Synthese und Charakterisierung neuer Polycarbobetaine

Diplom-Chemiker
Thomas Schimmel

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaft
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Gerhard Findenegg
Berichter: Prof. Dr. Jürgen Springer
Dr. habil. Werner Jaeger
Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 2002

Berlin 2002

D 83

Abstract

Schimmel, Thomas

„Synthese und Charakterisierung neuer Polycarbobetaine“

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Polycarbobetaine. Dabei war es das Anliegen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für diese Klasse zwitterionischer Polyelektrolyte aufzustellen.

Um Polyelektrolyte mit definierter Architektur zu erhalten, wurde die Methode der Synthese von Precursorpolymeren und anschließender polymeranaloger Reaktion angewendet. In den folgenden Syntheseschritten wurde das Precursorpolymer in einer mehrstufigen polymeranalogen Umsetzung zu Polycarbobetainen verschiedener chemischer Struktur funktionalisiert.

Dabei wurden strukturelle Größen wie der Abstand zwischen posititver und negativer Ladung, eine hydrophobe Alkylkette zwischen den Ladungen (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl), die Hybridisierung des Stickstoffatoms (sp2, sp3) und die Substitution am Stickstoff (Methyl, Ethyl) variiert.

Neben Homopolymeren wurden auch Blockcopolymere Poly(styrol)-block-Poly(4-vinylpyridin) und Poly(styrol)-block-Poly(vinylbenzylchlorid) synthetisiert und zu amphiphilen Blockcopolymeren mit einem Carbobetainblock funktionalisiert. Die Variation betraf hierbei den Typ des Carbobetains, die Molmasse und das Blocklängenverhältnis. Es zeigte sich, dass auf Grund starker Aggregation nur wenige Blockcopolymere wasserlöslich sind. Diese wurden dann mittels analytischer Ultrazentrifugation hinsichtlich der Aggregatgröße untersucht.

Die Untersuchungen zum Lösungszustand der Polycarbobetaine erfolgten durch Kapillarelektrophorese, analytische Ultrazentrifugation und Polyelektrolyttitration. Die Kapillarelektrophorese kam dabei erstmalig zur Charakterisierung von Polycarbobetainen zum Einsatz. Durch Variation des pH-Wertes im Messsystem konnten strukturelle Unterschiede der Polycarbobetaine mit einer unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilität korreliert werden. Weiterhin wurde das Verhalten in Substanz durch FTIR-Spektroskopie untersucht.

Die verschiedenen Charakterisierungsmethoden liefern dabei in exzellenter Weise übereinstimmende Ergebnisse, obwohl physikochemische Parameter wie die Art des Lösungsmittels, die Ionenstärke oder die Stärke des elektrischen Feldes in einem weiten Bereich variieren. Dadurch kann die Ladungswechselwirkung der Polycarbobetaine als intrinsische Eigenschaft auf ihre molekulare Struktur zurückgeführt werden und ist nicht das Ergebnis der Beeinflussung durch die Messmethode.

Durch die detaillierte Untersuchung verschiedener Polycarbobetaine konnte eine Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von der molekularen Struktur ermittelt werden. Die wesentlichen Parameter sind dabei der Abstand der positiven und negativen Ladung in der Monomereinheit, die Größe der Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom, die Größe von Alkylsubstituenten zwischen den Ladungen und die Hybridisierung des Stickstoffatoms.

Mit diesen Merkmalen lassen sich die Polycarbobetaine in zwei Gruppen einteilen. Die zwei Typen der Polycarbobetaine unterscheiden sich in der Abhängigkeit der Stärke der Ladungswechselwirkung vom pH-Wert. Stark wechselwirkende Gruppen führen zur Ausbildung eines intramolekularen „Ionenpaars“, das erst bei sehr kleinen pH-Werten aufgebrochen wird. Schwach wechselwirkende Gruppen lassen die Carboxylatfunktion frei erscheinen, so dass sich die protonierten Polycarbobetaine eher wie polymere Carbonsäuren verhalten.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. W. Jaeger für die interessante Themenstellung und seine stets gewährte Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. J. Springer und Herrn Prof. Dr. R. Schomäcker danke ich für die Begleitung der Promotion und ihr entgegengebrachtes Interesse an der Arbeit.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. J. Bohrisch, der mir stets mit wissenschaftlichem Rat zur Seite stand und sowohl theoretische als auch praktische Probleme auf dem schnellsten Wege zu lösen vermochte.

Besonders bedanke ich mich bei den jungen und junggebliebenen Mitarbeitern im Forschungsbereich „Wasserbasierende Polymersysteme“ N. Sieverling, C. Kozlowski, Dr. S. Bruzzano, Dr. D. Ruppelt und Dr. M. Hahn.

Bei den Herren Dr. O. Grosche und M. Martin von der Universität des Saarlandes möchte ich mich für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Kapillarelektrophorese von Polycarbobetainen bedanken.

Allen Mitarbeitern des FB 4 gilt mein Dank für die Unterstützung meiner Arbeit. Hervorheben möchte ich Frau H. Geistlinger und Frau A. Schicktanz.

Herrn Dr. A. Ebert möchte ich für die Aufnahme und Auswertung der zahlreichen NMR-Spektren danken, und Herrn Dr. A. Büchtemann für die Aufnahme der FTIR-Spektren.

Weiterhin möchte ich mich bei den Verantwortlichen des Graduiertenkollegs „Polymerwerkstoffe“ an der TU Berlin bedanken, die durch Seminare und finanzielle Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen und durch Exkursionen für die nötige Abwechslung gesorgt haben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung ii

Inhaltsverzeichnis iii

Symbole und Abkürzungen v

Zusammenfassung vii

1. Einleitung und Zielsetzung 1

2. Theoretischer Teil 5

2.1. Kontrolliert radikalische Polymerisation 5

2.2. Betaine 10

2.3. pK_a-Wert von Säuren mit quaternären Ammoniumgruppen 14

2.4. Polybetaine 18

2.5. Polysulfobetaine 21

2.6. Polycarbobetaine 25

3. Ergebnisse und Diskussion 30

3.1. Synthese der Polycarbobetaine 30

3.1.1. Synthese der Precursorpolymere 31

3.1.2. Polymeranaloge Umsetzung 37

3.2. Charakterisierung der Polycarbobetaine 46

3.2.1. Kapillarelektrophorese 47

3.2.2. Polyelektrolyttitration 55

3.2.3. IR-Spektroskopie 59

3.2.4. Analytische Ultrazentrifugation 62

3.3. Ladungswechselwirkung der Polycarbobetaine 67

3.3.1. Einfluss des Abstandes der ladungstragenden Gruppen 67

3.3.2. Einfluss einer Alkylkette zwischen den ladungstragenden Gruppen 69

3.3.3. Einfluss der Hybridisierung des Stickstoffs und der Substitution am Stickstoff *71*

3.3.4. Intermolekulare Wechselwirkungen *73*

3.4. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polycarbobetaine 75

4. Schlussfolgerung und Ausblick 77

5. Experimenteller Teil 80

5.1. Chemikalien 80

5.2. Synthese 81

5.3. Charakterisierung 87

6. Literaturverzeichnis 89

Symbole und Abkürzungen

4VP	4-Vinylpyridin
AN	Acrylnitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
bipy	2,2'-Bipyridyl
BPO	Benzoylperoxid
CB	Carbobetain
CE	Kapillarelektrophorese
CSC	Kritische Salzkonzentration
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
DADMAC	Diallyldimethylammoniumchlorid
DAMAPS	Diallylmethylammoniopropylsulfonat
DCT	Degenerative Chain Transfer
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	N,N-Dimethylformamid
DS	Substitutionsgrad
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
ΔG	Freie Enthalpie
GPC	Gelpermeationschromatographie
LCST	Lower Critical Solution Temperature
M	Monomer, Molmasse
MA	Acrylsäuremethylester
MMA	Methacrylsäuremethylester
MME	Monomereinheiten
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAT	Phenylazotriphenylmethan

PCD	Particle Charge Detection
P_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades; Polymerkette
PS	Poly(styrol)
PSPE	Poly(acrylsäure(sulfopropyl)dimethylammonioethylester)
PVBC	Poly(vinylbenzylchlorid)
R_g	Gyrationsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
RAFT	Radical Addition Fragmentation Chain Transfer
RI	Refraction Index (Brechungsindex)
RT	Raumtemperatur
s	Sedimentationskoeffizient
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
SLS	Statische Lichtstreuung
St	Styrol
T, θ	Temperatur
TEA	Triethylamin
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
UCST	Upper Critical Solution Temperature
UZ	Ultrazentrifugation
V	Molvolumen
v_{spec}	Partielles spezifisches Volumen
VBC	Vinylbenzylchlorid
λ	Wellenlänge
ν	Wellenzahl

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Polycarbobetaine. Dabei war es das Anliegen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für diese Klasse zwitterionischer Polyelektrolyte aufzustellen. Das Lösungsverhalten und die Untersuchung der Ladungswechselwirkung von Polycarbobetainen sind bisher nur unzureichend untersucht worden. Grund hierfür ist das Fehlen vergleichbarer Polymere, die sich in ihrer Struktur unterscheiden, aber in ihren makromolekularen Parametern wie Molmasse und Polydispersität übereinstimmen.

Um die neuartigen Polycarbobetaine weitreichend zu charakterisieren, war es notwendig, Modellpolyelektrolyte herzustellen. Um Polyelektrolyte mit definierter Architektur zu erhalten, wurde die Methode der Synthese von Precursorpolymeren und anschließender polymeranaloger Reaktion angewendet. Diese bedient sich der Polymerisation wasserunlöslicher reaktiver Monomerer, deren Polymere mit etablierten Verfahren charakterisiert werden können. In den folgenden Syntheseschritten wurde das Precursorpolymer in einer mehrstufigen polymeranalogen Umsetzung zu Polycarbobetainen verschiedener chemischer Struktur funktionalisiert.

Dabei wurden strukturelle Größen wie der Abstand zwischen posititver und negativer Ladung (Anzahl der Methylengruppen), eine hydrophobe Alkylkette zwischen den Ladungen (Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl), die Hybridisierung des Stickstoffatoms (sp^2, sp^3) und die Substitution am Stickstoff (Methyl, Ethyl) variiert. Diese Parameter haben einen maßgeblichen Einfluss auf die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Polycarbobetaine in wässriger Lösung.

Die Synthese der Precursorpolymere erfolgte durch kontrolliert radikalische Polymerisation der Monomere 3/4-Vinylbenzylchlorid und 4-Vinylpyridin. Für die Polymerisation wurde die für styrolähnliche Monomere sehr gut anwendbare N-Oxyl-Methode mit TEMPO als terminierendem Reagens gewählt. Es wurden Polymere im Molmassenbereich von 5000-25000 g/mol mit Polydispersitäten zwischen 1,2 und 1,4 erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie und NMR-Spektroskopie.

Die polymeranaloge Umsetzung an den funktionellen Precursorpolymeren führte zu Substitutionsgraden zwischen 72 und >95 %. Es wurden weitestgehend strukturell

einheitliche Polycarbobetaine erhalten. Niedrigere Substitutionsgrade waren im sterischen Anspruch der verwendeten Reagenzien begründet. Die chemische Struktur der Polycarbobetaine wurde mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt.

Neben Homopolymeren wurden auch Blockcopolymere Poly(styrol)-*block*-Poly(4-vinylpyridin) und Poly(styrol)-*block*-Poly(vinylbenzylchlorid) synthetisiert und zu amphiphilen Blockcopolymeren mit einem Carbobetainblock funktionalisiert. Die Variation betraf hierbei den Typ des Carbobetains, die Molmasse und das Blocklängenverhältnis. Es zeigte sich, dass auf Grund starker Aggregation nur wenige Blockcopolymere wasserlöslich sind. Diese wurden dann mittels analytischer Ultrazentrifugation hinsichtlich der Aggregatgröße untersucht.

Die Untersuchungen zum Lösungszustand der Polycarbobetaine erfolgten durch Kapillarelektrophorese, analytische Ultrazentrifugation und Polyelektrolyttitration. Die Kapillarelektrophorese kam dabei erstmalig zur Charakterisierung von Polycarbobetainen zum Einsatz. Sie erlaubt die Quantifizierung der Mobilität der Polymere im elektrischen Feld als Maß für die intra- und intermolekulare Ladungswechselwirkung. Durch Variation des pH-Wertes im Messsystem konnten strukturelle Unterschiede der Polycarbobetaine mit einer unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilität korreliert werden.
Weiterhin wurde das Verhalten in Substanz durch FTIR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass auch diese analytische Methode qualitative Aussagen über die Ladungswechselwirkung erlaubt.
Die verschiedenen Charakterisierungsmethoden liefern dabei in exzellenter Weise übereinstimmende Ergebnisse, obwohl physikochemische Parameter wie die Art des Lösungsmittels, die Ionenstärke oder die Stärke des elektrischen Feldes in einem weiten Bereich variieren. Dadurch kann die Ladungswechselwirkung der Polycarbobetaine als intrinsische Eigenschaft auf ihre molekulare Struktur zurückgeführt werden und ist nicht das Ergebnis der Beeinflussung durch die Messmethode.

Durch die detaillierte Untersuchung verschiedener Polycarbobetaine konnte eine Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von der molekularen Struktur ermittelt werden. Die wesentlichen Parameter sind dabei der Abstand der positiven und negativen Ladung in der Monomereinheit, die Größe der Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom, die Größe von Alkylsubstituenten zwischen den Ladungen und die Hybridisierung des Stickstoffatoms.

Mit diesen Merkmalen lassen sich die Polycarbobetaine in zwei Gruppen einteilen. Auf der einen Seite sind das diejenigen Polymere, die sich durch eine sehr starke Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung, resultierend aus einem geringen Abstand der geladenen Gruppen und geringer Abschirmung der positiven Ladung, auszeichnen. Auf der anderen Seite stehen die Polycarbobetaine mit geringer Wechselwirkung zwischen den geladenen Gruppen. Diese Verbindungen weisen einen großen Ladungsabstand oder eine effektive Abschirmung der positiven Ladung auf.
Die zwei Typen der Polycarbobetaine unterscheiden sich in der Abhängigkeit der Stärke der Ladungswechselwirkung vom pH-Wert. Stark wechselwirkende Gruppen führen zur Ausbildung eines intramolekularen „Ionenpaars“, das erst bei sehr kleinen pH-Werten aufgebrochen wird. Schwach wechselwirkende Gruppen lassen die Carboxylatfunktion frei erscheinen, so dass sich die protonierten Polycarbobetaine eher wie polymere Carbonsäuren verhalten.

Die in dieser Dissertation niedergeschriebenen Ergebnisse sind in sieben Vorträgen, sieben Postern und einer Veröffentlichung publiziert worden [1].

1. Einleitung und Zielsetzung

Geladene organische Moleküle spielen in vielen Bereichen der Chemie eine große Rolle. Einen besonderen Platz nehmen die amphiphilen Moleküle ein, die als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetika, Lebensmitteln und Pharmaka, aber auch bei der Erdölgewinnung, Zellstoffverarbeitung, Lackherstellung sowie in der Textilindustrie zum Einsatz kommen. Deren Aufgabe ist es dabei, in mehrphasigen Systemen zwischen den Phasen zu vermitteln. Insbesondere im Bereich der Kosmetika sind dabei schon seit den sechziger Jahren Sulfobetaine im Einsatz, d. h. Substanzen, die eine positiv geladene Ammoniumgruppe und eine negativ geladene Sulfonatgruppe in einem Molekül vereinigen. Für weiterreichende Anwendungen ist es sinnvoll, die Vorteile geladener Moleküle, z. B. Wasserlöslichkeit, mit denen von Makromolekülen zu vereinigen. Diese dringen beispielsweise in den meisten Fällen nicht in Körpergewebe ein und besitzen einen sehr niedrigen Dampfdruck.

Polyelektrolyte sind makromolekulare Verbindungen, die vollständig oder anteilig aus ionischen oder ionisierbaren Monomereinheiten aufgebaut sind. Ihr Eigenschaftsbild wird sowohl durch die chemische Struktur der Polymerkette als auch durch Ladungsart, -dichte und -stärke sowie die Lokalisierung der ionischen Gruppen bestimmt.
Von existenzieller Bedeutung sind natürliche Polyelektrolyte z. B. als Träger von Lebens- und Stoffwechselfunktionen. In zahlreichen technischen Anwendungen sind wasserlösliche Polymere als Prozesshilfsmittel technologiebestimmend. Typische Anwendungen sind Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, Papierherstellung, Lebensmittelindustrie und Bergbau. Dabei wirken die Polyelektrolyte als polymere Tenside, Solubilisatoren oder Dispersionsstabilisatoren.

Polymere Tenside lassen sich aus amphiphilen Blockcopolymeren aufbauen. Ein Blockcopolymer, bestehend aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Block, verhält sich genauso wie ein niedermolekulares Amphiphil. Die Konzentrationen, die zum Erzielen bestimmter Effekte benötigt werden, sind jedoch um mehrere Größenordnungen geringer.

Liegen funktionelle Gruppen mit Protonendonatoren und -akzeptoren in einem Polymer nebeneinander vor, so nennt man solche Polyelektrolyte wegen ihres amphoteren Verhaltens Polyampholyte. Polyampholyte können in Abhängigkeit vom pH-Wert des Mediums als Polysäuren oder Polybasen auftreten.

Ist die kationische Ladung jedoch permanent in Form einer aliphatischen oder aromatischen Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumfunktion vorhanden und in jeder Monomereinheit mit der basischen Gruppe vereinigt, so bezeichnet man diese zwitterionischen Verbindungen nicht als Polyampholyte, sondern als Polybetaine, da solche Polymere ein anderes Verhalten in wässrigen Systemen zeigen. Man unterscheidet Polysulfobetaine, Polyphosphobetaine und Polycarbobetaine, je nachdem, ob die anionische Ladung von einer Sulfonat-, Phosphonat- oder Carboxylatgruppe getragen wird.

Während insbesondere Polysulfobetaine schon seit längerer Zeit untersucht wurden, liegen zu Polycarbobetainen kaum Forschungsergebnisse vor. Grund dafür ist die komplexe Wechselwirkung zwischen den geladenen Gruppen in Polycarbobetainen. Diese wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Carboxylatfunktion eine nennenswerte Basizität besitzt und somit in Abhängigkeit vom pH-Wert protoniert oder unprotoniert vorliegt. Das Polycarbobetain existiert dadurch in einer kationischen und einer zwitterionischen Form. Im engeren Sinne sind Carbobetaine die konjugierten Basen zu Carbonsäuren mit quaternärer Ammoniumfunktion.

Während für Polysulfobetaine Abhängigkeiten des Lösungsverhaltens von der Struktur und insbesondere von der Ionenstärke untersucht wurden, fehlen solche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Polycarbobetaine. Die Kenntnis dieser Abhängigkeiten ist für eine industrielle Anwendung jedoch zwingend erforderlich, denn Polycarbobetaine besitzen wegen ihres Verhaltens in wässriger Lösung dahingehend ein großes Potenzial.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, das Lösungsverhalten einer Klasse neuartiger Polycarbobetaine in Abhängigkeit von ihrer Struktur zu untersuchen. Insbesondere soll dabei der Einfluss des pH-Wertes und der Ionenstärke ermittelt werden. Es ist zu erwarten, dass der pH-Wert wegen der Basizität der Carboxylatgruppe die dominierende Größe ist. Dagegen sollte der Einfluss der Ionenstärke gering sein. Das steht im Gegensatz zum Verhalten der Polysulfobetaine, bei denen die intramolekulare Ladungswechselwirkung oft erst durch hohe Ionenstärken aufgebrochen werden kann. Es ist daher nicht nötig, im Rahmen der Synthese auf den Ausschluss von Salzen zu achten.

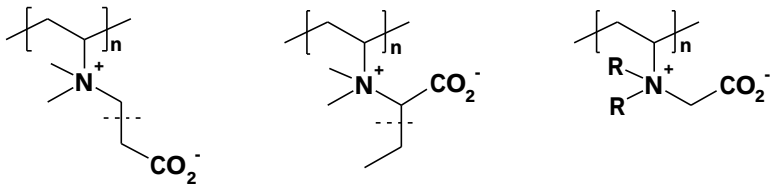
Die Variation der Struktur umfasst folgende Parameter (Abb. 1-1):

-Abstand zwischen den geladenen Gruppen

-Länge der Alkylgruppe zwischen den geladenen Gruppen

-Hybridisierung des Stickstoffs und Substitution am Stickstoff

Der Abstand der geladenen Gruppen innerhalb der Monomereinheit ist eine fundamentale Größe für die intramolekulare Wechselwirkung der Ladung, da die elektrostatische Anziehung mit dem Quadrat des Abstandes der Ladungen abnimmt. Der Einbau einer Alkylseitenkette zwischen den ladungstragenden Gruppen sollte aus sterischen Gründen eine schwächere Wechselwirkung zur Folge haben. Weiterhin haben die Hybridisierung des Stickstoffs und die Substitution am Stickstoff einen großen Einfluss auf das Verhalten in wässriger Lösung, da die unterschiedliche Abschirmung der positiven Ladung zu einer unterschiedlich starken Ladungswechselwirkung führt.



Abstand der Ladungen **seitliche Alkylkette** **Abschirmung des Stickstoffs**

Abbildung 1-1 *Variation der Kenngrößen von Polycarbobetainen*

Für eine hohe Genauigkeit der physikochemischen Messungen an Polymeren ist es erforderlich, molekulare Parameter wie Molmasse und Polydispersität genau zu kennen. Dazu ist es notwendig, Modellpolyelektrolyte, also Polymere mit definierter Architektur zu synthetisieren. Um dieses Ziel zu erreichen, gibt es zwei Synthesewege.

Der erste ist die Polymerisation von zwitterionischen Monomeren. Oft führt die freie radikalische Polymerisation von solchen Monomeren jedoch nur zu oligomeren und uneinheitlichen Produkten, oder die Polymerisationsgeschwindigkeit ist auf Grund der geringen Reaktivität sehr niedrig. Für Modelluntersuchungen sind die so gewonnenen Polycarbobetaine nicht geeignet.

Die Synthese von Modellpolymeren gelingt durch die Kopplung der kontrolliert radikalischen Polymerisation reaktiver Monomere mit polymeranalogen Umsetzungen an den aus ihnen erhaltenen Precursorpolymeren. Auf diese Weise können die molekularen Parameter an ungeladenen Polymeren bestimmt werden. Die

Schwierigkeiten der Charakterisierung ionischer Polymere (oft tritt Adsorption am Säulenmaterial auf) werden dadurch umgangen. Der Vorteil dieses Syntheseweges ist die Einheitlichkeit der Polymere hinsichtlich Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung. Der Nachteil liegt in der teilweise nicht vollständigen polymeranalogen Umsetzung, resultierend in Substitutionsgraden kleiner als 100 %.

Die Charakterisierungsmethoden, welche das Lösungsverhalten beschreiben, sind Kapillarelektrophorese, Polyelektrolyttitration und analytische Ultrazentrifugation.
Die Kapillarelektrophorese erlaubt die Bestimmung der Mobilität der Polycarbobetaine als Maß für das Ladungs-Masse-Verhältnis. Führt man die Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert durch, sollte auf Grund des höheren Protonierungsgrades bei niedrigen pH-Werten eine größere Mobilität zu beobachten sein.
Ähnliches gilt für die Polyelektrolyttitration. Diese Methode nutzt die Komplexbildung zwischen kationischen und anionischen Polyelektrolyten zur Bestimmung des Anteils einer der beiden Komponenten. Auch hierbei ist zu erwarten, dass ein niedriger pH-Wert zu einem Ansteigen des Anteils kationischer Ladungen führt.
Außerdem wurden die Polycarbobetaine IR-spektroskopisch untersucht, um den Zustand in Lösung mit dem in Substanz zu vergleichen.
Die analytische Ultrazentrifugation erlaubt in der Betriebsart Sedimentationsgleichgewicht als Absolutmethode die Bestimmung sowohl des Massenmittels als auch des z-Mittels der Molmasse. Vom pH-Wert abhängige intermolekulare Wechselwirkungsphänomene sollten zu unterschiedlichen Molmassen führen.

Des Weiteren ist im Rahmen dieser Arbeit angestrebt, amphiphile Blockcopolymere mit Carbobetainblock zu synthetisieren und die Strukturvielfalt der Homopolymere auf die Blockcopolymere zu übertragen. Außerdem sollen Molmasse und Blocklängenverhältnis variiert werden, um den Einfluss dieser Parameter auf die Größe der sich bildenden Aggregate zu bestimmen.
Die Syntheseroute über Precursorpolymere liefert dafür ein wertvolles Hilfsmittel, da mit Hilfe der kontrolliert radikalischen Polymerisation mit verhältnismäßig geringem Aufwand Blockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden können. Die amphiphilen Blockcopolymere sollen im Anschluss charakterisiert werden. Da für diese Klasse von Blockcopolymeren Überstrukturen in wässriger Lösung zu erwarten sind, bietet sich für die Charakterisierung wiederum die analytische Ultrazentrifugation an.

2. Theoretischer Teil

2.1. Kontrolliert radikalische Polymerisation

Bei der freien radikalischen Polymerisation, die nur in beschränktem Umfang eine Kontrolle über die Molmasse und die Molmassenverteilung zulässt, ist die Radikalkonzentration so hoch, dass bimolekularer Abbruch sowie Nebenreaktionen wie Übertragung zum Lösungsmittel, zum Monomer und zum Polymer nicht vernachlässigt werden können und die Eigenschaften des Polymers nachhaltig bestimmen.
Die kontrolliert radikalische Polymerisation versucht das zu vermeiden und bedient sich geeigneter Reagenzien, um die Radikalkonzentration erheblich abzusenken. Im Idealfall tritt dann nur noch Kettenwachstum auf, allerdings mit erheblich kleinerer Bruttogeschwindigkeit, wodurch Polymere mit niedriger Polydispersität entstehen.
Das Modell, das dieser Methode zu Grunde liegt, geht davon aus, dass ein Großteil der wachsenden Polymere in einem sogenannten schlafenden Zustand (*dormant state*) vorliegt, während sich nur ein geringer Teil zu einer gegebenen Zeit im aktiven Zustand (*living state*) befindet und für das Kettenwachstum zur Verfügung steht. Man erreicht dieses Ziel durch Zugabe von Verbindungen, die sich reversibel am Polymerkettenende anlagern und somit das Polymerradikal abfangen. Bei einer gegebenen Temperatur liegt ein Gleichgewicht zwischen „schlafenden“ und „lebenden“ Spezies vor (Abb. 2-1) [2].

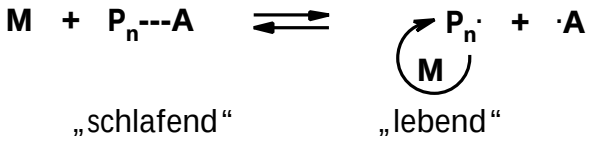


Abbildung 2-1 *Mechanismus der kontrolliert radikalischen Polymerisation*

Die zwei Grenzfälle dieser Gleichgewichtsreaktion sind:

-keine Polymerisation, wenn alle Spezies im schlafenden Zustand vorliegen
-freie radikalische Polymerisation, wenn alle Spezies aktiv sind.

Dazwischen liegt der Bereich der kontrolliert radikalischen Polymerisation. Im Idealfall ist die Radikalkonzentration im System so gering, dass kein Abbruch zwischen Polymerketten mehr auftritt. Durch das Arbeiten in Substanz oder in inerten Lösungsmitteln vermeidet man außerdem Übertragungsreaktionen zum

Lösungsmittel. Die Lösungspolymerisation hat allerdings den entscheidenden Nachteil, dass durch die im Vergleich zur Massepolymerisation niedrigere Monomerkonzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit noch weiter abgesenkt wird [3]. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation auf Grund der niedrigen Radikalkonzentration um ein Vielfaches geringer.

Ziele des Einsatzes der kontrolliert radikalischen Polymerisation sind:

-Synthese von Polymeren mit enger Molmassenverteilung
-Synthese von Blockcopolymeren
-Synthese von Polymeren mit funktionellen Endgruppen (Telechelics)

Der dritte Punkt kann zum Teil durch geeignete Abbruchreagenzien auch bei der freien radikalischen Polymerisation erreicht werden.

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Varianten der kontrolliert radikalischen Polymerisation. Eine Übersicht über die am weitesten entwickelten Methoden gibt Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1 *Methoden der kontrolliert radikalischen Polymerisation [4-7]*

Methode	Reagenzbeispiel	Monomerbeispiele	Temperatur (°C)
ATRP	CuBr/bipy	St, MMA, AN	90-130
SFRP	BPO/TEMPO	St, 4VP, VBC	120-140
RAFT	Ph-CSS-CH_2-Ph	St, MMA	60
DCT [8]	R-I, I_2	St	30
therm. Iniferter [9]	PAT	St, MMA	60-100
Photoiniferter [10]	$Et_2NC(S)SR$	St, MMA	*hn*
Metallkomplexe [11]	Co^{II}/Co^{III}	MA	100

Die *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)* wurde von zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander entdeckt. Das System MMA/CCl_4/$RuCl_2(PPh_3)_3$ wurde erstmalig in einer Arbeit von Kato beschrieben [12, 13]. Wang et al. berichteten über die Polymerisation von Styrol mit Hilfe von Kupfer(I)-chlorid und 2,2'-Bipyridyl [8].

