

**Synthese von amphiphilen
Block- und Pfropfcopolymeren mittels
Atom Transfer Radical Polymerization
und Untersuchung ihrer Lösungseigenschaften**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Markus Hartenstein

geboren in Kandel

Bayreuth, Februar 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis August 1999 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und von September 1999 bis Februar 2002 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. A. H. E. Müller angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am 20.02.2002

Erstgutachter: Prof. Dr. A. H. E. Müller

Zweitgutachter: Dr. M. Gradzielski

*“The White Rabbit put on his spectacles. ‘Where shall I begin, please
your Majesty?’ he asked.
‘Begin at the beginning’ the king said, very gravely, ‘and go on till you
come to the end: then stop.’
There was dead silence in the court, whilst the White Rabbit read out
these verses: -“*

*From Alice’s Adventures in Wonderland
by Lewis Carroll (1832-1898)*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1 EINLEITUNG	1
1.1 Polyelektrolyte	1
1.2 Amphiphile Block- und Pfropfcopolymere	3
1.3 Verwendung amphiphiler Copolymere als assoziative Verdickungsmittel	7
1.4 Anwendung amphiphiler Block- und Pfropfcopolymere bei der Emulsionspolymerisation	8
1.5 Lebende und kontrollierte Polymerisationen	10
1.5.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation	12
1.6 Synthese von Pfropfcopolymeren mittels Makromonomer-Methode	15
1.7 Alternative Methoden zur Synthese von Pfropfcopolymeren	19
2 ZIELSETZUNG	20
3 POLYMERCHARAKTERISIERUNG	22
3.1 Bestimmung der MGW durch die GPC	22
3.2 HPLC unter kritischen Bedingungen (LACCC)	26
3.3 2D-Chromatographie (HPLC-GPC)	28
3.4 Statische Lichtstreuung (SLS)	29
3.5 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	32
3.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	33
3.7 Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF)	35
3.8 Hydrodynamische Kapillarfraktionierung (CHDF)	37
3.9 Rheologie	38
4 EXPERIMENTELLER TEIL	40
4.1 Synthese eines OH-funktionalisierten Initiators für die ATRP	40
4.1.1 Reagenzien	40
4.1.2 Versuchsdurchführung	40
4.2 Synthese von Makromonomeren mittels ATRP	41
4.2.1 Reagenzien	41

4.2.2 Syntheseweg	42
4.2.3 Versuchsdurchführung	43
4.3 Synthese von Pfropf- und Blockcopolymeren mittels ATRP	45
4.3.1 Reagenzien	45
4.3.2 Durchführung der Synthese von Pfropfcopolymeren	45
4.3.3 Durchführung der Synthese von Blockcopolymeren	46
4.4 Umsatzbestimmung von niedermolekularem Comonomer und Makromonomer	46
4.4.1 Umsatzbestimmung des niedermolekularen Comonomeren durch GC	46
4.4.2 Umsatzbestimmung des Makromonomeren mittels GPC	47
4.5 Verseifung zu Polyacrylsäure	49
4.6 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation	49
4.7 Geräte und Methoden	50
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
5.1 Synthese und Charakterisierung der Block- und Pfropfcopolymere	55
5.1.1 Synthese und Charakterisierung der Makromonomere	55
5.1.2 Syntheseziel	59
5.1.3 Synthese von Pfropfcopolymeren (PnBA-g-PtBA)	60
5.1.4 Variation verschiedener System-Parameter	61
5.1.5 Kinetik der Copolymerisation	65
5.1.6 Pfropfcopolymere (PnBA-g-PtBA) mit verschiedenen Einbauverhältnissen	67
5.1.7 Pfropfcopolymere (PtBA-g-PnBA) mit verschiedenen Einbauverhältnissen	71
5.1.8 Blockcopolymere (PtBA-b-PnBA) verschiedener chemischer Zusammensetzung	72
5.2 Charakterisierung der Block- und Pfropfcopolymere durch LACCC und 2D-Chromatographie	77
5.2.1 HPLC unter kritischen Bedingungen	77
5.2.2 Charakterisierung mittels 2D-Chromatographie	80
6 LÖSUNGSEIGENSCHAFTEN DER BLOCK- UND PFROPFCOPOLYMERE	85
6.1 Hydrolyse der Block- und Pfropfcopolymere	85
6.2 Dynamische Lichtstreuung	87
6.3 Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung	93
6.4 Neutronenkleinwinkelstreuung	96
6.5 Morphologie der Block- und Pfropfcopolymer-Aggregate	107
6.5.1 Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie	108
6.5.2 Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie	112
6.5.3 Rasterkraftmikroskopie	114
6.6 Zusammenfassende Diskussion	116

6.7 Rheologische Eigenschaften der Pfropfcopolymere PAA-g-PnBA	117
6.8 Anwendung amphiphiler Pfropfcopolymere PnBA-g-PAA als Stabilisatoren der Miniemulsionspolymerisation	bei 122
7 ZUSAMMENFASSUNG	129
8 SUMMARY	132
9 LITERATUR	134

Abkürzungsverzeichnis

A_2	2. Virialkoeffizient
Abb.	Abbildung
AF-FFF	Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
\overline{B}_p	Streulänge pro Masse des Teilchens
\overline{B}_s	Streulänge pro Masse des Solvens
c	Konzentration
CHDF	hydrodynamische Kapillarfraktionierung
CMC	kritische Mizellkonzentration
Cu[I]	Kupfersalz in der Oxidationsstufe I
Cu[II]	Kupfersalz in der Oxidationsstufe II
D	Diffusionskoeffizient
D_{Corona}	Schichtdicke der Corona
DLS	Dynamische Lichtstreuung
dn/dc	spezifisches Brechungsinkrement der gelösten Substanz bei λ_0
D_p	Durchmesser der Latexpartikel
d_{SC}	Abstand zweier Seitenketten
ELSD	verdampfender Lichtstredetektor
f	Initiatoreffektivität
F_i	Funktionalisierungsgrad
g'	Schrumpfungparameter
$g_1(t)$	Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g_2(t)$	zeitabhängige Intensitäts-Korrelationsfunktion
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTP	Gruppen-Transfer-Polymerisation
h	Stunde
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
I	Initiator
I^*	aktivierter Initiator
I_0	Intensität des Primärstrahls

$I(\theta)$,	Intensität des gestreuten Lichtes unter dem Beobachtungswinkel θ
K	Mark-Houwink-Koeffizient; optische Konstante
k_{app}	apparente Geschwindigkeitskonstante
k_H	Huggins-Konstante
Kryo-TEM	Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie
l	Liter
LAC	Flüssigkeitschromatographie
LACCC	Flüssigkeitschromatographie unter kritischen Bedingungen
LCM	large compound micelles
m	Materialkonstante in der Cross-Gleichung
M	Monomer; Molekulargewicht
$M_{0,A}$	Molekulargewicht des Monomers A
$M\Omega$	Megaohm
mbar	Millibar
MGV	Molekulargewichtsverteilung
MI	Makroinitiator
min	Minute
ml	Milliliter
MM	Makromonomer
mol-%	Molprozent
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
M_{Visko}	Molekulargewicht bestimmt über GPC-Viskositäts-Kopplung
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
n_0	Brechungsindex des Lösungsmittels bei I_0
N_A	Polymerisationsgrad des kernbildenden Blocks A
N_B	Polymerisationsgrad des coronabildenden Blocks B
nm	Nanometer
N_p	Zahl der Latexpartikel
$N_{SC,theo}$	theoretische Anzahl der Seitenketten
p	relative Standardabweichung
P^*	aktiviertes Polymerradikal
$P(\theta)$	Formfaktor
PAA	Polyacrylsäure
PEL	Polyelektrolyt
PDI	Polydispersitätsindex
PMDETA	N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin
P_n	Polymerisationsgrad

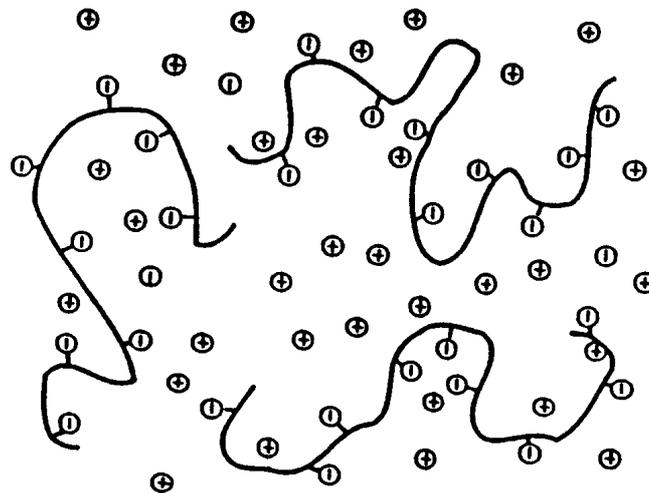
$P_{n,BB}$	Polymerisationsgrad des Rückgrates
$P_{n,SC}$	Polymerisationsgrad der Seitenkette
PnBA	Poly(n-butylacrylat)
Poly-DADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PSSNa	Natrium-Polystyrolsulfonat
PtBA	Poly(t-butylacrylat)
q	Streuvektor
$R(\theta)$	Rayleigh-Verhältnis
r	Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor
R_G	Trägheitsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
r_i	Radius der Kapillare
RI	Brechungsindex
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
R_{Kern}	Radius des Mizellkerns
R_{Schale}	Radius der Corona
s	Sekunde
$S(\theta)$	Strukturfaktor
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
SLS	Statische Lichtstreuung
SSSL	super-strong segregation limit
t	Zeit
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
U	Uneinheitlichkeit
UF	Ultrafiltration
V_e	Elutionsvolumen
V_{Kern}	Volumen des Mizellkerns
V_{mol}	Molvolumen des Blockes A
V_p	Teilchenvolumen
x_{AA}	Molenbruch der Acrylsäure im Copolymer
x_p	Monomerumsatz
Z	Aggregationszahl

\AA	Ångström
α	Dissoziationsgrad; Mark-Houwink-Exponent
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
ΔG	Differenz der freien Enthalpie
ΔP	Differenz der Staudrücke
$\Delta \rho$	Differenz der Streulängendichte von Teilchen und Solvens
γ	Deformation
\dot{g}	Scherrate
η	Viskosität
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
η_0	Nullscherviskosität
η_∞	Grenzviskosität des 2. Newtonischen Plateaus
η_{sp}	spezifische Viskosität
λ_0	Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes
ρ	Streulängendichte
ρ_A	Dichte des Blockes A
θ	Streuwinkel
ω	Frequenz

1 Einleitung

1.1 Polyelektrolyte

Der Begriff Polyelektrolyte (PEL) bezeichnet eine Klasse makromolekularer Verbindungen, deren Kettenmoleküle eine große Anzahl ionisch dissoziierbarer Gruppen tragen, die sich sowohl im Polymerrückgrat als auch in den Seitengruppen befinden können. Löst man einen Polyelektrolyten in einem geeigneten polaren Solvens, meist Wasser, so dissoziiert dieser in hochgeladene Polyionen und eine der Ladung der Polymerketten entsprechenden Zahl entgegengesetzt geladener, niedermolekularer Gegenionen (Schema 1-1). Je nach Art ihrer Dissoziation unterscheidet man zwischen Polysäuren (anionische Polyelektrolyte), Polybasen (kationische Polyelektrolyte) und Polyampholyte¹.



Schema 1-1: Schematische Darstellung gelöster Polyelektrolyt-Moleküle

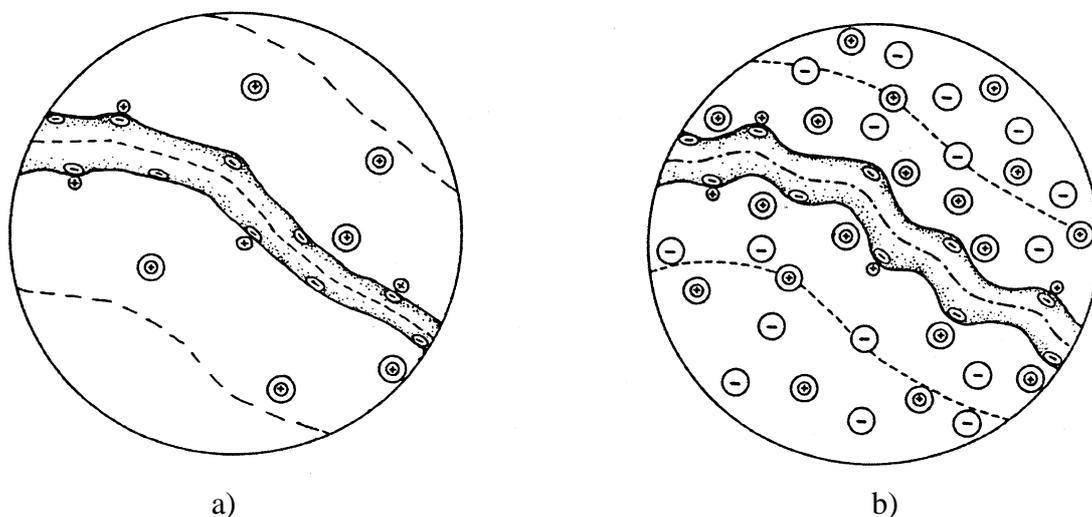
PEL spielen eine wichtige Rolle in vielen biologischen Prozessen. Die Geschichte der PEL begann mit der biologischen Evolution, Nukleinsäuren (DNA, RNA) erfüllen dabei eine wichtige Aufgabe als Träger der Erbinformation und Proteine spielen eine wichtige Funktion bei Stoffwechselprozessen; somit bilden sie die chemische Basis der gesamten lebenden Natur.

In früheren Zeiten gab es vielfältige Anwendungen für natürliche PEL, stellvertretend hierfür sei Kollagen, ein anionisches Polysaccharid, zur Herstellung von Leim und Pektin, das ebenso als Gelbildner und Verdickungsmittel in Nahrungsmitteln Anwendung findet, genannt. Die ersten industriellen Produkte sowie wissenschaftlichen Forschungen über Polyelektrolyte begannen zum Ende des 19. Jahrhunderts. Die erste großtechnische Produktion begann mit der chemischen Modifizierung von Cellulosexanthogenat im Jahre 1889. W. Kossel postulierte elektrostatische Wechselwirkungen zwischen positiven und negativen Ladungs-

trägern als Grund für die Ausfällung einiger wasserlöslicher Proteine. Entscheidende Impulse für eine stetig expandierende Polymertechnologie und –wissenschaft wurden durch die von H. Staudinger um 1920 entwickelten Vorstellungen zum molekularen Aufbau der ‘Makromoleküle‘ begründet.

Heute finden natürliche und synthetische PEL vielseitige industrielle Verwendung, z.B. bei der Veredelung von Oberflächen (Textilien, Papier etc.). Bei der Emulsionspolymerisation spielen sie als Tenside bzw. Stabilisatoren eine Schlüsselrolle², da sie sowohl eine effiziente Stabilisierung während der Polymerisation als auch während der Lagerung gewährleisten. Bei der Wasseraufbereitung werden sie als Flockungsmittel und in der Analytik als Ionenaustauscher eingesetzt. Desweiteren werden sie in der Pharma- und Kosmetikindustrie eingesetzt (Lippenstift, Haarpflegemittel etc.)³.

Obwohl PEL in der Vergangenheit mit den unterschiedlichsten Techniken untersucht wurden, konnte bis heute noch kein umfassendes Verständnis der vielschichtigen Eigenschaften dieser ionischen Makromoleküle entwickelt werden. Ein schwerwiegendes Problem stellt insbesondere das Verständnis der Lösungseigenschaften dieser Substanzklasse dar, da sie sich in einigen wesentlichen Eigenschaften sowohl von ungeladenen Polymeren als auch von niedermolekularen Elektrolyten unterscheiden⁴.



Schema 1-2: Polyelektrolytkette ohne a) und mit b) niedermolekularem Salzzusatz

So kommt es in hochverdünnten Polyelektrolytlösungen mit flexibler Hauptkette, zu einer Änderung der Konformation, wenn die Ionenstärke der Lösung variiert wird⁵. Ohne niedermolekularen Elektrolytzusatz stoßen sich die gleichnamigen Ladungen aufgrund stärkerer intramolekularer Coulomb-Wechselwirkungen ab; diese sowie osmotische Effekte lassen das Polymerknäuel immer stärker aufweiten (Schema 1-2 a). Die an den Polymerketten fixierten Ladungen führen darüber hinaus zu einer immer langreichweitigeren intermolekularen elektrostatischen Abstoßung der Makromoleküle untereinander. Als Folge

dieser intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der gelösten PEL ergibt sich eine völlig veränderte Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Konzentration. Der Zusatz eines niedermolekularen Salzes bewirkt die Abschirmung der Ladungen und induziert eine Änderung der Konformation hin zu einem Gauß-Knäuel, wie es für ungeladene Polymere beobachtet wird (Schema 1-2 b).

Löst man einen PEL in Wasser, so ist der Gegenioneneffekt aufgrund des Elektroneutralitätsprinzip immer zu berücksichtigen. Vom energetischen Standpunkt her ist es günstig, wenn ein Teil der Ladungen in unmittelbarer Nachbarschaft bzw. auf der Oberfläche des Polyions zurückbleibt und somit die apparente Ladung reduziert wird. Physikalisch gesehen arbeiten hier zwei Effekte gegeneinander, auf der einen Seite der Gewinn von elektrostatischer Wechselwirkungsenergie als Folge der Dissoziation, auf der anderen Seite ein Entropieverlust in der freien Energie durch die energetisch ungünstige Anhäufung von Ladung mit zunehmender Dissoziation. Die Theorie der Gegenionencondensation wurde hauptsächlich von Manning ausgearbeitet⁶.

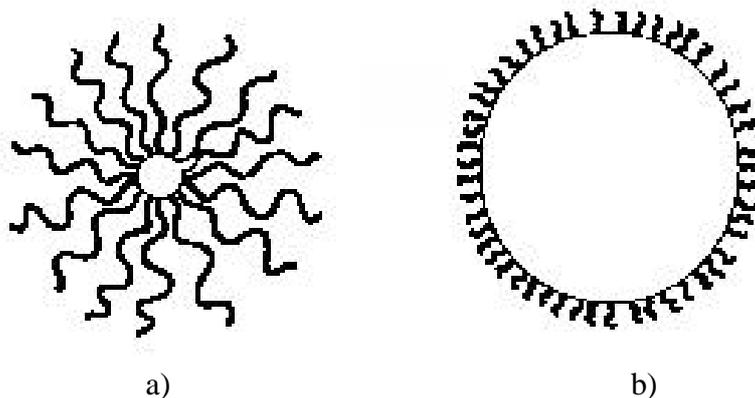
Grundsätzlich unterscheidet man bei dieser Stoffklasse zwischen starken und schwachen PEL. Starke PEL, wie z.B. Na-Polystyrolsulfonat (PSSNa) oder Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (Poly-DADMAC) sind in wässriger Lösung im gesamten pH-Bereich in Makroion und Gegenionen dissoziiert. Dagegen wird bei schwachen PEL wie der Polyacrylsäure (PAA), die im Vergleich zur analogen niedermolekularen Säure einen höheren pK_a -Wert aufweisen, eine Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad α beobachtet. Erklärung hierfür ist die (energetisch ungünstige) Anhäufung von Ladung mit fortschreitender Dissoziation. Der pK_a -Wert hängt ausser von der Elektrostatik auch von auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen, von hydrophoben Wechselwirkungen sowie von den auf der Konformationsänderung der Ketten basierenden Entropieänderung ab⁷. Eine Zugabe von niedermolekularem Salz bewirkt auch in diesem Fall eine Annäherung an das Verhalten ungeladener Polymere.

1.2 Amphiphile Block- und Pfropfcopolymere

Unter amphiphilen Blockcopolymeren versteht man in Analogie zu niedermolekularen Substanzen Polymere, die Blöcke mit unterschiedlicher Polarität besitzen, in der Regel also hydrophile und hydrophobe Blöcke. Aufgrund der stark unterschiedlichen Lösungseigenschaften der beiden Blöcke assoziieren solche Blockcopolymere in selektiven Lösungsmitteln oberhalb einer kritischen Konzentration (CMC = ‚critical micelle concentration‘) zu Multimeren^{8,9}. Dieses Phänomen kann durch verschiedene physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Messung der Oberflächenspannung, der elektrischen Leitfähigkeit oder mittels

Lichtstreuung nachgewiesen werden. Grundsätzlich unterscheidet man zwei verschiedene Formen der Strukturbildung, die “geschlossene“ und die “offene“ Assoziation. Die offene Assoziation ist ein konsekutiver Prozess, bei dem ein Gleichgewicht zwischen dem $(N-1)$ - und dem N -meren besteht, die Größe der Mizellen steigt mit wachsender Polymerkonzentration. Dagegen befinden sich bei der geschlossenen Assoziation N Unimere im Gleichgewicht mit dem entsprechenden N -mer, d. h. die Mizellgröße ist unabhängig von der Polymerkonzentration. Die Uneinheitlichkeit dieser Mizellen ist in der Regel sehr gering, die Anzahl der an einer Mizelle beteiligten Moleküle beträgt zwischen 20 und mehreren 100^{10} . Im Gegensatz zur offenen setzt das Modell der geschlossenen Assoziation die Existenz einer kritischen Mizellkonzentration voraus. Da die meisten Seifen und Tenside eine CMC besitzen, können sie als Assoziante einer geschlossenen Formation betrachtet werden¹¹.

In Abhängigkeit des Lösungsmittels, in dem die Mizellbildung stattfindet, unterscheidet man zwischen Blockionomeren und Blockpolyelektrolyten^{12,13}. In organischen Lösungsmitteln bilden sich Ionomere mit einem ionischen Mizellkern und einer nicht-ionischen Corona aus. In Anlehnung an niedermolekulare Seifen und Tenside werden solche Assoziante als “inverse Mizellen“ bezeichnet. Die physikalischen Eigenschaften dieser Strukturen sind durch kurzreichweitige ionische Wechselwirkungen im Mizellkern bestimmt. In wässrigem Medium oder anderen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante erhält man Mizellen bestehend aus einem hydrophoben Mizellkern und einer hydrophilen Corona. Die Eigenschaften dieser Assoziante werden in erster Linie durch elektrostatische Wechselwirkungen in der Corona und zwischen den Mizellen bestimmt. Somit kann dasselbe Polymer als Polyelektrolyt in wässriger Lösung und als Ionomer in Abwesenheit von Wasser vorliegen¹³.



Schema 1-3: verschiedene Mizellformen: a) Sternmizellen, b) Kurzhaarmizellen

Je nach relativer Sequenzlänge der Blöcke ergeben sich zwei Grenzfälle der Mizellform, die als “sternförmig“ (star micelles) ($R_{\text{Kern}} \ll R_{\text{Schale}}$) oder als “kurzhaarig“ (crew-cut micelles) ($R_{\text{Kern}} \gg R_{\text{Schale}}$) bezeichnet werden können¹⁴ (Schema 1-3). Ist der wasserlösliche Block erheblich länger als der unlösliche Block, so werden sternförmige Strukturen mit einem

kleinen Mizellkern und einer ausgedehnten Corona gebildet^{8,15}. Kurzhaarmizellen dagegen besitzen aufgrund ihrer relativ langen wasserunlöslichen Blöcke einen umfangreichen Kern und eine kleine Corona¹⁶⁻¹⁸.

Grund der Aggregation von amphiphilen Polymeren ist die hohe Unverträglichkeit der verschiedenen Blöcke. Daraus resultiert ein Entropiegewinn bei der Aggregation¹⁹. Eine attraktive Kraft ergibt sich durch hydrophobe Wechselwirkungen, die aus einer Strukturänderung in Wasser resultieren. Dabei bilden die hydrophoben Teile den Mizellkern aus.

In der Literatur findet sich eine große Vielzahl an Publikationen über die Mizelleigenschaften von Zweiblockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln in fast allen erdenklichen Blockkombinationen und Lösungsmitteln^{9,20}. Wegweisende theoretische Arbeiten zum Verhalten amphiphiler Zweiblockcopolymere in selektiven Lösungsmitteln stammen von de Gennes²¹, Leibler/Orland/Wheeler²² sowie von Noolandi et al.²³. So wurden verschiedene Modelle entwickelt, um das Aggregationsverhalten von Blockcopolymermicellen in Abhängigkeit ihrer Blocklänge zu untersuchen. Der Grenzfall einer extrem starken Segregation zwischen den beiden Blöcken wird als "super-strong segregation limit" (SSSL)²⁴ bezeichnet, d.h. im Mizellkern befinden sich nur A-Blöcke, die Corona besteht ausschließlich aus lösungsmittelgequollenen B-Blöcken und im Restlösungsmittel befinden sich keine Blockcopolymerketten. Förster et al.²⁵ finden für solche Systeme die folgende Abhängigkeit der Aggregationszahl Z von den Polymerisationsgraden N_A und N_B des kernbildenden (A) und des coronabildenden (B) Blocks:

$$Z \sim N_A^2 \cdot N_B^{-0.8} \quad \text{Gl. 1-1}$$

Bestätigung für diese Theorie fanden Schuch et al.²⁶ auch für das System Polyisobutylen-block-Polymethacrylsäure, wobei konkrete Aussagen bezüglich der Aggregationszahl Z , des Mizellkernradius R_{Kern} und der Schichtdicke der Corona D_{Corona} getroffen werden konnten. Da der kernbildende Block stark hydrophob und eine Quellung daher vernachlässigbar ist, wurde für die Dichte des Kerns die Bulkdicke von Polyisobutylen mit 1 g/cm^3 angenommen. Der Radius des hydrophoben Kerns berechnet sich über dessen Volumen,

$$V_{\text{Kern}} = (4\pi/3)R_{\text{Kern}}^3 = ZV_{\text{mol}} = ZM_{0,A}N_A / \rho_A \quad \text{Gl. 1-2}$$

wobei V_{mol} dem molaren Volumen des Blockes A und $M_{0,A}$ dem Molekulargewicht einer Monomereinheit entspricht. Durch Umstellung der Gleichung 1-2 erhält man:

$$R_{\text{Kern}} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{M_{0,A}}{\rho_A} N_A Z \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 1-3}$$

Die Schale bzw. Corona besteht aus mehr oder weniger gestreckten Polymerketten, die Schichtdicke der Corona ist dabei gegeben als $D_{\text{Corona}} = R_h - R_{\text{Kern}}$, wobei der Mizellradius R_h mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) erhalten wird. Entsprechend der durch Förster et al.²⁵ gegebenen Aggregationszahl Z (Gl. 1-1) berechnet sich die Schichtdicke der Corona zu

$$D_{\text{Corona}} = D_0 Z^{0.2} N_B^{0.6} = D_0 N_A^{0.4} N_B^{0.44} \quad \text{Gl. 1-4}$$

Während bei der Berechnung der Aggregationszahl von Förster et al.²⁵ der hydrophobe Block viel stärker gewichtet ist, ergeben sich bei der Berechnung der Schichtdicke der Corona vergleichbare Abhängigkeiten von hydrophilem und hydrophobem Block.

Eisenberg et al.²⁷ haben für Polystyrol-block-Polyacrylsäure und Polystyrol-block-Polyethylenoxid mit hohem Polystyrol-Anteil, die sogenannte Kurzhaarmizellen ausbilden, für den Radius des Mizellkerns experimentell die Beziehung

$$R_{\text{Kern}} \sim N_A^{-0.15} \cdot N_B^{0.4} \quad \text{Gl. 1-5}$$

gefunden, aus der sich für die Aggregationszahl der deutlich abweichende Zusammenhang

$$Z \sim N_A^{-0.45} \cdot N_B^{0.2} \quad \text{Gl. 1-6}$$

ergibt. Diese völlig andere Abhängigkeit, bei der insbesondere der relative Einfluss des hydrophilen Blocks stärker betont wird, erklärt sich dadurch, dass die Aggregate irgendwann im Verlauf des Herstellungsprozesses "einfrieren", weil die Glasstemperatur des Polystyrol die Raumtemperatur überschreitet. Für die stark asymmetrischen Systeme beobachten Eisenberg et al.^{28,29} das Auftreten verschiedenster Aggregate nur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Zweiblockcopolymeren. So finden sie mit abnehmendem Anteil des hydrophilen Blocks Übergänge von Kugelmizellen über Stäbchen über Lamellen zu Vesikeln. Unter geeigneten Bedingungen beobachten sie auch inverse Mizellen und große Mizellcluster, sogenannte "large compound micelles" (LCM). Oft liegen verschiedene Strukturen auch nebeneinander in derselben Lösung vor.

Untersuchungen zum Lösungsverhalten amphiphiler Pfropfcopolymeren in wässriger Lösung sind in der Literatur bisher kaum beschrieben. Chiu et al.³⁰ beschreiben die Synthese und Charakterisierung amphiphiler Polyethylenglykol-Pfropfcopolymeren mit hydrophobem Stearyl-methylmethacrylat-Rückgrat. Die Veränderung der Mizellgröße wurde mittels dynamischer Lichtstreuung überprüft; mithilfe der statischen Lichtstreuung wurden die zugehörigen Molekulargewichte bestimmt. Die Einlagerung von Pyren im Mizellkern konnte

im UV-Spektrometer verfolgt werden. Potentielle Anwendungen bieten sich für solche Substanzen als sogenannte “Drug Carriers“.

Selb und Gallot^{31,32} haben das Verhalten von amphiphilen Block- und Pfropfcopolymeren Polystyrol-block-Poly(4-vinylpyridin) und Polystyrol-graft-Poly(4-vinylpyridin) (nach der Quaternisierung des Stickstoff-Atoms mit Ethylbromid) in wässrig methanolischer Lösung untersucht. Unter Variation der Lösungsmittelzusammensetzung wurden die Molekulargewichte der Pfropfcopolymere mittels statischer Lichtstreuung bestimmt; diese waren über den gesamten Messbereich konstant. Das Ausbleiben der Mizellbildung, wie es für die Blockcopolymere mit steigendem Wassergehalt beobachtet wurde, erklärten sie mit der Struktur des Pfropfcopolymeren. Das hydrophobe Rückgrat, das mit steigendem Wassergehalt immer mehr kollabiert, wird effizient durch die wasserlöslichen Seitenketten gegen das “Nicht-Lösungsmittel“ abgeschirmt. Somit kann das wasserunlösliche Polystyrol (sowie das gesamte Pfropfcopolymer) als Unimer in Lösung bleiben.

In keiner der bisherigen Arbeiten über amphiphile Pfropfcopolymere ist jedoch der Einfluss der Topologie auf das Lösungsverhalten eingehend untersucht worden. Im Zuge dieser Arbeit wird durch den direkten Vergleich mit amphiphilen Blockcopolymeren ähnlicher chemischer Zusammensetzung der topologische Einfluss herausgestellt.

1.3 Verwendung amphiphiler Copolymere als assoziative Verdickungsmittel

Wasserlösliche Polymere gewinnen immer mehr an Bedeutung, da das Arbeiten in wässrigen Systemen einige grundsätzliche Vorteile gegenüber den traditionellen lösungsmittelbezogenen Synthesen bietet. Auf Grund der guten Umweltverträglichkeit sowie der einfachen Verfügbarkeit werden wässrige Systeme heute schon bei einer Vielzahl von technologischen Prozessen eingesetzt³³. So gewinnen auch neuartige Materialien auf der Basis von supramolekularer Selbstorganisation zunehmend an Bedeutung. Solche Systeme haben entscheidende Vorteile gegenüber herkömmlichen Produkten auf Grund ihrer Eigenschaft, reversible Netzwerke oder Gele auszubilden^{34,35}. Die makroskopischen Eigenschaften dieser Materialien (Viskoelastizität, Transparenz, Konduktivität, usw.) können dabei auf molekularer Ebene durch Modifikation des Molekulargewichtes, der chemischen Zusammensetzung sowie der Topologie kontrolliert werden. Vielfältige industrielle Anwendungen ergeben sich für diese Produktklasse als Klebstoffe, Adsorptionsmittel, Beschichtungsmaterialien, bei der tertiären Erdölförderung, in der Abwasserreinigung, u.v.m.. Ebenso genügen geringe Mengen solcher

Substanzen, die Viskosität einer wäßrigen Lösung um Größenordnungen zu verändern^{36,37}. Die Selbstorganisation dieser makromolekularen Systeme wird über Coulomb-Wechselwirkungen, H-Brückenbindungen, van der Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen gesteuert.

Eine interessante Substanzklasse dieser sogenannten “assoziativen Polymere“ bilden geladene Block- und Pfropfcopolymere (Ionomere, Polyelektrolyte, Polyampholyte). Löst man solche Substanzen in Wasser, so bilden sich über hydrophobe Assoziation verschiedener Polymerketten vernetzte Strukturen aus, die zu einem enormen Anstieg der Viskosität führen. Solche Strukturen weisen ein ähnliches Verhalten wie höhermolekulare Homopolymere auf. Vielfältige Untersuchungen wurden bisher an amphiphilen ABA-Dreiblockcopolymeren³⁸⁻⁴⁰, bei denen der Mittelblock hydrophil ist, durchgeführt. Tsitsilianis et al.⁴¹ haben das rheologische Verhalten endfunktionalisierter Polyelektrolyte mit kurzen Styrolblöcken untersucht. Bei kleinen Polymerkonzentrationen bilden sich dabei lose Mizellcluster aus, während bei höherer Konzentration ein gelartiges Verhalten auftritt. Unter der Einwirkung eines Scherfeldes können die physikalischen Bindungen reversibel aufgebrochen werden. Konformationsänderungen können auch durch andere äußere Impulse ausgelöst werden. So haben Hourdet et al.⁴² die Mikrophasenseparation bei Pfropfcopolymeren PAA-g-PEO in Abhängigkeit der Temperatur und der Salzzugabe mittels Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Bei höherer Temperatur und/oder Salzkonzentration bilden die PEO-Seitenketten mikrophasenseparierte Domänen aus. Auch durch die Änderung des pH-Wertes lassen sich solche Effekte erreichen. Gerade amphotere Copolymere erfahren konformationelle Veränderungen bzw. Phasenübergänge durch Variation der H^+ -Konzentration^{33,43}.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die wäßrigen Lösungen der synthetisierten Pfropfcopolymere mit hydrophilem Rückgrat und hydrophoben Seitenketten (PAA-g-PnBA) bei einer veränderbaren Schubspannung vermessen. Dabei wurde sowohl die Polymerkonzentration als auch der pH-Wert der Lösung verändert.

1.4 Anwendung amphiphiler Block- und Pfropfcopolymere bei der Emulsionspolymerisation

Eine wichtiger Anwendungsbezug von amphiphilen Block- und Pfropfcopolymeren stellt die Synthese von Polymerdispersionen über die Emulsionspolymerisation dar. Hierbei wird die Herstellung von Polymerblends aus dem Emulsionspolymerisat und dem als Tensid eingesetzten Block- bzw. Pfropfcopolymeren als wichtiges Teilziel angesehen. Die direkte Herstellung von Polymerblends durch das Verfahren der Emulsionspolymerisation wäre ein

wesentlicher technologischer Fortschritt, weil dadurch Verfahrensschritte wie das Mischen verschiedener Polymere überflüssig würden.

Bei der traditionellen Emulsionspolymerisation, wie sie sich durch die Smith-Ewart-Theorie² beschreiben lässt, nimmt der Dispergator bzw. Stabilisator eine Schlüsselrolle ein. Er ist sowohl beim Nukleierungsschritt beteiligt, als auch beim weiteren Wachstum der Partikel in Folge des fortschreitenden Monomerumsatzes. Die letztendlich gebildete Zahl von Latexpartikeln (N_p) ist somit direkt proportional zur anfänglichen Tensid-Konzentration. Ebenso übernimmt das Tensid eine wichtige Funktion bezüglich der Stabilität der Latexpartikel sowie deren Haltbarkeit. Klassische Tenside wie Natriumdodecylsulfat (SDS), aufgebaut aus einem hydrophoben Schwanz und einer hydrophilen Kopfgruppe, stabilisieren die Partikel auf Grund der elektrostatischen Abstoßung. Setzt man dagegen nichtionische Tenside mit einem hydrophilen Block aus Polyethylenoxid ein, so verhindert ein sterischer Effekt die Koagulation bei Elektrolytzugabe, Scherung oder Tau-Gefrier-Zyklen. Darüber hinaus hängt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen von der Gesamtzahl der Latexpartikel ab, das Tensid beeinflusst damit insgesamt die Kinetik der Polymerisation.

Neben den klassischen ionischen und nichtionischen Tensiden hat sich das Konzept von polymeren Dispergatoren, das von Strauss und Mitarbeitern schon vor 50 Jahren auf der Basis von Polyvinylpyridin⁴⁴ untersucht wurde, zu einem anwendungsorientierten Forschungsgebiet mit einer Vielzahl von Publikationen und Patentanmeldungen entwickelt. Da sich solche Polymere in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, ihr Molekulargewicht und ihre Topologie abstimmen lassen, ergibt sich eine überragende Anzahl verschiedener Strukturen. Eine Vielzahl von nichtionischen Block- und Pfropfcopolymeren, hauptsächlich auf der Basis von Polyethylenoxid, wurden als Tenside eingesetzt und ausführlich auf ihre Struktur/Eigenschafts-Beziehung untersucht⁴⁵. Auch amphiphile Polyelektrolyte mit unterschiedlicher Architektur und chemischer Zusammensetzung wurden als Dispergatoren bei der wässrigen Emulsionspolymerisation eingesetzt. Die Wirkungsweise dieser Tenside erfolgt aus einer Kombination von elektrostatischer und sterischer Wechselwirkung, ein Effekt, der unter dem Namen "elektrosterische Stabilisierung" bekannt ist⁴⁶. Die am häufigsten untersuchten Systeme aus dieser Substanzklasse sind amphiphile Blockcopolymere, während nur wenige Arbeiten mit Pfropfcopolymeren bekannt sind. Im Gegensatz zu Blockcopolymeren, zu deren Herstellung man auf eine kontrollierte Polymerisationstechnik zurückgreifen muss, sind amphiphile Pfropfcopolymere auch über die konventionelle radikalische Polymerisation zugänglich. Damit erhöht sich die Attraktivität dieser Species für industrielle Anwendungen.

Polymere Dispergatoren weisen einige grundsätzliche Vorteile gegenüber den klassischen Tensiden auf. So können sie bei niedrigerer Konzentration als die klassischen Tenside eingesetzt werden⁴⁷⁻⁴⁹. Darüber hinaus haben solche amphiphilen Makromoleküle auf Grund ihrer geringeren Mobilität einen Vorteil bei Anwendungen in der Beschichtungsindustrie. Konventionelle Tenside migrieren auf Grund ihrer erhöhten Mobilität zur Oberfläche des

Polymerfilms; durch die damit verbundene Zunahme der Hydrophilie an der Grenzfläche zum umgebenden Medium verschlechtern sich die Materialeigenschaften⁵⁰.

1.5 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^{51,52}. In Abwesenheit von Übertragungs- oder Abbruchreaktionen wurde die Synthese von Blockcopolymeren mittels sequentieller Monomerzugabe ermöglicht, wobei weder eine Molekulargewichtskontrolle noch eine enge Molekulargewichtsverteilung durch diesen Mechanismus sichergestellt werden können. Grundsätzliche Voraussetzungen dafür sind, dass die Geschwindigkeit der Initiierung und die Gleichgewichtskonstante für den Austausch zwischen aktiver und deaktivierter Species grösser sein müssen, als die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums⁵³⁻⁵⁵. Werden diese Kriterien beachtet, können wohldefinierte Blockcopolymere, in denen verschiedene Monomere mit unterschiedlichen Eigenschaften in einem Polymer vereinigt sind, synthetisiert werden. Dadurch lassen sich Kunststoffe mit amphiphilen, thermoplastisch-elastomeren oder schlagzäh-modifizierenden Eigenschaften synthetisieren. Nicht nur die Verknüpfung verschiedener Eigenschaften, sondern auch die Synthese neuer Strukturen (Sterne, Pfropfcopolymere und Netzwerke)⁵⁶⁻⁵⁸ mit gezielten Endgruppen („telechele“ Polymere und Makromonomere)⁵⁹ wird ermöglicht.

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 Zugabe eines geeigneten Reagenses abgebrochen.

Eine Polymerisation wird dann lebend genannt, wenn keine Übertragungs- und Abbruchreaktionen während der Polymerisation stattfinden können⁶⁰. Dadurch ist die Anzahl wachstumsaktiver Zentren immer gleichbleibend.

$$[P^*] = \sum_i [P_i^*] = \text{const.} \quad \text{Gl.}$$

1-9

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.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_{app} \cdot [M] \quad \text{Gl.}$$

1-10

Eine Integration liefert:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t \quad \text{Gl.}$$

1-11

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 :

$$P_n = \frac{\text{Konzentration an umgesetzten Monomer}}{\text{Konzentration an Polymerketten}} = \frac{[M]_0 \cdot x_p}{[P]}, \quad \text{Gl.}$$

1-12

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-Verteilung⁶¹, die Uneinheitlichkeit U bzw. der Polydispersitätsindex PDI des Polymeren ergibt sich zu

$$U = PDI - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \approx \frac{1}{P_n} \ll 1, \text{ für } P_n \gg 1. \quad \text{Gl. 1-13}$$

Der beste Weg die oben beschriebenen Theorien experimentell nachzuvollziehen besteht darin, mittels einer Kinetik die Entwicklung des Molekulargewichtes, der Molekulargewichtsverteilung sowie der entsprechenden Enduppen mit dem Umsatz zu verfolgen. Wohldefinierte Systeme sollten sich durch die folgenden Kriterien auszeichnen:

Eine Kinetik erster Ordnung bzgl. des Monomerverbrauchs sollte linear sein bei einer halblogarithmischen Auftragung von $(\ln[M_0]/[M])$ gegen die Zeit; die Beschleunigung in einer solchen Auftragung kann auf eine langsame Initiierung hindeuten, wohingegen eine Verlangsamung auf Abbruchreaktionen oder Desaktivierung des katalytischen Systems hindeutet.

Lineare Zunahme des Molekulargewichtes mit dem Umsatz: Sind die Molekulargewichte kleiner als zuvor errechnet, weist dies auf Übertragungsreaktionen hin; sind sie dagegen höher, so deutet dies auf unvollständige Initiierungs- oder Kopplungsreaktionen hin (in vielen Fällen gerade doppelt so hoch auf Grund bimolekularer Radikalkopplung)

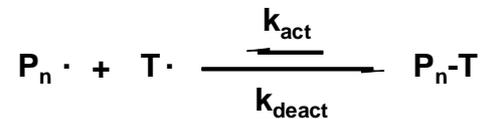
Molekulargewichtsverteilungen sollten bei Systemen mit schneller Initiierung und schnellem Austausch im Verlaufe der Polymerisation enger werden; dagegen werden sie als Folge signifikanter Kettenabbruchreaktionen (Übertragung, Back-Biting, etc.) breiter.

1.5.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation

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 aus⁶⁰.

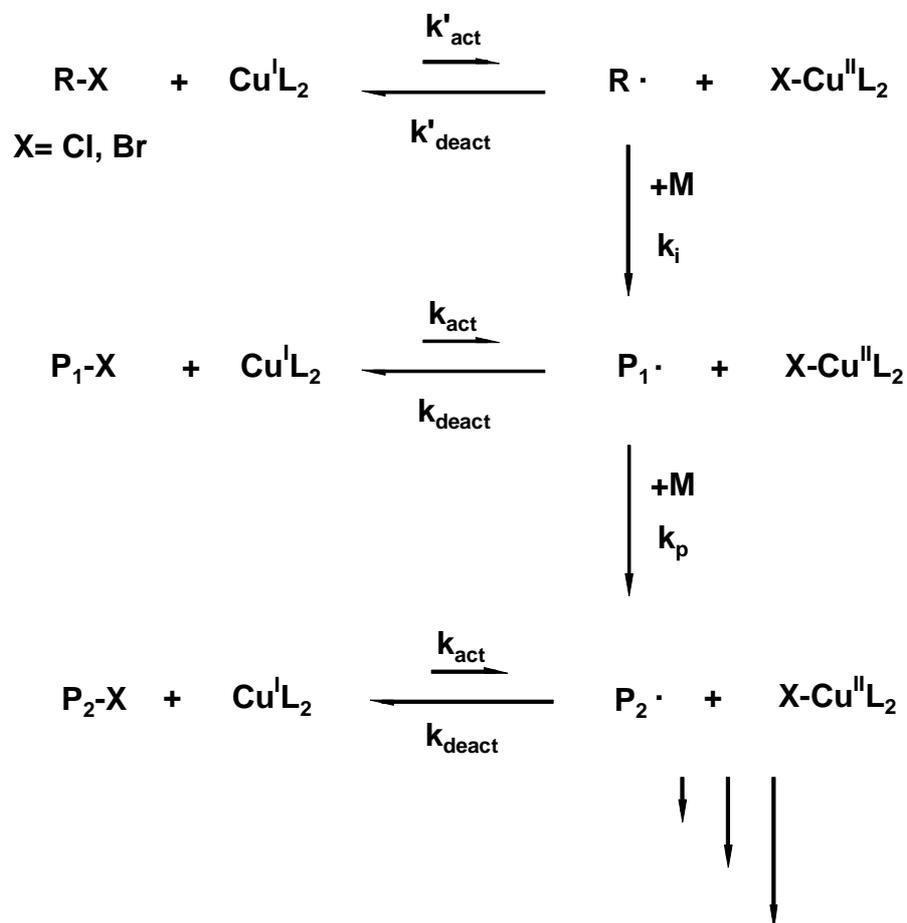
Doch es ist gelungen, die Abbruchreaktionen zumindest so zu unterdrücken, dass sie nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Die Eigenschaften oder Strukturen der erhaltenen Polymere werden durch diese Nebenreaktionen kaum beeinflusst, weshalb man zwar keine „lebende“ Polymerisation hat, aber die Kontrolle über den Polymerisationsgrad und den PDI erlangt (Gl. 1-10), wodurch das industrielle und wissenschaftliche Interesse an dieser Polymerisation enorm groß ist⁶²⁻⁶⁵. Der 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 1-4). Die wachsende Polymerkette reagiert reversibel mit einem stabilen Radikalfänger T• (z.B. Nitroxyl-Radikale^{62,66}, Dithiocarbamate⁶⁷, Trityl-⁶⁸, Benzhydryl-Derivate⁶⁹ oder Kobalt-Porphyrin-Alkyle^{62 70 71} unter Rekombination zu einer geschützten Polymerkette.



Schema 1-4: Reversible Desaktivierung durch stabile Radikale

Auf Basis der reversiblen Desaktivierung beruht auch das System der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), das im Jahre 1995 von K. Matyjaszewski⁷²⁻⁷⁴ entdeckt wurde (Schema 1-5).



Schema 1-5: Initiierungs- und Wachstumsschritt mit zugehörigem Gleichgewicht der aktiven und desaktivierten Polymere bei der ATRP

Dabei wird ein Metallion zur Übertragung des Halogens verwendet; die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogenid-Bindung wird durch einen Kupferkomplex erreicht, der unter Oxidation das Halogenid bindet. Als Liganden werden verschiedene Amine, wie Bipyridin (bipy)⁶³ oder substituierte Bipyridine, wie 4,4'-di-(5 Nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy) bzw.

4,4',4''-tris-(5 Nonyl)-2,2':6',2''-terpyridin (tNbipy)⁷⁵ verwendet. Ebenso eignen sich mehrzählige Amine wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA), N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) bzw. 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin (HMTETA)⁷⁶, die das Kupferatom in Lösung bringen und so komplexieren, dass es noch ein Halogenid aufnehmen kann⁷⁷. Die Wahl des Liganden hängt in entscheidendem Maße vom jeweiligen Polymerisationssystem ab; in Anwesenheit von Bipyridin kommt es bei einer Vielzahl von Monomeren zu einer teilweise heterogenen Katalyse. Als Folge der Löslichkeitsprobleme des Cu[I]- bzw. Cu[II]-Komplexes erhält man eine schlechte Polymerisationskontrolle mit geringer Initiatoreffektivität und breiten Molekulargewichtsverteilungen. Dagegen eignet sich der Einsatz von PMDETA als Ligand für eine Vielzahl von

Meth(acrylaten)^{78,79}, Polymere mit vorherbestimmtem Molekulargewicht und engen Verteilungen können somit synthetisiert werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit dem Liganden PMDETA gearbeitet, bei einem molaren Kupfer-Ligand-Verhältnis von 1:1 können optimale Ergebnisse erzielt werden⁸⁰.

Als Initiatoren werden dabei Alkylhalogenide, Benzylhalogenide⁸¹ und Tosylate^{81,82} verwendet, die mit dem Kupferkomplex in gleicher Weise reagieren, wie dies bei den Polymeren vonstatten geht. Erfahrungsgemäß sollte die Struktur des Initiators immer der deaktivierten Struktur der makromolekularen Species ähnlich sein⁸³. So erfolgt die Initiierung von Acrylaten durch Methyl-2-bromopropionat quantitativ⁶³, die Geschwindigkeitskonstante für die Aktivierung des Initiators liegt dabei in der gleichen Größenordnung wie die des Wachstumsschrittes. Ist die Aktivierung des Initiators viel größer als die der deaktivierten Species so kommt es zu einer Dimerisierung der Initiarradikale, als Folge derer die Initiatoreffektivität sinkt und die Cu[II]-Konzentration ansteigt⁸³. In Ausnahmefällen, wenn die Tendenz zur Dimerisierung relativ gering ist, wie bei Tosylaten⁸², können solche Systeme trotzdem erfolgreich bei der ATRP eingesetzt werden.

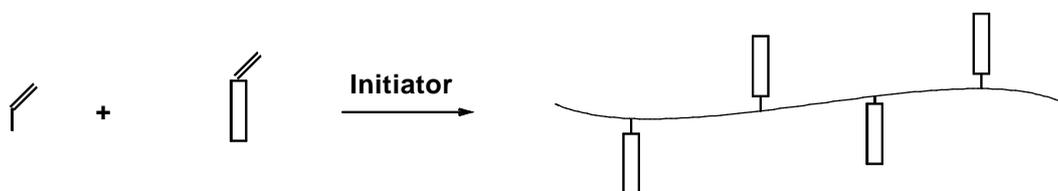
Mithilfe der ATRP ist es möglich, eine Vielzahl von (funktionellen) Monomeren zu synthetisieren, was diesen neuartigen Polymerisationstyp gerade für industrielle Anwendungen sehr attraktiv macht. Allerdings wird sich dieses System erst dann in industriellem Maßstab durchsetzen, wenn es mit einfachen Mitteln gelingt, den Kupferkomplex quantitativ aus der Reaktionslösung zu entfernen. In vielen Bereichen (Lebensmittel-verpackungen, Arzneimittel, etc.) können die Produkte nur dann eingesetzt werden, wenn sie schwermetallfrei sind. Erste Lösungen für dieses Problem zeichnen sich bereits ab; so ist es Haddleton et al.⁸⁴ gelungen, Methylmethacrylat in Anwesenheit eines immobilisierten Kupferkomplexes zu polymerisieren. Der Komplex wird über die Umsetzung amino-funktionalisierter Silica- bzw. Polystyrol-Partikel mit Pyridin-2-aldehyd (Schiffsche-Base) erhalten. Nach Beendigung der Polymerisation setzt sich der Katalysator am Boden ab und kann nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung (unter Sauerstoffausschluss) mehrmals wiederverwendet werden. Ebenso ist die quantitative Abtrennung des Katalysators in Anwesenheit eines ionischen

Lösungsmittels möglich⁸⁵. Dabei wird die Polymerisation von Methylmethacrylat in einem 1 : 1-Gemisch bestehend aus 1-Butyl-3-methylimidazol und Phosphorhexafluorid durchgeführt. Nach der Polymerisation kann das kupfersalzfreie Polymer durch Ausschütteln mit Toluol erhalten werden. Noch einfacher funktioniert das System der Firma RohMax GmbH⁸⁶, dabei wird die Polymerisation in einem Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r < 4$) durchgeführt. Nach der Polymerisation wird der Katalysator unter Sauerstoffzufuhr oxidiert und durch Abzentrifugieren oder Filtrieren quantitativ abgetrennt.

Ähnlich wie bei der anionischen Polymerisation, der man auf Grund der hohen Reinheit der Ausgangssubstanzen kaum Chancen für eine industrielle Anwendungen eingeräumt hatte, wird sich auch das System der kontrollierten radikalischen Polymerisation durchsetzen. Für die Herstellung von Modellsystemen mit unterschiedlicher Topologie (Blockcopolymere, Pfropfcopolymere, hyperverzweigte Polymere, etc.) ist es schon heute allen anderen Methoden, auf Grund der geringen Anforderungen bzgl. der Reinheit der Ausgangssubstanzen, überlegen.

1.6 Synthese von Pfropfcopolymeren mittels Makromonomer-Methode

Pfropfcopolymere werden durch die Makromonomer-Methode zugänglich, ein Mechanismus der auch als “grafting-through“ bezeichnet wird. Makromonomere 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. Verschiedene Techniken können für die Synthese dieser Species eingesetzt werden.



Schema 1-6: Darstellung von Pfropfcopolymeren mithilfe der Makromonomer-Technik

Anfang der 80er Jahre synthetisieren Schulz und Milkovich durch anionische Polymerisation von Styrol engverteilte methacryloyl-terminierte Makromonomere; dazu wurde Styrol mit *sec*-BuLi intiiert und nach Beendigung der Polymerisation durch Zugabe von Ethylenoxid endfunktionalisiert. Durch die verringerte Basizität der Endgruppe verläuft die Umsetzung mit

Methacrylsäurechlorid praktisch ohne Nebenreaktionen, sodass die synthetisierten Makromonomere einen hohen Funktionalisierungsgrad und einen kleinen Polydispersitätsindex besitzen. Diese wurden durch verschiedene Techniken, wie konventionelle Radikalik in Lösung, wässrige Suspension oder Emulsion mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert⁸⁷. Setzt man das Makromonomer mit seinem korrespondierenden niedermolekularen Monomer um, führt dies zur Klasse der Kammpolymere⁸⁸. Bei der Polymerisation mit nicht identischen Monomeren werden Pfropfcopolymere erhalten; so erhält man bei der Umsetzung von MMA-Makromonomeren mit n-Butylacrylat Polymere mit thermoplastisch elastomeren Eigenschaften⁸⁹. Auch die Gruppentransferpolymerisation (GTP) eignet sich zur Synthese von

Makromonomeren, wobei ein trimethylsilylierter funktionalisierter Initiator eingesetzt wird. Bei der Homopolymerisation der Makromonomere erhält man polymere Bürsten, steife, stäbchenförmige Strukturen⁹⁰⁻⁹².

Der einfachste Weg Makromonomere mittels Atom Transfer Radical Polymerization ATRP herzustellen ist der Einsatz funktioneller Initiatoren. Matyjaszewski et al.⁹³ polymerisierten Styrol mit Vinylchloracetat als Initiator; auf Grund der stark unterschiedlichen Copolymerisationsparameter der beiden Monomere können dabei Polystyrol-Makromonomere mit einer polymerisierbaren Vinylacetatendgruppe synthetisiert werden. Im nächsten Schritt werden die Makromonomere mit N-Vinylpyrrolidon mittels konventioneller Radikalik copolymerisiert. Ebenso werden durch den Einsatz eines OH-funktionalisierten Initiators wohldefinierte funktionalisierte Polymere erhalten, die üblicherweise eine terminale Halogenfunktion besitzen. Um Makromonomere zu erhalten, die mittels ATRP (co)polymerisiert werden können, ist es erforderlich die terminale Br-Funktion zu reduzieren und durch Wasserstoff zu ersetzen⁹⁴; ansonsten erhält man "Makroinimere", die sowohl eine Initiatorfunktion als auch eine polymerisierbare Gruppe besitzen und zu hyperververzweigten Strukturen führen⁹⁵. Durch diese neue Synthesestrategie gelingt die Synthese eines quantitativ OH-funktionalisierten (Meth)acrylates mit Wasserstoff-Endgruppe in einem Reaktionsschritt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird die polymerisierbare Funktion durch eine Veresterung mit Methacryloylchlorid eingeführt. Durch Copolymerisation mit geeigneten Comonomeren bietet sich ein einfacher Zugang zu amphiphilen Pfropfcopolymeren.

Wird bei der Copolymerisation ebenso eine kontrollierte Polymerisations-Technik benutzt, so kann der Polymerisationsgrad des Kettenrückgrats $P_{n, BB}$ durch das molare Verhältnis von Makromonomer und Comonomer zum Initiator sehr genau eingestellt werden, sofern die Initiatoreffektivität nahe bei eins liegt. Unter den gegebenen Synthesebedingungen für das in dieser Arbeit vorliegende System kann man von einer quantitativen Initiierung ausgehen, dem entsprechend gilt:

$$P_{n, BB} = ([M]_0 + [MM]_0) / [I]_0 \quad \text{Gl.}$$

Ebenso kann die Länge der Seitenketten durch die Synthesebedingungen der Makromonomere exakt gesteuert werden:

$$P_{n,SC} = [M]_0 / [I]_0 \quad \text{Gl. 1-15}$$

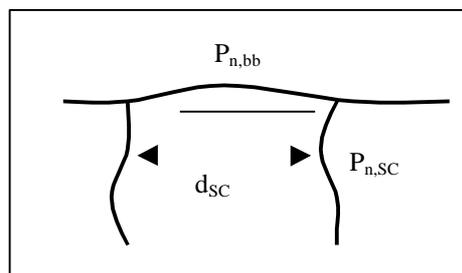
Der Abstand zweier benachbarter Seitenketten d_{SC} (Spacing) im Pfropfcopolymer wird durch das molare Verhältnis von Makromonomer zu Comonomer, sowie die entsprechenden Copolymerisationsparameter festgelegt:

$$d_{SC} = [M]_0 / [MM]_0 \quad \text{Gl. 1-16}$$

Die daraus resultierende theoretische Anzahl der Seitenketten $N_{SC,theo}$ kann entweder aus dem molaren Verhältnis von Makromonomer zu Initiator errechnet werden oder man setzt den Polymerisationsgrad des Kettenrückgrats zum Abstand der Seitenketten ins Verhältnis:

$$N_{SC,theo} = [MM]_0 / [I]_0 = P_{n,BB} / d_{SC} \quad \text{Gl. 1-17}$$

Die Struktur des Pfropfcopolymeren mit den einzelnen Variablen wird in Schema 1-7 dargestellt:



Schema 1-7: Definierte Architektur des Pfropfcopolymeren, wie sie sich aus den Versuchsbedingungen ergibt.

