

**Synthese und Charakterisierung von
Homo- und Blockcopolymeren aus
5-(N,N-Dimethylamino)isopren**

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
Ruth Bieringer

Bayreuth, 1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren	2
1.1.1	Voraussetzungen zur Mischbarkeit von Polymeren	2
1.1.2	Mikrophasenseparation in Zweiblockcopolymeren	3
1.1.3	Mikrophasenseparation in Dreiblockcopolymeren	8
1.2	Kristallisation von Makromolekülen	9
1.2.1	Morphologie und Textur in teilkristallinen Polymeren	9
1.2.2	Thermodynamische und kinetische Aspekte der Kristallisation	12
1.2.3	Blockcopolymeren mit einem kristallisationsfähigen Block	15
1.3	Geladene Polymere	16
1.3.1	Polyelektrolyte	16
1.3.2	Polyelektrolytkomplexe	18
1.3.3	Amphiphile Blockcopolymeren	19
1.4	Motivation und Aufgabenstellung	22
2	Methoden	30
2.1	Die anionische Polymerisation	30
2.2	Methoden zur Strukturaufklärung	33
2.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie	33
2.2.1.1	Aufbau eines TEM	33
2.2.1.2	Strahlenschäden und Probenpräparation	35
2.2.1.3	Gefrierbruch	36
2.2.2	Röntgendiffraktometrie	37
2.2.2.1	Grundlagen der Kristallographie	38
2.2.2.2	Röntgenweitwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren	40
2.2.2.3	Röntgenkleinwinkelstreuung	42
2.2.3	Dynamische Lichtstreuung	43
3	Synthese und Charakterisierung von Poly[5-(<i>N,N</i>-dimethyl-amino)-isopren]	49
3.1	Synthese des Monomers	49
3.2	Anionische Polymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-isopren	50
3.2.1	Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit	51
3.2.2	Untersuchungen zur Mikrostruktur	52
3.2.3	Untersuchungen zur Reaktionskinetik	59
3.3	Charakterisierung der Poly[5-(<i>N,N</i> -dimethylamino)-isoprene]	62
3.3.1	Gelpermeationschromatographie	62
3.3.2	Thermisches Verhalten der PDMAi	63
3.3.3	Zum Vergleich: Kristallinität von trans-Polyisopren (TPI)	68

3.3.4	Röntgendiffraktometrie an PDMAi	69
3.3.5	Untersuchungen zur kristallinen Überstruktur von PDMAi	71
3.4	Zusammenfassung	79
4	ABC-Dreiblockcopolymerer aus 5-(N,N-Dimethylamino)-isopren, Styrol und tert-Butylmethacrylat	82
4.1	Synthese der PDMAi- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PtBMA-Dreiblockcopolymerer	82
4.1.1	Anionische Polymerisation von Styrol	83
4.1.2	Anionische Polymerisation von <i>tert</i> -Butylmethacrylat	85
4.2	Charakterisierung der PDMAi- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PtBMA-Dreiblockcopolymerer	88
4.2.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	89
4.2.2	Gelpermeationschromatographie	90
4.2.3	Membranosmometrie	92
4.2.4	Dynamische Lichtstreuung	92
4.3	Übersicht aller synthetisierten Dreiblockcopolymerer	94
4.4	Thermisches Verhalten und Kristallinität der Dreiblockcopolymerer	96
4.4.1	Thermisches Verhalten	96
4.4.2	Untersuchungen zur Kristallinität	99
4.4.3	Untersuchungen zur Mikrophasenseparation	102
4.4.3.1	Dreiblockcopolymerer mit Polystyrolmatrix	106
4.4.3.2	Blockcopolymerer mit PS als nicht matrixbild. Majoritätskomponente	107
4.4.3.3	Dreiblockcopolymerer mit PDMAi-Matrix; core-shell-Strukturen	109
4.4.3.4	Blockcopolymerer mit PDMAi als nicht matrixbild. Majoritätskomp.	112
4.4.3.5	Lamellare Morphologien	113
4.4.3.6	Dreiblockcopolymerer mit PtBMA-Matrix	115
4.4.4	Einfluß des Lösungsmittels auf die Morphologie	116
4.5	Zusammenfassung	120
5	ABC-Dreiblockcopolymerer aus 5-(N,N-Dimethylamino)-isopren, Styrol und Methacrylsäure	124
5.1	Synthese von PDMAi- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PMAA-Dreiblockcopolymeren	124
5.2	Verhalten in Lösung	129
5.2.1	Titration von PDMAi- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PMAA-Dreiblockcopolymeren	129
5.2.2	Untersuchungen zum Aggregationsverhalten mit dynamischer Lichtstreuung	133
5.2.3	Elektronenmikr. Untersuchungen mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik	135
5.3	Verhalten im Feststoff	138
5.3.1	Thermisches Verhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert	140
5.3.2	Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Morphologien	143
5.4	Synthese von (PDMAi) _q - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PMAA-Dreiblockcopolymeren	146
5.5	Zusammenfassung	149

6	Experimenteller Teil	153
6.1	Synthese von 5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-isopren	153
6.1.1	Darstellung von 1-Brom-3-brommethylbut-2-en (Stufe 1)	153
6.1.2	Darstellung von 2-Brommethyl-1,3-butadien (Stufe 2).....	153
6.1.3	Darstellung von 5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-isopren (Stufe 3).....	153
6.2	Reinigung der Monomere und Lösungsmittel	154
6.2.1	Reinigung von Toluol und THF	154
6.2.2	Reinigung der Monomere	154
6.2.3	<i>sec</i> -Butyllithium	155
6.3	Polymerisationen.....	155
6.3.1	Synthese von Poly[5-(<i>N,N</i> -dimethylamino)-isopren].....	155
6.3.2	Synthese der PDMAi- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PtBMA-Dreiblockcopolymere.....	155
6.4	Verseifung.....	156
6.5	Quaternisierung und Verseifung	156
6.6	Geräte und Methoden.....	157
7	Zusammenfassung	161
8	Summary	163

1 Einleitung

Schon immer haben Polymere dazu beigetragen, menschliche Grundbedürfnisse zu befriedigen und ihr Leben zu erleichtern. Lange Zeit beschränkte sich der Gebrauch dieser Stoffklasse auf das, was die Natur bot. Neben Holz, Fell und Horn waren das vor allem natürliche Harze und Kautschuke, sowie faserige Naturprodukte wie Baumwolle, Wolle und Seide.

Die Polymerchemie begann im 19. Jahrhundert mit der chemischen Modifizierung von Biopolymeren, setzte sich im 20. Jahrhundert in der synthetischen Polymerchemie fort und erfuhr vor allem durch die von H. Staudinger um 1920 entwickelten Vorstellungen zum molekularen Aufbau der 'Makromoleküle' die entscheidenden Impulse für eine seitdem stetig expandierende Polymertechnologie und -wissenschaft. Neben der Suche nach neuen Materialien auf der Basis neuer Monomerbausteine gewinnt in letzter Zeit die Erforschung neuer Synthese- und Verarbeitungsstrategien unter Verwendung ‚klassischer‘ Monomere an Bedeutung. Zahlreiche Verfahren der Copolymerisation ermöglichen heute die gezielte Kombination von Eigenschaften einzelner Kunststoffe in neuen Werkstoffen; ein Ziel, das aufgrund der hohen Unverträglichkeit vieler Polymere durch bloßes Mischen der Komponenten in der Regel nicht erreicht werden kann.

Im folgenden sind grundlegende, für diese Arbeit wichtige Aspekte der Mischbarkeit, der Kristallisation und der Ladung in Polymeren, speziell in Blockcopolymeren dargelegt.

Polymere werden aufgrund ihrer Struktur allgemein in lineare, verzweigte und vernetzte Polymere unterteilt¹. Bei Copolymeren, d.h., Polymeren, die aus mindestens zwei verschiedenen Monomerbausteinen A und B bestehen, unterscheidet man je nach Verteilung der Monomere A und B in der Kette zwischen statistischen (AABABBBABAAB), alternierenden (ABABABAB) und Block²- (AAAABBBB) Copolymeren. Die Monomerbausteine müssen sich dabei in wenigstens einem konstitutionellen oder konfigurativen Merkmal voneinander unterscheiden³. Verzweigte Blockcopolymere, bei denen die Hauptkette aus einer anderen Monomerart besteht wie die Seitenketten, nennt man Pfropfcopolymere, solche, bei denen mehrere Blöcke an einem bestimmten Punkt miteinander verknüpft sind, Sternkopolymere.

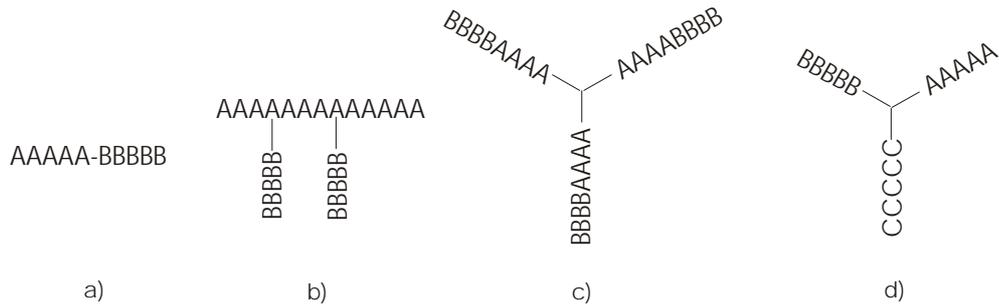


Abb. 1-1 Verknüpfungen von Blöcken: a) linear b) Pfropfcopolymer, c) $(AB)_3$ -Sternblockcopolymer d) heteroarm-Sternblockcopolymer

1.1 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren⁴⁻⁶

1.1.1 Voraussetzungen zur Mischbarkeit von Polymeren

Die notwendige Bedingung für die Mischbarkeit zweier Polymere ist eine negative Änderung der freien Mischungsenthalpie: $\Delta G_m < 0$, die allgemein folgendermaßen beschrieben wird⁷.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gl. 1-1}$$

Dabei gilt nach Flory⁷ für den enthalpischen Beitrag

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad \text{Gl. 1-2}$$

und für den entropischen Beitrag

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right) \quad \text{Gl. 1-3}$$

Hier ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, N_1 bzw. N_2 sind die Polymerisationsgrade, ϕ_1 bzw. ϕ_2 sind die Volumenbrüche der Polymere 1 bzw. 2 und χ_{12} ist der Flory-Huggins-Parameter. Aus Gl. 1-3 ersieht man, daß der entropische Beitrag aufgrund der stets negativen Werte der Logarithmen immer positiv ist, also stets einen negativen Beitrag zu ΔG_m liefert. Trotzdem sind Homopolymere oft nicht miteinander mischbar, weil die bei lan-

gen Ketten recht kleine Mischungsentropie ΔS_m die meist positive Mischungsenthalpie ΔH_m nicht ausgleichen kann; es kommt zur Makrophasenseparation⁸.

1.1.2 Mikrophasenseparation in Zweiblockcopolymeren

In Blockcopolymeren sind unterschiedliche Polymersegmente kovalent miteinander verknüpft, so daß die Entmischung der unverträglichen Komponenten nur noch im Bereich der Längenskalen der Polymerketten erfolgen kann, es kommt hier zur Mikrophasenseparation.

Die thermodynamische Betrachtung der Mikrophasenseparation zeigt, daß drei konkurrierende Prozesse zur Ausbildung der Überstruktur (Morphologie) beitragen⁹⁻¹¹. Die abstoßenden Wechselwirkungen der unverträglichen Blöcke führen dazu, daß die aufgrund der chemischen Verknüpfung unvermeidbare gemeinsame Grenzfläche relativ zum Volumen so klein wie möglich bleibt. Dies führt zu einem Verlust an konformativer Entropie, da die Polymerketten in den Domänen zum Erhalt einer homogenen Segmentdichte verstreckt werden, was zu entropieelastischen Beiträgen zur freien Energie führt. Außerdem verursacht die Lokalisierung der Verknüpfungspunkte entlang der Phasengrenzen einen zusätzlichen Entropieverlust. Das Zusammenspiel enthalpischer und entropischer Beiträge führt unter Energieminimierung des Gesamtsystems letztendlich zur Ausbildung der energetisch günstigsten Morphologie.

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wird wesentlich bestimmt durch den Polymerisationsgrad N_i der Blöcke, ihre relativen Anteile (Volumenbrüche) ϕ_i im Blockcopolymer, durch den temperaturabhängigen Flory-Huggins-Parameter χ_{ij} sowie durch die Kuhn­längen a_i . Je größer χ_{ij} , desto unverträglicher sind die Blöcke, d.h., desto größer ist ihr Bestreben, eine möglichst kleine gemeinsame Grenzfläche auszubilden. Der hierdurch entstehende Entropieverlust an den Phasengrenzen kann von langen Ketten (hoher Polymerisationsgrad) besser ausgeglichen werden als von kurzen. Deshalb stellt das Produkt $\chi \cdot N$ ein Maß für die Mischbarkeit von Blockcopolymeren dar.

Ist $\chi \cdot N \ll 10$, liegt das System völlig ungeordnet vor; andernfalls bildet sich eine geordnete Morphologie aus, wobei der kritische Wert für $\chi \cdot N$ von der Zusammensetzung abhängt. Der Übergang zur geordneten Struktur wird als Ordnungs-Unordnungs-Übergang (order-disorder transition, ODT) bezeichnet. Innerhalb des geordneten Bereichs werden zwei Regimes unterschieden.

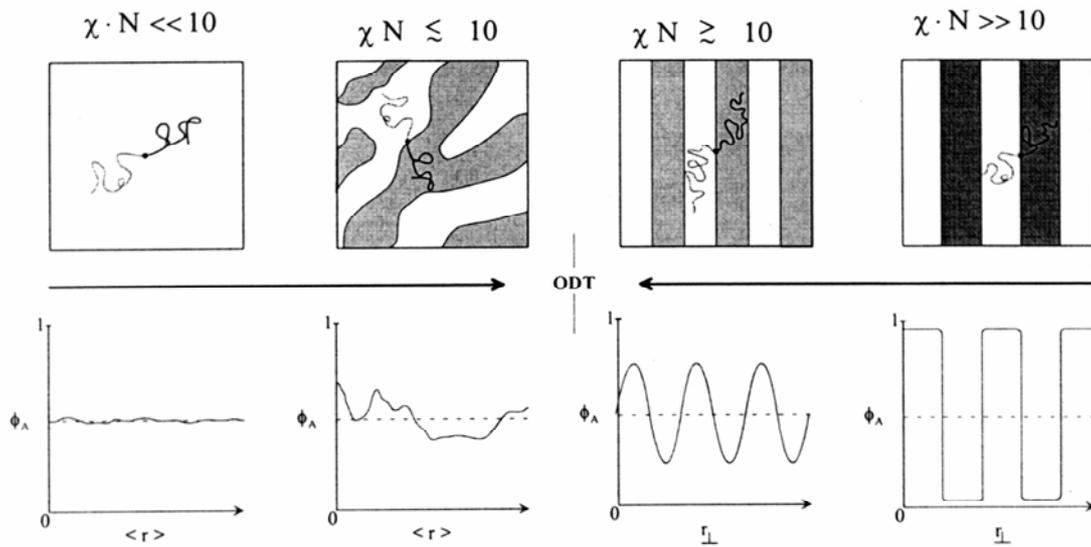


Abb. 1-2 Zusammensetzungsprofile verschieden stark unverträglicher Polymere

Ist $\chi \cdot N$ nur wenig größer als 10, ist die Unverträglichkeit der Komponenten noch recht gering, was zu einer breiten Grenzfläche zwischen verschiedenen Blöcken und damit zu einem sinusoidalen Zusammensetzungsprofil führt^{12,13}. Die Konformation der A- und B-Ketten im Blockcopolymer kann durch die Gauß-Statistik für ungestörte Ketten beschrieben werden, die Domänengröße D skaliert mit den Trägheitsradien R_g der Ketten.

$$D \sim R_g \sim N^{1/2}$$

Gl. 1-4

Dieses Verhalten wird als *weak segregation limit (WLS)* bezeichnet. Die theoretische Beschreibung dieses Regimes mit Hilfe einer ‘mean field’-Theorie für Zweiblockcopolymer-schmelzen geht auf Arbeiten von Leibler¹⁴ sowie von Fredrickson und Helfand¹² zurück.

Ist $\chi \cdot N$ deutlich größer als 10, so ist die Unverträglichkeit der Blöcke sehr groß, was sich in einer gut lokalisierten, möglichst kleinen gemeinsamen Grenzfläche äußert. Hierzu ist eine Streckung der Polymerketten nötig, die mit einer Entropieabnahme verbunden ist, so daß die Domänengröße D in diesem Fall durch folgendes Skalierungsgesetz beschrieben werden kann.

$$D \sim aN^{2/3} \chi^{1/6}$$

Gl. 1-5

Dieses Verhalten bezeichnet man als *strong segregation limit (SSL)*. Die theoretische Beschreibung dieses Regimes geht auf Meier¹⁵ sowie auf eine Reihe von Arbeiten von Helfand und Wasserman^{16,9-11} zurück und ist seither ständig erweitert worden¹⁷⁻²⁰. Khokhlov et al.²¹

definieren in theoretischen Untersuchungen zu Blockionomerschmelzen zusätzlich ein ‚super strong segregation limit‘ (SSSL), das aufgrund der extremen Unverträglichkeit der Blöcke und der daraus resultierenden starken Minimierung der gemeinsamen Grenzfläche durch eine völlige Kettenstreckung gekennzeichnet ist. In diesem Grenzfall gilt für die Domänengröße D :

$$D \sim N$$

Gl. 1-6

1996 stellten Matsen und Bates²² ein auf einer erweiterten ‚mean field‘-Theorie basierendes Phasendiagramm vor, das sowohl das WSL als auch das SSL umfaßt und in dem neben den Stabilitätsbereichen für die ‚klassischen‘ Morphologien (Lamellen, hexagonal gepackte Zylinder, kubisch innenzentriert angeordnete Kugeln) bei geringer bis mittlerer (= *intermediate segregation limit* (ISL)) Unverträglichkeit der Komponenten ($\chi \cdot N < 60$) ein Stabilitätsbereich für die kokontinuierliche Gyroid-Morphologie, sowie an der Ordnungs-Unordnungs-Grenze ein schmales Stabilitätsgebiet für dicht gepackte Kugeln gefunden wurde. Matsen und Bates finden folgende Abhängigkeit der Domänengröße D vom Polymerisationsgrad N : Im ungeordneten Zustand gilt $D \sim N^{1/2}$, im WSL gilt $D \sim N^{0.994}$, im ISL ($12 < \chi \cdot N < 50$) gilt $D \sim N^{4/5}$ und im SSL gilt in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten $D \sim N^{2/3}$.

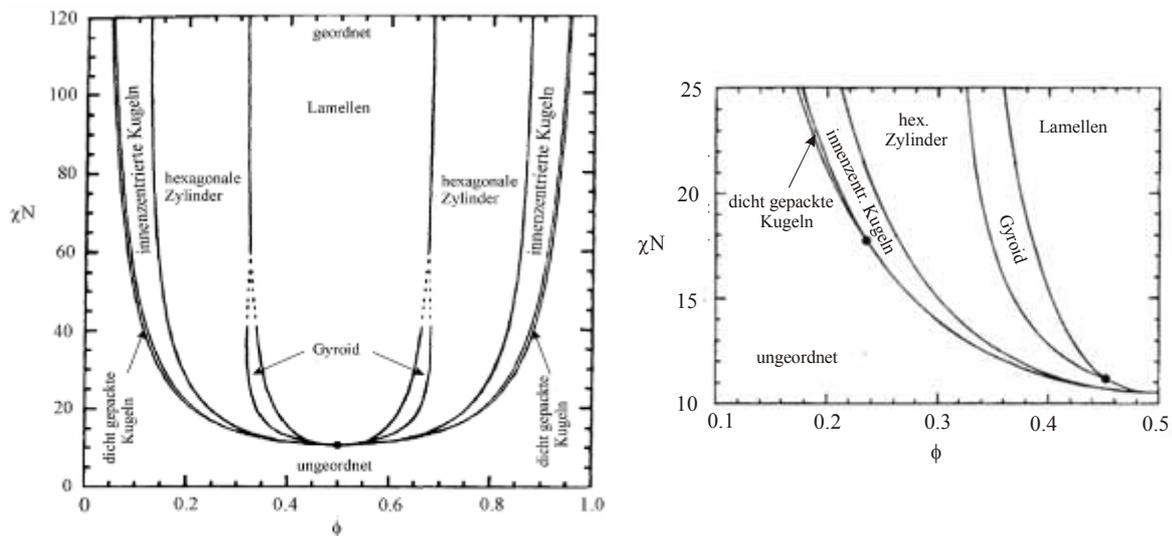


Abb. 1-3 ‚mean field‘-Phasendiagramm für Zweiblockcopolymerschmelzen²², rechts: Ausschnittsvergrößerung des weak segregation limit (WSL)

Abb. 1-4 zeigt die bekannten, thermodynamisch stabilen Morphologien für AB-Zweiblockcopolymere mit von links nach rechts steigendem Volumenbruch der weißen Komponente.

Darüber hinaus wird in der Literatur über zwei weitere Morphologien berichtet. So wurde neben der kokontinuierlichen Tripodenstruktur (Gyroid)^{23,24} auch eine kokontinuierliche Tetrapodenstruktur (OBDD, doppeltes Diamantgitter)²⁵⁻²⁸ gefunden und in jüngster Zeit auch eine lamellare Struktur, deren eine Schicht hexagonal perforiert ist²⁹⁻³².

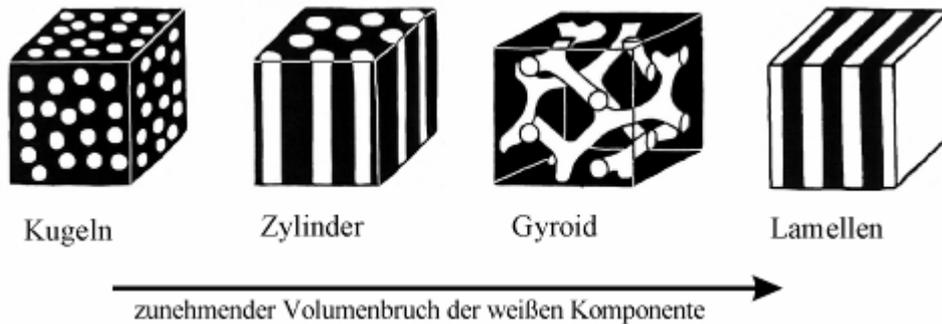


Abb. 1-4 Gleichgewichtsmorphologien in AB-Zweiblockcopolymeren

Nicht bei allen beobachteten Strukturen handelt es sich um Gleichgewichtsstrukturen:

So hat das zur Filmpräparation verwendete Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die ausgebildete Morphologie³³⁻³⁸. Der Block, der sich im verwendeten Lösungsmittel am schlechtesten löst, wird mit steigender Aufkonzentrierung der Lösung während des Eindampfens am ehesten aggregieren und so die räumliche Anordnung der anderen Blöcke dirigieren. Die Strukturen sind also in der Lösung vorgebildet^{39,40}; sie werden durch die steigende Viskosität während der Filmherstellung eingefroren und können in der konzentrierten Lösung nicht mehr verändert werden. Auf diese Art werden metastabile Strukturen gebildet, sie sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sondern das Ergebnis kinetischer Kontrolle sind⁴¹.

Die Güte eines Lösungsmittels für ein bestimmtes Polymer kann aus den Löslichkeitsparametern δ bestimmt werden. Löslichkeitsparameter sind für viele Polymere und Lösungsmittel tabelliert⁴². Für unbekannte Systeme können sie mit Hilfe von Näherungsmethoden (z. B. Methode nach Hoftyzer und van Krevelen⁴³), die Dispersions- und polare Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen aufgrund von Wasserstoffbrücken berücksichtigen, abgeschätzt werden (Fehler max. 10%). Nach Hildebrand gilt für die Mischungsenthalpie pro Einheitsvolumen ΔH_M ⁴⁴,

$$\Delta H_M = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Gl. 1-7

wobei ϕ_1 und ϕ_2 die Volumenbrüche von Lösungsmittel und Polymer sind. Aus Gl. 1-6 ersieht man, daß der für die Mischung stets positive enthalpische Beitrag dann klein wird, wenn die Löslichkeitsparameter von Lösungsmittel und Polymer möglichst ähnlich sind. Wenn $\delta_1 = \delta_2$ ist, wird ΔH_M null und die Mischbarkeit wird alleine durch den entropischen Beitrag bestimmt, der Mischbarkeit immer begünstigt. Bei nicht zu großen Polymerisationsgraden N kann mit Mischbarkeit gerechnet werden, wenn $(\delta_1 - \delta_2)^2 < 3 \text{ (J*cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ist⁴⁵. Das Quadrat der Differenz der Löslichkeitsparameter, die kohäsive Energiedichte, beschreibt auch die 'Löslichkeit', also die Mischbarkeit der Polymere untereinander. Sie ist proportional zum Flory-Huggins-Parameter, der, wie oben bereits dargestellt, ein Maß für die Unverträglichkeit zweier Komponenten ist⁴⁵.

$$\chi_{ij} = v \cdot \frac{(\delta_i - \delta_j)^2}{k_b T} \quad \text{Gl. 1-8}$$

Hier beschreibt v das mittlere Segmentvolumen der beiden Polymere, k_b ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Außerdem kann auch die Geschwindigkeit der Lösungsmittelverdampfung einen Einfluß auf die entstehende Morphologie haben, wie Lewis und Price am Beispiel von Polystyrol-*block*-Polybutadien-*block*-Polystyrol-Dreiblockcopolymeren zeigten⁴⁶.

Die Polydispersität einer Polymerprobe kann die Morphologie ebenfalls entscheidend beeinflussen⁴⁷⁻⁴⁹. Mit wachsender Polydispersität des Systems nimmt die Unverträglichkeit der Komponenten ab, d.h. unter sonst gleichen Bedingungen befindet sich ein System mit höherer Polydispersität näher am Ordnungs-Unordnungsübergang. Spontak und Williams⁴⁷ zeigten, daß ein polydisperses Blockcopolymer auch dann mikrophasensepariert, wenn sein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n kleiner ist als das kritische Molekulargewicht M_c für die Mikrophasenseparation eines gleichen monodispersen Blockcopolymeren.

Gerberding et al.⁵⁰ untersuchten vier verschiedene Arten von SBS- Dreiblockcopolymeren, die sie durch anionische Polymerisation mit unterschiedlichen Polydispersitäten herstellten. Durch Initiatorzugabe während der Styrolpolymerisation erhielten sie breite Polystyrolverteilungen, durch Zugabe des Kopplungsreagenzes während der Polymerisation von Butadien wurden breite Verteilungen in den Butadienblöcken realisiert. So synthetisierten sie SBS-Dreiblockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung; welche, in denen nur einer von beiden Blöcken breit verteilt vorlag sowie Dreiblockcopolymeren, in denen beide Blöcke breite Verteilungen aufwiesen. TEM-Untersuchungen der ausgebildeten Morphologien im unselektiven Lösungsmittel Toluol zeigen bei SBS-Dreiblockcopolymeren, bei denen entweder die Polystyrol- oder die Polybutadienmolmassenverteilung breit ist, einen scheinbar geringeren Anteil des breitverteilten Blockes; d.h., der Phasensprung in eine andere Morphologie findet

erst bei höherem Volumenbruch des Blockes mit breiter Verteilung statt. Sind beide Blöcke der SBS-Blockcopolymeren breit, werden bei gleichen Zusammensetzungen Überstrukturen erhalten, die mit denen engverteilter Dreiblocke identisch sind.

1.1.3 Mikrophasenseparation in Dreiblockcopolymeren

Wesentlich komplexer und theoretisch weit weniger behandelt ist das Phasenverhalten von Dreiblockcopolymeren. Bereits bei ABA-Dreiblockcopolymeren muß neben dem Flory-Huggins-Parameter χ_{AB} , dem Polymerisationsgrad N und der durch den Volumenbruch ϕ_A gegebenen Zusammensetzung der Symmetrieparameter τ berücksichtigt werden, der das Verhältnis der Längen der Endblöcke wiedergibt¹³.

Betrachtet man ABC-Dreiblockcopolymeren, müssen drei Flory-Huggins-Parameter χ_{AB} , χ_{BC} , χ_{AC} , zwei unabhängige Volumenbrüche ϕ_A und ϕ_B , drei Kuhn­längen a_A , a_B , a_C sowie die Reihenfolge der Blöcke im Copolymer berücksichtigt werden. So wurde in symmetrischen (Volumenverhältnisse 1:1:1) Dreiblockcopolymeren der Art Polyisopren-*block*-Polystyrol-*block*-Poly-2-vinylpyridin^{69,51-53} lamellare Morphologien gefunden, in Polystyrol-*block*-Polyisopren-*block*-Poly-2-vinylpyridin-Blockcopolymeren⁵⁴ hingegen eine zylindrische ‘core shell’ Struktur. Eine Erklärung für die Ausbildung sequenzabhängiger Morphologien lieferten Lyatskaya und Birshtein⁵⁵ anhand der unterschiedlichen Grenzflächenspannungskoeffizienten γ_{ij} .

Da in mikrophasenseparierten ABC-Dreiblockcopolymeren drei verschiedene Domänen ausgebildet werden, ist die Anzahl und Komplexität der erhaltenen Morphologien wesentlich größer als in Zweiblockcopolymeren. Oftmals reicht die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Aufklärung der Morphologien nicht aus; zusätzliche Streuexperimente, vor allem Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) sind unerlässlich. Erste detailliertere Untersuchungen erfolgten an Systemen Polystyrol-*block*-Poly[(4-vinylbenzyl)-dimethylamin]-*block*-Polyisopren^{33,56,57} und an Polystyrol-*block*-Polybutadien-*block*-Poly(4-vinylpyridin)⁵⁸⁻⁶⁰. Es folgten Arbeiten von Mogi et al. über Polyisopren-*block*-Polystyrol-*block*-Poly(2-vinylpyridin)⁵¹⁻⁵³-Dreiblockcopolymeren. Eine Vielzahl neuer Morphologien wurde von Stadler et al. an Systemen des Typs Polystyrol-*block*-Poly(1,2-butadien)-*block*-Polymethylmethacrylat⁶¹⁻⁶⁴ und den durch Hydrierung des Mittelblocks daraus erhältlichen Polystyrol-*block*-Poly(ethylen-*co*-butylen)-*block*-Polymethylmethacrylat^{61,64,65}-Dreiblockcopolymeren gefunden. Auch die Änderung der Morphologie durch Änderung der Sequenz (Poly(1,2-butadien)-*block*-Polystyrol-*block*-Polymethylmethacrylat)^{66,67} wurde untersucht.

Eine Abschätzung der für das Ausmaß der Mikrophasenseparation so wichtigen Flory-Huggins Parameter χ_{ij} gelingt über die kohäsiven Energiedichten $(\delta_i - \delta_j)^2$ (Gl. 1-7).

Die theoretische Beschreibung der Vielfalt der experimentell beobachteten Morphologien ist aufgrund der zusätzlichen Parameter kompliziert. Obwohl die Mikrophasenseparation von ABC-Dreiblöcken schon seit Jahrzehnten experimentell untersucht wird, entstand die Mehrheit der theoretischen Arbeiten zu diesem Thema erst Anfang dieses Jahrzehnts^{18,68-73}.

1.2 Kristallisation von Makromolekülen

Polymere können im Hinblick auf ihre Struktur in vollkristalline, teilkristalline und amorphe Festkörper unterteilt werden. Beispiele für die recht seltenen vollkristallinen polymeren Materialien sind Polyethylen (Fadenstruktur), Kohlenstoff in der Graphit-Modifikation (Schichtstruktur) und Kohlenstoff in der Diamand-Modifikation (Raumnetzstruktur). Amorphe Polymere weisen keine dreidimensionale Ordnung auf, sondern sind in ihrer Struktur flüssigkeitsähnlich (Gläser). Viele Polymere enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche, sind also teilkristallin. Damit Polymerketten kristallisieren, müssen einige wichtige Kriterien erfüllt sein. Nur lineare Ketten kristallisieren, vernetzte und verzweigte Polymere nicht (wobei einige wenige Verzweigungen die Kristallinität lediglich verringern, aber nicht komplett unterdrücken). Syndio- und isotaktische Polymere kristallisieren, ataktische hingegen nicht, es sei denn, die Substituenten sind sehr klein (z. Bsp. Polyvinylalkohol, Polyvinylfluorid). Intermolekulare Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrücken machen Polymere kristallisationsfähig⁷⁴.

1.2.1 Morphologie und Textur in teilkristallinen Polymeren

Die kristallinen Bereiche in teilkristallinen Polymeren weisen unterschiedliche Morphologien auf. Abb. 1-5 zeigt die zwei Extremfälle Fransenkristallit und Faltungskristallit.

Ein Fransenkristallit besteht aus mehreren Polymerketten, die ein Stück weit parallel zueinander verlaufen, um in den anschließenden amorphen Bereichen in eine statistische Konformation überzugehen. Die Polymerketten eines Faltungskristallits bilden regelmäßige Falten mit einer charakteristischen Schichtdicke l .

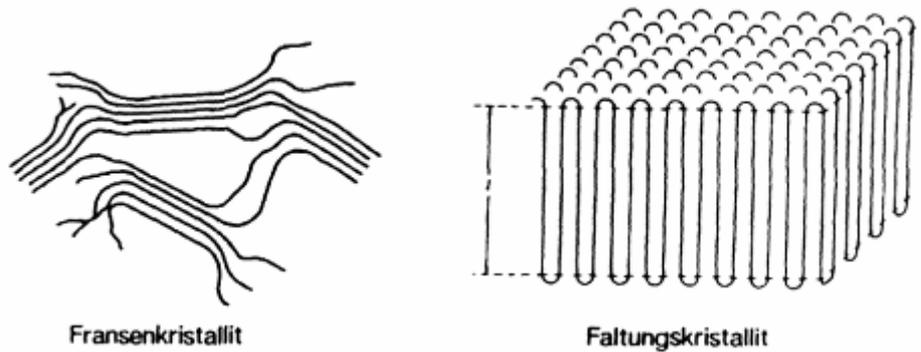


Abb. 1-5 Kristallmorphologien in Polymeren⁷⁴

Man unterscheidet drei unterschiedliche Rückfaltungstypen: benachbarte Rückfaltung mit scharfen und lockeren Falten sowie unregelmäßige Rückfaltung.

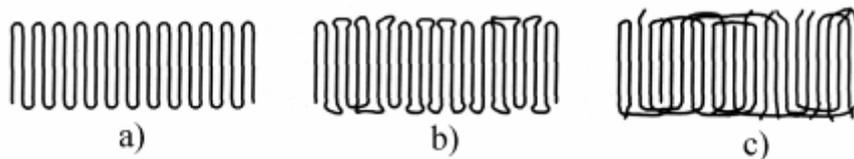


Abb. 1-6 Rückfaltungstypen in Polymerkristallen: a) benachbarte Rückfaltung mit scharfen, b) mit lockeren Falten; c) unregelmäßige Rückfaltung⁷⁵

In der Regel sind die Faltungsbögen unregelmäßig und enthalten auch längere Schlaufen und heraushängende Kettenenden; sie sind deshalb amorph.

Die überwiegende Mehrheit der synthetischen Polymere kristallisiert in Form von Faltungskristalliten. Fransenkristallite findet man vor allem bei nativen Faserpolymeren wie Zellulose und Proteinen. Die Kristallitgestalt ist allerdings auch für identische Materialien nicht einheitlich und kann sich beispielsweise durch starkes Verstrecken oder Tempern ändern. Die Dicke der Kristallamellen l in Faltungskristalliten hängt von den Kristalliationsbedingungen, vor allem von der Kristallisationstemperatur, genauer von der Unterkühlung ΔT , ab,

$$\Delta T = T_m^0 - T_c$$

Gl. 1-9

wobei T_m^0 die Gleichgewichtsschmelztemperatur und T_c die Kristallisationstemperatur sind. Die Schichtdicke l liegt üblicherweise in der Größenordnung von 5-50 nm und kann vor allem mit Streumethoden wie der Kleinwinkelröntgendiffraktometrie (SAXS) und bildgebenden Verfahren wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt werden. Die Kettenfaltung ist für Homopolymere ein metastabiler Zustand, der durch die kinetische Kontrolle

der Kristallisation hervorgerufen wird - thermodynamisch stabil sind hingegen voll gestreckte Ketten.

Die Konformation der Polymerketten innerhalb einer Faltenlamelle ist bei verschiedenen Polymeren unterschiedlich. Meist findet man planare all trans-Konformationen (zick-zack) oder Helices. Isotaktische Vinylpolymere kristallisieren in der Form einer Helix, während bei syndiotaktischen Vinylpolymeren die Konformation der Moleküle von der Größe des Substituenten abhängt. (Zur Bestimmung von Kristallstrukturen siehe Kap. 2.3.).

Teilkristalline Polymere zeigen unter dem Lichtmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren aufgrund von Doppelbrechung charakteristische Überstrukturen wie Kugel, Plättchen oder Fibrillen, deren Erhalt von den Kristallisationsbedingungen abhängen kann. Die überwiegende Mehrheit der Polymere bildet aus der Schmelze und aus konzentrierteren Lösungen kugelige Überstrukturen ($\varnothing \sim 5\text{-}100 \mu\text{m}$), sogenannte Sphärolithe^{76,77}. Sie entstehen aus einem an den Enden auseinandergespreizten Büschel an Einkristallamellen, an das sich weitere Faltungskristallite anlagern. Die so entstehenden radial verlaufenden Lamellen sind stark verästelt und besitzen amorphe Zwischenschichten.

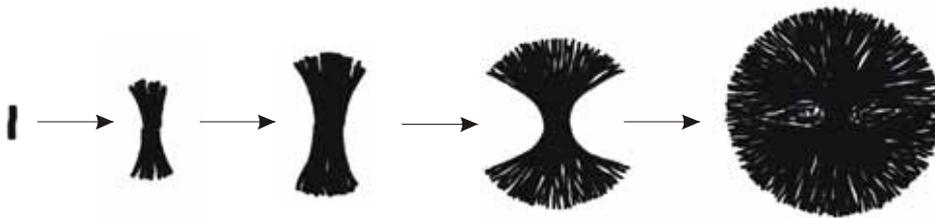


Abb. 1-7 die verschiedenen Stadien des Sphärolithwachstums⁷⁵

Die Bestimmung des Vorzeichens der Doppelbrechung und Röntgenuntersuchungen zeigen, daß die radialen Fibrillen aus rückgefalteten Lamellen bestehen, so daß die Polymerketten senkrecht zur radialen Richtung der Lamelle orientiert sind.

Sphärolithische Strukturen erkennt man im polarisierten Licht an einem charakteristischen Malteserkreuz, das durch die radiale optische Symmetrie der doppelbrechenden Polymere verursacht wird: Der Brechungsindex n_1 für Licht, das mit seinem elektrischen Vektor parallel zu den Lamellen polarisiert ist, unterscheidet sich vom Brechungsindex n_2 für Licht, das senkrecht zu den Lamellen polarisiert ist. Unter bestimmten Bedingungen verdrillen sich die Lamellen während ihres Wachstums periodisch, was unter dem Polarisationsmikroskop als kreisförmige Bänderung sichtbar wird.

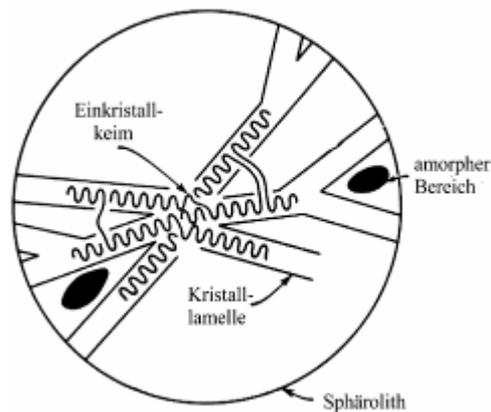


Abb. 1-8 schematische Darstellung der Kettenanordnung in einem Sphärolithen⁷⁸

1.2.2 Thermodynamische und kinetische Aspekte der Kristallisation

Die Kristallisation von Polymeren⁷⁹ läßt sich thermodynamisch nach folgender Gleichung beschreiben:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \text{Gl. 1-10}$$

Kristallisation erfolgt, sobald die Polymerschmelze unter ihren Schmelzpunkt T_m abgekühlt wird und die freiwerdende Enthalpie ΔH_m den durch Orientierung der Ketten in den kristallinen Strukturen auftretenden Entropieverlust ΔS_m überkompensiert. Für einen Gleichgewichtsprozeß gilt:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p \quad \text{Gl. 1-11}$$

Hier beschreibt ΔU die Änderung der inneren Energie, p ist der Druck und V das Volumen. Negative Werte von ΔH entstehen einerseits durch die Volumenverringerng aufgrund der höheren Packungsdichte der Moleküle im Kristall und andererseits durch die Abnahme der inneren Energie U , da die Ketten im Kristall die niedrigste potentielle Energie besitzen, was zu einer Minimierung der sterischen Überlappung führt. Solche thermodynamischen Betrachtungen sind allerdings nur anwendbar auf quasistatische Prozesse, d.h., auf Prozesse, die unendlich langsam ablaufen. Kristallisation erfolgt in der Regel - vor allem bei vielen technischen Prozessen - schnell und ist dann kinetisch kontrolliert. Dies ist auch der Grund für die unvollständige Kristallisation vieler Polymere, da wegen der hohen Molekulargewichte und der daraus resultierenden Verschlaufungen, sowie der vergleichsweise hohen Viskosität der

Schmelze der Transport von Molekülen zum Zentrum des Kristallwachstums verhindert wird⁸⁰.

Kristallisation wird nach der am weitesten akzeptierten Theorie (nach Hoffman und Lauritzen)⁸¹⁻⁸³ in die zwei Stufen Keimbildung und Kristallwachstum unterteilt. Die primäre Keimbildung kann homogen oder heterogen erfolgen. Unter homogener Keimbildung (sporadische Keimbildung) versteht man die spontane Aggregation von Polymerketten zu kristallähnlichen Gebilden, sogenannten Embryonen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes. Dieser Prozeß ist solange reversibel, wie eine gewisse kritische Größe der Aggregate nicht überschritten wird; andernfalls wachsen die Embryonen zunächst zu stabilen Keimen und schließlich zu Kristalliten weiter. Bei der wesentlich häufigeren heterogenen Keimbildung (simultane Keimbildung) lagern sich die Polymerketten an Fremdstoffen wie Staubpartikeln oder anderen Verunreinigungen an. Die weitere Anlagerung von Polymerketten an stabile Keime wird als sekundäre Keimbildung bezeichnet.

Kristallisation kann in einen primären und einen sekundären Prozeß unterteilt werden. Das Ende der primären Kristallisation ist erreicht, wenn das gesamte Volumen der Probe mit Kristalliten ausgefüllt ist. In einem anschließenden sekundären Prozeß setzt sich die Kristallisation langsam weiter fort; diese 'Nachkristallisation', während derer sich der Kristallinitätsgrad fortwährend erhöht, kann von Tagen bis zu Monaten dauern.

Das Wachstum der Kristallkeime kann in einer, zwei oder drei Dimensionen erfolgen, wobei stäbchen-, scheiben- oder kugelartige Überstrukturen entstehen. Das Wachstum der Keime kann anhand der Größenänderung mit der Zeit verfolgt werden. Der Radius r eines Sphäroliths wird bei konstanter Kristallisationstemperatur T_k linear mit der Zeit t größer.

$$r = k_w \cdot t$$

Gl. 1-12

k_w ist die Wachstumskonstante, die außer von der Art des Polymers vor allem von der Kristallisationstemperatur abhängt. Zwei gegenläufige Prozesse bewirken mit steigender Unterkühlung erst ein starkes Anwachsen der Geschwindigkeitskonstante k_w , die nach dem Durchlaufen eines Maximums bei weiterer Unterkühlung wieder kleiner wird. Einerseits wird die thermodynamisch treibende Kraft der Kristallisation mit abnehmender Temperatur stärker, was eine Beschleunigung der Kristallisation zur Folge hat. Andererseits steigt mit wachsender Unterkühlung die Viskosität der Schmelze an, so daß der Transport der Polymerketten zu den Wachstumspunkten erschwert wird.

1939 entwickelte Avrami eine Theorie, welche die Kristallisationsgeschwindigkeit der primären Kristallisation beschreibt⁸⁴.

$$X_t = 1 - \exp\{-k_A(t - t_0)^{n_A}\} \quad \text{Gl. 1-13}$$

Hier ist X_t der Kristallinitätsgrad zur Zeit t , n_A der Avrami-Exponent, der den Keimbildungs- (homogen bzw. heterogen) und den Wachstumsmechanismus (diffusionskontrolliert oder nicht) charakterisiert und k_A die Avrami-Konstante, die von der Dimensionalität der Überstruktur abhängige Geschwindigkeitskonstante⁸⁰. Für kugelförmige Kristallite gibt Gl. 1-13 den Ausdruck für die Avrami-Konstante k_A wieder.

$$k_A = \frac{4}{3} \pi \cdot \gamma \cdot k_w^3 \quad \text{Gl. 1-14}$$

k_A hängt von der Keimbildungsdichte γ und der Wachstumsgeschwindigkeit k_w ab. n_A und k_A können aus der Auftragung $\log\{-\ln(1 - X_t)\}$ gegen $\log(t - t_0)$ als Steigung und Achsenabschnitt erhalten werden.

Obwohl die Avrami-Theorie die Kristallisation von Polymeren phänomenologisch oftmals gut beschreibt, liefert sie keinerlei Erklärung für die molekularen Prozesse, die während der Keimbildung und des Kristallwachstums stattfinden.

Das Schmelzverhalten von Polymeren unterscheidet sich von demjenigen niedermolekularer Substanzen: Meist existiert kein scharfer Schmelzpunkt, sondern ein breites Schmelzintervall. Der Schmelzpunkt hängt von der Vorgeschichte des Polymers, vor allem von der Kristallisationstemperatur und von der Aufheizrate ab. Eine eindeutige Bestimmung des Schmelzpunktes erlaubt das Konzept des Gleichgewichtsschmelzpunktes T_m^0 nach Hoffman-Weeks⁸⁵. T_m^0 ist dabei definiert als die Schmelztemperatur eines makroskopisch perfekten Kristalls.

$$T_m = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) T_m^0 + \frac{1}{\gamma} T_c \quad \text{Gl. 1-15}$$

Hier beschreibt γ das Verhältnis zwischen der Lamellendicke und der Dicke des ersten Keimes bei der Kristallisationstemperatur T_c . Die Schmelztemperatur T_m ist für ein gegebenes Polymer stets höher als seine Kristallisationstemperatur, dabei ist der Zusammenhang zwischen T_m und T_c linear. Die Extrapolation der Auftragung T_m gegen T_c auf die Linie $T_m = T_c$ liefert den Gleichgewichtsschmelzpunkt T_m^0 .

1.2.3 Blockcopolymerer mit einem kristallisationsfähigen Block

In Blockcopolymeren mit einem kristallisationsfähigen Block wird die Ausbildung der Morphologie sowohl durch die Tendenz der Blöcke zur Mikrophasenseparation als auch durch die Kristallisation des kristallisationsfähigen Blockes bestimmt. Einerseits wird die Kristallisation durch die chemische Verknüpfung des teilkristallinen Blocks mit dem amorphen Block gestört, so daß die Kristallinitätsgrade in den kristallinen Bereichen der Blockcopolymerer oft deutlich unter denen der entsprechenden Homopolymerer liegen oder die Kristallisation sogar vollständig unterdrückt wird. Andererseits kann der Kristallisationsprozeß einen starken Einfluß auf die Morphologie ausüben; so kann eine vorhandene Morphologie eingefroren oder zerstört werden und bei nicht mikrophasengetrennten Systemen induziert die Kristallisation oftmals die Mikrophasenseparation.

Es gibt eine ganze Reihe Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von Zweiblockcopolymeren mit einem kristallinen und einem amorphen Block. Studiert wurden vor allem Blockcopolymerer aus Polystyrol und Polyethylenoxid⁸⁶⁻⁸⁹, Polyethylenoxid und Polyisopren⁹⁰, Polystyrol und Poly- ϵ -caprolacton⁹¹⁻⁹³, Polybutadien und Poly- ϵ -caprolacton^{94,95}, Polytetrahydrofuran und Polyisopren⁹⁶⁻⁹⁸ sowie Blockcopolymerer mit Polyethylen^{99,100} als kristallisierbarem Block.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß im Unterschied zu Homopolymeren in Blockcopolymeren die gefaltete Kettenkonformation in den Kristalllamellen des kristallinen Blocks aufgrund des sterischen Anspruchs des amorphen Blocks der stabile Gleichgewichtszustand ist (gleichmäßige Raumerfüllung). Dabei ist die Anzahl der Faltungen bei hinreichend hohem Molekulargewicht molekulargewichtsunabhängig, hängt jedoch stark von der thermischen Vorgeschichte (Temperaturbedingungen, Abkühlraten etc.) ab. Abb. 1-9 zeigt in vereinfachter Weise den Aufbau einer lamellaren Mikrophasenmorphologie in einem ABA-Dreiblockcopolymer mit einem kristallinen Block

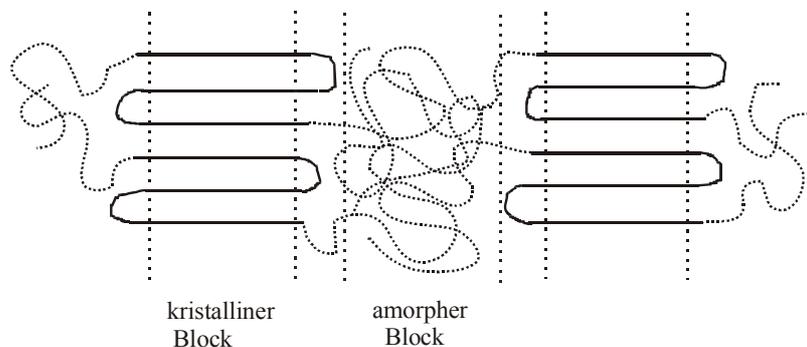


Abb. 1-9 Kettenfaltung in kristallin-amorphen ABA-Blockcopolymeren

Die Literatur zeigt, daß amorph-kristalline Blockcopolymerer lamellare Strukturen auch bei Zusammensetzungen bilden, bei denen amorphe Blockcopolymerer Zylinder- oder Kugelmorphologien bevorzugen. So werden selbst in Systemen mit nur 10-20 gew.-% des teilkristallinen Blocks oft noch lamellare Strukturen^{101,102} beobachtet.

Bei der überwiegenden Mehrheit der in der Literatur beschriebenen amorph-kristallinen Blockcopolymerer handelt es sich um AB-Zweiblock- bzw. um ABA-Dreiblockcopolymerer. Untersuchungen zu ABC-Dreiblockcopolymeren mit kristallisationsfähigem Block existieren kaum¹⁰³⁻¹⁰⁵. Auch gibt es im Unterschied zu amorphen Blockcopolymeren zum Phasenverhalten von amorph-kristallinen Blockcopolymeren vergleichsweise wenig theoretische Arbeiten¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

Da die letztendlich ausgebildeten Strukturen aus der Konkurrenz zwischen Mikrophasenseparation und Kristallisation resultieren, ist die Art der Probenpräparation in aller Regel von entscheidender Bedeutung. Bei der Untersuchung aus Lösung präparierter Proben spielt die Selektivität des Lösungsmittels eine noch größere Rolle als bei amorphen Blockcopolymeren^{109,97}. Bei aus der Schmelze präparierten Proben sind die Kristallisationstemperatur, die Geschwindigkeit, mit der abgekühlt wird und die Zeit, die getempert wird, aber auch die Glasübergangstemperaturen der amorphen Blöcke ausschlaggebend¹¹⁰.

1.3 Geladene Polymere

1.3.1 Polyelektrolyte

Unter Polyelektrolyten versteht man Polymere mit einer großen Anzahl ionisch dissoziierbarer Gruppen, die sich sowohl im Polymerrückgrat als auch in den Seitenketten befinden können¹¹¹. Typische Polyelektrolyte tragen an jeder Wiederholungseinheit eine Ladung. Je nach Art ihrer Dissoziation in Wasser unterscheidet man zwischen Polysäuren (anionische Polyelektrolyte), Polybasen (kationische Polyelektrolyte) und Polyampholyten¹¹². Polyelektrolyte sind aufgrund ihrer Ladungen im allgemeinen wasserlöslich; besitzen sie in ihrer chemischen Struktur außerdem noch einen hydrophoben Anteil (z.B. quaternisierte Polyvinylpyridine mit langer Alkylseitenkette), neigen sie im Wasser zur Mizellbildung (Kap 1.3.3). Wegen des daraus resultierenden emulgierenden Effekts werden sie als Polyseifen bezeichnet.

Polyelektrolyte unterscheiden sich in einigen wesentlichen Eigenschaften sowohl von ungeladenen Polymeren als auch von niedermolekularen Elektrolyten¹¹³.

Im Gegensatz zu ungeladenen Polymeren besitzen Polyelektrolyte ohne niedermolekularen Salzzusatz aufgrund der gleichnamigen Ladungen entlang des Polymerrückgrates eine wesentlich gestrecktere Kettenkonformation. Damit verbunden ist, besonders bei verdünnten Lösungen, eine völlig andere 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 in Lösung beobachtet wird (Abb. 1-10 b)).

Löst man einen Polyelektrolyten in Wasser, so sind die niedermolekularen Gegenionen aufgrund der hohen Ladungsdichte entlang des Polymerrückgrates nicht gleichmäßig in der Lösung verteilt, sondern verbleiben in enger Nachbarschaft zu den Ladungen an der Polymerkette Abb. 1-10 a)¹¹⁴.

Am Beispiel von Poly(meth)acrylsäure wurde auch gezeigt, daß die chemisch identische, niedermolekulare Säure deutlich stärker ist als die korrespondierende Polysäure. Außerdem wird die Abhängigkeit des pK_a -Wertes vom Dissoziationsgrad α beobachtet. Die 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 Entropieänderungen ab¹¹³. Eine Zugabe von niedermolekularem Salz bewirkt auch in diesem Fall eine Annäherung an das Verhalten ungeladener Polymere. Abb. 1-10 zeigt den Unterschied in der Kettenkonformation zwischen einer Polyelektrolytkette ohne Fremdsalzzusatz a) und mit zugesetztem Fremdsalz b).

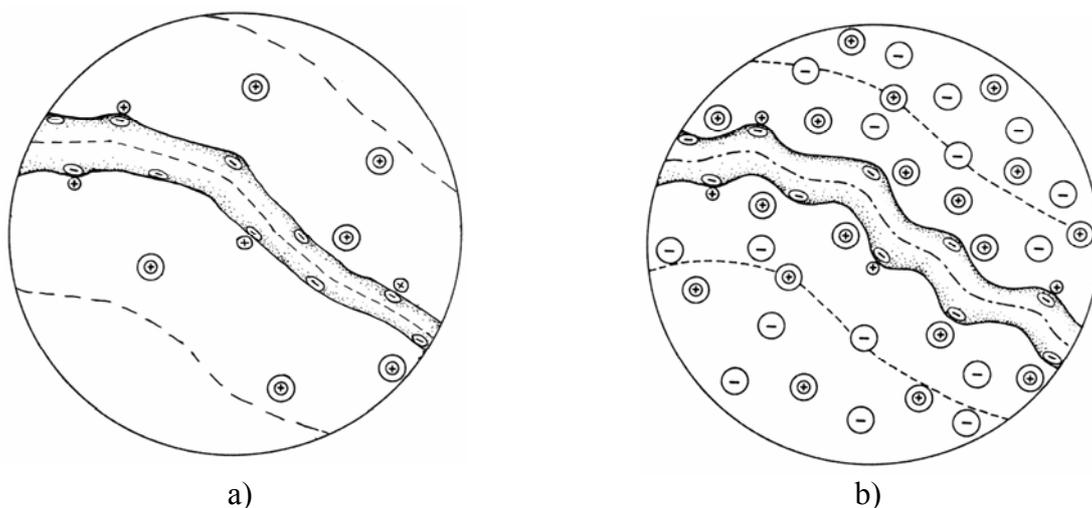


Abb. 1-10 Polyelektrolytkette ohne a) und mit b) niedermolekularen Salzzusatz

Deutlich erkennt man, daß die Kettenkonformation ohne Zusatz von Fremdsalz aufgrund der abstoßenden Ladungen entlang der Polymerkette wesentlich gestreckter ist als mit Fremdsalz-

zusatz, wo der Überschuss an niedermolekularen Gegenionen die abstoßenden Ladungen der Polymerkette abschirmt. Der Bereich um die Polymerkette herum, in dem sich die niedermolekularen Gegenionen aufgrund der elektrostatischen Anziehung aufhalten, sinkt bei Fremdsalzzusatz wegen der schwächeren apparenten Ladung der Polymerkette beträchtlich.

Hohe Konzentrationen an niedermolekularem Salz in der Polyelektrolytlösung führen zum 'Aussalzen' des Polyelektrolyten; es kommt zur Phasentrennung (Koazervatbildung). Die große Anzahl an Gegenionen schirmt die Ladungen entlang des Polymerrückgrates beträchtlich ab, so daß die Polymerkette weitgehend neutralisiert wird. Das Polymer wird deshalb in Wasser unlöslich und fällt als konzentrierte Gelphase aus.

1.3.2 Polyelektrolytkomplexe

Wenn Polyelektrolyte unterschiedlicher Ladung zusammengebracht werden, entsteht ein Polysalz oder Polyelektrolytkomplex (Symplex)¹¹⁵. Je nach Ladungsdichte, -verteilung, Stöchiometrie und Polymerisationsgrad kann der entstehende Komplex in Lösung bleiben, als phasentrenntes Koazervat vorliegen oder als Niederschlag ausfallen. Lösliche Komplexe werden immer dann gefunden, wenn eine Komponente im Unterschuss eingesetzt wird¹¹⁶ oder wenn die Polymerisationsgrade der Komponenten stark unterschiedlich sind¹¹⁷. Bei ähnlichen Molekulargewichten und vergleichbarer Stöchiometrie kommt es hingegen zur Präzipitation, da die gegensätzlich geladenen ionischen Gruppen der Polymerketten, die für die Wasserlöslichkeit verantwortlich sind, paarweise blockiert werden.

Die gebildeten Strukturen werden in erster Linie durch die elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt; jedoch sind auch Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- sowie hydrophobe Wechselwirkungen bedeutsam¹¹⁸. So unterscheidet man zwischen Polyelektrolytkomplexen aufgrund von ionischen Wechselwirkungen (Polymethacrylsäure – Polyvinylpyridin¹¹⁹), aufgrund von Wasserstoffbrücken (Polyacrylsäure – Polyvinylalkohol¹²⁰), Stereokomplexe aufgrund van-der-Waals'scher Bindungen (iso- und syndiotaktische Polyacrylsäure¹²¹) und Koordinationskomplexe (Akzeptorpolymere der Nitrophthalsäure – Donorpolymere aus Arylaminodiethanol-Polymeren¹²²). Die stöchiometrische Zusammensetzung solcher Komplexe ist unabhängig von der Stöchiometrie der Komponenten sowie unabhängig von den Ladungsdichten und der chemischen Natur des Polymerrückgrates in aller Regel 1:1. Die Komplexbildung ist ein kooperativer Prozeß, d.h., die Bildung eines Ionenpaares begünstigt wegen der engen Nachbarschaft die Bildung des nächsten, die Komplexbildung erfolgt sehr schnell und die endgültige Struktur wird aufgrund anschließend einsetzender Umorientierungsprozesse oft erst nach einiger Zeit erreicht. Die treibende Kraft der Komplexbildung ist die entropisch günstige Freisetzung der niedermolekularen Gegenionen.

Polyelektrolytkomplexe erhält man durch Zusammengeben von Lösungen der entsprechend unterschiedlich geladenen Polymere, durch Einstellen des isoelektrischen Punkts (i. e. p.) einer Lösung, die beide Komponenten enthält oder durch Matrizenpolymerisation eines Monomers entlang einer bereits bestehenden Polymerkette der entgegengesetzten Ladung¹²³.

1.3.3 Amphiphile Blockcopolymeren¹²⁴

Unter amphiphilen Blockcopolymeren versteht man Blockcopolymeren mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Block. Aufgrund der stark unterschiedlichen Lösungseigenschaften der beiden Blöcke assoziieren solche Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln oberhalb einer kritischen Konzentration (CMC = ‚critical micelle concentration‘) zu Multimeren; in der Regel bilden sich kugelförmige Mizellen. Man unterscheidet zwei Grenzfälle der Strukturbildung, die geschlossene und die offene Assoziation¹²⁵. Bei der geschlossenen Assoziation befinden sich N Unimere im Gleichgewicht mit dem entsprechenden N -mer; die offene Assoziation ist ein konsekutiver Prozeß, bei dem ein Gleichgewicht zwischen dem $(N-1)$ -meren und dem N -meren besteht. Die Uneinheitlichkeit dieser Mizellen ist in der Regel sehr gering, die Anzahl der an einer Mizelle beteiligten Moleküle beträgt zwischen 20 und mehreren 100¹²⁶. Je nach relativer Länge der Blöcke beschreibt man die Mizellform als sternförmig (star micelles) oder als ‚kurzhaarig‘ (crew-cut micelles). Abb. 1-11 zeigt die beiden Mizelltypen.

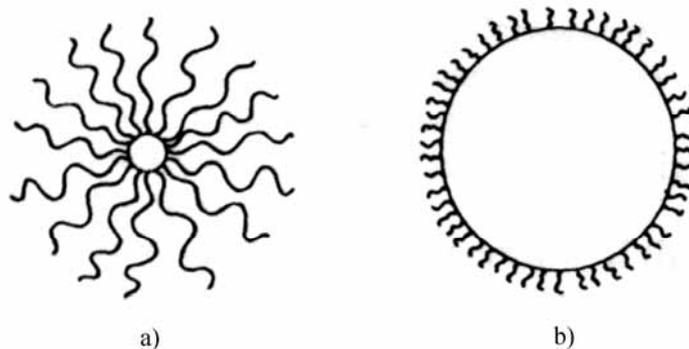


Abb. 1-11 verschiedene Mizellarten: a) Sternmizellen, b) Kurzhaarmizellen¹²⁸

Grund der Aggregation ist hier genau wie bei der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren im Feststoff die hohe Unverträglichkeit der einzelnen Blöcke (Kap. 1.1). Solche Systeme befinden sich in der Regel im super strong segregation limit (SSSL)²¹, d.h., im Mizellkern befinden sich nur A-Blöcke, die Korona besteht ausschließlich aus lösungsmittelgequollenen B-Blöcken und im Restlösungsmittel befinden sich keine Blockcopolymerketten.

Ionische Blockcopolymeren¹²⁷ liegen dann vor, wenn einer der Blöcke ionische Ladungen trägt; hier unterscheidet man zwischen Blockpolyelektrolyten und Blockionomeren^{128,129}. Bei Blockpolyelektrolyten bildet der ungeladene, hydrophobe Block den Mizellkern und der geladene Block die Korona, d.h., die Eigenschaften der Mizelle werden in erster Linie durch die elektrostatischen Wechselwirkungen in der Korona und zwischen den Mizellen bestimmt. In Blockionomeren besteht der Mizellkern aus dem geladenen Block und die Korona aus dem hydrophoben Block. Hier bestimmen kurzreichweitige Wechselwirkungen im Kern die Eigenschaften der Mizelle. In Anlehnung an niedermolekulare Seifen und Tenside bezeichnet man diese Art der Mizellen als invers. Dasselbe Blockcopolymer kann also je nach Lösungsmittel sowohl als Blockpolyelektrolyt wie auch als Blockionomer vorliegen¹²⁸.

Im Unterschied zu Tensidmizellen ist der Austausch zwischen Einzelketten in der Lösung und Ketten in der Mizelle sehr langsam und die CMC oftmals extrem niedrig. Vor allem dann, wenn der kernbildende Block seinen Glaspunkt über der Meßtemperatur hat, können die Mizellen als ‚eingefroren‘ betrachtet werden, d.h., es ist kein dynamisches Gleichgewicht zwischen Einzelketten und Mizelle detektierbar¹²⁹.

Die am meisten untersuchten nichtionischen, amphiphilen Zweiblockcopolymeren bestehen aus Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid¹³⁰⁻¹³². Frühe Untersuchungen an Zweiblockcopolymeren aus einem (potentiell) ladungstragenden und einem hydrophoben Block fanden vor allem an Systemen aus Polystyrol-*block*-Poly(vinylpyridin)/Poly(vinylpyridinium) Salzen¹³³⁻¹³⁶ und Polystyrol-*block*-Polymethacrylsäure/Polyacrylsäure^{126,134,138-141} statt. Später folgten Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat)-*block*-Polymethacrylat¹⁴², Polyvinylpyridin-*block*-Polyethylenoxid¹⁴³ sowie Polymethylmethacrylat-*block*-Polyacrylsäure/-methacrylsäure^{144,145}. Zweiblockcopolymeren mit zwei ionischen Blöcken wurden an Systemen aus Polystyrolsulfonat-*block*-Poly(vinylpyridinium) Salzen¹⁴⁶, Polyacrylsäure/-methacrylsäure-*block*-Polyvinylpyridin^{147,148} und Polymethacrylsäure-*block*-Poly(vinylpyridinium) Salzen¹⁴⁹⁻¹⁵¹ untersucht.

Wegweisende theoretische Arbeiten zum Verhalten amphiphiler Zweiblockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln stammen von de Gennes¹⁵², Leibler/Orland/Wheeler¹⁵³ sowie von Noolandi et al.^{154,155}. Viele wichtige Impulse zur Berechnung von Mizellgröße^{156,157}, -form und -größenverteilung¹⁵⁸, Assoziationszahl, Bestimmung von CMCs sowie zum Verständnis der Abhängigkeiten dieser Größen von Molekulargewicht, der Zusammensetzung, des Lösungsmittels und der Temperatur¹⁵⁹ kommen aus dem verwandten Gebiet der Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren (Kap. 1.1).

Seit einiger Zeit wird die Abhängigkeit der Assoziation amphiphiler Zweiblockcopolymeren vom Molekulargewicht, vom pH-Wert der Lösung und vom Zusatz niedermolekularer Elektrolyte in selektiven Lösungsmitteln eingehend untersucht. Förster et al.¹⁵⁸ finden für stark unverträgliche Zweiblockcopolymeren folgende Abhängigkeit der Aggregationszahl Z von den

Polymerisationsgraden N_A und N_B des kernbildenden (A) und des koronabildenden (B) Blocks.

$$Z \sim N_A^2 \cdot N_B^{-0.8}$$

Gl. 1-16

Eisenberg et al. beschreiben für stark asymmetrische Systeme aus Polystyrol-*block*-Polyacrylsäure^{160,161} und Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid^{131,161} das Auftreten verschiedenster Aggregate nur in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Zweiblockcopolymeren. So finden sie beispielsweise mit abnehmendem Anteil des (deutlich längeren) Polyethylenoxidblocks 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 der selben Lösung vor.

