von Pfropfcopolymeren mit der Makromonomer-Technik

Bei der „grafting from“ Methode wird das Rückgrat zuerst polymerisiert. In einem zweiten Schritt werden die Seitenketten, vom Rückgrat ausgehend, polymerisiert. Die Initiierung der Seitenkettenpolymerisation gelingt entweder durch γ - oder Elektronenbestrahlung oder durch den Einbau von Monomeren mit reaktiven Gruppen (z.B. Säurechlorid, Boran, Alkylhalogenide), welche anschließend zu initiierungsfähigen Gruppen (z.B. Peroxid) umgesetzt werden können oder selbst Initiator sind¹⁹. Diese können nun aktiviert werden und die Polymerisation mit einem weiteren

Monomer vollenden. Die Seitenkettenpolymerisation kann sowohl radikalisch, kationisch als auch anionisch durchgeführt werden. Allerdings müssen, besonders bei den beiden zuletzt genannten Mechanismen, Einschränkungen für die Wahl der Monomeren gemacht werden²⁰. Hierbei ist das Molekulargewicht des Rückgrates einstellbar, aber das Molekulargewicht der Seitenketten ist schwer festzulegen. Die Kontrolle des Seitenkettenabstandes hängt von der speziellen Methode ab.

Beim „grafting onto“ Verfahren kann die Polymerisation der Seitenketten anionisch gestartet werden, welche nach der vollständigen Umsetzung ein existierendes Rückgratpolymer angreifen und somit ein Pfropfcopolymer bilden. Das Rückgrat muß durch den anionischen Mechanismus elektrophile Gruppen beinhalten und darf keine leicht abstrahierbaren Protonen besitzen²⁰, was die Wahl der Monomere stark einschränkt. In einer Variante der „grafting onto“ Methode können Pfropfcopolymere auch durch eine polymeranaloge Reaktion synthetisiert werden. Hierbei müssen in getrennten Polymerisationen einerseits ein Polymerrückgrat mit seitenständigen funktionellen Gruppen und andererseits ein Polymer mit einer am Kettenende befindlichen funktionellen Gruppe hergestellt werden. Diese werden in einem weiteren Reaktionsschritt zum Pfropfcopolymer umgesetzt. Bei dieser Methode können beide Molekulargewichte, sowohl Rückgrat als auch Seitenkette, kontrolliert werden. Der Nachteil ist die schlechte Bestimmung des Seitenkettenabstandes.

1.3 Konventionelle radikalische Polymerisation

Die konventionelle radikalische Polymerisation ist die industriell am häufigsten genutzte Polymerisation. Der Mechanismus läßt keine Kontrolle über Struktur und Molekulargewicht zu. Jedoch sind bei der „freien“ radikalischen Polymerisation nicht dieselben Anforderungen an Lösungsmittel, Monomer, Temperatur und Reinheit gestellt, wie dies bei den lebenden Polymerisationen der Fall ist. Daher können viele Produkte durch diese Methode weitaus kostengünstiger hergestellt werden. Die „freie“ radikalische Polymerisation erlaubt zudem, eine Vielzahl an Monomeren zu verwenden. Das wird auch zur Copolymerisation vieler Monomere benutzt, wobei gerade hier mit anderen Mechanismen (Anionik, Kationik) Einschränkungen gegeben sind. Durch die konventionelle radikalische Polymerisation werden alternierende oder statistische Copolymere zugänglich, die mit anderen Mechanismen nicht synthetisierbar sind. So polymerisiert Styrol/Methylmethacrylat zu einem statistischen und Isobutylen/Vinylchlorid zu einem alternierendem Copolymer, wobei mit ionischen Mechanismen nur Homopolymere erhalten werden²¹.

Die radikalische Polymerisation wird durch freie Radikale ausgelöst, die in der Regel im Reaktionsgefäß durch den Zerfall von Initiatoren gebildet werden. Hierbei werden kovalente Bindungen homolytisch gespalten, was thermisch (Benzoylperoxid BPO, Azobisisobutyronitril AIBN), chemisch durch Redoxprozesse ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), elektrochemisch (RCOO^-/e^-) oder photochemisch (AIBN/UV $\lambda = 350 \text{ nm}$) geschehen kann²². Die Initiatorradikale $\text{R}\cdot$ entstehen meist paarweise durch den Zerfall des Initiators I, die mit dem Monomer M eine Startreaktion zum Polymerradikal $\text{P}\cdot$ eingehen.

Initiierung:



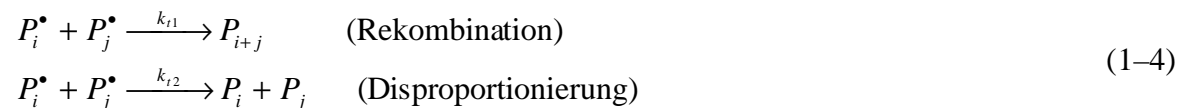
Der Initiierung schließt sich die Anlagerung von Monomeren an.

Wachstumsreaktion:



Im Gegensatz zu kontrollierten Polymerisationen, bei denen die wachsende Kette meist „lebend“ bleibt, rekombinieren und disproportionieren die Polymerradikale untereinander und bilden Polymerketten, die nicht mehr anlagerungsfähig sind. Welche der Abbruchreaktionen stattfindet, hängt von der chemischen Struktur der Radikale ab. Sekundäre Radikale rekombinieren eher, tertiäre Radikale disproportionieren aufgrund der sterischen Hinderung.

Abbruchreaktionen:



Mit k_d , k_i , k_p und k_t werden die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionsschritte bezeichnet. Da durch den Zerfall des Initiators immer Radikale nachgebildet und durch die Abbruchreaktionen Radikale vernichtet werden, bildet sich nach sehr kurzer Zeit eine recht niedrige stationäre Radikalkonzentration unter den Voraussetzungen, daß alle Reaktionen irreversibel sind, die Initiatorkonzentration konstant bleibt und Monomer nur durch Wachstumsreaktionen verbraucht wird.

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_d \cdot [I] - k_t \cdot [P^\bullet]^2 = 0 \quad (1-5)$$

Aus Gleichung 1-4 folgt für die Polymerradikalkonzentration:

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d \cdot [I]}{k_t}} \quad (1-6)$$

Für die Wachstumsgeschwindigkeit gilt unter Berücksichtigung von Gleichung 1-6:

$$R_p = k_p \cdot [P^\bullet] \cdot [M] = k_p \cdot \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} \cdot [M] \cdot \sqrt{[I]} \quad (1-7)$$

Für die Molekulargewichtsverteilungen der radikalischen Polymerisation (Schulz-Flory) ergibt sich für die Rekombination eine Uneinheitlichkeit von 1,5 und für die Disproportionierung eine Uneinheitlichkeit von 2. Die Uneinheitlichkeiten sind vom Polymerisationsgrad unabhängig. Sie werden mit höherem Umsatz breiter.

1.4 Lebende und kontrollierte Polymerisationen

In den fünfziger Jahren ist mit der lebenden Polymerisation von Vinylmonomeren ein neuerartiger Mechanismus entdeckt worden, der seitdem immer mehr an Bedeutung gewonnen hat^{23,24}. Ihr großer Vorteil liegt in der vielfältigen Anwendbarkeit. Durch die lebende Polymerisation ist es gelungen, Polymere mit definiertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen. Zudem erlaubt der Mechanismus die Synthese von Blockcopolymeren, in denen verschiedene Monomere mit unterschiedlichen Eigenschaften in einem Polymer vereinigt werden können. Dadurch lassen sich Kunststoffe mit termoplastisch-elastomeren, schlagzäh-modifizierenden oder amphiphilen Eigenschaften synthetisieren. Nicht nur die Verknüpfung verschiedener Eigenschaften, sondern auch die Synthese neuer Polymerstrukturen (Sterne, Pfropfcopolymere und Netzwerke)²⁵⁻²⁷ mit gezielten Endgruppen („telechele“ Polymere und Makromonomere) ist ermöglicht worden.

Die ideal lebende Polymerisation kann durch folgende Reaktionsschritte beschrieben werden.

Initiierung:



Wachstum:



Hierbei bezeichnet I^* den Initiator, M das Monomer und P_i^* eine aktive Polymerkette. Nach Beendigung der Polymerisation wird diese durch ein geeignetes Reagens abgebrochen.

Eine Polymerisation wird dann lebend genannt, wenn keine Übertragungs- und Abbruchreaktionen während der Polymerisation stattfinden können²⁸. Dadurch ist die Anzahl der wachstumsaktiven Zentren immer gleichbleibend.

$$[P^*] = \sum_i [P_i^*] = \text{const.} \quad (1-10)$$

Für diesen Fall muß nur die Wachstumsreaktion in Betracht gezogen werden. Es gilt für die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung, wobei k_{app} als die „apparente“ Geschwindigkeitskonstante definiert wird.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_{app} \cdot [M] \quad (1-11)$$

Eine Integration liefert:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (1-12)$$

Bei einer kontrollierten lebenden Polymerisation findet zusätzlich eine schnelle Initiierung statt. Die Einstellung von Gleichgewichten zwischen verschiedenen aktiven Zentren ist schneller als die

Polymerisation. (Nicht alle lebenden Polymerisationen beinhalten auch eine Kontrolle des Molekulargewichtes und der Verteilung, z.B. langsamer Start mit $R_p > R_i$.) Bei einem Fehlen von Abbruchreaktionen erhält man bei der Zeit-Umsatz-Auftragung erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung $k_{app} = k_p [P^*]$.

Für die lebende Polymerisation steigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n linear mit dem Monomerumsatz x_p :

$$P_n = \frac{\text{Konzentration an umgesetzten Monomer}}{\text{Konzentration an Polymerketten}} = \frac{[M]_0 \cdot x_p}{[P]}, \quad (1-13)$$

wobei $[P]$ für die Gesamtkonzentration aller Polymerketten (einschließlich der abgebrochenen) steht. Eine Nichtlinearität der Beziehung zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades und dem Monomerumsatz deutet entweder auf eine langsame Initiierung oder auf Übertragungsreaktionen hin, da sich in beiden Fällen die Konzentration der Polymerketten mit dem Monomerumsatz erhöht. Der Abbruch von Polymerketten macht sich in dieser Auftragung dagegen nicht bemerkbar, weil nur die Konzentration der aktiven Ketten abnimmt, die Gesamtkonzentration aller Ketten aber konstant bleibt. Ein experimentell gefundener Wert für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades, der größer ist als der nach Gleichung 1-13 berechnete, ist daher allenfalls mit einem Initiatorabbruch zu erklären (Initiatoreffektivität $f = [P^*]/[I]_0 < 1$) oder durch Abbruch unter Kettenrekombination.

Die für eine lebende Polymerisation mit schneller Initiierung zu erwartende Molekulargewichtsverteilung ist identisch mit einer Poisson-Verteilung²⁹, und die Uneinheitlichkeit U bzw. der Polydispersitätsindex PDI des Polymeren ergibt sich zu

$$U = PDI - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \approx \frac{1}{P_n} \ll 1, \text{ für } P_n \gg 1. \quad (1-14)$$

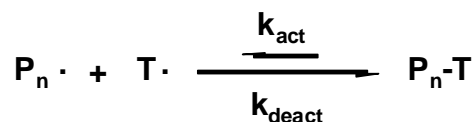
Mit lebenden Polymerisationen bietet sich daher prinzipiell die Möglichkeit, Polymere mit extrem engen Molekulargewichtsverteilungen herzustellen. Neben Abbruch- und Übertragungsreaktionen sind verbreiterte Verteilungen auf apparative Unzulänglichkeiten (Verunreinigungen, langsame Mischung der Reaktanten, etc.), langsame Initiierung, Koexistenz verschiedener polymerisationsaktiver Spezies oder Depolymerisation zurückzuführen.

Neben der anionischen Polymerisation, mit der sich Monomere mit elektrophilen Seitengruppen (z.B. Styrole, Methacrylate und Acrylate) oder mit Ringspannungen (z.B. Epoxide) polymerisieren lassen, sind im Laufe der Zeit noch weitere Polymerisationen mit lebendem Charakter hinzugekommen. Die Gruppentransferpolymerisation (GTP), die von Sogah und Webster³⁰⁻³³ im Jahre 1983 entdeckt wurde, ist der anionischen Polymerisation sehr verwandt. Sie benutzt Silylketenacetale (z.B. 1-Metoxy-1-(trimethylsilyloxy)-2-methyl-1-propen, MTS), die mit den Esterenolat-Initiatoren der anionischen Polymerisation eng verwandt sind. Die Silylverbindung allein kann aber keine Polymerisation starten. Zur Aktivierung wird noch ein nucleophiler^{32,34,35} (z.B. Fluoride, Bifluoride, Cyanide und Azide) oder elektrophiler³² (z.B. Zink- oder Quecksilberhalogenide) Katalysator

benötigt. Über den genauen Mechanismus gibt es gegenwärtig noch kontroverse Diskussionen, ob es sich um einen „assoziativen“³⁶ oder „dissoziativen“³⁷ Mechanismus handelt. Die kationische Polymerisation³⁸ gehört ebenso zu den lebenden Reaktionen. Hierbei werden z.B. tertiäre Halogenide (z.B. 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan, 1,3-Bis(2-Chloro-2-propyl)-5-tert-butylbenzol) als Initiatoren verwendet. Die Kohlenstoff-Halogenid Bindung wird kurzzeitig heterolytisch mit Hilfe von Katalysatoren (Lewis-Säuren z.B. TiCl_4 , BCl_3) gespalten, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen aktiven (Kation) und „schlafenden“ (Halogenid) Spezies einstellt³⁹⁻⁴¹. Ein großer Vorteil der kationischen Polymerisation gegenüber der anionischen Polymerisation ist die geringere Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen (z.B. Wasser) und die Zugänglichkeit anderer Monomere (z.B. Isobutylene, Vinylether), die anionisch nicht umgesetzt werden können.

Will man eine bessere Kontrolle über den Polymerisationsgrad oder eine besondere Struktur haben, muß man unabdingbar auf die „lebenden“ Polymerisationen zurückgreifen. Lange Zeit glaubte man, daß man mit der radikalischen Polymerisation nie eine genaue Kontrolle über den Polymerisationsgrad bekommen könnte. Der Grund dafür liegt einerseits in der großen Reaktivität eines Radikals, einhergehend mit einer geringen Selektivität, und andererseits in der Tatsache, daß zwei Radikale miteinander reagieren können (Rekombination und Disproportionierung), was zum Abbruch der Reaktion führt. Diese prinzipiellen Abbruchreaktionen schließen eine „lebende“ Polymerisation für die radikalische Polymerisation aus²⁸.

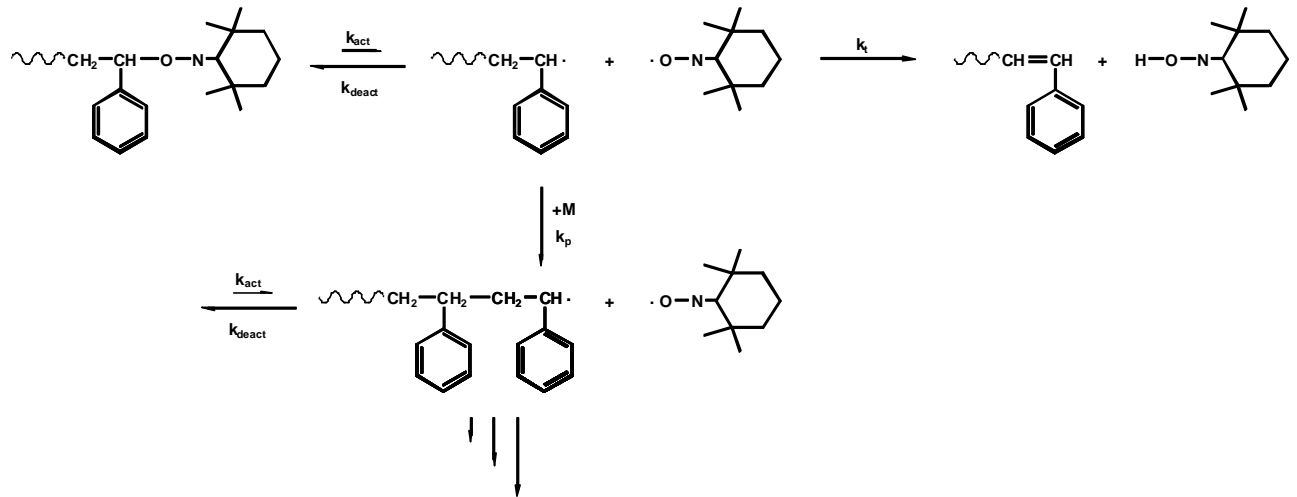
Doch es ist gelungen, die Abbruchreaktionen zumindest so zu unterdrücken, daß sie nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die Eigenschaften oder Strukturen der erhaltenen Polymere werden durch diese Nebenreaktionen kaum beeinflusst, weshalb man zwar keine „lebende“ Polymerisation hat, aber die Kontrolle über den Polymerisationsgrad und den PDI erlangt (Gl. 1-13), wodurch das industrielle und wissenschaftliche Interesse an der Polymerisation enorm groß ist⁴²⁻⁴⁵. Dieser Polymerisationsweg wird kontrollierte radikalische Polymerisation genannt. Die Unterdrückung der Nebenreaktionen wird durch ein Gleichgewicht zwischen aktiven und desaktivierten („schlafenden“) Spezies erreicht, wobei nur Radikale in der Lage sind, ein Monomer anzulagern (Schema 1–7). Die wachsende Polymerkette reagiert reversibel mit einem stabilen Radikalfänger T^\cdot (z.B. Nitroxyl-Radikale^{42,46}, Dithiocarbamate⁴⁷, Trityl-⁴⁸, Benzhydryl-Derivate⁴⁹ oder Kobalt-Porphyrin-Alkyle^{42,50,51} unter Rekombination zu einer geschützten Polymerkette.



Schema 1–5: reversible Desaktivierung durch stabile Radikale

Der bisher wohl meist verwendete Radikalfänger ist das 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), welches die Polymerradikale reversibel abfängt. Das TEMPO-Radikal ist dabei so stabil, daß es keinen Angriff auf Monomere ausübt. Gleichzeitig ist es reaktiv genug, mit anderen Radikalen reversibel unter Rekombination zu reagieren. Dies hat zur Folge, daß normale Radikalinitiatoren zum Starten der Polymerisation verwendet werden können, die sofort mit TEMPO in eine desaktivierte Form übergehen. Leider gibt es auch bei der schon viel untersuchten Polymerisation von Styrol einige

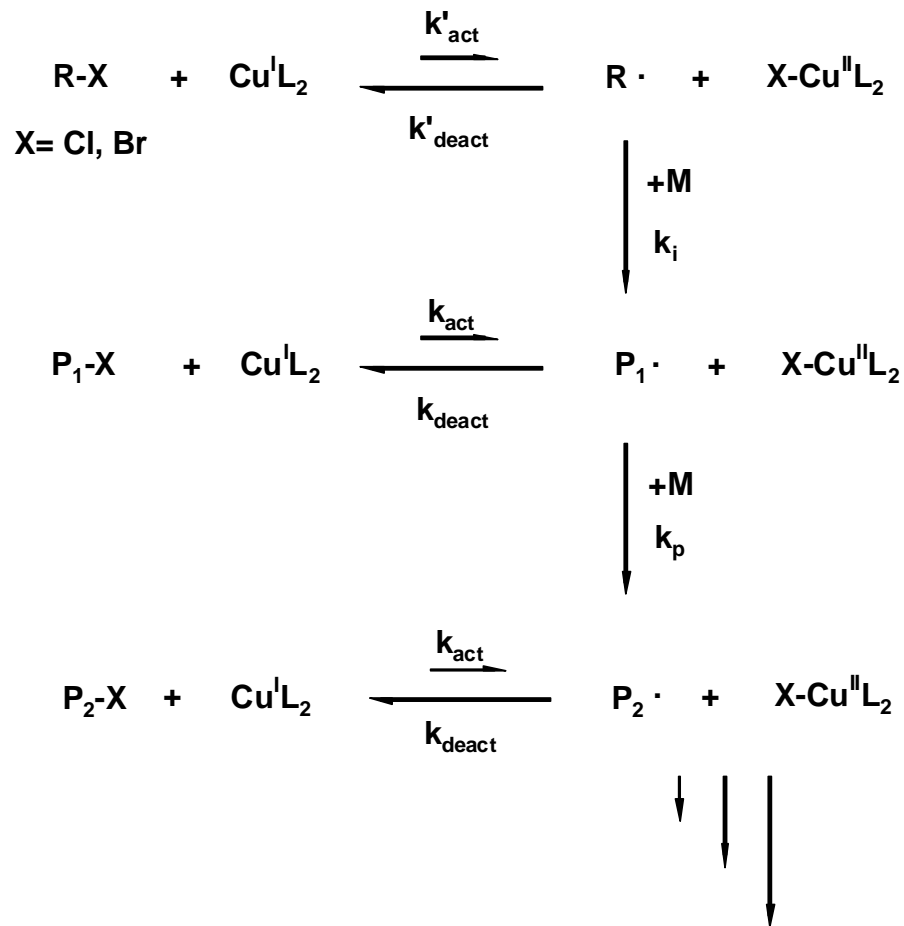
ungewollte Nebenreaktionen, die noch nicht vollständig verstanden sind. Zum einen kann Rekombination in geringen Maßen zu einer Erniedrigung der Radikalkonzentration führen (Verschiebung des Gleichgewichtes auf die desaktivierte Seite), die aber durch die Selbstinitiierung von Styrol bei erhöhten Temperaturen ausgeglichen wird. Zum anderen können außer der Rekombination noch andere Abbruchreaktionen auftreten⁵² (Schema 1–6). C. J. Hawker konnte durch die Synthese eines styrolanalogen monofunktionellen Initiators den Mechanismus bestätigen⁵³.



Schema 1–6: Reaktionsschema mit TEMPO als stabiler Radikalfänger

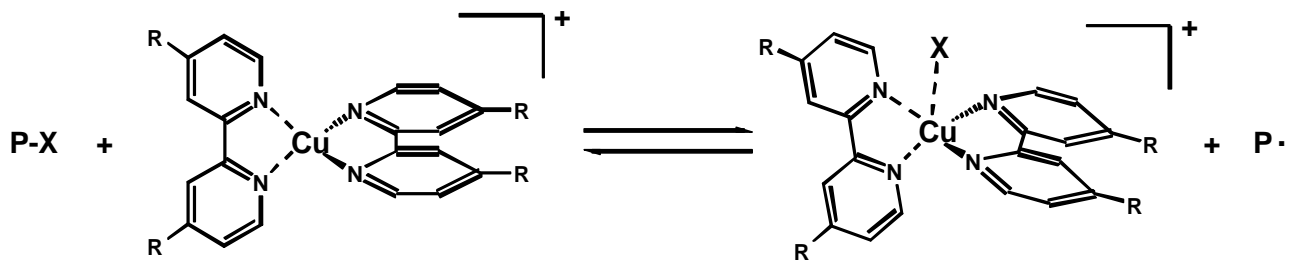
Die kontrollierte Reaktion von (Meth)acrylaten mit TEMPO ist noch nicht vollständig unter Kontrolle, weil bei den (Meth)acrylaten zum Ausgleich der sinkenden Radikalkonzentration die Selbstinitiierung fehlt. So gelingt zwar die Copolymerisation von Styrol und MMA aber nicht die Homopolymerisation. Man versucht, durch Modifizierung des TEMPO Moleküls mit elektronenziehenden oder schiebenden Substituenten das Gleichgewicht so zu beeinflussen, daß weitere Monomere für die kontrollierte radikalische Polymerisation zugänglich werden.

Im Jahre 1995 hat aber K. Matyjaszewski ein weiteres System der kontrollierten radikalischen Polymerisation entdeckt⁵⁴⁻⁵⁶. In diesem speziellen Fall wird ein Metallion zur Übertragung des Halogens verwendet (Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)). Auch hier handelt es sich um ein Gleichgewicht, welches die Konzentration an aktiven Zentren herabsetzt, um Abbruchreaktionen zu vermeiden.



Schema 1-7: Initiierungs- und Wachstumsschritt mit zugehörigem Gleichgewicht der aktiven und desaktivierten Polymere bei der ATRP.

Die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogenid-Bindung wird durch einen Kupferkomplex erreicht, der unter Oxidation das Halogenid bindet. Als Liganden werden verschiedene Amine (z.B. 4,4'-di-(5 Nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy)) verwendet, die das Kupferatom in Lösung bringen und so komplexieren, daß es noch ein Halogenid aufnehmen kann⁵⁷ (Schema 1-8). Die neuesten Untersuchungen zeigen, daß eine Erhöhung des Kupfer-Liganden-Verhältnisses von 1:1 keine Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit sich bringt⁵⁸. Allerdings ist die Löslichkeit des 1:1 Komplexes so stark herabgesetzt, daß nicht unbedingt ein homogenes System vorliegt. Es ist davon auszugehen, daß die wachstumsaktive Spezies nur einen Liganden braucht, deren genaue Struktur noch unbekannt ist (Komplexierung durch Lösungsmittel oder Bildung von Dimeren). Ein zweiter Ligand führt aber zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit.

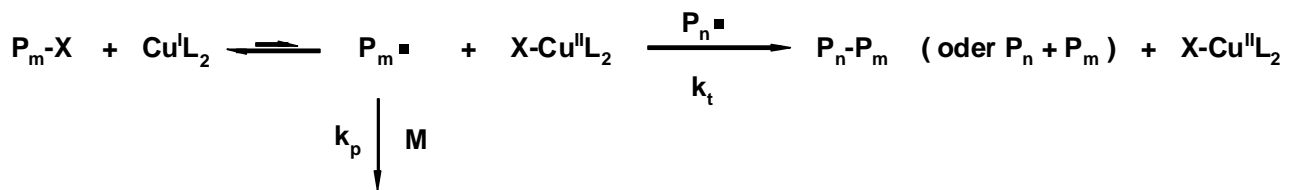


Schema 1-8: Redox-Gleichgewicht des Kupferkomplexes

Als Initiatoren werden Alkylhalogenide verwendet, die mit dem Kupferkomplex in gleicher Weise reagieren, wie dies bei den Polymeren vonstatten geht. Ein Vorteil der ATRP gegenüber dem Tempo-System ist, daß die Polymerisation von Methacrylaten gut gelingt.

Damit wirklich eine Kontrolle über die Polymerisation gegeben ist, müssen einige wichtige Bedingungen eingehalten werden⁵⁹:

- 1.) Die Geschwindigkeit der Initiierung muß mindestens genauso groß sein wie die Geschwindigkeit des Wachstumsschrittes ($R_i \geq R_p$, Kapitel 1.1). Deshalb werden oft Initiatoren verwendet, welche dem wachsenden Polymeren ähnlich sind^{60,61}.
- 2.) Die Gleichgewichtskonstanten für den Austausch zwischen der aktiven und desaktivierten Spezies müssen größer sein als die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums. Falls dies nicht der Fall ist, können sich breite oder multimodale Verteilungen dadurch ergeben, daß einige „aktivierte“ Ketten mehrere Monomere anlagern, bevor sie wieder in den desaktivierten Zustand übergehen^{60,62}.
- 3.) Das Gleichgewicht muß mehr auf der Seite der desaktivierten Polymere liegen, damit die Anzahl der Radikale möglichst klein wird und die Abbruchreaktionen unterdrückt werden können.



Schema 1-9: Abbruch durch Rekombination und Disproportionierung bei der ATRP.

Die Geschwindigkeit des Abbruchs ist dem Quadrat der Konzentration der wachstumsaktiven Ketten proportional ($R_t \sim [P^\bullet]^2$), wohingegen die Geschwindigkeit des Wachstums nur der Konzentration der wachstumsaktiven Ketten proportional ist ($R_p \sim [P^\bullet]$).

- 4.) Das Redox-Potential des Metallkomplexes ($Cu^I L_2$ zu $Cu^{II} L_2$) muß der Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Halogenid entsprechen. Ansonsten tritt keine homolytische Spaltung ein.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit dieses Systems hängt in entscheidendem Maße von dem Gleichgewicht zwischen aktiven und desaktivierten Spezies bzw. deren Konstanten ab. Für die Gleichgewichtskonstante nach Schema 1-7 gilt:

$$K = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[P^\bullet][X-Cu^{II} L_2]}{[P-X][Cu^I L_2]} \quad (1-15)$$

Daraus läßt sich die Konzentration an aktiven Polymerketten berechnen:

$$[P^\bullet] = K \cdot [P-X] \frac{[Cu^I L_2]}{[X - Cu^{II} L_2]} \quad (1-16)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 1-11 ergibt sich für die Polymerisationsgeschwindigkeit:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^\bullet] \cdot [M] = k_p \cdot K \cdot [M] \cdot [P-X] \frac{[Cu^I L_2]}{[X - Cu^{II} L_2]} \quad (1-17)$$

Da $[P^\bullet] \ll [P-X] \approx [I]_0$ ist, und die Gesamtkonzentration im Idealfall über den gesamten Reaktionsverlauf konstant bleibt, folgt daraus:

$$R_p = k_p \cdot K \cdot [M] \cdot [I]_0 \frac{[Cu^I L_2]}{[X - Cu^{II} L_2]} = k_{app} \cdot [M] \quad (1-18)$$

Aus der Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve läßt sich k_{app} bestimmen, wobei für k_{app} gilt:

$$k_{app} = k_p \cdot K \cdot [I]_0 \cdot \frac{[Cu^I L_2]}{[X - Cu^{II} L_2]} \quad (1-19)$$

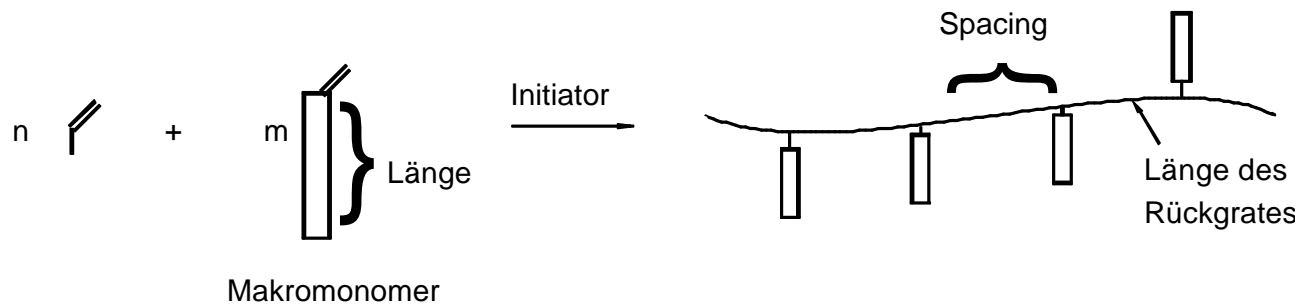
Durch Gleichung 1-18 wird deutlich, daß die Gleichgewichtskonstante und das Verhältnis der Konzentrationen von oxidierten zu reduzierten Metallkomplex einen entscheidenden Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben.

Ein weiteres ATRP-System mit einer guten Kontrolle über den Polymerisationsgrad und den PDI ist von Sawamoto^{44,63} entwickelt worden. Hierbei werden z.B. CCl_4 als Initiator und $RuCl_2(PPh_3)_3$ und Alkoxyaluminiumalkyle als Katalysatoren verwendet. Die genaue Rolle der Alkoxyaluminiumalkyle als Co-Katalysatoren, ohne die keine Polymerisation stattfindet, ist noch nicht geklärt. Bei dieser Reaktion muß aufgrund der verwendeten Alkoxyaluminiumalkyle unter ähnlich strengen Bedingungen wie der anionischen Polymerisation gearbeitet werden. In letzter Zeit führte nicht zuletzt eine Diskussion über die Toxizität der seltenen Metalle zu einer Erhöhung der Anstrengungen, diese Redoxsysteme durch andere Metalle zu ersetzen^{51,56,64-69} oder Methoden zu finden, diese quantitativ vom Polymer abzutrennen. Aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen der verschiedenen kontrollierten Radikalpolymerisationen bietet sich die Möglichkeit, diese in situ zu kombinieren, wie z.B. bei der Copolymerisation von Styrol und para-Chlormethyl-styrol mit TEMPO. Entweder startet man unter Zugabe von Kupfersalzen und weiterem Monomer eine ATRP, die zu Kamm- oder Pfropfcopolymeren führt^{70,71}, oder man setzt dieses funktionalisierte Polymer mit dem styrolanalogen TEMPO-Initiator um. Der so erhaltene Makroinitiator kann wieder die oben beschriebenen Polymerisationen eingehen, die letztendlich zu hochverzweigten Polymeren führen^{70,71}.

1.5 Copolymerisation von Makromonomeren

1.5.1 Problematik der Copolymerisation

Pfropfcopolymeren werden durch drei verschiedene Parameter beschrieben, wobei die Seitenkettenlänge und der Polymerisationsgrad des Rückgrates durch die jeweiligen Synthesebedingungen bestimmt wird. Der Abstand zwischen zwei Seitenketten (Spacing) hängt zum einen vom Verhältnis der Monomerkonzentrationen $[M_1]/[M_2]$ und zum anderen von den Copolymerisationsparametern der Reaktion (r_1 und r_2) ab (Schema 1–10).

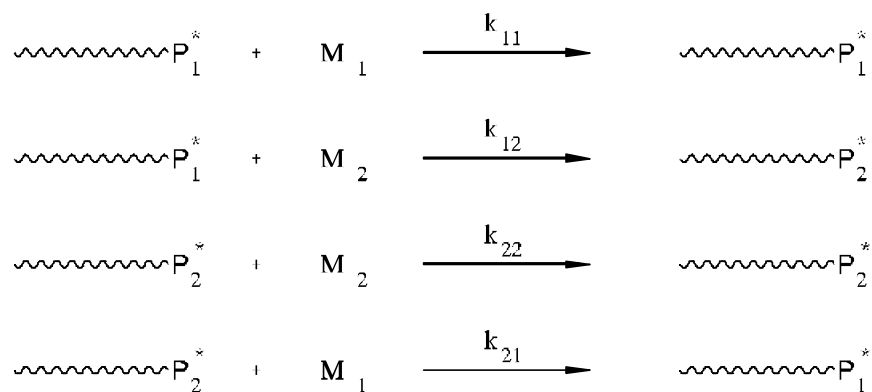


Schema 1–10: Schematischer Syntheseweg eines Pfropfcopolymeren.

Um den Abstand zweier Seitenketten festlegen zu können, ist die Kenntnis der Copolymerisationsparameter von großer Wichtigkeit. Erst mit diesem Wissen ist ein genaues Verständnis von Struktur, Morphologie und mechanischen Eigenschaften möglich.

1.5.2 Modell der Copolymerisation

Bei der Copolymerisation wird im einfachsten Fall ein terminales Modell zugrunde gelegt, bei dem davon ausgegangen wird, daß nur die letzte Einheit der reaktiven Kette Einfluß auf den weiteren Einbau der Monomere nimmt. Die Kinetik der Reaktion ist deshalb von dem letzten eingebauten Monomeren abhängig. Dieses Modell entspricht einer Bernoulli-Statistik. Für die Copolymerisation zweier unterschiedlicher Monomere ergeben sich die im Schema 1–11 abgebildeten Wachstumsreaktionen.



Schema 1–11: Kinetisches Reaktionsmodell für eine Copolymerisation nach dem terminalem Mechanismus.

Bei hohen Polymerisationsgraden nehmen Start-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen praktisch keinen Einfluß auf den Monomerumsatz.

1.5.3 Die Copolymerisationsparameter

Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten von Homo- und Kreuzpolymerisation werden als Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 bezeichnet. Diese sind wie folgt definiert:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1-20)$$

und

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1-21)$$

Der r_1 -Wert entspricht dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion eines Monomeren M_1 an ein Monomerradikal M_1^* zu der Reaktion eines Monomeren M_2 an dasselbe Radikal an (Schema 1-11, 1. und 2. Reaktion). Wenn in einem System (z.B. nBuA/MMA-Makromonomer (MM)) die Konzentration des einen Monomeren M_2 (MM) sehr gering ist, geschieht dessen Anlagerung vorwiegend an ein reaktives Kettenende mit dem Monomeren M_1^* (nBuA). Die Wahrscheinlichkeit, daß nach einem Monomer M_2 gleich wieder ein solches Monomer eingebaut wird, strebt für kleine Konzentrationen gegen Null. Bei Makromonomeren ist dies auch sterisch ungünstig. Daher reagiert ein Monomer M_2 praktisch nur mit einem Kettenende M_1^* . Der Kehrwert von r_1 gibt die relative Reaktivität des Monomeren M_2 (MM) wieder.

$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad (1-22)$$

Der r_2 -Wert ist weniger interessant, weil die Konzentration an Makromonomeren M_2^* sehr klein ist.

1.5.4 Einflüsse auf die Copolymerisationsparameter

W. Radke stellte in seiner Diplomarbeit über die Synthese von Kammpolymeren aus PMMA-Makromonomeren und MMA⁷² fest, daß die Reaktivität des MM geringer ist als die des niedermolekularen Monomeren und daß sie mit steigender Konzentration abnimmt. Dies erklärte er durch Viskositätseffekte. Bei seinen Untersuchungen der Reaktivität in Abhängigkeit des Seitenkettenabstandes stellte sich heraus, daß mit kleinerem Abstand die Reaktivität sinkt, was er mit Hilfe des Segmentdichtemodells beschreiben konnte¹⁸. In diesem Modell wird die sterische Abschirmung des freien Radikals am Kettenende durch die schon eingebauten MM beschrieben. Mit zunehmendem Abstand zweier Seitenketten nimmt die Segmentdichte ab. Befindet sich das reaktive Zentrum jedoch sehr nah an einem gerade eingebauten MM, so wird dieses durch die große Segmentdichte abgeschirmt und wegen der behinderten Diffusion eines MM an das reaktive Kettenende ein erneuter

Einbau erschwert. Die Reaktivität des MM hängt bei genügend großem Seitenkettenabstand nicht vom Molekulargewicht des MM ab¹⁸.

Der Abstand zweier Makromonomere kann im Grenzfall so gewählt werden, daß sich kein niedermolekulares Monomer zwischen den Seitenketten befindet, was einer sehr großen Segmentdichte gleichkommt (Poly-MM). Bei solchen stäbchenförmigen Polymeren ist bekannt, daß die Reaktivität des MM weitaus geringer ist als die des niedermolekularen Monomeren¹⁶. Als Begründung wird die starke sterische Abschirmung des reaktiven Kettenendes durch die Seitenketten angeführt. Dadurch geht ein weiterer Angriff auf ein Makromonomer äußerst langsam von statten.

Tsukahara et al.⁷³ fanden bei der Copolymerisation von methacryloyl-terminierten Polystyrol mit MMA, daß eine Erhöhung des Molekulargewichtes eines Makromonomeren mit einer Verringerung der Reaktivität einhergeht. Gleiches Verhalten beschreiben auch Xie und Zhou⁷⁴ für PMMA-MM mit nBuA. Sie erklärten die verringerte Reaktivität durch die langsamere Diffusion der höhermolekularen MM.

Die Literatur weist für die Copolymerisation der Monomere nBuA und MMA r_1 -Werte von $r_1 = 0,275$ und $r_1 = 0,37 \pm 0,176$ auf. In der Diplomarbeit von H. Stein ist weiterhin gezeigt, daß ein methacryloyl-terminiertes PMMA-MM nicht nur reaktiver als ein acryloyl-terminiertes Polymer, sondern auch reaktiver als nBuA⁷⁷ ist und daß die Reaktivität mit steigender Konzentration zunimmt⁷⁸. Ab einem gewissen Konzentrationspunkt steigt die Reaktivität nicht mehr an, sondern bleibt konstant. H. Stein erklärte den Anstieg der Reaktivität bei kleinen Konzentrationen durch lokale Konzentrationsunterschiede der Monomere am reaktiven Zentrum. Dieser von Haarwood das erste Mal erwähnte Effekt wird „Bootstrap“-Effekt⁷⁹ genannt. Bei erhöhten Konzentrationen zog H. Stein Entmischungseffekte in Betracht, da beide Monomere chemisch unterschiedlich sind. Diese Phasenseparation versuchte sie mit ¹H-NMR-Messungen genauer zu studieren. Leider lieferten die Versuche keine eindeutigen Ergebnisse.

1.5.5 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Jaacks

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter basiert auf der Mayo-Lewis Gleichung⁸⁰, die das terminale Modell der Copolymerisation zugrunde legt. Aus Schema 1-11 resultieren folgende Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} \cdot [P_1^*][M_1] + k_{21} \cdot [P_2^*][M_1], \quad (1-23)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} \cdot [P_1^*][M_2] + k_{22} \cdot [P_2^*][M_2] \quad (1-24)$$

Unter der Annahme des Stationaritätsprinzips $\frac{d[P_1^*]}{dt} = \frac{d[P_2^*]}{dt} = 0$ ergibt sich die bekannte Mayo-Lewis Gleichung:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} = \frac{1 + r_1 [M_1]/[M_2]}{1 + r_2 [M_2]/[M_1]} \quad (1-25)$$

Zur Bestimmung der einzelnen Copolymerisationsparameter wird die Methode nach Jaacks⁸¹ benutzt. Da die Molmasse des Makromonomeren weitaus größer ist, als die des niedermolekularen Monomeren, gilt für vergleichbare Gewichtskonzentrationen: $[M_1] \gg [M_2]$. Daraus folgt weiterhin:

$$r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \gg 1 \quad \text{und} \quad r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} \ll 1 \quad (1-26)$$

Dies bedeutet allerdings auch, daß die Radikale M_2^* eine untergeordnete Rolle spielen und daher vernachlässigt werden können. Daraus folgt eine Berücksichtigung nur der ersten beiden Reaktionen in Schema 1-11. Die Mayo-Lewis Gleichung vereinfacht sich unter Berücksichtigung der Gleichung 1-26:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (1-27)$$

Nach Integration folgt daraus:

$$\ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0} = r_1 \cdot \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad (1-28)$$

Durch Einsetzen des Umsatzes der Monomere ($x_1 = 1 - [M_1]/[M_1]_0$) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln(1-x_1) = r_1 \ln(1-x_2) \quad (1-29)$$

Bei einer Auftragung $\ln(1-x_1)$ gegen $\ln(1-x_2)$ ergibt die Steigung den gesuchten r_1 -Wert, welcher den Reziprokwert der Reaktivität des Makromonomeren repräsentiert.

1.5.6 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Kelen-Tüdös

Mit der Methode nach Kelen-Tüdös^{82,83} können im Gegensatz zur Methode nach Jaacks beide Copolymerisationsparameter bestimmt werden. Zur Bestimmung der Parameter müssen die Umsätze der Monomeren mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen untersucht werden. Die in einem bestimmten Zeitintervall umgesetzten Monomermoleküle werden in die Copolymermoleküle eingebaut. Die relative Änderung der Monomerkonzentrationen gibt daher das Verhältnis der Monomerbausteine im momentan entstehenden Copolymer an. Für kleine Umsätze gilt daher:

$$\lim_{\Delta x_p \rightarrow 0} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} \quad (1-30)$$

Setzt man dies in die Mayo-Lewis Gleichung (Gl. 1-25) ein, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\lim_{x_p \rightarrow 0} \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1 + r_1 [M_1]/[M_2]}{1 + r_2 [M_2]/[M_1]} \quad (1-31)$$

Durch Umformung ergibt sich die linearisierte Fineman-Ross-Gleichung⁸⁴:

$$\frac{[M_1]/[M_2] \cdot (m_1/m_2 - 1)}{(m_1/m_2)} = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{(m_1/m_2)} \cdot r_1 - r_2 \quad (1-32)$$

Zur graphischen Auswertung werden die Hilfsvariablen F und G eingeführt:

$$G = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(1 - \frac{[m_2]}{[m_1]}\right), \quad F = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \quad (1-33)$$

Mit den Hilfsvariablen G und F kann die Fineman-Ross Gleichung geschrieben werden als

$$G = -r_2 + r_1 F. \quad (1-34)$$

Durch die Einführung der weiteren Hilfsvariable α , die frei wählbar ist und bei der oft die Quadratwurzel des Quotienten des minimalen und maximalen Wertes von F benutzt wird, folgt die Kelen-Tüdös-Gleichung^{82,83}:

$$\frac{G}{a + F} = -\frac{r_2}{a} + \left(r_1 + \frac{r_2}{a}\right) \cdot \left(\frac{F}{a + F}\right) \quad \text{mit } \alpha = \left(\frac{F_{\min}}{F_{\max}}\right)^{1/2} \quad (1-35)$$

Bei einer Auftragung $G/(\alpha+F)$ gegen $F/(\alpha+F)$ entspricht $-r_2/\alpha$ dem y-Achsenabschnitt, und der r_1 -Wert dem x-Wert für $x = 1$.

1.5.7 Chemische Uneinheitlichkeit von statistischen Copolymeren

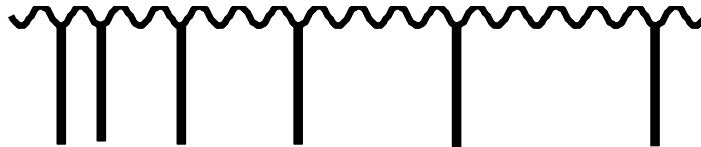
In dieser Arbeit werden Pfropfcopolymere, die ein Spezialfall der statistischen Copolymeren sind, durch zwei unterschiedliche Radikalmechanismen mit der Makromonomertechnik synthetisiert. Zum einen wird die konventionelle radikalische Polymerisation benutzt, die aufgrund der hohen Konzentration an Radikalen keine kontrollierte Polymerisation darstellt. Die einmal durch Rekombination oder Disproportionierung entstandenen Pfropfcopolymere nehmen am weiteren Verlauf der Reaktion nicht mehr teil. Da die meisten Copolymerisationen keine idealen Copolymerisationsparameter ($r_1 = r_2 = 1$) haben bzw. nicht azeotrop polymerisieren ($r_1 \cdot r_2 = 1$), hat dies zur Folge, daß sich während der Reaktion das Verhältnis der Monomerkonzentrationen ändert. Falls das MM, wie in dieser Arbeit, schneller eingebaut wird als das niedermolekulare Monomer, kommt zum Ende der

Reaktion wesentlich weniger MM auf die gleiche Anzahl von niedermolekularen Monomeren. Daher weisen die zu Beginn der Reaktion entstehenden Polymere einen größeren Anteil an MM auf, als jene, die zum Ende der Reaktion entstehen (unterschiedlicher Seitenkettenabstand). Mikroskopisch betrachtet hat der Kunststoff viele Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Dies nennt man chemische Uneinheitlichkeit erster Art (Schema 1–12). Da sich innerhalb der Lebensdauer eines Polymermoleküls das Monomerverhältnis kaum ändert, weist dieses innerhalb eines Moleküls statistisch den gleichen Seitenkettenabstand auf.



Schema 1–12: Chemische Uneinheitlichkeit erster Art.

Bei dem Mechanismus der ATRP handelt es sich um eine kontrollierte radikalischen Polymerisation. Hierbei wird die Konzentration der Radikale so niedrig gehalten, daß Abbruchreaktionen kaum stattfinden. Jedes einzelne Polymermolekül wächst daher solange über den gesamten Zeitraum der Polymerisation, bis kein Monomer mehr vorhanden ist. Dies hat bei unterschiedlichen Copolymerisationsparametern zur Folge, daß statistisch zwar jedes Molekül die gleiche Anzahl an Seitenketten besitzt, aber diese nicht gleichmäßig über das Rückgrat verteilt sind. Am Anfang der Reaktion wird mehr MM eingebaut ($1/r_1 > 1$), wobei ein relativ kleiner Seitenkettenabstand entsteht. Gegen Ende der Reaktion sinkt das Verhältnis $[MM]/[nBuA]$. Dadurch werden weniger Seitenketten im Pfropfcopolymer eingebaut (Schema 1–13). Diese Änderung des Seitenkettenabstandes entlang eines Polymerrückgrates nennt man chemische Uneinheitlichkeit zweiter Art.



Schema 1–13: Chemische Uneinheitlichkeit zweiter Art.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, thermoplastische Elastomere auf (Meth)acrylatbasis zu synthetisieren. Da zu Beginn dieser Arbeit die Synthese von Triblockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA-*b*-PMMA nur mit großen Schwierigkeiten zu bewerkstelligen war, sollte untersucht werden, ob Pfropfcopolymeren PnBuA-*g*-PMMA vergleichbare Eigenschaften haben.

Zum einen sollen Pfropfcopolymere mit der konventionellen radikalischen Copolymerisation von PMMA-MM mit nBuA hergestellt werden. Hierbei sind die verschiedenen Einflüsse auf die Reaktivität des MM von Bedeutung. Die Abhängigkeit der Reaktivität von der Konzentration, sowie vom Monomerverhältnis und dem Polymerisationsgrad des MM werden untersucht, weil sie die chemische Heterogenität der Polymere stark beeinflussen.

Um besser definierte Strukturen zu erhalten, werden Pfropfcopolymere mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation synthetisiert. Die definierte Struktur wird einerseits durch die lebende Polymerisation (GTP) der PMMA-Makromonome und die kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) des Rückgrates ermöglicht. Andererseits hängt der Abstand der Seitenketten von dem Monomerverhältnis und den Copolymerisationsparametern ab, wodurch die Bedeutung der Kenntnis der Parameter deutlich wird. Daher ist es wichtig zu prüfen, ob das Gleichgewicht zwischen aktiven und desaktivierten Spezies einen Einfluß auf die Copolymerisationsparameter hat. Um Pfropfcopolymere mit wohldefinierter Struktur synthetisieren zu können, müssen allerdings zuerst die Homopolymerisationen von nBuA und MMA, sowie die Copolymerisation der niedermolekularen Monomere erfolgreich durchgeführt werden. Dabei müssen verschiedene Einflüsse, wie sie die Katalysatoren, Initiatoren und Liganden auf die Kinetik und Molekulargewichtsverteilung ausüben, berücksichtigt und verstanden werden.

Das Gebiet der Analytik der Pfropfcopolymere ist bisher kaum erforscht worden, so daß die neu entwickelte 2D-Chromatographie zur besseren Charakterisierung verwendet werden kann. Ziel ist es die Polymere in ihre verschiedenen Komponenten (Pfropfcopolymer, Polymer mit einer PMMA-Seitenkette (Sterncopolymer), PMMA-Makromonomer und PnBuA-Homopolymer) aufzutrennen.

Im Hinblick auf die Eigenschaften der thermoplastischen Elastomere ist die Morphologie der Pfropfcopolymere von Interesse. Hierbei ist die Mikrophasenseparation unabdingbar. Die Morphologie, die Glastemperaturen, sowie die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Pfropfcopolymere sind daher zu untersuchen.