Das Einbauverhältnis von Makromonomer und Comonomer unterliegt dabei den jeweiligen Copolymerisationsparametern. So hat W. Radke⁸⁸ bei der Synthese von PMMA-Kammpolymeren festgestellt, dass die Reaktivität der Makromonomere mit steigendem Molekulargewicht auf Grund der höheren Viskosität abnimmt. Gleiches fanden auch Tsukahara et al.⁹⁶ bei der Copolymerisation von methacryloyl-terminiertem Polystyrol mit MMA sowie Xie und Zhou⁹⁷ bei der Copolymerisation von PMMA-Makromonomeren mit nBA. Dieser Effekt wird bei genügend großem Seitenkettenabstand gering. Mit zunehmendem Abstand der Seitenketten voneinander nimmt auch die Reaktivität der Makromonomere wieder zu⁸⁸. Dies kann anhand des Segmentdichtemodells beschrieben werden, bei dem die sterische Abschirmung des freien Radikals am Kettenende durch die bereits eingebauten Makromonomere berücksichtigt wird.

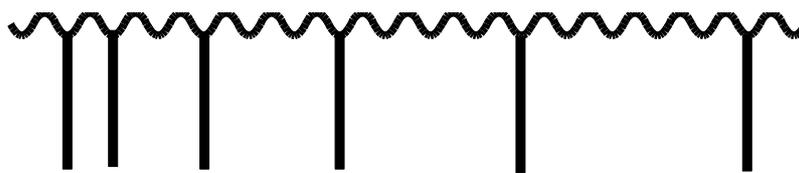
S. Roos et al.⁹⁸ konnten zeigen, dass die Reaktivität des Makromonomers auch stark vom Mechanismus der Polymerisation abhängt. Bei der Copolymerisation von nBA mit PMMA-Makromonomeren fanden sie, dass die relative Reaktivität des Makromonomers bei der ATRP

mit $1/r_1 = 2,2$ bedeutend höher ist als bei einer konventionellen radikalischen Polymerisation ($1/r_1 = 1,37$). Dies erklärten sie damit, dass die Makromonomere bei der ATRP durch die längere Reaktionsdauer mehr Zeit haben, zum reaktiven Kettenende zu diffundieren.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgte dabei nach der Jaacks-Methode⁹⁹. Diese basiert auf der Mayo-Lewis Gleichung¹⁰⁰, die das terminale Modell der Copolymerisation zugrunde legt. Bei der Copolymerisation von Makromonomeren mit niedermolekularem Comonomer ist für vergleichbare Einwaagen die Konzentration des MM vernachlässigbar. Dadurch vereinfacht sich die Mayo-Lewis Gleichung und man erhält auf einfache Weise den r_1 -Wert, welcher den Reziprokwert der Reaktivität des Makromonomeren repräsentiert.

Des weiteren hängt die Reaktivität des Makromonomers in starkem Maße von der Natur der Endgruppe ab. Die Literatur^{101,102} weist für die Copolymerisation der Monomere nBA (1) und MMA (2) r_1 -Werte zwischen $r_1 = 0,2$ und $r_1 = 0,4$ auf. Deshalb sind Makromonomere mit einer Methacrylat-Endgruppe weitaus reaktiver als acryloyl-terminierte Polymere¹⁰³.

Da bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation kaum Abbruchreaktionen stattfinden, wächst jedes einzelne Polymermolekül solange, bis kein Monomer mehr vorhanden ist. Dies hat bei unterschiedlichen Copolymerisationsparametern zur Folge, dass statistisch zwar jedes Molekül die gleiche Anzahl an Seitenketten besitzt, diese jedoch nicht gleichmäßig über das Rückgrat verteilt sind. Zu Beginn der Reaktion wird mehr MM eingebaut ($1/r_1 > 1$), wobei ein relativ kleiner Seitenkettenabstand entsteht. Jedoch kommt es durch das im Laufe der Reaktion sinkende Verhältnis von $[MM]/[nBA]$ zur Ausbildung eines Gradienten, wobei gegen Ende der Polymerisation weniger Seitenketten eingebaut werden (Schema 1-8). Diese Änderung des Seitenkettenabstandes entlang eines Polymerrückgrats nennt man chemische Uneinheitlichkeit zweiter Art.



Schema 1-8: Chemische Uneinheitlichkeit zweiter Art

In der vorliegenden Arbeit werden für die Synthese der PnBA-g-PtBA-Pfropfcopolymere methacryloyl-terminierte PtBA-Makromonomere eingesetzt und mit nBA copolymerisiert. Der Vorteil dieses Systems besteht darin, dass Makromonomer und Comonomer bis zu mittleren Comonomerumsätzen $< 70\%$ gleichmäßig in das Pfropfcopolymer eingebaut werden ($1/r_1 \sim 1$). Erst gegen Ende der Polymerisation wird als Folge zunehmender Viskosität mehr Comonomer angelagert. Durch Abbruch der Polymerisation bei mittleren Umsätzen kann die chemische Uneinheitlichkeit zweiter Art minimiert werden.

1.7 Alternative Methoden zur Synthese von Pfropfcopolymeren

Zur Synthese von Pfropfcopolymeren wird neben der Makromonomermethode häufig auch die „grafting from“-Methode verwendet, bei der das Rückgrat zuerst polymerisiert wird. In einem zweiten Schritt werden die Seitenketten, vom Rückgrat ausgehend, polymerisiert. Die Initiierung der Seitenkettenpolymerisation kann dabei sowohl radikalisch, kationisch als auch anionisch durchgeführt werden. Ein einfacher Weg zur Synthese wohldefinierter Pfropfcopolymeren gelingt mithilfe der ATRP, bei der durch Copolymerisation zweier geeigneter Monomere das Rückgrat synthetisiert wird; die Initiatorfunktion wird in einem zweiten Schritt über eine polymeranaloge Umsetzung eingebracht. Von diesem multifunktionellen Initiator-Rückgrat kann nun die Seitenkettenpolymerisation durch eine Vielzahl von Monomeren gestartet werden. Auf diese Weise können Polyolefine, die mit fast allen anderen Polymeren auf Grund ihrer geringen Oberflächenenergie unverträglich sind, modifiziert werden. Dabei wird die Seitenkettenpolymerisation des Polyethylenrückgrates mit Styrol oder Methylmethacrylat durchgeführt, die so synthetisierten Polymere finden Anwendung als Phasenvermittler¹⁰⁴. Wird das Rückgrat durch Homopolymerisation eines funktionellen Monomers synthetisiert, so trägt jede Einheit eine initiierbare Gruppe. Durch diese Methode können polymere Bürsten mit Blockcopolymerseitenketten synthetisiert werden^{105,106}. Bei der „grafting from“ Methode ist das Molekulargewicht des Rückgrates einstellbar, dagegen ist das Molekulargewicht der Seitenketten schwer festzulegen. Im Falle der Pfropfcopolymere hängt die Kontrolle des Seitenkettenabstandes von der speziellen Methode ab (Copolymerisationsparameter, etc.).

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 besitzen¹⁰⁷, 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. Nachteil dieser Methode ist jedoch die schwierige Bestimmung des Seitenkettenabstandes.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mithilfe der kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP), amphiphile Block- und Pfropfcopolymere (PAA-b-PnBA, PnBA-g-PAA) zu synthetisieren und diese in wässriger Lösung zu charakterisieren. Dabei sollte untersucht werden inwieweit die Topologie, bei gleicher chemischer Zusammensetzung, einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten hat. So ragen bei den Blockcopolymeren die hydrophilen ionischen Blöcke weit ins Lösungsmittel hinein, wohingegen sich bei den Pfropfcopolymeren die gleiche Ladungszahl auf mehrere kurze Seitenketten aufteilt.

Zusätzlich wurde die Synthese von amphiphilen Pfropfcopolymeren mit hydrophilem Rückgrat und hydrophoben Seitenketten (PAA-g-PnBA) ausgearbeitet. Dabei sollte überprüft werden, ob diese Strukturen ein ähnlich strukturviskoses Verhalten aufweisen, wie es in der Literatur für amphiphile ABA-Dreiblockcopolymere mit hydrophilem Mittelblock beschrieben ist.

Um definierte Strukturen zu erhalten, wurde für die Herstellung der Pfropfcopolymere die Makromonomermethode gewählt. So wird die definierte Struktur einerseits durch die kontrollierte radikalische Polymerisation der PtBA- und PnBA-Makromonomere sowie des Polymerrückgrates gewährleistet. Andererseits hängt der Abstand der Seitenketten von dem Monomerverhältnis und den Copolymerisationsparametern ab, wodurch die Bedeutung der Kenntnis dieser Parameter deutlich wird. Dabei müssen verschiedene Einflüsse, die sich aus der Wechselwirkung von Katalysator, Initiator und Ligand auf die Kinetik und Molekulargewichtsverteilung ergeben, berücksichtigt und verstanden werden. Gleiches Verständnis setzt auch die Synthese der Blockcopolymere voraus, die sich durch eine definierte chemische Zusammensetzung und Blocklänge sowie eine niedrige Polydispersität auszeichnen. So ist es durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter möglich, vorgegebene Blocklängen sehr genau einzustellen und damit Modellsysteme zu entwickeln, mithilfe derer quantitative Aussagen bezüglich der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen getroffen werden können.

Grundlage all dieser Studien ist die Kenntnis der molekularen Struktur der Block- und Pfropfcopolymere. Dazu eignet sich in besonderem Maße die 2D-Chromatographie, bei der die Probe gleichzeitig nach chemischer Zusammensetzung und Größenausschlussprinzip charakterisiert werden kann. Durch diese Kombination können Strukturhinweise erhalten werden, die mit einer eindimensionalen Charakterisierungsmethode nicht zugänglich sind.

Amphiphile Strukturen finden vielfältigen Einsatz bei industriellen Anwendungen, wie z.B. in der Kosmetikindustrie, der Wasseraufbereitung, der Emulsionspolymerisation, etc.. Daher ist es interessant zu prüfen, welchen Einfluss die chemische Zusammensetzung und das Molekulargewicht auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung haben. Darüber hinaus gilt es zu untersuchen, inwiefern der Faktor Topologie das Aggregationsverhalten beeinflusst.

Um diese Zusammenhänge zu verstehen, werden die hydrolysierten Block- und Pfropfcopolymere durch eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden charakterisiert. Um erste Rückschlüsse auf das hydrodynamische Verhalten dieser Strukturen zu ziehen, ist die dynamische Lichtstreuung unabdingbar. Eine bislang wenig erforschte Analyseverfahren, die Kopplung von asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung und statischem Lichtstreuungsdetektor liefert wichtige Informationen bezüglich der Mizellgröße und des daraus resultierenden Molekulargewichtes. Zur genauen Auflösung der mizellaren Strukturen wird außerdem die Neutronenkleinwinkelstreuung herangezogen. Zusätzliche Größeninformationen erhält man aus der Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie und der Rasterkraftmikroskopie.

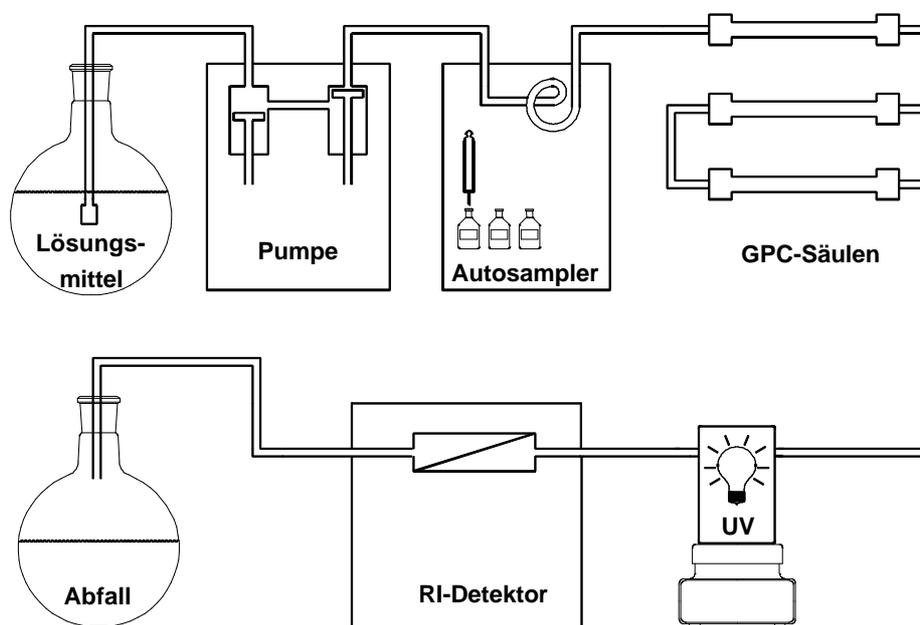
Vielfältige Untersuchungen wurden bisher für amphiphile Blockcopolymere als Stabilisatoren in der (Mini)emulsionspolymerisation durchgeführt. In diesem Zusammenhang sollte in der vorliegenden Arbeit an Hand der Pfropfcopolymere PnBA-g-PAA untersucht werden, in welchem Maße sie für die Stabilisierung wässriger Miniemulsionen geeignet sind.

3 Polymercharakterisierung

Im folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden und die zentralen Gleichungen, die zu Berechnungen und Auswertungen herangezogen wurden, vorgestellt werden. Weitergehende Erklärungen erfolgen entweder in den jeweiligen Kapiteln, oder es wird an entsprechender Stelle auf spezielle Literatur verwiesen.

3.1 Bestimmung der MGW durch die GPC

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch size exclusion chromatography (SEC) genannt, dient zur Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilung (Schema 3-1).



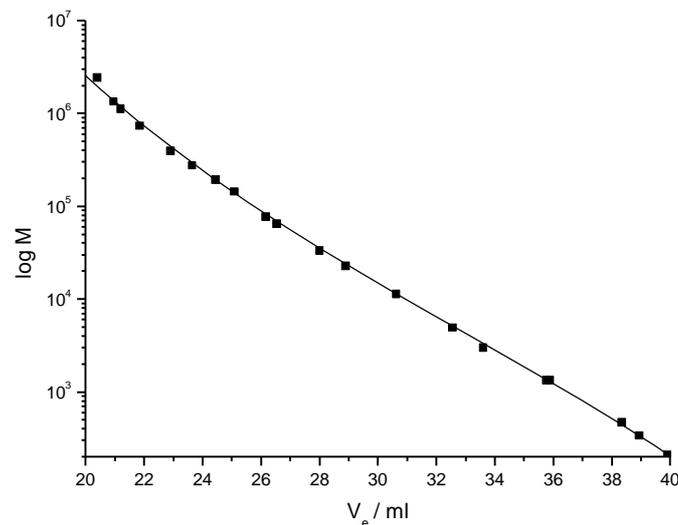
Schema 3-1: Schematischer Aufbau einer GPC-Anlage

Zur Charakterisierung der Polymere stehen verschiedene Anlagen zur Verfügung: Anlage 1 ist mit einem Säulensatz für hochmolekulare Polymere ausgestattet und universell einsetzbar. Die Analytik hochmolekularer verzweigter Polymere wird auf Anlage 2, die mit einem Viskositätsdetektor gekoppelt ist, durchgeführt. Die Kenndaten der einzelnen Anlagen sind in Tab. 3-1 angegeben.

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 vom hydrodynamischen Volumen der Teilchen im Lösungsmittel ab. Da die Gelpermeationschromatographie eine Relativmethode ist, muss für

jedes Polymer eine Kalibration 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. Durch Kombination engverteilter PtBA und PnBA Polymerstandards sowie selbst synthetisierter Oligomerer werden die jeweiligen Kalibrationskurven erstellt (Schema 3-2).

Schema 3-2: GPC-Kalibrationskurve für PnBA mit den Elutionsvolumina der



PnBA-Standardproben für die Säulenkombination der Anlage 1

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 6.1 der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz, 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

$$V_{e,korr} = V_{e,exp} \cdot \frac{V_{e,int.St.(eich)}}{V_{e,int.St.(exp)}}, \text{ mit} \quad \text{Gl. 3-1}$$

3-1

- $V_{e,korr}$ = 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.

Durch Kopplung mit dem Viskositätsdetektor in Anlage 2 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. Benoît¹⁰⁸ 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 Kalibrationskurve von $\log([\eta] \cdot M)$ gegen das Elutionsvolumen wird als universelle Kalibrationskurve 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.

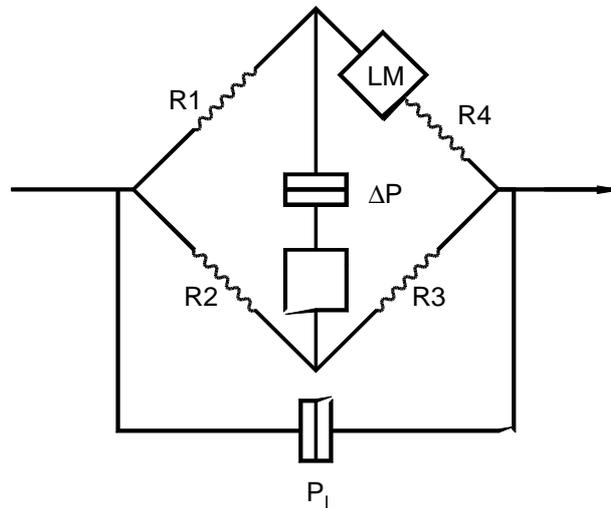
$$[\mathbf{h}] = K \cdot M^a \quad \text{Gl. 3-2}$$

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

$$g' = \frac{[\mathbf{h}]_{\text{verzweigt}}}{[\mathbf{h}]_{\text{linear}}} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Das verwendete Differentialviskosimeter der Firma Viskotek besteht aus vier Kapillaren mit gleichem Flusswiderstand, die wie in Schema 3-3 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 erhält¹⁰⁹⁻¹¹¹:

$$\mathbf{h}_{sp} = \frac{\mathbf{h} - \mathbf{h}_0}{\mathbf{h}_0} = \frac{4\Delta P}{P_1 - 2\Delta P} \approx \frac{4\Delta P}{P_1} \quad \text{Gl. 3-4}$$



Schema 3-3: Schematischer Aufbau der Messbrücke des verwendeten Viskosimeters

Die spezifische und intrinsische Viskosität sind über die Huggins-Gleichung verknüpft:

$$\frac{h_{sp}}{c} = [\eta] \cdot (1 + k_H \cdot [\eta] \cdot c + \dots) \quad \text{Gl. 3-5}$$

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 3-5 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 1	GPC-Anlage 2	HPLC-Anlage	2D-Chromatographie HPLC	GPC
Lösungsmittel	THF	THF	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren ^{a)}		THF
Messtemperatur	40 °C	RT	35 °C		RT
Restriktor	-	-	Grom-Sil 120 Å ODS-5 ST 5 µm 200 mm x 2 mm (für RP u. NP)		-
Pumpe	Waters-HPLC-Pumpe 510	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	0.04 ml/min	4 ml/min
Injektionssystem	Waters™ 717 plus AS	Thermo Separation Products AS3000	Thermo Separation Products AS3000		2 Injektions-schleifen
Injektionsvolumen	20 µl	100 µl	10 µl	100 µl	100 µl
Aufgabenmenge	0.1-0.3 mg	0.2-0.4 mg	10-20 µg	0.2-1 mg	-
Trennsäulen	PSS-SDV-Gel, 5 µm, je 300 mm 10 ⁵ Å, 10 ⁴ Å, 10 ³ Å, 10 ² Å	PSS- SDV-Gel, 5 µm, je 300 mm 10 ³ Å, 10 ⁵ Å 10 ⁶ Å	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren*		High Speed PSS- SDV-Gel, 5 µm, je 70 mm 10 ⁵ Å, li., 10 ³ Å
Differential-Viskosimeter (DV)	-	Viscotek H 502 B	-		-
UV-Detektoren	WATERS Photodioden Array Det. 996	JASCO UVIDEC-100-III Photodioden Array	TSP UV6000LP Photodioden Array	-	TSP UV6000LP Photodioden Array
ELSD-Detektor	-	-	PL EMD-960 50 °C Messtemp., 3.5-4.5 l/min Gasstrom	-	PL EMD-960 50 °C Messtemp., 3.5-4.5 l/min Gasstrom
RI-Detektor	WATERS 410 Diff. Refract.	Shodex RI-Detektor RI 71	-		-

*) Funktion.grad von PtBA und PnBA mittels LACCC: NP: Si 5µ, 250 mm x 4mm, Nucleosil 100 Å u. 300 Å
LACCC und 2D-Chromatographie der Pfropfcopolymere: PnBA-g-PtBA: RP: YMC, S-5µm, 250 mm x 4 mm,
RP18 120 Å und 300 Å

3.2 HPLC unter kritischen Bedingungen (LACCC)

Bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) oder Liquid Adsorption Chromatography (LAC) werden die Polymere durch Adsorption an den Porenwänden getrennt. Je größer ein Makromolekül ist, desto mehr Wechselwirkungen (ΔH) geht es 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 deshalb früher als kleinere.

Bei der „LAC unter kritischen Bedingungen“ (engl.: “Liquid Adsorption Chromatography under Critical Conditions“ (LACCC)) 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 Adsorption¹¹²⁻¹¹⁵. An diesem Punkt erfolgt keine Trennung mehr nach dem Molekulargewicht, sondern allein nach Polarität der Endgruppe der Polymerketten¹¹⁶.

Diese Methode eignet sich nicht nur für die Endgruppenbestimmung von Homopolymeren, sondern kann auch bei der Copolymeranalyse eingesetzt werden. Sind die kritischen Bedingungen für ein Polymer eingestellt, so können andere Polymere in Abhängigkeit ihrer Polarität und der eingesetzten Säulenkombination im GPC- oder LAC-Modus eluieren. Der LAC-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. Der GPC-Modus bietet jedoch 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 Diblockcopolymeren unter den kritischen Bedingungen für den A-Block nur vom Molekulargewicht des B-Blocks ab¹¹⁷. Deshalb eignet sich diese Methode zur Bestimmung von Blockeffektivitäten. Dieses Prinzip ist auch auf andere Strukturen, wie zum Beispiel 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^{118,119}.

Die HPLC ähnelt in ihrem apparativen Aufbau der GPC (Schema 3-1). 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, sodass sich viele kleine Tröpfchen bilden, in denen nur wenige Polymermoleküle vorhanden sind. In einer Kammer wird nun das Eluat verdampft, wobei sich die in einem Tröpfchen vorhandenen Moleküle zu einem Partikel verbinden, der mittels Lichtstreuung detektiert wird. Beim gestreuten Licht handelt es sich in Abhängigkeit der Partikelgröße sowohl um Mie- als auch um Rayleigh-Streuung. 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 Acrylate nicht allzu groß unterscheidet. Deshalb bleiben sie in dieser Arbeit unberücksichtigt. Der große Vorteil des ELSD liegt darin, dass niedrigsiedende 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 3.3). 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. Ebenso werden bei kleineren Molekulargewichten größere Tropfen gebildet, dadurch dass die Polymere flüssig vorliegen. Dies führt letztendlich zu einer Diskriminierung niederer- und 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 PtBA wird die folgende Säulenkombination verwendet: Mz-Analysentechnik, Si 5μ , 250 mm x 4mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å (PnBA eluiert im GPC-Modus).

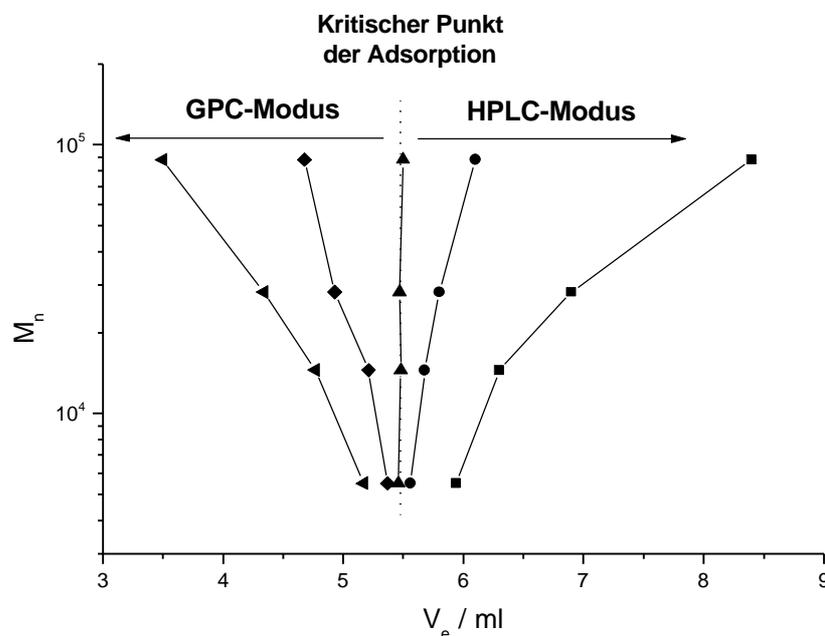


Abb. 3-1: Signalmaxima einiger PtBA-Standards bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen zur Bestimmung des kritischen Punktes der Adsorption: (▼) 40/60 (Gew.-%) THF/Hexan, (◆) 37/63, (▲) 36.4/63.6, (●) 35/65, (■) 33/67, NP-Säulenkombination: Si 5μ , 250 mm x 4 mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å.

Das Lösungsmittel setzt sich aus 36.4 % THF und 63.6 % Hexan (Gewichtsanteil) zusammen. Die kritischen Bedingungen der Adsorption für PnBA liegen bei 52.0 % THF und 48.0 % Acetonitril (Gewichtsanteil). Hierbei wird eine SiO_2 -Säule verwendet, bei der das Säulenmaterial mit langkettigen Carbonsäuren verestert wird, wodurch man eine unpolare Oberfläche erhält (Reversed-Phase Säulenkombination): YMC, S- 5μ , 250 mm x 4 mm, RP18 120 Å und 300 Å (PtBA eluiert im GPC-Modus).

Am kritischen Punkt der Adsorption eines Polymeren lässt sich der Funktionalisierungsgrad (f) eines Makromonomeren berechnen. Er berechnet sich aus dem Verhältnis zwischen dem

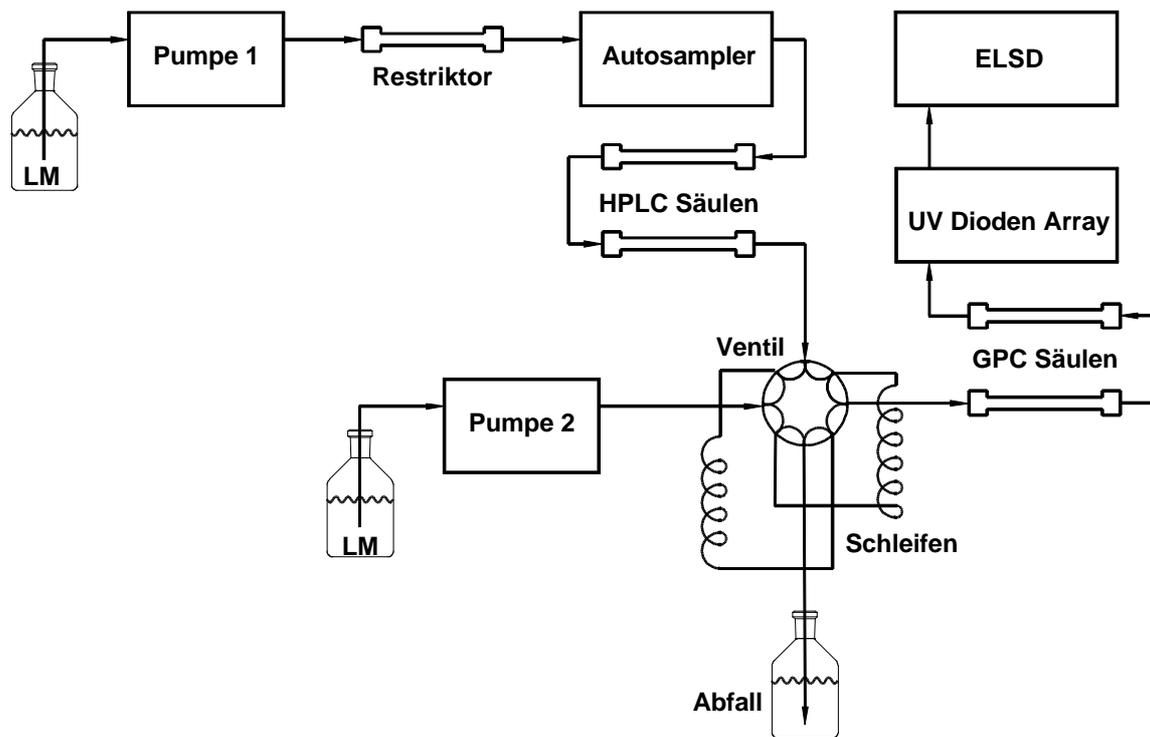
Integral des funktionalisierten Makromonomer-Signals (F_{MM}) und der Summe des funktionalisierten und OH-terminierten Polymeren (F_{OH}):

$$f = F_{MM} / (F_{MM} + F_{OH}) \quad \text{Gl. 3-6}$$

3.3 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^{120,121}. Der Aufbau der Anlage ist in Schema 3-4 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 von ca. 0.04 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.

Die Kenndaten der 2D-Chromatographie Anlage sind alle in Tab. 3-1 gegeben.



Schema 3-4: Schematischer Aufbau der 2 D-Chromatographie-Anlage

3.4 Statische Lichtstreuung (SLS)

Treffen elektromagnetische Wellen, die ein Medium mit dem Brechungsindex n_0 durchlaufen, auf ein Teilchen mit einem anderen Brechungsindex n_L , so werden sie daran gestreut. Der durch die Primärwelle induzierte Dipol sendet Licht gleicher Frequenz aus, die so erhaltene, sogenannte Rayleigh-Streuung ist kohärent und elastisch. Das Rayleigh-Verhältnis ist gemäß der folgenden Beziehung, bei Verwendung von vertikal polarisiertem Licht und unendlicher Verdünnung, definiert als:

$$R(\mathbf{q}) = \frac{I(\mathbf{q}) \cdot r^2}{I_0} = K \cdot c \cdot M \quad \text{Gl. 3-7}$$

3-7

$$K = \frac{4\mathbf{p}^2 \cdot n_0^2}{I_0^4 \cdot N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

mit: I_0 , Intensität des Primärstrahls

$I(\theta)$, Intensität des gestreuten Lichtes unter dem Beobachtungswinkel θ

r , Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor

c , Massenkonzentration der gelösten Substanz

M , Molekulargewicht der gelösten Substanz

K ist eine optische Konstante mit:

I_0 , Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes

N_A , Avogadro-Konstante

n_0 , Brechungsindex des Lösungsmittels bei I_0

(dn/dc) , spezifisches Brechungsinkrement der gelösten Substanz bei I_0

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

$$R(\mathbf{q}) = K \cdot c \cdot M (1 - A_2 \cdot c \cdot M + \dots). \quad \text{Gl. 3-8}$$

Für gelöste Teilchen, deren Dimensionen nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sind, kann ein Molekül als Ansammlung strahlender Dipole beschrieben werden. An verschiedenen Streuzentren gestreute Wellen können Gangunterschiede aufweisen, die je nach relativer Lage der Streuzentren zueinander, sowohl zu intra- als auch interpartikulären Interferenzen führen. Als Resultat ist die Intensität des Streulichtes geringer als die Summe der Intensitäten der einzelnen Streuzentren. Der Formfaktor $P(\theta)$, der die intrapartikulären Interferenzen beschreibt, ist eine Funktion der Teilchengometrie, kann aber für hinreichend kleine Winkel θ unabhängig von der Geometrie beschrieben werden als

$$\lim_{q \rightarrow 0} P(\mathbf{q}) = 1 - \frac{q^2}{3} \langle R_g^2 \rangle; \quad \text{Gl. 3-9}$$

$\langle R_g^2 \rangle$ ist dabei das mittlere Quadrat des Trägheitsradius des Moleküls, wobei die Mittelung über alle Konformationen vorzunehmen ist. Unter Berücksichtigung des Formfaktors $P(\theta)$ und für hinreichend kleine Konzentrationen, bei denen der Strukturfaktor $S(\theta) = 1$ wird, geht Gl. 3-9 über in

$$R(\mathbf{q}) = K \cdot c \cdot M P(\mathbf{q}) [1 - 2A_2 \cdot M c P(\mathbf{q})], \quad \text{Gl. 3-10}$$

wobei konzentrationsabhängige Terme mit höherer Potenz als zwei vernachlässigt werden.

Durch Entwicklung in einer Potenzreihe erhält man aus Gl. 3-10 für $A_2McP(\mathbf{q}) \ll 1$ die bekannte Gleichung:

$$\frac{K \cdot c}{R(\mathbf{q})} = \frac{P^{-1}(\mathbf{q})}{M} + 2A_2 \cdot c \quad \text{Gl. 3-11}$$

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

$$\frac{K \cdot c}{R(\mathbf{q})} = \frac{P_z^{-1}(\mathbf{q})}{M_w} + 2A_2 \cdot c \quad \text{Gl. 3-12}$$

Gl. 3-11 und 3-12 stellen die grundlegenden Gleichungen für die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen dar. Man erkennt, dass sich die eigentliche Messgröße $Kc/R(\mathbf{q})$ für kleine Konzentrationen aus einem winkelabhängigen aber konzentrationsunabhängigen und einem konzentrationsabhängigen aber winkelunabhängigen Anteil zusammensetzt. Für eine Messung werden bei mehreren Winkeln und für verschiedene Konzentrationen die Werte $K \cdot c/R(\mathbf{q})$ auf den Winkel $(\mathbf{q}) = 0$ extrapoliert. Die Grenzwerte $Kc/R(0) = 1/M_w + 2A_2c$ können dann auf $c = 0$ extrapoliert werden, wodurch man aus dem Achsenabschnitt $1/M_w$ und aus der Steigung A_2 erhält. Andererseits kann man auch für jeden Winkel \mathbf{q} eine Extrapolation auf $\mathbf{q} = 0$ durchführen und erhält so Werte $\lim_{c \rightarrow 0} Kc/R(\mathbf{q}) = P_z^{-1}/M_w$, aus welchen sich durch Extrapolation das Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ ermitteln lässt.

In Form eines Zimm-Plots lassen sich diese Doppelsextrapolationen in einer einzigen Grafik übersichtlich darstellen. Bei verzweigten Polymeren wird oft der Berry-Plot verwendet, bei dem $Kc/R(\mathbf{q})^{1/2}$ aufgetragen wird^{122,123}. Der Achsenabschnitt liefert $(1/M_w)^{1/2}$, und die Steigung aus der Konzentrationsabhängigkeit, dividiert durch den Achsenabschnitt, den zweiten Virialkoeffizienten. Aus der Steigung der Winkelabhängigkeit kann das z-Mittel des Trägheitsradius bestimmt werden.

Die hier wiedergegebenen Gleichungen beziehen sich alle auf Homopolymere in reinem Lösungsmittel. Die Lichtstreuung an Copolymeren oder in Mischlösungsmitteln ist sehr viel komplexer und soll hier nicht behandelt werden. Die untersuchten amphiphilen Block- und Kammcopolymere bestehen zwar aus chemisch uneinheitlichen Stoffen, die Copolymeranalytik wird nur in sofern berücksichtigt, dass ein mittleres Brechungsinkrement für die jeweilige amphiphile Struktur bestimmt und eingesetzt wurde.

3.5 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Ähnlich der Lichtstreuung handelt es sich bei der Neutronenstreuung um einen Streuprozess, der durch die Wechselwirkung von Teilchen mit Materie hervorgerufen wird. Der den Neutronen zuzuordnende Wellenlängenbereich liegt bei 0.4 – 2 nm, der Streuwinkelbereich lässt sich mithilfe des Abstandes zwischen Probe und Detektor typischerweise in einem Rahmen von $\theta = 0.1 - 30^\circ$ variieren, was einem q -Bereich von $10^{-3} - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht.

$$\bar{q} \equiv |\bar{q}| = \frac{4 \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}}{l} \sin(\mathbf{q} / 2) \quad \text{Gl.}$$

3-13

Somit werden bei dieser Streumethode Strukturen zugänglich, die mit der Lichtstreuung nicht mehr auflösbar sind. Dies hat zur Folge, dass bei Größenordnungen im nm-Bereich immer Interferenzerscheinungen auftreten. Geht man von N Streuzentren aus, die jede für sich Ausgangspunkt einer Kugelwelle sind, so entspricht der zeitlich gemittelte differentielle Streuquerschnitt dem Rayleighfaktor der Lichtstreuung:

$$\frac{d\mathbf{S}(\bar{q})}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{i=1}^N b_i \cdot \exp(i \cdot \bar{q} \cdot r_i) \right|^2 \right\rangle \quad \text{Gl.}$$

3-14

mit: b_i , Streulänge des i -ten Kern

r_i , Positionsvektor des i -ten Kern.

Geht man nun dazu über, die Summe aller Streuzentren als Produkt der Summe über alle Streuzentren eines Teilchens und der Summe aller Schwerpunkte auszudrücken, erhält man einen Ausdruck, in welchem die Information über Struktur und Lage der Teilchen separiert sind¹²⁴.

$$\frac{d\mathbf{S}(\bar{q})}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{i=1}^{N_p} \exp(i \cdot \bar{q} \cdot \bar{R}_i) \cdot \sum_j \exp(i \cdot \bar{q} \cdot \bar{R}_i) \cdot \right|^2 \right\rangle \quad \text{Gl.}$$

3-15

mit: N_p , Zahl der Teilchen

\bar{R}_i , Schwerpunktkoordinate des i -ten Teilchens

\bar{x}_j , Positionscoordinate des j -ten Kerns im i -ten Teilchen

Betrachtet man Aggregate, die aus einer relativ grossen Anzahl N_j von Streuzentren aufgebaut sind, so lässt sich die Streulänge b_i durch die Streulängendichte \mathbf{r} ersetzen, d. h. man geht zu einer Kontinuumstheorie über:

$$\mathbf{r} = \frac{1}{V_A} \sum_{i=1}^{N_j} b_i \quad \text{Gl.}$$

3-16

Werden nun die intra- und interpartikulären Interferenzen, beschrieben durch den Formfaktor $P(\bar{q})$ ^{125,126} und den Strukturfaktor $S(\bar{q})$ ^{125,127,128} zusammengefasst, so ergibt sich letztendlich für den kohärenten Anteil der Streuung folgender normierter differentieller Streuquerschnitt:

$$\frac{d \sum(\bar{q})}{d\mathbf{S}} = {}^1N \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s)^2 \cdot \langle V^2 \cdot P(\bar{q}) \rangle \cdot S(\bar{q}) \quad \text{Gl.}$$

3-17

mit: 1N , Teilchenzahldichte

\mathbf{r}_s , Streulängendichte des Lösungsmittels.

Wie aus Gl. 3-17 ersichtlich, hängt die Intensität der Streuung u. a. von der Differenz der Streulängendichte (b) Teilchen-Lösungsmittel ab. Um maximalen Kontrast zu erzielen wird daher deuteriertes Lösungsmittel eingesetzt, welches zu dem undeuterten Teilchen eine relativ grosse Streulängendifferenz aufweist ($b_H = -0.37 \cdot 10^{-12}$ cm, $b_D = 0.61 \cdot 10^{-12}$ cm)¹²⁹. Variationen des Kontrastes eröffnen die Möglichkeit die Struktur kolloidaler Systeme wesentlich detaillierter zu untersuchen¹²⁴.

3.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung¹³⁰⁻¹³² beobachtet man die zeitliche Fluktuation der Streuintensität, die durch die Brownsche Molekularbewegung der Teilchen in Lösung hervorgerufen wird. Diese Fluktuationen werden – anders als bei der statischen Lichtstreuung (SLS)¹³¹ – nicht über längere Zeiten gemittelt, sondern mit sich selbst korreliert. Die Diffusion der Polymermoleküle in der Lösung führt zu einem Dopplereffekt, der eine Frequenzverbreiterung ($\Delta\omega$) des Streulichts zur Folge hat. Diese spektrale Verteilung der Frequenz lässt sich durch eine Lorentzkurve beschreiben. Wird die Bewegung der Teilchen durch einen einzigen Diffusionskoeffizienten D_0 und die Winkelabhängigkeit durch den Streuvektor q ausgedrückt, ergibt sich die Verteilung zu:

$$I(\mathbf{w}) = \frac{2 \cdot D_0 \cdot q^2 \cdot \mathbf{p}^{-1}}{(\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)^2 + (2 \cdot D_0 \cdot q^2)^2} \quad \text{Gl.}$$

3-18

In der Praxis ist es einfacher, die Intensität im Zeitraum statt im Frequenzraum zu messen. Die Fourier-Transformation von Gl. 3-18 ergibt eine um ihren Mittelwert schwankende Streuintensität, die sich durch eine zeitabhängige Intensitäts-Korrelationsfunktion $g_2(t)$ beschreiben lässt.

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad \text{Gl.}$$

3-19

Über die Siegert-Beziehung und der experimentell bestimmbaren Basislinie A lässt sich daraus die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(t)$ berechnen. Wird der Koeffizient der Exponentialfunktion durch geeignete Normierung auf den Wert 1 gebracht, so kann aus dem Argument der Exponentialfunktion die gesuchte Information über Teilchengröße sowie Teilchengrößenverteilung erhalten werden.

$$g_1(t) = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad \text{Gl.}$$

3-20

Für kleine monodisperse Teilchen fällt $g_1(t)$ monoexponentiell, B ist ein Normierungsfaktor, der das Signal-Rausch-Verhältnis beschreibt.

$$g_1(t) = B \cdot \exp(-Dq^2t) \quad \text{Gl.}$$

3-21

Der Diffusionskoeffizient D der in der dispersen Phase vorhandenen Teilchen kann mithilfe der Stokes-Einstein-Beziehung in einen kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius R_h umgerechnet werden.

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

3-22

Polydisperse Systeme mit kleinen Teilchendurchmessern können als Zusammensetzung vieler monodisperser Teilfraktionen angesehen werden; somit ergibt sich $g_1(t)$ aus der Summe der Exponentialfunktionen der einzelnen Komponenten. D_i ist hierbei der Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i mit der Molmasse M_i und dem Massenanteil m_i .

$$g_1(t) = B \cdot \frac{\sum_i m_i M_i \exp(-D_i q^2 t)}{\sum_i m_i M_i} \quad \text{Gl.}$$

3-23

Nach logarithmischer Auftragung von $g_1(t)$ gegen die Zeit t erhält man aus der Anfangssteigung das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten, D_z .

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

3-24

Für grosse Teilchen muss zusätzlich noch der Formfaktor $P_i(q)$ berücksichtigt werden.

$$g_1(t) = B \cdot \frac{\sum_i m_i M_i P_i(q) \exp(-D_i q^2 t)}{\sum_i m_i M_i P_i(q)} \equiv q^2 D_z \quad \text{Gl.}$$

3-25

Analog zu Gl. (3-25) erhält man

$$\left[\frac{d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 D_z(q). \quad \text{Gl.}$$

3-26

Gl. 3-26 zeigt, dass im allgemeinen Abweichungen von einem einfachen exponentiellen Verhalten auftreten. So wird die logarithmierte Korrelationsfunktion mittels einer Kumulantenreihe angenähert, in dem der Exponent als Taylorreihe entwickelt wird.

$$\ln(g_1(t)) = -\Gamma t + \frac{\mathbf{m}_2}{2!} \Gamma_2^2 t^2 - \frac{\mathbf{m}_3}{3!} \Gamma_3^3 t^3 + \dots \quad \text{Gl.}$$

3-27

Aus der Anfangssteigung Γ definiert man einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{\text{app}}(q)$, der vom Streuvektor q abhängt. Bei der Extrapolation auf $q^2 = 0$ ergibt D_{app} nach Gl. 3-27 das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z . Der reduzierte zweite Kumulant $\mu_2/2$ ist dabei ein Maß für die Polydispersität der Probe.

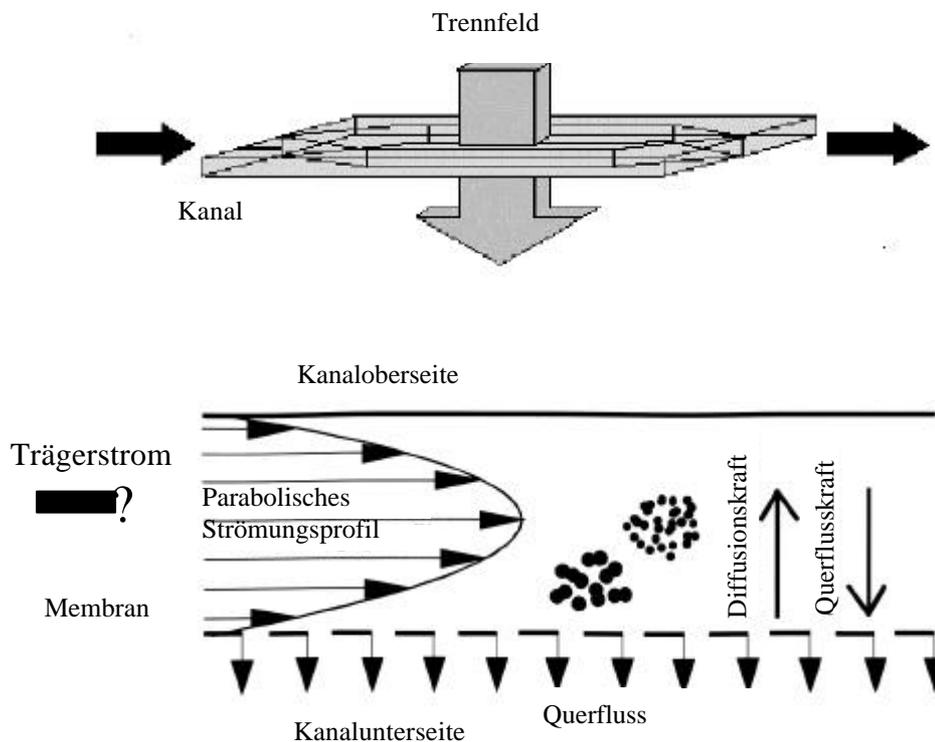
Zur Auswertung der experimentellen Daten, speziell bei Proben mit mehreren Relaxationsprozessen, empfiehlt sich die inverse Laplace-Transformation, deren sich Programme wie CONTIN¹³³⁻¹³⁵ bedienen. Hierbei werden Funktionen erstellt, die dann mittels eines nichtlinearen "least-square" Verfahren an die gemessene Zeitkorrelationsfunktion angepasst werden.

3.7 Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF)

Die asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF) ist eine chromatographische Analysetechnik zur Trennung von Makromolekülen und Partikeln im Größenbereich von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern, bzw. Polymeren von ca. 10^3 bis zu 10^{12} g/mol¹³⁶⁻¹³⁸. Im Gegensatz zur GPC oder HPLC benötigt diese Methode keine stationäre Phase, sodass besonders schonende Trennbedingungen gewährleistet sind.

Die Separierung der verschieden großen Partikel findet in einem sehr flachen Trennkanal (30 cm Länge, 4 cm Breite und 250 μm Höhe) statt. Aufgrund der geringen Kanalhöhe bildet sich im Inneren eine laminare Strömung aus, wobei senkrecht zu dieser Strömung die eigentliche Trennkraft wirkt.

Schema 3-5 zeigt das allgemeine Trennprinzip der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung und den schematischen Aufbau des Trennkannels.



Schema 3-5: Allgemeines Trennprinzip der Feld-Fluss-Fraktionierung (ob.) und schem. Aufbau des Trennkannels (un.)

Bei der asymmetrischen FFF entsteht der Querfluss durch Aufteilung des in den Kanal geleiteten Trägerstroms in zwei Teilströme. Dabei verlässt der eine Teilstrom zusammen mit der aufgetrennten Probe den Kanal in Richtung Detektor. Der zweite Teilstrom entweicht durch die untere Kanalbegrenzung, welche aus einer Fritte mit darauf liegender

Ultrafiltrationsmembran besteht. Somit wird kein externes Kraftfeld für den Querfluss benötigt, sondern er wird im Inneren des Trennkanals direkt erzeugt.

Das Trennprinzip der asymmetrischen FFF beruht auf einer Separierung verschieden großer Partikel mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten durch den Strömungsgeschwindigkeitsgradienten innerhalb des Trennkanals¹³⁹. Dabei werden alle Partikel durch den Querfluss in Richtung der Membran gedrückt, dieser verlässt den Kanal durch die Membran hinweg, während die Partikel von der Membran zurückgehalten werden. Kleinere Polymere diffundieren nun aufgrund ihres größeren Diffusionskoeffizienten weiter von der Membran zurück, gelangen dadurch in den Bereich schnellerer Strömungslinien und werden somit schneller als die größeren Polymere aus dem Kanal eluiert. Die Störung des parabolischen Flussprofils durch den Querfluss ist dabei vernachlässigbar¹⁴⁰.

Für die Retentionszeit t_r eines Teilchens gilt dabei folgender Zusammenhang:^{138,141}

$$t_r = \frac{t_0 w^2 V_c}{6DV_0} \quad \text{Gl. 3-28}$$

Dabei sind t_0 die Totzeit, V_0 das Totvolumen des Kanals, w die Kanaldicke, V_c der Querflussvolumenstrom und D die Diffusionskonstante der zugehörigen Teilchen. Die Kombination mit der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 3-22) erlaubt es den hydrodynamischen Radius der Teilchen mit der zugehörigen Retentionszeit t_r zu bestimmen

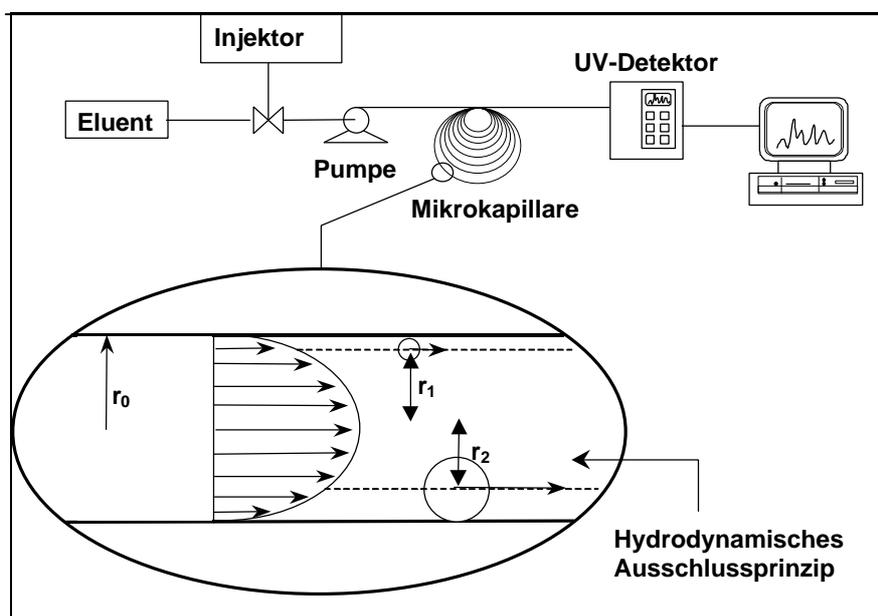
$$R_h = \frac{kTV_0}{phV_c w^2 t_0} t_r \quad \text{Gl. 3-29}$$

Diese beiden Gleichungen sind nur dann gültig, wenn es zu keiner physikalischen Wechselwirkung zwischen der Probe und der Membran kommt und wenn eine konstante Querflussrate vorliegt. Um den zu trennenden Bereich an hydrodynamischen Radien auszudehnen und um eine geringere Peak-Halbwertsbreite zu erreichen, wird in der Praxis jedoch meist ein an die jeweilige Probe angepasstes Querflussprogramm gefahren. Daher empfiehlt sich die Verwendung eines Durchflusslichtstredetektors zur Radienbestimmung. In Kombination mit dem RI-Detektor wird die Leistungsfähigkeit der AF-FFF deutlich erhöht, da den einzelnen Peaks jeweils eine Größeninformation zugeteilt werden kann.

3.8 Hydrodynamische Kapillarfraktionierung (CHDF)

Die hydrodynamische Kapillarfraktionierung ist eine Messmethode, die speziell für die Charakterisierung dispergierter Partikel in wässriger Lösung geeignet ist. Das Trennprinzip erfolgt dabei ähnlich dem der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (Schema 3-6). Der Radius der verwendeten Mikrokapillare r_0 ist ein Maßstab für das obere und untere Limit der zu separierenden Species, mit dieser Methode werden Partikel mit einem hydro-dynamischen Radius zwischen 25 und 550 nm vermessen. Als Eluent wird eine salzhaltige Puffer-Lösung (pH \sim 7.2) in Anwesenheit einer bestimmten Emulgatormenge verwendet. Die Kalibration erfolgt mit monodispersen Polystyrol-Latices verschiedener Größe, auch hier ist die Anwesenheit eines internen Standards unabdingbar, da der Pumpenfluss bei Flussschwankungen korrigiert werden muss.

In der Mikrokapillare bildet sich ein laminares Strömungsprofil aus; da Partikel mit einem größerem Durchmesser aufgrund des kleineren Abstandes $r_2 < r_1$ zur Kapillarmitte eine höhere Durchschnittsgeschwindigkeit aufweisen, eluieren sie entsprechend früher.



Schema 3-6: Allgemeines Trennprinzip der hydrodynamischen Kapillarfraktionierung

So lässt sich mit dieser Methode ein durchschnittlicher Teilchendurchmesser und eine Größenverteilung unabhängig von der Topologie und Dichte des Polymeren erhalten. Dieses System eignet sich sehr gut für die Detektion verschiedener Populationen mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radii.

3.9 Rheologie

Die Rheologie ist die Wissenschaft, die sich mit der Deformation bzw. dem Fließen von Festkörpern und Flüssigkeiten beschäftigt¹⁴². Bei rheologischen Untersuchungen wirkt eine Kraft tangential auf eine Fläche der Probe ein. Der Quotient aus Kraft und Fläche heisst Schubspannung σ . Bei rein elastischen Festkörpern ist die Deformation der einwirkenden Schubspannung proportional (Hook'sches Gesetz). Die Deformation γ ist definiert als Quotient aus der Schubspannung hervorgerufenen Auslenkung zur Probendicke. Für sogenannte Newtonische Flüssigkeiten herrscht Proportionalität zwischen Schubspannung und Scherrate. Die Scherrate \dot{g} ist folgendermaßen definiert:

$$\dot{g} = \frac{\partial v}{\partial h} \approx \frac{v}{h}, \quad \text{Gl. 3-30}$$

dabei ist v die Rotationsgeschwindigkeit des Rheometers und h die Probendicke, also der Spaltabstand zwischen dem rotierenden und dem feststehenden Teil des Rheometers.

Die Scherrate lässt sich als Quotient aus Rotationsgeschwindigkeit und Spaltabstand angeben, wenn ein lineares Geschwindigkeitsprofil herrscht, d. h. wenn der Spaltabstand nicht zu gross ist. Für die Messung niedrig viskoser Flüssigkeiten eignet sich am besten die Doppelspaltmethode, da hierbei die Grenzfläche Meßsystem/Flüssigkeit maximiert wird.

Nur für Newtonische Flüssigkeiten ist der Quotient aus Schubspannung und Scherrate eine Konstante, die lediglich vom Druck und der Temperatur abhängig ist. Sie wird als Viskosität η bezeichnet. Meist ist die Viskosität aber auch eine Funktion der Scherrate; in diesem Fall spricht man genauer von Scherviskosität und die Flüssigkeiten werden als nicht-Newtonisch bezeichnet. In der Mehrzahl aller Fälle nimmt die Viskosität mit der Scherrate ab, ein Phänomen, das als "scher-verdünnendes" oder strukturviskoses Verhalten bezeichnet wird. Nimmt die Viskosität dagegen mit der Scherrate zu, so spricht man von einem "scher-verdickenden" Verhalten.

Üblicherweise nimmt die Viskosität von scher-verdünnenden Materialien bei hohen und niedrigen Scherraten zwei Plateauwerte ein. Bei sehr kleinen Scherraten kommt man in einen Bereich, bei der die Viskosität unabhängig von der angelegten Scherrate konstant bleibt, dieser wird als "erstes Newtonisches Plateau" oder auch "Null-Scherviskosität" bezeichnet. Bei grossen Scherraten erreicht man ebenso einen konstanten Wert, der als "zweites Newtonisches Plateau" definiert wird. Bei mittleren Scherraten kommt es zu einem in Abhängigkeit der verwendeten Substanz mehr oder minder starken linearen Abfall der Viskosität.

Dieses strukturviskose Verhalten lässt sich mathematisch über die sogenannte Cross-Gleichung¹⁴³ beschreiben:

$$\frac{\mathbf{h} - \mathbf{h}_\infty}{\mathbf{h}_0 - \mathbf{h}_\infty} = (K \dot{\mathbf{g}})^m, \quad \text{Gl.}$$

3-31

dabei ist \mathbf{h}_0 die Nullscherviskosität, \mathbf{h}_∞ die Grenzviskosität des zweiten Newtonischen Plateaus, K und m sind Materialkonstanten.