Die ATRP bedient sich einer Redoxreaktion eines Übergangsmetalls, die mit der Kettenwachstumsreaktion gekoppelt ist (Abb. 2-2). Notwendig ist dazu, die freien Koordinationsstellen des Metallatoms mit Liganden abzusättigen. Man verwendet hauptsächlich multifunktionelle Amine, Pyridine und Phosphine als Komplexbildner.

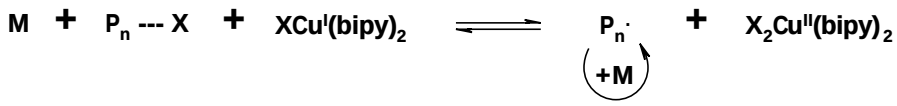


Abbildung 2-2 *Mechanismus der ATRP*

Initiiert wird die Polymerisation durch halogenfunktionalisierte monomerähnliche Verbindungen, z. B. 1-Phenylethylbromid im Falle der Styrolpolymerisation oder 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester im Falle der Polymerisation von MMA. Die ATRP ist jedoch nicht für funktionelle Monomere mit Halogen- oder Aminofunktion einsetzbar, da diese als Starter bzw. komplexierende Agenzien fungieren würden. Zum Erreichen hoher Polymerisationsgeschwindigkeiten und Umsätze bedarf es zudem einer homogenen Reaktionsführung, welche speziell substituierte Amine für die Komplexierung des Kupferhalogenids erfordert. In homogenen Systemen ist aber die Abtrennung des Metallsalzes sehr schwierig; das steht der industriellen Anwendung dieser Methode noch im Wege.

Die *Stable Free Radical Polymerization (SFRP)* wurde 1993 beschrieben [14], nachdem die Inhibitorwirkung von N-Oxylen in der Polymerisation schon eine Zeit lang bekannt war. Im System Styrol/BPO/TEMPO wurde die erste kontrolliert radikalische Polymerisation durchgeführt. Im ersten Teil der Reaktion wird der Initiator thermisch gespalten. Er bildet zusammen mit einem Monomermolekül und dem N-Oxyl eine Zwischenstufe, die bei höherer Temperatur das N-Oxyl-Radikal reversibel abspalten und weitere Monomermoleküle insertieren kann (Abb. 2-3).

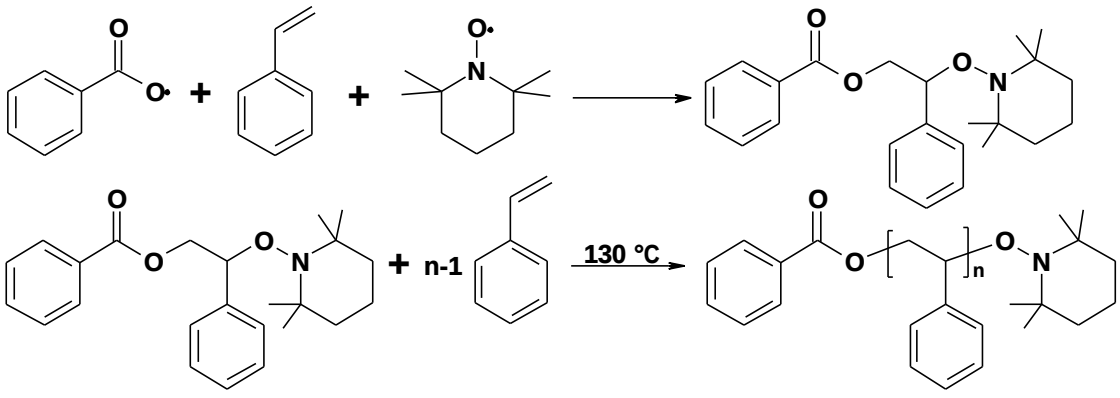


Abbildung 2-3 *Mechanismus der Polymerisation mit N-Oxylen*

Neben 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxyl (TEMPO) sind eine Reihe weiterer N-Oxyle synthetisiert worden, die zum Teil noch andere funktionelle Gruppen wie -OH oder -COOH tragen [15]. Im wässrigen Medium konnte die SFRP bisher nur bei wenigen Monomeren erfolgreich eingesetzt werden, unter anderem für die Polymerisation von Natriumstyrolsulfonat [16, 17].

Der *Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT)* ist das neueste Verfahren der kontrolliert radikalischen Polymerisation [18, 19]. Es ist auf sehr viele Monomere anwendbar, darunter auch auf wasserlösliche wie Natriumstyrolsulfonat und Natriumvinylbenzoat [20]. Der Prozess erlaubt eine niedrige Reaktionstemperatur, jedoch sind die RAFT-Mediatoren nur durch aufwändige Synthese zu erhalten. Im Allgemeinen muss der Mediator durch Wahl der Substituenten auf das Monomer abgestimmt werden, um optimale Polymerisationsergebnisse zu erhalten. Als Verbindungsklassen eignen sich Dithioester [21], Dithiocarbamate [22] und Dithioether [23]. Nachteilig ist dabei die fehlende kommerzielle Verfügbarkeit der Mediatoren.
Beim RAFT-Prozess kommt es darauf an, die Teilreaktionen Addition, Fragmentierung und Reinitiierung in ein optimales Gleichgewicht zu bringen (Abb. 2-4), um einen kontrollierten Ablauf zu erzielen.

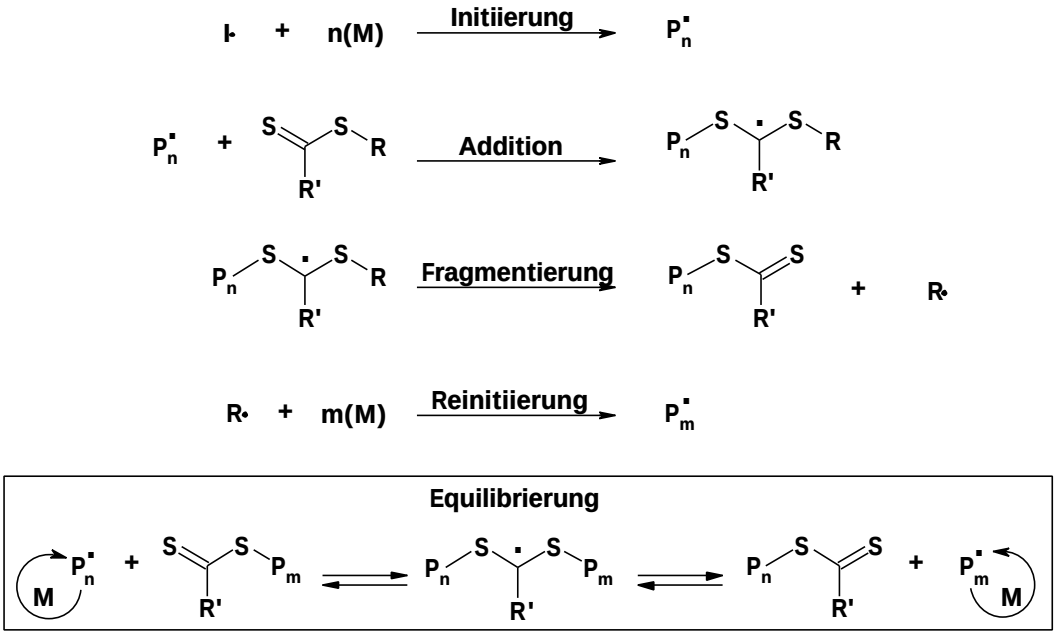


Abbildung 2-4 *Mechanismus des RAFT-Prozesses*

Maßgeblichen Einfluss auf die Polymerisation hat dabei die elektronische und sterische Beschaffenheit der Substituenten R und R‘ des Mediatorreagens.

Die anderen Methoden wie *Degenerative Chain Transfer (DCT)*, *thermische Iniferter* und *Photoiniferter* sowie die Verwendung von *Metallkomplexen* sind auf wenige Monomere beschränkt oder erlauben nur eine geringe Kontrolle über die Molmasse und die Molmassenverteilung.

Für die Synthese von Polyelektrolyten mit definierter Struktur ist jedoch besonders die kontrolliert radikalische Polymerisation von funktionellen Monomeren von Interesse. Die Polymerisation von Vinylbenzylchlorid (VBC) [24-26] bzw. 4-Vinylpyridin (4VP) [27, 28] lässt sich in Substanz mit der N-Oxyl-Methode sehr gut durchführen. Die Verwendung von TEMPO ermöglicht dabei eine gute Kontrolle über die Molmasse und führt zu Polymeren niedriger Polydispersität. Der Vorteil gegenüber den anderen Polymerisationsmethoden ist der geringe Aufwand, vor allem bei der Synthese größerer Mengen an Polymer, sowie der vergleichsweise niedrige Preis der benötigten Reagenzien.
Beide Monomere lassen sich wegen der oben genannten Gründe nicht mittels ATRP zu den gewünschten Strukturen polymerisieren. Die anionische Polymerisation erlaubt die Polymerisation von 4VP, stellt aber hohe Anforderungen an die Reinheit des Monomeren und verlangt einen großen Aufwand hinsichtlich des Ausschlusses von Sauerstoff und Feuchtigkeit während der Polymerisation. VBC ist wegen der reaktiven Chlormethylgruppe nicht anionisch polymerisierbar. Der RAFT-Prozess ist noch nicht ausreichend entwickelt, so dass bisher insbesondere Acrylmonomere mit dieser Methode polymerisiert werden. Er könnte aber in naher Zukunft eine Alternative zur SFRP sein, sobald geeignete Mediatoren für 4VP und VBC zur Verfügung stehen.

Es ist generell möglich, durch kontrolliert radikalische Polymerisation Blockcopolymere herzustellen. Poly(styrol)-*block*-Poly(vinylbenzylchlorid) [24, 26, 29] bzw. Poly(styrol)-*block*-Poly(4-vinylpyridin) [27, 30] sind leicht durch die N-Oxyl-Methode zugänglich. Da die Polymerisation in Substanz bis zu einem Umsatz von etwa 65 % geführt wird, ist es nicht möglich, in Analogie zur ionischen Polymerisation in einem „lebenden" System das Monomer zu wechseln. Vielmehr wird nach der Polymerisation des ersten Blockes das Polymer isoliert, gereinigt und charakterisiert. Anschließend wird das Polymer, welches jetzt einen Makroinitiator darstellt, im zweiten Monomer gelöst und der zweite Block polymerisiert. Die Möglichkeit, dass Homopolymer beider Monomere gebildet wird, ist durch Übertragung und nicht vollständige Reinitiierung gegeben und muss bei der Aufarbeitung beachtet werden.

2.2. Betaine

Betaine sind die intramolekularen Salze von Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumverbindungen. Im Vergleich mit gewöhnlichen Zwitterionen wie z. B. Aminosäuren unterscheiden sie sich von diesen durch die permanente kationische Ladung. Während die kationische Ladung vom Stickstoff, Schwefel oder Phosphor getragen werden kann, ist der Träger der negativen Ladung eine Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfat- oder Phosphonatgruppe. Von dieser Gruppe leitet sich der Name ab, und zwar unterscheidet man Carbo-, Sulfo-, Sulfato- und Phosphobetaine. Ausgewählte Vertreter der vier Betaintypen sind in Tabelle 2-2 mit der zugehörigen IUPAC-Bezeichnung angegeben.

Tabelle 2-2 *Nomenklatur zwitterionischer Verbindungen [31]*

IUPAC-Name	Betain	Formel
Ammonioacetat	---	$H_3N^+CH_2CO_2^-$
(Trimethylammonio)acetat	Carbo-	$(H_3C)_3N^+CH_2CO_2^-$
2-(Trimethylammonio)ethan-1-sulfonat	Sulfo-	$(H_3C)_3N^+CH_2CH_2SO_3^-$
2-(Trimethylphosphonio)-1-ethylsulfat	Sulfato-	$(H_3C)_3P^+CH_2CH_2OSO_3^-$
2-(Trimethylammonio)-1-ethyl-methylphosphat	Phospho-	$(H_3C)_3N^+CH_2CH_2OP(O)_2^-OCH_3$

Die anionische Funktion entscheidet weitgehend über das Verhalten der Betaine. Liegt der pK_a-Wert der zum Betain konjugierten Säure (Tab. 2-3) unter dem des Hydroniumions, dann liegt das Betain im gesamten wässrigen pH-Bereich als Zwitterion vor (Sulfo- und Sulfatobetaine). Es verhält sich dann im wässrigen Medium nicht basisch. In Tab. 2-3 ist außerdem die freie Enthalpie ΔG der Protolysereaktion der entsprechenden Säure angegeben.

Tabelle 2-3 *Stärke von in Betainen auftretenden Säuregruppen bei 25 °C [32]*

	RCO_2H	$(RO)_2PO_2H$	RSO_3H	$ROSO_3H$
pK_a	4,8	1	-9	-12
ΔG (kJ/mol)	27,2	5,9	-50	-68,1

Ist der pK_a-Wert der Säure größer als der des Hydroniumions, gibt es einen pH-Bereich, in dem das Betain durch wässrige Säuren protoniert wird (Carbo- und Phosphobetaine). Das Betain kann eine Säure-Base-Reaktion mit dem Wasser eingehen (Abb. 2-5).

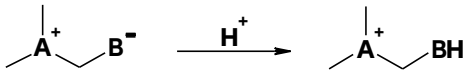
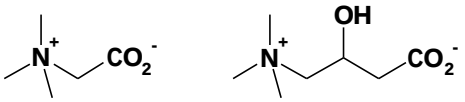


Abbildung 2-5 *Protonierung von Betainen*

Diese Reaktion ist von fundamentaler Bedeutung für die Ladungswechselwirkung von Betainen. An Polybetainen kann diese Wechselwirkung sowohl intra- als auch intermolekular auftreten, wodurch das Lösungsverhalten sehr komplex wird. Die Lage des Protolysegleichgewichts wird zudem von einer Reihe struktureller Parameter beeinflusst. Diese sind z. B. der Abstand der ladungstragenden Gruppen und die Abschirmung der positiven Ladung. Darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

In der Natur sind Betaine nur wenig verbreitet. Sie treten aber als Intermediate im Organismus auf. Dort entstehen sie bei der Methylgruppenübertragung auf Aminosäuren durch alkylierende Verbindungen wie z. B. Methionin.
Der einfachste Vertreter ist das Betain selbst, auch als Lycin oder Oxyneurin bezeichnet (Abb. 2-6**a**). Die Bezeichnung Betain leitet sich vom Namen der Zuckerrübe *Beta vulgaris* ab, aus deren Saft Betain erstmalig isoliert wurde. Als Oxidationsprodukt des Cholins spielt es in der Biosynthese von Glycin und anderen Aminosäuren eine wichtige Rolle.
Ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Carnitin (Abb. 2-6**b**). Es ist das Produkt der Aldoladdition aus Betain und Essigsäure.



a **b**

Abbildung 2-6 *Betain (**a**) und Carnitin (**b**)*

Die Herstellung von Betainen im Labor begann schon im 19. Jh. Ein Beispiel ist die Synthese des salzsauren Pyridiniumbetains (Abb. 2-7) durch v. Gerichten aus Pyridin und Chloressigsäure im Jahre 1882 [33]. Die zwitterionische Natur der Verbindungen

war damals noch nicht bekannt, so dass versucht wurde, durch die Formulierung cyclischer Strukturen das Auftreten getrennter Ladungen zu vermeiden.

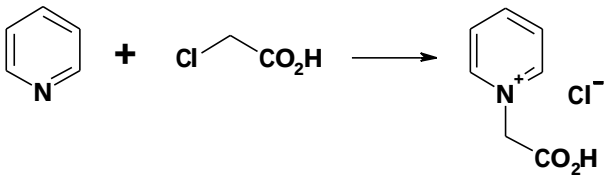


Abbildung 2-7 *Erste Synthese eines Pyridiniumbetains*

In der zweiten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts begann der Einsatz der Betaine als Amphotenside in Shampoos, kosmetischen Reinigungsmitteln, Spülmitteln und Haushaltsreinigern. Sie zeichnen sich dabei besonders durch Netzvermögen, Schaumkraft, Hartwasserverträglichkeit, Milde und niedrige Toxizität gegenüber Haut und Augen aus [34].

Das Verhalten zwitterionischer Verbindungen in Lösung stellt ein aktuelles Forschungsgebiet dar. Dem aus den ladungstragenden Gruppen resultierenden Dipolmoment wirken andere Faktoren entgegen. Diese sind zum Beispiel die Länge der Alkylkette zwischen den Ladungen, der sogenannte Spacer, oder die Substituenten an der positiv geladenen Gruppe, welche meist durch eine Ammoniumfunktion repräsentiert wird. Eine längere Alkylkette zwischen den Ladungen erleichtert beispielsweise die attraktive Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Gruppe, allerdings unter der Voraussetzung, dass eine Rückfaltung der Kette sterisch möglich ist. Diese Voraussetzung ist aber für Polybetaine nicht immer gegeben wie in Kapitel 3 gezeigt wird.
Tabelle 2-4 zeigt als molekulare Parameter der einfachsten aliphatischen Carbobetaine $\mathbf{(H_3C)_3N^+(CH_2)_nCO_2^-}$ (Abb. 2-8**a**) den maximalen Abstand N^+ --- CO_2^-, den Winkel θ zwischen der Orientierung der Vektoren des Dipolmoments des Betains und der Carboxylatgruppe (Abb. 2-8**b**) sowie die chemische Verschiebung (^{13}C-NMR) des CO_2^--Kohlenstoffs [35].

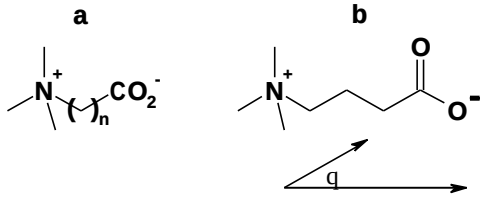


Abbildung 2-8 *Einfachste aliphatische Carbobetaine*

Aus den θ-Werten ersieht man einen Effekt, wie er für Fettsäuren allgemein gilt, nämlich die Korrelation für ungerades n einerseits und gerades n andererseits. Die Differenzen der chemischen Verschiebung des Carboxylatkohlenstoffs, bezogen auf das entsprechende Natriumsalz der unsubstituierten Carbonsäure, repräsentieren den starken elektronenziehenden Effekt der NR_3^+-Gruppe, auf den im nächsten Kapitel noch näher eingegangen wird.

Tabelle 2-4 *Molekulare Parameter von Carbobetainen $(H_3C)_3N^+(CH_2)_nCO_2^-$ [35]*

n	R_{max} (pm)[a]	θ_{C-C} (°)[b]	δ (ppm) D_2O[c]
1	248	33,5	-15,24
2	381	22,2	-7,64
3	498	34,9	-3,65
4	630	27,6	-1,83
5	751	35,0	-0,94
7	1004	35,1	-0,36

[a] Abstand von Stickstoff und Carboxylatkohlenstoff der voll gestreckten Kette

[b] Winkel zwischen der Orientierung der Carboxylatgruppe und dem Vektor des Dipolmoments

[c] Differenz der chemischen Verschiebung (^{13}C-NMR) des CO_2^--Kohlenstoffs, bezogen auf das entsprechende Na-Carboxylat

Modelle für die Oberflächenaktivität von Carbobetainen in Abhängigkeit vom Abstand der Ladungen sind in einer Arbeit von Chevalier angegeben [36].

2.3. pK_a-Wert von Säuren mit quaternären Ammoniumgruppen

Auf Grund des starken (–I)-Effektes der NR_3^+-Gruppe unterscheiden sich Carbonsäuren mit diesem Substituenten deutlich von den unsubstituierten Carbonsäuren. Sie sind um ein Vielfaches acider und in ihrer Stärke etwa ähnlich den Halogencarbonsäuren. Carbobetaine sind die zu den mittelstarken Carbonsäuren konjugierten Basen und deshalb in wässriger Lösung schwach basisch. Auf Grund der Basizität können Carbobetaine jedoch Komplexe mit verschiedenen Mineralsäuren ausbilden [37].
Anders verhalten sich die Sulfobetaine. Als konjugierte Basen zu den stark sauren Sulfonsäuren sind sie neutral. Da die quaternäre Ammoniumstruktur nicht sauer reagiert, zeigen Betaine generell kein amphoteres Verhalten.
Ist die NR_3^+-Gruppe jedoch sauer (z. B. $-NH_3^+$), so zeigt solch eine zwitterionische Verbindung in Abhängigkeit von der anionischen Gruppe amphoteres Verhalten, wenn die anionische Ladung durch ein basisches Carboxylat gebildet wird (z. B. Glycin) oder saures Verhalten, wenn ein nichtbasisches Sulfonat die negative Ladung trägt (z. B. Taurin). Diese zwitterionischen Verbindungen werden aber nicht als Betaine bezeichnet (Tab. 2-5).

Tabelle 2-5 *Verhalten zwitterionischer Verbindungen in Wasser*

Name	Formel	Verhalten in wässriger Lösung
Glycin	$H_3N^+CH_2CO_2^-$	amphoter
Taurin	$H_3N^+CH_2CH_2SO_3^-$	sauer
Betain	$(H_3C)_3N^+CH_2CO_2^-$	basisch
„Sulfobetain“	$(H_3C)_3N^+CH_2CH_2SO_3^-$	neutral

In der Literatur liegen eine Reihe von Untersuchungen zum pK_b-Wert niedermolekularer Betaine bzw. zum pK_a-Wert der konjugierten Säuren vor [32, 40, 41]. Dabei ist zu beachten, dass Betaine auf Grund ihrer Ladungswechselwirkung nur einen scheinbaren pK_a-Wert besitzen. Insbesondere bei kleinen Mengen an protoniertem Betain kommt es zur Ausbildung eines starken Komplexes der folgenden Gestalt (Abb. 2-9), der die Basizität der Carboxylatgruppe stark vergrößert erscheinen lässt [32].

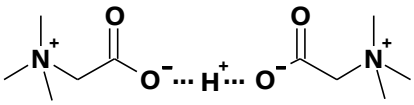


Abbildung 2-9 *Komplexbildung von protonierten Carbobetainen*

In mehreren Veröffentlichungen wurde die Synthese von niedermolekularen Carbobetainen mit variablem Abstand der positiven und negativen Ladung beschrieben [38, 39]. Dabei entstanden sowohl aliphatische Carbobetaine (Abb. 2-10/**3, 5**) und Pyridiniumbetaine (Abb. 2-10/**4**) als auch Betaine mit tensidartiger Struktur (Abb. 2-10/**6**). In Säure-Base-Titrationen wurden die pK_a-Werte gemessen und mit den Werten von analogen Chlorcarbonsäuren (Abb. 2-10/**1**) sowie zwitterionischen Aminosäuren (Abb. 2-10/**2**) verglichen. Die Aussage des Vergleichs der Ergebnisse ist ein wenig durch den Wechsel des Säureanions (Cl^- vs. Br^-) eingeschränkt, da das größere und weichere Bromidion besser mit dem aromatischen Pyridiniumion wechselwirken kann.

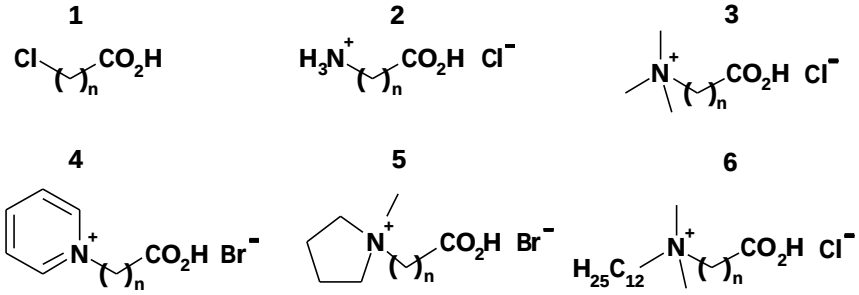


Abbildung 2-10 *Mit -Cl bzw. -NR_3^+ substituierte Carbonsäuren*

Säure-Base-Titrationen ergeben ein einheitliches Bild für diese Verbindungsklasse. Eine quaternäre Stickstofffunktion verschiebt den pK_a-Wert etwa in den Bereich des pK_a-Wertes der entsprechenden Chlorcarbonsäure (Tab. 2-6), unabhängig davon, ob die positive Ladung von einer quaternären Ammoniumgruppe oder von einer Pyridiniumgruppe gebildet wird. Ab n=3 sind die pK_a-Werte für alle sechs Verbindungstypen identisch. Der Spacer ist dann so lang, dass kein Unterschied in der Wechselwirkung der kationischen funktionellen Gruppe (bzw. des Halogens) mit der Carbonsäuregruppe mehr zu beobachten ist. Lediglich für n=1, also den kürzesten möglichen Abstand der geladenen Gruppen, treten nennenswerte Unterschiede der pK_a-Werte auf. Interessant ist zudem, dass sich die Pyridiniumbetaine zwanglos in die Reihe der aliphatischen Carbobetaine einfügen. Das steht im Gegensatz zu den später diskutierten Eigenschaften der Polycarbobetaine.

Tabelle 2-6 *pK_a-Werte wässriger Lösungen substituierter Carbonsäuren (c=0,01 mol/l, q=25 °C)*

n	**1**	**2**[a]	**3**[b]	**4**[c]	**5**[c]	**6**[b]
1	2,01	2,35	2,03	1,73	1,92	1,80
2	3,47	3,55		3,34	3,28	3,25
3	3,95	4,03		3,94	3,96	3,96
4	4,19	4,20		4,20	4,22	4,18
5	4,34	4,37	4,25	4,35	4,36	4,37
6		4,50				4,47
7				4,50		
10			4,61	4,60	4,64	

[a] [32]; [b] [40]; [c] [41]

Korreliert man diese Werte miteinander, so erhält man eine Gleichung für den Zusammenhang zwischen dem pK_a-Wert und dem Abstand zwischen positiver und negativer Ladung aller Verbindungen **1** bis **6**:

$$pK_a = 4{,}92 - 2{,}91/n \qquad [41]$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2-11 grafisch dargestellt. Für $n \rightarrow \infty$ erhält man $pK_a = 4{,}92$, den Wert für unsubstituierte Fettsäuren, die in diesem Modell für unendlich weit entfernte Ladungen stehen.

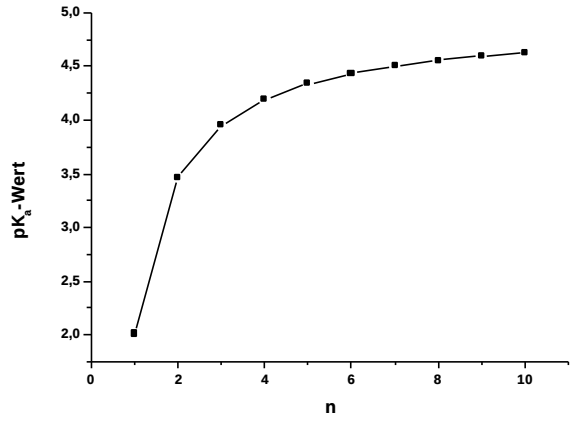


Abbildung 2-11 *pK_a-Wert in Abhängigkeit vom Abstand der Ladungen in Carbobetainen*

Bei der Extrapolation der pK_a-Werte niedermolekularer Verbindungen auf Polyelektrolyte sind zwei Dinge zu beachten. Auf Grund der hohen lokalen Konzentration an Carbonsäuregruppen im Polymer kommt es zu Nachbargruppeneffekten innerhalb eines Makromoleküls. Deprotoniert man z. B. Polysäuren wie Poly(acrylsäure), so findet man ein Absinken der Säurestärke mit steigender Deprotonierung. Das analoge Verhalten kann man bei Polybasen beobachten. Die für niedermolekulare schwache Elektrolyte bekannte Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und Konzentration führt bei Polyelektrolyten zu einer Abhängigkeit des pK_a-Wertes von der Konzentration. Man spricht deshalb besser von einem scheinbaren pK_a-Wert.

Im Rahmen der Ergebnisse der hier untersuchten Polycarbobetaine wird gezeigt werden, inwieweit sich die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der niedermolekularen Verbindungen auf Polyelektrolyte mit gleichen Strukturen übertragen lassen.

2.4. Polybetaine

Polybetaine tragen eine permanente positive Ladung und eine latente negative Ladung in jeder Monomereinheit (Abb. 2-12**a/b**). Copolymere mit alternierenden kationischen und anionischen Strukturelementen (Abb. 2-12**c/d**) werden dagegen gewöhnlich nicht als Polybetaine bezeichnet, obwohl sie sich in wässriger Lösung ähnlich verhalten. Die positive Ladung resultiert aus einer quaternären Ammonium- oder Pyridiniumgruppe, die negative aus einer Sulfonat-, Sulfat-, Phosphonat- oder Carboxylatfunktion, so dass die Bezeichnungen von den niedermolekularen Analoga übernommen werden können.