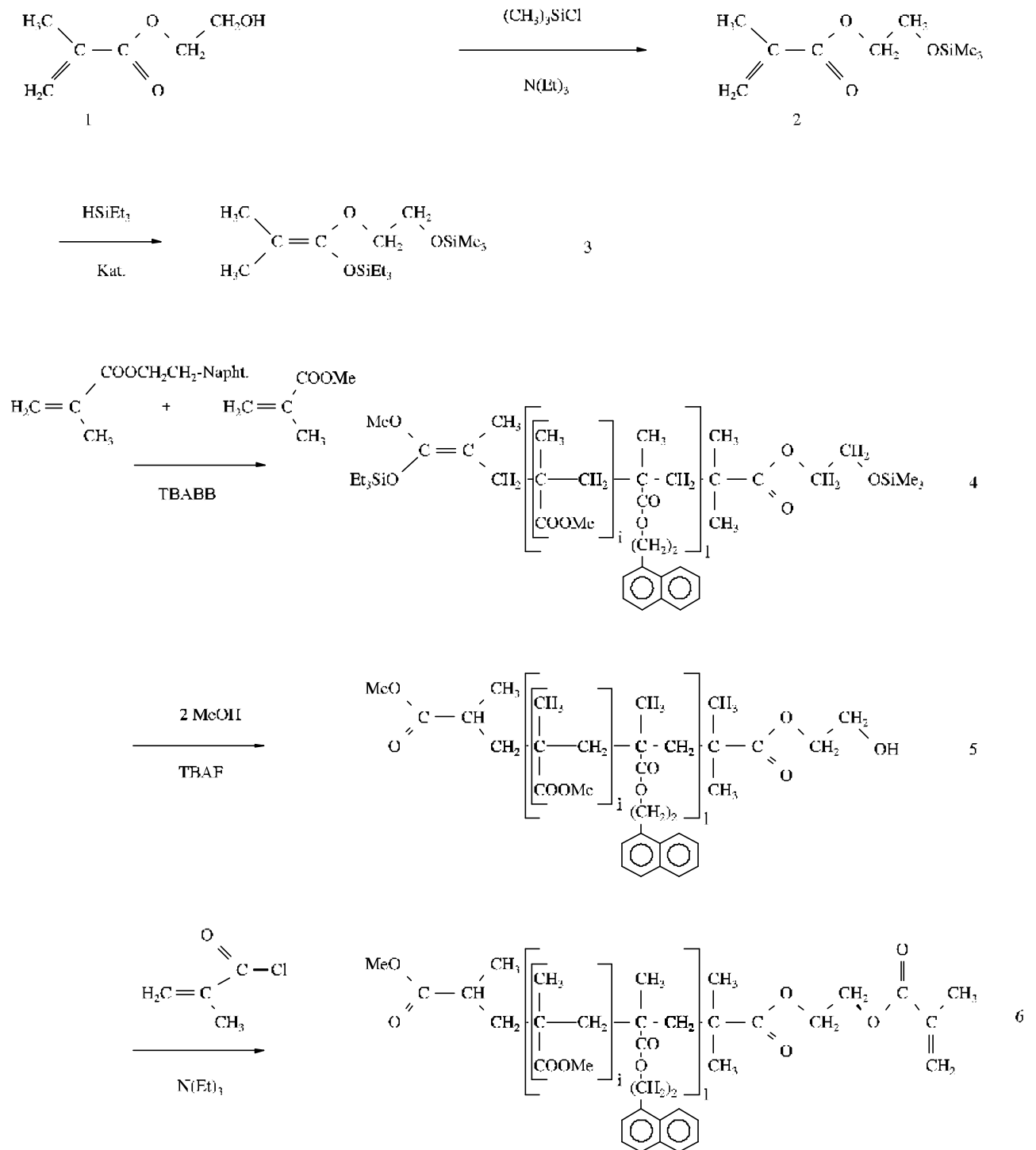
3 Experimenteller Teil

3.1 Makromonomer-Synthese

3.1.1 Syntheseweg

Von den verschiedenen Möglichkeiten, PMMA-Makromonomere zu synthetisieren, wird die mit der anionischen Polymerisation^{23,24} verwandte Gruppen-Transfer-Polymerisation (GTP)³⁰⁻³³ ausgewählt. Ein besonderer Vorteil dieser Polymerisationsart ist die enge Molekulargewichtsverteilung (MGV). Bei entsprechender Wahl des Initiators ist zudem eine in-situ-Funktionalisierung möglich.

Hydroxyethylmethacrylat (**1**) ist die Ausgangssubstanz für den Initiator (Schema 3-1). Die OH-Gruppe des Hydroxyethylmethacrylats wird mit Hilfe von Trimethylchlorsilan geschützt. Das entstandene Trimethylsiloxyethylmethacrylat (**2**) wird unter Verwendung eines Wilkinson-Katalysators mit Triethylsilan zu dem funktionalisierten Initiator (**3**) hydrosilyliert. Die Polymerisation von MMA und einem geringen Anteil von 2-(1-Naphthyl)-ethylmethacrylat-(NEMA) als UV-Label wird nun mittels dieses GTP-Initiators und Tetrabutylammoniumbibenzoat (TBABB) als Katalysator bei RT durchgeführt. Die aktive Polymerkette wird mit einem Äquivalent Methanol abgebrochen, mit einem weiteren Äquivalent der Silylether (**4**) in Gegenwart von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) gespalten. Das so erhaltene ω -Hydroxy-PMMA (**5**) wird mit Methacrylsäurechlorid funktionalisiert, wobei ein ω -methacryloyl-terminiertes Makromonomer (**6**) erhalten wird.



Schema 3-1: Syntheseweg von methacryloyl-terminierten, mit NEMA gelabelten PMMA-Makromonomeren.

Bei nicht vollständiger Funktionalisierung des Makromonomeren (**6**) kann eine Nachfunktionalisierung mit (Meth)acrylsäurechlorid und Triethylamin angeschlossen werden.

3.1.2 Reagenzien

Tetrahydrofuran (BASF) wird unter Kupfer-I-chlorid-Zusatz über eine Silbermantelkolonne fraktioniert, über Kalium in einer Umlaufdestille vorgetrocknet und in der Apparatur zweimal über einer Natrium/Kalium Legierung getrocknet.

Stickstoff (Linde) wird durch Gaswaschflaschen mit Toluol über Natrium/Kalium Legierung mit Benzophenon geleitet.

Methylmethacrylat (MMA, Röhm) und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, Röhm), stabilisiert mit Irganox[®] (Ciba-Geigy), werden bei 45 mbar über eine Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Die Monomere werden nun über Calciumhydrid gerührt und entgast, bevor sie kurz vor Versuchsbeginn in eine Ampulle überkondensiert werden.

Methanol p.a. (Merck), Triethylamin (Aldrich), Trimethylchlorsilan (Aldrich), Triethylsilan (Fluka) (Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid (Fluka), Methacrylsäurechlorid (Fluka), Tetrabutylammoniumfluorid (Aldrich), Hexan (Aldrich), Benzol (Aldrich), vernetztes Polyvinylpyridin, Benzoesäure und die Stabilisatoren Irganox 1010 (Ciba-Geigy) und 3-Methyl-2,4-di-tert-butylphenol (Merck) werden ohne weitere Reinigung verwendet.

Darstellung des Initiators:

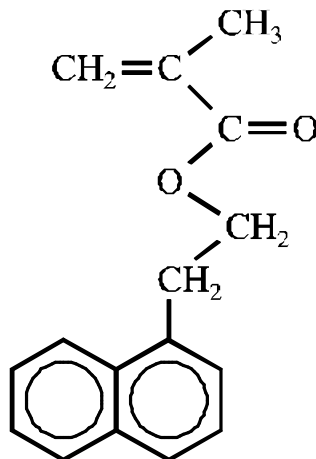
Die Synthese von 2-Methyl-1-triethylsiloxy-1-(2-trimethylsiloxy)ethoxy-1-propen (**3**) über das 2-Trimethylsiloxyethylmethacrylat (**2**) ist ausführlich in der Diplomarbeit von W. Radke⁷² beschrieben.

Darstellung des GTP-Katalysators (TBABB):

Die Synthese des GTP-Katalysators Tetra-n-butylammoniumbibenzoat (TBABB) erfolgt nach Literaturvorschrift⁸⁵ und ist ferner ebenfalls in der Diplomarbeit von W. Radke⁷² beschrieben.

Darstellung des UV-Labels (NEMA):

Die Synthese des UV-Labels 2-(1-Naphthyl)-ethylmethacrylat (NEMA) ist ausführlich in der Diplomarbeit von W. Radke⁷² beschrieben und wurde freundlicherweise von W. Radke zur Verfügung gestellt.



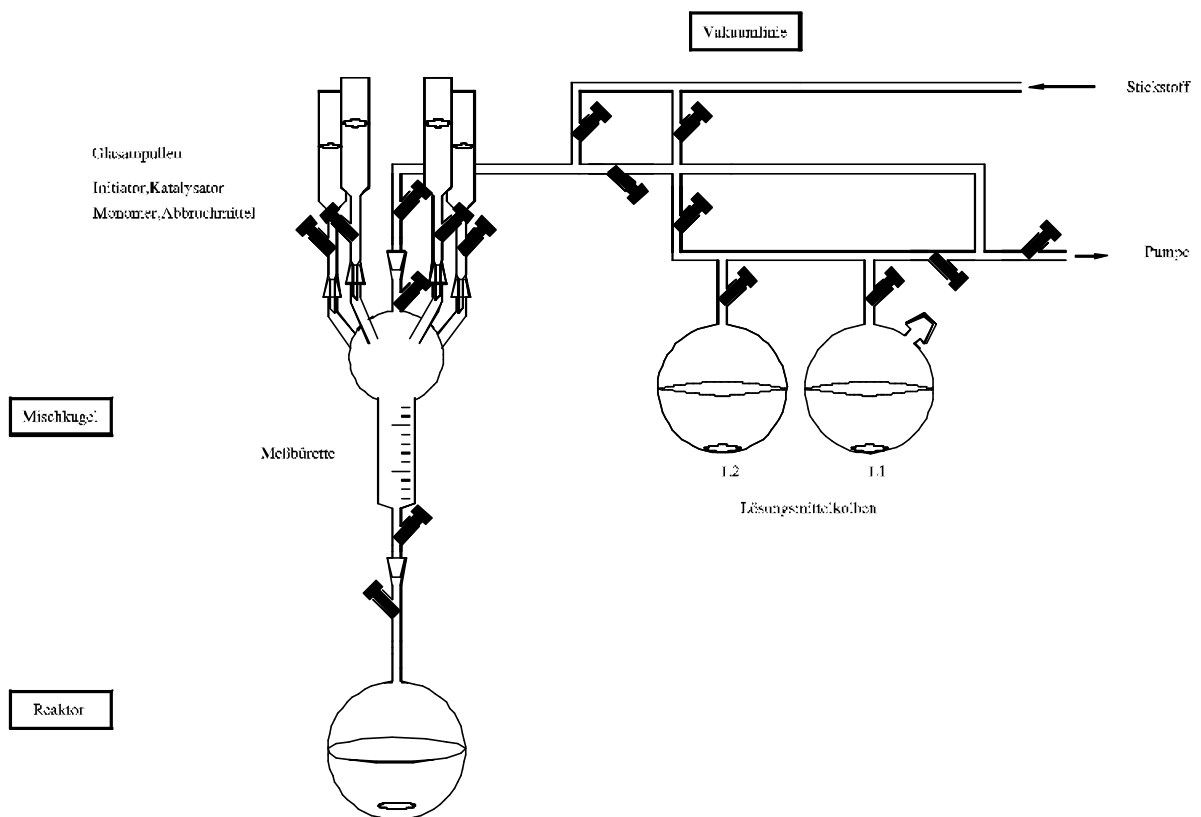
Schema 3-2: 2-(1-Naphthyl)-ethylmethacrylat (NEMA)

Zur Trocknung wird das UV-Label in trockenem THF gelöst und mehrere Stunden unter Eiskühlung über Calciumhydrid gerührt. Anschließend wird das restliche Calciumhydrid durch Filtration über

eine ca. 2 cm hohe Aluminiumoxidschicht abgetrennt, das THF im Vakuum entfernt und das verbleibende NEMA an der Vakuumlinie gefriergetrocknet.

3.1.3 Apparatur

Für die Synthese der PMMA-Makromonomere wird eine Vollglas-Apparatur (Schema 3–3) verwendet, die es ermöglicht, unter inerten Bedingungen (Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluss) zu arbeiten. Es kann sowohl unter leichtem Überdruck, als auch unter Vakuum von bis zu 10^{-5} mbar gearbeitet werden. Als Inertgas wird gereinigter Stickstoff benutzt. Das Lösungsmittel wird in einem Kolben L1 über Natrium/Kalium Legierung vorgetrocknet und anschließend in einen weiteren Kolben L2 mit Natrium/Kalium Legierung überkondensiert. Für einen Versuch wird das Lösungsmittel von dem Lösungsmittelkolben L2 direkt in den Reaktionskolben überkondensiert.



Schema 3–3: Apparatur zur Makromonomersynthese mit Hilfe der GTP

3.1.4 Versuchsdurchführung

Die gesamte Reaktionsapparatur, bestehend aus Reaktor, Mischkugel und vier Ampullen (Schema 3–3), wird evakuiert und ausgeheizt. Nachdem mit getrocknetem Stickstoff gespült wurde, wird die Apparatur erneut evakuiert und ausgeheizt. Aus dem Lösungsmittelkolben (L2), der zweimal über K/Na Legierung getrocknetes THF enthält, wird nun das THF in den Reaktor überkondensiert. Aus der Initiatorampulle wird nun die berechnete Menge ($[\text{Initiator}] = [\text{Monomer}]/P_n$) Initiatorlösung in

THF zugegeben und der Reaktor verschlossen. Nun wird aus der Katalysatorampulle 5 mol % (bezogen auf den Initiator) Tetrabutylammoniumbibenzoat-Lösung unter gleichzeitiger Spülung von Resten der Initiatorlösung in die Mischkugel eingelassen. Anschließend wird die Lösung in den Reaktor zugefügt. Bevor jetzt die MMA/NEMA Lösung langsam in den Reaktor zugetropft wird, wird die Reaktionslösung im Eisbad gekühlt und gerührt. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktor verschlossen. Es wird noch eine halbe Stunde gerührt und schließlich die Kühlung entfernt. Während dieser Zeit werden die Ampullen gegen eine Methanol-, Methacrylsäurechlorid (MACl)/Triethylamin- und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)-Ampulle im Stickstoffgegenstrom ausgetauscht, die Mischkugel erneut evakuiert und ausgeheizt. Mit zweifach äquimolarer Menge Methanol wird einerseits die Polymerisation abgebrochen und andererseits nach Zugabe von TBAF als Katalysator der Silylether gespalten. Nach einer weiteren halben Stunde wird (Meth)acrylsäurechlorid im fünffachen Überschuss (bezogen auf den Initiator) mit Triethylamin (5,05 facher Überschuss) zusammen hinzugefügt. Nun wird noch eine Stunde bei 35°C gerührt, bevor das Makromonomer zweimal aus Hexan ausgefällt, filtriert und in Benzol gefriergetrocknet wird.

Anschließend erfolgt die Bestimmung von Polymerisationsgrad, Polydispersität und Funktionalität (Kapitel 3.4.1).

Für die Nachfunktionalisierung werden 10 g Makromonomer in ca. 100 ml THF gelöst. Es wird ein siebenfacher molarer Überschuss an (Meth)acrylsäurechlorid und achtfacher Überschuss an Triethylamin bei 35°C zugegeben. Nach vier Stunden wird das Hydrochlorid abfiltriert, und anschließend das Polymer zweimal in Hexan ausgefällt. Nach der Gefrier Trocknung kann die Funktionalität erneut bestimmt werden.

Im Verlauf der Doktorarbeit zeigte sich, daß in dem MM eine Verunreinigung enthalten ist, die keine Polymerisation mit der ATRP zuläßt (Kapitel 4.7). Daher werden die Makromonomere einer weiteren Reinigung unterzogen, wobei die gereinigten Makromonomere nur für die Versuche der ATRP und der konventionellen radikalischen Copolymerisation mit MM6 benutzt werden. Die anderen Versuche der konventionellen radikalischen Polymerisation waren zu diesem Zeitpunkt schon abgeschlossen.

Es werden 10 g des zu reinigenden MM in 200 g eines THF/Hexan-Gemisches (80/20 Gew. %) gelöst. Diese Lösung wird auf eine Säule gegeben, die aus 10 cm SiO₂ und 1 cm Al₂O₃ (neutral) besteht. Die Verunreinigung bleibt auf der Säule hängen, so daß das MM nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zurückgewonnen werden kann. Die Reinigung verläuft quantitativ⁸⁶.

3.2 Copolymerisation von PMMA-Makromonomeren mit nBuA mittels konventioneller radikalischer Polymerisation

3.2.1 Reagenzien

n-Butylacrylat (nBuA, Röhm), stabilisiert mit Irganox[®] (Ciba-Geigy), wird bei 45 mbar über eine Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Das Monomer wird nun über Calciumhydrid gerührt und entgast, bevor es kurz vor Versuchsbeginn in eine Ampulle überkondensiert wird.

3-Methyl-2,4-di-tert-butylphenol (Stabilisator, Aldrich), AIBN (Aldrich) und Dekan (Aldrich) werden ohne weitere Reinigung verwendet.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Für die Copolymerisation werden die Reagenzien, wie Makromonomer, n-Butylacrylat, AIBN und Dekan in einen Kolben eingewogen. Anschließend wird der Kolben drei bis viermal an der Vakuumlinie entgast. Der Kolbeninhalt wird dann in einer Glove-Box auf die gewünschte Anzahl von Schraubampullen (mit Septen) verteilt, wobei wenige Tropfen der Lösung als Nullprobe für die Gaschromatographie aufgehoben werden. Die Ampullen werden in ein thermostatisiertes Wasserbad bei 60°C placiert. Die Probennahme erfolgt nach verschiedenen Zeiträumen, wobei die Ampullen mit Eiswasser gekühlt, geöffnet und mit wenig Stabilisator (3-Methyl-2,4-di-tert-butylphenol) versetzt werden. Anschließend werden einige Tropfen der Probe entnommen, um den Restgehalt an n-Butylacrylat in der Reaktionslösung zu bestimmen. Der Rest der Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur Trockne unter Vermeidung einer Erwärmung der Proben einrotiert. Das Polymer wird dann in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

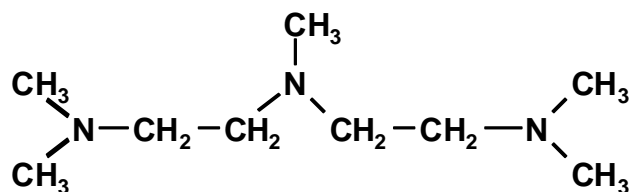
3.3 Synthese von Polymeren mittels ATRP

3.3.1 Reagenzien

Methylmethacrylat (MMA, Röhm) und n-Butylacrylat (nBuA, Röhm), stabilisiert mit Irganox[®] (Ciba-Geigy), werden bei 45mbar über eine Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Die Monomere werden nun über Calciumhydrid gerührt und entgast, bevor sie kurz vor Versuchsbeginn in eine Ampulle überkondensiert werden.

Methyl-2-bromopropionat (MBP, Aldrich), p-Toluolsulfonylchlorid (pTsCl, Aldrich), Diphenylether (DPE, Aldrich), Ethylacetat (Aldrich), Kupfer (Aldrich), Kupfer-II-bromid (Aldrich), Al₂O₃ (Aldrich) und Dekan (Aldrich) werden ohne weitere Reinigung verwendet.

N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA, Aldrich) (Schema 3–4) wird destillativ über eine Vigreuxkolonne gereinigt ($T = 93^{\circ}\text{C}$, $p = 26$ mbar).



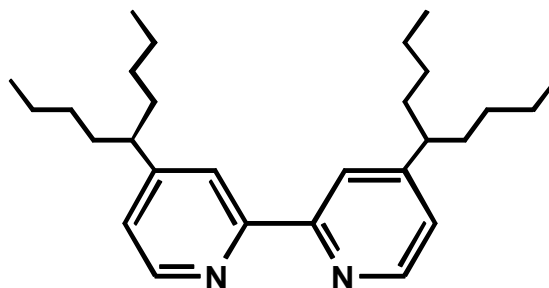
Schema 3–4: N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)

Kupfer-I-bromid (Aldrich) 98% wird über Nacht in Eisessig (0,2 g/ml) gerührt, abgesaugt und erst mit Ethanol und anschließend mit Ether gewaschen. Wegen der Luftempfindlichkeit wird die Chemikalie in der Glove Box aufbewahrt.

Zwei methacryloyl-terminierte PMMA-Makromonomere LJ-Nr: 13428/14D 956H.FG3 (Röhm1) und 13428/11I 956H.FG3 (Röhm2) wurden mir freundlicherweise von der Firma Röhm GmbH zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. Diese Makromonomere werden mit konventioneller radikalischer Polymerisation unter Verwendung von Mercaptoethanol als Überträgerreagenz synthetisiert⁸⁷. Die weitere Spezifizierung ist in Kapitel 4.1 zu finden.

Darstellung von 4,4'-di-(5-Nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy)⁸⁸:

Zur Synthese von dNbipy werden 100 ml 4-(1-Butyl)-pentylpyridin und acht g eines Palladium-Kohlenstoff-Katalysators, der freundlicherweise von Prof. K. Matyjaszewski zur Verfügung gestellt wurde, in einen Rundkolben mit Kühler gegeben, der mit einem Argonballon versehen wird. Die Reaktionslösung wird unter Argon für sieben Tage auf 200°C im Sandbad erhitzt.



Schema 3–5: 4,4'-di-(5-Nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy)

Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt und zwei mal mit Ether gewaschen. Dabei wird der eingesetzte Katalysator zurückgewonnen. Nun wird über eine zwei cm Säule Celite (Tierknochenpulver) filtriert, einrotiert und im Vakuum destilliert, um nicht umgesetztes 4-(1-Butyl)-pentylpyridin abzutrennen (1 mbar, 95°C). Anschließend wird im Hochvakuum fraktioniert destilliert (180°C Dimer, 220°C Trimer).

3.3.2 Versuchsdurchführung

Alle festen Chemikalien wie pTsCl (Initiator für MMA), dNbipy (Ligand), Cu, CuBr, CuBr₂ werden mit einem Rührmagnet in einer Schraubampulle (ohne Verschuß) eingewogen, die wiederum in einem Kolben mit Rotafloaufsatz placiert wird. Der gesamte Kolben mit Ampulle wird nun an der Vakuuminlinie entgast. In der Glove Box werden die zuvor entgasten Chemikalien MMA, nBuA, MBP (Initiator für nBuA), PMDETA (Ligand), Diphenylether (DPE), Ethylacetat und Dekan in die Schraubampulle hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird solange gerührt, bis sich fast alles CuBr mit dNbipy zu einem 2:1 Komplex (Cu^IL₂) gelöst hat. (Bei höherer Konzentration von CuBr tritt ein vollständiges Lösen erst bei höheren Temperaturen ein.) Die Reaktionslösungen mit dNbipy als Katalysator ergeben eine rotbraune Farbe, sofern nicht pTsCl als Initiator benutzt wird, die eine grüne Färbung aufweisen. Lösungen mit PMDETA als Katalysator bleiben farblos. Die Ampulle wird in ein Glycerinbad bei der gewünschten Temperatur plaziert, welches über ein Kontaktthermometer reguliert wird. Nach dem Erhitzen wechselt die grünliche Farbe der pTsCl initiierten Reaktionslösungen nach rotbraun. Sie unterscheiden sich dann hinsichtlich der Farbe nicht mehr von denen mit dNbipy katalysierten Reaktionslösungen.

Zur Probenentnahme wird die Ampulle in flüssigem Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. In der Glove Box wird die Ampulle geöffnet, etwas der Reaktionslösung entnommen und nach Verschließen wieder im Glycerinbad placiert.

Die entnommene Reaktionslösung wird mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und mit THF verdünnt, bis eine grüne (dNbipy) bzw. bläuliche (PMDETA) Farbe durch die Oxidation von Cu^I zu Cu^{II} auftritt. Anschließend werden zur Bestimmung des Restgehalts an Monomer in der Reaktionslösung einige Tropfen der Probe entnommen.

Synthese von Kamm- und Pfropfcopolymeren:

Bei der Synthese von Kamm- oder Pfropfcopolymeren wird zu den festen Chemikalien noch das benötigte MM in die Schraubampulle hinzugegeben.

Synthese von Blockcopolymeren:

Bei der Synthese von Blockcopolymeren wird nach einer gewissen Zeit eine Probe genommen (Precursor) und das zweite Comonomer in die Ampulle hinzugegeben und anschließend wieder im Glycerinbad plaziert. Nach der Reaktion wird das THF-Reaktionsgemisch auf eine mit Al₂O₃ gefüllte Pipette gegeben, um die Kupfersalze vom Polymer zu trennen. Gegebenenfalls wird die Lösung zur schnelleren Filtration der Proben mittels eines Pileusballes mit Überdruck durch die Säule gepreßt. Bei einigen Proben ist zweimal filtriert worden, weil die Lösung noch eine deutliche Färbung aufwies.

Die Lösungen der in DPE mit nBuA durchgeführten Versuche werden weiterhin mit THF verdünnt und direkt auf die GPC injiziert. (Eine genaue Masseneinwaage ist daher nicht möglich.) Diese

Polymere konnten nicht rein isoliert werden, weil das Lösungsmittel einen zu hohen Siedepunkt besitzt und ein Ausfällen von PnBuA unter großen Verlusten äußerst aufwendig gewesen wäre. Wegen des für eine Fällung unzureichenden Anteils an MMA werden die in DPE synthetisierten Pfropfcopolymere ebenfalls nicht weiter aufgearbeitet. Die Lösungen der in Ethylacetat mit nBuA durchgeführten Versuche werden nach dem Säulen einrotiert und wieder in wenig THF aufgenommen. Das THF wird im Probengläschen abgedampft, und die Probe im Vakuum getrocknet. (Da PnBuA ein flüssiges Polymer ist, ist ein Gefriertrocknen nicht sinnvoll.) Die PMMA-Homopolymere werden in Hexan gefällt, abgesaugt und anschließend im Vakuum getrocknet. Die in Ethylacetat synthetisierten Pfropfcopolymere werden nach dem Säulen einrotiert, in Benzol gelöst und anschließend gefriergetrocknet.

3.3.3 Umsatzbestimmung des niedermolekularen Monomeren

Der Monomerumsatz wird gaschromatographisch über den Restmonomergehalt aus der mit Stabilisator abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt. Dazu werden von jeder Probe 0,1 µl mit Hilfe eines automatischen Probengebers im Splitbetrieb in einen Gaschromatographen Typ Fisons GC 8000 der Firma Thermo Quest eingespritzt. Die Trennung erfolgt mit Wasserstoff als mobiler Phase. Als stationäre Phase wird eine Kapillarsäule DB1 (Füllmaterial: Methylpolysiloxan, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.53 mm (Megabore), Filmdicke: 1.5 µm) verwendet. Die Analyse erfolgt bei 100°C für die konventionelle radikalische Polymerisation und mit einem Temperaturprogramm (50°C für 3 min, mit 20°C/min auf 100°C, mit 40°/min auf 180°C und ein Halten der Temperatur für weitere 3,5 min) für die kontrollierte radikalische Polymerisation, als Detektor wird ein Flammionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Auswertung der Signalflächen erfolgt mit der Software Chrom-card für Windows, Version 1.17ß2 von der Firma Fischer Scientific.

Aus dem Flächenverhältnis von Monomer zu internem Standard (Dekan) vor und während der Polymerisation kann der Umsatz des Monomeren erhalten werden. Hierbei ist es allerdings notwendig, eine Nullprobe direkt bei Versuchsstart zu nehmen, um einen Vergleichswert bei 0% Umsatz zu haben (das entspricht $(F_{nBuA}/F_{int.St.})_0$). Dann können die Flächenverhältnisse direkt eingesetzt werden.

$$x_p = \frac{(F_{nBA}/F_{int.St.})_0 - (F_{nBA}/F_{int.St.})}{(F_{nBA}/F_{int.St.})_0} \quad (3-1)$$

Dieser Auswertemethode liegt eine Linearität der Signalfläche zur Masse des Monomeren zugrunde.

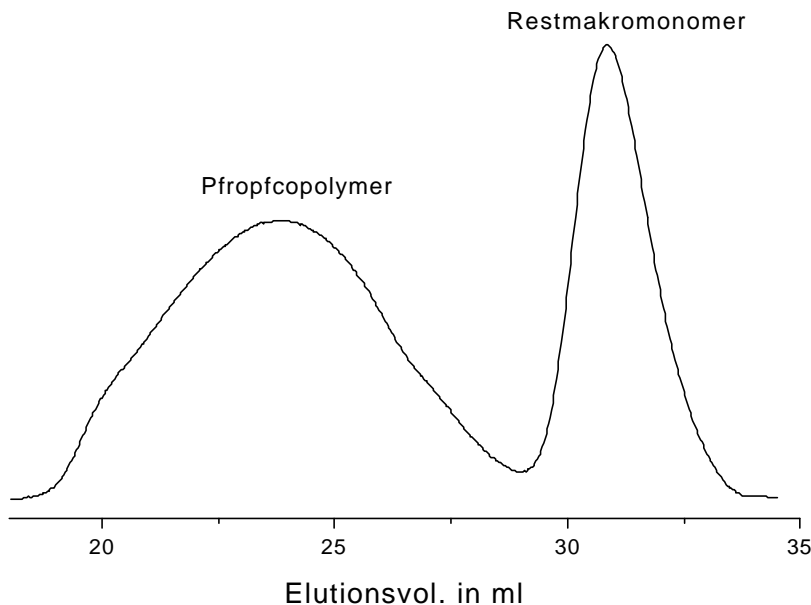
3.3.4 Umsatzbestimmung des Makromonomeren mittels GPC

Die Umsatzbestimmung des Makromonomeren wird mit Hilfe der GPC (Kapitel 3.4.1) durchgeführt. Zu diesen Zweck enthält das Makromonomer ein UV-Label, welches UV-Licht zwischen 260-300 nm absorbiert. Da das UV-Label im Makromonomer statistisch verteilt ist, besitzen lange Ketten statistisch mehr UV-Label als kurze Ketten. Das Makromonomer besitzt eine enge Molekulargewichtsverteilung, so daß die Unterschiede in der UV-Label-Verteilung nicht allzu groß sind und nicht weiter berücksichtigt werden müssen.

Das zweite Monomer n-Butylacrylat besitzt keine UV-Absorption in diesem Wellenlängenbereich. Im Eluogramm kann nun aufgrund der verschiedenen Elutionsvolumina die Abnahme an Makromonomer und der Einbau des Makromonomeren in das Pfropfcopolymer beobachtet werden. Zur Umsatzbestimmung werden die Integrale der UV-Absorption von Seitenketten im Copolymer ($F_{UV,Copolymer}$) zur Gesamtabsorption ($F_{UV,Copolymer} + F_{UV,Makromonomer}$) ins Verhältnis gesetzt.

$$x_{p,MM} = \frac{F_{UV,Copolymer}}{F_{UV,Copolymer} + F_{UV,MM}} \quad (3-2)$$

Teilweise liegen die Signale von Copolymer und Makromonomer im GPC-Eluogramm nicht immer gut getrennt vor, so daß die Signale nicht einfach integriert werden können. Durch die genaue Kenntnis des Elutionsvolumens und der Peakform des Makromonomeren, kann zum Erhalt des Eluogramms des Copolymeren dies vom Gesamteluogramm subtrahiert werden.



Schema 3-6: GPC-Eluogramm eines Pfropfcopolymeren bei 71% Umsatz an MM (UV-Detektor bei 280 nm)

Die Makromonomere, die von der Firma Röhm zur Verfügung gestellt wurden, besitzen kein UV-Label in der Polymerkette. Deshalb muß man hier auf eine andere Auswertemethode zurückgreifen.

Statt des UV-Signals bei 280 nm kann der RI-Detektor unter Berücksichtigung der Brechungsinkremente von nBuA ($dn/dc=0,065$) und MMA ($0,089$)⁸⁹ in THF benutzt werden. Hierzu muß allerdings der Umsatz an nBuA und die Einwaagen der Monomere genau bekannt sein. Der Umsatz an MM ergibt sich aus dem Verhältnis der Flächen des Copolymeren abzüglich der Fläche, die durch das PnBuA entsteht, und der Gesamtfläche des Eluogramms. Von der Gesamtfläche wiederum muß auch die Fläche, die durch das PnBuA entsteht, subtrahiert werden (Gl. 3-3).

$$x_{p,MM} = \frac{F_{RI,Copolymer} - F_{RI,PnBuA}}{F_{RI,Gesamt} - F_{RI,PnBuA}} \quad (3-3)$$

Aus einem GPC-Eluogramm bekommt man direkt die Fläche des Copolymeren und des nicht umgesetzten Makromonomeren heraus. Um den Umsatz an MM bestimmen zu können, fehlt die Kenntnis über den Flächenanteil des Poly-(n-Butylacrylat)s im Copolymer, die über die Summe der einzelnen Flächen berechnet werden kann. Die Gesamtfläche des Eluogramms setzt sich aus umgesetzten nBuA im Copolymer und insgesamt eingesetztem MM multipliziert mit den jeweiligen Brechungsinkrementen zusammen.

$$F_{RI,Gesamt} = F_{RI,MM} + F_{RI,PnBuA} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{MMA} \cdot m_{MM} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_{nBuA} \cdot m_{nBuA} \cdot x_{p,nBuA} \quad (3-4)$$

Damit ergibt sich die Fläche von PnBuA im Copolymer aus Gleichung 3-4:

$$F_{RI,PnBuA} = F_{RI,Gesamt} \cdot \frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{nBuA} \cdot m_{nBuA} \cdot x_{p,nBuA}}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{MMA} \cdot m_{MMA} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_{nBuA} \cdot m_{nBuA} \cdot x_{p,nBuA}} \quad (3-5)$$

Da bei dieser Methode wesentlich mehr Parameter bekannt sein müssen, als dies bei den UV-gelabelten Makromonomeren der Fall ist, ist das Ergebnis bedingt durch die Anzahl der Fehler und deren Fortpflanzung nicht sehr genau.

Die Auswertung für ein PMMA Kammpolymer mit einem ungelabelten MM ist analog, ohne daß die Brechungsinkremente berücksichtigt werden müssen, durchzuführen

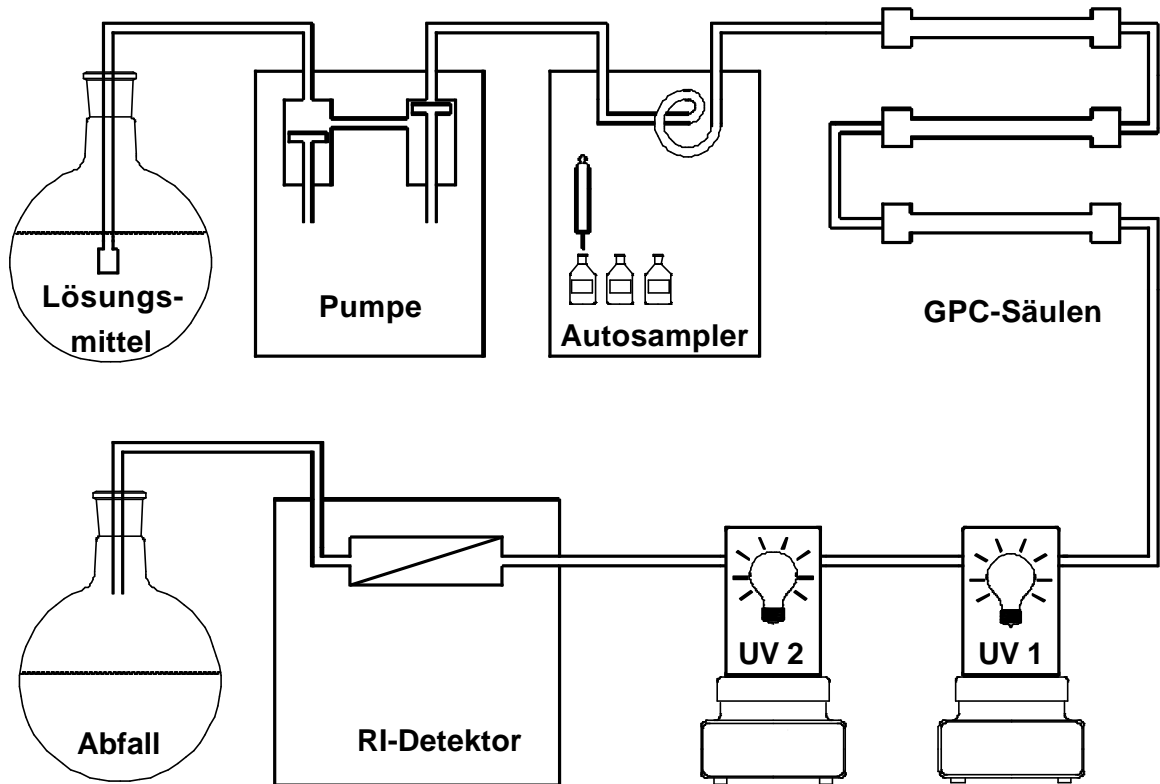
Die Auswertung kann auch zur Berechnung von Blockeffektivitäten benutzt werden, wobei statt des Makromonomeren der A-Block eingesetzt werden muß.

3.4 Polymercharakterisierung

3.4.1 Bestimmung der MGW durch die GPC

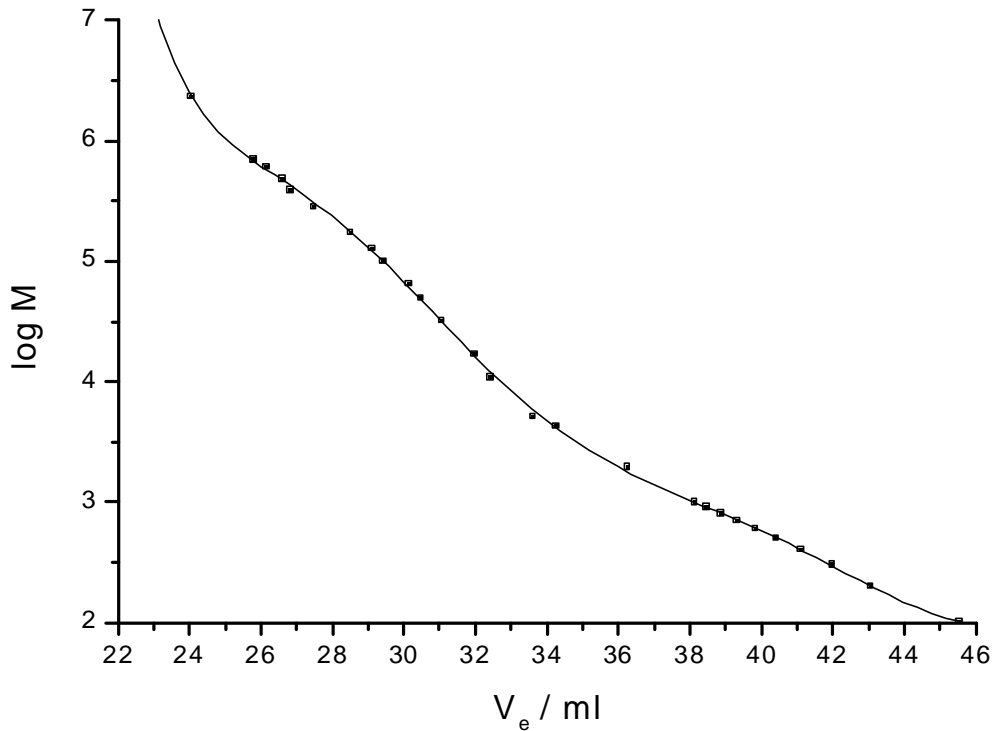
Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch size exclusion chromatography (SEC) genannt, dient zur Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilung (Schema 3-7).

Zur Charakterisierung der Polymere stehen verschiedene Anlagen zur Verfügung: Anlage 1 (Obelix) ist für die Analytik der hochmolekularen Polymere, und Anlage 2 (Asterix), bestehend aus je einer Säule für hochmolekulare Polymere und einer für Oligomere, ist universell einsetzbar. Die Kenndaten der einzelnen Anlagen sind in Tab. 3-1 angegeben.



Schema 3-7: Schematischer Aufbau einer GPC-Anlage.

Die Trennung erfolgt in einer Säule, die mit einem vernetzten Gel gefüllt ist. In dem gequollenen Gel sind kleine Kapillar-Hohlräume vorhanden, in welche die Polymermoleküle solange hineindiffundieren, bis der Konzentrationsgradient zwischen Durchfluß- und Hohlraum ausgeglichen ist. Der Konzentrationsgradient ist die einzige treibende Kraft, die die Polymere in die Hohlräume diffundieren läßt, sofern Adsorptionskräfte und eine Überladung der Säule ausgeschlossen sind. Die Trenngröße hängt von dem hydrodynamischen Volumen der Teilchen im Lösungsmittel ab. Da die Gelpermeationschromatographie eine Relativmethode ist, muß für jedes Polymer eine Eichung vorgenommen werden. Diese geschieht mit engverteilten Polymerstandards ($M_w/M_n = 1.05-1.1$), die vorab mit Lichtstreuung (M_w) oder Osmose (M_n) vermessen werden. Dadurch kann jedem Standard ein Elutionsvolumen zugeordnet werden. Dies führt schließlich zu verschiedenen Eichpunkten, welche durch eine Funktion angenähert werden. Sowohl für PMMA als auch für PnBuA sind engverteilte Polymerstandards vorhanden, aus denen die jeweilige Eichkurve erstellt wird (Schema 3-8).



Schema 3-8: GPC-Eichkurve für PMMA mit den Elutionsvolumina der PMMA-Standardproben für die Säulenkombination Asterix.

Die Berechnung der Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w bzw. der entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade P_n und P_w erfolgt mittels der Streifenmethode. Zur Meßwerterfassung und Auswertung wird das Meßwerterfassungssystem Win-GPC V4.0 der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz⁹⁰, benutzt.

Um Quell- und Schrumpfungerscheinungen des Säulenmaterials sowie Veränderungen des Lösungsmittels auszugleichen, werden die gemessenen Elutionsvolumina auf einen internen Standard (Toluol) der Eichung normiert. Das korrigierte Elutionsvolumen ergibt sich aus

$$V_{e,korr} = V_{e,exp} \cdot \frac{V_{e,int.St(eich)}}{V_{e,int.St(exp)}}, \text{ mit} \quad (3-6)$$

- $V_{e,korr}$ = korrigiertes Elutionsvolumen
- $V_{e,exp}$ = experimentell ermitteltes Elutionsvolumen
- $V_{e,int.St.(eich)}$ = Elutionsvolumen des internen Standards bei der Eichung
- $V_{e,int.St.(exp)}$ = Elutionsvolumen des internen Standards bei der Messung.

Die Anlage 1 (Obelix) ist zusätzlich noch mit einem Viskositätsdetektor ausgestattet. Durch den Viskositätsdetektor wird die Leistungsfähigkeit der GPC deutlich erhöht, weil die intrinsische Viskosität $[\eta]$ in Verbindung mit einem Konzentrationsdetektor (RI) in jedem Streifen des Elutionsvolumens bestimmt werden kann. Benoît⁹¹ konnte zeigen, daß eine Auftragung des Produktes aus Molekulargewicht M und intrinsischer Viskosität gegen das Elutionsvolumen für verschiedene

Polymere und Polymerarchitekturen auf einer gemeinsamen Kurve liegt. Dieses Produkt ist proportional dem hydrodynamischen Volumen des Polymeren in Lösung. Eine Eichkurve von $\log([\eta] \cdot M)$ gegen das Elutionsvolumen wird als universelle Eichkurve bezeichnet. Aus einer Auftragung $\log [\eta]$ gegen $\log M$ lassen sich die Mark-Houwink-Parameter α und K bestimmen, die eine Aussage über die Struktur des Polymeren geben.

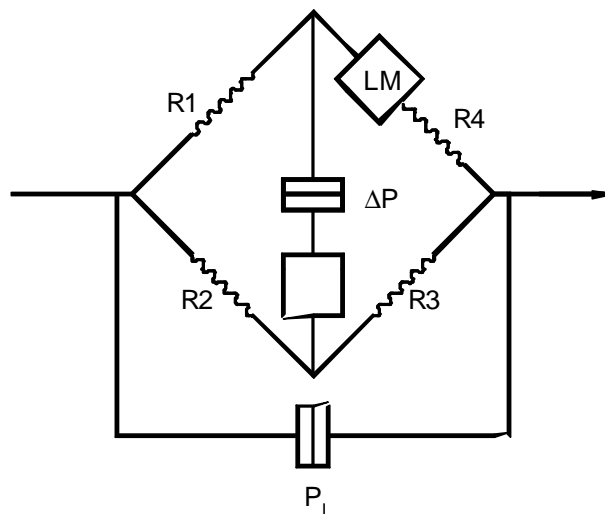
$$[\mathbf{h}] = K \cdot M^{\alpha} \quad (3-7)$$

Ebenso läßt sich der Schrumpfungparameter, g' , über die intrinsischen Viskositäten der Probe und eines linearen Polymeren bei gleichem Molekulargewicht bestimmen.

$$g' = \frac{[\mathbf{h}]_{\text{verzweigt}}}{[\mathbf{h}]_{\text{linear}}} \quad (3-8)$$

Das verwendete Differentialviskosimeter der Firma Viskotek besteht aus vier Kapillaren mit gleichem Flußwiderstand, die, wie in Schema 3–9 dargestellt, in Form einer Wheatstone'schen Brücke angeordnet sind. Das von der chromatographischen Säule kommende Eluat wird geteilt, und die Polymerlösung durchfließt die Kapillaren R_1 und R_2 . Auf der einen Seite fließt die Polymerlösung durch die Kapillare R_3 und ruft wegen der Viskosität des Polymeren einen Staudruck hervor. Auf der anderen Seite gelangt die Lösung in ein Lösungsmittelreservoir LM dessen Volumen viel größer als das Volumen der Polymerlösung ist. Dadurch tritt anstelle der Polymerlösung reines Lösungsmittel in die Kapillare R_4 ein. Die Differenz der Staudrücke (ΔP) zwischen Lösungsmittel (R_4) und Polymerlösung (R_3) werden anhand eines Druckaufnehmers registriert. Ein zweiter Druckaufnehmer mißt den Druckabfall über die gesamte Brücke, P_1 . Es läßt sich zeigen, daß man aus den beiden Druckdifferenzen die spezifische Viskosität der Lösung erhält⁹²⁻⁹⁴:

$$h_{sp} = \frac{h - h_0}{h_0} = \frac{4\Delta P}{P_1 - 2\Delta P} \approx \frac{4\Delta P}{P_1} \quad (3-9)$$



Schema 3–9: Schematischer Aufbau der Meßbrücke des verwendeten Viskosimeters

Die spezifische und intrinsische Viskosität sind folgendermaßen verknüpft:

$$\frac{h_{sp}}{c} = [\mathbf{h}] \cdot (1 + k_H \cdot [\mathbf{h}] \cdot c + \dots) \quad (3-10)$$

Dabei ist k_H die Huggins-Konstante. Zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität muß die Meßgröße η_{sp}/c auf die Konzentration $c = 0$ extrapoliert werden. Die Konzentrationen im Detektor sind bei der GPC-Messung so gering, daß man den zweiten Term in Gleichung 3-8 vernachlässigen kann. Unter diesen Bedingungen erhält man aus der spezifischen Viskosität und der Konzentration direkt die intrinsische Viskosität.

Tab. 3-1: Kenndaten der GPC und HPLC-Anlagen

Anlage	GPC-Anlage „Asterix“	GPC-Anlage „Obelix“	HPLC-Anlage	2D-Chromatographie HPLC	GPC
Lösungsmittel	THF	THF	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren		THF
Meßtemperatur	RT	RT	35°C		RT
Restriktor	-	-	2 HPLC-Säulen Mz-Analysentechnik, C18 5µm, 25 cm x 4 mm Kromasil 100 Å		-
Pumpe	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300	Thermo Separation Products (TSP) P4000		Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300
Durchflußgeschwindigkeit	1 ml/min	1 ml/min	0,5 ml/min	0,01 ml/min	2 ml/min
Injektionssystem	Thermo Separation Products AS100	Thermo Separation Products AS1000	Thermo Separation Products AS100		2 Injektions-schleifen
Injektionsvolumen	100 µl	100 µl	10 µl	100 µl	100 µl
Aufgabenmenge	0,1-0,2 mg	0,1-0,2 mg	10-20 µg	0,2-1 mg	-
Trennsäulen	PSS-Gel SDV 5 µm linear 60 cm 100 Å 60 cm	PSS-Gel SDV 5 µm 10 ³ Å 30 cm 10 ⁵ Å 30 cm 10 ⁶ Å 30 cm	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren		PSS-Gel SDV 5 µm linear 30 cm 100 Å 30 cm
Differential-Viskosimeter (DV)	-	Viscotek H 502 B	-		-
UV-Detektoren	2x Jasco-Uvidec 100 III mit variabel einstellbarer Wellenlänge	Applied Biosystems Dioden Array Model 1000S	TSP UV3000 mit variabel einstellbarer Wellenlänge	-	TSP UV3000 mit variabel einstellbarer Wellenlänge
ELSD-Detektor	-	-	PL EMD-960 40°C Meßtemp., 3,5-5 l/min Gasstrom	-	PL EMD-960 40°C Meßtemp., 3,5-5 l/min Gasstrom
RI-Detektor	Bischoff RI-Detektor 8110	Bischoff RI-Detektor 8110	-		-

3.4.2 HPLC unter kritischen Bedingungen

Bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) werden die Polymere durch Adsorption an den Porenwänden getrennt. Je größer ein Polymer ist, desto mehr Wechselwirkungen (ΔH) geht ein Molekül mit dem Säulenmaterial ein. Dadurch eluieren größere Polymere später als kleinere. Im Gegensatz zur HPLC werden bei der GPC die Polymere durch Diffusion in die Poren getrennt. Die treibende Kraft der Moleküle ist der Größenausschluß (ΔS); größere Polymere eluieren früher als kleinere.

Bei der „HPLC unter kritischen Bedingungen“ wird durch die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur der Entropieverlust der Moleküle durch den Enthalpieeffekt kompensiert. Dadurch ist der Unterschied der freien Energie der adsorbierten Moleküle in den Poren (stationäre Phase) zu denen in Lösung (mobile Phase) aufgehoben ($\Delta G = 0$). Dieser Zustand nennt sich kritischer Punkt der Adsorption⁹⁵⁻⁹⁸. An diesem Punkt erfolgt keine Trennung mehr nach Molekulargewicht, sondern allein nach Polarität der Endgruppe der Polymerketten.