4 Experimenteller Teil

Im folgenden soll ein Überblick über die konkreten Durchführungen der verschiedenen Synthesen, Polymerisationen und die dabei verwendeten Chemikalien gegeben werden. Ebenso werden die Gleichungen, die zur Umsatzbestimmung von Comonomer und Makromonomer herangezogen werden, vorgestellt.

4.1 Synthese eines OH-funktionalisierten Initiators für die ATRP

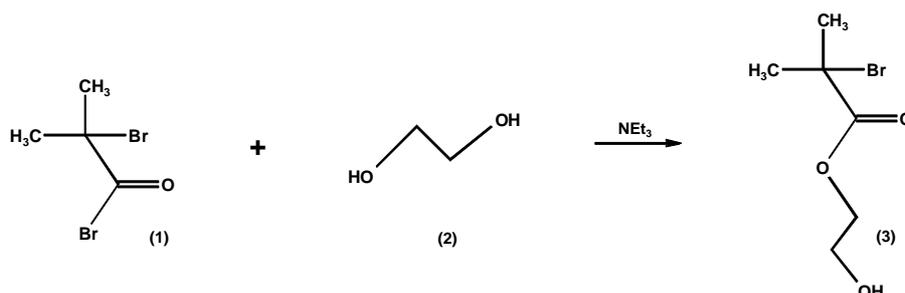
4.1.1 Reagenzien

Ethylenglykol (p.a., Aldrich), 2-Bromisobuttersäurebromid (p.a., Aldrich) und Triethylamin (p.a., Aldrich) werden ohne weitere Reinigung für die Polymerisation eingesetzt.

Dichlormethan (techn., Aldrich) wird über Natrium/Kalium Legierung getrocknet und vor der Reaktion frisch destilliert.

4.1.2 Versuchsdurchführung

Zur Herstellung von 2-Bromisobuttersäurehydroxyethylester (**3**) wird ein ausgeheizter 2000 ml Dreihalskolben mit 6 mol Ethylenglykol (**2**), gelöst in 900 ml Dichlormethan, zusammen mit 1.1 mol Triethylamin im Stickstoffgegenstrom befüllt. Das 2-Bromisobuttersäurebromid (1 mol) (**1**), gelöst in 300 ml Dichlormethan, wird unter Eiskühlung langsam zugetropft (Schema 4-1).



Schema 4-1: Synthese des OH-funktionalisierten Initiators

Die Apparatur steht während der gesamten Reaktionszeit unter Stickstoff. Nach drei Stunden entfernt man das Eisbad und lässt bei Raumtemperatur 24 Stunden rühren. Danach wird die Lösung filtriert, um das gebildete Ammoniumsalz zu entfernen. Die Lösung wird dann dreimal mit Wasser ausgewaschen und die organische Phase mit Aktivkohle behandelt. Zur Trocknung wird die Lösung mit Magnesiumcarbonat versetzt. Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer abgezogen, es schließt sich eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum an. Das Produkt siedet bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-6}$ mbar bei ca. 66 °C.

Ein sechsfacher Überschuss an Ethylenglykol ist notwendig, um zu verhindern, dass beide OH-Gruppen mit dem Säurebromid reagieren. Die Charakterisierung des Produktes erfolgt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 4-1).

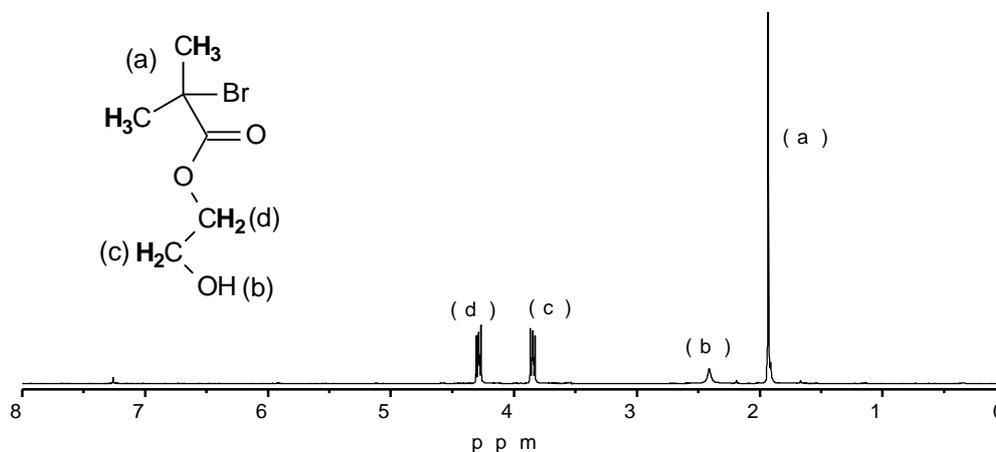


Abb. 4-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des OH-funktionalisierten Initiators (in CDCl_3)

Die Zuordnung der Signale hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebung ist eindeutig. Für die Methylgruppen (a) erhält man ein Singulett bei 1.92 ppm, die Methylengruppe (c) in α -Position zur OH-Gruppe spaltet durch die beiden benachbarten H-Atome in ein Doppeldoublett auf und hat eine chemische Verschiebung von 3.87 ppm. Die CH_2 -Gruppe an der Ester-Funktion (d) besitzt das gleiche Kopplungsmuster und ist tieffeldverschoben bei 4.3 ppm zu sehen. Dem OH-Proton (b) ist als kleinem, breitem Signal eine Verschiebung von 2.25 ppm zuzuordnen. Die Integralwerte der einzelnen Signale sind identisch mit der jeweiligen Anzahl der Protonen.

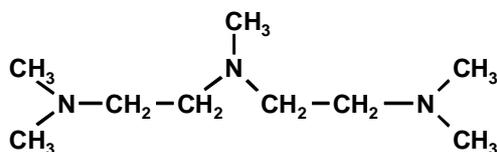
4.2 Synthese von Makromonomeren mittels ATRP

4.2.1 Reagenzien

Zur Reinigung werden n-Butylacrylat (techn., BASF) und t-Butylacrylat (techn., BASF) bei 40 mbar über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert und mit Irganox[®] 1010 (p.a., Ciba-Geigy) stabilisiert. Die Monomere werden nun über Calciumhydrid (zur Synth., Merck) gerührt und entgast, bevor sie kurz vor Versuchsbeginn in eine Ampulle überkondensiert werden.

Kupfer(I)-bromid (p.a., Aldrich) wird 24 Stunden in Eisessig (0.2 g/ml) gerührt, abgesaugt, erst mit Ethanol (p.a., Aldrich) und anschließend mit Ether (p.a., Merck) gewaschen. Wegen der Luftempfindlichkeit wird die Chemikalie in der Glove-Box aufbewahrt.

N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (p.a., Aldrich) und Dekan (p.a., Aldrich) werden über Calciumhydrid gerührt, destillativ über eine Vigreuxkolonne aufgereinigt, an der HV-Linie entgast und in der Glove-Box aufbewahrt.



Schema 4-2: N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA)

Die Synthese und Reinigung von 2- Bromisobuttersäurehydroxyethylester erfolgt wie in Kapitel 4.1 beschrieben.

Aceton (p.a., Aldrich) wird mehrmals kurz an der HV-Linie entgast und in der Glove-Box aufbewahrt.

Tetrahydrofuran (techn., BASF) wird zwei Tage über Natrium/Kalium Legierung unter Rückfluss gekocht, abdestilliert und direkt für die Veresterung eingesetzt.

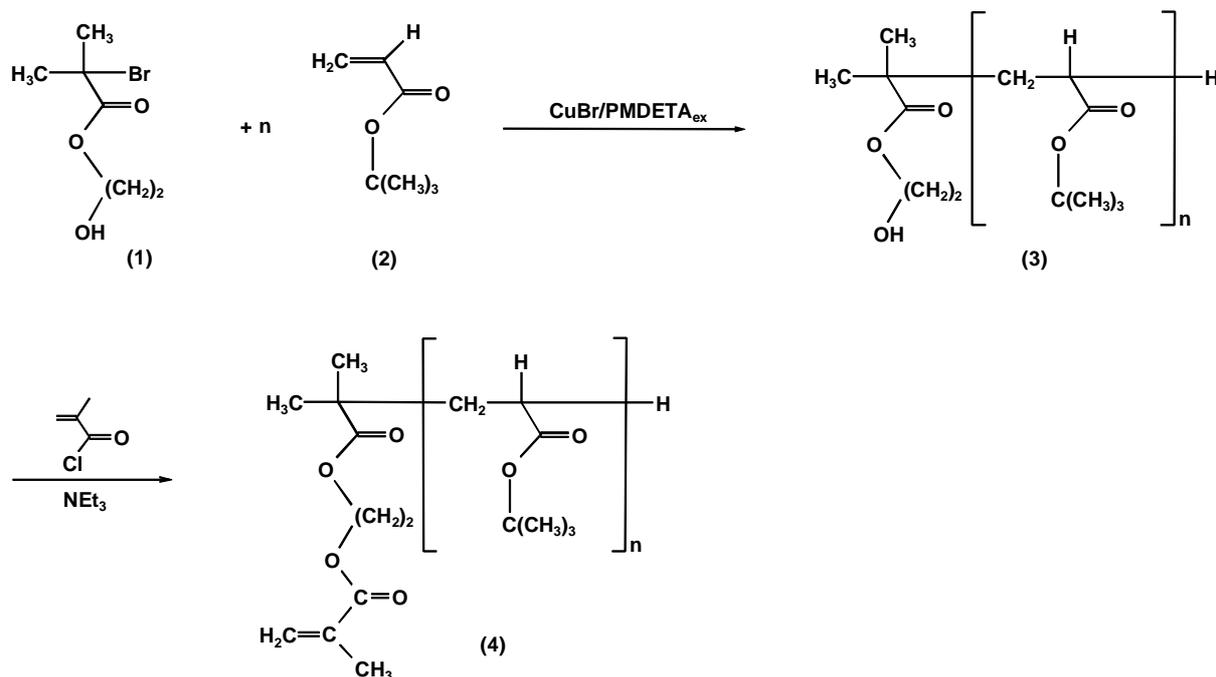
Methacrylsäurechlorid (p.a., Aldrich) und Triethylamin (p.a., Aldrich) werden ohne weitere Reinigung für die Veresterung eingesetzt.

4.2.2 Syntheseweg

In der Vergangenheit sind viele Makromonomere (MM) mittels anionischer Polymerisation^{51,52} oder der damit verwandten Gruppen-Transfer-Polymerisation (GTP)¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ synthetisiert worden. Beide Methoden erfordern höchste Ansprüche in Bezug auf die Reinheit der verwendeten Substanzen.

Deshalb wird für die Synthese der Makromonomere die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)⁷²⁻⁷⁴ ausgewählt, da diese Methode keine besondere Aufreinigung der eingesetzten Substanzen erfordert. In einer einfachen zweistufigen Synthese wird der Zugang zu dieser Species ermöglicht. Ähnlich der anionischen Polymerisation können auch hierbei definierte Produkte mit engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.

Die Polymerisation von t-Butylacrylat (tBA) (**2**) wird durch den OH-funktionalisierten Initiator 2-Bromisobuttersäurehydroxyethylester (**1**) gestartet (Schema 4-3).



Schema 4-3: Syntheseweg eines methacryloyl-terminierten PtBA-Makromonomeren

Als katalytisches System wird CuBr mit einem Überschuss an N,N,N',N',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als Ligand verwendet. Dabei trägt das synthetisierte Polymer (**3**) keine Brom-Endgruppe mehr, sondern ein Wasserstoff-Atom. Bednarek et al.¹⁴⁸ postulieren dafür einen Mechanismus, bei dem PMDETA als Übertragungsreagenz fungiert. Ausführlich wird dieser Mechanismus in Kapitel 5.1 behandelt. Das so erhaltene ω -Hydroxy-PtBA (**3**) wird mit Methacrylsäurechlorid funktionalisiert, wobei ein ω -methacryloyl-terminiertes Makromonomer (**4**) erhalten wird. Die vollständige Funktionalisierung wird durch einen genügend großen Überschuss an Methacrylsäurechlorid gewährleistet. Auf demselben Weg kann durch Polymerisation von n-Butylacrylat (nBA) das entsprechende PnBA-Makromonomer synthetisiert werden.

4.2.3 Versuchsdurchführung

Für die Polymerisation mittels ATRP wird tBA zunächst an der Vakuumlinie entgast, in eine Monomerampulle überkondensiert und so in die Glove-Box eingeschleust. In eine mit einem Rührmagnet versehene Schraubampulle werden CuBr (0.15 g, 1.1 mmol), tBA (5.12 g, 40 mmol), PMDETA (0.37 g, 2.2 mmol), Aceton (0.51 g, 8.8 mmol) und Dekan (0.2 g, 1.5 mmol) in dieser Reihenfolge eingewogen. Danach läßt man so lange rühren, bis das CuBr gelöst ist und sich eine klare, grün gefärbte Lösung bildet. Um später den Monomer-Umsatz mittels Gaschromatographie zu bestimmen, werden einige Tropfen als Referenzprobe entnommen. Durch Zugabe des OH-funktionalisierten Initiators (0.28 g, 1.3 mmol),

2-Bromisobuttersäurehydroxyethylester, kommt es zu einer Farbvertiefung, wobei die Lösung dunkelgrün wird. Die Ampulle wird fest verschraubt, bevor sie aus der Glove-Box ausgeschleust wird. Bei 40 °C wird die Reaktionslösung in einem thermostatisierbaren Silikonölbad 70 h gerührt. Danach wird das Reaktionsgefäß in flüssigem Stickstoff abgekühlt und für die Bestimmung des Restmonomergehaltes mittels GC ein kleiner Teil des Produktes entnommen. Der Rest wird in THF gelöst und auf eine mit neutralem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ gefüllte Säule gegeben, um die Kupfersalze zu entfernen. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Polymer in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

Die Synthese von OH-funktionalisiertem PnBA wird ohne Zusatz von Lösungsmittel bei einer Temperatur von 60 °C und einer Reaktionszeit von 60 h durchgeführt; sie wird in der Diplomarbeit von F. Schön detailliert beschrieben¹⁴⁹.

Für die anschließende Veresterung werden (10g, 2.4 mmol) des OH-funktionalisierten Polymers in 300 ml THF gelöst, das direkt aus der Destille gezapft wird. Der Kolben wird im Stickstoff-Gegenstrom abgenommen und mit einem Septum versehen. Triethylamin wird im 1.1-fachen Überschuß bezüglich der OH-Endgruppen über eine Spritze der Polymerlösung zugegeben. Diese Lösung wird durch ein Eisbad gekühlt und mit einem Magnetrührer gerührt, bevor das Methacrylsäurechlorid im 10-fachen Überschuss (bzgl. OH-Funktion) mithilfe einer Spritze langsam zugegeben wird. Das Eisbad wird nach 3 Stunden entfernt und die Reaktionslösung weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird zunächst das entstandene Ammoniumsalz abfiltriert. Dann wird das Lösungsmittel sowie ein Großteil des überschüssigen Methacrylsäurechlorids am Rotationsverdampfer entfernt. Das Makromonomer wird erneut in 100 ml THF aufgenommen, aus wässriger Lösung ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Es werden 10 g der zu reinigenden Substanz in 200 g eines THF/Hexan-Gemisches (80/20 Gew.-%) gelöst. Diese Lösung wird auf eine Säule, bestehend aus neutralem Al_2O_3 und SiO_2 , gegeben.

Im Verlauf der Arbeit zeigte es sich, daß in dem MM eine Verunreinigung enthalten ist, die keine Polymerisation mit der ATRP zulässt. Daher werden die Makromonomere einer weiteren Reinigung unterzogen, bei der sie aus wässrig-methanolischer Lösung (10 Gew.-% Methanol) ausgefällt werden. Nach der Gefrier Trocknung werden 5 g PtBA-MM in 200 ml Toluol gelöst und bei Atmosphärendruck erneut über eine Säule bestehend aus basischem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, gegeben. Dabei bleibt die Verunreinigung auf der Säule hängen, so dass das MM nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zurückgewonnen werden kann.

Für das PnBA-Makromonomer wird ein anderer Reinigungsprozess durchgeführt. Dazu wird das Makromonomer in Toluol gelöst und dreimal gegen Wasser ausgeschüttelt, um Methacrylsäurechlorid und Triethylamin abzutrennen. Anschließend wird die Toluol-Lösung auf eine mit basischem Al_2O_3 gefüllte Säule gegeben und das Toluol danach einrotiert. Nach der Trocknung bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank wird das Makromonomer als gelbe, honigartige Substanz erhalten¹⁴⁹.

4.3 Synthese von Pfropf- und Blockcopolymeren mittels ATRP

4.3.1 Reagenzien

Die Reinigung von t-Butylacrylat, n-Butylacrylat, PMDETA, CuBr und Dekan erfolgt, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben wird.

Methyl-2-bromopropionat (p.a., Aldrich) wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Ethylacetat (techn., BASF) wird über CaH_2 getrocknet, anschließend destillativ über eine Vigreuxkolonne gereinigt und in der Glove-Box aufbewahrt.

4.3.2 Durchführung der Synthese von Pfropfcopolymeren

Die Arbeitsschritte zur Herstellung von Pfropfcopolymeren PnBA-g-PtBA und PtBA-g-PnBA sind identisch. Im folgenden soll die Synthese eines PnBA-g-PtBA Copolymeren detailliert beschrieben werden. Dazu wird das PtBA-MM (3.2 g, 0.7 mmol) in eine mit Rührmagnet versehene Schraubampulle eingewogen. In der Glove-Box werden CuBr (0.03 g, 0.2 mmol) als Katalysator, nBA (3.2 g, 25 mmol), PMDETA (0.036 g, 0.2 mmol) als Ligand, Ethylacetat (14 g, 160 mmol) und Dekan (0.9 g, 6.8 mmol) als interner Standard in dieser Reihenfolge zugegeben. Nachdem das Makromonomer und CuBr, welches mit PMDETA einen 1:1-Komplex bildet, vollständig gelöst sind, erhält man eine gelblich gefärbte Lösung. Vor der Zugabe von Methyl-2-bromopropionat (0.032 g, 0.2 mmol) werden einige Tropfen der Reaktionslösung als Nullprobe entnommen. Die verschlossene Schraubampulle wird dann in ein Silikonölbad bei einer Temperatur von 90 °C plaziert. Bei der Durchführung eines Kinetik-Experimentes wird die Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Wärmebad genommen und sofort in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um ein Fortschreiten der Polymerisation zu verhindern. Zur Probenentnahme wird die Ampulle in der Glove-Box geöffnet, etwas Reaktionslösung entnommen und nach dem Verschließen wieder im Ölbad plaziert. Ein Teil dieser Lösung wird für die Restmonomerbestimmung mittels GC benötigt, der Rest wird einrotiert, wieder in Toluol aufgenommen und auf eine mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ gefüllte Säule gegeben. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt aus Benzol gefriergetrocknet. Die Entfernung von nicht umgesetzten Makromonomer und Spuren von CuBr erfolgt mittels Ultrafiltration (Kapitel 4.7). Dazu werden 4 g des Pfropfcopolymeren (Rohprodukt) nach der Gefriertrocknung in 300 ml Methanol gelöst und in eine Ultrafiltrationsanlage (Niederdruckzelle GN-400) mit einer Membran von 4 kDa gefüllt. Für den gesamten Aufreinigungsprozess werden ca. 3000 ml Methanol benötigt.

4.3.3 Durchführung der Synthese von Blockcopolymeren

Für die Synthese von Blockcopolymeren werden PtBA-Makroinitiatoren (Precursor) mit unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert. Die Durchführung dieser Synthesen ist im wesentlichen mit der Synthese der OH-funktionalisierten Polymere übereinstimmend (Kapitel 4.2.3). An Stelle des OH-funktionalisierten Initiators wird Methyl-2-bromopropionat verwendet, CuBr und PMDETA bilden einen 1 : 1-Komplex. Alle Ansätze werden mittels Kinetik verfolgt, bei Umsätzen < 70 % wird die Polymerisation durch Öffnen der Ampulle abgebrochen, die Reaktionslösung mit THF verdünnt und auf eine mit basischem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ gefüllte Säule gegeben. Danach werden Lösungsmittel und überschüssiges Monomer am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur Trockne einrotiert, unter Vermeidung einer Erwärmung der Proben. Das Polymer wird dann in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

(2.8 g, 0.22 mmol) des synthetisierten PtBA-Precursor werden in eine mit Rührmagnet versehene Schraubampulle eingewogen. In der Glove-Box werden CuBr (0.05 g, 0.33 mmol), das Comonomer nBA (5.12 g, 40 mmol), PMDETA (0.06 g, 0.33 mmol), Ethylacetat (17.5 g, 210 mmol) und Dekan (0.9 g, 6.8 mmol) als interner Standard in dieser Reihenfolge zugegeben. Die Schraubampulle wird im Silikonölbad bei einer Temperatur von 90 °C gerührt. Um monomodale Verteilungen zu erhalten wird darauf geachtet, dass der Monomerumsatz 70 % nicht übersteigt.

Nach der Reaktion wird das Ethylacetat-Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer im Vakuum einrotiert, in Toluol wieder aufgenommen und über eine mit basischem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ gefüllte Säule gegeben, um die Kupfersalze vom Polymer zu trennen. Um die bestmögliche Abtrennung der Kupfersalze zu garantieren, sollte dabei kein Druck auf die Säule ausgeübt werden. Bei einigen Proben wurde mehrmals filtriert, weil die Lösung noch eine deutliche Färbung aufwies. Die synthetisierten Blockcopolymere werden nach dem Säulen einrotiert, in Benzol gelöst und anschließend gefriergetrocknet. Spuren von verbleibendem CuBr werden auch hier mithilfe der Ultrafiltration, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, entfernt.

4.4 Umsatzbestimmung von niedermolekularem Comonomer und Makromonomer

4.4.1 Umsatzbestimmung des niedermolekularen Comonomeren durch GC

Der Monomerumsatz wird gaschromatographisch über den Restmonomergehalt, der durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff abgebrochen Reaktionslösung, zum Zeitpunkt der Probenentnahme bestimmt. Dazu werden die Proben mit THF verdünnt und jeweils 0.1 µl mithilfe eines automatischen Probengebers im Splitbetrieb in einen Gaschromatographen vom

Typ Fisons GC 8000 der Firma Thermo Quest eingespritzt. Zur Trennung dient Wasserstoff als mobile Phase, eine Kapillarsäule DB1 (Füllmaterial: Methylpolysiloxan, Länge: 30 cm, Innendurchmesser: 0.53 mm (Megabore), Filmdicke: 1.5 μm). wird als stationäre Phase verwendet. Die Umsatzbestimmung für nBA erfolgt bei einer Temperatur von 60 °C und einem Halten der Temperatur von 8 Minuten. Für die Umsatzbestimmung von tBA benötigt man das folgende Temperaturprogramm (60 °C für 2 min, mit 20 K/min auf 120 °C und ein Halten der Temperatur für weitere 2 min), als Detektor wird ein Flammionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Auswertung der Signalflächen erfolgt mit der Software Chromcard für Windows, Version 1.06 der Firma Thermo-Quest.

Aus dem Flächenverhältnis von Monomer zu internem Standard vor und während der Polymerisation kann der Umsatz des Monomeren erhalten werden. Dazu werden jedem Ansatz 10 Gew.-% Dekan vor Beginn der Polymerisation zugesetzt. Um einen Vergleichswert bei 0 % Umsatz zu haben (das entspricht $(F_{n\text{BuA}}/F_{\text{int. St.}})_0$) ist es allerdings notwendig, eine Nullprobe direkt vor Versuchsstart zu nehmen. Dann können die Flächenverhältnisse direkt eingesetzt werden.

$$x_p = \frac{(F_{n\text{BA}}/F_{\text{int. St.}})_0 - (F_{n\text{BA}}/F_{\text{int. St.}})}{(F_{n\text{BA}}/F_{\text{int. St.}})_0} \quad \text{Gl. 4-1}$$

4-1

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

4.4.2 Umsatzbestimmung des Makromonomeren mittels GPC

Der Makromonomer-Umsatz kann mittels GPC (Kapitel 3.1) bei Kenntnis der Einwaagen von Makromonomer (PtBA-MM) und Comonomer (nBA) sowie des Comonomer-Umsatzes bestimmt werden. Mithilfe der Eluogramme kann die Abnahme des Makromonomers und der damit verbundene Einbau in das Kammpolymer verfolgt werden. Da PnBA und PtBA einen ähnlichen Brechungsindex besitzen¹⁵⁰, können sämtliche Flächen ohne Berücksichtigung der Brechungsinkremente berechnet werden. Nach Gleichung 4-2 errechnet sich der Makromonomer-Umsatz aus dem Flächenverhältnis von eingebautem Makromonomer zur Gesamtmenge des Makromonomeren (eingebautes Makromonomer + Restmakromonomer).

$$x_{MM} = \frac{F_{RI, \text{Kamm}} - F_{RI, \text{PnBA}}}{F_{RI, \text{Gesamt}} - F_{RI, \text{PnBA}}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Der Flächen-Anteil des eingebauten Makromonomers ergibt sich aus der Fläche des reinen Kammpolymers ($F_{RI, \text{Kamm}}$) abzüglich der Fläche, die durch das Comonomer entsteht ($F_{RI, \text{PnBA}}$).

Die Fläche des gesamten Makromonomers erhält man, wenn von der Fläche des gesamten Eluogramms ($F_{RI,Gesamt}$) die Fläche $F_{RI,PnBA}$ subtrahiert wird. $F_{RI,Gesamt}$ wird dabei direkt durch Integration erhalten. Zur Ermittlung der Fläche des Kamm polymers $F_{RI,Kamm}$ wird vom Gesamt eluogramm die Fläche des Restmakromonomers abgezogen. Teilweise liegen die Signale von Copolymer und Makromonomer im GPC-Eluogramm nicht immer gut getrennt vor, sodass die Signale nicht einfach integriert werden können. Durch die genaue Kenntnis des Elutionsvolumens und der Peakform des Makromonomeren, wird die Kurve des Makromonomers so angepasst, dass sie genau mit dem Restmakromonomer-Peak im Gesamt eluogramm übereinstimmt. Anschließend werden die Kurven voneinander abgezogen, sodass daraus die Kurve des reinen Kamm polymers resultiert, die dann integriert werden kann (Abb. 4-2).

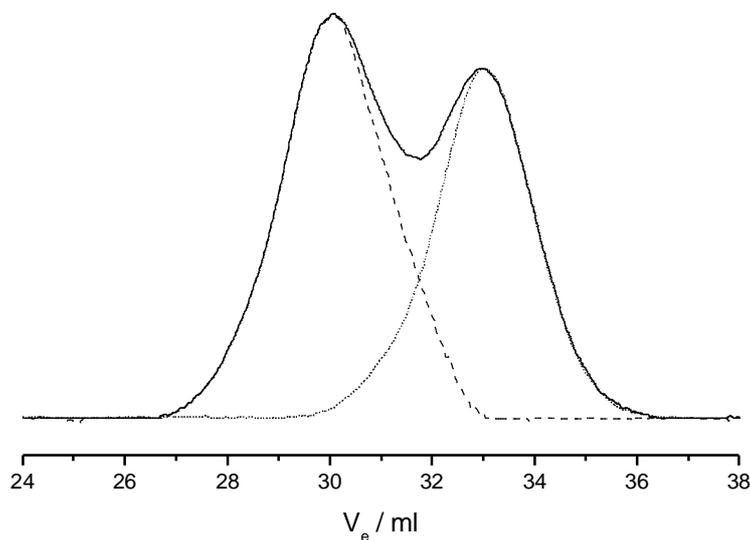


Abb. 4-2: Berechnete GPC-Kurve für das Kamm polymer (---) durch Subtraktion des Makromonomer-Eluogramms (···) vom Gesamt-Eluogramm (—) (RI-Signal)

Der Flächenanteil $F_{RI,PnBA}$, der durch die Polymerisation des Comonomers entsteht, kann nicht direkt erhalten werden. Da sich die Gesamtfläche des Eluogramms aus insgesamt eingesetztem Makromonomer und umgesetzttem Comonomer zusammensetzt, kann der Flächenanteil des Comonomers nach Gleichung 4-3 errechnet werden, indem man die Gesamtfläche $F_{RI,Gesamt}$ mit dem Anteil an umgesetzttem Comonomer multipliziert.

$$F_{RI,PnBA} = F_{RI,Gesamt} \cdot \frac{m_{nBA} \cdot X_{p,nBA}}{m_{MM} + m_{nBA} \cdot X_{p,nBA}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Der erhaltene Wert für $F_{RI,PnBA}$ wird dann in Gleichung 4-2 eingesetzt, um den Makromonomer-Umsatz zu berechnen. Da für diese Methode der Umsatzbestimmung viele Parameter bekannt sein müssen, ist das Ergebnis bedingt durch die Fehleranzahl und deren Fortpflanzung nicht sehr genau.

4.5 Verseifung zu Polyacrylsäure

Die Verseifungen werden mit HCl in 1,4-Dioxan durchgeführt. Dazu wird 1 g des zu verseifenden Polymeren in 100 ml 1,4-Dioxan gelöst und mit einem 12fachen molaren Überschuss (bezogen auf die t-Butylgruppen) versetzt. Das Polymer wird unter Rückfluss für 72 h erhitzt, wobei es nach Beendigung der Reaktion in Lösung blieb. Das Lösungsmittel wird auf etwa 10 % des ursprünglichen Volumens eingengt. Unter kräftigem Rühren einer schwach alkalischen NaOH-Lösung (pH = 9) wird das amphiphile Copolymer langsam zugetropft. Die wässrige Lösung wird gegen H₂O bidest. dialysiert (Kapitel 4.7) und das Polymer danach aus wässriger Lösung gefriergetrocknet.

4.6 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation

Die Pfropfcopolymere nBA₉₂-g-PAA₃₇(1-1) und nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) wurden als Emulgatoren bzw. Stabilisatoren bei der Synthese kontrolliert-radikalischer wässriger Miniemulsionen eingesetzt. Die Polymerisationen wurden von Celine Farcet an der Universität Pierre et Marie Curie, Paris, im Rahmen einer Kooperation mit der Firma Atofina S. A. durchgeführt. Da viele Informationen bezüglich der verwendeten Substanzen und Charakterisierung der Produkte der Vertraulichkeitspflicht unterliegen, werden im Folgenden Details ausgespart.

Zur Herstellung einer stabilen wässrigen Miniemulsion werden 29 g (0.23 mol) n-Butylacrylat zusammen mit 0.387 g (1.02 mmol) Initiator und 0.25 g (1.11 mmol) Hexadecan vorgelegt. Nach der kompletten Solubilisierung von Initiator und Hexadecan wird die organische Phase mit einer wässrigen Kaliumcarbonat-Pufferlösung (pH ~ 7.2), in der 0.29 g (1 Gew.-% bzgl. der Monomereinwaage) des jeweiligen Pfropfcopolymeren gelöst sind, vermischt. Um eine stabile wässrige Emulsion zu erhalten, wird die organische Phase zehn Minuten lang mithilfe eines Ultraschallgerätes (Branson 450 Sonifier) auf Stufe 7 dispergiert. Die dabei erhaltene Emulsion wird in einen thermostatisierbaren 1 l Druckreaktor aus rostfreiem Stahl überführt und mit einer Geschwindigkeit von 150 s⁻¹ gerührt. Der Sauerstoff wird durch dreimaliges Evakuieren und Belüften des Reaktionsgefäßes mit Stickstoff entfernt. Danach wird im Reaktor über ein Drosselventil ein Stickstoffüberdruck von 3 bar und eine Außentemperatur von 120 °C eingestellt. Daraus resultiert eine Temperatur im Reaktionsmedium von 112 °C; als Nullpunkt der Polymerisation wird der Zeitpunkt, bei dem die Temperatur im Reaktorinneren 90 °C beträgt, definiert. Um die Kinetik der Polymerisation zu verfolgen, werden periodisch Proben entnommen, der Umsatz wird gravimetrisch ermittelt und die Partikelgröße mittels

CHDF bestimmt. Die Bestimmung von Molekulargewicht und Polydispersitätsindex erfolgt mittels GPC nach der Eintrocknung der Latices und Wiederaufnahme in THF.

4.7 Geräte und Methoden

Mit einer **Gefriertrocknungsanlage** (BETA 2-16, Christ) werden alle Polymerproben nach der Aufarbeitung (siehe Kapitel 4.2 bzw. 4.3) gefriergetrocknet. Dazu werden die nicht-hydrolysierten Proben in Benzol (Konzentration 20 mg/ml) gelöst und für 12 h gefriergetrocknet; die hydrolysierten Polymere werden in Wasser oder Dioxan gelöst (Konzentration 10 mg/ml) und für 36 h in die Gefriertrocknung bei einem Druck von 2×10^{-1} mbar gestellt.

Für die **Gelpermeationschromatographie (GPC)** werden 3 - 5 mg Polymer in 1 ml THF (mit Toluol als internem Standard) gelöst und über einen $0.45 \mu\text{m}$ -Filter mit Tetrafluorethylen-Membran filtriert. Die Proben werden an einer GPC-Anlage der Firma Waters (GPC-Anlage 1) in redestilliertem THF bei einer Flussrate von 1 ml/min vermessen (Injektionsvolumen $20 \mu\text{l}$). Die verwendeten Säulen (SDV-Gel, PSS) aus vernetztem Polystyrol besitzen Porengrößen von 10^5 , 10^4 , 10^3 und 100 \AA und eine Partikelgröße von $5 \mu\text{m}$. Zur Detektion wird ein RI-Detektor (Waters 410) und ein Photodiodenarray-Detektor (Waters 996) bei einer Wellenlänge von 254 nm eingesetzt. Die Kalibration erfolgt mit engverteilten PtBA- und PnBA-Standards.

Zur Messung der Proben auf GPC-Anlage 2, die mit einem Online-Viskositätsdetektor gekoppelt ist, müssen die Einwaagen exakt sein. Zu diesem Zweck werden ca. 8 mg Polymer, die zuvor zweimal gefriergetrocknet werden, in 1 ml THF (mit Toluol als interner Standard) gelöst und über einen $0.45 \mu\text{m}$ -Filter mit Polytetrafluorethylen-Membran filtriert. $100 \mu\text{l}$ Polymerlösung werden über einen Autosampler (AS 3000, Thermo Separation Products) injiziert und durchlaufen die Anlage in folgender Reihenfolge: GPC-Säulen (SDV-Gel, PSS), Viskositätsdetektor (H 502 B, Viscotek), Photodioden Array (UVIDEC-100-III, JASCO), RI-Detektor (RI 71, Shodex). In beiden Fällen erfolgt die Auswertung der GPC-Kurven mithilfe der Software WinGPC 6.1 (PSS).

Die **High Performance Liquid Chromatography unter kritischen Bedingungen (LACCC)** wird auf einer Anlage der Firma Thermo Separation Products durchgeführt. Dazu werden ca. 2 mg Polymer in 1 ml Lösungsmittelgemisch gelöst und über einen $0.45 \mu\text{m}$ -Filter mit Tetrafluorethylen-Membran filtriert; $10 \mu\text{l}$ Polymerlösung werden über den Autosampler (AS 3000, Thermo Separation Products) aufgegeben und bei einem Fluss von 0.5 ml/min vermessen. Um auch bei niedrigem Fluss (siehe 2D-Chromatographie) ausreichend Gegendruck zu generieren wird eine Vorsäule (Grom-Sil) benötigt. In Abhängigkeit des zu untersuchenden Polymeren können zwei verschiedene HPLC-Säulensätze eingebaut werden. Um die Funktionalität des PtBA-Makromonomeren zu bestimmen, wird eine Normal-Phase

Säulenkombination (Nucleosil, Mz-Analysentechnik) eingesetzt. Das Lösungsmittel setzt sich aus 36.4 % THF und 63.6 % Hexan (Gewichtsanteil) zusammen. Zur Untersuchung der Pfcopolymere wird eine Reversed-Phase Säulenkombination (RP18, YMC) verwendet. Die kritischen Bedingungen der Adsorption für PnBA liegen bei 52.0 % THF und 48.0 % Acetonitril (Gewichtsanteil). Zur Detektion wird ein Photodiodenarray-UV-Detektor (UV6000LP, TSP) und ein verdampfender Lichtstreuendetektor (PL EMD-960, Polymer Laboratories) verwendet. Die Steuerung der Hardware erfolgt mit Chromatography Data System for Windows NT (ChromQuestTM, TSP), die Auswertung der Messdaten mit WinGPC V 4.02 (PSS).

Bei der **2D-Chromatographie** wird die Probe mittels LACCC nach chemischer Zusammensetzung getrennt und über 2 alternierende Injektionsschleifen auf die GPC gegeben. Die Polymerkonzentration beträgt dabei 8 - 10 mg/ml Lösungsmittelgemisch. Die Pumpe (P4000, TSP) arbeitet dabei in einem Flussbereich von 0.5 bis 0.04 ml/min. Die Polymerprobe durchläuft die erste Dimension (LACCC) bevor sie über eine Injektionsschleife mit einem Volumen von 100 µl periodisch alle 2 Minuten in die zweite Dimension (GPC) aufgegeben wird. Die Detektion erfolgt wie in der LACCC mittels UV-Detektor und verdampfenden Lichtstreuendetektor (PL EMD-960, Polymer Laboratories).

¹H-NMR-Spektren (250 MHz) werden mit einem BRUKER AC 250 Spektrometer bei 25 °C aufgenommen. Zum Teil wird Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard verwendet. Als Lösungsmittel für die PtBA- und PnBA-Homopolymere (und Copolymere) dient Dioxan-d₈, wobei die Probenkonzentration 20-40 mg/ml beträgt. Auch die hydrolysierten Copolymere werden in Dioxan-d₈ vermessen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind jeweils in ppm angegeben.

Die Abtrennung des Makromonomeren, sowie anderer unerwünschter niedermolekularer Bestandteile, erfolgt mittels **Ultrafiltration**. Dazu wird eine Ultrafiltrationsanlage der Firma Berghoff, Eningen, bestehend aus einer Niederdruckzelle GN-400 mit einem Volumen 400 mL und einem Druckbehälter (5 l) kombiniert. Es werden Ultran®-Ultrafiltrationsmembranen der Firma Schleicher & Schuell, Dassel, verwendet.

Für die Ultrafiltration der Block- und Pfcopolymere wird Methanol als Lösungsmittel und Membranen vom Typ Ultran RC/4 (regenerierte Cellulose) mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 4000 Dalton verwendet. Der gesamte Aufreinigungsprozess wird bei einem Druck

von 2.5 bar durchgeführt. Die Polymerkonzentration beträgt ungefähr 10 mg/ml, es werden ca. 3l Waschflüssigkeit benötigt.

Die **Dialyse** der in Wasser/Dioxan gelösten Block- und Pfropfcopolymere, PAA-b-PnBA und PnBA-g-PAA, erfolgt in Dialyseschläuchen (\varnothing : 4.5 cm) der Firma Roth aus regenerierter Zellulose mit einer Durchlässigkeit bis zu einem nominellen Molekulargewicht von 1000 Dalton ($\sim 2 \text{ \AA}$). Ca. 1.5 gew.-%ige Lösungen des Polymers werden im Dialyseschlauch gegen Reinstwasser (Typ I Reagenzwasser, erzeugt mit einer MilliQ plus-Anlage der Firma Millipore; Widerstand des Wassers 18.2 M Ω /cm) dialysiert, wobei das Wasser täglich ausgetauscht wird. Der Fortgang der Dialyse wird über die abnehmende Chloridionenkonzentration im Wasser verfolgt. Zur Analyse wird der Chlorid-Ionen-Test (Aquaquant, Merck), der Cl^- -Konzentrationen zwischen 5 und 300 mg/l bestimmt, verwendet. Die Dialyse ist vollständig, wenn kein Dioxan-Geruch mehr wahrzunehmen ist und die Konzentration an Chlorid-Ionen unter 5 mg/l gesunken ist.

Die **dynamische Lichtstreuung (DLS)** wird an einer Anlage mit einem He-Ne-Laser ($\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$) der Firma Spectra-Physics, einem Geniometer DLS/SLS 5022F von ALV und einem ALV 5000/E digital Strukturator/Korrelator bei Raumtemperatur gemessen. Die Polyelektrolytkonzentrationen beträgt dabei 2 mg/ml; sämtliche Proben werden als 0.17 M NaCl-Lösungen (1 Gew.-%) bei pH = 10 vermessen. Alle Lösungen werden vor der Messung über 0.45 μm -Filter der Firma Millipore dreifach filtriert.

Die Messungen der **asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF)** werden auf einem Postnova Analytics HRFFF-10000 System, das mit einem Postnova dn/1000 RI- und einem Postnova S3210 UV-Detektor sowie einem Wyatt Technology DAWN EOS Detektor (Ga-As-Laser, $\lambda_0 = 683 \text{ nm}$) ausgestattet ist, durchgeführt. Zur Messung des Mizellverhaltens in wässriger Lösung werden die folgenden experimentelle Bedingungen verwendet: Polymerkonzentration = 2 mg/ml (0.17 M NaCl-Lsg. bei pH = 10 bzw. 6); Dicke des Abstandshalters = 0.35 mm; Membran: Ausschlussmolekulargewicht = 5000 Dalton; Injektionsvolumen = 20 μl ; Messzeit = 20 min; Querflussgradient = 80-0 %, parabolisch innerhalb von 20 min; Ausgangslaminarfluss = 2.5 - 0.5 ml/min innerhalb von 45 min; Injektionszeit = 60 s; Fokussierzeit = 60 s.

Die **Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)** wird am Kleinwinkelstreugerät D11 des Instituts Max von Laue – Paul Langevin (I.L.L.) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Dazu werden die Block- und Pfropfcopolymere in deuteriertem Wasser (D_2O) bei Konzentrationen

von 2 mg/ml gelöst. Hierbei wird sowohl der pH-Wert durch Zugabe deuterierter NaOD- und HCl-Lösungen, als auch die Salzkonzentration durch Zugabe von NaCl variiert.

Die **Rasterkraftmikroskopie (AFM)** wird an einem Mikroskop (Dimensions 3100, Digital Instruments) im ‚tapping-mode‘ durchgeführt. Dazu wird die wässrige salzfreie Polymer-Lösung (10^{-4} mg/ml) mit einer Mikroliterpipette auf den Siliziumwafer aufgebracht und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 16 h getrocknet. Ausser dem Höhenprofil werden auch die Amplitude und die Phase des Cantilevers, der bei einer Frequenz 3 % unterhalb Resonanz betrieben wird, aufgenommen. Die Spitzen werden regelmäßig gewechselt, um Kontaminierung zu vermeiden. Der Krümmungsradius der Spitzen $t = 10$ nm wird von den gemessenen Radien (von Partikeln auf der Oberfläche) abgezogen. Als Mess- und Auswertesoftware verwendet man Nanoscope III Software 4.42r4 (Digital Instruments).

Zur Anfertigung eines **Gefrierbruches** wird ein Tropfen der zu untersuchenden Polyelektrolytlösung zwischen zwei dünne Kupferträger gegeben, in flüssigem Propan bei -180 °C schockgefroren (Abkühlrate ca. 10000 K/s) und in flüssigem Stickstoff in den Probenhalter eingesetzt. Anschließend wird die Probe bei -180 °C in eine BAF 400 Freeze Etching System Gefrierbruchanlage der Firma Balzers eingeschleust und mittels Doppelbruchtechnik (Sandwichtchnik) im Hochvakuum durch einen mechanischen Stoß auseinandergebrochen. Dann wird erst die Bruchfläche in einem 45 ° Winkel mit einer ca. 2 nm dicken Platinschicht bedampft und anschließend eine 20 nm dicke Kohlenstoffschutzschicht senkrecht zur Bruchfläche aufgedampft. Die so entstandenen Repliken wurden mit Wasser von den Kupferträgern geschwemmt und mit einem Kupfergrid aufgenommen.

Im Gegensatz zur Gefrierbruchmethode, die Strukturen indirekt über die Herstellung von Abdrücken (Replikas) abbildet, ermöglicht die **cryo-Methode** eine direkte Beobachtung von Proben im Mikroskop. Zu deren Präparation werden spezielle mit Kohlenstoff beschichtete Grids mit kreisförmigen Löchern von ca. 3 μ m Durchmesser in die zu untersuchende Lösung getaucht. Überschüssige Lösung wird mit einem Filterpapier abgeplottet, um eine geringe Filmschichtdicke (ca. 100 nm) zu erreichen. Um Verdunstungseffekte zu vermeiden, wird der dünne Film in einer geschlossenen Kammer mit einer Luftfeuchtigkeit von fast 100 % erzeugt. Anschließend wird der erzeugte Probenfilm in Ethan schockgefroren (Abkühlrate ca. 100000 K/s). Die Filme werden unter flüssigem Stickstoff gelagert, im gefrorenen Zustand zügig ins TEM überführt, um die Ausbildung von Eiskristallen auf der Filmoberfläche zu vermeiden und bei -170 °C vermessen.

Die Strukturauflösung erfolgt in einem **Transmissionsmissionelektronenmikroskop** (CEM 902) der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 80kV. Während der Untersuchung der Probe muss für eine möglichst geringe Strahlbelastung Sorge getragen werden. Es wird ausschließlich mit einem Kamera- und Monitorsystem gearbeitet, wodurch ein Arbeiten mit niedrigen Streuintensitäten ermöglicht wird.

Die Teilchengrößenverteilungen der Miniemulsionen werden mittels **hydrodynamischer Kapillarfraktionierung (CHDF)** auf einer Anlage der Firma Matec Applied Sciences bestimmt. Dazu wird der Latex als 1 bis 3 vol-%ige Lösung (Konduktivität des Lösungsmittel 22 bis 27 $\mu\text{Siemens/cm}$, pH-Wert 7.2) in Anwesenheit eines niedermolekularen internen Standards manuell auf die thermostatierbaren Mikrokapillaren bei einer Temperatur von 35 °C injiziert. Die Detektion erfolgt über einen UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 220 nm.

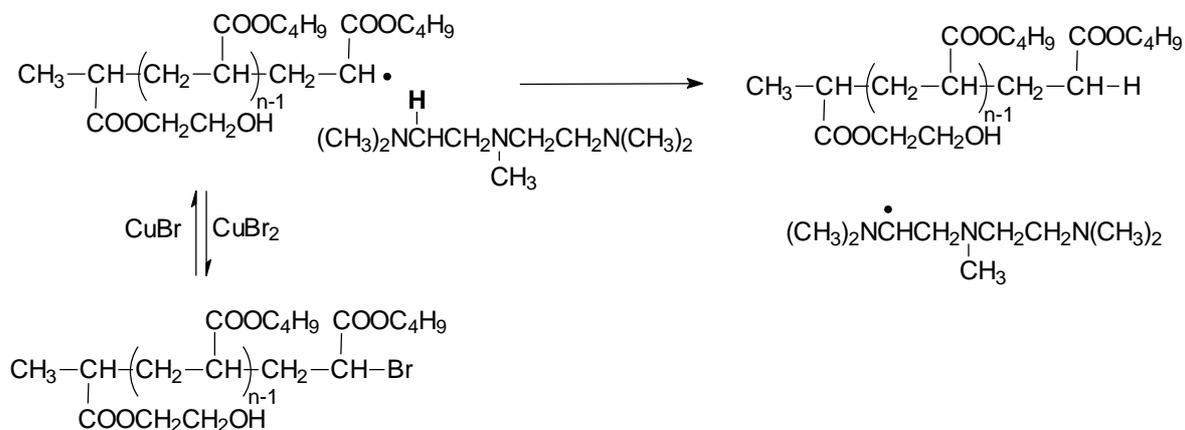
Die **Rheologie-Messungen** werden mit dem Bohlin CS 10 Rheometer, ausgerüstet mit einem Doppelspalt-Meßsystem speziell für niedrigviskose Lösungen, durchgeführt. Dabei werden durch Variation der Schubspannung Scherraten zwischen 0.05 und 70 s^{-1} eingestellt. Die Charakterisierung der Pfropfcopolymere PAA-g-PnBA erfolgt in unterschiedlichen Messreihen; bei konstanter Salzkonzentration (0.17 M NaCl) und einem konstantem pH-Wert von 10 wird die Polymerkonzentration variiert (1, 2.5, 5 gew.-%ige Lsg.). In einer zweiten Messreihe wird bei konstanter Salzkonzentration (0.17 M NaCl) und Polymerkonzentration (5 gew.-%ige Lsg.) der pH-Wert verändert (zwischen 10 und 6).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthese und Charakterisierung der Block- und Pfropfcopolymere

5.1.1 Synthese und Charakterisierung der Makromonomere

Die Synthese der PtBA- und PnBA-Makromonomere wird mittels ATRP durchgeführt, um definierte Produkte mit enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 1.1 - 1.2$) zu erhalten. Der Syntheseweg ist im experimentellen Teil (Kapitel 4.2.2) beschrieben. Die Polymerisation beider Acrylate wird durch den OH-funktionalisierten Initiator 2-Bromisobuttersäurehydroxyethylester (HEBiB) gestartet. Als katalytisches System verwendet man CuBr mit einem zweifachen Überschuss an PMDETA (relativ zu CuBr) als Ligand. Damit besteht die Möglichkeit der Synthese eines OH-funktionalisierten Polymers mit H-Endgruppe in einem Reaktionsschritt. M. Bednarek et al.¹⁴⁸ haben durch MALDI TOF (matrix-assisted laser desorption/ionisation time of flight) Massenspektroskopie festgestellt, dass oberhalb eines Umsatzes von 90 % hauptsächlich H-terminierte Polymere vorliegen, wenn die nBA-Polymerisation bei 60 °C mit einem zweifachen Überschuss an PMDETA durchgeführt wird. Zur Erklärung wird ein Mechanismus postuliert (Schema 5-1), bei dem PMDETA als Übertragungsreagenz fungiert.



Schema 5-1: Postulierter Mechanismus für den Verlust der Brom-Endgruppe bei Polymeren, die mittels ATRP hergestellt werden, durch Übertragung eines H-Atoms des Liganden PMDETA¹⁴⁸.

Dieses System wird etwas modifiziert auf die Synthese von t-Butylacrylat angewandt. Um H-terminierte PtBA-Polymere zu erhalten, wird bei 40 °C und einer Reaktionszeit von 70 h mit einem zweifachen Überschuss an PMDETA polymerisiert. Dabei ist die Zugabe von 10 Gew.-% Aceton als Lösungsmittel in Bezug auf die Monomermenge erforderlich, um wohldefinierte engverteilte Produkte zu erhalten¹⁵¹, denn die Veränderung der Polarität des Lösungsmittels hat auch Auswirkungen auf die Löslichkeit des Katalysator/Ligand-Systems^{152,153}. Durch den Zusatz von Aceton wird die Löslichkeit der Cu[II]-Species erhöht, die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt und die Polydispersität erniedrigt.

Dagegen wird die Polymerisation von n-Butylacrylat als Bulkpolymerisation bei 60 °C und einer Reaktionszeit von 60 h durchgeführt. In Tab. 5-1 sind die Reaktionsbedingungen mit einem zweifachen Überschuss an PMDETA und die Kenndaten der daraus resultierenden OH-funktionalisierten Polymere mit H-Endgruppe dargestellt.

Tab. 5-1: Reaktionsbedingungen und daraus resultierende OH-funktionalisierte PtBA- und PnBA-Polymere

Ansatz	$[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [Lig.]_0$	T / °C	t / h	x_p / ^{a)} %	$M_{n,theo}$ / ^{b)} g/mol	$M_{n,GPC}$ / g/mol	M_w/M_n	f ^{c)}
PtBA-OH								
tBA ₃₀ -OH	30 : 1 : 0.8 : 1.6	40	70	97	3940	4210	1.19	0.94
tBA ₁₀₀ -OH	100 : 1 : 1.5 : 3	40	70	100	13010	13600	1.16	0.96
PnBA-OH								
nBA ₂₀ -OH	20 : 1 : 1 : 2	60	60	99	2690	2790	1.17	0.96
nBA ₈₀ -OH	80 : 1 : 1.4 : 2.8	60	60	100	10450	11200	1.19	0.93

^{a)} x_p : Monomerumsatz (GC), ^{b)} berechnetes M_n : $M_n = M_{monomer} [M]_0 x_p / [I]_0$, ^{c)} $f = M_{n,GPC} / M_{n,theo}$

In jedem Fall ist die Initiatoreffektivität $f > 90\%$ und die Polydispersität $M_w/M_n < 1.2$. Um zwischen Br- und H-Endgruppe zu unterscheiden werden zwei Polymere (tBA₃₀-OH und nBA₂₀-OH) als Makroinitiatoren für die Polymerisation von tBA bzw. nBA mit den folgenden Verhältnissen $[Monomer]_0 : [MI]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA]_0 = 200 : 1 : 1 : 1$ verwendet. Die Polymerisation wird bei 50 °C und einer Reaktionszeit von 20 h (entsprechend 80 Halbwertszeiten, Abb. 5-1) durchgeführt. Die daraus resultierende GPC-Kurve bleibt unverändert, ebenso kann kein Monomerumsatz mittels GC detektiert werden. Das bedeutet, dass die Br-Endgruppe als Folge der Übertragungsreaktion quantitativ durch Wasserstoff ersetzt wird.

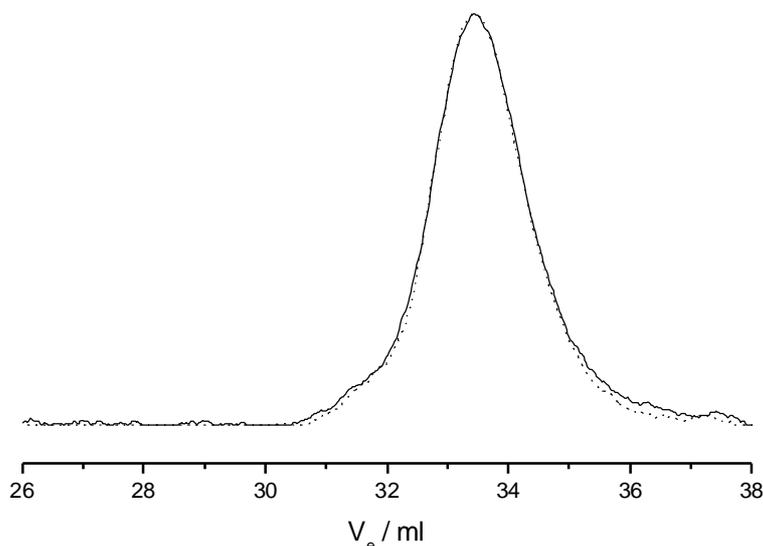


Abb. 5-1: nBA₂₀-OH ($M_n = 2790$ g/mol, $M_w/M_n = 1.17$) (nach 60 h ...) kann die Polymerisation nicht initiieren (50 °C, 20 h —), das Molekulargewicht bleibt unverändert (RI-Signal).

Um zu zeigen, dass der Wasserstoff-Transfer nur zum Ende der Polymerisation stattfindet, wird eine weitere Polymerisation unter den oben genannten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dafür wird dasselbe Polymer (nBA₂₀-OH) nach 15 min bei einem Monomerumsatz von 52 % abgebrochen ($M_n = 1330$ g/mol, PDI = 1.17) und nach der Aufreinigung (Kapitel 4.3.3) als Makroinitiator eingesetzt. Unter identischen Bedingungen ($T = 50$ °C, 20 h) besitzt das resultierende Polymer ein Molekulargewicht von 17000 g/mol und $M_w/M_n = 1.08$, im GPC-Eluogramm ist der Makroinitiator-Peak praktisch komplett verschwunden (Abb. 5-2). Daraus kann gefolgert werden, dass bei Umsätzen < 50 % noch nahezu alle Polymere die Brom-Endgruppe tragen und es erst gegen Ende der Polymerisation vermehrt zu Übertragungsreaktionen kommt. Dieser experimentelle Befund erklärt die wohldefinierte Struktur der funktionalisierten Polymere.

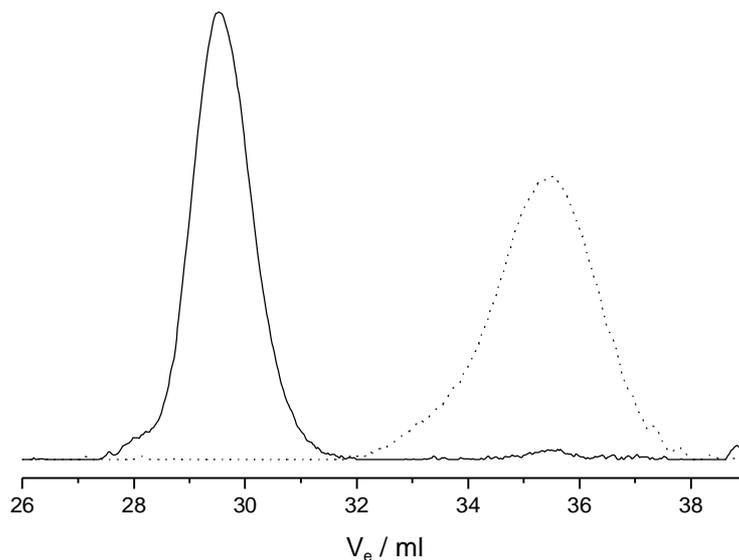


Abb. 5-2: PnBA (—) initiiert durch das Polymerisationsprodukt ($M_n = 1330$ g/mol, $M_w/M_n = 1.17$) (nach 15 min ...) unter identischen Bedingungen (50 °C, 20h) (RI-Signal).

Die OH-Funktion der H-terminierten Polymere tBA₃₀-OH und nBA₂₀-OH werden nach der Aufreinigung und Trocknung in einem zweiten Schritt mit einem zehnfachen Überschuss an Methacrylsäurechlorid verestert. Die so erhaltenen Makromonomere werden mehreren Reinigungsschritten (Kapitel 4.2.3) unterzogen, bevor sie mittels GPC, ¹H-NMR und LACCC untersucht werden. Das resultierende PtBA-Makromonomer besitzt ein Molekulargewicht von 4970 g/mol (PDI = 1.16) und demnach ca. 37 Wiederholungseinheiten. Deshalb wird es im folgenden immer mit tBA₃₇-MM bezeichnet. Das PnBA-Makromonomer hat ein Molekulargewicht von 3000 g/mol (PDI = 1.17), was ca. 22 Monomereinheiten entspricht und erhält deshalb die Bezeichnung nBA₂₂-MM.