Die gleichen Strukturen können bei einem einzigen Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid-Zweiblock in DMF/Wasser-Mischungen durch Variation der Lösungsmittelanteile hervorgerufen werden¹³². Ebenso führt der Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten¹⁶², sowie die Änderung des pH-Wertes^{136,162} der Lösungen zu vielfältigen Änderungen der Assoziatmorphologie.

Untersuchungen zum Lösungsverhalten amphiphiler ABC-Dreiblockcopolymeren findet man in der Literatur kaum.

Patrickios et al. synthetisierten über Gruppentransferpolymerisation Dreiblockcopolymeren aus 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure¹⁶³ mit unterschiedlicher Sequenzabfolge und untersuchten die pH-abhängige Löslichkeit, das Titrationsverhalten und die isoelektrischen Punkte. Allerdings betrug die Molekulargewichte der untersuchten Blockpolyampholyte in der Regel nicht mehr als 4000 g/mol.

Kříž et al.¹⁶⁴ untersuchten ebenfalls Dreiblockcopolymeren aus Methacrylaten, in diesem Fall aus 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure. Durch Lichtstreuung, NMR und SANS konnten sie beweisen, daß die von diesen Dreiblockcopolymeren gebildeten Mizellen in D₂O aus drei Schichten (Polyethylhexylacrylat bildet den inneren Mizellkern, Polymethylmethacrylat dessen äußere Schicht und Polymethacrylsäure die Corona) bestehen.

Patrickios et al. untersuchten auch kationisch synthetisierte ABC-Dreiblockcopolymeren aus Methylvinylether, Ethylvinylether und Methyltriethylenglykolvinylother mit unterschiedlicher Sequenzabfolge¹⁶⁵. Sie fanden Unterschiede in der Mizellbildung und im Trübungspunkt in Abhängigkeit von der Sequenz.

Stadler et al.¹⁶⁶ untersuchten die pH-abhängige Bildung des Polyelektrolytkomplexes an Polystyrol-*block*-Poly(2-vinylpyridin)-*block*-Polymethacrylsäure-Dreiblockcopolymeren mittels Titration und FTIR-Spektroskopie.

Eisenberg et al.¹⁶⁷ fanden Übergänge zwischen verschiedenen Assoziatformen in Lösung auch für ABC-Dreiblockcopolymere aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyacrylsäure in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Zugabe unterschiedlicher Mengen Wasser.

1.4 Motivation und Aufgabenstellung

5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprene (IUPAC: *N,N*-Dialkyl-2-methylen-3-buten-1-amine) sind eine relativ neue¹⁶⁸ und wenig untersuchte Monomerklasse, welche die Eigenschaften von Dienen mit denen von Aminen verbindet. 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprene können nach einer von Morschhäuser¹⁶⁹ entwickelten Syntheseroute einfach und sauber hergestellt werden, sind als Diene anionisch polymerisierbar und besitzen aufgrund der Doppelbindung und der Aminfunktion zwei Orte, an denen polymeranaloge Umsetzungen (Vernetzung, Quaternisierung) möglich sind. Im Unterschied zu anderen anionisch polymerisierbaren Aminen (im wesentlichen 2- und 4-Vinylpyridin, 4-Vinylbenzyl-dimethylamin und 2-Dimethylaminoethylmethacrylat) liegen die Glaspunkte von Poly[5-(*N,N*-dialkylamino)-isoprenen] deutlich unterhalb Raumtemperatur.

Bisher lag der Schwerpunkt der Untersuchungen von PDMAi vor allem auf der kinetischen Seite; so wurde das Polymerisations¹⁷¹- sowie das Copolymerisationsverhalten mit Butadien¹⁶⁹, Isopren¹⁷², Styrol¹⁷¹ und anderen 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprenen studiert. Auch die Änderung der Kautschukeigenschaften beim Einpolymerisieren kleiner Mengen 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprene als polare Additive in Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR) ist eingehend untersucht worden^{169,170}. Systematische Untersuchungen von Blockcopolymeren mit PDMAi-Block gibt es bisher nicht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch sequentielle, anionische Polymerisation ABC-Dreiblockcopolymere aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (DMAi), Styrol (S) und *tert*-Butylmethacrylat (tBMA) (PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA) synthetisiert werden. Hierfür ist es zum einen erforderlich, die genauen Polymerisationsbedingungen für die Polymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren in Toluol zu erarbeiten, zum anderen müssen geeignete Bedingungen für den Wechsel auf Styrol sowie für die Polymerisation des *tert*-Butylmethacrylats gefunden werden. Nach Erarbeitung einer Syntheseroute sollen (PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA)-Dreiblockcopolymere verschiedener Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt und charakterisiert werden. Hier steht vor allem das thermische und morphologische Verhalten im Vordergrund.

Da in der Vergangenheit vor allem das Polymerisations- und Copolymerisationsverhalten der 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isoprene im Mittelpunkt des Interesses stand¹⁶⁹⁻¹⁷⁷, sind andere Charakteristika von PDMAi-Homopolymeren nicht immer detailliert untersucht worden. Zum

vollen Verständnis der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren ist die Kenntnis der entsprechenden Eigenschaften der PDMAi jedoch oftmals Voraussetzung. Deshalb sollen auch einige PDMAi-Homopolymere synthetisiert und umfassend charakterisiert werden.

Hydrolyse der (PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA)-Dreiblockcopolymeren liefert Systeme aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (DMAi), Styrol (S) und Methacrylsäure (MAA), die einen hydrophoben Mittelblock aus Polystyrol besitzen, sowie einen sauren und einen basischen Endblock. Hier soll die pH-Abhängigkeit der Eigenschaften dieser Systeme in Lösung und im Feststoff untersucht werden. Im Feststoff ist zu klären, in wie weit die Morphologien in diesen Systemen durch den pH-Wert beeinflussbar sind und ob es am isoelektrischen Punkt zur Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes unter Mischung der Endblöcke kommt. In Lösung interessiert vor allem die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit und die Strukturbildung in Lösung.

Außerdem soll zusätzlich zur Verseifung des PtBMA-Blocks der aminhaltige Block quaternisiert und damit eine positive Ladung am Stickstoff festgeschrieben werden. So gelangt man zu Dreiblockcopolymeren aus Trimethyl-isopren-ammonium (IUPAC: Trimethyl-(2-methylen-3-butenyl)-ammonium, Styrol und Methacrylsäure, die ebenfalls auf die pH-Abhängigkeit ihrer Eigenschaften hin untersucht werden sollen.

Literatur

- ¹ Hiemenz, P. C.; Polymer Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York 1984
- ² Noshay, A.; McGrath, J. E.; *Block Copolymers; Overview and Critical Survey*, Academic Press Inc., New York 1987
- ³ Quirk, R. P.; Kinning, D. J.; Fetters, L. J.; *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 7, S. 1, Pergamon Press, Elmsford 1989
- ⁴ Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 525 (1990)
- ⁵ Sakurai, S.; *Trends in Polym. Sci.* 3, 90 (1995)
- ⁶ Sakurai, S.; *Trends in Polym. Sci.* 5, 210 (1997)
- ⁷ Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953
- ⁸ Sperling, L. H. in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 9, S. 760, John Wiley & Sons, New York 1986
- ⁹ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; *Macromolecules* 9, 879 (1976)
- ¹⁰ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; *Macromolecules* 11, 960 (1978)
- ¹¹ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; *Macromolecules* 13, 994 (1980)
- ¹² Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* 87, 697 (1987)
- ¹³ Mayes, A. M.; Olvera de la Cruz, A.; *J. Chem. Phys.* 85, 4670 (1991)
- ¹⁴ Leibler, L.; *Macromolecules* 14, 727 (1981)
- ¹⁵ Meier, D. J.; *J. Polym. Sci.* C26, 81 (1969)
- ¹⁶ Helfand, E.; *Macromolecules* 8, 552 (1975)
- ¹⁷ Hong, K. M.; Noolandi, J.; *Macromolecules* 14, 727 (1981)
- ¹⁸ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; in: *Developments in Block Copolymers*, Goodman, I. (ed.), Vol. 1, S. 99, Applied Science Publishers, New York 1982
- ¹⁹ Semenov, A. N.; *Sov. Phys. JETP* 61, 733 (1985)
- ²⁰ Ohta, T.; Kawasaki, K.; *Macromolecules* 19, 2621 (1986)
- ²¹ Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R.; Doi, M.; *Macromolecules* 26, 3601 (1993)
- ²² Matsen, M. W.; Bates, F. S.; *Macromolecules* 29, 1091 (1996)
- ²³ Hadjuk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* 27, 4063 (1994)
- ²⁴ Avgeropoulos, A.; Dair, B. J.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* 30, 5634 (1997)
- ²⁵ Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* 19, 215 (1986)
- ²⁶ Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Fetters, L. J.; Handlin jr., D. L.; *Macromolecules* 19, 1288 (1986)
- ²⁷ Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Martin, D. C.; Handlin jr.; D. L.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* 19, 2197 (1986)
- ²⁸ Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T.; *Macromolecules* 20, 1651 (1987)
- ²⁹ Hamley, I. W.; Koppi, K. A.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; *Macromolecules* 26, 5959 (1993)

- ³⁰ Förster, S.; Khandpur, A. K.; Zhao, J.; Bates, F. S.; *Macromolecules* **27**, 6922 (1994)
- ³¹ Khandpur, A. K.; Förster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K.; *Macromolecules* **28**, 8796 (1995)
- ³² Hajduk, D. A.; Takenouchi, H.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S.; Vigild, M. E.; Almdal, K.; *Macromolecules*, **30**, 3788 (1997)
- ³³ Inoue, T.; Soen, T.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *J. Polym. Sci. A2-7*, 1283 (1969)
- ³⁴ Inoue, T.; Soen, T.; Kawai, H.; Fukatsu, M.; Kurata, M.; *J. Polym. Sci. B* **6**, 75 (1968)
- ³⁵ Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Macromolecules* **15**, 274 (1982)
- ³⁶ Isono, Y.; Tanisugi, H.; Endo, K.; Fujimoto, T.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Macromolecules* **16**, 5 (1983)
- ³⁷ Miyaki, Y.; Iwata, M.; Fujita, Y.; Tanisugi, H.; Isono, Y.; Fujimoto, T.; *Macromolecules* **17**, 1907 (1984)
- ³⁸ Takahashi, S.; Matsumura, K.; Toda, M.; Fujimoto, T.; Hasegawa, H.; Miyaki, Y.; *Polym. J.* **18**, 41 (1986)
- ³⁹ Merrett, F. M.; *J. Polym. Sci.* **24**, 467 (1957)
- ⁴⁰ Price, C.; Woods, D.; *Europ. Polym. J.* **9**, 827 (1973)
- ⁴¹ Cowie, J. M. G; in: *Developments in Block Copolymers*, Vol. 2, Goodman, I. (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, New York 1985
- ⁴² Barton, A. F. M.; *Handbook of Polymeric-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boston 1990
- ⁴³ van Krevelen, D. W.; *Properties of Polymers*, 3rd ed., S. 213, Elsevier, Amsterdam 1990
- ⁴⁴ Hildebrand, J. H.; Scott, R. L.; *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp. New York 1950
- ⁴⁵ Orwoll, R.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 15, S. 380, John Wiley and Sons, New York 1989
- ⁴⁶ Lewis, P. R.; Price, C.; *Polymer* **12**, 258 (1971)
- ⁴⁷ Hong, K. M.; Noolandi, J.; *Polym. Commun.* **25**, 265 (1984)
- ⁴⁸ Spontak, R. J.; Williams, M. C.; *J. Polym. Sci. B* **28**, 1379 (1990)
- ⁴⁹ Dobrynin, A. V.; Leibler, L.; *Macromolecules* **30**, 4756 (1997)
- ⁵⁰ Gerberding, K.; Heinz, G.; Heckmann, W.; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1**, 221 (1980)
- ⁵¹ Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules* **25**, 5408 (1992)
- ⁵² Mogi, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules* **25**, 5412 (1992)
- ⁵³ Mogi, Y.; Nomura, M.; Kotsuji, H.; Ohnishi, K.; Matsushita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules* **27**, 6755 (1994)
- ⁵⁴ Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; Goncalves, M. D.; *Macromolecules* **26**, 2636 (1993)
- ⁵⁵ Lyatskaya, Y. V.; Birshtein, T. M.; *Polymer* **36**, 975 (1995)
- ⁵⁶ Matsushita, Y.; Choshi, H.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M.; *Macromolecules* **13**, 1035 (1980)
- ⁵⁷ Matsushita, Y.; Yamada, K.; Hattori, T.; Fujimoto, T.; Sawada, Y.; Nagasawa, M.; Matsui, C.; *Macromolecules* **16**, 10 (1983)
- ⁵⁸ Arai, K.; Kotada, T.; Kitano, Y.; Yoshimura, K.; *Macromolecules* **13**, 457 (1980)
- ⁵⁹ Arai, K.; Kotada, T.; Kitano, Y.; Yoshimura, K.; *Macromolecules* **13**, 1670 (1980)
- ⁶⁰ Kudose, I.; Kotaka, T.; *Macromolecules* **17**, 2325 (1984)

- ⁶¹ Auschra, C.; Stadler, R.; *Macromolecules* **26**, 2171 (1993)
- ⁶² Beckmann, J.; Auschra, C.; Stadler, R.; *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 67 (1994)
- ⁶³ Krappe, U.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I.; *Macromolecules* **28**, 4558 (1995)
- ⁶⁴ Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz, V.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1051 (1997)
- ⁶⁵ Breiner, U.; Krappe, U.; Thomas, E. L.; Stadler, R.; *Macromolecules* **31**, 135 (1998)
- ⁶⁶ Jung, K.; Dissertation, Mainz 1996
- ⁶⁷ Jung, K.; Abetz, V.; Stadler, R.; *Macromolecules* **29**, 1076 (1996)
- ⁶⁸ Riess, G.; Schlienger, M.; Marti, S.; *J. Macromol. Sci. B* **17**, 355 (1980)
- ⁶⁹ Mogi, Y.; Mori, K.; Kotsuji, H.; Matsushita, Y.; Noda, I.; Han, C.; *Macromolecules* **26**, 5169 (1993)
- ⁷⁰ Nakazawa, H.; Ohta, T.; *Macromolecules* **26**, 5503 (1993)
- ⁷¹ Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L.; *Macromolecules* **28**, 3080 (1995)
- ⁷² Zheng, W.; Wang, Z.-G.; *Macromolecules* **28**, 7215 (1995)
- ⁷³ Abetz, V.; Stadler, R.; Leibler, L.; *Polym. Bull.* **37**, 135 (1996)
- ⁷⁴ Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H.; *Makromolekulare Chemie*, S.293, Birkhäuser Verlag, Basel 1993
- ⁷⁵ Tieke, B.; *Makromolekulare Chemie*, VCH, Weinheim, 1997
- ⁷⁶ Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects*, Vol. 1, S. 313, Academic Press, New York 1973
- ⁷⁷ Bassett, D. C.; *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press 1981
- ⁷⁸ Odian G. in: *Principles of Polymerization*, S. 27, John Wiley & Sons, New York 1991
- ⁷⁹ Miller, R. L.; in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 4, S. 449, John Wiley & Sons, New York 1966
- ⁸⁰ Gedde, U. W.; *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London 1995
- ⁸¹ Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D.; *J. Res. Nat. Bur. St. A* **64**, 73 (1960)
- ⁸² Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I.; in: *Treatise on Solid State Chemistry*, Bd. 3, Kap. 7, S.497, Hannay, N. B. (ed.), Plenum Press, New York, 1976
- ⁸³ Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; *Macromolecules* **21**, 3038 (1988)
- ⁸⁴ Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Vol. 2; Academic Press, New York 1976
- ⁸⁵ Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Melting*, Vol. 3, S. 33, Academic Press, New York 1976
- ⁸⁶ Lotz, B.; Kovacs, A. J.; Bassett, G. A.; Keller, A.; *Kolloid-Z., Z. Polym.* **209**, 97 (1966)
- ⁸⁷ Lotz, B.; Kovacs, A. J.; *Kolloid-Z., Z. Polym.* **209**, 115 (1966)
- ⁸⁸ Gervais, M.; Gallot, B.; *Makromol. Chem.* **178**, 1577 (1977)
- ⁸⁹ Gervais, M.; Gallot, B.; *Makromol. Chem.* **180**, 2041 (1979)
- ⁹⁰ Hirara, E.; Ijitsu, T.; Soen, T.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Polymer* **16**, 249 (1975)
- ⁹¹ Herman, J.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; Gervais, M.; Gallot, B.; *Makromol. Chem.* **182**, 997 (1981)
- ⁹² Heuschen, J.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; *J. Polym. Sci. B* **27**, 523 (1989)
- ⁹³ Nojima, S.; Tanaka, H.; Rohandi, A.; Sasaki, S.; *Polymer* **39**, 1727 (1998)

- ⁹⁴ Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T.; *Macromolecules* **25**, 2237 (1992)
- ⁹⁵ Nojima, S.; Nakano, H.; Takahashi, Y.; Ashida, T.; *Polymer* **35**, 3479 (1994)
- ⁹⁶ Ishikawa, S.; Ishizu, K.; Fukutomi, T.; *Eur. Polym. J.* **28**, 1219 (1992)
- ⁹⁷ Ishikawa, S.; Sasaki, S.; Fukutomi, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 509 (1993)
- ⁹⁸ Ishikawa, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1709 (1994)
- ⁹⁹ Ryan, A. J.; Hamley, I. W.; Bras, W.; Bates, F. S.; *Macromolecules* **28**, 3860 (1995)
- ¹⁰⁰ Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Bates, F. S.; Ryan, A. J.; *Polymer* **39**, 1429 (1998)
- ¹⁰¹ Unger, R.; Beyer, D.; Donth, E.; *Polymer* **32**, 3305 (1991)
- ¹⁰² Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* **26**, 4640 (1993)
- ¹⁰³ Balsamo, V.; v. Gyldenfeldt, F.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 1159 (1996)
- ¹⁰⁴ Balsamo, V.; v. Gyldenfeldt, F.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3317 (1996)
- ¹⁰⁵ Floudas, G.; Reiter, G.; Lambert, O.; Dumas, P.; *Macromolecules* **31**, 7279 (1998)
- ¹⁰⁶ DiMarzio, E. A.; Guttman, C. M.; Hoffman, J. D.; *Macromolecules* **13**, 1194 (1980)
- ¹⁰⁷ Whitmore, M. D.; Noolandi, J.; *Macromolecules* **21**, 1482 (1988)
- ¹⁰⁸ Vilgis, T.; Halperin, A.; *Macromolecules* **24**, 2090 (1991)
- ¹⁰⁹ Short, J. M.; Crystal, R. G.; *Appl. Polym. Symp.* **16**, 137 (1971)
- ¹¹⁰ Cohen, R. E.; Cheng, P.-L.; Douzinas, K.; Kofinas, P.; Berney, C. V.; *Macromolecules* **23**, 324 (1990)
- ¹¹¹ Römpp Lexikon der Chemie, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1999
- ¹¹² Budd, P. M.; in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1, S. 215, Pergamon Press, New York 1989
- ¹¹³ Armstrong, R. W.; Strauss, U. P.; in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, S 781, Interscience Publishers, New York 1969
- ¹¹⁴ Förster, S.; Schmidt, M.; *Adv. Polym. Sci.* **120**, 51 (1995)
- ¹¹⁵ Smid, J.; Fish, D.; in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 11, S. 720, John Wiley & Sons, New York 1986
- ¹¹⁶ Tsuchida, E.; *J. Polym. Sci. A-1* **10**, 3397 (1972)
- ¹¹⁷ Tsuchida, E.; Osada, Y.; Ohno, H.; *J. Macromol. Sci.* **B17**, 683 (1980)
- ¹¹⁸ Phillip, B.; Dawydoff, W.; Linow, K.-J.; *Z. Chem.*, **22**, 1 (1982)
- ¹¹⁹ Abe, K.; Senoh, S.; *J. Polym. Sci.* **A-24**, 3461 (1986)
- ¹²⁰ Abe, K.; Koide, M.; Tsuchida, E.; *Macromolecules* **10**, 1259 (1977)
- ¹²¹ Liu, H. L.; Liu, K. L.; *Macromolecules* **1**, 157 (1968)
- ¹²² Sulzberg, I.; Cotter, R. J.; *J. Polym. Sci.* **A-8**, 2747 (1970)
- ¹²³ Bekturov, E. A.; Bimendina, L. A.; *Adv. Polym. Sci.* **41**, 99 (1981)
- ¹²⁴ Price, C.; in: *Developments in Block Copolymers*, Goodman I. (ed.), Vol. 2, S. 39, Elsevier Applied Science Publishers, New York 1985
- ¹²⁵ Elias, H.-G.; Bareiss, R.; *Chimia* **21**, 53 (1967)
- ¹²⁶ Tuzar, Z.; Kratochvil, P.; Prochazka, K.; Munk, P.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **58**, 2362 (1993)
- ¹²⁷ Selb, J.; Gallot, Y.; in: *Developments in Block Copolymers*, Goodman, I. (ed.), Vol. 2, S. 27, Elsevier Applied Science Publishers, New York 1985
- ¹²⁸ Eisenberg, A.; Rinaudo, M.; *Polym. Bull.* **24**, 671 (1990)

- ¹²⁹ Moffitt, M. ; Khougaz, K.; Eisenberg, A.; *Acc. Chem. Res.* 29, 95 (1996)
- ¹³⁰ Xu, R.; Winnik, M. A.; Hallett, F. R.; Riess, G.; Croucher, M. D.; *Macromolecules* 24, 87 (1991)
- ¹³¹ Yu, K.; Eisenberg, A.; *Macromolecules*, 29, 6359 (1996)
- ¹³² Yu, K.; Eisenberg, A.; *Macromolecules*, 31, 3509 (1998)
- ¹³³ Ishizu, K.; Kashi, Y.; Fukutomi, T.; Kakurai, T.; *Makromol. Chem.* 183, 3099 (1982)
- ¹³⁴ Nguyen, D.; Varshney, S. K.; Williams, C. E.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 27, 5086 (1994)
- ¹³⁵ Antonietti, M.; Heinz, S.; Schmidt, M.; Rosenauer, C.; *Macromolecules* 27, 3276 (1994)
- ¹³⁶ Shen, H.; Zhang, L.; Eisenberg, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 121, 2728 (1999)
- ¹³⁷ Esselink, F. J.; Dormidontova, E.; Hadziioannou, G.; *Macromolecules* 31, 2925 (1998)
- ¹³⁸ Desjardins, A.; van de Ven, T. G. M.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 25, 2412 (1992)
- ¹³⁹ Khougaz, K.; Nguyen, D.; Williams, C. E.; Eisenberg, A.; *Can. J. Chem.* 73, 2086 (1995)
- ¹⁴⁰ Khougaz, K.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 29, 3937 (1996)
- ¹⁴¹ Zhang, L.; Shen, H.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 30, 1001 (1997)
- ¹⁴² Baines, F. L.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; *Macromolecules* 29, 3416 (1996)
- ¹⁴³ Martin, T. J.; Procházka, K.; Munk, P.; Webber, S. E.; *Macromolecules* 29, 6071 (1996)
- ¹⁴⁴ Kříž, J.; Masař, B.; Doskočilová, D.; *Macromolecules*, 30, 4391 (1997)
- ¹⁴⁵ Saunders, B. R.; Crowther, H. M.; Vincent, B.; *Macromolecules* 30, 482 (1997)
- ¹⁴⁶ Varoqui, R.; Tran, Q.; Pefferkorn, E.; *Macromolecules* 12, 831 (1979)
- ¹⁴⁷ Briggs, N. P.; Budd, P.; Price, C.; *Eur. Polym. J.* 28, 739 (1992)
- ¹⁴⁸ Kamachi, M.; Kurihara, M.; Stille, J. K.; *Macromolecules* 2, 161 (1972)
- ¹⁴⁹ Kurihara, M.; Kamachi, M.; Stille, J. K.; *J. Polym. Sci.* A-11, 587 (1973)
- ¹⁵⁰ Bekrurov, E. A.; Frolova, V. A.; Kudaibergenov, S. E.; *Makromol. Chem.* 191, 457 (1990)
- ¹⁵¹ Bekrurov, E. A.; Kudaibergenov, S. E.; Khamzamulina, R. E.; Frolova, V. A.; Nurgalieva, D. E.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 13, 225 (1992)
- ¹⁵² de Gennes, P. G.; in: *Solid State Physics*, Liebert, J. (ed.), Suppl. 14, S. 1, Academic Press, New York 1978)
- ¹⁵³ Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C.; *J. Chem. Phys.* 79, 3550 (1983)
- ¹⁵⁴ Noolandi, J.; Hong, M. H.; *Macromolecules* 16, 1443 (1983)
- ¹⁵⁵ Whitmore, D.; Noolandi, J.; *Macromolecules* 18, 657 (1985)
- ¹⁵⁶ Zhang, L.; Barlow, J.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 28, 6055 (1995)
- ¹⁵⁷ Shusharina, N. P.; Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R.; *Macromolecules* 29, 3167 (1996)
- ¹⁵⁸ Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M.; *J. Chem. Phys.* 104, 9956 (1996)
- ¹⁵⁹ Nagarajan, R.; Ganesh, K.; *J. Chem. Phys.* 90, 5843 (1989)
- ¹⁶⁰ Zhang, L.; Eisenberg, A.; *Science*, 268, 1728 (1995)
- ¹⁶¹ Yu, K.; Zhang, L.; Eisenberg, A.; *Langmuir* 12, 5980 (1996)
- ¹⁶² Zhang, L.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 29, 8805 (1996)
- ¹⁶³ Patrickios, C. S.; Hertler, W. R.; Abbott, N. L.; Hatton, T. A.; *Macromolecules* 27, 930 (1994)
- ¹⁶⁴ Kříž, J.; Masař, B.; Pleštil, J.; Tuzar, Z.; Pospíšil, H.; Doskočilová, D.; *Macromolecules* 31, 41 (1998)
- ¹⁶⁵ Patrickios, C. S.; Forder, C.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.; *J. Polym. Sci.* A-35, 1181 (1997)
- ¹⁶⁶ Giebel, E.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* 198, 3815 (1997)

-
- ¹⁶⁷ Yu, G.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 31, 5546 (1998)
- ¹⁶⁸ Frauenrath, H.; Arenz, T.; *Angew. Chem.* 102, 929 (1990)
- ¹⁶⁹ Morschhäuser, R.; Dissertation, Mainz 1996
- ¹⁷⁰ Mannebach, G.; unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹⁷¹ Petzold, C. Dissertation, Mainz 1994
- ¹⁷² Hasche, F.; Dissertation, Mainz 1996
- ¹⁷³ Petzold, C.; Stadler, R.; Frauenrath, H.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 14, 33 (1993)
- ¹⁷⁴ Petzold, C.; Morschhäuser, R.; Kolshorn, H.; Stadler, R.; *Macromolecules* 27, 3707 (1994)
- ¹⁷⁵ Petzold, C.; Kolshorn, H.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1405 (1995)
- ¹⁷⁶ Mannebach, G.; Morschhäuser, R.; Stadler, R.; Petzold, C.; *Macromol. Chem. Phys.* 199, 909 (1998)
- ¹⁷⁷ Mannebach, G.; Bieringer, R.; Morschhäuser, R.; Stadler, R.; *Macromol. Symp.* 132, 245 (1998)

2 Methoden

Im folgenden werden sowohl die Besonderheiten der anionischen Polymerisation kurz erläutert, als auch einige für diese Arbeit wichtige Methoden der Polymercharakterisierung beschrieben.

2.1 Die anionische Polymerisation

Anionische Polymerisationen von Styrol¹ und Dien^{2,3} mit Alkalimetallen sind schon seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt. Aber erst die 1956 von Michael Szwarc veröffentlichten Untersuchungen zu Initiierung und Wachstum von Styrol^{8,9} und der von ihm geprägte Terminus der „lebenden Polymerisation“ legten den Grundstein für ein bis heute ungebrochenes Interesse an dieser Art der Polymerisation.

Mit „lebend“ bezeichnet man Polymerisationen, die idealerweise die nachfolgenden Eigenschaften besitzen. Lebende Polymerisationen beinhalten nur Initiierungs- und Wachstumschritte und sind frei von übertragenden und terminierenden Nebenreaktionen. Deshalb bleibt die Anzahl an wachsenden Ketten c^* während der gesamten Polymerisation konstant, das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n hängt linear vom Umsatz p ab und für den zahlenmittleren Polymerisationsgrad X_n bei vollständigem Umsatz gilt⁴

$$X_n = \frac{[M]_0}{[I]_0}, \quad \text{Gl. 2-1}$$

wobei $[M]_0$ und $[I]_0$ die Anfangskonzentrationen an Monomer und monofunktionellem Initiator sind. Nach Beendigung der Polymerisation bleibt die Aktivität der Kettenenden erhalten. Dies erlaubt die Einführung definierter Endgruppen durch selektive Abbruchsreagenzien⁵⁻⁷ sowie die Synthese kontrollierter Strukturen über sequenzielle Zugabe von Monomer; eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung definierter Polymerarchitekturen wie Block⁸⁻¹⁰-, Stern¹¹⁻¹³-, Hantel- und Kammcopolymere¹⁴⁻¹⁶. Es gibt verschiedene Polymerisationsmechanismen, die die Kriterien von lebenden Polymerisationen erfüllen können. Darunter fallen neben der anionischen auch die kationische¹⁷ Polymerisation, die Gruppentransferpolymerisation¹⁸, ringöffnende Metathese¹⁹- sowie Ziegler-Natta²⁰-Polymerisationen. Mit einiger Einschränkung werden oftmals auch kontrolliert radikalische²¹ Mechanismen zu den lebenden Polymerisationen gerechnet.

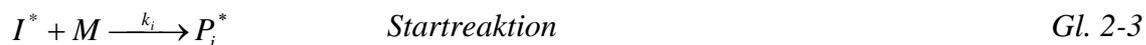
Bei weitgehender Abwesenheit von Abbruch und Übertragung ist das erhaltene Polymer annähernd monodispers ($\overline{M}_w \cong \overline{M}_n$), wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind. Der Initie-

rungsschritt muß im Vergleich zum Wachstum schnell verlaufen, die Depolymerisation muß im Vergleich zum Wachstum hinreichend langsam sein und die Reaktionsmischung muß ausreichend homogenisiert werden ($t_{\text{mix}} \ll t_{1/2}$). Unter diesen Voraussetzungen wird die Größenverteilung der erhaltenen Polymerketten durch eine Poisson-Verteilung beschrieben^{22,23}. Für den Polydispersitätsindex gilt

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n - 1}{\bar{X}_n^2} \cong 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}, \quad \text{Gl. 2-2}$$

wobei \bar{X}_n und \bar{X}_w für den zahlenmittleren bzw. den gewichtsmittleren Polymerisationsgrad stehen. Gl. 2-2 zeigt, daß der Polydispersitätsindex für hinreichend hohe Polymerisationsgrade annähernd 1 ist. Bei idealen anionischen Polymerisationen, die die oben genannten Bedingungen erfüllen, werden in der Praxis Werte für $\bar{X}_w/\bar{X}_n < 1.1$ erreicht^{24,25}.

Ideal verlaufende anionische Polymerisationen können durch die folgenden drei Gleichungen vollständig beschrieben werden, wobei die Abbruchsreaktion immer gewollt ist.



I^* bezeichnet hier die aktive Initiatorspezies, M das Monomer, P_i^* und P_i beschreiben eine aktive bzw. inaktive Polymerkette mit dem Polymerisationsgrad i und Y ein Abbruchsreagenz. Unter der Voraussetzung, daß der Initiierungsschritt wesentlich schneller ist als die Wachstumsreaktion (d. h., die Konzentration c^* an aktiven Zentren bleibt während der gesamten Polymerisation konstant), kann die Polymerisationsgeschwindigkeit durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p c^* [M] = k_{app} [M] \quad \text{Gl. 2-6}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p c^* t = k_{app} t$$

Gl. 2-7

Die graphische Auftragung von $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ gegen die Zeit t liefert bei idealen anionischen Polymerisationen eine Gerade mit der Steigung k_{app} .

Bei der anionischen Polymerisation werden Monomere an aktive Zentren addiert, die entweder eine ganze oder eine partielle negative Ladung tragen, wobei das reaktive Zentrum in jedem Schritt regeneriert wird. Zur Stabilisierung der negativen Ladung müssen sie elektronenziehende bzw. ladungsdelokalisierende Gruppen wie Vinyl-, Phenyl-, Pyridyl-, Carboxyl- oder Nitrilgruppen besitzen. Neben Vinyl- (Styrol und -derivate, Vinylpyridine, Acryl- und Methacrylsäureester, Acryl- und Methacrylsäurenitrile und -amide, Vinylketone) und Dien-Monomeren (Butadien, Isopren) sind auch zahlreiche Heterozyklen (Epoxide, zyklische Sulfide und Siloxane, Lactone, Lactame) anionisch polymerisierbar⁶.

Aufgrund des stark basischen bzw. nukleophilen Charakters des wachsenden Kettenendes ist die Wahl des Lösungsmittels bei der anionischen Polymerisation auf aprotische Lösungsmittel, im wesentlichen auf aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie lineare und zyklische Ether, beschränkt. Alle verwendeten Chemikalien müssen entgast und trocken sein, da bereits Spuren an Sauerstoff, Kohlendioxid oder Feuchtigkeit zum Abbruch der Polymerisation führen.

Eine Vielzahl basischer bzw. nukleophiler Initiatoren werden zum Start anionischer Polymerisationen eingesetzt. Alkali- und Erdalkalimetalle, kovalente und ionische Metallamide, Alkoxide, Hydroxide, Cyanide, Phosphine, Amine und metallorganische Verbindungen finden Verwendung²⁶⁻³⁰. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität sowie ihrer guten Löslichkeit und Stabilität auch in unpolaren Lösungsmitteln besitzen vor allem lithiumorganische Verbindungen eine große Bedeutung.

Metallorganyle liegen in Lösung in einem komplexen Ionengleichgewicht vor. Deshalb beeinflussen Lösungsmittelpolarität und Reaktionstemperatur entscheidend die Geschwindigkeit der Reaktion, sowie die Taktizität bzw. Mikrostruktur des entstehenden Polymers.

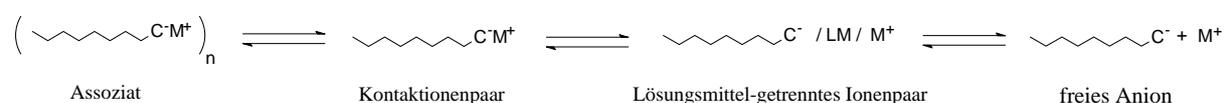


Abb. 2-1 Ionengleichgewichte von Alkalimetallorganylen

Jede der in Abb. 2-1 dargestellten Spezies kann durch Reaktion mit Monomer zum Kettenwachstum beitragen. Je nach Temperatur, Gegenion und Lösungsmittel variieren sowohl die relativen Anteile der verschiedenen Spezies als auch deren Reaktivität erheblich.

In unpolaren Lösungsmitteln findet man hauptsächlich Assoziate und Kontaktionenpaare. Im Vergleich zu den anderen Alkalimetallorganyliden nehmen Lithiumorganyle hier eine Sonderstellung ein. Lithium besitzt die höchste Elektronenaffinität, Elektronegativität, das höchste Ionisierungspotential, den kleinsten Atom- und Ionenradius und relativ niedrig liegende, freie p-Orbitale zur Bindungsbildung. Dies führt zu oligomeren Strukturen (Dimere, Tetramere, Hexamere und auch höhermolekulare Spezies), die durch Verbrückung organischer Gruppen über das Elektronenmangelsystem Lithium entstehen³¹. Die Kohlenstoff-Lithium-Bindung besitzt im Vergleich zu den anderen Alkalimetallen unbestritten den höchsten kovalenten Anteil; trotzdem ist die Art der Bindung fortwährend Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen³²⁻³⁶. Die herausragendste Eigenschaft von Lithiumalkylen ist sicherlich, daß mit ihnen 1,3-Diene mit fast ausschließlicher 1,4-Verknüpfung polymerisieren.

Mit steigender Polarität des Lösungsmittels sowie durch Zugabe von Lewis-Basen werden Assoziate aufgebrochen und der Anteil an Lösungsmittel-getrennten Ionenpaaren und an freien Ionen steigt. Dies führt zu einer wesentlich erhöhten Reaktivität des Kettenendes und somit zu einer viel schnelleren Polymerisation. Damit einher geht allerdings eine höhere Neigung zu Nebenreaktionen, so daß Polymerisationen in polaren Lösungsmitteln oft bei bedeutend niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden müssen⁵.

2.2 Methoden zur Strukturaufklärung

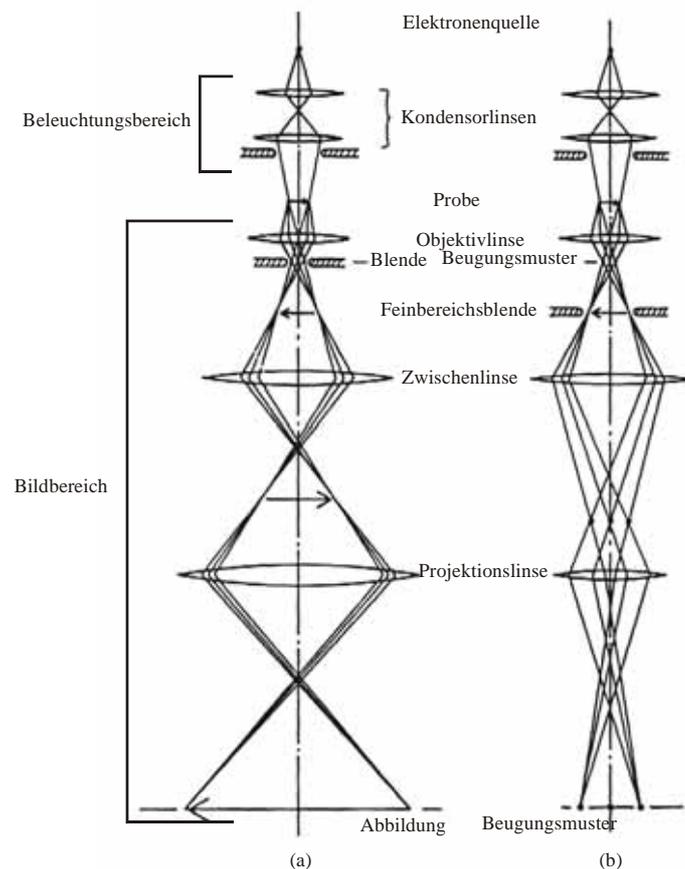
2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Seit den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts ermöglicht die Transmissionselektronenmikroskopie die weit über das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops hinausgehende vergrößernde Abbildung von Objekten. Heute können mit der TEM 500 bis 500.000-fache Vergrößerungen erzielt werden, was Auflösungen bis 0.2 nm entspricht (modernes Lichtmikroskop: 200 nm).

2.2.1.1 Aufbau eines TEM

Die schematische Darstellung eines TEM zeigt Abb. 2-2^{37,38}. Die Elektronenquelle (Elektronenkanone) besteht aus einer freien Elektronen erzeugenden Kathode und einer der Beschleunigung der Elektronen dienenden Anode. In Standardgeräten dient ein Glühfaden aus Wolfram als Kathode, in modernen Geräten kommen vermehrt Lanthan-Hexaborid- und Feldemissionselektroden zum Einsatz, die eine größere Helligkeit und eine bessere Auflösung bei

längerer Lebensdauer gewährleisten. Typische Beschleunigungsspannungen liegen zwischen 50 und 500 kV; sie definieren Wellenlänge und damit Energie der emittierten Elektronen. Die verwendeten Linsen sind im allgemeinen Elektromagneten, deren Fokussierkraft durch die angelegte Stromstärke regulierbar ist. Die Kondensoren des Beleuchtungssystems regeln die Intensität des Elektronenstrahls und fokussieren ihn auf die Probe. Das Abbildungssystem, bestehend aus Objektivlinse, Zwischenlinse und Projektionslinse, vergrößert das Bild. Hierbei liefert die Objektivlinse die erste Vergrößerung; von ihr verursachte Fehler werden im weiteren Strahlengang mit vergrößert, deshalb ist ihre Qualität entscheidend für das Endbild. Der Fluoreszenzleuchtschirm aus Zink- oder Cadmiumsulfid emittiert beim Kontakt mit Elektronen sichtbares Licht, so daß das entstandene Bild direkt beobachtet werden kann. Der Gebrauch von Photopapier, das bei Bestrahlung mit Elektronen geschwärzt wird, erlaubt die



photographische Aufnahme des am Fluoreszenzleuchtschirm sichtbar gemachten Bildes.

Abb. 2-2 Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop;
 a) Hellfeldabbildung b) Beugungsmodus

Die Abbildung des Bildes kann auf verschiedene Arten erfolgen. Bei der Hellfeldabbildung werden die von der Probe transmittierten Elektronen zur Abbildung benutzt, elastisch und inelastisch gestreute Elektronen werden ausgeblendet. Der Kontrast entsteht durch unterschiedliche Streukraft, wobei Regionen hoher Streukraft dunkel erscheinen. Bei der Dunkel-feldabbildung wird hingegen ein Teil der gestreuten Strahlung gesammelt und abgebildet; hier sind Regionen mit hoher Streukraft hell. Die dritte Möglichkeit liegt in der Elektronen-streuung; durch einfache Änderungen der Stromstärken der Linsen können Streubilder kleiner Bereiche (einige hundert nm) erhalten werden. Zwei ähnliche Methoden - *sad* = selected area diffraction und *mbd* = microbeam diffraction - kommen hier zum Einsatz. Die Elektronen-streuung ist bei kristallinen und teilkristallinen Materialien von Bedeutung und liefert ähnliche Ergebnisse wie die Röntgendiffraktometrie. So werden Informationen erhalten über die Atomanordnung im Kristall, über Polymorphie, Kristallgröße und Orientierung.

2.2.1.2 Strahlenschäden und Probenpräparation

Während Transmission und elastische Streuung die Probe kaum beeinflussen, haben inelastische Streuung und Absorption der Elektronenstrahlen einen Energieübertrag auf die Probe zur Folge. Die Konsequenz sind Strahlenschäden, die sich in Verzerrung, Vernetzung, Verlust an kristalliner Ordnung, Kettenabbau und Massenverlust manifestieren^{39,40} und zu einer vollständigen Veränderung der Probe führen können. Besonders organische Materialien, also auch organische Polymere, erleiden relativ schnell Schäden im Elektronenstrahl.

Bei den hier untersuchten Polymeren baut vor allem der Poly-(*tert*-butylmethacrylat)-Block im Elektronenstrahl stark ab. Denkbar ist - analog zu Beobachtungen in der Thermogravimetrie - eine Esterpyrolyse unter Abspaltung von gasförmigem Isobutylen, anschließend unter H₂O-Verlust die Bildung des Säureanhydrids an das sich noch weitere Abbauschritte anschließen könnten. Dieser große Massenverlust im dünnen Film führt oftmals zu einem Reißen des Films an diesen Stellen, auf jeden Fall aber wird durch den Volumenschwund eine kleinere räumliche Ausdehnung der PtBMA-Phase vorgetäuscht.

Zur Untersuchung der Proben müssen diese vorher in geeigneter Weise präpariert werden. Da Dünnschnitte von polymeren Materialien in aller Regel im Hellfeldmodus betrachtet werden, interessiert die transmittierte Strahlung. Die Proben müssen daher sehr dünn sein; zum einen, um eine ausreichende Helligkeit zu gewährleisten, zum anderen führt bei dickeren Proben die Mehrfachstreuung von Elektronen zu einem verschmierten Bild. Zur Untersuchung müssen Schnitte mit einer Dicke von 50-100 nm mit dem Ultramikrotom angefertigt werden. Bei weichen Materialien muß die Probe zum sauberen Schneiden dabei auf -60 °C gekühlt werden⁴¹. Kleine Goldnetzchen dienen als Träger der ultradünnen Schnitte. Da ein Probenmaterial, welches nur aus leichten Elementen besteht (C, H, O, N), keinen ausreichenden Elektronenkon-

trast besitzt, muß in der Regel nachkontrastiert werden⁴². Dabei werden bestimmte chemische Gruppen der Probe durch Reaktion mit schwermetallhaltigen Reagenzien, die aufgrund ihrer höheren Dichte ein größere Streukraft besitzen, selektiv „angefärbt“. Zur Kontrasterhöhung der hier behandelten Polymere werden Osmiumtetroxid (OsO_4)-⁴³⁻⁴⁵ und Rutheniumtetroxid (RuO_4)-⁴⁶⁻⁴⁸ Dämpfe benutzt. Bei beiden Reagenzien handelt es sich um starke Oxidationsmittel, wobei RuO_4 noch reaktiver ist als OsO_4 . OsO_4 reagiert mit Alkohol-, Aldehyd-, Aminogruppen, sowie mit olefinischen und manchmal auch schwach mit aromatischen Doppelbindungen. RuO_4 reagiert heftig mit aromatischen Systemen und färbt darüber hinaus auch gesättigte Systeme wie HDPE und PVC, sowie ungesättigte Systeme, die Ether- oder Amidgruppen enthalten. Estergruppen werden von keinem der beiden Reagenzien angefärbt. Bei stark unverträglichen Systemen beobachtet man eine verstärkte Anreicherung des entstehenden Rutheniumdioxids an der Phasengrenzfläche^{49,50}. Eine Erklärung liegt in einer erhöhten Reaktivität der funktionellen Gruppen aufgrund mechanischer Spannung in diesen Bereichen. Abb. 2-3 zeigt die Reaktionen von OsO_4 und RuO_4 mit vinylichschen bzw. aromatischen Doppelbindungen.

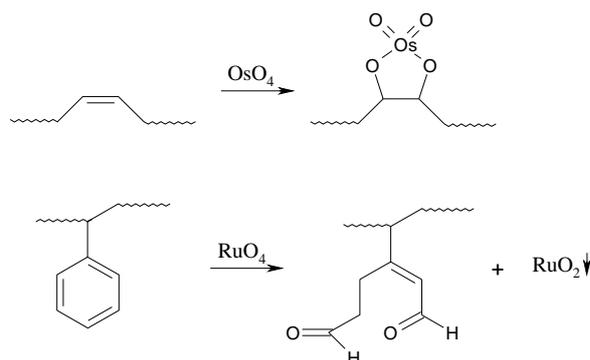


Abb. 2-3 Reaktionen von OsO_4 und RuO_4 mit ungesättigten Systemen

Bei der Untersuchung der teilkristallinen Poly-[5-*N,N*-dimethylamino)-isoprene] gelang die selektive Kontrastierung der amorphen Bereiche mit OsO_4 -Dampf. Wie von Kanig⁵¹ für Polyethylen erstmals beschrieben und auch bei Polyisopren dokumentiert⁵², gelingt bei teilkristallinen Polymeren oftmals die Färbung der weniger dichten, also der amorphen Regionen, da das flüssige oder dampfförmige Kontrastierreagenz dort leichter eindiffundieren kann.

Bei den in Kap. 5 diskutierten Polyelektrolyten kann auf eine Nachkontrastierung oftmals verzichtet werden, da die kondensierten Gegenionen Cl^- und Na^+ einen ausreichenden Elektronenkontrast besitzen.

2.2.1.3 Gefrierbruch

Mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik^{53,54} können Flüssigkeiten zur Untersuchung ihrer inneren Strukturen in der TEM präpariert werden⁵⁵.

Im ersten Schritt wird ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung zur 'in vivo'-Fixierung, d.h. unter Erhalt der einzelnen Partikel bzw. Aggregate sowie deren Verteilung, Anordnung und Orientierung schockartig eingefroren. Da die am meisten untersuchten Lösungen (vor allem Tensid- und Polyelektrolyt-Lösungen) Wasser enthalten, muß der Einfriervorgang so rasch erfolgen, daß das Wasser amorph erstarrt und keine Eiskristalle bildet. Entscheidend für eine möglichst hohe Abkühlrate (etwa 10^4 K/s) sind dünne Probenträger mit einer guten Wärmeübertragung (Kupfer, Titan), geringe Probenmassen bei großer Oberfläche, sowie die Verwendung eines geeigneten Kryogens. Hier wird vor allem mit Stickstoff gekühltes, flüssiges Propan eingesetzt. Stickstoff selber ist zum Einfrieren ungeeignet, da sich beim Kontakt mit der Probe eine isolierende Gashülle bildet (Leidenfrost'sches Phänomen).

Das Brechen der Probe geschieht im Hochvakuum bei Temperaturen unter -100 °C, wobei die Probe durch einen mechanischen Stoß auseinandergebrochen wird. Das Hochvakuum verhindert die Kontamination der freigelegten Bruchflächen mit Wasserdampf und anderen in der Probe vorhandenen Gasen. Die Bruchebene verläuft typischerweise entlang der Probenebene, die den geringsten Widerstand bietet. Diese befindet sich in wäßrigen Lösungen im Inneren der lipophilen Schichten⁵⁶. Bei Vesikeln besteht die Möglichkeit des Flächenbruchs, der entlang einer Vesikelschale verläuft oder des Querbruchs, bei dem das Vesikel so durchbricht, daß dessen innerer Aufbau zu sehen ist.

Zur Herstellung eines stabilen Abdruckes und zur Schaffung von Streukontrast für die TEM wird die Bruchfläche zur Erzeugung einer Reliefstruktur im 45° -Winkel mit Platin und anschließend zur Erzeugung einer Stützschiicht im 90° -Winkel mit Kohlenstoff bedampft⁵⁷. Die auf der Bruchfläche kondensierten Platinatome besitzen eine gewisse Oberflächenbeweglichkeit, die zur Zusammenlagerung zu Clustern führt, was in der TEM als Körnung wahrgenommen wird.

Anschließend an die Bedampfung werden die Replika mit Wasser vom Träger geschwemmt und mit einem Grid aufgenommen, welches weiter in Wasser gereinigt und anschließend getrocknet wird.

2.2.2 Röntgendiffraktometrie

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen von Wilhelm Conrad Röntgen 1895 und der von Max von Laue 1912 gefundenen Eigenschaft von Kristallgittern, Röntgenstrahlen zu beugen, ist die Streuung von Röntgenstrahlen an Materie eine der wichtigsten Methoden zur Strukturklärung geworden. Der größte Erfolg dieser Technik liegt sicherlich in der Bestimmung

von Kristallstrukturen, d. h., in der Ermittlung der Kristallsymmetrie, der Größe der Elementarzelle, sowie der Lage der Atomkerne im Gitter. Daher wird die Röntgendiffraktometrie oftmals gleichgesetzt mit Kristallstrukturanalyse. Beim Einsatz der Röntgenstreuung zur Untersuchung von polymeren Materialien stehen allerdings oft andere Aspekte im Vordergrund^{58,59}.

Polymere sind im allgemeinen amorph oder teilkristallin und zeigen zudem einen großen Anteil an Gitterdefekten. Daher ist die Bestimmung ihrer Kristallstruktur mit der Röntgendiffraktometrie meist nur mit einigem Aufwand möglich; wichtig ist die Methode hier zur Bestimmung des Kristallisationsgrades in teilkristallinen Polymeren sowie deren Orientierung, vor allem beim Verstrecken. Außerdem ist die Röntgendiffraktometrie zur Untersuchung von Überstrukturen wichtig. Bei teilkristallinen Homopolymeren sind vor allem die durch partielle Kristallisation der Ketten entstehenden Strukturen zu nennen, bei Copolymeren oder Polymerlösungen kommen die Überstrukturen vor allem durch lokale Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zustande. Bei den in dieser Arbeit behandelten Dreiblockcopolymeren ist die Mikrophasenseparation aufgrund der chemischen Unverträglichkeit der Blöcke der Grund für die Ausbildung von Überstrukturen (Morphologien)^{58,59}.

Die betrachteten Größenskalen sind in beiden Fällen sehr unterschiedlich. Während für die Bestimmung der Kristallstruktur bzw. des Kristallisationsgrades die Abstände einzelner Atome zueinander wichtig sind, sind bei den Untersuchungen zur Überstrukturbildung Größenordnungen zwischen 2 und 200 nm wichtig. Die Grundlagen der Streuexperimente sind in beiden Fällen zwar identisch, aber die verwendeten Anlagen und die Auswertung der erhaltenen Streumuster unterscheiden sich voneinander. Daher werden im folgenden sowohl einige Grundlagen der Kristallographie, sowie die Charakteristika der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) (Größenordnung ca. 0.1 - 2 nm) und der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) (Größenordnung ca. 2 - 200 nm) kurz beschrieben.

2.2.2.1 Grundlagen der Kristallographie

Kristalle bestehen aus einer dreidimensionalen, periodischen Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen, in der sich ein Basismotiv (die Elementarzelle) im Raum immer wiederholt, so daß ein periodisches Gitter gebildet wird. Die Elementarzelle wird durch drei Einheitsvektoren, \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} und drei Winkel α , β und γ vollständig beschrieben und durch die entsprechende Gittertranslation $\vec{t} = m \cdot \vec{a} + n \cdot \vec{b} + p \cdot \vec{c}$ ($m, n, p \in \mathbb{N}$) wird das gesamte Gitter aufgebaut. Jede Transformation, die ein gegebenes Gitter in sich selbst überführt, ist eine Symmetrieoperation; wird dabei mindestens ein Punkt des Gitters in sich selbst abgebildet, spricht man von Punktsymmetrieoperationen (Drehung, Spiegelung, Inversion, Drehinversion). Die Kristalle, bei denen gleiche Punktsymmetrieoperationen möglich sind, werden in einer Kristallklasse zusammengefaßt. Dies führt zu 32 Kristallklassen (Punktgruppen). Wenn

man außerdem noch Translation in den Symmetrieoperationen zuläßt, kommen noch zwei kombinierte Symmetrieoperationen hinzu, nämlich die Schraubung und die Gleitspiegelung. Insgesamt lassen sich Kristalle so in 230 verschiedene Raumgruppen unterteilen. Die 32 Kristallklassen kann man in sieben Kristallsysteme einordnen, die sich in den relativen Längen der Einheitsvektoren und deren Winkeln zueinander unterscheiden. Daraus lassen sich die 14 in Tabelle 2-1 dargestellten Bravais-Gitter ableiten, die alle geometrischen Möglichkeiten beschreiben, die sich ergeben, wenn jeder beliebige Punkt im Gitter eine identische Anordnung von Gitterpunkten um sich herum besitzen soll⁶⁰.

Tabelle 2-1 die sieben Kristallsysteme; $P = \text{primitiv}$, $I = \text{innenzentriert}$, $C = \text{basisflächenzentriert}$, $F = \text{flächenzentriert}$ ⁶⁰

Kristallsystem	Eigenschaften	Zentrierung
kubisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C, F
hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
monoklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P, C
triklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma, \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	P

Jeder Punkt eines Gitters wird relativ zu dessen Ursprung durch den Vektor \vec{r} beschrieben.

$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

Gl. 2-8

Um einen beliebigen Punkt im Gitter relativ zum Koordinatenursprung 000 zu beschreiben, reicht bei Kenntnis der Gitterkonstanten \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} die Angabe der Koordinaten u , v , w aus, durch die die Linie durch die Punkte 000 und uvw beschrieben wird. In einem periodischen Gitter existiert allerdings eine unendliche Zahl an dazu parallelen Linien, die durch die gleichen Gitterparameter beschrieben werden und deren Koordinaten $u'v'w'$ zueinander das selbe Verhältnis $u':v':w'$ besitzen wie $u:v:w$. Für die Beschreibung dieser Linien­schar wird das kleinste ganzzahlige Koordinatentripel gewählt; es wird in eckige Klammern gesetzt, negative

Werte werden dabei durch einen Strich über der Zahl angegeben. Die Linie parallel zu \bar{a} wird z.B. mit $[100]$ bezeichnet.

Wichtig in der Kristallographie ist die Beschreibung von Kristallflächen (Netzebenen). Auch hierbei ist nicht die absolute Position der Ebene von Bedeutung, sondern nur ihre Orientierung im Raum. Die Schnittpunkte einer Netzebene mit den drei Koordinatenachsen seien $m00$, $0n0$ und $00p$, dann reicht die Angabe der Werte m , n und p zur Charakterisierung der Ebene aus. Allgemein werden in der Kristallographie nicht die direkten Koordinaten (Achsenabschnitte), sondern deren Reziprokwerte (Miller-Indizes) verwendet.

$$a\text{-Achse: } h \sim 1/m; \quad b\text{-Achse: } k \sim 1/n; \quad c\text{-Achse: } l \sim 1/p \quad \text{Gl. 2-9}$$

Man faßt diese reziproken Achsenabschnitte, nachdem für die h , k und l die kleinsten ganzen Zahlen gewählt wurden, in einem Tripel zusammen, welches man in runde Klammern setzt $(hkl)^{60}$.

Für die Auswertung von Röntgendiffraktogrammen wird das reziproke Gitter eingeführt. Es wird durch die Einheitsvektoren \bar{a}^* , \bar{b}^* , und \bar{c}^* aufgespannt, wobei \bar{a} , \bar{b} und \bar{c} die Einheitsvektoren des ursprünglichen Punktgitters sind.

$$\bar{a}^* = 2\pi \frac{\bar{b} \times \bar{c}}{\bar{a}(\bar{b} \times \bar{c})}, \quad \bar{b}^* = 2\pi \frac{\bar{c} \times \bar{a}}{\bar{b}(\bar{c} \times \bar{a})}, \quad \bar{c}^* = 2\pi \frac{\bar{a} \times \bar{b}}{\bar{c}(\bar{a} \times \bar{b})} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Ein Gittervektor des reziproken Gitters \bar{r}^* besitzt die folgende Form und steht senkrecht auf der Netzebenenchar (hkl) .

$$\bar{r}^* = h \cdot \bar{a}^* + k \cdot \bar{b}^* + l \cdot \bar{c}^* \quad (h, k, l \in N) \quad \text{Gl. 2-11}$$

Bei der Indizierung reziproker Gitter ist es möglich, daß nur Reflexe beobachtet werden, deren Millersche Indizes bestimmten Zusatzbedingungen gehorchen; z. B. $h + k = 2n$ mit $n \in N$. Diese Zusatzinformation erlaubt die Zuordnung der untersuchten Struktur zur entsprechenden Symmetriegruppe.

2.2.2.2 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) an teilkristallinen Polymeren

Teilkristalline Polymere bestehen aus kristallinen und amorphen Bereichen (Zweiphasenmodell). Der Teil der Atome, der in einem definierten Kristallgitter vorliegt, verursacht bei bestimmten Winkeln scharfe Reflexe durch konstruktive Interferenz der an Atomebenen ge-

streuten Wellen. Die Bedingung für konstruktive Interferenz bei der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, des beobachteten Streuwinkels θ sowie des Abstands zwischen zwei Atomenebenen d wird durch die Bragg-Gleichung 2-12 beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 2-12}$$

n ist hierbei die Ordnung des Reflexes. Die Atome hingegen, die zum amorphen Teil der Probe gehören, zeigen als Streubild den für Flüssigkeitsstrukturen charakteristischen breiten Halo. Er entsteht durch die auch in nichtgeordneten Systemen vorhandenen, kurzreichweitigen Ordnungszustände zwischen benachbarten Molekülen bzw. Kettensegmenten, wobei das Maximum deren wahrscheinlichsten Abstand repräsentiert.

Das Röntgendiffraktogramm eines teilkristallinen Polymers besteht also in einer Überlagerung aus scharfen Peaks über einem diffusen Halo. Da die Ordnung in den kristallinen Domänen von Polymeren nie perfekt, sondern aufgrund von Gitterdefekten gestört ist, erscheinen die Bragg-Reflexe allerdings oft deutlich verbreitert. Auch fehlen im Vergleich zu perfekten, niedermolekularen Kristallen Streureflexe höherer Ordnung, was eine Indizierung der Reflexe und eine anschließende Bestimmung der Kristallstruktur wesentlich erschwert.

Der Kristallinitätsgrad hängt außer von der Art des Polymers noch von einer Reihe anderer Faktoren, wie Abkühlrate, Schmelztemperatur, chemische Zusammensetzung, Taktizität, Molmasse, Grad der Kettenverzweigung sowie Zusätzen wie Nukleierungsmitteln ab und ist deshalb nie absolut zu sehen. Um den Kristallinitätsgrad einer Polymerprobe zu bestimmen, ist es erforderlich, die Streukurve in Intensitätsanteile der amorphen und kristallinen Bereiche zu zerlegen. Dabei kann allgemein angenommen werden, daß die Intensität der Streustrahlung proportional zur Konzentration der jeweiligen Phase, also zu deren Gewichts- bzw. Volumenbruch ist. Die Gesamtintensität der Streustrahlung bei einem Winkel θ setzt sich additiv aus den Intensitäten der kristallinen (I_c) und der amorphen (I_a) Streuanteile zusammen, wobei w_c den Gewichtsbruch der Kristallite beschreibt.

$$w_c = m_c / m = \rho_c \cdot V_c / \rho \cdot V \quad \text{Gl. 2-13}$$

m_c ist hier die Masse der kristallinen Bereiche, m die Gesamtmasse, ρ sind die entsprechenden Dichten und V die Volumina.

$$I(\theta) = w_c I_c(\theta) + (1 - w_c) I_a(\theta) \quad \text{Gl. 2-14}$$

Im allgemeinen mißt man die Intensitäten nicht bei einem festen Winkel, sondern integriert über den gesamten Winkelbereich, da die so gemittelten Ergebnisse genauer sind.

Es gibt inzwischen eine Vielzahl Methoden, um kristalline und amorphe Anteile in den Streukurven voneinander zu trennen. Sie reichen von graphischen Verfahren bis zu computerunterstützten Fitprozeduren⁶¹⁻⁶⁴. Vergleichsweise einfach ist die Vorgehensweise, wenn eine völlig amorphe oder völlig kristalline Vergleichsprobe desselben Materials zur Verfügung steht. Dann kann, nach entsprechender Normierung, einfach die Differenz der Kurven gebildet werden. Während der Erhalt eines völlig kristallinen Polymers in den wenigsten Fällen möglich ist, kann eine rein amorphe Probe oft durch Aufschmelzen und schnelles Abkühlen (Quenchen) zumindest für eine Zeitspanne von Stunden erhalten werden. Mit Einschränkung läßt sich auch die Polymerschmelze als amorpher Standard verwenden.

2.2.2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht Untersuchungen von Strukturen in einem Größenbereich von 2 bis 200 nm.

Abb. 2-4 zeigt schematisch ein Streuexperiment. Der Streuwinkel 2θ ist definiert als der Winkel zwischen ursprünglichem (\vec{k}_0) und gestreutem (\vec{k}_1) Strahl. Die Differenz der beiden Vektoren liefert den Streuvektor \vec{q} .

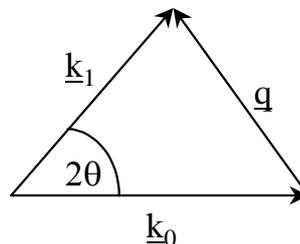


Abb. 2-4 Definition des Streuvektors q

$$\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$$

Gl. 2-15

Die Beträge der beiden Vektoren sind bei der hier betrachteten elastischen Streuung identisch.

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Gl. 2-16

Für isotrope Materialien kann der Streuvektor deshalb durch seinen Betrag ersetzt werden.

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad \text{Gl. 2-17}$$

Im SAXS wird die mittlere räumliche Korrelation von Elektronendichten detektiert. Sind im System regelmäßige Strukturen vorhanden, so ändert sich die Amplitude der Streustrahlung. Diese kann nicht direkt gemessen werden (Phasenproblem), geht jedoch quadratisch in die Intensität $I(q)$ der Röntgenstrahlung ein, die mit steigendem Elektronendichtekontrast zunimmt. Für die Streuintensität $I(q)$ gilt

$$I(q) = K(q) \cdot S(q) \quad \text{Gl. 2-18}$$

Im Kontrastfaktor $K(q)$ sind die Elektronendichtedifferenzen enthalten. Er liefert ein Maß für die Streukraft des untersuchten Materials. Der Strukturfaktor $S(q)$ beschreibt die Art der Probe und kann in zwei Anteile, den Gitterfaktor und den Formfaktor, unterteilt werden. Der Formfaktor beschreibt die physikalische Gestalt der Streuzentren (Intrapartikel-Interferenz), beispielsweise Lamellen, Zylinder oder Kugeln, der Gitterfaktor beschreibt deren räumliche Anordnung (Interpartikel-Interferenz), zum Beispiel hexagonal geordnete Zylinder oder Kugeln in kubisch-innenzentrierter Packung. Formfaktoren wurden für eine Vielzahl verschiedener Geometrien berechnet⁶⁵.

2.2.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der DLS⁶⁶⁻⁶⁹ 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)⁶⁷ - nicht über längere Zeiten gemittelt, sondern mit sich selbst korreliert. Die Diffusion der Polymermoleküle in der Lösung führt zu einem Dopplereffekt, der eine Frequenzverbreiterung des Streulichts zur Folge hat. In der Praxis mißt man jedoch nicht die Frequenzabhängigkeit $I(q, \omega)$, sondern die fouriertransformierte zeitabhängige Streuintensität $I(q, t)$. Durch Korrelation der zu den Zeiten $t = n \cdot \tau$ gemessenen Streuintensitäten erhält man die Zeit-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g_2(t)$

$$g_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad \text{Gl. 2-19}$$

Über die Siegert-Beziehung und der experimentell bestimmbaren Basislinie A läßt sich daraus die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(t)$ berechnen.

$$g_1(t) = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad \text{Gl. 2-20}$$

Für kleine monodisperse Teilchen fällt $g_1(t)$ monoexponentiell. B beschreibt dabei das Signal-Rausch-Verhältnis.

$$g_1(t) = B \cdot \exp(-Dq^2t) \quad \text{Gl. 2-21}$$

Für polydisperse Systeme mit kleinen Teilchendurchmessern 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 .

$$g_1(t) = B \cdot \frac{\sum_i m_i M_i \exp(-D_i q^2 t)}{\sum_i m_i M_i} \quad \text{Gl. 2-22}$$

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

$$\left[\frac{d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \cdot \frac{\sum_i m_i M_i D_i}{\sum_i m_i M_i} \equiv q^2 D_z \quad \text{Gl. 2-23}$$

Für große Teilchen muß zusätzlich noch der Formfaktor $P_i(q)$ berücksichtigt werden.

$$g_1(t) = B \cdot \frac{\sum_i m_i M_i P_i(q) \exp(-D_i q^2 t)}{\sum_i m_i M_i P_i(q)} \quad \text{Gl. 2-24}$$

Analog zu Gl. 2-23 erhält man

$$\left[\frac{d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 D_z(q) \quad \text{Gl. 2-25}$$

Gl. 2-24 zeigt, daß im allgemeinen Abweichungen von einem einfachen exponentiellen Verhalten auftreten. Diesen begegnet man häufig, indem man die logarithmierte Korrelationsfunktion mit einer Kumulantenreihe annähert, wobei Γ_n der n -te Kumulant ist.

$$\ln(g_1(t)) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2!} \Gamma^2 t^2 - \frac{\mu_3}{3!} \Gamma^3 t^3 + \dots \quad \text{Gl. 2-26}$$

Aus der Anfangssteigung Γ definiert man einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{\text{app}}(q)$, der vom Streuvektor q abhängt. Bei der Extrapolation auf $q = 0$ ergibt D_{app} nach Gl. 2-25 das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z . Der reduzierte 2-te Kumulant $\mu_2/2!$ ist ein Maß für die Polydispersität der Probe. Monodisperse Proben liegen vor, wenn dieser Wert < 0.05 ist; für stark polydisperse Systeme werden Werte > 0.1 gefunden.

