

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden breit- und engverteilte Poly(p-methylstyrol)-Kammpolymere mit unterschiedlichen Längen, Abständen und Anzahlen der Seitenketten hergestellt, und mittels gelchromatographischer Verfahren bezüglich ihrer Molekulargewichts- und Seitenkettenverteilungen charakterisiert.

Bei der Synthese der Kammpolymeren wurde sowohl die Makromonomermethode, als auch die "grafting onto"-Technik verwendet. Engverteilte Poly(p-methylstyrol)-Makromonomere mit Vinylbenzylendgruppe konnten mit hoher Funktionalität durch anionische Polymerisation erhalten werden. Eine Ein-Topf-Synthese wurde entwickelt, die die Synthese der Makromonomeren und ihre anschließende anionische Copolymerisation mit p-Methylstyrol zu Kammpolymeren hoher Molekulargewichte erlaubt. Nachteilig ist hierbei das Auftreten von Kopplungsprodukten zwischen den Kammpolymeren.

Durch gezielten Einbau von UV-Markierungen in die Seitenketten gelang es, die Seitenkettenverteilung innerhalb der Polymeren zu untersuchen, ohne daß Annahmen über den Zusammenhang zwischen Viskosität oder Trägheitsradius und Verzweigungszahl gemacht werden müssen. Die Verwendung von GPC-Lichtstreu- und Viskositätsdetektion erlaubte die Bestimmung von intrinsischer Viskosität, Trägheitsradius und Molekulargewicht in jeden GPC-Streifen. Die Kombination der UV-spektroskopisch gewonnenen strukturellen Parameter und der Meßergebnisse der Lichtstreu bzw. Viskositätsmessungen erlaubten die Untersuchung der Beziehung zwischen Eigenschaften in verdünnter Lösung und Struktur des Kammpolymeren auch an breitverteilten, unfraktionierten Proben.

Der Vergleich mit Literaturdaten, die an engverteilten Proben erhalten wurden zeigt, daß die GPC mit Lichtstreu- und Viskositätsdetektion die gleichen Ergebnisse liefert, ohne daß die Proben aufwendig fraktioniert werden müssen, oder mit lebenden Polymerisationsverfahren als engverteilte, wohldefinierte Proben vorliegen müssen.

Der Zusammenhang $g = (g')^X$ zwischen dem Verhältnis der Trägheitsradien des verzweigten und des linearen Polymeren gleichen Molekulargewichtes, $g = R_{g,v}^2 / R_{g,l}^2$, und dem entsprechenden Verhältnis der intrinsischen Viskositäten, $g' = [\eta]_v / [\eta]_l$, läßt sich weder durch den aus der Flory-Fox-Beziehung erhaltenen Wert $x = 3/2$, noch durch den aus der Zimm-Kilb-Relation erhaltenen Wert $x = 1/2$ beschreiben. Experimentell ergibt sich für Kammpolymere hingegen die lineare Beziehung $g = g'$.

Es konnte weiter gezeigt werden, daß sich die Eigenschaften von Kammpolymeren in verdünnter Lösung nicht durch Theorien auf Basis Gauß'scher Ketten erklären lassen, da die kammförmigen Polymeren im guten Lösungsmittel THF eine stärkere Expansion erfahren als lineare Ketten. Versuche, den Effekt des ausgeschlossenen Volumens zu berücksichtigen, führten ebenfalls zu keiner befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung. Dieses Verhalten konnte auch durch eigene Computersimulationen auf einem tetragonalen Gitter bestätigt werden.

Die Abweichung von den auf Basis Gauß'scher Ketten gewonnenen g -Werten und den experimentellen Daten verhindert eine Bestimmung des Seitenkettenanteiles aus Lichtstreu- oder Viskositätsmessungen auf theoretischer Basis. Es wurden deshalb empirische Beziehungen erstellt, welche die Abnahme der Viskosität oder des Trägheitsradius mit dem Massenanteil der Seitenketten im Polymeren korrelieren. Die einfachste Beziehung, die bis zu Seitenkettenanteilen von etwa 70% anwendbar ist, läßt sich schreiben als $[\eta]_v = [\eta]_{bb}$, d.h. die intrinsische Viskosität des Kammpolymeren entspricht der intrinsischen Viskosität des reinen Rückgrates. Diese Beziehung erlaubt die experimentelle Bestimmung des Seitenkettenanteiles in Kammpolymeren auf der Basis von Viskositäts- oder Lichtstremessungen.