Mit dieser Methode können nicht nur Homopolymere, sondern auch Copolymere untersucht werden. Wenn kritische Bedingungen für ein Polymer eingestellt werden, können andere Polymere in Abhängigkeit ihrer Polarität und der eingesetzten Säulenkombination im GPC- oder HPLC-Modus eluieren. Der HPLC-Modus ist meistens nicht anwendbar, da solche Polymere zum Ausfällen neigen und somit in den Säulen verweilen. Durch Wechseln des Lösungsmittels kann das ausgefällte Polymer zwar wieder in Lösung gebracht werden, doch ist ein komplettes Herausspülen nicht gewährleistet. Dies führt auf Dauer zu einer irreparablen Beschädigung der Säulen. Der GPC-Modus bietet aber eine sehr interessante Möglichkeit, Copolymere zu untersuchen. Während Polymersegmente des einen Monomeren nicht zur Retentionszeit beitragen ($\Delta G = 0$), werden Segmente des zweiten Monomeren nach Molekulargewicht getrennt. So hängt das Elutionsvolumen eines A-B Blockcopolymeren unter den kritischen Bedingungen für den A-Block nur vom Molekulargewicht des B-Blocks ab⁹⁹. Deshalb eignet sich diese Methode zur Bestimmung von Blockeffektivitäten. Dies ist auch auf andere Strukturen wie zum Beispiel die der Pfropfcopolymere übertragbar. Unter den kritischen Bedingungen des Rückgrates eluieren Copolymere mit vielen Seitenketten früher als solche, die nur wenige besitzen. Bei optimaler Auftrennung wird die Anzahl der Seitenketten im Polymer, wie bei Oligomeren auf einer GPC-Säule, abzählbar.

Die HPLC ähnelt in ihrem apparativen Aufbau der GPC (Schema 3–7). Allerdings werden bei der HPLC andere Säulen und statt eines RI-Detektors ein verdampfender Lichtstreuendetektor (ELSD) verwendet. Bei einem verdampfenden Lichtstreuendetektor wird das Lösungsmittel durch einen Gasstrom nach dem Venturi-Prinzip zerstäubt, so daß sich viele kleine Tröpfchen bilden, in denen nur wenige Polymermoleküle vorhanden sind. In einem Ofen wird nun das Eluat verdampft. Die in einem Tröpfchen vorhandenen Moleküle verbinden sich zu einem Partikel, welches nun per Lichtstreuung detektiert wird. Beim gestreuten Licht handelt es sich sowohl um Mie- als auch um Rayleigh-Streuung, was von der Partikelgröße abhängt. Für die Untersuchung durch Lichtstreuung in Lösung ist die Kenntnis des Brechungsinkrementes eines Polymeren unabdingbar. Bei der hier verwendeten

lösungsmittellosen Lichtstreuung gibt es für jedes Polymer eine andere Konstante, die sich für die (Meth-)Acrylate nicht allzu groß unterscheiden. Deshalb bleiben sie in dieser Arbeit unberücksichtigt. Der Große Vorteil des ELSD liegt darin, daß niedrigrisiedende Komponenten im Ofen verdampfen und nicht detektiert werden. Da bei der HPLC unter kritischen Bedingungen die üblichen Injektionssignale und Polymere ähnliche Elutionsvolumina besitzen, ermöglicht erst diese Detektionsmethode, Polymere zu vermessen. Dieser Detektor wird auch bei der 2D-Chromatographie (GPC) benutzt, wodurch sich die Retentionszeiten in der zweiten Dimension deutlich verkürzen und eine schnellere Ventilschaltung vorgenommen werden kann (Kapitel 3.4.3). Ein Nachteil des ELSD ist die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Viskosität des Lösungsmittels, welche sich mit unterschiedlichen Molekulargewichten ändert. Eine höhere Viskosität führt zu einer schlechteren Zerstäubung. Dadurch werden die Tropfen größer und tragen eher zur Mie-Streuung bei. Dies führt letztendlich zu einer Diskriminierung höhermolekularer Polymere. Die Diskriminierung liegt bis zu einem Molekulargewicht von $2 \cdot 10^5$ g/mol unter 10 %.

Die Kenndaten der HPLC-Anlage sind in Tab. 3-1 angegeben. Für die kritischen Bedingungen der Adsorption von PMMA wird folgende Säulenkombination verwendet: Mz-Analysentechnik, Si 5μ , 25 cm x 4mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å (PnBuA eluiert im GPC-Modus). Das Lösungsmittel setzt sich aus 81,3 % THF und 18,7 % Hexan (Gewichtsanteil) zusammen. Der Funktionalisierungsgrad (f) läßt sich aus dem Verhältnis zwischen dem Integral des funktionalisierten Makromonomer-Signals (F_{MM}) und der Summe des funktionalisierten und OH-terminierten Polymeren (F_{OH}) errechnen. Es gilt:

$$f = F_{MM} / (F_{MM} + F_{OH}) \quad (3-11)$$

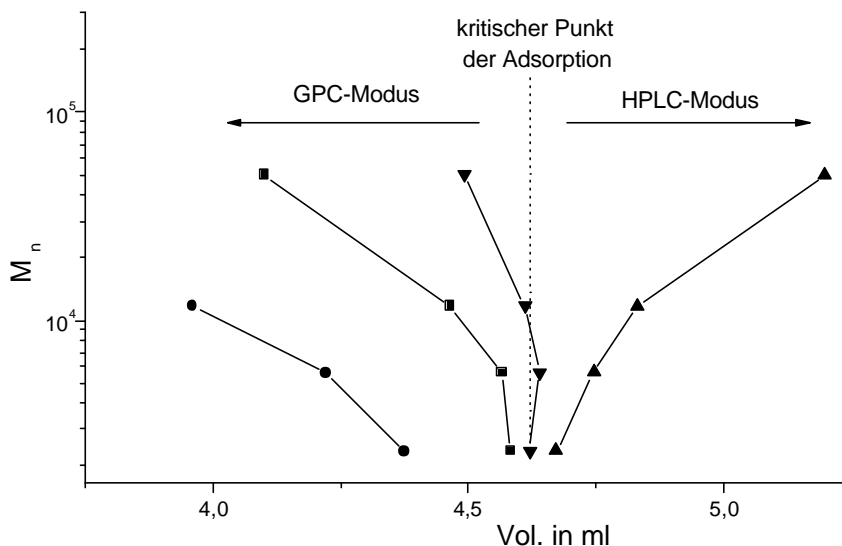
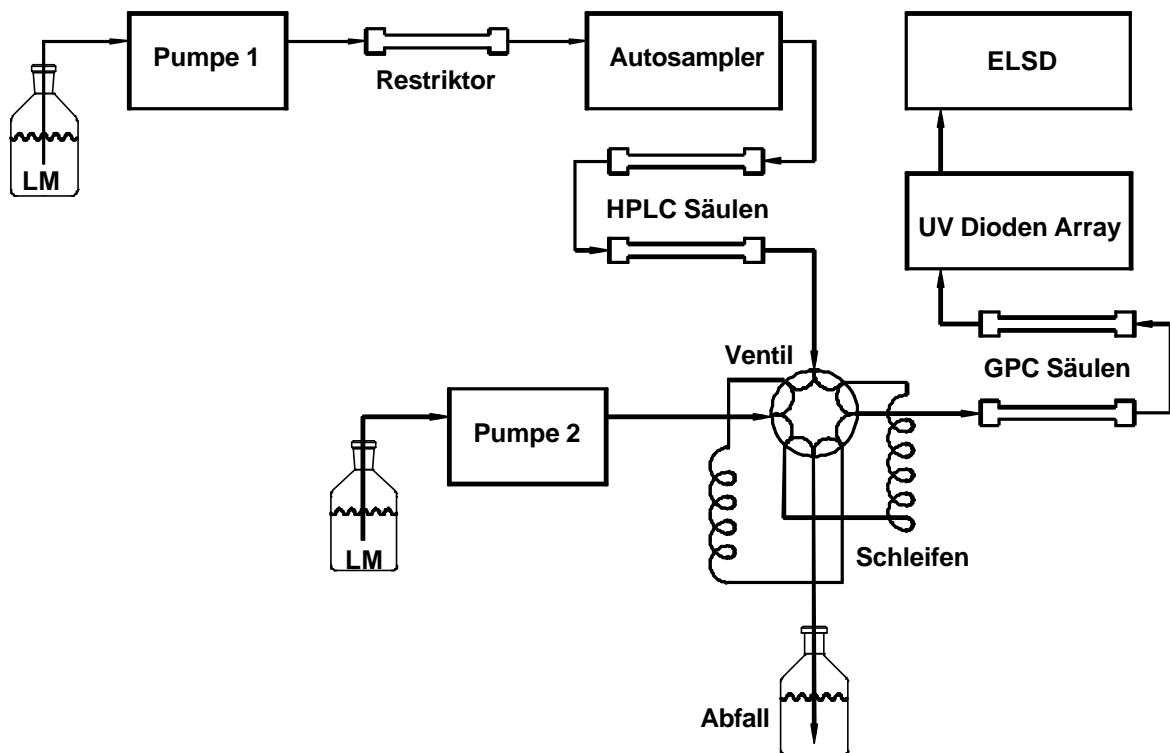


Abb. 3-1: Signalmaxima einiger PnBuA-Standards bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen zur Bestimmung des kritischen Punktes der Adsorption, (●) 60/40 (Gew.) THF/Acetonitril, (■) 54/46, (▼) 53,1/46,9, (▲) 52/48, Reversed-Phase-Säulenkombination: YMC, S- 5μ m, 25 cm x 4 mm, RP18 120 Å und 300 Å.

Die kritischen Bedingungen der Adsorption für PnBuA liegen bei 53,1 % THF und 46,9 % Acetonitril (Gewichtsanteil). Hierbei wird eine Reversed-Phase Säulenkombination verwendet: YMC, S-5 μ m, 25 cm x 4 mm, RP18 120 Å und 300 Å (PMMA eluiert im GPC-Modus). Eine Reversed-Phase Säule ist eine SiO₂-Säule, bei der das Säulenmaterial mit langkettigen Carbonsäuren verestert wurde. Auf diese Weise erhält man eine unpolare Oberfläche.

3.4.3 2D-Chromatographie (HPLC-GPC)

Bei der 2D-Chromatographie wird eine Polymerprobe in zwei Dimensionen chromatographisch getrennt (woher auch der Name der Trennmethode stammt). Dabei wird die Probe zuerst mittels HPLC nach chemischer Zusammensetzung und anschließend durch die GPC nach Größe (V_h) getrennt^{100,101}. Für diese Trennmethode wird eine HPLC- mit einer GPC-Anlage gekoppelt. Der Aufbau der Anlage ist in Schema 3–10 wiedergegeben. Zwischen die HPLC-Pumpe und dem Probengeber wird ein Restriktor eingebaut. Dieser erzeugt einen Gegendruck, damit die Ventile der HPLC-Pumpe auch bei geringen Flüssen noch genau arbeiten können. Die Probe durchläuft mit einem ganz kleinen Fluß (ca. 0,01 ml/min) die HPLC-Anlage. Das Eluat wird anschließend in einer von zwei Schleifen gesammelt. Die zweite Schleife dient zur selben Zeit als Injektionsschleife für die GPC, welche durch ein Ventil gesteuert in regelmäßigen Abständen ihre Funktionen tauschen. Während die eine Schleife mit HPLC-Eluat gefüllt wird, wird die andere als Injektionsschleife für die zweite Dimension (GPC) benutzt. Durch den kleinen Fluß in der HPLC-Dimension wird ein HPLC-Eluogramm in bis zu 100 Fraktionen unterteilt und mittels der Schleifen auf die GPC injiziert. Erst nachdem die Probe von den GPC-Säulen kommt, durchläuft sie den UV- und verdampfenden Lichtstreuendetektor. Die Flußraten der beiden Pumpen und die Schaltfrequenz des Ventils sind so abgestimmt, daß die erste Schleife nicht komplett mit HPLC-Eluat gefüllt ist, bevor das Ventil umschaltet und dieses Schleifenvolumen auf die GPC injiziert wird. Dadurch wird das gesamte HPLC-Eluat auf die GPC injiziert. Auf der anderen Seite ist ein GPC-Eluogramm beendet, bevor ein weiteres Umschalten zur erneuten Injektion führt. So tritt keine Überschneidung zweier GPC-Eluogramme ein.



Schema 3–10: Schematischer Aufbau der 2 D-Chromatographie-Anlage (Miraculix).

Die Kenndaten der 2D-Chromatographie Anlage sind alle in Tab. 3–1 gegeben. Zur Meßwert-erfassung wird die Software Win-GPC V4.0 und zur Auswertung die Software PSS-2D-GPC der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz⁹⁰, benutzt.

3.4.4 Differentialkalorimetrie (DSC)

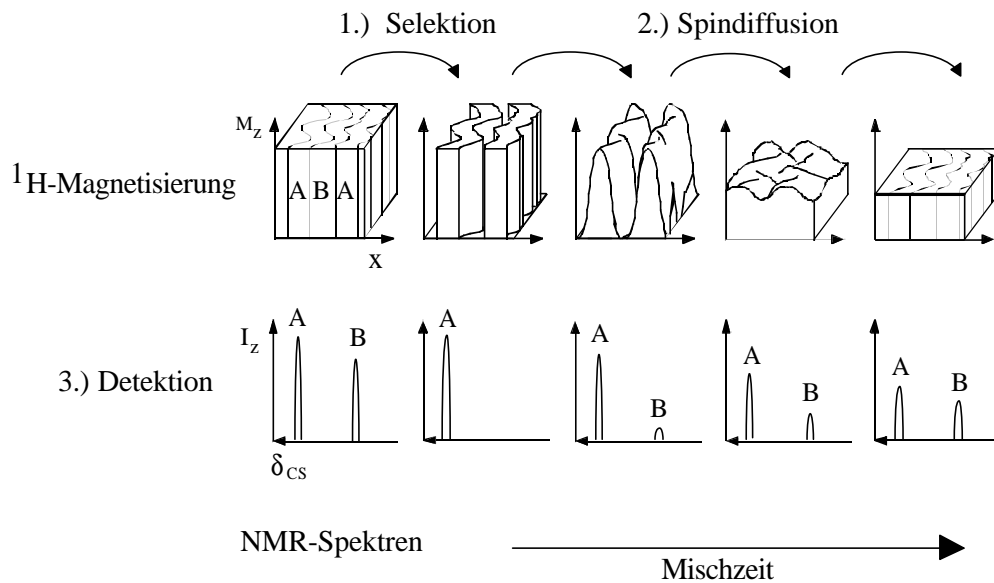
Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer, Model DSC 7, durchgeführt. An das DSC-Gerät ist ein Temperaturkontrollgerät TAC 7/DX derselben Firma angeschlossen. In beiden Heizöfen sind je ein Aluminiumpfännchen (50 µl) plaziert. Ein Pfännchen beinhaltet die Probe, ein weiteres dient als Referenzpfännchen. Die Differenz der Heizleistung beider Pfännchen wird gemessen.

Vor Beginn jeder Messung wird das Gerät mit zwei bekannten Substanzen geeicht, deren Schmelzpunkte im zu untersuchenden Temperaturbereich liegen. In diesem Falle wurde mit Wasser und Indium (156 °C) geeicht, indem bei drei Aufheizraten (10,20,30 K/min) gemessen wird. Es wird nun auf 0 K/min extrapoliert, und dieser Wert wird als Referenzpunkt benutzt. Anschließend wird eine Basislinie bei einer Aufheizrate von 10 K/min gemessen. Zur Untersuchung eines Polymeren werden nun ca. 10-15 mg in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und fest verschlossen.

3.4.5 Festkörper-NMR (Spindiffusion)

Während mit Hilfe der Elektronenmikroskopie die Gesamtmorphologie der Teilchen sehr gut bestimmt werden kann, ermöglichen neue Festkörper-NMR-Methoden, z.B. die ¹H-Spindiffusion mit ¹H-Detektion und Filterexperimente mit ¹³C-Detektion, die Charakterisierung der Zwischenschicht, die sich zwischen den einzelnen Domänen ausbildet.

Die Technik der ¹H-Spindiffusion erfolgt in drei Schritten. Hierbei wird erst die Magnetisierung einer Komponente selektiert, dann erfolgt die Spindiffusion und schließlich die Detektion (Schema 3–11). Die Technik ist besonders zur Charakterisierung von Mikrostrukturen bei den Systemen geeignet, in denen ein großer dynamischer Gradient (Mobilitätsgradient) der Komponenten vorliegt. Im Fall der vorliegenden PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymere kann die ¹H-Magnetisierung des weichen PnBuA-Polymeren, welches aufgrund seiner geringen Glasstemperatur bei Meßtemperatur eine hohe Beweglichkeit besitzt, durch eine Multipulseinstrahlung selektiert werden. Die Magnetisierung des wegen seiner hohen Glasstemperatur bei Raumtemperatur starren PMMA wird unterdrückt. Dieser nun geschaffene Magnetisierungsgradient gleicht sich in der sich anschließenden Wartezeit, die systematisch variiert wird, durch die dipolare Kopplung zwischen den Protonen zunehmend aus (Schema 3–11). Der zeitliche Ausgleich der Magnetisierung wird gemessen, weil dieser eine Aussage über die Größe der einzelnen Domänen zuläßt.



Schema 3–11: Prinzip der Spindiffusion.

Eine genaue Quantifizierung sowie die Bestimmung des Mobilitäts- und damit auch Konzentrationsgradienten sowohl der starren (PMMA) als auch der mobilen Komponente (PnBuA) in der Zwischenschicht ist durch Anwendung verschiedener Filterexperimente möglich¹⁰². Als Filter werden geeignete Multipulssequenzen verwendet. Wie oft eine solche Multipulssequenz hintereinander angewendet wird, wird mit dem Parameter C1 angegeben. Je größer C1 ist, desto stärker ist die Filterwirkung. Bei einem sehr schwachen Filter, d.h. niedrigem C1, werden nur die starren Bereiche weggefiltert. Mit zunehmender Filterstärke kann auch die Magnetisierung weniger starrer Bereiche unterdrückt werden. Die in der Zwischenschicht befindliche starre Komponente wird durch das beweglichere PnBuA mobilisiert, während umgekehrt das PnBuA dort eine Immobilisierung erfährt. Bei den PnBuA-g-PMMA Blockcopolymeren heißt dies, daß bei geringer Filterstärke zunächst die harten PMMA-Domänen weggefiltert werden. Mit zunehmendem C1 kann dann nach und nach die Zwischenschicht eliminiert werden, bis schließlich die Filterstärke so groß ist ($C1 = 6$), daß nur noch die reine PnBuA-Phase detektiert wird.

Durch die Variation der NMR-Filterstärke mit anschließender ^1H -Detektion läßt sich der Beweglichkeitsgradient der mobilen Komponente (PnBuA) abfragen. Starre Systeme liefern sehr breite Signale, die keine quantitative Aussage zulassen. Deshalb kann nur die mobile Komponente integriert werden. Um eine höhere Selektivität und einen höheren Informationsgehalt bezüglich der chemischen Struktur zu erhalten, kann die Magnetisierung von den Protonen auf ^{13}C übertragen werden. Mit Hilfe der Kreuzpolarisation (CP) kann die Magnetisierung von ^1H auf ^{13}C übertragen werden und dort detektiert werden. Dadurch läßt sich die starre Komponente quantitativ auswerten. In Abb. 3–2 ist das CP/MAS Spektrum von Cop11 gezeigt. Man erhält detailliertere Informationen aus der chemischen Verschiebung der Signale, da diese separiert im Spektrum erscheinen. Das Spektrum wurde bei einer Rotationsfrequenz von 3000 Hz aufgenommen, so daß im CP-Spektrum Rotationsseitenbanden (SSB) in diesem Abstand vor allem von der Carbonyllinie auftreten. Für eine quantitative Aussage eignet sich das C_α -Signal (45 ppm) des PMMA's besonders gut, weil dieses Signal überlagerungsfrei und intensiv ist. Das C_2 -Signal (31 ppm) des PnBuA's ist nicht nur qualitativ, aber quantitativ auswertbar, weil die CP-Effizienz durch die Mobilitätsgradienten stark variiert.

Aus der ^1H -Detektion läßt sich das PnBuA und aus der ^{13}C -Detektion läßt sich das PMMA quantitativ auswerten, so daß aus der Kombination der beiden Detektionen die Anteile der Komponenten bestimmt werden können.

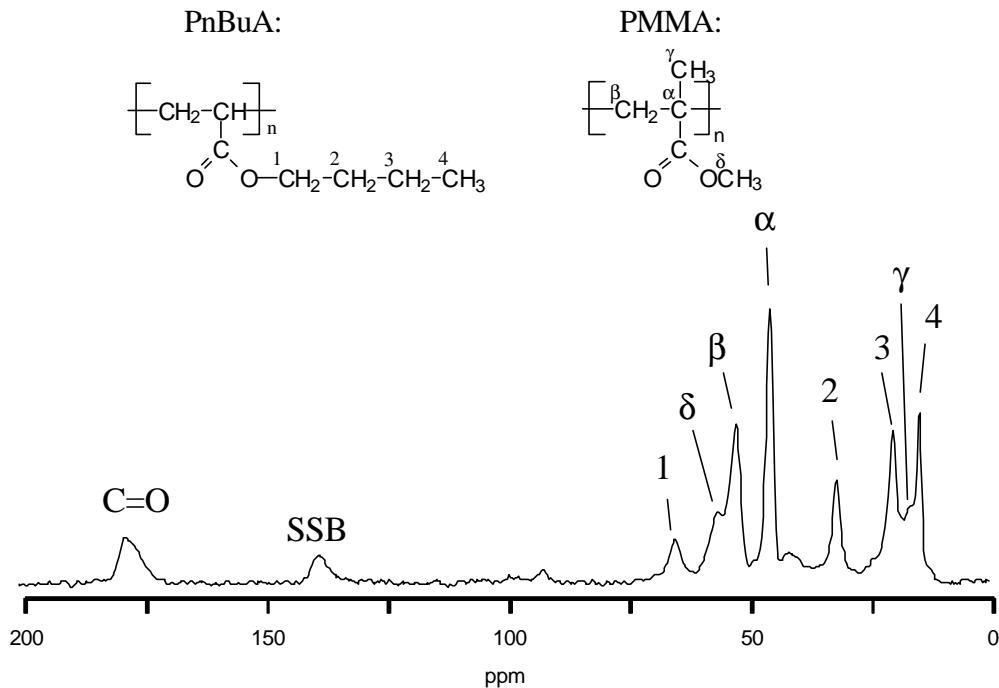


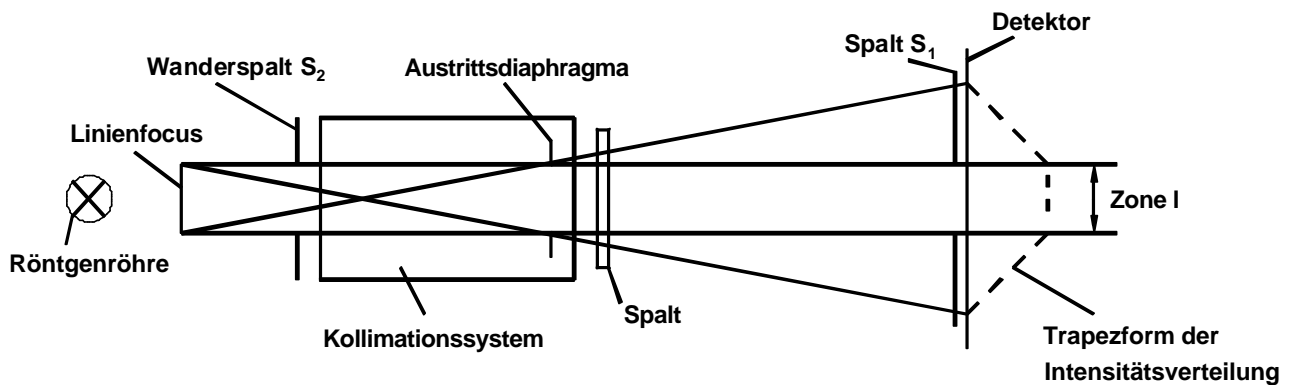
Abb. 3-2: ^{13}C -CP/MAS-Spektrum der Probe Cop11

3.4.6 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung wurden von M. Bach in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Stamm am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Der Eingangsspalt der benutzten Kratky-Kamera (Anton Paar AG, Graz) beträgt $80\ \mu\text{m}$. Die nickelgefilterte $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,1542\ \text{nm}$) wird mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED) (Firma M. Braun) mit einer Ortsauflösung von etwa $100\ \mu\text{m}$ gemessen. Die Röntgenstrahlung wird mit einer Beschleunigungsspannung von $35\ \text{kV}$ und einem Heizstrom von $30\ \text{mA}$ betrieben. Dies entspricht einer Leistung von $1050\ \text{Watt}$. Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt $23,5\ \text{cm}$. Die Proben werden vor Beginn der Messung jeweils $10\ \text{Minuten}$ bei der entsprechenden Meßtemperatur im Ofen der Kratky-Kamera getempert.

Man verwendet bei der Kratky-Kamera aus Intensitätsgründen ein spaltförmiges Kollimationssystem. Die daraus resultierenden spaltverschmierten Streudaten werden nach Abzug des durch Blenden-, Luft-, und Fenstermaterial entstehenden Untergrundes, der Absortions- und Probendickenkorrektur numerisch mit einem Entschmierungsverfahren korrigiert. Dieses Verfahren berücksichtigt die Form des Primärstrahls und errechnet aus den verschiedenen Daten eine Streukurve, wie sie von einer punktförmigen Quelle erzeugt würde. Die Absolutwerte der Intensität werden durch Messung der Primärstrahlintensität mit einem Wanderspalt ermittelt. Dieses Verfahren wird bei einem Kollimationssystem angewendet, daß mit spaltförmigen Primärstrahlprofilen arbeitet. Innerhalb der

Kollimationseinheit ist die Strahlbreite durch das Austrittsdiaphragma gegeben. Der Primärstrahl durchdringt dann die Probe und wird in der Detektorebene registriert. Der Spalt im Austrittsdiaphragma ist breit genug, so daß in der Detektorebene eine Zone I entsteht, die voll ausgeleuchtet ist. Die Intensitätsverteilung in der Detektorebene hat die Form eines Trapezes. Die Primärstrahlintensität wird durch Einfügung von zwei senkrecht zueinander stehenden Spalten S gemessen. S₁ ist in der Detektorebene, S₂ in der Nähe des Fokus angeordnet und kann mit einer Geschwindigkeit v über die breite des Strahles bewegt werden (Schema 3–12). Mit Kenntnis der Spaltgrößen, der Geschwindigkeit des Wanderspalt und der gemessenen Energie am Wanderspalt kann die Primärstrahlintensität ermittelt werden.



Schema 3–12: Aufbau einer Standard-Kratky-Kamera

Aus den Streudaten ergibt sich die Intensität I in Abhängigkeit des Streuvektor q. Der Abstand zweier Domänen d und der Streuvektor q sind über folgende Beziehung verbunden:

$$q = \frac{4p}{l} \sin \frac{q}{2} = \frac{2p}{d} \quad (3-12)$$

3.4.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Es wurden Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen vom MPI für Polymerforschung durchgeführt. Die Messungen der TEM werden an einem Mikroskop der Firma Zeiss EM 902 durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 80 keV.

3.4.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Messungen am Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) wurden von Dr. M. Kappl im Arbeitskreis Prof. Butt an der Universität Mainz durchgeführt. Hierbei wird ein AFM-Gerät der Firma Digital Instruments, Incorporation mit der dazugehörigen Software NanoScope® benutzt.

Für die Abbildungen wird der Tapping Mode mit Resonanzfrequenzen von 230 - 280 kHz benutzt, wobei Si-Spitzen des Herstellers Nanosensors vom Typ Pointprobes S3 G3 T3-5L 125 verwendet werden.

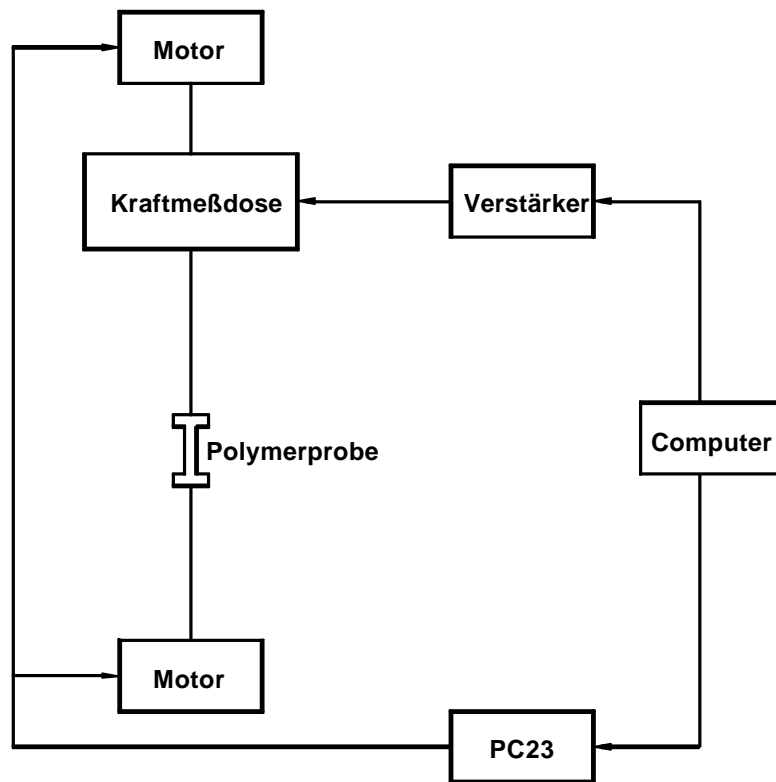
Zur Vorbereitung der Polymerprobe werden 10 mg in 1 ml Toluol gelöst und wenige Tropfen auf eine frisch gespaltene Glimmoberfläche aufgebracht. Dieses Substrat besitzt den Vorteil, über große Bereiche atomar flach und sehr sauber zu sein. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die Probe bei Raumtemperatur unter Vakuum im Trockenschrank getrocknet.

3.4.9 Zug-Dehnungs-Versuche

Die hergestellten Polymere werden auf ihre mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungs-Messungen untersucht. Hierfür wird ein Gerät benutzt, welches S. Ludwig in Eigenarbeit während seiner Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. R. Stadler zusammenbaute. Der genaue Aufbau ist in seiner Diplomarbeit beschrieben¹⁰³.

Zur Durchführung der Messung muß ein Polymerfilm präpariert werden. Die Vorbereitung der Proben hat einen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Deshalb werden alle Proben nach demselben Verfahren präpariert. Es wird 1 g des zu untersuchenden Polymeren in 10 ml Toluol gelöst und anschließend in eine runde Teflonschale ($r = 3$ cm) gegossen. Nun wird das Lösungsmittel langsam (1 Tag) an einem ruhigen Ort abgedampft, um einer Blasenbildung im Film vorzubeugen. Der Polymerfilm wird mit einem Spatel von der Form gelöst, damit sich beim weiteren Trocknen und dem daraus resultierendem Schrumpfen des Filmes keine Unebenheiten ergeben. Der Film wird unter Vakuum zwei Tage bei Raumtemperatur, einen Tag bei 50°C und einige Stunden bei 130°C in einem Trockenschrank behandelt. Anschließend wird mittels einer Stanze eine hundeknochenartige Form aus dem Polymerfilm gestanzt und die Dicke des Filmes bestimmt.

Der Polymerfilm wird zwischen den beiden Motoren eingeklemmt. Die Motoren werden über eine PC23-Indexer-Karte gesteuert, über die die Dehnung der Probe bestimmt wird. Die Kraftmeßdose (0 - 20 N) nimmt die Kraft auf und gibt die Daten über einen Verstärker an den Rechner. Der Aufbau ist in Schema 3-13 dargestellt.



Schema 3-13: Schematischer Aufbau der Zug-Dehnungsapparatur

Die Probendicke, Probenbreite, Anfangslänge (20 mm), Meßintervall (300 ms) und die Expansionsgeschwindigkeit (10 mm/min) werden in den Rechner eingegeben. Nach dem Start der Messung werden die Daten automatisch vom Rechner aufgenommen und ausgewertet (Zug-Dehnungs-Diagramme).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Charakterisierung der Makromonomere

Die Synthese der PMMA-Makromonomere wird mittels der GTP durchgeführt, da diese eine Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung erlaubt ($M_w/M_n = 1,05-1,15$). Die GTP erlaubt auch den statistischen Einbau eines UV-Labels (NEMA) in das Makromonomer. Die Reinheit des Initiators wird vor den Versuchen durch NMR-Messungen überprüft. Die Versuche werden wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben durchgeführt.

Nach der Synthese der Makromonomere wird die quantitative Abspaltung der Silylethergruppe mittels HPLC unter kritischen Bedingungen der Adsorption für PMMA überprüft. Hierbei wird nur ein Signal für OH-terminiertes MM und kein restlicher Silylether detektiert. Unter diesen Bedingungen kann nicht zwischen Silylether und methacryloyl-terminierten MM unterschieden werden, weil aufgrund der ähnlichen Polaritäten der beiden Endgruppen keine Auftrennung erfolgt. Deshalb ist die Überprüfung der vollständigen Hydrolyse der Silylethergruppe wichtig. Nach der Veresterung wird der Funktionalisierungsgrad mittels HPLC unter kritischen Bedingungen bestimmt. Das unpolare methacryloyl-terminierte MM eluiert vor dem polaren OH-terminierten MM.

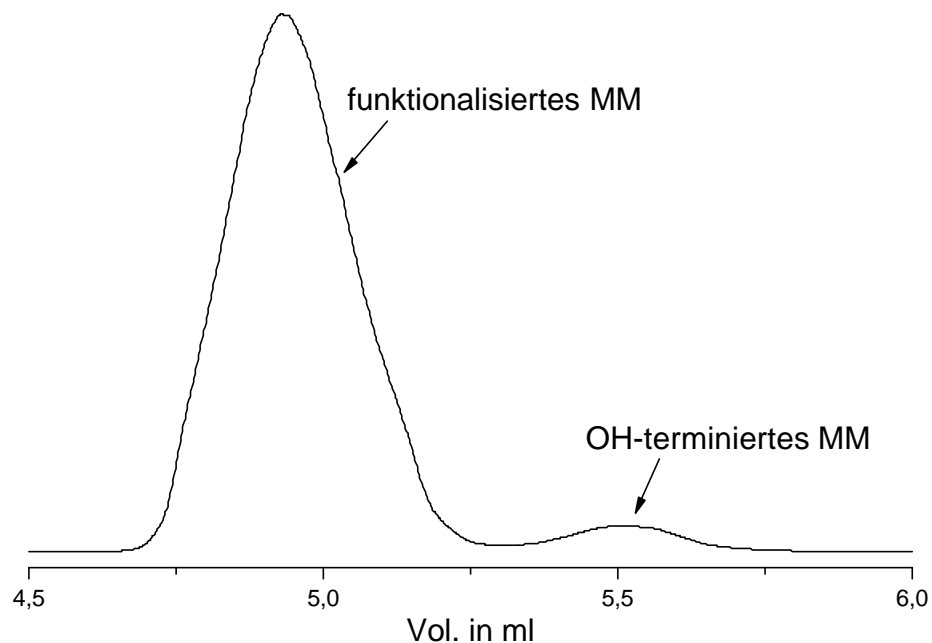


Abb. 4–1: HPLC-Eluogramm von MM6 unter kritischen Bedingungen von PMMA (ELSD-Detektor).

Nach der Bestimmung der Funktionalität wird die Molekulargewichtsverteilung der Makromonomere mit der GPC untersucht.

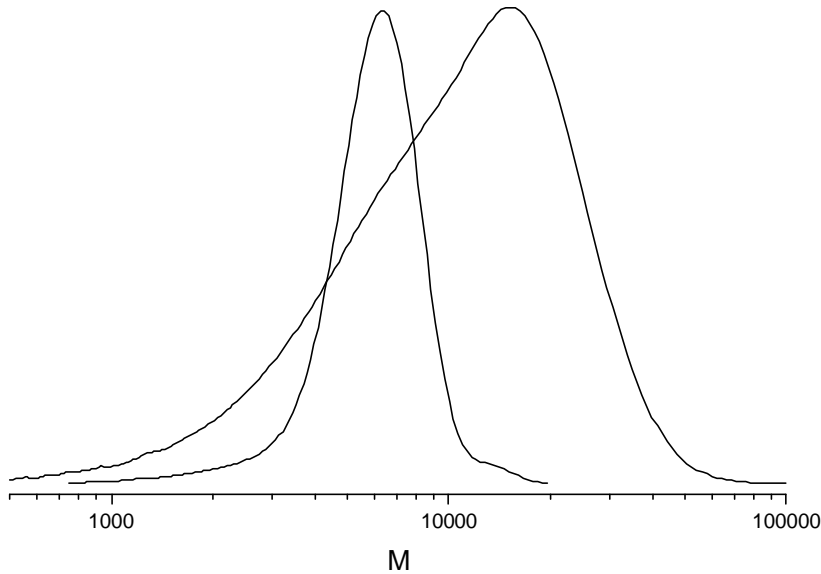


Abb. 4–2: Molmassenverteilungen zweier Makromonomere: (—) mit GTP synthetisiert, MM6, PDI = 1,16; (•••) mit konventioneller radikalischer Polymerisation, MM-Röhm1, PDI = 2,08.

In Abb. 4–2 sind typische Molmassenverteilungen von PMMA-Makromonomeren gezeigt, die zum einen mit GTP und zum anderen mit konventioneller radikalischer Polymerisation¹⁰⁴ mit Mercaptoethanol als Überträger synthetisiert werden. Die mit konventioneller radikalischer Polymerisation synthetisierten methacryloyl-terminierten PMMA-MM besitzen wegen des Mechanismus einen höheren Polydispersitätsindex. Diese MM wurden freundlicherweise von der Firma Röhm GmbH zur Verfügung gestellt.

Tab. 4–1: Kenndaten der verwendeten PMMA-Makromonomere

Probe	P_n (experimentell)	$PDI = M_w/M_n$	f	Funktionalität
MM4	21	1,11	0,59	0,97
MM6	56	1,16	0,54	0,96
MM1	75	1,28	0,39	0,93
MM17	109	1,19	0,76	1
MM-Röhm1	59	2,08	-	>0,98
MM-Röhm2	194	1,81	-	>0,98

Bei der GTP ist der theoretisch angestrebte P_n ($P_{n,th} = [M]_0/[I]_0$) stets niedriger als der tatsächlich erhaltene, d.h. die Initiatoreffektivität $f < 1$.

4.2 Synthese von PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymeren mittels konventioneller radikalischer Polymerisation

Es wird ein Vergleich von Pfropfcopolymeren angestrebt, die mit zwei verschiedenen Synthesemechanismen hergestellt werden. Bei beiden Methoden wird jeweils die Makromonomertechnik benutzt. Pfropfcopolymere mit Poly(n-butylacrylat)-Hauptkette und PMMA-Seitenketten (PnBuA-g-PMMA) werden zum einen mit der konventionellen radikalischen Polymerisation, zum anderen mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation, der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), synthetisiert. Hierbei sind nicht nur Auswirkungen des Mechanismus auf die Eigenschaften als thermoplastische Elastomere von Interesse, sondern auch Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung, der chemischen Uneinheitlichkeit erster und zweiter Art und auf die Reaktivität des MM sind von Bedeutung.

Zuerst sollen die Versuche der konventionellen radikalischen Polymerisation diskutiert werden. Die Versuche werden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben durchgeführt. Nach der Aufarbeitung der Polymerproben werden diese mit der GPC-Anlage „Obelix“ vermessen, die für höhere Molekulargewichte eine bessere Auftrennung besitzt.

In Abb. 4–3 ist eine typische Molekulargewichtsverteilung eines synthetisierten Pfropfcopolymeren zu sehen. Das Copolymer besitzt ein apparentes Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 150000$ und einen $PDI = 3,1$, das eingesetzte MM ein $M_n = 10900$ und einen $PDI = 1,19$. (Die M_n und PDI Werte sind auf lineare PMMA-Standards bezogen.) Deutlich ist zu sehen, daß das MM vollständig in das Pfropfcopolymer eingebaut ist. Die größere Reaktivität des MM ergibt sich aus dessen methacryloyl- Endgruppe, was ausführlich im folgenden Kapitel 4.2.1 beschrieben wird.

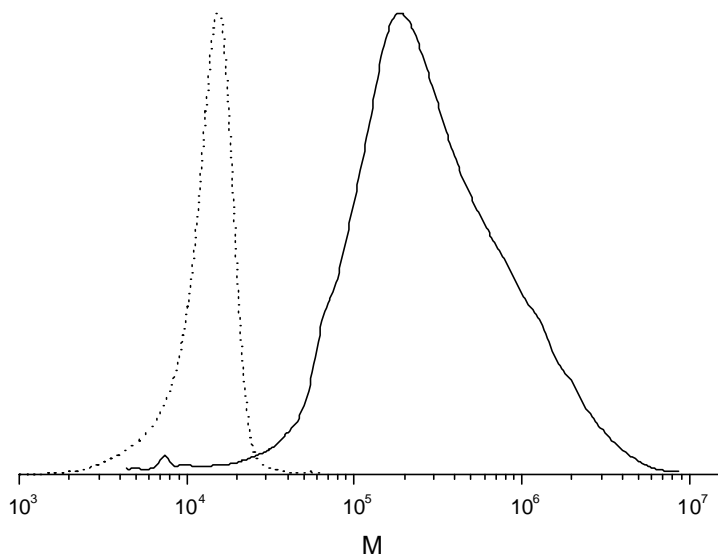


Abb. 4–3: (—) Apparente Molekulargewichtsverteilung eines PnBuA-g-PMMA Copolymeren ($M_n = 158000$ und $PDI = 3$), welches bei 60°C in Butylacetat mit $[\text{nBuA}]_0 = 0,77 \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0/[\text{MM}]_0 = 170$, $[\text{AIBN}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ synthetisiert

wurde; (**) eingesetztes Makromonomer, MM17,
 $P_n(\text{MM}) = 109$

4.2.1 Kinetik der Copolymerisation

Die Polymerisation von nBuA mit methacryloyl-terminierten PMMA-MM hängt von vielen verschiedenen Parametern ab. Um Einfluß auf die Eigenschaften der Pfropfcopolymere zu haben, ist es von besonderer Wichtigkeit, die Abhängigkeiten der Reaktivität des MM und damit der Einbaurate zu kennen. Die Copolymerisationsparameter beschreiben das Einbauverhältnis und lassen sich über kinetische Messungen bestimmen. Zur Vereinheitlichung wird nBuA als Monomer 1 und das PMMA-MM als Monomer 2 bezeichnet. Die Reaktivität des Makromonomeren ist daher dem Kehrwert des r_1 -Wertes proportional.

Die höhere Reaktivität eines methacryloyl-terminierten PMMA-MM gegenüber nBuA⁷⁷ hat den Vorteil, daß das MM vollständig in das Pfropfcopolymer eingebaut wird. Nicht abreagiertes Restmakromonomer kann nämlich nicht mehr vom Copolymer getrennt werden, sondern es verbleibt im erhaltenen Produkt. Dieses Restmakromonomer hat entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers. Um dieses Restmakromonomer zu vermeiden, wird die Copolymerisation von nBuA und PMMA-MM mit Methacryloyl-Endgruppe durchgeführt.

In Abb. 4-4 ist eine typische Zeit-Umsatz-Kurve für eine konventionelle radikalische Polymerisation zu sehen, bei der der Umsatz an MM schneller von statten geht, als der von nBuA. Über die verschiedenen Umsätze der Monomere läßt sich der Copolymerisationsparameter r_1 des niedermolekularen Monomeren bestimmen (Kapitel 1.5.5). Aufgrund der vielen verschiedenen Parameter wie Konzentration der Monomere, Verhältnis der beiden Monomerkonzentrationen und Molekulargewicht des MM ergeben sich einige Abhängigkeiten auf die Reaktivität des MM, die näher untersucht werden.

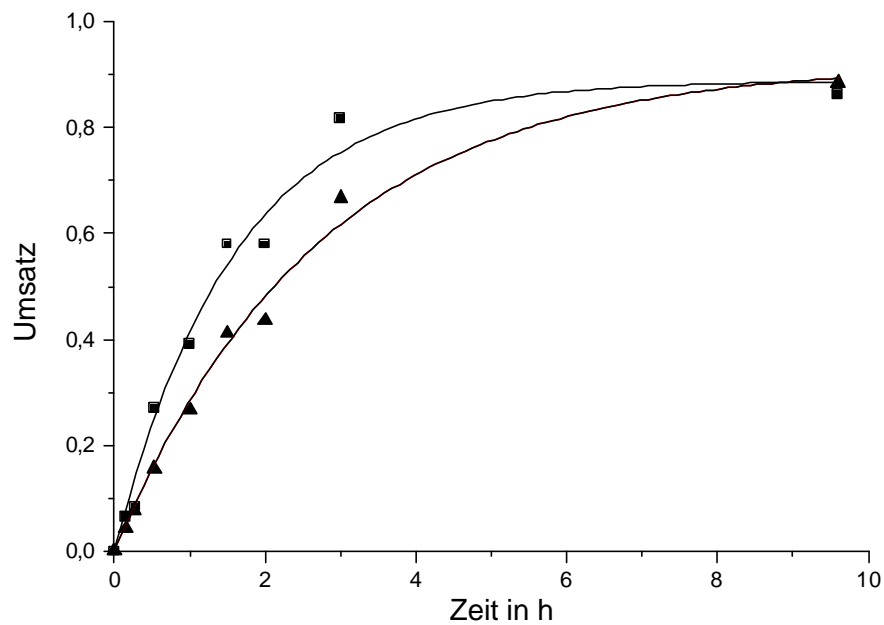


Abb. 4-4: Zeit-Umsatz-Kurve für eine typische Copolymerisation (konventionelle Radikalik, ▲ = nBuA, ■ = PMMA-MM), Bedingungen siehe Cop24 in Tab. 4-2.

Der Copolymerisationsparameter r_1 wird nach der Methode von Jaacks⁸¹ bestimmt (Kapitel 1.5.5). Diese Methode ist zur Bestimmung des r_1 -Parameters völlig ausreichend, weil das Verhältnis der Monomerkonzentrationen sehr groß ist ($[M_1] \gg [M_2]$). Die Steigung wird mittels linearer Regression ermittelt.

4.2.2 Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren von der Konzentration

Der Copolymerisationsparameter r_1 wird für verschiedene Monomerkonzentrationen bestimmt. Das Verhältnis der molaren Monomerkonzentration, welches ein Maß für den mittleren Abstand zweier Seitenketten ist (Spacing), und die Länge der Seitenkette (P_n des MM) werden dabei konstant gehalten. Die Gesamtkonzentration ergibt sich aus der Addition der beiden Monomerkonzentrationen. Die Konzentration des MM ist wegen des hohen Molekulargewichtes sehr gering.

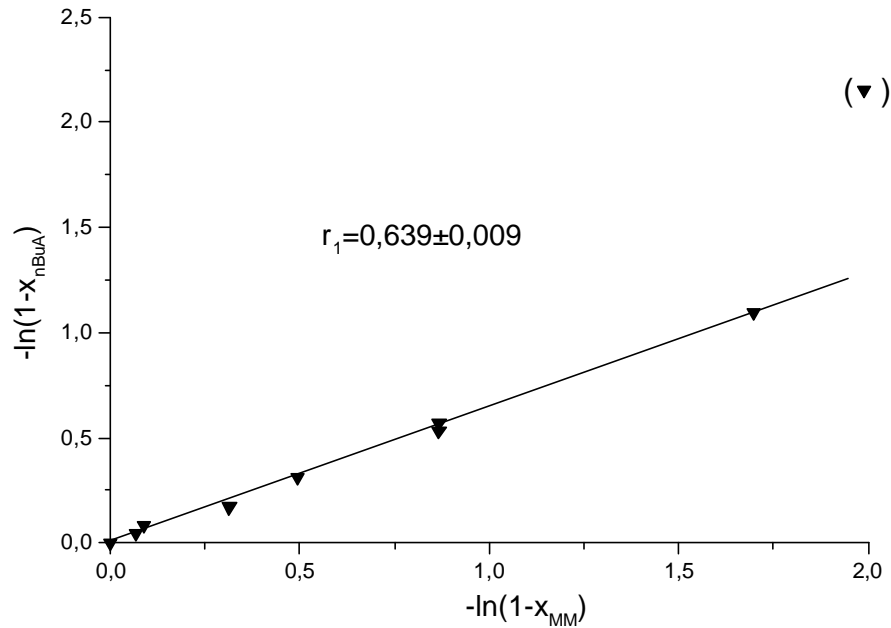


Abb. 4–5: Auftragungen nach Jaacks zur Bestimmung des Copolymerisationsparameters r_1 in Butylacetat bei 60°C, $[nBuA]_0 = 1,05 \text{ mol/l}$, $[nBuA]_0/[MM]_0 = 170$, $P_n(MM) = 109$, $[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Tab. 4–2: Übersicht über die Bedingungen der Copolymerisationsversuche in Butylacetat bei 60°C und $[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ mit zugehörigem Copolymerisationsparameter.

Probe	$[nBuA]_0$ in mol/l	$[nBuA]_0/[MM]_0$	$P_n(MM)$	r_1
Cop24	0,21	170	109	$0,745 \pm 0,005$
Cop23	0,43	170	109	$0,638 \pm 0,007$
Cop22	0,77	170	109	$0,643 \pm 0,009$
Cop25	1,05	170	109	$0,639 \pm 0,009$
Cop44*	1,85	170	109	$0,861 \pm 0,03$
Cop52	1,03	86	109	$0,683 \pm 0,006$
Cop53	1,03	256	109	$0,646 \pm 0,016$
Cop58	1,03	43	56	$0,764 \pm 0,019$
Cop57	1,03	86	56	$0,726 \pm 0,012$
Cop56	1,03	171	56	$0,731 \pm 0,019$
Cop47	1,03	43	21	$0,566 \pm 0,008$
Cop43	1,03	170	21	$0,621 \pm 0,011$

* Bei der Probe Cop44 mit der höchsten Monomerkonzentration von 1,85 mol/l gibt es nur drei Datenpunkte, da die Proben bei höheren Umsätzen aus ungeklärter Ursache vernetzen und daher der Umsatz an MM nicht mehr bestimmt werden kann. Bei einer Wiederholung des Versuches ergibt sich wiederum eine Vernetzung der Proben.

Trägt man den Kehrwert des Parameters gegen die Gesamtkonzentration auf, so erhält man die Reaktivität des MM in Abhängigkeit von der Konzentration der Monomere (Kapitel 1.5.3).