Über die Stokes-Einstein-Beziehung kann der Diffusionskoeffizient in einen kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius R_h umgerechnet werden.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad \text{Gl. 2-27}$$

η_0 ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels. Bei Kenntnis des Trägheitsradius R_g kann das sogenannte ρ -Verhältnis $\rho = R_g/R_h$ berechnet werden. Aus ρ erhält man Hinweise auf die Struktur des Polymers⁷⁰, wie Tabelle 2-2 zeigt.

Tabelle 2-2 *theoretische ρ -Werte einiger Teilchenformen*⁷¹

Struktur		ρ -Verhältnis
Gauss-Knäuel, monodispers	Θ -Lösungsmittel	1.50
Gauss-Knäuel, monodispers	gutes Lösungsmittel	1.78
Gauss-Knäuel, polydispers	Θ -Lösungsmittel	1.73
Gaussknäuel, polydispers	gutes Lösungsmittel	2.05
starre Stäbchen, monodispers		> 2
starre Stäbchen, polydispers		> 2
harte Kugeln		0.775
Vesikel		~ 1

Für ideale Knäuel gilt $M_w \sim R_h^2$, so daß Uneinheitlichkeiten von R_h deutlich geringer ausfallen als die entsprechenden Uneinheitlichkeiten von M_w .

Literatur

- ¹ Schlenk, W.; Appenrodt, J.; Michael, A.; Thal, A.; *Chem. Ber.* 47, 473 (1914)
- ² Matthews, F. E.; Strange, E. H.; *British Patent* 24, 790 (1910)
- ³ Harries, C.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 383, 213 (1911)
- ⁴ Waack, R.; Rembaum, A.; Coombes, J. D.; Szwarc, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2026 (1957)
- ⁵ Quirk, R. P.; Yin, J.; Guo, S.-H.; Hu, X.-W.; Summers, G.; Kim, J.; Zhu, L.-F.; Schock, L. E.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 32, 47 (1990)
- ⁶ Morton M.; Fetters, L. J.; *Macromol. Rev.* 2, 71 (1967)
- ⁷ Fontanille, M.; *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3, S. 425, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ⁸ Szwarc, M.; Levy, M. Milkovich, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656 (1965)
- ⁹ Szwarc, M.; *Nature* 178, 1168 (1956)
- ¹⁰ Quirk, R. P.; Kinning, D. J.; Fetters, L. J.; *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 7, S. 1, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ¹¹ Bywater, S.; *Adv. Polym. Sci.* 30, 89 (1979)
- ¹² Rempp, P.; Volkov, V. I.; Parrod, J.; Sadron, C.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 919 (1960)
- ¹³ Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, B.; *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* A31, 911 (1994)
- ¹⁴ Ceresa, R. J.(ed.); „*Block and Graft Copolymerization*“, Vol. 1+2, Wiley-Interscience, New York 1973
- ¹⁵ Dreyfuss, P.; Quirk, R. P.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 7, S. 551, Wiley-Interscience, New York, 1985
- ¹⁶ Rempp, P. F.; Lutz, P. J.; *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 6, S. 403, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ¹⁷ Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules* 17, 265 (1984)
- ¹⁸ Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M.; *Macromolecules* 20, 1473 (1987)
- ¹⁹ Grubbs, R. H.; Tumas, W.; *Science* 243, 907 (1989)
- ²⁰ Doi, Y.; Keii, T.; *Adv. Polym. Sci.* 73/74, 201 (1986)
- ²¹ Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; *Macromolecules* 26, 2987 (1993)
- ²² Flory, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1561 (1940)
- ²³ Schulz, G. V.; *Z. Elektrochem.* 60, 199 (1956)
- ²⁴ Fetters, L. J.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 10, S. 19 Wiley-Interscience, New York, 1985
- ²⁵ Billingham, N. C.; *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3, S. 43, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ²⁶ Bywater, S.; „Anionic Polymerization“, Kap.2 in: *Progress in Polymer Science*, Vol. 4, Jenkins, A. D. (ed.), Pergamon Press, New York, 1975
- ²⁷ Fontanille, M.; *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3, S. 365, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ²⁸ Bywater, S.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 2, S. 1, John Wiley and Sons, New York, 1986
- ²⁹ Morton, M.; „*Anionic Polymerizations: Principles and Practice*“, Academic Press, New York, 1983
- ³⁰ Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. J.; *Adv. Polym. Sci.* 56, 1 (1984)

- ³¹ Hsieh, H. L.; Quirk, R. P.; *Anionic Polymerization - Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1996
- ³² Streitwieser jr., A.; Williams jr., J. E.; Alexandratos, S.; McKelvey, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4778 (1976)
- ³³ Streitwieser, A.; *J. Organomet. Chem.* **156**, 1 (1978)
- ³⁴ Graham, G. D.; Marynick, D. S.; Lipscomb, W. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4572 (1980)
- ³⁵ Graham, G. D.; Richtsmeier, S.; Dixon, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5759 (1980)
- ³⁶ Lambert, C.; von Rague Schleyer, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1129 (1994)
- ³⁷ Horiuchi, S.; „*Fundamentals of High Resolution Transmission Electron Microscopy*“, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1994
- ³⁸ Thomas, E. L.; „Transmission Electron Microscopy of Polymers“ in: Hall, I. H. (ed.) *Structure of Crystalline Polymers*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1994
- ³⁹ *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 5, John Wiley and Sons, New York, 1986
- ⁴⁰ Grubb, D. T.; *J. Mat. Sci.* **9**, 1715 (1974)
- ⁴¹ Reid, N.; Beesley, J. E.; „Sectioning and Cryosectioning for Electron Microscopy“ in: *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vol 13, Elsevier, New York, 1991
- ⁴² Lewis, P. R.; Knight, D. P.; „Staining Methods for Sectioned Material“ in: *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vol 5, Elsevier, New York, 1977
- ⁴³ Kato, K.; *J. Polym. Sci.* **B4**, 35 (1966)
- ⁴⁴ Kato, K.; *J. Electron Microsc.* **14**, 220 (1965)
- ⁴⁵ Kato, K.; *Polym. Eng. Sci.* **7**, 38 (1967)
- ⁴⁶ Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R.; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **19**, 315 (1981)
- ⁴⁷ Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R.; *Macromolecules* **16**, 589 (1983)
- ⁴⁸ Berkowitz, L.M.; Rylander, P.N.; *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6682 (1958)
- ⁴⁹ Auschra, C.; Stadler, R.; *Macromolecules* **26**, 2171 (1993)
- ⁵⁰ Auschra, C.; Stadler, R.; *Macromolecules* **26**, 6364 (1993)
- ⁵¹ Kanig, G.; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **251**, 782 (1973)
- ⁵² Hardin, I. R.; Yeh, G. S. Y.; *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B7**, 375 (1973)
- ⁵³ Flegler, S. L.; Heckman jr., J. W.; Klomparens, K. L.; „*Scanning and Transmission Electron Microscopy*“, S. 136, W. H. Freeman and Company, New York, 1993
- ⁵⁴ Robinson, D. G.; „*Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie*“, Springer-Verlag, Berlin, 1985
- ⁵⁵ Bergmeier, M.; Dissertation, Bayreuth, 1998
- ⁵⁶ Deamer, D. W.; Branton, D.; *Science* **15**, 655 (1967)
- ⁵⁷ Willison, J. H.; Rowe, A. J.; „Replica, Shadowing and Freeze-Etching Techniques“ in: *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vol 8, Elsevier, New York, 1980
- ⁵⁸ Alexander, L. E.; „*X-Ray Diffraction in Polymer Science*“, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, 1979
- ⁵⁹ Balta-Calleja, F. J.; Vonk, C.G.; „*X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*“; Polymer Science Library 8, Jenkins, A.D. (ed.), Elsevier, New York, 1989
- ⁶⁰ Borhardt-Ott, W.; „*Kristallographie*“, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1990

- ⁶¹ Roe, R.-J.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol.17, S. 943, John Wiley & Sons, 1986
- ⁶² Chung, F. H.; Scott, R. W.; *J. Appl. Cryst.* **6**, 225 (1973)
- ⁶³ Ryan, A. J.; Bras, W.; Mant, G. R.; Derbyshire, G. E.; *Polymer* **35**, 4537 (1994)
- ⁶⁴ Mo, Z.; Zhang, H.; *J. Macromol. Sci. - Macromol. Chem. Phys.* **C35**, 555 (1995)
- ⁶⁵ Guinier, A.; Fournet, G.; „*Small Angle Scattering of X-Rays*“, S. 2, John Wiley & Sons, New York, 1955
- ⁶⁶ Hendrix, M.; Leipertz, A.; *Physik in unserer Zeit* **15**, 68 (Photonenkorrelationspektroskopie) (1984)
- ⁶⁷ Kratochvil, P.; „Classical Light Scattering from Polymer Solutions“, Jenkins, A. D. (ed.), *Polymer Science Library 5*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987
- ⁶⁸ Berne, B. J.; Pecora, R.; „*Dynamic Light Scattering*“, John Wiley & Sons, New York, 1976
- ⁶⁹ Schmitz, K. S.; „*An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*“, Academic Press Inc., New York, 1990
- ⁷⁰ Beer, M.; Dissertation, Bayreuth, 1996
- ⁷¹ Burchard, W.; Richterling, W.; *Progr. Colloid & Polym. Sci.* **80**, 150 (1989)

3 Synthese und Charakterisierung von Poly[5-(*N,N*-dimethyl-amino)-isopren]

3.1 Synthese des Monomers

Die Synthese von 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprenen war bis vor einigen Jahren relativ aufwendig, die Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts langwierig; auch mit äußerster Sorgfalt war der Erhalt eines für die anionische Polymerisation genügend reinen Produkts nicht immer gewährleistet und die Produktmenge im Ansatz auf wenige Gramm begrenzt¹. Seit der Entwicklung einer neuen, dreistufigen Syntheseroute zur Darstellung beliebiger 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprene im Jahre 1995² hat sich dies grundlegend geändert. 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren kann so inzwischen in drei Tagen in Mengen von etwa 60-80 Gramm rein dargestellt werden.

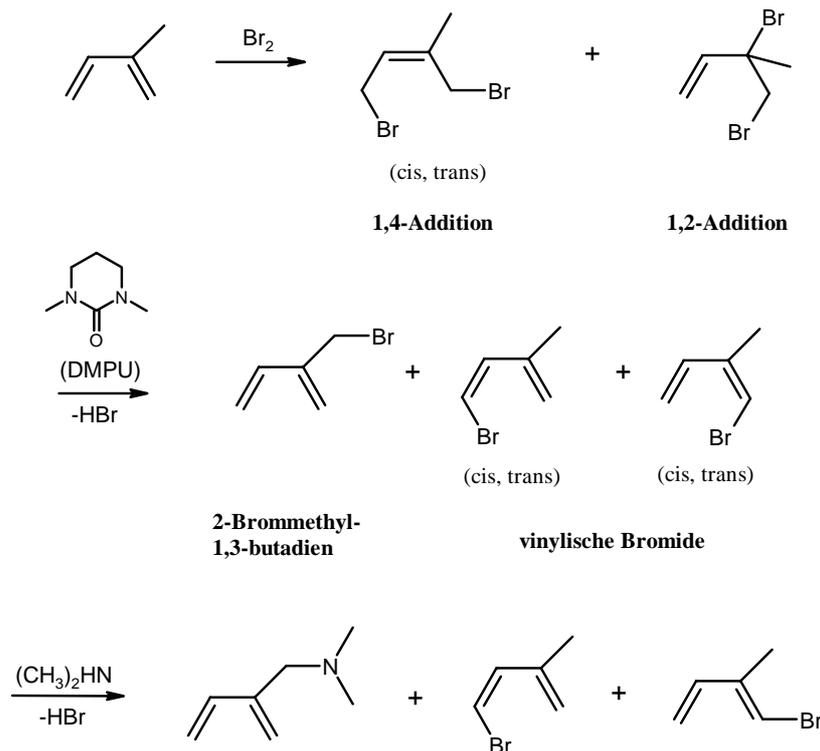


Abb. 3-1 Synthese von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren

Im ersten Schritt wird elementares Brom elektrophil an Isopren addiert; aus dem erhaltenen Isomerengemisch³ wird anschließend mit der Stickstoffbase 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon (DMPU) in einer *EI*-Eliminierung Bromwasserstoff abgespalten, wodurch verschiedene monobromierte Isoprene erhalten werden; darin ist das gewünschte Produkt 2-

Brommethyl-1,3-butadien zu ca. 45% enthalten, an die anderen Isomere ist das Brom vinylisch gebunden. Im dritten Schritt erfolgt die Substitution des Broms mit Dimethylamin. Da die nukleophile Substitution nur an sp^3 -Kohlenstoff-Zentren stattfindet, stören die vinylischen Bromisomere nicht; sie können bei der Reinigung des entstandenen 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isoprens durch Säure-Base-Extraktion einfach abgetrennt werden.

Für den Einsatz dieses Monomers in der anionischen Polymerisation ist außer fraktionierender Destillation eine weitergehende Reinigung erforderlich. Außer dreimaligem Entgasen im Hochvakuum wird 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren zur Entfernung etwaiger Reste protischer Verunreinigungen (Wasser, Dimethylamin etc.) einige Zeit über Dibutylmagnesium gerührt. Die auftretende Gelbfärbung beruht auf der Komplexbildung des Diens mit Dibutylmagnesium; sie zeigt nicht abreagiertes Dibutylmagnesium und damit eine erfolgreiche Trocknung des Monomers an; es kann nun für den weiteren Einsatz unter Reinststickstoff in geeignete Glasampullen kondensiert werden.

3.2 Anionische Polymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren

Bei der anionischen Polymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren werden nur bei Benutzung unpolarer Lösungsmittel zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. In THF, Diethylether, Dioxan, Triethylamin und in unpolaren Lösungsmitteln bei Zugabe von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Kronenether⁴ scheint das Wachstum so extrem verlangsamt zu sein, daß auch nach Tagen keine hohen Umsätze erreicht werden können. Dieses Verhalten steht in auffälligem Gegensatz zum Polymerisationsverhalten anderer anionisch polymerisierbarer Monomere, vor allem auch anderer Diene wie 1,3-Butadien oder 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) und kann bisher nicht zufriedenstellend erklärt werden. Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten in unpolaren Lösungsmitteln gibt es bislang nur in *n*-Hexan, Cyclohexan und Benzol^{2,4,5}.

Lösungsmittel bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymerisationen ist Toluol (zur Wahl des Lösungsmittels siehe Kap. 4.1.).

Als Initiator wird in allen Fällen *sec*-Butyllithium verwendet, da *sec*-Butyllithium (abgesehen von Menthyllithium, das nicht käuflich ist) die Polymerisation von Dienen in unpolaren Lösungsmitteln am schnellsten initiiert. Für die Dien-Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln mit Lithiumorganyle wird die folgende Reihenfolge der Initiatoraktivitäten gefunden⁶:

Menthyllithium > *sec*-BuLi > *iso*-PrLi > *tert*-BuLi > *iso*-BuLi > *n*-BuLi

Die relativen Reaktivitäten der Lithiumorganyle korrelieren mit ihrem Assoziationsgrad im entsprechenden Lösungsmittel. Lithiumorganyle mit den sterisch anspruchsvollsten Alkylresten liegen in Lösung am wenigsten stark assoziiert vor und sind deshalb die schnellsten Initiatoren.

Vor der Verwendung von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren in der Synthese der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren muß dessen Polymerisationsverhalten in Toluol eingehend untersucht werden. Vor allem ist es wichtig, die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Mikrostruktur zu bestimmen, sowie deren Temperaturabhängigkeit zu studieren.

3.2.1 Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit

Zuerst wird die Geschwindigkeit der Polymerisation untersucht. Dazu werden Polymerisationen von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (DMAi) in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen mit *sec*-Butyllithium initiiert, wobei die Konzentration an Monomer $[M]_0$ und das Verhältnis Initiator/Monomer annähernd konstant gehalten wird.

Tabelle 3-1 Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von DMAi

Temperatur / °C	$[M]_0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[I]_0 / 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$10^{-3} \cdot [I]_0 / [M]_0$
+20	0.24	1.1	4.58
+6	0.18	0.8	4.44
-35	0.22	1.0	4.55

Zu verschiedenen Zeiten werden aus der Reaktionslösung kleine Probenmengen entnommen, aus denen nach Trocknung gravimetrisch der Umsatz bestimmt wird. Die Ergebnisse bei drei verschiedenen Temperaturen zeigt Abb. 3-2.

Die Polymerisationen verlaufen sehr schnell, wobei ihre Geschwindigkeit erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zunimmt. Bei einer Polymerisationstemperatur von +20 °C wird ein vollständiger Umsatz schon nach zwei Minuten erreicht und auch bei -35 °C ist die Polymerisation im wesentlichen nach fünfzehn Minuten abgeschlossen.

Bei einer Polymerisationstemperatur von +6 °C färbt sich die Reaktionslösung nach einer halben Stunde leicht gelb; nach ca. 45 Minuten ist eine deutliche Gelbfärbung erkennbar. Bei +20 °C tritt die Gelbfärbung bereits nach einer Minute auf, nach ungefähr fünf Minuten ist die Lösung sonnenblumengelb.

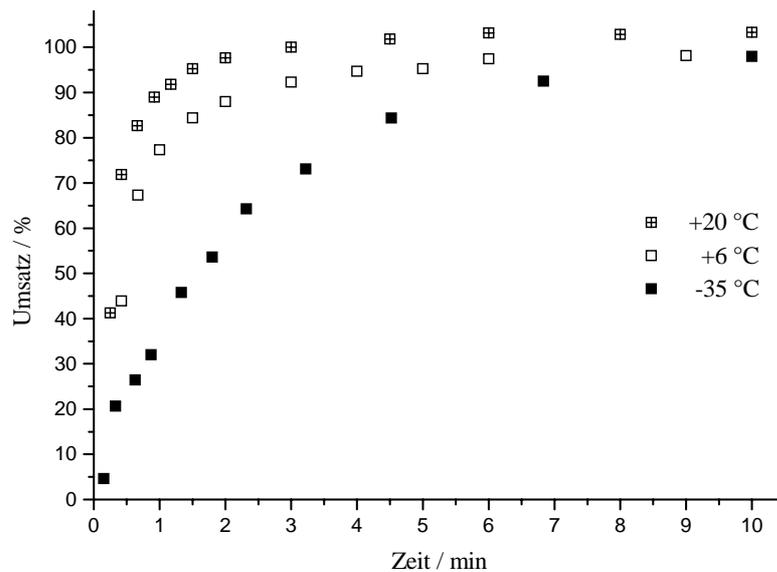


Abb. 3-2 Zeit-Umsatz-Kurven der Polymerisation von DMAi in Toluol bei drei verschiedenen Temperaturen

Werden Polymerisationstemperaturen von -20 °C oder tiefer gewählt, tritt diese Färbung auch nach mehreren Stunden nicht auf. Die gelbe Farbe verschwindet sofort, wenn die Polymerisation mit protischen Substanzen (Wasser, Methanol o. ä.) abgebrochen wird, d. h., die Farbe wird durch die chemische Struktur des lebenden Anions hervorgerufen. Dieses Verhalten wurde auch in n-Hexan und in Benzol beobachtet^{2,4}.

3.2.2 Untersuchungen zur Mikrostruktur

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Mikrostruktur von Poly-[5-(*N,N*-dimethylamino)-isopren], d. h., auf die Art, in der Monomere ans lebende Kettenende addiert werden. Die Abhängigkeit der Mikrostruktur vom Lösungsmittel und vom Gegenion wird hier nicht weiter untersucht, da Toluol als Lösungsmittel und *sec*-Butyllithium als Initiator schon zu Beginn aller Untersuchungen feststehen.

Prinzipiell sind bei 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren - analog zu Isopren - vier verschiedene Möglichkeiten der Monomeraddition denkbar, die in Abb. 3-3 gezeigt sind. Die Bezeichnungsweise erfolgt analog zu Polyisopren, dabei wird mit '4,1' und '4,3' angedeutet, daß der Angriff des lebenden Anions am C4 des Monomers erfolgt.

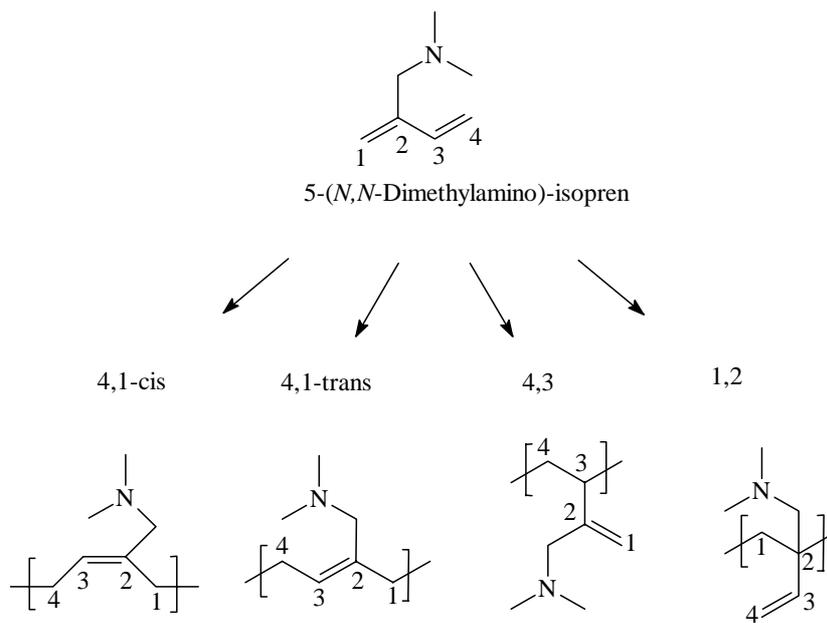


Abb. 3-3 Mögliche Arten der Addition von DMAi an die wachsende Kette

Diese vier unterschiedlichen Arten der Verknüpfung können in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie voneinander unterschieden und quantifiziert werden.

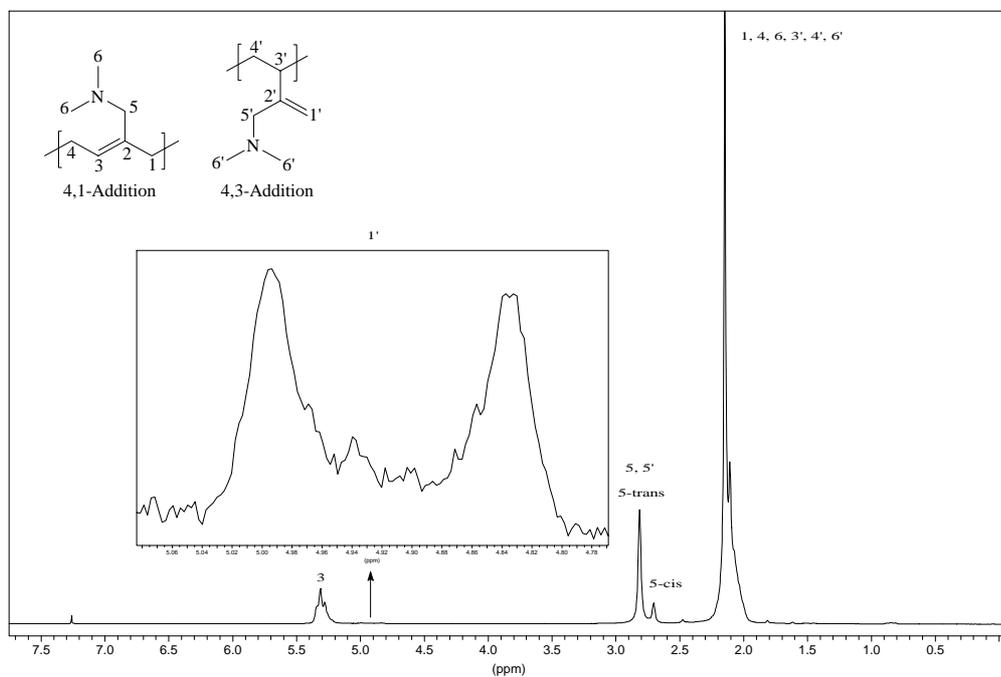


Abb. 3-4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten P(DMAi) (in CDCl_3 , 250 MHz)

Abb. 3-4 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eines in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten (PDMAi). Die Analyse der Signale im vinylicen Bereich zwischen ca. 4.5 und 6.0 ppm zeigt im wesentlichen ein einziges Signal bei 5.3 ppm, das dem vinylicen Proton der 4,1-Verknüpfung zuzuordnen ist. Nur bei entsprechender Vergrößerung des Spektrums erkennt man auch ein Duplett bei 4.99 / 4.82 ppm, das durch die zwei vinylicen Protonen am C1 hervorgerufen wird und auf geringe Mengen an 4,3-Addition zurückzuführen ist. 1,2-Addition wird in keinem Fall beobachtet. Das Duplett bei 2.7 / 2.85 ppm wird durch die Methylenprotonen neben der Aminogruppe verursacht. Durch NOE-NMR-Experimente konnte gezeigt werden, daß das entschirmtere Signal bei 2.85 ppm der 4,1-trans-, das weniger entschirmte bei 2.7 ppm der 4,1-cis-Verknüpfung zuzuordnen ist⁴. Dies ergibt für das Spektrum in Abb. 3-4 einen 4,1-trans-Anteil von 84%. Sowohl die *N*-Methylgruppen, als auch die Methylen-backbone-Protonen verursachen Signale zwischen 2.0 und 2.2 ppm, die nicht näher unterschieden werden können.

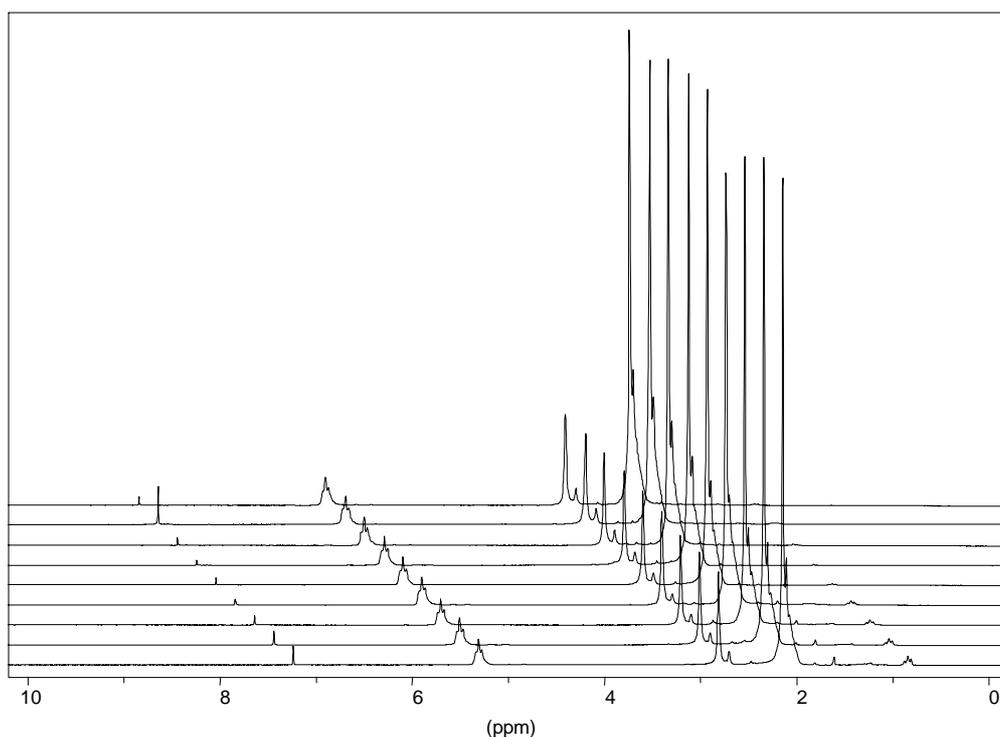


Abb. 3-5 ^1H -NMR-Kinetik einer Polymerisation von DMAi in Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$; Reaktionszeiten von vorne nach hinten steigend: 1: 0.25 min; 2: 0.5 min; 3: 0.75 min; 4: 1 min; 5: 2 min; 6: 10 min; 7: 30 min; 8: 3 h; 9: 24 h

Zur Klärung der Frage, ob sich die relativen Verhältnisse der verschiedenen Verknüpfungsarten während der Polymerisation ändern, werden die zu unterschiedlichen Zeiten entnommenen Proben mit der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Abb. 3-5 zeigt die übereinander gelegten Spektren. Die Reaktionszeiten steigen von vorne nach hinten an, was durch die Ab-

nahme des kleinen Peaks bei ca. 0.8 ppm, der durch die Methylgruppen der *sec*-Butylgruppe des Initiators verursacht wird, erkennbar ist.

Abhängig von der Temperatur ist allerdings das Verhältnis cis / trans-Verknüpfung; mit zunehmender Temperatur (bei sonst gleichen Bedingungen) steigt der cis-Anteil leicht, der 4,3-Anteil ändert sich im Rahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Meßgenauigkeit nicht, wie Tabelle 3-2 zeigt.

Tabelle 3-2 Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur

Temperatur / °C	4,1-trans / %	4,1-cis / %	4,3 / %
-40	83	16	1
-20	81	18	2
+20	75	24	2

Eine große Abhängigkeit besteht unter sonst gleichen Polymerisationsbedingungen zwischen dem Verhältnis Monomer / Initiator und dem Anteil an 4,1-trans verknüpften Einheiten. Abb. 3-6 zeigt diesen Zusammenhang; bei den hier untersuchten Polymerisationen wird $[\text{I}]_0$ annähernd konstant gehalten und $[\text{M}]_0$ variiert.

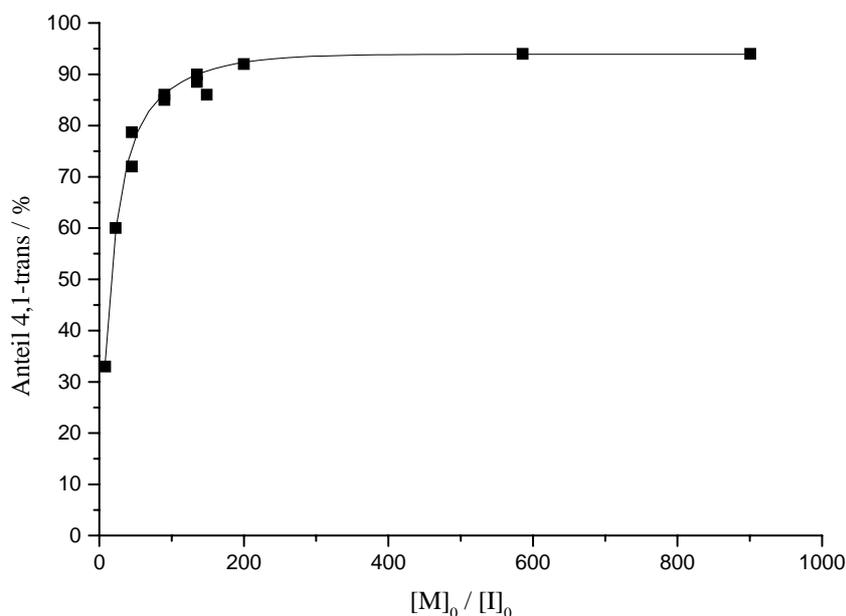


Abb. 3-6 Abhängigkeit des 4,1-trans-Anteils vom Verhältnis Monomer : Initiator

Man erkennt deutlich, daß der 4,1-trans-Anteil mit wachsendem Monomer/Initiator-Verhältnis zunimmt und bei einem $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ -Verhältnis von ca. 230, das entspricht einem Mo-

lekulargewicht von 25000 g/mol, einen Endwert von etwa 95% erreicht. Besonders deutlich ist diese ungewöhnliche Stereoregularität mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu sehen. Abb. 3-7 zeigt das Spektrum eines PDMAi mit 95% 4,1-trans-Verknüpfung. Dabei entspricht der Peak bei 136.1 ppm dem quartären Kohlenstoffatom (C2), der Peak bei 128.3 ppm dem tertiären Kohlenstoffatom (C3). Der Methylenkohlenstoff neben der Aminogruppe (C5) verursacht den Peak bei 58.4 ppm, die Methylgruppen (C6) den bei 45.4 ppm. Die beiden sekundären Kohlenstoffatome des Polymerrückgrates bewirken Signale bei 35.7 ppm (C1) und 26.5 ppm (C4).

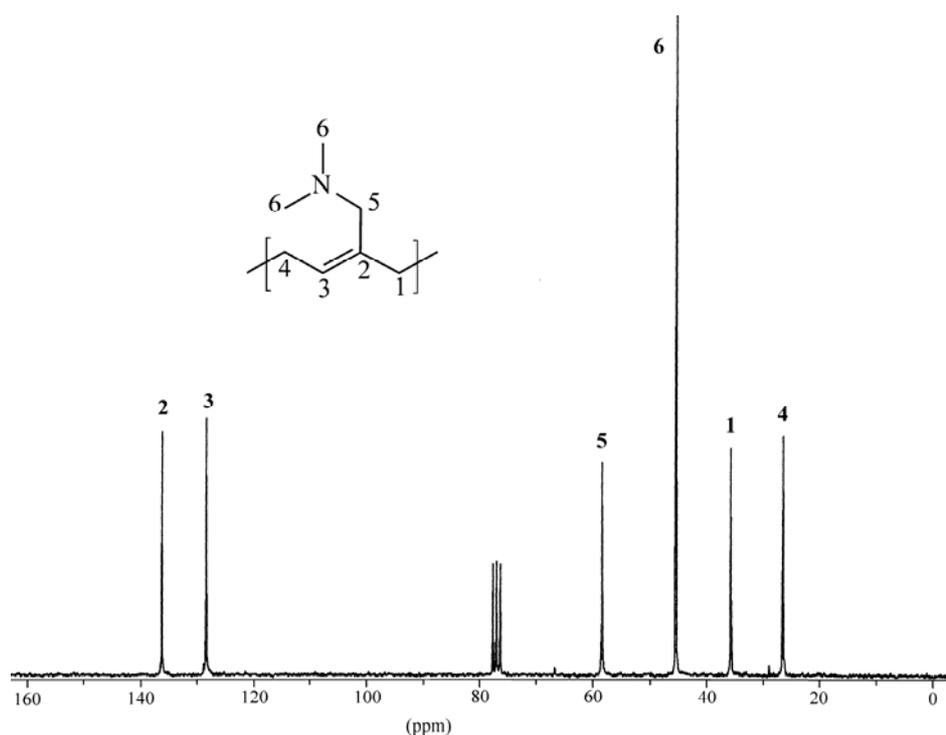


Abb. 3-7 ^{13}C -NMR eines PDMAi mit 95% 4,1-trans-Verknüpfung

Das Polymerisationsverhalten von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren in Toluol unterscheidet sich grundlegend von dem unpolarer Diene wie Butadien und Isopren. Obwohl man auch bei diesen Dienen in unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan, Cyclohexan oder Benzol mit Lithiumalkylen hohe Anteile an 4,1-Verknüpfung findet, beträgt das Verhältnis von 4,1-cis zu 4,1-trans bei Butadien 39% : 52%⁷, im Falle von Isopren entstehen unter geeigneten Umständen mehr als 90% 4,1-cis-Verknüpfungen^{8,9}. Auch steigt im Unterschied zu DMAi bei Butadien und Isopren die Anzahl an 4,1-cis-verknüpften Einheiten mit wachsendem Monomer / Initiator-Verhältnis an. So erhält man bei der Isoprenpolymerisation in Heptan unter sonst gleichen Bedingungen - vor allem bei gleicher Monomerkonzentration - bei einer Initiatorkonzentration $[\text{I}] = 10^{-3} \text{ M}$ 78% 4,1-cis-Verknüpfung, bei einer Initiatorkonzentration $[\text{I}] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ hingegen 97% 4,1-cis-addierte Einheiten¹⁰.

Bei der Polymerisation dieser Diene in unpolaren Lösungsmitteln unter Zusatz starker Lewis-Basen wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Dipiperidinoethan (DIPIP) erhält man hohe Vinylanteile. Die Butadienpolymerisation in Cyclopentan bei 5 °C mit TMEDA liefert beispielsweise 16% 1,4- und 84% 1,2-Verknüpfung¹¹; bei der Polymerisation von Isopren bei 22 °C in Cyclohexan werden 31% 4,1-, 13% 1,2- und 55% 4,3-Einheiten detektiert^{12,13}. Dies ist bei der Polymerisation von 5-(N,N-Dimethylamino)-isopren nicht der Fall. Obwohl jedes Monomer eine Aminfunktion enthält, ist die Anzahl der vinyllisch verknüpften Einheiten vernachlässigbar gering.

Aufschlußreich sind Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von 2-substituierten 1,3-Butadienen mit größeren Alkylresten sowie mit polaren Substituenten. Im folgenden werden einige interessante Ergebnisse aus der Literatur zusammengefaßt.

Das Polymerisationsverhalten von 2-Alkyl-1,3-butadienen mit längeren Alkylseitenketten wie Ethyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl- und *n*-Butyl-1,3-butadien in Heptan bei 40 °C mit *n*-Butyllithium als Initiator wurde von Tanaka et al.¹⁴ untersucht. Sie finden für alle Polymere Anteile an 4,1-cis-Verknüpfungen, die mit den bei der Polymerisation von Isopren unter identischen Bedingungen erhaltenen vergleichbar sind. Lediglich für *n*-Butyl-1,3-butadien wird ein etwas erhöhter 4,1-trans-Anteil gefunden. In Diethylether bei 25 °C werden höhere Mengen an vinyllischen Einheiten erhalten. Im Unterschied zur Polymerisation von Isopren unter identischen Bedingungen entstehen allerdings immer noch große Mengen (57-81 %) 4,1-Verknüpfungen und es werden keine 1,2-verknüpften Einheiten detektiert.

Suzuki et al. untersuchten Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit von 1- und 2-Phenyl-1,3-butadienen^{15,16}. Für 1-Phenyl-1,3-butadien finden sie keinen Einfluß der Temperatur auf die Mikrostruktur; das verwendete Lösungsmittel beeinflusst die Mikrostruktur allerdings stark. Bei der anionischen Polymerisation mit Lithiumorganylen in Toluol erhalten sie 50-60 % 1,4-trans-Verknüpfung neben 24-28 % 1,4-cis- und 8-24 % 1,2-Verknüpfung; in etherischen Lösungsmitteln (THF, Diglyme) entstehen hingegen 78-84 % 4,1-trans-verknüpfte Einheiten neben 8-10 % 4,1-cis- und 8-10 % 3,4-Verknüpfung. Völlig anders ist das Verhalten von 2-Phenyl-1,3-butadien unter identischen Bedingungen. Hier existiert keine Abhängigkeit der Mikrostruktur von der Polarität des Lösungsmittels; allerdings wird eine starke Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Bei 57 °C finden Suzuki et al. fast ausschließlich (98 %) 1,4-cis verknüpfte Einheiten; bei -100 °C hingegen neben 67 % 1,4-cis- auch 33 % 1,2-Verknüpfungen.

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von 2-Trialkylsilyl- und 2-Trialkoxysilyl-1,3-butadienen. In allen Fällen werden – unabhängig von Lösungsmittel und Gegenion – ausschließlich 1,4-Verknüpfungen erhalten. Bei der anionischen Polymerisation von 2-Triethylsilyl-1,3-butadien¹⁷ in *n*-Hexan bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium

werden nur 1,4-cis verknüpfte Einheiten detektiert; in THF, sowie in *n*-Hexan/HMPT und THF/HMPT (jeweils 20:1)-Mischungen werden 30–42 % 1,4-trans-Verknüpfungen gefunden. Untersuchungen an 2-Trimethoxysilyl-1,3-butadien¹⁸ und 2-Triisopropoxysilyl-1,3-butadien¹⁹ in THF bei –78 °C mit verschiedenen Alkalimetallorganen weisen hohe Anteile an 1,4-cis-Verknüpfungen im Falle von Lithiumorganen (>90 %) und geringere Anteile an 1,4-cis-Verknüpfungen bei mehr 1,4-trans verknüpften Einheiten (> 59 %) im Falle von Cäsiumorganen auf.

In der Literatur finden sich nur wenig Untersuchungen zu Amin-substituierten 1,3-Dienen. Kohjiya et al.²⁰ synthetisierten 1-(4-Pyridyl)-1,3-butadien und ermittelten unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels (*n*-Hexan und THF) bei der anionischen Polymerisation mit Butyllithium bei 0 °C eine Mikrostruktur aus 90 % trans-1,4- und 10 % 3,4-Verknüpfungen. Allerdings verläuft die Polymerisation nicht ‚lebend‘, was hohe Polydispersitätsindizes ($M_w/M_n = 2.9$) und Vernetzung der erhaltenen Polymere belegen.

Am interessantesten sind Untersuchungen von Nakahama et al.²¹, die das Polymerisationsverhalten von vier verschiedenen 2-[(*N,N*-Dialkylamino)-dimethylsilyl]-1,3-butadienen in THF bei –78 °C mit Lithium- und Kaliumorganen und in Heptan bei 40 °C mit *sec*-Butyllithium erforschten. Im einzelnen handelt es sich bei den untersuchten Monomeren um folgende Strukturen: a) 2-[(*N,N*-diethylamino)dimethylsilyl]-; b) 2-[(*N,N*-dibutylamino)dimethylsilyl]-; c) 2-[(1-Pyrrolidinyl)dimethylsilyl]- und d) 2-[[*N*-[2'-(*N,N'*-dimethylamino)ethyl]-*N*-methylamino]-dimethylsilyl]-1,3-butadien.

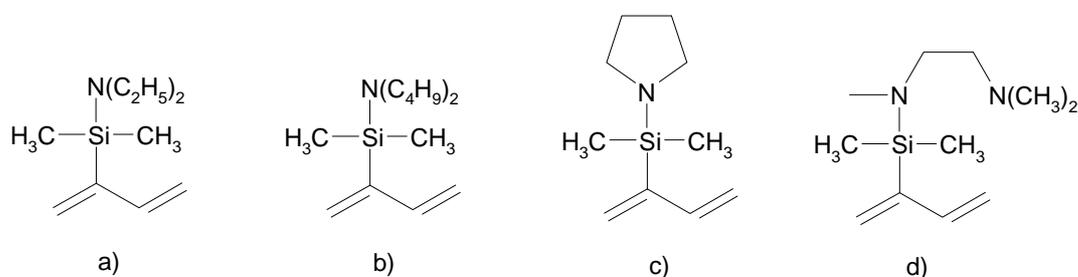


Abb. 3-8 polar modifizierte 1,3-Butadiene mit 2-(*N,N*-Dialkylamino)-dimethylsilyl-Seitengruppen²¹

In THF werden Mikrostrukturen mit 83-91 % 1,4-Verknüpfung (davon 47-66 % cis) und 9-17 % 1,2-Verknüpfung erhalten. In Heptan hingegen werden nur 1,4-Verknüpfungen mit variierenden cis/trans-Verhältnissen gefunden. So beträgt das Verhältnis von cis : trans bei a) 16 : 84, bei b) 30 : 70, bei c) 32 : 68 und bei Monomer d) wird ausschließlich 1,4-cis-Verknüpfung erhalten.

Leider existieren für keine der beschriebenen substituierten 1,3-Butadiene Untersuchungen zur Reaktionskinetik oder zur Art des lebenden Kettenendes, die Aufschluß über den Wachstumsmechanismus geben könnten. Allgemein fällt jedoch auf, daß räumlich anspruchsvolle und polare Seitengruppen in 2-Position in 1,3-Butadienen die 1,4- bzw. 4,1-Addition wesentlich begünstigen, so daß auch in polaren, etherischen Lösungsmitteln kaum Vinylanteile detektiert werden. Inwieweit diese hohe Regio- und oft auch Stereospezifität in erster Linie durch die hohe Raumerfüllung der Substituenten bedingt ist und inwieweit eine Komplexbildung des lebenden Kettenendes mit den polaren Gruppen über das Gegenion eine entscheidende Rolle spielt, kann leider auch anhand dieser Literaturvergleiche nicht entschieden werden.

3.2.3 Untersuchungen zur Reaktionskinetik

Den unpolaren Dienen ist gemein, daß sie in ihrer Polymerisationskinetik sowohl in unpolaren Lösungsmitteln als auch bei Zugabe von Lewis-Basen einem Gesetz erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration gehorchen - die Polarität des Lösungsmittels äußert sich außer im Wert der Geschwindigkeitskonstanten im wesentlichen in der Ordnung, mit der die Konzentration an aktiven Zentren in die Gleichung eingeht.

Wie in Kap. 2.1 bereits ausgeführt, wird eine Abhängigkeit der Polymerisation von der Monomerkonzentration nach erster Ordnung durch die folgende Gleichung beschrieben,

$$\ln([M]_0/[M]_t) = k_{app}t \quad \text{Gl. 3-1}$$

wobei k_{app} die apparente Geschwindigkeitskonstante ist, für die gilt

$$k_{app} = \bar{k}_p [P^*] \quad \text{Gl. 3-2}$$

Hier ist \bar{k}_p die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante, die im allgemeinen der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsprozesse verschieden stark assoziierter Spezies ist (siehe Abb. 2-1) und $[P^*]$ beschreibt die Konzentration an aktiven Kettenenden.

Eine Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit t sollte also eine Gerade mit der Steigung k_{app} liefern.

Die Daten aus den Kinetikversuchen der bereits in Abb. 3-2 dargestellten Zeit-Umsatz-Kurven werden hierzu entsprechend aufbereitet.

Abb. 3-9 zeigt, daß das Wachstum des Poly[5-(*N,N*-Dimethylamino)-isoprens] zu keiner Zeit durch ein Verhalten erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration beschrieben werden kann.

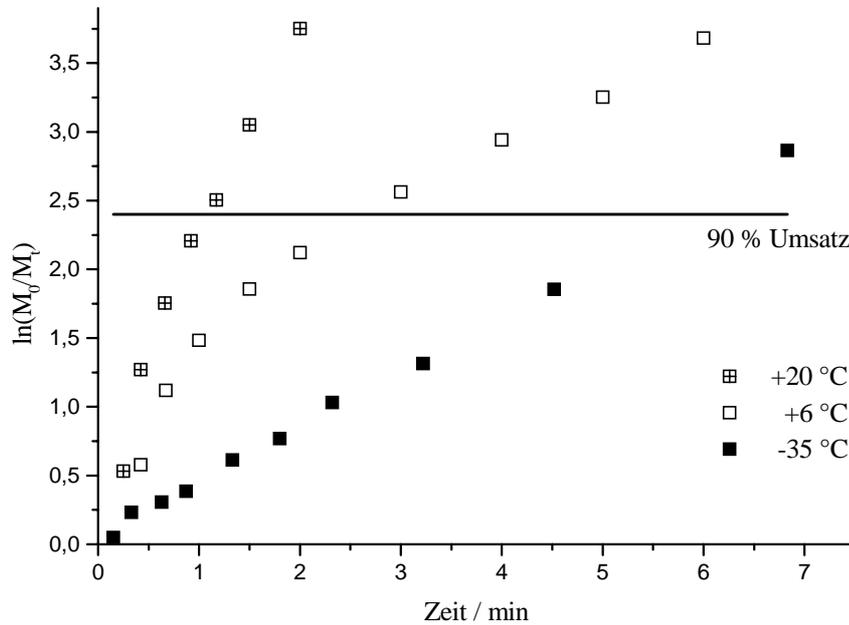


Abb. 3-9 Beschreibung der DMAi-Polymerisation nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bzgl. der Monomerkonzentration [M]

Da es in der Vergangenheit gelungen ist, das Wachstum von 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprenen in *n*-Hexan durch eine Auftragung zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration zu linearisieren^{2,22}, wurde auch dieses versucht.

Folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschreibt die Monomerabnahme

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{app}[M]^2 \quad \text{Gl. 3-3}$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$\frac{1}{[M]_t} - \frac{1}{[M]_0} = k_{app}t \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die Auftragung von $1/[M]_t$ gegen die Zeit t liefert eine Gerade mit Steigung k_{app} und Achsenabschnitt $-1/[M]_0$.

In Abb. 3-10 ist das Wachstum von PDMAi nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bzgl. $[M]$ aufgetragen.

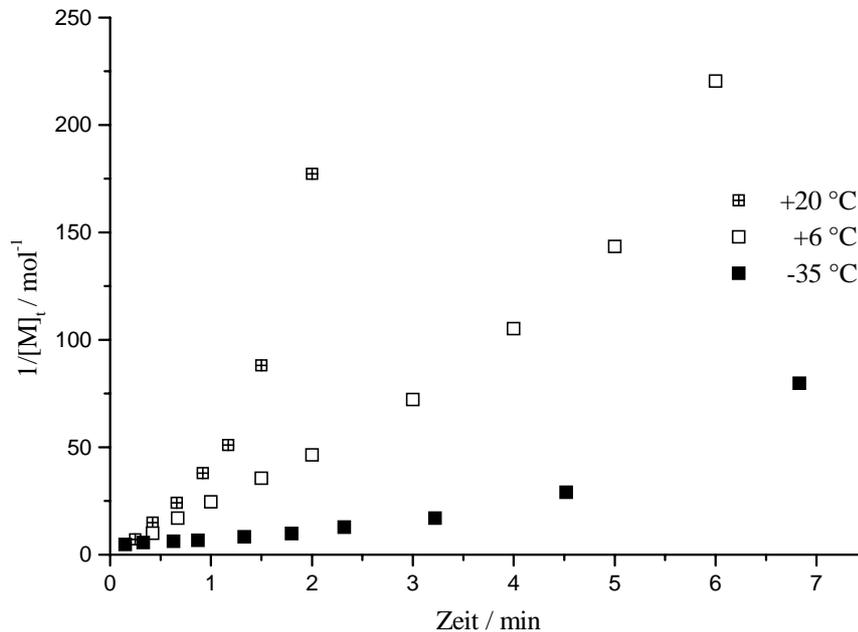


Abb. 3-10 Beschreibung der DMAi-Polymerisation nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung bzgl. der Monomerkonzentration $[M]$

Deutlich erkennt man, daß die Polymerisation von DMAi in Toluol auch nicht nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bzgl. $[M]$ verläuft.

Eine mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Polymerisationsverhalten von DMAi (sowohl bzgl. der Wachstumskinetik als auch bzgl. der Mikrostruktur) liegt in der Bildung unterschiedlich stark assoziierter Spezies des lebenden Kettenendes, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten Monomer addieren. Denkbar ist eine Assoziation durch Komplexierung von Aminfunktionalitäten sowohl von noch nicht umgesetztem Monomer als auch von bereits polymerisierten Einheiten über die Li^+ -Ionen an das wachsende Kettenende. Das beobachtete Bruttowachstum wäre dann eine Superposition individueller Wachstumsprozesse und müßte mathematisch als Addition der einzelnen Prozesse behandelt werden. Prinzipiell kann sich der Assoziationsgrad im Laufe der Polymerisation aufgrund des unterschiedlichen Platzbedarfs eines freien Monomers und einer bereits einpolymerisierten Monomereinheit auch ändern. Eine im Vergleich zum Wachstum deutlich kleinere Geschwindigkeitskonstante für den Austausch der Spezies untereinander böte eine Erklärung für die in der Gelpermeationschromatographie (siehe Kap. 3.3.1) gefundenen und für die anionische Polymerisation recht hohen Polydispersitätsindizes von $M_w/M_n = 1.2 - 1.4$. Auch die ungewöhnlich hohe Stereoregularität ließe sich mit einer solchen Komplexierung erklären.

Um über den Additionsmechanismus verbindliche Aussagen machen zu können, ist eine detaillierte kinetische Untersuchung der Polymerisation notwendig. Die systematische Variation von Initiator- und Monomerkonzentration sowie der Temperatur ist dabei genauso unerlässlich wie das Studium von Zusätzen zur Polymerisation wie z. Bsp. niedermolekulare Amine. Um Aussagen über die Art des wachsenden Kettenendes machen zu können, sind außerdem spektroskopische Untersuchungen der lebenden Kettenenden notwendig.

3.3 Charakterisierung der Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene]

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der PDMAi wurden bereits in Kap. 3.2.2 'Untersuchungen zur Mikrostruktur' behandelt und werden hier nicht nochmals aufgeführt.

3.3.1 Gelpermeationschromatographie

GPC-Messungen zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten PDMAi sind mit herkömmlichen Säulen aus vernetztem Polystyrol nicht möglich. Die stark basischen Aminfunktionalitäten der Polymere adsorbieren so stark auf den Säulen, daß kein Meßsignal erhalten wird. Erst der Einsatz von Säulen auf Polyesterbasis (Gr_{am}-Säulen der Firma PSS) im Eluenten THF ermöglicht eine Bestimmung der Polydispersitätsindizes. Abb. 3-11 zeigt repräsentative Eluogramme zweier PDMAi mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

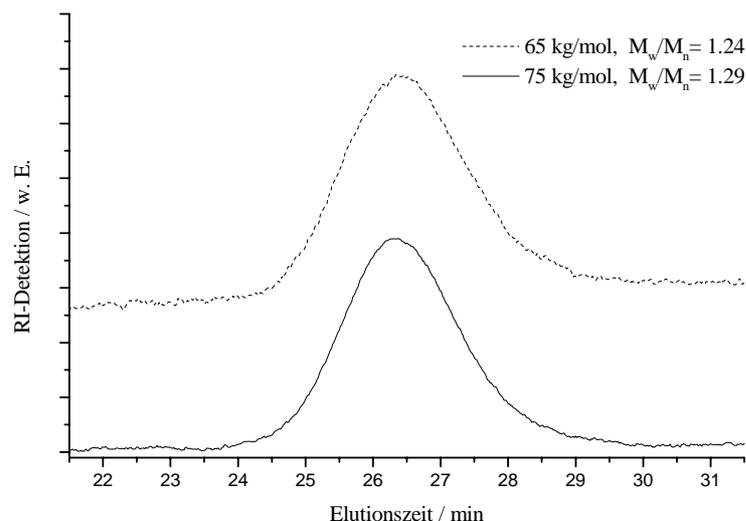


Abb. 3-11 GPC-Eluogramme zweier PDMAi

Die Signale sind monomodal und weisen lediglich ein schwaches Tailing hin zu kleineren Molekulargewichten auf. Die Polydispersitätsindizes der synthetisierten PDMAi liegen allgemein zwischen 1.2 und 1.4. Solche für die anionische Polymerisation recht breiten Verteilungen deuten entweder auf einen langsamen Start hin, oder sind Ausdruck eines im Vergleich zur Monomeraddition langsamen Gleichgewichts zwischen assoziierten und nicht assoziierten bzw. verschieden stark assoziierten Spezies. Eine langsame Startreaktion ist bei keiner der durchgeführten Kinetiken gefunden worden; ein langsames Gleichgewicht verschieden assoziierter Spezies ist hingegen eine sinnvolle Erklärung, vor allem, da das Polymerwachstum nicht durch eine einfache Kinetik erster Ordnung bzgl. der Monomerkonzentration beschrieben werden kann und eine ungewöhnliche Stereoregularität besitzt (Kap. 3.2.2 und 3.2.3).

3.3.2 Thermisches Verhalten der PDMAi

Zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens werden thermogravimetrische (TGA) und wärme flußkalorimetrische (DSC) Messungen durchgeführt.

Abb. 3-12 zeigt die thermogravimetrische Analyse von PDMAi bei einer Heizrate von 10 K/min im Stickstoffstrom.

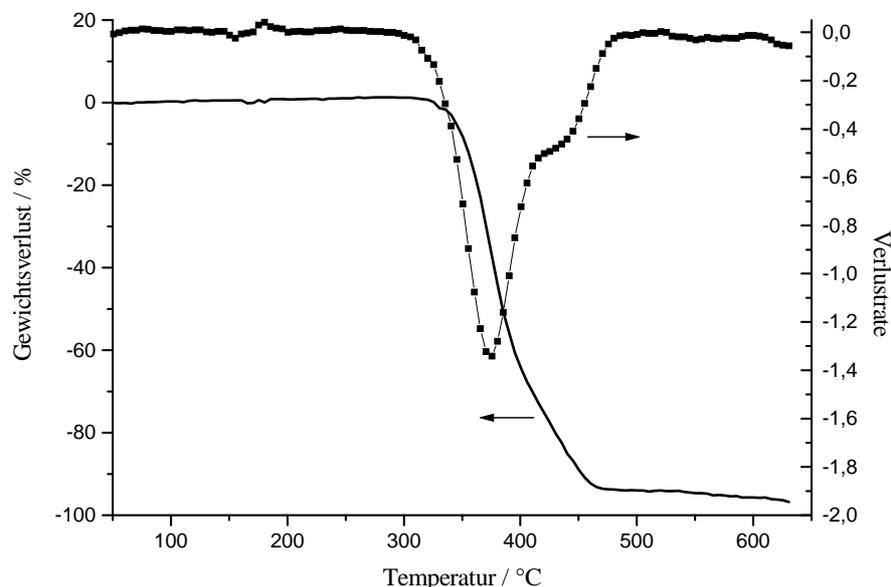


Abb. 3-12 thermogravimetrische Analyse von PDMAi

Man erkennt, daß PDMAi unter diesen Bedingungen bis ca. 300 °C thermisch stabil ist. Tempern bei 50 °C unter atmosphärischen Bedingungen oder im Ölpumpenvakuum führt allerdings schon nach etwa einer Stunde zur Braunfärbung des PDMAi, ein Zeichen für den oxidativen Abbau der Aminofunktion. Auf diese Art getemperte Filme lassen sich nicht mehr lösen, ein Beweis dafür, daß das Tempern auch von Vernetzungsreaktionen begleitet wird.

Zur Bestimmung des Glaspunktes werden in der DSC die Heizkurven bei drei unterschiedlichen Heizraten (Abb. 3-13) gemessen.

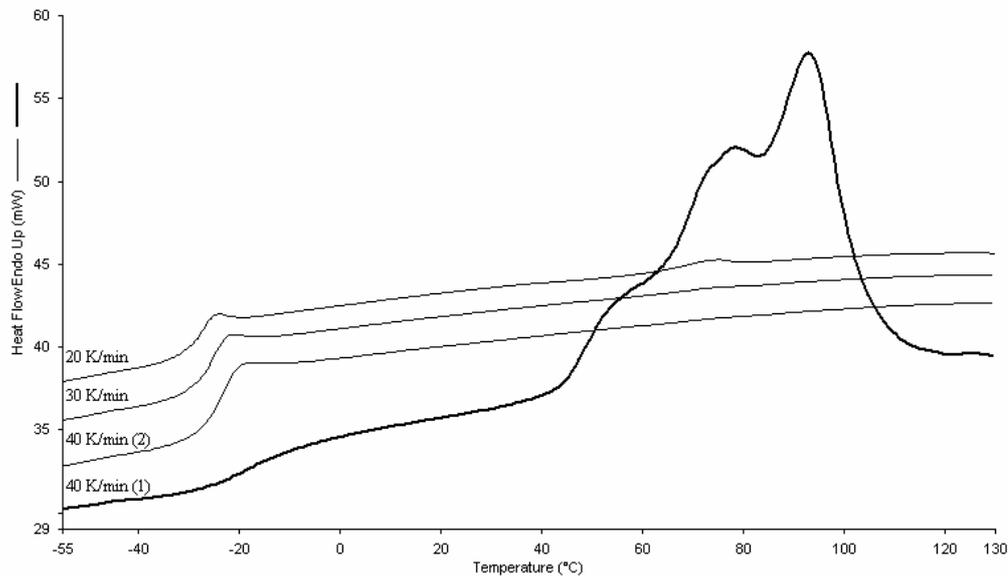


Abb. 3-13 DSC-Heizkurven von PDMAi bei drei verschiedenen Heizraten

Extrapolation der so bestimmten Glaspunkte von PDMAi auf 0 K/min ergibt eine Glasübergangstemperatur von -30 °C . Beim ersten Heizen wird zusätzlich ein breites Schmelzintervall zwischen 50 und 120 °C beobachtet, das beim Abkühlen mit 100 K/min und erneutem Aufheizen nicht mehr detektiert wird, da die Probe bei dieser schnellen Unterkühlung keine Zeit zur Rekristallisation hat.

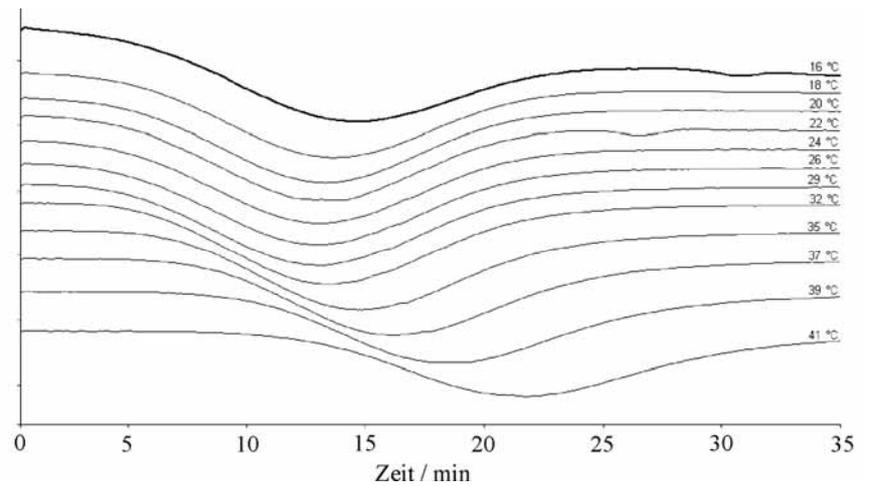
Dieses Abschrecken der Probe in den völlig amorphen Zustand ermöglicht die Bestimmung ihres Kristallinitätsgrades. Dazu wird die Wärmekapazitätsänderung ΔC_p am Glasübergang für das teilkristalline Material bestimmt (40 K/min (1)) und nach schnellem Abkühlen auch für die mit identischer Heizrate vermessene rein amorphe Probe ermittelt (40 K/min (2)) und ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Art erhält man Kristallinitätsgrade zwischen 55 und 60% für PDMAi mit Molekulargewichten zwischen 50 und 75 kg/mol ($4,1\text{-trans}$ -Anteile in allen Fällen etwa 95%).

Um differenziertere Aussagen über das Schmelz- und Kristalliationsverhalten teilkristalliner PDMAi machen zu können, werden detaillierte DSC-Untersuchungen durchgeführt. Die dazu unternommenen Temperexperimente bestehen aus folgendem Meßzyklus:

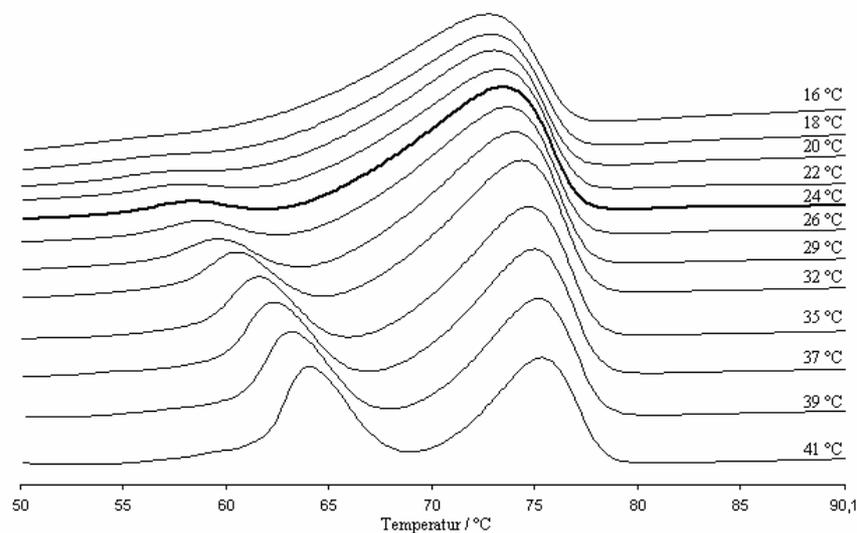
- 1) *Auslöschung der thermischen Vorgeschichte*: die Probe wird 5 Minuten bei 130 °C gehalten
- 2) *Abkühlen auf die gewünschte Kristallisationstemperatur T_c* : die Probe wird mit 10 K/min auf T_c abgekühlt

- 3) *Isotherme Kristallisation*: die Probe wird solange bei der Kristallisationstemperatur T_c gehalten, bis die Kristallisation abgeschlossen ist
- 4) *Aufschmelzen*: die Probe wird mit 10 K/min von T_c wieder bis zum vollständigen Schmelzen (110 °C) aufgeheizt

Abb. 3-14 zeigt die Isothermen und die Heizkurven für PDMAi (MG: 65 kg/mol; 4,1-trans-Anteil: 95 %)



a)



b)

Abb. 3-14 a) Isothermen und b) Heizkurven (10 K/min) für PDMAi

Die Auftragung der Isothermen zeigt, daß die Rekristallisation mit sinkender Kristallisationstemperatur T_c zuerst schneller, dann wieder langsamer wird. Dieses Verhalten wird allgemein bei der Kristallisation von Polymeren gefunden (vgl. Kap. 1.2.2) und ist auf die größer werdende thermodynamisch treibende Kraft der Kristallisation mit abnehmender Temperatur ei-

nerseits und die steigende Viskosität der Polymerschmelze mit wachsender Unterkühlung andererseits zurückzuführen. Die isothermen Daten werden anhand der Avrami-Gleichung (Gl. 1-11) analysiert. Abb. 3-15 zeigt das Ergebnis der doppellogarithmischen Auftragung $\log[-\ln(1-X_t)]$ gegen $\log(t-t_0)$ für die Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeitskonstante der Kristallisation mit wachsender Unterkühlung zunimmt (26-39 °C). Den Kristallinitätsgrad X_t erhält man aus den Isothermen als

$$X_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty}, \quad \text{Gl. 3-5}$$

wobei ΔH_∞ die Enthalpie nach vollständiger Kristallisation und ΔH_t die Kristallisationsenthalpie zur Zeit t ist. ΔH ist allgemein das Integral der Wärmekapazität bei konstantem Druck über die Temperatur T .