Zur Bestimmung der Reinheit und des Funktionalisierungsgrades der Produkte wird die ^1H -Spektroskopie herangezogen. Abb. 5-3 zeigt das NMR-Spektrum des Makromonomeren $\text{tBA}_{37}\text{-MM}$ ($M_n = 4970 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.16$).

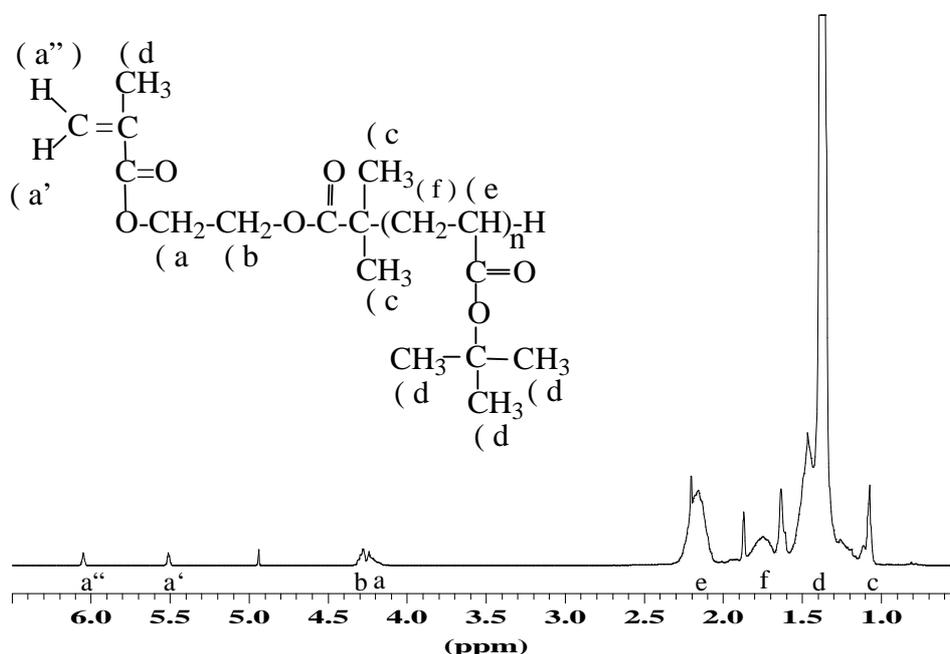


Abb. 5-3: ^1H -NMR des aufgereinigten Makromonomers $\text{tBA}_{37}\text{-MM}$ aufgenommen in CDCl_3

Dabei kann der Peak (d) den tert-Butylgruppen des Esters, die Peaks (e) und (f) den Methylen- bzw. Methin-Protonen der Wiederholungseinheiten zugeordnet werden. Die kleinen Peaks (a) und (b) zwischen 4.17 und 4.32 ppm werden den Methylen-Protonen des funktionellen Initiators zugeschrieben. Die kleinen Peaks (a') und (a'') bei 5.52 und 6.05 ppm können den Vinyl-Protonen zugeordnet werden und indizieren den erfolgreichen Verlauf der Veresterung. Ein Funktionalisierungsgrad von 95 % berechnet sich durch Integration der Vinyl-Protonen sowie der Methylen-Protonen des Initiators. Das NMR-Spektrum zeigt ausserdem keine Spuren mehr von Methacryloylchlorid, welches die Copolymerisation mit einem anderen Comonomer inhibieren würde.

Um den Funktionalisierungsgrad zu bestimmen, eignet sich die HPLC unter kritischen Bedingungen am besten. Unter den kritischen Bedingungen für PtBA verschiebt sich das Elutionsvolumen von PtBA-Polymeren nur dann, wenn sich die Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial durch funktionelle Gruppen am Polymer im Vergleich zu den PtBA-Standards ändert¹¹⁵. Daher eluiert ein OH-funktionalisiertes Polymer auf Grund seiner höheren Polarität auf einer NP-Säule später als das entsprechende Makromonomer¹⁵⁴. Wie Abb. 5-4 zeigt, ist es möglich, das OH-funktionalisierte Polymer und das Makromonomer durch die LACCC basisliniensepariert, aufzuspalten. Das Eluogramm für das Makromonomer weist im Bereich des OH-funktionalisierten Polymeren keinen messbaren Peak mehr auf, die Veresterung ist somit quantitativ erfolgt.

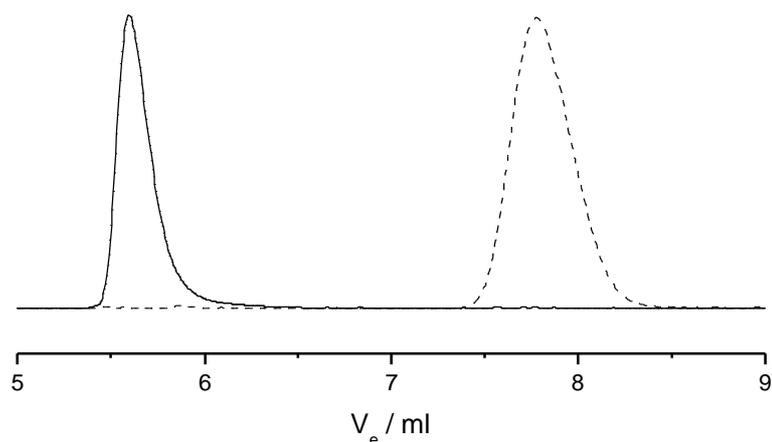


Abb. 5-4: Elutionsverhalten von OH-funktionalisiertem PtBA ($tBA_{30}\text{-OH}$ ---) und Makromonomer ($tBA_{37}\text{-MM}$ —) unter den kritischen Bedingungen für PtBA (THF / Hexan = 36.4 / 63.6) bestimmt auf der NP-Säule (ELSD-Signal).

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades wird ebenso für das Makromonomer $nBA_{22}\text{-MM}$ unter Verwendung eines THF / Hexan-Gemisches von 31.6 zu 68.4 Gew.-% durchgeführt. Auch hier kann gezeigt werden, dass die Funktionalisierung mit einem zehnfachen Überschuss an Methacrylsäurechlorid quantitativ erfolgt (Abb. 5-5).

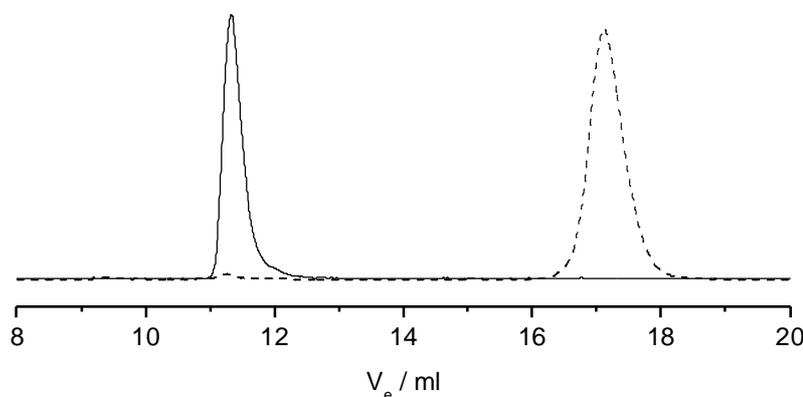


Abb. 5-5: Elutionsverhalten von OH-funktionalisiertem PnBA ($nBA_{20}\text{-OH}$ ---) und Makromonomer ($nBA_{22}\text{-MM}$ —) unter den kritischen Bedingungen für PnBA (THF / Hexan = 31.6 / 68.4) bestimmt auf der NP-Säule (ELSD-Signal).

5.1.2 Syntheseziel

Es wird ein Vergleich der hydrodynamischen Eigenschaften von Pfropf- und Blockcopolymeren gleicher chemischer Zusammensetzung und ähnlichem Molekulargewicht nach der Hydrolyse angestrebt. Die Synthese beider Strukturen erfolgt mithilfe der kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP). Zur Darstellung der Pfropfcopolymere wird die Makromonomer-Technik benutzt (Kapitel 1.6). Pfropfcopolymere mit Poly(n-butylacrylat)-Hauptkette und Poly(t-butylacrylat)-Seitenketten (PnBA-g-PtBA) werden verglichen mit den entsprechenden Blockcopolymeren (PtBA-b-PnBA). Hierbei ist nicht nur

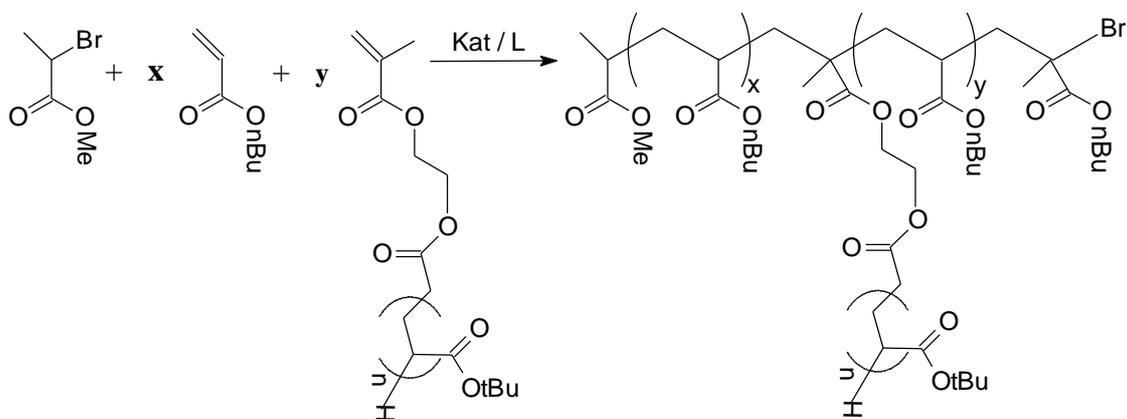
der Einfluss der Architektur beider Strukturen von Interesse, sondern auch die Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung sind von Bedeutung.

Ausserdem werden zwei Pfropfcopolymere mit Poly(t-butylacrylat)-Hauptkette und PnBA-Seitenketten (PtBA-g-PnBA) synthetisiert, um die veränderten rheologischen Eigenschaften (nach der Hydrolyse) zu untersuchen.

Zuerst sollen die Versuche zur Synthese der Pfropfcopolymere mittels Makromonomer-Technik diskutiert werden. Die Polymerisationen werden, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, durchgeführt. Nach der Aufarbeitung der Polymerproben werden diese sowohl mit der Standard-GPC (Anlage 1) als auch mit der GPC-Anlage 2, die über einen Viskositätsdetektor verfügt, vermessen, da auf Anlage 1 nur apparente Molekulargewichte erhalten werden.

5.1.3 Synthese von Pfropfcopolymeren (PnBA-g-PtBA)

Die Pfropfcopolymere mit PnBA-Rückgrat werden mittels ATRP unter Verwendung der Makromonomer-Technik synthetisiert. Die Copolymerisation von nBA mit dem PtBA-Makromonomer wird, wie in Schema 5-2 skizziert, mit Methyl-2-bromopropionat (MBP) als Initiator gestartet, wobei der Polymerisationsgrad des Rückgrats über das Verhältnis $[M]_0/[I]_0$ eingestellt werden kann (Kapitel 1.6).



Schema 5-2: Synthese von Pfropfcopolymeren mithilfe der Makromonomer-Technik

Im allgemeinen empfiehlt es sich bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation die Struktur des Initiators der Art des verwendeten Monomeren anzupassen, damit die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung in jedem Fall größer als die des Wachstums ist⁸². MBP eignet sich sehr gut als Initiator für Acrylate⁶³, die Initiatoreffektivität f liegt immer nahe bei 1. Verwendet man CuCl als Katalysator und MBP als Initiator, so kommt es bei der Polymerisation zu einem schnellen Halogen-Austausch, der im Vergleich zu Systemen mit dem gleichen Halogen bei Katalysator und Initiator eine bessere Reaktionskontrolle ermöglicht¹⁵⁵. Der Halogen-Austausch wurde auf das folgende System angewendet, wobei keine offensichtliche Verbesserung in Bezug auf die Molekulargewichtsverteilung eingetreten ist.

Deshalb wird als Katalysator/Initiator-System immer CuBr/MBP verwendet. Um die Viskosität der Polymerisations-Lösung so gering wie möglich zu halten, wird Ethylacetat als Lösungsmittel zugegeben. Wie in Kapitel 5.1.4 näher beschrieben, hängt der Einbau des Makromonomeren von der Konzentration der Lösung ab.

In Abb. 5-6 sind die GPC-Eluogramme des synthetisierten Pfropfcopolymeren, des Makromonomeren und des Pfropfcopolymeren nach Abzug des MM zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Makromonomer nur unvollständig in das Pfropfcopolymer eingebaut ist.

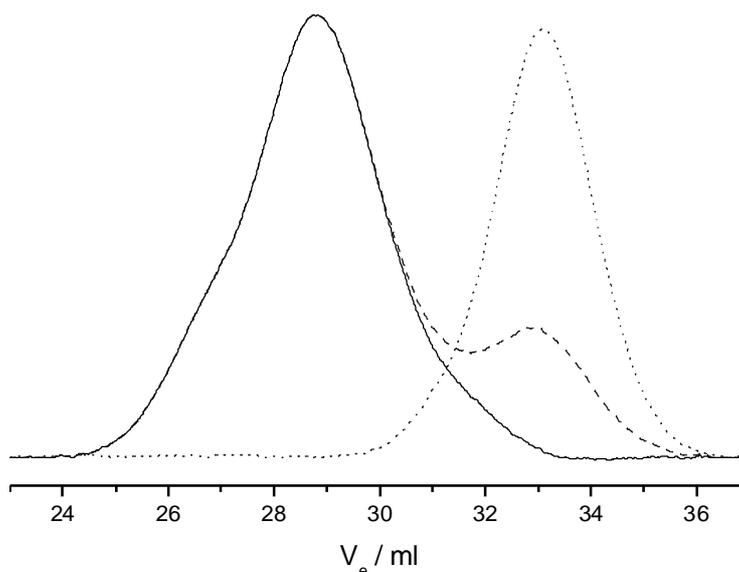


Abb. 5-6: GPC-Eluogramme (RI-Signal) zur Bestimmung des MM-Umsatzes: (- - -) rohes Pfropfcopolymer, (—) reines Pfropfcopolymer (berechnet), (•••) PtBA-Makromonomer (tBA₃₇-MM)

Um den MM-Umsatz zu berechnen, benötigt man das GPC-Eluogramm des reinen Pfropfcopolymeren. Eluieren Pfropfcopolymer und Makromonomer nicht basisliniensepariert, so muss die Kurve für das Makromonomer vom Gesamteluogramm substrahiert werden, woraus der Umsatz des Makromonomeren erhalten wird (Kapitel 4.4.2). Aus der resultierenden Kurve kann ausserdem das Molekulargewicht ($M_{n,app}$) und die resultierende Molekulargewichtsverteilung (PDI_{app}) des reinen Pfropfcopolymeren im RI-Detektor bestimmt werden. Das Copolymer besitzt ein apparentes zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 21.300$ g/mol und einen $PDI = 1.54$, das eingesetzte Makromonomer tBA₃₇-MM ein $M_n = 4970$ g/mol und einen $PDI = 1.16$ (M_n und PDI Werte sind auf lineare PnBA- und PtBA-Standards bezogen).

5.1.4 Variation verschiedener System-Parameter

Die Copolymerisation von PMMA-Makromonomeren mit nBA mittels ATRP wurde von S. Roos¹¹⁸ beschrieben, wobei die Makromonomere nicht mittels ATRP, sondern GTP (group transfer polymerization) hergestellt wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen werden ähnliche Bedingungen für die Copolymerisation des methacryloyl-terminierten PtBA-Makromonomeren

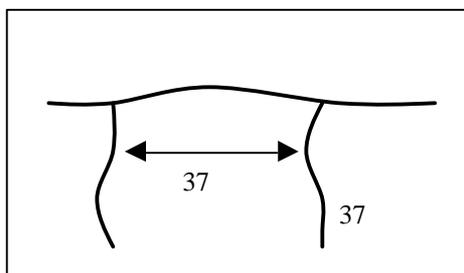
tBA₃₇-MM mit nBA gewählt. Da die Kopfgruppe der Makromonomere in beiden Fällen ein Methacrylat ist, kann man eine ähnliche Reaktivität für das PMMA-Makromonomer und das methacryloyl-terminierte PtBA-Makromonomer erwarten. In Tab. 5-2 werden die Versuchsbedingungen für die Copolymerisation mit tBA₃₇-MM unter Verwendung von CuBr/PMDETA als Katalysator / Ligand-System dargestellt. Dabei wird immer ein molares Verhältnis von Katalysator zu Ligand von 1 : 1 eingestellt. Matyjaszewski et al.⁷⁶ haben verschiedene mehrzählige Amine (TMEDA, PMDETA, HMTETA) als Liganden für die Polymerisation von Styrol, MA und MMA getestet und festgestellt, dass durch ein 1 : 1-Verhältnis von Katalysator zu Ligand immer eine ausreichende Reaktionskontrolle und maximale Polymerisationsgeschwindigkeit gewährleistet ist. Dagegen führt ein relativer Überschuss an PMDETA zu CuBr zu unerwünschten Übertragungsreaktionen¹⁴⁸, wie in Kapitel 5.1.1 ausführlich behandelt.

Tab. 5-2: Copolymerisation von nBA mit tBA₃₇-MM unter Variation verschiedener Systemparameter

Nr.	[nBA] ₀ : [MM] ₀ : [MBP] ₀ : [CuBr] ₀	LM (Eac) / wt%	T / °C	t / h	x _{nBA} / %	x _{MM} ^{a)} / %	M _{n,app} / g/mol	M _w /M _n
1	130 : 3.5 : 1 : 2	50	60	16.5	63	59	19200	1.89
2	130 : 3.5 : 1 : 3	Bulk	60	16.0	92	61	23900	2.05
3	130 : 3.5 : 1 : 4	70	75	12.5	73	65	22100	1.81
4	130 : 3.5 : 1 : 2	Bulk	75	11.0	89	66	27100	1.88
5	130 : 3.5 : 1 : 4	70	90	8.5	91	75	25700	1.71
6	130 : 3.5 : 1 : 3	70	90	7.5	76	69	23100	1.61
7	130 : 3.5 : 1 : 1	70	90	8.0	75	74	23800	1.49

^{a)} x_{MM} = MM-Umsatz ber. aus Einwaage und Comonomer-Umsatz

Unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes ist bei diesen Versuchsbedingungen für das Pfropfcopolymer die in Schema 5-3 illustrierte Struktur zu erwarten.



Schema 5-3: Theoretische Struktur des synthetisierten Pfropfcopolymeren

Bei allen Ansätzen wird das Verhältnis von molarer Monomer- und Makromonomerkonzentration, welches ein Maß für den mittleren Abstand zweier Seitenketten (Spacing) ist, konstant gehalten. So liegen bei einer theoretischen Kettenlänge des Rückgrates (Backbone) von 130 Monomereinheiten ca. 37 nBA-Wiederholungseinheiten zwischen zwei benachbarten PtBA-Seitenketten, die ebenfalls einen Polymerisationsgrad von 37 besitzen. Daraus errechnet

sich eine theoretische Anzahl von Seitenketten ($N_{SC,theo} \sim 3.5$) (Kapitel 1.6), jedoch wird die theoretisch erwartete Struktur nicht erhalten.

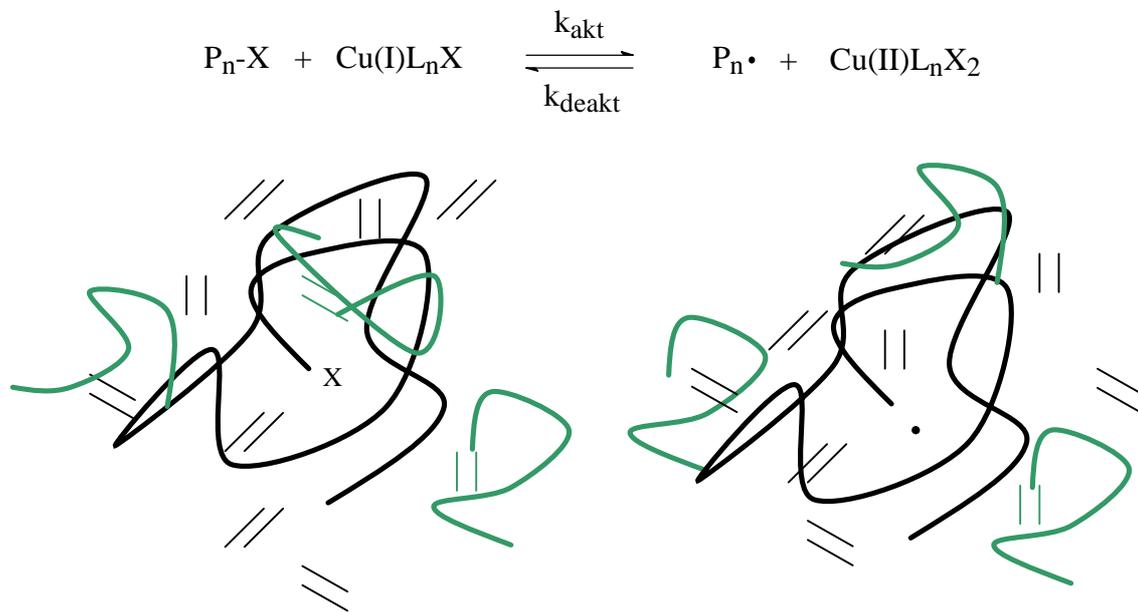
Die Ansätze in Tab. 5-2 zeigen einige grundlegende Prinzipien der kontrollierten radikalischen Polymerisation bei Verwendung der Makromonomer-Technik. Die Polymerisation des MM ist im Gegensatz zu den niedermolekularen Monomeren diffusionskontrolliert. Bei Anstieg der Viskosität wird es immer schwieriger für das MM, so schnell wie das nBA zum reaktiven Kettenende zu diffundieren. So nimmt die relative Reaktivität des Makromonomeren mit zunehmender Monomerkonzentration auf Grund der erhöhten Viskosität der Reaktionslösung ab (vgl. Nr. 1 und 2). Dies wirkt sich auch auf die Reaktionskontrolle aus, die Polydispersitäten liegen im Bereich von zwei. Durch die Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 75 °C (vgl. Nr. 3 und 4) und die damit verbundene Erniedrigung der Viskosität der Lösung wird die Reaktivität des Makromonomeren sowohl in Bulk als auch in 70 %iger Ethylacetat-Lösung erhöht. Im Zuge dessen verbessert sich auch die Reaktionskontrolle, was zu einer kleineren Uneinheitlichkeit des Copolymeren führt. Die besten Ergebnisse in Bezug auf den Einbau des MM sowie die Molekulargewichtsverteilung erhält man bei einer Temperatur von 90 °C. Die Ansätze (Nr. 5 bis 7) werden in einer 70 %igen Ethylacetat-Lösung durchgeführt, wobei auch hier Viskositätseffekte eine entscheidende Rolle spielen. Denn unabhängig vom Umsatz des Comonomeren wird das Makromonomer bis maximal 75 % in das Copolymer einbaut. Zu ähnlichen Ergebnissen kam W. Radke^{88,156}, der in seiner Diplomarbeit die Copolymerisationsparameter von MMA und methacryloyl-terminierten PMMA-MM mit konventioneller radikalischer Polymerisation untersuchte. Hierbei beobachtete er eine sinkende Reaktivität des MM mit steigender Monomerkonzentration, was er auf die ansteigende Viskosität der Reaktionslösung zurückführte.

Bei den Ansätzen Nr. 5 bis 7 soll im folgenden der Einfluss der Katalysatormenge auf die Molekulargewichtsverteilung diskutiert werden. Bei Verwendung einer geringeren Menge an Katalysator (Nr. 7) wird die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit etwas erniedrigt und gleichzeitig die Reaktionskontrolle verbessert (Gl. 5-1).

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^\bullet] \cdot [M] = k_p \cdot K \cdot [M] \cdot [P - X] \frac{[Cu^I L_2]}{[X - Cu^{II} L_2]} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Ebenso wird durch die Änderung des Verhältnisses von Katalysator/Ligand zu Initiator eine Steigerung des MM-Umsatzes erreicht. Beste Ergebnisse werden erhalten, wenn das Katalysator- zu Initiator-Verhältnis so gering wie möglich gehalten wird. So ist es wichtig, dafür zu sorgen, dass das Gleichgewicht zwischen 'schlafender' und reaktiver Species weit genug auf Seiten der desaktivierten Species liegt. Werden hohe Comonomer-Umsätze nach kürzerer Reaktionszeit erreicht, wird demzufolge das weitaus beweglichere Comonomer

schneller eingebaut (vgl. Nr. 6), während die Makromonomer-Ketten länger brauchen, um zum reaktiven Zentrum der wachsenden Ketten zu diffundieren. In Schema 5-4 ist das Gleichgewicht zwischen aktivierter und desaktivierter Species illustriert.



Schema 5-4: Gleichgewicht zwischen 'schlafender' und aktiver Species bei der Copolymerisation mittels ATRP

Die schematische Darstellung zeigt, dass das Makromonomer viel mehr Zeit hat, zum reaktiven Kettenende zu diffundieren, wenn sich die Kette im 'schlafenden' Zustand befindet, d.h. wenn das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt. Optimal wäre es, wenn pro Aktivierungsschritt nicht mehr als ein Makromonomer oder Comonomer addiert würde. Danach sollte die Kette sofort wieder desaktiviert werden, um eine Diffusionskontrolle der Reaktion zu verhindern. Erfolgt die Desaktivierung nicht gleich nach einem Additionsschritt, läuft die Polymerisation diffusionskontrolliert ab, d.h. das Comonomer wird bevorzugt angelagert, da es schneller zum reaktiven Kettenende gelangt. Das gleiche Phänomen wird von S. Roos^{89,118} beschrieben. Er vergleicht die Reaktivität eines PMMA-Makromonomeren mit konventioneller und kontrollierter radikalischer Copolymerisation und stellt fest, dass die Reaktivität bei der ATRP weitaus größer ist. Dabei üben die beiden unterschiedlichen Reaktionsmechanismen einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Makromonomeren aus, bedingt durch die unterschiedlichen Reaktionszeiten. 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 hingegen hat ein MM mehr Zeit an das reaktive Kettenende zu diffundieren, weil sich dieses überwiegend im desaktivierten Zustand befindet. So dauert die Bildung einer Polymerkette mehrere Stunden und bietet dem MM genug Zeit zum Reaktionszentrum zu diffundieren.

5.1.5 Kinetik der Copolymerisation

Die Copolymerisation von nBA mit methacryloyl-terminierten PtBA-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 die Einbaurrate zu kennen. Zu diesem Zweck wird, ausgehend von den in Kapitel 5.1.4 gewonnenen Erkenntnissen, ein kinetischer Versuch durchgeführt. Die genauen Bedingungen sind in Tab. 5-2, Ansatz Nr. 7, angegeben, es wird eine Monomerkonzentration von 30 Gew.-% und eine Temperatur von 90°C eingestellt.

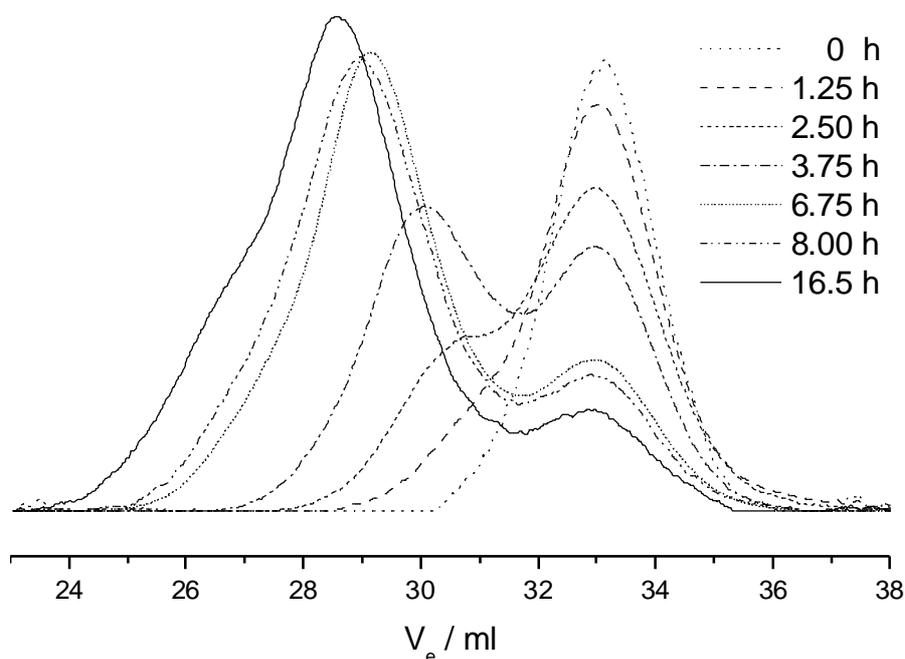


Abb. 5-7: Entwicklung des Molekulargewichtes mit der Polymerisationszeit (Tab. 5-2, Nr. 7) (RI-Signal)

Wie die GPC-Eluogramme aus Abb. 5-7 zeigen, verschiebt sich das Peakmaximum immer deutlicher zu höheren Molekulargewichten hin. Allerdings ist das Makromonomer auch nach einer Reaktionszeit von 16.5 h nur unvollständig in das Pfropfcopolymer eingebaut. Die Berechnung des Makromonomer-Umsatzes wird nach der in Kapitel 4.4.2 beschriebenen RI-Detektor-Methode durchgeführt, wobei die Form des Makromonomeren sehr gut angepasst werden kann. Dadurch wird der Fehler, der sich aus der Subtraktion (erhaltenes Pfropfcopolymer – restliches Makromonomer) ergibt, minimiert (< 10 %). Die Form der Eluogramme lässt auch Schlüsse über die chemische Verteilung des Pfropfcopolymeren zu. So erhält man bis zu acht Stunden Reaktionszeit eine monomodale Größenverteilung. Erst zum Ende der Copolymerisation kommt es als Folge von Rekombinationsabbruch zu einer Schulterbildung in der Molekulargewichtsverteilung.

Abb. 5-8 zeigt die daraus resultierende Zeit-Umsatz-Kurve. Es wird eine leichte Induktionsperiode für den Umsatz an nBA und PtBA-MM detektiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktionslösung eine gewisse Zeit braucht, bis das CuBr vollständig durch den Liganden PMDETA gelöst ist. K. Matyjaszewski et al.⁸¹ hat bei kinetischen

Untersuchungen von MMA festgestellt, dass es ca. eine Stunde dauert, um CuBr/PMDETA bei einer 1 : 1-Einwaage homogen in Lösung zu bringen. Um den Lösungsvorgang zu beschleunigen, nimmt er einen zweifach molaren Überschuss an PMDETA. Da ein Überschuss an Ligand allerdings zu ungewünschten Nebenreaktionen wie Übertragung (vgl. Kapitel 5.1.1) führt, wird im Folgenden nicht mit einem Überschuss an Ligand gearbeitet. Eine weitere Begründung für die Induktionsperiode besteht darin, dass das PtBA-MM immer noch Spuren von Verunreinigungen wie Methacrylsäure oder Triethylamin enthält, die sich mit dem Cu^I/L umsetzen.

Die Zeit-Umsatz-Kurven für das Comonomer nBA und das PtBA-Makromonomer verlaufen bis zu einem Umsatz von ca. 70 % identisch. Somit lässt sich der Copolymerisations-parameter für den Einbau des PtBA-Makromonomeren sehr einfach bestimmen, der $1/r_1$ -Wert ist gerade 1. Ein Vergleich des methacryloyl-terminierten MM mit seinem kurzkettigen Analogon, dem Methylmethacrylat zeigt, dass die Reaktivität des Makromonomeren deutlich eingeschränkt ist. Bei der Copolymerisation von nBA mit MMA ergibt sich nämlich ein Wert $1/r_1 = 2.2$ für das Methacrylat¹¹⁸. Im vorliegenden System wird also das Makromonomer kontinuierlich in das Polymerrückgrat eingebaut. Die Umsätze von Comonomer und MM folgen dabei einer Geraden, wobei die Kurve für den MM-Umsatz oberhalb von 70 % abrupt abknickt, d.h. kein weiteres Makromonomer mehr eingebaut wird. Als Ursache dafür kann die ansteigende Viskosität der Reaktionslösung herangezogen werden, die Polymerisation unterliegt der Diffusionskontrolle⁸⁸.

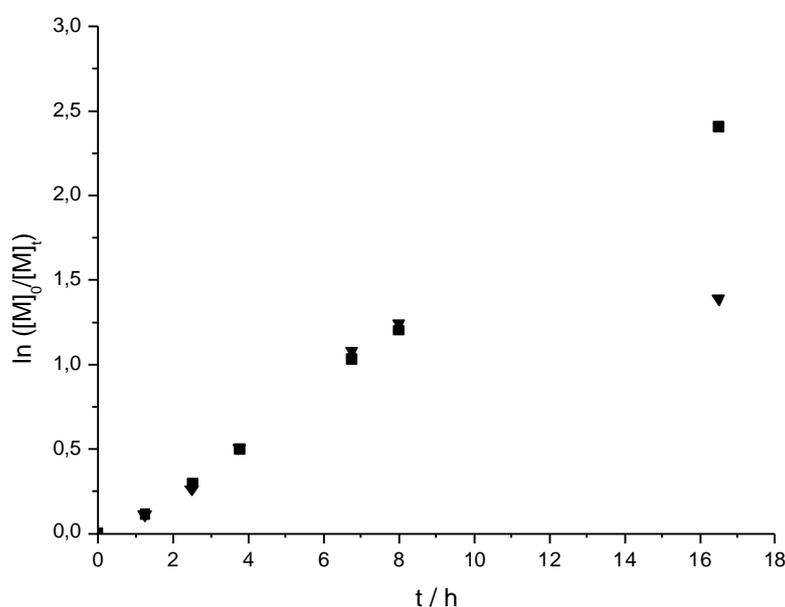


Abb. 5-8: Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation von nBA (▼) mit tBA₃₇-MM (■)

Denn offensichtlich läuft die Kurve für den Comonomer-Umsatz einer Geraden folgend weiter bis über 90 %. Aus diesem Grund wurden die für diese Arbeit relevanten Pfropfcopolymere bei Umsätzen von ca. 70 % abgebrochen, um die chemische Uneinheitlichkeit so gering wie möglich zu halten.

In Abb. 5-9 sind die erhaltenen apparenten Molekulargewichte (M_n) und PDI der Pfropfcopolymere angegeben, wobei das nicht umgesetzte Makromonomer unberücksichtigt bleibt.

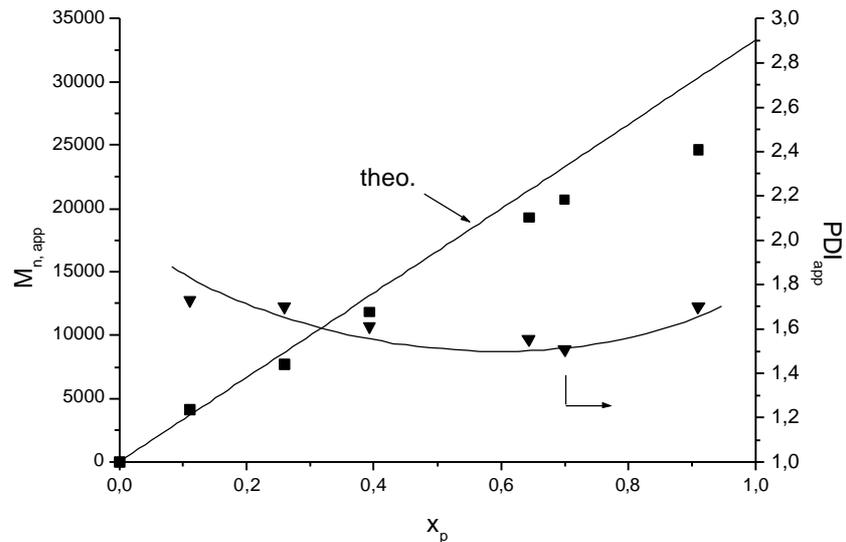
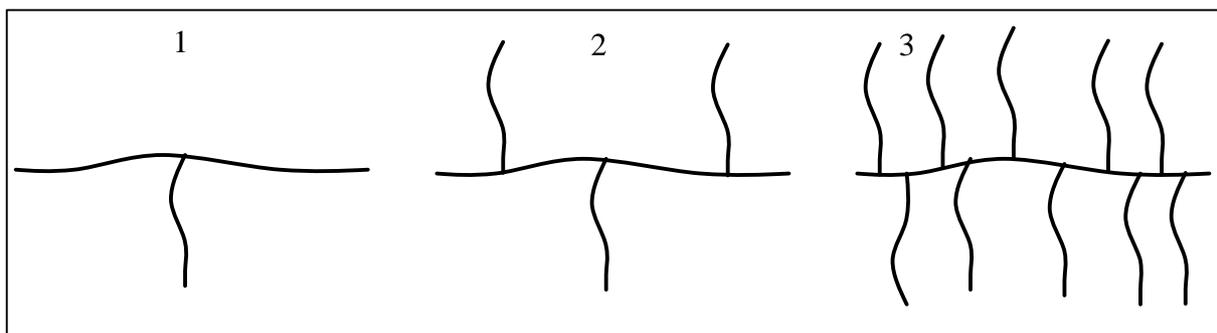


Abb. 5-9: Auftragung des apparenten Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindexes gegen den Gesamtumsatz (Tab. 5-2, Nr. 7)

Das Molekulargewicht steigt zunächst, der theoretischen Geraden folgend, linear mit dem Umsatz an. Bei Umsätzen $> 50\%$ liegen die Punkte jedoch unterhalb der theoretischen Geraden. Eine Erklärung dafür ist, dass das Elutionsverhalten verzweigter Strukturen stark abweicht von dem für lineare Polymere¹⁵⁷. Ausserdem handelt es sich um ein Copolymer, was eine gewichtete GPC-Kalibrationskurve voraussetzt. Der PDI durchläuft ein Minimum bei einem Umsatz von $\sim 70\%$, steigt aber zum Schluss aufgrund der Nebenreaktionen wieder an.

5.1.6 Pfropfcopolymere (PnBA-g-PtBA) mit verschiedenen Einbauverhältnissen

Im Folgenden soll die Synthese von drei verschiedenen Pfropfcopolymeren mit unterschiedlicher Anzahl von eingebauten PtBA-Makromonomeren sowie ihrer Aufarbeitung, bzw. Aufreinigung beschrieben werden. Bei allen Strukturen wird über das Verhältnis von Monomer zu Initiator und den Comonomer-Umsatz die gleiche Backbone-Kettenlänge von ca. 100 nBA-Wiederholungseinheiten eingestellt. Die Strukturen erinnern von ihrer Topologie an einen Stern (1), eine Gabel (2) und einen Kamm (3).



Schema 5-5: Topologie der verschiedenen Pfropfcopolymere

Tab. 5-3 gibt einen Überblick über die Reaktionsbedingungen, in der ersten Spalte stehen die Namen der verschiedenen Ansätze. Dabei steht die erste tiefgestellte Zahl für die Wiederholungseinheiten an nBA im Polymerrückgrat, die zweite tiefgestellte Zahl entspricht der Kettenlänge des Makromonomeren. Die Zahl in Klammern steht für das Massenverhältnis von nBA : PtBA-MM, wobei die Einwaage an MM jeweils um einen Faktor von drei erhöht wird.

Tab. 5-3: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der synthetisierten Pfropfcopolymere (PnBA-g-PtBA)

Ansatz	$[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0$	$x_{nBA} / \%$	$x_{MM} / \%$	$w_{nBA}^a) / \%$	$w_{nBA}^b) / \%$	$N_{SC, theo}$	$M_{Visko}^c) / g/mol$	PDI
nBA ₉₆ -g-tBA ₃₇ (3-1)	130 : 1 : 1	74.0	70.0	0.76	0.73	1.1	22500	1.48
nBA ₉₂ -g-tBA ₃₇ (1-1)	130 : 1 : 1.1	71.5	72.6	0.49	0.48	2.5	33200	1.46
nBA ₉₇ -g-tBA ₃₇ (1-3)	210 : 1 : 8	46.1	60.6	0.20	0.18	10.3	61800	1.95

a) ber. aus Einwaage und Umsatz, b) bestimmt aus dem NMR (nach Ultrafiltration), c) gemessen nach der UF

Die Polymerisationen werden bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt. Comonomer und Makromonomer werden als 30 gewichtsprozentige Lösung in Ethylacetat vorgelegt. Alle Ansätze werden nach einer Zeit von 8 Stunden durch Abkühlen der Reaktionsmischung und Öffnen des Reaktionsgefäßes terminiert.

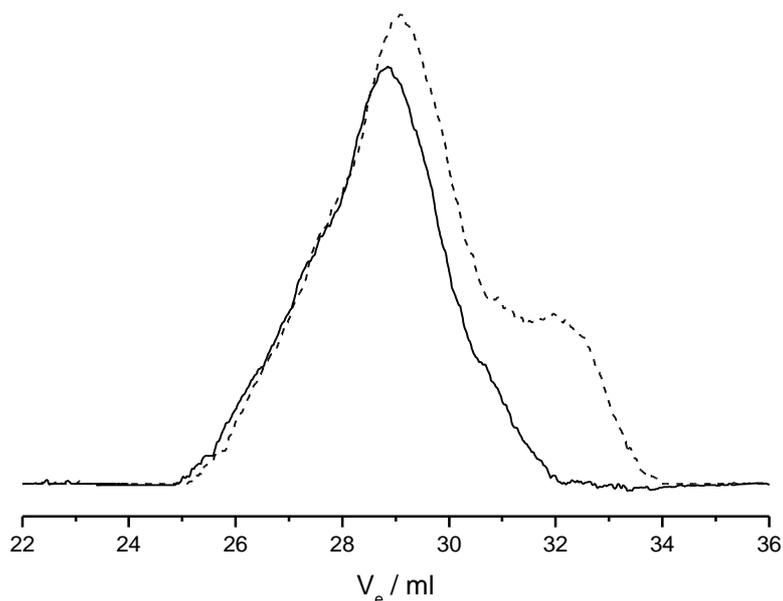


Abb. 5-10: GPC-Eluogramme (RI-Signal) des Pfropfcopolymeren nBA₉₆-g-tBA₃₇(3-1) als Rohprodukt (---) und nach der Ultrafiltration (—) (Tab. 5-3, Ansatz 1)

Bei allen Pfropfcopolymeren ist nicht umgesetztes Makromonomer vorhanden, welches vor der Hydrolyse mittels Ultrafiltration (Kapitel 4.7) quantitativ entfernt wurde. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Membranfilter zwischen 4 und 30 kDa getestet, als Lösungsmittel diente Methanol. Arbeitet man mit Membranfiltern ≥ 10 kDa, so kann das Makromonomer quantitativ abgetrennt werden, allerdings geht dabei auch ein Großteil des Pfropfcopolymeren verloren.

Beste Ergebnisse werden mit einer Porengröße von 4 kDa erreicht, das überschüssige Makromonomer kann quantitativ abgetrennt werden, während das Pfropfcopolymer nicht durch die Membran diffundiert. Ebenso werden Katalysator-Reste durch die Ultrafiltration abgetrennt, da die Abtrennung mittels $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Trennsäule nicht quantitativ möglich ist. Als Folge geringster Spuren von Kupfer-Salzen, haben sämtliche Polymere eine leichte Färbung, die von schwach gelblich bis hellgrün reicht. Erst nach der Ultrafiltration können farblose Polymere erhalten werden.

Das GPC-Eluogramm des Pfropfcopolymeren $\text{nBA}_{96}\text{-g-tBA}_{37}(3-1)$ (Abb. 5-10) belegt, dass eine quantitative Abtrennung von überschüssigem Makromonomer mit dieser Methode möglich ist. Ebenso wird ein Teil des niedermolekularen Pfropfcopolymeren abgespalten, das Peakmaximum verschiebt sich dadurch etwas zu höherem Molekulargewicht. Um die wahren Molekulargewichte der Pfropfcopolymere nach der Ultrafiltration zu bestimmen, werden sie auf der GPC-Anlage 2, die mit einem Viskositätsdetektor gekoppelt ist (Kapitel 3.1), vermessen. Für das Pfropfcopolymer $\text{nBA}_{96}\text{-g-tBA}_{37}(3-1)$ ergibt sich dabei ein Molekulargewicht von 22500 g/mol und ein Polydispersitätsindex von 1.48. Tab. 5-3 zeigt, dass der nBA-Gewichtsanteil, berechnet über die Einwaage aus Monomer und Makromonomer und die daraus resultierenden Umsätze (Kapitel 4.4.2), für das Pfropfcopolymer $\text{nBA}_{96}\text{-g-tBA}_{37}(3-1)$ bei 75 % liegt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem mittels NMR-Spektroskopie berechneten Gewichtsbruch nach der Ultrafiltration. Somit kann die Zusammensetzung des Pfropfcopolymeren bei genauer Kenntnis des Makromonomerpeaks hinlänglich genau bestimmt werden. Dasselbe gilt auch für die beiden anderen Pfropfcopolymere, deren Ergebnisse weniger als 15 % voneinander abweichen.

Das Pfropfcopolymer $\text{nBA}_{92}\text{-g-tBA}_{37}(1-1)$ (Abb. 5-11) wurde bei einem Monomerumsatz von 71.5 % terminiert, der Makromonomer-Umsatz betrug dabei 72.6 %.

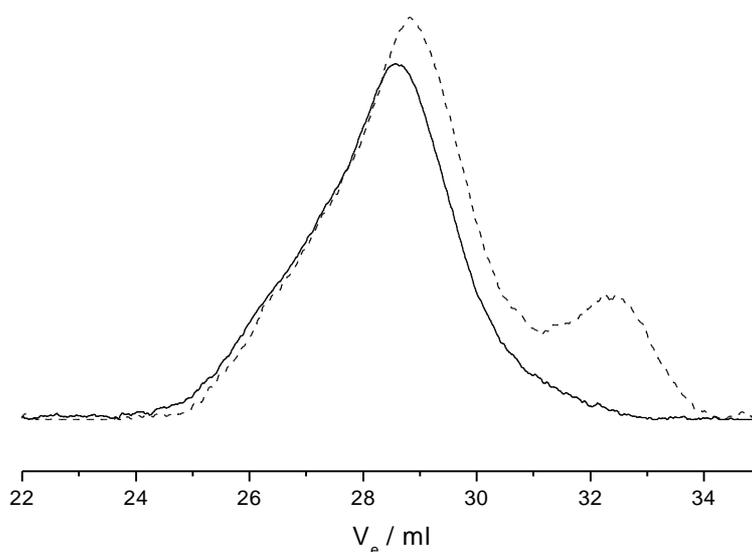


Abb. 5-11: GPC-Eluogramme (RI-Signal) des Pfropfcopolymeren $\text{nBA}_{92}\text{-g-tBA}_{37}(1-1)$ als Rohprodukt (---) und nach der Ultrafiltration (—) (Tab. 5-3, Ansatz 2)

Wie beim Pfropfcopolymer $nBA_{96}\text{-}g\text{-}tBA_{37}(3\text{-}1)$ ist auch hier ein kleiner Shift des Pfropfcopolymeren zu höherem Molekulargewicht vorhanden, bedingt durch die Abtrennung des niedermolekularen Anteils des Pfropfcopolymeren. Die leichte Schulterbildung im Bereich von 27.2 ml deutet auf das Vorhandensein von Rekombinationsabbruch hin. Das Polymer besitzt ein Molekulargewicht von 33200 g/mol und eine Verteilung von 1.46.

Das Pfropfcopolymer $nBA_{97}\text{-}g\text{-}tBA_{37}(1\text{-}3)$ mit dem höchsten durchschnittlichen PtBA-Makromonomereinbau besitzt ein Molekulargewicht von 61800 g/mol und einen Polydispersitätsindex von 1.95 nach der Ultrafiltration.

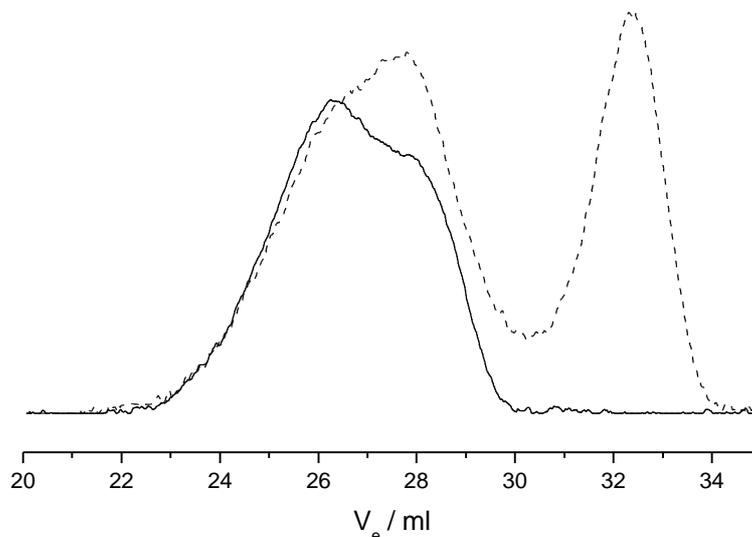


Abb. 5-12: GPC-Eluogramme (RI-Signal) des Pfropfcopolymeren $nBA_{97}\text{-}g\text{-}tBA_{37}(1\text{-}3)$ als Rohprodukt (---) und nach der Ultrafiltration (—) (Tab. 5-3, Ansatz 3)

Mit dem vorliegenden System sind Verteilungen $M_w/M_n < 1.4$ nicht zu realisieren. Im Eluogramm des Rohproduktes ist bei einem Elutionsvolumen von 26.5 ml eine deutliche Schulter zu erkennen, verursacht durch Rekombinationsabbruch. Je größer der Massenanteil des PtBA-Makromonomeren bei der Copolymerzusammensetzung, desto unkontrollierter verläuft die Polymerisation. So ist es bei einem Massenverhältnis $nBA : tBA_{37}\text{-}MM$ von 1 : 3 unabhängig von den gewählten Parametern nicht möglich, einen Monomerumsatz $> 50\%$ zu erzielen. Als Ursache hierfür wird eine durch die Veresterung bedingte Verunreinigung des Makromonomeren angenommen. Aus diesem Grund wurden die Parameter für die Polymerisation so gewählt, dass sich bei einem Monomerumsatz von ca. 50 % gerade ein Polymerisationsgrad von ca. 100 Wiederholungseinheiten nBA ergibt. Das Eluogramm des Pfropfcopolymeren nach der Ultrafiltration zeigt sehr deutlich, dass nicht umgesetztes Makromonomer sowie der niedermolekulare Anteil des Pfropfcopolymeren abgetrennt werden konnten.

5.1.7 Pfropfcopolymere (PtBA-g-PnBA) mit verschiedenen Einbauverhältnissen

Zur Synthese der Pfropfcopolymere (PtBA-g-PnBA) mit tBA-Backbone wird ein PnBA-Makromonomer verwendet, das von F. Schön im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert wurde¹⁴⁹. Basierend auf den Ergebnissen der Pfropfcopolymere PnBA-g-PtBA werden ähnliche Bedingungen für die Copolymerisation des methacryloyl-terminierten PnBA-Makromonomeren nBA₂₂-MM gewählt. Sämtliche Polymerisationen werden bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt, und nach einer Reaktionszeit von 12 h durch Abkühlen und Öffnen der Ampulle terminiert. Der Einbau des Makromonomeren hängt auch bei diesem System in entscheidendem Maße von der Viskosität der Lösung ab; Monomer und Makromonomer werden als 30 gewichtsprozentige Lösung in Ethylacetat/Aceton vorgelegt. Ähnlich der Synthese des PtBA-Makromonomeren (Kapitel 5.1.1) ist auch hier die Zugabe von 10 Gew.-% Aceton als Lösungsmittel in Bezug auf die Monomermenge erforderlich, um wohldefinierte engverteilte Produkte zu erhalten¹⁵¹. Durch den Zusatz von Aceton wird die Löslichkeit der Cu[II]-Species erhöht und die Polydispersität erniedrigt^{152,153}.

Tab. 5-4: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der synthetisierten Propfcopolymere (PtBA-g-PnBA)

Ansatz	$[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0$	$x_{tBA} / \%$	$x_{MM} / \%$	$w_{tBA}^a) / \%$	$w_{tBA}^{b,c) / \%$	$N_{SC, theo}$	$M_{Visko}^{c) / g/mol}$	PDI
tBA ₄₉₅ -g-nBA ₂₂ (3-1)	1000 : 1 : 8	49.5	36.9	0.80	0.83	5.6	74500	1.27
tBA ₄₇₂ -g-nBA ₂₂ (1-1)	1000 : 1 : 8	47.2	31.6	0.59	0.61	14.4	91800	1.20

a) berechnet aus Einwaage und Umsatz, b) bestimmt aus dem NMR, c) gemessen nach der Ultrafiltration

Abb. 5-13 zeigt die Eluogramme des Pfropfcopolymeren tBA₄₇₂-g-tBA₃₇(1-1) vor und nach der Ultrafiltration, das Molekulargewicht der aufgereinigten Substanz beträgt 91800 g/mol, der Polydispersitätsindex 1.20.

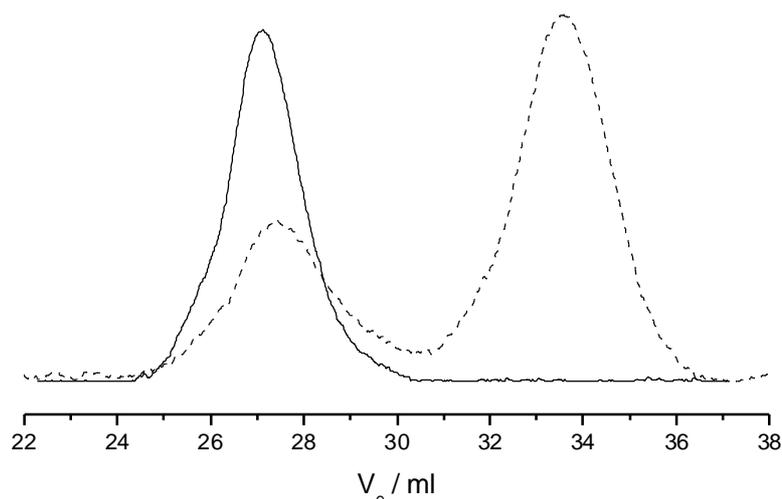


Abb. 5-13: GPC-Eluogramme (RI-Signal) des Pfropfcopolymeren $tBA_{472}\text{-g-nBA}_{22}(1-1)$ als Rohprodukt (---) und nach der Ultrafiltration (—) (Tab. 5-4, Ansatz 2)

Für die Ultrafiltration wurden Membranfilter mit einer Porengröße von 4 kDa eingesetzt, das überschüssige Makromonomer konnte quantitativ abgetrennt werden. Im Vergleich zur Synthese der Pfropfcopolymere $PnBA\text{-g-PtBA}$ liegt der Makromonomerumsatz bei diesem System deutlich unter dem Comonomerumsatz. Als Ursache für den schlechten Makromonomereinbau kann die mangelnde Reinheit des Makromonomeren herangezogen werden. F. Schön, der dasselbe Makromonomer in seiner Diplomarbeit eingesetzt hat, hatte auch Probleme bei der Synthese von $PnBA$ -Kammpolymeren¹⁴⁹. Unter Variation sämtlicher Reaktionsparameter war es im Verlauf dieser Arbeit nicht möglich, bei Comonomerumsätzen zwischen 70 und 95 %, Makromonomerumsätze > 35 % zu erzielen.

Anders als bei den Copolymeren $PnBA\text{-g-PtBA}$ ist es bei diesem System möglich, Molekulargewichtsverteilungen < 1.3 zu erreichen. Dies ist auf die Zugabe von Aceton zurückzuführen, durch die bessere Löslichkeit der $Cu[II]$ -Species in der Reaktionslösung wird die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Die Polymerisation verläuft langsamer und kontrollierter, daher sind diese Produkte bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung wesentlich einheitlicher.

5.1.8 Blockcopolymerer (PtBA-b-PnBA) verschiedener chemischer Zusammensetzung

Zur Synthese der Blockcopolymerer $PtBA\text{-b-PnBA}$ werden zwei $PtBA$ -Precursor mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert. Die Versuche werden wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben durchgeführt. Zur Herstellung des Precursors $tBA_{27}\text{-MI}$ wird tBA (7.02 mol/l) mit MBP (0.28 mol/l) als Initiator, $CuBr$ ($8.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) und PMDETA ($8.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in Aceton bei 40 °C polymerisiert (Tab. 5-5). Die Polymerisation wird nach 12 h durch Abkühlen der Ampulle und Öffnen terminiert. Zur Aufreinigung des Precursors wird die Reaktionslösung mit THF verdünnt und auf eine mit basischem Al_2O_3/SiO_2 gefüllte Säule gegeben.

Lösungsmittel und überschüssiges Monomer werden am Rotationsverdampfer abgezogen, anschließend in Benzol aufgenommen, gefriergetrocknet und in der Kühlzelle aufbewahrt. Tab. 5-5 gibt einen Überblick über die Reaktionsbedingungen für die PtBA-Makroinitiatoren; in der ersten Spalte stehen die Namen der Ansätze, wobei die tiefgestellte Zahl gerade den tBA-Wiederholungseinheiten entspricht.