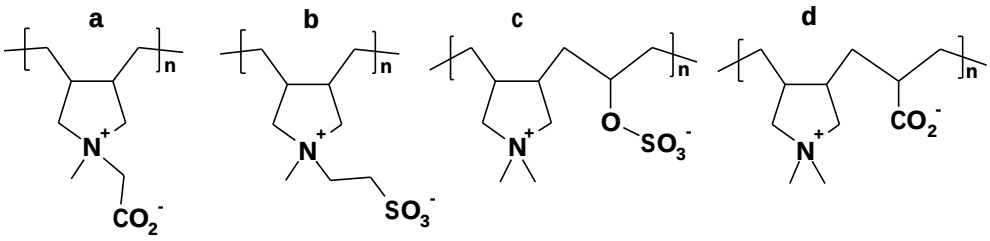
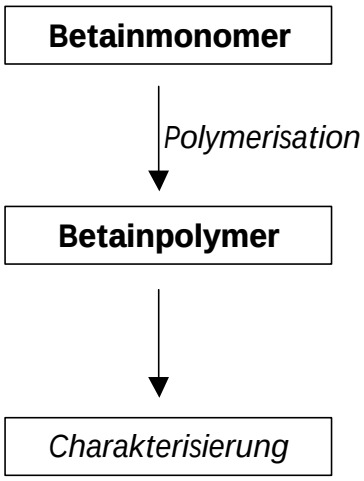


Abbildung 2-12 *Polybetain (**a, b**) und alternierendes Copolymer (**c, d**), vgl. Kapitel 2.5./2.6.*

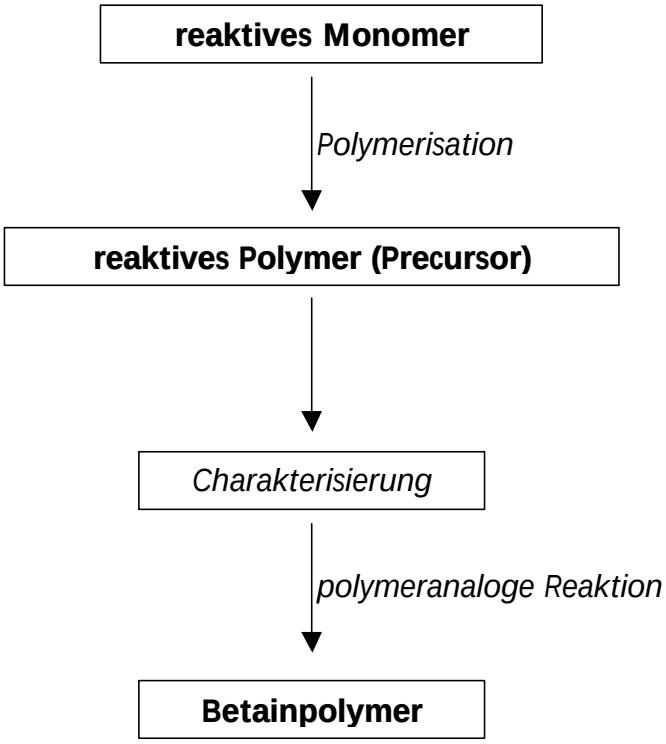
Es gibt prinzipiell zwei Synthesemöglichkeiten für Polybetaine. Die erste ist die Polymerisation von Monomeren, in denen die Betainstruktur schon vorgebildet ist. Dieser Syntheseweg wurde in vielen Arbeiten verwendet (s. Kapitel 2.5./2.6.).



Geeignet ist dafür bisher nur die freie radikalische Polymerisation in Wasser. Diese läuft in den meisten Fällen jedoch nur mit unbefriedigender Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Es entstehen oft nur oligomere Strukturen [42]. Außerdem ist die Bestimmung molekularer Parameter wie Molmasse und

Molmassenverteilung im wässrigen Medium oft mit Schwierigkeiten verbunden, da die Polymerkonformation empfindlich auf Salz und pH-Wert reagiert. In chromatografischen Methoden zeigen zwitterionische Polymere zumeist eine starke Adsorption am Säulenmaterial.
Unausweichlich ist dieser Weg, wenn es darum geht, unter absolutem Ausschluss von Salz Polybetaine zu synthetisieren, um im Anschluss daran Untersuchungen an den Polymeren mit definierten Salzmengen durchzuführen.

Alternativ kann man sogenannte Precursorpolymere synthetisieren und diese dann mit Hilfe einer polymeranalogen Umsetzung zu Polybetainen funktionalisieren.



Der Vorteil dieser Herangehensweise ist die leicht zu beherrschende Polymerisation funktioneller Monomerer, wobei alle Polymerisationstypen zur Anwendung kommen können. Ebenso leicht lassen sich die daraus gebildeten reaktiven Polymere in organischen Lösungsmitteln molekular charakterisieren. Der Nachteil dieses Syntheseweges ist die strukturelle Uneinheitlichkeit, die durch nicht vollständig verlaufende Reaktionen an den Precursorpolymeren verursacht wird. Nicht reagierende Monomereinheiten erschweren aber die nachfolgenden physikochemischen Charakterisierungsmethoden. Deshalb müssen möglichst vollständige Umsetzungen angewandt werden, um einen größtmöglichen Substitutionsgrad zu erzielen. Weiterhin müssen die Polymere durch Dialyse oder Ultrafiltration von Nebenprodukten befreit werden.

Im Vergleich beider Methoden überwiegen die Vorteile der zweiten, denn nur durch diese Methode ist es möglich, definierte Polycarbobetaine zu synthetisieren. Das ist aber die wichtigste Voraussetzung, wenn es darum geht, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen, um den Lösungszustand zu beschreiben. Dafür ist es notwendig, Polymere mit ähnlichen makromolekularen Kenngrößen wie Molmasse und Polydispersität zu untersuchen, um die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden gezielt den Variationen der Struktur zuordnen zu können.

2.5. Polysulfobetaine

Polysulfobetaine wurden erstmalig durch Hart und Timmermann im Jahre 1958 beschrieben [43]. Ausgehend von Poly(2-vinylpyridin) und Poly(4-vinylpyridin) erhielten sie die Sulfobetaine durch Reaktion mit δ-Butansulton (Abb. 2-13). Später wurden Sulfobetaine des Poly(1-vinylimidazol)s durch Salamone erhalten, die auf ähnlichem Wege synthetisiert wurden [44, 45].

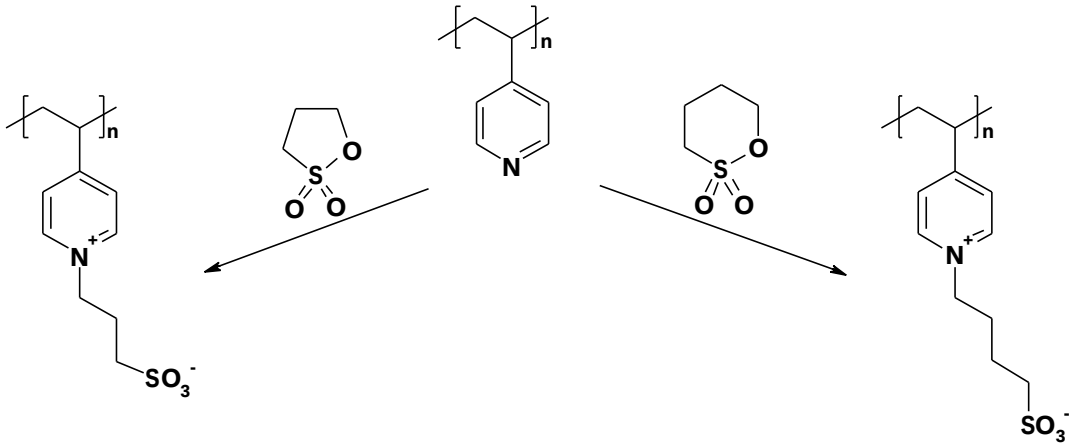


Abbildung 2-13 *Synthese von Polysulfobetainen durch Quaternisierung mit Sultonen*

Es zeigte sich, dass die Umsetzung tertiärer Amine mit Sultonen eine einfache Methode ist, Sulfobetaine zu synthetisieren (Abb. 2-13). Jedoch ist sie auf γ-Propansulton und δ-Butansulton beschränkt und zudem wegen der Cancerogenität der Verbindungen nur im Labor einsetzbar. Außerdem tritt bei Anwesenheit von Wasser als Konkurrenzreaktion die Bildung eines Salzes (Pyridinium-γ-hydroxypropansulfonat bzw. Pyridinium-δ-hydroxybutansulfonat) auf.

Um Sulfobetaine mit zwei Methylengruppen zwischen den Ladungen herzustellen, wurde die Umsetzung tertiärer Amine mit Vinylsulfonylchlorid entwickelt [46]. Auch substituierte Sulfobetaine sind auf diesem Wege zugänglich, wenn entsprechend substituierte Alkenylsulfonylchloride eingesetzt werden (Abb. 2-14).

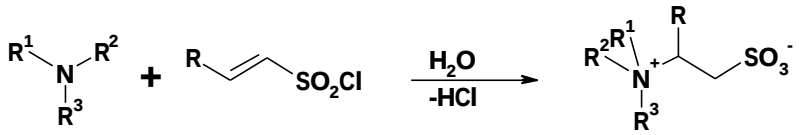


Abbildung 2-14 *Synthese von Sulfobetainen mit zwei Kohlenstoffeinheiten zwischen den geladenen Gruppen*

Die Polysulfobetaine sind in reinem Wasser unlöslich und erfordern erhebliche Mengen Elektrolytzusatz, um die starke Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung aufzubrechen. Die zum Auflösen notwendige Menge Salz wird als kritische Salzkonzentration (CSC) bezeichnet. Zur Erklärung dieser Wechselwirkung wurde im Fall des Poly(4-vinylpyridiniopropansulfonat)s die Ausbildung einer Sechsringstruktur postuliert [47]. Damit kann jedoch nicht die sehr gute Löslichkeit der Polycarbobetaine erklärt werden. Ebenso wird eine lokalisierte positive Ladung in der Pyridinium- oder Imidazoliumgruppe vorausgesetzt, was theoretischen Vorstellungen widerspricht. Vielmehr könnte ein temperaturabhängiges Löseverhalten die Ursache für die Wasserunlöslichkeit sein. Dieses Verhalten kann bei vielen wasserlöslichen Polymeren mit hydrophilen und hydrophoben Gruppen beobachtet werden.
Ein interessantes Zusammenspiel zwischen unterer (LCST) und oberer kritischer Lösungstemperatur (UCST) wird für PSPE (Abb. 2-15) beschrieben [48]. In einer Veröffentlichung von Kato [49] sind grundlegende Untersuchungen an diesem Sulfobetain hinsichtlich Viskosität, Gyrationsradius und hydrodynamischem Radius durchgeführt worden. Das Polymer ist Gegenstand einer Vielzahl weiterer Publikationen [50-55].

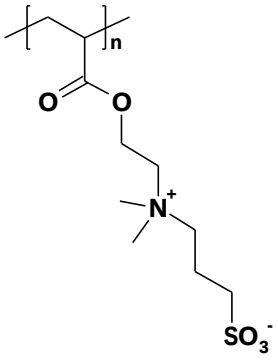


Abbildung 2-15 *Polysulfobetain PSPE*

Von Galin wurden Blends aus Polysulfobetainen und Alkalimetallsalzen beschrieben. Die Röntgenstreuuntersuchung ergab lamellare und hexagonale Strukturen. Die untersuchten Polysulfobetaine erwiesen sich als vielseitige Matrix für viele polare oder ionische Substanzen [56].
Monroy Soto et al. synthetisierten Polysulfobetaine auf der Basis von Poly(2-vinylpyridin), Poly(3-vinylpyridin) und Poly(4-vinylpyridin) sowie Methacrylaten [57, 58]. Sie bestimmten die kritische Salzkonzentration und Grenzviskositätszahlen in Salzlösungen verschiedener Konzentration. Dabei untersuchten sie den Einfluss von

Größe und Hydratation der Kationen und Anionen auf das Lösungsverhalten der Polysulfobetaine.
Copolymere mit Sulfobetaineinheiten sind Bestandteil einer Reihe weiterer Untersuchungen [59-61]. Lee et al. synthetisierten Polysulfobetaine ausgehend von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren. Über die Stufe der Maleamidsäure erhielten sie das Maleimid mit Sulfobetainseitenkette (Abb. 2-16**a**) [62-64].

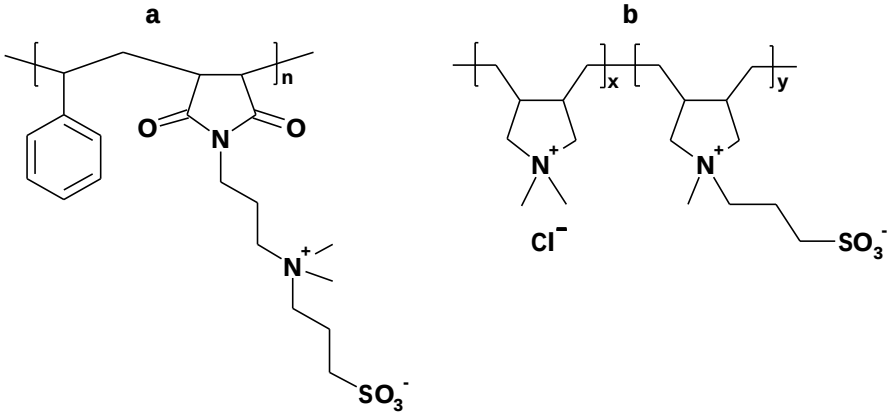


Abbildung 2-16 *Copolymere mit Sulfobetainstrukturen*

Statistische Copolymere aus DADMAC und DAMAPS (Abb. 2-16**b**) sind von Armentrout et al. synthetisiert und mittels dynamischer Lichtstreuung sowie Viskosimetrie charakterisiert worden [65]. Bis zu einem Gehalt an Sulfobetaineinheiten von 40 mol-% zeigen diese Copolymere Polyelektrolytverhalten. Oberhalb von 40 mol-% geht das Lösungsverhalten in das für Polysulfobetaine charakteristische „Anti-Polyelektrolyt"-Verhalten über.
Eine interessante Klasse ionischer konjugierter Polymere wurde von Choi beschrieben [66]. Mit Übergangsmetall-Metathesekatalysatoren polymerisierte er quaternäre Dipropargylammoniumverbindungen zu den entsprechenden Polyacetylen-Sulfobetainen (Abb. 2-17).

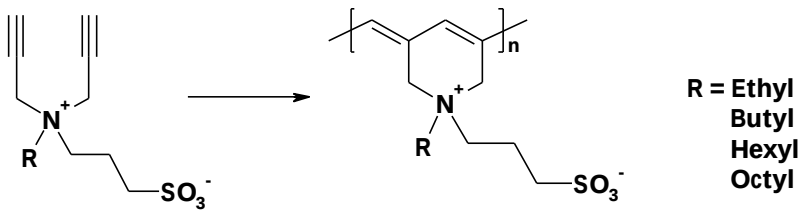


Abbildung 2-17 *Polyacetylen mit Sulfobetaingruppe*

Die Abhängigkeit des Lösungsverhaltens polymerer Sulfobetaine von verschiedenen Strukturgrößen wird von Buchweitz beschrieben [67]. An Sulfobetain-Copolymeren

und Ionenen mit Sulfobetaineinheiten (Abb. 2-18**a/b**) wird der Einfluss hydrophober Seitenketten, einer Variation der Ladungsdichte und der Nähe der Ladung zum Polymerrückgrat diskutiert. Ionene sind Polymere, deren Hauptkette ionische Gruppen enthält. Dabei wurde auch ein Polysulfatobetain in die Untersuchungen mit einbezogen (Abb. 2-18**c**). Dieses benötigt sehr hohe Mengen an Salzzusatz, um die starke Wechselwirkung zwischen den Ladungen aufzubrechen. Die CSC wird mit 5,0 M LiCl angegeben.

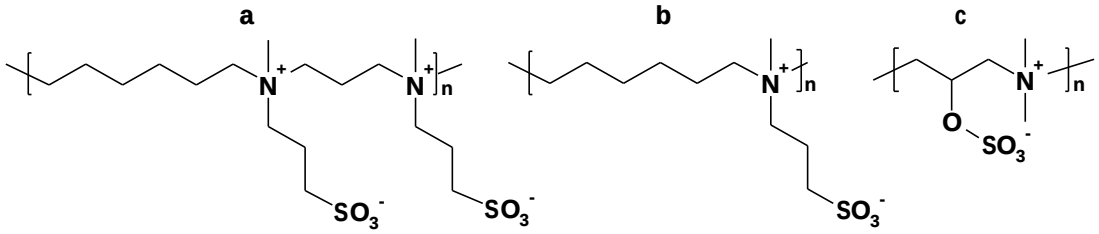


Abbildung 2-18 *Polysulfobetaine (**a, b**) und ein Polysulfatobetain (**c**) vom Ionen-Typ*

2.6. Polycarbobetaine

Ausgehend vom Poly(4-vinylpyridin) P4VP beschrieben Ladenheim und Morawetz [68] im Jahr 1957 erstmals die Synthese eines Polycarbobetains (Abb. 2-19). Die Synthese mittels polymeranaloger Umsetzung an leicht zugänglichem P4VP hat in ihren Grundzügen bis heute Bestand. Die Quaternisierung des Pyridins erfolgt mit Bromessigester in Nitromethan (3 d, 52 °C). Auch unter milderen Bedingungen (H_2O, 24 h, RT) führt die Reaktion mit dem äußerst reaktiven Ester zum Erfolg. Durch Verlängerung der Reaktionszeit kann diese Reaktion auf alle sterisch nicht allzusehr gehinderten Bromcarbonsäureester ausgedehnt werden. Die Hydrolyse des Esters mit HCl/Ag_2O dient der Abtrennung der Fremdionen und kann heute vereinfacht werden, da die entstehenden Polymere leicht durch Dialyse oder Ultrafiltration gereinigt werden können.
Die Umsetzung von 4VP und anderen Stickstoffheterocyclen zu Betainen und deren anschließende Polymerisation ist Gegenstand mehrerer Patente [69-71].

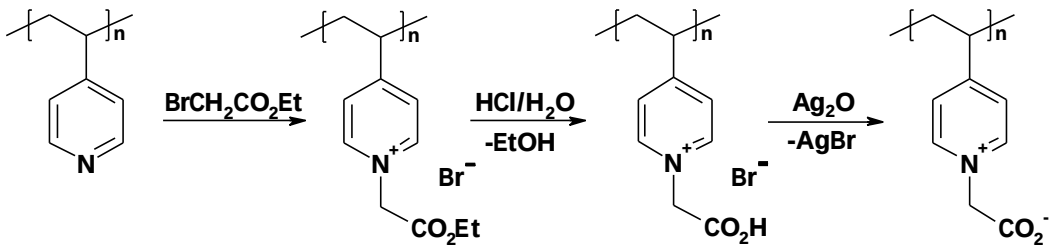


Abbildung 2-19 *Erste Synthese eines Polycarbobetains [68]*

Erst 1990 befassten sich Wielema und Engberts eingehender mit der Synthese und dem Lösungsverhalten von Polycarbobetainen [72]. Sie ließen 1-Vinylimidazol mit Bromcarbonsäuren bzw. Acrylsäure reagieren und polymerisierten die erhaltenen Betainmonomere zu Polymeren mit Molmassen M_n zwischen $1{,}5 \cdot 10^5$ und $4{,}1 \cdot 10^5$ g/mol (Abb. 2-20).

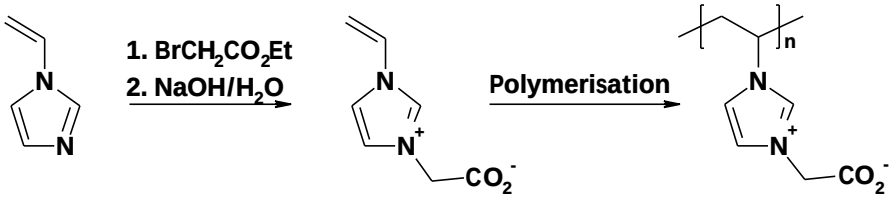


Abbildung 2-20 *Polycarbobetainsynthese nach Wielema [72]*

Diese Variante der Herstellung von Polycarbobetainen hat den Vorteil, dass ein strukturell einheitliches Polymer entsteht, aber den entscheidenden Nachteil, dass die Polymerisationsgeschwindigkeiten sehr klein sind. Typische Polymerisationen von Carbobetainmonomeren dauern 3-4 Tage bei 60 °C. Für Modelluntersuchungen sind diese Polymere wegen der Varianz der Molmassen und Molmassenverteilungen nicht geeignet. In der Arbeit wird der Einfluss verschiedener Salze auf die Löslichkeit der Polybetaine diskutiert.

Barboiu et al. befassten sich mit der Reaktion von Poly(2-vinylpyridin) P2VP und P4VP mit ungesättigten Carbonsäuren im Sinne einer Hetero-Michael-Addition (Abb. 2-21) [73, 74]. Diese Reaktion führt aber nur teilweise zu den Addukten, denn ein Teil der Pyridingruppen bildet ein Salz mit den Säuren ohne Ausbildung einer kovalenten Bindung. Weiterhin gehen diese Addukte leicht eine Eliminierung unter Rückbildung und Abspaltung der α,β-ungesättigten Carbonsäure ein.

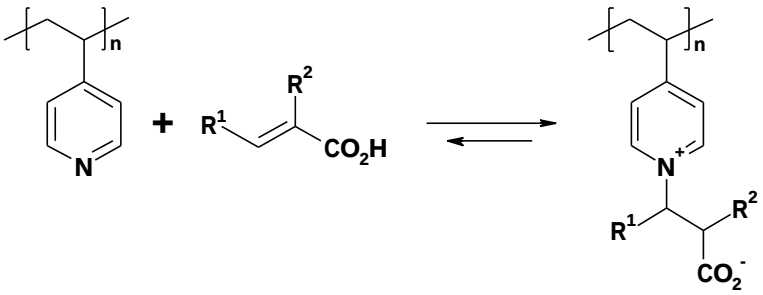


Abbildung 2-21 *Synthese von Polycarbobetainen durch Hetero-Michael-Addition [73]*

In weiteren Arbeiten untersuchte diese Gruppe die Reaktion von Poly(1-vinylimidazol) mit ungesättigten Carbonsäuren [75, 76]. Hierbei traten die gleichen Schwierigkeiten wie bei den P2VP- und P4VP-Carbobetainen auf. Schließlich setzten sie die Vinylpyridin- und Vinylimidazolpolymere mit Acetylencarbonsäure (Propiolsäure) um und erhielten ein Molekül, in dem positive und negative Ladung über eine Doppelbindung, d. h. durch ein konjugiertes π-Elektronen-System, verknüpft sind [77].
Zhang et al. pfropften Methacryloyloxyethyldimethylammonioacetat auf Hydroxyethylcellulose (Abb. 2-22**a**) und testeten die Lösung dieses Polysaccharids als Bohrmilch für Erdölbohrungen [78]. Unter dem Aspekt der biologischen Abbaubarkeit wurde durch Nagaya ein Polycarbobetain mit Polypeptidhauptkette hergestellt (Abb. 2-22**b**) [79].
Kathmann et al. synthetisierten Polycarbobetaine auf Basis von Acrylamiden (Abb. 2-23**a**). Sie variierten dabei den Abstand zwischen positiver und negativer Ladung und untersuchten das Lösungsverhalten viskosimetrisch [80-82].

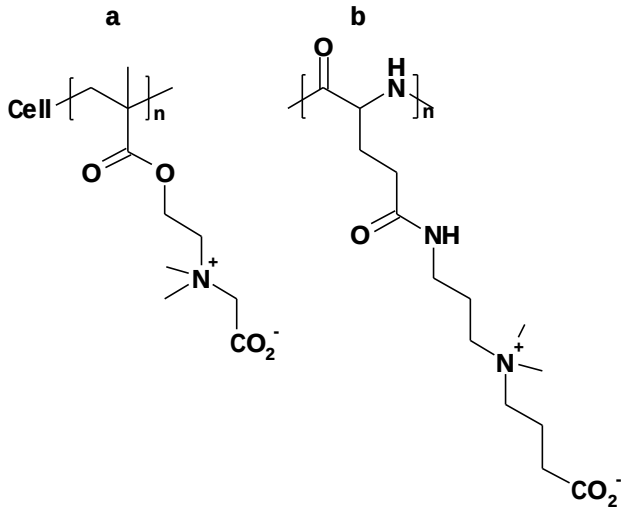


Abbildung 2-22 *Polycarbobetaine auf biologischer Basis*

Im Arbeitskreis Liaw entstanden Polycarbobetaine auf der Basis von (Meth)Acrylaten bzw. (Meth)Acrylamiden (Abb. 2-23**b/c**) [83, 84]. Durch Lichtstreumessung konnten sie zeigen, dass freie Polymerketten neben aggregierten Polymeren im Gleichgewicht vorliegen. Mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung erhielten sie die Strukturparameter $<R_g>$ und $<R_h>$, deren Quotient in Abhängigkeit von der Salzkonzentration untersucht wurde.
Strukturell ähnliche Polycarbobetaine wurden auf Basis des N-Methylacrylamids synthetisiert (Abb. 2-23**d/e**) [85]. Im Vergleich mit verwandten Polysulfobetainen zeigen die Polycarbobetaine eine erhöhte Löslichkeit in wässrigen Systemen. Auf Grund des Abstandes der Ladungen von der Hauptkette verhalten sich die Verbindungen wie Polyseifen. Durch Röntgenuntersuchungen konnten Überstrukturen nachgewiesen werden.
Ein zwitterionisches Tensid mit elf Methylengruppen zwischen Hauptkette und Betainfunktion wurde von Chew synthetisiert und polymerisiert (Abb. 2-23**f**) [86].

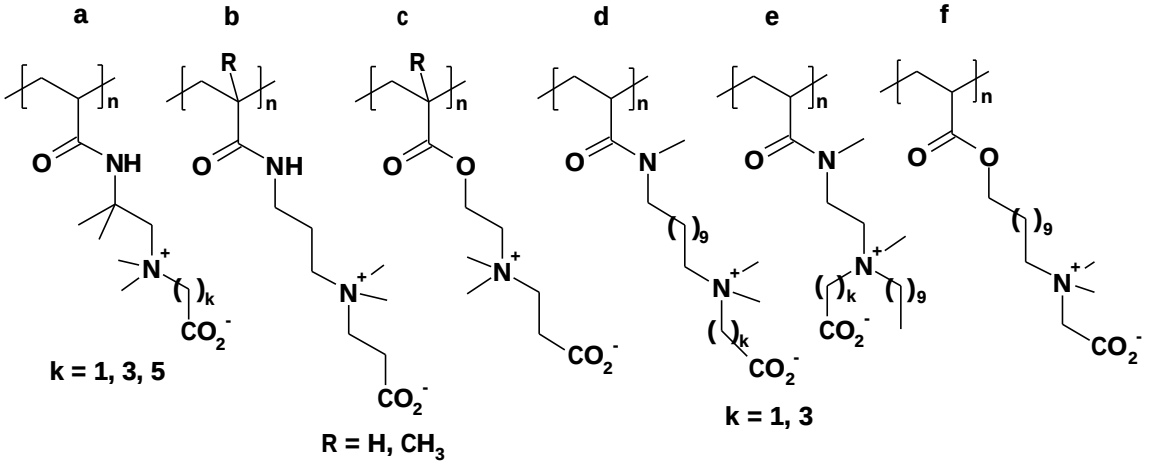


Abbildung 2-23 *Polycarbobetaine auf Basis von Acrylaten und Acrylamiden*

Eine Reihe weiterer Polycarbobetaine wurde in verschiedenen Arbeitsgruppen auf der Grundlage des Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)s synthetisiert [87-93]. Im Arbeitskreis von Ali entstanden sowohl Homopolymere als auch Copolymere mit SO_2. Neben der Carboxylatgruppe des Betains wurde eine zweite Carboxylatfunktion eingeführt, um Polymere mit gekoppelten Ampholyt- und Elektrolyteigenschaften zu erhalten (Abb. 2-24).

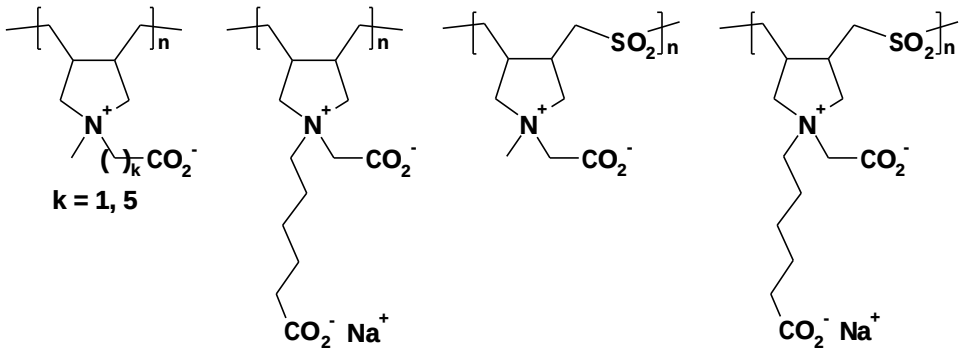


Abbildung 2-24 *Hydrophile Polycarbobetaine auf Basis Poly(DADMAC)*

Von Favresse [92, 93] werden hydrophobe Derivate des Poly(DADMAC) beschrieben, die tensidartiges Verhalten zeigen und durch die langen Alkylseitenketten Überstrukturen ausbilden. Diese Verbindungen sind jedoch trotz der zwitterionischen Struktur überwiegend nicht wasserlöslich (Abb. 2-25).