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{Gl. 3-6}$$

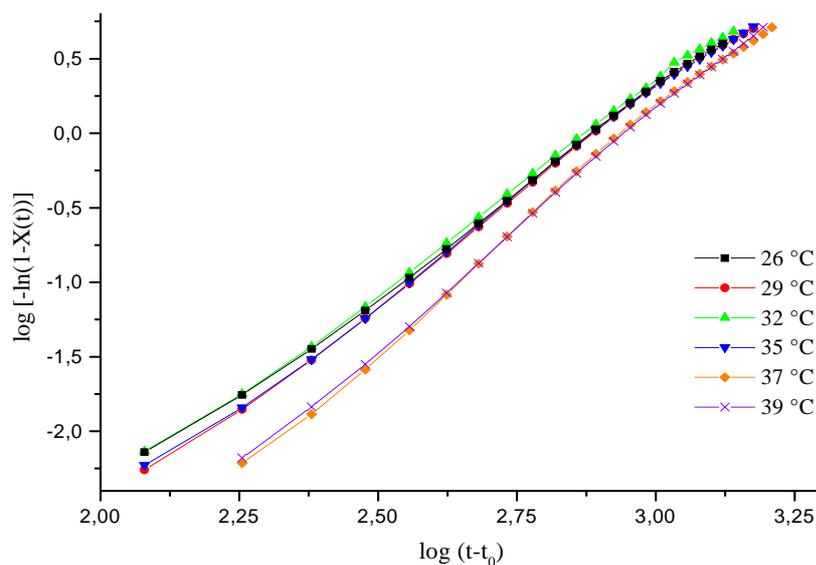


Abb. 3-15 Avrami-Auftragung von PDMAi bei verschiedenen Temperaturen

Die Avrami-Auftragung führt nicht zur gewünschten Linearisierung, d.h., das Kristallisationsverhalten von PDMAi kann mit dieser Theorie nicht beschrieben werden. Dafür kann es prinzipiell vielfältige Ursachen geben²³; allerdings liefert ein Blick auf die Heizkurven (Abb. 3-14) bereits die wahrscheinliche Erklärung. Mit höheren Kristallisationstemperaturen erscheint beim Wiederaufheizen ein an Intensität zunehmender zweiter Schmelzpeak, obwohl beim Tempern in allen Fällen nur ein einziger - allerdings recht breiter - Kristallisationspeak

beobachtet werden kann. Dies deutet darauf hin, daß hier zwei verschiedene Rekristallisationsprozesse in einer Kristallisationsisotherme zusammenfallen.

Anhand der Heizkurven können die Gleichgewichtsschmelzpunkte nach Hoffman-Weeks (Kap. 1.2.2) ermittelt werden. Abb. 3-16 zeigt die Extrapolationen beider gefundenen Schmelzpunkte.

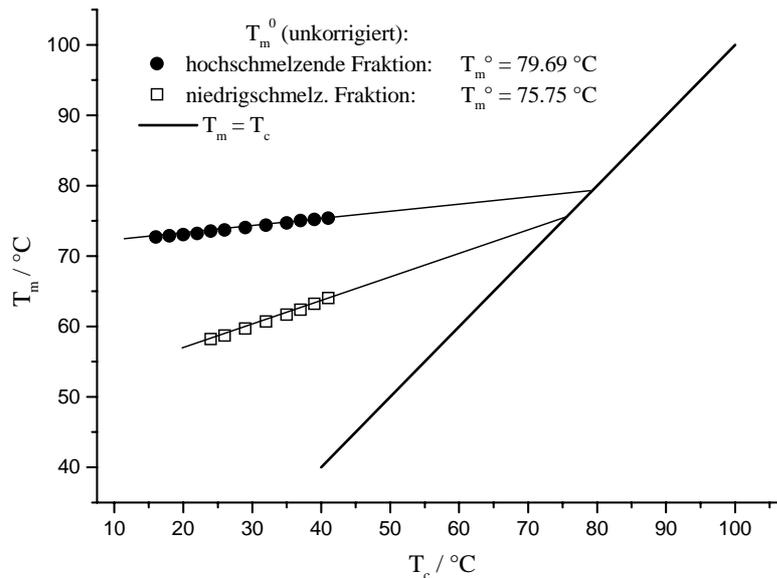


Abb. 3-16 Bestimmung der (unkorrigierten) Gleichgewichtsschmelzpunkte T_m^0 nach Hoffmann-Weeks

Als Wert für den Schmelzpunkt werden in allen Fällen die Peakmaxima verwendet. Da alle Heizkurven mit einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen werden, ist zur Bestimmung der exakten Gleichgewichtsschmelzpunkte eine Heizratenkorrektur auf 0 K/min erforderlich. Dazu wird bei einer ausgesuchten Temperatur (35 °C) die Heizratenabhängigkeit der Schmelzpunkte (Heizraten von 10, 5, 2, 1, 0.5 und 0.2 K/min) bestimmt und auf 0 K/min extrapoliert. Der so erhaltene Fehler beträgt 2.5 K. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Floudas et al.²⁴, die bei gleichartigen Experimenten bei einer Heizrate von 10 K/min eine Abweichung von etwa 3 K finden.

Nach Korrektur wird für die höherschmelzende Fraktion eine Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 von 77.2 °C ermittelt, für den erst bei höheren Kristallisationstemperaturen auftauchenden zweiten Schmelzpeak eine T_m^0 von 72.3 °C.

3.3.3 Zum Vergleich: Kristallinität von trans-Polyisopren (TPI)

Aufschlußreich ist an dieser Stelle ein Vergleich mit Literaturdaten für trans-4,1-Polyisopren (TPI)²⁵. Es wird in der Natur in der Rinde spezieller Pflanzen gefunden (Gutta Percha, Balata) oder mittels Ziegler-Natta-Polymerisation (Katalysator: $VCl_3-Al(C_2H_5)_3$) synthetisch hergestellt. TPI zeigt polymorphes Verhalten, d.h., man findet in der unverstreckten Form zwei verschiedene Kristallmodifikationen. Sie werden mit α und β bezeichnet; Fisher berichtete 1953 über eine dritte Modifikation³¹; später wurde allerdings gezeigt, daß die von ihm gefundene γ -Modifikation mit der α -Modifikation identisch ist³³. Eine wirkliche dritte Kristallmodifikation findet man in stark verstemtem TPI³¹. Da die Kennzeichnung mit griechischen Buchstaben in der Literatur nicht zu allen Zeiten konsequent und eindeutig erfolgte, wird parallel dazu die folgende Bezeichnung verwendet.

LMF (=low melting form) bezeichnet die β -Modifikation; sie wird bei Kristallisation unterhalb 40 °C ausschließlich gefunden, besitzt einen extrapolierten Schmelzpunkt von ca. 65 °C²⁶⁻²⁸ und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem^{29,30,31} ($a = 7.83 \text{ \AA}$, $b = 11.87 \text{ \AA}$, $c = 4.75 \text{ \AA}$; Konformation der Kette: $4*1/1$, Raumgruppe $P2_12_12_1$).

Mit HMF (=high melting form) wird die α (= γ)-Form bezeichnet; die weniger gut charakterisiert ist. Mit steigender Kristallisationstemperatur (oberhalb 40 °C) findet man wachsende Anteile dieser Modifikation; ihr Gleichgewichtsschmelzpunkt wird mit etwa 75 °C²⁶⁻²⁸ angegeben (neuere Veröffentlichungen kommen allerdings zu wesentlich höheren Gleichgewichtsschmelzpunkten: Davies und Long, 89 °C³²; Boochathum *et al.* 101.5 °C³⁷) sie kristallisiert im monoklinen Kristallsystem³³ ($a = 7.98 \text{ \AA}$, $b = 6.29 \text{ \AA}$, $c = 8.77 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 102^\circ$, Konformation der Kette: $4*2/1$, Raumgruppe $P2_1/c$).

Beide Modifikationen kristallisieren in einer sphärolithischen Überstruktur; dabei können die Sphärolithe im Polarisationsmikroskop eindeutig voneinander unterschieden werden^{34,35}. LMF(β)-Sphärolithe zeigen das typische Malteserkreuz und erscheinen mit einer λ -Platte (siehe dazu Kap. 3.3.5) negativ. HMF(α)-Sphärolithe besitzen kein Malteserkreuz, erscheinen jedoch mit der λ -Platte im Wechsel positiv und negativ und zeigen ein dendritisches Muster. Schuur konnte außerdem zeigen, daß LMF-Sphärolithe ausschließlich aus LMF-Kristalliten bestehen und HMF-Sphärolithe ausschließlich aus HMF-Kristalliten³⁴.

Fischer und Henderson³⁵ fanden, daß im Gemisch beider Modifikationen die primäre Keimbildung der β -Modifikation immer schneller ist, während bei gleicher Temperatur das lineare Kristallwachstum der α -Modifikation schneller erfolgt. Bezieht man die Untersuchungen auf den gleichen Unterkühlungsgrad ΔT ($\Delta T = T_m - T$), ist das Kristallwachstum der β -Modifikation schneller.

Aus Lösung können je nach gewählten Bedingungen sowohl die reine α - wie auch die reine β - oder auch Mischungen beider Modifikationen erhalten werden^{36,37}. Weitere Untersuchungen zeigen, daß bei Kristallisation aus Lösung die β -Modifikation bei allen Temperaturen kinetisch bevorzugt ist, daß die α -Modifikation allerdings bei niederen Temperaturen die thermodynamisch stabilere Modifikation ist³⁸.

Der Vergleich mit TIP legt die Vermutung nahe, daß auch PDMAi in zwei unterschiedlichen Kristallmodifikationen kristallisieren kann, so daß im untersuchten Temperaturintervall beide Modifikationen detektiert werden und aufgrund der Rekristallisation beider Modifikationen in den beobachteten Isothermen eine Auswertung der Kristallisation nach Avrami unmöglich ist.

Die extrapolierten Gleichgewichtsschmelzpunkte von PDMAi (72.3 und 77.2 °C) liegen im selben Temperaturbereich wie die für TIP beschriebenen (65 °C und mind. 75 °C). Auch der aus DSC-Messungen bestimmte Kristallinitätsgrad für PDMAi von 55 bis 60 % liegt in der selben Größenordnung wie der in der Literatur für unverstrecktes TPI beschriebene von etwa 53 %³⁹, bzw. 53 – 57 % für aus Lösung rekristallisiertes TPI⁴¹.

3.3.4 Röntgendiffraktometrie an PDMAi

Weitere Gewißheit der Polymorphie in PDMAi mit hohen 4,1-trans-Anteilen bringt die Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXS). Hier wurde zuerst untersucht, inwieweit durch Schmelzen und Rekristallisation eines aus Chloroform hergestellten PDMAi-Films bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Kristallmodifikationen beobachtet werden können. Abb. 3-17 zeigt Pulveraufnahmen eines PDMAi-Films nach 20 bis 40h Kristallisationszeit bei 6, 20, 45 und 60 °C nach halbstündigem Schmelzen bei 110 °C .

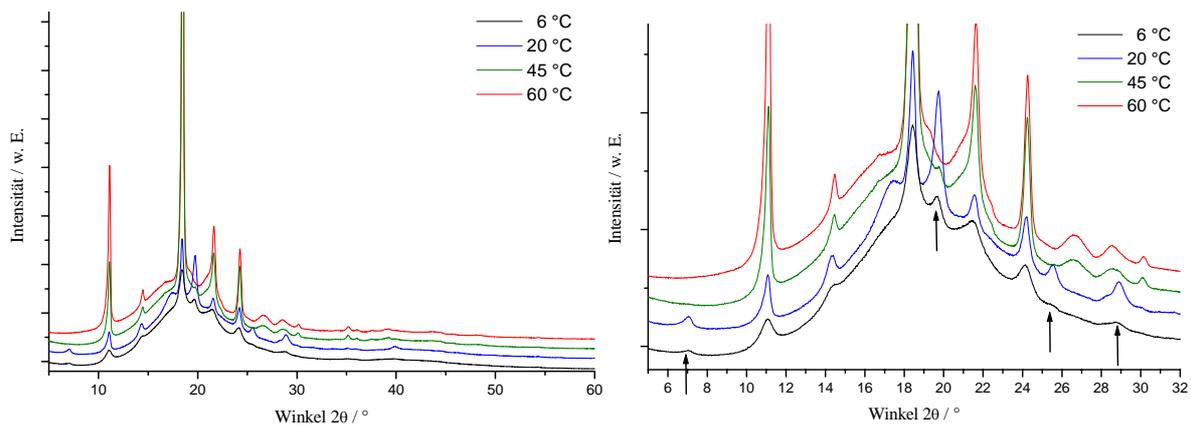


Abb. 3-17 Röntgendiffraktogramme von PDMAi (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans) nach Schmelzen und Tempern bei verschiedenen Temperaturen

Als erstes fällt auf, daß der Kristallinitätsgrad mit höherer Kristallisationstemperatur stark zunimmt. Die Erklärung dafür liegt in einer höheren Kettenbeweglichkeit näher am Schmelzpunkt, die eine bessere Ordnung der Polymerketten ermöglicht. Die intensitätsstarken Reflexe werden bei allen Kristallisationstemperaturen erhalten; die bei 20 und 6 °C kristallisierten

Proben zeigen allerdings einige Reflexe, welche die bei 45 und 60 °C rekristallisierten Filme nicht aufweisen (siehe Pfeile in Abb. 3-17, Ausschnittsvergrößerung). Eine Erklärung dafür ist das vermehrte Auftreten der zweiten Modifikation bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen. Allerdings kann anhand dieser Untersuchungen nicht entschieden werden, welche Reflexe zu welcher Modifikation gehören, so daß eine Indizierung der Reflexe und die Bestimmung der Kristallstrukturen nicht möglich ist.

In der Literatur sind ähnliche Experimente bei der Untersuchung der zwei TPI-Modifikationen beschrieben⁴⁰, hier konnte gezeigt werden, daß durch Schmelzen und Tempern in der Regel keine reinen Modifikationen erhalten werden können, sondern daß meist das Gemisch aus beiden Modifikationen entsteht, wobei deren relativen Anteile variieren. Auch wird für TPI ein Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die ausgebildete Modifikation gefunden. So wird nach zweistündigem Tempern bei 110 °C bei einer Kristallisationstemperatur von 50 °C ausschließlich die β -Modifikation detektiert; wird bei 94 °C getempert, so wird eine Mischung aus α und β -Modifikation (mehr α) erhalten.

Deutlich unterschiedliche Pulverspektren werden bei verschiedenen Arten der Probenpräparation aus Lösung erhalten. Abb. 3-18 zeigt die Diffraktogramme eines bei Raumtemperatur aus Chloroform durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels hergestellten Films sowie einer Probe, die durch Lösen des PDMAi in n-Hexan bei 50 °C und langsames Rekristallisieren bei 6 °C erhalten wurde. Ein Vergleich der Diffraktogramme mit den durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen zeigt, daß die aus n-Hexan rekristallisierte Probe weitgehend identisch ist mit dem bei 60 °C getemperten Film (Abb. 3-18 a)), der aus Chloroform erhaltene Film dagegen die Reflexe beinhaltet, die bei Tempern bei niedrigen Temperaturen zusätzlich auftreten (Abb. 3-18 (b)). Leider gelingt auch mit diesen Pulverspektren keine Indizierung der Reflexe. Obwohl sie sich deutlich unterscheiden, können immer noch viele kleine, für die Indizierung wichtige, Reflexe nicht eindeutig einer Kristallmodifikation zugeordnet werden.

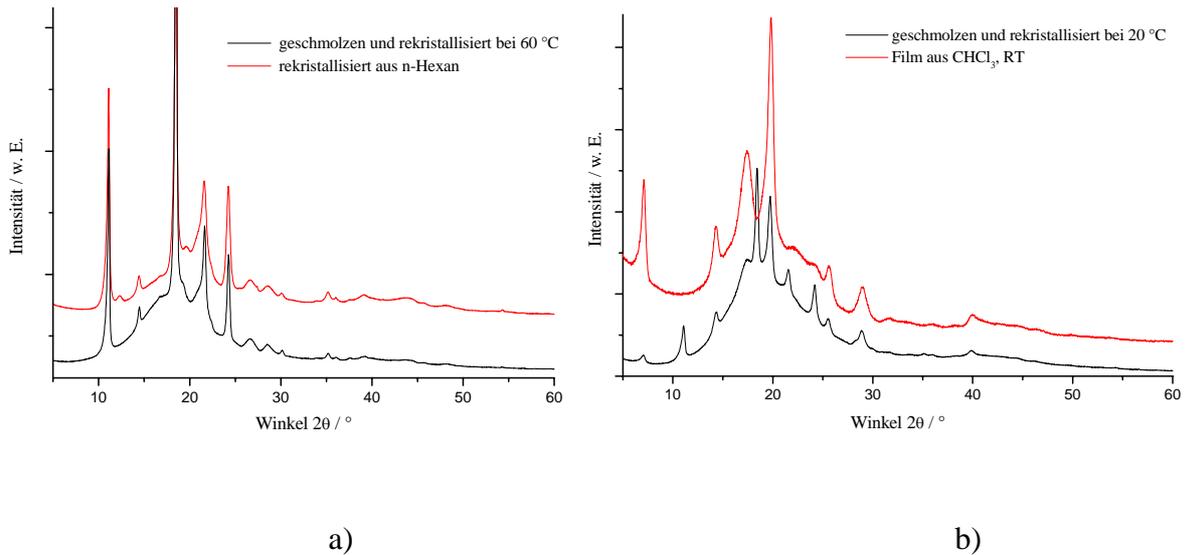


Abb. 3-18 Röntgendiffraktogramme von PDMAi; a) Vergleich der aus n-Hexan rekristallisierten Probe mit dem bei 20 °C getemperten Film, b) Vergleich des Films aus CHCl_3 mit dem bei 60 °C getemperten Film

Es kann davon ausgegangen werden, daß es in keinem Fall gelungen ist, reine Modifikationen zu erzeugen, sondern daß immer Mischungen mit einer hauptsächlich auftretenden und einer Nebenmodifikation erhalten werden.

3.3.5 Untersuchungen zur kristallinen Überstruktur von PDMAi

Durch Abdampfen eines Tropfens ca. 5%iger Chloroformlösung auf einem Objektträger bei Raumtemperatur werden unter dem Polarisationsmikroskop Strukturen erkennbar, wie sie in Abb. 3-23 a) und b) gezeigt sind. Warum manchmal nur die feinkristallinen Strukturen (Abb. 3-19 a)) erhalten werden, in anderen Fällen jedoch auch etwa 50 μm große, gebänderte Sphärolithe mit Malteserkreuz (Abb. 3-19 b)), kann nicht eindeutig geklärt werden. Vermutlich hängt es mit der Konzentration der Lösung und der Abdampfgeschwindigkeit des Chloroforms zusammen.

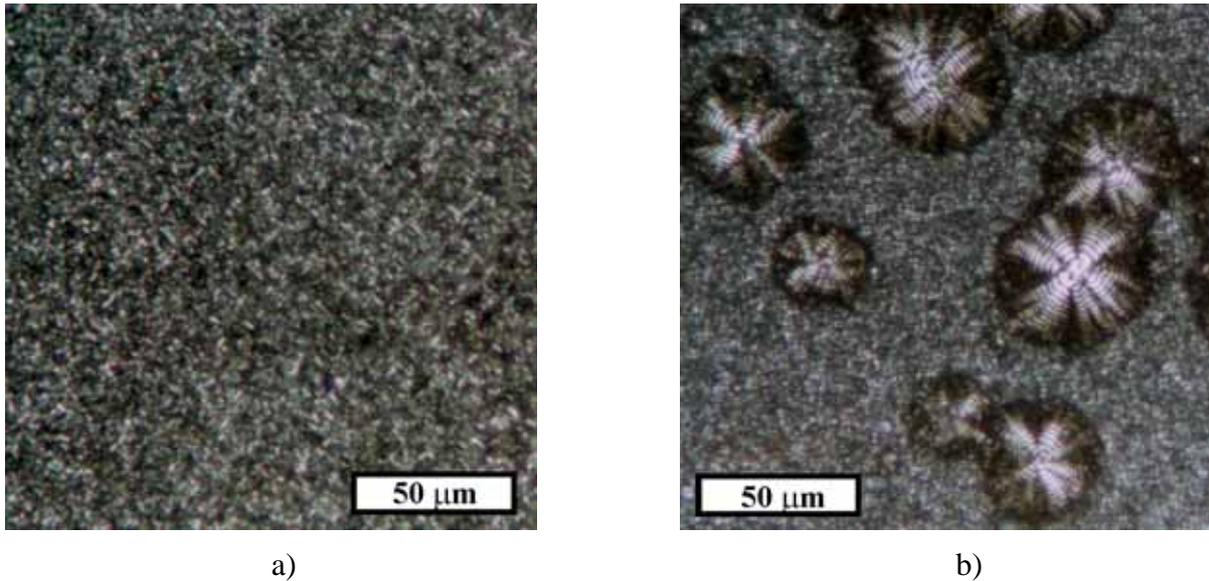


Abb. 3-19 *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von PDMAi (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans); Filme aus Chloroform*

Eine genauere Charakterisierung der in der Polarisationsmikroskopie beobachteten „feinkristallinen“ Struktur ist mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) möglich. Dazu wird ein Tropfen einer 5%igen Polymerlösung in Chloroform auf einem Objektträger eingedampft und im Tapping-Mode in der AFM untersucht. Abb. 3-20 zeigt die erhaltenen Ergebnisse bei zwei verschiedenen Vergrößerungen. Die kleine Vergrößerung (10 µm) zeigt, daß das Kristallwachstum eindeutig kugelförmig erfolgt, also unter Bildung einer sphärolithischen Überstruktur.

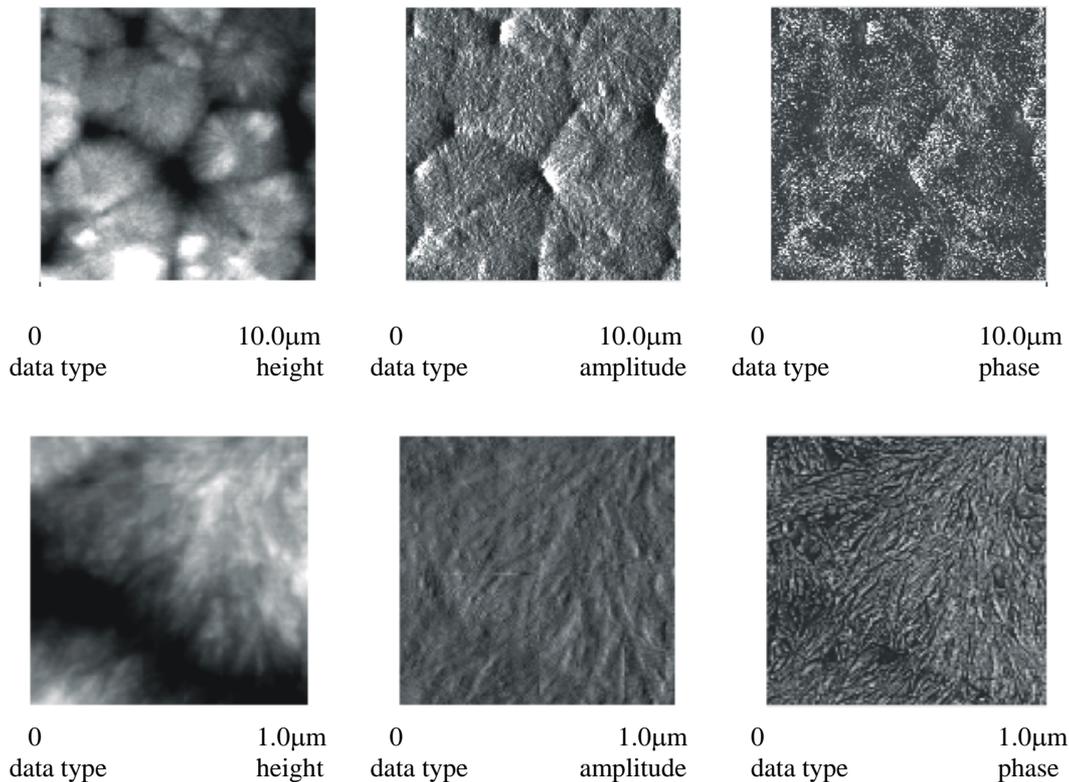


Abb. 3-20 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von PDMAi; (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans); Film aus Chloroform)

In der höherauflösenden AFM-Aufnahme eines Sphärolithrandes (1 μm) erkennt man zusätzlich die radial verlaufenden Kristallamellen und deren Ineinanderwachsen am Schnittpunkt zweier Sphärolithe.

Zur Bestimmung der Morphologie der Polymerketten werden dünne Schnitte von PDMAi nach Kontrastierung mit Osmiumtetroxid im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) fotografiert und ca. 1 mm dicke Filme aus PDMAi mit Hilfe der Kleinwinkelröntgendiffraktometrie (SAXS) vermessen. Sowohl die Filme für die TEM, als auch die Filme für die SAXS werden aus etwa 5%igen Lösungen in Chloroform durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Ergebnisse zeigt Abb. 3-21.

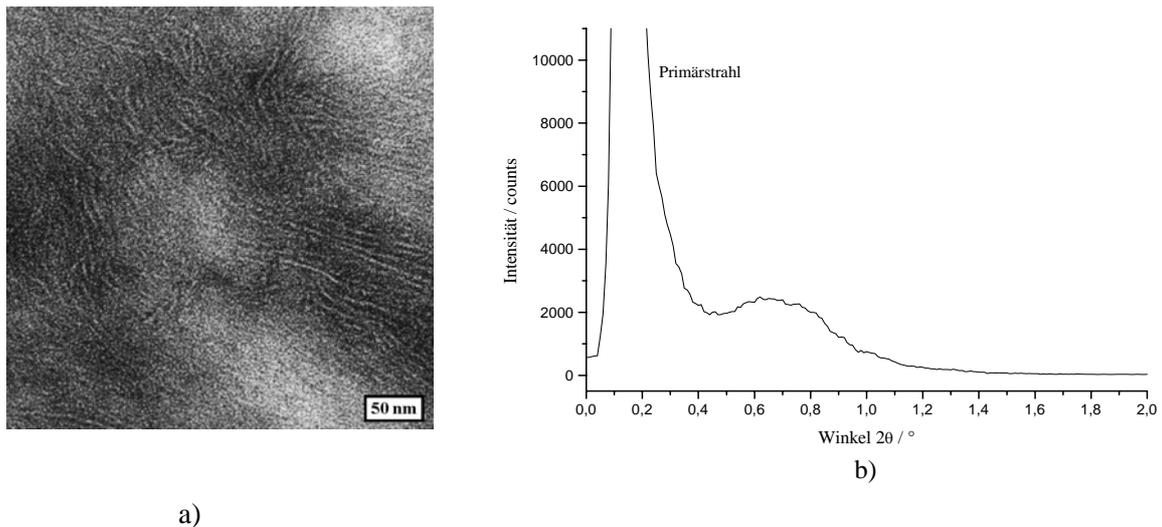


Abb. 3-21 a) TEM-Aufnahme und b) SAXS ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) von teilkristallinem PDMAi (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans); Film aus Chloroform

In der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme erkennt man die lamellare Struktur der Probe, die durch das Hin- und Rückfalten der Polymerketten in den kristallinen Bereichen entsteht. Das Ausmessen der Lamellendicken liefert einen Wert von etwa 10 nm; allerdings ist diese Methode der Dickenbestimmung der Lamellen nicht exakt. Genauere Werte können mit Hilfe der Kleinwinkelröntgendiffraktometrie erhalten werden; hierbei reicht der aufgrund des Dichteunterschieds zwischen amorphen und kristallinen Bereichen entstehende Elektronenkontrast aus, um ein Streusignal zu erhalten. Die SAXS-Streukurve zeigt einen breiten Reflex mit Maximum bei einem Winkel von etwa 0.33° , das entspricht einem Abstand der Lamellen von rund 13.5 nm. Für TPI werden in der SAXS bei Raumtemperatur Lamellenabstände von 15 nm, also in der selben Größenordnung, beobachtet⁴⁰. Eine exakte Bestimmung der Dicke sowie der Dickenverteilung der Kristalllamellen in Dienpolymeren beschreiben Boochathum et al.⁴¹. Sie zerstören die Polymerketten mit selektiv in den amorphen Bereichen angreifender Ozonolyse und untersuchen die Bruchstücke anschließend mit hochauflösender GPC.

Die Anzahl an kristallinen Lamellen auf der TEM-Aufnahme scheint mit dem in der DSC bestimmten Kristallinitätsgrad von 58 % nicht in Einklang zu stehen.

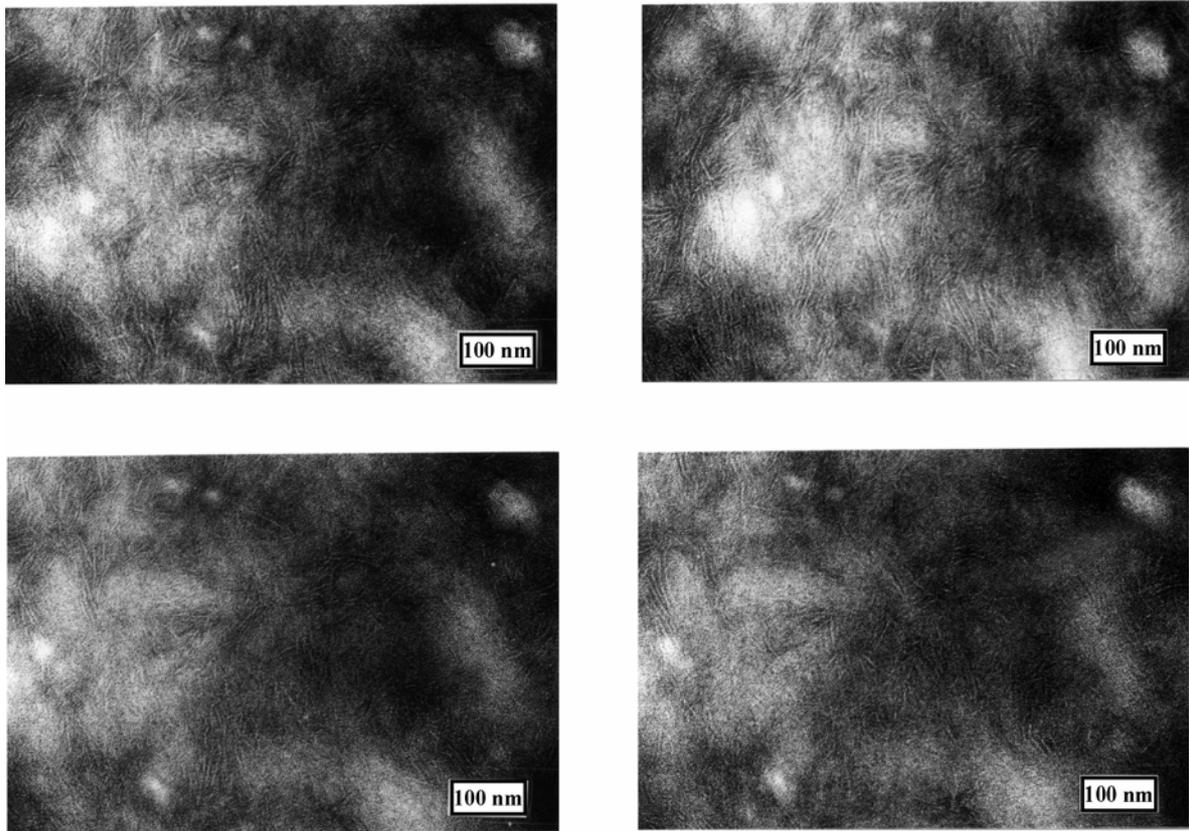


Abb. 3-22 TEM-Aufnahmen von PDMAi unter verschiedenen Winkeln: links oben: 0° ; rechts oben: $+20^\circ$; links unten: -10° ; rechts unten: -30° (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans); Filme aus Chloroform

Die Erklärung liegt in der Tatsache, daß man bei einer in einem bestimmten Winkel geschnittenen und betrachteten Probe nicht gleichzeitig alle kristallinen Lamellen sehen kann, da deren Orientierung nicht für alle Lamellen identisch ist. Wenn die Probe deshalb im TEM gekippt und unter verschiedenen Winkeln betrachtet wird, sieht man, daß bei verschiedenen Kippwinkeln unterschiedliche Lamellen gesehen werden. Abb. 3-22 zeigt dieselbe PDMAi-Probe bei vier verschiedenen Kippwinkeln. An dem hellen Punkt in der rechten oberen Ecke der Photos und an den zwei kleinen hellen Punkten oben in der Mitte erkennt man, daß es sich tatsächlich immer um den selben Ausschnitt der Probe handelt.

Der tatsächliche Anteil kristalliner Lamellen im Material ist also wesentlich höher als von den TEM-Aufnahmen suggeriert wird.

Wird die Struktur aus Abb. 3-19 b) mit 5 K/min auf 100°C aufgeheizt, so beobachtet man das Aufschmelzen der „Minisphärolithe“ bei etwa 75°C ; die großen, gebänderten Sphärolithe schmelzen erst bei etwa 82°C . Diese Schmelzpunkte stimmen unter Berücksichtigung des Heizratenfehlers sehr gut mit den in der DSC gefundenen Schmelzpunkten für die beiden

Schmelzpeaks von 72.3 °C und 77.2 °C überein. Auch unter dem Polarisationsmikroskop kann also zwischen beiden Kristallmodifikationen unterschieden werden. Das Photo in Abb. 3-23 a) zeigt die Probe vor dem Schmelzen, Abb. 3-23 b) zeigt die Probe nach dem Aufheizen auf 75 °C.

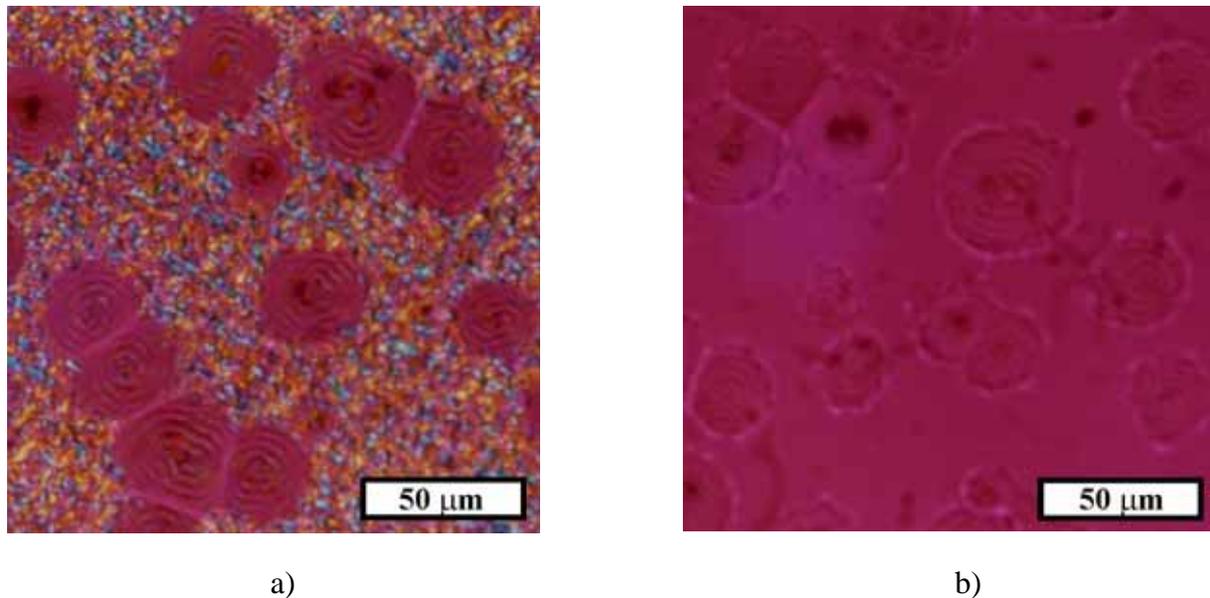
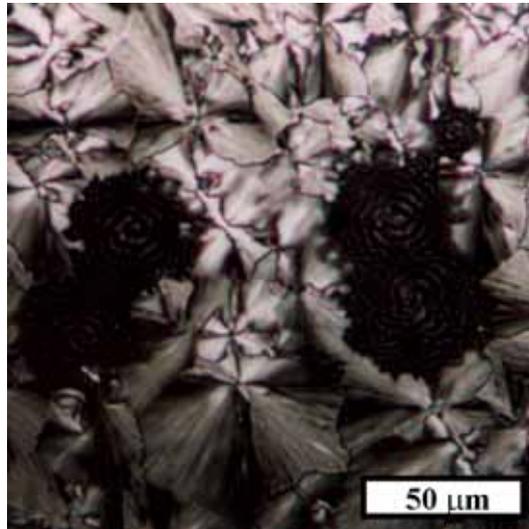


Abb. 3-23 *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von PDMAi (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans); a) Film aus CHCl₃ mit λ -Platte, b) nach Heizen auf 75 °C*

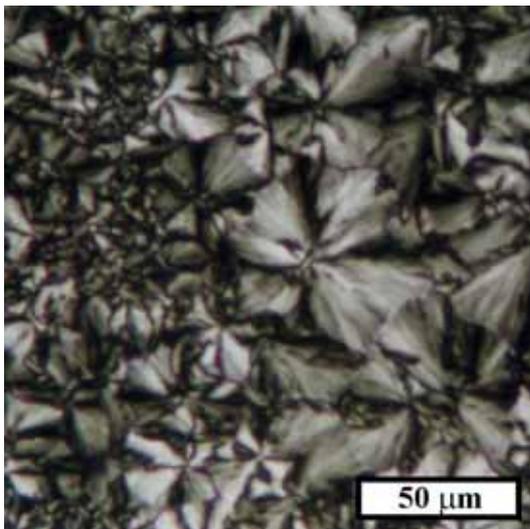
Da die Doppelbrechung der großen Sphärolithe recht gering ist und lange Belichtungszeiten oft die Bildqualität erheblich verschlechtern, wird zum besseren Kontrast mit einem Kompensator (λ -Platte; Gangunterschied ca. 550 nm) gearbeitet. Er zeigt bei nicht doppelbrechendem Material unter gekreuzten Polarisatoren die Interferenzfarbe rot und schlägt bereits bei Addition bzw. Subtraktion geringer Gangunterschiede (d.h. bei geringer Doppelbrechung) ins Blaue bzw. Gelbe um.

Einen noch eindeutigeren Beweis für die Unterscheidbarkeit der zwei verschiedenen Modifikationen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten in der Polarisationsmikroskopie liefern die Photos in Abb. 3-24. Die Struktur in Abb. 3-24 a) wird nach dem Aufheizen einer mit Abb. 3-19 b) identischen Struktur („Minisphärolithe“ mit einzelnen, großen, gebänderten Sphärolithen) auf 77 °C und langsamem Abkühlen gefolgt von zweitägigem Tempern bei 65 °C erhalten. Dieses Experiment zeigt erneut, daß es sich um zwei unterschiedliche Kristallmodifikationen mit verschiedenen Schmelzpunkten handelt, die in verschiedenen Überstrukturen kristallisieren. Die Modifikation, die aus Lösung immer nur in Form von (nur unter dem AFM als sphärolithisch erkennbaren) „Minisphärolithen“ in Erscheinung tritt, kann durch Aufschmelzen und Tempern bei Temperaturen dicht am Schmelzpunkt auch in Form großer

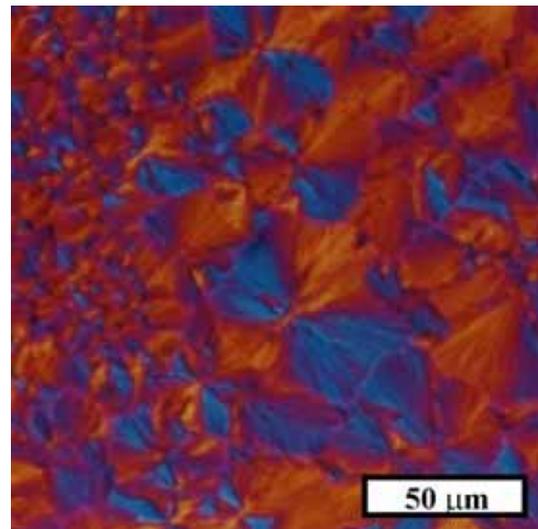
Sphärolithe erhalten werden. Abb. 3-24 b) und c) zeigt Aufnahmen der Probe aus Abb. 3-19 a) nach Schmelzen bei 100 °C und Tempern bei 60 °C. Mit Hilfe der λ -Platte wird die innerhalb eines Sphärolithen abwechselnde Addition (blau) und Subtraktion (gelb) der Gangunterschiede sichtbar. Auch erkennt man hier ein radial verlaufendes, dendritisches Muster.



a)



b)



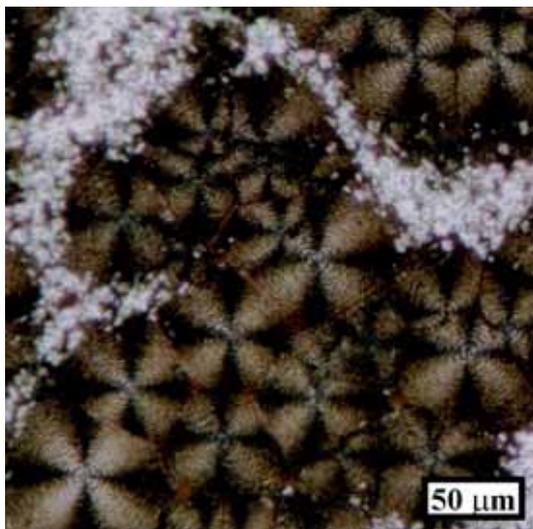
c)

Abb. 3-24 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von PDMAi (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans), a) Film aus CHCl_3 nach Aufheizen auf 77 °C und zweitägigem Tempern bei 65 °C; b) mit λ -Platte

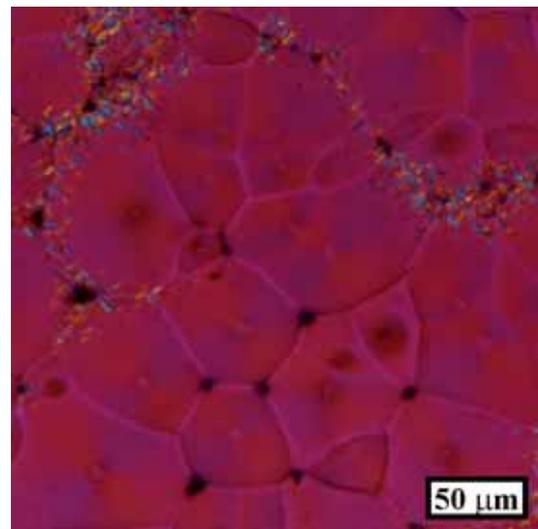
Bei Tempern dieser Proben bei niedrigeren Temperaturen werden die Sphärolithe kleiner; bei einer Rekristallisation bei Raumtemperatur ist die Überstruktur mit der aus Lösung bei Raumtemperatur erhaltenen (Abb. 3-19 a) identisch. Nie konnte durch Temperexperimente nach Schmelzen die aus Lösung unter bestimmten Bedingungen erhältliche zweite Modifikation (große, gebänderte Sphärolithe) erhalten werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Röntgendiffraktometrie, wo nach Schmelzen und Rekristallisation bei verschiedenen Temperaturen nur geringe Mengen der zweiten Modifikation in den Pulverspektren erhalten werden können (Kap. 3.3.4).

Die zweite Modifikation bildet sich bevorzugt bei Kristallisation aus Lösung bei tiefen Temperaturen. Abb. 3-25 zeigt das Ergebnis einer aus Chloroform bei 6 °C hergestellten Probe.

Hier überwiegen die Sphärolithe der zweiten Modifikation mit ausgeprägter Bänderung und Malteserkreuz. Bei Verwendung der λ -Platte sieht man, daß diese Modifikation wesentlich schwächer doppelbrechend ist als die dendritischen Sphärolithe der ersten Modifikation.



a)



b)

Abb. 3-25 PDMAi (65 kg/mol, Mikrostruktur: 95% 4,1-trans); a) aus CHCl_3 bei 6 °C b) mit λ -Platte

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, werden auch für TPI zwei verschiedene Arten von sphärolithischen Überstrukturen für die zwei verschiedenen Kristallmodifikationen erhalten. Der Vergleich mit den Literaturdaten von TPI und die Berücksichtigung der Ergebnisse aus der DSC und der Röntgendiffraktometrie erlaubt die Zuordnung der beiden Modifikationen.

Die bei Raumtemperatur als ‚Minisphärolithe‘ und nach Tempern bei höheren Temperaturen als große Sphärolithe ohne Bänderung mit Malteserkreuz und dendritischem Muster erhaltenen Überstrukturen schmelzen beim Aufheizen unter dem Polarisationsmikroskop bei etwa 75 °C. Dies korreliert gut mit dem in der DSC bei höheren Kristallisationstemperaturen gefundenen zweiten Schmelzpeak von 72.3 °C. Es handelt sich hier also um die niedrig schmelzende Modifikation (LMF).

Die stark gebänderten Sphärolithe mit Malteserkreuz und geringer Doppelbrechung schmelzen unter dem Polarisationsmikroskop bei etwa 82 °C, können also der in der DSC bei 77.2 °C schmelzenden Modifikation (HMF) zugeordnet werden. In Einklang mit der DSC steht auch die Beobachtung aus der Mikroskopie, daß die höher schmelzende Modifikation bei tiefen Temperaturen bevorzugt gebildet wird.

3.4 Zusammenfassung

Die mit *sec*-Butyllithium initiierte Polymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (PDMAi) in Toluol verläuft sehr schnell (15 Minuten bei –35 °C) und führt zu einer Mikrostruktur mit fast ausschließlich 4,1-verknüpften Monomereinheiten. Dabei steigt der 4,1-trans-Anteil mit steigendem Molekulargewicht bis auf einen Grenzwert von 95 % bei 25 kg/mol (= 230 Monomereinheiten) an. Untersuchungen zur Reaktionskinetik zeigen, daß die Reaktionsordnung bzgl. der Monomerkonzentration weder einem Geschwindigkeitsgesetz erster noch zweiter Ordnung folgt. Dieses Verhalten läßt, zusammen mit den in der GPC gefundenen, für die anionische Polymerisation ungewöhnlich hohen Polydispersitätsindizes (1.2 – 1.4), auf ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht zwischen verschieden stark assoziierten Spezies des wachsenden Kettenendes und einen daraus resultierenden komplexen Additionsmechanismus schließen.

Auf diese Art synthetisierte PDMAi zeigen einen Glaspunkt bei –30 °C und einen breiten Schmelzpeak bei etwa 70 °C, d.h., aufgrund der hohen Regio- und Stereoregularität handelt es sich bei ihnen um teilkristalline Materialien. Detaillierte Untersuchungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten mit Hilfe der DSC, der Röntgendiffraktometrie und des Polarisationsmikroskops zeigen, daß PDMAi polymorph sind. In der DSC werden in Temper-

experimenten zwei Schmelzpeaks mit extrapolierten Schmelzpunkten von 72.3 und 77.2 °C detektiert, wobei der relative Anteil der niedrig schmelzenden Modifikation (LMF) mit steigender Kristallisationstemperatur T_c zunimmt. Pulveraufnahmen von PDMAi-Filmen zeigen nach unterschiedlicher Filmpräparation (lösen in CHCl_3 und langsames Abdampfen bei Raumtemperatur, bzw. lösen und rekristallisieren aus n-Hexan) zwei verschiedene Modifikationen und unter dem Polarisationsmikroskop können beide Modifikationen anhand ihrer unterschiedlichen Sphärolithstrukturen unterschieden werden.

Der Vergleich mit 4,1-trans-Polyisopren (TPI) zeigt, daß das strukturell eng verwandte PDMAi mit 95% 4,1-trans-Verknüpfung sehr ähnliche Eigenschaften aufweist. Die beiden Polymere besitzen gleiche Kristallinitätsgrade (55-60%); sie zeigen polymorphes Verhalten und anhand von DSC-, WAXS- und mikroskopischen Untersuchungen können die zwei verschiedenen Kristallmodifikationen unterschieden und zugeordnet werden. Die Indizierung der Diffraktogramme zur Bestimmung der Kristallstruktur erweist sich leider als unmöglich.

Literatur

- ¹ Frauenrath, H.; Arentz, T.; *Angew. Chem.* 102, 929 (1990)
- ² Morschhäuser, R.; Dissertation, Mainz, 1996
- ³ Bieringer, R.; Diplomarbeit, Mainz, 1995
- ⁴ Petzold, C.; Dissertation, Mainz, 1994
- ⁵ Hasche, F.; Dissertation, Mainz, 1995
- ⁶ Hsieh, H. L.; Quirk, R. P.; *Anionic Polymerization - Principles and Practical Applications*, S. 147, Marcel Dekker, Inc., New York 1996
- ⁷ Morton, M.; Rupert, J. R.; in: *Initiation of Polymerization*; E. E. Bailey Jr. Ed. ASC Symposium Series 212, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983 p.284
- ⁸ Stavely, F. W.; Forster, F. C.; Binder, L. L.; Forman, L. E.; *Ind. Eng. Chem* 48, 778 (1956)
- ⁹ Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E.; *J. Polym. Sci.* 40, 73 (1959)
- ¹⁰ Gerbert, W.; Hinz, J.; Sinn, H.; *Makromol. Chem.* 144, 97 (1971)
- ¹¹ Werbowyi, R.; Bywater, S.; Worsfold, D. J.; *Eur. Polym. J.* 22, 707 (1986)
- ¹² Dumas, S.; Sledz, J.; Schue, F.; Raynal, S.; Bywater, S.; Worsfold, D. J.; *Polymer* 24, 1291 (1983)
- ¹³ Endo, K.; Takakura, Y.; Otsu, T.; *Polym. Int.* 45, 414 (1998)
- ¹⁴ Ohno, R.; Tanaka, Y.; Kawakami, M.; *Polym. J.* 4, 56 (1973)
- ¹⁵ Suzuki, T.; Tsuji, Y.; Takegami, Y.; *Macromolecules* 11, 639 (1978)
- ¹⁶ Suzuki, T.; Tsuji, Y.; Takegami, Y.; Harwood, H. J.; *Macromolecules* 12, 235 (1979)
- ¹⁷ Ding, Y.-X.; Weber, W. P.; *Macromolecules* 21, 532 (1988)
- ¹⁸ Takenaka, K.; Hirao, A.; Hattori, T.; Nakahama, S.; *Macromolecules* 20, 2035 (1987)
- ¹⁹ Takenaka, K.; Hattori, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromolecules* 22, 1563 (1989)
- ²⁰ Kohjiya, S.; Fujiwara, S.; Fujii, K.; Yamashita, S.; *Makromol. Chem.* 183, 163 (1982)
- ²¹ Hirao, A.; Hiraishi, Y.; Nakahama, S.; Takenaka, K.; *Macromolecules* 31, 281 (1998)
- ²² Mannebach, G.; Moschhäuser, R.; Stadler, R.; Petzhold, C.; *Macromol. Chem. Phys.* 199, 909 (1998)
- ²³ Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Vol. 2, S. 139ff, Academic Press, New York 1976
- ²⁴ Floudas, G.; Reiter, G.; Lambert, O.; Dumas, P.; *Macromolecules* 31, 7279 (1998)
- ²⁵ Wunderlich, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects*, Vol. 1, S. 111, Academic Press, New York 1973
- ²⁶ Cooper, W.; Vaughan, G.; *Polymer* 4, 329 (1963)
- ²⁷ Flanagan, R. D.; Rijke, A. M.; *J. Polym. Sci. A-2* 10, 1207 (1972)
- ²⁸ Cooper, W.; Smith, R. K.; *J. Polym. Sci. A* 1, 159 (1963)
- ²⁹ Mandelkern, L.; Quinn jr., F. A.; Roberts, D. E.; *J. Am. Chem. Soc.* 78, 926 (1956)
- ³⁰ Bunn, C. W.; *Proc. Roy. Soc. London Sect. A* 180, 40 (1942)
- ³¹ Fisher, D.; *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* 66, 7 (1953)
- ³² Davies, C. K. L.; Long, O. E. J.; *J. Mater. Sci.* 14, 2529 (1979)
- ³³ Takahashi, Y.; Sato, T.; Tadokoro, H.; *J. Polym. Sci. B* 11, 233 (1973)
- ³⁴ Schuur, G.; *J. Polym. Sci.* 11, 385 (1953)

- ³⁵ Fischer, E.; Henderson, J. F.; *J. Polym. Sci. A-2* 5, 377 (1967)
- ³⁶ Corrigan, J. P.; Zemel, I. S.; Woodward, A. E.; *J. Polym. Sci. B-27*, 1135 (1989)
- ³⁷ Boochathum, P.; Tanaka, Y.; Okuyama, K.; *Polymer* 34, 3699 (1993)
- ³⁸ Boochathum, P.; Tanaka, Y.; Okuyama, K.; *Polymer* 34, 3694 (1993)
- ³⁹ Hardin, I. R.; Yeh; G. S. Y.; *J. Macromol. Sci. B-7*, 375 (1973)
- ⁴⁰ Hardin, I. R.; Yeh; G. S. Y.; *J. Macromol. Sci. B-7*, 393 (1973)
- ⁴¹ Boochathum, P.; Shimizu, M.; Mita, K.; Tanaka, Y.; *Polymer* 34, 2564 (1993)

4 ABC-Dreiblockcopolymerer aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren, Styrol und *tert*-Butylmethacrylat

Die Synthese von Blockcopolymeren mittels sequentieller anionischer Polymerisation ist in der Monomerabfolge prinzipiell durch die Nukleophilie der entsprechenden Carbanionen festgelegt. So kann zum Beispiel das nukleophilere Polystyrylanion die Polymerisation von Methacrylsäureestern initiieren, aber nicht umgekehrt. Wenn die Nukleophilie der Carbanionen nicht allzu unterschiedlich ist, kann, wie im Falle von Styrol und 1,3-Butadien oder Isopren, die Polymerisation in beiden Richtungen geführt werden. Auch bei der Synthese von PDMAi-*b*-PS-Zweiblockcopolymeren sind beide Richtungen der Reaktionsführung möglich. Allerdings ist der Wechsel von Styrol auf 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren schneller als umgekehrt, was die Gesamtpolymerisationszeit verkürzt und eine engere Molekulargewichtsverteilung des Endpolymers liefert.

In dieser Arbeit wird von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, ABC-Dreiblockcopolymerer zu synthetisieren, bei denen der aminhaltige und der - nach entsprechender Verseifung des *tert*-Butylmethacrylats- säurehaltige Block die durch einen hydrophoben Mittelblock räumlich getrennten Endblöcke darstellen, wozu die etwas ungünstigere Sequenzabfolge 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren-*b*-Styrol in Kauf genommen werden muß. Entsprechende ABC-Dreiblockcopolymerer mit 2-Vinylpyridin als aminhaltigem Block sind nur mit 2-Vinylpyridin als Mittelblock zugänglich^{1,2}, da Poly[2-vinylpyridyl]-Anionen nicht in der Lage sind, die Polymerisation von Styrol zu initiieren.

Die Wahl des Lösungsmittels für die Synthese der Dreiblockcopolymerer fällt auf Toluol. Einerseits können 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprene nur in unpolaren Lösungsmitteln polymerisiert werden (siehe Kap. 3.2.), andererseits erfolgt die Polymerisation von tBMA von den für die anionische Polymerisation in Frage kommenden, unpolaren Lösungsmitteln nur in Toluol zufriedenstellend.

4.1 Synthese der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer

Die Reaktionsführung der mit *sec*-Butyllithium initiierten anionischen Polymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren in Toluol ist bereits in Kap. 3.2. ausführlich beschrieben worden. Bei der Synthese der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer werden für den ersten Block identische Polymerisationsbedingungen gewählt, daher wird an dieser Stelle darauf nicht mehr eingegangen.

4.1.1 Anionische Polymerisation von Styrol

Die anionische Polymerisation von Styrol ist schon seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt³ und zählt, vor allem aufgrund der technischen Bedeutung von Polystyrol, zu den am besten untersuchten anionischen Polymerisationen. Styrol kann sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln polymerisiert werden. Unabhängig von Gegenion, Lösungsmittel und Temperatur ist anionisch hergestelltes Polystyrol ataktisch⁴⁻⁶. Die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst vor allem die Reaktionsdauer und die Reaktionstemperatur. Da die reaktiven Kettenenden in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Benzol oder Toluol überwiegend als Aggregate und Kontaktionenpaare vorliegen, kann die Polymerisation von Styrol bei Raumtemperatur erfolgen; bis zum vollständigen Umsatz vergehen 4 bis 6 Stunden. In polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan oder 1,2-Dimethoxyethan muß wegen der deutlich größeren Reaktivität der lösungsmittelgetrennten Ionenpaare und freien Anionen die Reaktion bei tiefen Temperaturen (-78 °C) geführt werden, um Nebenreaktionen wie Protonabstraktion am α -Kohlenstoff der etherischen Lösungsmittel⁷ zu vermeiden (siehe Abb. 4-1). Ein vollständiger Umsatz wird hier allerdings schon nach rund 30 Minuten erreicht.

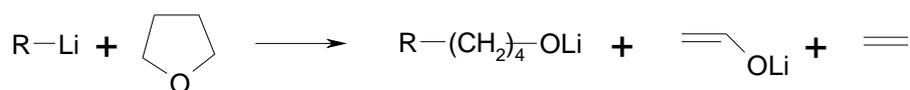


Abb. 4-1 Reaktion von Lithiumalkylen mit Tetrahydrofuran bei höheren Temperaturen

Die Hauptverunreinigungen in technischem Styrol, die nicht durch Destillation bzw. Kondensation entfernt werden können, sind Sauerstoff und Spuren an Feuchtigkeit. Deshalb wird das Styrol für den Gebrauch in der anionischen Polymerisation folgendermaßen gereinigt. Nach zweimaligem Entgasen an der Hochvakuumlinie wird die gewünschte Menge Styrol mind. 12 h über Dibutylmagnesium gerührt, wobei die gelbe Farbe des leicht anpolymerisierten Styrols nicht verblassen darf und anschließend zum sofortigen Gebrauch in eine Glasampulle kondensiert.

Für die Erarbeitung einer Syntheseroute zur Darstellung von PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren ist die Untersuchung des Wechsels von Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprenyllithium] auf Styrol wichtig. Dazu wird zunächst das Copolymerisationsverhalten von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren und Styrol untersucht. Beide Monomere werden in Toluol bei -35 °C vorgelegt und mit *sec*-Butyllithium initiiert. Die Konzentrationen betragen dabei für DMAi 0.067 mol/l, für Styrol 0.897 mol/l und die Initiatorkonzentration beträgt $1.352 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Zu verschiedenen Zeiten werden aus der Polymerisationslösung kleine Probenmengen entnommen, mit Methanol abgebrochen, getrocknet und ¹H-NMR-spektroskopisch unter-

sucht. Abb. 4-2 zeigt die Zusammenstellung der erhaltenen Spektren. Man erkennt deutlich, daß zuerst das 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren quantitativ abreagiert und danach erst Styrol in die Kette eingebaut wird (Signale zwischen 6.5 und 7.2 ppm, sowie zwischen 1.3 und 2.2 ppm).

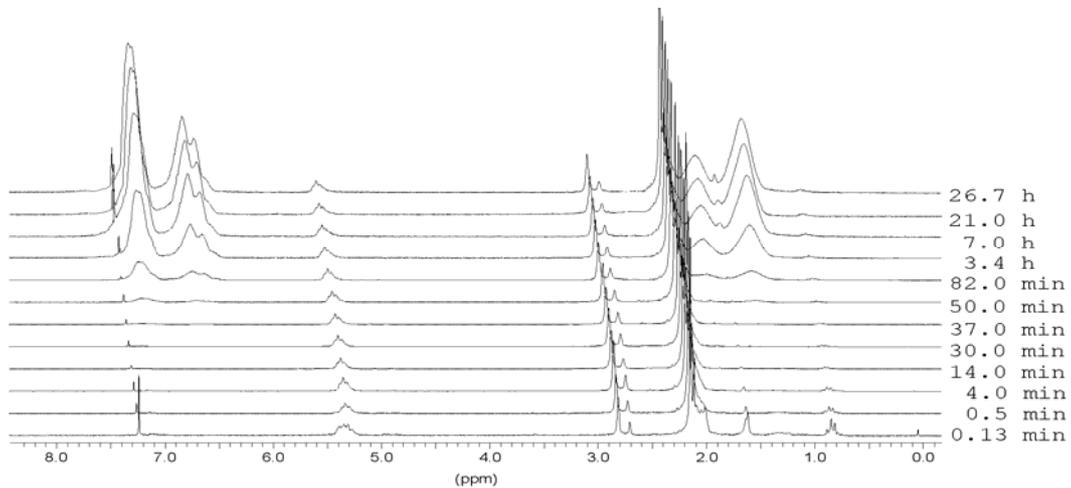


Abb. 4-2 ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zum Copolymerisationsverhalten von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren und Styrol in Toluol

Abb. 4-3 zeigt die zugehörige Zeit-Umsatz-Kurve dieses Copolymerisationsexperiments und die Ausschnittsvergrößerung bis 90 Minuten. Deutlich erkennt man, daß die Polymerisation nach vollständigem Einbau von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren nach 15 Minuten ca. 20-25 Minuten stagniert, ehe die Polymerisation von Styrol fortschreitet. Erst nach ca. 10 Stunden ist der Umsatz der Styrolpolymerisation vollständig. Daran konnte auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur nichts ändern.

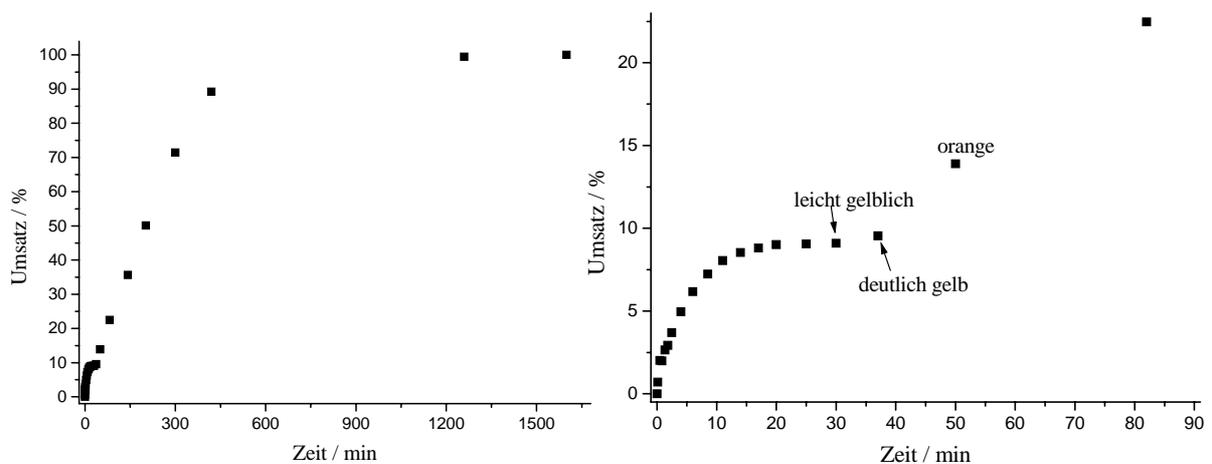


Abb. 4-3 Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren und Styrol in Toluol; rechts: Ausschnittsvergrößerung

In Abb. 4-3 ist auch der Farbumschlag von farblos (Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprenyl]lithium) zu orange (Polystyryllithium) eingetragen, der den Wechsel auf Styrol anzeigt.

Nach Erhalt dieser Ergebnisse wurde versucht, sowohl den Wechselschritt auf Styrol zu beschleunigen, als auch die Gesamtpolymerisationsdauer von Styrol zu verkürzen. Dazu wird die Reaktionsmischung nach beendeter 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren-Polymerisation auf -65 °C abgekühlt und ca. 1/3 des Gesamtvolumens an THF zugegeben. Dies führt zu sofortiger Gelbfärbung der Lösung. Abb. 4-4 zeigt das Styrolwachstum für drei verschiedene ABC-Dreiblockcopolymerisationen. Der Zeitpunkt 0 in der Auftragung entspricht dem Zeitpunkt der THF-Zugabe. Man erkennt deutlich, daß der Wechsel auf Styrol langsam geblieben ist, daß die Polymerisation des Styrols allerdings schon nach ca. vier Stunden beendet ist.

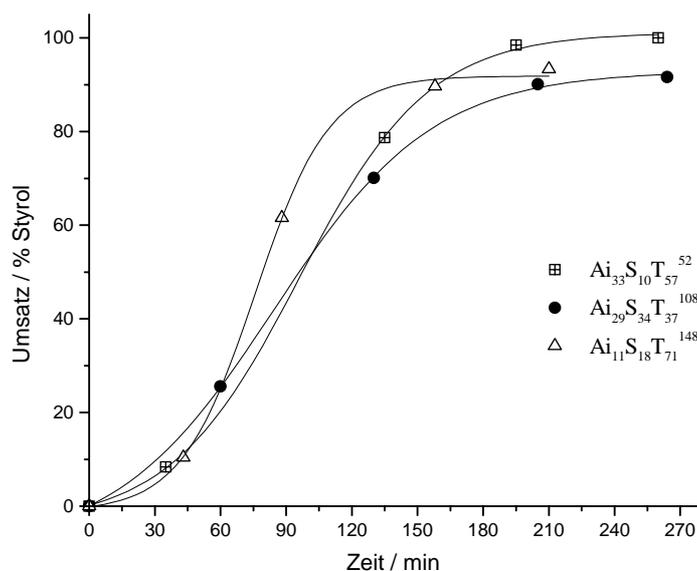


Abb. 4-4 Wechsel von PDMAi auf Styrol und Polymerisation von Styrol nach THF-Zugabe

Da die THF-Zugabe für die nachfolgende Aufpolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat nicht nachteilig ist, die Reaktionszeit des Styrols jedoch entscheidend verkürzt, wird bei der Synthese der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer stets so verfahren wie oben beschrieben.

4.1.2 Anionische Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat

Die anionische Polymerisation polarer Monomere wie Acryl- und Methacrylsäureester⁸ wird oftmals durch Nebenreaktionen der Estercarbonylfunktion erschwert, die sowohl im Monomer als auch im Polymer vom Initiator oder dem wachsenden Kettenende nukleophil angegriffen werden kann, was zu Kettenabbruch, vor allem durch Zyklisierung (backbiting)⁹, aber auch zu Übertragung und Verzweigung führt. Vor allem der in Abb. 4-5 aufgezeigte Angriff eines Nukleophils (Initiator oder wachsendes Kettenende) auf die Carbonylfunktion unter Bildung des entsprechenden Ketons und des bezüglich der weiteren Initiierung unreaktiven Alkoxids ist der Grund für eine unkontrollierte Polymerisation.