Tab. 5-5: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der PtBA-Precursoren

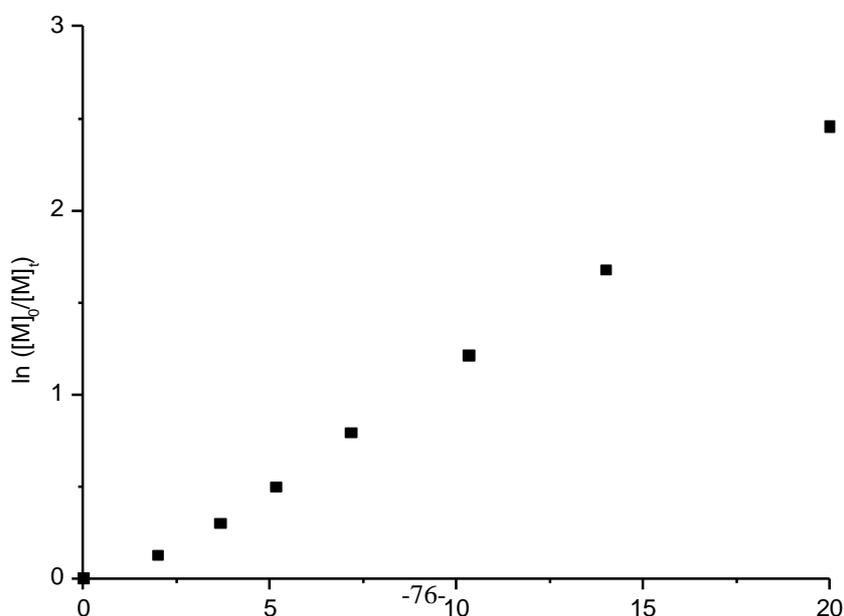
Ansatz	$[M]_0 : [I]_0 : [CuBr]_0 : [Lig.]_0$	t / h	x_p / %	$M_{n,theo}^{a)}$ / g/mol	$M_{n,GPC}$ / g/mol	M_w/M_n	f
tBA ₂₇ -MI	25 : 1 : 0.3 : 0.3	12	98	3300	3620	1.17	0.91
tBA ₉₇ -MI	100 : 1 : 0.8 : 0.8	16	95	12460	12600	1.11	0.99

a) berechnet $M_{n,theo} = M_{monomer} \cdot [M]_0 \cdot x_p / [I]_0$

Bei der Polymerisation von tBA kann trotz hoher Monomerumsätze eine Molekulargewichtsverteilung < 1.2 erreicht werden (Tab. 5-5) Dies ist hier, ebenso wie bei der Makromonomer-Synthese (Kapitel 5.1.1), auf die Zugabe von Aceton als Lösungsmittel zurückzuführen. Durch die bessere Löslichkeit der Cu[II]-Species liegt das Gleichgewicht mehr auf Seiten der "schlafenden Species", die Konzentration der aktiven Zentren ist zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation sehr gering. In Folge dessen kommt es viel weniger zu Abbruchreaktionen, die Initiatoreffektivität liegt nahe bei eins.

Um auch hier bessere Rückschlüsse über den Polymerisationsverlauf ziehen zu können, wird der Makroinitiator tBA₂₇-MI mit nBA in einem kinetischen Lauf mit den folgenden Verhältnissen $[nBA]_0 : [MI]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA]_0 = 130 : 1 : 1.1 : 1.1$ copolymerisiert. Monomer und Makroinitiator werden als 30 gew.-%ige Lösung in Ethylacetat vorgelegt und bei einer Temperatur von 90 °C polymerisiert.

Trägt man den Umsatz des Monomeren nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gegen die Zeit auf, so wird eine Induktionsperiode von ca. 60 min detektiert. Als Ursache



hierfür ist die langsame Löslichkeit des CuBr durch den Liganden PMDETA zu nennen. Ebenso können Spuren von Cu^{II}/L, die sich durch die zu Beginn des Kapitels beschriebene Aufreinigung nicht quantitativ entfernen lassen, für diese Induktionsperiode verantwortlich sein. Danach folgt der Monomerverbrauch einer Geraden, wie man es für eine kontrollierte "lebende" Polymerisation im idealen Fall erwarten würde.

Abb. 5-14: Zeit-Umsatz-Kurve des nBA-Umsatzes (■) bei der Copolymerisation (unter Verwendung des Makroinitiator tBA₂₇-MI): [nBA]₀: [MI]₀: [CuBr]₀: [PMDETA]₀ = 130 : 1 : 1.1 : 1.1

Die GPC-Eluogramme in Abb. 5-15 zeigen die Entwicklung der Molekulargewichte in Abhängigkeit vom Monomerumsatz.

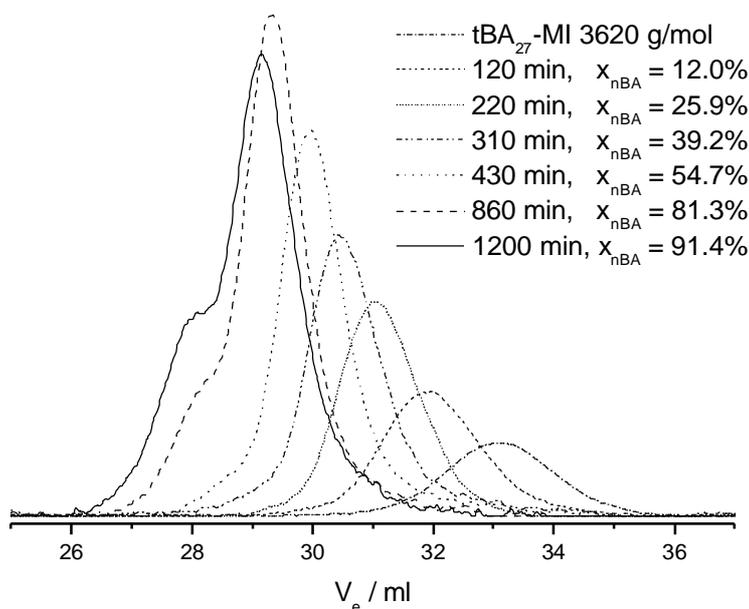
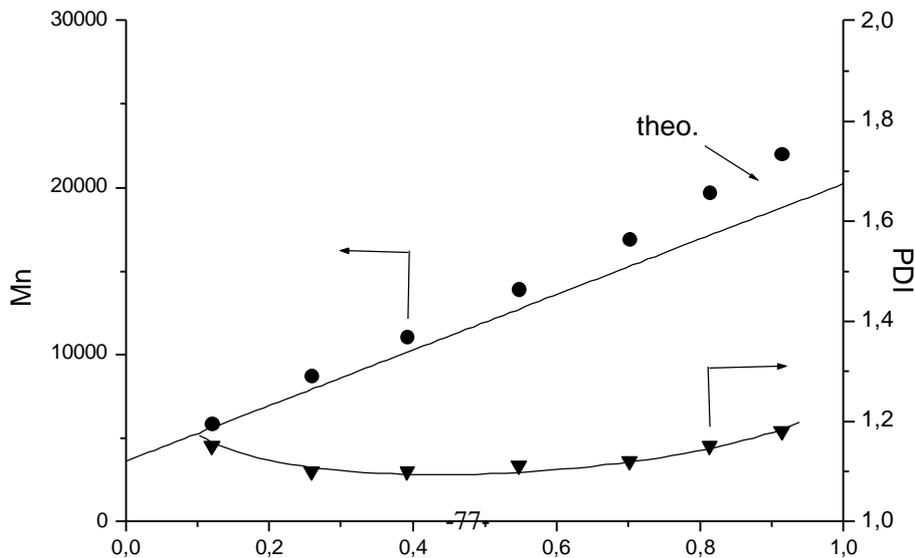


Abb. 5-15: Entwicklung des Molekulargewichtes in Abhängigkeit des nBA-Umsatzes bei Verwendung des Makroinitiators tBA₂₇-MI (RI-Signal).

Es ist deutlich zu erkennen, dass oberhalb von 80 % nBA-Umsatz eine Schulterbildung



einsetzt. Diese ist dann bei einem Umsatz von 91.4 % viel stärker ausgebildet, das Eluogramm weist eine Bimodalität als Folge von Rekombinationsabbruch auf. Ebenso zeigen die Eluogramme bei höheren Monomerumsätzen, dass der Makroinitiator die Br-Endgruppenfunktionalität praktisch quantitativ besitzt.

Abb. 5-16: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindexes gegen den nBA-Umsatz.

In Abb. 5-16 sind die Molekulargewichte und PDI der Blockcopolymeren aufgetragen. Diese werden aus den GPC-Eluogrammen mittels einer gemischten Kalibrationskurve bestimmt. Bis zu einem Umsatz von 70 % ergibt sich eine lineare Zunahme des Molekulargewichtes, wobei die Werte weniger als 10 % über der theoretisch berechneten Kurve liegen. Erst bei sehr hohen Monomerumsätzen > 80 % weichen die Molekulargewichte als Folge von Abbruchreaktionen deutlich stärker vom theoretischen Wert ab. Im Einklang damit nimmt auch die Polydispersität gegen Ende der Polymerisation hin zu, liegt aber dennoch für sämtliche Proben unter 1.2.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden verschiedene Ansätze zur Synthese der Blockcopolymeren ausgearbeitet. Tab. 5-6 zeigt die Reaktionsbedingungen zur Synthese der Blockcopolymeren, dabei entspricht die erste tiefgestellte Zahl den Wiederholungseinheiten des tBA-Makroinitiators, die zweite tiefgestellte Zahl steht für die Kettenlänge des nBA-Blocks. Die Kettenlängen wurden aus dem jeweiligen Verhältnis von Initiator bzw. Makroinitiator zu Monomer und den daraus resultierenden Umsätzen berechnet.

Tab. 5-6: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der synthetisierten Blockcopolymeren (PtBA-b-PnBA)

Ansatz	$[M]_0 : [MI]_0 : [CuBr]_0 : [Lig.]_0$	t / h	$x_{nBA} / \%$	$w_{tBA}^{a)} / \%$	$M_{n,theo} / g/mol$	$M_{n,GPC}^{b)} / g/mol$	M_w/M_n
tBA ₂₇ -b-nBA ₃₁	80 : 1 : 0.4 : 0.4	4.20	39.0	0.47	7600	8500	1.12
tBA ₉₇ -b-nBA ₄₄	150 : 1 : 1.4 : 1.4	4.50	29.5	0.69	19000	19500	1.09
tBA ₉₇ -b-nBA ₁₀₈	180 : 1 : 1.8 : 1.8	7.75	60.0	0.47	27000	28800	1.18

a) best. durch NMR nach der Ultrafiltration, b) gemischte Kalibrationskurve

Abb. 5-18 zeigt die GPC-Eluogramme des Makroinitiators $tBA_{27}\text{-MI}$ und das daraus resultierende Blockcopolymer $tBA_{27}\text{-b-nBA}_{31}$.

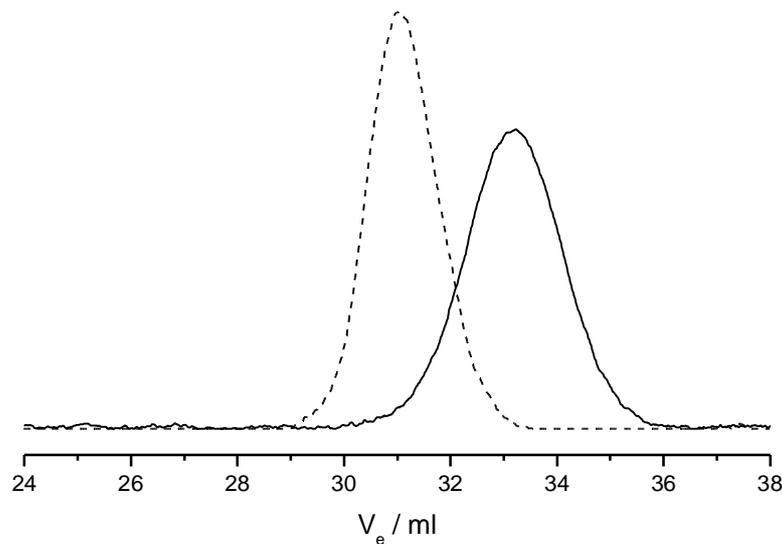
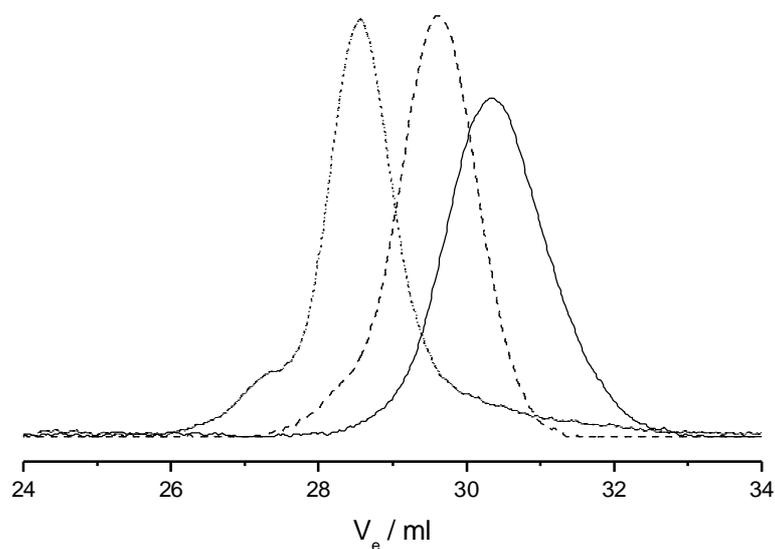


Abb. 5-17: GPC-Eluogramme (RI-Signal) des PtBA-Precursors $tBA_{27}\text{-MI}$ (—) sowie des resultierenden Blockcopolymeren $tBA_{27}\text{-b-nBA}_{31}$ (---).

Der Shift des Elutionsmaximums sowie die symmetrischen Peakform des Blockcopolymeren $tBA_{27}\text{-b-nBA}_{31}$ weisen auf eine quantitative Initiierung durch den PtBA-Precursor hin.

Abb. 5-18 zeigt die GPC-Eluogramme des Makroinitiators $tBA_{97}\text{-MI}$ sowie der daraus resultierenden Blockcopolymeren. Das Blockcopolymer $tBA_{97}\text{-b-nBA}_{44}$ weist eine symmetrische Peakform aus, durch den Shift des Elutionsmaximums kann man schließen, dass die Initiatoreffektivität nahezu quantitativ ist. Betrachtet man die Peakform des Blockcopolymeren $tBA_{97}\text{-b-nBA}_{108}$, so liegt der Anteil terminierter Ketten in einer Größenordnung $< 5\%$.

Abb. 5-18: GPC-Eluogramme (RI-Signal) des PtBA-Precursors $tBA_{97}\text{-MI}$ (—) sowie der



resultierenden Blockcopolymeren $tBA_{97}\text{-b-nBA}_{44}$ (---) und $tBA_{97}\text{-b-nBA}_{108}$ (.....).

Sämtliche Polymerisationen wurden bei niedrigen Umsätzen abgebrochen, um Rekombinationsabbruch und andere Nebenreaktionen weitestgehend auszuschließen. Um den Einfluss der Topologie auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung zu studieren, wurden die Blockcopolymere in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und ihr Molekulargewicht so durchgeführt, dass sie vergleichbar mit den zuvor synthetisierten Pfropfcopolymeren PnBA-g-PtBA sind.

In beiden Fällen initiieren die PtBA-Makroinitiatoren nahezu quantitativ. Die Synthesebedingungen (40 °C, Aceton als Lösungsmittel) erweisen sich somit als sehr geeignet. Mithilfe des kinetischen Laufes konnte gezeigt werden, dass enge Molekulargewichtsverteilungen auch bei hohem Monomerumsatz zu erzielen sind, allerdings erhält man als Folge von Rekombinationsabbruch bimodale Verteilungen. Die synthetisierten Blockcopolymere dagegen zeichnen sich durch eine monomodale Verteilung aus, was darauf zurückzuführen ist, dass sämtliche Ansätze bei Monomerumsätzen < 70 % terminiert wurden.

5.2 Charakterisierung der Block- und Pfropfcopolymere durch LACCC und 2D-Chromatographie

Im Kapitel 5.1 ist die Synthese der Block- und Pfropfcopolymere durch die kontrollierte radikalische Polymerisation beschrieben worden. Eine wichtige Frage ist, welchen Einfluß der Mechanismus auf die Struktur der Copolymere nimmt. Da sich die Pfropfcopolymere sowohl durch eine chemische Heterogenität als auch Polydispersität auszeichnen, können durch die Charakterisierung mittels LACCC wichtige Detailinformationen bezüglich des Makromonomereinbaus gewonnen werden. Um jedoch genaue Kenntnis über die Struktur der Copolymere zu bekommen, ist die Charakterisierung mittels 2D-Chromatographie unumgänglich.

5.2.1 HPLC unter kritischen Bedingungen

Für die amphiphilen Eigenschaften (nach der Hydrolyse) ist es von großer Bedeutung, wieviele Makromonomere pro Rückgrat eingebaut werden. Um die Anzahl der Seitenketten zu bestimmen, werden die kritischen Bedingungen mit PnBA-Standards auf einer Reversed Phase Säulenkombination in der HPLC-Dimension eingestellt (d.h. es erfolgt keine Trennung nach PnBA- Molekulargewicht). PtBA eluiert unter diesen Bedingungen im SEC-Modus. Bei Pfropfcopolymeren erwartet man eine Trennung nach dem Gesamtmolekulargewicht der PtBA-Segmente, d.h. nach der Anzahl der Seitenketten¹¹⁸. So sollten die Pfropfcopolymere mit den meisten Seitenketten als erstes erscheinen. Später eluieren die Copolymere mit nur einer Seitenkette und letztendlich PnBA-Homopolymere ohne Seitenkette aus der HPLC-Säule. Zur genauen Bestimmung der Makromonomeranzahl wird eine PtBA-Kalibrationskurve erstellt (Abb. 5-19).

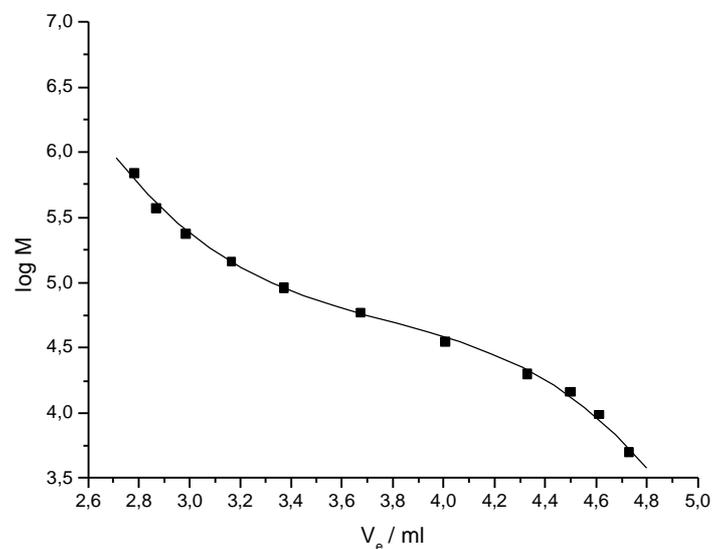


Abb. 5-19: PtBA-Kalibrationskurve unter den kritischen Bedingungen für PnBA (THF/ Acetonitril 52.0/48.0) auf der Reversed-Phase-Säulenkombination.

Sämtliche PtBA-Standards eluieren im GPC-Modus, die Molekulargewichte der verwendeten Standards liegen zwischen 4970 (tBA₃₇-MM) und 690000 g/mol.

Abb. 5-20 zeigt das Eluogramm des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-tBA₃₇(1-1), der Peak erstreckt sich über einen Elutionsbereich von 3.59 bis 4.74 ml.

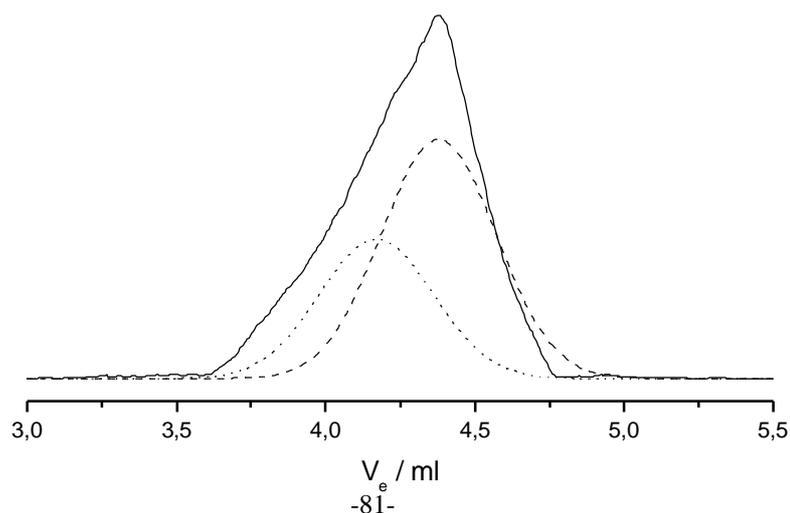


Abb. 5-20: LACCC-Eluogramm (ELSD-Signal) des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-tBA₃₇(1-1) (—) mit den beiden angepassten monomodalen Fitkurven (---) (.....)

Bei 4.21 ml ist eine Schulterbildung zu erkennen, die auf Rekombinationsabbruch zurückgeführt wird. Um das PtBA-Gesamtmolekulargewicht zu bestimmen, wird der Copolymerpeak in Form zweier Gauss-Kurven angefitet und die Flächen der Einzelpeaks integriert. Über die Peakmaxima kann das jeweilige PtBA-Gesamtmolekulargewicht aus der Kalibrationskurve erhalten werden. Durch Multiplikation mit dem entsprechenden Flächenanteil wird das PtBA-Gesamtmolekulargewicht und damit auch die durchschnittliche Anzahl eingebauter Makromonomere pro Polymerrückgrat berechnet, wobei die Summe der integrierten Flächen gerade 1 ergeben muss (Gleichung 5-2).

$$M_{PtBA,ges} = M_{PtBA,Ve(1)} \cdot x_{PtBA,Ve(1)} + M_{PtBA,Ve(2)} \cdot x_{PtBA,Ve(2)} + \dots \quad \text{Gl. 5-2}$$

$$\text{mit } x_{PtBA,Ve(1)} + x_{PtBA,Ve(2)} + \dots = 1$$

Nach dieser Gleichung berechnet sich eine mittlere Anzahl von 4.1 PtBA-Makromonomeren pro Polymerrückgrat. Dieser Wert liegt deutlich höher als der über die theoretische Seitenkettenanzahl ($N_{SC,theo}$) berechnete Wert von 2.5 (siehe Tab. 5-7). Die Erklärung hierfür liefert die Peakform selbst (Abb. 5-20), das Polymer weist als Folge von Rekombinationsabbruch eine breite Verteilung auf, dementsprechend müssen beide Werte verschieden sein. Die LACCC ist sicher die bessere Methode zur Bestimmung der Seitenkettenanzahl, da durch den Separationsmechanismus, die Auftrennung nach dem PtBA-Gesamtmolekulargewicht, detailliertere Aussagen möglich sind. Dagegen eignet sich die theoretische Seitenkettenanzahl, bestimmt über die Einwaage aus Monomer und Makromonomer und der daraus resultierenden Umsätze grundsätzlich dafür, um die Größenordnung der Zahl eingebauter Seitenketten vorab aus dem GPC-Eluogramm zu bestimmen. Da es sich sowohl bei der Auswertung der GPC-Eluogramme als auch bei der LACCC um eindimensionale Charakterisierungsmöglichkeiten handelt, wird für differenziertere Studien die 2D-Chromatographie eingesetzt (Kapitel 5.2.2).

Zur Berechnung der durchschnittlichen Makromonomer-Anzahl wird für das Pfropfcopolymer nBA₉₇-g-tBA₃₇(1-3) ebenso die durch Gleichung 5-2 beschriebene Auswertemethode zu Grunde gelegt. Abb. 5-21 zeigt, dass das Polymer eine sehr breite Verteilung bezüglich der Seitenkettenanzahl aufweist.

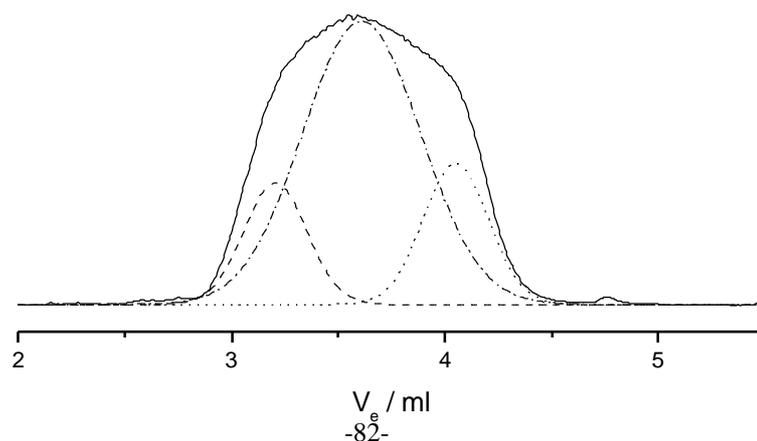


Abb. 5-21: LACCC-Eluogramm (ELSD) des Pffropfcopolymeren nBA_{97-g-tBA}₃₇₍₁₋₃₎ mit angepassten Fitkurven

Der Peak erstreckt sich über einen Elutionsbereich von 2.9 bis 4.4 ml, wobei das Peakmaximum bei 3.55 ml liegt. Im Vergleich zum Pffropfcopolymer nBA_{92-g-tBA}₃₇₍₁₋₁₎ hat sich die Peakfläche insgesamt zu deutlich kleineren Elutionsvolumina verschoben, was einem größeren PtBA-Gesamtmolekulargewicht und damit auch Makromonomereinbau entspricht. Zur quantitativen Auswertung wird das Eluogramm in diesem Fall durch 3 monomodale Fitkurven angepasst. Daraus errechnet sich eine Zahl von durchschnittlich 13.5 PtBA-Makromonomeren pro Rückgrat, was einer stark verzweigten Struktur entspricht. Der Unterschied zu der über Einwaage und Umsatz bestimmten Seitenkettenanzahl $N_{SC,theo} = 10.3$ kann auch in diesem Fall durch die chemische Heterogenität des Pffropfcopolymeren erklärt werden. Mittels 2D-Chromatographie können weitere Rückschlüsse gezogen werden.

Auch das Pffropfcopolymer nBA_{96-g-tBA}₃₇₍₃₋₁₎ wurde mittels LACCC vermessen, allerdings sind die Ergebnisse nicht aussagekräftig. Das Polymer eluiert in der Nähe des kritischen Punktes, also im Bereich des Homopolymeren, eine quantitative Auswertung ist mit der in Abb. 5-19 dargestellten Kalibrationskurve nicht möglich. Daher wird der Einbau über die Einwaage und resultierenden Umsätze berechnet, woraus sich eine durchschnittliche Anzahl von 1.1 eingebauten Makromonomeren pro Polymerrückgrat ergibt.

Tab. 5-7: Vergleich der durchschnittlichen MM-Anzahl pro Polymerrückgrat mit unterschiedlichen Methoden

Ansatz	$M_{visko} / \text{g/mol}$	$N_{SC,theo}$	$N_{SC,LACCC}$
nBA _{96-g-tBA} ₃₇₍₃₋₁₎	22500	1.1	-
nBA _{92-g-tBA} ₃₇₍₁₋₁₎	33200	2.5	4.1
nBA _{97-g-tBA} ₃₇₍₁₋₃₎	61800	10.3	13.5

*sämtliche Polymere wurden nach der Ultrafiltration charakterisiert.

Für beide Pffropfcopolymere liegt der mittels LACCC berechnete Wert für die Seitenkettenanzahl als Folge von Rekombinationsabbruch und anderen Nebenreaktionen höher als der theoretisch berechnete. Betrachtet man zusätzlich das wahre Molekulargewicht, so sollte die durchschnittliche Seitenkettenanzahl für das Pffropfcopolymer nBA_{92-g-tBA}₃₇₍₁₋₁₎ gerade zwischen dem theoretischen und mit LACCC bestimmten Wert liegen. Auch für das andere Pffropfcopolymer nBA_{97-g-tBA}₃₇₍₁₋₃₎ mit mehr als 10 eingebauten Makromonomeren pro Rückgrat, ist ein Molekulargewicht von 61800 g/mol durchaus sinnvoll, da sämtliche Werte einen gewissen Fehler beinhalten. So kann das Molekulargewicht, das aus einer universellen Kalibrationskurve berechnet wird, bis zu 20 % des jeweiligen Wertes abweichen. Gleiches gilt natürlich auch für die mittels LACCC berechnete Seitenkettenanzahl, die über die PtBA-Kalibrationskurve (Abb. 5-19) berechnet wurde. Auch wenn das über Einwaage und Umsatz bestimmte nBA-Gewichtsmittel in guter Übereinstimmung mit dem durch NMR berechneten Wert war, liegt dieser Methode ebenso ein gewisser Fehler zu Grunde.

5.2.2 Charakterisierung mittels 2D-Chromatographie

Bevor eine 2D-Chromatographie an Pfropfcopolymeren durchgeführt wird, werden die kritischen Bedingungen mit PnBA-Standards erst in der HPLC-Dimension überprüft.

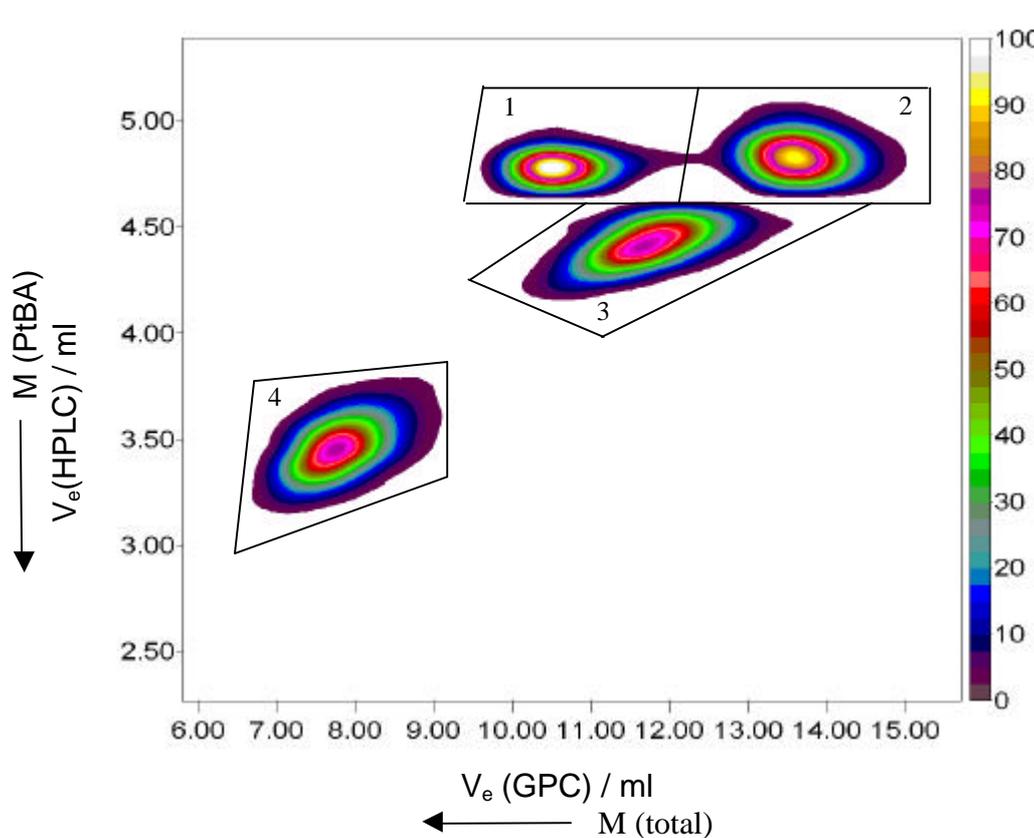


Abb. 5-22: 2D-Chromatogramm von vier verschiedenen Polymer-Standards (Mix), (1)-PnBA, $M_n = 28000$; (2)- PnBA, $M_n = 4910$; (3)- PtBA, $M_n = 16200$; (4)- PtBA, $M_n = 72500$.

Zur Identifizierung der einzelnen Strukturen im Pfropfcopolymer wird eine Mischung von vier Polymer-Standards mit der 2D-Chromatographie vermessen. In Abb. 5-22 ist das Chromatogramm einer Polymermischung engverteilter PnBA- und PtBA-Polymere zu sehen. Beide PnBA-Standards eluieren in der HPLC bei 4,81 ml, was gerade dem Elutionsvolumen von PnBA unter kritischen Bedingungen entspricht; in der GPC eluiert der höhermolekulare PnBA-Standard ($M_n = 28000$) bei 10,5 ml, das niedermolekulare Polymer ($M_n = 4910$) bei 13,6 ml. Der höhermolekulare PtBA-Standard ($M_n = 78000$) eluiert sowohl in der HPLC (3,38 ml) als auch in der GPC (7,8 ml) aufgrund des größeren hydrodynamischen Volumens früher als der niedermolekulare ($M_n = 18200$, $V_e = 4,33$ ml HPLC; $V_e = 11,7$ ml GPC).

In Tab. 5-8 sind die Elutionsvolumina verschiedener Standards in der 2D-Chromatographie aufgelistet. Aus den GPC-Elutionsvolumina der PtBA-Standards kann eine Kalibrationskurve für die 2. Dimension erstellt werden, die zur Bestimmung des apparenten Molekulargewichtes der Pfropfcopolymere dient.

Tab. 5-8: Übersicht über die Elutionsvolumina verschiedener Polymerstandards in der 2 D-Chromatographie

Peaknr.	Polymer	M_n	V_e (HPLC)	V_e (GPC)
1	PnBA	28000	4.81	10.5
2	PnBA	4910	4.81	13.6
-	PtBA-MM	4970	4.72	13.5
3	PtBA	18200	4.33	11.7
-	PtBA	48900	3.73	9.3
4	PtBA	78000	3.38	7.8

Abb. 5-23 zeigt das 2D-Chromatogramm des Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-t}BA_{37}(1-1)$ nach der Ultrafiltration. Für die Polymerisation wurde das Makromonomer $tBA_{37}\text{-MM}$ ($M_n = 4970$) verwendet. Bei einem HPLC-Elutionsvolumen von ca. 4.72 ist kein Peak vorhanden, der auf überschüssiges Makromonomer hindeutet. Mithilfe der Ultrafiltration konnte somit das nicht umgesetzte PtBA-MM quantitativ abgetrennt werden.

Das Pfropfcopolymer kann in zwei chemisch unterschiedliche Fraktionen eingeteilt werden, bei 4.41 ml (HPLC) und 11.0 (GPC) eluiert das Pfropfcopolymer (Peak 1), welches mit 61 % den Hauptteil des Produktes einnimmt. Korreliert man das HPLC-Elutionsvolumen des Copolymeren mit einem linearen PtBA-Standard, ergibt sich daraus ein Molekulargewicht von PtBA im Pfropfcopolymeren von ca. 15000. Bei einem Molekulargewicht des MM von $M_n = 4970$ bedeutet dies durchschnittlich drei Seitenketten pro Backbone. Der zweite Peak (2) wird bei 4.13 ml (HPLC) und 10.2 ml (GPC) mit einem Anteil von 39 % detektiert. Diesem Peak wird durch Korrelation des HPLC-Elutionsvolumens ein Molekulargewicht von 25000 zugeordnet, was einem Einbau von ca. fünf Makromonomeren entspricht.

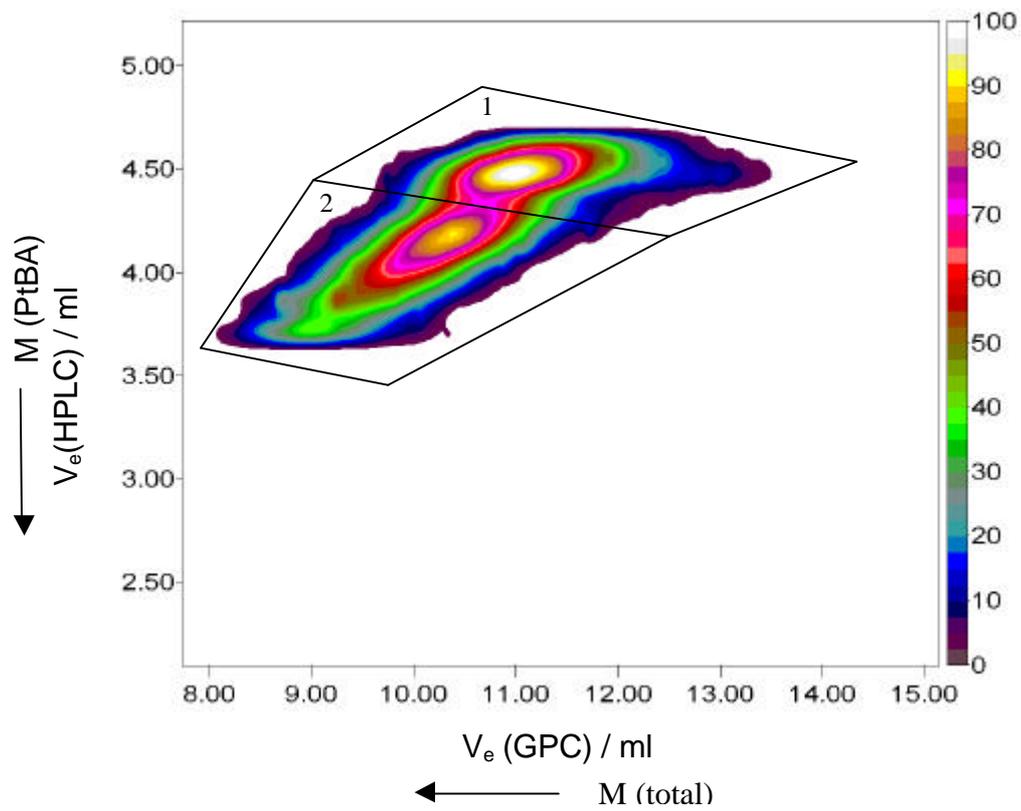


Abb. 5-23: 2D-Chromatogramm des Pfropfcopolymeren $n\text{BA}_{92}\text{-g-tBA}_{37}(1-1)$ nach der Ultrafiltration

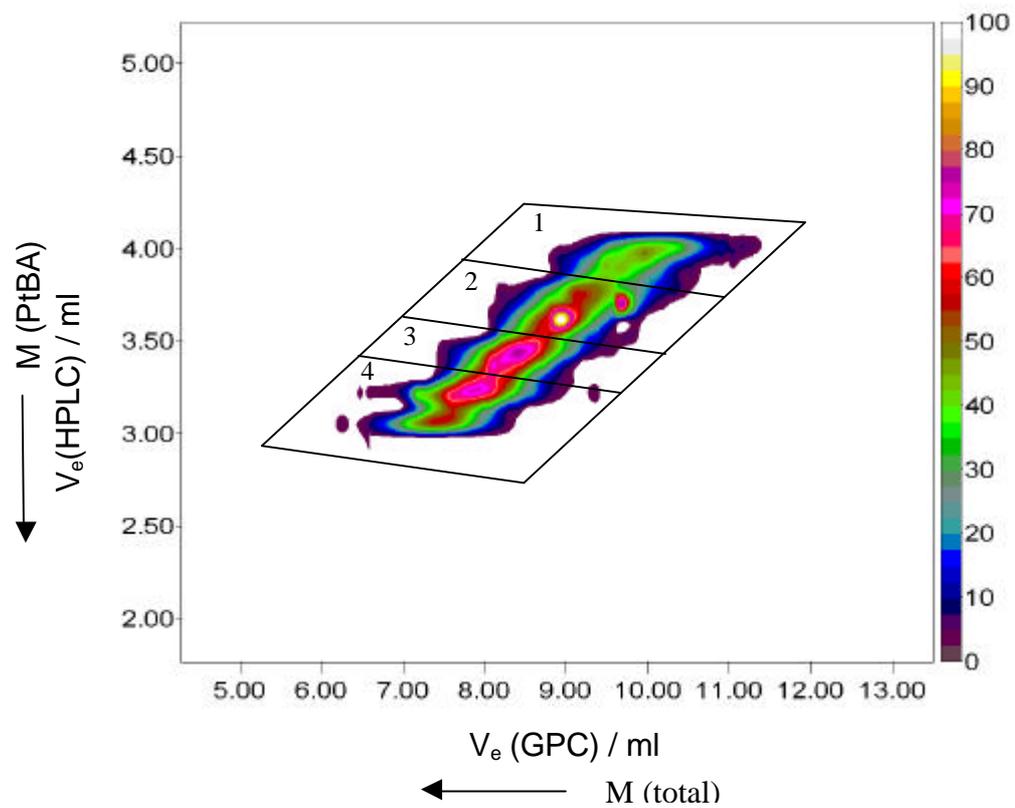


Abb. 5-24: 2D-Chromatogramm des Pfropfcopolymeren $n\text{BA}_{97}\text{-g-tBA}_{37}(1-3)$ nach der Ultrafiltration

Vergleicht man das GPC-Elutionsvolumen (10.2 ml) mit den Elutionsvolumina der verschiedenen PtBA-Standards (Tab. 5-8), so kann ein apparentes Molekulargewicht von 38000 zugeordnet werden, bei Peak (2) handelt es sich damit um ein Kopplungsprodukt. Aus beiden Peakflächen berechnet sich somit eine mittlere Anzahl von $N_{SC,2D} = 3.8$ eingebauten PtBA-Makromonomeren pro Rückgrat. Dieser Wert liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem durch die LACCC erhaltenen ($N_{SC,LACCC} = 4.1$).

In Abb. 5-24 ist das 2D-Chromatogramm des Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-tBA_{37}(1-3)}$ nach der Ultrafiltration zu sehen. Auch hier ist bei einem HPLC-Volumen im Bereich von 4.7 ml kein Peak mehr vorhanden, der auf überschüssiges Makromonomer hindeutet.

Das Pfropfcopolymer kann in mehrere, chemisch unterschiedliche Fraktionen eingeteilt werden; bei 3.94 ml (HPLC) und 10.0 ml (GPC) eluiert ein Teil des Pfropfcopolymeren (Peak 1), der mit 11 % ein Nebenprodukt darstellt. Korreliert man das HPLC-Elutionsvolumen des Copolymeren mit einem linearen PtBA-Standard, so ergibt sich ein PtBA-Gesamtmolekulargewicht von 32000, was einem Einbau von durchschnittlich sechs PtBA-Makromonomeren entspricht. Das Hauptprodukt (Peak 2) wird bei 3.71 ml (HPLC) und 9.0 ml (GPC) mit einem Anteil von 47 % detektiert. Diesem Peak wird durch Korrelation des HPLC-Elutionsvolumens ein Molekulargewicht von 51000 zugeordnet, woraus sich ein durchschnittliche Anzahl von ca. zehn eingebauten MM ergibt. Mithilfe der Kalibrationskurve für die 2. Dimension kann dem GPC-Elutionsvolumen (9.0 ml) ein apparentes Molekulargewicht von 53000 zugeordnet werden. Bei Peak 3 handelt es sich um ein Kopplungsprodukt von Peak 1, das Produkt eluiert bei 3.42 ml (HPLC) und 8.3 ml (GPC) mit einem Anteil von 19 %. Die Korrelation des HPLC-Elutionsvolumens ergibt ein PtBA-Molekulargewicht 69000. Bei einem Molekulargewicht des MM von 4970 bedeutet dies durchschnittlich vierzehn Seitenketten pro Polymer. Ein weiterer Peak (4) wird bei 3.21 ml (HPLC) und 7.8 ml (GPC) mit einem Anteil von 24 % detektiert. Hierbei handelt es sich um Rekombinationsabbruch von Peak 2, durch Korrelation des HPLC-Elutionsvolumens ergibt sich eine durchschnittliche Anzahl von zweiundzwanzig PtBA-Makromonomeren. Aus der SEC-Kalibrationskurve mit linearen PtBA-Standards berechnet sich ein apparentes Molekulargewicht von 92000. Da es sich bei diesem Produkt um eine sehr stark verzweigte Struktur handelt, ist davon auszugehen, dass das reale Molekulargewicht wesentlich höher liegt. Aus dem Gewichtsbruch der vier verschiedenen Fraktionen sowie dem zugehörigen Molekulargewicht (bestimmt mithilfe der SEC-Kalibrationskurve) ergibt sich ein apparentes Gesamtmolekulargewicht von 62700 für das Pfropfcopolymer $nBA_{97-g-tBA_{37}(1-3)}$. Dieses liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der GPC gekoppelt mit Viskositätsdetektor erhaltenen $M_{n,Visko}$ von 61800. Ebenso kann mithilfe der PtBA-Kalibrationskurve für die erste Dimension eine mittlere Anzahl von 13.5 Seitenketten berechnet werden. Dieser Wert stimmt exakt mit dem über die LACCC erhaltenen $N_{SC,LACCC}$ überein. Somit stellt die Anpassung der Copolymerpeaks durch Gauss-Kurven eine gute Möglichkeit dar, genaue Kenntnis über die mittlere Zahl eingebauter Makromonomere zu erlangen.

Die 2D-Chromatographie eignet sich auch sehr gut zur Bestimmung von Blockeffektivitäten. Dazu wird das Blockcopolymer $tBA_{97}\text{-}b\text{-}nBA_{44}$ unter den kritischen Bedingungen für nBA vermessen (Abb. 5-25).

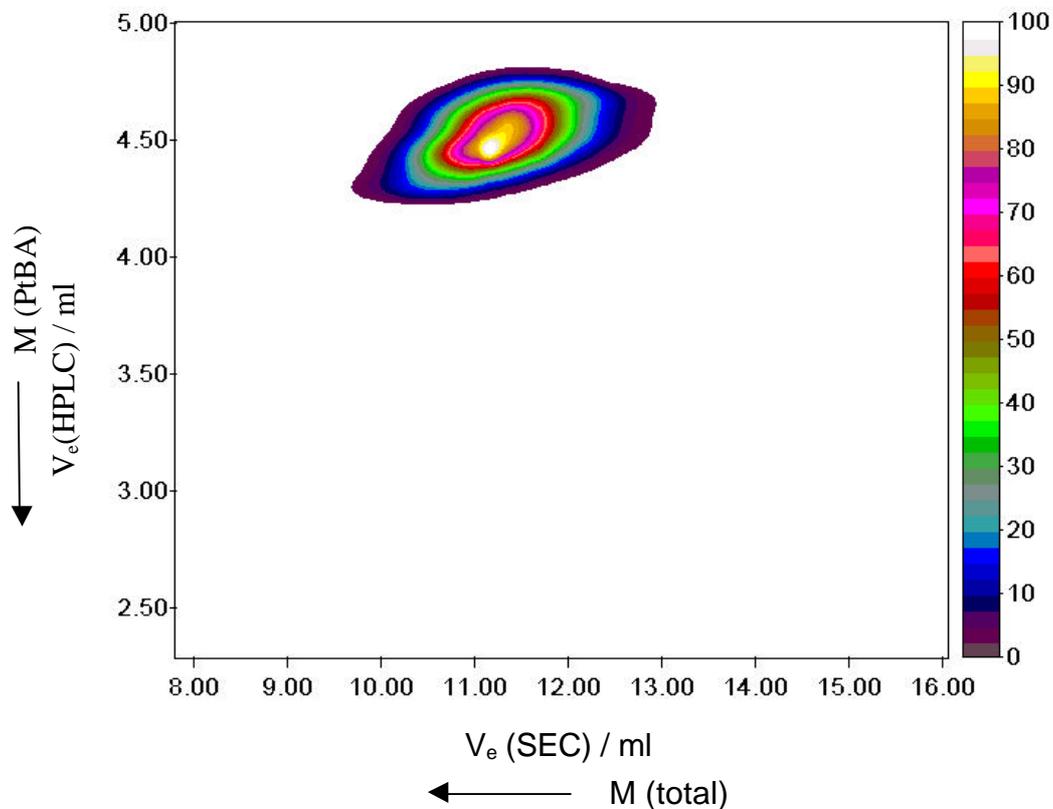


Abb. 5-25: 2D-Chromatogramm des Blockcopolymeren $tBA_{97}\text{-}b\text{-}nBA_{44}$ nach der Ultrafiltration

Das 2D-Chromatogramm weist eine sehr symmetrische Peakform auf; ebenso zeichnet sich das Peakmaximum bei 4.45 ml (HPLC) und 11.2 ml (GPC) durch eine symmetrische Form aus. Das Fehlen eines zweiten Peaks auf der HPLC-Achse (4.45 ml) bei größerem Elutionsvolumen belegt die quantitative Initiierung durch den Makroinitiator $tBA_{97}\text{-}MI$. Dem Peakmaximum wird durch Korrelation des HPLC-Elutionsvolumens ein Molekulargewicht von 14100 zugeordnet, was in guter Übereinstimmung mit dem mittels GPC bestimmten Molekulargewicht ist. Mithilfe der Kalibrationskurve für die 2. Dimension kann dem GPC-Elutionsvolumen (11.2 ml) ein apparentes Molekulargewicht von 22700 zugeordnet werden, was ca. 10 % über dem mittels GPC bestimmten Molekulargewicht liegt. Die Abwesenheit eines Peaks in der HPLC im Bereich von 4.8 ml bestätigt die Abwesenheit von PnBA-Homopolymer, somit können Übertragungsreaktionen für dieses System ausgeschlossen werden.

6 Lösungseigenschaften der Block- und Pfropfcopolymere

Durch die saure Hydrolyse der PtBA-Segmente der Block- und Pfropfcopolymere erhält man die entsprechenden amphiphilen Strukturen. Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) werden erste Ergebnisse zum Verhalten in wässriger Lösung erhalten. Ebenso können durch die asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF) (gekoppelt mit einem statischen Lichtstredetektor) neue Erkenntnisse über die mizellaren Eigenschaften gewonnen werden. Zur genauen Auflösung der mizellaren Strukturen in Abhängigkeit vom pH-Wert wird außerdem die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) herangezogen. Die Richtigkeit des dabei angenommenen Modells von polydispersen Kugeln (bei niedrigem pH-Wert) kann durch direkte Visualisierung der Aggregate mittels Gefrierbruch- und Kryo-Transmissions-elektronenmikroskopie überprüft werden. Darüber hinaus ist es auch interessant, inwieweit sich solche mizellaren Strukturen auf einer festen Oberfläche abscheiden lassen; zu diesem Zweck wird die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt.

6.1 Hydrolyse der Block- und Pfropfcopolymere

Die Hydrolyse der Block- und Pfropfcopolymere wird in 1,4-Dioxan unter Zugabe eines 12-fachen molaren Überschusses (bezogen auf die t-Butylgruppen) von HCl durchgeführt (Kapitel 4.5) Die Bestimmung des Hydrolysegrades sowie die chemische Zusammensetzung der Blockcopolymeren erfolgt mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, als Lösungsmittel wird Dioxan- d_8 verwendet. Am Beispiel des Pfropfcopolymeren $\text{nBA}_{92}\text{-g-tBA}_{37}(1-1)$ (Abb. 6-1) wird die Bestimmung von Copolymerzusammensetzung sowie Hydrolysegrad näher erläutert.

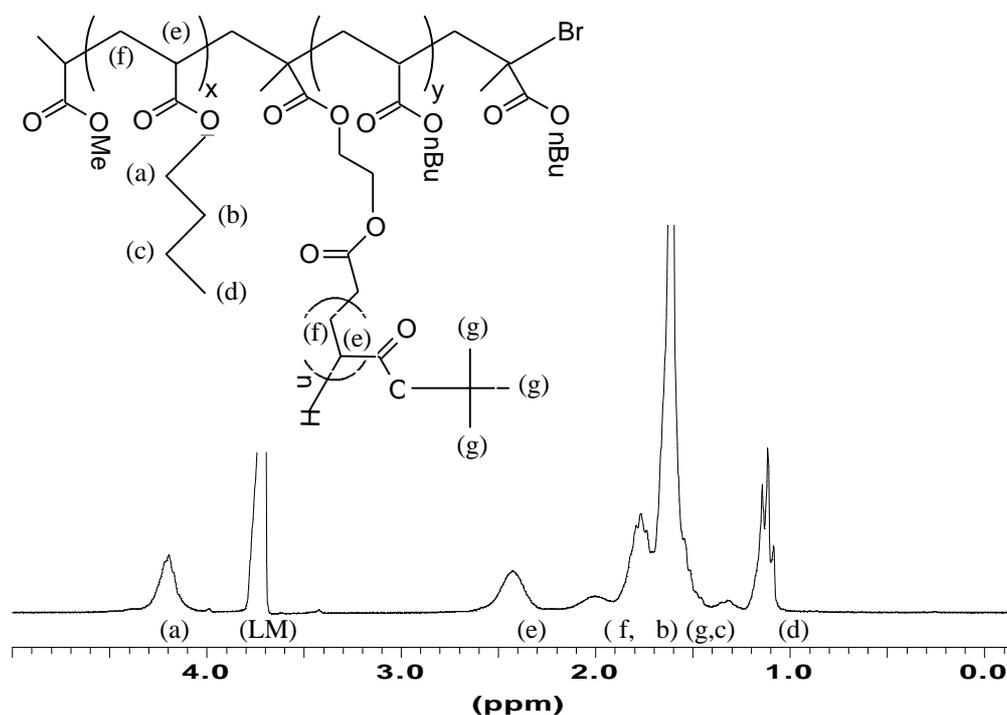


Abb. 6-1: NMR-Spektrum des Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-t}BA_{37}(1-1)$ vor der Hydrolyse gemessen in Dioxan- d_8 (und schematische Darstellung eines Pfropfcopolymeren).

Dabei kann der Peak (a) bei 4.21 ppm der Methylenoxygruppe des n-Butylesters zugeordnet werden, der Peak (LM) bei 3.71 ppm dem Lösungsmittel Dioxan- d_8 . Das breite Signal (e) bei 2.43 ppm wird den Methin-Protonen der Wiederholungseinheiten zugeschrieben. Die beiden Peaks (f, b) bei 2.03 ppm und 1.89 ppm resultieren aus den Methylen-Protonen der Wiederholungseinheiten sowie der β -Methylengruppe des n-Butylesters. Der große Peak (g, c) bei 1.62 ppm wird den tert-Butylgruppen des Esters zugeordnet; ebenso liegt unter diesem Peak die γ -Methylengruppe des n-Butylesters. Der kleine Peak (d) gehört zur Methylgruppe des n-Butylesters. Die quantitative Auswertung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Pfropfcopolymeren mittels NMR-Spektrum erfolgt über das Verhältnis der Methlenoxygruppe auf der einen Seite, zur Integration der restlichen Protonen im Bereich von 2.60 bis 0.80 ppm auf der anderen Seite. Daraus lässt sich ein n-Butylacrylatanteil im Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-t}BA_{37}(1-1)$ von 48 % errechnen. Diese Methode ist sehr exakt und ebenso im Falle der Blockcopolymeren anwendbar.

Im folgenden soll nun am Beispiel des hydrolysierten Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-t}BA_{37}(1-1)$ (Abb. 6-2) das Spektrum näher erläutert und auf die Auswertemethode eingegangen werden.

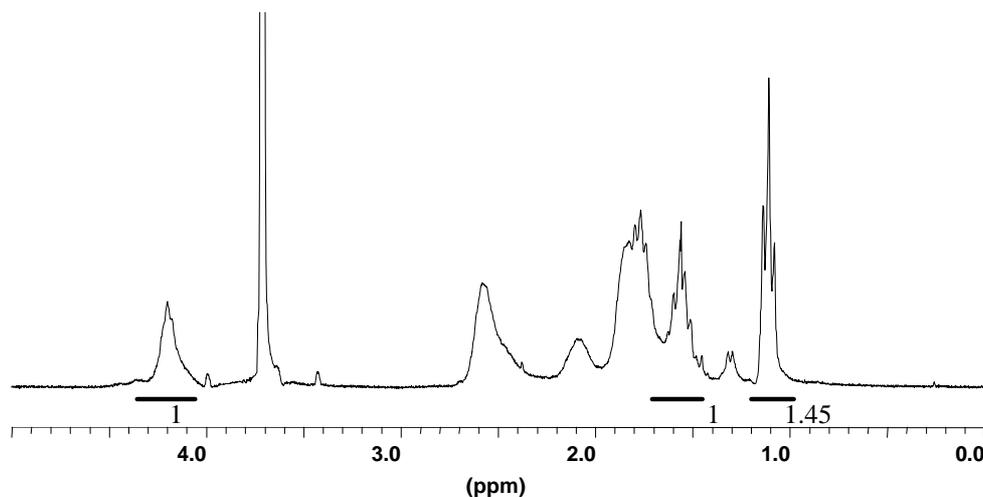


Abb. 6-2: NMR-Spektrum des Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-t}BA_{37}(1-1)$ nach der Hydrolyse (12 M Überschuss an HCl bezogen auf die t-Butylgruppen) gemessen in Dioxan- d_8 .