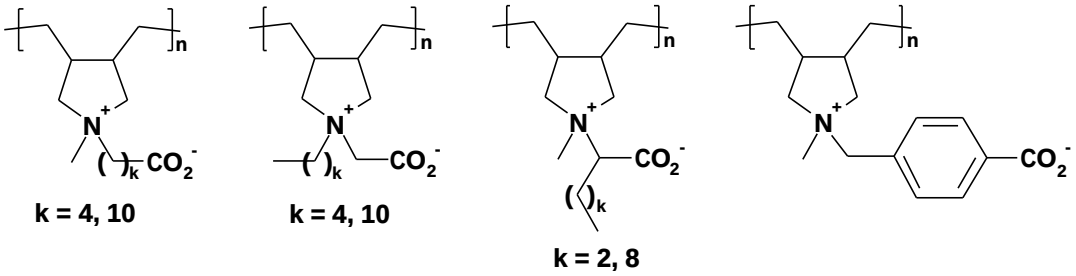


Abbildung 2-25 *Hydrophobe Polycarbobetaine auf Basis Poly(DADMAC)*

Eine neuere Veröffentlichung beschreibt Polycarbobetaine, deren Monomere sich vom Isobuten ableiten [94] (Abb 2-26). Es gelang jedoch nicht, Homopolymere zu synthetisieren. Stattdessen wurden Copolymere mit den Comonomeren N-Methylmaleimid, Ethylacrylat, N,N-Dimethylacrylamid und N-Vinylpyrrolidon hergestellt. Die Polymere zeigen auf Grund des stark hydrophoben Rückgrats und der am Ende der Seitenkette befindlichen Betaingruppe tensidische Eigenschaften.

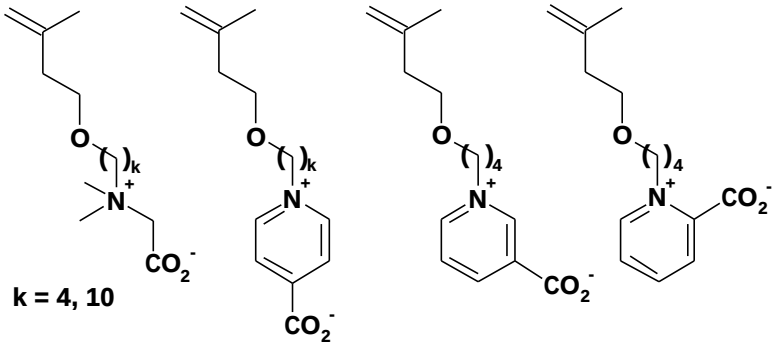


Abbildung 2-26 *Carbobetainmonomere mit stark hydrophobem Rückgrat*

Aus dem Arbeitskreis Jaeger stammen erste detaillierte Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Polycarbobetainen auf der Basis von Poly(vinylbenzylchlorid) PVBC und P4VP (Abb. 2-27) [95-99].

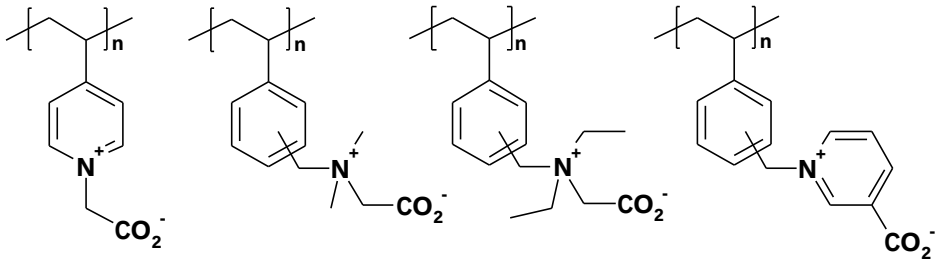


Abbildung 2-27 *Polycarbobetaine auf Basis von P4VP und PVBC*

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Vielzahl von Polymeren mit Carbobetainstruktur beschrieben worden sind. Grundlegende Aussagen über das Zusammenwirken der Parameter Ladungsabstand, Art der kationischen Gruppe und Abschirmung der kationischen Ladung und den daraus resultierenden Einfluss auf die intra- und intermolekulare Ladungswechselwirkung fehlen jedoch. Daraus ergibt sich die Zielstellung dieser Arbeit, in der es darum geht, eine Korrelation zwischen der chemischen Struktur und den physikochemischen Eigenschaften aufzustellen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese der Polycarbobetaine

Um eine hohe Genauigkeit der physikochemischen Messungen an Polymeren zu erreichen und Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist es notwendig, genaue Kenntnis von der Struktur der Makromoleküle zu besitzen. Das betrifft insbesondere die Molmasse und deren Verteilung.
Polycarbobetaine lassen sich auf Grund ihrer starken ionischen Wechselwirkung nur schwer mittels Gelpermeationschromatographie untersuchen, weil sie häufig am Säulenmaterial adsorbieren. Des Weiteren sind zwitterionische Monomere in der überwiegenden Mehrzahl nur wenig reaktiv, wenn sie frei radikalisch polymerisiert werden. Sie bilden daher vorwiegend Oligomere.

Als Alternative bietet sich die Herstellung von Precursorpolymeren an, die in einem oder mehreren folgenden Schritten zu Carbobetainen funktionalisiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, Polycarbobetaine verschiedener Struktur mit einheitlichem Polymerisationsgrad zu synthetisieren.
Die Precursorpolymere sind wasserunlösliche reaktive Polymere, die mit etablierten GPC-Methoden charakterisiert werden können. Nach erfolgter polymeranaloger Umsetzung wird mittels NMR-Spektroskopie der Substitutionsgrad bestimmt und daraus die Molmasse des Polycarbobetains errechnet.

3.1.1. Synthese der Precursorpolymere

Synthese der Homopolymere

Als Synthesemethode für die Precursorpolymere wurde die kontrollierte radikalische Polymerisation gewählt, da sie es erlaubt, mit geringem Aufwand Polymere einer gewünschten Molmasse mit niedriger Polydispersität herzustellen. Des Weiteren ermöglicht sie die Synthese von Blockcopolymeren. Unter den Varianten der kontrolliert radikalischen Polymerisation ist das N-Oxyl-Verfahren für styrolähnliche Monomere die effizienteste Methode (vgl. Kapitel 2.1.).

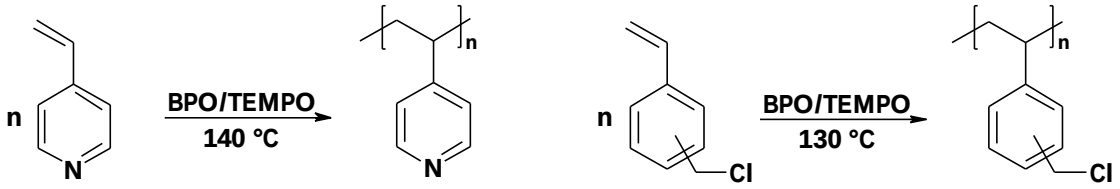


Abbildung 3-1 *Synthese der reaktiven Polymere P4VP und PVBC*

Die Synthese der Precursorpolymere ist schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt. VBC zeigt ein dem Styrol ähnliches Verhalten im Hinblick auf Polymerisationstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit. Die Polymerisation von 4VP erfordert höhere Temperaturen, um vergleichbare Umsätze zu erzielen [27], wobei die Polydispersität des P4VP aber ähnlich niedrig wie die des PVBC ist.
Die Polymerisation stellt keine hohen Ansprüche an die Reinheit der verwendeten Monomere. Vom VBC wurde das Isomerengemisch bestehend aus ca. 55 % meta-Isomer und ca. 42 % para-Isomer eingesetzt, da es für die folgenden Synthesen nicht notwendig war, isomerenreines VBC einzusetzen. Die Initiierung der Polymerisation erfolgte durch Benzoylperoxid, da Peroxide sehr gut für die Polymerisation mit N-Oxylen geeignet sind.

In Tabelle 3-1 sind die Ansätze der Substanzpolymerisation von VBC angegeben. Das Verhältnis TEMPO:BPO betrug in allen Fällen 1,5:1 [100]. Bei mittlerer BPO-Konzentration (0,05 mol/l) erreicht man nach 4 h Polymerisationszeit einen Umsatz von 50 %. Mit steigender Initiatorkonzentration und damit ebenso steigender TEMPO-Konzentration sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark ab, so dass zum Erreichen von Umsätzen von 50-70 % Reaktionszeiten von bis zu 16 h notwendig

sind. Für Umsätze von maximal 72 % war keine Abhängigkeit der Polydispersität von der Polymerisationszeit festzustellen. Sie liegt zwischen 1,1 und 1,4.

Tabelle 3-1 *Synthetisierte PVBC-Precursorpolymere*

Nr.	c_{BPO} (mol/l)	t (min)	T (°C)	U (%)[a]	M_n (g/mol)[b]	M_w/M_n[b]
1	0,126	585	130	43	3800	1,1
2	0,162	960	132	61	4800	1,3
3	0,079	360	130	48	5700	1,1
4	0,052	240	133	46	7100	1,2
5	0,047	240	135	57	8700	1,4
6	0,056	240	131	62	9700	1,2
7	0,021	210	132	49	12200	1,3
8	0,040	420	133	72	13100	1,3
9	0,028	240	131	57	13800	1,3
10	0,024	180	135	54	14000	1,4
11	0,014	420	132	64	26000	1,2

[a] gravimetrisch bestimmt

[b] bestimmt über THF-GPC (PS-Eichung)

Weiterhin sieht man, dass die Polydispersität von der Temperatur beeinflusst wird. Die Ansätze **1** und **3** (130 °C) bzw. **5** und **10** (135 °C) belegen dies deutlich.

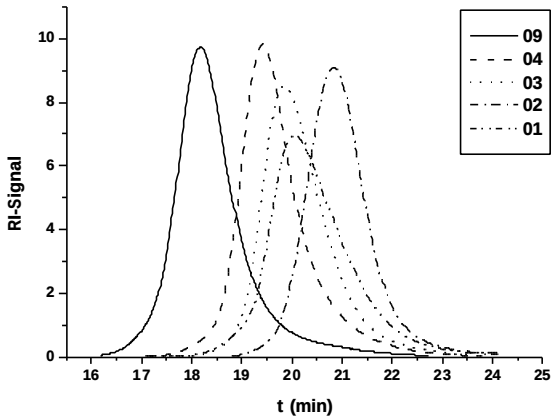


Abbildung 3-2 *GPC-Elugramme ausgewählter PVBC-Precursorpolymere*

Die GPC an den Polymeren wurde im Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels Brechungsindex (RI). Die Eichung basierte auf Poly(styrol)-Standards. Aus Abbildung 3-2 kann man die Molmassenverteilung der Polymere ersehen. Die hohe Einheitlichkeit ist gut zu erkennen.

In Tabelle 3-2 sind die Bedingungen der Polymerisation von 4VP angegeben. Trotz der wesentlich höheren Temperaturen sind die Umsätze im Vergleich zu PVBC geringer. Auch in diesem Fall wurde TEMPO in 1,5facher Menge, bezogen auf BPO, zugesetzt. Die Polydispersität liegt zwischen 1,2 und 1,4 und wird nicht so deutlich wie beim PVBC von der Temperatur beeinflusst. Strenge Korrelationen zwischen den Reaktionsgrößen wie im Falle von PVBC lassen sich aus den Versuchen für P4VP nicht ableiten.

Tabelle 3-2 *Synthetisierte P4VP-Precursorpolymere*

Nr.	c_{BPO} (mol/l)	t (min)	T (°C)	U (%)[a]	M_n (g/mol)[b]	M_w/M_n[b]
01	0,083	330	140	19	7700	1,3
02	0,028	300	138	13	7900	1,3
03	0,068	315	139	14	9800	1,3
04	0,041	300	141	15	10800	1,2
05	0,023	350	140	23	12400	1,2
06	0,012	300	139	27	16600	1,4

[a)] gravimetrisch bestimmt

[b)] bestimmt über DMF-GPC unter Zusatz von 1 % TEA (PS-Eichung)

Synthese der Blockcopolymere

Für die Synthese von Blockcopolymeren mit der TEMPO-Methode ist es notwendig, den ersten Block zu isolieren anstatt wie bei der ionischen Polymerisation das zweite Monomer zum lebenden System hinzuzufügen. Grund dafür ist das Arbeiten in Substanz, das wegen der steigenden Viskosität nur Umsätze von etwa 70 % erlaubt. Somit verbleiben stets größere Mengen Monomer im Reaktionsgemisch.
Die Polymerisation des zweiten Blockes wird durch den Makroinitiator gestartet und bedarf keiner weiteren Reagenzien, wie in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt ist. Der erste Block wirkt mit seiner TEMPO-Endgruppe als Makroinitiator.

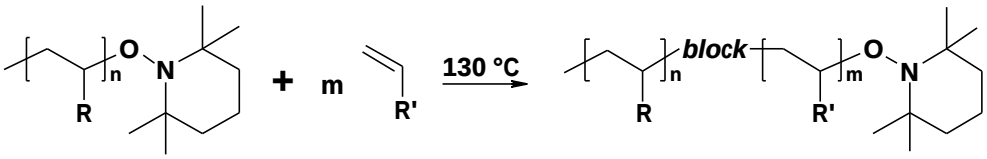


Abbildung 3-3 *Synthese von Blockcopolymeren nach der TEMPO-Methode*

Da sich der schon gebildete Block im zweiten Monomer lösen muss, ist es erforderlich, für Blockcopolymere aus Styrol und 4VP mit der Synthese des Styrolblocks zu beginnen, da sich P4VP nicht in Styrol löst (Abb. 3-4).

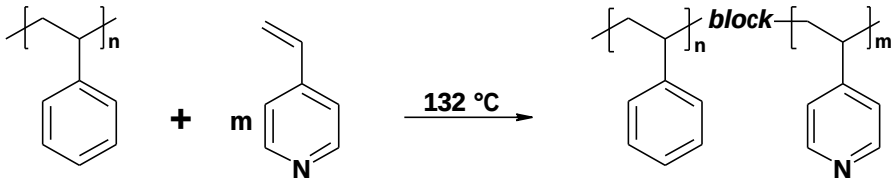


Abbildung 3-4 *Synthese von PS-block-P4VP*

Bei der Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und VBC wird zweckmäßigerweise mit der Synthese des VBC-Blocks begonnen (Abb. 3-5). Der Grund liegt hier nicht in der Löslichkeit des Polymers, sondern in einer besseren Reinitiierung von in Styrol gelöstem PVBC-TEMPO im Vergleich mit in VBC gelöstem PS-TEMPO.

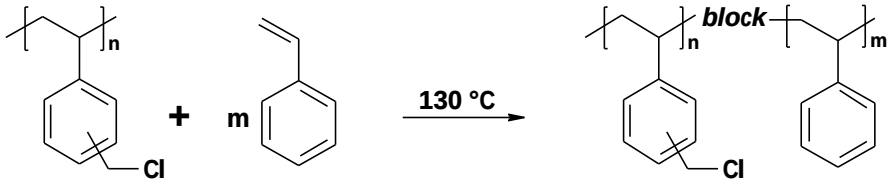


Abbildung 3-5 *Synthese von PS-block-PVBC*

Es können theoretisch zwei Nebenreaktionen auftreten. Zum Einen liegt durch nicht vollständige Initiierung des Makroinitiators Homopolymer des ersten Monomers im Produktgemisch vor. Zum Anderen kann durch Übertragung auch Homopolymer des zweiten Monomers entstehen. Die Homopolymerbildung wurde in GPC-Untersuchungen jedoch nicht detektiert. Beides stellt außerdem für die sich anschließenden Reaktionen kein Problem dar. Polystyrol-Homopolymer wird nicht durch die Reagenzien der polymeranalogen Reaktion angegriffen und geht somit nicht in die wässrige Phase. PVBC und P4VP werden zwar funktionalisiert, können aber durch Dialyse bzw. Ultrafiltration mit geeigneten Membranen größtenteils abgetrennt werden.

In Tabelle 3-3 sind die Synthesen der Precursorblockcopolymere aufgeführt. Dazu wurden jeweils 10 g des polymeren Makroinitiators in 80 g des zweiten Monomeren gelöst. Im Falle der Polymerisation von 4VP mit einem PS-Makroinitiator fällt die um acht Grad Celsius niedrigere Reaktionstemperatur im Vergleich zur 4VP-Homopolymerisation auf (vgl. Tab. 3-2). Dafür kann bislang keine Erklärung gegeben werden.

Tabelle 3-3 *Synthese der St4VP- und StVBC-Precursorpolymere*

Nr.	$M_n(B_1)$ (g/mol)[a]	t (min)	T (°C)	$B_1:B_2$[b]	M_n (g/mol)[c]	M_w/M_n[c]
St4VP1	8200	180	132	1,3	14000	1,2
St4VP2	8800	300	132	0,6	23000	1,3
St4VP3	5100	300	132	0,3	19000	1,2
St4VP4	4300	300	131	0,7	18000	1,2
StVBC1	11000	45	130	0,9	18000	1,2
StVBC2	15000	45	130	1,4	30000	1,3
StVBC3	3800	45	130	1,5	7800	1,3
StVBC4	3800	180	130	2,9	11000	1,3
StVBC5	7600	180	130	3,4	25000	1,2

[a] Molmasse des ersten Blocks (PS bzw. PVBC), bestimmt über THF-GPC (PS-Eichung)

[b] Verhältnis des PS-Blocks zum reaktiven Block (P4VP bzw. PVBC), bestimmt über ^{1}H-NMR des Blockcopolymers

[c] bestimmt über DMF-GPC im Falle von St4VP bzw. THF-GPC im Falle von StVBC (jeweils PS-Eichung)

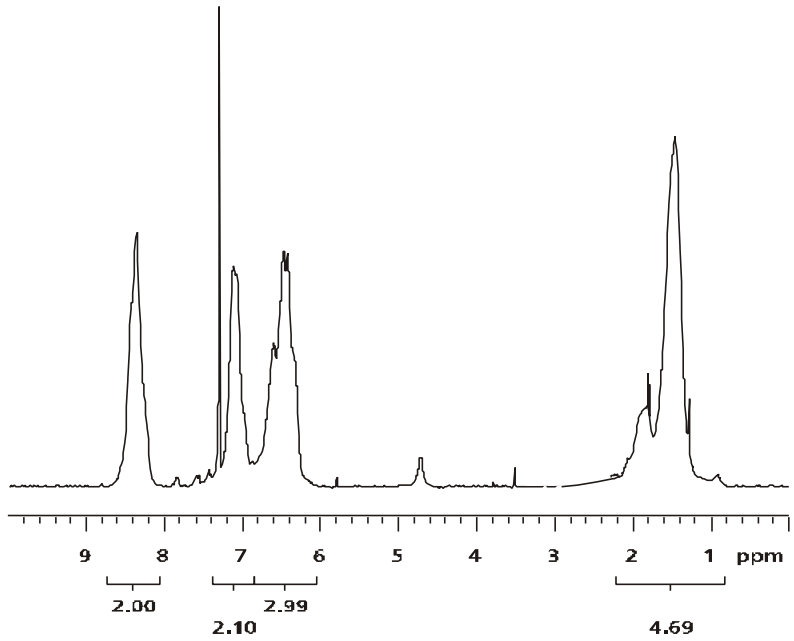


Abbildung 3-6 *^{1}H-NMR-Spektrum des Blockcopolymeren St4VP2 in $CDCl_3$*

In Abbildung 3-6 ist exemplarisch das ^{1}H-NMR-Spektrum des Blockcopolymers St4VP2, aufgenommen in deuteriertem Chloroform ($CDCl_3$), dargestellt. Die Zusammensetzung berechnet sich an Hand der Signale der Wasserstoffatome im aromatischen Teil. Der Peak bei 8,4 ppm ist den zwei Protonen der dem Pyridinstickstoff benachbarten CH-Gruppen zuzuordnen. Vom Integral der verbleibenden Wasserstoffe am aromatischen Ring zwischen 6 und 7,5 ppm (5,09) ist 2,00 für die beiden übrigen CH-Signale des 4VP-Blocks zu subtrahieren. Der verbleibende Wert von 3,09 entspricht dem Signal der fünf CH-Resonanzen des Styrolblocks. Die molare Zusammensetzung 4VP:St ist also 1:0,61 oder 62:38.

3.1.2. Polymeranaloge Umsetzung

Um Makromoleküle polymeranalog zu funktionalisieren, ist es notwendig, Reaktionen, die vollständig verlaufen und nur zu einem Produkt führen, auszuwählen. Solch eine Reaktion ist die Quaternisierung von Aminen mittels Halogenverbindungen. Durch die Wahl der Precursorpolymere PVBC und P4VP ist es möglich, das Nucleophil als Reagens einzusetzen (PVBC) oder es schon am Polymer vorliegen zu haben (P4VP).

Im ersten Fall werden reaktive Aminoverbindungen benötigt, die vorzugsweise die Carbonsäuregruppe schon enthalten. Im zweiten Fall können prinzipiell alle Halogencarbonsäuren eingesetzt werden. Von Aminosäuren oder Carbonsäuren mit Halogensubstituenten stehen oft nur deren Ester kommerziell zur Verfügung, so dass sich mit der Hydrolyse des Esters ein weiterer Reaktionsschritt anschließt.

Um den Abstand der Ladungen zu variieren, verwendet man homologe ω-Bromcarbonsäureester zur Quaternisierung. Diese sind auch bei längerkettigen Verbindungen noch ausreichend reaktiv. Für den Einbau einer seitlichen Alkylkette zwischen den ladungstragenden Gruppen nutzt man α-Bromcarbonsäureester. Nachteilig ist hierbei die sterische Hinderung der Halogenfunktion, insbesondere bei Reaktionen an Polymeren. Für eine möglichst vollständige Umsetzung sind gegebenenfalls eine hohe Konzentration des Esters sowie lange Reaktionszeiten bei erhöhten Temperaturen notwendig.

Carbobetaine auf Basis des Vinylbenzylchlorids

Poly(vinylbenzylchlorid) lässt sich als reaktives Polymer mit einer Vielzahl nucleophiler Reagenzien umsetzen. Dazu gehören Amine [101, 102], Thioether [103, 104], Phenolate [105], Phosphine [106] und Phosphite [107]. Diese Reaktionen laufen in der Regel mit hohen Ausbeuten ab, so dass sie für polymeranaloge Umsetzungen zur Verfügung stehen. Allerdings ist die Zahl der Reaktionspartner beschränkt, die zu Carbobetainen führen, da die Auswahl an reaktiven Aminocarbonsäuren bzw. deren Estern gering ist. Als praktikabel für die Reaktion mit PVBC erwies sich einzig der N,N-Dimethylglycinethylester [108]. Bei der Quaternisierung in Suspension (Wasser) oder in Lösung (DMF) wird ein kationischer Ester gebildet, der leicht mit verdünnter Natronlauge zum Polycarbobetain **3a** verseift werden kann (Abb. 3-7).

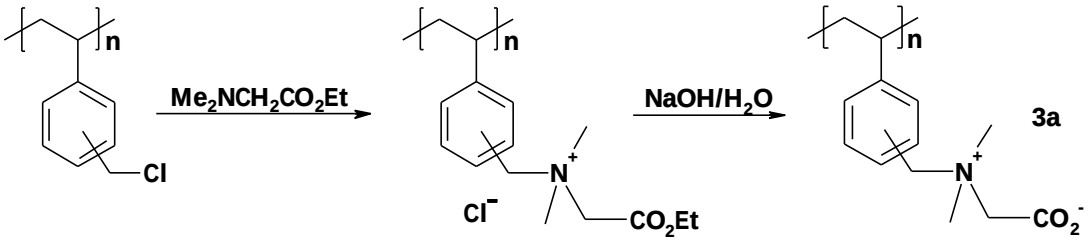


Abbildung 3-7 *Synthese des Polycarbobetains **3a***

In Abbildung 3-8 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **3a**, aufgenommen in deuteriertem Wasser (D_2O), dargestellt. Man erkennt die vollständige Verseifung gut an Hand der fehlenden Signale einer Ethylestergruppe bei 1,3 ppm (CH_3) und 4,3 ppm (CH_2).
Das intensive Signal bei 3 ppm stammt von den sechs Wasserstoffatomen der Methylgruppen. Etwas tieffeldverschoben bei 3,5 ppm erscheinen die zwei Methylenwasserstoffe des Acetats, während das Signal der zwei aliphatischen Wasserstoffatome der Benzylgruppe bei 4,5 ppm liegt und etwas in das Signal des Wassers (aus dem Polymer) hineinreicht. Die Unterschiede hinsichtlich meta- und para-Substitution am aromatischen Ring sind im Spektrum des Polymers nicht erkennbar. Es ist daher anzunehmen, dass beide Isomere statistisch in die Polymerkette eingebaut werden. Während der Substitution des Halogens durch Amine war ebenfalls keine Bevorzugung eines Isomeren zu beobachten, denn die Reaktionen liefen mit hohen Ausbeuten ab, was sich in den Substitutionsgraden >95 % widerspiegelt.

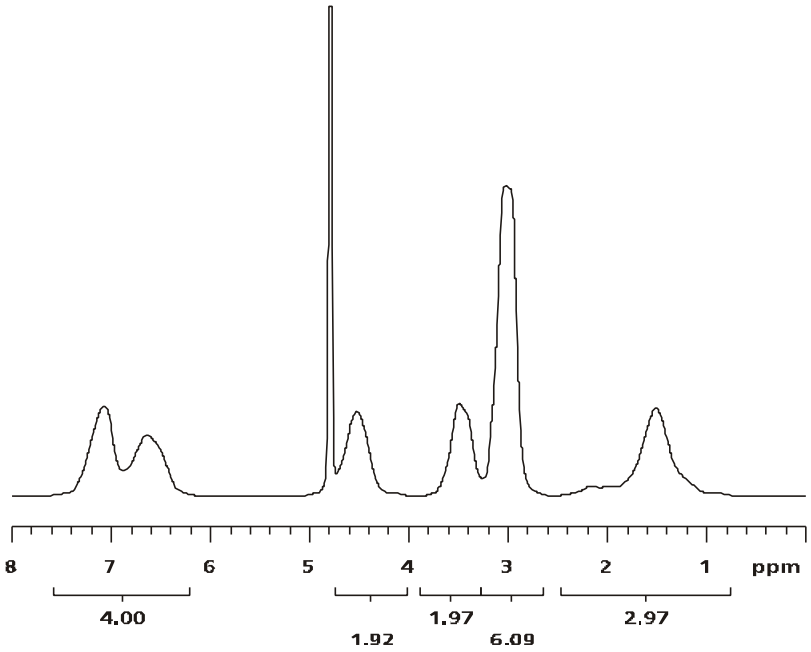


Abbildung 3-8 *^{1}H-NMR-Spektrum des Polycarbobetains **3a** in D_2O*

Alternativ ist es aber möglich, PVBC mit Diethylamin zum Poly((vinylbenzyl)-diethylamin) umzusetzen. Dabei muss mit einem Überschuss Diethylamin gearbeitet werden, um vernetzende Quaternisierung im ersten Schritt zu vermeiden. Als Lösungsmittel hat sich Aceton bewährt. Das Poly((vinylbenzyl)diethylamin) lässt sich dann leicht mit Bromessigsäureethylester in Methanol quaternisieren und der Ester wie oben beschrieben zum Carbobetain **3b** verseifen (Abb. 3-9).

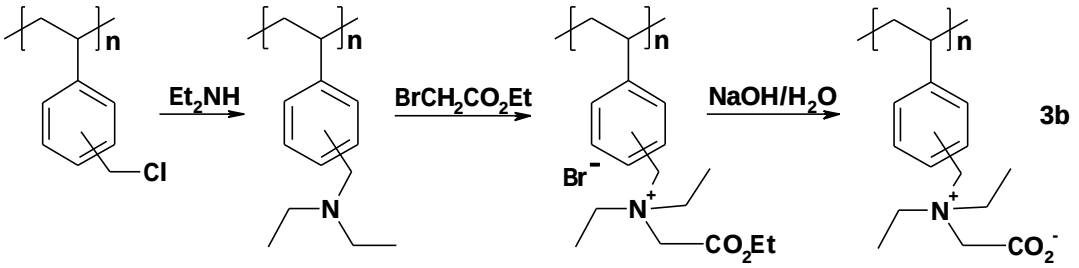


Abbildung 3-9 *Synthese des Polycarbobetains **3b***

Analoge Reaktionen mit anderen sekundären Aminen wie Dipropylamin und Diisopropylamin führten nicht zum Erfolg, da die Reaktion sterisch anspruchsvollerer Amine mit PVBC nur mit Ausbeuten von 30 % abläuft. Dimethylamin und Ethylmethylamin führen dagegen zu vernetzten Polymerstrukturen. Unreaktivere ω-Bromcarbonsäureester oder verzweigte α-Bromcarbonsäureester führten wiederum nicht zur gewünschten Quaternisierung.

Carbobetaine auf Basis des 4-Vinylpyridins

Die Carbobetainsynthese ausgehend von 4VP bietet mehr Möglichkeiten verglichen mit VBC. Auf Grund der freien Zugänglichkeit des Pyridinstickstoffs lassen sich neben Bromessigsäureester auch die höheren Homologen γ-Brombuttersäureester, δ-Bromvaleriansäureester und ε-Bromcapronsäureester einsetzen. Nach Verseifung erhält man die Carbobetainstrukturen **1a-1d** (Abb. 3-10).

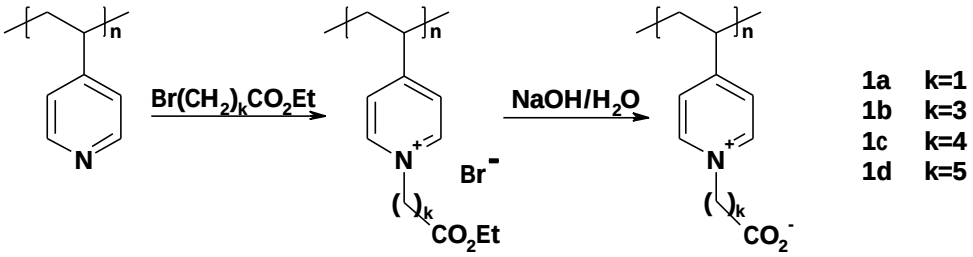


Abbildung 3-10 *Synthese der Polycarbobetaine **1a-1d***

Der β-Brompropionsäureester reagiert zwar ebenfalls, das gebildete Polykation ist aber nicht stabil und zerfällt im Sinne einer Hofmann-Eliminierung unter Abspaltung von Acrylester (Abb. 3-11).