Aus Abb. 4–6 erkennt man, daß die Reaktivität des MM mit der Konzentration erst ansteigt und dann einen konstanten Wert erreicht. Zu höheren Konzentrationen hin fällt die Reaktivität des MM ab. Vergleicht man diese Copolymerisationsparameter zu dem r_1 -Wert, der bei einer Copolymerisation von nBuA und MMA in der Literatur ($r_1 = 0,2^{75}$ und $r_1 = 0,37 \pm 0,1^{76}$) gefunden wird, stellt man eine große Differenz fest. Folglich setzt die lange Kette des MM die Reaktivität stark herab.

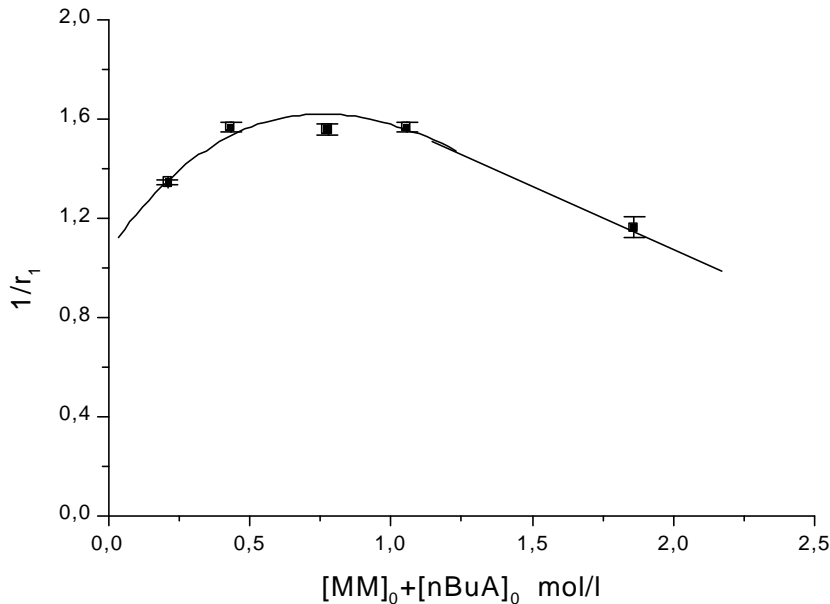


Abb. 4–6: Abhängigkeit der Reaktivität des MM von der Gesamtkonzentration in Butylacetat bei 60°C mit $[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[nBuA]_0/[MM]_0 = 170$ und $P_n(MM) = 109$, zugehörige r_1 -Werte siehe Tab. 4–2

Eine Erklärung für die Reaktivitäten in verdünnten Lösungen ist, daß sich die chemisch unterschiedlichen Polymere (PMMA-MM und PnBuA-Copolymer-Hauptkette) aufgrund der Unverträglichkeit nicht vermischen. Dies ist in verdünnten Lösungen noch sehr leicht möglich. Das nBuA wird sich um das Kettenende anreichern, weil das wachsende Kettenende hauptsächlich aus nBuA Monomereinheiten besteht. Deshalb ist dort die lokale Konzentration an nBuA höher als die stöchiometrisch eingestellte („Bootstrap“-Effekt⁷⁹). Das Radikalkettenende beeinflusst die lokale Konzentration an Monomeren durch seine chemische Struktur. Mit diesem Modell kann die niedrige Reaktivität des MM bei kleinen Konzentrationen, wie bei H. Stein⁷⁷ erklärt werden. Beim Anstieg der Konzentration kommt es zu einem stärkeren Durchdringen des Makromonomeren und der Copolymer-Hauptkette, weil Entropieeffekte nun über die Enthalpieeffekte vorherrschen. Die Konzentration an MM am reaktiven Kettenende nähert sich der stöchiometrischen Konzentration an, was eine Erhöhung der Reaktivität bedeutet. Bei weiter zunehmender Konzentration nimmt die Reaktivität wegen der erhöhten Viskosität der Reaktionslösung wieder ab. Die Polymerisation des MM ist im Gegensatz zu den niedermolekularen Monomeren diffusionskontrolliert. Bei Anstieg der Viskosität wird es immer schwieriger für das MM, so schnell wie das nBuA zum reaktiven Kettenende zu diffundieren. Die Folge ist eine Reaktivitätsabnahme bei hohen Konzentrationen.

Bei der Firma Röhm wurde in noch konzentrierteren Lösungen von ca. 3 mol/l gearbeitet, was einer 30 gew.% Lösung von nBuA und 20 gew.% Lösung von MM entspricht. Hierbei zeigte sich, daß kein Einbau an MM mehr stattfindet. Das erhaltene Produkt war ein Polymergemisch aus PnBuA und nicht umgesetztem PMMA-MM⁸⁷, welches keine thermoplastisch-elastomeren Eigenschaften zeigte.

Ein weiterer Grund für die herabgesetzte Reaktivität des MM könnte eine Mizellbildung des MM in der Reaktionslösung sein. Durch diese Mizellbildung des MM wird die Konzentration der MM am reaktiven Zentrum herabgesetzt. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, werden Viskositätsmessungen mit den Pfropfcopolymeren in Toluol durchgeführt. H. Stein führte ihre Polymerisationen in Toluol durch und fand ähnliche Abhängigkeiten der Reaktivität des MM von der Konzentration heraus⁷⁷. Statische und dynamische Lichtstreuemessungen führten aufgrund der niedrigen Brechungsinkremente von PMMA und PnBuA in Toluol zu nicht aussagefähigen Ergebnissen.

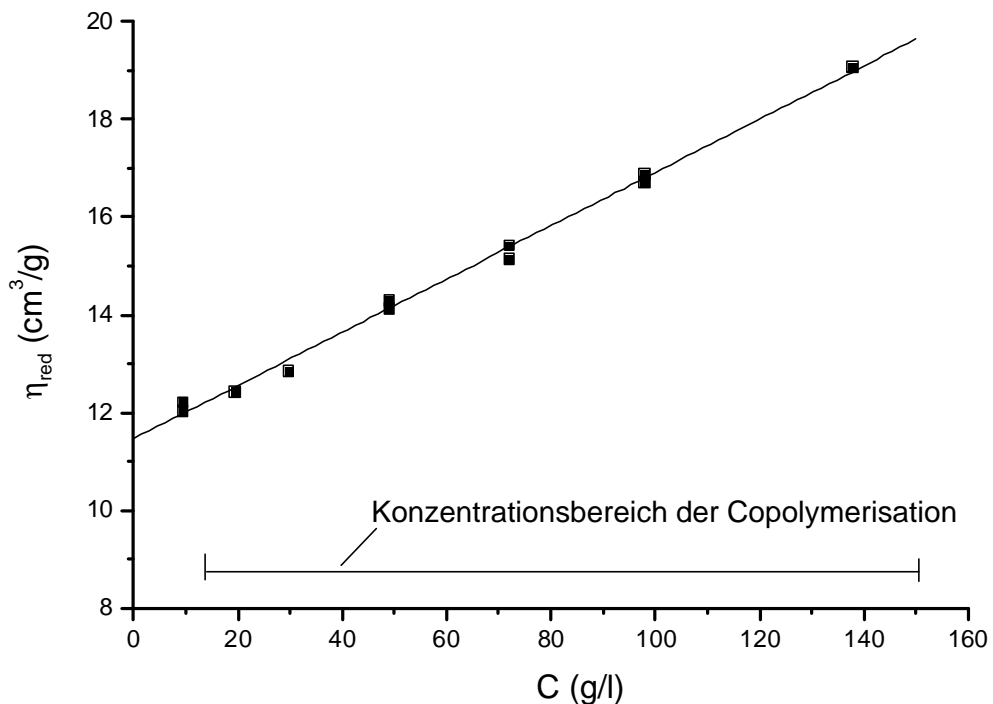


Abb. 4-7: Intrinsische Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration eines in Toluol synthetisierten PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymeren

Die intrinsische Viskosität der Pfropfcopolymerlösung steigt linear mit der Konzentration an. Bei der kritischen Mizellkonzentration (critical micelle concentration, cmc), dem Übergang von gelösten Polymeren zu einer Mizelle, wird eine Änderung der Viskosität erwartet. Durch diesen thermodynamischen Übergang erniedrigt sich die intrinsische Viskosität, die bei weiterer Erhöhung der Konzentration wieder ansteigt. Durch das Fehlen der Viskositätsänderung ist von keiner Mizellbildung auszugehen. Daher ist die Mizellbildung für die Reaktivitätsabnahme des MM von der Konzentration auszuschließen.

4.2.3 Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren vom Abstand der Seitenketten

Von weiterem Interesse ist die Abhängigkeit der Reaktivität des MM von dem Abstand zweier Seitenketten. Der Abstand zweier Seitenketten hängt primär von dem Verhältnis der Monomerkonzentrationen zueinander ab. Bei einem Einbau einer Seitenkette in das Rückgrat wird die Segmentdichte am reaktiven Kettenende erhöht. Der sterische Anspruch sinkt mit dem Abstand zweier Seitenketten, so daß der Einbau eines Makromonomeren wahrscheinlicher wird.

Es werden Makromonomere mit zwei verschiedenen Molekulargewichten (MM6, $P_n = 56$ und MM17, $P_n = 109$) benutzt, um die Reaktivität in Abhängigkeit vom Spacing zu untersuchen. In einzelnen kinetischen Versuchen wird für verschiedene Verhältnisse der Monomerkonzentrationen von nBuA zu MM mittels Jaacks-Auftragungen der Copolymerisationsparameter r_1 bestimmt.

Die r_1 -Werte für die Proben Cop25 und 52-58 trägt man gegen das Verhältnis der Monomerkonzentrationen (Spacing) dividiert durch den P_n des MM auf, um eine Aussage über deren Einfluß auf die Reaktivität des MM treffen zu können. Man dividiert durch den P_n des MM, um den Einfluß der verschieden langen Seitenketten zu berücksichtigen.

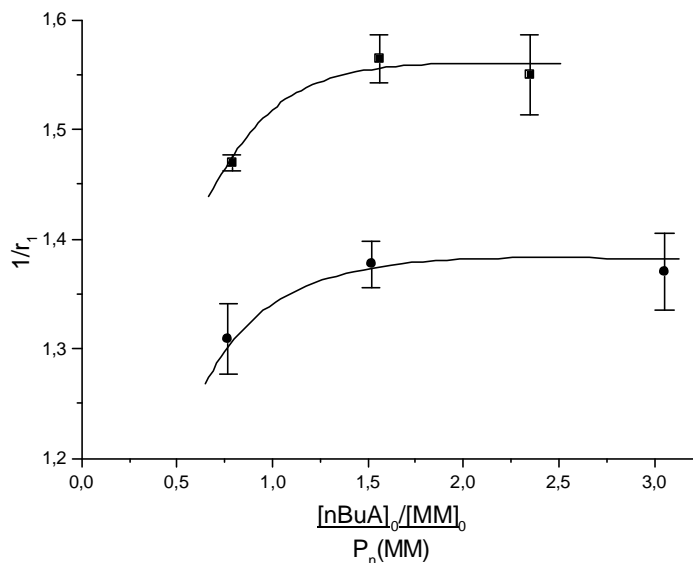


Abb. 4–8: Abhängigkeit der Reaktivität der (●) MM6 ($P_n = 56$) und (■) MM17 ($P_n = 109$) vom Verhältnis der Konzentrationen dividiert durch den P_n des MM. Zugehörige r_1 -Werte siehe Tab. 4–2

In Abb. 4–8 ist die Reaktivität der MM17 ($P_n = 109$) und MM6 ($P_n = 56$) gegen das Verhältnis des theoretischen Abstandes zweier Seitenketten und dem P_n des MM aufgetragen. Die Reaktivität des MM nimmt mit dem Abstand der Seitenketten zu. Ist der theoretische Abstand zweier MM im Copolymer kleiner als die Länge des Makromonomeren selbst, so ist auch dessen Reaktivität herabgesetzt. Dies ist durch eine sterische Hinderung des reaktiven Kettenendes durch das zuletzt eingebaute MM zu verstehen, was mit dem Segmentdichtemodell beschrieben wird^{18,72}. Dadurch kann die geringe Reaktivität des MM bei kleinen theoretischen Abständen erklärt werden. Es tritt eine Änderung des Reaktivitätsverhaltens des MM bei einem theoretischen Abstand der Seitenketten in der

Größenordnung seiner eigenen Kettenlänge ein. Übersteigt der theoretische Abstand der Seitenketten den Polymerisationsgrad des MM, bleibt die Reaktivität des MM konstant. Das zuletzt eingebaute MM hat bei großem Abstand keinen Einfluß auf den weiteren Einbau an MM. Die Segmentdichte ist so klein, daß ein schon eingebautes MM keine sterische Hinderung auf das reaktive Kettenende ausübt. Die Tatsache, daß das kleinere MM eine geringere Reaktivität aufweist als das große MM, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

4.2.4 Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren von der Seitenkettenlänge

Weiterhin wird die Abhängigkeit der Reaktivität des Makromonomeren von der Seitenkettenlänge untersucht. Dazu werden verschiedene Makromonomere mit nBuA copolymerisiert, wobei Konzentration und Verhältnis der Monomerkonzentrationen gleich gehalten werden.

Um eine Aussage über den Einfluß auf die Reaktivität des MM treffen zu können, trägt man die erhaltenen r_1 -Werte aus Tab. 4-2 gegen das Molekulargewicht der Seitenkette auf.

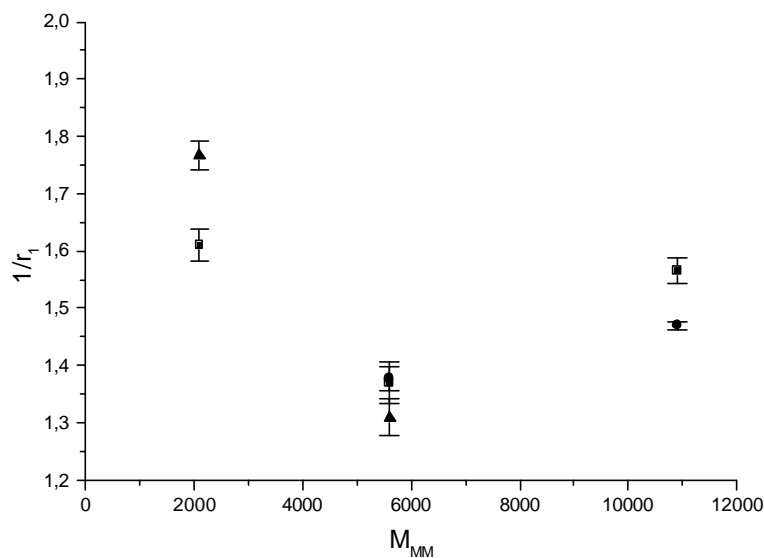


Abb. 4-9: Abhängigkeit der Reaktivität vom Molekulargewicht des MM. $[nBuA]_0/[MM]_0 = 43$ (▲), 86 (●), 170 (■), Zugehörige r_1 -Werte Tab. 4-2.

In Abb. 4-9 ist eine große Streuung der Datenpunkte zu erkennen. Auffallend ist, daß die Reaktivität des MM mit dem kleinsten MM ($P_n = 21$) am größten ist. Unerklärlich ist jedoch die Tatsache, daß das MM mit $P_n = 56$ eine niedrigere Reaktivität als das hochmolekulare MM ($P_n = 109$) besitzt. Die Streuung der Datenpunkte ist allerdings so groß, daß keine zuverlässige Aussage getroffen werden kann.

4.3 Polymerisationen von MMA mittels ATRP

Um die Grundzüge der kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP) kennenzulernen, wird zuerst eine Homopolymerisation von MMA durchgeführt. Es wird MMA als Monomer ausgewählt, weil es in den Pfropfcopolymeren vorkommt und die Makromonomere eine Methacryloyl-Endgruppe besitzen. Weiterhin ist die kontrollierte Polymerisation von MMA von Interesse, da zu Beginn der vorliegenden Dissertation über das Copolymerisationsverhalten von MMA und nBuA in kontrollierten radikalischen Systemen noch keine Kenntnisse vorlagen. Die Reaktionsbedingungen für die Homopolymerisation von MMA ergeben sich aus verschiedenen Publikationen^{58,105,106}.

Die folgenden Versuche werden wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

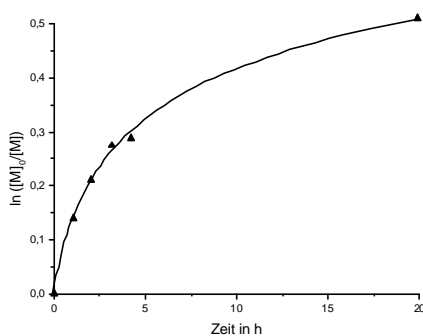


Abb. 4–10: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von MMA in DPE bei 90°C mit
[MMA] = 2,33 mol/l,
[pTsCl] = 4,66 • 10⁻³ mol/l,
[CuBr] = 4,66 • 10⁻³ mol/l,
[dNbipy] = 9,32 • 10⁻³ mol/l.

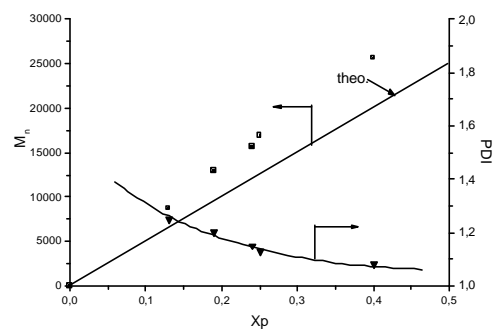
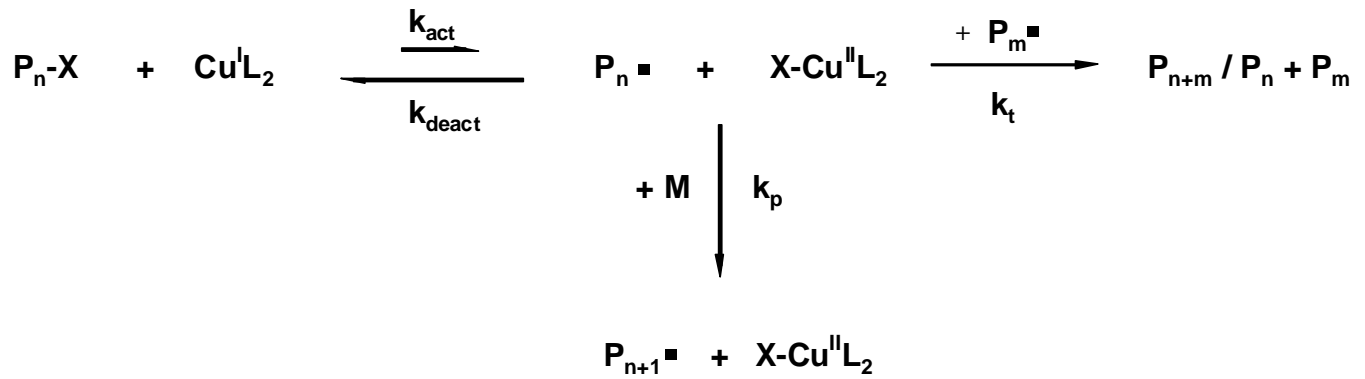


Abb. 4–11: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4–10.

Die Zeit-Umsatz-Kurve in Abb. 4–10 zeigt eine deutliche Krümmung, was bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark absinkt. Dies könnte durch Abbruchreaktionen (Rekombination oder Disproportionierung) während der Polymerisation hervorgerufen werden. Betrachtet man sich aber Abb. 4–11, erkennt man eine lineare Abhängigkeit vom Zahlenmittel des Molekulargewichtes mit dem Umsatz, wobei die Initiatoreffektivität bei 78 % liegt. Für die Polymerproben werden enge monomodale Molekulargewichtsverteilungen ($PDI < 1,2$) erhalten. Gerade dieser Aspekt ist für eine Polymerisation mit Abbruch äußerst ungewöhnlich. Man würde weitaus breitere Verteilungen und eine Zunahme des PDI mit dem Umsatz erwarten.

Bei genauerer Betrachtung des Reaktionsmechanismus (Schema 4–1) passiert bei Abbruchreaktionen noch etwas anderes. Zwei Radikale reagieren miteinander, so daß die Radikalkonzentration verringert wird. Hierbei bleiben 2 Cu^{II}BrL₂-Moleküle übrig.



Schema 4–1: Gleichgewicht der aktiven und „schlafenden“ Spezies mit Rekombination.

Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der „schlafenden“ Polymerketten, was zur Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit führt (Gl. 1-11). Beim Start der Reaktion beträgt die X-Cu^{II}L₂-Konzentration im Verhältnis zur Cu^IL₂-Konzentration nur wenige Prozent⁵⁸. Nach wenigen Abbruchreaktionen steigt die Konzentration an X-Cu^{II}L₂ leicht um ein Vielfaches an, wobei die Cu^IL₂-Konzentration aufgrund des großen Verhältnisses zu X-Cu^{II}L₂ nicht entscheidend verändert wird. Aufgrund des Gleichgewichtes geht mit dem Ansteigen der Konzentration des Cu^{II}-Komplexes ein Absinken der Konzentration der Radikale einher, welches zur Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führt (Gl. 1-11). Mit dem Herabsetzen der Radikalkettenkonzentration sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Abbruchreaktion, so daß sich nach einer gewissen Zeit die Konzentrationen der Kupfer-(I) und (II)-ionen kaum noch ändern. Es stellt sich daher ein festes Verhältnis von Cu^IL₂ zu Cu^{II}BrL₂ ein⁵⁸. Das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit in Abb. 4–10 ist zwar indirekt auf Abbruchreaktionen zurückzuführen, diese treten aber nur sehr gering auf. Eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung geschieht kaum, was anhand der niedrigen PDI in Abb. 4–11 zu erkennen ist.

4.3.1 Synthese eines PMMA-Makroinitiators

Wie sich im späteren Verlauf der vorliegenden Doktorarbeit zeigte, ist es sinnvoll, die Copolymerisation von nBuA und methacryloyl-terminierten MM mit einem PMMA-Makroinitiator statt mit einem niedermolekularen Initiator zu starten (Kapitel 4.7). Der besondere Vorteil dieses Initiators liegt darin, daß jede gestartete Kette schon mindestens eine PMMA-Seitenkette beinhaltet. Es muß nur ein weiteres MM eingebaut werden, um die Bedingungen eines thermoplastischen Elastomers zu erfüllen.

Durch die Synthesestrategie der ATRP bedingt besitzt jedes Polymer eine Chlorid-Endgruppe, die als funktionelle Gruppe in einer weiteren ATRP als Initiator genutzt werden kann.

Der folgende Versuch wird wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben bei 80 °C durchgeführt. Weiterhin wird die Polymerisation bei unvollständigem Umsatz gestoppt, um Rekombinationsprodukte im Produkt, welche keine Chlorid-Endgruppe mehr beinhalten würden, zu vermeiden.

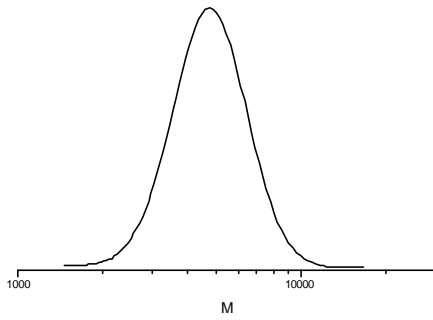


Abb. 4–12: Molekulargewichtsverteilung für die Polymerisation von MMA in DPE bei 80°C nach 2,75 h und einem Umsatz von 56,4 % mit [MMA] = 4,26 mol/l, [pTsCl] = $8,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, [CuBr] = $8,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, [dNbipy] = $1,7 \cdot 10^{-1}$ mol/l, $M_n = 4450$, $M_w = 4900$, PDI = 1,1.

In Abb. 4–12 ist die Molekulargewichtsverteilung des PMMA-Makroinitiators zu sehen, welcher ein $M_n = 4450$ und einen PDI = 1,1 aufweist. Die Initiatoreffektivität beträgt 65 %. Das Molekulargewicht des Makroinitiators ist ähnlich dem des MM6 ($M_n = 5600$), wodurch alle Seitenketten in etwa die gleiche Länge besitzen.

4.4 Polymerisationen von nBuA mittels ATRP

Die Pfropfcopolymere sollen mittels ATRP synthetisiert werden, damit diese mit der konventionellen radikalischen Polymerisation verglichen werden können. Hierbei handelt es sich um eine kontrollierte Polymerisation, so daß das Molekulargewicht über das Verhältnis $[M]_0/[I]_0$ eingestellt werden kann. Sowohl bei der Synthese des MM (GTP) als auch bei der Copolymerisation (ATRP) wird eine kontrollierte Polymerisation benutzt. Es ergibt sich ein definiertes Pfropfcopolymer, bei dem mit Kenntnis der Copolymerisationsparameter alle Parameter, die die Struktur des Polymeren beeinflussen, genau eingestellt werden können.

Das mit der ATRP zu synthetisierende Pfropfcopolymer soll, wie bei der konventionellen radikalischen Polymerisation, aus PnBuA-Rückgrat und PMMA-Seitenketten bestehen. Einige die Copolymerisation beeinflussende Parameter sind schon aus der konventionellen radikalischen Polymerisation bekannt. Einerseits nimmt die Viskosität Einfluß auf das Einbauverhältnis. Man darf daher nicht in zu konzentrierten Lösungen arbeiten. Das Reaktionsmedium muß aber auch gleichzeitig für PMMA und PnBuA ein gutes Lösungsmittel sein, um keine Entmischungseffekte zu bekommen, die wiederum Einfluß auf die Einbauraten hätten. Andererseits muß das Rückgrat aus PnBuA ein hohes Molekulargewicht besitzen, um überhaupt mehrere Makromonomere einbauen zu können. Bei einem theoretischen Abstand der Seitenketten ($[nBuA]_0/[MM]_0$) von ca. 100 wird ein Molekulargewicht von mindestens 50000 benötigt. Bei einem größeren MM steigt der Abstand und damit das gewünschte Molekulargewicht, weil sich ansonsten die Massenverhältnisse ändern würden.

4.4.1 Verschiedene Einflüsse auf die Kinetik der Polymerisation von nBuA in DPE

Um PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymere hohen Molekulargewichtes zu erreichen, ist es erst einmal sehr wichtig, die Parameter für die Homopolymerisation des Rückgrates (nBuA) unter Berücksichtigung der eben genannten Randbedingungen zu entwickeln. Da zu Beginn dieser Dissertation über die

Homopolymerisation von nBuA mit der ATRP noch sehr wenig bekannt war, wird Diphenylether (DPE) als geeignetes Lösungsmittel für die kontrollierte radikalische Polymerisation von MMA verwendet^{58,106} (Kapitel 4.3). Die folgenden Versuche werden wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

In Abb. 4–13 ist die Zeit-Umsatz-Kurve zu sehen. Diese weist eine deutliche Krümmung auf. Weiterhin ist eine lineare Auftragung des Molekulargewichtes gegen den Umsatz dargestellt, wobei die Polymere enge PDI aufweisen. Eine Erklärung für die Krümmung in der Zeit-Umsatz-Kurve liegt im Ansteigen der Cu^{II}-Ionen-Konzentration, was durch geringes Auftreten von Abbruchreaktionen herbeigeführt wird (Kapitel 4.3).

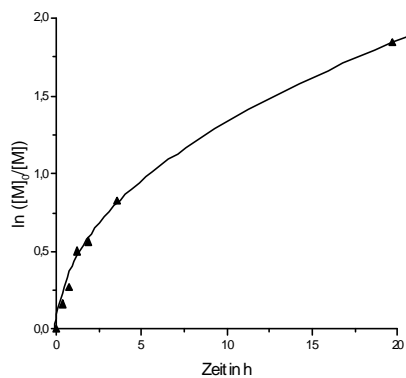


Abb. 4–13: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in DPE bei 90°C mit
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = 2,33 · 10⁻² mol/l,
 [CuBr] = 4,66 · 10⁻² mol/l,
 [dNbipy] = 9,32 · 10⁻² mol/l.

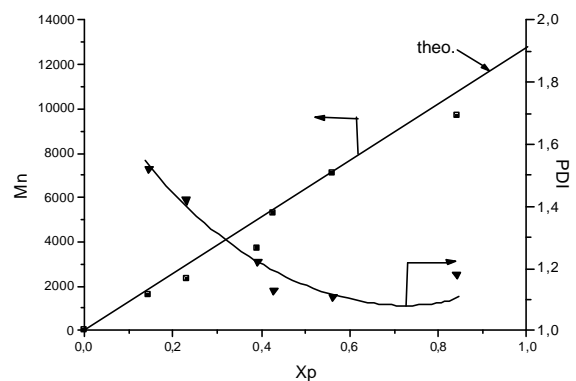
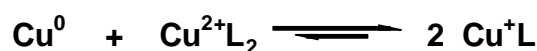


Abb. 4–14: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4–13.

Bei einer derart langsam werdenden Polymerisation wird es allerdings sehr schwer, höhere Molekulargewichte zu erreichen, die für die Synthese der Pfropfcopolymere benötigt werden. Dies ist zum einen dadurch bedingt, daß die Initiatorkonzentration noch weiter herabgesetzt werden muß und zum anderen, daß die Monomerkonzentration nicht erhöht werden kann. Bei zu hohen Monomerkonzentrationen kommt es zu Entmischungseffekten zwischen den beiden Monomeren, so daß keine Makromonomere mehr eingebaut werden (Kapitel 4.2.2).

Um nun die Reaktion zu beschleunigen, bleiben nicht mehr viele Optionen offen. Die ansteigende Konzentration des Cu^{II}-Komplexes während der Reaktion bietet noch eine Möglichkeit einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Unter Zugabe von metallischem Cu kann der Cu^{II}-Komplex im Sinne einer Komproportionierungsreaktion zu Cu^I-Ionen reduziert werden¹⁰⁷ (Schema 4–2). Hierbei ist allerdings anzumerken, daß nicht komplexierte Cu-Ionen in Wasser eine Disproportionierung eingehen¹⁰⁸. Durch die Komplexbildung des Kupfers mit dNbipy verschiebt sich das Gleichgewicht, wie in der unten skizzierten Komproportionierungsreaktion dargestellt.



Schema 4–2: Komproportionierungsreaktion von Cu und Cu²⁺ zu Cu⁺.

Wie in Abb. 4–15 zu sehen ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zugabe von metallischen Cu unter ansonsten gleichen Bedingungen deutlich zu. Am Anfang der Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit genauso schnell wie ohne Cu. Nach einer halben Stunde aber verlangsamt sich die Reaktion ohne Cu, weil die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrL}_2$ -Konzentration ansteigt. Hingegen wird die Reaktion mit metallischem Cu schneller. Das metallische Cu reagiert mit den Cu^{II} - zu Cu^{I} -Ionen und senkt die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrL}_2$ -Konzentration soweit ab, daß das Gleichgewicht (Schema 1–7) auf die Seite der aktiven Spezies verschoben wird. Dadurch entstehen so viele Radikale, daß nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, sondern auch die Abbruchreaktionen finden vermehrt statt, da die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion proportional dem Quadrat der Radikalkonzentration ist (Kapitel 1.4). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von K. Matyjaszewski¹⁰⁷.

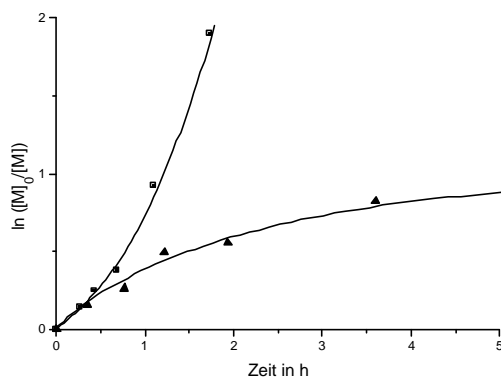


Abb. 4–15: ■ Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in DPE bei 90°C mit
 $[\text{nBuA}] = 2,33 \text{ mol/l}$,
 $[\text{MBP}] = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\text{CuBr}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\text{dNbipy}] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\text{Cu}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 ▲ Zeit-Umsatz-Kurve aus Abb. 4–13 als Vergleich (Polymerisation ohne Cu)

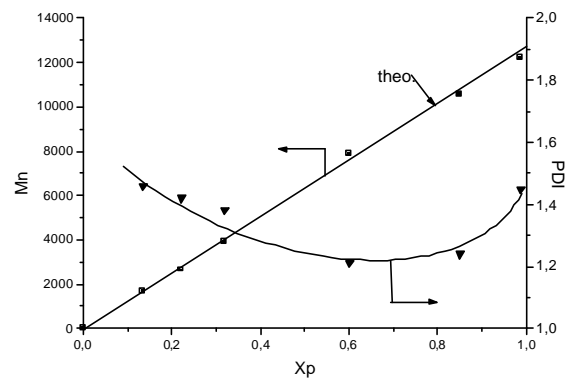


Abb. 4–16: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindexes gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4–15.

In Abb. 4–16 ist das Zahlenmittel des Molekulargewichtes und der PDI gegen den Umsatz aufgetragen. Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes steigt der Theorie entsprechend linear mit dem Umsatz an. Der PDI sinkt mit dem Umsatz, wobei die Molekulargewichtsverteilungen breiter ($\text{PDI} = 1,2$) sind als jene, die ohne Cu synthetisiert wurden ($\text{PDI} = 1,1$). Dies ist auf die erhöhte Radikalkonzentration zurückzuführen, die zwangsmäßig zu mehr Abbruchreaktionen führt. Der letzte Datenpunkt in Abb. 4–16 weist einen höheren PDI auf. Hier rekombinieren die Polymerketten, was in der GPC durch eine Schulter im Eluogramm bei doppeltem Molekulargewicht (bimodale Verteilung) belegt wird.

Durch den Zusatz an metallischem Kupfer konnte ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt werden. Dadurch werden die Reaktionszeiten nicht unendlich lang. Es können höhere Molekulargewichte mit allerdings breiteren Molekulargewichtsverteilungen als ohne zusätzliches Kupfer erreicht werden.

In Abb. 4–16 ist die Zeit-Umsatz-Kurve für eine Polymerisation von nBuA zu sehen, bei der ein M_n von 128000 angestrebt wurde. Hierfür wird die Initiatorkonzentration im Vergleich zum Versuch in Abb. 4–15 auf ein Zehntel reduziert und die anderen Konzentrationen konstant gehalten. Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Initiatorkonzentration abnimmt. Der langsame Start der Reaktion wird auf die anfangs noch recht hohe Konzentration an $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrL}_2$ -Ionen zurückgeführt, wie dies schon beim Versuch in Abb. 4–15 zu beobachten war. Die Beschleunigung der Reaktion tritt erst dann auf, wenn die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrL}_2$ -Ionen mit Cu komproportionieren und die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrL}_2$ -Ionenkonzentration sehr klein geworden ist.

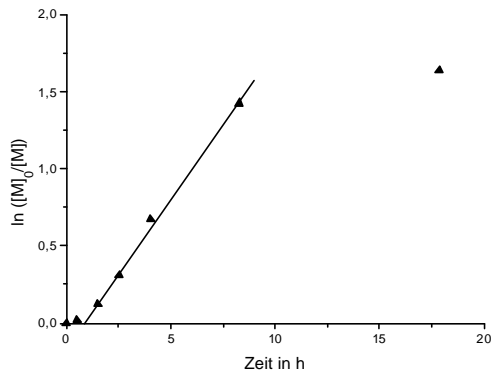


Abb. 4–17: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in DPE bei 90°C mit
 $[\text{nBuA}] = 2,33 \text{ mol/l}$,
 $[\text{MBP}] = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $[\text{CuBr}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\text{dNbipy}] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[\text{Cu}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

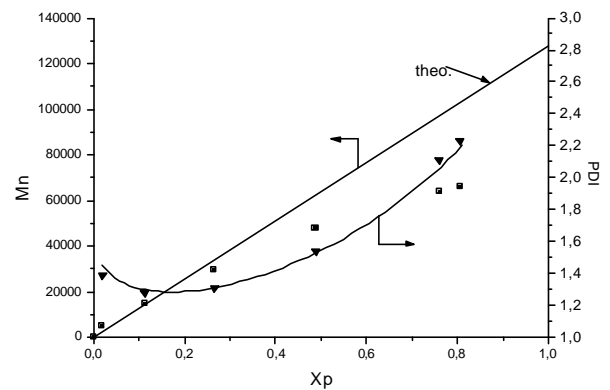


Abb. 4–18: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4–17.

Bei Betrachtung der Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Umsatz (Abb. 4–18) tritt eine Abweichung von der theoretisch angenommenen Geraden nach unten auf. Die PDI der Polymere werden mit höherem Umsatz immer größer. Dies kann durch Übertragungs- oder Abbruchreaktionen hervorgerufen werden. Bei Disproportionierung bleibt die Anzahl der Ketten konstant, so daß die Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Umsatz linear ist. Bei Rekombination sinkt die Anzahl der Ketten auf die Hälfte, verbunden mit einer Zunahme des Molekulargewichtes. Ein Abknicken der Gerade nach unten kann folglich nicht durch Abbruchreaktionen hervorgerufen werden. Der Anstieg der Anzahl der Polymerketten ist ein deutlicher Hinweis auf eine Übertragungsreaktion. Auf die Untersuchung der Übertragungsreaktionen wird später in diesem Kapitel eingegangen. Es ist bemerkenswert, daß Molekulargewichte von bis zu 50000 mit einem PDI von 1,5 synthetisierbar sind. Dies ist deshalb von größerem Interesse, weil dieses Molekulargewicht ausreichend ist, um Pfropfcopolymere zu synthetisieren, die im statistischen Mittel mehrere Seitenketten (ca. 5-6) pro Molekül enthalten.

Um zu verifizieren, daß die schnelle Reaktionskinetik wirklich auf die Komproportionierungsreaktion zurückzuführen ist, müßte die Reaktion (nach einer Induktionsperiode) auch mit CuBr_2 und Cu in Gang kommen. Zudem müßten die Reaktionsgeschwindigkeiten gleich groß sein.

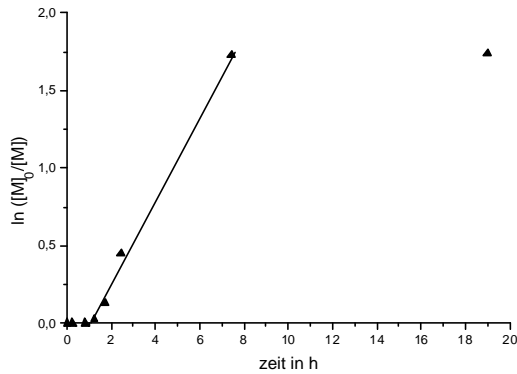


Abb. 4-19: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in DPE bei 90°C mit CuBr₂/Cu als Katalysator und
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = 2,33 • 10⁻³ mol/l,
 [CuBr₂] = 2,33 • 10⁻² mol/l,
 [dNbipy] = 9,32 • 10⁻² mol/l,
 [Cu] = 4,66 • 10⁻² mol/l.

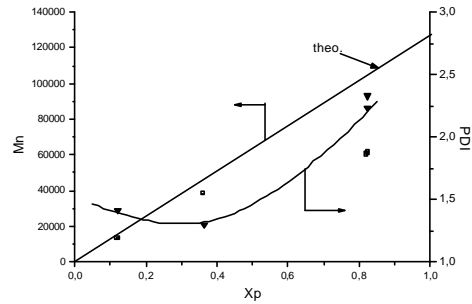


Abb. 4-20: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindexes gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-19.

Bei der Polymerisation mit CuBr₂ und Cu als Katalysator ist aus stöchiometrischen Gründen die CuBr₂-Konzentration halb so groß gewählt worden, wie die im Vergleichsversuch in Abb. 4-17. In Abb. 4-19 ist deutlich eine Induktionsperiode von 1,5 h zu sehen, in welcher die Komproportionierungsreaktion abläuft. Die Polymerisation kann erst dann starten, wenn die CuBr₂-Konzentration soweit verbraucht ist, daß die Gleichgewichtsreaktion (Schema 1-7) auf die Seite der aktiven Spezies verschoben wird.

Ungeklärt bleibt zunächst noch die Tatsache, daß beide Reaktionen (Abb. 4-17 und Abb. 4-19) bei hohem, aber nicht vollständigem Umsatz enden. Dieser Aspekt wird noch in Kapitel 4.4.3 diskutiert.

Bei Betrachtung der Auftragung der Molekulargewichte gegen den Umsatz ist wiederum eine Abweichung von der theoretischen Geraden festzustellen, die wie in Abb. 4-20 auf Übertragungsreaktionen zurückzuführen ist. Bei den Verteilungen der Polymere, die mit CuBr₂ und Cu als Katalysatoren hergestellt wurden, tritt keine Veränderung gegenüber CuBr und Cu als Katalysatoren ein. Beide Versuche zeigen somit bezüglich der Molekulargewichte bei den jeweiligen Umsätzen und des Anstiegs der PDI übereinstimmende Ergebnisse, so daß CuBr gegen CuBr₂ ausgetauscht werden kann. K. Matyjaszewski fand mit dem System CuBr₂/Cu geringere PDI als mit CuBr/Cu¹⁰⁷. Eine Erklärung konnte er dazu aber nicht liefern.

Mehrere Reaktionen sind denkbar, um neue Polymerketten zu starten. Dies kann einerseits durch Übertragungsreaktionen passieren, bei denen das Radikal auf eine andere Komponente (Monomer, Lösungsmittel oder Polymer) übertragen wird. W. Wunderlich hat die Übertragungskonstanten auf das Monomer und verschiedene Lösungsmittel (Benzol und Ethylpropionat) bei der konventionellen radikalischen Polymerisation untersucht¹⁰⁹. Er fand heraus, daß die Übertragungskonstanten der Lösungsmittel leicht mit der Temperatur ansteigen und für 70°C bei 8 • 10⁵ für Benzol und 2 • 10⁶ für Ethylpropionat liegen. Benzol ist mit DPE, und Ethylpropionat mit Ethylacetat von der chemischen Struktur her als Lösungsmittel vergleichbar. Hierbei dürfte Ethylpropionat wegen den sekundären

Protonen in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe eine größere Übertragungskonstante als Ethylacetat haben. Für beide verwendeten Lösungsmittel (DPE und Ethylacetat) werden vergleichbare Ergebnisse gefunden (Kapitel 4.4.3), so daß die Übertragungskonstanten keine großen Unterschiede aufweisen dürften. Das Monomer hat eine Übertragungskonstante von $2 \cdot 10^5$ bei 70°C . Die Übertragungsreaktion auf das Monomer ist demnach gegenüber der Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel zu vernachlässigen. W. Wunderlich untersuchte nicht die Übertragungskonstante auf das entstehende Polymer, obwohl dies ein tertiäres Proton in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe besitzt, welches leichter als primäre und sekundäre Protonen zu abstrahieren ist. Eine Untersuchung der Übertragungsreaktion auf das Polymer ist nicht so leicht durchzuführen wie bei anderen Reagenzien, weil die Zahl der Ketten konstant bleibt. Bei einer solchen Übertragungsreaktion entsteht allerdings eine verzweigte Polymerstruktur, die sich über Viskositätsmessungen nachweisen läßt. Hierfür wird ein PnBuA-Polymer (Probe 5 aus Abb. 4–42), welches sehr sauber aufgearbeitet wurde, mit einer GPC-Viskositätsmessung charakterisiert.

Um den Schrumpfungsfaktor g' der Polymerprobe bestimmen zu können, müssen die Mark-Houwink-Parameter von nBuA bekannt sein. Dazu werden verschiedene lineare PnBuA-Standards, welche über anionische und Gruppentransferpolymerisation hergestellt wurden, mit der GPC-Viskositätskopplung vermessen. Die Parameter werden mittels einer Mark-Houwink-Auftragung bestimmt.

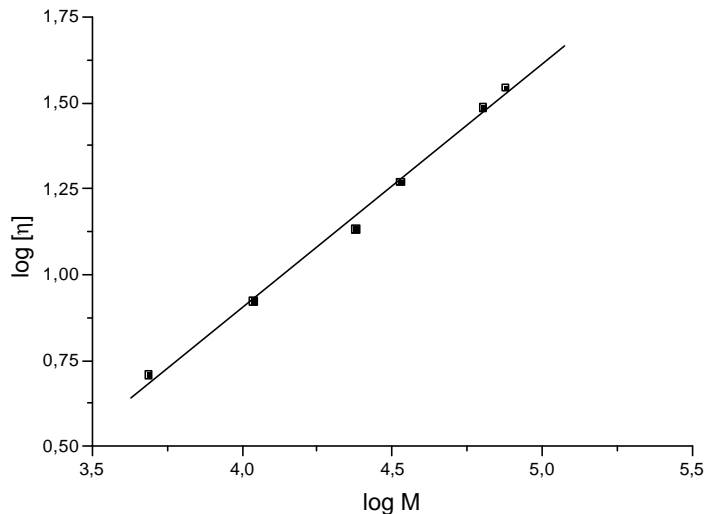


Abb. 4–21: Mark-Houwink-Auftragung von linearen PnBuA-Standards,
 $\alpha = 0,716$ und $K = 0,011$ ml/g

Aus Abb. 4–21 lassen sich aus der Steigung der Parameter α und aus dem Achsenabschnitt der Parameter K bestimmen. Für die Mark-Houwink-Parameter ergibt sich für $\alpha = 0,716$ und für $K = 0,011$ ml/g.

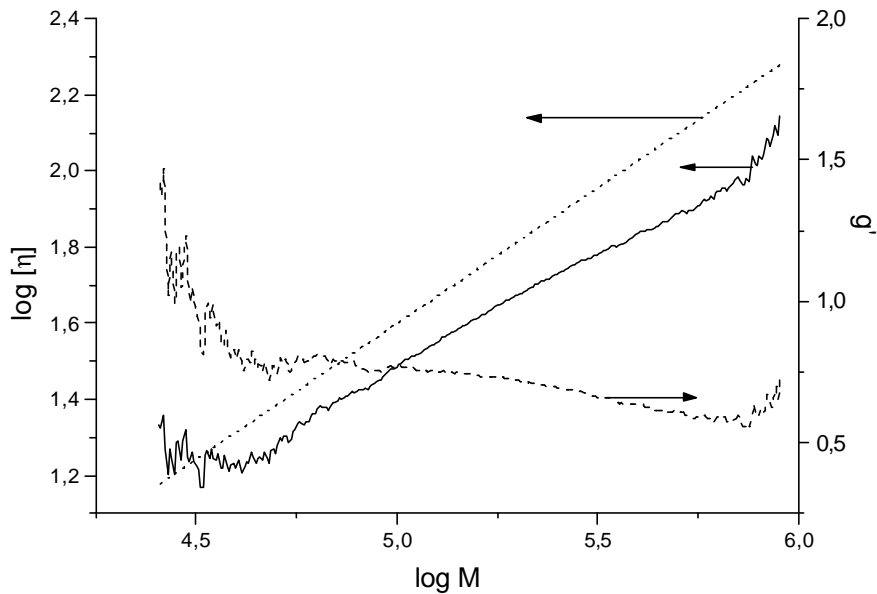


Abb. 4–22: Mark-Houwink-Auftragung eines PnBuA-Homopolymeren mit Schrumpfungsfaktor; (•••) extrapolierte Gerade für lineares PnBuA, (—) mit ATRP synthetisiertes PnBuA, (|) Begrenzungen zur Berechnung des Mark-Houwink-Exponenten ($\alpha = 0,58$) und (- - -) Schrumpfungsfaktor g' der Polymerprobe

In Abb. 4–22 ist deutlich zu sehen, daß die gemessenen Viskositäten der PnBuA-Polymerprobe unter den Viskositäten für die berechneten linearen PnBuA-Polymere liegen. Eine lineare Regression für das vermessene Polymer ergibt einen Mark-Houwink-Exponenten von $\alpha = 0,58$, was eine leichte Verzweigung anzeigt. Dieser Wert liegt außerhalb des Fehlerbereiches für ein lineares PnBuA-Polymer. Der Schrumpfungsfaktor liegt zwischen $0,65 \leq g' \leq 0,75$. Diese Viskositätsmessung ist ein Beleg für eine Übertragungsreaktionen auf das Polymer. Die Verzweigung des Polymeren ist nicht sehr groß. Dies ist auch weiterhin nicht verwunderlich, denn diese Übertragungsreaktion ist nur eine Nebenreaktion. Die Übertragungsreaktion tritt um so häufiger auf, je größer das angestrebte Molekulargewichtes des Polymeren ist. Daher wird die Nebenreaktion erst bei höheren Molekulargewichten in der Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Monomerumsatz sichtbar. Die Krümmung in der Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Monomerumsatz (Abb. 4–20) kommt durch die Bestimmungsmethode in der GPC zustande, weil verzweigte Strukturen kleinere hydrodynamische Volumina besitzen als vergleichbare lineare Polymere. Es werden apparente Molekulargewichte gemessen die kleiner als wahren Molekulargewichte sind. Bei einer Temperaturerniedrigung sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der Übertragungsreaktion gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit der Wachstumsreaktion kleiner werden, so daß die Nebenreaktion nicht mehr ins Gewicht fällt und lineare Polymere erhalten werden.

Eine weitere Möglichkeit, Polymerketten zu starten ist, bei hohen Reaktionstemperaturen eine Selbstinitiiierung in Verbindung mit den zugesetzten Chemikalien (Oxidation oder Reduktion von

Kupfer) stattfinden zu lassen. Bei dieser Reaktion wird versucht, nBuA (2,33 mol/l) bei 90°C in DPE mit CuBr (4,66 mol/l), dNbipy (9,32 mol/l) und Cu (4,66 mol/l) in Abwesenheit eines Initiators zu polymerisieren. Für die gesamte Reaktionszeit von 25 h wird ein Umsatz von weniger als 2 % gemessen. Dies liegt im Fehlerbereich der GC und kann nicht als Polymerisation bezeichnet werden. Damit können nur Nebenreaktionen ausgeschlossen werden, bei denen durch Reduktion oder Oxidation von Kupfer Radikale entstehen.

Desweiteren wird der Einfluß von elementarem Kupfer in der Polymerisation untersucht, indem weder CuBr noch CuBr₂ zugesetzt wird. Bei Abwesenheit von Nebenreaktionen sollte sich kein Umsatz an Monomer ergeben.

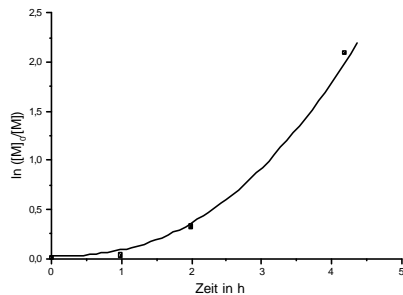


Abb. 4–23: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in DPE bei 90°C mit
[nBuA] = 2,33 mol/l,
[MBP] = 2,33 • 10⁻² mol/l,
[CuBr] = 0 mol/l,
[CuBr₂] = 0 mol/l,
[dNbipy] = 9,32 • 10⁻² mol/l,
[Cu] = 4,66 • 10⁻² mol/l.