Grundsätzlich liegen die chemischen Verschiebungen der Protonen auch nach der Hydrolyse im gleichen Bereich. Auffallend sind die beiden kleinen Peaks bei 3.99 und 3.43 ppm, die als Nebenmaxima dem Lösungsmittel Dioxan- d_8 zuzuordnen sind. Bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von 1.68 – 1.50 ppm, also im Bereich der tert-Butylgruppen, bleibt praktisch nur das Signal der Methylen-Protonen des n-Butylesters zurück. Die quantitative Auswertung des Hydrolysegrades kann hier vereinfacht durch Integration dieses Peaks sowie des Peaks für die Methylgruppe (1.10 ppm) bestimmt werden. Berechnet man die Integrale für beide Peaks, so ergibt sich im Falle einer quantitativen Hydrolyse ein Verhältnis von zwei zu drei resultierend aus der Anzahl der Protonen des n-Butylesters. Aus einem Verhältnis von 1 : 1.45 errechnet sich somit ein Hydrolysegrad von ca. 97 %. Die Auswertung sämtlicher

synthetisierter Pfropf- und Blockcopolymere ergab einen Hydrolysegrad $> 95\%$. Auch im Falle des sehr stark verzweigten Pfropfcopolymeren $nBA_{97}\text{-g-t}BA_{37}(1-3)$ führte die Hydrolyse, die unter Zugabe von HCl durchgeführt wurde, zu einer quantitativen Verseifung. Allerdings setzt die Methode zur Berechnung des Hydrolysegrades voraus, dass ausschließlich die t-Butylacrylat-Einheiten verseift werden. Diese Annahme ist durchaus zulässig, da n-Butylacrylat als primärer Ester eine außerordentlich geringe Tendenz aufweist, unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen zu hydrolysieren. Ebenso sollte bei den durchgeführten Berechnungen immer in Betracht gezogen werden, dass das Messergebnis selbst mit einem Fehler von ca. 5 % behaftet ist.

Tab. 6-1 gibt einen Überblick über die Kenndaten der im weiteren Verlaufe dieser Arbeit benutzten Block- und Pfropfcopolymere.

Tab. 6-1: Kenndaten der hydrolysierten Block- und Pfropfcopolymere

	$x_{AA} / ^a)$ %	$w_{AA} / ^a)$ %	$N_{SC,theo}$	$N_{SC,2D} ^b)$	$M_n ^c)/$ g/mol	PDI
$nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$	0.26	0.17	1.1	-	20000	1.48
$nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$	0.52	0.38	2.5	3.8	25600	1.46
$nBA_{97}\text{-g-AA}_{37}(1-3)$	0.79	0.68	10.3	13.5	40400	1.95
$AA_{27}\text{-b-n}BA_{31}$	0.47	0.33	-	-	6700	1.12
$AA_{97}\text{-b-n}BA_{108}$	0.47	0.33	-	-	13600	1.18
$AA_{97}\text{-b-n}BA_{44}$	0.69	0.56	-	-	19500	1.09

^{a)} bestimmt aus dem NMR nach der Ultrafiltration, ^{b)} mittlere Zahl der Seitenketten berechnet aus 2D-Chromatogramm, ^{c)} berechnet aus $M_{n,Visko}$ der PtBA-Precursorpolymere

6.2 Dynamische Lichtreuung

Die dynamische Lichtstreuung ist für die Interpretation der vorliegenden Messdaten besonders geeignet, da die mathematische Auswertung ohne Kenntnis der physikalisch-chemischen und optischen Daten der dispersen Phase möglich ist. Disperse Phasen haben Teilchengrößen im Bereich von wenigen nm bis hin zu einigen mm. Dieser Bereich umfaßt 6 Größenordnungen. Aus diesem Grund gibt es kein Messverfahren, das in Bezug auf die Teilchengröße den gesamten Messbereich abdecken kann. Für den Bereich der großen Teilchen haben sich mechanische Untersuchungsverfahren bewährt; für Teilchen im Bereich von 0,1 mm bis ca. 1 μm werden optische Verfahren der Mikroskopie und der Lichtbeugung angewandt. Der Bereich der submikroskopischen Teilchen ist nur mit aufwendigen elektronenmikroskopischen

Techniken, der analytischen Ultra- bzw. Scheibenzentrifugation oder den optischen Verfahren wie Trübungs- oder Streulichtmessungen zugänglich.

Einfacher Zugang zur dispergierten Phase ist dagegen mithilfe der dynamischen Lichtstreuung möglich. Durch die inverse Laplace-Transformation (CONTIN-Analyse) der entsprechenden Autokorrelationsfunktionen wird die Verteilung der hydrodynamischen Radien der Block- und Pfropfcopolymere erhalten. Im vorliegenden Fall wird hierzu eine massengemittelte Verteilungsfunktion herangezogen.

Um einen ersten Überblick über das Aggregationsverhalten der amphiphilen Block- und Pfropfcopolymere zu erhalten, wurden diese bei einer Polymerkonzentration von ~ 2 mg/ml in 0.17 M NaCl-Lösung (1 Gew.-%) bei $\text{pH} = 10$ vermessen. Um einen Fremdstoffanteil, wie z.B. Staubpartikel oder feine Silica- bzw. Aluminiumoxidpartikel (verwendet bei der Aufreinigung der Polymere) auszuschließen, wurden die Lösungen mehrmals durch einen $0.2 \mu\text{m}$ -Filter filtriert.

Abb. 6-3 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der normierten Autokorrelationsfunktion für das Pfropfcopolymer $\text{nBA}_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$.

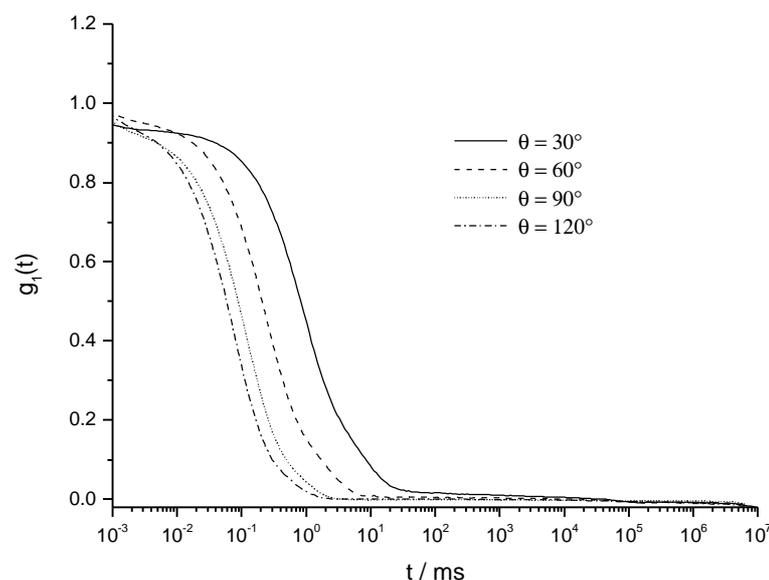


Abb. 6-3: Normierte Autokorrelationsfunktionen des Pfropfcopolymeren $\text{nBA}_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ in 0.17 M NaCl-Lösung ($\text{pH} = 10$) bei unterschiedlichen Winkeln; $T = 25^\circ\text{C}$, $c_{\text{pol}} = 2$ g/l.

Der amphiphile Charakter der Probe zeigt sich in der normierten Autokorrelationsfunktion. Es treten unterschiedliche Dynamiken auf, die einerseits von Einzelmolekülen (Unimeren) und andererseits von mizellaren Zusammenlagerungen der Einzelmoleküle hervorgerufen werden. Die Ausbildung verschieden großer Aggregate wird dabei auf die chemisch breite Verteilung des Pfropfcopolymeren zurückgeführt.

Abb. 6-4 zeigt das Ergebnis der CONTIN-Analyse des Pfropfcopolymeren nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1) ($x_{AA} = 26$ Mol-%) beim Streuwinkel $\theta = 90^\circ$.

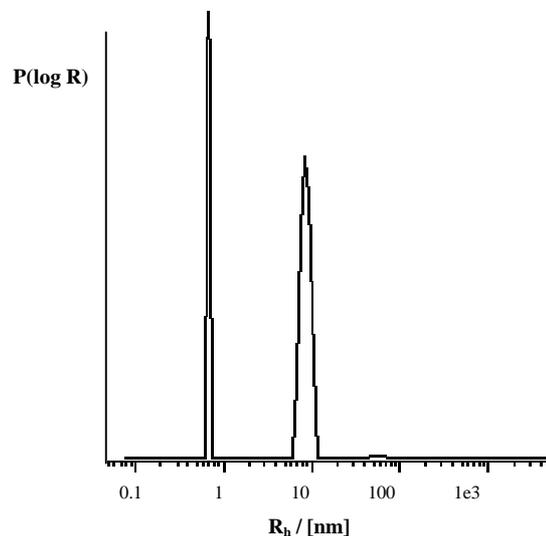


Abb. 6-4: Normierter CONTIN-Plot erhalten aus der Autokorrelationsfunktion bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 6-3).

Man kann mittels CONTIN-Analyse drei verschiedene Relaxationszeiten (und daraus folgend hydrodynamische Radien) anfitten. Die CONTIN-Analyse wurde auch bei den anderen Streuwinkeln durchgeführt, die Winkelabhängigkeit der gefundenen hydrodynamischen Radien ist dabei vernachlässigbar. Dies trifft auch auf die anderen Systeme zu, weshalb im Folgenden die Ergebnisse der CONTIN-Analyse bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$ miteinander verglichen werden sollen. Beim Pfropfcopolymeren nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1) handelt es sich um eine chemische Struktur mit einem molaren Acrylsäureanteil von 26 % und durchschnittlich 1.1 Seitenketten pro nBA-Rückgrat. Dementsprechend ist die Tendenz zur Aggregation stark ausgeprägt. So ist der Hauptpeak, mit einem hydrodynamischen Radius von 8.6 nm, auf die Aggregation des Pfropfcopolymeren auch bei hohem pH-Wert zurückzuführen. Der Nebenpeak bei 0.7 nm repräsentiert vermutlich den kleinen Anteil der Species, bei der auf-grund der breiten chemischen Verteilung mehrere Seitenketten eingebaut sind und die damit als Unimer vorliegen. Der Wert von 0.7 nm erscheint dabei für die Größe des Unimeren etwas zu klein; die Erklärung hierfür ist, dass dieser Wert aus dem Bereich kleiner Korrelationszeiten resultiert, in dem das Signal-Rausch Verhältnis keine exakte Größenbestimmung zulässt. Die Fraktion sogenannter "Riesenaggregate" ist mit einer verschwindend geringen Konzentration bei einem hydrodynamischen Radius von 56 nm vorhanden. Genauere Aussagen bzgl. dieser Species können erst mithilfe der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (Kapitel 6.3), bei der die Partikel auf Grund ihrer hydrodynamischen Größe getrennt werden, sowie der Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie (Kapitel 6.5.1) getroffen werden.

Deutlich anders liegen die Verhältnisse beim Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ ($x_{AA} = 52$ Mol-%) vor, wenn man die Auswertung der CONTIN-Analyse betrachtet (Abb. 6-5).

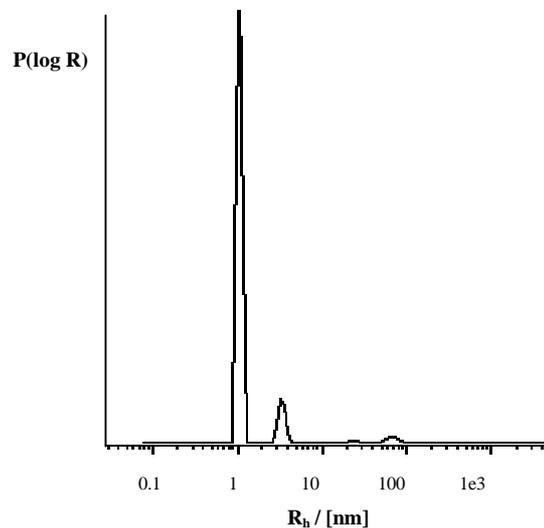


Abb. 6-5: Normierter CONTIN-Plot des Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ erhalten aus der Autokorrelationsfunktion bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Ähnlich wie beim Pfropfcopolymer $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ können auch hier mittels CONTIN-Analyse drei verschiedene hydrodynamische Radien angefitet werden. Allerdings liegt bei dieser Species der Hauptpeak im Bereich von 1.1 nm, was gerade der Größe eines Unimeren entspricht. Der kleine Peak bei 3.4 nm kann auf die Aggregation der Polymerketten zurückgeführt werden, die durchschnittlich weniger als 2 Seitenketten eingebaut haben. Da der überwiegende Anteil des Polymerisationsproduktes mehrere Seitenketten pro Rückgrat eingebaut hat, ist die Tendenz zur Aggregation deutlich geringer als im Fall des sternförmigen Pfropfcopolymeren. Der dritte Peak mit einem vernachlässigbar geringen Anteil sogenannter "Riesenaggregate" liegt bei einem hydrodynamischen Radius von 68 nm.

Im Pfropfcopolymeren $nBA_{97}\text{-g-AA}_{37}(1-3)$ ($x_{AA} = 79$ mol-%) können mithilfe der CONTIN-Analyse zwei verschiedene hydrodynamische Radien angefitet werden (Abb. 6-6).

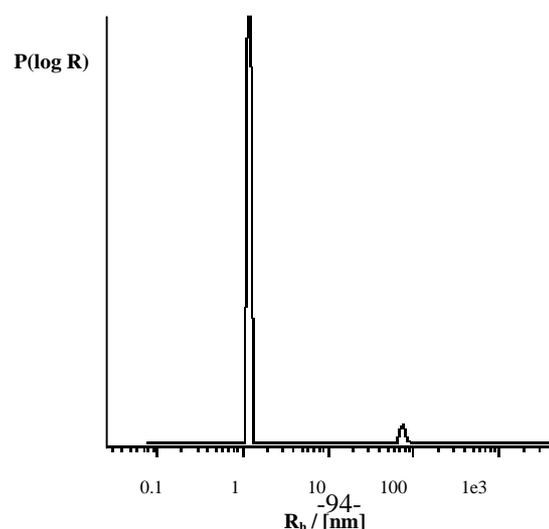


Abb. 6-6: Normierter CONTIN-Plot des Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-AA_{37}(1-3)}$ erhalten aus der Autokorrelationsfunktion bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ C$.

Der Hauptpeak mit einem hydrodynamischen Radius von 1.2 nm wird dem Unimeren zugeordnet. Auffällig ist bei diesem CONTIN-Plot, dass kein zweiter Peak im Bereich von 3 bis 12 nm vorhanden ist. Die Pfropfcopolymer-Moleküle besitzen im Mittel über 10 Polyacrylsäureseitenketten; daher liegen selbst die Copolymerketten, die das wenigste Makromonomer eingebaut haben (ca. 6 MM/Rückgrat) bei $pH = 10$ als Unimere vor. Ebenso wie beim Pfropfcopolymeren $nBA_{92-g-AA_{37}(1-1)}$ gibt es auch hier eine kleine Fraktion mit einem hydrodynamischen Radius von 75 nm, die auf das Vorhandensein von Riesenaggregaten hindeutet. Aufschluss über diese Species sollen auch hier die AF-FFF-Messungen (Kapitel 6.3) und die Gefrierbruch-Technik (Kapitel 6.5.1) bringen, mithilfe derer das Detektieren solcher großer Aggregate kein Problem darstellen sollte.

Exemplarisch werden die sich aus der CONTIN-Analyse ergebenden Verhältnisse auch am Beispiel des Blockcopolymeren $AA_{27-b-nBA_{31}}$ ($x_{AA} = 47 \text{ mol-}\%$) aufgezeigt.

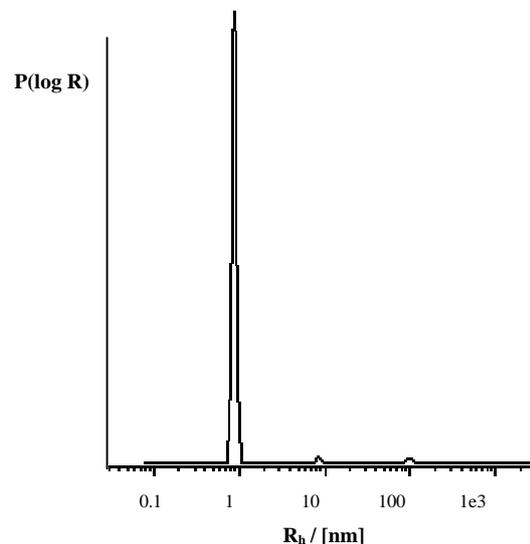


Abb. 6-7: Normierter CONTIN-Plot des Blockcopolymeren $AA_{27-b-nBA_{31}}$ erhalten aus der Autokorrelationsfunktion bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ C$.

Abb. 6-7 zeigt, dass auch hier der Großteil der Substanz als Unimer mit einem hydrodynamischen Radius von 0.8 nm vorliegt, während nur ein geringer Anteil unter diesen Bedingungen bereits aggregiert ist. Ebenso deutet auch in diesem Fall nur ein verschwindend geringer Anteil auf die Anwesenheit der sogenannten Riesenaggregate hin. Ähnliche Beobachtungen werden bei den anderen Blockcopolymeren gemacht; alle Ergebnisse aus der CONTIN-Analyse sind in Tab. 6-2 dargestellt.

Es lässt sich somit feststellen, dass bei $pH = 10$ verschiedene Species mit unterschiedlichem hydrodynamischen Radius nebeneinander vorliegen. Dabei liegt der Hauptpeak aller Block- und Pfropfcopolymere mit einem Acrylsäureanteil $\geq 47 \text{ mol-}\%$ (bzw. 33 Gew.-%) in der Größenordnung von einem Nanometer, was mit dem Vorhandensein von Unimeren unter diesen Bedingungen erklärt wird. Dieser Wert ($\sim 1 \text{ nm}$) ist jedoch für die Größe eines

Unimeren (resultierend aus den Molekulargewichten der Copolymere) relativ klein. Obwohl die Polyacrylsäureketten bei $\text{pH} = 10$ aufgrund der Anwesenheit des niedermolekularen Elektrolyten nicht vollständig gestreckt vorliegen⁵ und der hydrophobe Teil des Moleküls kollabiert, sollte der hydrodynamische Radius für diese Species im Bereich von 2 – 6 nm liegen. Erklärt wird diese Abweichung durch die mathematische Auswertung der normierten Autokorrelationsfunktion, die sich im Bereich kleiner Korrelationszeiten mit einem gewissen Hintergrund-Rauschen nicht sehr exakt bestimmen lässt.

Tab. 6-2: Zusammenstellung der in der dynamischen Lichtstreuung mithilfe der CONTIN-Analyse gefundenen hydrodynamischen Radien in 0.17 M NaCl-Lösung ($\text{pH} = 10$) bei einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$, $c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$.

	$x_{\text{AA}} / \%$	$w_{\text{AA}} / \%$	$N_{\text{SC,2D}}$	$R_{\text{h,1}} / \text{nm}$ ($w_1 / \%$)	$R_{\text{h,2}} / \text{nm}$ ($w_2 / \%$)	$R_{\text{h,3}} / \text{nm}$ ($w_3 / \%$)
nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1)	0.26	0.17	(1.1)	0.7 (11)	8.6 (86)	56.0 (3)
nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1)	0.52	0.38	3.8	1.1 (80)	3.4 (18)	68.3 (2)
nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3)	0.79	0.68	13.5	1.2 (91)	-	75.3 (9)
AA₂₇-b-nBA₃₁	0.47	0.33	-	0.8 (93)	8.5 (4)	98.5 (3)
AA₉₇-b-nBA₁₀₈	0.47	0.33	-	1.1 (73)	5.3 (25)	88.5(1)
AA₉₇-b-nBA₄₄	0.69	0.56	-	1.0 (79)	9.0 (16)	103.8 (5)

Dennoch spiegeln die erhaltenen hydrodynamischen Radien mit ihrem entsprechenden Massenanteil das Verhalten in wässriger Lösung sehr gut wider, sodass aus den Messergebnissen definierte Struktur-Eigenschaftsbeziehungen getroffen werden können. So liegt der Hauptteil des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) als Unimer vor, während ein kleiner Anteil (18 %) bereits in aggregierter Form vorliegt. Dies ist auf die Breite der chemischen Zusammensetzungsverteilung zurückzuführen, wie bereits bei der 2D-Chromatographie (Kapitel 5.2.2) ausführlich diskutiert. Im Falle des Pfropfcopolymeren nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3) wird ausschließlich das Unimer detektiert; die Abwesenheit einer aggregierten Species im Bereich von ~ 6 nm ist darauf zurückzuführen, dass sämtliche Copolymerketten mehr als 6 Seitenketten pro Rückgrat besitzen. Anders liegen die Verhältnisse im Pfropfcopolymeren nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1), bei dem der Polyacrylsäureanteil deutlich niedriger liegt als bei allen anderen Copolymeren (26 mol-%). Hier ist der Hauptpeak (8.6 nm) auf die aggregierte Species zurückzuführen, während ein geringerer Anteil als Unimer vorliegt. Somit wird die Annahme, nach der Pfropfcopolymere mit weniger als 2 Seitenketten pro Polymerrückgrat auch bei hohem pH-Wert zur Aggregation neigen, bestätigt. Weitere Aufschlüsse über das Auftreten der "Riesenaggregate" ergeben sich aus der asymmetrischen Fluss-Feldfluss-fraktionierung und dem Gefrierbruch, an Hand der Peakverhältnisse ist allerdings abzusehen, dass diese Species nur eine untergeordnete Rolle spielt.

6.3 Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung

Im Gegensatz zur dynamischen Lichtstreuung ist es mit dieser Methode möglich, verschieden große Aggregate aufgrund ihres unterschiedlichen hydrodynamischen Volumens im Trennkanal zu separieren und mit einem statischen Lichtstredetektor zu identifizieren. Aussagen über das Molekulargewicht der jeweiligen Species lassen sich allerdings nur dann treffen, wenn sowohl das Signal des Lichtstredetektors als auch das zugehörige RI-Signal eine ausreichende Intensität besitzen. Erhält man nur ein ausreichendes Lichtstreusignal, so kann über die Winkelabhängigkeit der entsprechende Trägheitsradius berechnet werden.

Abb. 6-8 zeigt das Ergebnis der AF-FFF-Messung (RI-Signal und Signal des Lichtstredetektors bei $\theta = 90^\circ$) am Beispiel des Pfropfcopolymeren $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ ($x_{AA} = 26 \text{ mol-}\%$) in 0.17 M NaCl -Lösung bei $\text{pH} = 10$ ($c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$).

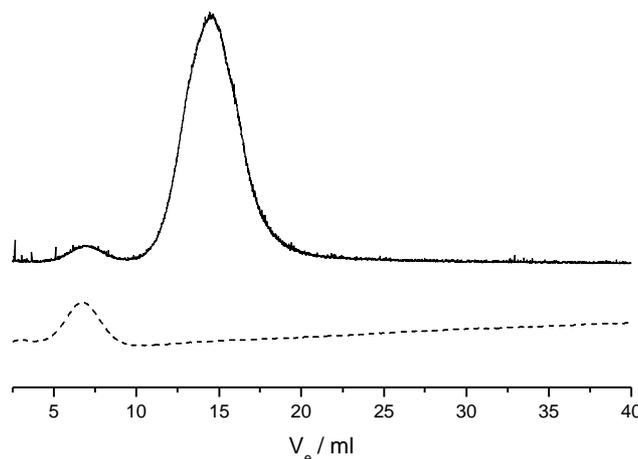


Abb. 6-8: Eluogramme der AF-FFF-Messung des Pfropfcopolymeren $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ ($c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$) in 0.17 M NaCl -Lsg. bei $\text{pH} = 10$; RI-Signal (---) sowie Signal des LS-Detektors (—) bei $\theta = 90^\circ$

Die Eluogramme weisen bei einem Elutionsvolumen von ca. 7 ml einen Peak auf, der sich auf die Aggregation des Pfropfcopolymeren unter diesen Bedingungen zurückführen lässt. Mithilfe der Zimm-Methode kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht unter der Annahme berechnet werden, dass die Konzentration des Polymeren exakt bekannt ist und die aufgegebene Polymerlösung quantitativ eluiert. Beide Voraussetzungen sind sehr gut erfüllt, da sich über die genaue Einwaage des Polymeren die exakte Konzentration berechnen lässt; die quantitative Elution der Probe ist dabei durch ein geringes Cutoff-Molekulargewicht der Membran von 5000 Dalton gewährleistet (schematischer Aufbau der Anlage siehe Kapitel 3.7). Das so berechnete zahlenmittlere Molekulargewicht von 755000 g/mol entspricht einer Aggregationszahl $Z = 38$. Vergleicht man diesen Wert mit dem durch die Neutronenstreuung erhaltenen ($Z = 30$) (Kapitel 6.4), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Daten durch unabhängige Messmethoden. Der große Peak (LS-Detektion) bei einem Elutionsvolumen von

14 ml resultiert aus den im System vorhandenen Riesenaggregaten, die bereits schon in der dynamischen Lichtstreuung (Kapitel 6.2) detektiert wurden.

Da der Peak kein messbares RI-Signal besitzt, kann diese Species von ihrem Massenanteil her vernachlässigt werden. Dennoch kann für diese Aggregate durch Extrapolation ein Trägheitsradius $R_g = 60$ nm berechnet werden. Ein Vergleich mit dem durch die CONTIN-Analyse erhaltenen hydrodynamischen Radius von $R_{h,3} = 56$ nm zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung.

Ein deutlich verändertes Verhalten weist das Pfropfcopolymer $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ ($x_{AA} = 52$ mol-%) unter identischen Bedingungen auf (Abb. 6-9).

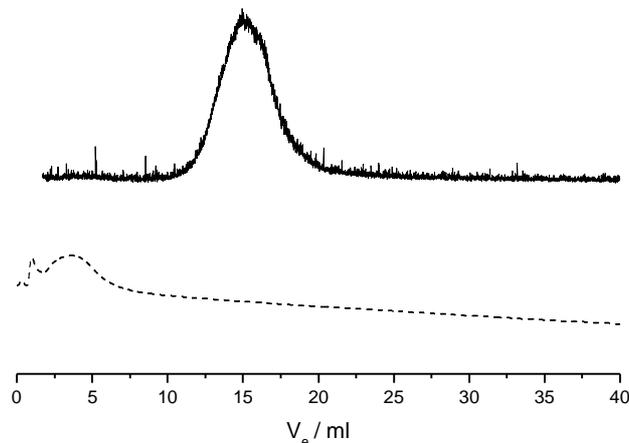


Abb. 6-9: Eluogramme der AF-FFF-Messung des Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ ($c_{Pol} = 2$ g/l) in 0.17 M NaCl-Lsg. bei pH = 10; RI-Signal (---) sowie Signal des LS-Detektors (—) bei $\theta = 90^\circ$

Der Peak im RI-Detektor bei einem Elutionsvolumen von 3.5 ml spiegelt die Anwesenheit der Unimere unter diesen Bedingungen wider. Da das Molekulargewicht dieser Teilchen relativ klein ist ($M_n = 25600$ g/mol), erhält man durch den Lichtstredetektor keine Intensität in diesem Bereich. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der SANS-Messungen liegt somit der überwiegende Anteil der Probe als Unimere vor. Dagegen deutet das Ergebnis der dynamischen Lichtstreuung auf einen kleinen Anteil bereits aggregierter Partikel hin. Möglicherweise handelt es sich dabei um ein Artefakt, das aus der Anpassung der normierten Autokorrelationsfunktion mithilfe der CONTIN-Analyse resultiert.

Im Lichtstredetektor wird ebenso wie im Falle des Pfropfcopolymeren $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ ein starkes Signal bei einem Elutionsvolumen von 15 ml detektiert. Dabei handelt es sich wieder um die sogenannten Riesenaggregate, die auch hier aufgrund ihrer verschwindend geringen Konzentration durch den RI-Detektor nicht detektiert werden können. Bei der Anpassung eines Trägheitsradius erhält man einen Wert von 66 nm, der mit dem in der dynamischen Lichtstreuung gefundenen hydrodynamischen Radius $R_{h,3} = 68$ nm in sehr guter Übereinstimmung liegt.

Wie alle anderen Modellsysteme weist auch das Blockcopolymer $AA_{27}\text{-b-nBA}_{31}$ (Abb. 6-10), mit einem Acrylsäureanteil $x_{AA} = 47 \text{ mol-\%}$, ein ähnliches Verhalten wie das zuvor beschriebene Pfropfcopolymer $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ auf.

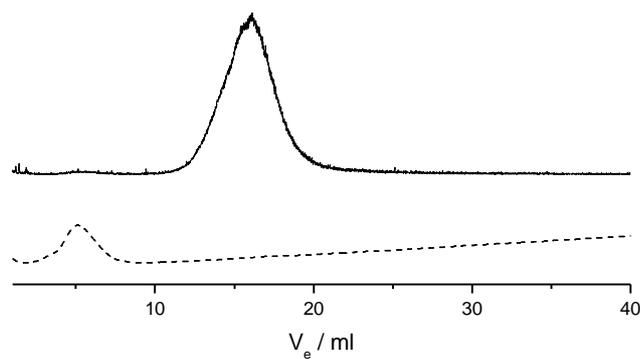


Abb. 6-10: Eluogramme der AF-FFF-Messung des Blockcopolymeren $AA_{27}\text{-b-nBA}_{31}$ ($c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$) in 0.17 M NaCl -Lsg. bei $\text{pH} = 10$; RI-Signal (\longleftrightarrow) sowie Signal des LS-Detektors (\rightarrow) bei $\theta = 90^\circ$

Das Signal im RI-Detektor bei einem Elutionsvolumen von 5 ml wird ebenso auf das Unimere zurückgeführt. Dagegen deutet das Lichtstreusignal bei 16 ml das Vorhandensein der Riesenaggregate an. Mit einem ermittelten Trägheitsradius von 90 nm ergibt sich auch in diesem Fall eine gute Übereinstimmung mit dem bei der dynamischen Lichtstreuung gefundenen hydrodynamischen Radius ($R_{h,3} = 98 \text{ nm}$).

Somit liegen alle Block- und Pfropfcopolymere mit einem Polyacrylsäureanteil $> 47 \text{ mol-\%}$ bei $\text{pH} = 10$ als Unimere in Lösung vor. Dieses Ergebnis liegt in absoluter Übereinstimmung mit den bei der Neutronenstreuung erhaltenen Werten. Somit muss man den in der dynamischen Lichtstreuung gefundenen hydrodynamischen Radius ($R_{h,2} = 9 \text{ nm}$), der auf einen kleinen Anteil bereits aggregierter Partikel unter diesen Bedingungen hindeutet, in Frage stellen. Möglicherweise handelt es sich hier um ein durch den Algorithmus der CONTIN-Analyse bedingtes Artefakt. Sämtliche AF-FFF-Messungen bestätigen allerdings das Vorhandensein von Riesenaggregaten (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Neutronenstreuung). In ebenso guter Übereinstimmung liegt auch die für das Pfropfcopolymer $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ gefundene Aggregationszahl ($Z = 38$).

6.4 Neutronenkleinwinkelstreuung

Zum besseren Verständnis der Assoziationsverhältnisse der amphiphilen Block- und Pfropfcopolymere wurden Messreihen bei unterschiedlichen pH-Werten ($10 = \text{pH} = 4$) in D_2O (0.17 M NaCl, 1 Gew.-%) durchgeführt. Ebenso wurde für ein Pfropfcopolymer das Aggregationsverhalten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration untersucht.

SANS-Messungen erlauben dabei einen Einblick in den detaillierten Aufbau der amphiphilen Strukturen. So lassen sich definierte Aussagen bezüglich der Gesamtgröße der Mizelle ebenso wie des entsprechenden Kernanteils treffen. In einem Verfahren zur Bestimmung der Aggregationszahl wurden die Werte der Streuintensität $I(0)$ auf den Streuvektor $q = 0$ extrapoliert. Die Streuintensität sollte direkt proportional zum Molekulargewicht der vorliegenden Teilchen sein, da die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch den Zusatz von 0.17 M NaCl-Lösung stark abgeschirmt sind und darüber hinaus die Konzentration mit 2 g/l sehr niedrig gewählt wurde.

Für die Extrapolation der Streuintensitäten wurden entsprechend der beobachteten experimentellen Streukurven unterschiedliche Modelle gewählt. Generell beobachtet man bei den Block- und Propfcopolymeren typischerweise 2 unterschiedliche Typen von Streukurven. Bei hohem pH-Wert ist die Streuintensität generell niedrig und der Anstieg hin zu kleinen q -Werten erfolgt kontinuierlich und in guter Näherung mit einer q^{-2} -Abhängigkeit, wie es typisch für das Streuverhalten von Gaußknäueln ist. Für die so angefitteten Proben wurde angenommen, daß die Streuintensität vom gesamten Molekül herrührt, die ermittelte Aggregationszahl ergibt sich einfach durch Division mit dem Molekulargewicht des Copolymers.

Als Komplikation beobachtet man bei allen Proben eine erhöhte Streuintensität im Bereich sehr kleiner q -Werte ($q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$), wobei dieser Effekt für die einzelnen Polymere unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Deshalb wurde für die Extrapolation auf $I(0)$ im Regelfall dieser Bereich nicht berücksichtigt. Der Anstieg im Bereich kleiner q -Werte kann durch das Auftreten sogenannter "Riesenaggregate" erklärt werden, die auch bei der Dynamischen Lichtstreuung (Kapitel 6.2), der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (Kapitel 6.3) und mithilfe des Gefrierbruch-TEM (Kapitel 6.5.1) detektiert wurden.

Für die Proben mit geringer Streuintensität und dem q^{-2} -Verhalten wurde der Formfaktor $P(q)$ für ein Gaußknäuel angepasst, der gegeben ist durch:

$$P(q) = |F(q)|^2 = \frac{2}{x^2} \cdot [x - 1 + e^{-x}] \quad \text{Gl.}$$

$$x = \frac{q^2 \cdot N \cdot b^2}{6} = q^2 \cdot R_g \quad \text{Gl. 6-2}$$

mit: b : Segmentlänge N : Anzahl der Segmente

Aus dem Fit bekommt man also 2 Parameter, die Intensität $I(0)$ und den Trägheitsradius R_g .

Bei niedrigem pH dagegen ist der Anstieg der Streuintensität sehr viel ausgeprägter und die Streukurve sieht so aus, wie man es typischerweise für kugelförmige Teilchen (Mizellen) erwartet. Für diese Proben wurde der Formfaktor mithilfe des polydispersen Kugelmodells angefitet; es wurde angenommen, daß die Streuintensität vom PnBA-Kern der Aggregate herrührt, während der PAA-Block als Corona des Aggregats zu einer Streuung im noch kleineren q -Bereich führt. Dementsprechend ergibt sich c hier nur aus dem Anteil des PnBA und ebenso die Aggregationszahl durch Division mit dem Molekulargewicht des PnBA-Anteils. Der Formfaktor einer homogenen Kugel ist gegeben durch:

$$P(q) = |F(q)|^2 = V_p^2 \cdot \Delta \mathbf{r}^2 \cdot \left(\frac{3 \cdot (\sin(q \cdot R) - q \cdot R \cdot \cos(q \cdot R))}{(q \cdot R)^3} \right)^2 \quad \text{Gl. 6-3}$$

6-3

mit: V_p : Teilchenvolumen, $\Delta \mathbf{r}$: Differenz der Streulängendichten von Teilchen und Solvens

Die Polydispersität der Radien wurde durch eine Schulz-Zimm-Verteilung $f(R)$ berücksichtigt, der Formfaktor ergibt sich durch Integration über diese Verteilungsfunktion:

$$P(q) = \int f(R) \cdot P(q, R) \cdot dR \quad \text{Gl. 6-4}$$

6-4

$$f(R) = \left(\frac{Z+1}{R_n} \right)^{Z+1} \cdot \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} \cdot \exp\left(-\frac{(Z+1) \cdot R}{R_n} \right) \quad \text{Gl. 6-5}$$

6-5

mit: $p = 1/(Z+1)$

Aus dieser Anpassung erhält man prinzipiell 3 Parameter, die Intensität $I(0)$ (in der die Faktoren V_p und $\Delta \mathbf{r}$ stecken), den zahlenmittleren Radius R_n und die Standardabweichung der Verteilungsfunktion, p .

Unter der Annahme, daß keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vorliegen, kann man aus $I(0)$ direkt das Molekulargewicht (Massenmittel) der vorliegenden Teilchen bestimmen. Es ergibt sich aus:

$$M_w = \frac{I(0)}{c \cdot N_A \cdot \left(\overline{B_p} - \frac{r_s}{r_p} \overline{B_s} \right)} \quad \text{Gl. 6-6}$$

6-6

wobei c die Konzentration in Masse/Volumen, N_A die Avogadro-Konstante, r_p und r_s die Dichten von Teilchen bzw. Solvens, und $\overline{B_p}$ und $\overline{B_s}$ die Streulängen pro Masse von Teilchen bzw. Solvens sind.

Für diese Proben läßt sich aus R_n und p dann wieder das Massenmittel des Radius berechnen gemäß:

$$R_w = R_n \cdot (1 + 3p^2 + 2p^4) \quad \text{Gl. 6-7}$$

6-7

Dieser Radius ist ebenfalls angegeben und mit seiner Hilfe wurde auf eine alternative Weise zunächst das Volumen und dann mittels der Dichte das Molekulargewicht des Aggregatkerns berechnet. Wiederum ergibt sich durch Division mit dem Molekulargewicht des PnBA-Anteils eine Aggregationszahl, die im Regelfall gut übereinstimmt mit der aus $I(0)$ bestimmten. Die gute Übereinstimmung der beiden, voneinander unabhängigen Werte bestätigt dabei die Korrektheit des angenommenen Modells.

In allen Fällen wurde als Dichten für PAA: $\rho_{\text{PAA}} = 1.09$ g/ml und für PnBA: $\rho_{\text{PnBA}} = 0.93$ g/ml angenommen. Für das Solvens wurde der NaCl-Gehalt (0.17 M) bei der Streulängedichte berücksichtigt, wobei sich eine Abweichung von weniger als einem Prozent im Vergleich zu reinem D₂O ergab.

Abb. 6-11 zeigt am Beispiel des Pfropfcopolymeren nBA_{96-g-AA}₃₇₍₃₋₁₎ ($x_{\text{AA}} = 26$ mol-%) die Ergebnisse der SANS-Messungen in deuteriertem Wasser (0.17 M NaCl) unter Variation des pH-Wertes.

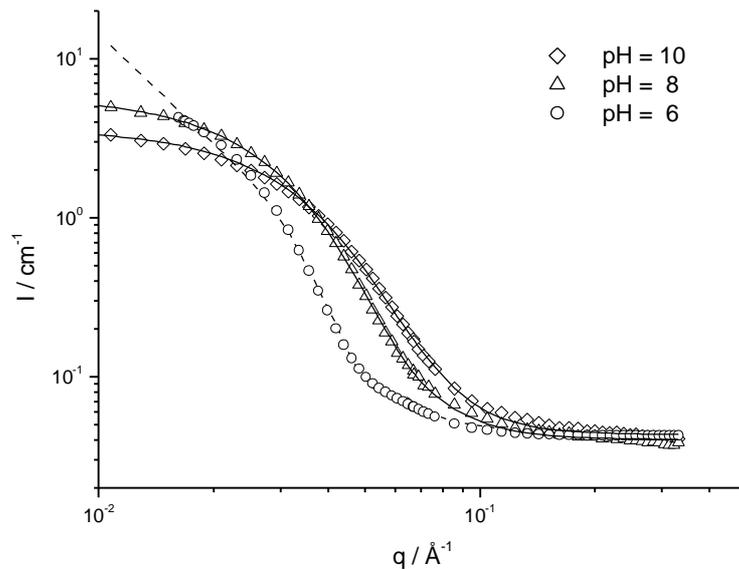


Abb. 6-11: SANS-Daten des Pfropfcopolymeren nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1) (2 g/l) bei Variation des pH-Wertes sowie die entsprechenden Fit-Kurven in Form eines oblaten Ellipsoids (---) und eines polydispersen Kugelmodells (—).

So liegen die Ketten des Polymers mit dem kleinsten Polyacrylsäureanteil (26 mol-%) auch bei pH = 10 in aggregierter Form vor und damit oberhalb ihrer CMC. Der geringe Anteil vollständig dissoziierter Acrylsäureeinheiten reicht dabei nicht aus, den großen Anteil des hydrophoben PnBA-Segmentes als Unimer in Lösung zu bringen. Auf Grund der geringen Oberflächenstabilisierung des Systems resultiert somit eine Aggregation. Beim Übergang zu pH = 8 verzeichnet man eine leichte Zunahme der Streuintensität; aus der Reduzierung der Oberflächenladung, als Folge der Protonierung der Acrylsäureketten, resultiert eine Zunahme der Aggregation. In beiden Fällen lassen sich die experimentellen Ergebnisse sehr gut durch das Modell polydisperser Kugeln anpassen. Geht man jetzt zu pH 6 über, so lässt das Streuverhalten der Kurve eine deutliche Zunahme der Aggregation erkennen, da der Anstieg in der Streuintensität erst bei kleinen q-Werten erfolgt. Die Anpassung der experimentellen Daten mithilfe des polydispersen Kugelmodells ist dabei nicht möglich, das vorliegende System wird durch das Modell eines oblaten Ellipsoids beschreibbar. Eine weitere Verringerung der Oberflächenladung führt bei pH < 6 zur Koagulation des Systems.

Deutlich anders verhält sich das Pfropfcopolymer nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) ($x_{AA} = 52$ mol-%) bei Variation des pH-Wertes (Abb. 6-12)

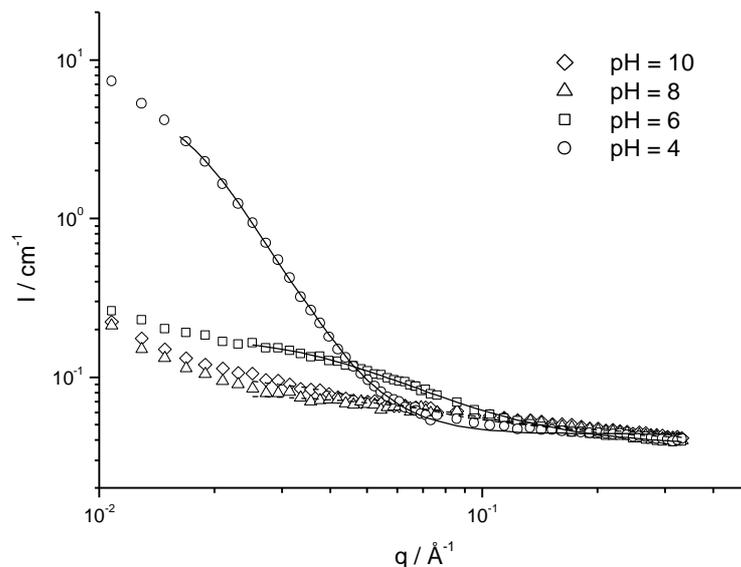


Abb. 6-12: SANS-Daten des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) (2 g/l) bei Variation des pH-Wertes sowie die entsprechenden Fit-Kurven in Form eines Gauß-Knäuels (---) und eines polydispersen Kugelmodells (—).

Bei diesem Modellsystem, mit einem relativ hohen Acrylsäureanteil, sind die Streuintensitäten bei hohem pH-Wert (10 bzw. 8) relativ schwach; die Anpassung des Formfaktors für ein Gauß-Knäuel liegt dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Daten wurden im Bereich kleiner q -Werte nicht mehr angefitet, der Anstieg der Streuintensität dort ist auf die Existenz der sogenannten "Riesenaggregate" zurückzuführen, wie bereits bei der dynamische Lichtstreuung und der AF-FFF diskutiert. So liegt der Hauptteil des amphiphilen Pfropfcopolymeren ($\sim 99\%$) bei pH = 10 als Unimer und damit unterhalb der CMC vor. Die Acrylsäure-Seitenketten sind unter diesen Bedingungen quantitativ dissoziiert, in Anwesenheit von NaCl werden die Ladungen allerdings stark abgeschirmt, sodass die Ketten in einer nicht vollständig gestreckten Konformation vorliegen. Das hydrophobe PnBA-Rückgrat ist dabei kollabiert, um die kleinstmögliche Grenzfläche zum umgebenden Lösungsmittel einzunehmen. Der Anstieg der Streuintensität im Bereich kleiner q -Werte deutet auf einen geringen Teil ($\sim 1\%$) einer aggregierten Species hin, deren Nachweis mithilfe des Gefrierbruches möglich ist. Unverändert sehen die Verhältnisse bei pH = 8 aus, die Oberflächenladung ist auch hier noch groß genug, das Teilchen als Unimer in Lösung zu stabilisieren. Erst bei pH = 6, wenn die Säuregruppen teilweise protoniert vorliegen, kommt es zur Ausbildung größerer Aggregate, hauptsächlich Dimere. Einhergehend mit einer weiteren Verringerung der Ladungsdichte nimmt die Aggregationszahl bei pH = 4 weiter zu. Die Anpassung des Formfaktors mithilfe polydisperser Kugeln für die beiden niedrigen pH-Werte liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Das Pfropfcopolymer nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3) ($x_{AA} = 79$ mol-%) zeigt ein sehr ähnliches Streuverhalten bei Variation des pH-Wertes (Abb. 6-13).

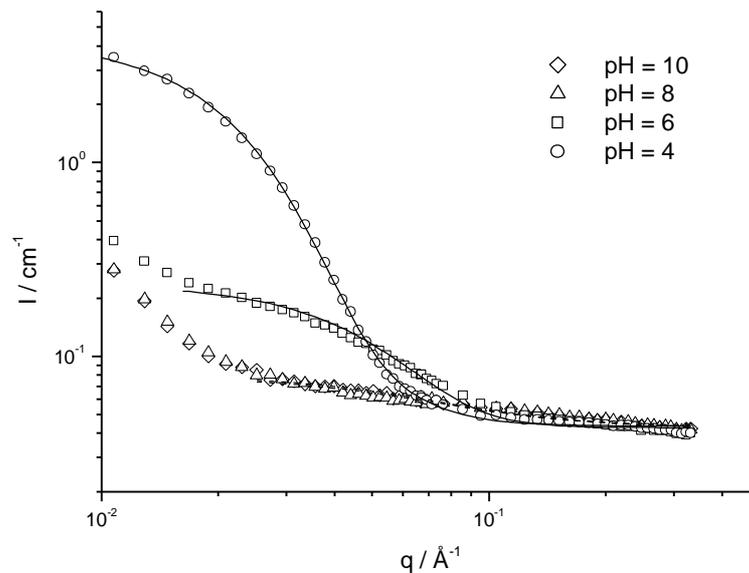


Abb. 6-13: SANS-Daten des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) (2 g/l) bei Variation des pH-Wertes sowie die entsprechenden Fit-Kurven in Form eines Gauß-Knäuels (---) und eines polydispersen Kugelmodells (—).

Mit dem höchsten Acrylsäureanteil (79 mol-%) liegt auch dieses Pfropfcopolymer bei pH = 10 und 8 ausschließlich als Unimer vor. Der steile Anstieg der Streuintensität im Bereich kleiner q-Werte weist auch in diesem Fall auf die Existenz großer Partikel hin. Ebenso wurde bei pH = 10 die Polymerkonzentration variiert, wobei festgestellt wurde, dass die Copolymer-moleküle auch bei höherer Konzentration ($c_{\text{Pol}} = 20 \text{ g/l}$) als Unimere vorliegen. Erst bei pH = 6 setzt ein nennenswerter Anstieg der Streuintensität auf Grund der Aggregation ein. Die Gesamtstreuintensität bei pH = 4 ist deutlich schwächer als im Falle des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1), was auf eine kleinere Aggregationszahl hindeutet; dies ist auf den Platzbedarf der vielen Acrylsäureseitenketten ($\sim 10/\text{Rückgrat}$) an der Mizelloberfläche zurückzuführen, wodurch die Ausbildung kleinerer Aggregate energetisch begünstigt wird.

Durch Extrapolation der angepassten Formfaktoren $P(q)$ für ein Gaußknäuel sowie für polydisperse Kugeln erhält man die Streuintensität $I(0)$. Unter der Annahme, dass keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vorliegen, kann daraus direkt das Molekulargewicht der vorliegenden Mizellen sowie die Aggregationszahl Z bestimmt werden.

Abb. 6-14 zeigt die Abhängigkeit der Aggregationszahl der entsprechenden Pfropfcopolymere vom pH-Wert.

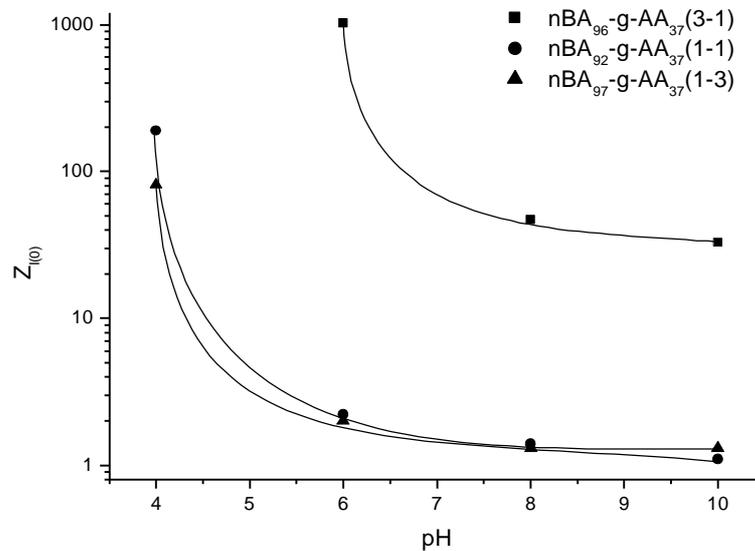


Abb. 6-14: Vergleich der Aggregationszahlen der Pfropfcopolymere bei Variation des pH-Wertes und Anpassung der experimentellen Daten mithilfe einer exponentiellen Fitfunktion (—).

Die Aggregationszahl steigt mit sinkendem pH-Wert; die Kurven wurden mithilfe einer exponentiellen Fitfunktion angepasst. Signifikant sind dabei die Unterschiede des Pfropfcopolymeren nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1) mit einem molaren Acrylsäureanteil von 26 % im Vergleich zu den beiden anderen mit 52, respektive 79 %. Aufgrund des geringen Säureanteils resultiert eine geringe Ladungsdichte auf der Mizelloberfläche, weshalb dieses System auch bei hohem pH-Wert die Tendenz zur Aggregation hat. Vergleichbar ist diese Modell-Substanz mit den von Eisenberg et al.¹⁴ synthetisierten, stark asymmetrischen AB-Blockcopolymeren mit einem langen hydrophoben Polystyrolblock sowie einem kurzen hydrophilen Block (PEO, PMAA, etc.) Aufgrund der starken Asymmetrie der Blöcke bilden diese Systeme sogenannte Kurzhaar-Mizellen aus, die im Verlauf des Herstellungsprozesses "einfrieren". Dies ist darauf zurückzuführen, dass der hydrophile Anteil solcher Systeme im Bereich von 10 Molprozent und damit deutlich unterhalb der des Pfropfcopolymeren liegt.

Anders sehen die Verhältnisse bei den Pfropfcopolymeren mit größerem Acrylsäureanteil aus. Beiden Systemen ist gemein, dass sie bis zu einem pH-Wert von 6 praktisch nicht aggregiert sind (Ausbildung von Dimeren). Erst beim Übergang zu pH = 4 kommt es zu einer deutlichen Änderung der Aggregationszahl, d.h. in diesem Bereich kann die Mizellgröße durch Veränderung des pH-Wertes reversibel geschaltet werden. Dabei neigt das Pfropfcopolymer nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) aufgrund der geringeren Anzahl hydrophiler Seitenketten bei gleichem pH-Wert zur Ausbildung von größeren Aggregaten. Dieses Ergebnis ist mit theoretischen Überlegungen im Einklang, nach denen die Aggregationszahl direkt von der Oberflächenladungsdichte abhängt. Der Effekt der Ladungsreduzierung (durch Protonierung der Acrylsäure) nimmt dabei immer stärkeren Einfluss auf das weniger hydrophile Copolymer. Insgesamt ist es aber doch ein wenig überraschend, wie ähnlich das Lösungsverhalten der

beiden Pfropfcopolymere ist, obwohl sich beide Systeme in ihrem molaren Acrylsäureanteil mit 52 bzw. 79 mol-% doch stark unterscheiden.

In Tab. 6-3 sind noch einmal alle Daten zusammengestellt, die aus der Neutronenstreuung erhalten wurden.

Tab. 6-3: Zusammenfassung der Kenndaten sämtlicher Pfropfcopolymere

	pH	Extrapolation Gesamtstreuintensität			Formanalyse polydisperse Kugeln			
		Modell	$Z_{I(0)}$	$R_{g,z} / \text{nm}$	$R_{n,\text{core}} / \text{nm}$	P	$R_{w,\text{core}} / \text{nm}$	Z_{max}
nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1) $x_{\text{AA}} = 26 \text{ mol-}\%$	10	core	33	-	3.5	0.42	5.6	34
	8	core	47	-	5.3	0.30	6.8	60
	6	core	1030	-	-	-	6.3x56*	-
	4	Polymer unlöslich			-	-	-	-
nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) $x_{\text{AA}} = 52 \text{ mol-}\%$	10	coil	(1.2)	3.3	-	-	-	-
	8	coil	(1.3)	1.9	-	-	-	-
	6	core	2	3.5	1.5	0.54	3.1	6
	4	core	190	-	6.1	0.48	10.9	260
nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3) $x_{\text{AA}} = 79 \text{ mol-}\%$	10	coil	(1.1)	2.5	-	-	-	-
	8	coil	(1.2)	2.6	-	-	-	-
	6	core	2	4.8	2.7	0.36	3.8	8
	4	core	81	-	6.6	0.32	8.8	117

* Anpassung durch einen oblaten Ellipsoiden

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Datensatz in sich konsistent sind. Die aus der Gesamtstreuintensität ermittelten Aggregationszahlen $Z_{I(0)}$ liegen dabei in guter Übereinstimmung mit der aus der Formanalyse von polydispersen Kugeln angefertigten Werte Z_{max} . Für die Pfropfcopolymere nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1), nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3) (bei pH = 4) und für nBA₉₆-g-AA₃₇(3-1) (bei pH = 10, 8) liegt die Abweichung im Bereich < 50 %; im Rahmen dessen, dass diese Ergebnisse durch zwei voneinander unabhängigen Methoden erhalten wurden, sind diese Übereinstimmungen sehr gut. Betrachtet man die Standardabweichung der Verteilungsfunktion, die ein Maß für die relative Einheitlichkeit der Aggregate ist, so überrascht es auf den ersten Blick, dass das Polymer mit einem Polyacrylsäureanteil von 79 mol-% und einer sehr breiten chemischen Verteilung einheitlichere Mizellen ausbildet ($p = 0.32$) als das mit 52 mol-% ($p = 0.48$). Zur Erklärung dieses Phänomens muss in beiden Fällen die mittlere Anzahl eingebauter Seitenketten herangezogen werden. Das Pfropfcopolymer mit dem höchsten PAA-Anteil besitzt im Mittel 13.5 hydrophile Makromonomere pro Rückgrat, während das andere nur 3.5 besitzt. Je mehr Seitenketten eine Struktur besitzt, desto

kleiner ist der relative Einfluss einer einzigen Kette zur Strukturausbildung, weshalb das Pfropfcopolymer $nBA_{97-g-AA_{37}(1-3)}$ einheitlichere Aggregate ausbildet. Die Gyrationradien der Unimere liegen im Bereich von $1.9 = R_{g,z} = 3.5$ und geben somit die zu erwartende Größenordnung richtig wieder. Absolut exakte Werte sind hierbei nicht zu erwarten, da diese Größe aus der Extrapolation der Intensität bei $q = 0$ resultiert; diese wird aber beeinflusst durch die Riesenaggregate, die zu einem enormen Intensitätsanstieg bei kleinen q -Werten führen.

Mithilfe dieser Ergebnisse ist es nun möglich, Systeme zu entwickeln, die bei einem bestimmten pH-Wert schalten. Interessant ist dabei speziell der Acrylsäurebereich zwischen 26 und 52 Molprozent; durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen sollten sich Systeme herstellen lassen, die gerade im pH-Bereich zwischen 6 und 10 reversibel geschaltet werden könnten.

Im Folgenden soll nun das Aggregationsverhalten der entsprechenden Blockcopolymere mit chemisch ähnlicher Zusammensetzung erläutert werden. Dabei soll vor allem geklärt werden, in welchem Maße die Topologie Einfluss auf das Aggregationsverhalten nimmt. Abb. 6-15 zeigt am Beispiel des Blockcopolymeren $AA_{97-b-nBA_{108}}$ ($x_{AA} = 47$ mol-%) die Ergebnisse der SANS-Messungen in deuteriertem Wasser (0.17 M NaCl) bei Variation des pH-Wertes.

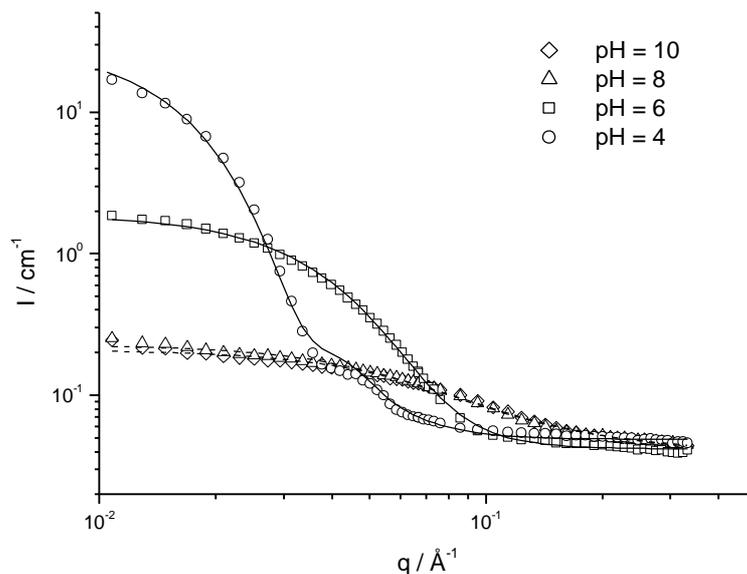


Abb. 6-15: SANS-Daten des Blockcopolymeren $AA_{97-b-nBA_{108}}$ (2 g/l) bei Variation des pH-Wertes sowie die entsprechenden Fit-Kurven in Form eines Gauß-Knäuels (---) und eines polydispersen Kugelmodells (—).