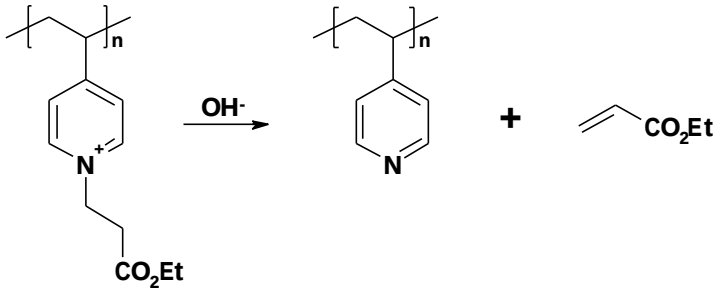


Abbildung 3-11 *Zerfall des Poly(4-vinylpyridiniumpropionsäureester)s*

P4VP lässt sich ebenso mit längerkettigen α-Bromcarbonsäureestern umsetzen. Diese Reaktion verläuft bei den höheren Homologen auf Grund sterischer Ansprüche jedoch nicht mehr vollständig. Die entstehenden Polycarbobetaine **2a-2d** sind in Abbildung 3-12 angegeben.
Die Quaternisierung lässt sich sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser durchführen, wobei das Precursorpolymer suspendiert wird und nach erfolgter Umsetzung gelöst vorliegt. Letztere Methode hat den Vorteil, dass man den Fortgang der Reaktion direkt beobachten und das Reaktionsgemisch sofort mittels Ultrafiltration aufarbeiten kann.

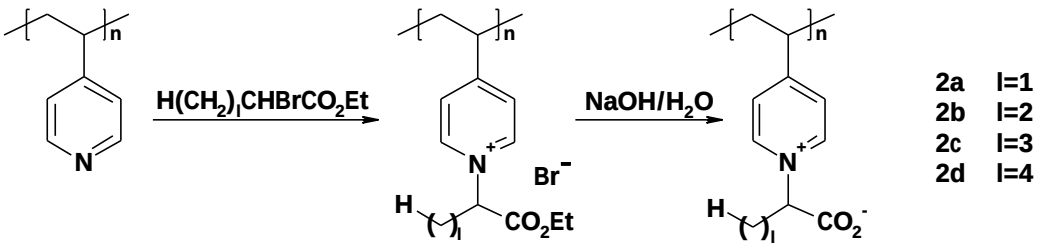


Abbildung 3-12 *Synthese der Polycarbobetaine **2a-2d***

In Abbildung 3-13 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von Poly(4-vinylpyridinioessigsäure-ethylesterbromid), der kationischen Vorstufe des Polycarbobetains **1a**, gemessen in D_2O, gezeigt.

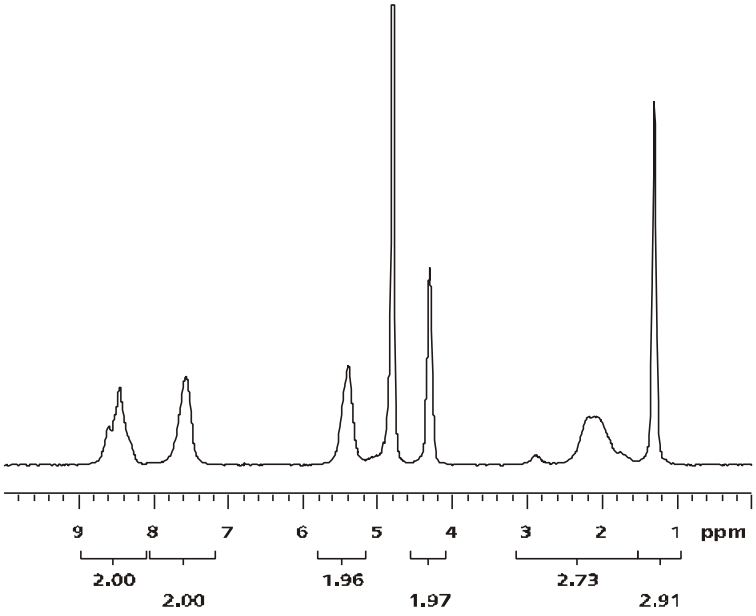


Abbildung 3-13 *^{1}H-NMR-Spektrum der kationischen Vorstufe von Polycarbobetain **1a** in D_2O*

Man erkennt den hohen Anteil an quaternisierten Pyridiniumgruppen an dem sehr tieffeldverschobenen Signalpaar bei 7,5 ppm und 8,5 ppm. Im Falle eines unsubstituierten Pyridinstickstoffs lägen die Signale der aromatischen Wasserstoffatome jeweils um 0,5 ppm hochfeldverschoben. Bei 5,5 ppm erscheint die Resonanz der am Stickstoff gebundenen Methylengruppe. Das Signal bei 1,3 ppm stammt von der Methylgruppe der Ethylesterkomponente. Deren Methylenwasserstoffe ergeben den Peak bei 4,3 ppm. Im Bereich um 2 ppm liegen die Signale der Wasserstoffatome des Polymerrückgrats.
Die Verseifung der Estergruppen am Polymer mit verdünnter Natronlauge erfolgt quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt wurde. Um Nebenreaktionen, insbesondere Eliminierung, zu vermeiden, wurde der pH-Wert mit Phenolphthalein

kontrolliert. Am ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **1a** wird die nahezu vollständige Substitution und Verseifung gut sichtbar, auch wenn das Signal der Methylengruppe des Acetats vom Peak des Wassers (Wassergehalt der Polycarbobetaine zwischen 5 % und 10 %) bei 4,8 ppm überlagert wird (Abb. 3-14).

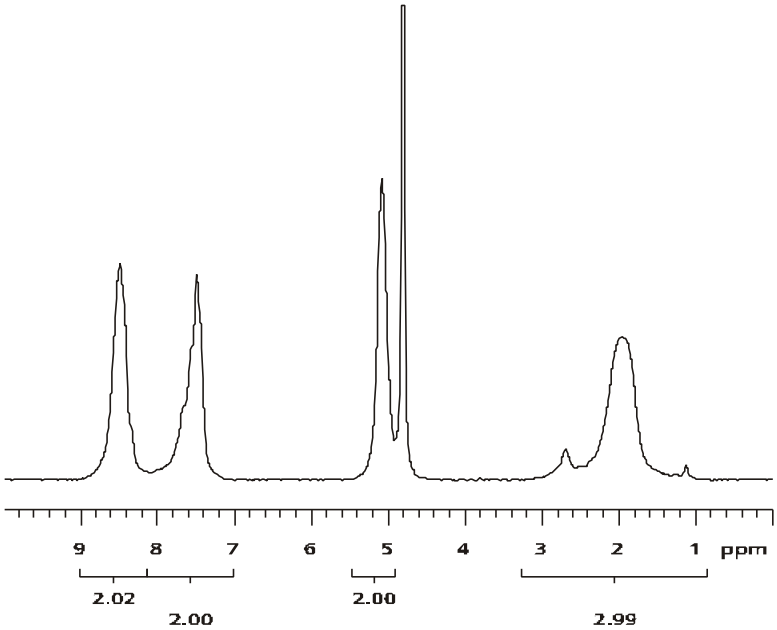


Abbildung 3-14 *^{1}H-NMR-Spektrum des Polycarbobetains **1a** in D_2O*

Alle Polymere wurden solange durch Dialyse bzw. Ultrafiltration der wässrigen Lösungen aufgereinigt, bis die Leitfähigkeit des Dialysats/Filtrats konstant blieb. Anschließend erfolgte die Isolierung mittels Gefriertrocknung.
Tabelle 3-4 gibt einen Überblick über die später zu den Modelluntersuchungen herangezogenen Polycarbobetaine. Die Auswahl erfolgte sowohl nach der Molmasse und Polydispersität, als auch nach maximalem Substitutionsgrad.

Tabelle 3-4 *In den Modelluntersuchungen verwendete Polycarbobetaine*

Polymer	Precursor	DS (%)[a]	P_n[b]	M_n (g/mol)[c]	M_w/M_n[b]
1a	P4VP05	>95	109	18000	1,3
1b	P4VP03	91	93	17000	1,3
1c	P4VP03	>95	93	19000	1,3
1d	P4VP03	>95	93	20000	1,3
2a	P4VP02	95	74	13000	1,3
2b	P4VP02	81	74	13000	1,3
2c	P4VP02	72	74	13000	1,3
2d	P4VP03	79	93	18000	1,3
3a	PVBC08	>95	86	19000	1,3
3b	PVBC11	>95	175	43000	1,2

[a] bestimmt über ^{1}H-NMR

[b] des Precursorpolymers, bestimmt über GPC (PS-Eichung)

[c] errechnet aus [a] und [b]

Bis auf Substanz **3b** sind die Polycarbobetaine vom Polymerisationsgrad her nahezu identisch. Bei den Substanzen **1b** und **2b-2d** sind die niedrigeren Substitutionsgrade zu beachten. Im Falle der Verbindungen **2b-2d** ist das eine Folge der sterisch anspruchsvollen Alkylkette am α-Kohlenstoff der Betaineinheit.
Die Molmassen und Molmassenverteilungen der Precursorpolymere wurden durch GPC mit Polystyrol-Eichung bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass unter den milden Bedingungen der polymeranalogen Umsetzung kein Abbau der Makromoleküle stattfindet, so dass sich die Molmasse der Polycarbobetaine mit Hilfe des Substitutionsgrades errechnen lässt, der aus den Integralen der ^{1}H-NMR-Spektren im Lösungsmittel D_2O abgeleitet wird.

Blockcopolymere mit Carbobetainblock

Neben den Homopolymeren wurden auch amphiphile Blockcopolymere mit Carbobetainblock synthetisiert. Als hydrophober Block diente dabei Poly(styrol). An den Precursorpolymeren wurden Funktionalisierungen zu vier verschiedenen Strukturtypen durchgeführt (Abb. 3-15), die von den Homopolymeren übernommen wurden.

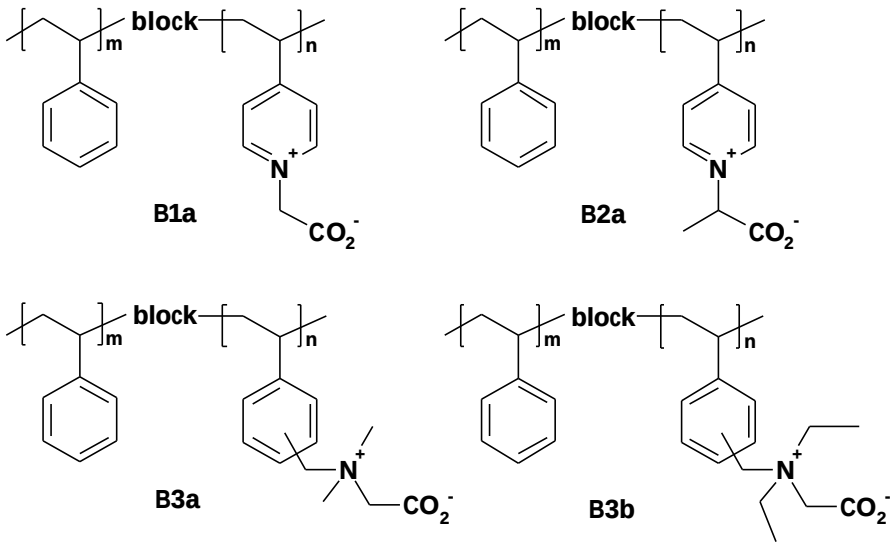


Abbildung 3-15 *Blockcopolymere mit Carbobetainblock*

Die Quaternisierungsreaktionen erfolgten analog zu den Umsetzungen an den Homopolymeren in Lösung (DMF) oder in Suspension (Wasser). Während der Synthese machte sich bemerkbar, dass die Strukturtypen **B1a** und **B2a** stark aggregieren. Zwar konnten die Polymere durch Ultrafiltration und Gefriertrocknung aus der wässrigen Phase isoliert werden, eine Wiederauflösung in Wasser war jedoch unmöglich. Die Polycarbobetaine vom Typ **B3b** sind wasserlöslich, bilden aber trübe Lösungen, aus denen nach längerem Stehen größere Aggregate sedimentieren. Einzig die Verbindungen **B3a** sind uneingeschränkt wasserlöslich. An ihnen wurden auch die späteren Untersuchungen zur Bestimmung der Größe der Aggregate sowie des molekular gelösten Anteils durchgeführt.

Neben der Struktur der Carbobetaineinheit wurden Molmasse und Blocklängenverhältnis der Blockcopolymere variiert. Diese Parameter ergaben sich aus den Werten der entsprechenden Precursorpolymere.
Tabelle 3-5 gibt einen Überblick über die synthetisierten Blockcopolymere.

Tabelle 3-5 *Molekulare Parameter der Blockcopolymere*

Bezeichnung	Precursor	M_n (g/mol)[a]	B_1:B_2[b]	wasserlöslich[c]
B1a/I	St4VP1	18000	1,3	-
B1a/II	St4VP2	32000	0,6	-
B1a/III	St4VP3	27000	0,3	-
B2a/I	St4VP1	19000	1,3	-
B2a/II	St4VP2	34000	0,6	-
B2a/III	St4VP3	29000	0,3	-
B3a/I	StVBC1	23000	0,9	x
B3a/II	StVBC2	34000	1,4	x
B3a/III	StVBC3	9500	1,5	x
B3a/IV	StVBC4	13000	2,9	x
B3a/V	StVBC5	29000	3,4	x
B3b/I	StVBC2	35000	1,4	o
B3b/II	StVBC3	11000	1,5	o
B3b/III	StVBC5	30000	3,4	o

[a)] errechnet aus den GPC-Daten der Precursorpolymere und dem durch ^{1}H-NMR bestimmten Substitutionsgrad

[b)] Verhältnis der Anteile von Styrol und Carbobetain, errechnet aus den ^{1}H-NMR-Daten der Precursorpolymere

[c)] – unlöslich; x löslich; o teilweise löslich

Die Molmassen der Blockcopolymere mit Carbobetainblock wurden aus den Molmassen der Precursorpolymere errechnet. An Hand der ^{1}H-NMR-Spektren konnte ein Funktionalisierungsgrad des reaktiven Blocks >95 % nachgewiesen werden. Die polymeranaloge Umsetzung der Blockcopolymere verlief mit ebenso guter Ausbeute wie bei den entsprechenden Homopolymeren.

3.2. Charakterisierung der Polycarbobetaine

Ziel der Charakterisierung der synthetisierten Polymere ist es, Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur der Monomereinheit und dem Verhalten des Polymers in wässriger Lösung herzustellen. Auf Grund der Besonderheit der Polycarbobetaine, bei Zugabe von Protonendonatoren zu einem gewissen Grad als Polykation vorzuliegen, ist der pH-Wert der Lösung die wichtigste Einflussgröße. Zur Charakterisierung sind also Methoden heranzuziehen, die es erlauben, bei Variation des pH-Wertes Messungen durchzuführen. Wegen der Basizität der Carboxylatgruppe ist der für die Protonierung des Polycarbobetains interessante Bereich zwischen pH 5 und pH 1 zu erwarten.
Eine solche Methode ist die Kapillarelektrophorese (CE), die die elektrophoretische Mobilität als Maß für das Ladungs-Masse-Verhältnis einer chemischen Substanz liefert. Bisher wurde diese Methode jedoch nur auf kationische bzw. anionische Polyelektrolyte angewendet. In Kapitel 3.2.1. wird gezeigt werden, dass bei hinreichender Optimierung der Verfahrensweise aussagekräftige Ergebnisse für Polycarbobetaine erhalten werden können.
Eine physikochemische Methode, die die attraktive Ladungswechselwirkung entgegengesetzter Ladungen ausnutzt, ist die Polyelektrolyttitration. Durch kooperative Effekte an Polymeren bilden sich Komplexe mit exakter Ladungskompensation. Durch Titration der Polycarbobetaine mit einem Polyanion bei verschiedenen pH-Werten, lässt sich der Anteil an kationischen Struktureinheiten bestimmen (Kapitel 3.2.2.).
Die Infrarot-Spektroskopie liefert Aussagen über die Lage von Molekülschwingungen. Für Carbobetaine ist die Lage der Schwingungsbande der COO^--Gruppe von Interesse, da die Carboxylatgruppe durch die Wechselwirkung mit der positiven Ladung ihre Anregungsfrequenz ändert (Kapitel 3.2.3.).
Die analytische Ultrazentrifugation erlaubt die Bestimmung des Massenmittels der Molmasse M_w im sogenannten Sedimentationsgleichgewicht. Diese Größe enthält Informationen über assoziierte Strukturen, sobald sie Werte liefert, die von der berechneten bzw. erwarteten Molmasse des Makromoleküls abweichen. An den Blockcopolymeren ermöglicht die Methode die Untersuchung des molekular gelösten Anteils sowie die Bestimmung der Größe der Blockcopolymer-Aggregate (Kapitel 3.2.4.).

3.2.1. Kapillarelektrophorese

Die Kapillarelektrophorese (CE) hat sich in der Analytik und Sequenzierung von natürlichen Polyelektrolyten wie DNA [109] und Proteinen [110] bewährt. Synthetische Polyelektrolyte sind dagegen mit Hilfe der Kapillarelektrophorese nur wenig untersucht. Die meisten Arbeiten beziehen sich auf gut charakterisierte Verbindungen wie Poly(natriumstyrolsulfonat) [111-113] oder Poly(2-vinylpyridin) [114]. Für diese Substanzen stellt die CE eine gute Alternative zu herkömmlichen Charakterisierungsmethoden (GPC, UZ) dar. Darüber hinaus können weitere Informationen über das Polymer wie Ladungskonformität, Assoziation oder Gegenioneneffekte erhalten werden.
In der CE werden Substanzen auf Grund ihrer unterschiedlichen Mobilität im elektrischen Feld und Lösungsmedium getrennt. Abb. 3-16 zeigt den Standardaufbau einer CE-Apparatur.

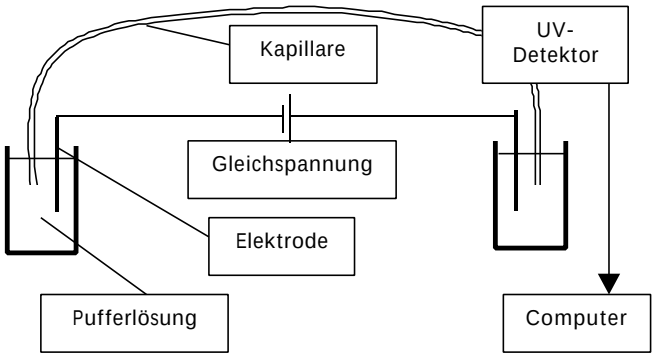


Abbildung 3-16 *Schematischer Aufbau der Kapillarelektrophorese*

Die Trennsäule ist eine Kapillare aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 75 µm. An der Quarzoberfläche befinden sich freie Silanolgruppen, die in einem Dissoziationsgleichgewicht mit der Lösung stehen. Diese Dissoziation hat einen entscheidenden Einfluss auf die Mobilität des Trennmediums. An der Kapillarwand bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die in unbeschichteten Kapillaren durch die Pufferkationen gebildet wird. Bei Anlegen einer Spannung werden diese zur Kathode transportiert und bewegen durch Reibung auch das Lösungsmittel zur Kathode. Der dadurch entstehende Fluß wird als elektroendoosmotischer Fluß (EOF) bezeichnet. Die Silanolgruppen sind auch für die Adsorption von Lewis-Basen an der Kapillarwand verantwortlich. Um diese Adsorption zu vermeiden, muss die Kapillarwand chemisch modifiziert werden. Durch Anbinden eines hydrophilen

Polymers wird die Kapillaroberfläche abgeschirmt, der Aufbau der Doppelschicht verhindert und der EOF unterdrückt [115].
Zur Detektion nutzt man meistens UV-Absorption oder Fluoreszenz, da der Detektionsweg durch die Kapillare sehr kurz und die Probenkonzentration sehr gering ist. Dazu müssen die Proben gegebenenfalls zuvor derivatisiert werden.

Da sich bei Polycarbobetainen in Abhängigkeit vom pH-Wert ein unterschiedlicher Protonierungsgrad einstellt, ändert sich die nach außen wirksame Ladung des Polymers. Daher sollte es möglich sein, mit Hilfe der Kapillarelektrophorese diesen Anteil an kationischer Ladung an Hand der elektrophoretischen Mobilität zu bestimmen.
In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Prof. Engelhardt an der Universität des Saarlandes gelang es, die Kapillarelektrophorese von Polycarbobetainen so zu optimieren, dass es möglich wurde, Aussagen über die Struktur und Ladungswechselwirkung der Betaine zu treffen [116].

Die Länge der Kapillare betrug 30 cm. Auf Grund der zu erwartenden niedrigen Mobilität, insbesondere bei mittleren pH-Werten, betrug die Länge der Trennstrecke zwischen Anode und Detektor nur 6 cm. Als Puffersystem wurde ein Puffer bestehend aus 0,05 M Phosphat und 0,05 M Acetat gewählt, welcher durch Abmischen der beiden Komponenten auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt wurde. Wegen der daraus resultierenden Ionenstärke und der Kürze der Kapillare war die Spannung auf 5 kV begrenzt, um eine zu starke Erwärmung der Kapillare zu vermeiden.

Die größte Schwierigkeit bestand zu Beginn der Experimente in der starken Adsorption der Polymere auf der mit Polyvinylalkohol belegten Kapillarwand. Dieses Problem konnte durch einen Spülvorgang zwischen den Messungen beseitigt werden, wobei eine gepufferte Polyvinylalkohollösung durch die Kapillare gespült wurde. Diese Spüllösung sorgt dafür, daß die Kapillarwand nach jeder Messung wieder regeneriert werden kann.

In Tabelle 3-6 sind die elektrophoretischen Mobilitäten der untersuchten Polycarbobetaine in Abhängigkeit vom pH-Wert angegeben. Jede Probe wurde dreimal bei jedem pH-Wert mit neuer Pufferlösung vermessen, wodurch die Sicherheit der Werte gewährleistet ist.

Tabelle 3-6 *Elektrophoretische Mobilität der Polycarbobetaine*

Probe	elektrophoretische Mobilität μ (10^{-5} cm^2/Vs) pH-Wert							
	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	4,0
1a	8,7	6,1	4,8*	3,4*	-	-	-	-
1b	17,5	15,2	-	-	-	-	12,5	7,9
1c	17,1	14,9	-	-	-	-	12,4	8,1
1d	16,8	14,5	14,3	13,4	12,9	12,1	11,8	8,4
2a	10,0	6,1	-	-	-	-	-	4,1
2b	13,5	9,3	-	-	-	-	6,1	3,6
2c	13,5	11,0	-	-	-	-	-	-
2d	13,7	10,0	-	-	-	-	-	4,5
3a	10,5	7,7	6,1	5,2*	4,0*	3,4*	2,4*	-
3b	12,7	10,1	9,6	8,3	7,4	6,9	6,3	4,9

*Peaksplitting; Maximum des Peaks mit der kürzeren Laufzeit

Die elektrophoretische Mobilität μ berechnet sich nach folgender Formel:

$$\mu = l / (E \cdot t) \qquad [cm^2/Vs]$$

- l Kapillarlänge zwischen Anode und Detektor (6 cm)
- E Elektrische Feldstärke (170 V/cm, errechnet sich aus einer Spannung von 5 kV und einer Kapillargesamtlänge von 30 cm)
- t Migrationszeit am Peakmaximum (s)

Als Standard diente 4-Aminopyridin mit einer Mobilität $\mu = 18{,}1 \times 10^{-5}$ cm^2/Vs bei pH 2, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Dieser Marker erscheint in den Elektropherogrammen als schmaler Peak bei etwa 3 min.
Man erkennt den deutlichen Abfall der Mobilität mit steigendem pH-Wert für alle Verbindungen. Zudem ist für jeden gegebenen pH-Wert eine deutliche Strukturabhängigkeit vorhanden.

Polycarbobetain **1a** zeigt auf Grund der starken intramolekularen Ladungswechselwirkung die geringste Mobilität aller Verbindungen bei jedem pH-Wert (Abb. 3-17). Schon bei pH 2,2 ist sie so gering, dass das Signal sehr stark verbreitert wird. Außerdem lässt sich beobachten, dass der Peak bei höheren pH-Werten in mindestens zwei Signale aufgespaltet wird. Dieses Phänomen rührt nicht aus der Polydispersität her, denn es kann davon ausgegangen werden, daß die untersuchten Polycarbobetaine eine monomodale Molmassenverteilung besitzen. Eine Erklärung ist die Annahme einer zusätzlichen starken intermolekularen Ladungswechselwirkung (vgl. Kapitel 3.3.4.). Die andere ähnlich stark assoziierende Verbindung **3a** zeigt eine noch besser ausgeprägte Signalaufspaltung (Abb. 3-22).

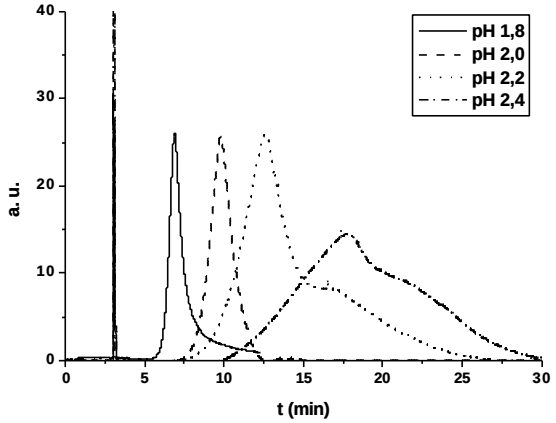


Abbildung 3-17 *Elektropherogramm von Polycarbobetain **1a***

Das Elektropherogramm der Verbindung **1d** zeigt wesentlich schmalere Signale auch bei höheren pH-Werten und eine deutlich erhöhte Mobilität (Abb. 3-18).

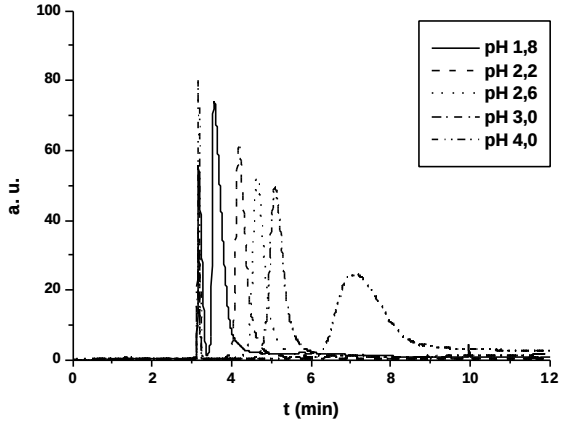


Abbildung 3-18 *Elektropherogramm von Polycarbobetain **1d***

Die intramolekulare Ladungswechselwirkung ist durch den großen Abstand der ladungstragenden Gruppen stark herabgesetzt.
Vergleicht man die Mobilitäten jedoch mit der von Polykationen, so sieht man, dass trotz des hohen Protonierungsgrades (z. B. bei pH 1,8) die Mobilität der Polycarbobetaine viel geringer ist. In Abbildung 3-19 ist das Elektropherogramm von Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) mit einer den Polycarbobetainen ähnlichen Molmasse bei pH 2 dargestellt. Das Signal fällt fast mit dem Signal des niedermolekularen Markers zusammen, da das Ladungs-Masse-Verhältnis beider Verbindungen nahezu identisch ist. Die Theorie der Kapillarelektrophorese sagt für Verbindungen mit gleichem Ladungs-Masse-Verhältnis übereinstimmende elektrophoretische Mobilitäten voraus.

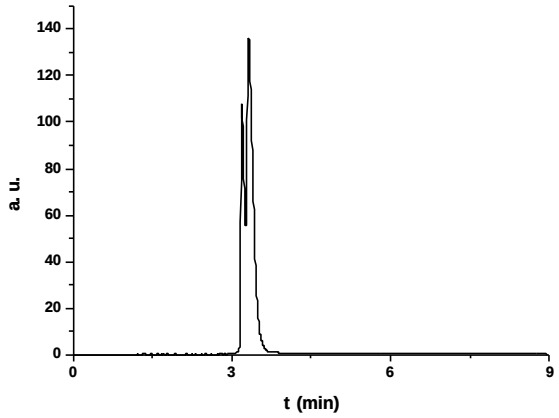


Abbildung 3-19 *Elektropherogramm eines Polykations bei pH 2*

Ein Vergleich der Verbindungen **1a** und **1d** zeigt deutlich die Mobilitätsunterschiede beider Verbindungen. Während für **1a** die Mobilität bei pH 2,4 schon sehr gering ist, besitzt **1d** bis pH 4,0 eine wesentliche größere Mobilität. Die Carboxylatgruppe ist wegen des Spacers von fünf Methylengruppen kaum noch durch die Pyridiniumgruppe abgeschirmt und kann somit bei jedem pH-Wert leichter protoniert werden, was zu einer größeren wirksamen kationischen Ladung am Polymer und zu einer größeren elektrophoretischen Mobilität führt.
Das Polycarbobetain **2a** ähnelt im Verhalten der Verbindung **1a** (Abb. 3-20). Die Mobilität nimmt schon ab pH 2,0 stark ab und ist bei diesem pH-Wert genauso groß wie die von **1a**. Bei pH-Werten größer als 2,2 wird die Qualität des Messsignals sehr schlecht. So ist bei pH 4,0 kaum noch ein Signal zu erkennen, da die niedrige Mobilität zu einer starken Verbreiterung des Signals führt. Auch bei diesem

Polycarbobetain deutet sich eine Aufspaltung des Signals an, d. h. es liegen assoziierte Strukturen vor.