Wie in Abb. 4–23 zu sehen, zeigt sich nach einer Induktionsperiode von ca. 1,5 h ein Beginn der Polymerisation. Daraus läßt sich folgern, daß elementares Kupfer nicht nur eine Komproportionierungsreaktion mit CuBr₂ eingeht (Schema 4–2), sondern zusätzlich noch andere Nebenreaktionen startet. Dies wird bei Betrachtung der GPC-Eluogramme der Daten aus Abb. 4–24 verdeutlicht. Für den ersten Datenpunkt in Abb. 4–23 bei 2,9% Umsatz kann aufgrund des niedrigen Umsatzes kein GPC-Eluogramm erstellt werden.

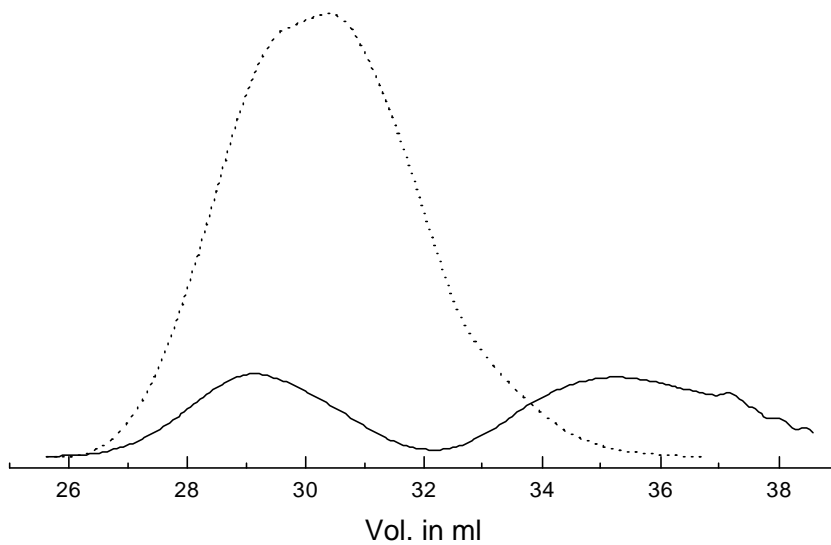
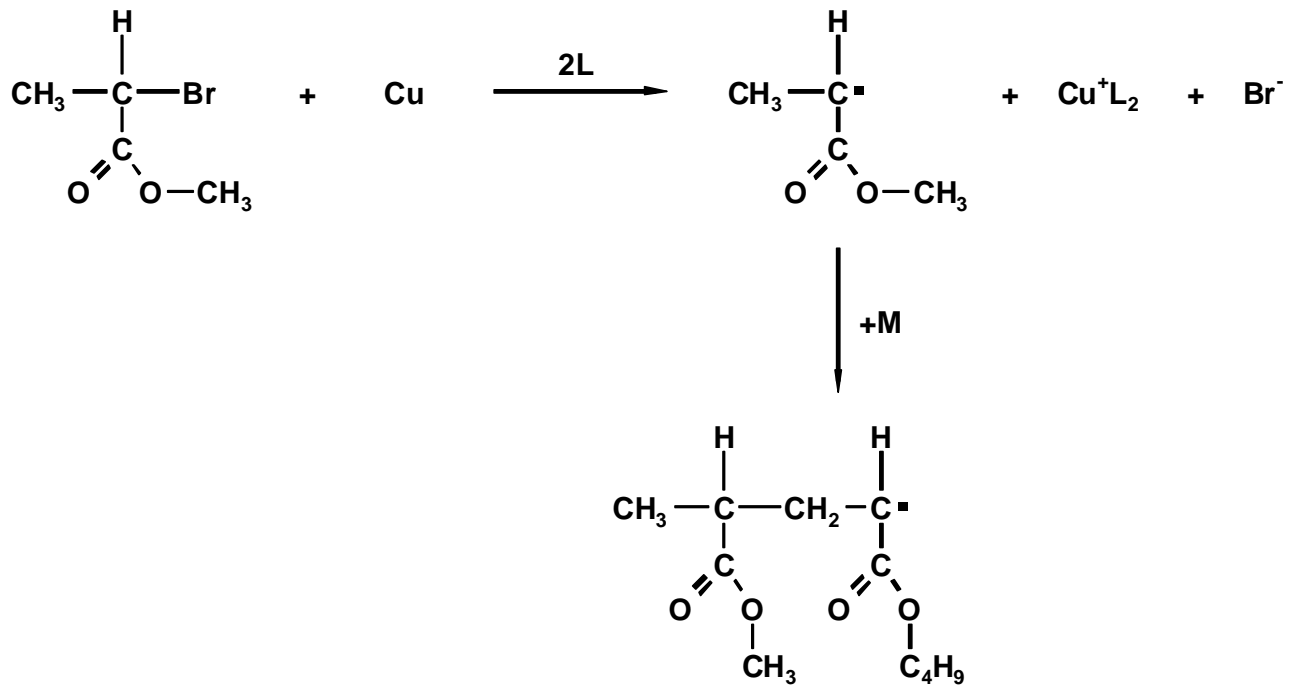


Abb. 4–24: Mit dem Umsatz gewichtete GPC-Eluogramme der Proben aus Abb. 4–23, (—) bei 27,6 % Umsatz und (•••) bei 87,7 % Umsatz.

Beim ersten Eluogramm in Abb. 4–24 (27,6 % Umsatz) sind zwei Peaks zu erkennen, einer bei 35 ml im niedermolekularen und der zweite bei 29 ml im hochmolekularen Bereich. Dies bedeutet, daß zwei verschiedene Mechanismen zum Kettenwachstum beitragen. Bei höherem Umsatz (87,7 %) ist immer noch eine Bimodalität zu erkennen, wobei deutlich zu sehen ist, daß der hochmolekulare Peak (bei 29 ml) keine Veränderung im Eluogramm erfährt und somit keinen „lebenden“ Charakter aufweist. Der zweite Peak verschiebt sich zu kleineren Elutionsvolumina (höheres Molekulargewicht), wodurch der „lebende“ Charakter dieser Polymerketten bewiesen ist.

Eine mögliche Erklärung der einsetzenden Polymerisation mit bimodalen Verteilungen könnte in der Reaktion von elementarem Kupfer mit dem Initiator (Alkylhalogenid) liegen (Schema 4–3).



Schema 4-3: Mögliche Initiierung der Polymerisation durch elementares Kupfer

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Konzentration an $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$ sehr gering ist und nur langsam in dem Grade ansteigt, wie elementares Kupfer mit dem Initiator reagiert. Die Konzentration an $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ ist gleich null. Damit gibt es keine Desaktivierung der Radikale zu „schlafenden“ Polymerketten. Man befindet sich nicht im Gleichgewicht zwischen den aktiven und „schlafenden“ Spezies (Schema 1-7). Daher polymerisieren die nach Schema 4-3 gebildeten Radikalketten zunächst nach dem Mechanismus der konventionellen radikalischen Polymerisation. Das gebildete $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$ kann allerdings nach Schema 1-7 mit Initiatormolekülen unter Bildung von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ reagieren. Erst nach einiger Zeit erhöhen sich die Konzentrationen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$, die durch Abbruchreaktionen gebildet werden, und es stellt sich ein Gleichgewicht der aktiven und „schlafenden“ Spezies ein. Die später gebildeten Radikale polymerisieren nach dem Mechanismus der ATRP. Dies erklärt auch den zweiten Peak mit „lebendem“ Charakter in der Polymerisation.

Weitere Erklärungsversuche für die experimentellen Ergebnisse würden den Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit überschreiten. Es wird daher nicht ausgeschlossen, daß noch andere weitaus komplexere Reaktionen zum Tragen kommen können, die die vorgefundenen Ergebnisse besser und korrekter beschreiben.

4.4.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von MMA und nBuA bei der ATRP

Die Theorie besagt, daß die Copolymerisationsparameter der konventionellen radikalischen Polymerisation sich nicht von denen der kontrollierten radikalischen Polymerisation unterscheiden. Das Gleichgewicht zwischen den „schlafenden“ und aktiven Spezies der kontrollierten radikalischen Polymerisation soll keinen Einfluß auf die Copolymerisationsparameter haben, da diese ja nur die Reaktivität der Monomere und nicht der Kettenenden beschreiben. Es ist sehr wichtig, dies in der

Praxis zu bestätigen, damit man sicher ist, daß die kontrollierte Copolymerisation von nBuA und Makromonomeren mit den gleichen Einbauraten abläuft.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann auf zwei verschiedene Weisen unter Bestimmung der Monomerumsätze durchgeführt werden. Um weiterhin dieselbe Nomenklatur, wie in Kapitel 4.2.1, zu haben, wird nBuA als Monomer 1 und MMA als Monomer 2 bezeichnet. Bei der Methode nach Jaacks⁸¹ wird allerdings vorausgesetzt, daß eine der Monomerkonzentrationen sehr klein im Verhältnis zur anderen ist (mindestens 1:6)^{72,110}. Es handelt sich dabei um eine integrierende Methode, so daß auch bis zu hohen Umsätzen gearbeitet werden kann. Bei der Methode nach Kelen-Tüdös^{82,83} wird das Verhältnis der Anfangsmonomerzusammensetzung berücksichtigt, welches sich während der Reaktion ändert (außer am azeotropen Punkt), so daß nur zu kleinen Umsätzen polymerisiert werden kann. Dabei wird eine Vereinfachung benutzt, um nicht beliebig viele Polymerisationen durchführen zu müssen. Es werden Polymerisationen durchgeführt, bei denen nach wenig Umsatz eine Probe genommen wird, die nicht nur Endpunkt einer Reaktion, sondern zugleich Start einer neuen Reaktion mit einem anderen Monomerverhältnis ist.

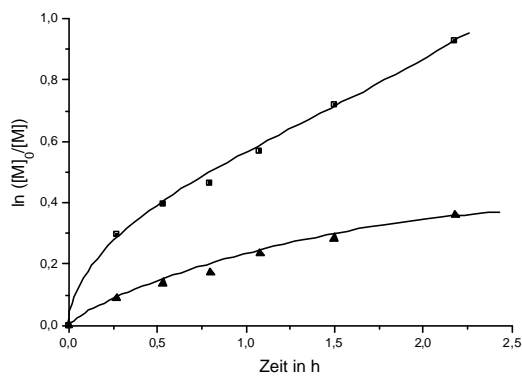


Abb. 4–25: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBuA (▲) und MMA (■) in DPE bei 90°C mit [nBuA] = 1,86 mol/l, [MMA] = 0,23 mol/l, [MBP] = 1,16 • 10⁻² mol/l, [CuBr] = 2,33 • 10⁻² mol/l, [dNbipy] = 4,66 • 10⁻² mol/l.

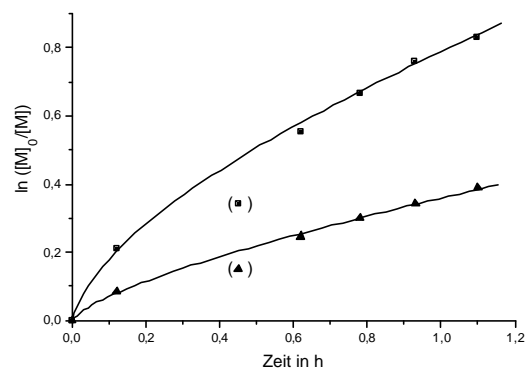


Abb. 4–26: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBuA (▲) und MMA (■) in DPE bei 90°C mit [nBuA] = 0,23 mol/l, [MMA] = 2,32 mol/l, [MBP] = 1,16 • 10⁻² mol/l, [CuBr] = 2,33 • 10⁻² mol/l, [dNbipy] = 4,66 • 10⁻² mol/l.

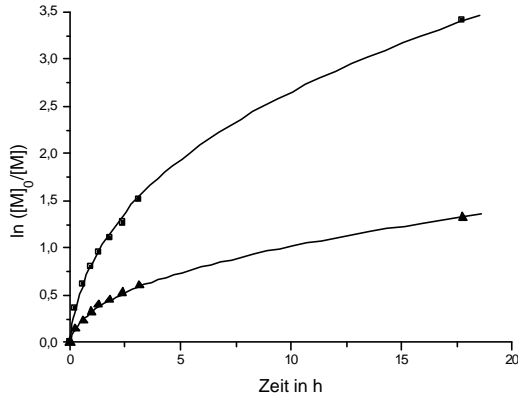


Abb. 4-27: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBuA (▲) und MMA (■) in DPE bei 90°C mit [nBuA] = 1,16 mol/l, [MMA] = 1,16 mol/l, [MBP] = 1,16 • 10⁻² mol/l, [CuBr] = 2,33 • 10⁻² mol/l, [dNbipy] = 4,66 • 10⁻² mol/l.

Die Auswertung nach Kelen-Tüdös erfolgt wie in Kapitel 1.5.6 beschrieben. Da nicht immer gewährleistet war, daß die Umsätze klein genug waren, werden nicht alle Datenpunkte verwendet. Die Hilfsvariable α wird so gewählt, daß die Auftragung nach Kelen-Tüdös optisch sinnvoll ist ($\alpha = 1$). Mathematisch ergibt sich keine Differenz für die berechneten r -Werte mit dem gewählten Wert α und dem empfohlenen aus Kapitel 1.5.6 ($\alpha = 0,07$). Die Methode nach Kelen-Tüdös für höhere Umsätze wird hier nicht berücksichtigt, weil nicht genügend Datenpunkte für diese Methode zur Verfügung standen.

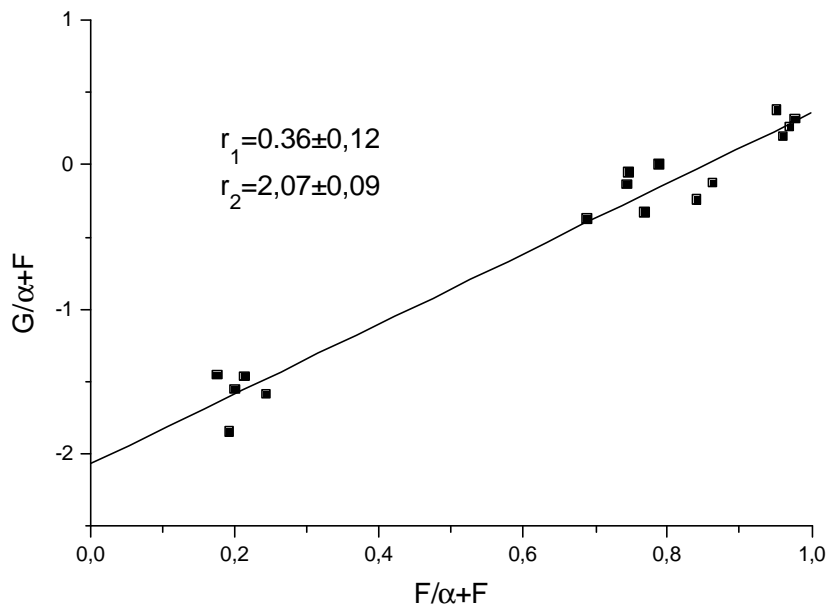


Abb. 4-28: Kelen-Tüdös Auftragung mit den Daten aus Abb. 4-25-Abb. 4-27 mit $\alpha = 1$.

Der y-Achsenabschnitt entspricht $-r_2/\alpha$ und aus dem y-Wert für $x = 1$ läßt sich der r_1 -Wert bestimmen. Damit ergeben sich aus der Kelen-Tüdös-Auftragung folgende r -Werte:

$$r_1 = 0,36 \pm 0,12$$

$$r_2 = 2,07 \pm 0,09$$

Bei der Auswertung nach Jaacks werden nur die Daten der Abb. 4–25 und Abb. 4–26 benutzt. Hier wird jeweils eine der Monomerkonzentrationen sehr gering gehalten, was Bedingung der Methode ist (Kapitel 1.5.5). Mittels linearer Regression wird die Steigung und der r -Wert bestimmt. Aus den Daten der Abb. 4–29 ergibt sich der r_1 -Wert, aus den Daten der Abb. 4–30 der r_2 -Wert. In Kapitel 1.5.5 wird angegeben, daß nur der r_1 -Wert berechnet werden kann. Es kann der r -Wert berechnet werden dessen Reaktionsschritte (Schema 1–11) nicht vernachlässigt werden können. Daher kann bei einer vertauschten Zuordnung der Monomere (nBuA = Monomer 1, MMA = Monomer 2) und geringerer nBuA-Konzentration der r_2 -Wert berechnet werden.

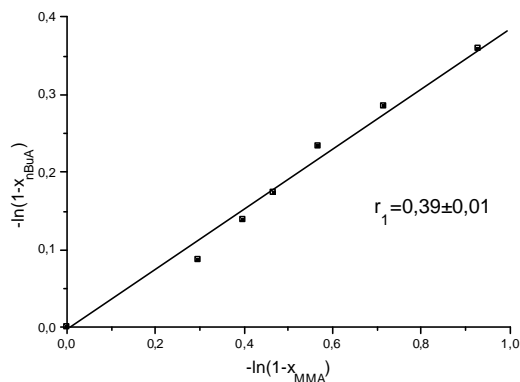


Abb. 4–29: Jaacks-Auftragung mit den Daten aus Abb. 4–25 zur Bestimmung des r_1 -Wertes.

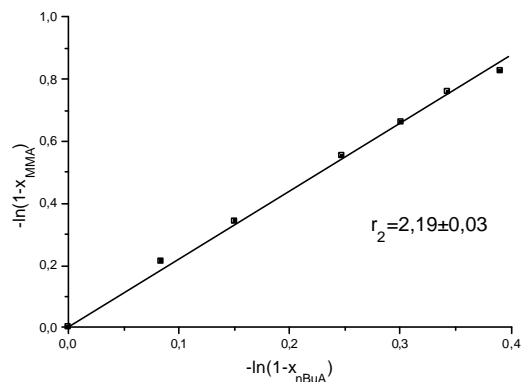


Abb. 4–30: Jaacks-Auftragung mit den Daten aus Abb. 4–26 zur Bestimmung des r_2 -Wertes.

Als Ergebnis ergeben sich aus den Jaacks-Auftragungen folgende r -Werte:

$$r_1 = 0,39 \pm 0,01$$

$$r_2 = 2,19 \pm 0,03$$

Betrachtet man die gemessenen r -Werte für die kontrollierte radikalische Polymerisation, so stellt man fest, daß beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern. Dies ist aufgrund der Tatsache nicht sehr verwunderlich, da für beide Methoden die selben Daten benutzt werden. Bei Betrachtung der Literaturdaten für die konventionelle radikalischen Polymerisation fallen erhebliche Unterschiede für den r_1 -Wert auf (Tab. 4–3).

Vergleicht man die Daten der konventionellen mit denen aus der kontrollierten radikalischen Polymerisation, so stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Das bedeutet, daß der Reaktionsmechanismus keinen Einfluß auf die Reaktivitäten der Monomere nimmt. Dies läßt den Schluß zu, daß der Anlagerungsschritt eines Monomeren bei der ATRP gleich jenem bei der konventionellen radikalischen Polymerisation ist. Das Gleichgewicht der „schlafenden“ und aktiven Spezies (Schema 1–7) verlangsamt die Reaktion einhergehend mit einer besseren Kontrolle über die Reaktion, ändert aber nicht das Reaktionsverhalten. Dies ist insofern interessant, als bei der konventionellen radikalischen Polymerisation innerhalb von Sekunden ein Polymer gebildet ist, wobei bei der

kontrollierten radikalischen Polymerisation mitunter Stunden vergehen, bis ein solcher Polymerisationsgrad erreicht ist. Die Zeitskalen der beiden radikalischen Polymerisationen liegen um Dekaden auseinander. Trotzdem ist die Reaktivität der Monomere gleich. Vergleicht man die Parameter mit anderen Mechanismen wie Anionik oder Kationik, stellt man große Unterschiede fest. Dies ist mit einer völlig anderen elektronischen Struktur der wachsenden Spezies, von denen das Copolymerisationsverhalten abhängt, zu erklären.

Tab. 4-3. Übersicht der gemessenen r -Werte für die Copolymerisation von nBuA (1) und MMA (2)

System	ATRP		konventionelle radikalische Polymerisation	
	Kelen-Tüdös	Jaacks	Kelen-Tüdös	
r_1	0,36±0,12	0,39±0,01	0,37±0,1 ⁷⁵	0,2 ⁷⁶
r_2	2,07±0,09	2,19±0,03	1,8±0,1 ⁷⁵	1,74 ⁷⁶

Allerdings muß angemerkt werden, daß die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zwischen der kontrollierten und konventionellen radikalischen Polymerisation wie Temperatur und Lösungsmittel nicht berücksichtigt werden. Die Temperatur übt aber weitgehend nur Einfluß auf die Viskosität aus. Die Viskosität ändert sich unweigerlich bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit dem Reaktionsverlauf, wobei sich die Frage stellt, inwieweit das Diffusionsverhalten der Monomere Einfluß nimmt. Da beide Monomere etwa die gleiche Größe besitzen, ist nicht von unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten auszugehen, wie dies bei Polymer-Polymer Reaktionen (Makromonomer) der Fall ist. Die verwendeten Lösungsmittel sind sowohl für MMA als auch für nBuA gute Lösungsmittel, so daß Heterogenitäten auszuschließen sind.

4.4.3 Kinetik der Polymerisationen in Ethylacetat

Ein Problem der Polymerisation ist bei Verwendung von Diphenylether als hochsiedendes Lösungsmittel immer die Probenaufarbeitung. Ein Ausfällen von PnBuA ist sehr aufwendig und nur in Einzelfällen mit hohen Verlusten an Polymer in Diethylether möglich. Die Gefriertrocknung der Polymerproben ist aufgrund des hohen Siedepunktes von Diphenylether nicht möglich. Zur Bestimmung der Molekulargewichte und des PDI mit der GPC war eine Abtrennung nicht nötig. Mit der späteren Synthese von Pfropfcopolymeren, die nicht in Hexan ausfallen, da der Butylacrylatanteil im Polymer zu groß ist, sollen aber Polymereigenschaften untersucht werden, bei denen eine Abtrennung vom Lösungsmittel unabdingbar ist (Zug-Dehnungs-Messungen). Deshalb werden Synthesen in anderen Lösungsmitteln wie Ethylacetat durchgeführt. Dieses Lösungsmittel zeigt sehr kleine Übertragungskonstanten in der konventionellen radikalischen Polymerisation.

Die folgenden Versuche werden wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

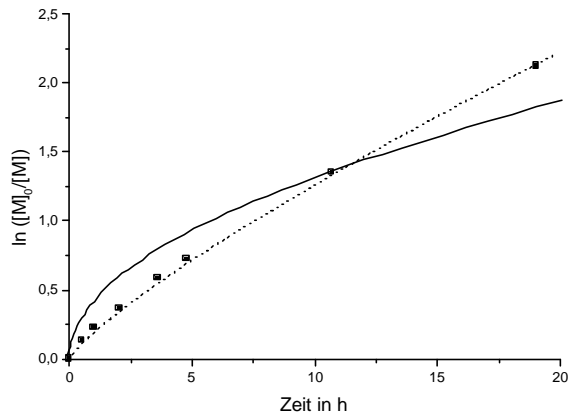


Abb. 4-31: ■ Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 90°C mit
 $[nBuA] = 2,33 \text{ mol/l}$,
 $[MBP] = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[CuBr] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[dNbipy] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
 (•••) Zeit-Umsatz-Kurve aus Abb. 4-13 als Vergleich (Polymerisation in DPE).

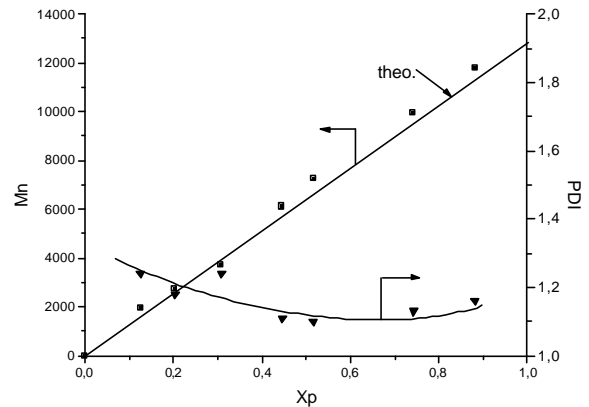


Abb. 4-32: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-31.

Der Versuch in Abb. 4-31 wird mit denselben Konzentrationen wie der Versuch in Abb. 4-13, allerdings mit Ethylacetat statt DPE als Lösungsmittel, durchgeführt. Auch die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat zeigt eine gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve, die auf das Ansteigen der $Cu^{II}BrL_2$ -Konzentration zurückzuführen ist, wie es schon in Kapitel 4.3 beschrieben ist. Die Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Umsatz beschreibt eine Gerade, die der theoretisch erwarteten entspricht. Die Molekulargewichtsverteilungen sind monomodal und eng ($PDI < 1,2$). Die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat und in Diphenylether zeigen dieselben Merkmale auf. Es ist kein signifikanter Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Molekulargewichtsverteilungen zu beobachten. Hierdurch konnte gezeigt werden, daß PnBuA in Ethylacetat synthetisiert werden kann. Dieses Lösungsmittel besitzt den Vorteil eines niedrigen Siedepunktes. Die erhaltenen Polymere können leicht aufgearbeitet werden.

Bisher werden alle Polymerisationen bei 90°C durchgeführt, wobei der Einfluß der Temperatur noch nicht untersucht wurde. Bei einer Absenkung der Temperatur ist eine Verlangsamung der Reaktion zu betrachten, da das Gleichgewicht (Schema 1-7) auf die Seite der desaktivierten Spezies verschoben wird⁸⁸. Inwieweit die Verringerung der Radikalkettenkonzentration Einfluß auf die Verteilungen der Polymere hat, soll in einem Experiment bei 80°C untersucht werden.

Allgemein ist die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion höher als die der Wachstumsreaktion und die wiederum höher als die der Abbruch- und der Desaktivierungsreaktion. Das bedeutet, daß mit abnehmender Temperatur die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktionen im Vergleich zur Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion stärker sinkt und damit die Verteilung enger wird. Die Geschwindigkeit der Desaktivierungsreaktion nimmt weniger stark als die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion ab, was ebenfalls zu einer engeren Verteilung führt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Abbruch- zu Wachstumsreaktion nimmt zu und führt zu einer

Verbreiterung der Verteilung. Welcher der drei Effekte stärker zum Tragen kommt, ist schwer vorherzusagen, weil man nur die Summe aller Effekte bestimmen kann.

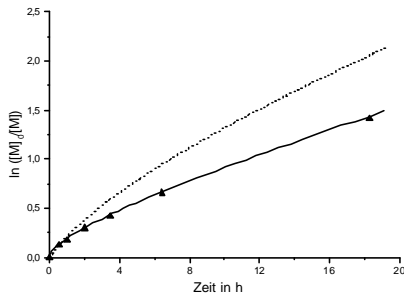


Abb. 4-33: ▲ Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 80°C mit
 $[nBuA] = 2,33 \text{ mol/l}$,
 $[MBP] = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[CuBr] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[dNbipy] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.
 (***) Zeit-Umsatz-Kurve aus Abb. 4-31 als Vergleich (Polymerisation bei 90°C)

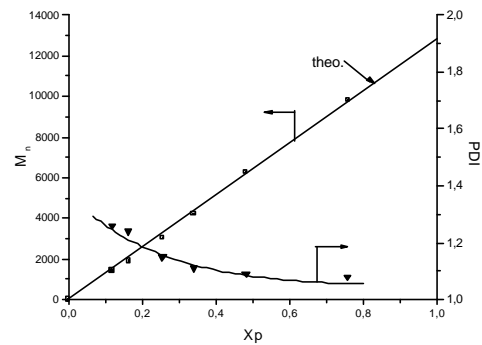


Abb. 4-34: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-33

In Abb. 4-33 ist die Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA bei 80°C im Vergleich zu 90°C zu sehen. Die Reaktion ist wie erwartet langsamer und zeigt das typische Verhalten für die kontrollierte radikalische Polymerisation. In Abb. 4-34 ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten und den Umsätzen zu beobachten. Die Polydispersitätsindizes weisen niedrigere Werte auf ($PDI < 1,1$), als dies für die Polymerisation bei 90°C der Fall ist. Mit niedrigerer Temperatur wird die Polymerisation zwar langsamer, aber die Verteilungen der Polymere werden enger. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Abhängigkeit der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur. In diesem Fall werden engere Verteilungen beobachtet, so daß der Effekt der relativen Änderung der Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierungs- und Übertragungsreaktionen auf die MGW stärker ist als die der Änderung der Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion.

In Abb. 4-35 ist die Zeit-Umsatz-Kurve einer Polymerisation von nBuA für hohe Molekulargewichte zu sehen. Dazu wird die Initiatorkonzentration aus Abb. 4-33 auf ein Zehntel gesenkt. Die Polymerisation geht sehr langsam vonstatten und bricht nach ca. 18 h plötzlich ab. Dies ist, wie das Verhalten in Abb. 4-17, noch ungeklärt. Die Auftragung des Molekulargewichtes gegen den Umsatz in Abb. 4-36 zeigt keine starke Abweichung von der theoretischen Gerade, wie dies in den Versuchen bei 90°C (Abb. 4-18 und Abb. 4-20) der Fall ist. Dies kann zum einen an der Temperatur liegen, aber auch an der reduzierten Cu-Konzentration, welche nur ein Zehntel derer beträgt, die bei dem Versuch in Abb. 4-17 eingesetzt wurde. Die Übertragungsreaktionen werden unterdrückt, woraus die engeren Verteilungen ($PDI \approx 1,4$) im Vergleich zu Abb. 4-18 resultieren.

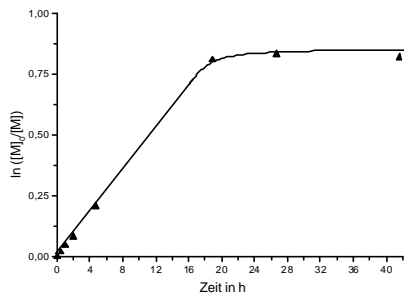


Abb. 4-35: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 80°C mit
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = $2,33 \cdot 10^{-3}$ mol/l,
 [CuBr] = $4,66 \cdot 10^{-2}$ mol/l,
 [dNbipy] = $9,32 \cdot 10^{-2}$ mol/l,
 [Cu] = $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

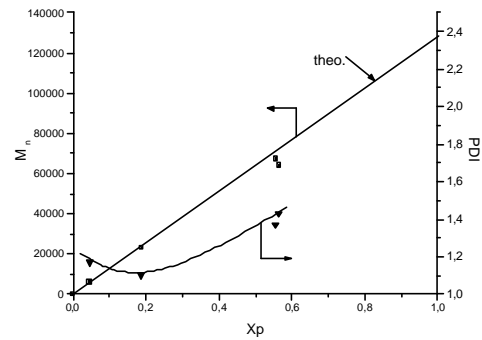


Abb. 4-36: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-35

In einigen Versuchen ist ein plötzliches Abbrechen der Reaktionskinetik (Abb. 4-17, Abb. 4-19 und Abb. 4-35) zu beobachten. Hierbei wird immer unter Zugabe von elementarem Kupfer ein hohes Molekulargewicht angestrebt. Zum Zeitpunkt des Abbruchs ist noch genügend Kupfer vorhanden, um einen eventuellen Überschuss an $\text{Cu}^{\text{II}}\text{BrL}_2$ zu reduzieren. In einem Versuch soll nun der frühzeitige Abbruch der Polymerisationen durch erneute Kupfer- und Monomer-Zugabe geklärt werden. Durch die Kupfer-Zugabe soll eine eventuelle Desaktivierung (Oxidschicht) des elementaren Kupfers und durch die Monomer-Zugabe der lebende Charakter der Reaktion überprüft werden. Durch die Erhöhung der Monomerkonzentration soll die Wachstumsgeschwindigkeit gesteigert werden, um ausschließen zu können, daß der Abbruch der Polymerisation auf die niedrige Monomerkonzentration und die damit verbundene langsame Geschwindigkeit zurückzuführen ist.

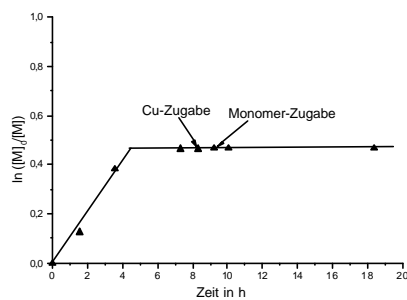


Abb. 4-37: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 80°C mit
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = $2,33 \cdot 10^{-3}$ mol/l,
 [CuBr] = $4,66 \cdot 10^{-2}$ mol/l,
 [dNbipy] = $9,32 \cdot 10^{-2}$ mol/l,
 [Cu] = $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l,
 [Cu] = $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l nach 8,3 h zugefügt,
 [nBuA] = 1,16 mol/l nach 9,2 h zugefügt.

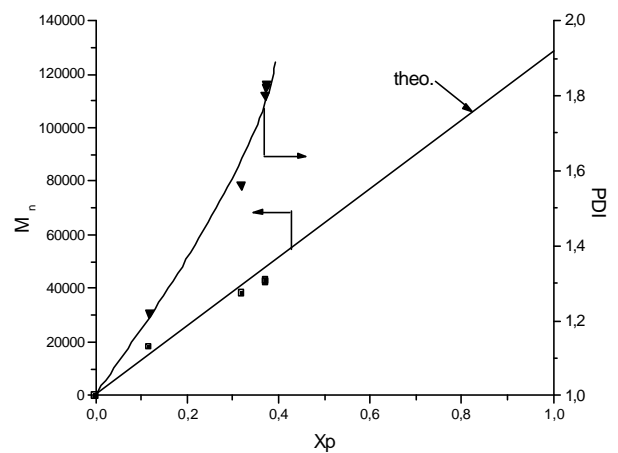


Abb. 4-38: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-37.

In Abb. 4-37 ist ein Wiederholungsversuch aus Abb. 4-35 zu sehen. Die Polymerisation ist anfangs doppelt so schnell doch bricht sie nach ca. 5 h bei einem Umsatz von 37 % ab. Nach der erneuten Kupfer-Zugabe (nach 8,3 h) änderte sich weder der Umsatz noch die Verteilung des Polymeren, so daß man eine Desaktivierung des Kupfers durch andere Einflüsse ausschließen kann. Auch durch die

Monomer-Zugabe konnte kein erneuter Umsatz festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, daß keine aktiven Spezies mehr vorhanden sind. Wie in Abb. 4–36 zu sehen, zeigt die Auftragung der Molekulargewichte gegen den Umsatz einen linearen Verlauf, was auf eine Abwesenheit von Übertragungsreaktionen hindeutet.

4.4.4 Kinetik der Polymerisation mit einem Triamin als Ligand

Die bisherigen kontrollierten radikalischen Polymerisationen werden alle mit dNbipy als Ligand durchgeführt. Der Ligand ist allerdings sehr aufwendig nur über eine teure Vorstufe, 4(1-Butyl)-pentyropyridin, zu synthetisieren. Zudem wurde die Vermarktung des Monomeren von der Firma Aldrich im Jahre 1996 aufgegeben. Daher wurde nach anderen Liganden gesucht, die leichter herzustellen und kostengünstiger sind. Zum Ende dieser Doktorarbeit wurde mit N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) ein Ligand gefunden¹⁰⁵, der ähnliche Eigenschaften wie dNbipy verspricht und zudem sehr günstig erwerblich ist. Das Cu^I wird im Gegensatz zu dNbipy nur durch ein PMDETA-Molekül als Ligand komplexiert.

Die folgenden Versuche werden wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

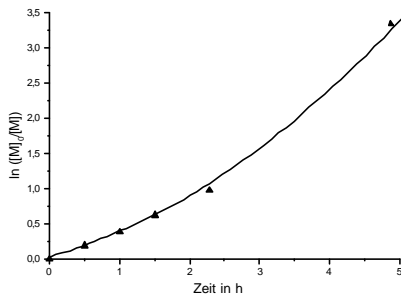


Abb. 4–39: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 80°C mit
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = 2,33 · 10⁻² mol/l,
 [CuBr] = 4,66 · 10⁻² mol/l,
 [PMDETA] = 4,66 · 10⁻² mol/l.

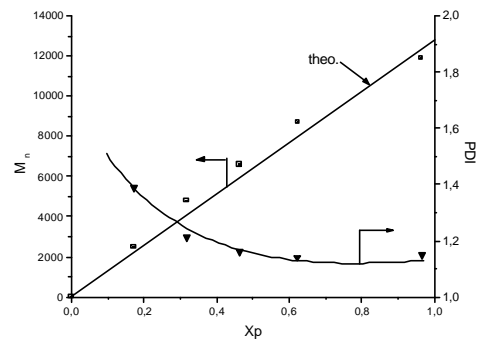


Abb. 4–40: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4–39

Der Versuch in Abb. 4–39 verläuft wesentlich schneller als jene, die mit dNbipy als Ligand (Abb. 4–33) durchgeführt wurden. Für die nach oben gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve ist bisher noch keine Erklärung gefunden worden. Die Zahlenmittel der Molekulargewichte ergeben mit den Umsätzen einen linearen Zusammenhang. Die PDI sinken mit dem Umsatz und zeigen enge Molekulargewichtsverteilungen (PDI < 1,2).

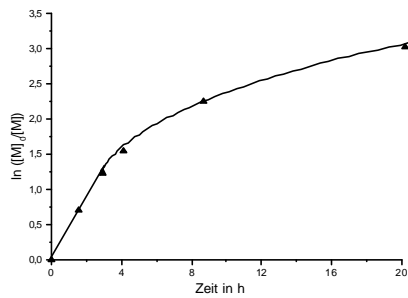


Abb. 4-41: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 80°C mit
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = 2,33 · 10⁻³ mol/l,
 [CuBr] = 4,66 · 10⁻³ mol/l,
 [PMDETA] = 4,66 · 10⁻³ mol/l,
 [Cu] = 4,66 · 10⁻³ mol/l.

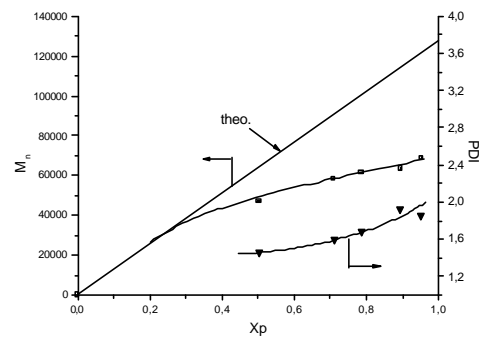


Abb. 4-42: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-41

Wegen der großen Polymerisationsgeschwindigkeit mit PMDETA als Ligand sind in Abb. 4-41 die Konzentrationen von CuBr und Ligand auf ein Zehntel gesenkt worden. In Abb. 4-42 ist die Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Umsatz zu sehen. Die erhaltenen Molekulargewichte weichen trotz der niedrigen Cu-Konzentration deutlich von der theoretischen Geraden ab. Dies hängt ähnlich wie in den Abb. 4-18 und Abb. 4-20 gezeigten Polymerisationen mit den Übertragungsreaktionen auf das PnBuA-Polymer zusammen. Mit den Übertragungsreaktionen einhergehend steigen die PDI bis auf einen Wert von 1,9 an (Abb. 4-18 und Abb. 4-20).

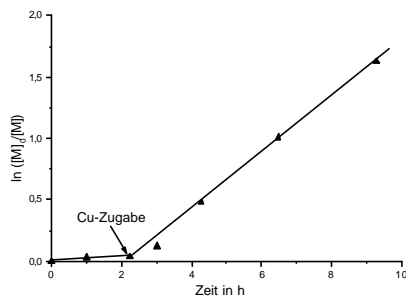


Abb. 4-43: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von nBuA in Ethylacetat bei 80°C mit
 [nBuA] = 2,33 mol/l,
 [MBP] = 2,33 · 10⁻³ mol/l,
 [CuBr] = 4,66 · 10⁻³ mol/l,
 [PMDETA] = 4,66 · 10⁻³ mol/l,
 [Cu] = 4,66 · 10⁻³ mol/l nach 2,3 h zugefügt.

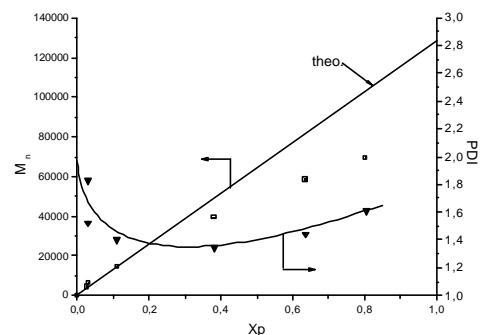


Abb. 4-44: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA aus Abb. 4-43.

Der Versuch aus Abb. 4-43 wird ohne metallischem Cu wiederholt. Hierbei erreicht man nur wenige Prozent Umsatz. Die Polymerisation stoppt wegen der niedrigen Konzentration an CuBr, da nur sehr wenige Polymerketten nach Schema 1-7 abrechen müssen, um einer Erhöhung der Konzentration an CuBr₂ zu erreichen. Durch die Erhöhung der Cu^{II}-Ionen-Konzentration wird das Gleichgewicht auf die Seite der desaktivierten Polymere verschoben und dadurch die Reaktion beendet (Gl. 1-11). Nach 2,25 h wird Cu zugegeben, um die Polymerisation durch Reduktion des Cu^{II} wieder zu starten. Wie in Abb. 4-43 zu sehen ist, steigt der Umsatz kurz nach der Kupferzugabe an, was ein weiteres Indiz für die Komproportionierungsreaktion ist (Schema 4-2). In der Auftragung der Molekulargewichte gegen

den Umsatz ist das Abknicken von der theoretischen Gerade nicht so deutlich ausgeprägt. Zum anderen sind die Polydispersitätsindizes kleiner ($PDI < 1,6$) als in Abb. 4–42 ($PDI < 2$). Diese Verringerung der PDI's muß von der Zugabe des Cu-Katalysators abhängen, denn dies ist die einzige variierte Komponente. Am Anfang der Polymerisation ohne Cu ist die Radikalkonzentration niedriger als in dem Versuch mit Cu. Durch die niedrigere Radikalkettenkonzentration ist die Wahrscheinlichkeit für eine Abbruchreaktion kleiner. Nach der Zugabe von Cu steigt zwar die Konzentration an Radikalen an, aber durch den geringen Umsatz an nBuA haben die Polymerketten eine ihre Mobilität einschränkende Größe von $M_n \approx 3000$ erreicht. Oligomere haben aufgrund der schnelleren Diffusion eine um zwei Größenordnungen höhere Abbruchgeschwindigkeitskonstante als Polymere. Aufgrund der Diffusionskontrolle der Abbruchreaktionen wird diese Reaktion mit zunehmendem Molekulargewicht unwahrscheinlicher.

4.5 Blockcopolymerere PnBuA-*b*-PMMA mittels ATRP

In Kapitel 4.4.2 wurde die Bestimmung der Copolymerisationsparameter von nBuA und MMA für die ATRP beschrieben. In der radikalischen Polymerisation treten im Gegensatz zur Anionik keine geladenen aktiven Zentren auf. Deshalb hängen ihre Copolymerisationsparameter nicht so stark von der Monomerstruktur ab. Daher sollte bei der sequentiellen Monomerzugabe ein Blockcopolymer zu synthetisieren sein, bei dem sowohl MMA als auch nBuA als Precursor fungieren könnte. Der Precursor wird vor der Zugabe des Comonomeren bei unvollständigem Umsatz genommen, um Abbruchprodukte des Precursors zu vermeiden. Besonders die Rekombination könnte aufgrund des doppelten Molekulargewichtes ein Blockcopolymer vortäuschen.

Zuerst werden die Versuche mit MMA als Precursor beschrieben. Die Versuche werden wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt. Bei dem ersten Versuch eines Blockcopolymeren wird MMA ($M_1 = 2,33 \text{ mol/l}$) mit pTsCl ($4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) als Initiator, CuBr ($9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) und dNbipy ($1,86 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$) in DPE bei 90°C polymerisiert. Nach 5 Stunden Reaktionszeit und 79 % Umsatz von MMA wird nBuA als zweites Monomer ($M_2 \approx 2,33 \text{ mol/l}$) hinzugegeben. Der Precursor hat ein $M_n = 9450$ und einen $PDI = 1,09$. Nach 24 Stunden beträgt der Umsatz von MMA 99 %, und es wurde kein nBuA einpolymerisiert. Die Charakterisierung ergibt ein $M_n = 10600$ und einen $PDI = 1,1$ (Abb. 4–45). Es handelt sich um kein Blockcopolymer, weil kein Umsatz von nBuA gemessen wurde. Dennoch ist das Signal deutlich zu kleineren Elutionsvolumina verschoben.

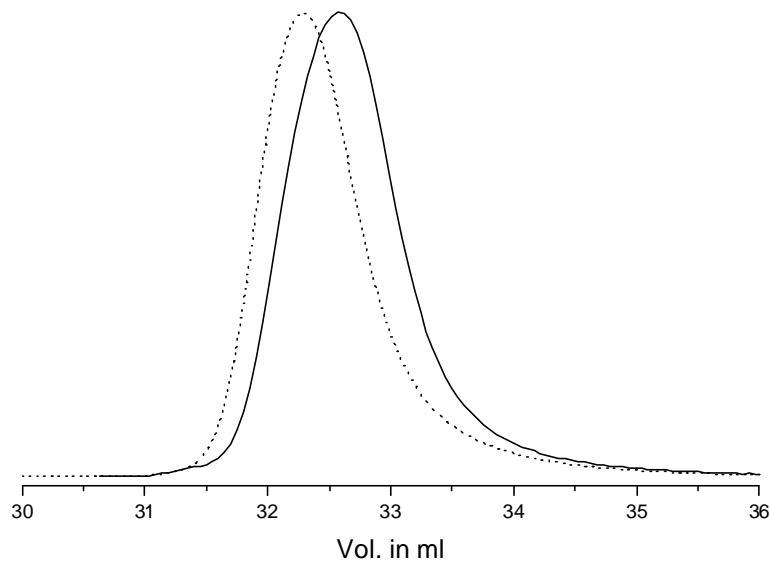


Abb. 4-45: GPC-Eluogramm (···) eines gescheiterten Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA und (—) des PMMA-Precursors, Bedingungen und Kenndaten siehe Text.

Das Verschieben des Signals ist eindeutig auf den weiteren Umsatz an MMA zurückzuführen. Dies zeigt, daß die Ketten nach der Zugabe an nBuA weiterhin einen „lebenden“ Charakter besitzen. Die Ursache für den gescheiterten Blockversuch kann nicht durch Abbruchreaktionen erklärt werden, sondern es muß andere Ursachen geben. Die Begründung kann weiterhin nicht im verwendeten Initiator (pTsCl), der ein Chlorid statt eines Bromids als Halogenid besitzt, liegen. Es ist aus der Literatur⁸⁸ bekannt, daß dies lediglich zu einer Verlangsamung der Polymerisation führt.

Beim zweiten Versuch eines Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA wird mit einem isolierten PMMA-Makroinitiator (Kapitel 4.3.1, Abb. 4-12) gestartet. Die Bedingungen und Kenndaten sind in Tab. 4-4 zusammengefaßt.

Tab. 4-4: Synthese von Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA mit $[M_2] = 2,33 \text{ mol/l}$, $[\text{CuBr}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{PMMA-MI}] = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (Makroinitiator), $[\text{PMDETA}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ in Ethylacetat bei 80°C (Nr. 86).

Nr.	M_2	x_p (2)	t / h	M_n	PDI
86 PMMA-MI	-	-	-	4460	1,1
86.2	nBuA	0,1	0,66	6600	1,22
86.3	nBuA	0,24	3,1	10300	1,28
86.4	nBuA	0,79	18,9	20000	1,44

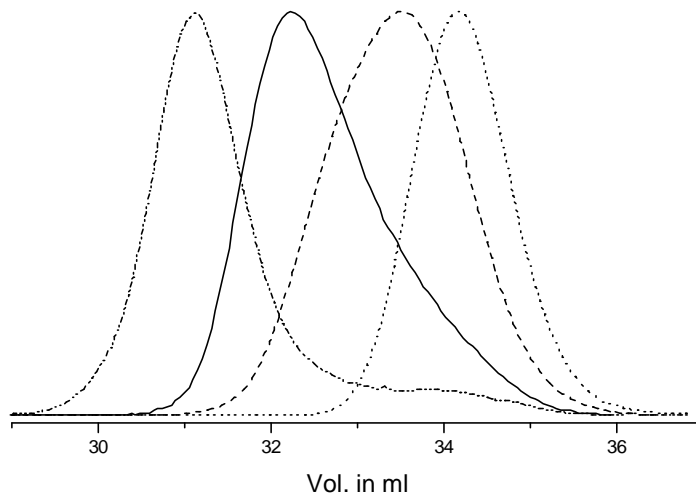


Abb. 4-46: GPC-Eluogramme eines Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA, (- -) 86.2, (—) 86.3, (—→) 86.4 und des (•••) PMMA-Precursors, Bedingungen und Kenndaten siehe Tab. 4-4.

In Abb. 4-46 sind die Eluogramme von PMMA-*b*-PnBuA Blockcopolymeren zu sehen. Es ist ein Aufwachsen von nBuA auf den PMMA-Makroinitiator zu beobachten. Die Blockeffektivität kann mit der HPLC unter kritischen Bedingungen für PMMA bestimmt werden.

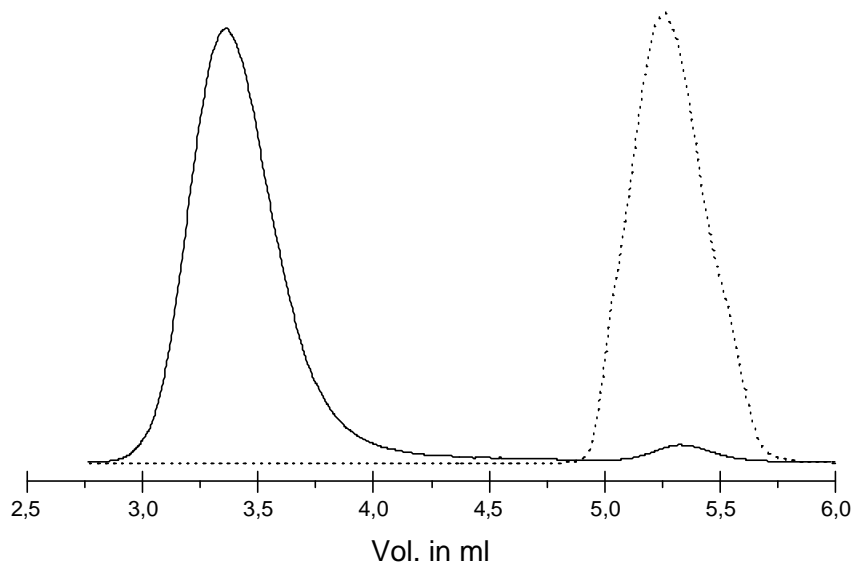


Abb. 4-47: HPLC unter kritischen Bedingungen für PMMA: Eluent: 81,3 Gew.% THF und 18,7 Gew.% Hexan, Säulen: Mz-Analysentechnik, Si 5 μ , 25 cm x 4mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å. Eluogramme eines Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA, (—) 86.4 und (•••) eines PMMA-Standards ($M_n=32000$), Bedingungen und Kenndaten siehe Tab. 4-4.