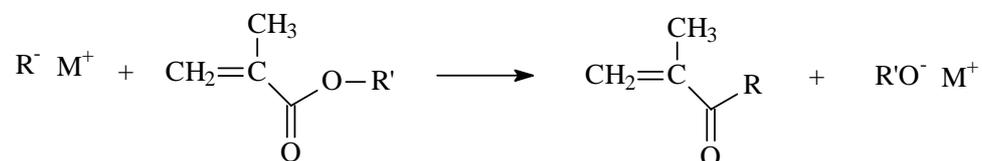


Abb. 4-5 Reaktion von Nukleophilen mit der Estercarbonylgruppe

Polymerisationen mit vollständigem Umsatz und engen Molekulargewichtsverteilungen sind für viele Methacrylate nur in polaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen (THF, -78 °C) unter gleichionischem Salzzusatz zur Unterdrückung freier Ionen^{10,11} und unter Verwendung sterisch anspruchsvoller Initiatoren wie 1,1-Diphenylhexyllithium möglich¹²⁻¹⁴. Eine zusätzliche Zugabe von solvatisierenden Agentien (z. Bsp. Kronenether, Kryptanden, zweizählige Amine wie Tetramethylethylendiamin TMEDA), die den interionischen Abstand im Ionenpaar erhöhen oder von Alkalialkoxiden ermöglicht Polymerisationen auch bei höheren Temperaturen¹⁵⁻¹⁷. In unpolaren Lösungsmitteln können enge Verteilungen durch Zusatz von Lewis-Basen wie Trialkylaluminium¹⁸⁻²¹ erreicht werden.

Sterische und elektronische Effekte der Ester-Gruppen verschiedener Methacrylate bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisationen und die Menge und Art möglicher Nebenreaktionen. So ermöglicht insbesondere die *tert*-Butyl-Gruppe sowohl in polaren Lösungsmitteln¹²⁻²⁴ als auch in Toluol^{23,24} über einen weiten Temperaturbereich eine völlig ungestörte Polymerisation mit enger Molekulargewichtsverteilung. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf den großen räumlichen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe, die die Carbonylfunktion sterisch abschirmt, sowie auf ihren positiven induktiven Effekt, der die positive Partialladung am Carbonylkohlenstoff verringert. Die Taktizität des synthetisierten PtBMA hängt entscheidend von der Wahl des Lösungsmittels, weniger von der Wahl des Gegenions und der Temperatur ab. Tabelle 4-1 zeigt die Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität.

Tabelle 4-1 Taktizitäten von Li^+ -initiierten Polymerisationen von tBMA²⁴

Lösungsmittel	Temperatur / °C	isotaktisch (mm)	heterotaktisch (mr)	syndiotaktisch (rr)
THF	-40	0.12	0.49	0.39
Toluol	-70	1.00	0.00	0.00

Die Hauptverunreinigungen in technischem *tert*-Butylmethacrylat bestehen neben Sauerstoff und Feuchtigkeitsspuren vor allem aus Edukten der Monomersynthese, im wesentlichen Alkohol- und Carbonsäurereste. Das lange Zeit ausschließlich zur Reinigung eingesetzte Kalziumhydrid kann aufgrund der heterogenen Reaktionsführung letzte Wasserspuren oftmals nicht beseitigen und ist auch nicht reaktiv genug, um mit verzweigten aliphatischen Alkoholen zu reagieren. Das für die Reinigung unpolarer Monomere gebräuchliche Dibutylmagnesium löst bei Methacrylaten, deren vinyllische Bindung durch den elektronenziehenden Effekt der Carbonylgruppe aktiviert ist, bereits die Polymerisation aus. 1986 beschrieben McGrath et al.²⁶ die Reinigung von Methacrylsäureestern mit Triethylaluminium, einer geeigneten Reinigungsmethode für Methacrylsäureester.

Nach dreimaligem Entgasen an der Hochvakuumlinie wird die gewünschte Menge tBMA auf Triethylaluminium kondensiert und 10-15 Minuten gerührt. Die fahlgelbe Farbe des entstehenden charge-transfer-Komplexes aus Carbonylfunktion und überschüssigem Triethylaluminium zeigt dabei die vollständige Trocknung des Monomers an. Anschließend wird das tBMA zum sofortigen Gebrauch in eine Glasampulle kondensiert.

Der Wechsel von Polystyryllithium auf tBMA wird mit und ohne vorherige Reduzierung der Nukleophilie durch Verkappen mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) unter sonst identischen Bedingungen (gleiche Monomer- und Initiatorkonzentrationen, Temperatur, Reaktionszeit) durchgeführt. Die in Abb. 4-6 dargestellten Elugramme (Polyester-Säulen, THF) zeigen mit und ohne Verkappung mit DPE gleichartige Verteilungen der Endpolymere. In keinem Fall wird eine bimodale Verteilung aufgrund von Abbruch beim Wechsel auf tBMA detektiert. Daher wird bei der Reaktionsführung auf die Verkappung mit DPE verzichtet.

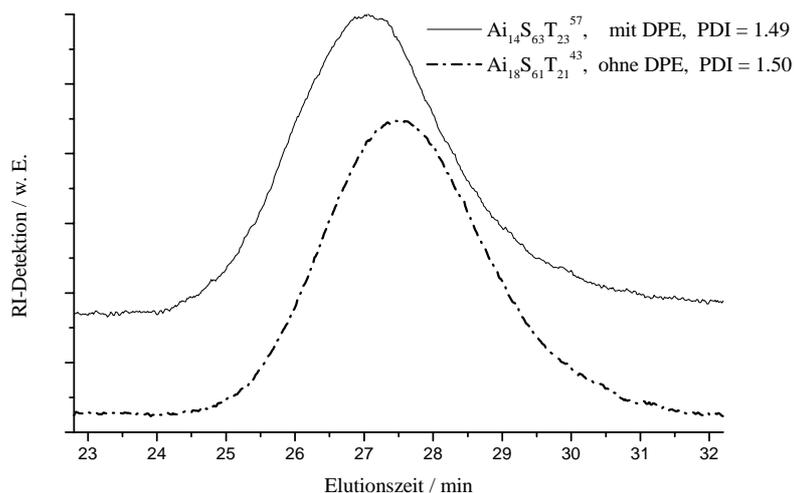


Abb. 4-6 Eluogramme zweier Dreiblockcopolymerer; einmal mit, einmal ohne DPE-Verkappung unter sonst identischen Polymerisationsbedingungen

Es gibt in der Literatur Untersuchungen zur Lithium-initiierten anionischen Polymerisation von tBMA in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, die im Lösungsmittelgemisch THF/Toluol breite, teilweise bi- und sogar multimodale Molekulargewichtsverteilungen finden, obwohl die entsprechenden Polymerisationen im reinen Lösungsmittel unimodale, enge Verteilungen liefern²⁷⁻²⁹. Die Verteilungen werden dabei mit steigender Polymerisationstemperatur und bei Zugabe verschiedener Liganden (μ -Liganden wie Lithiumchlorid, Lithium-*tert*-butoxid; σ -Liganden wie Kronenether, Kryptanden oder μ/σ -Liganden wie Lithium 2-(2-methoxyethoxy)ethoxyd)³⁰ enger. Der Grund liegt in der Koexistenz von THF-solvatisierten und unsolvatisierten aktiven Spezies, deren Austauschgeschwindigkeit im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerisation langsam ist, jedoch mit steigender Temperatur zunimmt. Die beschriebenen Liganden besitzen die Fähigkeit, mit Lithium-Esterenolaten zu koordinieren und beschleunigen entweder die Geschwindigkeit des Austauschs zwischen unterschiedlichen, aktiven Spezies, oder führen zur Bildung eines einheitlichen aktiven Komplexes.

Obwohl bei der Synthese von PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren bei -65 °C im Lösungsmittelgemisch THF:Toluol = 1:3 gearbeitet wird, sind die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymerer in allen Fällen monomodal und oft nicht breiter als die Verteilungen der Zweiblockprecursor. (Zur ausführlichen Diskussion der Verteilungen siehe Kap. 4.2.2) Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Komplexierung des anionischen Kettenendes durch tertiäre Amin-Einheiten der PDMAi-Blöcke analog eines σ -Liganden (sowohl intra- als auch intermolekulare Komplexierung wäre denkbar). Zwar handelt es sich bei einfachen tertiären Aminen nur um schwache Liganden³¹, jedoch stehen rechnerisch für jedes

aktive Zentrum die Aminfunktionen eines ganzen PDMAi-Blocks zur Komplexierung zur Verfügung.

4.2 Charakterisierung der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer

Es wurden insgesamt 16 PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer unterschiedlicher Zusammensetzung und mit unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt. Die Dreiblockcopolymerer werden mit folgender Nomenklatur beschrieben: $\text{DMAi}_x\text{S}_y\text{tBMA}_z^n$, wobei x , y und z die molaren Anteile der entsprechenden Blöcke beschreiben und n das Gesamtmolekulargewicht (aus der Membranosmometrie) in kg/mol darstellt.

4.2.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die molaren Verhältnisse der einzelnen Blöcke werden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Abb. 4-7 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymers.

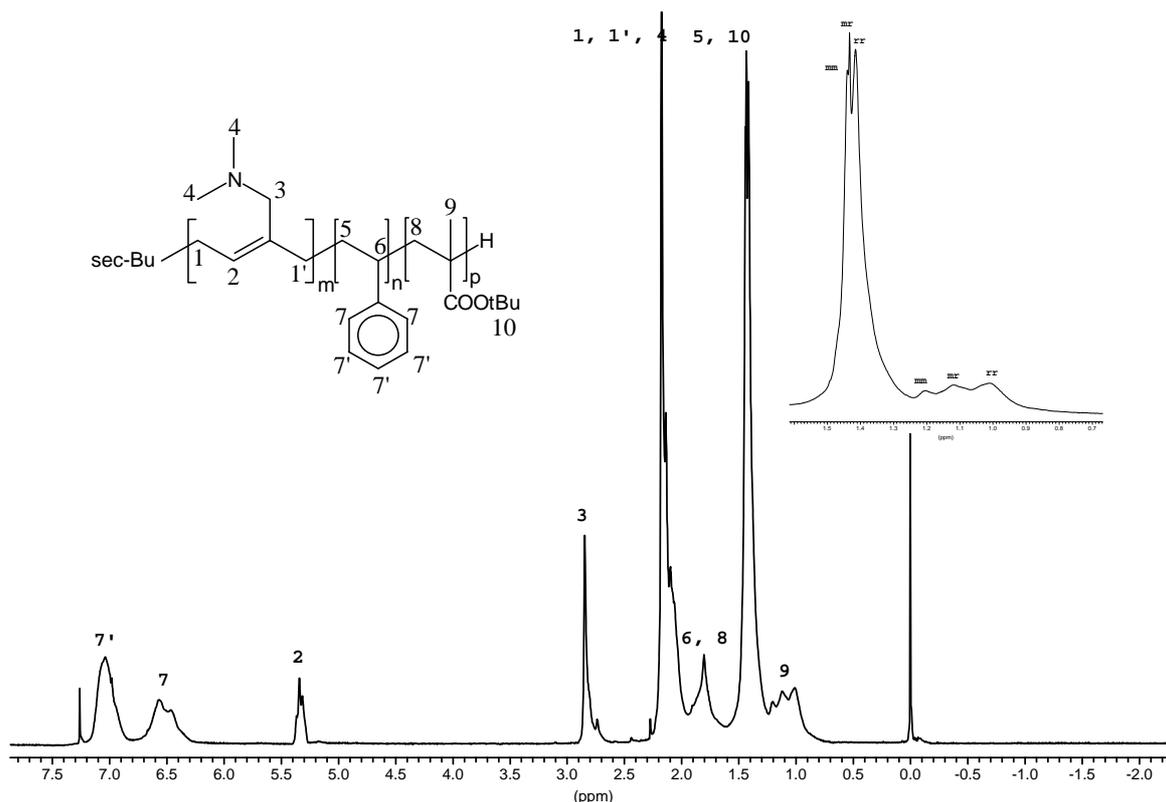


Abb. 4-7 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymers (CDCl_3 ; 250 MHz)

Die Signale zwischen 6,2 und 7,3 ppm werden durch die 5 aromatischen Protonen der Wiederholungseinheit des Polystyrols hervorgerufen; die räumliche Nähe der ortho-Protonen in benachbarten Styrolringen verursacht eine Änderung des aromatischen Ringstroms und damit das hochfeldverschobene Signal zwischen 6,3 und 6,8 ppm³². Wie schon in Kap. 3.2.2. erläutert, kann das Signal bei 5,2-5,5 ppm dem vinyllischen Proton und das Dublett zwischen 2,6 und 3,0 ppm den zwei Methylenprotonen des 4,1-verknüpften 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isoprens zugeordnet werden. Aus den entsprechenden Integralverhältnissen können so die relativen molaren Anteile an PS und PDMAi berechnet werden. Der PtBMA-Gehalt kann nur indirekt bestimmt werden, da sämtliche durch PtBMA hervorgerufene Signale im aliphatischen Bereich liegen und dort von Signalen der beiden anderen Polymerblöcke überlagert werden;

besonders das charakteristischste Signal, das der *tert*-Butylgruppe bei 1,49 ppm kann zur Auswertung nicht herangezogen werden, da es auch Anteile der Methylen-backbone-Protonen des Polystyrols enthält. Hier muß das Integral über den gesamten Bereich von 0,7-2,6 ppm berechnet werden und dann die aus anderen Teilen des Spektrums bestimmten relativen Anteile des PS und des PDMAi subtrahiert werden. Realistische Fehlerintervalle betragen 1-2% für Polystyrol und Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isopren] und etwa 3-4% für Poly[*tert*-butylmethacrylat].

Die Ausschnittsvergrößerung in Abb. 4-7 zeigt, daß sowohl das Signal der *tert*-Butylgruppe als auch das Signal der Methylgruppe des tBMA-Blocks auf die Art der Verknüpfung (mm, mr oder rr) aufeinanderfolgender Monomereinheiten reagiert. Man erkennt, daß erwartungsgemäß bei der Polymerisation von tBMA im Toluol/THF-Lösungsmittelgemisch ein Gemisch an Taktizitäten erhalten wird (siehe Kap. 4.1.2.). Da die zugegebene Menge an THF nicht bei allen Polymersynthesen exakt gleich war, schwankt das Verhältnis von isotaktischen (mm), heterotaktischen (mr) und syndiotaktischen (rr) Triaden von Polymer zu Polymer etwas, liegt jedoch in der Regel bei etwa 20:35:45 (mm:mr:rr).

4.2.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Polydispersität und der Reinheit der synthetisierten Dreiblockcopolymerer mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von herkömmlichem Säulenmaterial aus vernetztem Polystyrol erweist sich als unmöglich. PDMAi ist als tertiäres, aliphatisches Polyamin stark basisch; deshalb kommt es zur Adsorption auf dem Säulenmaterial, die so stark ist, daß PDMAi sowohl in Tetrahydrofuran als auch in Chloroform komplett auf der Säule haften bleibt. Ein schwaches Signal erhält man bei den Polymeren mit einem hohen Styrolanteil; allerdings zeigen die Eluogramme relativ breite Verteilungen mit einem Tailing zu höheren Elutionszeiten. DMF, ein Lösungsmittel, das aufgrund seiner höheren Polarität diese unerwünschten Adsorptionseffekte bei Polyvinylpyridinen verhindern kann^{1,2}, ist leider kein Lösungsmittel für PDMAi. Auch ein Zusatz von Salz - verwendet wurde Tetrabutylammoniumbromid (TBABr)- zum Laufmittel THF veränderte die Elutionskurven nicht. Abb. 4-8 zeigt die Eluogramme (UV-Detektion) eines DMAi-*b*-S-*b*-tBMA-Dreiblockcopolymerer in reinem THF und mit Zusätzen von 0.25 und 2.5 gew% TBABr. Die Absorption wurde nicht normiert. Man erkennt, daß die Zugabe von 0.25 gew% TBABr zum Laufmittel das Eluogramm nicht verändert; der Zusatz großer Mengen Salz macht das Laufmittel hingegen so polar, daß es ein schlechtes Lösungsmittel für den hydrophoben Polystyrolblock wird und neben dem Unimeren auch Aggregate beobachtet werden.

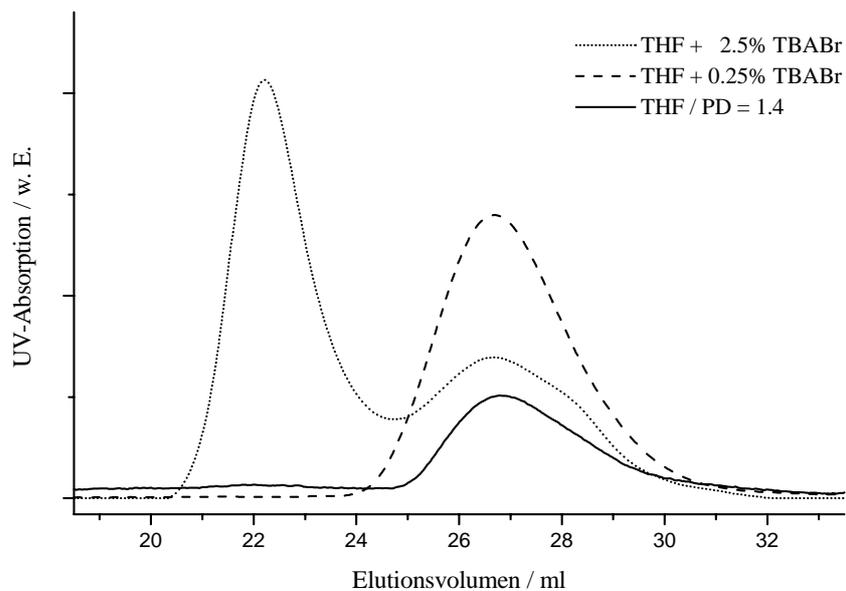


Abb. 4-8 Eluogramme von $\text{DMAi}_{20}\text{S}_{60}\text{tBMA}_{20}^{43}$ in THF und THF/Salz als Eluent mit Styragel-Säulen

Gute GPC-Ergebnisse werden hingegen mit einem Säulenmaterial auf Polyesterbasis (Gr_{am}-Säulen, Fa. PSS) in THF erreicht. Abb. 4-9 zeigt typische Eluogramme eines PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeres sowie der entsprechenden PDMAi- und PDMAi-*b*-PS-Precursor-Polymere.

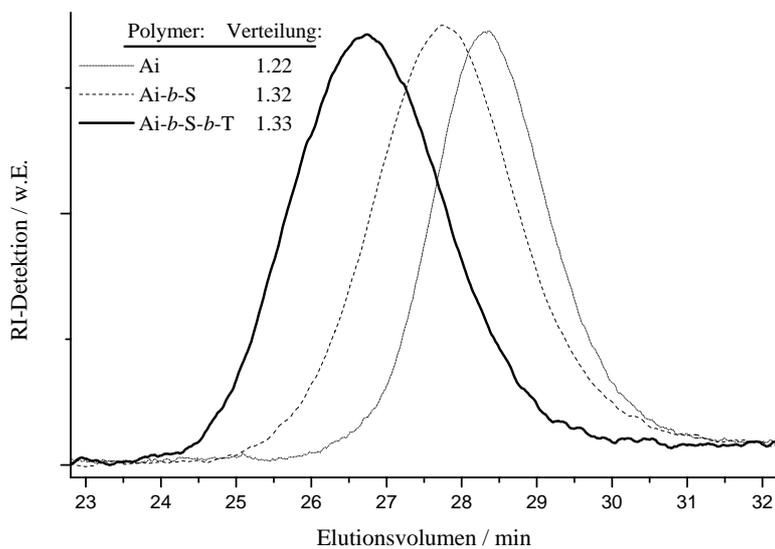


Abb. 4-9 GPC-Eluogramme von $\text{DMAi}_{21}\text{S}_{23}\text{T}_{46}^{75}$ und dessen DMAi- und DMAi-*b*-S-Precursor-Polymeren (Polyestersäulen, THF, RI-Detektion)

Alle Eluogramme sind monomodal und oftmals auch weitgehend symmetrisch, d.h., mit diesem Säulenmaterial wird die sonst für aminhaltige Polymere typische Adsorption auf der Säule und die damit verbundene Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zu größeren Elutionszeiten (Tailing) komplett vermieden. Wie anhand der kinetischen Untersuchungen zu erwarten war, verbreitert der langsame Wechsel von PDMAi auf Styrol die Verteilung deutlich. Abb. 4-9 zeigt auch, daß der Wechsel von PS auf tBMA auch ohne vorheriges Verkapen der Polystyrylanionen mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) ohne Nebenreaktionen möglich ist. Tabelle 4-2 listet die mit Polyestersäulen in THF erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen aller Dreiblockcopolymere auf.

4.2.3 Membranosmometrie (MO)

Da die GPC mit Polystyroleichung sehr fehlerhafte Aussagen über die Molekulargewichte macht, werden die absoluten Molekulargewichte (M_n) aller synthetisierten PDMAI-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymere mit Hilfe der Membranosmometrie bestimmt. Dazu werden fünf verschiedene Konzentrationen des Polymers in Toluol hergestellt und bei 35 °C mittels einer Membran aus regenerierter Zellulose vermessen. Die lineare Regression der Auftragung des reduzierten osmotischen Drucks gegen die Konzentration ergibt für alle untersuchten Polymere Ergebnisse mit Korrelationskoeffizienten $R^2 > 0.99$. Die so erhaltenen Molekulargewichte sind in Tabelle 4-2 zusammengestellt.

4.2.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) wird zu klären versucht, ob die Dreiblockcopolymere in organischen Lösungsmitteln assoziieren. Dazu werden zuerst die Autokorrelationsfunktionen des Dreiblockcopolymers $A_{i11}S_{18}tBMA_{71}^{148}$ mit nur 11 mol% PDMAi in verschiedenen organischen Lösungsmitteln jeweils bei einem Winkel von 90 ° aufgenommen.

Aus Abb. 4-10 erkennt man, daß in keinem der verwendeten organischen Lösungsmittel eine Linearisierung der Autokorrelationsfunktion durch einfache logarithmische Auftragung möglich ist. Das starke „Abknicken“ der Funktionen bedeutet, daß hier zwei Abklingfunktionen überlagern, d. h., daß in den Lösungen zwei unterschiedliche Spezies mit stark unterschiedlichen Mobilitäten (Diffusionskoeffizienten) vorliegen. Aus den Unterschieden der Diffusionskoeffizienten und der hydrodynamischen Volumina kann eindeutig auf eine Assoziation der Polymermoleküle in den Lösungen geschlossen werden.

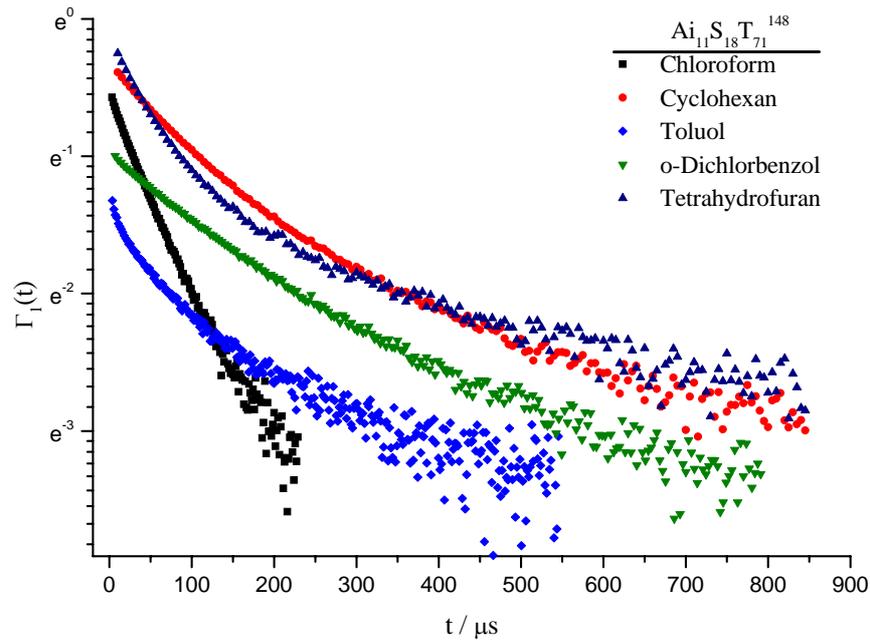


Abb. 4-10 Autokorrelationsfunktionen von $Ai_{11}S_{18}tBMA_{71}^{148}$ in verschiedenen Lösungsmitteln; Konzentrationen je 5 g/l

Dieses Verhalten wird eindeutig durch die tertiären Amingruppen des Poly-[5-(N,N-dimethylamino)-isopren]-blocks verursacht, da weder für Polystyrol, noch für Polymethacrylate ein solches Verhalten gefunden wird. Da in Chloroform die Linearisierung noch am besten gelingt, wird ein weiteres Dreiblockcopolymer mit einem höheren Anteil an PDMAi, $Ai_{33}S_{29}tBMA_{38}^{107}$, untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 4-11.

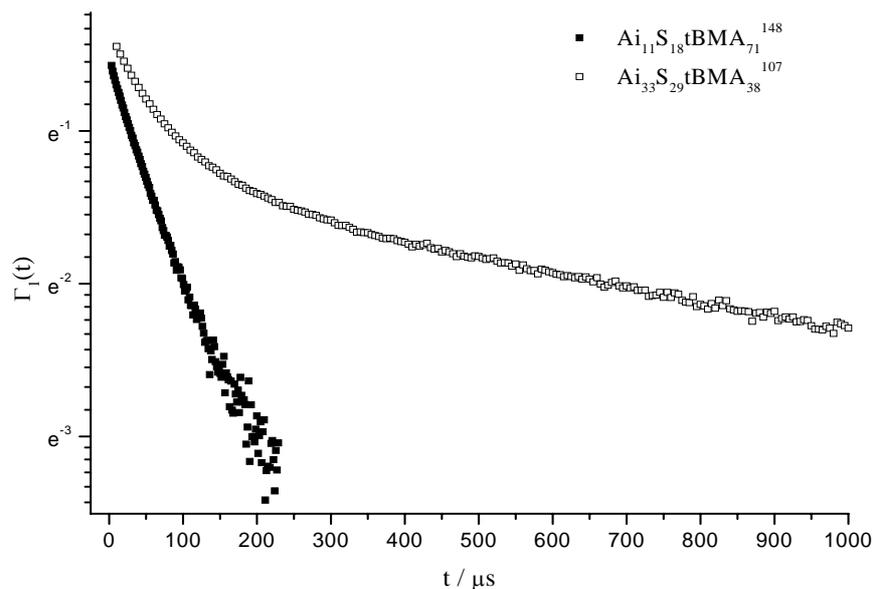


Abb. 4-11 Vergleich der Autokorrelationsfunktionen zweier verschiedener PDMAi-b-PS-b-PtBMA-Dreiblockcopolymerer in Chloroform; Konzentration je 5 g/l

Beim Vergleich der beiden Dreiblockcopolymerer erkennt man deutlich, daß das PDMAi-reichere Polymer auch in Chloroform stark assoziiert. Es muß also angenommen werden, daß PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer in organischen Lösungsmitteln in aller Regel nicht unimolekular vorliegen, sondern Assoziate bilden.

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung stellen offensichtlich sowohl die in Toluol gemessenen Ergebnisse der Membranosmometrie als auch die in THF gemessenen Elugramme der GPC in Frage. Obwohl die Dreiblockcopolymerer nach DLS in diesen Lösungsmitteln assoziieren, werden mit beiden Methoden ‘vernünftige’ Ergebnisse erhalten, die keinen Hinweis auf Assoziation gaben. Eine mögliche Erklärung liegt in einem relativ geringen Anteil an Assoziaten neben hauptsächlich unimolekular vorliegenden Ketten. In der Lichtstreuung fällt auch ein geringer Anteil assoziierter Spezies stark ins Gewicht, das Ergebnis der Membranosmometrie wird durch wenige, sehr hochmolekulare Assoziate aber nicht wesentlich beeinflusst. In der GPC werden die Aggregate bei Flußraten von 1 ml/min möglicherweise im Scherfeld aufgebrochen und deshalb nicht detektiert.

4.3 Übersicht aller synthetisierten Dreiblockcopolymerer

Das Zusammensetzungsdiagramm in Abb. 4-12 zeigt die mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte molare Zusammensetzung aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Dreiblockcopolymerer

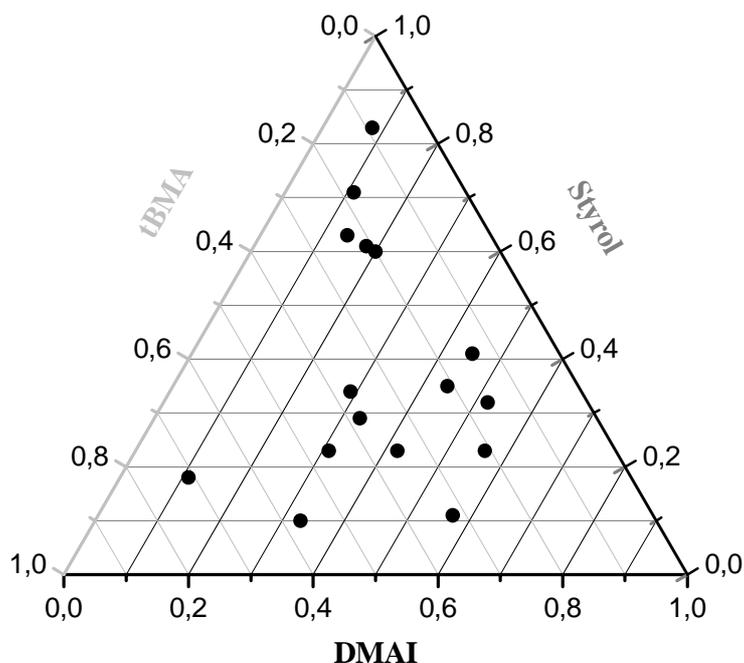


Abb. 4-12 ternäres, molares Zusammensetzungsdiagramm der synthetisierten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer

Tabelle 4-2 listet alle synthetisierten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren mit Molekulargewichten und Verteilungen auf. Zur Berechnung der Volumenbrüche Φ_i wurden die Dichten der jeweiligen Homopolymere verwendet. Die Dichte von PDMAi wurde dabei mit einem Pyknometer selbst bestimmt.

Tabelle 4-2 molekulare Charakteristika der synthetisierten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren

Copolymer ^{a)}	$M_n^{b)}/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	w_{PDMAi}^c	w_{PS}^c	w_{PtBMA}^c	$\Phi_{\text{PDMAi}}^{d)}$	$\Phi_{\text{PS}}^{d)}$	$\Phi_{\text{PtBMA}}^{d)}$	$M_w/M_n^{e)}$
Ai ₈ S ₈₃ T ₉	132	0.08	0.80	0.12	0.07	0.81	0.12	1.52
Ai ₁₁ S ₁₈ T ₇₁	148	0.09	0.14	0.77	0.09	0.14	0.77	1.65
Ai ₁₁ S ₇₁ T ₁₈	140	0.11	0.67	0.22	0.10	0.68	0.22	1.53
Ai ₁₄ S ₆₃ T ₂₃	57	0.14	0.58	0.28	0.13	0.59	0.28	1.49
Ai ₁₈ S ₆₁ T ₂₁	40	0.17	0.57	0.26	0.16	0.58	0.26	1.50
Ai ₂₀ S ₆₀ T ₂₀	43	0.20	0.55	0.25	0.19	0.56	0.25	1.38
Ai ₂₉ S ₃₄ T ₃₇	108	0.26	0.30	0.44	0.25	0.31	0.44	1.52
Ai ₃₁ S ₂₃ T ₄₆	75	0.27	0.20	0.53	0.25	0.21	0.54	1.33
Ai ₃₃ S ₁₀ T ₅₇	52	0.29	0.08	0.63	0.28	0.08	0.64	1.46
Ai ₃₃ S ₂₉ T ₃₈	107	0.30	0.25	0.45	0.28	0.26	0.46	1.44
Ai ₄₂ S ₂₃ T ₃₅	45	0.39	0.20	0.41	0.37	0.21	0.42	1.28
Ai ₄₄ S ₃₅ T ₂₁	69	0.43	0.31	0.26	0.41	0.32	0.27	1.32
Ai ₄₅ S ₄₁ T ₁₄	103	0.45	0.38	0.17	0.43	0.40	0.17	1.59
Ai ₅₂ S ₃₂ T ₁₆	75	0.50	0.29	0.21	0.48	0.30	0.22	1.31
Ai ₅₇ S ₁₁ T ₃₂	42	0.52	0.10	0.38	0.50	0.11	0.39	1.44
Ai ₅₆ S ₂₃ T ₂₁	56	0.54	0.20	0.26	0.52	0.21	0.27	1.23

a) molare Zusammensetzung aus ¹H-NMR-Spektren in %

b) M_n aus der Membranosmometrie

c) Gewichtsbruch

d) Volumenbruch aus c) mit folgenden Dichten: ρ_{PS} : 1.05 g/cm³³³; ρ_{PDMAi} : 0.96 g/cm³; ρ_{PtBMA} : 1.03 g/cm³³³

e) Polydispersität aus der GPC (Gr_{am}-Säulen, Eluent: THF)

4.4 Thermisches Verhalten und Kristallinität der Dreiblockcopolymerer

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Dreiblockcopolymerer, zur Kristallisationsfähigkeit des PDMAi-Blocks in den Blockcopolymeren sowie zu ihrer Mikrophasenseparation präsentiert.

4.4.1 Thermisches Verhalten

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität werden an den PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren thermogravimetrische Messungen im Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 50 bis 650 °C durchgeführt. Abb. 4-13 zeigt die Gewichtsabnahme und die Verlustraten dreier Polymerer mit sehr unterschiedlichen relativen Zusammensetzungen.

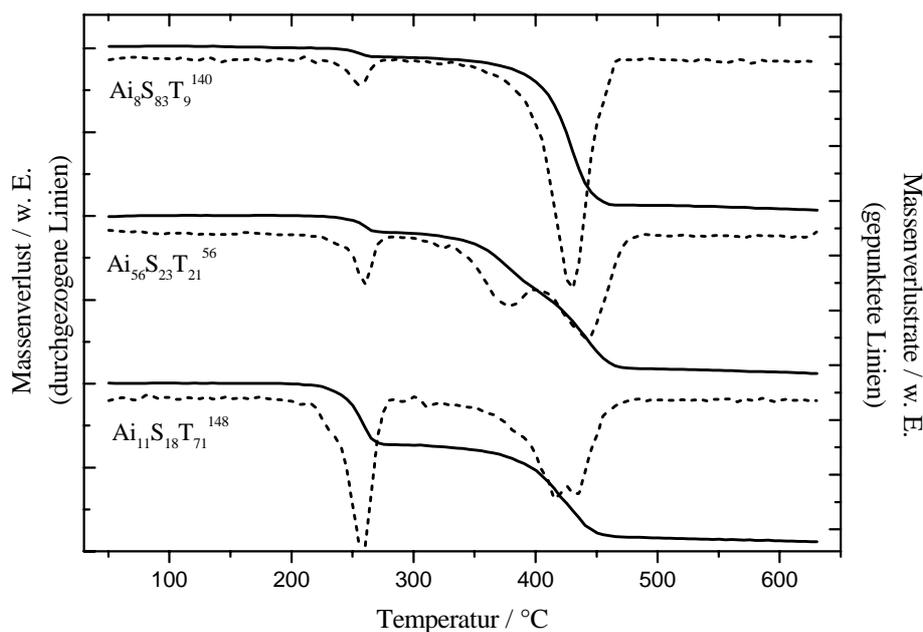


Abb. 4-13 Thermogravimetrische Messungen dreier PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Polymerer

Beim Aufheizen unter Stickstoffatmosphäre sind die Dreiblockcopolymerer bis 200 °C stabil. Erfahrungen beim Tempern solcher Proben zeigen allerdings, daß unter atmosphärischen Bedingungen ein Abbau unter Braunfärbung und Vernetzung der Proben - wahrscheinlich durch oxidative Prozesse an der Aminfunktion und der Doppelbindung - schon wesentlich früher erfolgt.

Die Zersetzung verläuft in mehreren Stufen. Als erstes pyrolysiert der *tert*-Butylester des PtBMA-Blocks unter Abspaltung von Isobutylene; die entstehende Carbonsäure reagiert bei Temperaturen $> 200\text{ °C}$ sofort zum Anhydrid weiter. Dies verursacht einen Gewichtsverlust von 45.8 % bezogen auf den PtBMA-Block. Die beobachteten Massenverluste der ersten Zersetzungsstufe stimmen sehr genau ($\pm 3\%$) mit diesem theoretischen Wert überein. Ab etwa 300 °C baut der PDMAi-Block ab, wie die TGA-Kurve von $\text{Ai}_{56}\text{S}_{23}\text{T}_{21}$ ⁵⁶ mit hohem PDMAi-Anteil zeigt. Allerdings kann die Gewichtsabnahme in diesem Fall nicht mit einem eindeutigen Prozeß korreliert werden. Bei einer Temperatur von 350 °C beginnt der radikalische Abbau der Polymerhauptketten in den einzelnen Blöcken, der in allen Fällen bei 480 °C mit einem Gesamtmassenverlust $\geq 95\%$ beendet ist.

Mit der Differentialwärmekalorimetrie DSC können beim Studium von Mehrkomponentensystemen durch Bestimmung der einzelnen Glasübergangstemperaturen Aussagen über die Mischbarkeit der Systeme gemacht werden. In Blockcopolymeren stimmen die gemessenen Glaspunkte bei vollständiger Entmischung der Blöcke mit denen der entsprechenden Homopolymere überein. Bei vollständiger Mischbarkeit der Blöcke wird in der DSC nur ein einziger Glasübergang detektiert, der zwischen den Glaspunkten der Einzelkomponenten liegt. Die Glastemperatur der Mischung hängt unter anderem von den Glaspunkten der Homopolymere sowie von den Gewichtsbrüchen der Komponenten im Copolymer ab. Eine teilweise Mischbarkeit verschiedener Blöcke äußert sich in einer entsprechenden Verschiebung der Glastemperaturen.

Alle 16 untersuchten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren zeigen deutlich den (auf 0 K/min extrapolierten) Glaspunkt von PDMAi bei -30 °C (siehe Kap. 3.3.2), d.h. der PDMAi-Block liegt in allen Fällen völlig phasensepariert vor. Dabei beträgt der kleinste PDMAi-Anteil in den Blockcopolymeren 8 mol%, die kleinste Blocklänge beträgt 7000 g/mol . Die Erklärung dieser auch bei kleinen Blocklängen relativ starken Unverträglichkeit zu den beiden anderen Blöcken liefert das teilkristalline Verhalten der PDMAi. In 13 der 16 untersuchten Dreiblockcopolymeren findet man beim ersten Heizen in der DSC einen (manchmal auch zwei \rightarrow unterschiedliche Kristallmodifikationen) Schmelzpeak mit einem Maximum zwischen 55 und 75 °C , d.h., diese PDMAi-Blöcke kristallisieren auch in den Dreiblockcopolymeren partiell. Da die Kristallisation eines Polymerblocks auf jeden Fall unterbunden wird, wenn ein anderer Block mit einer anderen chemischen Struktur mit diesem kristallisationsfähigen Block mischt, liefert die Kristallisation des PDMAi neben seinem in allen Fällen unveränderten Glaspunkt einen zusätzlichen Beweis für die vollständige Phasentrennung dieses Blocks.

Schwieriger ist die Beurteilung der Phasenseparation von PS und PtBMA. Abb. 4-14 zeigt die DSC-Heizkurven (zweites Aufheizen, 30 K/min) von $\text{Ai}_{11}\text{S}_{18}\text{T}_{71}$ ¹⁴⁸, $\text{Ai}_{14}\text{S}_{63}\text{T}_{23}$ ⁵⁷ und $\text{Ai}_8\text{S}_{83}\text{T}_9$ ¹³². Gezeigt wird hier das zweite Heizen nach schnellem Abkühlen, so daß der

PDMAi-Block keine Zeit zur Rekristallisation hat und die Auswertung der hier betrachteten Glaspunkte nicht stört. Die beiden Dreiblockcopolymerer $Ai_{11}S_{18}T_{71}^{148}$ und $Ai_8S_{83}T_9^{132}$ bestehen hauptsächlich aus Poly(*tert*-butylmethacrylat) bzw. Polystyrol und zeigen im Temperaturintervall zwischen 90 und 130 °C nahezu ausschließlich die Glaspunkte des Majoritätsblocks. Da das *tert*-Butylmethacrylat in einer Toluol/THF-Mischung polymerisiert wird, besitzt der PtBMA-Block auch isotaktische Triaden, was unter den in Kap. 4.1.2 beschriebenen Polymerisationsbedingungen im Vergleich zur Polymerisation in reinem THF ($T_g = 118$ °C) zu einer Senkung des Glaspunktes um etwa 7-15 °C führt, so daß sich die Glaspunkte der beiden Blöcke nur um etwa 3-11 °C unterscheiden, was eine Auswertung der einzelnen Übergänge sehr erschwert.

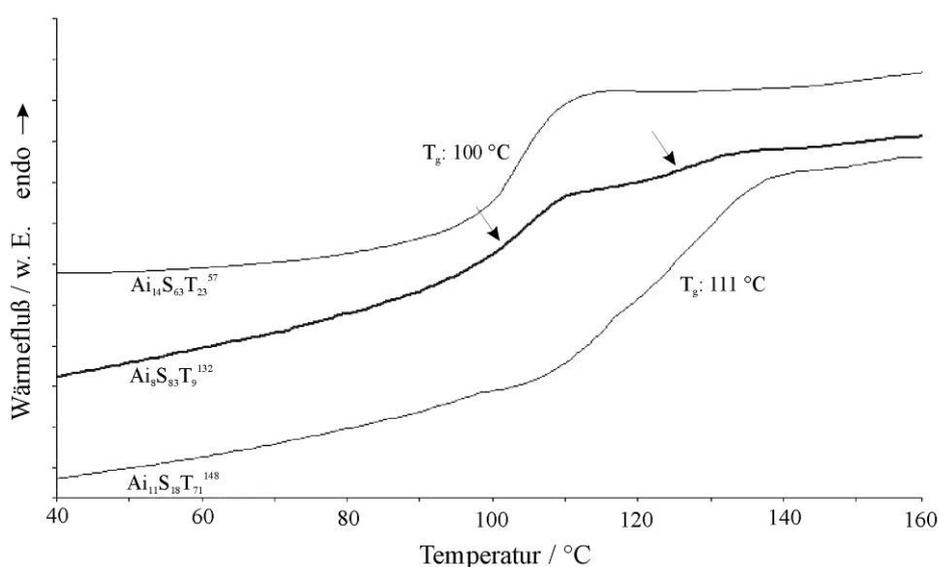


Abb. 4-14 DSC-Heizkurven (30 K/min) dreier AiST-Dreiblockcopolymerer

Außerdem ist der Glasübergang des PtBMA deutlich breiter als der des PS, was zur Überlagerung der Übergänge führt und die Auswertung der einzelnen Glaspunkte fast unmöglich macht. Bei einigen Dreiblockcopolymeren zeigt eine starke Vergrößerung des Temperaturbereichs wie im Falle von $Ai_{14}S_{63}T_{23}^{57}$ (Pfeile in Abb. 4-14) beide Glasübergangstemperaturen. Leider kann in vielen Fällen anhand der DSC nicht entschieden werden, ob der PS- und der PtBMA-Block phasensepariert vorliegen oder nicht.

Auch die dynamisch-mechanische Analyse kann zwischen den beiden Glaspunkten nicht unterscheiden. Messungen im Temperaturbereich zwischen 80 und 140 °C mit Platte-Platte-Geometrie (1 °C/min, 10 rad/sec) zeigen im Verlusttangens $\tan \delta$ nur einen breiten Peak mit Maximum zwischen 104 und 113 °C, der nicht erkennen läßt, ob die Auflösung der Messung nicht hoch genug ist, oder ob die beiden Blöcke partiell mischbar sind.

4.4.2 Untersuchungen zur Kristallinität

Nachdem 13 der 16 PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren in der DSC einen (wenn auch oftmals sehr kleinen) Schmelzpeak zeigen, werden von den 9 Dreiblockcopolymeren mit dem größten PDMAi-Anteil Röntgendiffraktogramme ($2\theta = 5 - 60^\circ$) aufgenommen. Dazu werden etwa 1 mm dicke Filme ($\varnothing = 3$ cm) aus Chloroform präpariert und nach langsamem Abdampfen des Lösungsmittels im Exsikkator sowie 2-tägigem Trocknen im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur vermessen. Abb. 4-15 zeigt stellvertretend drei Pulverspektren von PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren mit hohen PDMAi-Anteilen.

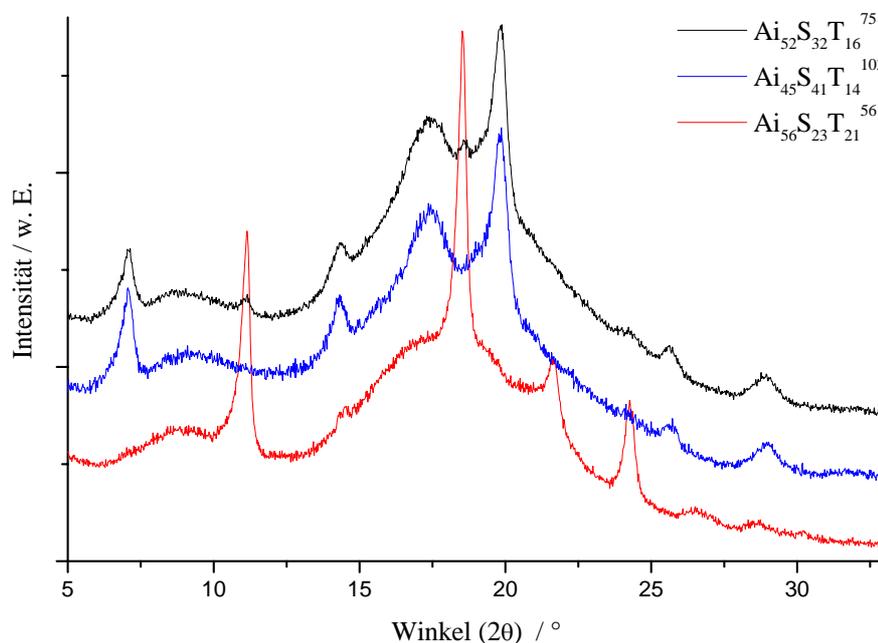


Abb. 4-15 Röntgendiffraktogramme dreier AiST-Dreiblockcopolymeren

Trotz identischer Probenpräparation (gleiche Konzentration, gleiche Temperatur, gleiche Abdampfzeit) kristallisieren die PDMAi-Blöcke mal hauptsächlich in der einen ($\text{Ai}_{56}\text{S}_{23}\text{T}_{21}^{56}$), mal hauptsächlich in der anderen ($\text{Ai}_{45}\text{S}_{41}\text{T}_{14}^{103}$) oder auch in einer deutlichen Mischung ($\text{Ai}_{52}\text{S}_{32}\text{T}_{16}^{75}$) beider Kristallmodifikationen. Dabei läßt sich die bevorzugte Bildung einer Modifikation weder mit der Blocklänge, noch mit dem relativen Anteil des PDMAi im Dreiblockcopolymer korrelieren. Auch ist sie unabhängig von der ausgebildeten Überstruktur (Morphologie) des Polymeren. So zeigen alle drei in Abb. 4-15 dargestellten Systeme in der TEM identische Morphologien (Kap. 4.4.3). Eine mögliche Erklärung liefert der Vergleich mit trans-Polyisopren (TPI) (siehe Kap. 3.3.3), für das bei einer festen Kristallisationstemperatur die β -Modifikation (LMF) stets schneller nukleiert, während die γ -Modifikation (HMF) schneller wächst. Eine unterschiedliche Anzahl an Heterogenitäten in den Pro-

ben (z. Bsp. Staubpartikel) bei gleichartigem Verhalten der zwei Modifikationen böte eine Erklärung für die Bildung der Modifikationen in unterschiedlichem Maße unter identischen Präparationsbedingungen.

Außerdem fällt auf, daß der Kristallinitätsgrad des PDMAi in den Dreiblockcopolymeren erheblich geringer ist als in den Homopolymeren. Eine quantitative Bestimmung des Kristallinitätsgrades ist nur mit einigem Aufwand möglich. Da die vermessenen Proben jedoch alle ähnlich dick sind (es wird stets die gleiche Menge Polymer zur Filmpräparation verwendet) und die Messungen alle mit identischer Auflösung und Meßzeit erhalten werden, ist ein direkter Vergleich der Diffraktogramme möglich. Die Kristallinitätsgrade liegen alle in der selben Größenordnung, d. h., sie hängen nicht (zumindest nicht wesentlich) von der Länge oder vom relativen Anteil des PDMAi-Blocks im Dreiblockcopolymer ab.

Wie bereits in Kap. 1.2.3 dargelegt, beruht neben der Überstrukturbildung auch der Kristallinitätsgrad des kristallisationsfähigen Blocks in amorph-kristallinen Blockcopolymeren auf dem komplexen Wechselspiel zwischen Mikrophasenseparation und Kristallisation. Die hier untersuchten Filme sind alle aus Lösung (CHCl_3) bei Raumtemperatur, d. h., unterhalb des Schmelzpunktes von PDMAi, erhalten worden; in diesem Fall ist der Zeitpunkt der Kristallisation während des langsamen Eindampfens der Lösung für den letztendlich erreichten Kristallinitätsgrad (und der ausgebildeten Morphologie, vgl. Kap. 4.4.3) von entscheidender Bedeutung.

Wenn die Domänengröße und -anordnung durch die zuerst auftretende Mikrophasenseparation bereits festgelegt ist, bevor die Kristallisation des kristallisationsfähigen Blocks einsetzt (d. h., die kritische Mizellkonzentration (CMC) ist kleiner als die kritische Konzentration für die Kristallisation (CC)), wird die Kristallisationsfähigkeit deutlich reduziert oder sogar vollständig unterdrückt^{42,34}. Dabei ist bei amorph-kristallinen Blockcopolymeren, die sich nur in der relativen Zusammensetzung der Blöcke unterscheiden, die Kristallisation um so schwieriger, je gekrümmter die durch Mikrophasenseparation gebildete Phasengrenze ist³⁵. Finden Mikrophasenseparation und Kristallisation etwa zur selben Zeit statt (CMC \sim CC), ist der erhaltene Kristallinitätsgrad im Vergleich zum entsprechenden Homopolymer zwar reduziert, der Block kann aber in der Regel kristallisieren; hier ist unter Umständen die Deformation der Phasengrenze die Folge. Ist die Kristallisation zum Zeitpunkt der Mikrophasenseparation bereits weitgehend abgeschlossen (CMC $>$ CC), sind die erreichten Kristallinitätsgrade oftmals mit denen des Homopolymers vergleichbar³⁶⁻³⁸.

Ausschlaggebend für die zeitliche Abfolge von Mikrophasenseparation und Kristallisation bei der Probenpräparation von Blockcopolymeren aus Lösung sind die relativen Unverträglichkeiten der Polymerblöcke zueinander sowie vor allen Dingen die Güte des gewählten Lösungsmittels für die einzelnen Blöcke. Sie entscheidet, wie lange der jeweilige Polymerblock während des Abdampfprozesses im Lösungsmittel gelöst bzw. stark gequollen bleibt und be-

stimmt somit den Zeitpunkt der ‚Domänenfestlegung‘ für jede Komponente. Die Unverträglichkeiten zwischen den Polymerblöcken und zwischen jeweiligem Polymer und Lösungsmittel sind über die kohäsiven Energiedichten $(\delta_i - \delta_j)^2$ abschätzbar, die in Kap. 4.4.3 ausführlich diskutiert werden. Der kristallisationsfähige PDMAi-Block zeigt einerseits eine wesentlich größere Unverträglichkeit zum PS- und zum PtBMA-Block als diese beiden untereinander $(\delta_{PDMAi} - \delta_{PS})^2 = 0.64$; $(\delta_{PDMAi} - \delta_{PtBMA})^2 = 1.69$; $(\delta_{PS} - \delta_{PtBMA})^2 = 0.25$; andererseits ist Chloroform für PDMAi im Vergleich zu Polystyrol ein besseres und im Vergleich zu Poly(*tert*-butylmethacrylat) sogar ein wesentlich besseres Lösungsmittel $(\delta_{PDMAi} - \delta_{CHCl_3})^2 = 0.09$; $(\delta_{PS} - \delta_{CHCl_3})^2 = 0.25$; $(\delta_{PtBMA} - \delta_{CHCl_3})^2 = 1.00$. PDMAi ist also bestrebt, sich von den anderen beiden Blöcken zu separieren, bleibt aber von allen drei Komponenten am längsten in Lösung. Dies führt dazu, daß die endgültige Morphologie der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren durch das zuerst aus der Lösung ausfallende PtBMA und das anschließend ausfallende PS bestimmt wird, während die Kristallisation des immer noch stark gequollenen PDMAi danach stattfindet. Die in den Pulverspektren gefundene, stark reduzierte Kristallinität des PDMAi-Blocks ist die Folge einer erst nach Einsetzen der Mikrophasenseparation auftretenden Kristallisation, die vor allem aufgrund der konformativen Vorgaben des bereits glasig erstarrten PS-Blocks schwierig und nur eingeschränkt möglich ist.

Der Versuch, mit Hilfe von Temperexperimenten in der DSC das Kristallisationsverhalten der Dreiblockcopolymeren detaillierter zu studieren, schlägt fehl. Auch die PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren mit Anteilen an PDMAi von über 50 mol% rekristallisieren nach dem Aufheizen auf 140 °C und Abkühlen auf eine Kristallisationstemperatur zwischen 10 und 40 °C nach 10h nicht, so daß weder die Gleichgewichtsschmelzpunkte noch deren Verschiebung im Vergleich zum Homopolymer studiert werden können. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Nojima et al.³⁹, die bei Polystyrol-*block*-Poly- ϵ -caprolacton-Zweiblockcopolymeren, welche aus der Schmelze auf verschiedene Kristallisationstemperaturen T_c abgekühlt werden, eine völlige Unterdrückung der Kristallisation des Poly- ϵ -caprolactons (PCL) durch den starren Polystyrolblock (PS) finden. Nach Senkung der Glasstemperatur des PS-Blocks (durch Zugabe von Weichmachern wie Oligostyrol oder Dioctylphthalat, die sich nur im Polystyrolblock lösen) unter die Kristallisationstemperatur des PCL-Blocks kann dieser rekristallisieren. Der Grund dafür ist, daß beim Abkühlen aus der Schmelze zuerst der PS-Block glasig erstarrt und damit die Kettenkonformation des noch flüssigen PCL-Blocks maßgeblich festlegt. Wird die Temperatur unter den Schmelzpunkt des PCL gesenkt, ist aufgrund der durch den PS-Block eingeschränkten Kettenbeweglichkeit die zur Ausbildung kristalliner Strukturen notwendige Umorientierung der Ketten nicht mehr möglich. Die aufgrund der allgemeinen Unverträglichkeit der Blöcke beim Abkühlen entstehende Mikrostruktur bildet sich ungestört aus. Ähnliche Ergebnisse publizierten Lotz et al.^{40,41} für Polyethylen-*block*-

Polymethylmethacrylat-Zweiblockcopolymerer und Liu et al.⁴² für Polytetrahydrofuran-*block*-Polymethylmethacrylat-Zweiblockcopolymerer.

Heuschen et al.⁴³ und Nojima et al.^{44,45} finden bei Untersuchungen an Polybutadien-*block*-Poly- ϵ -caprolacton-Zweiblockcopolymeren, daß der PCL-Block beim Abkühlen aus der Schmelze fast ungehindert kristallisiert, wobei die Primärkristallisation nach Avrami beschrieben werden kann. Hier liegt der Glaspunkt des zweiten Blocks nicht nur weit unterhalb der Kristallisationstemperatur des PCL, sondern auch deutlich unter Raumtemperatur, so daß der PCL-Block beim Abkühlen auf Raumtemperatur durch die Verknüpfung mit dem Polybutadienblock in seiner Kristallisation kaum gestört wird. Zeitaufgelöste SAXS-Experimente zeigen⁴⁴, daß die nach Abschrecken aus der homogenen Schmelze unter T_m und T_s (T_m : Schmelztemperatur von PCL, T_s : Temperatur bei der Mikrophasenseparation beobachtet wird) auftretende Morphologie durch die wenig später einsetzende Kristallisation des PCL-Blocks vollständig zerstört wird.

4.4.3 Untersuchungen zur Mikrophasenseparation

Alle im folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Mikrophasenseparation erfolgen an Filmproben, die bei Raumtemperatur, also unterhalb des Schmelzpunktes von PDMAi, aus Lösung erhalten werden. Eine Untersuchung der Morphologiebildung bei der Probenpräparation aus Lösung bei Temperaturen unterhalb der Glaspunkte des PS- und des PtBMA-Blocks, aber oberhalb des Schmelzpunktes von PDMAi erweist sich als unmöglich. Mit dem Lösungsmittel 1,2,3-Trichlorpropan (Sdp.: 156 °C, nach Hoftytzer und van Krevelen⁴⁷ abgeschätzter Löslichkeitsparameter: $\delta = 19.0 \text{ (J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$) wird versucht, bei 90 °C Filme zu präparieren. Schon nach wenigen Stunden färbt sich die anfänglich schwachgelbe Polymerlösung braun; die schließlich erhaltenen Filme können in keinem organischen Lösungsmittel mehr gelöst werden, sind also hochvernetzt. Die so erhaltenen Überstrukturen sind durch die Vernetzung kontrolliert und werden nicht weiter untersucht.

Wie bereits in Kap. 1.1.2 erläutert, ist die Art der Probenpräparation sehr wichtig, wenn eine Gleichgewichtsstruktur erhalten werden soll. Dabei ist vor allem die Wahl des Lösungsmittels ausschlaggebend. Tabelle 4-3 listet die Löslichkeitsparameter der drei Polymerblöcke sowie der zur Filmpräparation verwendeten Lösungsmittel auf. Bis auf δ_{PDMAi} sind alle Parameter der Literatur entnommen⁴⁶; für PDMAi wird der Löslichkeitsparameter mit Hilfe der Methode von Hoftytzer und van Krevelen⁴⁷ abgeschätzt.

Tabelle 4-3 Löslichkeitsparameter δ der Polymere und Lösungsmittel / $(J*cm^{-3})^{1/2}$

PDMAi	PS ⁴⁶	PtBMA ⁴⁶	CHCl ₃ ³³	Toluol ³³	THF ³³	Dioxan ⁴⁸
19.3	18.5	18.0	19.0	18.2	18.6	20.5

Diese Inkrementmethode ist nach Angaben der Autoren mit einem Fehler von bis zu 10 % behaftet und streng genommen eigentlich nur auf amorphe Systeme anwendbar. Auch die aus der Literatur zitierten Parameter stellen lediglich die wahrscheinlichsten der von verschiedenen Forschergruppen veröffentlichten Werte dar. Deshalb ist die Diskussion um Lösungsmittelgüten und relative Unverträglichkeiten allenfalls qualitativer Natur.

Je kleiner das Quadrat der Differenz der Löslichkeitsparameter, die kohäsive Energiedichte, desto besser ist das Lösungsmittel für das betreffende Polymer bzw. desto verträglicher (eher mischbar) sind die Polymere untereinander.

$$\delta = \left(\frac{E^{coh}}{V} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die kohäsive Energiedichte beschreibt die Energie pro Einheitsvolumen, die benötigt wird, um die Moleküle eines Systems komplett zu trennen. Tabelle 4-4 listet die kohäsiven Energiedichten der drei Polymere und der vier zur Filmpräparation verwendeten Lösungsmittel auf.

Tabelle 4-4 kohäsive Energiedichten $(\delta_i - \delta_j)^2 / J*cm^{-3}$ von Polymeren und Lösungsmitteln

Polymer	CHCl ₃	Toluol	THF	Dioxan
PDMAi	0.09	1.21	0.49	1.44
PS	0.25	0.09	0.01	4.00
PtBMA	1.00	0.04	0.36	6.25

Chloroform ist ein gutes Lösungsmittel für PDMAi, ein mittleres für PS und ein schlechtes für PtBMA. Sowohl bei Toluol als auch bei THF handelt es sich um vergleichsweise schlechte Lösungsmittel für PDMAi, wobei Toluol für PS und PtBMA von vergleichbarer Güte ist, wohingegen THF für PS ein besseres Lösungsmittel darstellt als für PtBMA. Dioxan ist für alle drei Polymere ein relativ schlechtes Lösungsmittel; dabei ist die Reihenfolge der relativen Lösungsmittelgüte mit Chloroform identisch.

In Tabelle 4-5 sind die relativen Unverträglichkeiten der drei Polymere dargestellt. Daraus ist klar erkennbar, daß der PDMAi-Block zu den beiden anderen Böcken deutlich unverträgli-

cher ist, als diese es untereinander sind. Die hohe Unverträglichkeit zwischen PDMAi und PtBMA macht eine gemeinsame Grenzfläche dieser beiden chemisch nicht miteinander verknüpften Blöcke sehr unwahrscheinlich. Entsprechend ist bei nicht allzu großen Molekulargewichten am ehesten eine partielle Mischbarkeit zwischen PS und PtBMA denkbar. Diese kann leider wegen des engen Zusammenliegens beider Glasübergangstemperaturen weder mit der DSC noch mit rheologischen Methoden nachgewiesen werden.

Tabelle 4-5 kohäsive Energiedichten in den AiST-Dreiblockcopolymeren

Polymer / Polymer	kohäsive Energiedichte $(\delta_i - \delta_j)^2 / \text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$
PDMAi / PS	0.64
PDMAi / PtBMA	1.69
PS / PtBMA	0.25

Vor der Diskussion der Morphologien der einzelnen PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren sind erst noch einige allgemeine Bemerkungen zu den hier diskutierten Morphologien notwendig.

Die Kontrastierung der Filme erfolgt in der Regel mit OsO₄; meist ist der Unterschied zu mit RuO₄-kontrastierten Proben nicht groß. Dies liegt daran, daß OsO₄ selektiv mit den Doppelbindungen des PDMAi-Blocks reagiert, so daß PDMAi in der Hellfeldaufnahme schwarz erscheint; in vielen Fällen erfolgt auch eine gewisse Kontrastierung des aromatischen Rings des Polystyrols, die das PS grau erscheinen läßt. Die Kontrastierung mit RuO₄ führt aufgrund der Reaktion des RuO₄ mit der Aminfunktion des PDMAi ebenfalls zu einer Schwarzfärbung des PDMAi; zusätzlich färbt das RuO₄ auch das PS dunkelgrau bis schwarz, so daß Ru-kontrastierte Proben oftmals recht dunkel erscheinen, sich in der Farbabfolge jedoch nicht von Os-kontrastierten Proben unterscheiden. Bei einigen Proben stellt man eine Anreicherung des Rutheniums an der Phasengrenze zum PtBMA fest, was den Eindruck schärferer Phasengrenzen vermittelt. Fotos Ru-kontrastierter Proben werden im folgenden nur präsentiert, wenn sie zusätzliche Informationen beinhalten.

Leider erweist sich der Einsatz der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) zur Aufklärung der Morphologien als unmöglich. Der Grund dafür liegt einerseits in den allgemein nur mäßig geordneten Strukturen und andererseits an den geringen Elektronendichteunterschieden zwischen den drei Polymeren, die keinen ausreichenden Kontrast gewährleisten. Die Elektronendichte eines Polymers kann bei Kenntnis seiner Dichte nach Gl. 4-2 berechnet werden.

$$\rho_{ei} = N_A \cdot \rho_i \frac{Z_{ei}}{m_i} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Hier ist N_A Avogadros Zahl, ρ_i die Dichte des Polymers, Z_{ei} ist die Anzahl der Elektronen in der Wiederholungseinheit und m_i die molare Masse der Wiederholungseinheit. Tabelle 4-6 listet die Elektronendichtedifferenzen der drei Polymerpaare auf und zum Vergleich auch die Differenzen, die in Dreiblockcopolymeren aus Polystyrol (PS), Polybutadien (PB) und Polymethylmethacrylat (PMMA) auftreten, bei denen SAXS-Untersuchungen zur Morphologiebestimmung sehr gut funktionieren. Den größten Kontrast in diesen Dreiblockcopolymeren besitzt das Polymerpaar PB / PMMA; er ist mehr als dreimal so groß wie derjenige zwischen PS und PDMAi bzw. PtBMA und PDMAi.

Tabelle 4-6 Elektronendichtedifferenzen verschiedener Polymerpaare / 10^{22} Elektr.*cm⁻³

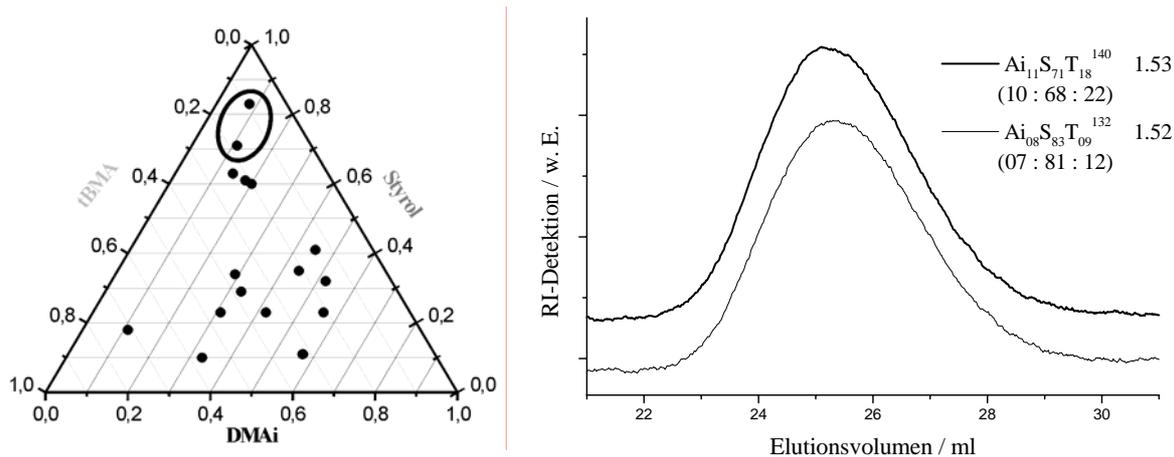
	PS/PtBMA	PDMAi/PS	PDMAi/PtBMA	PS/PMMA	PS/PB	PB/PMMA
$\rho_{ei}-\rho_{ej}$	0.0	1.8	1.8	4.0	2.0	6.0

Die Erklärung der oft nicht sehr langreichweitigen Ordnung in den gebildeten Überstrukturen liegt im langsamen Wechsel von PDMAi auf PS im Laufe der Polymerisation. Dies führt zu einer hohen Uneinheitlichkeit der Polystyrolblocklängen und ist der Grund für die vergleichsweise hohen Polydispersitätsindizes zwischen 1.23 und 1.65 der Dreiblockcopolymeren (siehe Kap. 4.2.2). Auch kann die Kristallisation des PDMAi-Blocks eine hohe Ordnung verhindern.