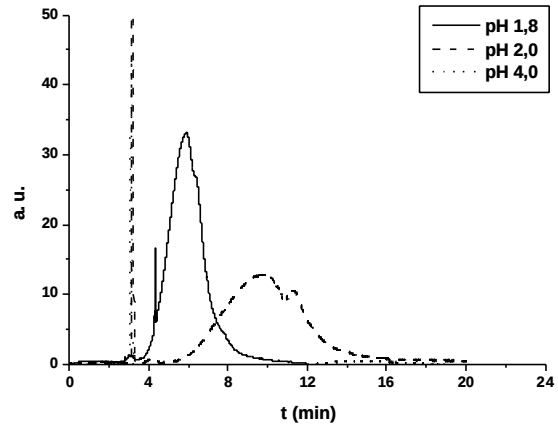


Abbildung 3-20 *Elektropherogramm von Polycarbobetain **2a***

Polycarbobetain **2b** weist ein Mobilitätsverhalten auf, welches zwischen dem von **2a** und dem von **1d** eingeordnet werden kann (Abb. 3-21). Bei hohen pH-Werten erscheinen die Signale sehr breit. Die starke Wechselwirkung zwischen kationischer und anionischer Ladung, bedingt durch den Abstand von nur einer CH_2-Einheit, wird bei dieser Verbindung durch die seitliche Ethylgruppe am α-Kohlenstoff etwas abgeschwächt.

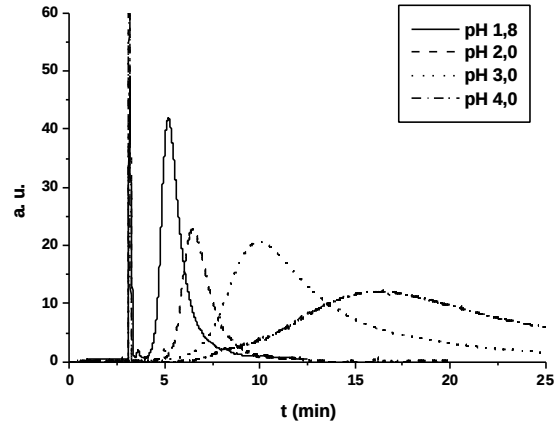


Abbildung 3-21 *Elektropherogramm von Polycarbobetain **2b***

Abbildung 3-22 zeigt das Elektropherogramm des Polycarbobetains **3a**. Zu sehen ist eine ähnlich geringe Mobilität wie für **1a**, obwohl es sich um zwei verschiedene Grundtypen von Polycarbobetainen handelt (Basis PVBC *vs.* P4VP). Jedoch ist das

Signal auch bei pH 3,0 noch gut ausgeprägt. Bemerkenswert ist die deutliche Peakaufspaltung, die ab pH 2,4 sichtbar wird. Es liegen zwei Spezies mit verschiedenen elektrophoretischen Mobilitäten im System vor. Deren Auftreten kann durch die Annahme einer intermolekularen Ladungswechselwirkung erklärt werden, die in Kapitel 3.3.4. erläutert wird.

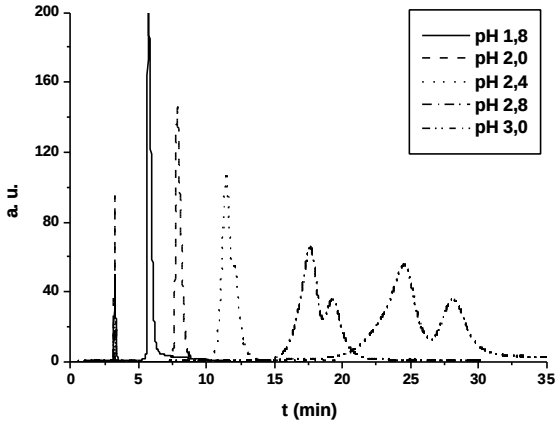


Abbildung 3-22 *Elektropherogramm von Polycarbobetain **3a***

Das andere PVBC-basierende Carbobetain **3b** zeigt gut ausgeprägte Signale und hat auch bei pH 4,0 noch eine messbare Mobilität (Abb. 3-23). Der Grund für dieses Verhalten liegt in der deutlich besseren Abschirmung des Stickstoffs durch die Ethylgruppen im Vergleich zu den Methylgruppen von **3a**. Diese Unterschiede sind Bestandteil der Diskussion in Kapitel 3.3.3.

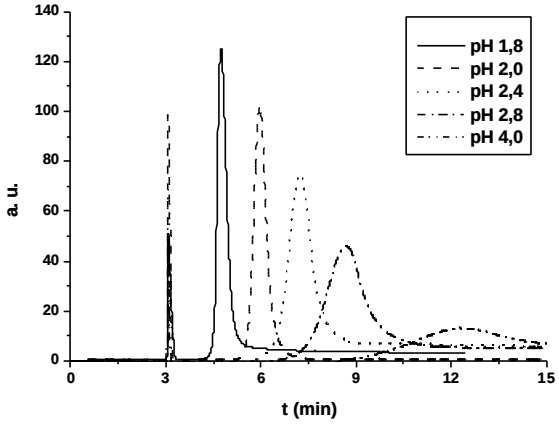


Abbildung 3-23 *Elektropherogramm von Polycarbobetain **3b***

Weiterhin wurde eine Reihe von Messungen an Mischungen von Polycarbobetainen durchgeführt, um die Kapillarelektrophorese auf ihre Trennwirkung von Polymeren unterschiedlicher Mobilität zu testen. Diese Trennwirkung konnte bei sämtlichen Mischungen eindrucksvoll gezeigt werden (Abb. 3-24). Der pH-Wert betrug dabei 2,0. Die Verbindungen **3a** und **3b** ergeben trotz ihrer Ähnlichkeit von Struktur und Molmasse zwei vollständig getrennte Signale. Ebenso ist das Ergebnis von **1a** und **3a**, jedoch erscheint die Mobilität von **1a** etwas kleiner als in der Vergleichsmessung (Abb. 3-17) bei pH 2,0.

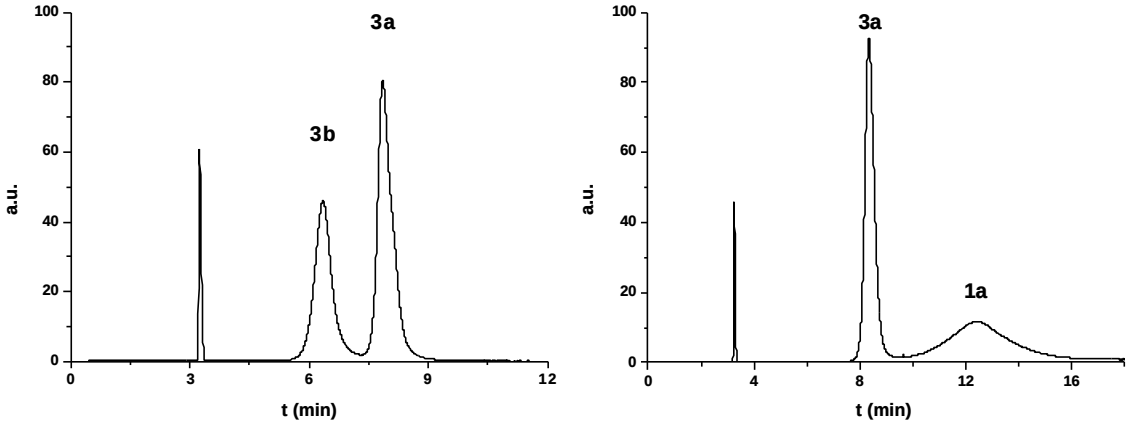


Abbildung 3-24 *Elektropherogramme von Mischungen verschiedener Polycarbobetaine bei pH 2*

Die Trennung von Polycarbobetainen auf Grund kleinster struktureller Unterschiede gelingt mit keiner anderen Methode. Die Kapillarelektrophorese erlaubt zudem die Detektion minimaler Polymermengen, da sie nur wenige Nanoliter Probenlösung benötigt. Sie ist daher optimal geeignet, um das unterschiedliche Verhalten der Polycarbobetaine in wässriger Lösung bei niedrigen pH-Werten zu quantifizieren. Die Polymere mit starker Ladungswechselwirkung (**1a, 2a, 3a**) weisen eine niedrige elektrophoretische Mobilität auf, da nach außen nur eine geringe kationische Ladung wirksam ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Polycarbobetaine mit schwächerer Ladungswechselwirkung (**1b-1d, 2b-2d, 3b**) eine größere kationische Ladung bei gleichem pH-Wert und damit eine größere Mobilität im elektrischen Feld.

3.2.2. Polyelektrolyttitration

Bei niedrigen pH-Werten liegen die Carbobetaineinheiten zu einem bestimmten Prozentsatz in der kationischen Form vor. Nach außen stellt sich das Polycarbobetain wie ein Polykation mit niedriger Ladungsdichte dar. Es sollte also möglich sein, die Komplexbildung zwischen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten zu nutzen, um den Grad der Protonierung der Carboxylatgruppen zu bestimmen. Grundlage für dieses Vorgehen ist die Erfahrung, dass sich Polyanionen und Polykationen bei der Symplexbildung im Verhältnis 1:1, bezogen auf die Ladungen, verbinden.

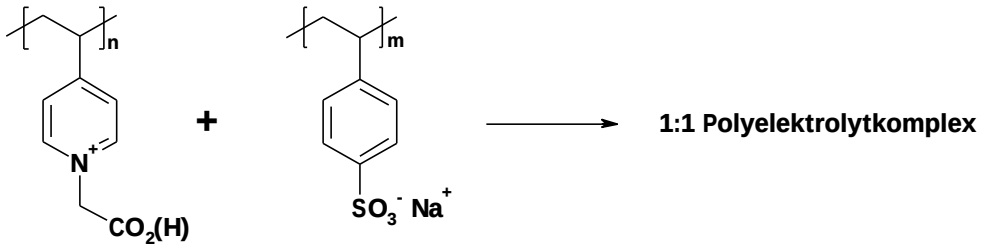


Abbildung 3-25 *Mechanismus der Polyelektrolytkomplexbildung*

Experimentell verfolgt man die Komplexbildung häufig durch Trübungsmessungen (Turbidimetrie), da Komplexe aus Polykationen und Polyanionen in den meisten Fällen ihre Wasserlöslichkeit verlieren. Im Falle der Polycarbobetaine muss man ein anderes Verfahren wählen, da ihre Polyelektrolytkomplexe wegen der vom Betain stammenden freien Säuregruppe oft wasserlöslich sind. Man bedient sich deshalb der Ladungstitration (Particle Charge Detection, PCD).
Diese Methode nutzt die Trägheit der Makromoleküle im Vergleich zu den niedermolekularen Ionen, die als Gegenionen oder als Salz in der Lösung vorliegen. Durch einen beweglichen Stempel wird die Lösung zwischen zwei Goldelektroden bewegt. Die niedermolekularen Ionen werden durch die Bewegung des Stempels vom Polymer abgestreift und tragen wegen ihrer hohen Ionenbeweglichkeit nicht zur Ausbildung eines Potenzials bei. Das Strömungspotenzial des Makromoleküls kann somit gemessen werden.
Vor der Messung wird der pH-Wert der Polymerprobe und des Titrationsmittels auf einen bestimmten Wert zwischen 4,0 und 1,5 eingestellt. Auf Grund der Basizität der Polycarbobetaine liegt dann jeweils ein Teil der Betaingruppen protoniert, also als kationische Carbonsäure vor, während der andere Teil als Zwitterion verbleibt. Messungen bei pH-Werten kleiner als 1,5 sind mit dieser Messmethode nicht

zugänglich, da durch die hohe Konzentration an Hydroniumionen das Signal des Strömungspotenzials in den Fehlerbereich der Spannungsmessung fallen würde. Während der Messung wird nun kontinuierlich eine Lösung von Poly(natriumstyrolsulfonat) zudosiert und der Punkt bestimmt, an dem das Strömungspotenzial in der Lösung gleich Null ist, also sämtliche kationischen Ladungen kompensiert worden sind. Aus dem Verbrauch an Polyanion-Lösung lässt sich der Anteil kationischer Ladungen bestimmen. In Tabelle 3-7 sind diese Anteile der Polycarbobetaine für pH-Werte zwischen 1,5 und 4,0 angegeben.

Tabelle 3-7 *Mit PSS-Na titrierte kationische Ladung der Polycarbobetaine*

	Kation (%)				
Probe	pH 1,5	pH 2,0	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0
1a	53,2	38,7	23,2	1,5	0,7
1b	77,0	75,1	70,9	66,3	13,7
1c	72,6	72,4	68,0	63,9	2,9
1d	74,1	73,0	75,7	72,3	9,6
2a	61,4	52,4	19,9	5,4	2,5
2b	69,4	61,8	48,0	21,5	2,9
2c	69,5	59,9	51,4	40,3	3,3
2d	81,4	70,5	53,9	44,8	3,9
3a	61,0	52,0	41,2	7,8	2,1
3b	79,0	66,4	44,8	27,6	13,5

Als Standard diente eine Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung bekannter Konzentration. Deren Ladungsdichte wird mit 100 % angenommen. Die Ergebnisse der Ladungstitration werden auf dieses kationische Polymer bezogen.
Innerhalb der Reihe steigender pH-Werte ist für jedes Polycarbobetain ein starker Abfall des titrierbaren Gehalts an kationischer Ladung zu erkennen. Für jeden gegebenen pH-Wert ist eine deutliche Strukturabhängigkeit der titrierbaren Ladung vorhanden, die z. B. bei pH 3 zwischen 1,5 % (**1a**) und 72,3 % (**1d**) liegt.
Beim Vergleich der Kurven **1a-1d** zeigt sich die starke Wechselwirkung zwischen kationischer und anionischer Gruppe, wenn diese nur durch eine Methylengruppe

getrennt sind (**1a**), während die Wechselwirkung in den Polycarbobetainen mit 3, 4 oder 5 Methylengruppen (**1b-1d**) nur gering ist (Abb. 3-26).

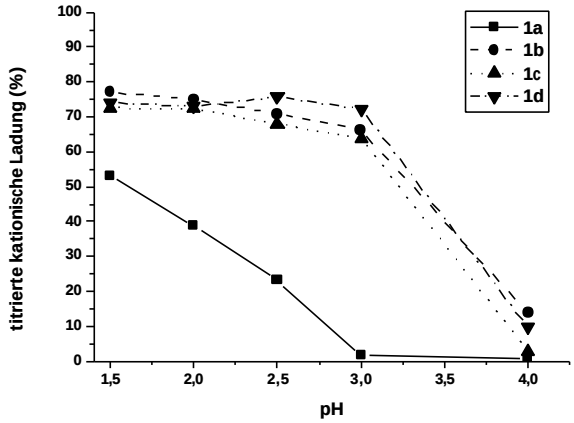


Abbildung 3-26 *Anteil der kationischen Ladung in Abhängigkeit vom pH-Wert (**1a-1d**)*

Überraschend ist die Ähnlichkeit der Kurven von **1b-1d**. Diese können im Rahmen des Messfehlers als identisch angenommen werden. Man sieht weiterhin, dass die Kurven mit sinkendem pH-Wert einem Grenzwert zustreben, der einem Protonierungsgrad von etwa 75 % entspricht. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass mit jedem Proton eine weitere positive Ladung auf ein ohnehin schon vielfach positiv geladenes Polymer aufgebracht werden müsste. Die verbleibenden COO^--Gruppen sind praktisch nicht mehr basisch. Dieser Nachbargruppeneffekt ist für Polyelektrolyte charakteristisch.

Verbindung **2a** ähnelt im Verhalten der Verbindung **1a**. Die α-Methylgruppe hat nur einen kleinen elektronischen und sterischen Effekt (Abb. 3-27).

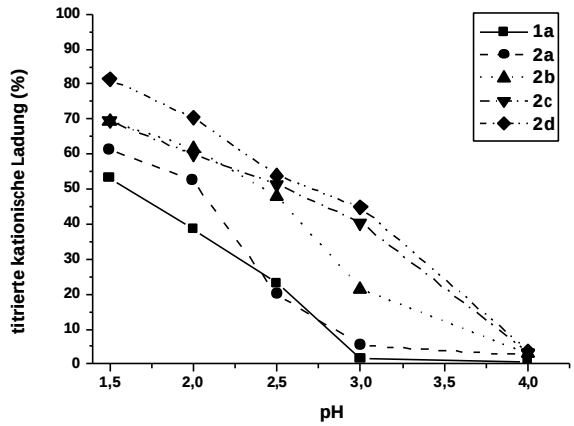


Abbildung 3-27 *Anteil der kationischen Ladung in Abhängigkeit vom pH-Wert (**2a-2d**)*

Mit steigender Länge der Alkylgruppe (**2b-2d**) werden die Titrationskurven parallel zu größeren pH-Werten verschoben und erscheinen wesentlich flacher. Eine mögliche Erklärung ist die teilweise Kompensation des elektronenziehenden Effektes der Pyridiniumgruppe durch die Alkylgruppe und die damit verbundene Erhöhung der Basizität der Carboxylatfunktion.

Die Polycarbobetaine **3a** und **3b** verhalten sich ähnlich wie **1a**, jedoch ist durch die Abschirmung der positiven Ladung am Stickstoff die Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung eingeschränkt, so dass bei einem gegebenen pH-Wert mehr freie Carbonsäuregruppen vorliegen (Abb. 3-28).

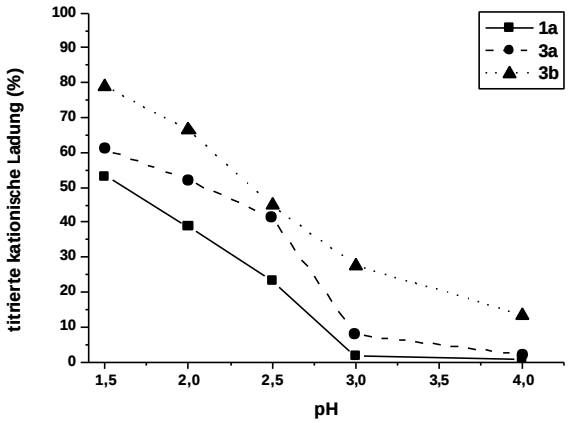


Abbildung 3-28 *Anteil der kationischen Ladung in Abhängigkeit vom pH-Wert (**3a/3b**)*

Die Polyelektrolyttitration erlaubt die Bestimmung des Anteils kationischer Gruppen der Polycarbobetaine bei jedem pH-Wert der Lösung. Dieser Anteil korreliert in hervorragender Weise mit den elektrophoretischen Mobilitäten, die aus der Kapillarelektrophorese erhalten wurden. In Kapitel 3.3. werden die Ergebnisse aus CE und Polyelektrolyttitration gegenübergestellt und der Einfluss der Strukturparameter auf die intramolekulare Ladungswechselwirkung zusammenfassend beschrieben.

3.2.3. IR-Spektroskopie

Da sich die Banden der Schwingungen von Carbonylfunktionen im IR-Spektrum durch eine besondere Intensität auszeichnen, ist es naheliegend, diese zur Charakterisierung von Polycarbobetainen heranzuziehen. Weiterhin lässt sich sehr gut zwischen Carbonsäuren und Carboxylat-Anionen unterscheiden, da die Valenzschwingung der COOH-Gruppe ca. 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben erscheint.
Es bestehen zwei Möglichkeiten der Messung. Zum einen kann im Lösungsmittel D_2O gemessen werden, zum anderen in Substanz mit KBr. Letztere Methode kam hier zum Einsatz, vor allem um den Lösungszustand der Polycarbobetaine mit dem Verhalten in Substanz zu vergleichen. Im Ergebnis findet man tatsächlich die gleichen Tendenzen der Ladungswechselwirkung, jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt, als es in den Chararkterisierungsmethoden für gelöste Polymere zum Ausdruck kommt. Abbildung 3-29 zeigt exemplarisch das FTIR-Spektrum der Verbindung **3a**.

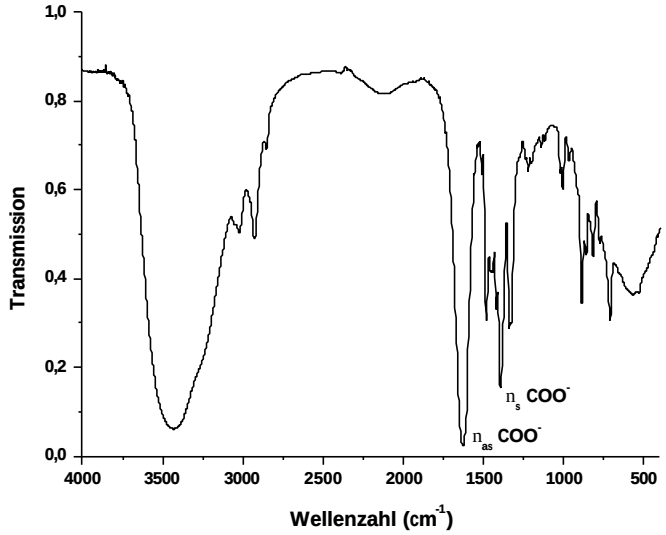


Abbildung 3-29 *FTIR-Spektrum von Polycarbobetain **3a***

Deutlich zu erkennen ist die antisymmetrische COO^--Valenzschwingung bei 1630 cm^{-1} und das Fehlen jeder anderen Carbonylschwingung, die z. B. aus Carbonsäuren (COOH) oder Carbonsäureestern (COOR) stammen könnten. Im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} treten weitere charakteristische Schwingungen auf.
Das starke Signal bei 3500 cm^{-1} stammt von eingeschlossenem Wasser. Der Wassergehalt der Polycarbobetaine liegt zwischen 5 % und 12 %. Er ist hauptsächlich von der Art und Dauer des Gefriertrocknungsprozesses abhängig. Die

Herstellung der wasserfreien Polycarbobetaine wäre zwar technisch möglich, ist aber nicht sinnvoll, da die Wiederauflösung in Wasser erheblich erschwert wird, wie experimentelle Befunde zeigen.
Tabelle 3-8 gibt eine Übersicht über die Lage der Schwingungsbanden der untersuchten Polycarbobetaine im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1300 cm^{-1}.

Tabelle 3-8 *Ausgewählte Banden im IR-Spektrum der Polycarbobetaine*

Probe	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})	ν_5 (cm^{-1})
1a	1643,1	1572,8		1472,0	1374,5
1b	1641,8	1570,2		1471,3	1397,0
1c	1640,8	1565,4		1470,3	1399,5
1d	1640,3	1564,8		1468,6	1393,4
2a	1640,0	1572,1		1469,9	1396,4
2b	1638,5	1571,7		1470,1	
2c	1638,0	1570,8		1466,9	
2d	1637,6	1569,9		1467,9	
3a	1629,4		1482,8		1393,5
3b	1627,8		1472,2		1393,9

Die Zuordnung der Banden zu den strukturellen Größen, abgeleitet aus den Daten für vergleichbare niedermolekulare Verbindungen, ist in Tabelle 3-9 angegeben [40].

Tabelle 3-9 *Zuordnung der Schwingungen der FTIR-Spektren [40]*

Schwingung	Symbol	Name
ν_1	ν_{as} (COO^-)	antisymmetrische Valenzschwingung
ν_2	ν_{as} (COO^-)	antisymmetrische Valenzschwingung
ν_3	δ_{as} (NR_2^+)	antisymmetrische Deformationsschwingung
ν_4	δ (CH_2)	Deformationsschwingung
ν_5	ν_s (COO^-)	symmetrische Valenzschwingung

Die Zuordnung zweier Frequenzen zu einem Schwingungstyp (ν_1 und ν_2) kann nur mit dem Auftreten zweier Spezies erklärt werden. Eventuell sind dies „freie“ und assoziierte Polycarbobetaine.
Die Unterschiede in den Bandenlagen sind sehr gering und liegen zum Teil innerhalb der Auflösungsgrenze des Spektrometers. Dennoch heben sich **3a** und **3b** deutlich von **1a** bis **2d** ab, was auf die Hybridisierung des Stickstoffs zurückzuführen ist. In den aliphatischen Ammoniumgruppen ist die positive Ladung wesentlich besser abgeschirmt als in den Pyridiniumgruppen, bei denen außerdem noch die Delokalisierung der Ladung über das gesamte aromatische System möglich ist (vgl. Kapitel 3.3.3.). Innerhalb der Reihe der Pyridiniumbetaine ist der Unterschied zwischen **1c** und **1d** sowie **2b-2d** sehr wenig ausgeprägt. Der Einfluss des Abstandes der Ladungen sowie der Länge der seitlichen Alkylkette sollte ab einer gewissen Länge einem Grenzwert zustreben, was sich in den kleinen Differenzen ausdrückt. Mit größerem Abstand der Ladungen erwartet man eine Abschwächung der Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung, was sich im IR-Spektrum in einer Verschiebung der Anregungsfrequenz der $\nu_{as}(COO^-)$-Schwingung zu niedrigeren Werten widerspiegelt.
Der für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen positiver und negativer Ladung interessante Bereich ist in Abb. 3-30 im Ausschnitt vergrößert dargestellt.

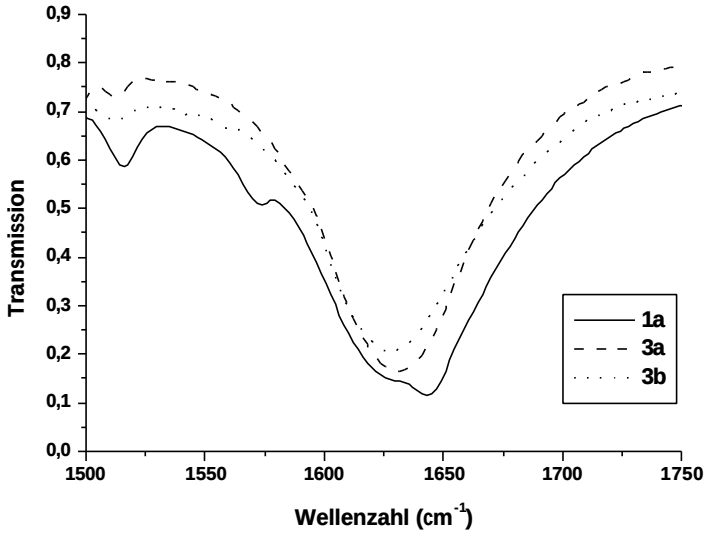


Abbildung 3-30 *Bereich der antisymmetrischen COO^-Valenzschwingung*

Man erkennt die Ähnlichkeit der PVBC-basierenden Betaine **3a** und **3b**, aber auch die Unterschiede im Spektrum des Pyridiniumbetains **1a**.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die FTIR-Spektroskopie der Polycarbobetaine, gemessen in KBr, also im festen Zustand, die gleichen Tendenzen der Ladungswechselwirkung widerspiegelt, die durch Untersuchungen an gelösten Proben ermittelt wurden. Das bestätigt die Aussage, dass die Wechselwirkung der Ladungen in Polycarbobetainen in der chemischen Struktur begründet ist und weniger durch Lösungsparameter wie Konzentration und Ionenstärke hervorgerufen oder beeinflusst wird.

3.2.4. Analytische Ultrazentrifugation

Die analytische Ultrazentrifugation gestattet die Bestimmung der Größe sedimentierender Teilchen im Gravitationsfeld. Um Polymere mit typischen Molmassen zwischen 10^4 und 10^6 g/mol zur Sedimentation zu bringen, ist eine große Radialbeschleunigung, resultierend aus hohen Drehzahlen des Rotors notwendig. Diese liegen typischerweise zwischen 5000 und 40000 rpm bei einem Rotordurchmesser von 15 cm und stellen besondere Anforderungen an die verwendeten Materialien.
Das Massenmittel der Molmasse lässt sich errechnen, wenn man die Polymere ins so genannte Sedimentationsgleichgewicht bringt. Das bedeutet, dass sich Sedimentation und Rückdiffusion vom Betrag kompensieren. Weiterhin ist es notwendig, das partielle spezifische Volumen der Moleküle zu kennen. Diese Größe entspricht dem Kehrwert der Dichte der gelösten Makromoleküle. Sie wird über die Messung der Dichte der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt oder nach einer Inkrementmethode berechnet (Tab. 3-10) [117].

Tabelle 3-10 *Inkremente zur Berechnung des Molvolumens (Wasser, 25 °C)*

Atom bzw. Gruppe	Inkrement (cm^3/mol)
C	9,9
H	3,1
N (aliphatisch)	12,2
N (aromatisch)	7,0
=O	5,5
-O	0,4
positive Ladung	-6,8
negative Ladung	-6,7
6-Ring	-8,1

Das partielle spezifische Volumen v_{spec} errechnet sich nach

$$\mathbf{v_{spec} = V / M}$$

wobei V die Summe der Inkremente der Molvolumina und M die Molmasse ist. In Tabelle 3-11 sind die Werte für drei Polycarbobetaine gegenübergestellt.