In Abb. 4–47 ist ein HPLC-Eluogramm unter kritischen Bedingungen für PMMA zu sehen. Unter diesen Bedingungen eluieren alle PMMA-Homopolymere an der gleichen Stelle (5,3 ml), so daß abgebrochene PMMA-Precursor-Ketten an diesem Elutionsvolumen detektiert werden. Das Elutionsvolumen der Blockcopolymere, welche im GPC-Modus eluieren, wird nur durch den zweiten PnBuA-Block beeinflusst. Aus dem Umsatz von nBuA, der Integration der Signale und Gleichung 3-2 läßt sich die Blockeffektivität berechnen. Für dieses PMMA-*b*-PnBuA Blockcopolymere ergibt sich eine Effektivität von 92 %.

In Kapitel 4.3 wurde auf den Einfluß des Verhältnisses von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$ zu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit eingegangen. Je höher die Radikalkettenkonzentration ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Abbruchreaktion. Durch die Abbruchreaktion steigt die Konzentration an $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ an und durch das Gleichgewicht der aktiven und desaktivierten Spezies (Schema 1–7) werden mehr Radikale desaktiviert. Dies senkt natürlich die Wahrscheinlichkeit einer Abbruchreaktion, so daß sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$, aktiven und desaktivierten Polymerketten einstellt. Das Gleichgewichtsverhältnis zwischen $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$: $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ kann dabei für jedes Monomer unterschiedlich sein. Nach der Polymerisation des Precursors (MMA) in Abb. 4–12 herrscht ein Verhältnis vor, das kleiner ist als bei der Homopolymerisation von nBuA (hohe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ -Konzentration). Durch dieses Verhältnis geht die Polymerisation von nBuA äußerst langsam vonstatten. Die lebenden Polymerketten bauen daher nur noch das nicht umgesetzte MMA ein und kein nBuA. Wird die Polymerisation des PMMA-Precursors gestoppt und dieser unter Entfernen der Kupferkatalysatoren aufgearbeitet (Synthese eines PMMA-Makroinitiators), kann in einer zweiten Polymerisation das gewünschte Blockcopolymer synthetisiert werden. In diesem Fall stellt sich das Verhältnis von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$ zu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ für die Homopolymerisation von nBuA ein (niedrige $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ -Konzentration), welches höher ist als für MMA. Die Polymerisation von nBuA läuft nach dem bekannten Mechanismus ab.

Bei der Synthese eines PnBuA-*b*-PMMA Blockcopolymeren ist nach der Zugabe von MMA als zweites Comonomer kaum noch Precursor in dem GPC-Eluogramm (Abb. 4–48) zu sehen. Die Bedingungen und Kenndaten der Polymerisation sind in Tab. 4–5 zusammengafaßt.

Tab. 4–5: Synthese von Blockcopolymeren PnBuA-*b*-PMMA mit $[\text{M}_1] = 2,33 \text{ mol/l}$, $[\text{MBP}] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{CuBr}] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{dNbipy}] = 1,86 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ in DPE bei 90°C, Zugabe von MMA nach 4 h $[\text{M}_2] \approx 4,66 \text{ mol/l}$.

Nr.	M_1	M_2	$x_p(1)$	$x_p(2)$	t / h	M_n	PDI
58 Precursor	nBuA	-	0,71	-	4	3930	1,11
58.2	”	MMA	0,8	0,56	4,3	9300	1,32
58.3	”	”	0,87	0,79	5	11900	1,28
58.4	”	”	0,93	0,92	6,7	13800	1,26

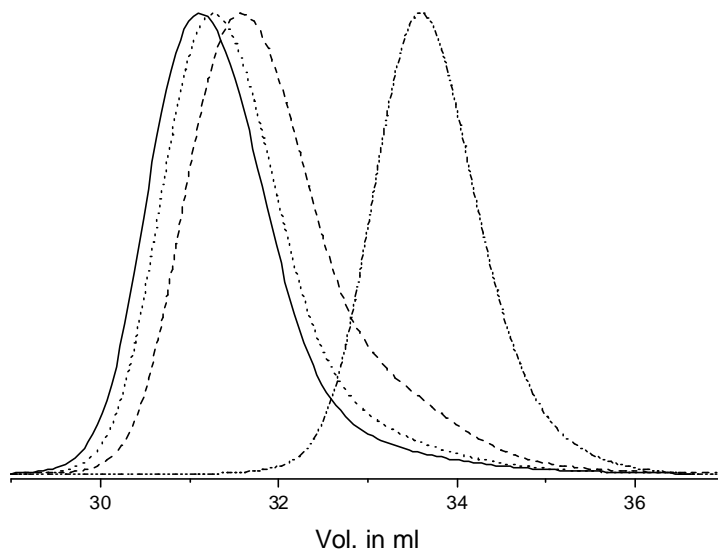


Abb. 4-48: GPC-Eluogramme eines Blockcopolymeren PnBuA-*b*-PMMA, (- -) 58.2, (***) 58.3, (—) 58.4 und (••—) des PnBuA-Precursors, Bedingungen und Kenndaten siehe Tab. 4-5.

Die Blockeffektivität kann mit der HPLC unter kritischen Bedingungen für PnBuA genauer bestimmt werden (Abb. 4-49). Da der Umsatz an nBuA zum Zeitpunkt der sequenziellen Monomerzugabe nicht vollständig war, ist kein reiner MMA-Block entstanden, sondern ein Gradient-Block bestehend aus MMA und nBuA. Allerdings war zu diesem Zeitpunkt schon das meiste nBuA abreagiert, und MMA wurde in doppelter Menge zugegeben, so daß der Gradient-Block hauptsächlich aus MMA (ca. 8/9, aus den Umsätzen berechnet) besteht.

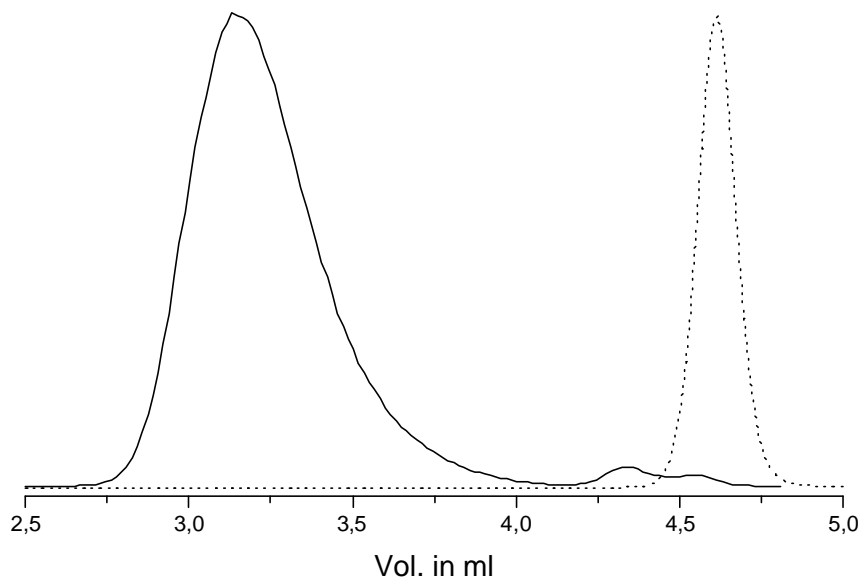


Abb. 4–49: HPLC unter kritischen Bedingungen für PnBuA, Eluent: 53,1 Gew.% THF und 46,9 Gew.% Acetonitril, Säulenkombination: YMC, S-5 μ m, 25 cm x 4 mm, RP18 120 Å und 300 Å. Eluogramme eines Blockcopolymeren PnBuA-*b*-PMMA (—) 58.4 und (•••) eines PnBuA-Standards ($M_n=11700$), Bedingungen und Kenndaten siehe Tab. 4–5.

In Abb. 4–49 ist ein HPLC-Eluogramm zu sehen, welches unter kritischen Bedingungen für PnBuA aufgenommen wurde. Unter diesen Bedingungen eluieren alle PnBuA-Homopolymere an der gleichen Stelle (4,6 ml), so daß abgebrochene PnBuA Precursor-Ketten an diesem Elutionsvolumen detektiert werden. Das Elutionsvolumen der Blockcopolymeren, welche im GPC-Modus eluieren, wird nur durch den zweiten PMMA-Block beeinflusst. Bei 4,3 ml ist ein kleines Signal mit einer Schulter zu sehen. Das Signal kann nicht abgebrochenen Precursor-Ketten zugeordnet werden, sondern stammt von Resten des Cu-Liganden (dNbipy), der nicht vollständig aus der Polymerprobe entfernt werden konnte. Die Schulter rechts des Signals bei 4,5 ml wird abgebrochenen Precursor-Ketten zugeordnet. Nach Integration mit Berücksichtigung der eingesetzten Massen entspricht dies einer Blockeffektivität von über 97 %.

Es konnte gezeigt werden, daß mit der HPLC unter kritischen Bedingungen sehr leicht die Blockeffektivität bestimmt werden kann und sich sowohl PnBuA-*b*-PMMA als auch PMMA-*b*-PnBuA Blockcopolymeren mit sehr guter Effektivität mittels ATRP synthetisieren lassen.

4.6 Synthese von PMMA-Kampolymeren mittels ATRP

Die Homopolymerisation von MMA zu höheren Molekulargewichten mittels der ATRP ist wesentlich einfacher und in der Literatur beschrieben^{58,106} als die Polymerisation von nBuA. Es wurde in einem Versuch getestet, ob überhaupt eine Polymerisation von MMA mit methacryloyl-terminierten MM stattfindet. Dieses System besitzt den Vorteil, daß durch die chemische Einheitlichkeit beider Monomere keine Entmischungseffekte auftreten.

Der folgende Versuch wird wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

Tab. 4–6: Kenndaten der Copolymerisation von MMA und PMMA-MM. Bedingungen in Abb. 4–50. Die M_n - und PDI-Werte sind auf lineare PMMA-Standards bezogen.

Nr.	x_p (MMA)	x_p (MM)	$M_{n,app}$ (ges. Probe)	PDI
MM-Röhm1	-	-	5.900	2,08
35.1	0,71	(0,03)	7.600	2
35.2	0,16	0,15	9.800	2,13
35.3	0,32	0,28	14.200	2,56
35.4	0,51	-	-	-
35.5	0,78	0,75	56.000	2,23

Zur Berechnung der Umsätze an MM wird der RI-Detektor (Kapitel 3.3.3) benutzt, weil dieses MM kein UV-Label besitzt. Die Umsätze für die Proben 35.1 und 2 in Tab. 4–6 sind mit größeren Fehlern behaftet, da keine Trennung des Copolymeren vom Makromonomeren in der GPC erfolgt. Daher wird das MM vom Gesamteluogramm abgezogen, so daß eine gerade Basislinie und ein monomodaler Peak übrig bleibt. Das Gesamteluogramm setzt sich nur aus zwei monomodalen Verteilungen zusammen, von denen eine in ihrer Form (MM) festgelegt ist. Es liegt aber im Ermessen des Anwenders zu entscheiden, wann sich eine gute Basislinie ergibt. Der Fehler in der Umsatzbestimmung kann bis zu 20 % des angegebenen Wertes betragen.

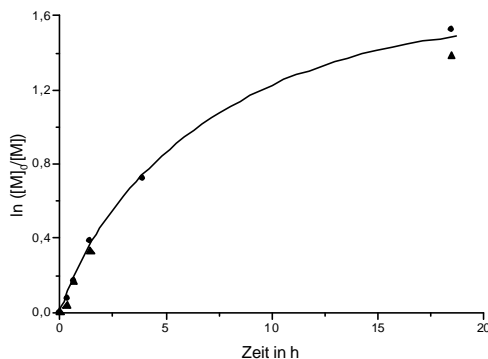


Abb. 4–50: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von MMA und PMMA-MM in DPE bei 90°C mit
 $[MMA] = 2,5 \text{ mol/l}$ (●),
 $[MM\text{-Röhm1}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (▲),
 $P_n(MM) = 59$
 $[pTsCl] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $[CuBr] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[dNbipy] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[nBuA]_0/[MM]_0 = 125$.

Die Zeit-Umsatz-Kurve zeigt eine Krümmung, wie sie auch für die Homopolymerisation von nBuA bekannt ist. Die Ursachen für ein solches Verhalten liegen in dem durch Abbruchreaktionen induzierten Ansteigen der Konzentration an $Cu^{II}L_2$ (Kapitel 4.3).

Abb. 4-51: GPC-Eluogramme des Kammpolymeren PMMA-g-PMMA, (---) 35.2, (•••) 35.3, (••—) 35.5 und (—) des PMMA-Makromonomers, Bedingungen siehe Abb. 4-50, Kenndaten siehe Tab. 4-6

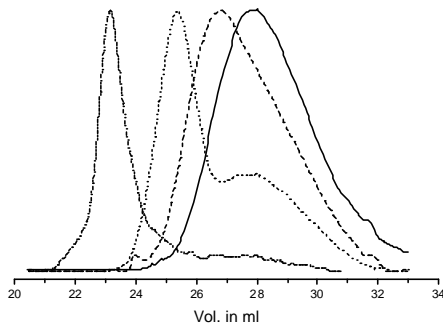
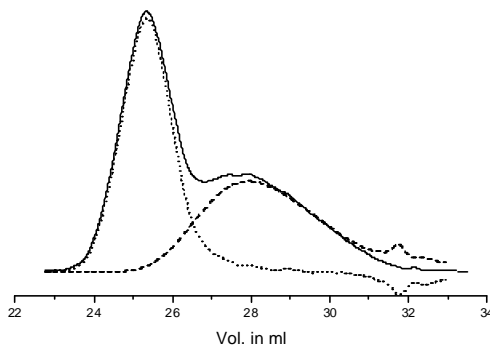


Abb. 4-51 zeigt, daß das Kammpolymer mit dem Umsatz zu immer größeren Molekulargewichten wächst. Deutlich ist die Abnahme an MM zu erkennen, bis im Eluogramm 35.5 kaum noch nicht eingebautes MM zu detektieren ist.

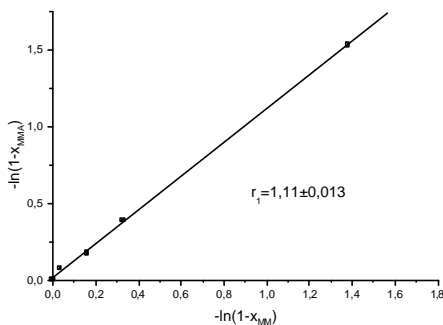
Abb. 4-52: GPC-Eluogramme zur Bestimmung des Umsatzes des MM und des Eluogramms des reinen Copolymeren (RI-Detektor), (—) rohes Pfropfcopolymer 35.3, (•••) reines Pfropfcopolymer (berechnet) (---) PMMA-Makromonomer (Röhm1), Bedingungen siehe Abb. 4-50, Kenndaten siehe Tab. 4-6



Subtrahiert man von dem Kammpolymer das nicht umgesetzte MM, so erhält man $M_n = 125.000$ und $PDI = 1,13$. Trotz einer breiten Verteilung im MM läßt sich ein niedriger PDI im Kammpolymer erreichen. Die Seitenketten sind zwar unterschiedlich lang, aber durch den statistischen Einbau der Ketten sind in jedem Kammpolymer kurze und lange Ketten gleichmäßig verteilt, weshalb der große PDI des MM wenig Einfluß auf den PDI des Kammpolymeren hat.

Aus den Umsätzen der Monomere in Tab. 4-6 läßt sich mittels einer Jaacks-Auftragung der Parameter r_1 bestimmen.

Abb. 4-53: Auftragung nach Jaacks zur Bestimmung des Copolymerisationsparameters r_1 , Bedingungen siehe Abb. 4-50



Der ermittelte Copolymerisationsparameter von $r_1 = 1,11$ liegt sehr nahe bei 1, was bedeutet, daß die Reaktivität des MM ($1/r_1 = 0,9$) fast so groß ist, wie die eines MMA-Moleküls. Dieser Wert ist

dennoch sehr verwunderlich: W. Radke^{18,72} untersuchte in seiner Diplomarbeit den Copolymerisationsparameter von MMA und methacryloyl-terminierten PMMA-MM mit konventioneller radikalischer Polymerisation. Hierbei beobachtete er eine sinkende Reaktivität des MM mit steigender Monomerkonzentration auf Werte von $1/r_1 = 0,3$ bei vergleichbarer Konzentration, was er auf die ansteigende Viskosität der Reaktionslösung zurückführt. W. Radke konnte unter Benutzung unterschiedlicher Molekulargewichte der MM keinen Einfluß auf die Reaktivität des MM beobachten. Der Einfluß des Molekulargewichtes des MM ist daher zu vernachlässigen. Er fand weiterhin heraus, daß bei einem größeren Verhältnis der Monomerkonzentrationen ($[nBuA]_0/[MM]_0 \approx 100$) die Reaktivität auf Werte von $1/r_1 = 0,9$ ansteigt, wobei die Konzentrationen unter 10 g/l lagen. Zu höheren Konzentrationen hin überwiegt immer mehr der Einfluß der Viskosität, und der Einfluß des Verhältnisses nivelliert sich zunehmend. Zur Erklärung der verschiedenen Ergebnisse muß der unterschiedliche Mechanismus der zwei Polymerisationssysteme betrachtet werden. W. Radke polymerisierte seine Kammpolymere durch konventionelle radikalische Polymerisation. Hierbei reagiert ein Radikal in sehr kurzer Zeit mit hunderten von Monomeren, bevor es eine Abbruchreaktion eingeht. Die Reaktion zwischen wachsendem Polymerradikal und Makromonomer ist diffusionskontrolliert und wird daher mit steigender Konzentration (Viskosität) immer unwahrscheinlicher (Absinken der Reaktivität des MM gegenüber einem niedermolekularem Monomer).

Bei einer kontrollierten Polymerisation reagiert eine wachsende Radikalkette über die gesamte Reaktionszeit mit den Monomeren. Ein einziger Anlagerungsschritt mag sich sehr schnell vollziehen, doch geht die Kette dann in ihren „schlafenden“ Zustand über und bietet somit einem MM genug Zeit, an den Reaktionsort zu diffundieren, bis die Polymerkette wieder in einen aktiven Zustand übergeht. Bei diesem homogenen System (MMA und PMMA-MM) sind keine Entmischungseffekte vorhanden, durch die die Diffusion eines Makromonomeren an eine wachsende Polymerkette behindert sein könnte. Dies könnte die weitaus höhere Reaktivität des MM bei der ATRP im Vergleich zur konventionellen radikalischen Polymerisation erklären. Ein wesentlicher Unterschied der ATRP zur konventionellen radikalischen Polymerisation ist, daß keine Diffusionsabhängigkeit der Monomere bei der Polymerisation besteht. Das bedeutet auch, daß es keine Abhängigkeit des Copolymerisationsparameters vom Umsatz gibt.

In Kapitel 4.4.2 sind die Copolymerisationsparameter zwischen der ATRP und der konventionellen radikalischen Polymerisation für MMA und nBuA untersucht worden. Man stellte eine gute Übereinstimmung zwischen den Parametern fest. Hierbei sind aber keine Polymer-Polymer-Reaktionen berücksichtigt worden, sondern eine Copolymerisation zweier niedermolekularer Monomere. Durch die Bildung statistischer Copolymere sind keine Entmischungseffekte mit den niedermolekularen Monomeren zu erwarten. Die unterschiedliche Reaktivität der beiden Monomere beruht auf den unterschiedlichen chemischen Strukturen, die durch den Mechanismus unbeeinflusst bleiben.

4.7 Synthese von PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymeren mittels ATRP

In Kapitel 4.4.1 sind verschiedene Reaktionsbedingungen der Homopolymerisation von nBuA in DPE diskutiert worden, unter denen eine kontrollierte Polymerisation möglich ist. In Kapitel 4.4.2 wurde gezeigt, daß die Copolymerisationsparameter der ATRP mit denen der konventionellen radikalischen Polymerisation übereinstimmen. Dadurch sind Bedingungen gefunden worden, unter denen eine Copolymerisation erfolgreich durchgeführt werden kann.

Eine Copolymerisation von nBuA und selbst synthetisierten MM ergibt anfangs keine oder nur sehr geringe Umsätze, weshalb zunächst auf die MM der Firma Röhm zurückgegriffen wird.

Der folgende Versuch wird wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

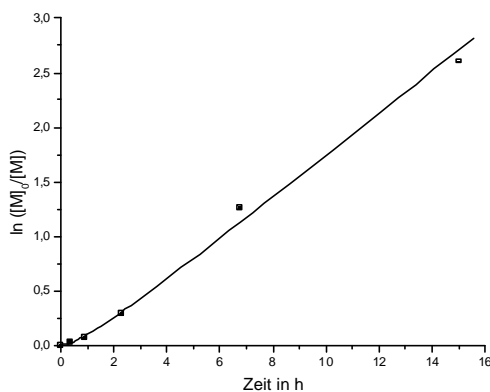


Abb. 4–54: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBuA und PMMA-MM in DPE bei 90°C mit
 $[nBuA] = 2,33 \text{ mol/l}$,
 $[MM\text{-Röhm1}] = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $P_n(MM) = 59$
 $[MBP] = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $[CuBr] = 9,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $[dNbipy] = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,
 $[Cu] = 9,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $[nBuA]_0/[MM]_0 = 100$.

Der Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve in Abb. 4–54 zeigt eine Induktionsperiode für den Umsatz an nBuA an, der auf die Komproportionierungsreaktion zurückzuführen ist. Diese ist wegen der niedrigen Konzentrationen an CuBr und Cu wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Homopolymerisationen (Abb. 4–17 und Abb. 4–19).

Tab. 4–7: Kenndaten der Copolymerisation von nBuA und PMMA-MM. Bedingungen in Abb. 4–54. Die M_n - und PDI-Werte sind auf lineare PnBuA-Standards bezogen.

Nr.	x_p (nBuA)	$M_{n,app}$	PDI
MM-Röhm1	-	4.800	1,93
67.1	0,02	5.200	1,93
67.2	0,06	6.160	1,94
67.3	0,25	9.800	2,6
67.4	0,72	25.400	3,02
67.5	0,93	30.000	5,5

In Tab. 4–7 sind die erhaltenen Molekulargewichte und PDI der Pfropfcopolymere angegeben, wobei das nicht umgesetzte MM mit beinhaltet ist. Das Molekulargewicht steigt mit dem Umsatz an, wobei die P_n -Werte durch das verbliebene MM viel kleiner sind als die tatsächlichen. Zudem verhält sich eine verzweigte Struktur nicht wie ein lineares Polymer¹¹¹. Außerdem handelt es sich um ein

Copolymer, was eine gewichtete GPC-Eichkurve verlangt. Der PDI des erhaltenen Copolymeren steigt mit dem Umsatz an, da das Copolymer immer höhere Molekulargewichte erreicht, das MM aber nicht vollständig umgesetzt wird, so daß im niedermolekularen Bereich noch MM vorhanden ist. Um die Verteilung des reinen Pfropfcopolymeren zu erhalten, muß das nicht umgesetzte MM vom Eluogramm des rohen Copolymeren subtrahiert werden.

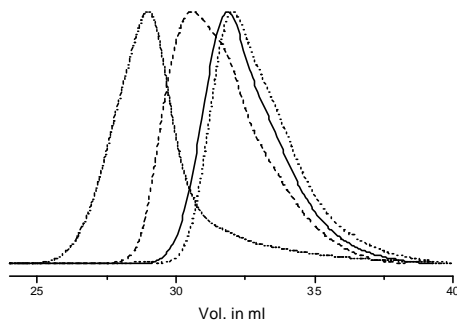


Abb. 4-55: GPC-Eluogramme eines Pfropfcopolymeren PnBuA-g-PMMA, (—) 67.2, (---) 67.3, (••—) 67.5 und (•••) des PMMA-Makromonomers, Bedingungen siehe Abb. 4-54, Kenndaten siehe Tab. 4-7.

In Abb. 4-55 sind die erhaltenen Eluogramme des Copolymeren zu sehen. Das Peakmaximum verschiebt sich immer deutlicher zu höheren Molekulargewichten hin. Eine Berechnung des Umsatzes an MM wurde nach der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen RI-Detektor-Methode versucht (das MM besitzt kein UV-Label). Allerdings sind die erhaltenen Umsätze aufgrund der schlechten Trennung des Copolymeren vom restlichen MM mit einem zu großen Fehler behaftet. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß bei der Subtraktion der Eluogramme (erhaltenes Pfropfcopolymer - restliches MM) nicht entschieden werden kann, ob die Flanke im Eluogramm nicht reagiertes MM oder Pfropfcopolymer ist.

Die Copolymerisation von nBuA und mit GTP synthetisierten MM lieferte zunächst keine Umsätze. Die erfolgreiche Durchführung der Copolymerisation mit konventionell hergestellten MM spricht aber für eine Verunreinigung der GTP-synthetisierten Makromonomere und nicht für eine Ursache in der Copolymerisation selbst. Als störende Verunreinigung kam entweder das einpolymerisierte UV-Label (2-(1-Naphthyl)-ethylmethacrylat) im MM oder Reste der zur Funktionalisierung verwendeten Reagenzien in Frage. Es werden sonst keine anderen Chemikalien verwendet. Nachdem eine kontrollierte Polymerisation des UV-Labels erfolgreich durchgeführt werden konnte, liegt die Vermutung nahe, daß noch Reste der zur Funktionalisierung verwendeten Amin-Salze im MM enthalten sind. Die Löslichkeit dieser Salze ist in THF zu groß, um quantitativ ausgefällt zu werden. Die Löslichkeit wird durch Zugabe von Hexan herabgesetzt, und die Salze können mittels Chromatographie abgetrennt werden (Kapitel 3.1.4) ⁸⁶. Hierbei darf der Hexan-Anteil nicht zu groß werden, weil ansonsten die PMMA-MM ausfallen.

Der folgende Versuch wird wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben durchgeführt.

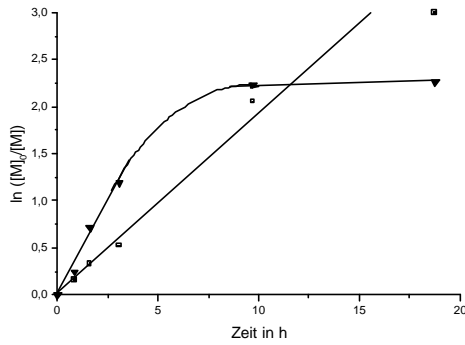


Abb. 4–56: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBuA und PMMA-MM in DPE bei 90°C mit [nBuA] = 2,33 mol/l (■), [MM6] = 2,7 • 10⁻² mol/l (▼), P_n (MM) = 56 [MBP] = 4,66 • 10⁻³ mol/l, [CuBr] = 4,66 • 10⁻² mol/l, [dNbipy] = 9,32 • 10⁻² mol/l, [Cu] = 4,66 • 10⁻² mol/l, [nBuA]₀/[MM]₀ = 83.

In Abb. 4–56 ist die Zeit-Umsatz-Kurve für eine Copolymerisation von nBuA und PMMA-MM zu sehen. Die Zeit-Umsatz-Kurven für nBuA und das MM verlaufen unterschiedlich. Es wird in diesem Fall keine Induktionsperiode für den Umsatz an nBuA detektiert. Die Induktionsperiode ist bei den geringen Konzentrationen an CuBr und Cu wie in Abb. 4–41 nur schwer zu sehen. Der Umsatz an MM folgt erst einer Geraden und knickt dann ab, so daß kein weiteres MM eingebaut wird. Eine Ursache hierfür kann in einer Entmischung des PMMA-MM und der PnBuA-Polymerhauptkette liegen. Zu höheren Umsätzen hin steigt die Konzentration an Polymer und damit die Tendenz zur Entmischung der beiden unterschiedlichen Polymere.

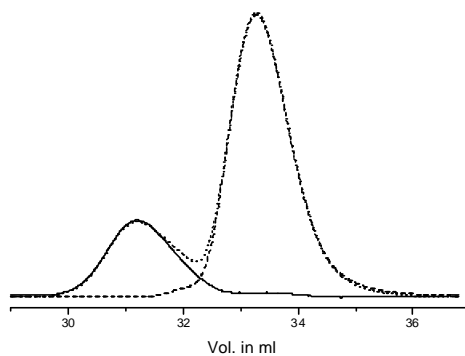


Abb. 4–57: GPC-Eluogramme zur Bestimmung des Umsatzes des MM und des Eluogramms des reinen Copolymeren (UV-Detektor bei 280 nm) 1. Datenpunkt aus Abb. 4–56 (•••) rohes Pfpfocopolymer 72.1, (—) reines Pfpfocopolymer (berechnet) 72.1, (- - -) PMMA-Makromonomer (MM6), Bedingungen siehe Abb. 4–56, Kenndaten siehe Tab. 4–8.

In Abb. 4–57 sind die GPC-Eluogramme des synthetisierten Pfpfocopolymeren, des MM und des Pfpfocopolymeren ohne MM zu sehen. Der Umsatz des MM wird wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben aus den Flächen der UV-Absorptionen des MM und des Copolymeren bestimmt. Durch die Kenntnis des Umsatzes an MM läßt sich mittels einer Jaacks-Auftragung der Copolymerisationsparameter r₁ und die MGW des reinen Pfpfocopolymeren (ohne restliches MM) im RI-Detektor bestimmen. Dazu wird das Eluogramm des MM von dem des rohen Copolymeren subtrahiert, um das Eluogramm des reinen Copolymer zu erhalten (Abb. 4–57). Das bearbeitete Eluogramm wird zur Berechnung des M_n und des PDI in die GPC-Software zurück importiert und nochmals ausgewertet.

Tab. 4–8: Kenndaten der Polymerisation von nBuA und PMMA-MM. Bedingungen in Abb. 4–56. Die M_{n,app} und PDI Werte sind auf lineare PnBuA-Standards bezogen.

Nr.	x _p (nBuA)	x _p (MM)	M _{n,app} (Cop.)	PDI (Cop.)	M _{n,app} (Cop. ohne MM)	PDI (Cop. ohne MM)
MM6	-	-	5300	1,10	-	-

72.1	0,14	0,22	7200	1,49	16700	1,15
72.2	0,28	0,51	9630	1,95	20900	1,25
72.3	0,41	0,7	21000	1,97	39000	1,23
72.4	0,87	0,89	34900	2,38	47200	1,66
72.5	0,95	0,9	36700	2,62	55200	1,83

Bei einem Vergleich der rohen Copolymere mit denen ohne MM zeigt sich ein deutlicher Unterschied in den Molekulargewichten und im PDI (Tab. 4–8). Die Copolymere ohne MM zeigen wesentlich höhere Molekulargewichte und kleinere Polydispersitäten als die rohen Copolymere. Die Verteilungen der reinen Pfropfcopolymere sind mit den Verteilungen, die für PnBuA-Homopolymere mit gleichen Molekulargewichten gefunden werden, vergleichbar. Wie in Kapitel 4.4.1 sind Nebenreaktionen (Abbruch) für die Verbreiterung verantwortlich. Bemerkenswert ist, daß diese Proben einen $PDI < 2$ aufweisen und somit weitaus enger sind als jene, die mit der konventionellen radikalischen Polymerisation synthetisiert werden (Kapitel 4.2, $PDI \geq 2,5$).

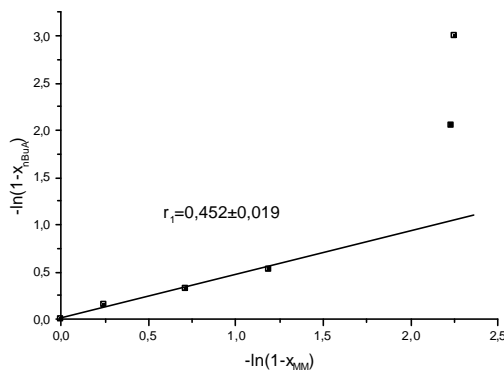


Abb. 4–58: Auftragung nach Jaacks zur Bestimmung des Copolymerisationsparameters r_1 . Bedingungen siehe Abb. 4–56.

In Abb. 4–58 ist die Jaacks-Auftragung für die Copolymerisation zu sehen. Die letzten zwei Datenpunkte sind in die Berechnung des r_1 -Parameters nicht mit eingegangen. Vergleicht man nun den gemessenen r_1 -Parameter ($r_1 = 0,45$) mit dem Wert, der für die Copolymerisation von nBuA und MMA bei der ATRP gefunden wird ($r_1 = 0,36-0,39$), so ergibt sich nur eine kleine Differenz von ca. 20%. Das Makromonomer ist nur unbedeutend weniger reaktiv als das niedermolekulare Monomer.

Die relative Reaktivität des MM ergibt sich zu ($1/r_1 = 2,21 \pm 0,1$). Vergleicht man die Reaktivität des MM mit den Versuchen der konventionellen radikalischen Polymerisation, so ist die Reaktivität in der ATRP weitaus größer. Der Versuch mit demselben gereinigten MM und dem gleichen Seitenkettenabstand ergibt in der konventionellen radikalischen Polymerisation einen kleineren Wert ($1/r_1 = 1,37 \pm 0,02$, Kapitel 4.2.3). Dies ist nicht durch die unterschiedlichen Monomerkonzentrationen zu erklären, zumal diese bei der ATRP größer waren als bei der konventionellen radikalischen Polymerisation und auf ein umgekehrtes Verhalten deuten würden. Die beiden Reaktionsmechanismen müssen entscheidenden Einfluß auf die Reaktivität des MM nehmen. Die Erklärung könnte, wie schon in Kapitel 4.6, in den unterschiedlichen Reaktionszeiten liegen. Bei der konventionellen radikalischen Polymerisation ist die Zeit zwischen zwei Monomeradditionen zu kurz, als daß ein MM schnell an das reaktive Polymerkettenende diffundieren könnte, denn ein Polymer ist innerhalb von Sekunden

gebildet. Bei der ATRP hat ein MM mehr Zeit an das reaktive Kettenende zu diffundieren, weil sich dieses überwiegend im „schlafenden“ Zustand befindet. Die Bildung eines Polymeren mit demselben Polymerisationsgrad geht über Stunden und bietet dem MM genug Zeit, an das Reaktionszentrum zu diffundieren. Zu höheren Umsätzen hin wird kein MM mehr eingebaut (Abb. 4–56). Dies kann durch die unterschiedliche Chemie von Rückgrat und Seitenkette bedingt sein kann. Anfangs ist die wachsende PnBuA-Hauptkette noch sehr kurz und es kommt noch nicht zu Entmischungseffekten mit den PMMA-MM. Bei höheren Umsätzen wird die Polymerhauptkette immer länger, und es kommt zu Entmischungseffekten, weshalb das MM nicht mehr die Möglichkeit besitzt, an das reaktive Kettenende zu diffundieren. Die Entmischung der beiden unterschiedlichen Polymerketten erklärt das Ende des MM-Einbaus nach 8 h.

In Kapitel 4.8 wird gezeigt, daß mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation synthetisierte Pfropfcopolymere immer noch einen kleinen Anteil an Polymer enthalten, der weniger als zwei PMMA-Seitenketten pro Molekül beinhaltet. Dies soll durch die Verwendung eines PMMA-Makroinitiators verhindert werden, dessen Synthese in Kapitel 4.3.1 beschrieben ist. Durch diesen Initiator besitzt jede gestartete Kette automatisch eine PMMA-Seitenkette, die sich am Anfang des Moleküls befindet.

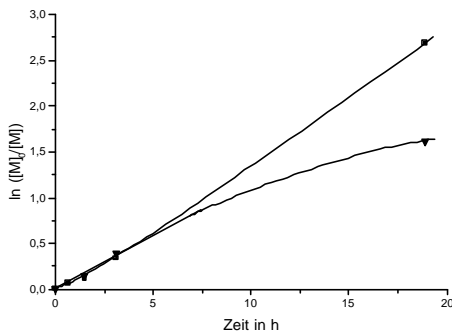


Abb. 4–59: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBuA und PMMA-MM in DPE bei 90°C mit $[nBuA] = 2,33 \text{ mol/l}$ (■), $[MM6] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (▼), $P_n(\text{MM}) = 56$, $[PMMA-MI] = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $P_n(\text{Makroinitiator}) = 44$, $[CuBr] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[PMDETA] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[Cu] = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[nBuA]_0/[MM]_0 = 83$.

In Abb. 4–59 ist wie in Abb. 4–56 keine Induktionsperiode erkennbar, sondern ein linearer Verlauf. Der Umsatz von MM verläuft erst genauso schnell wie der von nBuA, knickt dann aber wie in Abb. 4–56 ab. Der Umsatz des MM wird, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, aus den Flächen der UV-Absorptionen des MM und des Copolymeren bestimmt. Somit läßt sich das Eluogramm des reinen Pfropfcopolymeren wie in Abb. 4–57 errechnen und die MGW und der PDI bestimmen.

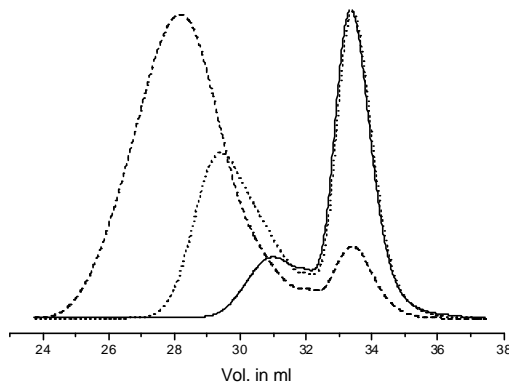


Abb. 4–60: GPC-Eluogramme eines Pfropfcopolymeren PnBuA-g-PMMA, (—) 87.2, (•••) 87.3, (---) 87.4, Bedingungen siehe Abb. 4–59, Kenndaten siehe Tab. 4–9.

Abb. 4–60 zeigt die GPC-Eluogramme eines Pfropfcopolymeren PnBuA-g-PMMA. Bei ca. 34 ml Elutionsvolumen ist der Peak des nicht umgesetzten MM zu sehen, welches im letzten Eluogramm (87.4) nur noch einen geringen Anteil einnimmt. Wie auch schon in der Abb. 4–51 und Abb. 4–55 zu sehen ist, ändert sich das Elutionsvolumen des Pfropfcopolymeren mit dem Umsatz zu kleineren Volumina hin, was typisch für eine kontrollierte Polymerisation ist.

Tab. 4–9: Kenndaten der Polymerisation von nBuA und PMMA-MM. Bedingungen in Abb. 4–59. Die $M_{n,app}$ - und PDI-Werte sind auf lineare PnBuA-Standards bezogen.

Nr.	x_p (nBuA)	x_p (MM)	$M_{n,app}$ (Cop.)	PDI (Cop.)	$M_{n,app}$ (Cop. ohne MM)	PDI (Cop. ohne MM)
MM6	-	-	5300	1,10	-	-
PMMA-MI	-	-	4100	1,10	-	-
87.1	0,07	-	5930	1,26	-	-
87.2	0,11	0,13	6590	1,57	12600	1,53
87.3	0,28	0,32	9700	3,27	24100	2,12
87.4	0,93	0,8	36400	4,48	61400	2,82

Ähnlich wie in Tab. 4–8 zeigen die reinen Pfropfcopolymere eine engere Molekulargewichtsverteilung als die rohen Copolymere. In diesem Versuch sind die Verteilungen etwas breiter und kommen denen der konventionellen radikalischen Polymerisation sehr nahe. Hierbei ist zu beachten, daß das Pfropfcopolymer keine Nebenprodukte wie PnBuA-Homopolymer oder „Sterncopolymer“ besitzt (Kapitel 4.8). Wegen der wenigen Datenpunkte wird auf eine Jaacks-Auftragung zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter verzichtet. Der Parameter liegt bei einem Wert von $r_1 \approx 1$ und ist wesentlich niedriger als der aus Abb. 4–58 ($r_1 = 2,21$) erhaltene. Es konnte keine Erklärung für die große Abweichung der beiden Parameter gefunden werden.

4.8 Charakterisierung der Pfropfcopolymere mittels 2D-Chromatographie

In den Kapiteln 4.2 und 4.7 ist die Synthese von Pfropfcopolymeren sowohl durch die konventionelle radikalische als auch die kontrollierte radikalische Polymerisation beschrieben worden. Eine wichtige Frage ist, wie groß der Einfluß der Mechanismen auf die Struktur der Copolymere ist. Da die Pfropfcopolymere sich sowohl durch eine chemische Heterogenität als auch durch die Polydispersität auszeichnen, ist eine Charakterisierung mit einer eindimensionalen Methode nur von bedingter Information. Um eine genaue Kenntnis über die Struktur der Copolymere zu bekommen, werden diese mit Hilfe der 2D-Chromatographie untersucht.

Für die thermoplastisch-elastomeren Eigenschaften ist es von großer Bedeutung, wieviele Makromonomere in eine Polymerhauptkette eingebaut werden. Deshalb werden bei der 2D-Chromatographie für die erste Dimension (HPLC) die kritischen Bedingungen für PnBuA eingestellt (d.h. es erfolgt keine Trennung nach PnBuA-Molekulargewicht). PMMA eluiert unter diesen Bedingungen im SEC-Modus. Für Blockcopolymere konnte gezeigt werden, daß die Trennung nur

nach der PMMA-Blocklänge erfolgt⁹⁹. Der PnBuA-Block trägt nicht zum Elutionsvolumen bei, er erscheint „unsichtbar“. Bei Pfropfcopolymeren erwartet man eine Trennung nach dem Gesamtmolekulargewicht der PMMA-Segmente (d.h. nach Zahl der Seitenketten).

Die Pfropfcopolymere mit den meisten Seitenketten sollten als erstes erscheinen. Danach eluieren Copolymere mit nur einer Seitenkette und letztendlich PnBuA-Homopolymere ohne Seitenkette aus der HPLC-Säule. Bevor eine 2D-Chromatographie an Pfropfcopolymeren durchgeführt wird, werden die kritischen Bedingungen mit PnBuA-Standards nur in der HPLC-Dimension überprüft.

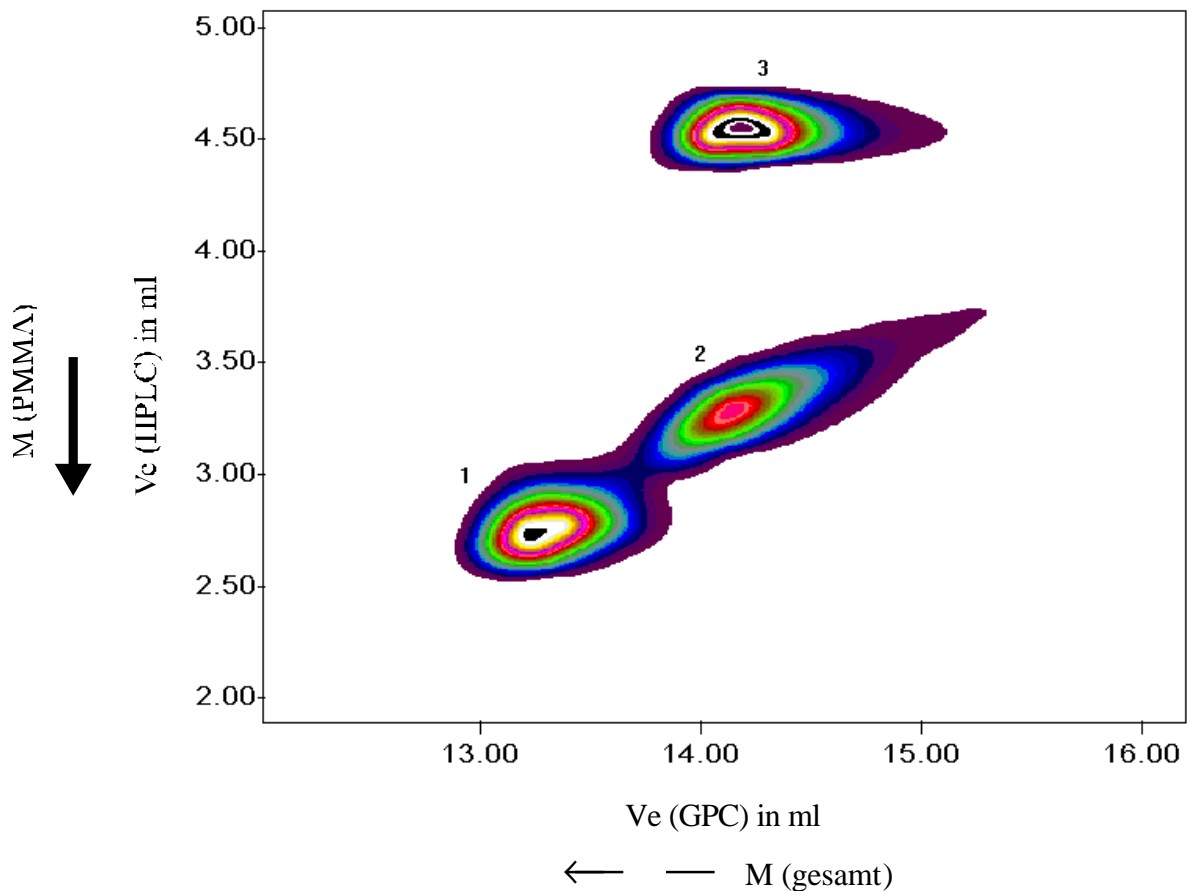


Abb. 4-61: 2D-Chromatogramm dreier verschiedener Polymer-Standards (Mix), (1)- PMMA, $M_n = 42800$, (2)- PMMA-MM, $M_n = 10900$, (3)- PnBuA $M_n = 11700$.

Zur Identifizierung der einzelnen Strukturen im Pfropfcopolymer wird eine Mischung von drei Polymer-Standards mit der 2D-Chromatographie vermessen. In Abb. 4-61 ist das Chromatogramm der Polymermischung engverteilter PMMA- und PnBuA-Polymere zu sehen. Der PnBuA-Standard ($M_n = 11700$) eluiert in der HPLC bei 4,6 ml, was dem Elutionsvolumen von PnBuA unter kritischen Bedingungen entspricht, und in der GPC bei 14,2 ml. Der höhermolekulare PMMA-Standard ($M_n = 42800$) eluiert sowohl in der HPLC (2,8 ml) als auch in der GPC (13,3 ml) aufgrund des größeren hydrodynamischen Volumens früher als das niedermolekulare PMMA-MM ($M_n = 10900$, $V_e = 3,3$ ml HPLC; $V_e = 14,2$ ml GPC).

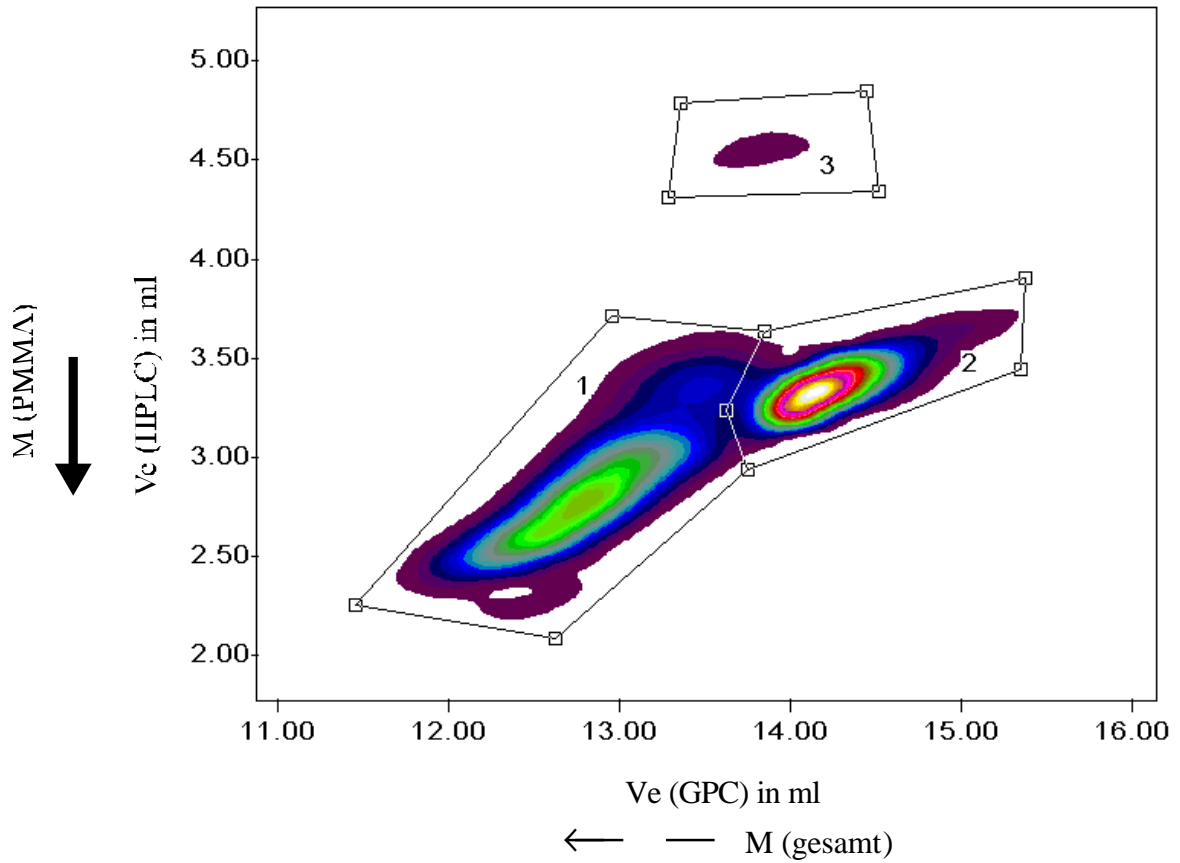


Abb. 4-62: 2D-Chromatogramm eines mit konventioneller Radikalik hergestellten Pfropfcopolymeren (cop23.5), $x_{p,nBuA} = 31\%$, $x_{p,MM} = 43\%$, Bedingungen siehe Tab. 4-2.