Vergleichbar mit den beiden Pfropfcopolymeren mit höherem Acrylsäureanteil sind auch hier die Streuintensitäten bei hohem pH-Wert (10 bzw. 8) relativ schwach; ähnlich wie im Falle der Pfropfcopolymere ($x_{AA} = 52$ mol-%) lassen sich auch hier die experimentellen Daten mit dem Formfaktor für ein Gauß-Knäuel sehr gut anpassen. Das amphiphile Blockcopolymer liegt somit als Unimer vor (unterhalb CMC). Dabei ist der Acrylsäureblock vollständig

dissoziiert, liegt durch den Zusatz von niedermolekularem Elektrolyt allerdings nicht vollständig gestreckt vor, der hydrophobe PnBA-Block ist kollabiert und nimmt somit die kleinstmögliche Grenzfläche zum umgebenden Lösungsmittel ein. Anders sehen die Aggregationsverhältnisse aus, wenn der pH-Wert verringert wird. Durch die Verringerung der Ladungsdichte nimmt die Aggregationszahl zu, die experimentellen Daten können mithilfe eines polydispersen Kugel-Modells angepasst werden. Das Blockcopolymer $AA_{27}\text{-b-nBA}_{31}$ mit der gleichen chemischen Zusammensetzung weist ein sehr ähnliches Streuverhalten auf, wobei die Blocklängen gerade um einen Faktor von ~ 3.6 gekürzt wurden. Daraus würde man schließen, dass das Aggregationsverhalten alleine von der chemischen Zusammensetzung, nicht aber von den Blocklängen abhängt. Im Gegensatz dazu stehen die experimentellen Befunde von Förster et al.²⁵, bei denen die Aggregationszahl auch eine Funktion der Kettenlänge des jeweiligen Blockes ist. Für die vollständige Widerlegung dieser Theorie reicht der im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeitete Datensatz allerdings nicht aus.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Pfropfcopolymere weist das Blockcopolymer $AA_{97}\text{-b-nBA}_{44}$ mit dem höchsten Acrylsäureanteil ($x_{AA} = 69 \text{ mol-}\%$) die schwächste Streuintensität im gesamten pH-Bereich auf (Abb. 6-16).

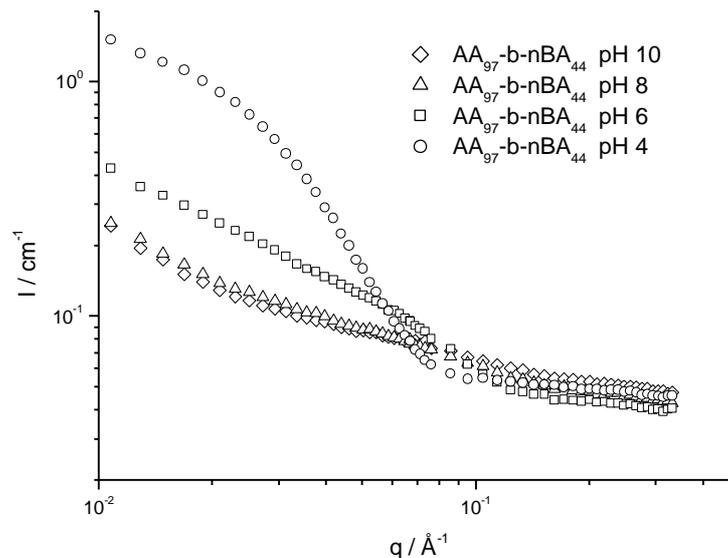


Abb. 6-16: SANS-Daten des Blockcopolymeren $AA_{97}\text{-b-nBA}_{44}$ (2 g/l) bei Variation des pH-Wertes.

Aufgrund des hohen hydrophilen Anteils liegt es daher bei $\text{pH} = 10$ bzw. 8 als Unimer vor. Die Gesamtstreuintensität ist bei $\text{pH} = 6$ und 4 deutlich geringer als im Falle des Blockcopolymeren $AA_{97}\text{-b-nBA}_{108}$. Damit lässt sich der bereits bei den Pfropfcopolymeren beobachtete Trend, nach dem das Pfropfcopolymere mit dem höchsten Acrylsäureanteil bei gleichem pH-Wert die kleinsten Aggregate ausbildet, auch auf die Blockcopolymeren übertragen.

Abb. 6-17 zeigt die Aggregationszahlen der Blockcopolymeren in Abhängigkeit vom pH-Wert im Vergleich.

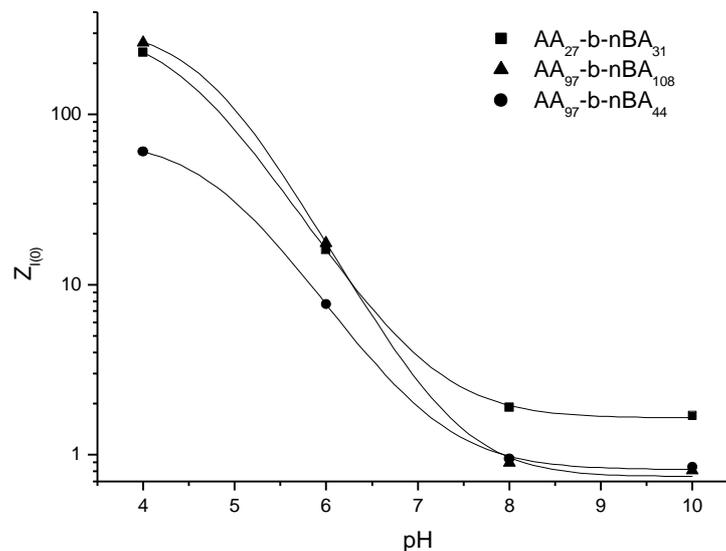


Abb. 6-17: Vergleich der Aggregationszahlen der Blockcopolymeren bei Variation des pH-Wertes und Anpassung der experimentellen Daten mithilfe einer sigmoidalen Fitfunktion (—).

Wie bei den Pfropfcopolymeren nimmt auch hier die Aggregationszahl mit fallendem pH-Wert zu, wobei die Daten mithilfe einer sigmoidalen Fitfunktion angepasst wurden. Dabei weisen die Kurven für die Blockcopolymeren AA₉₇-b-nBA₁₀₈ und AA₂₇-b-nBA₃₁, die von ihrer chemischen Zusammensetzung identisch sind ($x_{AA} = 47$ mol-%), im pH-Bereich < 7 einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf auf. Wie schon zuvor diskutiert, kann daraus gefolgert werden, dass das Aggregationsverhalten ausschließlich durch die chemische Zusammensetzung bestimmt wird; dagegen ist der Einfluss der Kettenlänge der einzelnen Blöcke vernachlässigbar. In Einklang mit diesen Ergebnissen schaltet das Blockcopolymer mit dem größten Acrylsäureanteil ($x_{AA} = 69$ mol-%) bei deutlich niedrigerem pH-Wert und hebt sich damit signifikant von den beiden anderen ab.

Tab. 6-4 liefert eine Zusammenstellung aller aus der Neutronenstreuung verfügbaren Kenndaten. Ähnlich wie bei den Pfropfcopolymeren liegen auch hier die durch unterschiedliche Methoden berechneten Aggregationszahlen $Z_{I(0)}$ bzw. Z_{max} in guter Übereinstimmung. Der durch die Formanalyse polydisperser Kugeln berechnete Wert gibt immer ein oberes Aggregationslimit an aufgrund dessen, dass bei der Anpassung der experimentellen Daten zum Teil die aus der Corona resultierende Intensität mit einbezogen wird. Die Gyrationradien für die Unimere liegen in einem Bereich von 2.3 bis 3.1 nm und damit in der gleichen Größenordnung wie die der Pfropfcopolymere.

Tab. 6-4: Zusammenfassung der Kenndaten sämtlicher Blockcopolymere

	pH	Extrapolation Gesamtstreuintensität			Formanalyse polydisperse Kugeln			
		Modell	$Z_{I(0)}$	$R_{g,z} / \text{nm}$	$R_{n,\text{core}} / \text{nm}$	P	$R_{w,\text{core}} / \text{nm}$	Z_{max}
AA₂₇-b-nBA₃₁ x_{AA} = 47 mol-%	10	coil	(1.7)	2.3	-	-	-	-
	8	coil	(1.9)	2.6	-	-	-	-
	6	core	16	4.9	1.8	0.54	3.6	28
	4	core	230	-	3.2	0.62	7.6	260
AA₉₇-b-nBA₁₀₈ x_{AA} = 47 mol-%	10	coil	(0.8)	2.5	-	-	-	-
	8	coil	(0.9)	2.8	-	-	-	-
	6	core	18	-	3.6	0.35	5.0	21
	4	core	265	-	11.6	0.18	12.6	340
AA₉₇-b-nBA₄₄ x_{AA} = 69 mol-%	10	coil	(0.8)	2.7	-	-	-	-
	8	coil	(0.9)	3.1	-	-	-	-
	6	core	8	4.2	1.9	0.48	3.2	13
	4	core	60	-	3.7	0.47	6.6	120

Interessant ist die Fragestellung, inwieweit die Topologie Einfluss auf die Aggregationszahl hat. Um dies zu beantworten, wird für sämtliche Block- und Pfropfcopolymere aus Abb. 6-14 und Abb. 6-17 der pH-Wert bestimmt, bei dem für die Aggregationszahl gilt: $Z_{I(0)} = 30$. Dieser Wert, im folgenden als "pH-Schalt" bezeichnet, ist willkürlich angenommen, allerdings eignet er sich sehr gut für die Auswertung des gesamten Datensatzes.

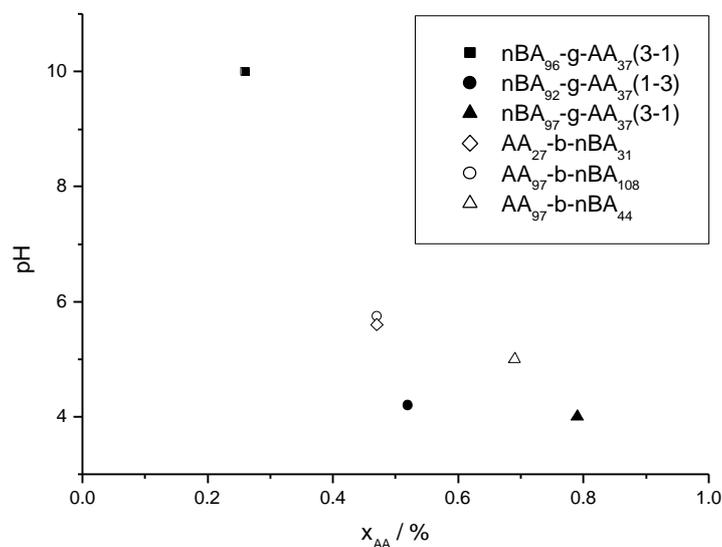


Abb. 6-18: Abhängigkeit des pH-Schalt der Block- und Pfropfcopolymere vom molaren Acrylsäureanteil

Das Pfropfcopolymer $nBA_{96-g-AA_{37}(3-1)}$ liegt mit einem molaren Acrylsäureanteil von 26 % deutlich unterhalb des Anteils der restlichen Block- und Pfropfcopolymere. Aufgrund des geringen hydrophilen Anteils setzt hier die Aggregation bei viel höherem pH ein. Der Wert weicht daher stark ab von den restlichen Block- und Pfropfcopolymeren, die mit einem Acrylsäureanteil zwischen 47 und 79 % deutlich hydrophiler sind. Vergleicht man nun die beiden Blockcopolymere $AA_{27-b-nBA_{31}}$ und $AA_{97-b-nBA_{108}}$ mit chemisch gleicher Zusammensetzung ($x_{AA} = 47 \text{ mol-}\%$) mit dem Pfropfcopolymeren $nBA_{92-g-AA_{37}(1-1)}$, das mit 52 mol-% eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung hat, so stellt man fest, dass dieses erst ca. 1.6 pH-Einheiten tiefer die gleiche Aggregationszahl einnimmt. Ebenso schaltet das Blockcopolymer $AA_{97-b-nBA_{44}}$, das mit einem Acrylsäureanteil von 69 mol-% deutlich hydrophiler ist, immer noch eine pH-Einheit höher als das zuvor betrachtete Pfropfcopolymer. Damit lässt sich folgern, dass außer der chemischen Zusammensetzung auch die Topologie einen entscheidenden Einfluss auf das Aggregationverhalten hat. Im Falle der Pfropfcopolymere mit einem Acrylsäureanteil $> 50 \%$ bleibt festzustellen, dass sich der pH-Schalt nur noch unwesentlich mit dem Anteil hydrophiler Seitenketten verändert. So liegen zwischen dem Pfropfcopolymeren mit 52 und 79 mol-% Acrylsäure nur 0.2 pH-Einheiten. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Blockcopolymeren, hier beträgt die Differenz des pH-Schalt 0.8 Einheiten beim Übergang von 47 zu 69 mol-%.

6.5 Morphologie der Block- und Pfropfcopolymer-Aggregate

Die Morphologie der Block- und Pfropfcopolymere hängen, wie in Kapitel 6.4 bereits ausführlich diskutiert, von der chemischen Zusammensetzung ab. Im dem speziellen Fall der Pfropfcopolymere spielt auch die Topologie eine wichtige Rolle, die für die vorliegenden Modellsysteme als Funktion des Abstandes der Seitenketten betrachtet werden kann. Daher soll mithilfe der Gefrierbruch- und Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden, inwieweit das bei der Neutronenkleinwinkelstreuung angenommene Modell mit den experimentellen Befunden in Einklang steht. Dabei wurden die Mizellen bei $\text{pH} = 4$ mit polydispersen Kugeln angefüllt, dementsprechend sollte man auch bei den Aufnahmen Aggregate einer solchen Topologie wiederfinden.

Des weiteren soll eine Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie zeigen, in wie weit es möglich ist, solche Strukturen auf einem polierten Silicium-Wafer abzuschneiden. Aus den erhaltenen Größenverhältnissen können Rückschlüsse gezogen werden, inwieweit das Verhalten in Lösung und das in Bulk miteinander korrespondieren. Dazu werden die wässrigen Lösungen der Block- und Pfropfcopolymere bei unterschiedlicher Polymerkonzentration

tration auf den Probenträger aufgebracht. Ebenso wird versucht, für das Pfropfcopolymer $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ durch Tauchbeschichtung aus verdünnter Toluollösung inverse mizellartige Strukturen herzustellen.

6.5.1 Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie

Gefrierbruch mit anschließendem Bedampfen der Bruchflächen mit einem Metall (hier: Platin) ermöglicht die direkte Visualisierung der in Lösung vorliegenden Partikel. In den vorliegenden Modellsystemen sollte mit dieser Methode unter anderem geklärt werden, inwieweit es möglich ist, die in der DLS, AF-FFF und im SANS aufgetretenen Riesenaggregate zu detektieren. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Species mit ca. einem Gewichtsprozent einen vernachlässigbar geringen Anteil des Gesamtproduktes einnimmt. Dazu wurden die in der DLS vermessenen Polyelektrolyt-lösungen ($\text{pH} = 10$, 0.17 M NaCl -Lösung) der Pfropfcopolymere $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ und $nBA_{97}\text{-g-AA}_{37}(1-3)$ bei einer Polymerkonzentration $c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$ mittels Gefrierbruch-Technik präpariert und vermessen (Abb. 6-19 und Abb. 6-20).

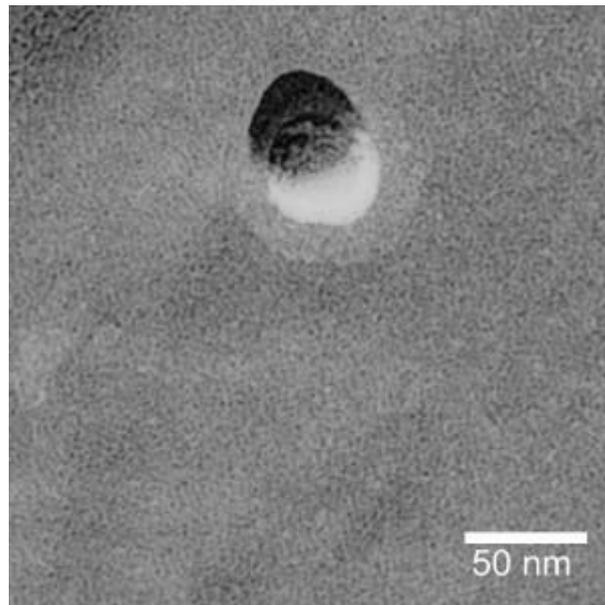


Abb. 6-19: TEM-Aufnahme des Platin-bedampften Gefrierbruchs des Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-AA}_{37}(1-1)$ ($c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$) in 0.17 M NaCl -Lösung ($\text{pH} = 10$)

Die Aufnahme belegt das Vorhandens einzelner Riesenaggregate mit einem Radius von $\sim 23 \text{ nm}$. Dieser Wert ist zwar deutlich kleiner als der in der dynamischen Lichtstreuung und bei der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung gefundene hydrodynamische Radius von 68 bzw. 66 nm , dennoch werden die experimentellen Ergebnisse der anderen Messmethoden durch diesen Befund bestätigt.

Ähnlich sehen die Verhältnisse auch beim Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-AA_{37}(1-3)}$ aus (Abb. 6-20).

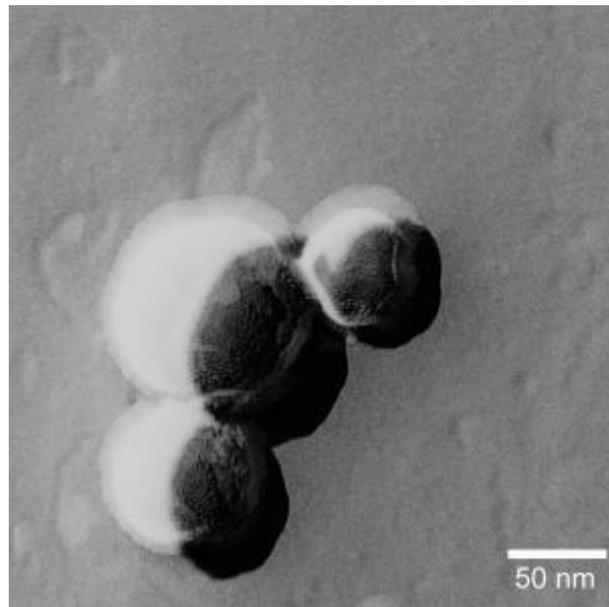


Abb. 6-20: TEM-Aufnahme des Platin-bedampften Gefrierbruchs des Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-AA_{37}(1-3)}$ ($c_{Pol} = 2 \text{ g/l}$) in 0.17 M NaCl -Lösung ($\text{pH} = 10$)

Auch hier sind die Riesenaggregate wiederzufinden, die mit einem mittleren Radius von ca. 38 nm (pro kugelförmigem Aggregat) in guter Näherung mit dem in der asymmetrischen Flussfeldflussfraktionierung gefundenen Trägheitsradius von 47 nm liegen. Eine vollständige Klärung für das Auftreten dieser Species (bei allen Modellsystemen) lag außerhalb der Grenzen dieser Arbeit. Zum besseren Verständnis dieses Phänomens müssten diese Partikel mittels Ultrazentrifugation abgetrennt und mit NMR überprüft werden, inwieweit die chemische Zusammensetzung dieser Riesenaggregate mit der mittleren chemischen Zusammensetzung der Polymerprobe übereinstimmt. Möglicherweise handelt es sich hier um besonders PnBA-reiche Copolymere, die zur Ausbildung von Riesenaggregaten neigen. Durch eine Redispergierung der Teilchen in wässriger Lösung könnte geklärt werden, ob diese mit steigender Verdünnung kleinere Aggregate ausbilden oder aber in dieser Form praktisch eingefroren sind.

Im Folgenden soll nun am Beispiel derselben Pfropfcopolymere bei $\text{pH} = 4.3$ untersucht werden, inwieweit das Modell einer polydispersen Kugeln, mit dem die experimentellen Daten bei der Neutronenkleinwinkelstreuung angepasst wurden, der wirklichen Struktur dieser Species entspricht. Aufgrund der niedrigeren Dissoziationskonstante von D_2O entspricht der pH -Wert von 4.3 dabei gerade dem bei den SANS-Experimenten verwendeten pD -Wert von 4 , wodurch ein direkter Vergleich bezüglich des Aggregationsverhaltens ermöglicht wird.

Abb. 6-21 zeigt die Gefrierbruchaufnahme des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) mit einem Polyacrylsäureanteil von 52 mol-%.

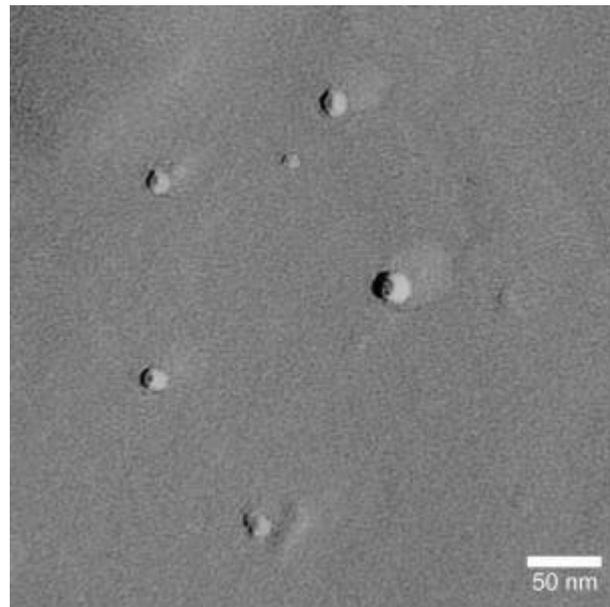


Abb. 6-21: TEM-Aufnahme des Platin-bedampften Gefrierbruchs des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) ($c_{\text{Pol}} = 2 \text{ g/l}$) in 0.17 M NaCl-Lösung (pH = 4.3)

Wie die Aufnahme sehr gut belegt, handelt es sich bei den Mizellen, wie im SANS-Modell zuvor angenommen, um polydisperse spherische Aggregate. Dabei lässt sich die Polydispersität der Partikel, mit einem mittleren Radius der Teilchen von $12 \pm 5.5 \text{ nm}$, auf die breite chemische Verteilung (siehe Kapitel 5.2.2 2D-Chromatographie) zurückführen. Aus dem ermittelten Wert ergibt sich eine relative Standardabweichung von 46 %, die in sehr guter Übereinstimmung mit der bei der Neutronenstreuung angefitzten Standardabweichung der Verteilungsfunktion $p = 48 \%$ liegt. Ebenso belegen die Aufnahmen, dass die bei pH = 10 vorhandenen Riesenaggregate unter diesen Bedingungen nicht mehr existent sind. Daraus könnte man schließen, dass es sich bei dieser Species um Partikel handelt, die bei pH = 10 mit dem Unimeren im Gleichgewicht vorliegen.

Da bei der Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie Mizellkern und Corona als Gesamtes abgebildet werden, kann man den so erhaltenen Radius für die Mizellgröße von $12 \pm 5.5 \text{ nm}$ mit den aus der Neutronenstreuung bekannten Daten vergleichen. Mithilfe des polydispersen Kugelmodells wurde ein zahlenmittlerer Radius für den Mizellkern von $R_{\text{n,core}} = 6.1 \text{ nm}$ ($p = 48 \%$) angepasst, wobei die Uneinheitlichkeit der Aggregate durch den gewichtsmittleren Radius ($R_{\text{w,core}} = 10.9 \text{ nm}$) verdeutlicht wird. Die hydrophilen Seitenketten sollten aufgrund der hohen Fremdsalzkonzentration (0.17 M NaCl) und der teilweisen Protonierung der Säuregruppen als Gauss-Knäuel vorliegen; mit durchschnittlich 37 Wiederholungseinheiten ergibt sich daraus ein Radius für die Corona von $3 = R_{\text{n,corona}} = 5 \text{ nm}$. Im Rahmen der Genauigkeit aller vorhandenen Daten berechnet sich somit ein Wert von ca. 10 nm

für den Mizellradius; dieser Wert liegt deutlich innerhalb der Fehlergrenze des mithilfe der Gefrierbruch-Technik ermittelten Wertes.

Durch die Gefrierbruchaufnahme des Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-AA_{37}(1-3)}$ mit einem molaren Acrylsäureanteil $x_{AA} = 79 \text{ mol-}\%$ soll ebenso untersucht werden, inwieweit auch hier das Modell polydisperser Kugeln mit der realen Struktur übereinstimmt (Abb. 6-22).

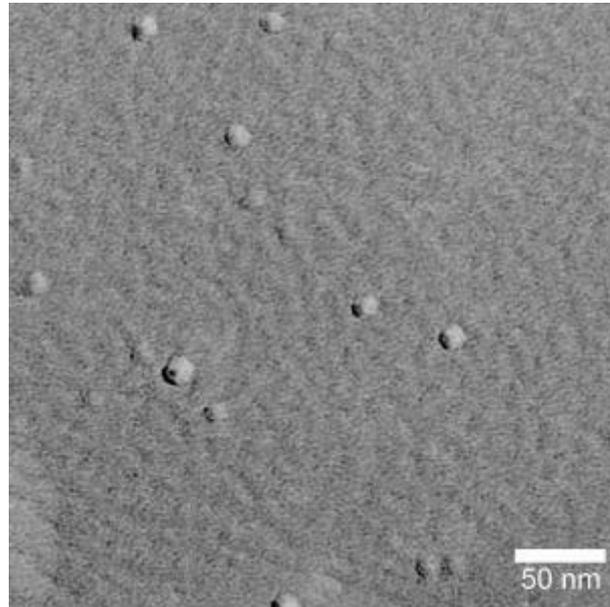


Abb. 6-22: TEM-Aufnahme des Platin-bedampften Gefrierbruchs des Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-AA_{37}(1-3)}$ ($c_{Pol} = 2 \text{ g/l}$) in 0.17 M NaCl -Lösung ($\text{pH} = 4.3$)

Wie im Falle des Pfropfcopolymeren erhält man auch hier polydisperse sphärische Aggregate mit einem mittleren Radius von $9 \pm 2.5 \text{ nm}$; die Polydispersität der Aggregate wird auch in diesem Fall der breiten chemischen Verteilung zugeschrieben. Im Unterschied zum Pfropfcopolymeren $nBA_{92-g-AA_{37}(1-1)}$ werden bei diesem System wesentlich einheitlichere Aggregate ausgebildet. Dies belegt auch der Wert für die relative Uneinheitlichkeit, der mit 28% in guter Übereinstimmung mit der bei der Neutronenstreuung gefundenen Standardabweichung von 32% liegt. Beide Werte sind signifikant kleiner als die des Pfropfcopolymeren $nBA_{92-g-AA_{37}(1-1)}$ mit 46% , respektive 48% . Bezüglich der Mizellgröße kann auch bei diesem System die Neutronenstreuung zum Vergleich herangezogen werden. Der zahlenmittlere Radius für den Mizellkern beträgt $R_{n,core} = 6.6 \text{ nm}$ ($p = 32 \%$), daraus berechnet sich ein mittlerer Radius von 10.6 nm für die Mizelle. Dieser Wert liegt ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen der mittels Gefrierbruch berechneten Mizellgröße und bestätigt somit die gute Übereinstimmung der Messergebnisse mithilfe unterschiedlicher Methoden. Wie beim Pfropfcopolymeren $nBA_{92-g-AA_{37}(1-1)}$ sind auch in diesem Modellsystem die Riesenaggregate nicht mehr nachweisbar, sodass die Überlegung, nach der Unimer und Riesenaggregate bei $\text{pH} = 10$ nebeneinander vorliegen, durch die Gefrierbruchaufnahme gestützt wird.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Resultate aus dem Gefrierbruch in eindrucksvoller Weise die mittels Neutronenstreuung erhaltenen Werte unterstützen. Die relative Uneinheitlichkeit der Partikel ist dabei in Übereinstimmung mit den SANS-Daten im Falle des Pfropfcopolymeren $nBA_{92-g-AA_{37}}(1-1)$ wesentlich stärker ausgeprägt als beim Pfropfcopolymeren $nBA_{97-g-AA_{37}}(1-3)$. Offensichtlich handelt es sich bei den Riesenaggregaten ($pH = 10$), um eine im Gleichgewicht mit dem Unimeren vorliegende Species. Gestützt wird dieser Befund dadurch, dass diese Aggregate bei $pH = 4.3$ nicht mehr existent sind.

6.5.2 Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie

Kryo-TEM stellt wohl eine der faszinierendsten Methoden zur Charakterisierung von Mizellstrukturen in Lösung dar, da diese Methode eine direkt in situ Visualisierung der in Lösung vorliegenden Strukturen ermöglicht (eingefrorener Lösungszustand). Abb. 6-23 zeigt die Kryo-TEM-Aufnahme des Pfropfcopolymeren $nBA_{96-g-AA_{37}}(3-1)$ ($x_{AA} = 26 \text{ mol-}\%$) in 1.7 M NaCl-Lösung bei $pH = 10$ ($c_{Pol} = 10 \text{ g/l}$).

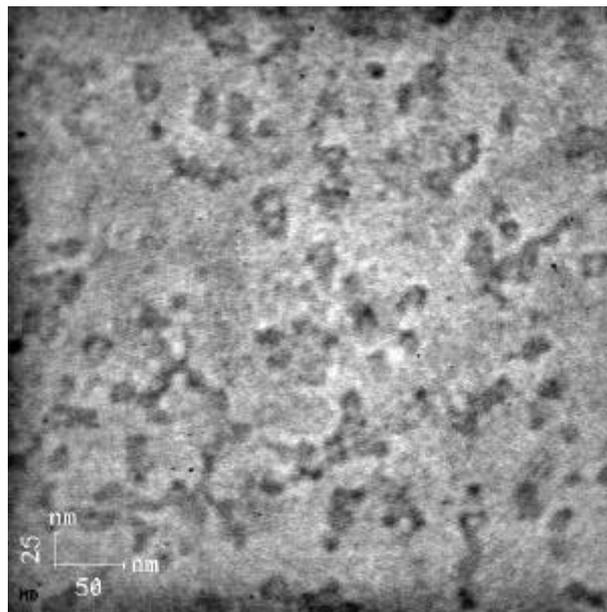


Abb. 6-23: Kryo-TEM-Aufnahme des Pfropfcopolymeren $nBA_{96-g-AA_{37}}(3-1)$ ($c_{Pol} = 10 \text{ g/l}$) in 1.7 M NaCl-Lösung ($pH = 10$)

Man erkennt kleine, polydisperse kugelförmige Teilchen mit einem Radius von $5.5 \pm 3 \text{ nm}$. Über den entsprechenden Volumenbruch von nBA im Pfropfcopolymer berechnet sich aus der Größe der kleinen kugelförmigen Partikel eine Aggregationszahl $Z = 42$ in guter Übereinstimmung mit dem bei der Neutronenstreuung ($Z_{max} = 34$) gefundenen Wert. Trotz der schlechten Qualität der Aufnahme geht jedoch klar hervor, dass daneben eine deutlich geringere Anzahl stäbchenförmiger Partikel existiert, die bereits durch die anderen Messmethoden (DLS, AF-FFF, SANS) detektiert wurden.

Eine bessere Strukturauflösung ermöglicht die Kryo-TEM-Aufnahme des Blockcopolymeren AA₉₇-b-nBA₁₀₈ ($x_{AA} = 47$ mol-%) in 1.7 M NaCl-Lösung bei pH = 4.3 ($c_{Pol} = 10$ g/l).

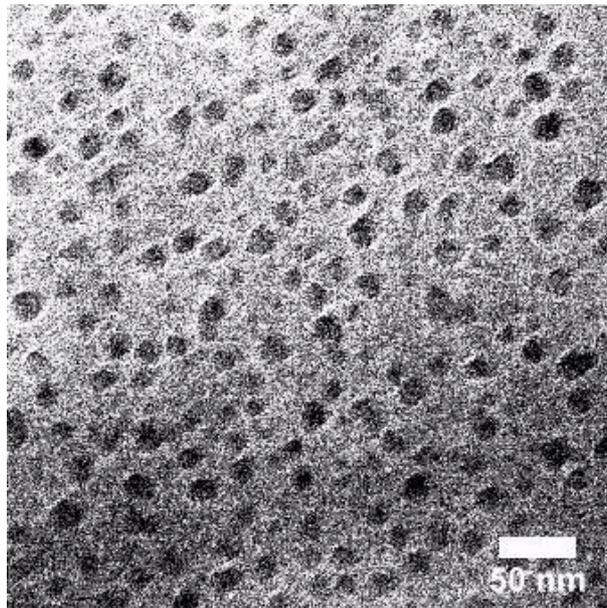


Abb. 6-24: Kryo-TEM-Aufnahme des Blockcopolymeren AA₉₇-b-nBA₁₀₈ ($c_{Pol} = 10$ g/l) in 1.7 M NaCl-Lösung (pH = 4.3)

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Neutronenstreuung weisen die Mizellen mit einem mittleren Radius von 10 ± 2.5 nm die kleinste relative Uneinheitlichkeit auf. Auch hier kann unter der Annahme, dass durch die TEM-Aufnahme der Mizellkern alleine visualisiert wird, eine Aggregationszahl berechnet werden. Der ermittelte Wert für $Z = 300$ liegt dabei in sehr guter Übereinstimmung mit der bei $pD = 4$ erhaltenen Aggregationszahl ($Z_{max} = 260$) aus dem SANS-Experiment. Auch auf dieser Aufnahme sind die in der dynamischen Lichtstreuung bei pH = 10 detektierten Riesenaggregate nicht mehr existent.

6.5.3 Rasterkraftmikroskopie

Um die Aggregate mit AFM sichtbar zu machen, wurden die Mizellen als sehr verdünnte wässrige Lösungen ($c_{\text{Pol}} = 10^{-4}$ g/l) bei pH ~ 4 auf polierte Silicium-Wafer aufgetropft und bei Raumtemperatur (ca. 16 h) getrocknet. Abb. 6-25 zeigt am Beispiel des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) die Tapping Mode Topographie- und Phasen-Aufnahme der so erhaltenen Mizellen.

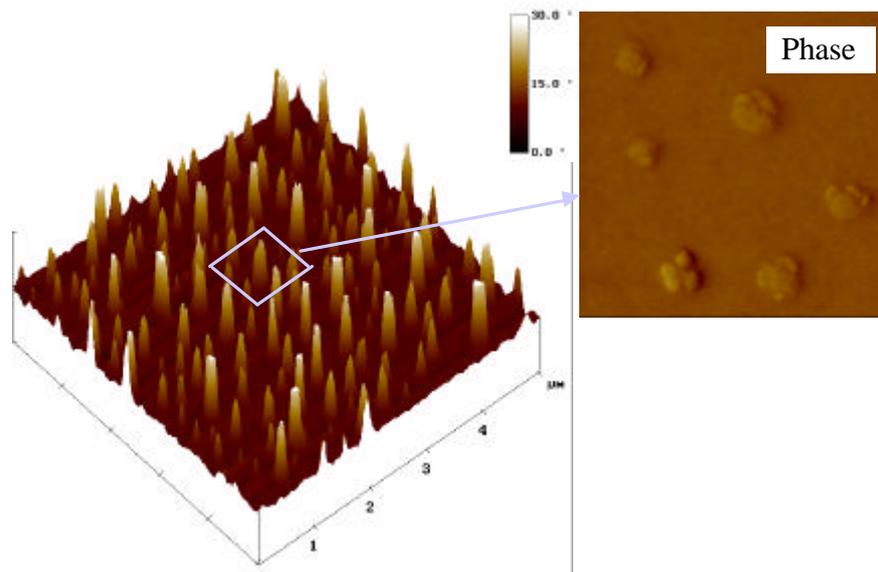


Abb. 6-25: Tapping Mode AFM-Bilder der Mizellen des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) auf einem Silicium-Wafer (getrocknet aus einer wässrigen Polymerlösung mit $c_{\text{Pol}} = 10^{-4}$ g/l).

Man beobachtet die Aggregation kleinerer kugelförmiger mizellarer Strukturen unterschiedlichen Durchmessers, die zur Ausbildung von Überstrukturen neigen. Gemäß ihrer Größe stellen diese Objekte repräsentative Beispiele für die Aggregation des Pfropfcopolymeren in wässriger Lösung dar. Mit einem mittleren Radius von ca. 12 ± 6 nm liegen sie in sehr guter Übereinstimmung mit dem beim Gefrierbruch gefundenen mittleren Mizellradius von 12 ± 5.5 nm. Beim direkten Vergleich mit den durch die Gefrierbruch-Technik ermittelten Mizellradien muss allerdings berücksichtigt werden, dass die AFM-Aufnahmen ohne Zusatz von niedermolekularem Elektrolyt durchgeführt wurden; der Salzzusatz würde zu einer Kristallisation auf der Silicium-Oberfläche führen, was eine Detektion der mizellaren Strukturen verhindert. Des weiteren ist es wichtig klarzustellen, dass bisher nur wenig bekannt ist über Größendifferenzen zwischen Mizellen, die sich in Lösung befinden bzw. auf einem polaren Substrat abgeschieden sind. Die Quellung in Lösung und die Streckung der Polymerketten in Kontakt mit dem Substrat beeinflussen sicherlich die Dimensionen der aggregierten Partikel. Allerdings kann man bei dem vorliegenden System auf Grund der relativ kurzen Seitenkettenlänge (der hydrophilen PAA-Segmente) mit durchschnittlich 37 Wiederholungseinheiten davon ausgehen, dass diese Dimensionen keine allzu starken

Auswirkungen haben sollten. Die kurzen Seitenketten gehen attraktive Wechselwirkungen mit der Siliciumoberfläche ein, wohin gegen das PnBA-Rückgrat durch hydrophobe Kräfte zusammengehalten wird. Das so gebildete Aggregat kann damit unter Beibehaltung seiner Struktur auf der Oberfläche abgeschieden werden.

Die Ausbildung solch mizellarer Strukturen wäre prinzipiell mit jedem amphiphilen Copolymer möglich, allerdings hängt sie in entscheidendem Maße von der Hydrophilie der Oberfläche und vom jeweiligen pH-Wert der Polymerlösung ab. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, beide Parameter für alle vorhandenen Modell-Systeme derart abzustimmen, dass mizellartige Strukturen abgeschieden werden.

Im Folgenden soll nun am Beispiel des Pfropfcopolymeren $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ auf das Aggregationsverhalten der sogenannten inversen Mizellen eingegangen werden (Abb. 6-26).

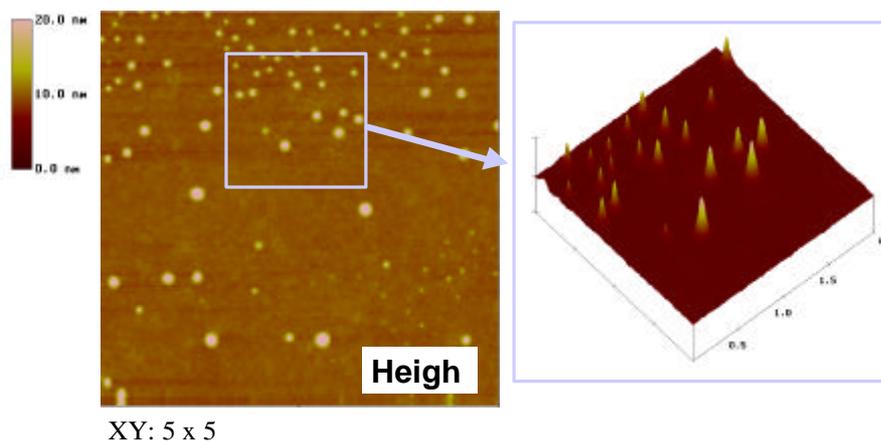


Abb. 6-26: Tapping Mode AFM-Bilder der inversen Mizellen des Pfropfcopolymeren $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ auf einem Silicium-Wafer (tauchbeschichtet aus einer Lösung mit $c_{\text{Pol}} = 1 \text{ g/l}$ in THF).

Die Abscheidung solcher Aggregate auf einem Silicium-Wafer erfolgt durch Tauchbeschichten verdünnter Polymerlösungen in Toluol ($c_{\text{Pol}} = 1 \text{ g/l}$). Man erkennt, dass es sich bei diesen Strukturen um polydisperse, kugelförmige Partikel handelt. Es ist bekannt, dass das Verdunsten des Lösungsmittels mechanische Kräfte induzieren kann, die möglicherweise zur Zerstörung großer Aggregate führen. Andererseits kann das Tauchbeschichten auch zusätzliche Aggregationsphänomene induzieren. Nach dem Tauchen verdunstet die auf dem Silicium-Wafer abgeschiedene Lösung langsam und durchläuft dabei Konzentrationsänderungen (von verdünnt zu hoch konzentriert), bevor das Lösungsmittel komplett verdunstet ist. Bei diesem Prozess könnten sich in ähnlicher Weise, wie bei den inversen Pfropfcopolymeren in wässriger Lösung, Netzwerke bzw. Mikrogele ausbilden (vgl. Kapitel 1.3). Zusätzlich weist das Pfropfcopolymer seinerseits eine gewisse chemische Breite auf, sodass es nicht verwundert Partikel von sehr unterschiedlicher Größe zu detektieren. Die Untersuchung des inversen Aggregationsphänomens war nur am Beispiel des Pfropfcopolymeren $nBA_{96}\text{-g-AA}_{37}(3-1)$ mit einem hydrophilen Anteil von 26 mol-% möglich,

da die anderen Block- und Pfropfcopolymere auf Grund ihres hohen Polyacrylsäureanteils ≥ 47 mol-% in Toluol nicht mehr löslich waren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl “normale“ als auch inverse mizellartige Strukturen auf einem Silicium-Wafer abgebildet werden können. Im Falle des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-AA₃₇(3-1) kann man davon ausgehen, dass die in wässriger Lösung ausgebildeten Strukturen auch während des Eintrocknungsprozesses stabil bleiben. Dafür spricht auf jeden Fall, dass die Dimensionen der so abgeschiedenen Partikel in sehr guter Übereinstimmung mit dem beim Gefrierbruch gefundenen mittleren Radius sind. Will man diese Ergebnisse auch auf die anderen Block- und Pfropfcopolymere übertragen, so muss man die Hydrophilie der Oberfläche sowie den pH-Wert der Polymerlösungen variieren.

6.6 Zusammenfassende Diskussion

Die NMR-Spektroskopie bestätigt einen hohen Hydrolysegrad der amphiphilen Block- und Pfropfcopolymere > 95 %. Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung kann gezeigt werden, dass bei pH = 10 nur das Pfropfcopolymer mit dem niedrigsten Acrylsäureanteil ($x_{AA} = 26$ mol-%) bereits aggregierter ist. Dagegen liegen die restlichen Modellsysteme ($x_{AA} = 47$ mol-%) aufgrund der besseren Stabilisierung durch die hydrophilen PAA-Segmente hauptsächlich als Unimere vor. Bei allen Messungen wird ein kleiner Anteil (~ 1 Gew.-%) sogenannter “Riesenaggregate“ detektiert, die auch mit den anderen Streumethoden (AF-FFF gekoppelt mit statischem Lichtstredetektor, Neutronenkleinwinkelstreuung) nachgewiesen werden können. Eine direkte Visualisierung dieser Species ist mittels Gefrierbruch- und Kryo-TEM gelungen.

Die SANS-Messungen zeigen ein starke Abhängigkeit des Aggregationsverhaltens vom pH-Wert. So liegen alle Modellsysteme mit einem Polyacrylsäureanteil mit einem Polyacrylsäureanteil $x_{AA} = 47$ mol-% bei pH = 10 – 8 als Unimere vor; dagegen ergeben sich bei pH = 6 in Abhängigkeit der Topologie signifikante Unterschiede im Aggregationsverhalten. Während die Pfropfcopolymere unter diesen Bedingungen hauptsächlich als Dimere vorliegen, sind die Blockcopolymere (mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung) bereits stärker aggregiert ($Z \sim 20$). Erklärt wird dieses Phänomen mit dem unterschiedlichen Verhältnis von Oberflächenladung zum Volumen der Partikel. Bei den Blockcopolymeren ragen die hydrophilen PAA-Blöcke weit ins Lösungsmittel, wohingegen sich die gleiche Anzahl an Ladungen bei den Pfropfcopolymeren auf mehrere kurze hydrophile Segmente verteilt. Aufgrund der höheren Ladungsdichte am Mizellkern wird eine Stabilisierung des unpolaren Rückgrates durch die Ausbildung kleinerer Aggregate ermöglicht. Somit hat die Topologie einen entscheidenden Einfluss auf die Mizellgröße; die Realisierung ähnlicher Aggregationszahlen wie bei den Blockcopolymeren erfolgt ca. ein bis zwei pH-Einheiten tiefer.

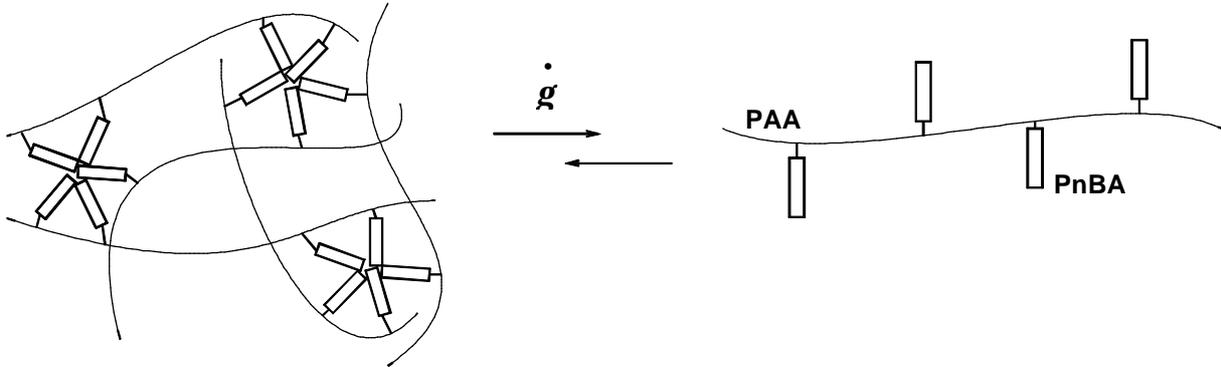
Darüber hinaus wurde für die beiden Blockcopolymere AA₂₇-b-nBA₃₁ und AA₉₇-b-nBA₁₀₈ mit identischer chemischer Zusammensetzung ($x_{AA} = 47$ mol-%) und verschiedenen Blocklängen (Faktor ca. 3.6) ein sehr ähnliches Aggregationsverhalten festgestellt. Daraus wird gefolgert, dass das Aggregationsverhalten der Blockcopolymere hauptsächlich von der Zusammensetzung und weniger von den jeweiligen Blocklängen abhängt.

Bei pH = 4 resultieren aufgrund der Reduzierung der Oberflächenladung durch Neutralisation der PAA-Segmente die größten Mizellen. Die Untersuchung der Strukturen mittels Gefrierbruch- und Kryo-TEM unter diesen Bedingungen, bestätigt das bei den SANS-Messungen angenommene Modell polydisperser Kugeln. Die dabei gefundenen Mizellradien von ca. 10 nm für die beiden Pfropfcopolymere nBA₉₂-g-AA₃₇(1-1) ($x_{AA} = 52$ mol-%) bzw. nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3) ($x_{AA} = 79$ mol-%) liegen in guter Übereinstimmung mit den aus der Neutronenstreuung abgeschätzten Werten. Die aus dem Pfropfcopolymer mit dem höchsten Acrylsäureanteil erhaltenen Aggregate besitzen eine einheitlichere Größenverteilung, was durch die mittlere Anzahl eingebauter Seitenketten erklärt werden kann. So hat das Pfropfcopolymer mit dem höchsten PAA-Anteil durchschnittlich 13.5 hydrophile Makromonomere pro Rückgrat eingebaut, während das andere nur 3.5 besitzt. Je größer die Anzahl der Seitenketten, desto kleiner ist der relative Einfluss einer einzigen Kette zur Strukturausbildung, weshalb das Pfropfcopolymer nBA₉₇-g-AA₃₇(1-3) zur Ausbildung einheitlicherer Aggregate neigt. Des weiteren konnte mithilfe von AFM-Aufnahmen gezeigt werden, dass die Abbildung von normalen als auch inversen Mizellen aus wässriger bzw. toluolischer Lösung auf einem Silicium-Wafer möglich ist.

6.7 Rheologische Eigenschaften der Pfropfcopolymere PAA-g-PnBA

Das rheologische Verhalten eines Pfropfcopolymeren PAA-g-PnBA hängt, wie in Kapitel 1.3 erwähnt, von den verwendeten Monomeren, der Struktur und der chemischen Zusammensetzung des Polymeren ab. In dem speziellen Fall der Pfropfcopolymere kommen zusätzliche Parameter wie der Abstand und die Länge der Seitenketten hinzu. Zur Überprüfung dieser Gesetzmäßigkeiten werden die Propfcopolymere PtBA-g-PnBA, nach der in Kapitel 5.1.7 beschriebenen Synthese hergestellt, hydrolysiert und als wässrige Lösungen unter Variation des pH-Wertes und der Polymerkonzentration vermessen. Dabei soll die Änderung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate Aufschluss über das scher-verdünnende Verhalten dieser Substanzen geben. Durch Anwendung des Doppelspalt-Messprinzips (Kapitel 3.9) ist es möglich die Viskosität niedrig viskoser Flüssigkeiten auch bei sehr kleinen Scherraten exakt zu bestimmen.

Amphiphile Pfropfcopolymere mit hydrophilem Rückgrat und hydrophoben Seitenketten bilden durch supramolekulare Selbstorganisation in wässriger Lösung physikalische Netzwerke aus (Schema 6-1).



Schema 6-1: Assoziationsverhalten eines Pfropfcopolymeren PAA-g-PnBA unter Einwirkung eines Scherfeldes

Die Stärke dieser physikalischen Bindungen setzt sich aus Coulombschen, van der Waals, Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophoben Wechselwirkungen zusammen. Durch Einwirkung eines Scherfeldes können diese Mizellenstrukturen aufgebrochen werden. Als Folge dessen verringert sich die Viskosität der Lösung; strukturviskosen Polymere mit einem solchen Verhalten werden als nicht-Newtonische Flüssigkeiten bezeichnet.

Zur Überprüfung des Verhaltens wurden zwei Pfropfcopolymere mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung vermessen. Tab. 6-5 gibt eine Übersicht der bei diesen Messungen verwendeten Pfropfcopolymere.

Tab. 6-5: Kenndaten der hydrolysierten Pfropfcopolymere (PAA-g-PnBA)

	$x_{AA}^{a,b} / \%$	$w_{AA}^{a,b} / \%$	$N_{Sc, theo}$	$M_n^c / \text{g/mol}$	PDI
AA ₄₉₅ -g-nBA ₂₂ (3-1)	0.83	0.73	5.6	47500	1.27
AA ₄₇₂ -g-nBA ₂₂ (1-1)	0.61	0.47	14.4	67300	1.20

a) best. aus NMR, b) gemessen nach Ultrafiltration, c) ber. M_n für hydrol. Copolymere

Das Copolymer AA₄₉₅-g-nBA₂₂(3-1) ($N_{Sc,theo} = 5.6$) besitzt bei einem Molverhältnis AA : nBA von 80 : 20 eine weniger stark verzweigte und mehr polare Struktur als das Copolymer AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) ($N_{Sc,theo} = 5.6$) mit einem molaren Polyacrylsäureanteil von 60 mol-%. Da beide Substanzen ein nicht-Newtonisches Verhalten aufweisen sollten, wurde als Referenzsubstanz eine lineare Polyacrylsäure AA₄₀₀ vermessen, die sich im gesamten Messbereich (Scherrate zwischen 0.1 und 70 s⁻¹) wie eine Newtonische Flüssigkeit verhalten sollte.

So werden beide Pfropfcopolymere und die lineare Polyacrylsäure bei einem Massenanteil von einem Gewichtsprozent in 0.17 M NaCl-Lösung gelöst und bei pH = 10 vermessen. Die Polymere weisen ein stark unterschiedliches Verhalten bezüglich der Viskosität als Funktion der Scherrate auf (Abb. 6-27).

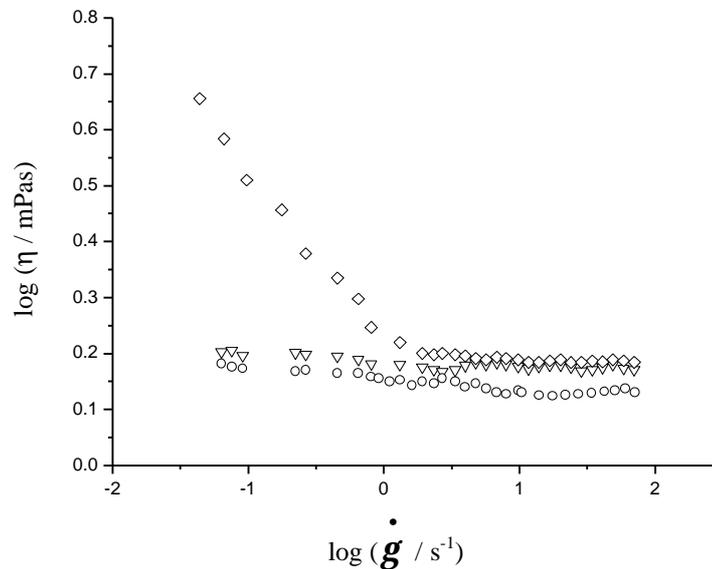


Abb. 6-27: Viskositätskurven der Pfropfcopolymere AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) (◇), AA₄₉₅-g-nBA₂₂(3-1) (▽) und der Polyacrylsäure AA₄₀₀ (○) als wässrige 0.17 M NaCl-Lösung bei pH = 10 (T = 25 °C).

So bleibt die Scherviskosität bei der Polyacrylsäure und dem Pfropfcopolymer AA₄₉₅-g-nBA₂₂(3-1) über den gesamten Messbereich konstant, beide Proben zeigen ein streng Newtonisches Verhalten. Auch beim Pfropfcopolymeren AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) bleibt die Viskosität im Bereich größerer Scherraten unverändert, diese Region wird als zweites Newtonisches Plateau bezeichnet. Zu kleineren Scherraten hin nimmt die Viskosität mit der Scherrate zu und weist somit in diesem Bereich ein nicht-Newtonisches Verhalten auf. Allerdings kann das erste Newtonische Plateau mit der verwendeten Messapparatur nicht detektiert werden, da es bei niedrigviskosen Substanzen nicht möglich ist, Viskositäten bei Scherraten $< 0.1 \text{ s}^{-1}$ exakt zu bestimmen.

Das Pfropfcopolymer AA₄₉₅-g-nBA₂₂(3-1) mit einem molaren Anteil an hydrophoben Seitenketten von 20 % weist im vorgegebenen Messbereich keine Änderung der Scherviskosität auf, woraus man schließen kann, dass die hydrophoben Wechselwirkungen, vermittelt über die wenigen PnBA-Seitenketten, für ein strukturviskoses Verhalten nicht ausreichen. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Pfropfcopolymeren mit industriell verwendeten hydrophob modifizierten basischen Emulsionspolymerisaten (HASE)¹⁵⁸ zeigt, dass bei diesen Polymeren der Anteil hydrophober Seitenketten in der Größenordnung von 33 Molprozent und damit deutlich über dem Anteil des synthetisierten Pfropfcopolymeren liegt. So wird das Viskositätsverhalten dieser Strukturen in entscheidendem Maße durch den Anteil hydrophober Wechselwirkungen, der mit der Anzahl hydrophober Seitenketten steigt, bestimmt. Beim

Pfropfcopolymeren

AA₄₉₅-g-nBA₂₂(3-1)

ist

der Anteil mit 20 Molprozent zu gering, um ausreichende Wechselwirkungen für ein strukturviskoses Verhalten zu generieren. Aus diesem Grund werden weiterführende Arbeiten nur mit dem Pfropfcopolymer AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) durchgeführt.

Abb. 6-28 zeigt die Viskositätskurven des Copolymeren AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) gelöst in 0.17 M NaCl-Lösung (pH = 10) bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen.

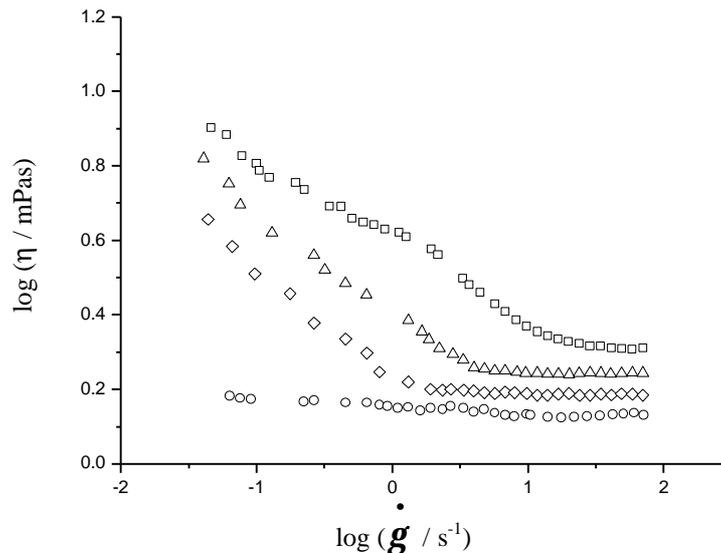


Abb. 6-28: Viskositätskurven des Pfropfcopolymeren AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) als wässrige 0.17 M NaCl-Lösungen (pH = 10, T = 25 °C) bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen: $c_{\text{Polymer}} = 1$ Gew.-% (\diamond), $c_{\text{Polymer}} = 2.5$ Gew.-% (Δ), $c_{\text{Polymer}} = 5$ Gew.-% (\square) und die lineare Polyacrylsäure AA₄₀₀ (\circ).