Tabelle 3-11 *Berechnete und gemessene partielle spezifische Volumina der Homopolymere*

Probe	M_{MME} (g/mol)	V (cm^3/mol)	v_{spec} (cm^3/g)[a]	v_{spec} (cm^3/g)[b]
1a	163,2	108,3	0,664	0,698
3a	219,3	177,9	0,811	0,815
3b	247,3	210,1	0,849	0,835

[a)] berechnet (Wasser, 25 °C)

[b)] mittels Dichtemessung bestimmt (Wasser, 20 °C)

Die berechneten Werte korrelieren für die Polycarbobetaine auf Basis des VBC (**3a/3b**) gut mit den gemessenen, obwohl die Besonderheiten von Makromolekülen bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden. Die Abweichung beträgt nur 0,5 % (**3a**) bzw. 1,6 % (**3b**). Für Polycarbobetain **1a** auf der Basis des 4VP ist die Abweichung mit 5,1 % erheblich höher. Das ist ein Hinweis auf die Sonderstellung dieser Verbindung, die sich auch in den anderen Analysenmethoden bereits zeigte.

Die gleichen Berechnungen lassen sich auch für die Blockcopolymere durchführen. Wegen der eingeschränkten Löslichkeit sind nur die Blockcopolymere **B3a/I, B3a/III** und **B3a/IV** untersucht worden.

Tabelle 3-12 *Berechnete und gemessene partielle spezifische Volumina der Blockcopolymere*

Probe	St (%)	CB (%)	v_{spec} (cm^3/g)[a]	v_{spec} (cm^3/g)[b]	v_{spec} (cm^3/g)[c]
B3a/I	47	53	0,863	0,828	0,864
B3a/III	60	40	0,877	0,837	0,833
B3a/IV	74	26	0,893	0,878	-

[a)] berechnet (Wasser, 25 °C)

[b)] mittels Dichtemessung bestimmt (Wasser, pH 7, 20 °C)

[c)] mittels Dichtemessung bestimmt (Wasser, pH 2, 20 °C)

Die Abweichungen betragen hier zwischen und 1,7 % und 4,6 %. Damit liegen sie allerdings außerhalb des Vertrauensbereiches. Das ist leicht erklärbar, da der Poly(styrol)-Block in Wasser überhaupt nicht gelöst vorliegt.

Die Molmassen der Homopolymere wurden im Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge bestimmt. Dazu wurde eine Konzentrationsreihe aufgestellt und die Molmasse durch Extrapolation auf c=0 errechnet. Erste Untersuchungen ergaben das folgende Bild (Tab. 3-13).

Tabelle 3-13 *Mit der UZ bestimmte Molmassen der Homopolymere*

Probe	M_w (g/mol)[a]	M_w (g/mol)[b]		
		pH 2,0	pH 3,9	pH 7,0
1a	24000	20000	26000	23000
3a	25000	62000	50000	66000
3b	52000	120000	59000	48000

[a)] berechnete Molmasse nach GPC der Precursorpolymere und ^{1}H-NMR

[b)] berechnete Molmasse aus der UZ-Messung (15000 rpm)

Die Molmassen stimmen nur für Polycarbobetain **1a** mit den erwarteten Molmassen überein. Bei **3a** ist eine Verdopplung der gemessenen Molmasse bei allen pH-Werten zu erkennen. Für **3b** wird diese nur bei pH 2,0 beobachtet. Obwohl der Fehler der Molmassenbestimmung durch Analyse des Sedimentationsgleichgewichts ca. 20 % beträgt, kann gesagt werden, dass intermolekulare Wechselwirkungen bei den Polycarbobetainen zu assoziierten Strukturen führen. In Kapitel 3.3.4. wird näher auf diesen Punkt eingegangen.

Die wasserlöslichen Blockcopolymere wurden ebenfalls mittels analytischer Ultrazentrifugation untersucht. Das Lösungsmittel war Wasser, wobei der pH-Wert und die Ionenstärke variiert wurden. Nach Auswertung der Ergebnisse zeigte sich, dass beide Parameter keinen Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und damit auf die Größe der Teilchen haben. Das Verhalten wird lediglich durch das Verhältnis der Blocklängen und die Molmasse bestimmt.
Dabei konnte aus dem nichtsedimentierenden Anteil auf molekular gelöste Polymere geschlussfolgert werden. Aus den Sedimentationskurven erhält man einen Sedimentationskoeffizienten s, aus dem sich bei Annahme von kugelförmigen Aggregaten ein Teilchendurchmesser d berechnen lässt. Zudem kann ein Diffusionkoeffizient D für die Blockcopolymere ermittelt werden (Tab. 3-14).

Tabelle 3-14 *Mit der UZ bestimmte Parameter der Blockcopolymere (10000 rpm)*

Probe	St:CB[a]	nichtsediment. Anteil (%)	s (10^{-13} s)	d (nm)[a]	D (10^{-6} cm^2/s)
B3a/I	0,9	21	35	20	14
B3a/III	1,5	14	22	14	24
B3a/IV	2,9	7	38	22	16

[a)] Verhältnis Styrol:Carbobetain im Blockcopolymer

[b)] berechnet über das Stokesche Gesetz

Der Anteil molekular gelöster Polymere sinkt mit steigendem Styrolanteil. **B3a/III** besitzt die kleinste Molmasse, bildet die kleinsten Teilchen und hat deswegen den größten Diffusionskoeffizienten.
Generell muss aber gesagt werden, dass alle gemessenen Werte auf Grund der Polydispersität der Aggregate mit einem großen Fehler von etwa 15 % behaftet sind. Der Vorteil der Ultrazentrifugation liegt darin, schnell eine Abschätzung über das Auftreten von aggregierten Strukturen und deren Größe zu erhalten.

3.3. Ladungswechselwirkung der Polycarbobetaine

3.3.1. Einfluss des Abstandes der ladungstragenden Gruppen

Innerhalb der Verbindungen **1a-1d** ändert sich bei sonst gleichen molekularen Parametern der Abstand von Pyridinium- und Carboxylatgruppe vom kürzest möglichen Abstand einer Methylengruppe auf drei, vier und fünf Methylengruppen (Abb. 3-31). Das fehlende Derivat mit zwei CH_2-Gruppen ist wegen dessen Instabilität nicht untersucht worden (vgl. Kapitel 3.1.2.).

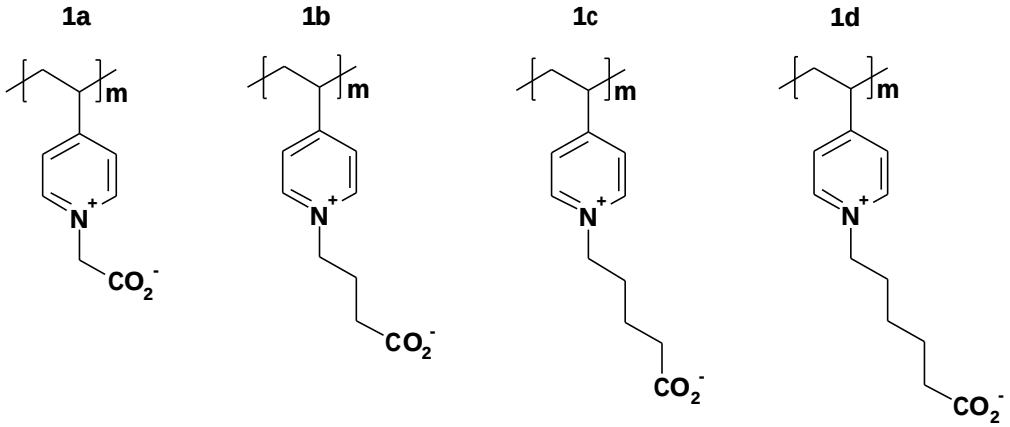


Abbildung 3-31 *Polycarbobetaine mit variiertem Ladungsabstand*

In Abbildung 3-32 sind die Ergebnisse aus Kapillarelektrophorese und Polyelektrolyttitration dieser Polycarbobetaine gegenübergestellt. Die gemessenen Werte beider Methoden korrelieren sehr gut miteinander, wie an Hand der Messwerte bei pH 1,8 ersichtlich ist.

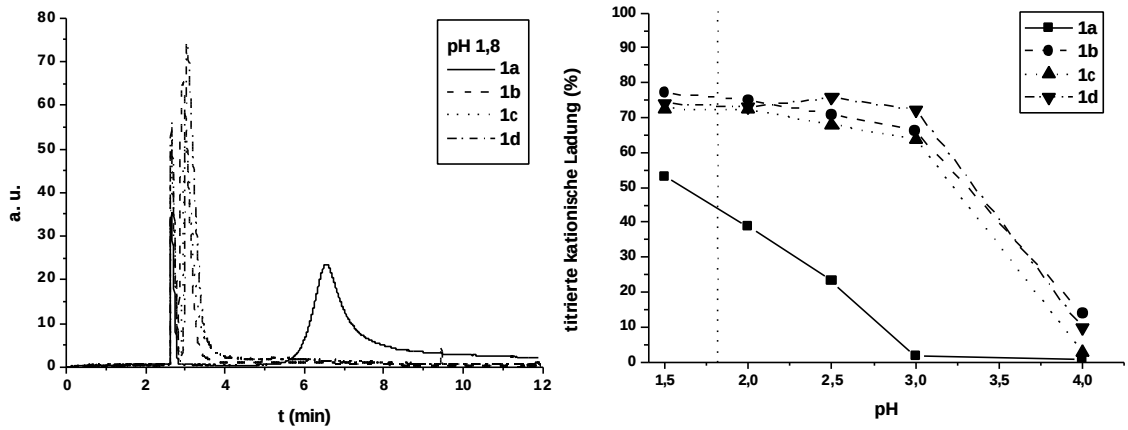


Abbildung 3-32 *Vergleich der Polycarbobetaine **1a-1d***

Das Polycarbobetain **1a** nimmt in dieser Reihe eine Sonderstellung ein. Diese Verbindung zeigt eine extrem kleine elektrophoretische Mobilität bei jedem pH-Wert und einen sehr kleinen Teil titrierbarer kationischer Ladung. Erst bei sehr hohen Wasserstoffionenkonzentrationen erreicht man einen kationischen Anteil >50 %. Das zeugt von einer sehr geringen Basizität der Carboxylatgruppe als Folge des starken (-I)-Effekts der Pyridiniumeinheit. Hinzu kommt die Abhängigkeit der elektrostatischen Anziehungskraft vom Abstand der ladungstragenden Gruppen. Da an Polycarbobetainen im Gegensatz zu niedermolekularen Betainen eine Rückfaltung der Carboxylatseitenkette aus sterischen Gründen erschwert ist, verringert sich die Ladungswechselwirkung drastisch, sobald der Abstand zwischen positiver und negativer Gruppe vergrößert wird.

3.3.2. Einfluss einer Alkylgruppe zwischen den ladungstragenden Gruppen

Ausgehend von Polycarbobetain **1a** wurden homologe Verbindungen synthetisiert, die sich in der Länge der Alkylkette am α-Kohlenstoff unterscheiden (Abb. 3-33). Diese führt zu einer erheblichen sterischen Beanspruchung innerhalb der Polymerkette bei konstantem Ladungsabstand.

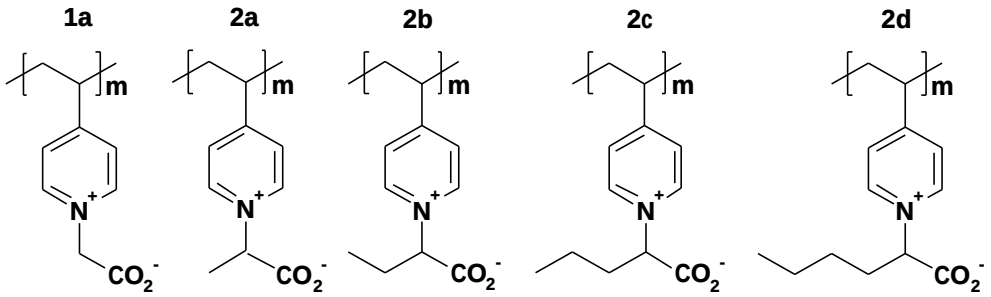


Abbildung 3-33 *Polycarbobetaine mit variierter Seitenkette*

In Abbildung 3-34 sind das Elektropherogramm und die Kurven der titrierten kationischen Ladung für diese Gruppe von Polycarbobetainen dargestellt. Die Korrelation beider Methoden ist auch hier gegeben.

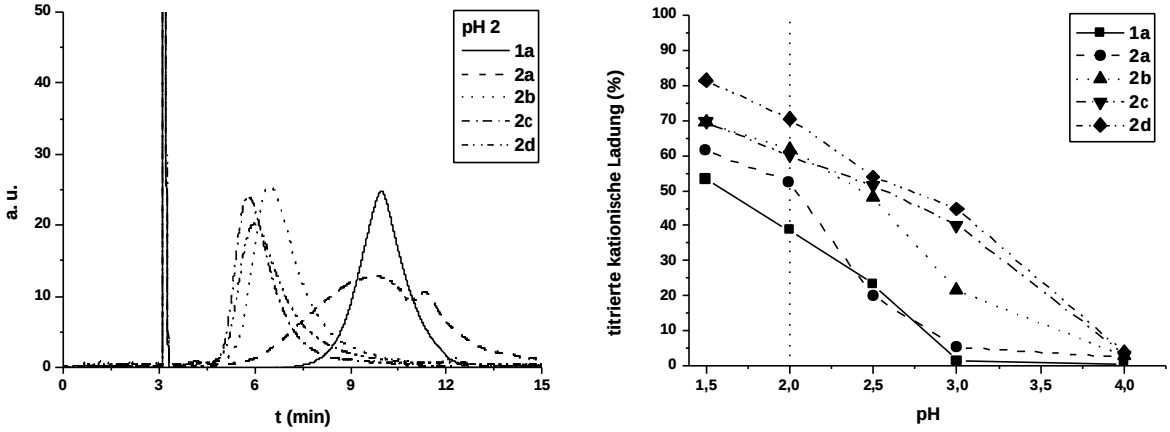


Abbildung 3-34 *Vergleich der Polycarbobetaine **1a, 2a-2d***

Untersucht man das Verhalten der Polycarbobetaine **1a** und **2a-2d** mittels Kapillarelektrophorese, so zeigt sich, dass zwei Gruppen von Spezies vorliegen. Auf der einen Seite sind es die Polymere **1a** und **2a**, die eine starke intramolekulare Ladungswechselwirkung und damit eine geringe elektrophoretische Mobilität zeigen. Auf der anderen Seite stehen die Polymere **2b-2d**, deren Alkylgruppe zu einer

wesentlichen Abschwächung der Ladungswechselwirkung und damit zu einer erhöhten Mobilität führt. Insgesamt ist der Einfluß jedoch nicht so drastisch wie der Effekt, der durch die Trennung der Ladung durch mehrere Methylengruppen (**1a-1d**) entsteht.
Das gleiche Bild zeigt sich bei der Polyelektrolyttitration. Die Kurven sind einander ähnlich und erscheinen nur auf der pH-Achse verschoben. **1a** und **2d** differieren in ihren Eigenschaften um eine pH-Einheit.

3.3.3. Einfluss der Hybridisierung des Stickstoffs und der Substitution am Stickstoff

Vergleicht man die Polycarbobetaine **1a, 3a** und **3b** miteinander, so ist es möglich, Schlussfolgerungen hinsichtlich des Einflusses der Hybridisierung auf die Ladungswechselwirkung zu ziehen. Außerdem kann bei ähnlicher Struktur der Carbobetaineinheit die Wirkung größerer Alkylsubstituenten am quaternären Stickstoff untersucht werden (Abb. 3-35).

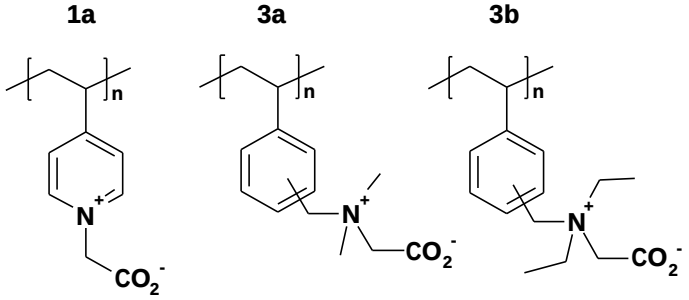


Abbildung 3-35 *Polycarbobetaine **1a**, **3a** und **3b***

Der Abstand der ladungstragenden Gruppen ist bei allen drei Polymeren konstant. Die elektrophoretische Mobilität des Polycarbobetains mit sp^2-hybridisiertem Stickstoff (**1a**) ist wesentlich geringer als diejenige der Polycarbobetaine mit sp^3-hybridisiertem Stickstoff (**3a/3b**). Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Delokalisierung der positiven Ladung in aromatischen Pyridiniumeinheiten (Abb. 3-36).

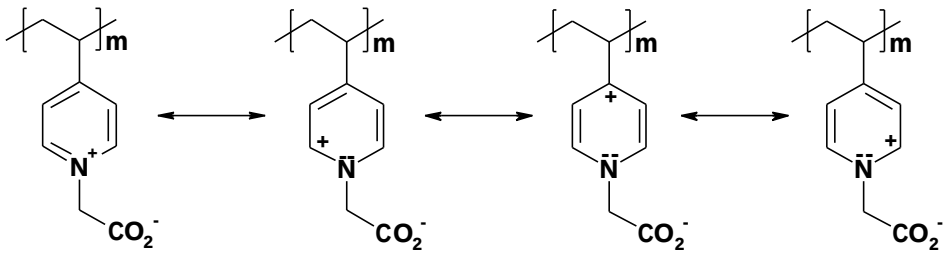


Abbildung 3-36 *Delokalisierung der positiven Ladung in Pyridiniumbetainen*

Diese Delokalisierung führt zu einer frei zugänglichen Ladungswolke im aromatischen Ring. Die fehlende Abschirmung der positiven Ladung ermöglicht eine sehr starke Ladungswechselwirkung, während die Abschirmung der Ladung einer aliphatischen Ammoniumfunktion durch die Größe der Substituenten am Stickstoff bestimmt wird.

In Abbildung 3-37 sind die Elektropherogramme dem Ergebnis der Polyelektrolyttitration gegenübergestellt.

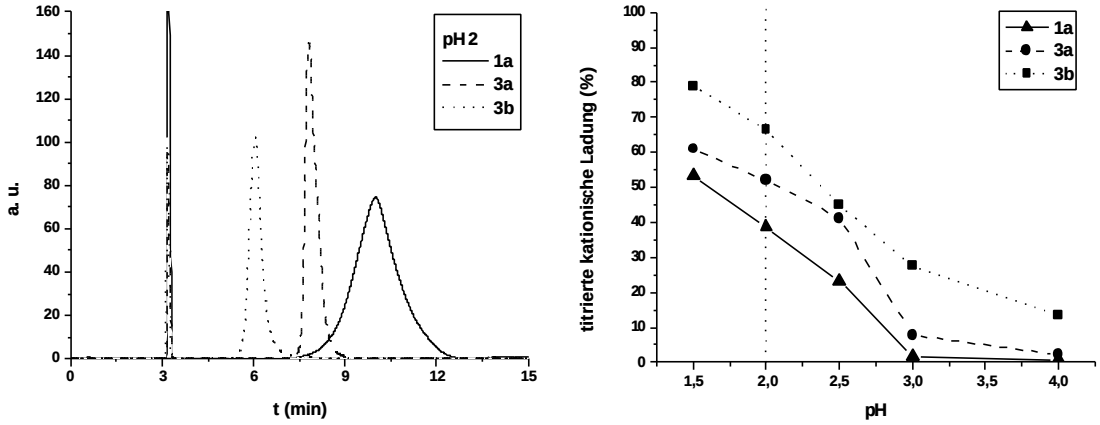


Abbildung 3-37 *Vergleich der Polycarbobetaine **1a, 3a** und **3b***

Der Vergleich der Polycarbobetaine **3a** und **3b** zeigt deutlich, dass größere Substituenten die positive Ladung besser abschirmen und die Wechselwirkung mit der Carboxylatgruppe erschweren. Das äußert sich in einer größeren nach außen wirksamen kationischen Ladung und einer erhöhten Mobilität. **3b** hat bei einem gegebenen pH-Wert etwa die doppelte elektrophoretische Mobilität und einen um 15 Prozentpunkte höheren Anteil an kationischen Gruppen im Vergleich mit **3a**.

3.3.4. Intermolekulare Wechselwirkungen

Zwei Elektropherogramme aus der Reihe der untersuchten Polycarbobetaine heben sich deutlich von den anderen ab. Das sind die Ergebnisse der Polycarbobetaine **1a** und **3a**. Beide Polycarbobetaine zeichnen sich durch einen kurzen Abstand der ladungstragenden Gruppen und durch eine geringe Abschirmung der positiven Ladung aus (Abb. 3-38).

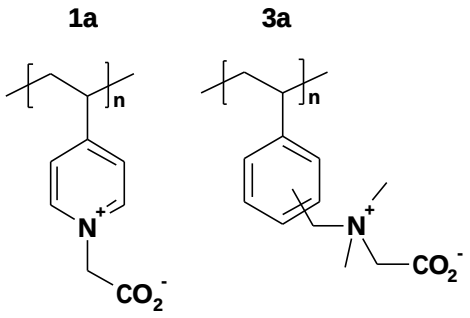


Abbildung 3-38 *Polycarbobetaine mit intermolekularer Wechselwirkung*

Die Besonderheit der Elektropherogramme liegt in der Ausbildung zweier Signale oberhalb eines bestimmten pH-Wertes. Die Aufspaltung wird bei pH-Werten deutlich sichtbar, bei denen die titrierte kationische Ladung unter 50 % liegt. Bei niedrigeren pH-Werten, d. h. einem höheren Protonierungsgrad wird sie dagegen nicht beobachtet (Abb. 3-39).

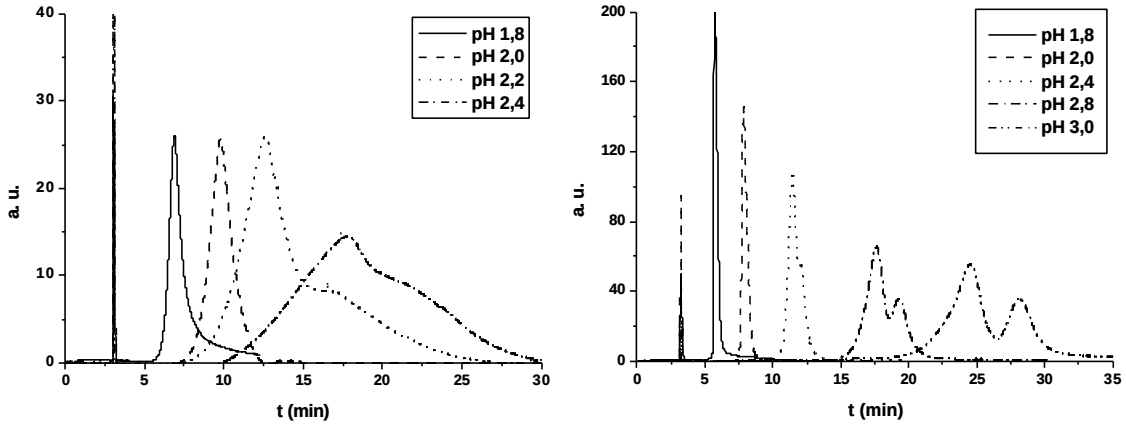


Abbildung 3-39 *Elektropherogramme der Polycarbobetaine mit intermolekularer Wechselwirkung*

Aus den Ergebnissen der Kapillarelektrophorese lassen sich zwei mögliche Erklärungen ableiten.

Im ersten Fall liegen zwei Spezies mit unterschiedlichem Ladungs-Masse-Verhältnis nebeneinander vor. Das würde bedeuten, dass sich mehrere positive und negative Ladungen unter Ausbildung definierter Strukturen vollständig kompensieren.
Im zweiten Fall könnte eine molmassenspezifische Mobilität dafür ausschlaggebend sein, wenn man molekular gelöste und assoziierte Strukturen in der Lösung annimmt. Bei Polymeren bzw. Assoziaten sehr großer Molmasse führt die lokal erhöhte Viskosität in der Lösung zu einem Absinken der Mobilität bei sonst gleichem Ladungs-Masse-Verhältnis.
Auch eine Überlagerung beider Phänomene ist denkbar. Bemerkenswert ist jedoch die hohe Auflösung der Signale beider Spezies insbesondere bei **3a**, die dafür spricht, dass zwei äußerst geordnete Strukturen in Lösung vorliegen.

3.4. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polycarbobetaine

Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Polymere aufzustellen, ist es notwendig, die Strukturparameter den Eigenschaftsparametern gegenüberzustellen, um Querverbindungen zwischen beiden zu erkennen.
Die Strukturparameter sind in Tabelle 3-15 aufgeführt. Dabei repräsentiert Typ 1 stets den Antagonisten zu Typ 2.

Tabelle 3-15 *Strukturparameter von Polycarbobetainen*

Typ 1	**Typ 2**
positive Ladung liegt frei	positive Ladung ist abgeschirmt
geringer Ladungsabstand	großer Ladungsabstand
sp^2-Stickstoff	sp^3-Stickstoff
fehlende sterische Hinderung zwischen den geladenen Gruppen	sterische Hinderung zwischen den geladenen Gruppen

Die synthetisierten Polycarbobetaine lassen sich auf Grund ihrer Strukturmerkmale zwei Typen zuordnen. Bei der Einteilung sind alle Parameter zu überprüfen, so dass im Ergebnis auch Polymere mit Anteilen beider Typen möglich sind (Abb. 3-40).

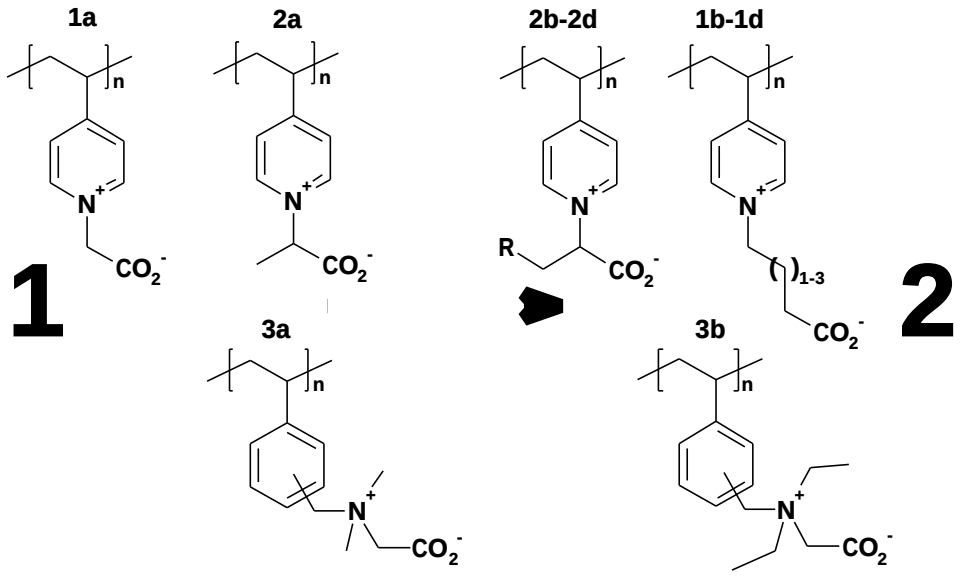


Abbildung 3-40 *Zuordnung der Polycarbobetaine zu den Strukturtypen*

Mit den gewonnenen Ergebnissen lassen sich die Eigenschaftsparameter ebenfalls in zwei Klassen einteilen (Tab. 3-16) und somit den Polycarbobetainen zuordnen.

Tabelle 3-16 *Eigenschaftsparameter von Polycarbobetainen*

Typ 1	**Typ 2**
starke intramolekulare Wechselwirkung	schwache intramolekulare Wechselwirkung
starke intermolekulare Wechselwirkung	schwache intermolekulare Wechselwirkung
geringer Anteil kationischer Gruppen bei niedrigen pH-Werten	hoher Anteil kationischer Gruppen bei niedrigen pH-Werten
niedrige elektrophoretische Mobilität	hohe elektrophoretische Mobilität

Polycarbobetain **1a** repräsentiert den Typ 1 in der umfassendsten Ausprägung. Abgestuft folgen **2a** und **3a**. Typ 2 wird am besten durch die Polycarbobetaine **1b-1d** und etwas abgeschwächt durch **3b** wiedergegeben. Die Polymere **2b-2d** nehmen in dieser Klassifizierung eine Mittelstellung ein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Eigenschaften der Polycarbobetaine in engem Zusammenhang mit der chemischen Struktur stehen und sich an Hand weniger Parameter Voraussagen über die Art und Stärke der Ladungswechselwirkung treffen lassen.

4. Schlussfolgerung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Lösungsverhalten von polymeren Carbobetainen unter besonderer Berücksichtigung der intra- und intermolekularen Ladungswechselwirkung untersucht. Dazu wurden Modellpolyelektrolyte synthetisiert, in denen die Struktur der Carbobetaineinheit variiert wurde, während die molekularen Parameter Molmasse bzw. Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung konstant gehalten wurden.