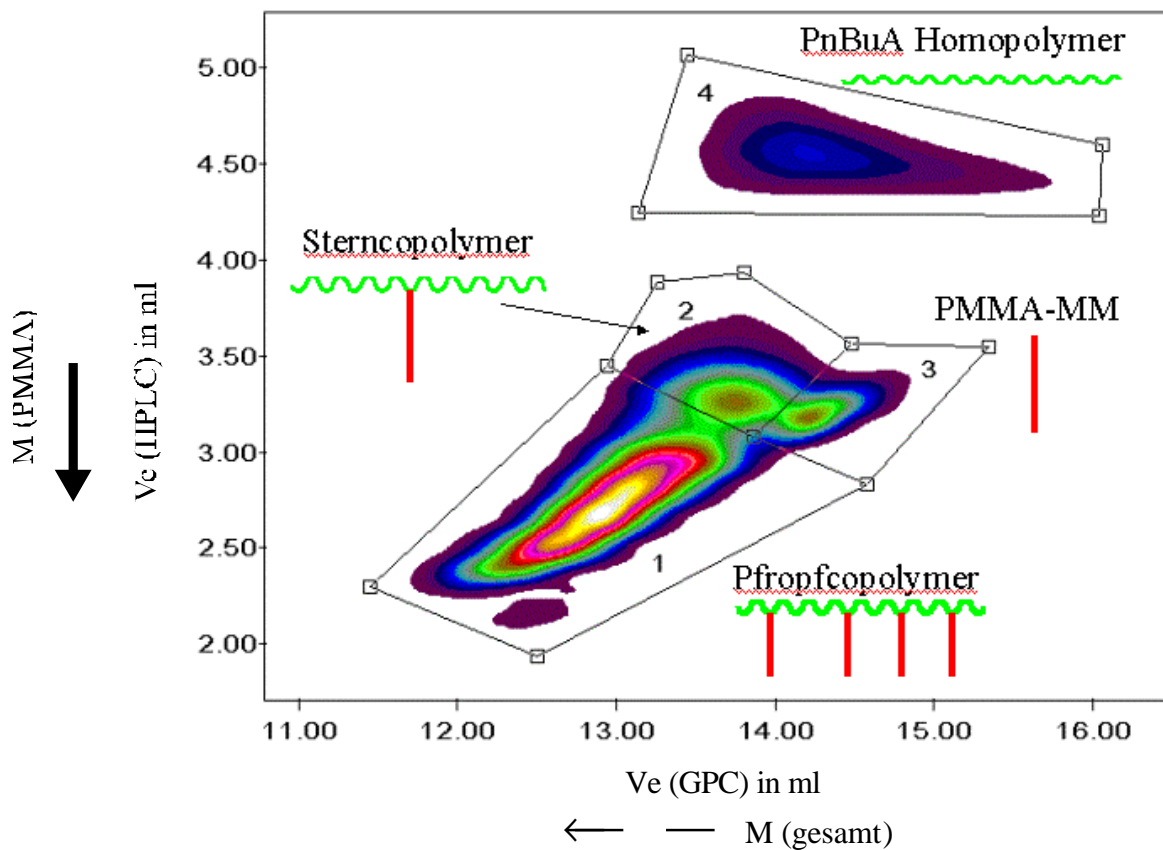


Abb. 4-63: 2D-Chromatogramm eines mit konventioneller Radikalik hergestellten Pfropfcopolymeren (cop23.8), $x_{p,nBuA} = 80\%$, $x_{p,MM} = 82\%$, Bedingungen siehe Tab. 4-1.

In Abb. 4–62 und Abb. 4–63 sind zwei Chromatogramme einer Copolymerisation nach verschiedenen Zeiten zu sehen, die mit der konventionellen radikalischen Polymerisation synthetisiert wurden. In Abb. 4–62 hat der Peak 2 die selben Elutionsvolumina (HPLC und GPC) wie das verwendete PMMA-MM (Peak 2) in Abb. 4–61, d.h. es handelt sich um das noch nicht umgesetzte MM (43 % Umsatz). Der Peak 1 weist sowohl in der HPLC als auch in der GPC kleinere Elutionsvolumina auf. Aufgrund des niedrigen Elutionsvolumens in der HPLC (2,7 ml) handelt es sich um Pfropfcopolymere mit mehreren PMMA-Seitenketten, die folglich auch ein größeres Molekulargewicht als das MM in der GPC zeigen. Korreliert man das HPLC-Volumen des Copolymeren zu einem linearen PMMA-Standard, so ergibt sich, daß das Pfropfcopolymer etwa 4 Makromonomere pro Polymerrückgrat besitzt. Es wird die Annahme gemacht, daß die verzweigte Struktur des Copolymeren keinen Einfluß auf das HPLC-Elutionsvolumen unter den kritischen Bedingungen für PnBuA hat. Der Peak 3 zeichnet sich durch ein Elutionsvolumen von 4,55 ml in der HPLC-Dimension aus, was einem PnBuA-Homopolymeren entspricht (vgl. Peak 3 in Abb. 4–61 und Tab. 4–10). Hierbei handelt es sich um PnBuA, welches während der Reaktion kein MM eingebaut hat. Diese Polymerketten werden im weiteren Verlauf der Reaktion kein MM mehr einbauen können, da es sich um keine „lebende“ Polymerisation handelt. Die durch den ELSD bestimmten Intensitäten können mittels der PSS-2D-GPC Software integriert werden.

Das Polymer c23.5 aus Abb. 4–62 enthält in der Probe 54,7 % Copolymer, 36,9 % nicht umgesetztes MM und 2,9 % PnBuA-Homopolymer enthalten sind (Tab. 4–10). In Abb. 4–63 ist Peak 1 das gewünschte Pfropfcopolymer (63,2 %), welches bei kleineren Elutionsvolumina (HPLC und GPC) eluiert. Peak 3 ist wie in Abb. 4–62 das nicht umgesetzte MM, wobei die Intensität durch den fortgesetzten Umsatz an MM wesentlich geringer ist (8 % MM). Bei gleichem HPLC-Elutionsvolumen (3,25 ml) ist ein weiterer Peak (2) zu sehen (16,7 %), der aber ein niedrigeres Elutionsvolumen (13,75 ml) in der GPC als das PMMA-MM aufweist. Wegen des gleichen HPLC-Elutionsvolumens beinhaltet dieses Polymer genausoviel PMMA wie das MM. Aufgrund des niedrigeren Elutionsvolumens in der GPC besitzt es ein höheres Molekulargewicht, woraus folgert, daß dies ein Copolymer mit nur einer PMMA-Seitenkette ist. Dieses Copolymer hat die Struktur eines Sternpolymeren mit einem PMMA und zwei PnBuA-Armen und wird daher als „Sternpolymer“ bezeichnet. Peak 4 in Abb. 4–63 ist bei 4,55 ml Elutionsvolumen (HPLC) wie in Abb. 4–62 PnBuA-Homopolymer, wobei der Anteil größer (8,8 %) und das GPC-Elutionsvolumen (14,2 ml) kleiner ist. Das kleinere GPC-Elutionsvolumen zeigt, daß mit steigendem Umsatz die PnBuA-Ketten immer kürzer werden, was auf die sinkenden Monomerkonzentrationen während der Reaktion zurückzuführen ist. Die Zunahme an Sternpolymer und PnBuA-Homopolymer, die nicht zu den thermoplastisch-elastomeren Eigenschaften beitragen, findet hauptsächlich am Ende der Reaktion statt, wenn das PMMA-MM durch die höhere Einbaurate (r -Werte, Kapitel 4.2) immer mehr verbraucht ist. Daraus ergibt sich das Dilemma, daß in der konventionellen radikalischen Polymerisation bei hohen Umsätzen zuviel Stern- und Homopolymer gebildet wird, wobei bei geringen Umsätzen zuviel an nicht umgesetzten MM vorhanden ist. Dadurch erklärt sich der geringe Anteil des Pfropfcopolymeren mit mehr als einer Seitenkette von nur 63 % im gesamten Produkt.

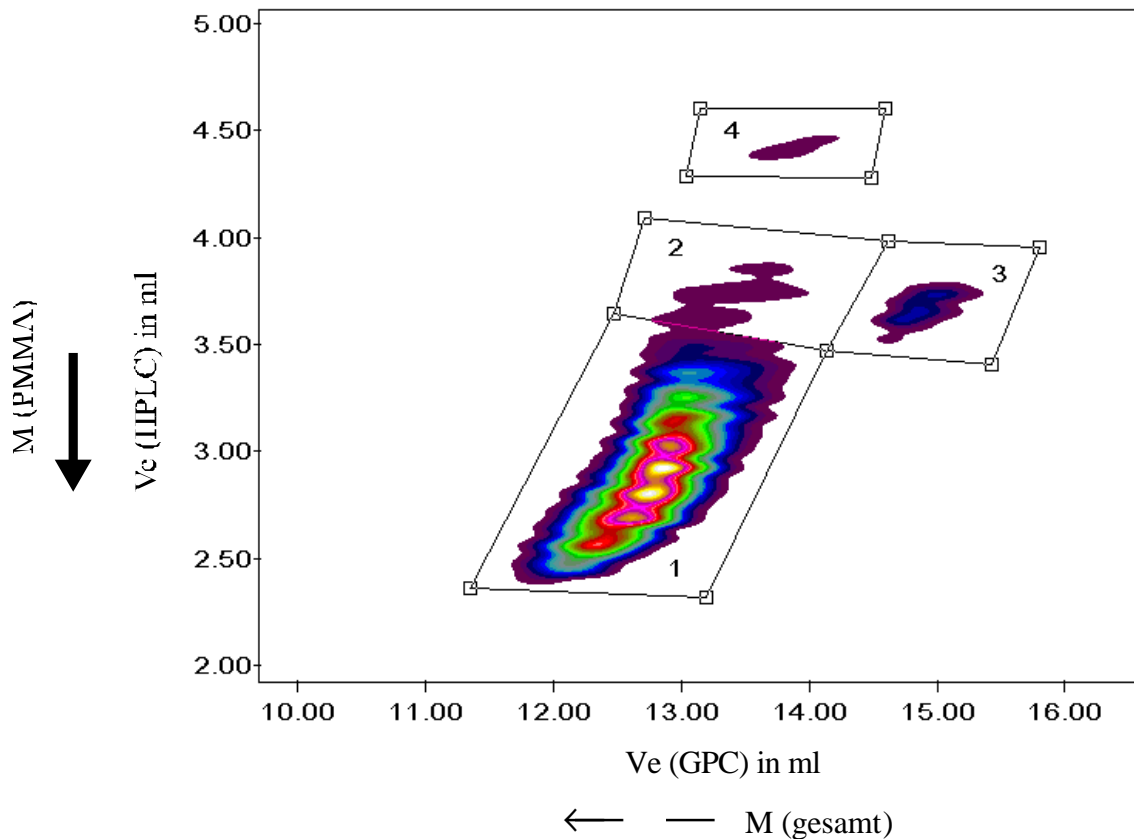


Abb. 4-64: 2D-Chromatogramm eines mit kontrollierter Radikalik hergestellten Pfropfcopolymeren (AT72.4), $x_{p,nBuA} = 95\%$, $x_{p,MM} = 90\%$, Bedingungen siehe Abb. 4-56.

In Abb. 4-64 ist das 2D-Chromatogramm eines mit kontrollierter radikalischer Polymerisation synthetisierten Pfropfcopolymeren zu sehen. Die Feinstruktur in der Abbildung ist auf mangelnde Förderkonstanz der HPLC-Pumpe der 2D-Apparatur zurückzuführen. Bei Peak 3 (2,9 %), der bei 3,6 ml (HPLC) und 14,8 ml (GPC) detektiert wurde, handelt es sich um das MM. Das in diesem Versuch verwendete MM hat ein $M_n = 5600$, weshalb die Elutionsvolumina in HPLC und GPC etwas höher sind als bei dem MM in den Abb. 4-61 - Abb. 4-63. Wiederum ist bei gleichem HPLC-Elutionsvolumen und kleinerem GPC-Elutionsvolumen (13,5 ml) ein Peak (2) (4,5 %) zu sehen, der wie in den Abb. 4-62 und Abb. 4-63 einem Sternpolymer mit einem PMMA-Arm und zwei PnBuA-Armen zugeordnet wird. Bei 2,8 ml (HPLC) und 12,9 ml (GPC) eluiert das Pfropfcopolymer (Peak 1), welches mit 89 % den Hauptanteil des Produktes einnimmt (Tab. 4-10). Korreliert man das HPLC-Elutionsvolumen des Copolymeren mit einem linearen PMMA-Standard, ergibt sich daraus ein Molekulargewicht von PMMA im Pfropfcopolymeren von ca. 40000. Bei einem Molekulargewicht des MM von $M_n = 5600$ bedeutet dies durchschnittlich sieben Seitenketten pro Polymer. Ein weiterer Peak (4) wird bei 4,45 ml (HPLC) und 13,9 ml (GPC) detektiert, wobei sein Anteil nur 1 % beträgt. Dies ist PnBuA-Homopolymer, welches trotz des „lebenden“ Polymerisationsmechanismus während der Reaktion kein Makromonomer einbauen konnte.

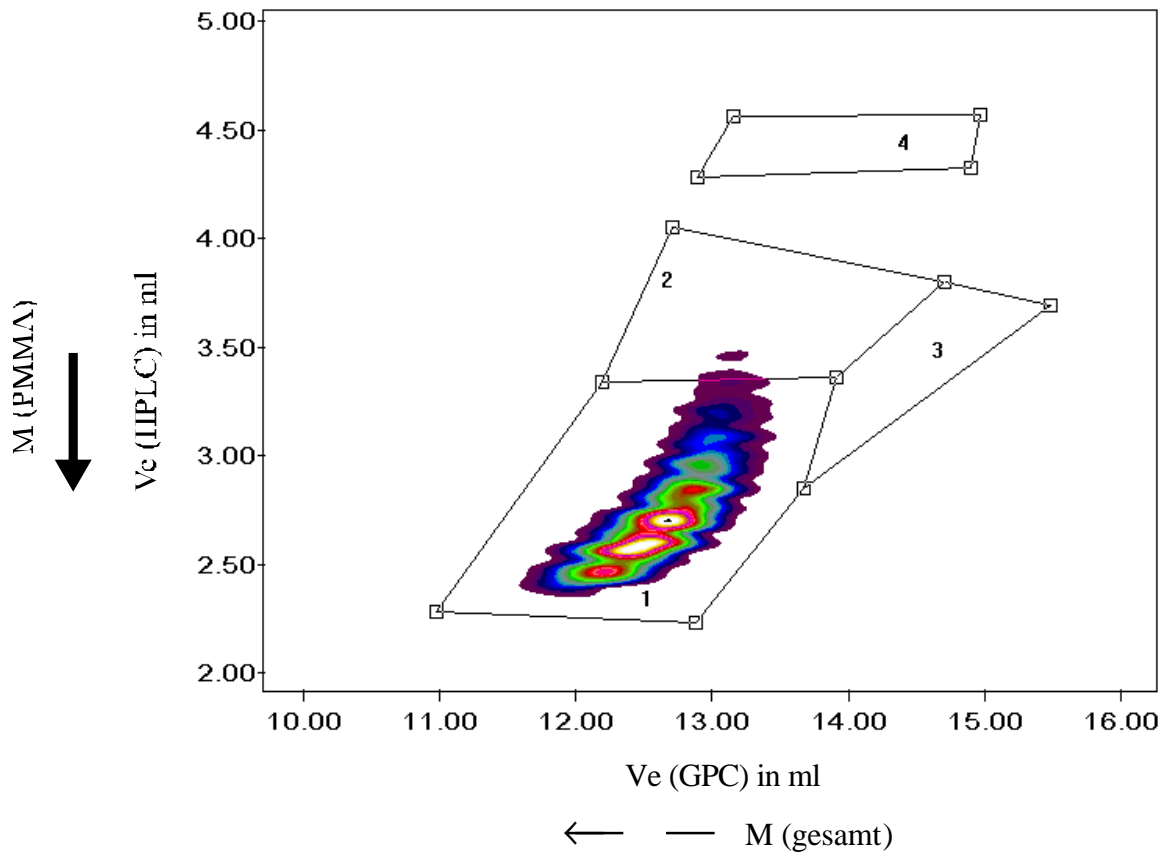


Abb. 4–65: 2D-Chromatogramm eines mit kontrollierter Radikalik hergestellten Pfropfcopolymeren (AT67.5), $x_{p,nBuA} = 93 \%$, $x_{p,MM} \approx 80 \%$, Bedingungen siehe Abb. 4–54.

In Abb. 4–65 ist ein Pfropfcopolymer zu sehen, welches mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation und mit einem breitverteilten Makromonomeren synthetisiert wurde. Aufgrund einer geringeren Injektionsmasse sind im linearen Höhenlinienmodus nicht alle Komponenten des Produktes zu sehen. Diese werden aber im logarithmischen Höhenlinienmodus sichtbar, wodurch das Chromatogramm ausgewertet werden kann. Das Pfropfcopolymer (Peak 1) eluiert bei 2,6 ml (HPLC) und 12,5 ml (GPC) und hat einen Anteil von ca. 91,4 %. Durch das breitverteilte Makromonomer tritt keine vollständige Trennung von Pfropf- und Sternpolymer ein, weshalb keine Volumina für den Stern angegeben werden können und eine Integration nur einen ungefähren Wert liefert (5,5 %). Bei den Elutionsvolumina von 3,3 ml in der HPLC und 14,2 ml in der GPC wird das nicht umgesetzte MM (Peak 3) mit einem Anteil von 0,9 % detektiert. Das PnBuA-Homopolymer eluiert bei 4,45 ml (HPLC) und 13,9 ml (GPC) mit einem Anteil von 1 %. Dieses Homopolymer konnte genau, wie in Abb. 4–64 kein MM einbauen und besitzt wegen der gleichen Synthesebedingungen für das PnBuA-Rückgrat das gleiche GPC-Elutionsvolumen.

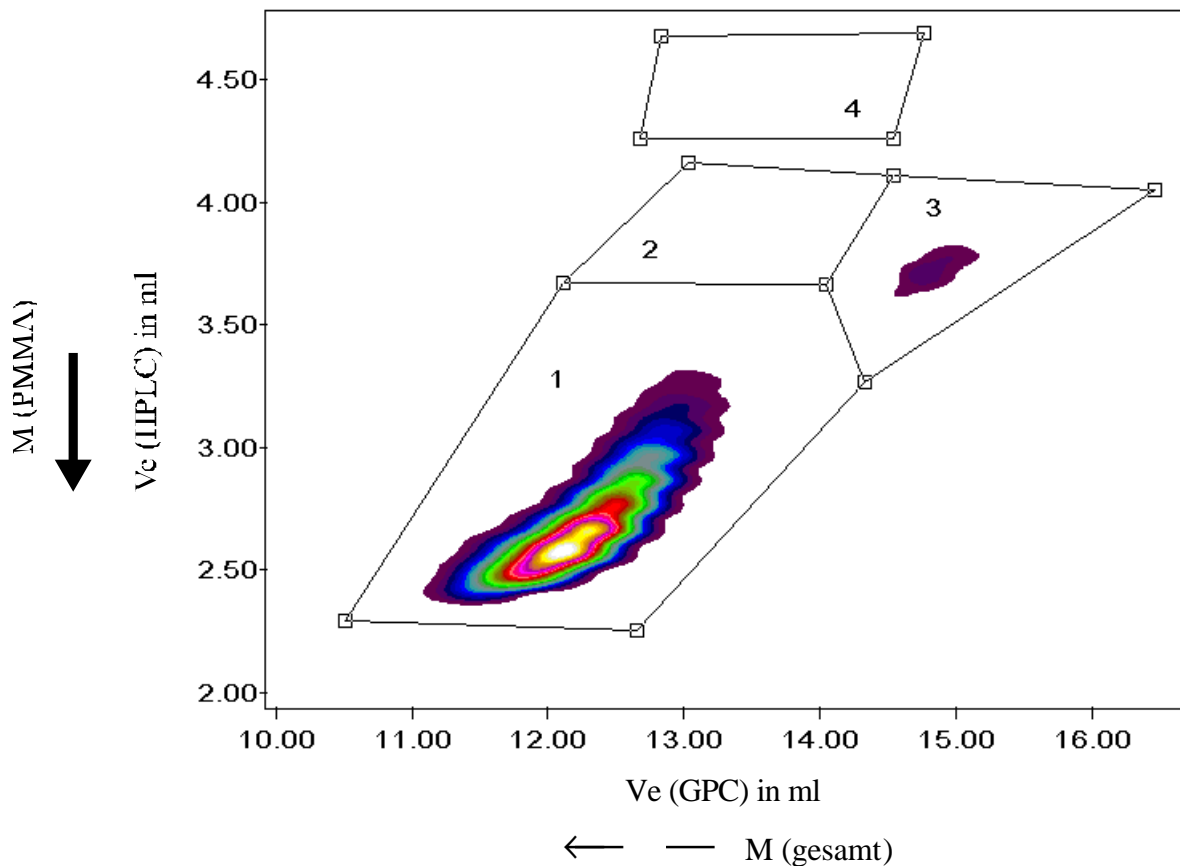


Abb. 4–66: 2D-Chromatogramm eines mit kontrollierter Radikalik hergestellten Pfropfcopolymeren (AT87.4), $x_{p,nBuA} = 93$ %, $x_{p,MM} = 80$ %, Bedingungen siehe Abb. 4–59

In Abb. 4–66 ist ein 2D-Chromatogramm eines mit kontrollierter Radikalik synthetisierten Pfropfcopolymeren zu sehen, bei dem ein PMMA-Makroinitiator verwendet wurde. Der Hauptanteil (Peak 1) ist mit 96,5 % das Pfropfcopolymer, welches bei 2,6 ml (HPLC) und 12,2 ml (GPC) Elutionsvolumen eluiert. Betrachtet man sich das HPLC-Elutionsvolumen im Peakmaximum und korreliert dies zu einem linearen PMMA-Standard, so ergibt sich unter der Annahme, daß die Verzweigung keinen Einfluß auf das V_h haben, ein $M_{n,app} = 50000$. Das bedeutet, daß ca. 9 PMMA-Seitenketten pro Polymermolekül im Copolymer enthalten sind. Bei Peak 2 handelt es sich nicht um ein Sternpolymer, sondern um ein Blockcopolymer, weil ein PMMA-Makroinitiator ($M_n = 4450$) verwendet wurde, der im weiteren Reaktionsverlauf nur nBuA umsetzte. Dieses Polymer erscheint nach 3,8 ml (HPLC) und 13,5 ml (GPC) mit so geringer Intensität (0,4 %), daß es nur im logarithmischen Höhenliniendiagramm sichtbar ist. Bei Peak 3 handelt es sich um das nicht umgesetzte Makromonomer (3,7 ml HPLC, 14,8 ml GPC). Da das Makromonomer ein etwas höheres Molekulargewicht ($M_n = 5600$) besitzt als der Makroinitiator ($M_n = 4450$), hat es auch ein etwas größeres Elutionsvolumen in der HPLC als der Initiator. Bei 4,5 ml HPLC- und 13,6 ml GPC-Elutionsvolumen ist im logarithmischen Höhenliniendiagramm ein kleiner Peak 4 (0,4 %) zu sehen, der PnBuA zugeordnet wird. Aufgrund der Tatsache, daß alle Polymerketten mit einem PMMA-Makroinitiator gestartet werden, sollte die Probe kein Homopolymer beinhalten. In Kapitel 4.4.4 wurde auf die Problematik der Übertragungsreaktionen hingewiesen.

Auch wenn nur Hinweise für eine Übertragungsreaktion auf das Polymer gefunden wurden, können andere in geringem Maße auftretende Übertragungsreaktionen der Grund für das Auffinden von sehr niedrigen Anteilen an PnBuA-Homopolymer sein.

Tab. 4–10: Übersicht über die Elutionsvolumina verschiedener Polymerstandards in der 2D-Chromatographie.

Probe	Peaknr.	Polymer	M _n	V _e (HPLC)	V _e (GPC)
Mix	1	PMMA	42800	2,75	13,2
”	-	PMMA	33800	2,9	13,6
”	2	PMMA-MM	10900	3,3	14,2
”	3	PnBuA	11700	4,6	14,2

In Tab. 4–10 sind die Elutionsvolumina verschiedener Polymerstandards in der 2D-Chromatographie aufgelistet. Die Molekulargewichte dienen als Vergleichswerte für die Pfropfcopolymere.

Tab. 4–11: Übersicht über die Anteile der einzelnen Strukturen der Pfropfcopolymere in der 2D-Chromatographie

Probe	Pfropfcopolymer (4) (%)	Sternpolymer (3) (%)	PMMA-MM (2) (%)	PnBuA-Homopolymer (1) (%)
c23.5 konv. rad. Pol	54,7 ^a	-	36,9	2,9
c23.8 konv. rad. Pol	63,2	16,7	8	8,8
AT72.4 ATRP	88,9	4,5	2,9	1,1
AT67.5 ATRP	ca. 91,4	ca. 5,5	0,9	1
AT87.4 ATRP	96,5	0,4	2,3 ^b	0,3

^a Pfropfcopolymer + Sternpolymer, ^b Blockcopolymer

Betrachtet man sich die erhaltenen 2D-Chromatogramme der synthetisierten Pfropfcopolymere, so ist festzuhalten, daß eine Auftrennung in Pfropfcopolymer, Sternpolymer (eine PMMA- und zwei PnBuA-Arme), nicht umgesetztes PMMA-Makromonomer und PnBuA qualitativ und quantitativ erfolgreich durchgeführt wird. Diese Auftrennung ist weder nur mit GPC noch nur mit HPLC zu erreichen. Deshalb konnten die Proben so charakterisiert werden, daß Rückschlüsse auf Struktur und mechanisches Verhalten möglich sind.

Vergleicht man die verschiedenen Anteile im Copolymer zwischen den beiden Polymerisationswegen, wird deutlich, daß mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation ein höherer Anteil an Pfropfcopolymer synthetisiert wird. Dies wird dadurch bedingt, daß in der konventionellen radikalischen Polymerisation zum Ende der Reaktion hin die Lösung an MM verarmt und eher Polymere mit nur einer Seitenkette (Sternpolymer) oder PnBuA-Homopolymer gebildet wird. Dies kann auch nicht durch einen frühzeitigen Abbruch der Polymerisation verhindert werden, weil in diesem Fall nicht umgesetztes MM im Copolymer enthalten ist, welches sich nicht mehr abtrennen

läßt. Der Anteil an Ppropfcopolymer konnte bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation zusätzlich durch die Verwendung eines PMMA-Makroinitiators gesteigert werden. Jede Polymerkette besitzt automatisch eine PMMA-Seitenkette, die am Ende des Moleküls sitzt. Dadurch konnte der Anteil von Stern- und PnBuA-Homopolymer, die keine thermoplastisch-elastomeren Eigenschaften besitzen, von 6 % auf unter 1 % gesenkt werden.

Weiterhin kann durch die HPLC-Elutionsvolumina eine Abschätzung der Anzahl der PMMA-Seitenketten durchgeführt werden. Summiert man das Molekulargewicht der einzelnen PMMA-Seitenketten im Ppropfcopolymer, ergibt sich für beide Mechanismen ein $M_n \approx 40000$, wobei die Anzahl der Seitenketten wegen der verschieden benutzten MM unterschiedlich ist. In der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind bis zu 9 Seitenketten pro Molekül enthalten, bei der konventionellen bis zu 5 Seitenketten pro Molekül.

4.9 Morphologie der Ppropfcopolymere

Die Morphologie eines Copolymeren hängt wie in Kapitel 1.1 erwähnt, von den verwendeten Monomeren, dem Wechselwirkungsparameter χ_{AB} , der Struktur und der Zusammensetzung des Polymeren ab. In dem speziellen Fall der Ppropfcopolymere kommen zusätzliche Parameter wie der Abstand der Seitenketten und die Länge der Seitenketten hinzu. Die Morphologie wird nicht nur durch die Struktur der einzelnen Phasen wiedergegeben, sondern auch durch die Ordnung und Reinheit der Polymer-Phasen, sowie den Übergang zwischen den Phasen. Die Morphologie ist durch den großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Copolymeren von großer Bedeutung.

4.9.1 Differentialkalorimetrie (DSC)

Der Glasübergang ist ein Phasenübergang pseudo 2. Ordnung. Die benötigte Energie zur Änderung der Wärmekapazität ist sehr klein und daher auch entsprechend schwer zu detektieren. Falls ein Copolymer verschiedene Glasktemperaturen besitzt, entspricht die Höhe der einzelnen Stufen im Leistung-Temperatur-Diagramm dem Gewichtsverhältnis der Monomierzusammensetzung. Die selbst hergestellten Copolymere haben ein Massenverhältnis MMA:nBuA von 33:67, das Copolymer der Firma Röhm (Röhm Cop, Tab. 4–12) ein Verhältnis von 30:70. Die Stufe von PnBuA sollte daher etwa doppelt so stark ausgeprägt sein, wie die von PMMA. Dies zeigt sich auch in der Abb. 4–67.

Die thermische Vorgeschichte der Probe hat einen entscheidenden Einfluß auf die Messung der Glasktemperatur. Damit dieser Effekt nivelliert wird, werden alle Proben zunächst auf die Endtemperatur erhitzt und danach auf dieselbe Weise abgekühlt. Nun werden die DSC-Messungen bei verschiedenen Aufheizraten von 10, 20 und 30 K/min durchgeführt. Dabei wird in einem Bereich von -74 bis 170 °C gemessen. Anschließend werden die Glasktemperaturen der einzelnen Aufheizraten auf 0 K/min linear extrapoliert. Der Extrapolationswert ist die angegebene Glasktemperatur in Tab. 4–12.

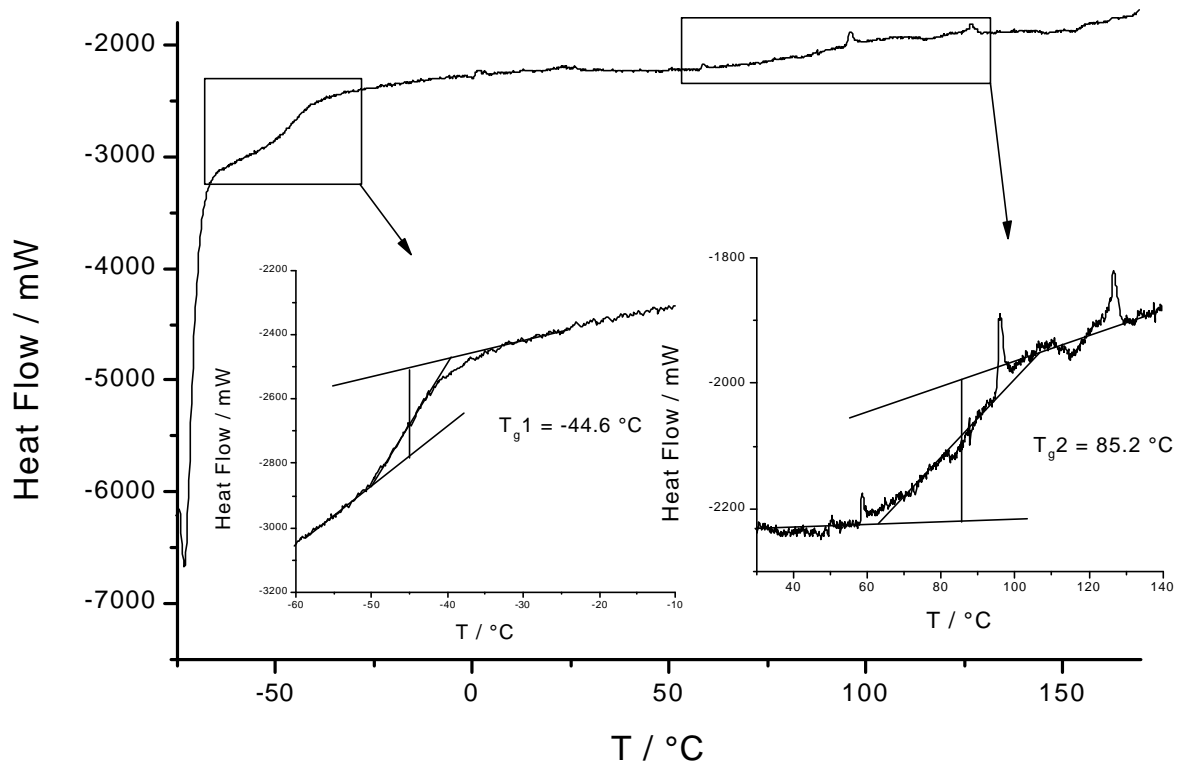


Abb. 4–67: DSC-Messung eines Pfropfcopolymeren (Cop6) bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

Außer den eigenen Copolymeren werden noch zwei Makromonomere und ein Pfropfcopolymer der Firma Röhm (Röhm Cop) untersucht. Der Polymerisationsgrad der Makromonomere beträgt 75 für MM1 und 109 für MM17. Die Proben Cop1 und Cop6 ($P_n(\text{MM}) = 109$) sind mit der konventionellen radikalischen Polymerisation, die Proben AT87.4 ($P_n(\text{MM}) = 56$) und AT67.5 ($P_n(\text{MM}) = 59$) mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation hergestellt worden. Das von Röhm untersuchte Copolymer und die Probe AT67.5 haben ein radikalisch synthetisiertes Makromonomer, welches eine breitere Molekulargewichtsverteilung besitzt. Dies sollte aber nichts an der Mikrostruktur und damit an den Glaspunkten des Copolymeren ändern.

Tab. 4–12: Extrapolierte Glastemperaturen verschiedener Pfropfcopolymere $w_{\text{PMMA}} = 0,33$, Werte in Klammern bei 10 K/min aufgenommen.

Probe	$P_n(\text{MM})$	$T_g(1)$ in °C		$T_g(2)$ in °C	
Cop1*	109	-50,5	(-45,8)	80	(88,9)
Cop6	109	-47,1	(-44,6)	76	(85,2)
AT67.5	59	-	(-46,8)	-	(81,8)
AT87.4	56	-	(-49,1)	-	(82,5)
Röhm Cop	unbekannt	-50,1	(-42,3)	84,7	(95,9)
PMMA-MM1	75	-		96,8	(99,1)
PMMA-MM17	109	-		108,1	(110,5)

*Bei 30 K/min konnte kein Glaspunkt mehr detektiert werden.

Es sind deutlich zwei Glaspunkte bei allen Copolymeren zu sehen. Die mittels konventioneller radikalischer Polymerisation synthetisierten Copolymere unterscheiden sich in ihren Glas-temperaturen nicht von denen mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation synthetisierten. Die in der 2D-Chromatographie festgestellten Strukturunterschiede haben anscheinend keinen Einfluß auf die Glas-temperaturen. Die untere Glas-temperatur wird durch das PnBuA-Rückgrat hervorgerufen, die obere durch die PMMA Seitenketten im Polymer. Für alle Polymere liegt der untere Glaspunkt bei ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Literaturwert des Glaspunktes für PnBuA liegt bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{9,10}. Die zweite Glas-temperatur liegt um die $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dies ist weit unterhalb des Literaturwertes ($T_g = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$)^{7,8} von PMMA-Homopolymeren (ataktisch). Deshalb werden die reinen Makromonomere vermessen (Tab. 4–12, MM1 und MM17), um einen Anhaltspunkt für diesen Effekt zu bekommen. Diese MM besitzen eine Glas-temperatur von ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, die $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher liegt als die der Copolymere. Dieser große Temperaturunterschied läßt den Schluß zu, daß PnBuA-Segmente in der Phase des PMMA vorhanden sind. Es könnte eine große Zwischenphase aus PMMA und PnBuA existieren oder die PMMA-Phase ist eine Mischphase aus beiden Polymeren. Dies wird als Weichmachereffekt bezeichnet. Um mehr Informationen über die einzelnen Phasen zu bekommen, wird die Spindiffusion der Polymere mittels Festkörper-NMR untersucht. Hiermit lassen sich Reinheit und Größe der Phasen bestimmen.

Die Tatsache, daß zwei Glas-temperaturen gefunden werden, läßt den Schluß zu, daß die Polymer-segmente PMMA und PnBuA mikrophasensepariert sind. Dies bestätigt die Vorstellungen in Kapitel 1.1. Ohne Mikrophasenseparation von PMMA und PnBuA wäre kein thermoplastisches Elastomer als Werkstoff zu erwarten.

Es wurden auch Copolymere mit anderen Zusammensetzungen untersucht. Die Pfropfcopolymere mit $w(\text{PMMA}) = 0,5$ zeigten unerwarteterweise keine Glaspunkte, was nur mit einer schlechten Phasenseparation erklärt werden kann. Ein Pfropfcopolymer mit $w(\text{PMMA}) = 0,25$ zeigte nur einen Glaspunkt für das PnBuA. Der PMMA-Anteil ist zu gering, um mit der DSC detektiert zu werden.

4.9.2 Festkörper-NMR (Spindiffusion)

Die Spindiffusionsexperimente werden an drei verschiedenen Pfropfcopolymeren (Cop11, Cop16 und Cop17), die alle mit der konventionellen radikalischen Polymerisation unter Verwendung des gleichen MM ($P_n = 109$) hergestellt wurden, durchgeführt. Dabei wird die Filterstärke von $C1 = 1$ bis $C1 = 6$ variiert. Um den Einfluß von T_1 -Relaxationseffekten korrigieren zu können, werden jeweils Messungen ohne Filter, aber mit verschiedenen Mischzeiten durchgeführt. In Abb. 4–68 sind die Spindiffusionskurven mit ^1H -Detektion für ein Copolymer (Cop17) mit der Zusammensetzung $\text{PnBuA:PMMA} = 75:25$ bei unterschiedlichen Filterstärken gezeigt.

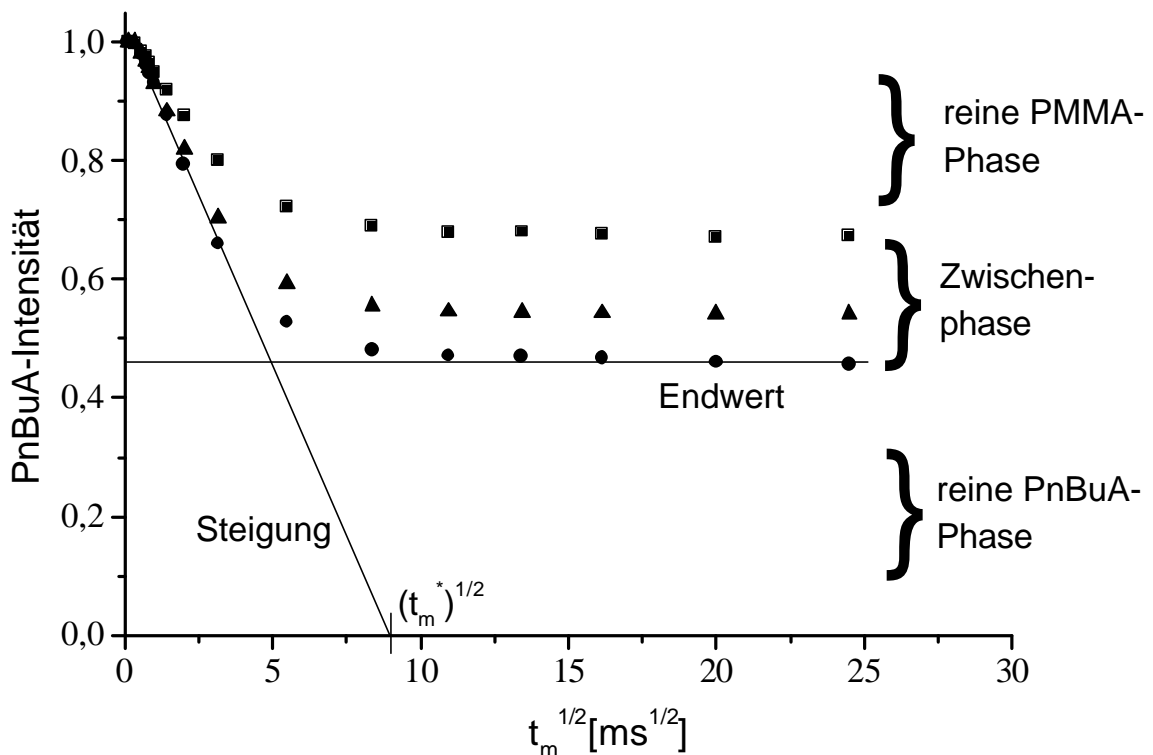


Abb. 4–68: Spindiffusion mit ^1H -Detektion an Cop17 ($\text{PnBuA:PMMA} = 3$) mit unterschiedlichen Filterstärken; ■ - $C1 = 1$, ▲ - $C1 = 3$, ● - $C1 = 6$

Nach dem steilen Magnetisierungsabfall bei kurzen Mischzeiten erreichen alle Kurven annähernd einen konstanten Endwert, so daß auf einen Magnetisierungsausgleich geschlossen werden kann. Mit einer sehr geringen Filterstärke ($C1 = 1$) wird die starre Komponente (hauptsächlich PMMA) weggefiltert. Steigt die Filterstärke an, so wird zunehmend die weichere Zwischenschicht (PMMA/PnBuA) eliminiert, bis schließlich die Filterstärke so groß ist, daß nur noch ein Spektrum des reinen PnBuA detektiert wird.

Aus der Anfangssteigung der Spindiffusionskurven läßt sich eine Mischzeit $\sqrt{t_m^*}$ bestimmen. Mit dieser Mischzeit kann ein Verhältnis aus Volumen V und Oberfläche O nach Gleichung 4-1 berechnet werden^{112, 113}.

$$\frac{V_{tot}}{O_{tot}} = \frac{1}{y_A \cdot y_B} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{t_m^*}}{\sqrt{p}} \cdot \frac{\sqrt{D_A \cdot D_B}}{\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B}} \quad (4-1)$$

ψ_A und ψ_B sind die Endwerte der jeweiligen Phasen aus den Spindiffusionskurven, und D_A und D_B sind die Spindiffusionskoeffizienten für die beiden Polymere mit $D_{PMMA} = 0,8 \text{ nm}^2\text{ms}^{-1}$ und $D_{PnBuA} = 0,1 \text{ nm}^2\text{ms}^{-1}$. Unter Annahme eines Modells (Kugeln, Zylinder oder Lamellen) lassen sich die Radien oder Abstände der geometrischen Körper berechnen. Aus den AFM-Bildern (Kapitel 4.9.4, Abb. 4–72) geht hervor, daß sich PMMA-Kugeln ausbilden, weshalb hier die Durchmesser nur für dieses Modell berechnet werden. Für ein Kugelmodell ist $V/O = 1/6d$.

Tab. 4–13: Aus der Mischzeit $\sqrt{t_m^*}$ berechnete Volumen-Oberflächen-Verhältnisse für C1 = 6 und den daraus resultierenden Durchmessern einer PMMA-Domäne.

Probe	Cop16 50 % PnBuA	Cop11 67 % PnBuA	Cop17 75 % PnBuA
$\frac{V_{tot}}{O_{tot}}$	8,72 nm	9,57 nm	9,23 nm
$\frac{V_{tot}}{O_{tot}} \cdot y_{PMMA}$	5,93 nm	5,46 nm	4,99 nm
d_{Kugel}	35,6 nm	32,8 nm	30 nm

Aus den Daten der Tab. 4–13 ergeben sich Durchmesser für eine PMMA-Domäne zwischen 30 - 36 nm. Hierbei ist anzumerken, daß diese Durchmesser bei einer Filterstärke C1 = 6 ermittelt werden, so daß die Zwischenschicht der PMMA-Domäne zugeordnet wird. Die PMMA-Domäne ohne Zwischenschicht wird einen kleineren Durchmesser haben. Dies ist als eine obere Abschätzung zu verstehen.

Die Endwerte der Spindiffusionskurven korrelieren mit der Beweglichkeit der Phase bzw. mit dem Anteil an mobil detektierten PnBuA (ψ_{PnBuA}). Bei einer Filterstärke C1 = 6 wird nur reines PnBuA detektiert und daher entspricht dieser Wert dem Anteil der reinen PnBuA-Phase. Die Endwerte der Spindiffusion sind in Tab. 4–14 zusammengefaßt.

Tab. 4–14: Korrigierte Endwerte der Spindiffusionswerte (Anteile als mobil detektierten PnBuA)

Anzahl der Filterzyklen	Zuordnung	Cop16	Cop11	Cop17
		50 % PnBuA	67 % PnBuA	75 % PnBuA
C1(1)	PnBuA- + Zwischenphase	0,61	0,67	0,68
C1(6)	PnBuA-Phase	0,32	0,43	0,46

Die Probe Cop17 besteht scheinbar zu 46 % aus einer reinen PnBuA-Phase, zu 22 % aus einer gemischten PMMA/PnBuA-Zwischenphase und zu 32 % aus einer PMMA-reichen Phase. Unter Berücksichtigung eines linearen Gradienten in der Zwischenphase und der Tatsache, daß dieses Pflropfcopolymer nur 25 % PMMA-Anteil besitzt, wird scheinbar mehr PMMA und weniger PnBuA detektiert als im Polymer vorhanden ist. Da in den Spektren mit der stärksten Filterstärke (C1 = 6) nur noch PnBuA detektiert wird, handelt es sich hierbei um die reine PnBuA-Phase. Bei der schwächsten Filterstärke C1 = 1 wird die an PMMA-reiche Phase weggefiltert, die schon einen größeren Anteil einnimmt, als überhaupt PMMA im Copolymer vorhanden ist. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß diese Phase zusätzlich noch PnBuA enthält. Das PnBuA in der reichen PMMA-Phase ist stark immobilisiert und wird bei dem schwächsten Filter ebenfalls weggefiltert und täuscht daher einen größeren PMMA-Anteil vor, als tatsächlich vorhanden ist. Daß PnBuA in der reichen PMMA-Phase weggefiltert wird, kann nur dann passieren, wenn die Mobilität hinreichend eingeschränkt ist. Das Pflropfcopolymer besteht folglich aus einer reinen PnBuA-Phase, einer Zwischenschicht und einer gemischten PMMA/PnBuA-Phase. Mit dem Massenanteil von PMMA ($w(\text{PMMA})$) und den Endwerten bei den verschiedenen Filterstärken läßt sich der Anteil an PMMA (ψ) und PnBuA ($1-\psi$) in der gemischten PMMA/PnBuA-Phase über folgende Gleichung berechnen:

$$(1 - C1(1)) \cdot y + (C1(1) - C1(6)) \cdot \frac{1}{2} \cdot y = w(\text{PMMA}) \quad (4-2)$$

Es ergeben sich folgende Werte für die drei verschiedenen Pflropfcopolymere:

Tab. 4–15: Anteile von PMMA im gesamten Polymer und in der Mischphase von drei verschiedenen Copolymeren mit gleicher Seitenkettenlänge

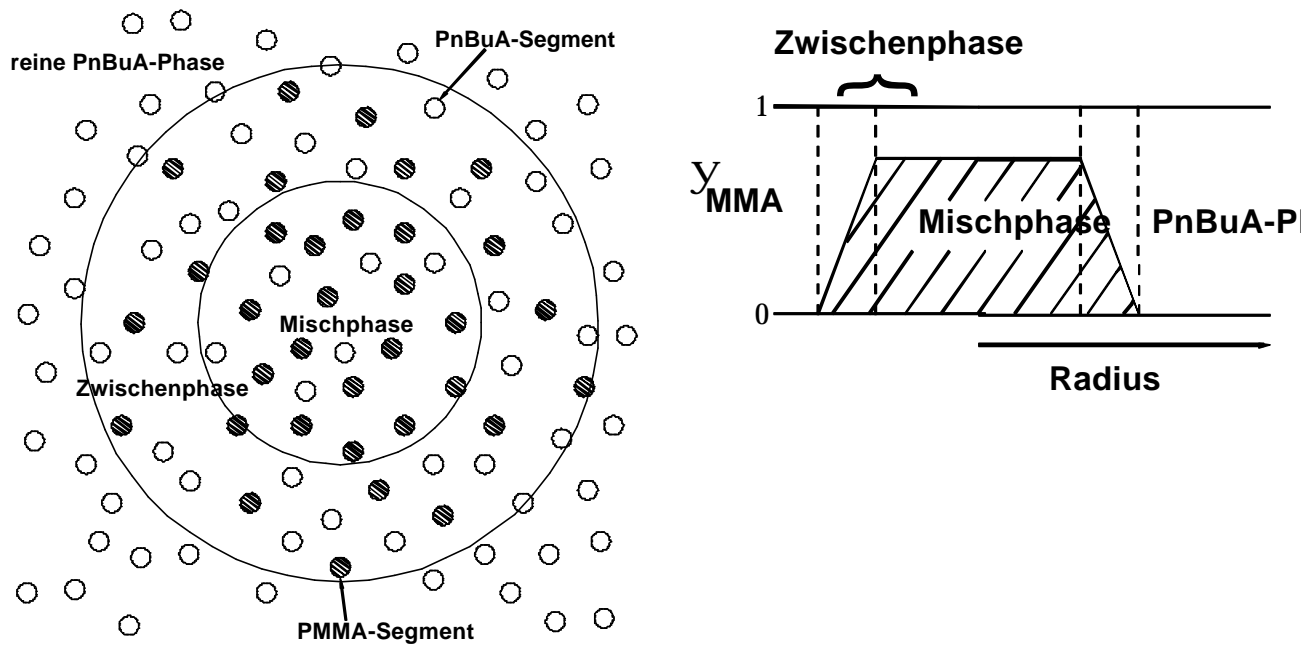
Probe	Cop16	Cop11	Cop17
$w_{\text{ges}}(\text{PMMA})$	0,5	0,33	0,25
$\chi_{\text{AB}} \cdot N$	4	6	8
$\psi(\text{PMMA})$	1	0,73	0,58

Es zeigt sich, daß mit zunehmenden Massenanteil an PnBuA im Copolymer auch der Anteil des PnBuA in der gemischten PMMA/PnBuA-Phase ansteigt. Bei einer Zusammensetzung von PnBuA:PMMA = 50:50 ist noch kein PnBuA in die PMMA-Phase eingedrungen. Besteht das Copolymer aus einer Zusammensetzung von PnBuA:PMMA = 67:33, dringt PnBuA in die PMMA-

Phase ein und bildet eine Mischphase mit einem PnBuA-Anteil von 0,27 (Schema 4–4). Bei einem Verhältnis von PnBuA:PMMA = 75:25 steigt der Anteil an PnBuA in der gemischten Phase noch weiter an.