Das strukturviskose Verhalten ist bei den Proben unterschiedlich ausgeprägt. So zeigt die Viskositätskurve des Pfropfcopolymeren mit der kleinsten Konzentration ein nicht-Newtonisches Verhalten nur bei sehr kleinen Scherraten (0.05 bis 2 s⁻¹), über einen großen Scherbereich bleibt die Viskosität konstant, die Flüssigkeit verhält sich Newtonisch. Dagegen erstreckt sich das nicht-Newtonische Verhalten bei der Probe mit mittlerer Konzentration über einen weiteren Scherbereich. Am deutlichsten ist dieses Verhalten bei der höchsten Konzentration ausgeprägt, der Strukturabbau erfolgt bis in den Bereich mittlerer Scherraten (30 s⁻¹). In Abhängigkeit von der Konzentration ergeben sich somit verschiedene Endwerte für die Ausbildung des zweiten Newtonischen Plateaus. Dementsprechend weist die Probe mit der höchsten Konzentration die größte Viskosität auf. Sämtliche Viskositätskurven haben eine ähnliche Steigung im nicht-Newtonischen Bereich ($-0.3 = m = -0.2$) und besitzen damit nach der Cross-Gleichung (Kapitel 3.9) die gleiche Materialkonstante, d.h. die gleiche Wechselwirkungsstärke. Korreliert man die rheologischen Eigenschaften mit dem durch Schema 6-1 dargestellten Modell, so lässt sich dieses Ergebnis wie folgt erklären. Bei einem pH-Wert von 10 sind die Acrylsäureeinheiten des Rückgrates vollständig deprotoniert. Die Strukturausbildung erfolgt daher ausschließlich über die hydrophoben Wechselwirkungen der

PnBA-Seitenketten. Bei kleinerer Konzentration werden weniger interpartikuläre Wechselwirkungen ausgebildet, dementsprechend erfolgt der Strukturbau schon bei sehr kleinen

Scherviskositäten. Wird die Polymerkonzentration erhöht, so kann das System eine größere Anzahl attraktiver Wechselwirkungen ausbilden, der Strukturabbau erfolgt über einen größeren Scherbereich.

Interessant ist auch die Fragestellung, wie sich das System auf eine Veränderung der chemischen Umgebung reagiert. Dazu wird das Pfropfcopolymer AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) als 5 gew.-%ige Polymerlösung unter Variation des pH-Wertes vermessen (Abb. 6-29).

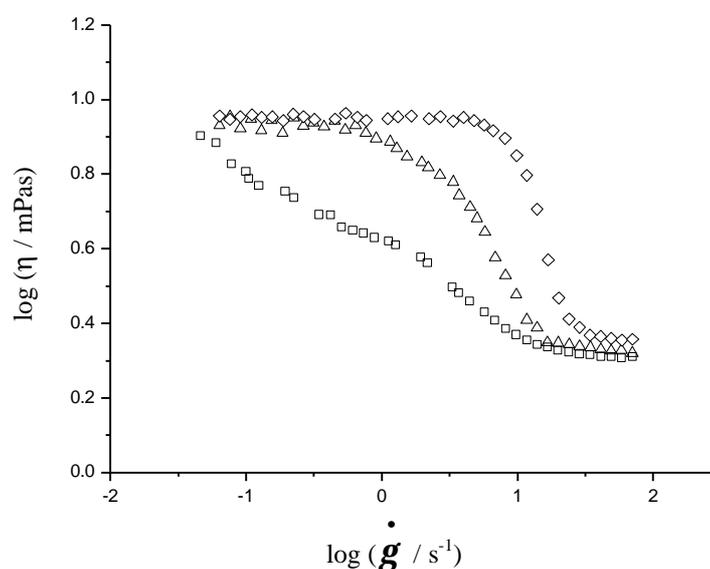


Abb. 6-29: Viskositätskurven des Pfropfcopolymeren AA₄₇₂-g-nBA₂₂(1-1) als wässrige 0.17 M NaCl-Lösungen ($c_{\text{Polymer}} = 5$ Gew.-%, $T = 25$ °C.) unter Variation des pH-Wertes: pH 10 (□), pH 8 (△) und pH 6 (◇).

Der pH-Wert hat einen entscheidenden Einfluss auf das Scherverhalten. Bei pH = 6 erhält man einen Kurvenverlauf, der sich durch ein ausgeprägtes erstes Newtonisches Plateau auszeichnet. Danach fällt die Viskosität über einen kleinen Scherbereich stark ab, bevor bei höheren Scherraten das zweite Regime erreicht wird. Dagegen erstreckt sich das nicht-Newtonische Verhalten bei einem pH-Wert von 8 über einen größeren Bereich, wobei sich die Lösung bei kleinen Scherraten ebenso Newtonisch verhält. Die Viskositätskurve bei pH = 10 wurde schon vorher eingehend diskutiert, auch hier deutet sich der Bereich des ersten Newtonischen Plateaus an. Beim Vergleich der Messkurven wird deutlich, dass die Viskositätswerte für das erste und zweite Newtonische Plateau nur marginal voneinander abweichen. Allerdings weisen die Viskositätskurven in Abhängigkeit des pH-Wertes unterschiedliche Steigungen im nicht-Newtonischen Bereich auf, was einer unterschiedlich starken Wechselwirkung entspricht und auf ein unterschiedliches Lösungsverhalten des Rückgrates zurückgeführt wird. So liegen beim höchsten pH-Wert sämtliche Polyacrylsäure-einheiten in dissoziierter Form vor, wobei die

Strukturbildung durch Assoziation der PnBA-Seitenketten erfolgt. Bei einem pH-Wert von 8 ist das hydrophile Rückgrat nicht mehr vollständig deprotoniert, zusätzlich zum hydrophoben Effekt werden Wechselwirkungen

über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelt. Als Folge zusätzlicher Wechselwirkungen erfolgt der reversible Strukturabbau bei etwas höheren Scherraten, dafür aber schneller als bei höherem pH-Wert. Bei einem pH-Wert von 6 liegt eine große Anzahl von Säureeinheiten in nicht-dissoziierter Form vor, sodass man davon ausgehen kann, dass hydrophobe Teile des Rückgrates teilweise in den Mizellkern mit eingelagert werden. So kann die Strukturbildung nicht mehr als rein hydrophobe Wechselwirkung der Seitenketten betrachtet werden. Durch eine größere Anzahl hydrophober Wechselwirkung bleibt die supramolekulare Ordnung im Bereich kleiner Scherraten erhalten, der Strukturabbau erfolgt dann zwischen 10 und 25 s⁻¹. Der Vergleich mit der Viskositätskurve bei pH = 10 zeigt, dass die Kurve im nicht-Newtonischen Bereich viel stärker abfällt. Eine Erklärung für diesen experimentellen Befund ist, dass bei pH = 10 die physikalischen Bindungen vermittelt über die Assoziation der PnBA-Seitenketten schon bei sehr kleinen Scherraten aufbrechen. Bei pH = 6 dagegen bleibt die Struktur in diesem Bereich aufgrund des partiell hydrophoben Polymerrückgrates und der daraus resultierenden Wechselwirkungen erhalten. So werden größere Scherkräfte benötigt, um den Strukturabbau herbeizuführen.

6.8 Anwendung amphiphiler Pfropfcopolymere PnBA-g-PAA als Stabilisatoren bei der Miniemulsionspolymerisation

Bei einer Miniemulsionspolymerisation wird die organische Phase (Monomer + wenig Hexadecan) in Gegenwart eines Dispergators vor dem Polymerisationsstart so stark gerührt, dass sich dabei kleine, dispergierte Monomertröpfchen in der Größenordnung von 200 - 800 nm ausbilden. Im idealen Fall wird jedes einzelne dispergierte Partikel nukleiert, d.h. jedes Monomertröpfchen verhält sich wie ein Bulkreaktor. Somit entspricht die Anzahl der Partikel am Ende der Polymerisation gerade der Zahl ursprünglich dispergierter Partikel. Bei der Miniemulsionspolymerisation kann der Initiator sowohl wasserlöslich als auch im organischen Medium löslich sein.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Unterschiede bezüglich der Teilchengrößenverteilung unter Verwendung eines klassischen Tensids im Vergleich zu zwei polymeren Dispergatoren mit unterschiedlicher Topologie und chemischer Zusammensetzung herausgearbeitet. Ein Vorteil polymerer Stabilisatoren ist, dass der Einsatz geringer Tensidmengen (0.5 bis 1 Gew.-% bzgl. der eingesetzten Monomermenge) in den meisten Fällen ausreicht, um eine

gute Stabilisierung zu gewährleisten. Sehr oft benutzt man dafür Diblockcopolymere, viel seltener werden Dreiblock- oder Sternkopolymer eingesetzt^{49,159}. Ebenso ist über die Emulgation und Stabilisierung von Latices durch amphiphile Pfropfcopolymere bisher nur wenig bekannt. Da Pfropfcopolymere im Gegensatz zu amphiphilen Diblockcopolymeren auch über die konventionelle radikalische Copolymerisation zugänglich sind, erhöht sich die Attraktivität dieser Species gerade für industrielle Anwendungen. Im Folgenden soll deshalb detailliert auf das Stabilisierungsverhalten dieser Copolymer eingegangen werden.

Die Miniemulsionspolymerisation von n-Butylacrylat wurde mithilfe der nitroxid-kontrollierten radikalischen Polymerisation durchgeführt¹⁶⁰. Um einen direkten Vergleich zwischen dem niedrigmolekularen ionischen Tensid (Dowfax 8390) und den amphiphilen Pfropfcopolymeren (nBA₉₂-g-PAA₃₇(1-1) und nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3)) zu ziehen, wurden sämtliche Ansätze unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.6). Durch einen kinetischen Lauf, bei dem die Umsätze gravimetrisch bestimmt wurden, können bessere Rückschlüsse auf den Polymerisationsverlauf gezogen werden.

Abb. 6-30 zeigt die Zeit/Umsatz Kurven (erster Ordnung bzgl. des Monomeren) für das konventionelle Tensid und die beiden synthetisierten Pfropfcopolymere.

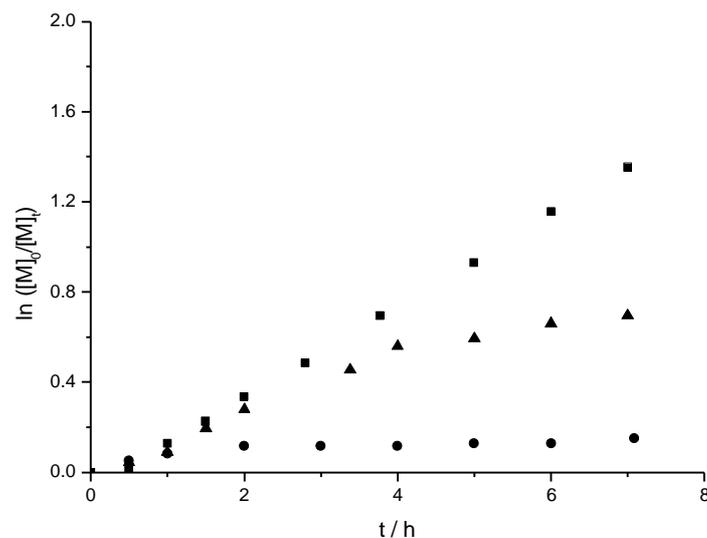


Abb. 6-30: Zeit-Umsatz-Kurven für die kontrolliert radikalische Miniemulsionspolymerisation von nBA mit verschiedenen Dispergatoren: Dowfax 8390 (●), nBA₉₂-g-PAA₃₇(1-1) (▲) und nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) (■)

Im Gegensatz zu den beiden Pfropfcopolymeren bricht die Polymerisation unter Verwendung des konventionellen Tensids schon bei kleinen Umsätzen (< 20 %) ab. Dies kann auf eine Vielzahl von Nebenreaktionen, die in wässrigen Systemen nur schwer zu kontrollieren sind, zurückgeführt werden. Als Folge derer fällt auch der pH-Wert, der durch Zugabe von Pufferlösung (Kaliumcarbonat) vor der Polymerisation auf ~ 7.2 eingestellt wurde, während der Reaktion bis zu einem Wert von ca. 5 ab. Es ist schwer abzuwägen, inwieweit diese Veränderung der Lösemittelgüte Einfluss auf den Reaktionsverlauf nimmt.

Die Zeit-Umsatz-Kurven für die Pfropfcopolymere weisen dagegen einen für eine nitroxid-kontrollierte radikalische Polymerisation typischen Kurvenverlauf auf. Die Polymerisation des nBA startet nach einer kurzen Induktionsperiode, wobei der Monomerverbrauch zu Beginn linear ist. Im Falle des Pfropfcopolymeren nBA₉₂-g-PAA₃₇(1-1) verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei mittleren Umsätzen (~ 35 %) als Folge von Abbruch- und anderen Nebenreaktionen. Einhergehend mit einer sinkenden Radikalkonzentration tendiert die Polymerisationsgeschwindigkeit nach einer Zeit von 7 h gegen null, der Gesamtumsatz liegt im Bereich von 50 %. Ein deutlich verändertes Verhalten wird bei dem Pfropfcopolymer nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) beobachtet, hier liegt der Umsatz nach der gleichen Reaktionszeit bei 74 %, ebenso bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu diesem Zeitpunkt konstant; durch Verlängerung der Reaktionszeit wäre ein nahezu quantitativer Monomerumsatz möglich.

Obwohl jeweils die gleichen Reaktionsbedingungen eingestellt wurden, deuten die Kurven ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten an. Als Grund dafür wird der Wechsel des pH-Wertes während der Polymerisation angenommen. So reicht die Pufferkapazität der Kaliumcarbonat-Lösung nicht aus, einen konstanten pH-Wert während der gesamten Polymerisationszeit zu gewährleisten. Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um quantitative Aussagen auf den kinetischen Verlauf des vorliegenden Systemes zu treffen.

In Abb. 6-31 ist die Auftragung des zahlenmittleren Molekulargewichtes sowie des Polydispersitätsindex gegen den Umsatz für das Pfropfcopolymer nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) dargestellt.

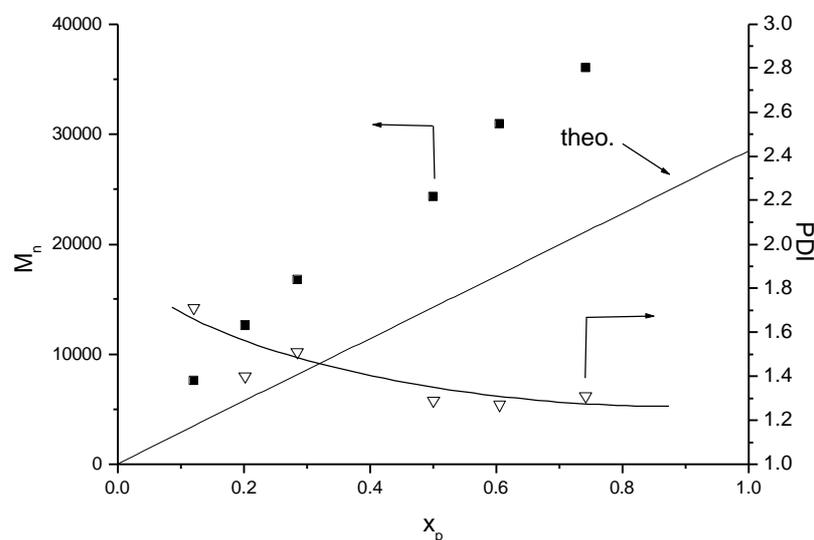


Abb. 6-31: Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes M_n und des Polydispersitätsindexes gegen den Umsatz für die kontrolliert radikalische Miniemulsionspolymerisation von nBA mit dem Pfropfcopolymeren nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) als Stabilisator

Dabei beschreibt die Auftragung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes gegen den Umsatz eine Gerade, die den kontrollierten Charakter der Miniemulsionspolymerisation bestätigt. Allerdings liegen die Molekulargewichte deutlich oberhalb der theoretisch erwarteten Geraden. Aufgrund verschiedener Abbruch- und Nebenreaktionen zu Beginn der Polymerisation sinkt die Initiatoreffektivität f und liegt im Bereich von 0.55. Der Polydispersitätsindex nimmt mit

zunehmendem Umsatz ab, wie man es für eine kontrollierte radikalische Polymerisation bis hin zu mittleren Umsätzen erwartet; sämtliche GPC-Eluogramme weisen eine monomodale Peakform auf.

Im nächsten Abschnitt soll detailliert darauf eingegangen werden, wie sich die Teilchengrößenverteilung mit fortschreitendem Umsatz verändert. Um Aussagen bezüglich der Größenverteilung der Partikel zu treffen, wurden einzelne Proben des kinetischen Laufes zu verschiedenen Zeitpunkten direkt nach der Synthese mittels hydrodynamischer Kapillarfractionierung (CHDF) vermessen.

Abb. 6-32 zeigt die CHDF-Eluogramme der mit dem Tensid Dowfax 8390 hergestellten Polymerlatices.

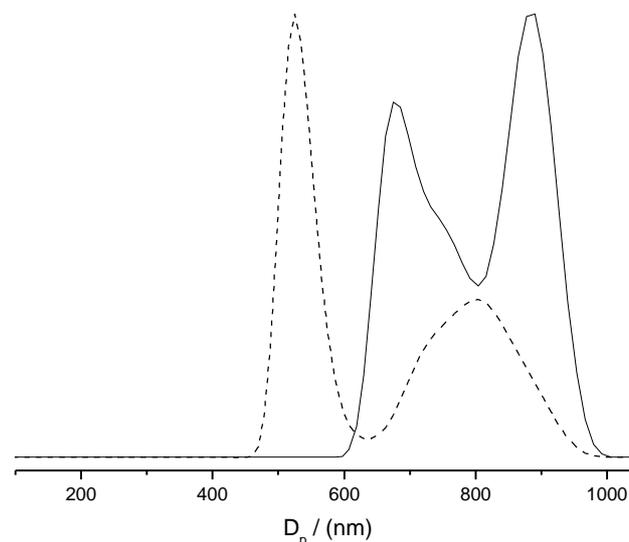


Abb. 6-32: CHDF-Eluogramme (RI-Signal) der mit dem Tensid Dowfax 8390 hergestellten Polymerlatices nach 5 h (---) ($x_{nBA} = 12\%$) und 7 h (—) ($x_{nBA} = 14\%$)

Leider wurden zu Beginn der Polymerisation keine Datenpunkte aufgenommen, um die Verteilungen gerade auch in diesem Bereich zu dokumentieren. Die beiden CHDF-Eluogramme zeigen die Größenverteilung nach fünf bzw. sieben Stunden, wobei die Produkte jeweils eine stark bimodale Verteilung aufweisen. Dabei bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass die Polymerisation in Gegenwart von Dowfax 8390 schon bei kleinen Umsätzen abbricht. So liegen gegen Ende des Experimentes die Maxima der Teilchendurchmesser bei 675 und 890 nm; mit dem konventionellen Tensid Dowfax 8390 ist es unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich, eine monomodale Verteilung zu erhalten.

Wird das Pfropfcopolymer $nBA_{92}\text{-g-PAA}_{37}(1-1)$ als Stabilisator eingesetzt, so erhält man direkt zu Beginn der Polymerisation eine tetramodale Verteilung (Abb. 6-33). Da die

Teilchengrößenverteilung im Verlauf der Polymerisation bimodal wird, kann man nicht vom Idealfall einer Miniemulsionspolymerisation ausgehen (bei der die Anzahl der Partikel während der Reaktion unverändert bleibt). Aufgrund der großen Scherkräfte koaleszieren die Partikel und sind dann ab einer bestimmten Partikelgröße thermodynamisch stabil. Das CHDF-Eluogramm zum Ende der Polymerisation weist ein stark ausgeprägtes Peakmaximum bei 760 nm mit einer kleinen Schulter bei 590 nm auf, wobei mehr als 70 % aller Partikel unter dem Hauptpeak liegen. Der Einfluss des pH-Wertes auf das Koaleszenzverhalten und

damit auch auf die Partikelgröße ist nur sehr schwer abzuschätzen. Die Ergebnisse aus den SANS-Messungen belegen jedoch, dass sich das Aggregationsverhalten des Pfropfcopolymeren in dem für die Miniemulsion relevanten pH-Bereich sehr stark verändert.

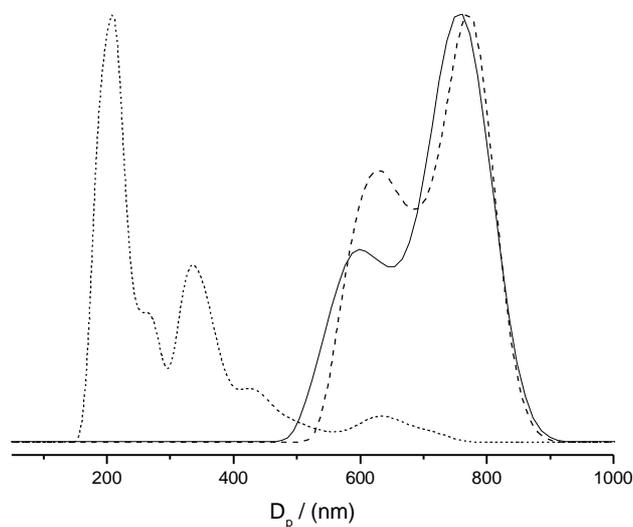


Abb. 6-33: CHDF-Eluogramme (RI-Signal) der mit dem Pfropfcopolymer nBA_{92} -g-PAA₃₇(1-1) hergestellten Polymerlatices nach 1 h (···) ($x_{nBA} = 9\%$), 4 h (---) ($x_{nBA} = 43\%$) und 7 h (—) ($x_{nBA} = 50\%$).

Abb. 6-34 zeigt die resultierenden CHDF-Eluogramme unter Verwendung des Pfropfcopolymeren nBA_{97} -g-PAA₃₇(1-3) als Stabilisator.

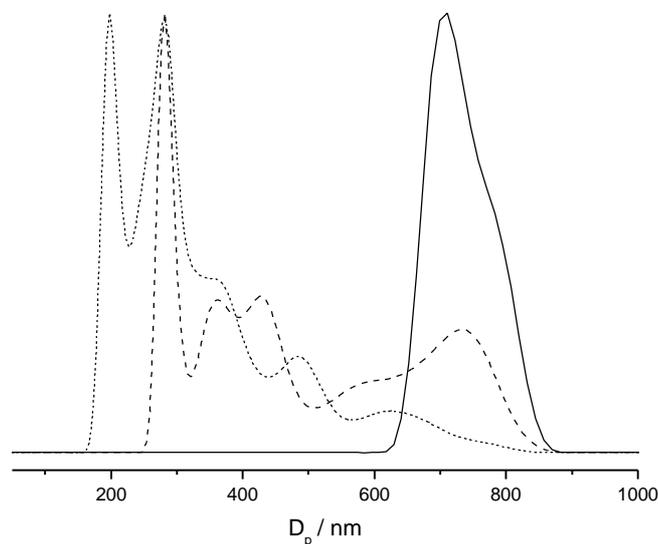


Abb. 6-34: CHDF-Eluogramme (RI-Signal) der mit dem Pfropfcopolymer $nBA_{97}\text{-g-PAA}_{37}(1-3)$ hergestellten Polymerlatices nach 1 h (---) ($x_{nBA} = 12\%$), 3 h (---) ($x_{nBA} = 39\%$), und 7 h (—) ($x_{nBA} = 74\%$).

Ähnlich wie beim Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-PAA}_{37}(1-1)$ bildet sich zu Beginn der Reaktion (nach einer Stunde) eine hexamodale Teilchengrößenverteilung aus. Das Produkt weist nach 3 Stunden immer noch eine pentamodale Verteilung auf. Leider sind zwischen diesem Bereich und dem Ende der Polymerisation keine weiteren Datenpunkte mehr vorhanden, aus denen nähere Rückschlüsse auf die Größenverteilung der Partikel geschlossen werden können.

Der Peak nach 7 Stunden belegt jedoch eindeutig, dass durch das Arbeiten mit dem Pfropfcopolymer $nBA_{97}\text{-g-PAA}_{37}(1-3)$ monodisperse Partikel erzeugt werden können, wenn auch noch eine kleine Schulter im Bereich von 790 nm vorhanden ist.

Abb. 6-35 gibt einen Überblick über die CHDF-Eluogramme der mit den verschiedenen Stabilisatoren synthetisierten Polymerlatices zum jeweiligen Versuchsende ($t = 7$ h).

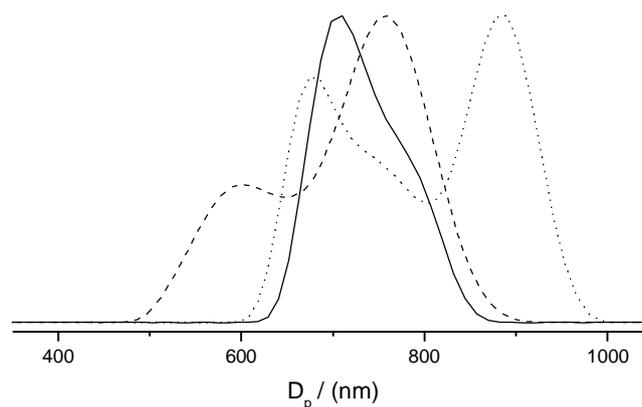


Abb. 6-35: Vergleich der CHDF-Eluogramme (RI-Signal) beim Arbeiten mit dem konventionellen Tensid (.....) ($x_{nBA} = 14\%$) und den Pfropfcopolymeren $nBA_{92}\text{-g-PAA}_{37}(1-1)$ (---) ($x_{nBA} = 50\%$) bzw. $nBA_{97}\text{-g-PAA}_{37}(1-3)$ (—) ($x_{nBA} = 74\%$) bei $t = 7$ h

Um die synthetisierten Polymerlatices bezüglich ihrer Einheitlichkeit zu vergleichen, sollen im Folgenden zwei Punkte diskutiert werden; einerseits die Topologie des eingesetzten Dispergators, die Einfluss auf die Teilchengrößenverteilung nimmt, auf der anderen Seite muss der jeweilige Monomerumsatz zum Polymerisationsende berücksichtigt werden.

Bei dem konventionellen Tensid Dowfax 8390, aufgebaut aus einem hydrophoben Schwanz und zwei hydrophilen Sulfat-Kopfgruppen, arbeitet nur ein elektrostatischer Effekt. Allerdings muss beim Vergleich der Produkteinheitlichkeit mit den beiden Pfropfcopolymeren in Betracht gezogen werden, dass die Polymerisation schon bei kleinen Umsätzen abbricht ($x_{nBA} = 14\%$). So ist die stark bimodale Verteilung als Kombination der Topologie des Dispergators und des geringen Monomerumsatzes zu sehen. Betrachtet man dagegen die Einheitlichkeit der mit den Pfropfcopolymeren synthetisierten Latices, so ist es offensichtlich, dass die Teilchengrößenverteilung durch deren Einsatz stark verbessert werden kann. Unter identischen Polymerisationsbedingungen werden durch den Einsatz der polymeren Dispergatoren $nBA_{92}\text{-g-}$

PAA₃₇(1-1) und nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) Monomerumsätze von 50 bzw. 74 % erhalten. Da die Teilchengrößenverteilung vom Monomerumsatz abhängt, müssten zum eindeutigen Vergleich der verwendeten Dispergatoren Proben bei gleichem Monomerumsatz untersucht werden. Ebenso spielt der Einfluss des pH-Wertes, der im Verlaufe der Synthese von 7.2 bis 5.5 abfällt, eine wichtige Rolle. Da die Polymerisationen an der Universität Paris durchgeführt wurden, war es im Rahmen dieses Projektes nicht möglich, weitere Messungen zur Aufklärung dieser Phänomene durchzuführen. Allerdings lassen die vorhandenen Datensätze durchaus Rückschlüsse auf den durch die Topologie bedingten Einfluss der Teilchen-

größenverteilung zu. Bei den amphiphilen Pfropfcopolymere beruht dieser auf einer Kombination von elektrostatischer und sterischer Wechselwirkung. Durch diese elektrosterische Stabilisierung ist es möglich, Produkte mit einheitlicherer Partikelgröße zu synthetisieren. Dennoch lassen sich bei identischer Wahl der Reaktionsparameter nur im Falle des hydrophileren Pfropfcopolymeren nBA₉₇-g-PAA₃₇(1-3) monodisperse Latexpartikel erhalten. Gerade für dieses System scheinen die gewählten Parameter optimal zu sein; es ist möglich hohe Umsätze zu realisieren, wobei monodisperse Teilchen aus der Koaleszenz der Latexpartikel zum Reaktionsende hin resultieren.

Somit konnte durch diese Versuchsreihe gezeigt werden, dass statistische Pfropfcopolymere in der Lage sind, die Rolle von amphiphilen Blockcopolymeren als Stabilisatoren bei der (Mini)emulsionspolymerisation einzunehmen. Aufgrund des einfacheren synthetischen Zuganges mittels konventioneller radikalischer Polymerisation sollte diese Species in Zukunft auch für industrielle Anwendungen in Frage kommen.

7 Zusammenfassung

Diblock- und Pfropfcopolymere aus n-Butylacrylat (nBA) und tert-Butylacrylat (tBA) unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung wurden synthetisiert und mittels 2D-Chromatographie charakterisiert. Durch Verseifung der tert-Butylgruppen wurden amphiphile Block- und Pfropfcopolymere mit Polyacrylsäuresegmenten erhalten und der Einfluss der Topologie auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung untersucht. Mizellare Strukturen dieser Art finden vielfältige Anwendungen, z.B. in der Kosmetik. Da man solche Systeme reversibel schalten kann, wäre ein Einsatz als sogenannte "drug-carrier"-Substanzen denkbar; dabei könnte der Wirkstoff durch die Änderung des pH-Wertes im Mizellkern eingelagert und wieder freigesetzt werden.

Für die Synthese der Block- und Pfropfcopolymere wurde die kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) benutzt. Die Blockcopolymer-Synthese erfolgte durch sequentielle Addition von tBA und nBA. Die Synthese der Pfropfcopolymere gelang mittels der Makromonomermethode. Dabei konnten die PtBA-Makromonomere durch eine neue Syntheseroute in einer zweistufigen Reaktion erhalten werden; der hohe Funktionalisierungsgrad der Produkte wurde durch die HPLC unter kritischen Bedingungen (LACCC) nachgewiesen. Eine spezielle Aufreinigungs-Technik war notwendig, um die so hergestellten Makromonomere mit dem Comonomer nBA bis zu hohem Umsatz zu copolymerisieren. Hierbei wurden Einflüsse wie Lösungsmittel, Temperatur, Katalysator und Ligand auf das Polymerisationsverhalten untersucht, um wohldefinierte Produkte zu erhalten. Dabei wird die Kettenlänge des Rückgrats über das Verhältnis von Monomer zu Initiator konstant gehalten, während der Abstand der Seitenketten variiert wird. Die so erhaltenen Produkte wurden mithilfe der 2D-Chromatographie charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Polymere eine breite chemische Verteilung aufweisen, die auch das Verhalten in wässriger Lösung beeinflussen sollte.

Die saure Hydrolyse der PtBA-Segmente der Block- und Pfropfcopolymere führte zu einem Hydrolysegrad $> 95\%$. Dynamische Lichtstreuung in Wasser (0.17 M NaCl-Lösung) bei $\text{pH} = 10$ zeigte, dass unter diesen Bedingungen nur das PnBA-g-PAA-Pfropfcopolymere mit einem Acrylsäureanteil von 26 mol-% Mizellen bildet, wobei ein kleiner Teil aufgrund der breiten chemischen Verteilung als Unimer in Lösung geht. Alle anderen Copolymere mit einem Polyacrylsäureanteil $x_{\text{AA}} \geq 47\%$ liegen unter diesen Bedingungen hauptsächlich als Unimere vor. Bei sämtlichen Strukturen konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (AF-FFF) und Neutronkleinwinkelstreuung (SANS) ein Anteil von ca. einem Gewichtsprozent an Riesenaggraten nachgewiesen werden. Bestätigt wurde das Vorhandensein dieser Species auch mithilfe der Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie.

SANS-Messungen zeigten eine starke pH-Abhängigkeit des Aggregationsverhaltens. Block- und Pfropfcopolymere mit einem Polyacrylsäureanteil $x_{AA} \geq 47$ mol-% liegen bei pH 8 - 10 praktisch als Unimere vor. Erst bei pH = 6 zeigen sich signifikante Unterschiede, resultierend aus der unterschiedlichen Topologie. So sind die Blockcopolymere unter diesen Bedingungen bereits aggregiert ($Z \sim 20$), während die Pfropfcopolymere hauptsächlich als Dimere vorliegen. Um dieses Phänomen zu erklären, muss man das Verhältnis von Oberflächenladung zum Volumen der Partikel heranziehen. Während bei den Blockcopolymeren die hydrophilen Blöcke weit ins Lösungsmittel hineinragen, ist die gleiche Anzahl an Ladungen bei den Pfropfcopolymeren auf mehrere kurze Seitenketten aufgeteilt. Somit erhält man eine höhere Ladungsdichte am Mizellkern, weswegen bei diesen Strukturen eine Stabilisierung des unpolaren Rückgrates durch die Ausbildung kleinerer Aggregate möglich ist. Somit hat die Topologie einen entscheidenden Einfluss auf das Aggregationsverhalten, die Pfropfcopolymere bilden Mizellen erst ca. eine pH-Einheit tiefer als die Blockcopolymere ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Durch die Untersuchung des Aggregationsverhaltens mittels Gefrierbruchtechnik und Kryo-TEM konnte das bei den SANS-Messungen angenommene Modell polydisperser Kugeln bei niedrigem pH-Wert bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Neutronenstreuung wurden ähnliche Aggregationszahlen berechnet. Des Weiteren konnte mithilfe von AFM-Aufnahmen gezeigt werden, dass sich sowohl normale als auch inverse Mizellen aus wässriger bzw. toluolischer Lösung auf einem Silicium-Wafer abscheiden lassen.

Zur Untersuchung des strukturviskosen Verhaltens wurden darüber hinaus "inverse" Pfropfcopolymere mit hydrophilem Rückgrat und hydrophoben Seitenketten (PAA-g-PnBA) synthetisiert und ihre Lösungsviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate vermessen. In dem vorgegebenen Messbereich ($0.05 = \dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$) weist das Pfropfcopolymer mit einem Anteil hydrophober PnBA-Seitenketten von 20 mol-% über den gesamten Messbereich ein newtonisches Verhalten auf; dagegen konnte bei dem Pfropfcopolymer mit 40 mol-% hydrophober Seitenketten ein strukturviskoses Verhalten nachgewiesen werden. Das Viskositätsverhalten solcher Strukturen wird somit in entscheidendem Maße durch den Anteil hydrophober Wechselwirkungen, der mit der Anzahl hydrophober Seitenketten steigt, bestimmt. Das strukturviskose Verhalten wurde bei Variation der Polymerkonzentration untersucht; dabei wurde festgestellt, dass sämtliche Viskositätskurven im nicht-Newtonischen Bereich eine sehr ähnliche Steigung besitzen. Nach der Cross-Gleichung resultiert daraus die gleiche Materialkonstante, d.h. unabhängig von der Polymerkonzentration besitzt das System die gleiche Wechselwirkungsstärke. Dagegen weisen die Viskositätskurven bei Variation des pH-Wertes unterschiedliche Steigungen im nicht-Newtonischen Bereich auf. Diese unterschiedlich starken Wechselwirkungen werden hierbei auf das unterschiedliche Lösungsverhalten des Rückgrates zurückgeführt.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. B. Charleux (Paris) ist es durch den Einsatz der Pfropfcopolymere PnBA-g-PAA als Stabilisatoren bei der nitroxid-kontrollierten radikalischen Miniemulsionspolymerisation gelungen, Latices mit unimodaler Teilchen-größenverteilung zu synthetisieren. Unter den vorgegebenen Synthesebedingungen konnte nur mithilfe der polymeren Dispergatoren eine gute Reaktionskontrolle gewährleistet werden. Dabei wurden größere Monomerumsätze erzielt, wogegen die Polymerisation bei Verwendung des niedermolekularen Tensids Dowfax 8390 schon bei kleinen Umsätzen abbricht. Bei identischer Wahl der Reaktionsparameter resultieren nur im Falle des Pfropfcopolymeren mit dem höchsten Polyacrylsäureanteil ($x_{AA} = 79 \text{ mol-}\%$) monodisperse Teilchen.

8 Summary

Diblock and graft copolymers of n-butyl acrylate (nBA) and tert-butyl acrylate (tBA) of different chemical compositions have been synthesized and characterized by 2D chromatography. Amphiphilic block and graft copolymers with poly(acrylic acid) segments were obtained by hydrolysis of the tert-butyl groups. The influence of the topology on the aggregation behaviour in aqueous solution was investigated. Micellar structures of this type find manifold applications, e.g. in cosmetics. As these systems can be switched reversibly, it would be possible to use them as drug carriers. The active substance could be included into the micellar core and liberated depending on the pH value.

Controlled radical polymerization (ATRP) was applied for the synthesis of the block and graft copolymers. The synthesis of the block copolymers was performed by sequential addition of tBA and nBA. The synthesis of the graft copolymers was achieved by the macromonomer method. In this process the PtBA macromonomers were obtained via a new synthetic route in a two-step reaction. The high degree of functionalization of the products was confirmed by HPLC under critical conditions (LACCC). The copolymerization of the synthesized macromonomers with the comonomer nBA required a special purification technique in order to obtain high conversions. In this context, the influence of different factors, such as solvent, temperature, catalyst, and ligand, on the polymerization behaviour have been investigated in order to obtain well-defined products. For this purpose, the chain length of the backbone is kept constant by adjusting the monomer-to-initiator ratio, while the spacing of the side chains is varied. The obtained products were characterized by 2D chromatography. The results show a broad chemical distribution of the polymers, which should also have an impact on their behaviour in aqueous solution.

Acid hydrolysis of the PtBA segments of the block and graft copolymers resulted in a degree of hydrolysis of $> 95\%$. Dynamic light scattering in water (0.17 M NaCl solution) at a pH = 10 showed that only PnBA-g-PAA graft copolymers with an acrylic acid content of 26 mol-% form micelles. A small portion of these copolymers dissolves as unimers due to the broad chemical distribution. All copolymers with an acrylic acid content $x_{AA} \geq 47\%$ mainly exist as unimers under these conditions. For all structures, a portion of one weight percent of macroaggregates was proven, which is in agreement with the results of asymmetric flow field-flow fractionation (AF-FFF) and small-angle neutron scattering (SANS). The presence of these species was also confirmed by freeze-fracture transmission electron microscopy.

SANS measurements showed a strong pH dependence of the aggregation behaviour. Block and graft copolymers with an acrylic acid content $x_{AA} \geq 47\%$ virtually only exist as unimers in solution at pH = 8 - 10. Only at pH = 6, significant changes occur due to the different topology. Under these conditions, the block copolymers have already aggregated ($Z \sim 20$), while the graft copolymers exist primarily as dimers. In order to explain this phenomenon,

the ratio of the surface charge to the volume of the particles has to be considered. While the hydrophilic blocks of the block copolymers immerse considerably in the solvent, the same amount of charges is distributed over several short side chains in the graft copolymers. Therefore, a higher charge density at the micellar core results in the latter case. For this reason, a stabilization of the unpolar backbone is possible in these structures through the formation of smaller aggregates. Thus, the topology significantly influences the aggregation behaviour; the graft copolymers only form micelles at a pH being approximately one unit lower compared to the block copolymers of similar composition. The model of polydisperse spheres at low pH assumed from the SANS measurements was confirmed by investigating the aggregation behaviour by freeze-fracture- and cryo-TEM. Aggregation numbers similar to the results of the neutron scattering experiments were calculated. Furthermore, AFM measurements showed that both normal and inverse micelles could be deposited on a silicon wafer from aqueous and toluene solution, respectively.

In order to investigate the shear thinning behaviour, „inverse“ graft copolymers (PAA-g-PnBA) were synthesized with a hydrophilic backbone and hydrophobic side chains. The dependence of solution viscosity on the shear rate was investigated. In the range measured ($0.05 = \dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$), the graft copolymer with a content of hydrophobic PnBA side chains of 20 mol-% shows a Newtonian behaviour throughout the whole range, whereas the graft copolymer with 40 mol-% of hydrophobic side chains shows a shear thinning behaviour. The viscosity behaviour of such structures is therefore significantly determined by the degree of hydrophobic interactions, which increases with an increasing number of hydrophobic side chains. The pseudo-plastic behaviour was examined at varying polymer concentrations. It was observed that all viscosity curves show a similar slope in the non-Newtonian region. According to the Cross equation, the same material constant results, i.e., the system shows the same interaction strength independent of the polymer concentration. On the other hand, the viscosity curves show different slopes in the non-Newtonian region by varying pH. These different interactions are ascribed to a variable solution behaviour of the backbone.

In cooperation with the group of Prof. B. Charleux (Paris), the PnBA-g-PAA graft copolymers were used as stabilizers in nitroxide-mediated radical mini-emulsion polymerization, and latices with a unimodal particle size distribution were synthesized. Under the given reaction conditions, a good reaction control was only achieved with polymeric dispersants. Higher monomer conversions were obtained while the polymerization with the low-molecular surfactant Dowfax 8390 was terminated at low conversions. If identical reaction parameters are used, only the graft copolymer with the highest content of acrylic acid ($x_{AA} = 79 \text{ mol-}\%$) yields monodisperse particles.

9 Literatur

- (1) Budd, P. M. *Polyelectrolytes*; Pergamon Press: New York, 1989; Vol. 1.
- (2) Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*; Academic Press: London, 1995.
- (3) Zviak, C. *The Science of Hair Care*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1986.
- (4) Armstrong, R. W.; Strauss, U. P. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Interscience Publishers: New York, 1969; Vol. 10.
- (5) Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D. *Polyelectrolytes*; Carl Hanser Verlag: München, 1994.
- (6) Manning, G. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 924-933.
- (7) Armstrong, R. W.; Strauss, U. P. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Interscience Publishers: New York, 1969.
- (8) Selb, J.; Gallot, Y. In *Developments in Block Copolymers*; Goodman, I., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1985; Vol. 2, p 27.
- (9) Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Surf. Colloid Sci.* **1993**, *15*, 1-83.
- (10) Tuzar, Z.; Kratochvil, P.; Prochazka, K.; Munk, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, *58*, 2362-2369.
- (11) Elias, H. G.; Bareiss, R. *Chimia* **1967**, *21*, 53-65.
- (12) Eisenberg, A.; Rinaudo, M. *Polym. Bull. (Berlin)* **1990**, *24*, 671.
- (13) Khougaz, K.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3937-3949.
- (14) Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29*, 95-102.
- (15) Price, C. In *Developments in block copolymers*; Goodman, I., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1982; Vol. 1, p 39.
- (16) Nagarajan, R.; Barry, M.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **1986**, *2*, 210-215.
- (17) Nagarajan, R.; Ganesh, K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4312-4325.
- (18) Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science (Washington, D. C.)* **1995**, *268*, 1728-1731.
- (19) Tanford, C. *Formation of micelles and biological membranes*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (20) Riess, G.; Hurtrez, G.; Bahadur, P. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 1985; Vol. 2, p 324.
- (21) de Gennes, P. G. In *Solid State Physics*; Liebert, J., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. 14, p 1.
- (22) Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3550-3557.
- (23) Noolandi, J.; Hong, H. M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1443.
- (24) Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3601.
- (25) Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9956.
- (26) Schuch, H.; Klingler, J.; Rossmanith, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1734-1740.
- (27) Zhang, L.; Barlow, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6055-6066.
- (28) Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168-3181.
- (29) Yu, K.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 5980-5984.
- (30) Chiu, H.-C.; Chern, C.-S.; Lee, C.-K.; Chang, H.-F. *Polymer* **1998**, *39*, 1609-1616.
- (31) Selb, J.; Gallot, Y. *Physicochim. Composés Amphiphiles, [Actes Colloq.]* **1979**, 185-190.
- (32) Selb, J.; Gallot, Y. *Polym. Amines Ammonium Salts, Invited Lect. Contrib. Pap. Int. Symp.* **1980**, 205-218.

- (33) Lowe, A. B.; McCormick, C. L. In *Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers*; McCormick, C. L., Ed.; Oxford University Press: Washington, 2001; Vol. 780, pp 1-14.
- (34) Brostow, W. *Polymer* **1983**, *24*, 631.
- (35) Tsevetanov, C. B.; Mueller, A. H. E. *in prep.*
- (36) Strauss, U. P. In *Polymers in Aqueous Media*; Glass, J. E., Ed.; ACS: Washington D. C., 1989; Vol. 223, p 317.
- (37) Shay, G. D. In *Polymers in Aqueous Media*; Glass, J. E., Ed.; ACS: Washington D. C., 1989; Vol. 223, p 457.
- (38) McCormick, C. L.; Nonaka, T.; Johnson, C. B. *Polymer* **1988**, *29*, 731.
- (39) Wang, K. T.; Iliopoulos, I.; Audebert, R. *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 577.
- (40) Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4521.
- (41) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I.; Ducouret, G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2936-2943.
- (42) Hourdet, D.; L'Alloret, F.; Durand, A.; Lafuma, F.; Audebert, R.; Cotton, J. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5323-5335.
- (43) Bieringer, R.; Abetz, V.; Müller, A. H. E.; Stadler, R. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *5*, 5.
- (44) Strauss, U. P.; Jackson, E. G. *Journal of Polymer Science* **1951**, *6*, 649.
- (45) Piirma, I. In *Polymeric Surfactants. Surfactant Science Series*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1992; Vol. 42.
- (46) Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press: New York, 1983.
- (47) Bouix, M.; Gouzi, J.; Charleux, B.; Vairon, J.-P.; Guinot, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 209-213.
- (48) Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Mathauer, K.; Machtle, W.; Schrof, W.; Urban, D. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1681-1691.
- (49) Burguiere, C.; Pascual, S.; Coutin, B.; Polton, A.; Tardi, M.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K.; Vairon, J.-P. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 39-44.
- (50) Urban, D.; Gerst, M.; Rossmann, P.; Schuch, H. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, *79*, 440-441.
- (51) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
- (52) Szwarc, M. *Nature (London)* **1956**, *178*, 1168.
- (53) Matyjaszewski, K. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 197.
- (54) Matyjaszewski, K.; Lin, C. H. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 221.
- (55) Müller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D. Y.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4326.
- (56) Radke, W.; Roos, S. G.; Stein, H. M.; Müller, A. H. E. In *Macromolecular Engineering: Contemporary Themes*; Misra, M.; Eds.; Plenum Press: New York, 1995; p 189.
- (57) Eschwey, H.; Burchard, W. *Polymer* **1975**, *16*, 180.
- (58) Efstratiadis, V.; Tselikas, G.; Hadjichristidis, N.; Li, J.; Wan, Y.; Mays, J. W. *Polym. Int.* **1994**, *33*, 171.
- (59) Hergenrother, W. L.; Halasa, A. F. In *Eur. Pat. Appl.*; (Firestone Tire and Rubber Co., USA). EP 8794, 1980; p 19 pp.
- (60) Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38(1)*, 6.
- (61) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561.
- (62) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- (63) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- (64) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.

- (65) Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665.
- (66) Rizzardo, E. *Chem. Aust.* **1987**, *54*, 32.
- (67) Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127.
- (68) Borsig, E.; Lazar, M.; Capla, M.; Florian, S. *Angew. Makromol. Chem.* **1969**, *9*, 89.
- (69) Bledzki, A.; Braun, D. *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 745.
- (70) Wayland, B. B.; Pszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943.
- (71) Wayland, B.; Basicckes, L.; Mukerjee, S.; Wei, M.; Fryd, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8109.
- (72) Gaynor, S. G.; Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8051.
- (73) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572.
- (74) Wang, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- (75) Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. *Makromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 341-346.
- (76) Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697-7700.
- (77) Haddleton, D. M.; Jasieczek, C. B.; Hannon, J. H.; Shooter, A. J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2190.
- (78) Mühlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6046-6052.
- (79) Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005-8008.
- (80) Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Jasieczek, C. B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1535-1541.
- (81) Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6507-6512.
- (82) Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305-316.
- (83) Matyjaszewski, K. In *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS: Washington D.C., 1998; Vol. 685.
- (84) Haddleton, D. M.; Kukulj, D.; Radigue, A. P. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 461-462.
- (85) Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M.; Bon, S. A. F.; Seddon, K. R. *Chem. Commun. (Cambridge)* **2000**, 1237-1238.
- (86) Roos, S.; Eisenberg, B.; Müller, M. In *PCT Int. Appl.*; (Rohmax Additives G.m.b.H., Germany). 0140317, 2001; p 43 pp.
- (87) Schulz, G. O.; Milkovich, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 4773.
- (88) Radke, W.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *54/55*, 583.
- (89) Roos, S. G.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331.
- (90) Tsukahara, Y.; Inoue, J.; Ohta, Y.; Kohjiya, S.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **1994**, *26*, 1013-1018.
- (91) Tsutsumi, K.; Tsukahara, Y.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **1994**, *26*, 1318-1324.
- (92) Gerle, M.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Roos, S.; Müller, A. H. E.; Sheiko, S.; Möller, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2629.
- (93) Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**, *37*, 571-572.
- (94) Schön, F.; Hartenstein, M.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5394-5397.
- (95) Cheng, G.; Simon, P. F. W.; Hartenstein, M.; Müller, A. H. E. *Makromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 846-852.
- (96) Tsukahara, Y.; Hayashi, N.; Jiang, X.; Yamashita, Y. *Polym. J.* **1989**, *21*, 377.
- (97) Xie, H.-Q.; Zhou, S.-B. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1990**, *27*, 491.
- (98) Roos, S. G.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331-8335.
- (99) Jaacks, V. *Makromol. Chem.* **1972**, *161*, 161.

- (100) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594.
- (101) Grassie, N.; Torrance, B. J. D.; Fortune, J. D.; Gemmell, J. D. *Polymer* **1965**, *6*, 653.
- (102) Bevington, J. C.; Harris, D. O. *Polymer Letters* **1967**, 799.
- (103) Stein, H. M.; Universität Mainz: Mainz, 1992.
- (104) Matyjaszewski, K.; Teodorescu, M.; Miller, P. J.; Peterson, M. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2440-2448.
- (105) Boerner, H. G.; Beers, K.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Moeller, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375-4383.
- (106) Cheng, G.; Boeker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883-6888.
- (107) Rempp, P.; Merrill, E. W. *Polymer Synthesis*, 1986.
- (108) Benoît, H.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Decker, D.; Zilliox, J. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, *63*, 1507.
- (109) Haney, M. A. *American Laboratory* **1985**, *17*, 41.
- (110) Haney, M. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 3023.
- (111) Haney, M. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 3037.
- (112) Pasch, H.; Much, H.; Schulz, G.; Gorshkov, A. V. *LC GC international* **1992**, *5*, 38.
- (113) Entelis, S. G.; Evreinov, V. V.; Gorshkov, A. V. *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *76*, 129.
- (114) Skvortsov, A. M.; Gorbunov, A. A. *J. Chromatogr.* **1990**, *507*, 487.
- (115) Pasch, H.; Trathnigg, B. *HPLC of Polymers*; Springer: Heidelberg, Germany, 1997.
- (116) Belenkii, B. G.; Gankina, E. S.; Tennikov, M. B.; Vilenchik, L. Z. *J. Chromatogr.* **1978**, *147*, 99.
- (117) Falkenhagen, J.; Much, H.; Stauf, W.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3687-3693.
- (118) Roos, S. G.; Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz: Mainz 1998.
- (119) Roos, S.; Müller, A. H. E.; Kaufmann, M.; Siol, W.; Auschra, C. *ACS Symp. Ser.* **1998**, *696*, 208.
- (120) Kilz, P. *Labor-Praxis* **1992**, *16*, 628.
- (121) Kilz, P.; Krüger, R.-P.; Much, H.; Schulz, G. In *Chromatographic Characterization of Polymers*; Provdor, T.; Barth, H. G.; Urban, M. W., Eds.; ACS Advances in Chemistry Series, 1995; Vol. 247, p 223.
- (122) Roovers, J.; Zhou, L.-L.; Toporowski, M.; van der Zwan, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4324.
- (123) Ioan, C. E.; Aberle, T.; Burchard, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7444-7453.
- (124) Chen, S. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 351-399.
- (125) Percus, J. K.; Yevick, G. J. *Physical Reviews* **1958**, *110*, 1.
- (126) Gradzielski, M.; Langevin, D.; Magid, L.; Strey, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13232-13238.
- (127) Thiele, E. *Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 474.
- (128) Wertheim, M. S. *Physical Review Letters* **1963**, *145*, 83.
- (129) Higgins, J. S.; Benoit, H. C. *Polymers and Neutron Scattering*; Clarendon Press: Oxford, 1994.
- (130) Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; John Wiley & Sons: New York, 1976.
- (131) Kratochvil, P. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1987.
- (132) Schmitz, K. S. *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*; Academic Press Inc.: New York, 1990.
- (133) Provencher, S. W. *Comp. Phys. Comm.* **1982**, *27*, 213.
- (134) Stock, R. S.; Ray, W. H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1985**, *23*, 1393.

- (135) Pecora, R.; Editor. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*; Plenum Press: New York, 1985.
- (136) Giddings, J. C. *Sep. Sci.* **1966**, *1*, 123.
- (137) Klein, T.; Hürzeler, C. *GIT Laborfachzeitschrift* **1999**, *11*, 1224.
- (138) Hürzeler, C.; Böswirth, B. *GIT Laborfachzeitschrift* **2000**, *3*, 271.
- (139) Schimpf, M. E.; Caldwell, K.; Giddings, J. C. *Field-Flow Fractionation Handbook*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000.
- (140) Davis, J. M. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *246*, 161.
- (141) Cölfen, H.; Antonietti, M. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *150*, 67.
- (142) Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; K., W. *An Introduction to Rheology*; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- (143) Cross, M. M. *J. Colloid. Sci.* **1965**, *20*, 417-437.
- (144) Webster, O. W.; Farnham, W. B.; Sogah, D. Y. In *Eur. Pat. Appl.*; (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA). Ep, 1983; p 64 pp.
- (145) Farnham, W. B.; Sogah, D. Y. In *U.S.*; (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA). Us, 1983; p 14 pp.
- (146) Farnham, W. B.; Sogah, D. Y. In *U.S.*; (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA). Us, 1986; pp 12 pp. Cont.-in-part of U.S. 14,524,196.
- (147) Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
- (148) Bednarek, M.; Biedron, T.; Kubisa, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 58-66.
- (149) Schön, F.; Diplomarbeit, Universität Bayreuth: Bayreuth 2000.
- (150) Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*; Wiley: New York, 1989.
- (151) Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039-4047.
- (152) Gaynor, S. G.; Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5951.
- (153) Pascual, S.; Coutin, B.; Tardi, M.; Polton, A.; Vairon, J. P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1432-1437.
- (154) Roos, S.; Müller, A. H. E.; Kaufmann, M.; Siol, W. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**, *37(2)*, 704.
- (155) Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Patten, T. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6836-6840.
- (156) Radke, W.; Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz: Mainz, 1990.
- (157) Radke, W.; Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz: Mainz, 1996.
- (158) Seng, W. P.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D.; Basset, D. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1727-1733.
- (159) Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2274-2283.
- (160) Farcet, C.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3823-3826.

Danksagung

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

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Axel H. E. Müller für die sehr interessante Themenstellung, für seine stete Unterstützung und für sein Vertrauen, mir den Freiraum zur Verwirklichung eigener Ideen zu lassen. Darüber hinaus möchte ich ihm danken, dass er auch in nicht-chemischen Angelegenheiten immer ein kompetenter Ansprechpartner war.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Michael Gradzielski (PC I) für die Hilfestellung bei der Durchführung der Neutronenstreuung und der Interpretation der Ergebnisse, sowie für eine Vielzahl anregender Diskussionen.

Bei Mingfu Zhang möchte ich mich ganz herzlich für die Durchführung der DLS- und FFF-Messungen sowie die Diskussion der Ergebnisse bedanken. Viele mühevollen Stunden (auch am Wochenende) waren notwendig, um das 3F-Gerät zum Laufen zu bringen.

Dr. Markus Drechsler (Universität Jena) und Dr. Klaus Horbaschek (PC I), der bereitwillig sein freies Wochenende geopfert hat, danke ich für die Kryo-TEM Aufnahmen. Eben solcher Dank gebührt Rami Abdel-Rahem für die Gefrierbruch-TEM Aufnahmen.

Bei Dr. Hideharu Mori möchte ich mich nicht nur für die AFM-Messungen sondern auch für die schönen Abende, an denen wir uns ausführlich dem Thema "German Beer" in Theorie und Praxis zugewandt haben, bedanken.

Dr. Thomas Dürrschmidt (PC I) danke ich für die Durchführung der Rheologie-Messungen und das Korrekturlesen dieses Kapitels.

Herzlichen Dank auch an Celine Farcet (Universität Paris) für die Durchführung der Miniemulsionspolymerisation und ihre Hilfsbereitschaft während meines Paris-Aufenthaltes.

Bedanken möchte ich mich bei Christine Schilli für die große Hilfe bei der Übersetzung und das Offenlegen einiger Formulierungsschwächen - "überraschenderweise".

Sven Scheunemann danke ich für die Mithilfe beim Wiederaufbau der 2D-Chromatographie.

Ferner gilt mein Dank Hans Lechner und Holger Schmalz für die Betreuung des Computernetzwerkes, Gabi Rösner-Oliver für die kleinen Hilfen im Umgang mit der fränkischen Bürokratie.

Bei unserem Industriepartner Rohm & Haas möchte ich mich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel und die großzügige Einladung nach Südfrankreich bedanken.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise in Mainz und Bayreuth danke ich für die freundliche, kollegiale Atmosphäre und die allzeit gute Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester Petra, auf deren uneingeschränkte Unterstützung ich mich immer verlassen durfte.