In den folgenden Kapiteln werden die Morphologien aller synthetisierten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren dargestellt und diskutiert. Dabei werden die Blockcopolymeren mit identischen oder sehr ähnlichen Überstrukturen in Gruppen zusammengefaßt, von denen nur ausgewählte Bilder präsentiert werden. Alle Filme für diese Untersuchungen sind aus Chloroform erhalten worden. Hinter den Polymerkürzeln mit den molaren Zusammensetzungen und dem hochgestellten Gesamtmolekulargewicht in kg/mol werden die Polydispersitätsindizes und in Klammern die relativen Anteile der einzelnen Komponenten in Volumenprozent angegeben. Da die aus der GPC erhaltenen Polydispersitäten vergleichsweise hoch sind und die Eluogramme nicht in allen Fällen symmetrisch sind, werden bei der folgenden Diskussion neben den PDI auch die GPC-Kurven aufgeführt. Leider sind aufgrund der meist nur kurzreichweitigen Ordnung und der unscharfen Phasengrenzen oft nur beschreibende Aussagen zu den Morphologien möglich.

4.4.3.1 Dreiblockcopolymerer mit Polystyrolmatrix

Die zwei Blockcopolymerer mit den höchsten Styrolanteilen bilden Morphologien, in denen der Polystyrolblock die Matrix bildet, in der die beiden anderen Blöcke dispergiert sind. Beide Polymerer besitzen Molekulargewichte deutlich über 100 kg/mol, so daß von einer vollständigen Mikrophasenseparation ausgegangen werden kann.



Die Aufnahmen von $Ai_{08}S_{83}T_{09}^{132}$ in Abb. 4-16 zeigen ungeordnete Kugeln aus PDMAi und PtBMA in der Styrolmatrix, eine Morphologie, die aufgrund der geringen Anteile an PDMAi und PtBMA erwartet werden kann.

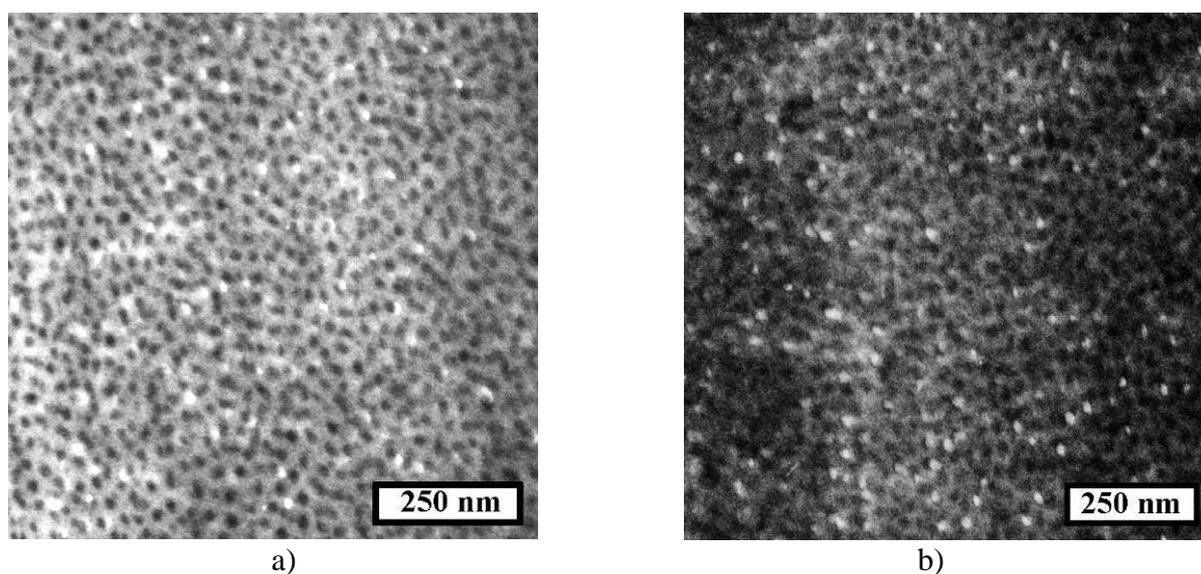


Abb. 4-16 $Ai_{08}S_{83}T_{09}^{132}$ (7:81:12); Film aus $CHCl_3$; a) OsO_4 -kontrastiert b) RuO_4 -kontrastiert

$Ai_{11}S_{71}T_{18}^{140}$ mit einem etwas höheren Anteil der Außenblöcke zeigt bereits keine Kugeln mehr, sondern kurze, zylinderartige Domänen der Endblöcke in der Polystyrolmatrix.

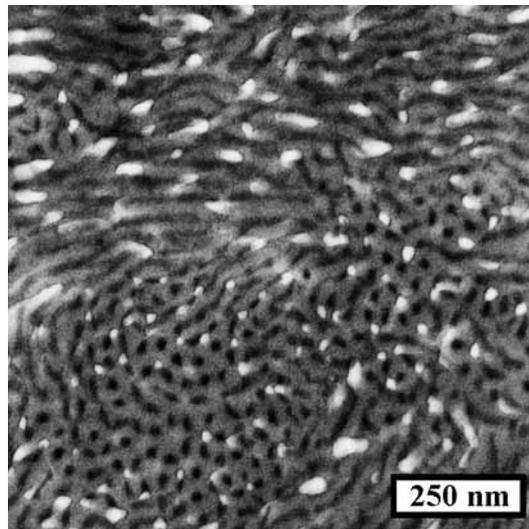
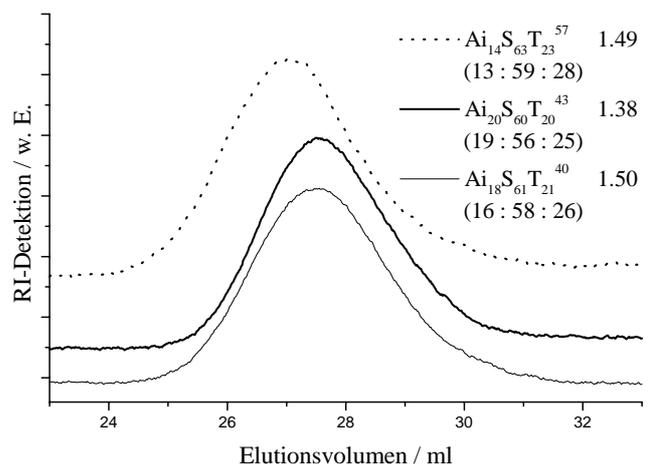
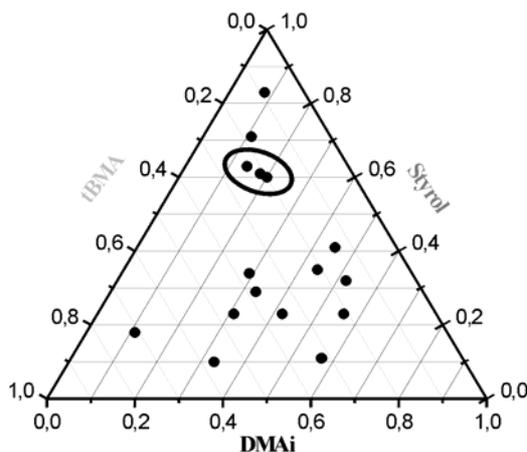


Abb. 4-17 $Ai_{11}S_{71}T_{18}^{140}$ (10:68:22); Film aus $CHCl_3$; OsO_4 -kontrastiert

Aufgrund der hohen Unverträglichkeit der beiden Außenblöcke sind die Domänen aus PDMAi bzw. PtBMA stets räumlich voneinander getrennt. Bei diesen beiden Blockcopolymeren wird die geringe Ordnung der dispergierten Phasen in erster Linie durch die hohe Polydispersität des langen Styrolblocks (Gesamtpolydispersität in beiden Fällen über 1.5) verursacht. Kristallisation der PDMAi-Blöcke in der DSC wird bei keinem der beiden Blockcopolymeren beobachtet.

4.4.3.2 Blockcopolymeren mit Polystyrol als nicht matrixbildender Majoritätskomponente

Die hier diskutierten drei Blockcopolymeren besitzen keine Polystyrolmatrix, obwohl der Polystyrolblock mit 56 bis 59 vol.-% die Majoritätskomponente bildet.



Stattdessen werden Lamellen aus PS und PtBMA erhalten, wobei die PtBMA-Lamellen sehr dünn und gewellt sind und oftmals durch thermischen Abbau im Elektronenstrahl so stark beschädigt werden, daß der Film an diesen Stellen aufreißt.

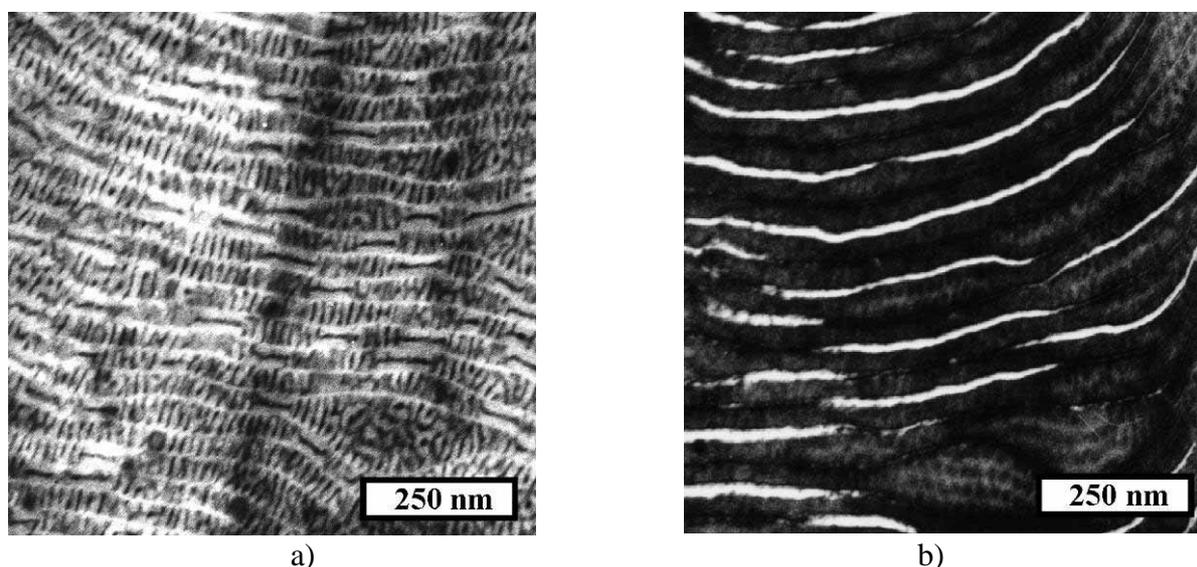


Abb. 4-18 $Ai_{14}S_{63}T_{23}^{57}$ (13:59:28); Film aus $CHCl_3$; a) OsO_4 -, b) RuO_4 -kontrastiert

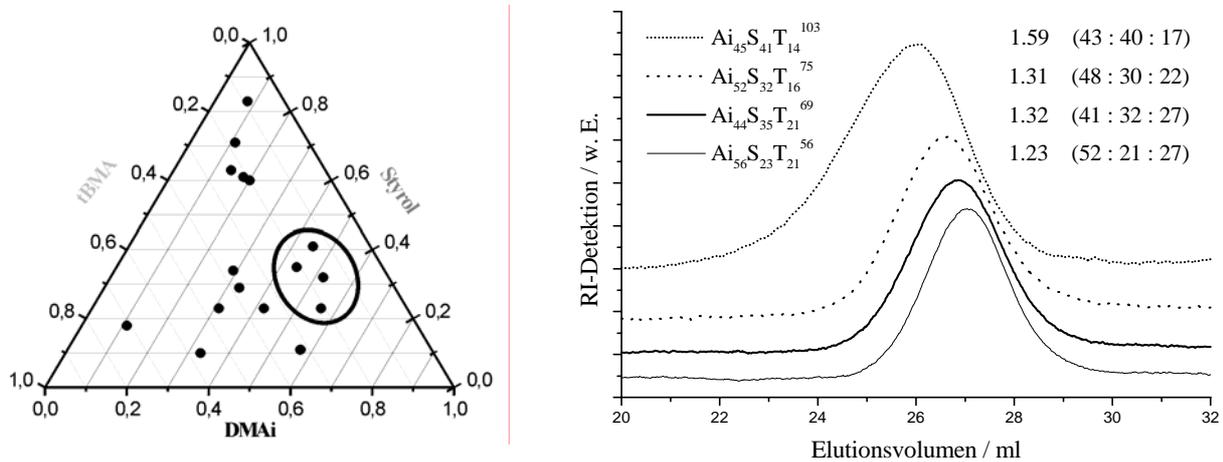
Deutlich erkennt man die vermehrte Ablagerung von RuO_4 an der Phasengrenze zwischen PS und PtBMA. PDMAi ist in der Polystyrollamelle in Form von kleinen, vorzugsweise quer zur Lamellenrichtung angeordneten Ellipsoiden dispergiert. In der OsO_4 -kontrastierten Probe existieren auch Bereiche, in denen PDMAi ebenfalls eine lamellare Struktur zeigt, so daß die Lamellenabfolge -T-S-Ai-S-T-S-Ai-S-T- erhalten wird. Die scheinbaren „Ausbuchtungen“ der PS-Lamellen mit oftmals runden PDMAi-Domänen entstehen, wenn die Schnittichtung parallel zur Styrollamelle verläuft. Alle drei Blockcopolymerer zeigen in der DSC einen schwachen Schmelzpeak.

Sowohl die Tatsache, daß PDMAi einmal in Form kleiner Zylinderstücke und ein anderes Mal in lamellaren Strukturen auftritt, als auch die Tatsache, daß bei Zusammensetzungen von Ai:S:T von etwa 20:55:25 vol.-% u. a. lamellare Morphologien erhalten werden, kann durch die vergleichsweise hohe Polydispersität des PS-Blocks erklärt werden. So kann eine hohe Polydispersität einerseits aufgrund von Phasenseparation verschieden langer Polymerketten zum Auftreten verschiedener Morphologien im selben System führen, andererseits wird in polydispersen Systemen der Phasensprung in eine andere Morphologie erst bei höherem Phasenvolumen des polydispersen Blocks beobachtet, d. h., die Morphologie zeigt einen scheinbar geringeren Volumenbruch der polydispersen Phase⁴⁹, hier also des Polystyrols.

4.4.3.3 Dreiblockcopolymere mit PDMAi-Matrix; core-shell-Strukturen

a) core-shell-Kugeln

PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymere mit mehr als 43 vol.-% PDMAi und mindestens 20 vol.-% PS bilden sphärische Domänen von PS und PtBMA in einer PDMAi-Matrix.



An einigen Stellen (siehe Pfeil) erkennt man auf den Photographien, daß es sich bei den sphärischen Domänen um core-shell Kugeln mit einer infolge der OsO_4 -Kontrastierung weißen PtBMA-Innen- und einer grauen PS-Außenkugel handelt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Molekulargewichte (56 kg/mol für $Ai_{56}S_{23}T_{21}$ bzw. 103 kg/mol für $Ai_{45}S_{41}T_{14}$) variiert die Kugelgröße stark. Eine Quantifizierung erweist sich als schwierig, da die Kugeln deformiert sind und der Fehler bei der Bestimmung eines mittleren Radius groß ist.

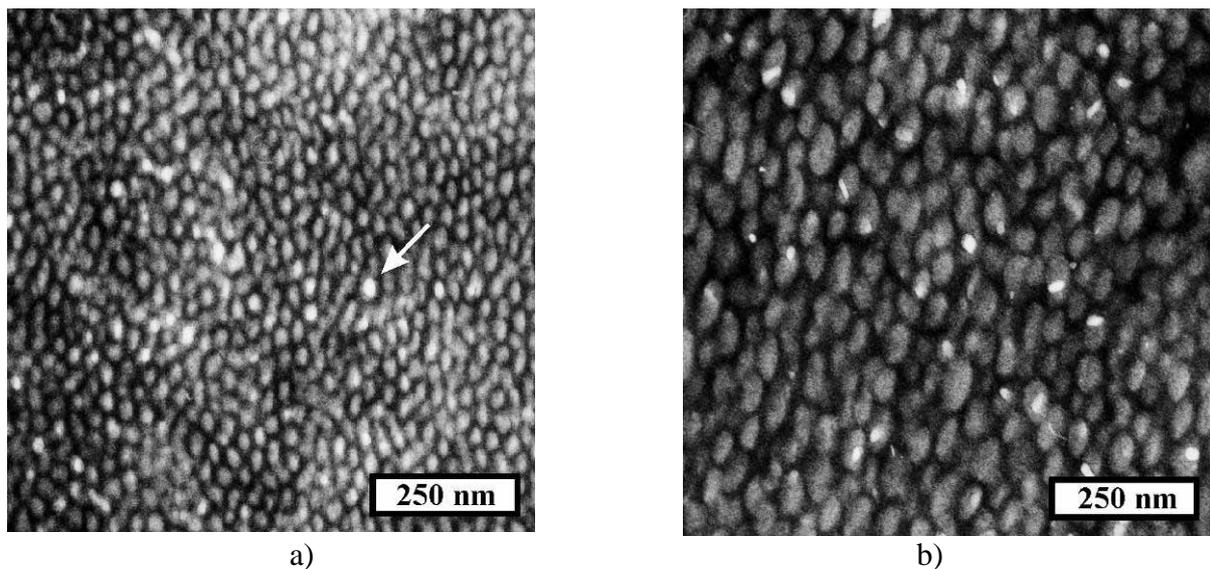
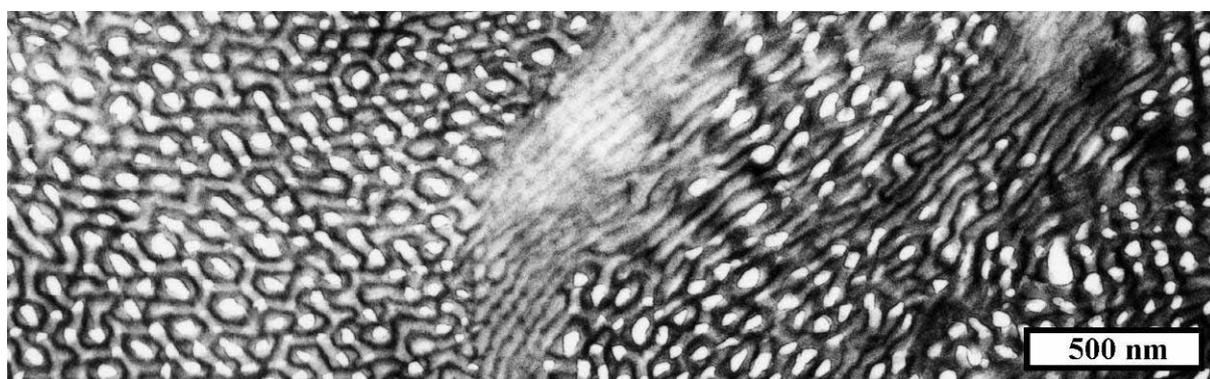
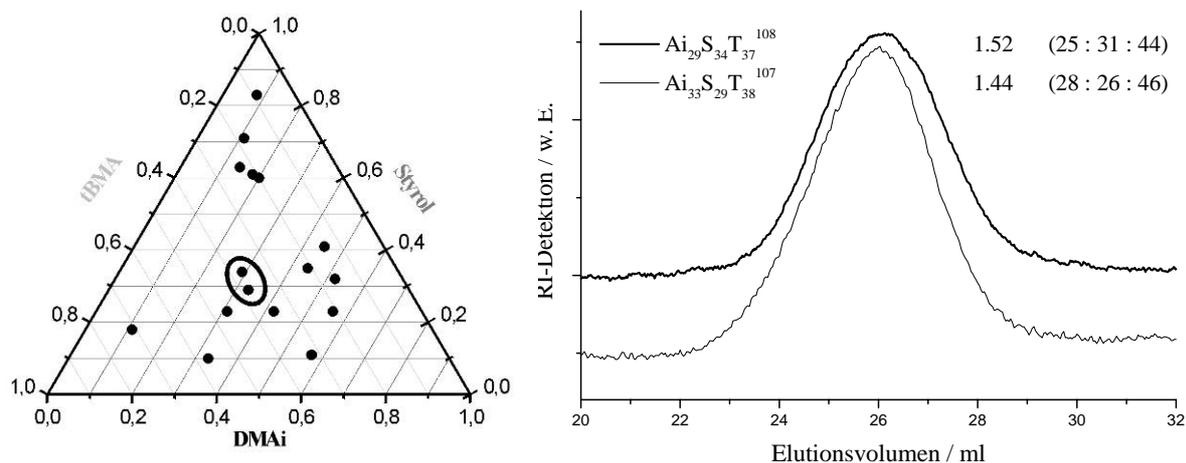


Abb. 4-19 a) $Ai_{52}S_{32}T_{16}^{75}$ (48:30:22); b) $Ai_{45}S_{41}T_{14}^{103}$ (43:40:17) ; Filme aus $CHCl_3$; OsO_4 -kontrastiert

b) core-shell-Strukturen zwischen Gyroid und Zylinder

Die zwei Dreiblockcopolymerer mit nahezu symmetrischen Zusammensetzungen bilden nicht, wie erwartet werden könnte, lamellare Strukturen, sondern ebenfalls core-shell-Strukturen mit einem Kern aus PtBMA und einer Hülle aus PS in der PDMAi-Matrix.



a)



b)

Abb. 4-20 $Ai_{29}S_{34}T_{37}^{108}$ (25:31:44); Filme aus $CHCl_3$ a) OsO_4 -kontrastiert; b) RuO_4 -kontrastiert

Die Anordnung der PtBMA-Domänen ist dabei in großen Bereichen hexagonal. Eine eindeutige Klärung der Struktur alleine aufgrund der TEM-Untersuchungen ist unmöglich. Neben typischen core-shell-Gyroid-Bereichen⁵⁰ sind auch längere, gerade Strukturen vertreten, die keinesfalls Projektionen einer Gyroid-Morphologie sein können und eher auf zylindrische core-shell-Strukturen hinweisen.

Der Grund für die Ausbildung von core-shell-Strukturen trotz weitgehend symmetrischer Zusammensetzung sind die relativen Unverträglichkeiten der Komponenten. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, resultiert beispielsweise die Sequenzumkehr von Polyisopren-*block*-Polystyrol-*block*-Poly-2-vinylpyridin mit lamellarer Morphologie⁵¹ zu Polystyrol-*block*-Polyisopren-*block*-Poly-2-vinylpyridin in einer Morphologie aus core (P2VP)-shell (PI)-Zylindern in einer Polystyrolmatrix⁵². Das Blockcopolymer der Sequenz PS-*b*-PI-*b*-P2VP muß aufgrund der chemischen Verknüpfung von PI mit P2VP eine gemeinsame Grenzfläche dieser beiden Komponenten realisieren; da deren Unverträglichkeit untereinander deutlich höher ist als ihre jeweilige Unverträglichkeit zu PS, ist zur Energieminimierung die Ausbildung stark gekrümmter Grenzflächen vorteilhafter⁵³. Identische Ergebnisse wurden beim Vergleich von PS-*b*-PB-*b*-PMMA- und PB-*b*-PS-*b*-PMMA-Dreiblockcopolymeren erhalten. Hier sind die relativen Unverträglichkeiten des Polybutadiens zu den beiden anderen Blöcken wesentlich größer als die Unverträglichkeiten zwischen PS und PMMA, so daß die Sequenzabfolge PS-*b*-PB-*b*-PMMA bei symmetrischer Zusammensetzung zur lamellaren Morphologie führt, während für PB-*b*-PS-*b*-PMMA-Dreiblockcopolymeren der selben Zusammensetzung stark gekrümmte Oberflächen realisiert werden^{54,55}.

c) core-shell-Zylinder

Das Dreiblockcopolymer $Ai_{42}S_{23}T_{35}$ ⁴⁵ zeigt ebenfalls eine core-shell-Struktur in einer Matrix aus PDMAi; bei genauer Analyse der erhaltenen Bilder scheint hier im Unterschied zu den anderen core-shell-Morphologien eine zylindrische Morphologie vorzuliegen.

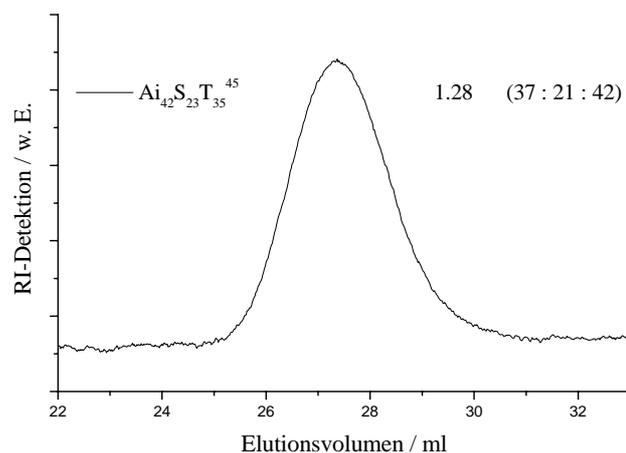
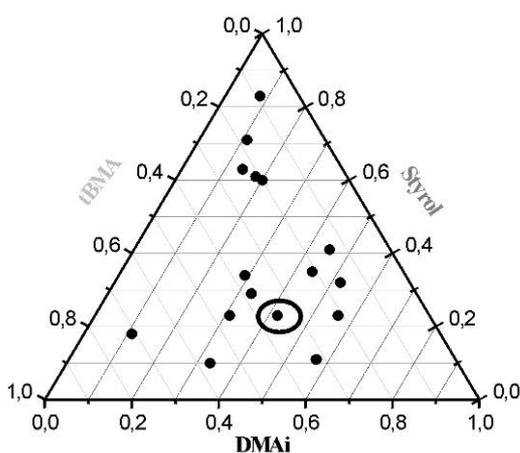


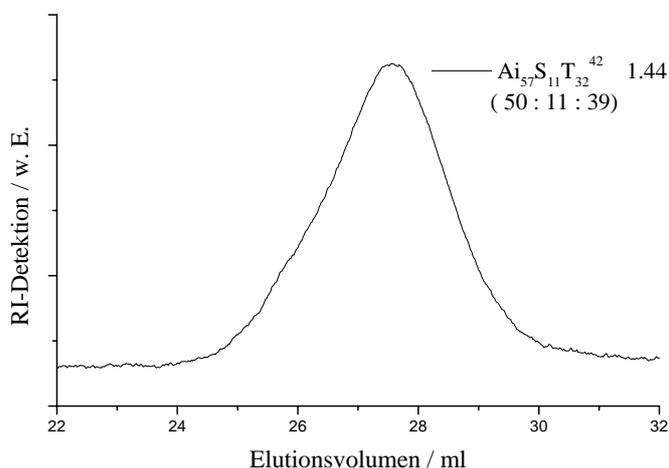
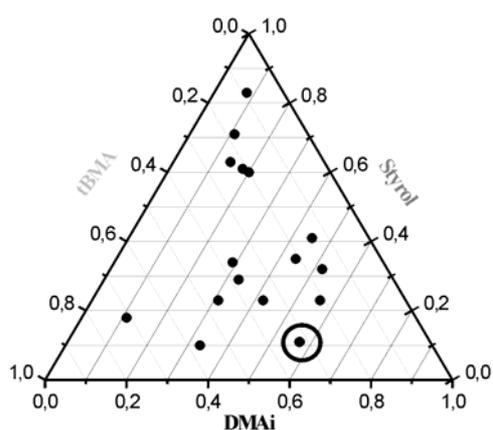
Abb. 4-20 zeigt die OsO_4 -kontrastierte Aufnahme von $\text{Ai}_{42}\text{S}_{23}\text{T}_{35}^{45}$. Man erkennt sowohl die für Zylinder typischen Regionen, in denen der Schnitt quer zu den Zylindern verläuft, so daß runde Zylinderquerschnitte entstehen, als auch Regionen, in denen der Schnitt parallel zu den Zylindern verläuft, was zu lamellaren Querschnitten führt. Hinweise auf core-shell Strukturen liefern vor allen die schräg angeschnittenen Regionen, wie sie beispielsweise rechts überhalb des Maßstabes zu sehen sind. Hier sind die Zylinder parallel angeschnitten, in den Regionen, wo kein weißes PtBMA vorliegt, geht der Schnitt nur durch den Außenzylinder. Das Auftreten weißer Domänen ist mit der Aufweitung der grauen PS-Phase verbunden; hier erfolgt der Schnitt durch den Innenzylinder. Die Anordnung der Zylinder im Raum ist infolge der geringen Ordnung nicht bestimmbar; eine verzerrt hexagonale Symmetrie deutet sich jedoch an.



Abb. 4-21 $\text{Ai}_{42}\text{S}_{23}\text{T}_{35}^{45}$ (37:21:42); Film aus CHCl_3 ; OsO_4 -kontrastiert

4.4.3.4 Blockcopolymerer mit PDMAi als nicht matrixbildender Majoritätskomponente

Das Polymer $\text{Ai}_{57}\text{S}_{11}\text{T}_{32}^{42}$ unterscheidet sich von den im letzten Kapitel diskutierten Polymeren durch einen geringeren Anteil an PS, sowie durch ein niedrigeres Gesamtmolekulargewicht.



Auf dem Photo in Abb. 4-22 kann zwischen einer lamellaren Struktur und einer Struktur geringer Ordnung aus kleinen Zylinderstückchen unterschieden werden.

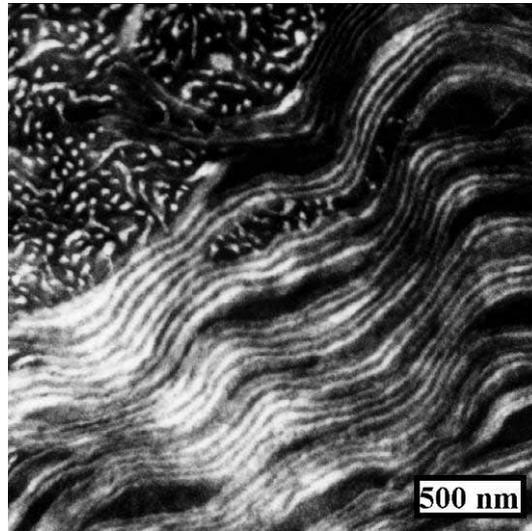


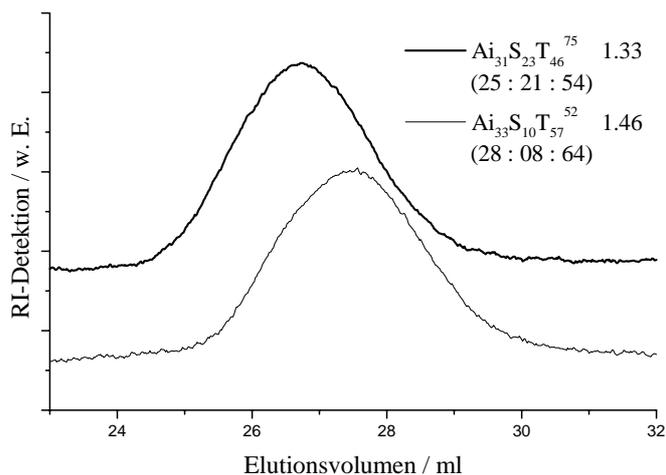
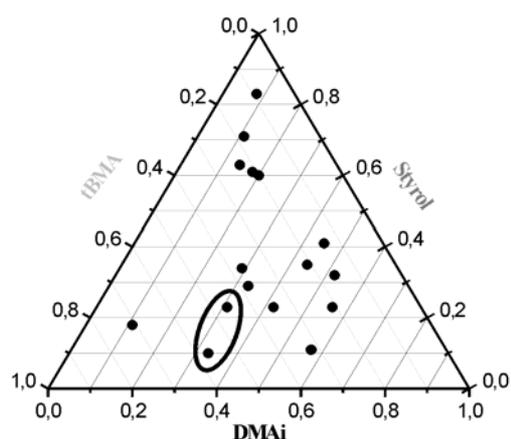
Abb. 4-22 $Ai_{57}S_{11}T_{32}^{42}$ (50:11:39); Film aus $CHCl_3$; OsO_4 -kontrastiert

Bei einem Molekulargewicht des PS-Blocks von lediglich 4.6 kg/mol ist das Auftreten einer Mischphase aus PS und PtBMA sehr wahrscheinlich. Dafür spricht zum einen, daß in der TEM-Aufnahme nur zwei verschiedene Phasen unterschieden werden können, zum anderen erklärt das Volumenverhältnis von PDMAi : PS/PtBMA von 50 : 50 das Auftreten der lamellaren Struktur. Die hohe Polydispersität des Polymers von 1.44 kann der Grund für die ungeordneten zylindrischen Bereiche sein, welche als Folge einer Segregation der Polymerketten mit vergleichsweise kurzen PS-Blöcken von denen mit längeren PS-Kettensegmenten entstehen können.

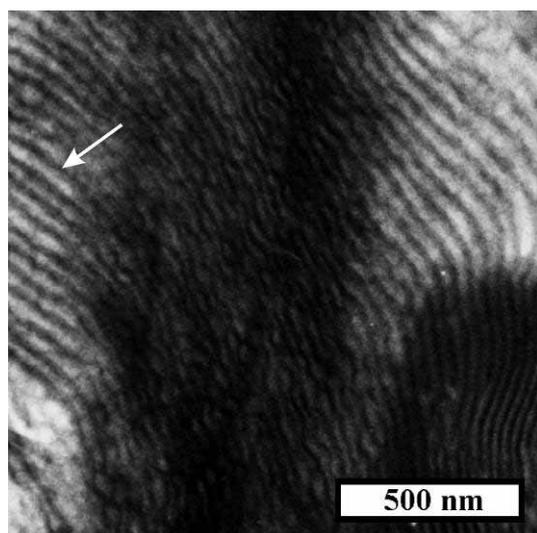
4.4.3.5 Lamellare Morphologien

Zwei der 16 synthetisierten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren bilden bei Filmpräparation aus Chloroform lamellare Strukturen aus.

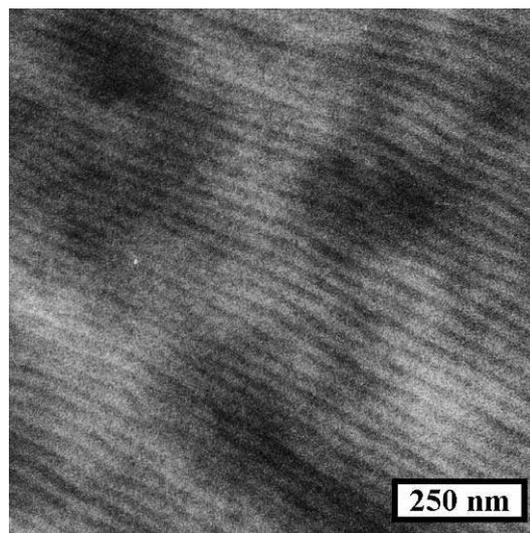
Das Dreiblockcopolymer $Ai_{31}S_{23}T_{46}^{75}$ zeigt eine lamellare Struktur, in der lediglich zwei Phasen unterschieden werden können. Obwohl eine partielle Mischbarkeit des PS- und des PtBMA-Blocks nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint sie aufgrund der relativ hohen Unverträglichkeiten dieser Polymere (siehe Kap. 4.4.3) und Blocklängen von 17 kg/mol (PS) und 35 kg/mol (PtBMA) recht wahrscheinlich.



An einigen Stellen am linken Bildrand (siehe Pfeil) kann eine dritte weiße Phase vermutet werden; vermutlich ist der fehlende Kontrast auf eine hohe Schichtdicke und das schräge Anschneiden der Lamellen zurückzuführen.



a)



b)

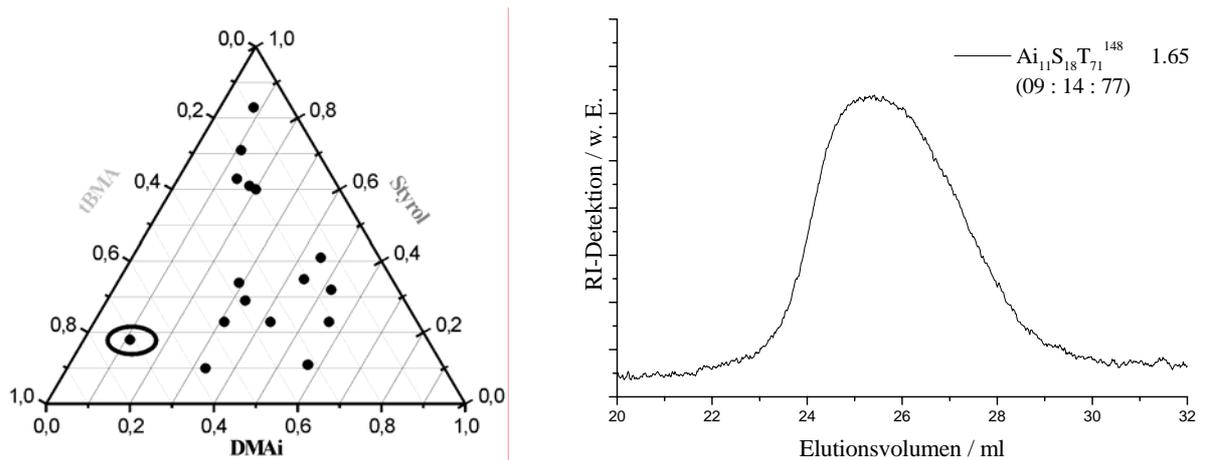
Abb. 4-23 a) $Ai_{31}S_{23}T_{46}^{75}$ (25:21:54); b) $Ai_{33}S_{10}T_{57}^{52}$ (28:08:64); Filme aus $CHCl_3$; OsO_4 -kontrastiert

Im Falle von $Ai_{33}S_{10}T_{57}^{52}$ liegt aufgrund der Zusammensetzung und des geringen Molekulargewichts des PS-Blocks von lediglich 4 kg/mol die Vermutung nahe, daß PS und PtBMA eine gemeinsame Mischphase bilden. Die Ausbildung einer lamellaren Struktur bei einem gewichtsprozentualen Verhältnis von PDMAi : PS/PtBMA von 29 : 71 ist nicht ungewöhnlich, wenn man berücksichtigt, daß der PDMAi-Block kristallisiert. Es ist bekannt, daß amorph-kristalline Zweiblockcopolymere teilweise auch bei Zusammensetzungen von nur 10 % des teilkristallinen Blocks noch lamellare Strukturen ausbilden. Die DSC-Heizkurve von

$Ai_{33}S_{10}T_{57}^{52}$ zeigt zwei deutliche Schmelzpeaks bei etwa 56.5 und 85 °C (Heizrate: 20 K/min), die den beiden Modifikationen des PDMAi zuzuordnen sind.

4.4.3.6 Dreiblockcopolymere mit PtBMA-Matrix

Das Dreiblockcopolymer $Ai_{11}S_{18}T_{71}^{148}$ ist das einzige hier vorgestellte System mit einer PtBMA-Matrix



Es handelt es sich hier um hexagonal geordnete PDMAi-Zylinder in der PtBMA-Matrix. Obwohl die Rolle des PS-Blocks aus den Bildern nicht eindeutig abgeleitet werden kann, muß er aufgrund der chemischen Verknüpfung zwischen den PDMAi-Zylindern und der PtBMA-Matrix liegen.

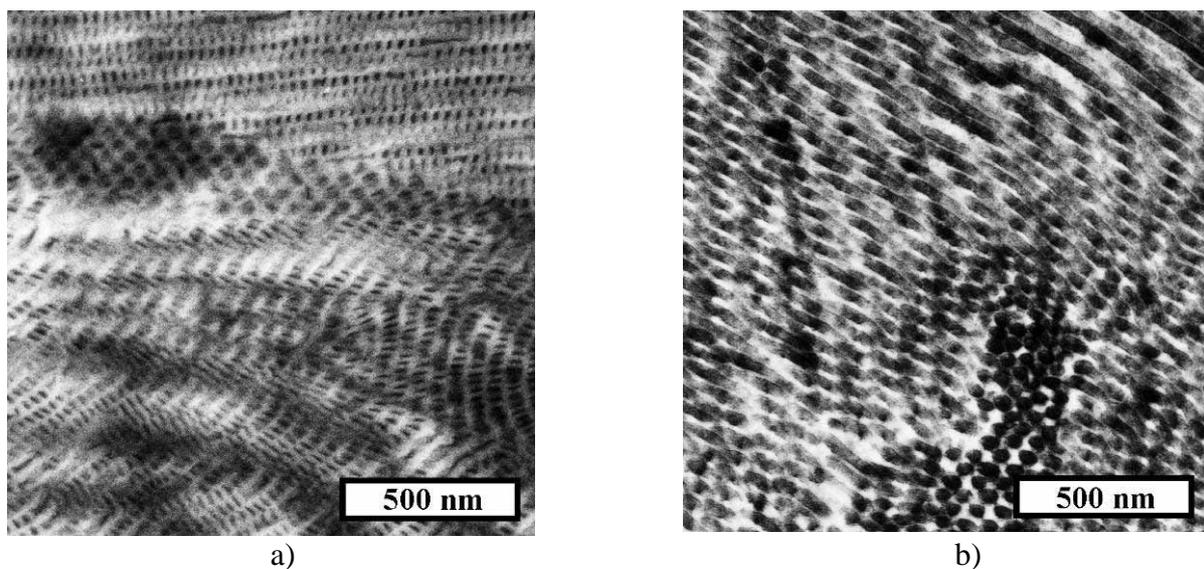


Abb. 4-24 $Ai_{11}S_{18}T_{71}^{148}$ (9:14:77); Filme aus $CHCl_3$; a) OsO_4 -kontrastiert b) RuO_4 -kontrastiert

Es kann sich also nur um eine weitere – zu den anderen inverse- core-shell-Struktur handeln; am oberen Rand von Abb. 4-24 a) entsteht der Eindruck, es könnte sich um core-shell-Zylinder handeln, bei denen die graue PS-Schale aufgerissen ist. Der schnelle thermische Abbau des PtBMA erklärt den in den Aufnahmen entstehende Eindruck eines wesentlich geringeren PtBMA-Anteils in der Morphologie.

4.4.4 Einfluß des Lösungsmittels auf die Morphologie

Im folgenden wird anhand von drei verschiedenen PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren der Einfluß des zur Filmpräparation verwendeten Lösungsmittels auf die Morphologie gezeigt (zum Vgl. der Löslichkeitsparameter bzw. der kohäsiven Energiedichten siehe Tabelle 4-4). In allen Fällen werden Proben nach Filmpräparation aus Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan verglichen; die Kontrastierung erfolgt immer mit OsO₄.

Abb. 4-25 zeigt TEM-Aufnahmen dünner Schnitte von $\text{Ai}_{11}\text{S}_{71}\text{T}_{18}^{140}$.

Während aus Chloroform und Toluol vergleichbare Strukturen von ungeordneten, kurzen, gekrümmten Zylindern und Kugeln aus PDMAi und PtBMA in der PS-Matrix erhalten werden, scheint in THF, das für die beiden Endblöcke ein wesentlich schlechteres Lösungsmittel ist als für den PS-Mittelblock, die Phasentrennung der Endblöcke zum Mittelblock schlecht zu erfolgen. In Dioxan, das für alle drei Komponenten ein schlechtes Lösungsmittel ist, wird eine Morphologie ausgebildet, die ausschließlich aus ungeordneten Kugeln besteht.

Der PDMAi-Block kristallisiert in diesem Dreiblockcopolymer nicht, d. h., die Ausbildung der Morphologie wird nicht durch Kristallisation beeinflusst.

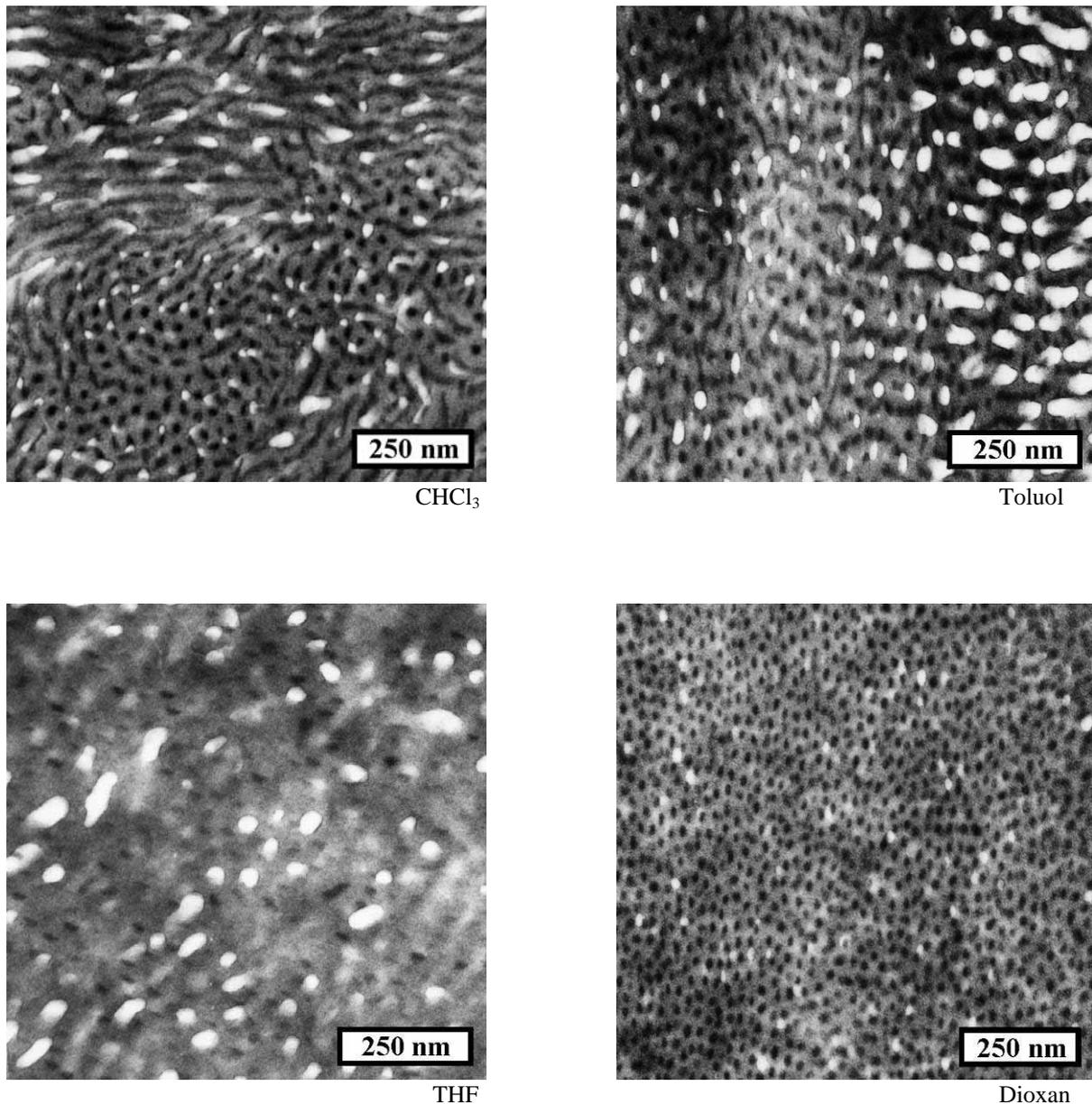
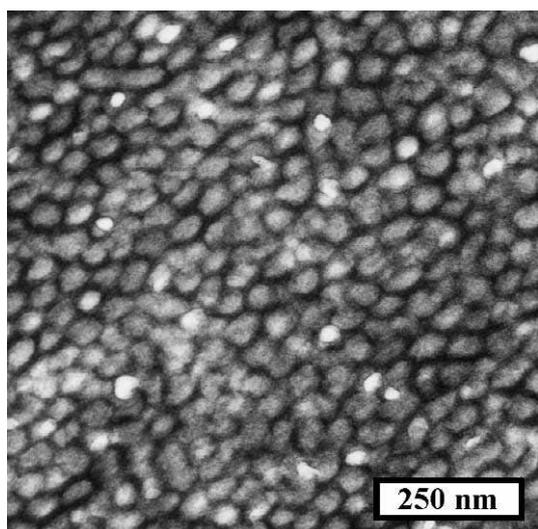
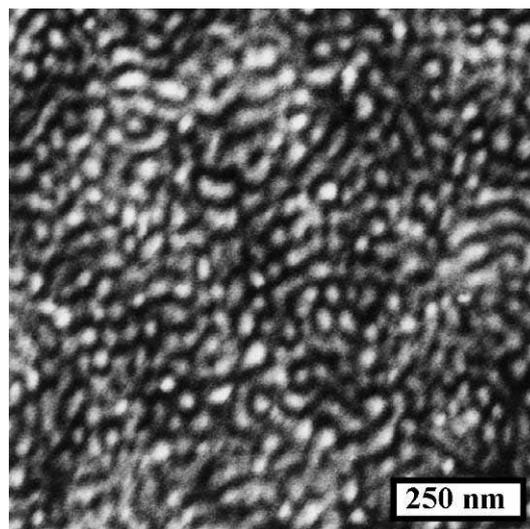


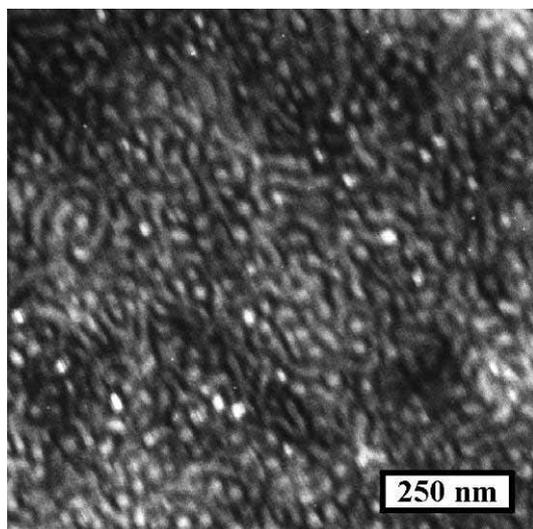
Abb. 4-25 TEM-Aufnahmen von $Ai_{11}S_{71}T_{18}^{140}$ (10 : 68 : 22); OsO_4 -kontrastiert

In Abb. 4-26 sind die TEM-Aufnahmen von $Ai_{44}S_{35}T_{21}^{69}$ dargestellt. Die in Chloroform erhaltenen core-shell-Kugeln werden in ähnlicher Form auch aus Toluol erhalten und auch die aus THF präparierte Probe zeigt eine vergleichbare Morphologie. In Dioxan kann sich hingegen aufgrund der hohen Unverträglichkeiten keine geordnete Morphologie ausbilden.

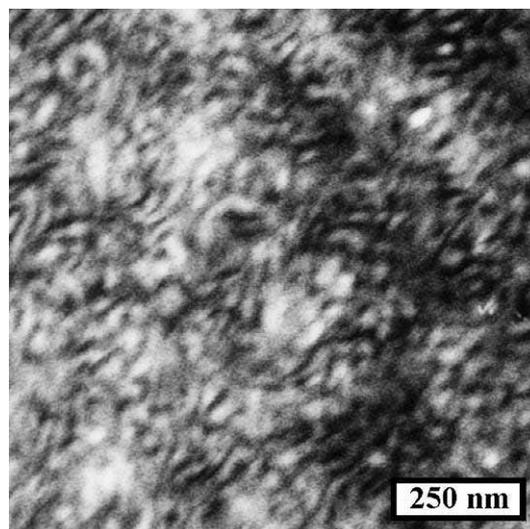
Die Deformation der gebildeten core-shell-Kugeln ist möglicherweise der Kristallisation des PDMAi-Blocks zuzuschreiben, der die ursprünglich sphärische Struktur durch die nach der Mikrophasenseparation einsetzende Kristallisation verformen kann. Im Unterschied zu Chloroform ist sowohl THF als auch Toluol für PDMAi das schlechteste Lösungsmittel -

CHCl₃

Toluol



THF



Dioxan

Abb. 4-26 TEM-Aufnahmen von $Ai_{44}S_{35}T_{21}^{140}$ (41 : 32 : 27); OsO_4 -kontrastiert

unter Umständen erfolgt die Kristallisation hier früher als in Chloroform, in dem PDMAi am besten löslich ist, so daß der Einfluß der Kristallisation auf die Morphologiebildung größer ist.

Bei $Ai_{29}S_{34}T_{37}^{108}$ zeigen die Aufnahmen nach Probenpräparation aus CHCl₃, Toluol und THF gleichartige Morphologien, die aus nicht genauer zu identifizierenden core-shell-Strukturen bestehen. Alle drei Proben zeigen hexagonale Symmetrie. Die aus Dioxan hergestellte Probe hingegen befindet sich am Übergang zu einer lamellaren Morphologie; besonders am rechten, oberen Bildrand erkennt man Lamellen der Sequenz -S-T-S-Ai-S-T-S-Ai-.

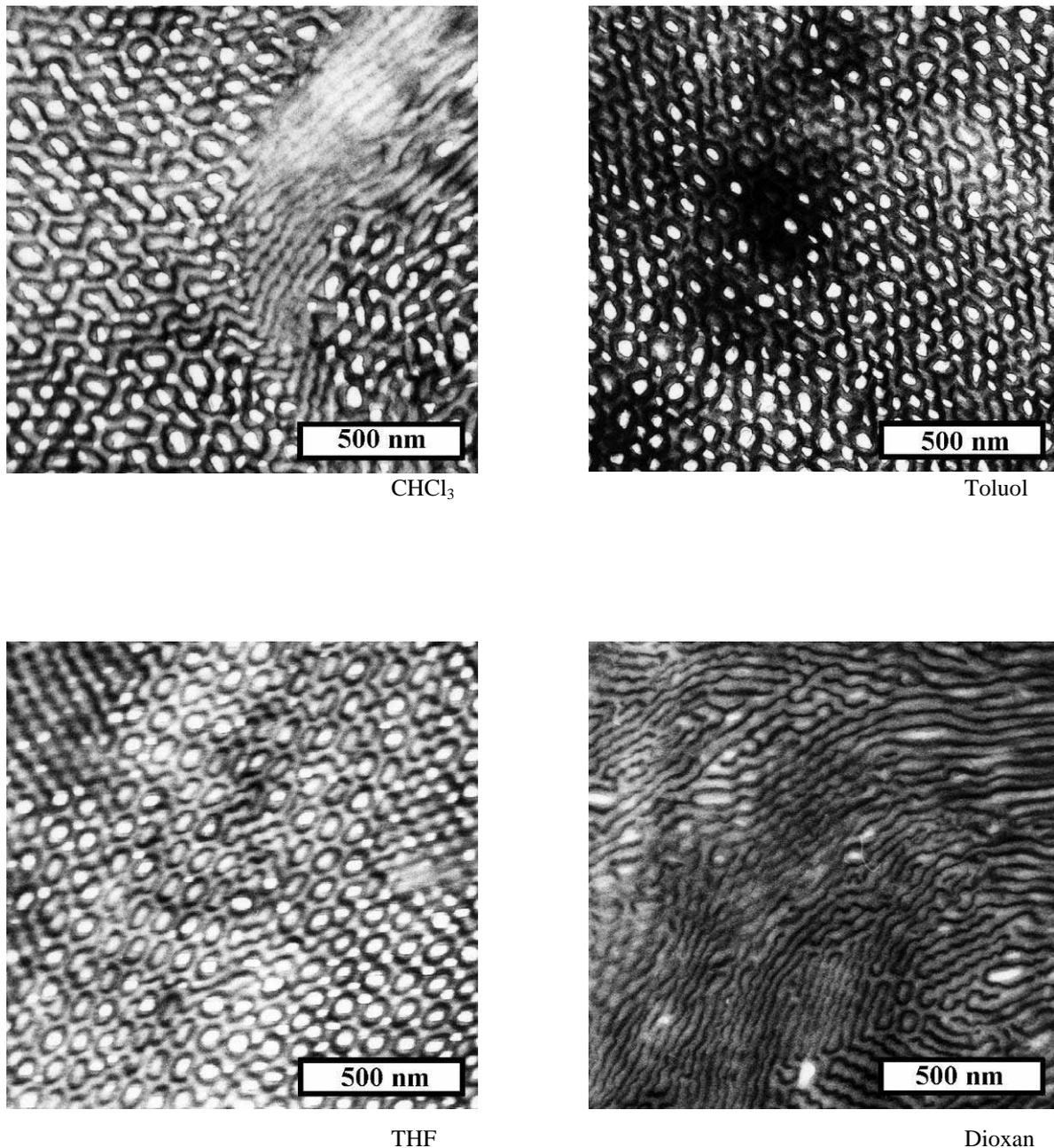


Abb. 4-27 TEM-Aufnahmen von $\text{Ai}_{29}\text{S}_{34}\text{T}_{37}^{140}$ (25:31:44); OsO_4 -kontrastiert

Die Wahl des Lösungsmittels hat nur bei einem Teil der hier untersuchten Dreiblockcopolymeren einen Einfluß auf die Morphologie. Dieses Verhalten findet man auch bei den gut untersuchten Dreiblockcopolymeren aus Polystyrol, Polybutadien und Polymethylmethacrylat, wo ein Wechsel des Lösungsmittels nur dann eine Morphologieänderung bewirkt, wenn sich die Zusammensetzung des Blockcopolymeren nahe an einer Stabilitätsgrenze bewegt^{56,57}.

Eine quantitative Diskussion des Lösungsmiteleinflusses auf die von PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren gebildeten Morphologien ist nicht möglich. Die hier gezeigten drei Beispiele belegen, daß die Einflüsse bei der Morphologiebildung komplex sind. Ne-

ben der Qualität des Lösungsmittels wird die Morphologie auch durch die Polydispersität der Polymere und durch die Kristallisation des PDMAi mitbestimmt. Chloroform erweist sich bei den TEM-Untersuchungen als am besten geeignet; bei allen Polymerzusammensetzungen werden mikrophasenseparierte Strukturen mit vergleichsweise scharfen Phasengrenzen erhalten – ob die daraus hergestellten Proben tatsächlich alle im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, wie es für ein unselektives Lösungsmittel zu erwarten ist, kann nicht entschieden werden.

4.5 Zusammenfassung

Durch mit *sec*-Butyllithium initiierte, sequentielle anionische Polymerisation sind Dreiblockcopolymerer aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren, Polystyrol und *tert*-Butylmethacrylat synthetisierbar. Die hier gewählten Bedingungen für die Polymerisation des 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isoprens sind identisch mit den in Kap. 3 beschriebenen. Zur schnelleren Polymerisation des Styrols wird nach beendeter Polymerisation des 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isoprens in Toluol bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1/3 der Gesamtlösungsmittelmenge an THF zugesetzt. Der Wechsel von Polystyryllithium auf *tert*-Butylmethacrylat bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann dabei ohne vorherige Reduktion der Nukleophilie des Polystyrylanions erfolgen.

Von allen 16 synthetisierten PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren wird mit Hilfe der Membranosmometrie das absolute Molekulargewicht ermittelt; die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen mittels GPC gelingt aufgrund der hohen Basizität der Aminfunktionen des PDMAi nur mit Säulenmaterial auf Polyesterbasis (Gram-Säulen der Fa. PSS) im Eluenten THF. Der im Vergleich zur Geschwindigkeit des Styrolwachstums langsame Wechsel von PDMAi auf Styrol führt dabei zusammen mit den bereits in Kap. 3 diskutierten breiten Verteilungen von PDMAi (1.2-1.4) zu Polydispersitätsindizes der Dreiblockcopolymerer zwischen 1.23 und 1.65.

DSC-Untersuchungen der Dreiblockcopolymerer zeigen in allen Fällen den Glaspunkt des PDMAi-Blocks bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei einem Anteil $> 12\text{ vol.-%}$ auch einen oder zwei Schmelzpunkte dieses Blocks. Die Glasübergangstemperaturen von PS und PtBMA (das aufgrund seiner Polymerisation im Toluol/THF-Lösungsmittelgemisch etwa 20% isotaktische Triaden besitzt) liegen nur wenig ($3\text{--}11\text{ }^{\circ}\text{C}$) auseinander; eine Auflösung ist hier weder mit der DSC noch mit rheologischen Methoden möglich. Temperexperimente zum Studium des Kristallisationsverhaltens des PDMAi-Blocks im Dreiblockcopolymer sind nicht möglich, da nach Aufschmelzen und Abkühlen aufgrund der festgelegten Kettenkonformation des bereits glasig erstarrten Polystyrols keine Rekristallisation mehr erfolgt.

Röntgendiffraktogramme der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer zeigen einen im Vergleich zu Homo-PDMAi deutlich reduzierten Kristallinitätsgrad. Trotz identischer Filmpräparation werden beide im Homopolymer gefundenen Kristallmodifikationen in unterschiedlichen Anteilen auch in den Blockcopolymeren beobachtet. Dabei hängt die Ausbildung einer bestimmten Modifikation weder von der Blocklänge, noch vom relativen Anteil des PDMAi oder von der gebildeten Morphologie des Dreiblockcopolymerers ab.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen dünner Filme zeigen in allen Fällen mikrophasenseparierte Systeme, wobei die gebildeten Morphologien oftmals nicht eindeutig interpretiert werden können. Dies liegt vor allem an der vergleichsweise hohen Polydispersität der Systeme und in geringerem Maße auch an der Kristallisation des PDMAi-Blocks. We-

gen des fehlenden Elektronendichtekontrasts und der oft nur kurzreichweitigen Ordnung in den Blockcopolymeren kann die Kleinwinkelröntgenstreuung zur Strukturklärung nicht eingesetzt werden; darüberhinaus liefert die Kontrastierung der Dünnschnitte mit OsO_4 und RuO_4 oft gleichartige Bilder. Aufgrund der wesentlich stärkeren Unverträglichkeit zwischen PDMAi und PS und der viel schwächeren Unverträglichkeit zwischen PS und PtBMA werden in einem weiten Zusammensetzungsbereich der Dreiblockcopolymeren core-shell-Strukturen realisiert.

Literatur

- ¹ Giebeler, E.; Dissertation Mainz 1996
- ² Giebeler, E.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **198**, (1997)
- ³ Schlenk, W.; Appenrodt, J.; Michael, A.; Thal, A.; *Chem. Ber.* **47**, 473 (1914)
- ⁴ Hsieh, H. L.; Quirk, R. P.; *Anionic Polymerization - Principles and Practice*, Marcel Dekker Inc. New York, 1997
- ⁵ Bywater, S.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vol. 2, S. 1, Wiley-Interscience, New York, 1985
- ⁶ Bywater, S.; *Comprehensive Polymer Science* Vol. 3, S. 433, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ⁷ Ogle, C. A.; *Macromolecules* **26**, 5803 (1993)
- ⁸ Jerome, R.; Teyssie, P.; Vuillemin, B.; Zundel, T.; Zune, C.; *J. Polym. Sci.* **A37**, 1 (1999)
- ⁹ Müller, A. H. E.; *Comprehensive Polymer Science* Vol. 3, S. 387, Pergamon Press, Elmsford, 1989
- ¹⁰ Fayt R.; Forte, R.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Ouhadi, T.; Teyssie, P.; Varshney, S. K.; *Macromolecules* **20**, 1442 (1987)
- ¹¹ Varshney, S. K.; Hautekeer, J. P.; Fayt, R.; Jerome, R.; Teyssie, P.; *Macromolecules* **23**, 2618 (1990)
- ¹² Müller, A. H. E.; Gerner, F. J.; Kraft, R.; Höcker, H.; Schulz, G. V.; *Polym. Prepr.* **21(1)**, 36 (1980)
- ¹³ Davis, T. P.; Haddleton, D. M.; Richards, S. N.; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C34(2)**, 243 (1994)
- ¹⁴ Zhang, H.; Ishikawa, H.; Ohata, M.; Kazama, T.; Isono, Y.; Fujimoto, T.; *Polymer* **33**, 828 (1992)
- ¹⁵ Baca, J.; Lochmann, L.; Juzl, K.; Coupek, J.; Lim, D.; *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **16**, 3865 (1968)
- ¹⁶ Lochmann, L.; Rodova, M.; Petranek, J.; Lim, D.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 2295 (1974)
- ¹⁷ Lochmann, L.; Kolarik, J.; Dorskociloca, D.; Vozka, S.; *J. Makromol. Chem.* **187**, 1473 (1986)
- ¹⁸ Tsvetanov, C. B.; Petrova, D. T.; Li, P. H.; Panayotov, I. M.; *Eur Polym. J.* **14**, 25 (1978)
- ¹⁹ Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K.; Masuda, E.; Shinozaki, T.; *Polym. Prepr.* **29**, 54 (1988)
- ²⁰ Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Sakaoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K.; *Makromol. Chem. Suppl.* **15**, 167 (1989)
- ²¹ Ballard, D. G. H.; Bowles, R. J.; Haddleton, D. M.; Richards, S. N.; Sellens R.; Twose, D. L.; *Macromolecules* **25**, 5907 (1992)
- ²² Müller, A. H. E.; *Makromol. Chem.* **182**, 2863 (1981)
- ²³ Long, T. E.; Subramanian, R.; Ward, T. C.; McGrath, J. E.; *Polym. Prepr.* **27(2)**, 258 (1986)
- ²⁴ Müller, A. H. E.; in: „Recent Advances in Anionic Polymerization“ Hogen-Esch, T. E., Smid, J.(ed.), Elsevier, New York 1987
- ²⁵ Varshey, S. K.; Gao, Z.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* **27**, 1076 (1994)
- ²⁶ Allen, R. D.; Long, T. E.; McGrath, J. E.; *Polym. Bull.* **15**, 127 (1986)
- ²⁷ Wang, J.-S.; Zhang, H.; Jerome, R.; Teyssie, P.; *Macromolecules* **28**, 1758 (1995)
- ²⁸ Antoun, S.; Teyssie, P.; Jerome, R.; *Macromolecules* **30**, 1556 (1997)
- ²⁹ Antoun, S.; Teyssie, P.; Jerome, R.; *J. Polym. Sci.* **35**, 3637 (1997)
- ³⁰ Kunkel, D.; Müller, A. H. E.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **60**, 315 (1992)
- ³¹ Antkowiak, T. A.; Oberster, A. E.; Halasa, A. F.; Tate, D. P.; *J. Polym. Sci.* **10**, 1319 (1972)
- ³² Sardelis, K.; Michels, H. J.; Allen, G.; *Polymer* **25**, 1011 (1984)

- ³³ Brandrup, J.; Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York 1989
- ³⁴ Ishizu, K.; Ishikawa, S.; Fukutomi, T.; *J. Polym. Sci. A* **23**, 445 (1985)
- ³⁵ Ishikawa, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1709 (1994)
- ³⁶ Cohen, R. E.; Cheng, P. L.; Douzinas, K.; Kofinas, P.; Berney, C. V.; *Macromolecules* **23**, 324 (1990)
- ³⁷ Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* **26**, 4640 (1993)
- ³⁸ Ishikawa, S.; Sasaki, S.; Fukutomi, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 509 (1993)
- ³⁹ Nojima, S.; Tanaka, H.; Rohadi, A.; Sasaki, S.; *Polymer* **39**, 1727 (1998)
- ⁴⁰ Lotz, B.; Kovacs, A. J.; *Inf. Chim.* **118**, 199 (1973)
- ⁴¹ Lotz, B.; Kovacs, A. J.; *Inf. Chim.* **118**, 205 (1973)
- ⁴² Liu, L.; Jiang, B.; Zhou, E.; *Polymer* **37**, 3937 (1996)
- ⁴³ Heuschen, J.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; *J. Polym. Sci. B* **27**, 523 (1989)
- ⁴⁴ Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T.; *Macromolecules* **25**, 2237 (1992)
- ⁴⁵ Nojima, S.; Nakano, H.; Ashida, T.; *Polym. Commun.* **34**, 4168 (1993)
- ⁴⁶ Barton, A. F. M.; *Handbook of Polymeric-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boston 1990
- ⁴⁷ van Krevelen, D. W.; *Properties of Polymers*, 3rd ed., S. 213, Elsevier, Amsterdam 1990
- ⁴⁸ Elias, H. G.; *Macromolecules*, 2nd ed., Vol. 1, S. 210, Plenum Press, New York 1984
- ⁴⁹ Gerberding, K.; Heinz, G.; Heckmann, W.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1**, 221 (1980)
- ⁵⁰ Goldacker, T.; Abetz, V.; *Macromolecules* **32**, (1999), zur Veröffentlichung zugelassen
- ⁵¹ Mogi, Yasuhiro; Mori, Katsuaki; Matsushita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules* **25**, 5412 (1992)
- ⁵² Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* **26**, 2636 (1993)
- ⁵³ Lyatskava, Y. V.; Birshtein, T. M.; *Polymer* **36**, 975 (1995)
- ⁵⁴ Jung, K.; Dissertation, Mainz 1996
- ⁵⁵ Goldacker, T.; Abetz, V.; *Macromol. Chem. Phys.*, eingereicht
- ⁵⁶ Krappe, U.; Dissertation, Mainz 1995
- ⁵⁷ Breiner, U.; Krappe, U.; Thomas, E. L.; Stadler, R.; *Macromolecules* **31**, 135 (1998)

5 ABC-Dreiblockcopolymere aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren, Styrol und Methacrylsäure

5.1 Synthese von PDMAi-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolymeren

Durch polymeranaloge Umsetzung des Poly(*tert*-butylmethacrylat)blocks in den PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren gelangt man einfach zu den entsprechenden Blockcopolymeren mit einem Polyelektrolytblock aus Polymethacrylsäure.