Die Entmischung der Phasen hängt vom Produkt des Flory-Huggins-Parameters χ_{AB} und der Polymerisationsgrade der einzelnen Blocksegmente ab. Laut Erukhimovich¹¹⁴ wird bei Pfropfcopolymeren für die Polymerisationsgrade der einzelnen Polymersegmente der theoretische Abstand zweier Seitenketten und die Länge der Seitenkette (P_n des MM) genommen. Der Flory-Huggins-Parameters χ_{AB} läßt sich durch Gleichung 1-1 berechnen. Aus den Literaturdaten werden Mittelwerte der Löslichkeitsparameter der beiden Polymere gebildet⁸⁹. Die Mittelwerte sind für $\delta_{PMMA} = 9,24 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ und für $\delta_{PnBuA} = 8,88 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, und es ergibt sich für $\chi_{AB} = 0,02$. Wenn für das MM 100 Monomereinheiten und für den Abstand 200 Monomereinheiten angenommen werden, ergibt sich für das Produkt $\chi_{AB} \cdot N \approx 6$. Die Entmischung hängt stark von den Polymerisationsgraden der Polymersegmente ab, welche nur eine Abschätzung sind, da bei Verwendung eines kürzeren MM sich auch die Abstände der Seitenketten dementsprechend verkleinern. Trotzdem liegt das Produkt von $\chi_{AB} \cdot N$ sehr nahe beim ODT (ordered-disordered transition)^{115, 116}. Dieser Wert läßt vermuten, daß sich das System nur im WSL („weak segregation limit“, $\chi_{AB} \cdot N \geq 10$) befindet¹¹⁷. In diesem Bereich herrscht zwar eine Phasenseparation vor, die aber nicht zur vollständigen Entmischung der Polymere ausreicht. Dies ist in Übereinklang mit den gefundenen Glastemperaturen (DSC, Kapitel 4.9.1), der fehlenden Fernordnung (SAXS und AFM, Kapitel 4.9.3 und 4.9.4) und den Ergebnissen der NMR (Kapitel 4.9.2). Daher liegt der Schluß nahe, daß eine Entmischung der Phasen vorherrscht, die allerdings sehr nahe am Übergang von der geordneten zur ungeordneten Phase (ODT) liegt und mit Erhöhung der Seitenkettenlänge stärker entmischt werden könnte.

In Tab. 4–15 nimmt mit steigendem $\chi_{AB} \cdot N$ die Entmischung ab. Dies kann durch die Topologie der Polymere erklärt werden, da mit abnehmendem Seitenkettenabstand (zunehmenden Verzweigungspunkten) die Zahl der möglichen Konformationen zwischen zwei Verzweigungspunkten abnimmt. Das heißt, daß bei kleineren Seitenkettenabständen das PnBuA-Segment weniger Konformationen einnehmen kann und deshalb schlechter in die PMMA-Phase eindringen kann. Dieser entropische Anteil ist dem Entmischungsanteil $\chi_{AB} \cdot N$ entgegengesetzt. Bei den in Tab. 4–15 gezeigten Daten scheint der entropische Anteil größer als der Enthalpische zu sein, weshalb die Pfropfcopolymere mit kleinerem $\chi_{AB} \cdot N$ besser entmischen.



Schema 4-4: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen einer PMMA-Domäne

Dies ist in Übereinstimmung mit den gefundenen Glastemperaturen in Kapitel 4.9.1. Der T_g für die PMMA-Phase ist um ca. 20°C niedriger als es aus der Literatur bekannt ist. Dies lässt sich durch das Eindringen von PnBuA in die PMMA-Phase erklären. Die gemischte Phase zeigt aufgrund eines Weichmachereffektes durch das PnBuA einen niedrigeren Glaspunkt. Durch die Reinheit der PnBuA-Phase ist dieser T_g kaum beeinflusst und zeigt fast Literaturwerte^{9,10}.

4.9.3 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Der Brechungsindex einer Probe ändert sich bei Übergängen verschiedener Polymerphasen. Licht wird bei Änderungen des Brechungsindexes gebrochen. Das gebrochene Streulicht enthält Informationen über die Struktur der Probe. Aus den erhaltenen Streudaten können Aussagen über die Ordnung und den Abstand verschiedener Domänen gemacht werden. Die Ordnung ergibt sich aus der Schärfe der Signale und Anzahl der Signale zu größeren Streuvektoren hin. Der Abstand zweier Domänen lässt sich über Gl. 3-12 berechnen.

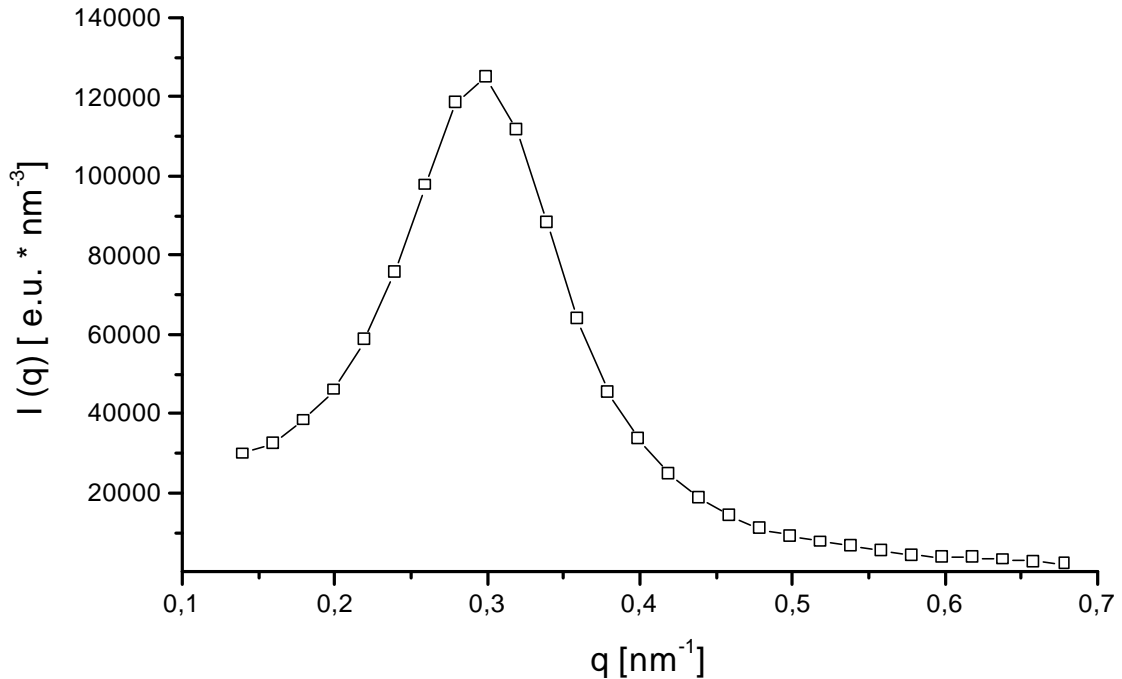


Abb. 4–69: Entschmierte Streudaten für Cop42 bei 30°C gemessen.

In Abb. 4–69 ist eine typische Streudatenkurve zu sehen, die ein breites Signal bei $q = 0,3 \text{ nm}^{-1}$ aufzeigt. Es sind in allen Polymerproben keine Streusignale von höheren Ordnungen zu sehen, die bei einem Vielfachen des Streuvektors erwartet werden. Dies läßt den Schluß zu, daß die PMMA-Domänen keiner Fernordnung unterliegen. Dies wird auch bei den AFM-Aufnahmen in Kapitel 4.9.5 beobachtet. In Tab. 4–16 sind für alle Polymere die Signalmaxima angegeben.

Tab. 4–16: Signalmaxima des Streuvektors q für die bei 30 °C gemessenen Polymere.

Probe	w(PMMA)	$P_{n,MM}$	$q \text{ [nm}^{-1}\text{]}$	$d \text{ [nm]}$
Cop42	51	109	0,3	21
Cop45	25	109	0,24	26,2
Cop49*	51	56	(0,34)	(18,5)
Cop48*	35	56	(0,32)	(19,6)
Cop47	32	21	0,24	26,2

* Diese Proben haben ein sehr breites, schwaches Signalmaximum, welches kaum eine genauere Aussage zuläßt.

Aus den Signalmaxima des Streuvektors in Tab. 4–16 läßt sich ein mittlerer Abstand zweier PMMA-Domänen berechnen (Gl. 3-12). Der mittlere Abstand beträgt ca. 21 - 26 nm, wobei nur die Proben mit scharfen Signalen berücksichtigt werden. Vergleicht man diese Werte mit denen aus den AFM-Aufnahmen, ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Bei den AFM-Aufnahmen liegt der Abstand zwischen 25 und 37 nm.

4.9.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Aufnahmen des MPI für Polymerforschung zeigen bei höherer Auflösung keine verschiedene Phasen. Ein Problem bei den Aufnahmen der TEM ist die Kontrastierungsmethode. Entweder versucht man eine Kontrastierung mit RhO_4 zu erreichen, indem das RhO_4 sich an eines der Monomere mehr anlagert. Eine andere Möglichkeit der Kontrastierung wird durch den Abbau des PMMA durch den Elektronenstrahl selbst gegeben. Weder mit noch ohne Kontrastierungsmittel kann in den Aufnahmen eine Morphologie erkannt werden. Dies bedeutet nicht, daß keine Phasenseparation in den PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymeren vorliegt, sondern nur, daß keine detektiert wird. Eine Erklärung dafür ist, daß das Kontrastierungsmittel nicht selektiv an einem der Polymere haften bleibt und daher keine Kontrastierung erreicht werden kann. Bei Benutzung des Elektronenstrahls zum Abbau des PMMA kann wegen der Durchmischung der PMMA-Phase mit PnBuA kein Kontrast hervorgerufen werden (Kapitel 4.9.2). Bei kompletter Zerstörung des PMMA ist noch PnBuA vorhanden, das eine Kontrastierung verhindert. Bei Mischungen von Homopolymeren sind Phasenseparationen mit der TEM zu beobachten. Denn beide Phasen werden nicht von jeweiligen Comonomeren durchdrungen.

4.9.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit der Rasterkraftmikroskopie werden zur Bestimmung der Oberflächenstruktur verschiedene Polymerproben vermessen. Bei einer Mikrophasenseparation sollten sich Unebenheiten in der Oberfläche ergeben, die mit der AFM detektiert werden können. Als Vergleichsprobe zu den Pfropfcopolymeren dient ein reines PMMA-MM, welches ebenfalls zur Synthese der Pfropfcopolymere verwendet wurde.

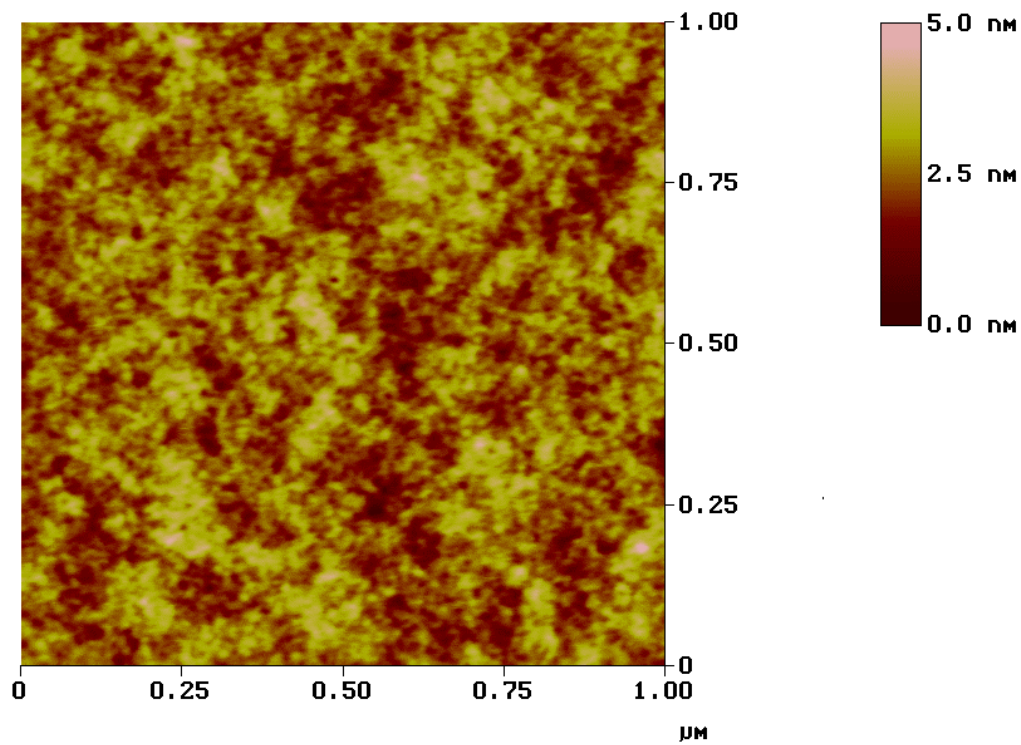


Abb. 4-70: AFM-Aufnahme eines reinen PMMA (MM17, Aufsicht), Kenndaten siehe Tab. 4-1.

In Abb. 4-70 ist eine AFM-Aufnahme eines reinen PMMA-MM zu sehen. Es sind nur sehr wenige Unebenheiten auf der Oberfläche zu erkennen.

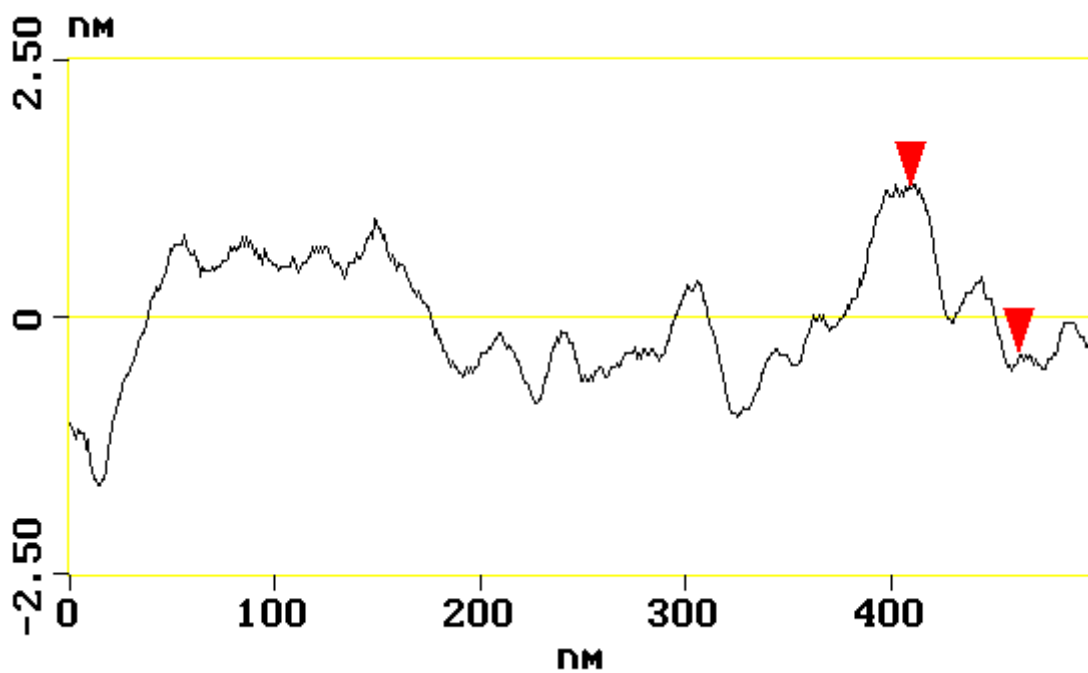


Abb. 4-71: Querschnitt der AFM-Aufnahme aus Abb. 4-70.

In Abb. 4–71 ist ein Querschnitt aus der Abb. 4–70 vergrößert abgebildet, bei dem die Rauigkeit der Oberfläche besser zu erkennen ist. Man sieht, daß die Oberfläche eine Höhen-Tiefen Differenz von ca. 2,5 nm aufweist. Es ist keine Periodizität in der Oberflächenstruktur zu erkennen.

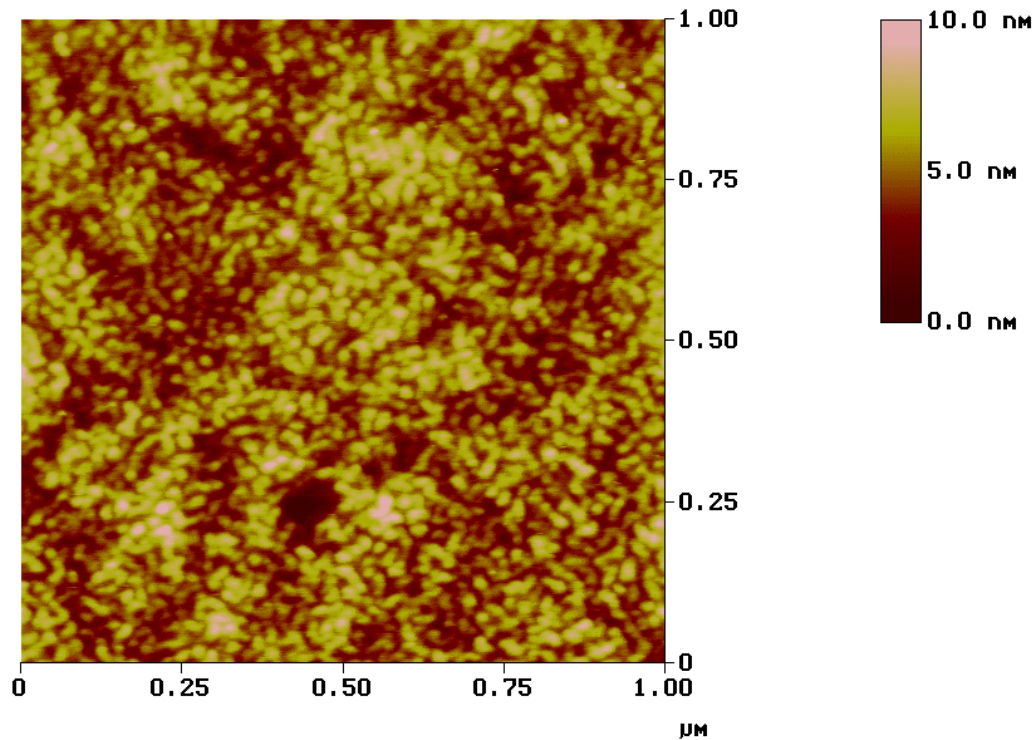


Abb. 4–72: AFM-Aufnahme eines konventionell radikalisch synthetisierten Pfropfco-polymeren (c40, Aufsicht), Bedingungen und Kenndaten siehe Abb. 4–3.

Bei einem Vergleich der Bilder aus Abb. 4–70 und Abb. 4–72 ist zu beachten, daß die Höhen-Tiefen-Skalierung in Abb. 4–72 doppelt so groß (10 nm) ist wie in Abb. 4–70 (5 nm). In Abb. 4–72 sind viele kleine PMMA-Domänen (helle Punkte) zu sehen, die auf eine Mikrophasenseparation hindeuten. Es ist allerdings keinerlei Fernordnung zwischen den einzelnen Domänen zu erkennen.

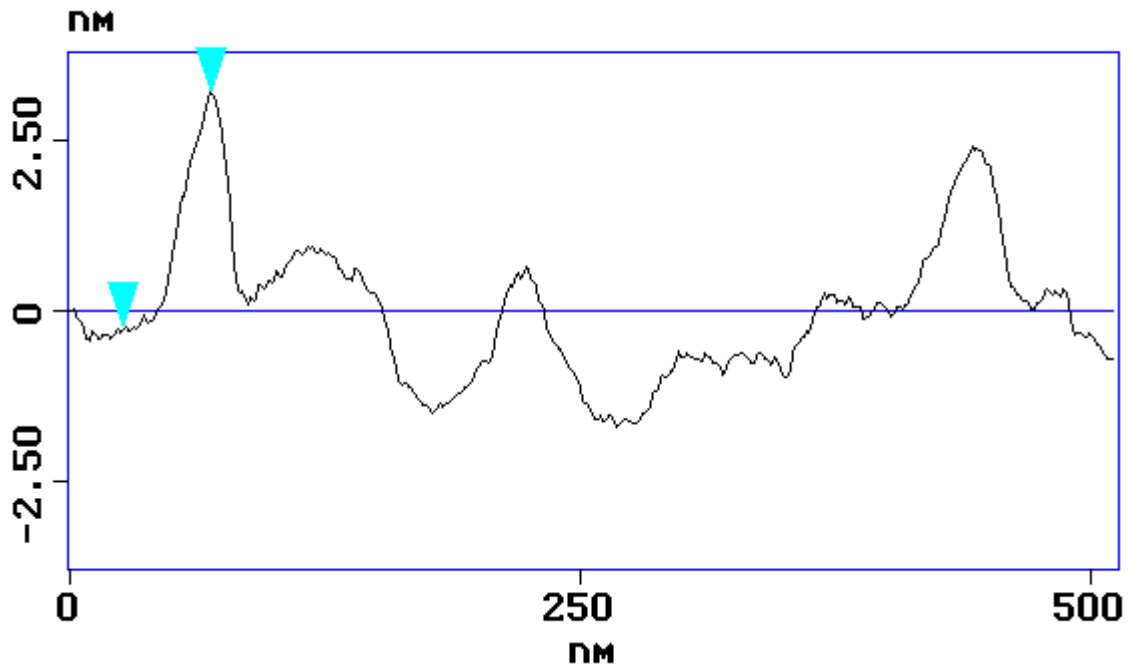


Abb. 4–73: Querschnitt der AFM-Aufnahme aus Abb. 4–72.

In Abb. 4–73 ist ein Querschnitt aus Abb. 4–72 zu sehen. Die Höhen-Tiefen Differenz beträgt bei dem Copolymer ca. 4 nm. Damit ist die Oberfläche des Copolymeren wesentlich rauher als die des PMMA-MM. Zusätzlich sind scharfe Signale zu erkennen, die als PMMA-Domänen interpretiert werden können.

Die Domänengröße wie der mittlere Domänenabstand kann nun mittels eines Lineals abgemessen werden. Hierbei ergeben sich für den Durchmesser einer Domäne eine durchschnittliche Größe von 20 nm. Der Abstand zweier Domänen ist etwas schwieriger zu bestimmen, weil die Morphologie keinerlei Fernordnung aufweist und sich somit beliebig viele Abstände messen lassen. Betrachtet man immer den Abstand zu den nächsten Nachbarn einer Domäne, dann ergibt sich ein Abstand zwischen 25 - 37 nm.

Es wird auch ein kontrolliert radikalisch synthetisiertes Pfropfcopolymer vermessen. Die Probe zeigt nur eine homogene Phase und keinerlei Mikrophasenseparation. Wie sich in Kapitel 4.9.3 bei den SAXS-Messungen zeigte, liefern die Pfropfcopolymere mit dem MM6 ($P_n = 56$) nur breite Signale, was zusätzlich auf eine schlechte Mikrophasenseparation hindeutet. Dies kann durch den niedrigen P_n des MM und den kleinen Abstand zweier Seitenketten erklärt werden, weil diese direkten Einfluß auf die Entmischung der Polymere haben (Kapitel 4.9.2). Durch die niedrigen Polymerisationsgrade könnte die Entmischung so beeinflusst sein, daß sie gerade unterhalb des ODT liegt.

Zusammenfassend kann über die Morphologie des Systems PnBuA-g-PMMA gesagt werden, daß sich PMMA-Domänen mit einem Durchmesser von 20 nm (AFM) höchstens aber 33 nm (NMR) und einem Abstand von ca. 27 nm (AFM, SAXS) ausbilden. Die Domänen bilden keine Fernordnung aus (AFM, SAXS). Durch die Mikrophasenseparation werden auch zwei Glaspunkte mit -50 °C (PnBuA) und 80 °C (PMMA) gefunden (DSC). Die große Differenz zwischen der oberen Glastemperatur und dem

dazugehörigen Literaturwert^{7,8} ($T_g = 105 \text{ °C}$) ergibt sich aus einer Durchmischung der PMMA-Phase mit PnBuA (NMR), wobei die mit der 2D-Chromatographie detektierten Strukturunterschiede keinen Einfluß auf die Glaspunkte ausüben (DSC). Die Durchmischung der PMMA-Domänen mit PnBuA-Polymer kann je nach Zusammensetzung bis zu 40 % betragen, was die Erniedrigung des PMMA-Glaspunktes erklärt (NMR).

4.10 Mechanische Eigenschaften der Pfropfcopolymere

Bei der Synthese von thermoplastischen Elastomeren sind die Materialeigenschaften von besonderer Bedeutung. Im Kapitel 4.9 ist die Morphologie der Pfropfcopolymere beschrieben worden. Nun sollen die Auswirkungen der verschiedenen Parameter auf die mechanischen Eigenschaften der Copolymere untersucht werden.

4.10.1 Zug-Dehnungs-Versuche

Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Pfropfcopolymere (Reißspannung σ und Reißdehnung ϵ) werden mittels einer Zug-Dehnungs-Apparatur gemessen. Die Proben werden dabei wie in Kapitel 3.4.9 beschrieben vorbereitet.

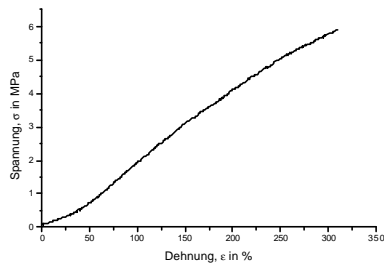


Abb. 4-74: Zug-Dehnungs-Diagramm der Probe c45, Kenndaten siehe Tab. 4-17

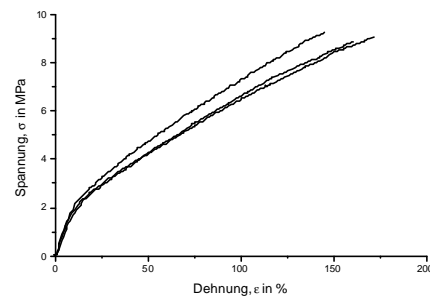


Abb. 4-75: Zug-Dehnungs-Diagramm der Probe c40, Kenndaten siehe Tab. 4-17

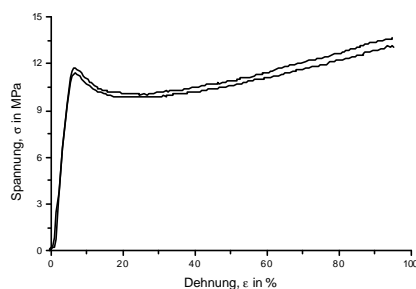


Abb. 4-76: Zug-Dehnungs-Diagramm der Probe c42, Kenndaten siehe Tab. 4-17

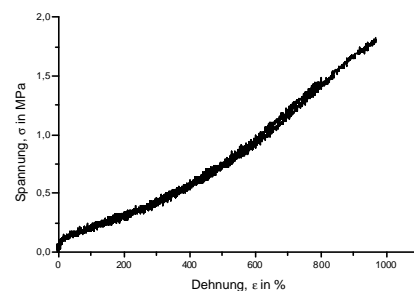


Abb. 4-77: Zug-Dehnungs-Diagramm der Probe c47, Kenndaten siehe Tab. 4-17

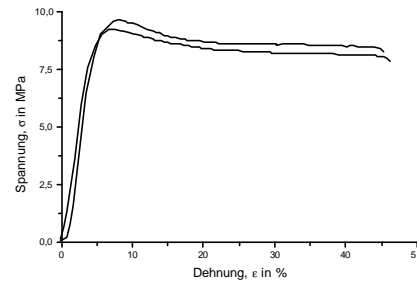
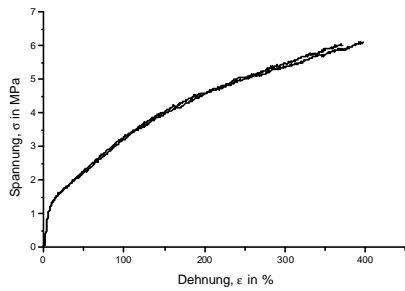


Abb. 4–78: Zug-Dehnungs-Diagramm der Probe c48, Abb. 4–79: Zug-Dehnungs-Diagramm der Probe c49, Kenndaten siehe Tab. 4–17

Die Polymerprobe c45 ist aufgrund des niedrigen PMMA-Anteils von 25 % sehr weich und gleitet unter Spannung aus der Probenhalterung. Aus diesem Grund ist hier nur ein Zug-Dehnungs-Diagramm des Copolymeren dargestellt. Die Proben c42 und c49 (50 % PMMA) zeigen die für hart-elastische Thermoplasten typische obere Fließgrenze auf.

In Tab. 4–17 sind die Kenndaten der einzelnen Copolymeren zusammengefaßt. Der PMMA-Gehalt der Polymerproben wird aus den Einwaagen der Comonomere und dem Monomerumsatz des nBuA bestimmt, da nicht abreagiertes PMMA-MM nicht aus dem Copolymer entfernt wurde.

Tab. 4–17: Kenndaten der hergestellten Pfropfcopolymeren

Probe	Anteil an PMMA (Gew. %)	P_n (MM)	Abstand der Seitenketten	ϵ in %	σ in MPa
c45	25	109	270	310	5,9
c47	32	21	43	1000	1,8
c48	35	56	100	400	6,1
c40	36	109	170	160	9
c49	51	56	50	45	9,7
c42	51	109	95	100	13,6

Bei einem Vergleich der Proben c45, c40 und c42 sieht man unabhängig von der Länge der Seitenketten, daß mit höherem PMMA-Anteil die Reißspannung steigt und die Reißdehnung abnimmt. Mit steigendem PMMA-Gehalt nimmt die Anzahl der harten Domänen zu, die für die Reißspannung verantwortlich sind. Im Gegenzug nimmt der Anteil der Weichphase ab, weshalb die Polymere eine niedrigere Reißdehnung besitzen. Dies ist im Einklang mit den Polymerproben c48 und c49.

Vergleicht man Polymere mit gleichem PMMA-Gehalt (c47, c48 und c40), so erkennt man, daß mit zunehmendem Molekulargewicht der Seitenketten die Reißdehnung abnimmt, dafür aber die Reißspannung zunimmt. Durch das höhere Molekulargewicht in der Seitenkette nehmen die Verschlaufungen der Polymere innerhalb einer PMMA-Domäne zu, wodurch die Reißspannung erhöht wird. Andererseits ist der Abstand zwischen zwei Seitenketten kleiner und daher gibt es weniger Verknüpfungen zwischen zwei unterschiedlichen PMMA-Domänen. Je weniger die PMMA-Domänen miteinander verknüpft sind, desto mehr wird die Reißdehnung im Vergleich zu Copolymeren, bei denen der Abstand zweier Makromonomere kleiner ist, abgesenkt.

Xie und Zhou⁷⁴ untersuchten die mechanischen Eigenschaften von Pfropfcopolymeren (PnBuA-*g*-PMMA) und fanden heraus, daß mit steigendem PMMA-Gehalt die Reißspannung zunimmt und die Reißdehnung abnimmt. Das gleiche Verhalten wurde auch bei steigendem Molekulargewicht der Seitenkette festgestellt. Die gefundenen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen von Xie und Zhou.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden thermoplastische Elastomere auf der Basis von (Meth)acrylatmonomeren synthetisiert. Hierfür wurden Pfropfcopolymere mit der Makromonomertechnik hergestellt. Diese ist am besten geeignet, wohl definierte Strukturen zu erhalten, weil der P_n des Makromonomeren mit einer GTP und die Länge des Rückgrates vom Copolymer mit einer weiteren Polymerisation eingestellt werden kann.

Die Synthese der Pfropfcopolymere gelang mit zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Zum einen ist die konventionelle radikalische zum anderen die kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) benutzt worden. Die Einflüsse der Mechanismen auf die Struktur der Copolymere wurden verglichen.

Die Reaktivität des Makromonomeren wurde für die konventionelle radikalische Polymerisation in Abhängigkeit der Konzentration und des Verhältnisses der Monomere in Butylacetat bestimmt. Es zeigt sich, daß die Reaktivität des MM erst mit der Konzentration aufgrund des „Bootstrap“-Effektes ansteigt, aber zu höheren Konzentrationen wegen der erhöhten Viskosität der Reaktionslösung wieder stark abfällt. Ist der theoretische Abstand zweier Seitenketten größer gewählt als der P_n des Makromonomeren, so ist dessen Reaktivität unabhängig vom Seitenkettenabstand. Bei kleineren Seitenkettenabständen als der P_n des MM ist die Reaktivität wegen der erhöhten Segmentdichte am reaktiven Zentrum herabgesetzt.

Um die Synthese der Pfropfcopolymere mit kontrollierten radikalischen Polymerisation erfolgreich durchführen zu können, wurden zuerst die Homopolymerisationen von MMA und nBuA untersucht. Für beide Monomere sind geeignete Systeme für eine kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) gefunden worden. Hierbei sind Einflüsse wie Lösungsmittel, Temperatur, Initiator, Katalysator und Liganden auf die Polymerisation untersucht worden. Von besonderer Wichtigkeit zeigte sich der Einfluß der $Cu^I Br$ - und $Cu^{II} Br_2$ -Konzentrationen, weil diese eine direkte Auswirkung auf das Gleichgewicht der verschiedenen Spezies hat und daher die Polymerisationsgeschwindigkeit stark beeinflusst. Beim Versuch, höhere Molekulargewichte von PnBuA zu erreichen, wurden Übertragungsreaktionen auf das Polymer selbst gefunden, was zu leicht verzweigten Strukturen statt linearer Ketten führt.

Aufgrund dieser Kenntnis ist man nun auch in der Lage, Blockcopolymere PnBuA-*b*-PMMA und PMMA-*b*-PnBuA zu synthetisieren. PnBuA-*b*-PMMA Blockcopolymere können durch sequentielle Monomeraddition erhalten werden. Man muß hingegen bei PMMA-*b*-PnBuA Blockcopolymeren den PMMA-Precursor von den Kupferkatalysatoren trennen bevor in einer zweiten Polymerisation der Block hergestellt werden kann. Durch diese Polymerisationstechnik ergibt sich nun auch die Möglichkeit Triblockcopolymere zu synthetisieren. Die Eigenschaften dieser Polymere könnten in weiterführender Arbeit mit den schon hergestellten Pfropfcopolymeren verglichen werden.

Die Synthese der Pfropfcopolymere PnBuA-g-PMMA mit der ATRP ist mit der Makromonomermethode gelungen. Hierbei wurde ein Polymer mit mehreren Seitenketten und enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Mit der Kombination der HPLC und der GPC (2D-Chromatographie) wurde eine Methode entwickelt, PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymere in die verschiedenen Komponenten, wie Pfropfcopolymere, Polymere mit einer Seitenkette (Sternkopolymer), PMMA-Makromonomer und PnBuA-Homopolymer aufzutrennen. Hierbei wurde bei der konventionellen radikalischen Polymerisation ein großer Anteil an Stern- und Homopolymer gefunden. Bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation konnte dieser Anteil aufgrund des lebenden Mechanismus minimiert werden.

Die Copolymerisationsparameter der Monomere MMA und nBuA sind für die kontrollierte radikalische Polymerisation bestimmt worden. Diese zeigten bei einem Vergleich mit der konventionellen radikalischen Polymerisation eine sehr gute Übereinstimmung. Folglich hat das Gleichgewicht zwischen aktiven und „schlafenden“ Spezies keinen Einfluß auf die Anlagerungsschritte bei den niedermolekularen Monomeren. Anders verhält es sich bei der Copolymerisation von nBuA (MMA) mit PMMA-MM. Durch die unterschiedlichen Reaktionszeiten ist in der kontrollierten Polymerisation keine Diffusionsabhängigkeit des MM festzustellen. Die Reaktivität des MM ist folglich größer als in der konventionellen Polymerisation. Durch weitere Versuche können die Abhängigkeit der Reaktivität des MM von der Konzentration, des Monomerverhältnisses und der Länge des MM in der „lebenden“ radikalischen Polymerisation untersucht werden und mit den Daten der konventionellen radikalischen Polymerisation verglichen werden.

Die Morphologie der Pfropfcopolymere ist mittels AFM, SAXS, DSC und NMR untersucht worden. Aus den SAXS-Messungen und den AFM-Aufnahmen ergibt sich, daß keine Fernordnung vorliegt und nur kleine PMMA-Domänen ($d \approx 20$ nm) gebildet werden. Mit der DSC werden zwei Glaspunkte ($T_g(1) = -50$ °C, $T_g(2) = 80$ °C) detektiert, die durch Mikrophasenseparation entstehen. Dabei ergeben sich erste Hinweise, daß die Polymere nicht vollständig phasenseparieren. Durch die Spindiffusionsversuche der Festkörper-NMR konnte gezeigt werden, daß die PMMA-Phase noch durch PnBuA-Segmente durchdrungen ist und eine Mischphase bildet, zurückzuführen auf die verzweigte Struktur der Pfropfcopolymere.

Die mechanischen Eigenschaften der Polymere liegen bis zu 13 MPa Reißspannung und bis zu 1000 % Reißdehnung, was stark von der Zusammensetzung des Copolymeren und des P_n des MM abhängt. In weiterführenden Arbeiten könnte der Einfluß des Syntheseweges auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1) H. G. Elias, "*Große Moleküle*", Hüthig und Wepf Verlag, Basel 1985
- 2) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **25**, 5408 (1992)
- 3) Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, Y. Ohnishi, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **27**, 6755 (1994)
- 4) G. Holden, N. R. Legge, H. E. Schroeder, "*Thermoplastic Elastomers*", Carl Hanser Verlag, München 1987, p. 269
- 5) F. S. Bates, G. H. Frederickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990)
- 6) G. Holden, N. R. Legge, H. E. Schroeder, "*Thermoplastic Elastomers*", Carl Hanser Verlag, München 1987, p. 511
- 7) R. H. Wiley, G. M. Braun, *J. Polym. Sci.* **3**, 455 (1948)
- 8) W. G. Gall, N. G. Mc. Crum, *J. Polym. Sci.* **50**, 489 (1961)
- 9) R. H. Wiley, *J. Polym. Sci.* **3**, 647 (1948)
- 10) F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Withman, *J. Polym. Sci.* **55**, 483 (1962)
- 11) G. O. Schulz, R. Milkovich, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 4773 (1982)
- 12) P. Rempp, *Plaste und Kautschuk* **28**, 365 (1981)
- 13) P. Cacioli, D. G. Hawthorne, R. L. Laslett, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A23**, 839 (1986)
- 14) P. Lutz, P. Masson, G. Beinert, P. Rempp, *Polymer Bull. (Berlin)* **12**, 79 (1984)
- 15) K. Albrecht, W. Wunderlich, *Angew. Makromol. Chem.* **145-146**, 89 (1986)
- 16) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, K. Urakawa, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **29**, 978 (1996)
- 17) M. Wintermantel, M. Schmidt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **15**, 279 (1994)
- 18) W. Radke, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **54/55**, 583 (1992)
- 19) T. C. Chung, D. Rhubright, G. J. Jiang, *Macromolecules* **26(14)**, 3467 (1993)
- 20) P. Rempp, E. W. Merrill, "*Polymer Synthesis*" 1986
- 21) H. G. Elias, "*Makromoleküle*", 4, Hüthig und Wepf Verlag, Basel 1981, p. 447
- 22) H. G. Elias, "*Makromoleküle*", 4, Hüthig und Wepf Verlag, Basel 1981, p. 571
- 23) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2656 (1956)
- 24) M. Szwarc, *Nature (London)* **178**, 1168 (1956)
- 25) W. Radke, S. Roos, H. M. Stein, A. H. E. Müller, in: *Macromolecular Engineering: Contemporary Themes*, M. Mischra and e. al., Eds., Plenum Press, New York, NY (1995), p. 189
- 26) H. Eschwey, W. Burchard, *Polymer* **16**, 180 (1975)
- 27) V. Efstratiadis, G. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Li, Y. Wan, J. W. Mays, *Polym. Int.* **33**, 171 (1994)
- 28) K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38(1)**, 6 (1997)

- 29) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1561 (1940)
- 30) E. P. O. Pat. EP 68887 (1983), E. I. du Pont de Nemours & Co., invs. O. W. Webster, W. B. Farnham, D. Y. Sogah, *Chem. Abstr.* 098:144031g
- 31) U. S. Pat. US 4414372 (1983), E. I. du Pont de Nemours & Co., invs. W. B. Farnham, D. Y. Sogah, *Chem. Abstr.* 100:068964f
- 32) U. S. Pat. US 4524196 (1985), E. I. du Pont de Nemours & Co., invs. W. B. Farnham, D. Y. Sogah, *Chem. Abstr.* 098:144031g
- 33) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
- 34) E.P.O. Pat. EP 184863 A2 (1986), E. I. du Pont de Nemours & Co., invs. W. B. Farnham, D. Y. Sogah, W. J. Middleton
- 35) U. S. Pat. US 4,588,795 (1986), E. I. du Pont de Nemours & Co., invs. I. B. Dicker, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, D. Y. Sogah, T. W. Del Pesco, P. H. Fitzgerald, *Chem. Abstr.* 105:098135g
- 36) D. Y. Sogah, W. B. Farnham, in: *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, H. Sakurai, Ed. Eds., Wiley, New York (1986), p. 219
- 37) R. P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules* **25**, 6612-6620 (1992)
- 38) H. Fukui, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **26**, 7315 (1993)
- 39) J. P. Kennedy, B. Iván, "*Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*", Hanser Publishers, Munich 1992
- 40) J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, J. Kops, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 417 (1997)
- 41) B. Ivan, M. Zsuga, F. Gruber, J. P. Kennedy, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 33 (1988)
- 42) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **26**, 2987 (1993)
- 43) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995)
- 44) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
- 45) V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, *Macromolecules* **29**, 3665 (1996)
- 46) E. Rizzardo, *Chem. Aust.* **54**, 32 (1987)
- 47) T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 127 (1982)
- 48) E. Borsig, M. Lazar, M. Capla, S. Florian, *Angew. Makromol. Chem.* **9**, 89 (1969)
- 49) A. Bledzki, D. Braun, *Makromol. Chem.* **184**, 745 (1983)
- 50) B. B. Wayland, G. Pszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7943 (1994)
- 51) B. B. Wayland, L. Basicckes, S. Mukerjee, M. Wei, M. Fryd, *Macromolecules* **30**, 8109 (1997)
- 52) K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **30**, 2503 (1997)
- 53) C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devenport, *Macromolecules* **29**, 5245 (1996)
- 54) S. G. Gaynor, J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 8051 (1995)
- 55) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7572 (1995)
- 56) J. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7901 (1995)

- 57) D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, J. H. Hannon, A. J. Shooter, *Macromolecules* **30**, 2190 (1997)
- 58) J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 6507 (1997)
- 59) K. Matyjaszewski, J. Qiu, *Acta Polym.* **48**, 169 (1997)
- 60) K. Matyjaszewski, *J. Phys. Org. Chem.* **8**, 197 (1995)
- 61) D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **27**, 638 (1994)
- 62) G. Litvinenko, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1253 (1997)
- 63) T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **29**, 1070 (1996)
- 64) K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* **30**, 8161 (1997)
- 65) T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **30**, 4507 (1997)
- 66) T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **30**, 2244 (1997)
- 67) P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* **30**, 7631 (1997)
- 68) G. Moineau, P. Dubois, R. Jerome, T. Senninger, P. Teyssie, *Macromolecules* **31**, 545 (1998)
- 69) G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **31**, 542 (1998)
- 70) C. J. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. Dao, J. L. Hedrick, I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, W. Volkson, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 155 (1997)
- 71) R. B. Grubbs, C. J. Hawker, J. Dao, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem.* **109**, 261 (1997)
- 72) W. Radke, Diplomarbeit, Mainz 1990
- 73) Y. Tsukahara, N. Hayashi, X. Jiang, Y. Yamashita, *Polym. J.* **21**, 377 (1989)
- 74) H.-q. Xie, S.-B. Zhou, *J. Macromol. Sci., Chem.* **27**, 491 (1990)
- 75) J. C. Bevington, D. O. Harris, *Polymer Letters*, 799 (1967)
- 76) N. Grassie, B. J. D. Torrance, J. D. Fortune, J. D. Gemmell, *Polymer* **6**, 653 (1965)
- 77) H. M. Stein, Diplomarbeit, Mainz 1992
- 78) W. Radke, S. Roos, H. M. Stein, A. H. E. Müller, *Macromol. Symp.* **101**, 19 (1996)
- 79) J. Harwood, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **10/11**, 331 (1987)
- 80) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944)
- 81) V. Jaacks, *Makromol. Chem.* **161**, 161 (1972)
- 82) T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15**, 3047 (1977)
- 83) T. T. Nagy, T. Kelen, F. Tüdös, *Polymer* **19**, 1360 (1978)
- 84) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- 85) I. B. Dicker, W. R. Hertler, G. M. Cohen, W. B. Farnham, E. Del Laganis, D. Y. Sogah, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **28(1)**, 106 (1987)
- 86) M. Gerle, Dissertation, Mainz 1998
- 87) S. Roos, A. H. E. Müller, M. Kaufmann, W. Siol, C. Auschra, in: *Industrial Applications of Anionic Polymerization*, R. P. Quirk, Ed. Eds., Am. Chem. Soc., Washington, DC (1998)
- 88) K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 674 (1997)
- 89) J. Brandrup, E. H. Immergut, "*Polymer Handbook*" 1966

- 90) M. L. Hallensleben, H. Wurm, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **37**, M28 (1989)
- 91) H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, *J. Chem. Phys.* **63**, 1507 (1966)
- 92) M. A. Haney, *American Laboratory* (1985)
- 93) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3037 (1985)
- 94) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3023 (1985)
- 95) H. Pasch, H. Much, G. Schulz, A. V. Gorshkov, *LC GC international* **5**, 38 (1992)
- 96) S. G. Entelis, V. V. Evreinov, A. V. Gorshkov, *Adv. Polym. Sci.* **76**, 129 (1980)
- 97) A. M. Skvortsov, A. A. Gorbunov, *J. Chromatogr.* **507**, 487 (1990)
- 98) H. Pasch, in: *Adv. Polym. Sci.*, Springer Verlag (1997), p. 1
- 99) W. Stauf, Diplomarbeit, Mainz 1997
- 100) P. Kilz, *Labor-Praxis* **16**, 628 (1992)
- 101) P. Kilz, R.-P. Krüger, H. Much, G. Schulz, in: *Polymer Characterization*, T. Provder, Ed. Eds., ACS Advances in Chemistry Series (1995), p. 247
- 102) K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, H. W. Spiess, *Macromolecules* **29**, 5972 (1996)
- 103) S. Ludwig, Diplomarbeit, Mainz 1995
- 104) S. Roos, A. H. E. Müller, M. Kaufmann, W. Siol, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **37(2)**, 704 (1996)
- 105) J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 7697 (1997)
- 106) T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 2216 (1997)
- 107) K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **30**, 7348 (1997)
- 108) E. Riedel, "*Anorganische Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin 1990, p. 652
- 109) W. Wunderlich, *Makromol. Chem.* **177**, 973-989 (1976)
- 110) G. G. Cameron, M. S. Chisholm, *Polymer* **26**, 437 (1985)
- 111) W. Radke, Dissertation, Mainz 1996
- 112) J. Clauss, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **44**, 1 (1993)
- 113) K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, "*Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*", Academic Press, London 1994
- 114) A. V. Dobrynin, I. Y. Erukhimovich, *Macromolecules* **26**, 276 (1993)
- 115) F. S. Bates, *Science* **251**, 898 (1991)
- 116) S. Brinckmann, Dissertation, Mainz 1998
- 117) R. P. Quirk, in: *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Elmsford (1989), p. 1

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mit ihrer Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke ...

Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, für seine Unterstützung und für sein Vertrauen, mir auch den Freiraum für eigene Ideen zu lassen, sowie die Möglichkeit einen Teil meiner Arbeit an der Carnegie-Mellon University in Pittsburgh, Pennsylvania durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Kris Matyjaszewski für die freundliche Aufnahme für mehrere Monate in seinem Arbeitskreis an der Carnegie-Mellon University in Pittsburgh, Pennsylvania und die vielen hilfreichen Diskussionen über die kontrollierte radikalische Polymerisation.

Herrn Dr. Michael Kappl (Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz) für die Aufnahme der AFM-Bilder.

Frau Dr. Katharina Landfester (MPI für Polymerforschung, Mainz) für die Aufnahme der ^1H und ^{13}C Festkörper NMR-Spektren.

Herrn Markus Bach (MPI für Polymerforschung, Mainz) für die Durchführung der SAXS-Messungen.

Herrn Ingo Allmeroth für seine tatkräftige Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Experimente während seiner Ausbildung in unserem Arbeitskreis.

Herrn Jürgen Ludwig für die Anfertigung und Reparatur sämtlicher Glasgeräte.

Herrn Thorsten Scherer für das sorgfältige Korrekturlesen der Doktorarbeit.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Dr. Durairaj Baskaran, Peter Blumers, Jesper Feldthusen, Nicole Gilbert, Markus Hartenstein, Daniela Held, Dr. Thorsten Hofe, Herbert Königsmann, Dr. Andreas Maurer, Dr. Wolfgang Radke, Dr. Zhuang Rugang, Dr. Helmut Schlaad, Bardo Schmitt, Peter Simon und Wolfgang Stauf für ihre stete Hilfsbereitschaft und die freundliche und kollegiale Atmosphäre während der gesamten Doktorarbeit.

Lebenslauf

Name: Sebastian G. Roos
Geburtstag: 10.8.1969
Geburtsort: Frankfurt
Wohnort: Römerwall 61, 55131 Mainz
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1976 - 1980 Besuch der Pestalozzi-Grundschule in Kelkheim/Ts.
1980 - 1986 Besuch des humanistischen Gymnasiums der Bischof-Neumann-Schule in Königstein/Ts.
1986 - 1989 Besuch der Immanuel-Kant-Schule in Kelkheim/Ts.
Juni 1989 Abitur

Studium:

Oktober 1989 Beginn des Chemiestudiums an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
September 1991 Vordiplom in Chemie
August 1992 - März 1993 Auslandssemester an der University of California in Santa Barbara (USA) bei Prof. Dr. J. Israelachvili
Juli 1994 - Dezember 1994 Stipendiat der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
April 1994 - März 1995 Anfertigung der Diplomarbeit in Physikalischer Chemie bei Priv. Doz. Dr. A.H.E. Müller,
Thema: Untersuchungen zur Copolymerisation von n-Butylacrylat und Polymethylmethacrylat-Makromonomeren
März 1995 Diplom in Chemie

Promotion:

April 1995 - Juni 1998 Anfertigung der Doktorarbeit in Physikalischer Chemie bei Prof. Dr. A.H.E. Müller,
Thema: Synthese und Charakterisierung von thermoplastischen Elastomeren auf Basis von PnBuA-g-PMMA Pfropfcopolymeren
August - November 1996 Aufenthalt im Rahmen der Promotion an der Carnegie-Mellon-University of Pittsburgh, Pennsylvania (USA) bei Prof. Dr. K. Matyjaszewski
Juni 1998 Verteidigung der Dissertation