In der Literatur existieren vielfältige Beispiele der Reaktionsführung bei der sauren Verseifung von *tert*-Butylestern¹. Besonders in der Naturstoffchemie spielt die *tert*-Butylester-Schutzgruppe aufgrund ihrer Säurelabilität und der daraus resultierenden leichten Spaltbarkeit eine wichtige Rolle.

Zur sauren Verseifung von Poly(*tert*-butylmethacrylat) reichen die in der organischen Schutzgruppenchemie beschriebenen schonenden Verfahren wegen der erschwerten Zugänglichkeit der Carbonylfunktionen im Polymer nicht aus. Für die Verseifung von PtBMA gibt es in der Literatur drei gängige Methoden. Wenig verbreitet ist die Verseifung in Methylenchlorid mit Trimethylsilyliodid (TMSI) oder Trimethylsilyltriflat (TMSOTf)². Diese Reagenzien führen erst zur Umesterung zum entsprechenden Trimethylsilylester, der dann unter sehr milden Bedingungen (K₂CO₃ in MeOH) zur Säure gespalten werden kann¹. Am häufigsten verwendet wird die Verseifung in Toluol mit *para*-Toluolsulfonsäure (PTSA) bei 80 °C, wobei zur Erhöhung der Löslichkeit der entstehenden Polymethacrylsäure (PMAA) oftmals Essigsäure oder Methanol zugesetzt werden³⁻⁵. Diese Methode führt bei reinem PtBMA und bei Copolymeren mit hohen PtBMA-Anteilen aufgrund der schlechten Löslichkeit der PMAA in Toluol oft nicht zu hohen Umsätzen. Hier ist die Hydrolyse in 1,4-Dioxan mit wässriger HCl bei 80 °C vorteilhafter⁵.

Die saure Verseifung von *tert*-Butyl- und anderen verzweigten Carbonsäureestern folgt im allgemeinen nicht dem gängigen AAC2-Mechanismus der Esterverseifung, sondern verläuft in vielen Fällen nach dem AAL1-Mechanismus^{6,7} (Nomenklatur nach Ingold⁸: A: acid catalyzed; AC, AL: acyl bzw. alkyl cleavage; 1, 2: uni- bzw. bimolecular). Der Reaktionsmechanismus kann anhand von ¹⁸O-markierten Estern oder markiertem Wasser sowie durch die Bestimmung der Reaktionsparameter (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenthalpien, -entropien etc.) eindeutig bestimmt werden. Die unimolekulare Reaktion (AAL1) unter Alkyl-Sauerstoffspaltung wird nur bei Estern beobachtet, bei denen das entstehende Carbonium-Ion (R⁺ in Abb. 5-1) durch elektropositive Gruppen oder aufgrund von Elektronenresonanz stabilisiert ist.

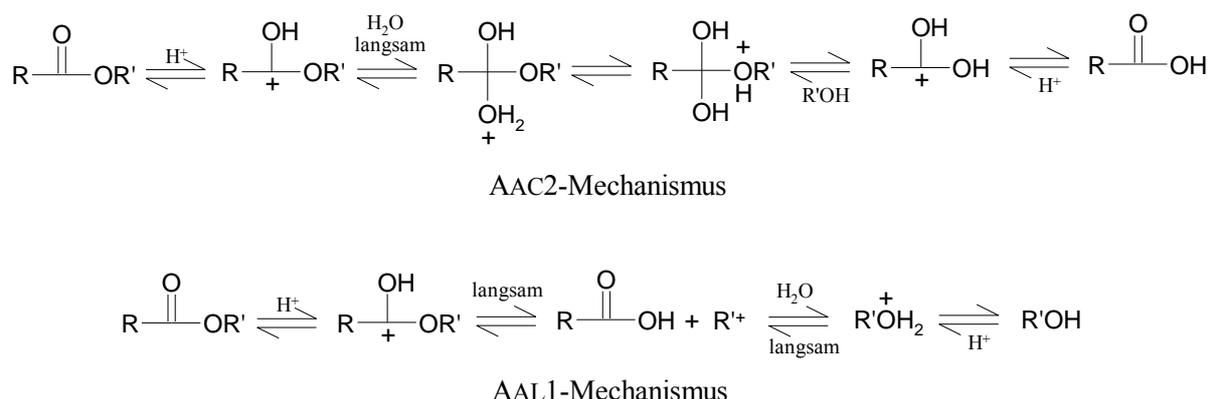


Abb. 5-1 verschiedene Mechanismen der sauren Esterverseifung⁹

Abweichend zum in Abb. 5-1 gezeigten AAL1-Mechanismus wird bei *tert*-Butylestern oftmals nicht *tert*-Butanol, sondern das durch Protonenabstraktion entstehende Alken (Isobuten) erhalten¹⁰. Dieses Gas entweicht sofort aus dem Reaktionsgemisch, so daß eine sehr saubere Reaktionsführung möglich wird.

Durch saure Esterverseifung mit einem Überschuß an 10%iger HCl in Dioxan bei 80 °C können PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer zu PDMAi-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolyelektrolyten hydrolysiert werden, wobei die Aminfunktionen des PDMAi-Blocks gleichzeitig als Hydrochlorid erhalten wird.

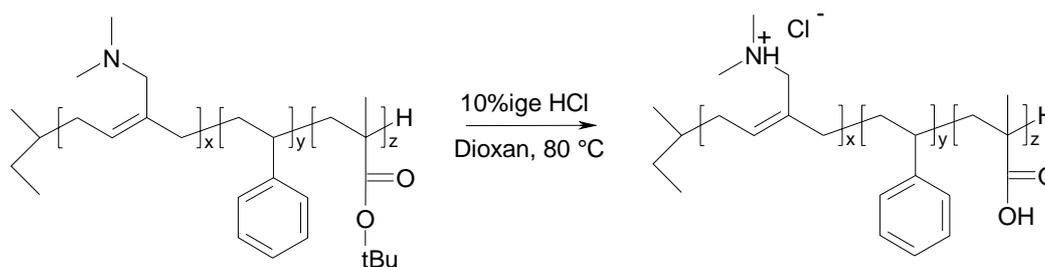


Abb. 5-2 Hydrolyse der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerer

Zur Bestimmung der Reaktionsdauer der Hydrolyse werden während der Reaktion zu verschiedenen Zeiten kleine Mengen Reaktionslösung entnommen, direkt auf Kalziumfluorid-Fenstern getrocknet und mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Abb. 5-3 zeigt die IR-Spektren eines PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymerers vor und nach der Verseifung zum (PDMAi·HCl)-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolyelektrolyten.

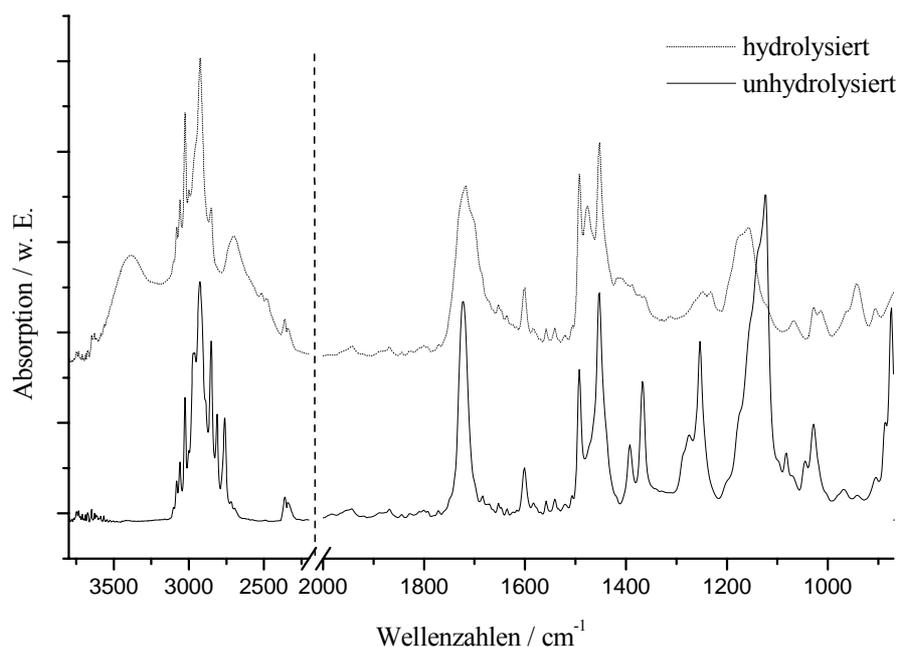


Abb. 5-3 Hydrolyse von $Ai_{18}S_{61}T_{21}$ ⁴⁰: FTIR-Spektren vor und nach der Verseifung

Gut erkennbar ist die Verbreiterung der C=O-Valenzbande der Esterform bei 1724 cm^{-1} zur Säureform bei 1718 cm^{-1} . Außerdem wird die dimere Form bei 1700 cm^{-1} beobachtet. Zwischen 3500 cm^{-1} und 2400 cm^{-1} treten die typischen breiten Banden der O-H-Valenzschwingung auf. Die Verseifung führt auch zur Verschiebung der C-O-Valenzschwingung von 1254 cm^{-1} und 1138 cm^{-1} nach 1248 cm^{-1} und 1162 cm^{-1} . Am charakteristischsten ist jedoch das Verschwinden der Doppelbande der *tert*-Butylgruppe bei 1394 cm^{-1} und 1368 cm^{-1} . Die gleichzeitige Bildung des Hydrochlorids des PDMAi führt zum Auftreten der N⁺-H-Valenzschwingung bei 2478 und 2514 cm^{-1} und zur Verschiebung der N-CH₃- und N-CH₂-Valenzschwingung von 1438 und 1457 cm^{-1} auf 1456 und 1477 cm^{-1} .

Zur Bestimmung des Verseifungsgrades wird die Abnahme der charakteristischen Doppelschwingungsbande der *tert*-Butylgruppe des Esters quantifiziert. Die so erhaltene Zeit-Umsatz-Kurve in Abb. 5-4 zeigt, daß das Polymer nach etwa 6 h vollständig hydrolysiert ist.

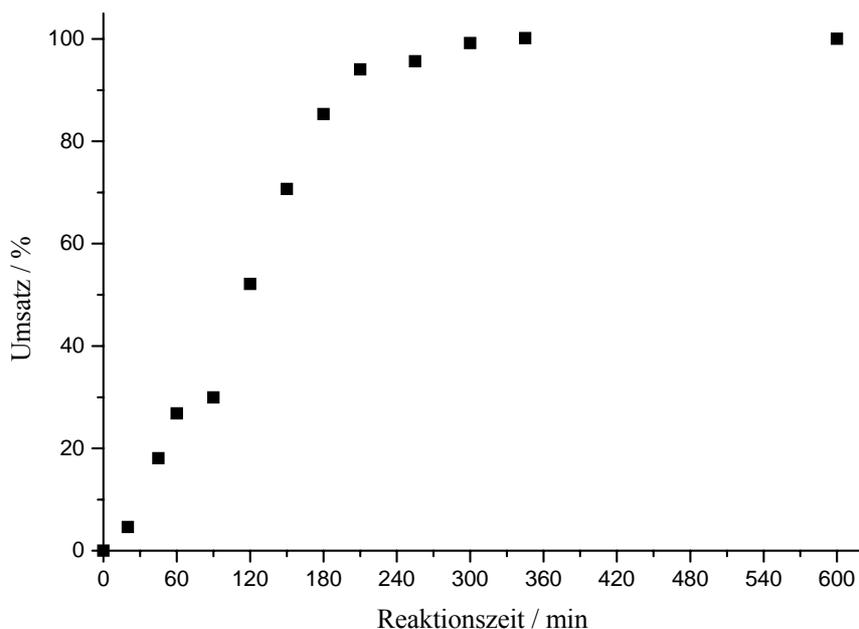


Abb. 5-4 Abnahme der Intensität der *tert*-Butyl-Doppelschwingung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Da sie gleichzeitig einen basischen (PDMAi) und einen sauren (PMAA) Endblock besitzen, deren funktionelle Gruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert protoniert oder deprotoniert vorliegen, handelt es sich bei diesen Dreiblockcopolymeren um Blockpolyampholyte. In dem pH-Bereich, in dem die funktionellen Gruppen eines Blocks bereits deprotoniert sind, die des anderen jedoch noch in protonierter Form vorliegen, werden starke elektrostatische Wechselwirkungen erwartet. Das pH-abhängige Verhalten dieser Blockpolyampholyte wird sowohl in Lösung als auch im Feststoff eingehend untersucht; den Schwerpunkt bildet dabei die Fragestellung, welcher Natur die erwarteten Wechselwirkungen am isoelektrischen Punkt sind und ob es - analog zu entsprechenden Polymermischungen bzw. Zweiblockcopolymeren - in einem bestimmten pH-Bereich zur Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes kommt.

Tabelle 5-1 listet die untersuchten Blockpolyampholyte auf. Die tiefgestellten Zahlen in der ersten Spalte beschreiben die Zusammensetzung der Dreiblockcopolyampholyte in Molprozent, dabei wird eine 100%ige Verseifung angenommen; die Werte beziehen sich auf die freie Carbonsäure und das freie (unprotonierte) Amin. Elementaranalysen dieser Polymere bestätigen in allen Fällen einen Verseifungsgrad >91%. Hier ist zu berücksichtigen, daß eine exakte Einwaage nicht einfach ist; die Polymere werden im Hochvakuum bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und trotzdem wird in der kurzen Zeit, die bei der Einwaage vergeht, bereits eine Gewichtszunahme aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaften dieser Blockpolyampholyte registriert. Die in Tabelle 5-1 angegebenen Molekulargewichte der Dreiblockcopolymere beziehen sich auf die chemische Struktur am i.e.p., d. h., $-NR_2^+$ und COO^- ohne Berücksichtigung des freigesetzten NaCl.

Tabelle 5-1 molekulare Charakteristika der PDMAi-b-PS-b-PMAA-Dreiblockpolyampholyte

Blockcopolymer ^a	MG / kg* mol^{-1} ^{b)}	w_{PDMAi} ^{c)}	w_{PS} ^{c)}	w_{PMAA} ^{c)}	x_{PDMAi} ^{d)}	x_{PS} ^{d)}	x_{PMAA} ^{d)}
Ai ₁₄ S ₆₃ MAA ₂₃	52	0,16	0,65	0,19	0,14	0,59	0,27
Ai ₃₃ S ₁₀ MAA ₅₇	40	0,38	0,11	0,51	0,33	0,10	0,57
Ai ₄₂ S ₂₃ MAA ₃₅	39	0,46	0,24	0,30	0,37	0,26	0,37
Ai ₅₇ S ₁₁ MAA ₃₂	37	0,61	0,12	0,27	0,51	0,21	0,28
Ai ₃₁ S ₂₃ MAA ₄₆	6	0,35	0,25	0,40	0,30	0,26	0,44
Ai ₂₉ S ₃₄ MAA ₃₇	92	0,32	0,36	0,32	0,28	0,35	0,37
Ai ₁₁ S ₁₈ MAA ₇₁	107	0,13	0,20	0,67	0,10	0,19	0,71
Ai ₅₆ S ₂₃ MAA ₂₁	51	0,60	0,22	0,18	0,53	0,21	0,26
Ai ₅₂ S ₃₂ MAA ₁₆	70	0,55	0,32	0,13	0,52	0,32	0,16
Ai ₃₃ S ₂₉ MAA ₃₈	91	0,37	0,30	0,33	0,33	0,29	0,38

a) molare Zusammensetzung aus ¹H-NMR-Spektren der unverseiften Blockcopolymerere

b) Molekulargewicht aus Membranosmometrie und ¹H-NMR der unverseiften Blockcopolymerere

c) Zusammensetzung der verseiften Blockcopolymerere aus Elementaranalyse; Gewichtsbruch w

d) Zusammensetzung der verseiften Blockcopolymerere aus Elementaranalyse; Molenbruch x

Eine direkte ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der verseiften Dreiblockcopolymerere zur Bestimmung des Verseifungsgrades ist leider nicht möglich, da sich diese Polymere nur in Lösungsmittelgemischen lösen lassen und auch dann immer mizellar vorliegen, so daß aus der Integration der ¹H-NMR-Signale nicht die tatsächlichen molaren Zusammensetzungen errechnet werden können.

Auch eine direkte Bestimmung der Molekulargewichte und der Polydispersität der verseiften Polymere, z.B. um unerwünschte Nebenreaktionen wie Kettenbruch oder eine Verbreiterung der Molmassenverteilung während der Verseifung auszuschließen, ist aufgrund dieses komplexen Löslichkeitsverhaltens nicht einfach möglich. Allerdings kann anhand der Elementaranalysen und der Ergebnisse aus Titrationsexperimenten (siehe Kap. 5.2.1) eine unveränderte Zusammensetzung der Blockcopolymerere angenommen werden.

5.2 Verhalten in Lösung

Die Untersuchungen zum pH-abhängigen Verhalten der Dreiblockcopolyampholyte in Lösung werden wesentlich durch das äußerst komplexe Löslichkeitsverhalten dieser Polymere erschwert.

Das Hydrochlorid des Poly[5-*N,N*-(dimethylamino)-isoprens] P(DMAi·HCl) und das Natriumsalz der Polymethacrylsäure P(MAANa) lösen sich als Salze nur in Wasser; Polymethacrylsäure PMAA löst sich in niederen Alkoholen und PS sowie PDMAi lösen sich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Toluol, Chloroform oder Cyclohexan. Es muß also immer mit Lösungsmittelgemischen gearbeitet werden; am besten bewährt haben sich Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung aus THF/H₂O, je nach Zusammensetzung des Dreiblockcopolymeren kann die Löslichkeit noch durch Zugabe von Methanol und/oder DMSO verbessert werden. In allen Fällen werden hochviskose, durchsichtige bis deutlich trübe Systeme erhalten; die stark unterschiedlichen Löslichkeiten der einzelnen Blöcke führen in jedem Fall zur Bildung von Aggregaten. Oftmals können nur sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden (≤ 0.1 gew.-%), beim Aufkonzentrieren fallen die Polyampholyte wieder aus der Lösung aus – auch sind Lösungen unter neutralen bzw. basischen Bedingungen meist viel schwieriger realisierbar als unter sauren Bedingungen. Die Dialyse solcher Systeme zur Entfernung des THF gelingt nicht. Bei sehr verdünnten Lösungen (≤ 0.1 gew.-%) werden nach etwa 10 tägiger Dialyse gegen Reinstwasser (im Dialyseschlauch aus regenerierter Zellulose) zwar bläulich schimmernde, meist nur leicht getrübe, THF-freie Lösungen erhalten; diese erweisen sich allerdings als nicht stabil. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur setzt sich das Polymer als sehr feiner Niederschlag ab.

5.2.1 Titration von PDMAi-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolymeren

Im folgenden werden potentiometrische und konduktometrische Titrations von PDMAi-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolymeren vorgestellt. Alle Titrations werden in einem THF/Wasser-Gemisch (1/2 vol/vol) bei 25 °C bei Konzentrationen von 0.015 gew.-% Dreiblockcopolymer durchgeführt. In allen Fällen wird mit wäßriger 0.01n NaOH titriert; die Lösungen werden dabei durch Zugabe von verdünnter wäßriger HCl auf einen Anfangs-pH von 3 eingestellt. Die Beschränkung auf THF/Wasser-Lösungsmittelgemische verbietet eine quantitative Auswertung der Ergebnisse, da einerseits in nicht-wäßrigen Systemen die gemessenen pH-Werte nicht den tatsächlichen entsprechen und andererseits die Leitfähigkeitswerte durch die Zugabe von wäßriger NaOH zum Lösungsmittelgemisch verfälscht werden, da die spezifische Leitfähigkeit der wäßrigen NaOH-Lösung wesentlich höher ist als die des Gemisches. In Abb. 5-5 sind sowohl die potentiometrischen als auch die konduktometrischen Titrations der Polymere $Ai_{42}S_{23}MAA_{35}$, $Ai_{56}S_{23}MAA_{21}$ und $Ai_{31}S_{23}MAA_{46}$ zusammengefaßt. Sie besitzen

gleiche molare Anteile an Styrol, unterscheiden sich jedoch in ihren relativen Anteilen an sauren und basischen Endblöcken. Die Titrations werden möglichst zügig durchgeführt, da die gemessenen pH-Werte durch Einrühren von CO_2 verfälscht werden.

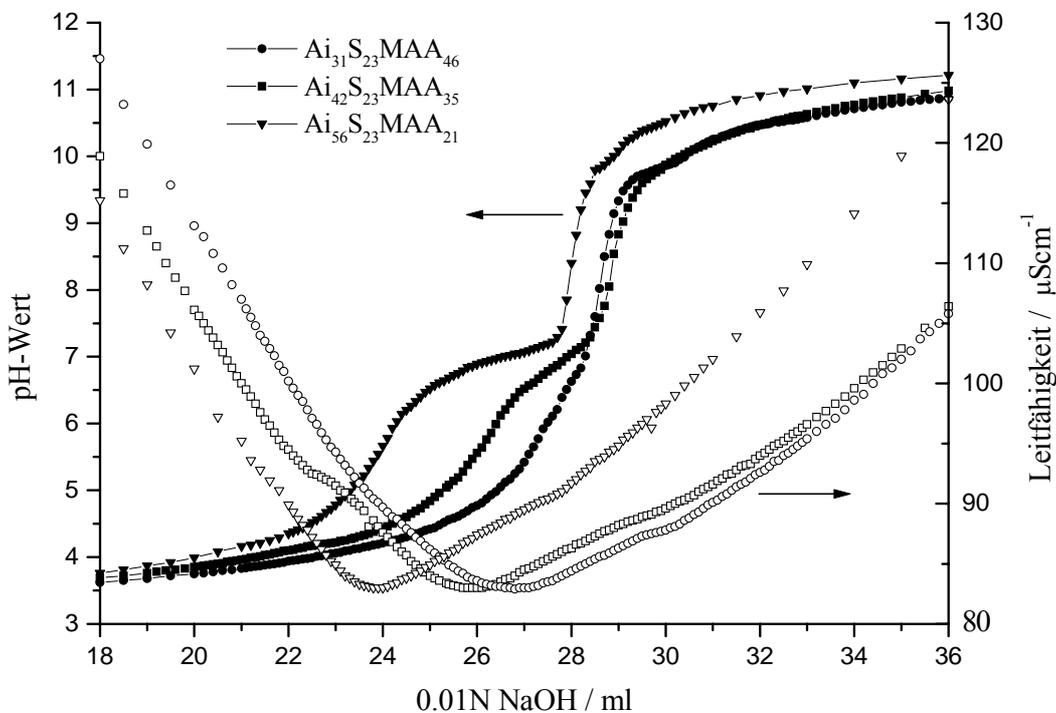


Abb. 5-5 Potentiometrische und konduktometrische Titrations von $\text{Ai}_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$, $\text{Ai}_{56}\text{S}_{23}\text{MAA}_{21}$ und $\text{Ai}_{31}\text{S}_{23}\text{MAA}_{46}$ (je 15 mg Polymer)

Für alle drei Polymere werden in den potentiometrischen Kurven zwei Wendepunkte bei pH-Werten von etwa 5,5 und 9 detektiert; sie entsprechen den jeweiligen vollständigen Deprotonierungen der Carbonsäure- und der Aminhydrochloridfunktionen. Anhand der relativen Breiten der Pufferplateaus der Kurven können die Wendepunkte eindeutig zugeordnet werden. $\text{Ai}_{56}\text{S}_{23}\text{MAA}_{21}$ mit 56 mol% Amin und 21 mol% Carbonsäure zeigt bei pH 3-4 das kürzeste Plateau und bei pH 7 das längste; andersherum verhalten sich die relativen Plateaulängen von $\text{Ai}_{30}\text{S}_{24}\text{MAA}_{46}$ mit einem Verhältnis von Amin/Säure von 30/46. Daraus folgt, daß im Laufe der Titration mit NaOH zunächst die Carbonsäuregruppen deprotoniert werden und anschließend die Aminhydrochloridfunktionen.

Dieselbe Reihenfolge der Deprotonierung finden Alfrey et al.^{11,12} und Patrickios et al.^{13,14} bei Copolymeren aus Methacrylsäure und 2-(Diethylamino)-ethylmethacrylat. Bei Copolymeren aus Poly(meth)acrylsäure und Poly-2/4-vinylpyridin findet die Deprotonierung des Polyvinylpyridinhydrochlorids vor der Deprotonierung der Carboxylgruppen statt¹⁵⁻¹⁹.

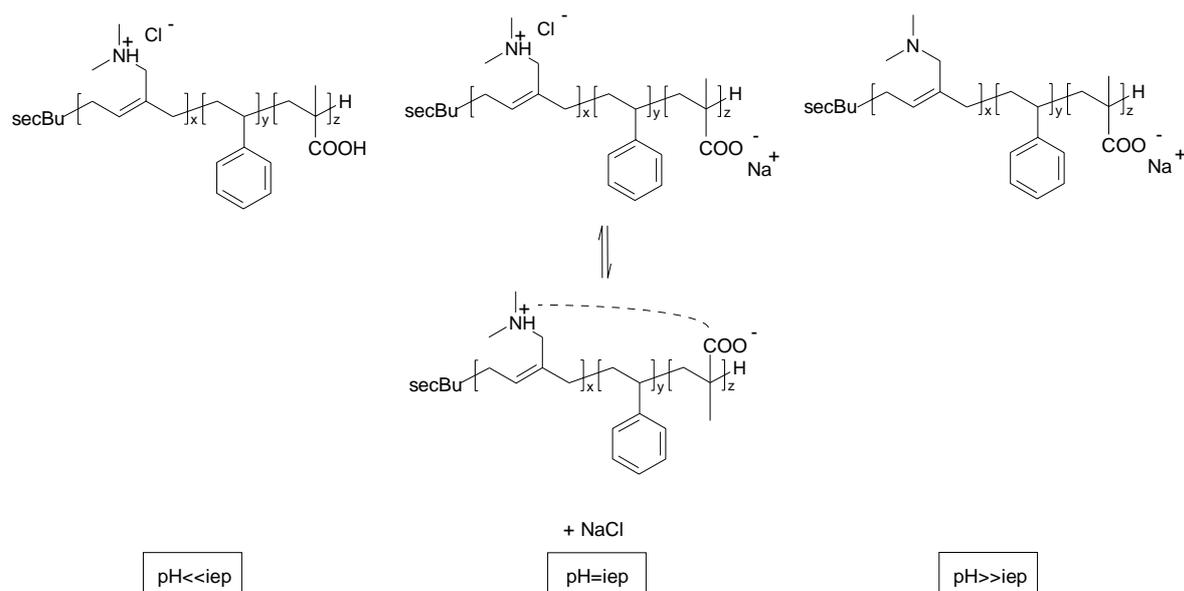


Abb. 5-6 funktionelle Gruppen der Blockpolyampholyte in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der Grund ist, daß im Vergleich zu Carboxylgruppen Ammonium-Ionen schwächere Säuren und Vinylpyridinium-Ionen stärkere Säuren sind. Am isoelektrischen Punkt liegt also im ersten Fall ein Polyzwitterion vor, der Polyampholyt besitzt bei diesem pH-Wert die größte Anzahl an Ladungen und damit die höchste Hydrophilie; im zweiten Fall wird ein ungeladener Polyelektrolytkomplex erhalten, der am isoelektrischen Punkt am wenigsten hydrophil ist.

Da sowohl PMAA als auch P(DMAi·HCl) schwache Säuren sind, werden in beiden Fällen recht breite Pufferbereiche beobachtet. Sie liegen bei allen untersuchten Polymeren für den PMAA-Block bei etwa 3.5-4.2 und bei etwa 6.5-7.3 für den PDMAi-Block. Anders als bei niedermolekularen Elektrolyten können hieraus allerdings nicht die zugehörigen pK_s -Werte bestimmt werden, da diese für Polyelektrolyte vom Dissoziationsgrad α abhängen. Durch die im Laufe der Deprotonierung steigende Anzahl von Ladungen entlang der Ketten wird die weitere Deprotonierung erschwert und der pK_s -Wert steigt während der Titration^{20,21}.

Während der Deprotonierung der Polymethacrylsäure nimmt die Leitfähigkeit ab, bis sie am ersten Wendepunkt der Titrationskurven, dem isoelektrischen Punkt (i.e.p.), ihr Minimum erreicht²². Hier findet der Austausch der Carboxylprotonen gegen Natrium-Ionen statt. Protonen besitzen eine hohe Mobilität über die Bildung von Wasserstoffbrücken und deshalb eine hohe spezifische Leitfähigkeit. Natrium-Ionen hingegen sind wegen ihrer Größe aufgrund des sie umgebenden Hydratmantels weit weniger beweglich und besitzen deshalb eine deutlich niedrigere spezifische Leitfähigkeit. Allerdings liegen Carbonsäuren als schwache Säuren in wässriger Lösung nur zu einem geringen Teil dissoziiert vor, während die Salze der Carbonsäuren praktisch vollständig dissoziiert sind. Die Abnahme der Leitfähigkeit im Laufe fort-

schreitender Deprotonierung des Polymethacrylsäureblocks ist größtenteils darauf zurückzuführen, daß die Natrium-Ionen wegen der hohen Ladungsdichte in der Polymerkette in enger Nachbarschaft zu den Carboxylat-Anionen verbleiben und nicht oder nur in sehr geringem Maße zur Leitfähigkeit beitragen.

Nach dem ersten Wendepunkt steigt die Leitfähigkeit wieder; die jetzt beginnende Deprotonierung der Aminhydrochloridfunktionen führt zur Freisetzung des niedermolekularen Elektrolyten Natriumchlorid, der in der Lösung vollständig dissoziiert und so einen großen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Nach Erreichen des zweiten Wendepunkts nimmt die Leitfähigkeit noch einmal leicht zu; zu diesem Zeitpunkt sind alle Aminhydrochloridfunktionen deprotoniert und die weitere Zugabe wäßriger Natriumhydroxid-Lösung erhöht die Leitfähigkeit zusätzlich, weil die Hydroxid-Ionen der Base nicht weiter verbraucht werden.

Am zweiten Umschlagspunkt wird auch eine deutliche Trübung des Titranden beobachtet; bei höheren Polymerkonzentrationen fällt das Polymer hier komplett aus der Lösung aus. Der Blockpolyampholyt besitzt am zweiten Umschlagspunkt die größte Hydrophobie, denn zwei der drei Blöcke, nämlich PS und PDMAi, sind bei pH-Werten > 9 in Wasser völlig unlöslich.

Aus den Titrationskurven werden durch graphische Bestimmung des ersten Wendepunkts die pH-Werte am isoelektrischen Punkt bestimmt. Abb. 5-7 zeigt, daß diese mit steigendem Anteil des PDMAi-Blocks steigen. Alfrey et al. finden bei der Untersuchung von Copolymeren aus Methacrylsäure und 2-(Diethylamino)-ethylmethacrylat ebenfalls eine Zunahme des pH-Werts am isoelektrischen Punkt mit steigendem Aminanteil¹¹.

Der Grund für die Verschiebung des pH-Werts am isoelektrischen Punkt liegt in den relativen Blocklängen der sauren bzw. basischen Blöcke und ihren unterschiedlichen pK_s -Werten. Je höher der relative Anteil an PDMAi im Dreiblockcopolyampholyten, desto höher ist der pH-Wert der Lösung nach vollständiger Deprotonierung der Carboxylfunktionen.

Alle untersuchten Dreiblockcopolyampholyte zeigen bei konduktometrischen und potentiometrischen Titrationskurven unabhängig von ihrer relativen Zusammensetzung identisches Verhalten. Bei Polymeren mit hohen PS-Anteilen erweist sich die Durchführung der Titrationskurven jedoch als schwierig. Diese Polymere können unter den oben beschriebenen Bedingungen schwerer in Lösung gehalten werden und außerdem wird die Titration wegen der geringeren Anteile der Polyelektrolytblöcke leicht ungenau.

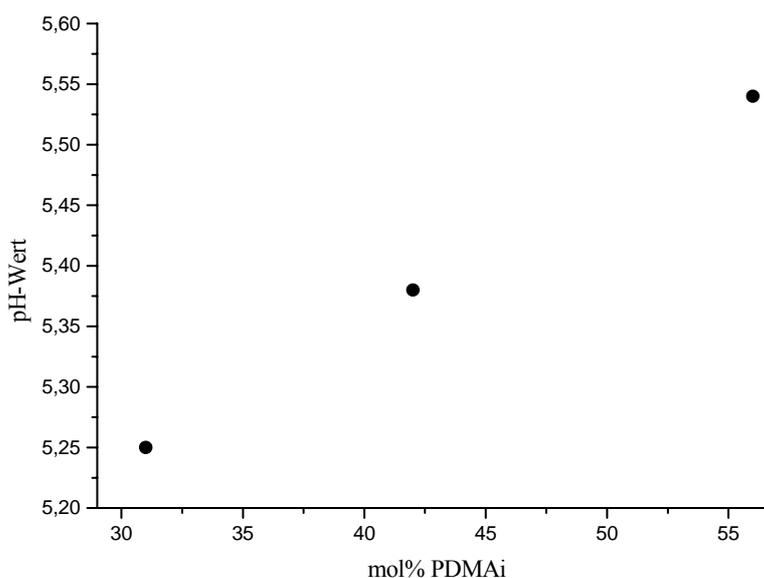


Abb. 5-7 Vergleich der isoelektrischen Punkte der Dreiblockcopolyampholyte $Ai_{56}S_{23}MAA_{21}$, $Ai_{42}S_{23}MAA_{35}$ und $Ai_{31}S_{23}MAA_{46}$

Höhere THF-Anteile der Lösung hingegen verbessern zwar die Anfangslöslichkeit der Polymere, führen jedoch zu noch größeren Diskrepanzen zwischen tatsächlichen und gemessenen pH-Werten und führen im Laufe der Titration aufgrund der schlechteren Löslichkeit des gebildeten Natriumchlorids eher zu Aussalzeffekten, welche die Titration stören.

5.2.2 Untersuchungen zum Aggregationsverhalten mit dynamischer Lichtstreuung

Um das Aggregationsverhalten dieser Dreiblockcopolyampholyte in Lösung genauer zu studieren, wird $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ im Lösungsmittelgemisch THF/Wasser 2/5 (vol/vol) in der dynamischen Lichtstreuung (DLS) bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Abb. 5-8 zeigt die logarithmierten Autokorrelationsfunktionen 0.1gew.-%iger Lösungen bei pH-Werten von 4, 7, 9 und 10.5.

Man erkennt, daß die logarithmische Auftragung der Autokorrelationsfunktionen bei allen pH-Werten perfekt linear ist.

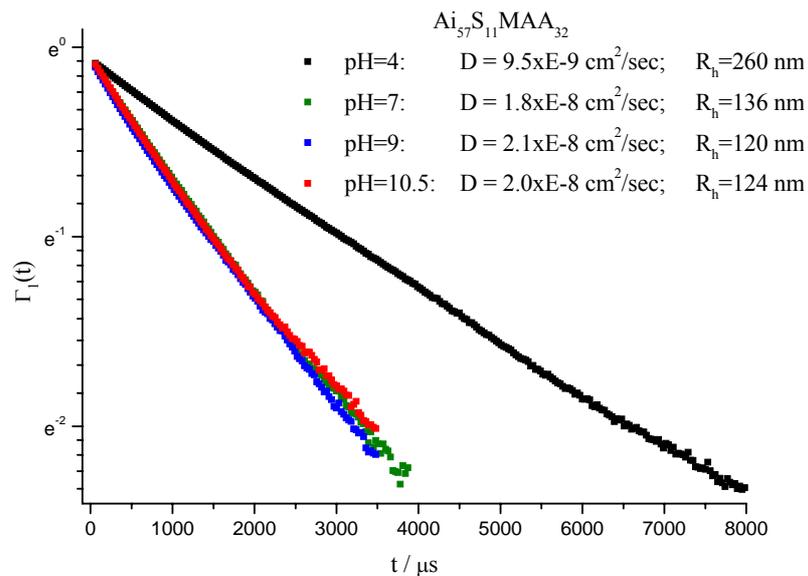


Abb. 5-8 Autokorrelationsfunktionen von $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ bei verschiedenen pH-Werten

Dies bedeutet, daß im wesentlichen eine Teilchenspezies mit einem Diffusionskoeffizienten detektiert wird; die hydrodynamischen Radien R_h zwischen 120 und 260 nm zeigen, daß es sich dabei um hochaggregierte Strukturen handelt. R_h des Deiblockcopolymers im Sauren (pH = 4) ist ungefähr doppelt so groß wie die hydrodynamischen Radien bei den anderen untersuchten pH-Werten. Abb. 5-9 zeigt die Titrationskurve von $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ zusammen mit den in der DLS ermittelten hydrodynamischen Radien.

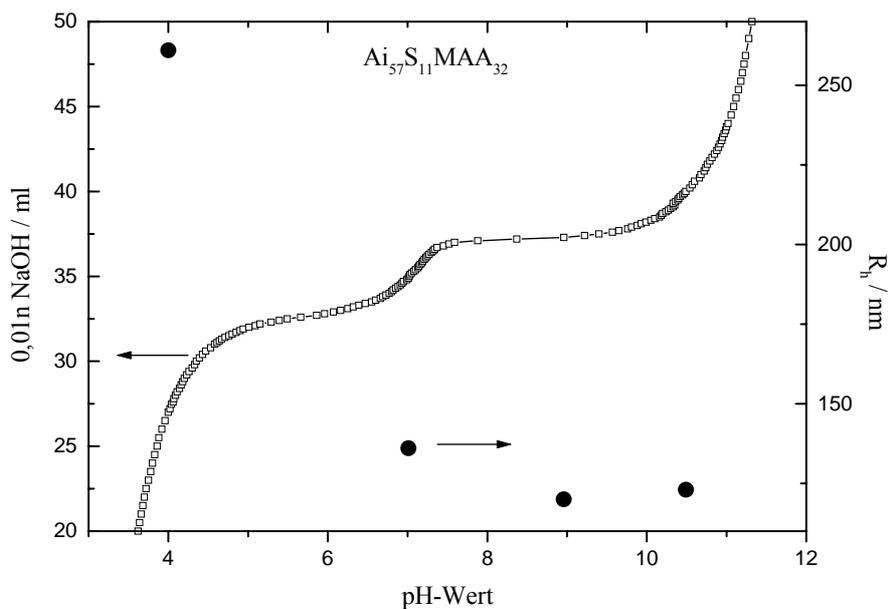


Abb. 5-9 Titrationskurve von $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ und Abhängigkeit der hydrodynamischen Radien vom pH-Wert

Man sieht, daß die Abnahme des hydrodynamischen Radius mit dem ersten Umschlagspunkt der Titration zusammenfällt; im darauffolgenden Pufferbereich und am zweiten Umschlagspunkt ändert sich der hydrodynamische Radius nicht mehr signifikant. Zur Überprüfung der Stabilität der erhaltenen Assoziate in den verwendeten Lösungen werden die erhaltenen Ergebnisse der DLS durch Kontrollmessungen an den folgenden Tagen überprüft. In allen Fällen waren die gemessenen Diffusionskoeffizienten und die daraus berechneten hydrodynamischen Radien über Tage reproduzierbar. Eine Erklärung der Struktur der gebildeten Assoziate in Abhängigkeit vom pH-Wert allein aufgrund der DLS-Untersuchungen ist schwierig, da der hydrodynamische Radius R_h lediglich ein kugeläquivalenter Radius ist, der nichts über die tatsächliche Form der Aggregate (und damit auch nichts über ihre wahre Größe) aussagt. Hilfreicher zur Charakterisierung der gebildeten Strukturen ist das Verhältnis aus Trägheits- und hydrodynamischen Radius, $\rho = R_g / R_h$ (Kap. 2.2.3). Leider erweist sich die Bestimmung der Trägheitsradien dieser Assoziate mit statischer Lichtstreuung aufgrund ihrer Größe als unmöglich, so daß diese wichtige Information nicht erhalten werden kann.

5.2.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik

Der Gefrierbruch mit anschließendem Bedampfen der Bruchflächen mit einem schweren Element (hier Platin) ermöglicht die direkte Visualisierung der in Lösung durch Aggregation gebildeten Strukturen. Abb. 5-10 zeigt TEM-Aufnahmen der Gefrierbrüche des Dreiblockcopolyampholyten $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ bei einem pH-Wert von 4.

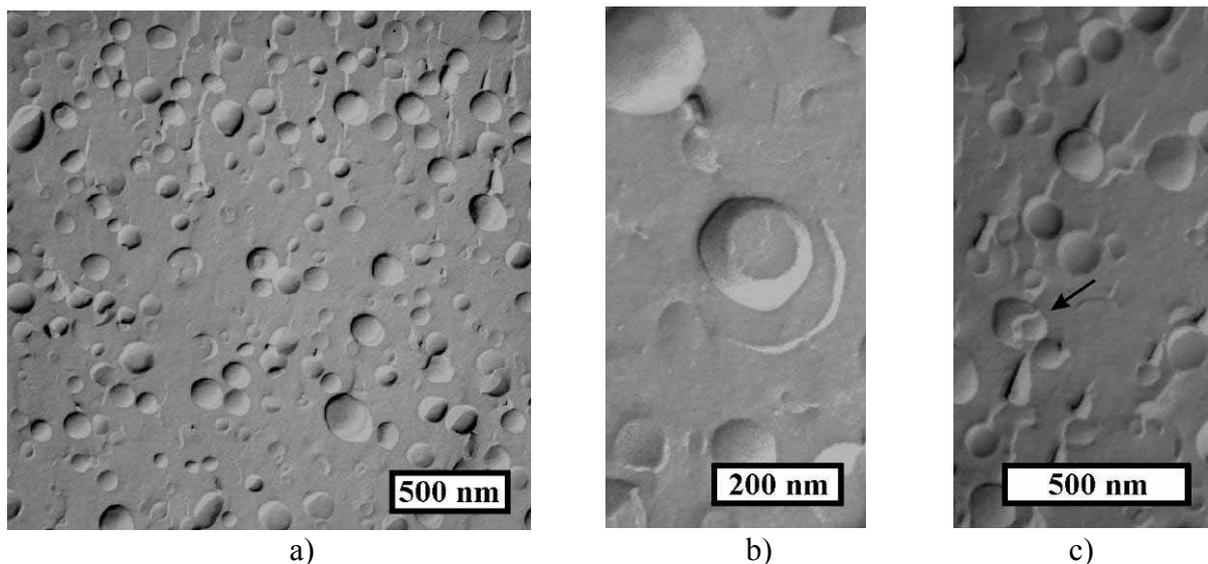


Abb. 5-10 Hellfeld-TEM-Aufnahmen von Pt-bedampften Gefrierbrüchen des Dreiblockcopolyampholyts $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ bei $pH = 4$

Man erkennt deutlich runde Strukturen, deren maximaler Radius mit etwa 120 nm wesentlich über üblichen Durchmessern von Kugelmizellen liegt. Die Größe der erhaltenen Assoziate wird deutlich, wenn man bedenkt, daß die maximal mögliche Länge der Polymerkette (bei theoretischer all-trans-Konformation) nur rund 140 nm beträgt. Es kann sich hier also auf keinen Fall um die Bildung einfacher Kugelmizellen handeln, vielmehr erscheint die Bildung von Hohlkugeln (Vesikeln) wahrscheinlich. In den Ausschnittsvergrößerungen (Abb. 5-10 b) großer Krater in der Mitte mit zweitem Rand und c) – siehe Pfeil) sieht man Beispiele von Bruchstellen, wo sich Vesikel mit doppelter Kugelschale andeuten. Solche Bilder entstehen, weil bei Vesikeln sowohl Flächenbrüche als auch Querbrüche beobachtet werden können. Im ersten Fall sieht man die Oberfläche des Vesikelbruchs, im zweiten Fall den Vesikelquerschnitt, der Einsicht in den inneren Aufbau des Vesikels gibt.

Abb. 5-11 zeigt TEM-Aufnahmen der Gefrierbrüche desselben Dreiblockcopolyampholyten bei einem pH-Wert von 10. Auch hier erkennt man runde Vesikel; allerdings werden im basischen Milieu auch vermehrt sichelförmige Kanten und Kanten ohne starke Krümmung beobachtet. Die Ausschnittsvergrößerungen in Abb. 5-11 b) und c) zeigen auch hier vereinzelte Vesikel mit doppelter Kugelschale (Pfeile). Allgemein scheint der Bruch weniger einheitlich als der bei $\text{pH} = 4$ durchgeführte. Der maximale ausgemessene Radius der hier erhaltenen Vesikel beträgt etwa 100 nm und ist damit im Rahmen des Meßfehlers nur unwesentlich kleiner als im sauren Milieu.

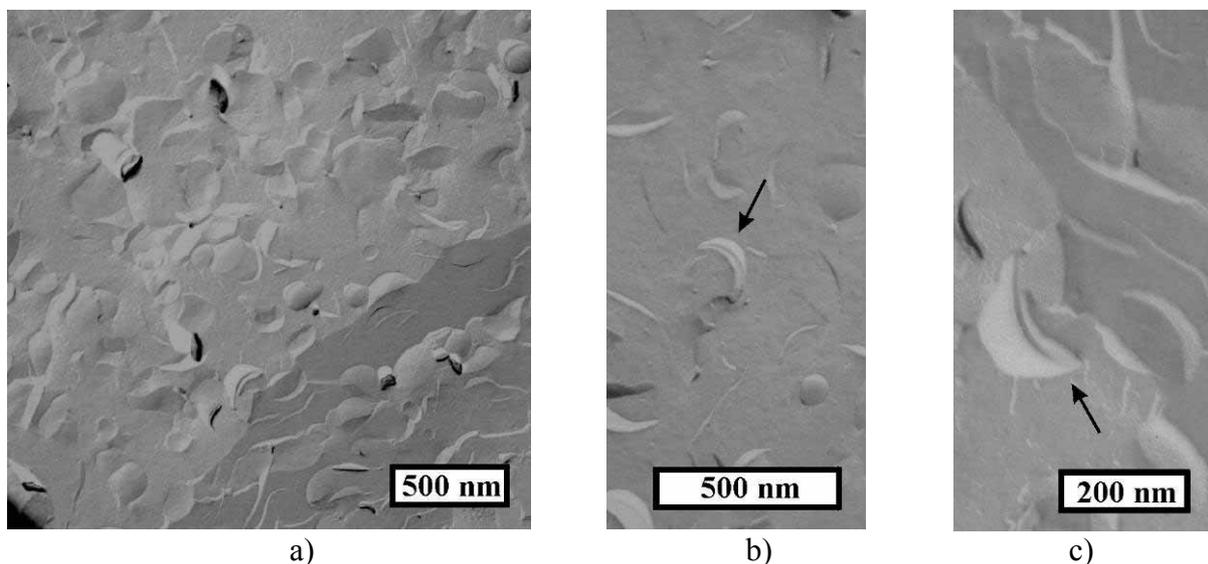


Abb. 5-11 Hellfeld-TEM-Aufnahmen von Pt-bedampften Gefrierbrüchen des Dreiblockcopolyampholyts $\text{Ai}_{57}\text{S}_{11}\text{MAA}_{32}$ bei $\text{pH} = 10$

Der aus der DLS bei einem pH-Wert von 4 erhaltene, für Vesikel direkt über die Einstein-Stokes-Beziehung aus dem Diffusionskoeffizienten erhaltene hydrodynamische Radius von 260 nm kann also nicht direkt mit dem aus den Gefrierbruchuntersuchungen erhaltenen Vesikelradius von etwa 120 nm korreliert werden; die bei einem pH-Wert von 10 erhaltenen Radien (DLS: 120 nm, Gefrierbruch: 100 nm) können unter Berücksichtigung eines gewissen Fehlers sowohl bei der DLS als auch beim Ausmessen der Durchmesser auf den Photographien als identisch angesehen werden.

Die Diskrepanz in der Assoziatgröße zwischen DLS und Gefrierbruch kann verschiedene Ursachen haben. Durch starke Kondensation der Gegenionen am gebildeten Assoziat wird in der DLS unter Umständen ein größerer Radius detektiert, als dem eigentlichen Assoziat entspricht. Bei Vesikeln erfolgt der Gefrierbruch in der Regel nicht entlang der Innen- oder Außenseite der Membranoberfläche, sondern die Bruchebene verläuft entlang der Probenebene, die beim Bruch den geringsten Widerstand bietet. Dies bedeutet, daß der Bruch entlang einer hydrophoben Zwischenschicht in der Vesikelmembran, die nur durch Van-der-Waals-Kräfte stabilisiert ist, am wahrscheinlichsten ist^{23,24}. Es ist also denkbar, daß der PS-Block, der sich von den drei Komponenten im hier verwendeten Lösungsmittelgemisch THF/Wasser 2/5 am schlechtesten löst, eine hydrophobe Vesikelinnenschicht bildet, an der der Bruch erfolgt, so daß die erhaltenen Strukturen nicht die wahre Größe des ursprünglichen Partikels wiedergeben.

Über die Größenverteilung der Assoziate kann anhand von Gefrierbruchuntersuchungen keine Aussage gemacht werden, da die beobachtbare Größe der Strukturen der Repliken von ihrer relativen Lage zur Bruchfläche abhängt. So kann beispielsweise der Bruch um eine Kugelmizelle entlang ihres Äquators erfolgen, dann wird der größtmögliche Durchmesser detektiert. Verläuft der Bruch jedoch zwischen Äquator und Kugeloberfläche, ist die im Gefrierbruch sichtbare Fläche kleiner.

Leider erweist sich die Durchführung weiterer Gefrierbruchuntersuchungen als schwierig (oftmals kann kein Tiefenbruch erzeugt werden, sondern die Probe bricht zwischen Kupferträger und Polymerlösung; die deutlich unterschiedlichen Gefrierpunkte von THF und Wasser führen bisweilen zur Entmischung), so daß die hier erhaltenen Ergebnisse nicht mit anderen Dreiblockcopolyampholyten anderer Zusammensetzung verglichen werden können. Die Aufklärung der exakten Struktur der Vesikel ist unter diesen Umständen nicht möglich; daß der Polystyrol-Mittelblock im Vesikel die hydrophobe Innenschicht bildet, ist jedoch sehr wahrscheinlich. Die Tatsache, daß Größe und Gestalt der Assoziate in den Gefrierbruchuntersuchungen bei den beiden untersuchten pH-Werten kaum variieren, kann mit der Präparation der Lösungen zusammenhängen. In allen Fällen werden die verwendeten Lösungen im neutralen und basischen pH-Bereich aus Lösungen mit pH-Werten zwischen 3 und 4 durch Zugabe der entsprechenden Menge wäßriger NaOH hergestellt. Es ist durchaus möglich, daß die im

sauren gebildeten Strukturen durch die Innenschicht aus glasigem PS fixiert sind und sich durch Variation des pH-Werts nicht wesentlich ändern können, so daß der in der DLS detektierte Unterschied der hydrodynamischen Radien im wesentlichen durch eine Änderung der Gegenionenwolke durch Zugabe der NaOH-Lösung hervorgerufen wird.

5.3 Verhalten im Feststoff

Im folgenden werden pH-abhängige Untersuchungen im Feststoff diskutiert. Auch hier wird der Frage nachgegangen, ob es Hinweise für die Bildung eines Polyelektrolytkomplexes gibt und ob die zwei Polyelektrolytblöcke am isoelektrischen Punkt aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen miteinander mischen.

Die hier untersuchten Bulk-Materialien werden folgendermaßen erhalten. P(DMAi·HCl)-*b*-PS-*b*-PMAA entsteht bei der sauren Esterverseifung und wird nach Umfällen und sorgfältigem Trocknen für die Untersuchungen verwendet. Durch Lösen dieser „sauren“ Dreiblockcopolyampholyte in THF/Wasser-Gemischen und Zugabe von wäßriger NaOH bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7 werden die „neutralen“ Polyzwitterionen P(DMAi·HCl)-*b*-PS-*b*-P(MAANa) erhalten. Bei etwas konzentrierteren Lösungen (≥ 0.5 -1 gew.-%) und in Abhängigkeit von ihrer relativen Zusammensetzung fallen die Polymere hier bereits aus der Lösung aus. Die „basischen“ PDMAi-*b*-PS-*b*-P(MAANa)- Dreiblockcopolymere werden durch weitere Zugabe von wäßriger NaOH bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 10.5 – 11 erhalten. Spätestens hier fallen die Polymere komplett aus und können nicht wieder gelöst werden. Da bei der Deprotonierung des P(DMAi·HCl) mit NaOH Natriumchlorid freigesetzt wird, werden die Präzipitate solange mit reinem Wasser gewaschen, bis im Eluat keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar sind (Chlorid-Ionen-Test Aquaquant von Merck).

Zur Bestätigung der in den Titrationsexperimenten beobachteten Deprotonierungsreihenfolge und zum Beweis eines am i.e.p. gebildeten Polyelektrolytkomplexes werden FTIR-Spektren des Polymers $\text{Ai}_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$ bei pH-Werten von 4, 7 und 10 (jeweils als KBr-Pressling) aufgenommen, die in Abb. 5-12 zusammengefaßt sind.

Im sauren Milieu findet man die charakteristischen Schwingungen der vorwiegend in dimerer Form auftretenden Polymethacrylsäure, insbesondere die aufgrund von Wasserstoffbrücken breiten O-H-Valenzschwingung bei 3402 cm^{-1} mit einer durch Obertöne bzw. Kombinationen hervorgerufenen und durch Fermi-Resonanzen bzw. anharmonische Kopplung verstärkten Satellitenbande bei 2680 cm^{-1} , die C=O-Valenzschwingung der dimeren Form bei 1718 cm^{-1} und der freien Form bei 1700 cm^{-1} , sowie die C-O-Valenzschwingungen bei 1248 und 1162 cm^{-1} ²⁵⁻²⁷.

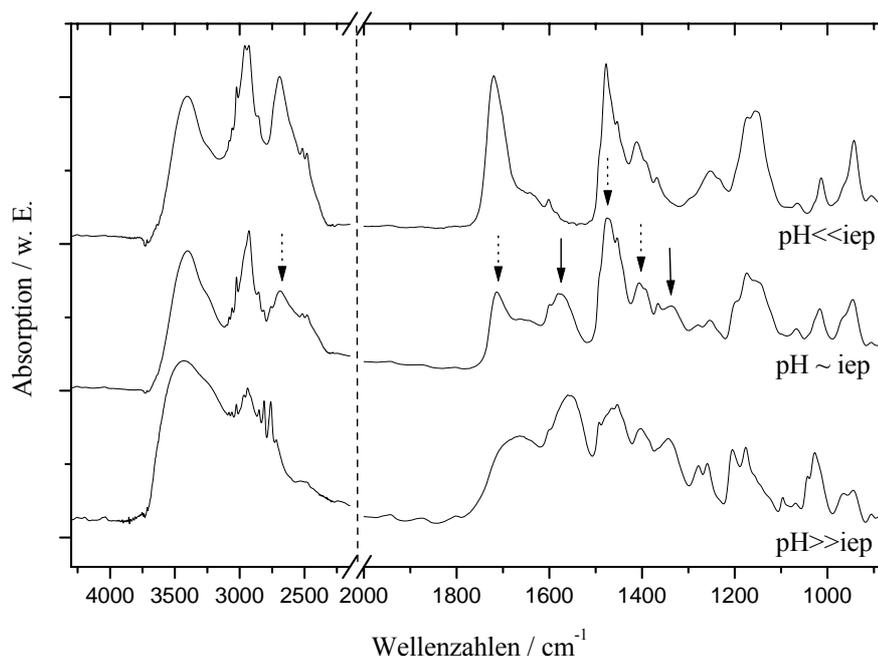


Abb. 5-12 FTIR-Spektren von $Ai_{42}S_{23}MAA_{35}$ bei drei verschiedenen pH-Werten

Außerdem detektiert man die charakteristischen Schwingungen des $P(DMAi \cdot HCl)$, vor allem die breite N^+H -Valenzschwingung bei rund 2700 cm^{-1} . Die N^+H -Deformationsschwingung des Ammoniumsalzes erscheint im $P(DMAi \cdot HCl)$ -Homopolymer bei 1717 cm^{-1} ; sie wird hier von der Carbonylbande der PMAA überlagert.

Am isoelektrischen Punkt findet man die antisymmetrische OC-O-Valenz des nun vorliegenden Natriumsalzes der Polymethacrylsäure bei etwa 1575 cm^{-1} und die symmetrische OC-O-Valenz bei 1336 cm^{-1} . Die vorher von der Carbonylgruppe der Polymethacrylsäure überlagerte Bande der Deformationsschwingung des Ammoniumsalzes bei 1717 cm^{-1} ist hier leicht verschoben und wird jetzt bei 1713 cm^{-1} registriert.

Unter basischen Bedingungen verschieben sich die durch das $P(MAANa)$ verursachte Banden im Vergleich zu den am i.e.p. detektierten leicht; so findet man die antisymmetrische OC-O-Valenzschwingung nun bei 1555 cm^{-1} und die symmetrische OC-O-Valenzschwingung bei 1342 cm^{-1} . Außerdem werden hier die Schwingungen des deprotonierten PDMAi detektiert. Charakteristisch sind vor allem die NCH_3 - und NCH_2 -Valenzschwingungen bei 2760 und 2811 cm^{-1} .

Aus den Verschiebungen der IR-Spektren am i.e.p. gegenüber den unter sauren bzw. basischen Bedingungen detektierten (siehe Pfeile) kann auf die (zumindest teilweise) Existenz eines Polyelektrolytkomplexes geschlossen werden. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Carboxylat-Anion der PMAA und dem Ammonium-Kation des $P(DMAi \cdot HCl)$ führen hier zu leichten Verschiebungen der Absorptionsfrequenzen der beteiligten Schwingungen hin zu kleineren Wellenzahlen. Der Grund ist eine Aufweitung der Bindungen durch

die elektrostatischen Wechselwirkungen, so daß zur Anregung der entsprechenden Schwingung weniger Energie zugeführt werden muß. Anhand der Ringschwingungen des Phenylrings im Polystyrol wird sichergestellt, daß die Spektren exakt übereinander liegen und so die Diskussion auch kleiner Verschiebungen zulässig ist.

5.3.1 Thermisches Verhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Dreiblockcopolyampholyte werden thermogravimetrische Messungen sowie wärmeflußkalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. Hier interessiert vor allem eine mögliche Änderung der Zersetzungstemperaturen und Glasstufen am isoelektrischen Punkt aufgrund der Bildung eines Polyelektrolytkomplexes mit starken elektrostatischen Wechselwirkungen. Vor allem sollte sich die Bildung einer Mischphase am i.e.p. in einer entsprechenden Verschiebung der Glasübergangstemperaturen niederschlagen.

Abb. 5-13 zeigt die Thermogramme von $\text{Ai}_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$ bei pH-Werten von 3, 7 und 10 bei Aufheizraten von 10 K/min im Stickstoffstrom. Unter sauren Bedingungen wird bei etwa 220 °C ein Massenverlust von 2.7 gew.-% erwartet, da hier die Polymethacrylsäure ein halbes Mol Wasser pro Mol Monomer unter Anhydridbildung verliert²⁸. Außerdem kann in diesem Temperaturbereich auch mit der Abspaltung von Chlorwasserstoff gerechnet werden. TGA-Kurven von reinem $\text{P}(\text{DMAi}\cdot\text{HCl})$ zeigen in diesem Temperaturintervall, daß der beobachtete Massenverlust wesentlich höher ist als durch die ausschließliche Abspaltung der HCl erwartet werden kann; allerdings gelingt keine Korrelation mit irgendwelchen größeren Fragmenten des Polymers. Erwartungsgemäß ist auch der beobachtete Massenverlust von $\text{P}(\text{DMAi}\cdot\text{HCl})_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$ von 30.1% zwischen 220 und 320 °C deutlich größer als die berechnete Summe aus Wasser- und HCl-Abspaltung von 15.9 %. Da in diesem Bereich weder PS, noch das zum Anhydrid reagierte PMAA thermisch abbauen²⁸, muß der zusätzliche Massenverlust aus der teilweisen Zersetzung des $\text{P}(\text{DMAi}\cdot\text{HCl})$ resultieren. Ab 320 °C setzt die radikalische Zersetzung der Polymerkette unter Depolymerisation ein.

Das Thermogramm bei pH = 7 gleicht auf den ersten Blick dem unter sauren Bedingungen erhaltenen; neben einer leichten Verschiebung der Verlustmaxima liegt der Unterschied vor allen Dingen in der kleineren ersten Verluststufe von nur 24.2 % auf, die nicht allein auf die unter neutralen Bedingungen, unter denen die Polymethacrylsäure bereits als Natriumsalz vorliegt, nicht stattfindende Wassereliminierung aus der Carbonsäure von 2.7% zurückgeführt werden kann.

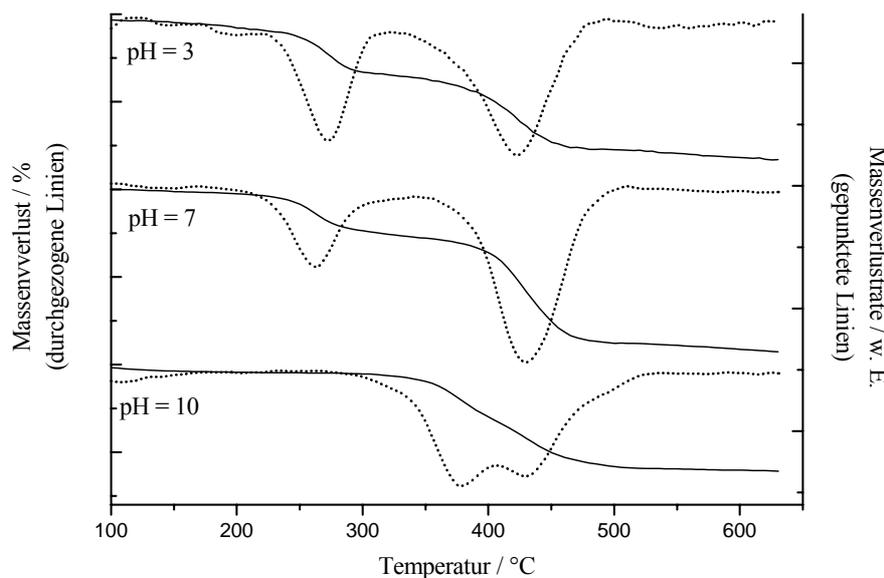


Abb. 5-13 thermogravimetrische Untersuchungen von $Ai_{42}S_{23}MAA_{35}$ bei drei verschiedenen pH-Werten; 10 K/min

Da weder PS noch PMAA bei Temperaturen unter 300 °C thermisch abbauen und die chemische Struktur des $P(DMAi \cdot HCl)$ -Blocks sich in diesem pH-Bereich nicht ändert, ist die einzige Erklärung dieser deutlich kleiner gewordenen Verluststufe eine thermische Stabilisierung aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkungen der beiden Polyelektrolytblöcke des Polymers am i.e.p. unter Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes. Daß die erste Verluststufe überhaupt beobachtet wird, liegt daran, daß einerseits $P(DMAi \cdot HCl)$ mit 42 mol-% im Vergleich zum Natriumsalz der Polymethacrylsäure mit 35 mol-% im Überschuß vorliegt, so daß 7 mol% des $P(DMAi \cdot HCl)$ auf jeden Fall unkomplexiert bleiben, andererseits ist eine 100%-ige Komplexbildung unwahrscheinlich, da es sich bei der Bildung von Polyelektrolytkomplexen um einen schnellen, kooperativen Prozeß handelt und aufgrund der Kettenkonformation nicht jede Monomereinheit der Kette einen Komplexbildungspartner findet. Auch eine unvollständige Deprotonierung der PMAA kann nicht ausgeschlossen werden, da es fast unmöglich ist, in THF/Wasser-Mischungen den pH-Wert exakt einzustellen.

Bei pH = 10 beobachtet man eine Zersetzung des Dreiblockcopolyampholyten erst ab 280 °C, was auf die wesentlich größere thermische Stabilität des deprotonierten PDMAi im Vergleich zum Hydrochlorid zurückzuführen ist. Die erste Stufe mit einem Verlustmaximum bei 378 °C wird auch bei TGA-Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Homo-PDMAi detektiert, ist also dem PDMAi zuzuordnen; in der zweiten Stufe mit dem Maximum bei 430 °C erfolgt die Decarboxylierung des PMAA sowie die Depolymerisation der Polymerkette.

Ein thermisch stabilisierter Polyelektrolytkomplex sollte sich auch in einer Verschiebung der entsprechenden Glasstufen der Polyelektrolytblöcke äußern. Vor der Diskussion der pH-Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen im Dreiblockcopolyampholyten

$\text{Al}_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$, sind einige allgemeine Bemerkungen zur Verschiebung von Glas Temperaturen bei Einführung ionischer Ladung in das entsprechende Polymer notwendig.

Zahlreiche Untersuchungen sowohl an Polymeren mit wenigen Ladungen²⁹⁻³³ als auch an vollständig ionisierten Polymeren^{34,35} mit einer Ladung in jeder Wiederholungseinheit zeigen, daß die Glasübergangstemperatur mit steigendem Anteil ionischer Ladung in der Kette zunimmt. Der Hauptgrund dafür ist, daß die Gegenionen als Vernetzungspunkte agieren und so die Mobilität der Kettensegmente reduzieren. Man findet Abhängigkeiten des Glaspunkts sowohl vom Ionisierungsgrad als auch von der Art der Ladung am Polymer sowie des niedermolekularen Gegenions³⁶. Die Zunahme der Glasübergangstemperaturen mit steigender Ionisierung erfolgt oftmals linear, solange keine zusätzlichen Effekte wie Wasserstoffbrücken o. ä.³⁵ berücksichtigt werden müssen. Obwohl quantitative Aussagen schwierig sind, ist die Änderung der Glas Temperaturen bei der Ionisierung um so größer, je niedriger der Glaspunkt des Ausgangspolymers ist^{32,37,40}. So verursacht die Einführung von 2-10 mol-% Natrium-methacrylat-Gruppen in Polystyrol³⁸ eine Erhöhung des Glaspunktes von 3.1 K/mol-%, während bei entsprechend modifizierten Polyethylenen³⁹ eine Steigerung um 5.7 K/mol-% beobachtet wird. Untersuchungen zu quaternisierten, aminhaltigen Polymeren existieren vor allem für Ionene; auch hier steigt der Glaspunkt linear mit der Anzahl ionischer Ladungen. Da Ionene in aller Regel hochkristalline Substanzen sind, werden die meisten Untersuchungen mit Weichmachern oder unter Zugabe von Lösungsmitteln durchgeführt und extrapoliert. Die so erhaltenen Ergebnisse differieren stark^{37,40} und sind deshalb nur bedingt aussagekräftig.

Abb. 5-14 zeigt die DSC-Heizkurven von $\text{Al}_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$ bei pH-Werten von 3, 7 und 11. Der gewählte Meßbereich übersteigt 160 °C nicht, da bei höheren Temperaturen im Laufe mehrerer Heizzyklen mit der Anhydridbildung der PMAA und der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Hydrochlorid des PDMAi gerechnet werden muß.

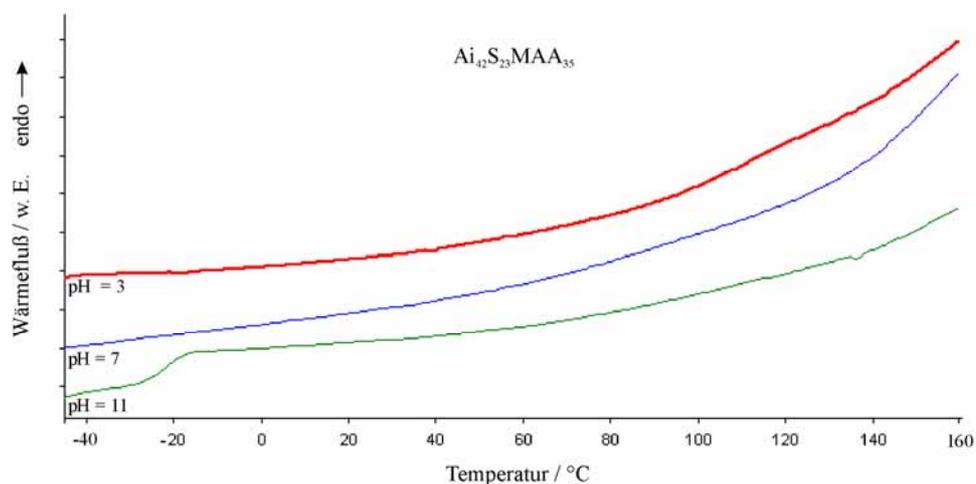


Abb. 5-14 DSC-Kurven von $\text{Al}_{42}\text{S}_{23}\text{MAA}_{35}$ (2. Heizen, 30 K/min)

Bei allen drei untersuchten pH-Werten erkennt man bei entsprechender Vergrößerung den Glasübergang des PS bei (auf 0 K/min extrapolierten) 102 °C. Der Glaspunkt des P(DMAi·HCl) wird im Temperaturbereich von –100 bis 160 °C nicht detektiert; die vollständige Ionisierung und die niedrige Glastemperatur des PDMAi von –30 °C können – wie oben dargelegt - durchaus dazu führen, daß er deutlich über 160 °C beträgt. Die DSC-Kurve bei einem pH-Wert von 11 zeigt deutlich den Glasübergang des PDMAi-Blocks bei –30 °C. Der Glaspunkt der Polymethacrylsäure liegt bei 228 °C⁴¹, der des Natriumsalzes bei 310 °C³⁹, beide können also nicht ohne Zersetzung des Dreiblockcopolyampholyten detektiert werden. Deshalb kann anhand der DSC-Messungen auch keine Aussage über die Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes unter anzunehmender zumindest partieller Mischbarkeit der beiden Polyelektrolytblöcke mit der damit verbundenen Verschiebung der Glasübergangstemperaturen gemacht werden.

5.3.2 Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Morphologien

Nachdem mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie und der Thermogravimetrie der Nachweis erbracht worden ist, daß am isoelektrischen Punkt ein in erster Linie auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhender Polyelektrolytkomplex gebildet wird, soll hier der Frage nachgegangen werden, ob durch die Wahl des pH-Werts die gebildete Morphologie beeinflusst werden kann. Im Unterschied zur Morphologiebildung unter sauren bzw. basischen Bedingungen ist am i.e.p. die Wechselwirkungsenthalpie der beiden Polyelektrolytblöcke aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen negativ, so daß eine Mischung der beiden Endblöcke erwartet werden kann.

Für TEM-Untersuchungen der Polymere sind Filme notwendig; aufgrund des komplexen Löslichkeitsverhaltens erweist sich diese Filmherstellung jedoch als schwierig und in vielen Fällen sogar als unmöglich. Filme aus THF/Wasser-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung können von allen „sauren“ P(DMAi·HCl)-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolyampholyten hergestellt werden. Allerdings können bei diesen durch langsames Abdampfen der Lösungsmittel erhaltenen Filme in keinem Fall Gleichgewichtsmorphologien erwartet werden; vielmehr führt das aufgrund seines höheren Dampfdrucks zuerst verdampfende THF dazu, daß das an THF verarmende Lösungsmittelgemisch für den PS-Block im Laufe des Filmbildungsprozesses ein immer schlechteres Lösungsmittel wird, so daß das hydrophobe PS weit vor den Polyelektrolytblöcken mizellar aus der Lösung ausfällt und damit in allen Fällen zu kinetisch kontrollierten, kugelartigen Morphologien führt. Filme aus „neutralen“ P(DMAi·HCl)-*b*-PS-*b*-P(MAANa)-Dreiblockcopolyampholyten sind nur in einigen wenigen Fällen möglich – oft fallen in den etwas konzentrierteren Lösungen (1-2.5 gew.-%) die Polymere bereits am isoelektrischen Punkt aus. Die Trocknung dieser Präzipitate liefert ein pulve-

riges, nicht filmfähiges Material. „Basische“ P(DMAi-*b*-PS-*b*-P(MAANa))-Dreiblockcopolyampholyte können in keinem Fall als Filme erhalten werden – unabhängig von einer Entfernung des niedermolekularen Elektrolyten Natriumchlorid entstehen spröde Materialien, aus denen keine Dünnschnitte für die TEM angefertigt werden können.

Die Herstellung schmelzgepresster Filme erweist sich ebenfalls als unmöglich. Da abhängig vom pH-Wert ein Block der Dreiblockcopolyampholyte immer als Salz vorliegt, kann das Material unterhalb seiner Zersetzungstemperatur nicht aufgeschmolzen werden.

Bei keinem der untersuchten Dreiblockcopolyampholyten können in der TEM drei Phasen unterschieden werden. Auch existiert kein Unterschied zwischen OsO₄- und RuO₄-kontrastierten Proben, außer daß die erhaltenen Aufnahmen mit Ru-Kontrastierung oftmals insgesamt dunkler erscheinen. Der Grund ist, daß bei den hier gezeigten Aufnahmen das PDMAi als Hydrochlorid vorliegt, dessen Doppelbindung aufgrund der positiven Ladung am Aminstickstoff so elektronenarm ist, daß es vom OsO₄-Dampf nicht angegriffen wird; auch reagiert RuO₄ nicht mit dem Stickstoff des Ammoniumsalzes. Abb. 5-15 zeigt am Beispiel von Ai₁₈S₆₁MAA₂₁ typische TEM-Aufnahmen der Dreiblockcopolyampholyte aus THF/Wasser bei pH = 4. Deutlich erkennt man kugelartige Strukturen, die sowohl mit OsO₄ als auch mit RuO₄ dunkel gefärbt sind. Es handelt sich hier um PS-Mizellen, die beim langsamen Abdampfen der Lösung frühzeitig gebildet werden und wegen des Glaspunktes des PS von 100 °C glasig erstarren, so daß eine spätere Umorientierung der Ketten durch Diffusion unmöglich ist.

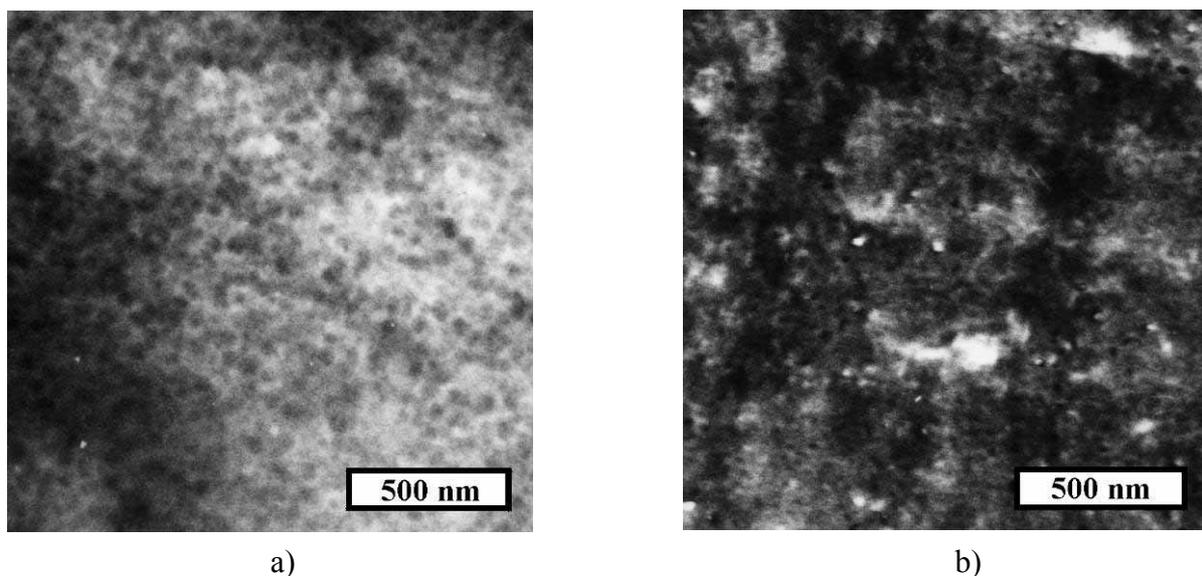


Abb. 5-15 Ai₁₈S₆₁MAA₂₁ aus Wasser/THF; pH = 4; a) OsO₄-kontrastiert, b) RuO₄-kontrastiert

Nicht in allen Fällen sind die Kugelmizellen so deutlich ausgeprägt wie in obigem Beispiel. In Abb. 5-16 sind Beispiele zweier Polymere aufgeführt, wo keine sphärischen Domänen erkennbar sind. Entweder verschmelzen die in Lösung gebildeten Kugelmizellen beim Eindampfen des Lösungsmittelgemisches zu unregelmäßigen Netzstrukturen, oder der PS-Block geliert direkt nach der Präzipitation aus der Lösung und verhindert so eine weitere Struktur- bildung.

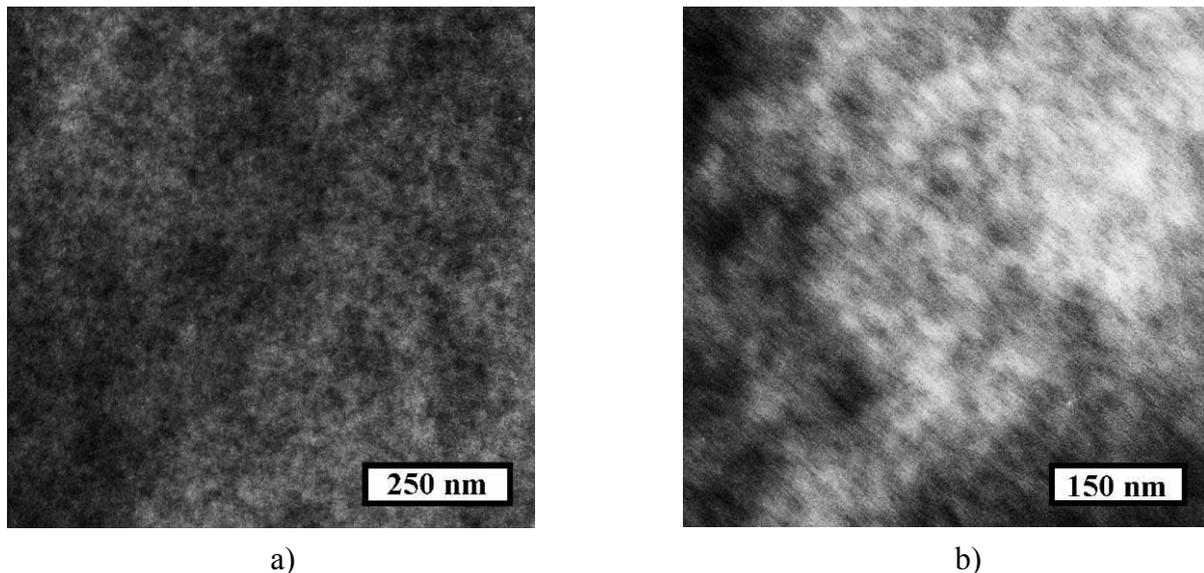


Abb. 5-16 a) $Ai_{29}S_{34}MAA_{37}$; b) $Ai_{44}S_{35}MAA_{21}$; $pH = 4$; beide RuO_4 -kontrastiert

Alle auf diese Art erhaltenen Morphologien sind das Ergebnis kinetisch kontrollierter Prozesse; wegen der stark unterschiedlichen Löslichkeiten der einzelnen Polymerblöcke kann keine Filmbildung aus einem für alle Komponenten ähnlich verträglichen Lösungsmittel realisiert werden. Ein nachträgliches Tempern der Filme oberhalb der Glastemperaturen der Komponenten, wie es zum Erhalt von Gleichgewichtsmorphologien notwendig wäre, ist ebenfalls nicht möglich, da die Glaspunkte teilweise über den Zersetzungstemperaturen liegen. Auch unkontrastierte Filme zeigen in der TEM aufgrund der kondensierten Chlorid-Gegenionen einen ausreichenden Elektronenkontrast; mit OsO_4 -kontrastierte Proben erscheinen durch die zusätzliche Anfärbung der PS-Phase klarer.

Das Studium der erwarteten pH-Abhängigkeit der Morphologien sowie die Überprüfung der Mischbarkeit der Polyelektrolytblöcke am i.e.p. mit Hilfe der TEM gelingt leider nicht, da es keine Möglichkeit gibt, Filme dieser Dreiblockcopolyampholyte bei verschiedenen pH-Werten unter thermodynamischer Kontrolle zu präparieren.

5.4 Synthese von (PDMAi)_q-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolymeren

Durch Änderung der Art der positiven Ladung an der Aminfunktion wird versucht, die Löslichkeit dieses Blocks, dessen Hydrochlorid sich nur in Wasser löst, etwas organophiler zu gestalten. Damit bei der Filmpräparation nicht auf ein Lösungsmittelgemisch zurückgegriffen werden muß, welches aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrucke seiner Komponenten im Laufe des Abdampfprozesses seine Zusammensetzung stark ändert, wird ein Quaternisierungsreagenz gesucht, das ein möglichst großes, weiches Gegenion mitbringt.

Die Wahl des Quaternisierungsreagenz fällt auf Trimethyloxonium-tetrafluorborat. Damit läßt sich die basische Aminfunktion von PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren ohne Schwierigkeiten methylieren und es besitzt gegenüber gängigeren Methylierungsmitteln wie Methyljodid oder Dimethylsulfat einige Vorteile. Das Methylierungsmittel muß nicht gereinigt werden und die Reaktion kann unter schonenden Bedingungen geführt werden; außerdem ist keine aufwendige Aufarbeitung des Reaktionsproduktes notwendig und das Gegenion Tetrafluorborat (BF_4^-) ist - vor allem im Vergleich mit Jodid - stabil, so daß keine Verfärbungen aufgrund oxidativer Prozesse befürchtet werden müssen. Der wesentliche Vorteil besteht allerdings darin, daß durch den Einsatz des Quaternisierungssalzes in 1.1-1.2-molarem Überschuß und bei nicht allzu rigorosem Ausschluß von Wasser und etwas längeren Reaktionszeiten neben der Quaternisierung auch die vollständige Hydrolyse des PtBMA eintritt. Dies liegt daran, daß das hochreaktive Trimethyloxonium-tetrafluorborat mit den Spuren an Wasser reagiert, die sich in der Reaktionslösung befinden, wodurch die Reaktionslösung schwach sauer wird. Diese Säure reicht aus, um die saure Esterverseifung des PtBMA zu katalysieren.

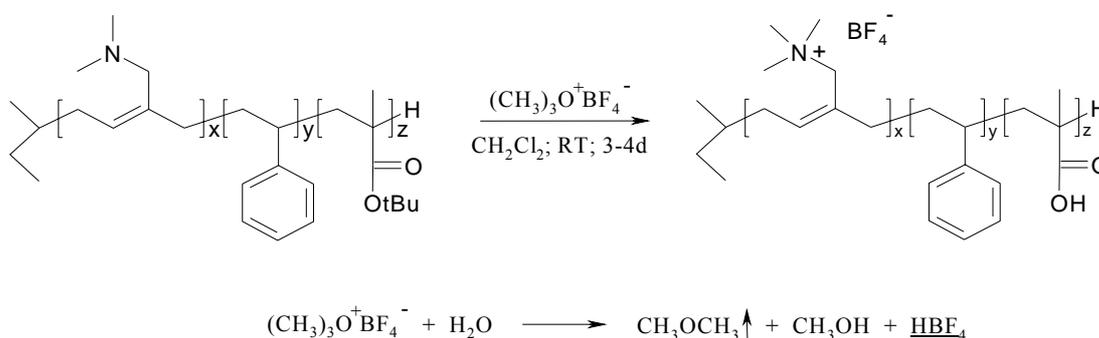


Abb. 5-17 Simultane Quaternisierung/Verseifung von PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren

Das quaternisierte Polymer fällt bereits nach Stunden gelartig aus der Reaktionslösung aus und kann aus n-Hexan umgefällt werden. Die Überprüfung der vollständigen Quaternisierung gelingt mit Hilfe der Elementaranalyse und der IR-Spektroskopie. Abb. 5-18 zeigt die IR-Spektren von $\text{Ai}_{31}\text{S}_{23}\text{T}_{46}$ vor und nach der Quaternisierung mit simultaner Verseifung.

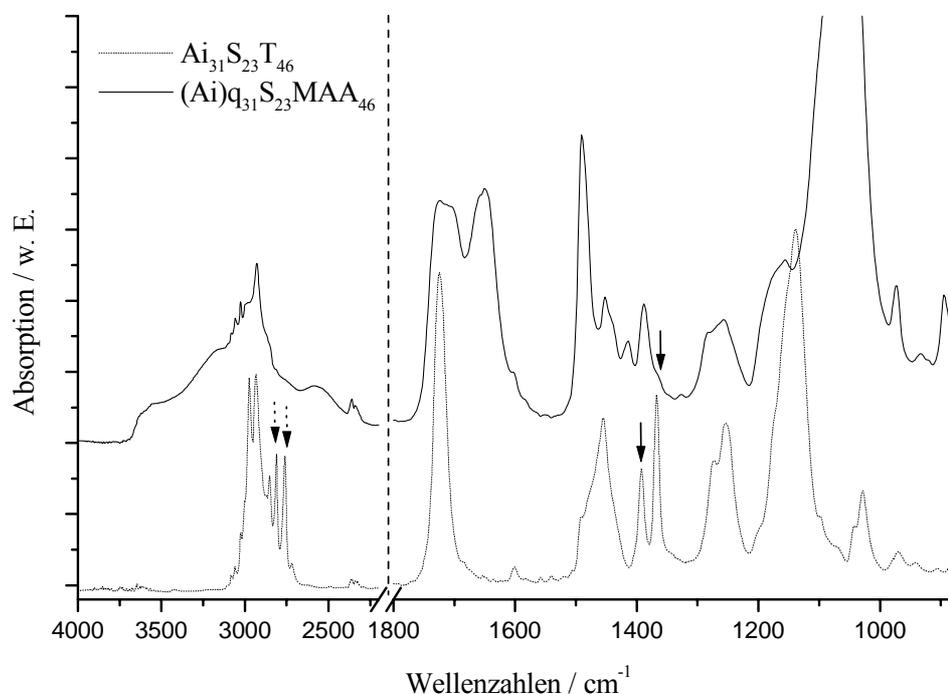


Abb. 5-18 FTIR-Spektren vor und nach der Quaternisierung/Verseifung von $\text{Ai}_{31}\text{S}_{23}\text{T}_{46}$

Den Grad der Quaternisierung der Aminfunktion kann man am besten am Verschwinden der N-CH₃- und N-CH₂-Valenzschwingungen bei 2760 und 2811 cm⁻¹ verfolgen. Die vollständige Verseifung erkennt man zuverlässig am Verschwinden der charakteristischen Doppelschwingung der *tert*-Butylgruppe des Esters bei 1394 und 1368 cm⁻¹ (siehe Pfeile).

Aus diesen (PDMAi)*q*-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolyampholyten können in Dimethylsulfoxid (DMSO) sehr viskose, leicht opaleszierende Lösungen hergestellt werden, aus denen durch langsames Eindampfen des DMSO im leichten Vakuum und einwöchigem Trocknen im Ölpumpenvakuum Filme hergestellt werden können. Natürlich wird auch bei diesem System eine Aggregation der Ketten in der Lösung erwartet; die Beschränkung auf ein Lösungsmittel bei der Filmpräparation gewährleistet aber immerhin, daß die Lösungsmittelgüte sich während des Filmbildungsprozesses für die einzelnen Komponenten nicht ändert.

Durch Zugabe wäßriger NaOH zu diesen Lösungen werden die Carboxylfunktionen der PMAA deprotoniert; es entsteht der entsprechende Polyelektrolytkomplex aus quaternisiertem Amin und Carboxylat, der sofort aus der Lösung ausfällt und nicht mehr gelöst werden kann, so daß von diesen Materialien keine Filme erhalten werden können.

Abb. 5-19 zeigt TEM-Aufnahmen der quaternisierten Dreiblockcopolyampholyte $(Ai)q_{44}S_{35}MAA_{21}$ und $(Ai)q_{29}S_{34}MAA_{37}$.

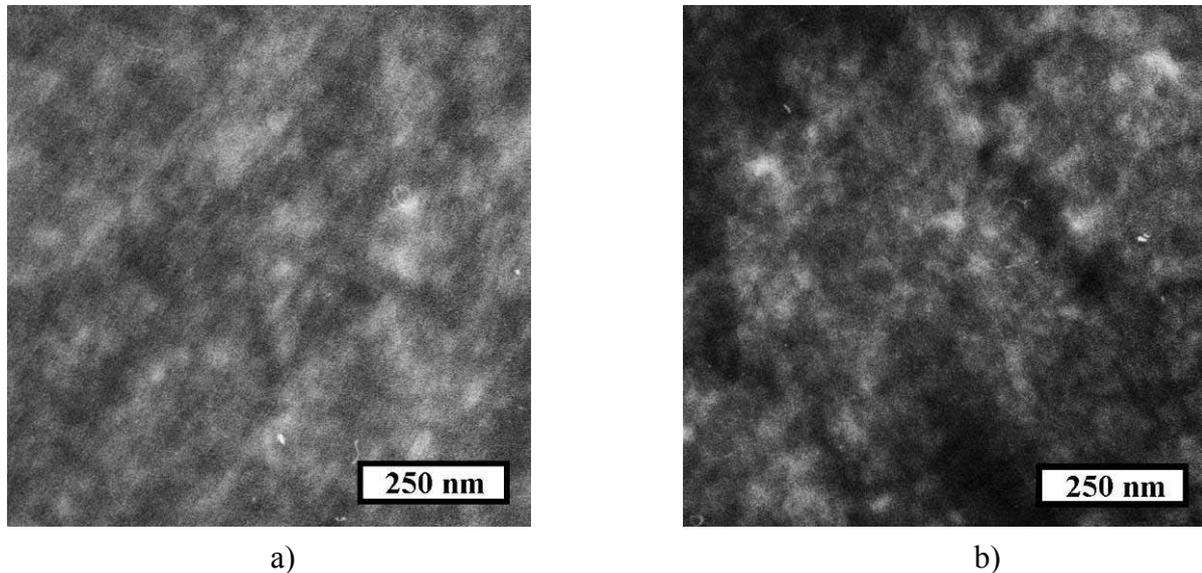


Abb. 5-19 TEM-Aufnahmen von a) $(Ai)q_{44}S_{35}MAA_{21}$; b) $(Ai)q_{29}S_{34}MAA_{37}$; OsO_4 -kontrastiert

Leider werden auch bei diesen aus DMSO präparierten Proben keine eindeutigen Morphologien erhalten. Die Aufnahmen ähneln den in Kap. 5.3.2 bei der Diskussion der $P(DMAi \cdot HCl)-b-PS-b-PMAA$ -Dreiblockcopolyampholyten vorgestellten und sind das Resultat einer kinetisch kontrollierten Phasenseparation.

Das Hauptproblem bei der Filmherstellung aus Lösung liegt also nicht in erster Linie an der Benutzung eines Lösungsmittelgemisches, sondern an den stark unverträglichen Blöcken der Dreiblockcopolyampholyte, die aufgrund ihres stark differierenden Lösungsverhalten in allen Lösungsmitteln Aggregate bilden und somit in der Lösung frühzeitig Strukturen vorbilden, die im Laufe des Eindampfprozesses bei steigender Viskosität der Lösung und den hohen Glasübergangstemperaturen eingefroren werden.

5.5 Zusammenfassung

Aus PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren können durch saure Esterverseifung in Dioxan bei 80 °C mit 10%-iger HCl sehr einfach PDMAi-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolyampholyte erhalten werden. Die Reaktionskontrolle mittels FT-IR-Spektroskopie zeigt, daß diese Hydrolysen in allen Fällen in etwa 6 Stunden abgeschlossen sind. 10 der 16 synthetisierten Dreiblockcopolymeren werden auf diese Art zu den entsprechenden Dreiblockcopolyampholyten umgesetzt; die Elementaranalyse bestätigt in allen Fällen Verseifungsgrade größer 91 %.

Die Eigenschaften dieser Materialien in Lösung können aufgrund des komplexen Löslichkeitsverhaltens nur in Gemischen aus Wasser und THF untersucht werden. Potentiometrische und konduktometrische Titrations mit wäßriger NaOH zeigen für alle Polymere zwei Umschlagspunkte; die Carbonsäurefunktionen der Polymethacrylsäure werden hierbei im pH-Bereich um 5.5 deprotoniert, am zweiten Umschlagspunkt bei etwa 9 erfolgt die Deprotonierung der schwächeren Säure, des P(DMAi·HCl). Am isoelektrischen Punkt liegt demzufolge ein Polyzwitterion vor, dessen elektrostatische Wechselwirkungen zur Ausbildung eines Polyelektrolytkomplexes führen. Zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens der Dreiblockcopolyampholyte im Wasser/THF-Lösungsmittelgemisch werden am Beispiel des Polymeren $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ pH-abhängige Untersuchungen mit dynamischer Lichtstreuung und Gefrierbruch durchgeführt. Mit DLS findet man bei allen untersuchten pH-Werten monodisperse Partikel; bei pH = 4 beträgt der hydrodynamische Radius 260 nm, bei den anderen pH-Werten (7, 9, 10.5) etwa 120 nm. Die Bestimmung des Trägheitsradius mit Hilfe der statischen Lichtstreuung erweist sich aufgrund der Größe der Aggregate als unmöglich. Gefrierbruchuntersuchungen der selben Lösungen bei pH-Werten von 4 und 11 deuten in beiden Fällen auf Vesikel mit einem ausgemessenen, maximalen Radius von etwa 120 nm. Die Diskrepanz der Aggregatgrößen vor allem im sauren Milieu zwischen DLS und Gefrierbruch wird im wesentlichen auf Gegenionencondensation zurückgeführt.

Untersuchungen der pH-abhängigen Materialeigenschaften im Feststoff mit FTIR-Spektroskopie bestätigen die Bildung eines Polyelektrolytkomplexes (PEK) am isoelektrischen Punkt. Mit Hilfe der Thermogravimetrie wird darüber hinaus eine thermische Stabilisierung des PEK gefunden. Die Frage, ob die am i.e.p. auftretende, negative Mischungsenthalpie aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Polyelektrolytblöcken zur Mischung dieser Blöcke führt, kann weder mit Hilfe der DSC, noch mittels Morphologiebetrachtungen in der TEM geklärt werden. Eine Detektion der Änderungen der Glastemperaturen aufgrund der Mischbarkeit der Endblöcke am i.e.p. erweist sich wegen der über den Zersetzungstemperaturen der einzelnen Komponenten liegenden Glasübergangstemperaturen als

unmöglich; die Ausbildung einer thermodynamisch stabilen Morphologie scheitert an unzulänglichen Möglichkeiten bei der Filmpräparation.

Die Aminfunktion des PDMAi-Blocks kann mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat methyliert werden; das weiche Gegenion BF_4^- gewährleistet die Löslichkeit in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO. In Gegenwart geringer Mengen Wasser und Einsatz des Methylierungsmittels im leichten Überschuß sowie etwas längeren Reaktionszeiten wird neben der Quaternisierung auch die vollständige Spaltung des *tert*-Butylesters des PtBMA zur Polymethacrylsäure erreicht. Der Umsatz dieser Reaktion kann mit FTIR-Spektroskopie verfolgt werden.

Dreiblockcopolyampholyte aus quaternisiertem PDMAi, PS und PMAA lösen sich in DMSO, die Präparation von Filmen für die TEM ist auf diesem Wege möglich. Auch hier wird die Ausbildung der Morphologien in den Filmen durch kinetische Prozesse während des Eindampfens der Lösung bestimmt, so daß keine thermodynamisch stabilen Morphologien erhalten werden.

Literatur

- ¹ Kocienski, P. J.; *Protecting Groups*, S. 125, Georg Thieme Verlag, New York 1994
- ² Bugner, D. E.; *Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 27(2), 57 (1986)
- ³ Long, T. E.; Allen, R. D., McGrath, J. E.; *Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 27(2), 54 (1986)
- ⁴ Desjardins, A.; van de Ven, T. G. M.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 25, 2412 (1992)
- ⁵ Ramireddy, C.; Tuzar, Z.; Prochaska, K.; Webber, S. E.; Munk, P.; *Macromolecules* 25, 2541 (1992)
- ⁶ Euranto, E. K. in: *The Chemistry of Functional Groups*, Patai, P. (ed.), Interscience Publishers, New York 1969
- ⁷ Gould, E. S.; *Mechanismen und Struktur in der organischen Chemie*, 2nd ed., S. 401, Verlag Chemie, Weinheim 1971
- ⁸ Ingold C. K.; *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed. S. 1129, Cornell University Press, Ithaca, New York 1969
- ⁹ March, J.; *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., S. 335, John Wiley & Sons, New York 1985
- ¹⁰ Hawke, J. G.; Stimson, V. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4676 (1956)
- ¹¹ Alfrey jr., T.; Fuoss, R. M.; Morawetz, H.; Pinner, H.; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 438 (1952)
- ¹² Alfrey jr., T.; Pinner, S. H.; *J. Polym. Sci.* 23, 533 (1957)
- ¹³ Patrickios, C. S.; Hertler, W. R.; Abbott, N. L.; Hatton, T. A.; *Macromolecules* 27, 930 (1994)
- ¹⁴ Patrickios, C. S.; Lowe, A. B.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.; *J. Polym. Sci.* A-36, 617 (1998)
- ¹⁵ Alfrey jr. T.; Moawetz, H.; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 436 (1952)
- ¹⁶ Katchalsky, A.; Miller, I. R.; *J. Polym. Sci.* 13, 57 (1954)
- ¹⁷ Kamachi, M.; Kurihara, M.; Stille, J. K.; *Macromolecules* 5, 161 (1972)
- ¹⁸ Briggs, N. P.; Budd, P. M.; Price, C.; *Eur. Polym. J.* 28, 739 (1992)
- ¹⁹ Giebel, E.; Stadler, R.; *Macromol. Chem. Phys.* 198, 1385 (1997)
- ²⁰ Katchalsky, A.; Spitnik, P.; *J. Polym. Sci.* 2, 432 (1947)
- ²¹ Mazur, J.; Silberberg, A.; Katchalsky, A.; *J. Polym. Sci.* 35, 43 (1959)
- ²² Jander, G.; Jahr, K. F.; Knoll, H.; *Maßanalyse*, Sammlung Götschen Band 8221, Walter de Gruyter, Berlin 1973
- ²³ Bergmeier, M.; Dissertation, Bayreuth, 1998
- ²⁴ Deamer, D. W.; Branton, D.; *Science* 15, 655 (1967)
- ²⁵ Bratož, S.; Hadži, D.; Sheppard, N.; *Spectrochimica Acta* 8, 249 (1956)
- ²⁶ Lee, J. Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M.; *Macromolecules* 21, 346 (1988)
- ²⁷ Lee, J. Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M.; *Macromolecules* 21, 954 (1988)
- ²⁸ Ho, B.-C.; Lee, Y.-D.; Chin, W.-K.; *J. Polym. Sci.* A-30, 2389 (1992)
- ²⁹ Fitzgerald, W. E.; Nielsen, L. E.; *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 282, 137 (1964)
- ³⁰ Otocka, E. P.; Eirich, F. R.; *J. Polym. Sci.*, A-2, 6, 921 (1968)
- ³¹ Matsuura, H.; Eisenberg, A.; *J. Polym. Sci.* B-14, 1201 (1976)
- ³² Jérôme, R.; Horrion, J.; Fayt, R.; Teyssié, P.; *Macromolecules* 17, 2447 (1984)
- ³³ Mattera jr., V. D.; Risen jr., W. M.; *J. Polym. Sci.* B-24, 753 (1986)
- ³⁴ Eisenberg, A.; Farb, H.; Cool, L. G.; *J. Polym. Sci.* A-2, 4, 855 (1966)
- ³⁵ Eisenberg, A.; Matura, H.; Yokoyama, T.; *J. Polym. Sci.* A-2, 9, 2131 (1971)

- ³⁶ Holliday, L.; *Ionic Polymers*, S. 35, Applied Science Publishers Ltd., London 1975
- ³⁷ Eisenberg, A.; *Macromolecules* 4, 125 (1974)
- ³⁸ Eisenberg, A. Navratil, M.; *Macromolecules* 7, 90 (1974)
- ³⁹ Otocka, E. P.; Kwei, T. K.; *Macromolecules* 1, 401 (1968)
- ⁴⁰ Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L. (eds.); *Ionomers*, Blackie Academic & Professional, London 1997
- ⁴¹ Razinskaya, I. N.; Kharitonova, N. E.; Shtarkman, B. P.; *Vyskomol. Soedin* B 11, 892 (1969)

6 Experimenteller Teil

6.1 Synthese von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren

6.1.1 Darstellung von 1-Brom-3-brommethylbut-2-en (Stufe 1)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Tieftemperatur-Innenthermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer werden 408 g (6 mol) Isopren (p. a., Fluka) vorgelegt und im Aceton/Trockeneisbad auf -40 - -50 °C abgekühlt. 960 g (6 mol) Brom (p. a., Merck) werden innerhalb von ca. 3 h unter ständigem Rühren zugetropft, wobei die Temperatur -25 °C nicht übersteigen sollte. Die Bromierung verläuft quantitativ; das gewünschte 1-Brom-3-brommethylbut-2-en macht etwa 70% d. Th. des entstehenden, gelben Isomerenmischungs aus, welches ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt werden kann.

Sdp.: 35-40 °C (3 mbar)

6.1.2 Darstellung von 2-Brommethyl-1,3-butadien (Stufe 2)

In einem 1 l-Einhalskolben mit Vigreuxkolonne (ca. 30 cm), Liebigkühler und Magnetrührer werden 342g (1,5 mol) Stufe 1 und 269g (2,1 mol) 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (*DMPU*) (p. a., Merck) vorgelegt. Unter heftigem Rühren wird bei einem angelegten Druck von 80-100 mbar auf ca. 160 °C erhitzt; ab 120 °C beginnt eine hellgelbe Flüssigkeit überzudestillieren und die Reaktionsmischung färbt sich langsam dunkel. Die Reaktion ist beendet, wenn kein weiteres Produkt mehr destilliert. Die Gesamtausbeute beträgt 50% d. Th.; das gewünschte 2-Brommethyl-1,3-butadien ist im erhaltenen Isomerenmischungs zu etwa 40% enthalten; dieses kann ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Stufe eingesetzt werden.

Sdp.: 50 - 70 °C (100 mbar), Lit.: 35-37 °C (27 mm)

6.1.3 Darstellung von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (Stufe 3)

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Thermometer und Magnetrührer werden 368g (2,5 mol) Stufe 2 (etwa 1 mol 2-Brommethyl-1,3-butadien) vorgelegt und im Eisbad auf 5 °C gekühlt. 300 ml einer 40%-igen, wäßrigen Dimethylamin-Lösung (2,5 mol Dimethylamin) (p. a., Fluka) werden so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 15 °C steigt. Zur Produktreinigung wird mindestens zweimal Säure-Base-extrahiert, wobei die wäßrigen Phasen mit Ether gewaschen werden. Alle organischen Phasen werden gesammelt, über

Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Sdp.: 45 °C (87 mbar)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.34 (dd, 1H; H₂C=CH), 5.37 (d, 1H; HCH=CH trans), 5.10, 5.08 (ds, 2H; H₂C=C-CH₂), 5.05 (d, 1H; HCH=CH cis), 2.98 (s, 2H; H₂C-N), 2.17 (s, 6H; N(CH₃)₂)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.1 (CH₂=C-CH₂), 137.5 (CH₂=CH), 117.8 (CH₂=C-CH₂), 114.3 (CH₂=CH), 58.0 (CH₂-N), 43.5 (CH₂-N(CH₃)₂)

6.2 Reinigung der Monomere und Lösungsmittel

Das im folgenden verwendete Schutzgas ist Stickstoff der Reinheitsklasse 5.3, der zur weiteren Trocknung sowie zur Entfernung von Sauerstoffresten über eine Hydrosorb[®] und eine Oxisorb[®] Säule der Firma Messer Griesheim geleitet wird. Nicht weiter spezifizierte Lösungsmittel besitzen technische Reinheit, anderenfalls ist der Reinheitsgrad angegeben.

6.2.1 Reinigung von Toluol und THF

300 ml Toluol (p.a., Merck) werden zweimal an der Hochvakuumlínie entgast, anschließend auf getrocknetes Dibutylmagnesium (20 ml einer 1 M Lösung in Heptan, Aldrich) kondensiert und unter Schutzgas mehrere Stunden gerührt. Von dort wird es zur Verwendung in eine Glasampulle kondensiert.

100 ml THF (p.a., Merck) werden ebenfalls zweimal im 250ml-Schlenkkolben im Hochvakuum entgast, danach wird unter Schutzgas *sec*-Butyllithium zugegeben (ca. 5 ml einer 1.3 M Lösung in Cyclohexan/Hexan, p. a., Acros), was zur sofortigen Gelbfärbung des THF führt. Wenn die Farbe nach mehrstündigem Rühren völlig verschwunden ist, wird das THF in eine Glasampulle kondensiert und kann so direkt für die anionische Polymerisation verwendet werden.

6.2.2 Reinigung der Monomere

20 ml 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren werden im Hochvakuum zweimal entgast, danach auf getrocknetes Dibutylmagnesium (4 ml einer 1 M Lösung in Heptan, p. a., Aldrich; Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt) kondensiert und mind. 30 min gerührt. Die sofort entstehende starke Gelbfärbung zeigt die vollständige Befreiung von protischen Verunreinigungen an. Anschließend wird das DMAi zum weiteren Gebrauch in eine Glasampulle kondensiert

Styrol (techn., BASF) wird analog zu 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren gereinigt.

50 ml *tert*-Butylmethacrylat (techn., BASF) werden an der Hochvakuumlinie dreimal entgast, anschließend auf getrocknetes Triethylaluminium (5 ml einer 1 M Lösung in Heptan, p. a., Aldrich, Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt) kondensiert und sofort nach Ausbildung der grünlich-gelben Färbung, welche die vollständige Trocknung anzeigt, in die vorbereitete Glasampulle kondensiert. Eine Erwärmung der Monomerlösung auf mehr als 20 °C ist hierbei strikt zu vermeiden, da sonst - genau wie bei zu langem Rühren über Triethylaluminium - die thermisch initiierte radikalische Polymerisation einsetzt.

6.2.3 *sec*-Butyllithium

Sec-Butyllithium (1,3 M Lösung in Cyclohexan/Hexan, p. a., Acros) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.3 Polymerisationen

6.3.1 Synthese von Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isopren]

In einem 1 l-Rührautoklaven (Büchi) werden über Glasampullen die gewünschten Mengen an gereinigtem und entgastem Toluol und 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (i.a. nicht mehr als 10%ige Lösung) eingebracht und auf -40 °C abgekühlt. Die berechnete Menge *sec*-Butyllithium wird im Stickstoffgegenstrom mit einer 1 ml-Spritze über eine lange Kanüle zugegeben. Nach 40-50 min wird die Reaktion durch Zugabe von 1 ml entgastem Methanol (p. a., Merck) abgebrochen. Die Polymerlösung wird mit Stabilisator (2,6-Di-*tert*-butyl-*para*-cresol) versetzt und in der 10-fachen Menge Aceton gefällt. Durch zweimaliges Lösen in THF (p.a., Merck) und Fällen in der 10-fachen Menge Aceton wird das Polymer gereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.33 (b, 1H; CH=C), 2.84 (b, 2H; H₂C-N trans), 2.74 (b, 2H; H₂C-N cis), 2.17 (b, 6H; N(CH₃)₂ und 2H; CH₂-CH=C und 2H; CH₂-C=CH)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136.07 (C=CH), 128.34 (C=CH), 58.38 (CH₂-N), 45.43 (N(CH₃)₂), 35.70 (CH₂C=CH), 26.45 (CH₂-CH=C)

6.3.2 Synthese der PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymeren

Dreiblockcopolymeren werden in Chargen von 20-30 g hergestellt. In einen 1 l-Rührautoklaven (Büchi) werden über Glasampullen 300 ml Toluol und die gewünschte Menge 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren eingebracht und genauso polymerisiert wie unter

6.3.1 beschrieben. Nach 50 min wird die Reaktionslösung auf -65 °C abgekühlt, es werden ca. 100 ml THF zugegeben und nach erneutem Abkühlen auf -65 °C die gewünschte Menge Styrol, das in 5 bis 6 Stunden polymerisiert wird. Bei -65 °C wird dann die gewünschte Menge *tert*-Butylmethacrylat zugegeben und 15-20 Minuten polymerisiert. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 1 ml entgastem Methanol (p.a., Merck) abgebrochen. Die Polymerlösung wird mit Stabilisator (2,6-Di-*tert*-butyl-*para*-cresol) versetzt, am Rotationsverdampfer schonend auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengt und in der 10-fachen Menge Methanol/Wasser gefällt. Durch zweimaliges Lösen in THF (p.a., Merck) und Fällern in der 10-fachen Menge Methanol/Wasser wird das Dreiblockcopolymer gereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet.

6.4 Verseifung

In einem 250ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer werden 3g PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymer unter Zugabe einer Spatelspitze Stabilisator (2,6-Di-*tert*-butyl-*para*-cresol) in 100 ml 1,4-Dioxan (p.a., Merck) gelöst und auf 80 °C erhitzt. Dann werden 5ml einer 10%-igen wäßrigen HCl-Lösung (p.a., Merck) zügig zugegeben, wobei sich die Lösung sofort milchig trübt. Nach 8-10 h Reaktionszeit wird die Lösung abgekühlt, das Polymer in kaltem n-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen P(DMAi*HCl)-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolymer sind äußerst hygroskopisch.

6.5 Quaternisierung und Verseifung

In einem 100 ml Kolben mit Magnetrührer wird 1 g PDMAi-*b*-PS-*b*-PtBMA-Dreiblockcopolymer in 50-60 ml Dichlormethan (p.a., Merck) gelöst. Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (p.a., Aldrich) wird in 1.1-1.2-molarem Überschuß bezogen auf die Menge an PDMAi zugesetzt und die Lösung ca. 48 h bei Raumtemperatur gerührt; nach einigen Stunden bereits bildet sich aus der ursprünglichen Lösung ein zähes Gel. Nach beendeter Reaktion wird das Polymer in n-Hexan gefällt oder das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, zur Entfernung von Salzresten mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.6 Geräte und Methoden

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden mit einem AC 250-Spektrometer der Firma BRUKER (250 MHz) in Chloroform-d, Dimethylsulfoxid-d₆, D₂O, THF-d₈ oder DMF-d₇ (alle von Deutero GmbH) aufgenommen. Die Probenkonzentrationen betragen 25 -70 mg/ml, als interner Standard dient in allen Fällen Tetramethylsilan, die Meßtemperatur beträgt stets 298K. Folgende Abkürzungen werden zur Charakterisierung der Signale verwendet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplet), q (Quadruplett), dd (Duplett von Dupletts), b (breites Signal), m (nicht aufgelöste oder überlappende Signale).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (62.9 MHz) werden mit einem AC 250-Spektrometer der Firma BRUKER unter ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen. Die Probenkonzentrationen betragen 120 - 250 mg/ml; Die verwendeten Lösungsmittel, Meßtemperatur und Signalbezeichnung sind analog zur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

IR-Spektren werden mit einem FTIR-Spektrometer Equinox 55/S der Firma Bruker aufgenommen. Unverseifte Polymerproben werden dabei als ca. 1%ige Chloroformlösung auf NaCl- oder KBr-Fenstern eingedampft. Wasserlösliche Proben werden auf CaF₂-Fenstern vermessen. Alle unlöslichen Proben werden mit der Schwingmühle oder mit Hilfe einer kleinen Feile fein gemahlen und als KBr-Pressling untersucht.

Für die **Gelpermeationschromatographie (GPC)** werden 2 mg Polymer in 1 ml THF (mit Toluol als internem Standard) gelöst und über einen 0.45 μm -Filter mit Tetrafluorethylen-Membran filtriert. Die Proben werden an einer GPC-Anlage der Firma Waters in THF (p.a., Merck) bei einer Flußrate von 1 ml/min vermessen. Die verwendeten Säulen (SDV-Gel, PSS) aus vernetztem Polystyrol besitzen Porengrößen von 10⁵, 10⁴, 10³ und 100 Å und eine Partikelgröße von 5 μm . Die Säulen auf Polyesterbasis (Gr_{am}-Säulen, PSS) haben Porengrößen von 100, 3*10³ und 10⁴ Å bei einem Partikeldurchmesser von 10 μm . Zur Detektion wird ein RI-Detektor (Waters 410) und ein Photodiodenarray-Detektor (Waters 996) bei einer Wellenlänge von 254 nm eingesetzt. Die Eichung erfolgt mit engverteilten Polystyrolstandards.

Mit Hilfe der **Membranosmetrie (MO)** (Osmomat 090 der Firma Gonotec) werden die Molekulargewichte der ABC-Dreiblockcopolymere bestimmt. Hierzu werden die Polymere zweimal aus THF (p.a., Merck) in Wasser umgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Gemessen wird mit einer Membran aus regenerierter Zellulose (Cut-Off-Molekulargewicht: 20000 Dalton) in Toluol (p.a., Merck) bei fünf verschiedenen Konzentrationen im Bereich zwischen 0.4 und 1.2 g Polymer/100ml Toluol bei 35 °C. Für alle vermessenen Lösungen

können innerhalb kurzer Zeit stabile Werte für den osmotischen Druck erhalten werden. Die lineare Extrapolation der Auftragung des reduzierten osmotischen Drucks gegen die Konzentration ergibt in allen Fällen Korrelationskoeffizienten $R^2 > 0.99$. Die so gemessenen zahlenmittleren Molekulargewichte M_n liegen zwischen 40 und 148 kg/mol.

Differentielle Wärmeflußkalorimetrie (DSC) wird an einem Perkin Elmer DSC-7 und an einem Perkin Elmer Pyris 1 Gerät mit 50 μ l Aluminium-Pfännchen gemessen. Geeicht wird mit Chloroform und Indium. Glasübergänge (T_g) werden aus den Wendepunkten der Meßkurven ermittelt und Messungen bei 20, 30 und 40 K/min auf die Heizrate 0 K/min extrapoliert. Schmelz- (T_m) und Kristallisationstemperaturen (T_c) werden aus den Peakmaxima bestimmt.

Mit der **Rheologie** wird versucht, Glasübergangstemperaturen von Polystyrol und Poly[*tert*-butylmethacrylat] zu differenzieren, die in der DSC nicht unterschieden werden können. Gemessen wird an einer ARES der Firma Rheometrics mit 25 mm Platte-Platte (Edelstahl) Geometrie im linear-viskoelastischen Bereich unter Stickstoff. Es werden temperaturabhängige Messungen im Bereich zwischen 80 und 150 °C bei einer Heizrate von 1 K/min und einer Frequenz von 1 rad/sec durchgeführt. Vor den Messungen wird die etwa 1 mm dicke Probe bei 140 °C aufgeschmolzen, um einen guten Plattenkontakt zu gewährleisten.

Mit Hilfe der **Thermogravimetrie (TGA)** wird die thermische Stabilität der Polymere untersucht. Verwendet wird ein STA 409 mit Data Aquisition System 414/1 der Firma Netzsch mit Tiegel aus Aluminiumoxid und Kaolinstandard. Alle Messungen werden im Stickstoffstrom (75 ml/min) von 50 - 650 °C und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Polarisationsmikroskopie wird mit einem Polarisationsmikroskop Orthoplan II Pol BK der Firma Leitz mit Kameraaufsatz MPS 11 der Firma Wild und externem Belichtungsmesser MPS 14 betrieben. Zur Untersuchung der teilkristallinen Polymere werden einige Tropfen einer 5%igen Lösung in Chloroform (p.a., Merck) durch einen 0.45 μ m-Filter weitgehend von Staub befreit, auf dem Objektträger eingedampft, auf einem Mettler FP82HT Heiztisch isotherm kristallisiert und unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Die Sphärolithbildung wird mit der aufgesetzten Kamera dokumentiert.

Zur **Filmpräparation** für die TEM werden 200 mg Polymer im gewünschten Lösungsmittel gelöst. Die etwa 15-20%igen Lösungen werden über 0.45 μ m Filter in Schnappdeckelgläser mit einem Radius von 1.5 cm filtriert und im Exsikkator langsam eingedampft.

Die Herstellung von Filmen für die Röntgendiffraktometrie, sowie für rheologische Untersuchungen erfolgt in ähnlicher Weise. Etwa 750 mg Polymer werden genauso gelöst, filtriert und die Lösungen in Teflonschalen mit einem Durchmesser von 3 cm im Exsikkator langsam

eingedampft. Anschließend werden die Filme in beiden Fällen zur Entfernung letzter Reste Lösungsmittel 1-3 Tage im Ölpumpenvakuum nachgetrocknet.

Die **Dialyse** der in Wasser/THF gelösten P(DMAi*HCl)-*b*-PS-*b*-PMAA-Dreiblockcopolyelektrolyte erfolgt in Dialyseschläuchen (Ø: 4,5 cm) der Firma Medicell aus regenerierter Zellulose mit einer Durchlässigkeit bis zu einem Molekulargewicht von 12000 - 14000 Dalton (24 Å Porendurchmesser). Ca. 0.1gew%-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 MΩ/cm) dialysiert, wobei das Wasser täglich gewechselt wird. Der Fortgang der Dialyse wird über die abnehmende Chloridionenkonzentration im Wasser verfolgt. Zur Analyse wird der Chlorid-Ionen-Test Aquaquant der Firma Merck (bestimmt Cl⁻-Konzentrationen zwischen 5 und 300 mg/l) verwendet. Die Dialyse ist vollständig, wenn kein THF-Geruch mehr wahrzunehmen ist und die Konzentration an Chlorid-Ionen auf 5 mg/l gesunken ist. Bei höher konzentrierten Lösungen kann das THF nicht herausdialysiert werden ohne daß das Polymer aus der Lösung ausfällt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird an einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma Zeiss mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV betrieben. Alle gezeigten Aufnahmen sind im Hellfeldmodus photographiert. Etwa 50 Å dicke Schnitte werden an einem Ultracut E Ultramikrotom der Firma Reichert angefertigt. Harte Proben werden dabei bei Raumtemperatur geschnitten und auf Wasser gespreitet. Bei weichen Proben wird das Mikrotom auf etwa -60 °C abgekühlt, diese Proben werden trocken geschnitten, genauso Proben, die sich in Wasser lösen. Zur Aufnahme der dünnen Schnitte werden in allen Fällen Goldgrids verwendet. Für die Kontrastierung mit Osmium wird das Grid durch Zugabe eines kleinen Kristalls OsO₄ 60 sec im Membranpumpenvakuum im OsO₄-Dampf gehalten. Die Kontrastierung der dünnen Polymerfilme auf den Grids mit Ruthenium erfolgt im Exsikkator, indem Natriumhypochloridlösung auf RuCl₃ getropft wird, wodurch in situ das leicht flüchtige RuO₄ gebildet wird. Nach 30 min im RuO₄-Dampf wird die Lösung durch Zugabe einer gesättigten Natriumhydrogensulfatlösung vernichtet.

Mit Hilfe des **Gefrierbruchs** werden Polyelektrolytlösungen präpariert und unter dem Elektronenmikroskop charakterisiert. Ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit wird dazu zwischen zwei dünne, mit Schwefelsäure gereinigte Kupferträger gegeben, in flüssigem Propan bei 90 K schockgefroren und in flüssigem Stickstoff in den Probenhalter eingesetzt. Die Probe wird bei 90 K in die Gefrierbruchanlage (BAF 400 Freeze Etching System der Firma BALZERS) eingeschleust. Mit Hilfe der Doppelbruchtechnik (Sandwichtechnik) werden die Kupferträger im Hochvakuum durch einen mechanischen Stoß auseinandergebrochen. Zur Erzeugung der Kontrastschicht werden die Bruchflächen im Winkel von 45° zur Bruch-

fläche mit einer ca. 2 nm dicken Schicht Platin bedampft. Anschließend wird Kohlenstoff als Stützschiicht senkrecht zur Bruchfläche in einer Schichtdicke von ca. 20 nm aufgedampft. Die so präparierten Repliken werden mit Wasser von den Kupferträgern geschwemmt, mit einem Grid aufgenommen und mit einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma ZEISS im Hellfeldmodus untersucht.

Zur **Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)** wird ein D 8 Advance Vollschutzgerät der Firma Bruker AXS mit Röntgengenerator Kristalloflex K 760 verwendet. Bei der benutzten Strahlung handelt es sich um Nickel-gefilterte Cu K_{α} -Strahlung. Die Messung erfolgt in Reflexion auf einem horizontalen Probenhalter mit Theta-Theta-Geometrie und Soller-Spalt; gemessen wird im Winkelintervall $5^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$ bei einer Kathodenspannung von 40 KV und einer -stromstärke von 40 mA bei Raumtemperatur.

Zur **Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)** wird ein Bruker AXS Nanostar Vollschutzgerät mit Röntgengenerator Kristalloflex K 760 zur Erzeugung von (nickelgefilterter, mit Goebel-Spiegeln justierter) Cu K_{α} -Strahlung (40 kV, 40 mA) und 2D-Detektor verwendet. Gemessen wird im Winkelintervall von $0.15^{\circ} < 2\theta < 4.50^{\circ}$. Der extra gemessene Beam-Stop wird nach der Messung vom Diffraktogramm subtrahiert. Die Messungen erfolgen in Transmission im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur; verwendet werden etwa 1mm dicke Filme des Probenmaterials.

Statische (SLS) und dynamische (DLS) Lichtstreuung wird an einer Anlage mit einem StabiliteTM 2060-Ils Kr-Laser (647.1 nm) der Firma Spectra-Physics, einem Goniometer Sp-86 von ALV und einem ALV 3000 digital Strukturator/Korrelator bei Raumtemperatur gemessen. Die Konzentration der Polymerlösungen beträgt bei den unverseiften Dreiblock-copolymeren stets 5.0 g/l, bei den verseiften Blöcken wird aufgrund der wesentlich erhöhten Streuintensität bei Konzentrationen von 0.1 g/l gemessen. Alle Lösungen werden über 0.2 μ m-Filter der Firma Millipore dreifach filtriert.

Die **Rasterkraftmikroskopie (AFM)** wird an einem Mikroskop Dimension 3100 von Digital Instruments im ‚tapping-mode‘ durchgeführt. Dazu wird die 5%-ige Lösung in Chloroform über einen 0.45 μ m Filter filtriert und auf einem Objektträger für die Mikroskopie eingedampft. Außer dem Höhenprofil werden auch die Amplitude und die Phase der schwingenden Mikroskopspitze aufgenommen.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Homo- und Blockcopolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren (IUPAC: *N,N*-Dimethyl-2-methylen-3-buten-1-amin), einem relativ neuen und wenig untersuchten Monomer, das anionisch polymerisiert werden kann und dessen tertiäre Aminfunktion interessante Eigenschaften verspricht sowie die Möglichkeit polymeranaloger Modifizierungen bietet.

Die lithiumorganyl-initiierte, anionische Polymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren in Toluol liefert Polymerisate ungewöhnlich hoher Regio- und Stereoregularität. So zeigen Polymere mit Molekulargewichten von mindestens 25 kg/mol eine Mikrostruktur, die zu 95 % aus 4,1-trans verknüpften Monomereinheiten besteht. Anhand von Untersuchungen zur Reaktionskinetik und aufgrund der in der GPC gefundenen, hohen Polydispersitätsindizes zwischen 1.2 und 1.4 kann auf einen komplexen Additionsmechanismus geschlossen werden, an dem unterschiedlich stark assoziierte Spezies beteiligt sind.

Auf diese Weise synthetisierte Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene] sind teilkristallin mit einem Glaspunkt bei -30 °C und einem breiten Schmelzintervall bei 70 °C . In DSC, Röntgen und polarisationsmikroskopischen Untersuchungen werden zwei unterschiedliche Kristallmodifikationen nachgewiesen. Dabei ist die hier beobachtete Polymorphie der des strukturverwandten trans-Polyisoprens sehr ähnlich.

Mit Hilfe der sequentiellen anionischen Polymerisation werden 16 Dreiblockcopolymere aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren, Styrol und *tert*-Butylmethacrylat mit verschiedenen Zusammensetzungen und Molekulargewichten hergestellt. Die Polydispersitätsindizes dieser Dreiblockcopolymere sind aufgrund einer breiteren Molmassenverteilung des PDMAi-Blocks sowie aufgrund des langsamen Wechsels von PDMAi auf Polystyrol mit 1.23 bis 1.65 für die anionische Polymerisation relativ breit.

DSC-Untersuchungen dieser Systeme zeigen in allen Fällen die vollständige Mikrophasenseparation des PDMAi-Blocks; die zur Beurteilung einer vorliegenden Phasenseparation notwendige Auflösung der dicht beieinander liegenden Glasübergangstemperaturen des PS und des PtBMA gelingt weder mit wärmeflußkalorimetrischen noch mit rheologischen Methoden. Das PDMAi kristallisiert in allen Blockcopolymeren mit mehr als 12 vol.-% PDMAi, sofern die Probenpräparation aus Lösung erfolgt; auch hier wird Polymorphie

beobachtet. Eine Probenpräparation aus der Schmelze verhindert die Kristallisation des PDMAi-Blocks infolge der konformativen Restriktionen des glasigen Nachbarblocks aus Polystyrol.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eine Vielfalt interessanter Morphologien, deren Interpretation durch eine geringe Fernordnung und die vergleichsweise hohen Polydispersitäten oftmals erschwert wird. Aufgrund der relativ geringen Unverträglichkeiten zwischen PS und PtBMA im Vergleich zu PDMAi werden in einem weiten Zusammensetzungsbereich Kern-Schale-Strukturen beobachtet, wobei PtBMA den Kern und PS die Schale der in einer PDMAi-Matrix dispergierten Phase bildet.

Die quantitative Hydrolyse der oben beschriebenen Dreiblockcopolymeren führt zu Dreiblockcopolyampholyten aus basischem Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isopren], hydrophobem Polystyrol und saurer Polymethacrylsäure. Titrations der vollständig protonierten Systeme zeigen zwei Äquivalenzpunkte; analog zu niedermolekularen Aminosäuren erfolgt die Deprotonierung der Carboxylgruppen vor der Deprotonierung des Aminhydrochlorids. Am isoelektrischen Punkt kommt es aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkungen des hier vorliegenden Polyzwitterions zur Ausbildung eines thermisch stabilisierten Polyelektrolytkomplexes. pH-abhängige Untersuchungen zum Aggregationsverhalten in Lösung am Beispiel von $Ai_{57}S_{11}MAA_{32}$ mit Gefrierbruch und dynamischer Lichtstreuung zeigen sowohl bei einem pH-Wert von 4, als auch im basischen Milieu monodisperse Vesikel. Ob die infolge der starken, elektrostatischen Wechselwirkungen am isoelektrischen Punkt zu erwartende, negative Mischungsenthalpie der beiden Polyelektrolytendblöcke deren Mischbarkeit zu induzieren vermag, kann leider nicht eindeutig geklärt werden.

Die Methylierung der Aminfunktion des Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprens] mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat und die bei geeigneter Reaktionsführung gleichzeitig stattfindende vollständige Hydrolyse des Poly(*tert*-butylmethacrylats) ermöglicht die Synthese von Dreiblockcopolyampholyten mit quaternisiertem Aminblock.

8. Summary

The present work focuses on the homo- and block copolymerization of 5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene (IUPAC: *N,N*-dimethyl-2-methylene-3-butene-1-amine), a comparatively new and up to date rarely investigated monomer. 5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene can be polymerized following anionic polymerization techniques and the polar tertiary amine functionality besides promising interesting properties can serve as a site for further chemical modification.

Through the alkyl-lithium initialized anionic polymerization of 5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene in toluene highly regio- and stereoregular polymers are obtained. Thus the monomer units of polymers with molecular weights of which exceeding 25 kg/mol are linked almost exclusively via 4,1-enchainment of which 95 % are found to be in the trans configuration. Polymerization kinetics as well as GPC results showing that poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene)s possess molecular weight distributions ranging from 1.2 to 1.4 indicate a complex growth mechanism with differently associated species being involved.

Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene] synthesized in this way is semicrystalline having a glass transition temperature of $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a broad melting range at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. DSC, WAXS as well as polarized light microscopy proves the existence of two different crystalline modifications. The observed polymorphism is very similar to the one known from structurally related trans-polyisoprenes.

With the help of sequential anionic polymerization 16 triblock copolymers consisting of 5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene, styrene and tert.-butyl methacrylate are synthesized with varying compositions and molecular weights. The polydispersity indices of these triblock copolymers range from 1.23 to 1.65 being thus relatively broad due to the above mentioned broader molecular weight distribution of the PDMAi block and because of the slow exchange reaction from PDMAi to polystyrene in the course of the polymerization.

DSC investigations of these systems show complete phase separation of the PDMAi block in all cases; the necessary resolution for the distinction between the close glass transition temperatures of PS and PtBMA can be achieved neither with DSC nor with rheological methods. The PDMAi block crystallizes in all triblock copolymers where its volume fraction exceeds 12 % provided that the sample has been prepared from solution; polymorphism is

encountered in the triblock copolymers likewise. Sample preparation from the melt inhibits the crystallization of the PDMAi block due to conformational restrictions of the neighboring glassy polystyrene block.

Transmission electron microscopy reveals a variety of interesting morphologies in these materials, the interpretation of which is seldom easy because of poor long range order and comparatively high polydispersities. As a result of the relatively small incompatibility between PS and PtBMA as compared to PDMAi core shell structures are observed in a rather broad composition region. In these morphologies PtBMA forms the core and PS the shell of the structure, which is dispersed in a PDMAi matrix.

The quantitative saponification of these triblock copolymers results in triblock copolyampholytes consisting of basic poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene], hydrophobic polystyrene and acidic polymethacrylic acid. Titrations of the fully protonated materials show two inflection points; analogous to ordinary amino acids the deprotonation of the carboxylic acid functionalities takes place well in advance of the deprotonation of the amine hydrochloride functionalities. At the isoelectric point a thermally stabilized polyelectrolyte complex is formed as a result of strong electrostatic interactions of the two polyelectrolyte endblocks of the polyzwitterion. The pH-dependent aggregation behavior of these triblock copolyampholytes in solution is exemplarily investigated on $\text{Ai}_{57}\text{S}_{11}\text{MAA}_{32}$ using freeze fracture and dynamic light scattering techniques. Monodisperse vesicles are obtained for a pH-value of 4 as well as 11. Whether miscibility of the two polyelectrolyte endblocks is induced at the isoelectric point as a consequence of the negative mixing enthalpy due to strong electrostatic interactions can not be proven unambiguously.

Using trimethyloxonium tetrafluoroborate the methylation of the amine function of poly[5-(*N,N*-dimethylamino)-isoprene] can easily be achieved together with the saponification of the poly(*tert.*-butyl methacrylate) if appropriate reaction conditions are chosen to yield triblock copolymers with a quaternized amine block.