Die Synthese erfolgte über Precursorpolymere, an denen durch polymeranaloge Umsetzung die Betainfunktionalitäten erhalten wurden. Die Precursorpolymere entstanden mit Hilfe der kontrolliert radikalischen Polymerisation aus den funktionellen Monomeren 4–Vinylpyridin und 3/4-Vinylbenzylchlorid. Dabei erwies sich die TEMPO-Methode als besonders vorteilhaft, denn beide Monomere lassen sich mit guten Ausbeuten in kurzer Zeit zu Polymeren mit Molmassen zwischen 5000 und 25000 g/mol umsetzen.
Die polymeranaloge Reaktion führte im ersten Schritt zu Polykationen, die in einer Folgereaktion zu Polycarbobetainen umgesetzt wurden. Auf diese Weise entstanden aus einem Precursorpolymer verschiedene Typen von Carbobetainen.

Die strukturellen Unterschiede zwischen den verschiedenen Carbobetainen liegen

-erstens in der Gestalt der positiven Ladung. Pyridiniumgruppen standen Ammoniumgruppen mit Alkylsubstituenten unterschiedlichen sterischen Anspruchs gegenüber.
-zweitens im Abstand der ladungstragenden Gruppen. Dieser wurde durch den Einbau von Methylengruppen zwischen dem quaternären Stickstoff und der Carboxylatgruppe variiert.
-drittens im sterischen Anspruch der Monomereinheit. Dazu wurde zwischen den Ladungen eine seitliche Alkylkette eingefügt.

Zur Charakterisierung des Lösungszustandes der Polycarbobetaine erfolgten Messungen unter Nutzung der Kapillarelektrophorese, Ladungstitration und der analytischen Ultrazentrifugation. Die Kapillarelektrophorese kam dabei erstmalig für umfassende Untersuchungen an Polycarbobetainen zum Einsatz. Um die Ergebnisse umfassend werten zu können, wurde weiterhin mittels FTIR-Spektroskopie das Verhalten in Substanz analysiert.

Kapillarelektrophorese und Polyelektrolyttitration ergaben das gleiche Bild hinsichtlich des Anteils kationischer Ladung am Polymer im Bereich von pH 4 bis pH 1,5.
Es zeigte sich dabei, dass die verschiedenen Charakterisierungsmethoden übereinstimmende Ergebnisse liefen und so zu einem geschlossenen Bild der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polycarbobetainen führen. Die Stärke intra- und intermolekularer Wechselwirkungen lässt sich sehr gut mit den variierten Strukturparametern korrelieren.

Neben der Synthese von Homopolymeren gelang die Herstellung von amphiphilen Blockcopolymeren, deren hydrophober Block Poly(styrol) ist, während das Polycarbobetain den hydrophilen Block bildet. Innerhalb der Blockcopolymere wurden insbesondere die Länge der beiden Blöcke und das Blocklängenverhältnis variiert. Während alle synthetisierten Carbobetain-Homopolymere sehr gut wasserlöslich sind, zeigen die Blockcopolymere größtenteils eine schlechte Wasserlöslichkeit. Der Grund dafür ist sicherlich in der intermolekularen Ladungswechselwirkung der Carbobetaine zu suchen, die im Falle der Blockcopolymere zu netzwerkartigen Strukturen führt. An den wasserlöslichen Substanzen wurden mittels analytischer Ultrazentrifugation der molekular gelöste Anteil und die Größe der aggregierten Partikel bestimmt. Die Teilchengröße hängt dabei vom Verhältnis der Blocklängen und der Molmasse des Blockcopolymeren ab.

Fortführende Untersuchungen sollten in folgende Richtungen zielen.
Zum Einen bietet sich die Synthese von Polycarbobetainen mit erniedrigter Ladungsdichte an („ladungsverdünnte Polycarbobetaine“, Abb. 4-1).

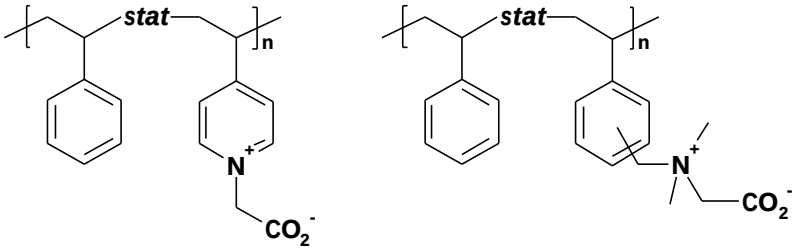


Abbildung 4-1 *„Ladungsverdünnte“ Polycarbobetaine*

Die Precursormethode liefert die dafür benötigten Voraussetzungen, denn mit Hilfe der kontrolliert radikalischen Polymerisation mit N-Oxylen ist es möglich, statistische Copolymere aus Styrol und 4VP bzw. Styrol und VBC zu synthetisieren. Mit geeigneten Untersuchungsmethoden wäre dann zu prüfen, inwiefern die

Erniedrigung der Ladungsdichte entlang der Polymerkette einen Einfluss auf das Lösungs- und Aggregationsverhalten besitzt.

Als weiterer Ausblick steht die Synthese von Polycarbobetainen mit anderen positiv geladenen Gruppen. Die quaternäre Stickstofffunktion lässt sich eventuell durch quaternäre Phosphonium- oder tertiäre Sulfoniumeinheiten ersetzen (Abb 4-2).

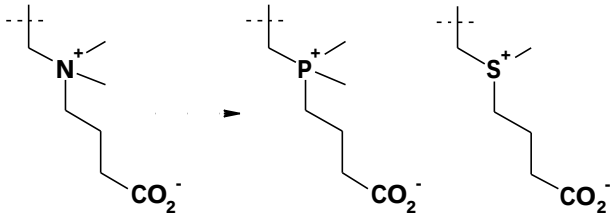


Abbildung 4-2 *Polycarbobetaine mit veränderter kationischer Gruppe*

Verlässt man das Gebiet der Polycarbobetaine, so ist es auch möglich, die anionische Carboxylatgruppe z. B. durch eine Xanthogenatgruppe zu ersetzen.
Unter diesen neuartigen Betainen kann in vergleichbarer Weise zu den hier vorgestellten Ergebnissen die Struktur variiert werden. Die Untersuchung des Lösungsverhaltens und die Interpretation der Ergebnisse im Vergleich mit denen der Polycarbobetaine sollten zu einer umfassenden Theorie der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polybetainen führen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Chemikalien

Vinylbenzylchlorid VBC

Das kommerzielle Rohmaterial (97 %, Isomerengemisch 55 % meta, 42 % para, Dow Chem.) wird dreimal mit einer geringen Menge 0,1 M NaOH ausgeschüttelt, um den phenolischen Inhibitor zu entfernen. Anschließend wird mit Wasser ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet.

4-Vinylpyridin 4VP und Styrol St

4-Vinylpyridin (95 %) und Styrol (99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen) werden direkt vor der Polymerisation durch Vakuumdestillation gereinigt.

Benzoylperoxid BPO

Das kommerzielle Benzoylperoxid (70 %, ca. 30 % Wasser, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen) wird in Chloroform gelöst und mit der doppelten Menge Methanol ausgefällt, um das wasserfreie Produkt zu erhalten.

Alle anderen verwendeten Reagenzien (p. A., Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

5.2. Synthese

Poly(vinylbenzylchlorid) PVBC

In einem typischen Reaktionsansatz werden 3 mmol TEMPO in 100 g VBC gelöst. Die Lösung wird mit Argon gespült (1 h) und dann auf 100 °C erhitzt. 2 mmol BPO werden in 5 ml Dioxan gelöst und zum Ansatz hinzugegeben. Die Lösung wird 2 h bei 100 °C gerührt, um den vollständigen Zerfall des BPO zu gewährleisten. Anschließend wird auf 132 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Nach 4 h wird abgebrochen, indem man den Ansatz abkühlen lässt. Die Polymerlösung wird in 1500 ml Methanol gegossen und das Polymer ausgefällt. Das Rohprodukt wird in 100 ml Butanon gelöst und anschließend erneut in 1500 ml Methanol ausgefällt. Nach Trocknung *in vacuo* erhält man etwa 50 g PVBC.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3-1,9 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 4,3-4,6 ppm CH_2 (Benzyl); 6,3-7,2 ppm CH (arom.)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 40,5-42 ppm CH (Hauptkette); 42-45 ppm CH_2 (Hauptkette); 46,5-47,5 ppm CH_2 (Benzyl); 126-130 ppm CH (arom.); 135-136 ppm C (arom./para); 137-138 ppm C (arom./meta); 145-146,5 ppm C (arom.)

Poly(4-vinylpyridin) P4VP

In einem typischen Reaktionsansatz werden 3 mmol TEMPO in 100 g 4VP gelöst. Die Lösung wird mit Argon gespült (1 h) und dann auf 100 °C erhitzt. 2 mmol BPO werden in 5 ml Dioxan gelöst und zum Ansatz hinzugegeben. Die Lösung wird 2 h bei 100 °C gerührt, um den vollständigen Zerfall des BPO zu gewährleisten. Anschließend wird auf 140 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Nach 8 h wird abgebrochen, indem man den Ansatz abkühlen lässt. Die Polymerlösung wird in 1500 ml Toluol gegossen und das Polymer ausgefällt. Das Rohprodukt wird in 100 ml Methanol gelöst und anschließend erneut in 1500 ml Toluol ausgefällt. Nach Trocknung *in vacuo* erhält man etwa 30 g P4VP.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3-1,9 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 6,3-6,6 ppm CH (arom.); 8,2-8,6 ppm CH (arom.)

Poly(styrol) PS

In einem typischen Reaktionsansatz werden 3 mmol TEMPO in 100 g Styrol gelöst. Die Lösung wird mit Argon gespült (1 h) und dann auf 100 °C erhitzt. 2 mmol BPO werden in 5 ml Dioxan gelöst und zum Ansatz hinzugegeben. Die Lösung wird 2 h bei 100 °C gerührt, um den vollständigen Zerfall des BPO zu gewährleisten. Anschließend wird auf 130 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Nach 4 h wird abgebrochen, indem man den Ansatz abkühlen lässt. Die Polymerlösung wird in 1500 ml Methanol gegossen und das Polymer ausgefällt. Das Rohprodukt wird in 100 ml Aceton gelöst und anschließend erneut in 1500 ml Methanol ausgefällt. Nach Trocknung *in vacuo* erhält man etwa 50 g PS.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3-2,0 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 6,4-7,3 ppm CH (arom.)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 40-41 ppm CH (Hauptkette); 42-47 ppm CH_2 (Hauptkette); 125-129 ppm CH (arom.); 145-146 ppm C (arom.)

Poly(styrol)-block-Poly(vinylbenzylchlorid) PS-b-PVBC

In einem typischen Reaktionsansatz werden 10 g (1 mmol) PVBC in 80 g Styrol gelöst. Die Lösung wird mit Argon gespült (1 h). Anschließend wird auf 130 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Nach 1 h wird abgebrochen, indem man den Ansatz abkühlen lässt. Die Polymerlösung wird in 1500 ml Methanol gegossen und das Polymer ausgefällt. Das Rohprodukt wird in 100 ml Butanon gelöst und anschließend erneut in 1500 ml Methanol ausgefällt. Nach Trocknung *in vacuo* erhält man etwa 20 g PS-*b*-PVBC entsprechend einem Molmassenverhältnis der Blöcke von 1:1.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3-2,0 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 4,3-4,6 ppm CH_2 (Benzyl/VBC); 6,4-7,3 ppm CH (arom.)

Poly(styrol)-block-Poly(4-vinylpyridin) PS-b-P4VP

In einem typischen Reaktionsansatz werden 10 g (1 mmol) PS in 80 g 4VP gelöst. Die Lösung wird mit Argon gespült (1 h). Anschließend wird auf 132 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Nach 5 h wird abgebrochen, indem man den Ansatz abkühlen lässt. Die Polymerlösung wird in 1500 ml Hexan gegossen und das Polymer ausgefällt. Das Rohprodukt wird in 100 ml Chloroform gelöst und anschließend erneut in 1500 ml Hexan ausgefällt. Nach Trocknung *in vacuo* erhält man etwa 20 g PS-*b*-P4VP entsprechend einem Molmassenverhältnis der Blöcke von 1:1.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,2-2,1 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 6,2-7,2 ppm CH (arom./St+4VP); 8,2-8,5 ppm CH (arom./4VP)

Poly(4-vinylpyridinioessigsäureethylesterbromid)

Methode A

5 g P4VP (48 mmol MME) werden in 50 ml DMF gelöst. Dazu wird die vierfache Menge (33,4 g, 200 mmol) Bromessigsäureethylester gegeben. Die Lösung wird 1 h bei 50 °C gerührt. Dann wird mit 200 ml Wasser aufgefüllt und dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 12,9 g Poly(4-vinylpyridinioessigsäureethylesterbromid) entsprechend einem Substitutionsgrad von >95 %.

Methode B

5 g P4VP (48 mmol MME) werden in 100 ml Wasser suspendiert. Dazu wird die vierfache Menge (33,4 g, 200 mmol) Bromessigsäureethylester gegeben. Die Suspension wird bei 100 °C am Rückfluss erhitzt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann wird weitere 3 h gekocht und mit 200 ml Wasser aufgefüllt. Anschließend wird dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 12,9 g Poly(4-vinylpyridinioessigsäureethylesterbromid) entsprechend einem Substitutionsgrad von >95 %.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,2-1,4 ppm CH_3 (Ester); 1,6-2,4 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 4,2-4,4 ppm CH_2 (Ester); 5,3-5,6 ppm N^+-CH_2; 7,4-7,8 ppm CH (arom.); 8,3-8,7 ppm CH (arom.)

Homologe des Poly(4-vinylpyridinioessigsäureethylesterbromid)s

Die Umsetzungen erfolgen analog entweder nach Methode A oder Methode B. Die substituierten oder längerkettigen Bromcarbonsäureester benötigen längere Reaktionszeiten (bis zu 24 h) und führen teilweise nicht zu einem Substitutionsgrad >95 %.

Poly((vinylbenzyl)dimethylammonioessigsäureethylesterchlorid)

Methode A

5 g (33 mmol MME) PVBC werden in 50 ml DMF gelöst. Dazu wird die vierfache Menge (17,3 g, 132 mmol) N,N-Dimethylglycinethylester gegeben und 4 h bei 50 °C gerührt. Dann wird mit 200 ml Wasser aufgefüllt und dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 9,3 g Poly((vinylbenzyl)dimethylammonioessigsäure-ethylesterchlorid) entsprechend einem Substitutionsgrad von >95 %.

Methode B

5 g (33 mmol MME) PVBC werden in 100 ml Wasser suspendiert Dazu wird die vierfache Menge (17,3 g, 132 mmol) N,N-Dimethylglycinethylester gegeben. Die Suspension wird bei 100 °C am Rückfluss erhitzt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann wird weitere 3 h gekocht und mit 200 ml Wasser aufgefüllt. Anschließend wird dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 9,3 g Poly((vinylbenzyl)dimethylammonioessigsäureethylesterchlorid) entsprechend einem Substitutionsgrad von >95 %.

Poly((vinylbenzyl)diethylamin)

5 g (33 mmol MME) PVBC werden in 50 ml Aceton gelöst. Dazu wird die vierfache Menge (9,6 g, 132 mmol) Diethylamin gegeben und 5 h am Rückfluss gekocht. Es bildet sich ein Niederschlag von Diethylammoniumchlorid, welcher abfiltriert wird. Anschließend werden Aceton und überschüssiges Diethylamin am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Methanol gelöst und in 1000 ml Toluol ausgefällt. Nach Trocknung *in vacuo* erhält man 6,2 g Poly((vinylbenzyl)diethylamin) entsprechend einem Substitutionsgrad von >95 %.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 0,9-1,1 ppm CH_3 (Ethyl); 1,2-1,9 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 2,3-2,6 ppm CH_2 (Ethyl); 3,3-3,6 ppm CH_2 (Benzyl); 6,3-7,1 ppm CH (arom.)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 18-20 ppm CH_3 (Ethyl); 40-42 ppm CH (Hauptkette); 42-47 ppm CH_2 (Hauptkette); 46-48 ppm CH_2 (Ethyl); 56-58 ppm CH_2 (Benzyl); 125-129 ppm CH (arom.); 135-136 ppm C (arom./para); 138-139 ppm C (arom./meta); 143-146 ppm C (arom.)

Poly((vinylbenzyl)diethylammonioessigsäureethylesterbromid)

6,2 g (33 mmol MME) Poly((vinylbenzyl)diethylamin) werden in 50 ml Methanol gelöst und mit der vierfachen Menge (22,0 g, 132 mmol) Bromessigsäureethylester versetzt. Die Lösung wird 3 h am Rückfluss gekocht. Anschließend werden 200 ml Wasser zugegeben und die Lösung dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 11,7 g Poly((vinylbenzyl)diethylammonioessigsäureethylesterbromid) entsprechend einem Substitutionsgrad von >95 %.

Poly(4-vinylpyridinioacetat) ***1a***

12,9 g (48 mmol MME) Poly(4-vinylpyridinioessigsäureethylesterbromid) werden in 400 ml Wasser gelöst. Dann werden im Laufe von 4 h unter Rühren bei 50 °C 70 ml 1 N NaOH (70 mmol) zugetropft und weitere 2 h bei 50 °C gerührt. Der pH- Wert sollte dabei 13 nicht überschreiten. Anschließend wird dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 7,8 g Poly(4-vinylpyridinioacetat) entsprechend einem Verseifungsgrad von >95 %.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,7-2,4 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 4,9-5,3 ppm N^+-CH_2; 7,4-7,8 ppm CH (arom.); 8,3-8,7 ppm CH (arom.)

Homologe des Poly(4-vinylpyridinioacetat)s ***1b-1d*** *und* ***2a-2d***

Die Vorschrift ist analog zu der von **1a**. Die Polycarbobetaine **1b-1d** sind stark hygroskopisch und werden bei Wasseraufnahme dunkel gefärbt. Sie müssen unter Feuchtigkeitsausschluss gelagert werden.

Poly((vinylbenzyl)dimethylammonioacetat) ***3a***

9,3 g (33 mmol MME) Poly((vinylbenzyl)dimethylammonioessigsäureethylesterchlorid) werden in 400 ml Wasser gelöst. Dann werden im Laufe von 4 h unter Rühren bei 50 °C 60 ml 1 N NaOH (60 mmol) zugetropft und weitere 2 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird dialysiert/ultrafiltriert. Nach Gefriertrocknung erhält man 7,2 g Poly((vinylbenzyl)dimethylammonioacetat) entsprechend einem Verseifungsgrad von >95 %.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,2-1,9 ppm CH, CH_2 (Hauptkette); 2,8-3,2 ppm CH_3; 3,2-3,7 ppm N^+-CH_2; 4,3-4,7 ppm CH_2 (Benzyl); 6,3-7,3 ppm CH (arom.)

Poly((vinylbenzyl)diethylammonioacetat) ***3b***

Die Vorschrift ist analog zu der von **3a**.

Polymeranaloge Umsetzung an den Blockcopolymeren

Die Reaktionen an den Blockcopolymeren PS-*b*-PVBC und PS-*b*-P4VP verliefen analog zu denen der Homopolymere. Sowohl im Lösungsmittel DMF als auch in wässriger Suspension führten die Umsetzungen zu Substitutionsgraden >95 %, bezogen auf den reaktiven PVBC- bzw. P4VP-Block.

Dialyse/Gefriertrocknung

Die wässrigen Lösungen der Polycarbobetaine werden bei kleinen Probemengen durch Dialyse und bei größeren Mengen durch Ultrafiltration gereinigt. Die Dialysierschläuche (Zellutrans, Carl Roth GmbH+Co., Karlsruhe) haben einen Cut-off von 4000-6000 g/mol (V 3,5) bzw. 1000 g/mol (V 1,0). Die Ultrafiltrationsmembranen (Pall Filtron) haben einen Cut-off von 3500 g/mol. Die Reinigung wurde beendet, wenn das Dialysat/Filtrat eine elektrische Leitfähigkeit kleiner als 30 µS/cm aufwies. Aus den wässrigen Polymerlösungen wurden die Polymere durch Gefriertrocknung (Gamma 2-20, Martin Christ GmbH, Osterode) isoliert.

5.3. Charakterisierung

Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie NMR

Gerät: Unity 400/500 (Fa. Varian, Darmstadt)
Frequenz: ^{1}H-NMR 400/500 MHz
^{13}C-NMR 100/125 MHz
Lösungsmittel: $CDCl_3$, D_2O, DMSO-d_6

Gelpermeationschromatographie GPC

Lösungsmittel: THF
DMF + 1 % Triethylamin
Eichung mit Poly(styrol)-Standards (Fa. Polymer Standards Service, Mainz)

Kapillarelektrophorese

Gerät: P/ACE MDQ (Fa. Beckman, Unterschleißheim-Lohhof)
Kapillare: Quarzkapillare Ø 75 µm (Fa. Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, USA)
Probelösungen: 4 mg Probe werden in 4 ml 0,01 N HCl gelöst

Herstellung der beschichteten Kapillare
2 m Quarzkapillare werden je 15 min mit 1 N NaOH, Wasser, 1 N HCl, Wasser und Methanol gespült. Anschließend wird die Kapillare bei 120 °C getrocknet. Dann wird sie mit Vinyltrichlorsilan gefüllt, die Enden abgeschmolzen und 18 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Aufschneiden wird je 15 min mit Dichlormethan, Methanol und Essigsäureethylester gespült.
Nun wird die Kapillare mit der Polymerisationslösung (38 % Essigsäurevinylester, 62 % Essigsäureethylester, 0,1 % BPO) gefüllt, abgeschmolzen und 24 h bei 80 °C gehalten. Nach 15 min Spülen mit Essigsäureethylester und Methanol wird das Polymerisat durch Zugabe von Natriummethylat (10 % in Methanol) verseift. Anschließend wird noch einmal mit Methanol gespült und die Kapillare unter Methanol aufbewahrt.
Vor der Messung erfolgt die Vorkonditionierung der Kapillare durch Spülen mit Wasser und Pufferlösung (je 10 min) bei einem Spüldruck von 30 psi. Zwischen den

Messungen wurde 3 min mit Pufferlösung und 1 min mit PVA (10 % in Pufferlösung) gespült.

Herstellung der Pufferlösungen

Die Pufferlösungen werden aus Phosphorsäure, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Essigsäure und Natriumacetat durch Vermischen geeigneter Mengen so hergestellt, dass sie 0,05 M Phosphat und 0,05 M Acetat bei dem gewünschten pH-Wert enthalten.

FT-Infrarot-Spektroskopie

Gerät: Nicolet 800 (Fa. Thermo Nicolet, Offenbach)
Auflösung: 2 cm^{-1}
Probenvorbereitung: KBr-Pressling

Polyelektrolyttitration

Gerät: Particle Charge Detector PCD 03 (Fa. Mütek, Herrsching)
Kopplung mit einer Titrationseinheit Titrino 716 (Fa. Metrohm, Filderstadt)
Titrationsreagens: 10^{-4} M Poly(natriumstyrolsulfonat)
Standard: 10^{-4} M Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (Fa. Mütek, Herrsching)

Dichtemessung im Biegeschwinger

Gerät: Präzisionsdichtemessgerät DMA 60/602 (Fa. Paar, Graz, Österreich)
Messtemperatur: 20,0 °C
Kalibriersubstanzen: Luft, Wasser

Analytische Ultrazentrifugation

Gerät: Analytische Ultrazentrifuge XL-I (Fa. Beckman, Unterschleißheim-Lohhof)
Messtemperatur: 20,0 °C
Detektion: Absorptionsoptik, Interferenzoptik
Doppelsektorzellen, Synthetic-Boundary-Zellen, Sechskanalzellen
Optische Weglänge: 12 mm

6. Literaturverzeichnis

[01] J. Bohrisch, T. Schimmel, H. Engelhardt, W. Jaeger *Macromolecules* **2002,** *35,* 4143

[02] R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges *Macromolecules* **1996,** *29,* 3346

[03] M. Drache, A. Koch, G. Schmidt-Naake *Angew. Makromol. Chem.* **1999,** *265,* 47

[04] M. Sawamoto, M. Kamigaito *Trends Polym. Sci.* **1996,** *4,* 371

[05] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto *Chem. Rev.* **2001,** *101,* 3689

[06] J. Qiu, K. Matyjaszewski *Acta Polymer.* **1997,** *48,* 169

[07] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto *J. Phys. Org. Chem.* **1995,** *8,* 306

[08] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** *117,* 5614

[09] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982,** *3,* 133

[10] T. Otsu, M. Yoshida *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982,** *3,* 127

[11] B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee *J. Am. Chem. Soc.* **1994,** *116,* 7943

[12] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules* **1995,** *28,* 1721

[13] T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **1996,** *29,* 1070

[14] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer *Macromolecules* **1993,** *26,* 2987

[15] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth *Chem. Rev.* **2001,** *101,* 3661

[16] B. Keoshkerian, M. K. Georges, D. Boils-Boissier *Macromolecules* **1995,** *28,* 6381

[17] M. Bouix, J. Gouzi, B. Charleux, J. P. Vairon, P. Guinot *Macromol. Rapid Commun.* **1998,** *19,* 209

[18] T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *WO 98/01478* **1998**

[19] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* **1998,** *31,* 5559

[20] Y. Mitsukami, M. S. Donovan, A. B. Lowe, C. L. McCormick *Macromolecules* **2001,** *34,* 2248

[21] Y. K. Chong, T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* **1999,** *32,* 2071

[22] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang *Macromolecules* **1999,** *32,* 6977

[23] A. Sunder, R. Mülhaupt *Macromol. Chem. Phys.* **1999,** *200,* 58

[24] D. Bertin, B. Boutevin *Polymer Bulletin* **1996,** *37,* 337

[25] P. M. Kazmaier, K. Daimon, M. K. Georges, G. K. Hamer, R. P. N. Veregin *Macromolecules* **1997,** *30,* 2228

[26] P. Lacroix-Desmazes, T. Delair, C. Pichot, B. Boutevin *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000,** *38,* 3845

[27] J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger *Macromol. Rapid Commun.* **1997,** *18,* 975

[28] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon *Macromolecules* **1999,** *32,* 6069

[29] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121,* 3904

[30] M. Baumann, G. Schmidt-Naake *Macromol. Chem. Phys.* **2000,** *201,* 2751

[31] IUPAC *Nomenclature of Organic Chemistry;* Butterworth: London, 1965; Rule C-87

[32] R. G. Laughlin *Langmuir* **1991,** *7,* 842

[33] E. v. Gerichten *Chem. Ber.* **1882,** *15,* 1251
[34] G. Uphues *Henkel-Referate* **1999,** *35,* 7
[35] Y. Chevalier, P. Le Perchec *J. Phys. Chem.* **1990,** *94,* 1768
[36] Y. Chevalier, Y. Storet, S. Pourchet, P. Le Perchec *Langmuir* **1991,** *7,* 848
[37] Z. Dega-Szafran, A. Komasa, M. Grundwald-Wyspianska, M. Szafran, G. Buczak, A. Katrusiak *J. Mol. Struct.* **1997,** *404,* 13
[38] Z. Dega-Szafran, M. Szafran *Bull. Polish Acad. Sci. Chem.* **1995,** *43,* 295
[39] Z. Dega-Szafran, I. Kowalczyk, M. Szafran *Bull. Polish Acad. Sci. Chem.* **1995,** *43,* 303
[40] J. G. Weers, J. F. Rathman, F. U. Axe, C. A. Crichlow, L. D. Foland, D. R. Scheuing, R. J. Wiersema, A. G. Zielske *Langmuir* **1991,** *7,* 854
[41] P. Barczynski, Z. Dega-Szafran, M. Szafran *Polish J. Chem.* **1998,** *72,* 277
[42] P. Favresse, *Dissertation,* Université Catholique de Louvain **1999**
[43] R. Hart, D Timmerman *J. Polym. Sci.* **1958,** *28,* 638
[44] J. C. Salamone, W. Volksen, A. P. Olson, S. C. Israel *Polymer* **1978,** *19,* 1157
[45] J. C. Salamone, W. Volksen, S. C. Israel, A. P. Olson, D. C. Raia *Polymer* **1977,** *18,* 1058
[46] T. A. Wielema, J. B. F. N. Engberts *Eur. Polym. J.* **1987,** *23,* 947
[47] T. A. Wielema, J. B. F. N. Engberts *Eur. Polym. J.* **1990,** *26,* 639
[48] D. N. Schulz, D. G. Peiffer, P. K. Agarwal, J. Larabee, J. J. Kaladas, L. Soni, B. Handwerker, R. T. Garner *Polymer* **1986,** *27,* 1734
[49] T. Kato, A. Takahashi *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996,** *100,* 784
[50] M. B. Huglin, J. M. Rego *Macromolecules* **1991,** *24,* 2556
[51] M. B. Huglin, J. M. Rego *Macromolecules* **1993,** *26,* 3118
[52] P. Köberle, A. Laschewsky *Macromolecules* **1994,** *27,* 2165
[53] Z. Tuzar, H. Pospisil, J. Plestil, A. B. Lowe, F. L. Baines, N. C. Billingham, S. P. Armes *Macromolecules* **1997,** *30,* 2509
[54] A. B. Lowe, N. C. Billingham, S. P. Armes *Macromolecules* **1999,** *32,* 2141
[55] M. Gauthier, T. Carrozzella, A. Penlidis *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002,** *40,* 511
[56] M. Galin, E. Marchal, A. Mathis, J.-C. Galin *Polym. Adv. Tech.* **1997,** *8,* 75
[57] V. M. Monroy Soto, J.-C. Galin *Polymer* **1984,** *25,* 121
[58] V. M. Monroy Soto, J.-C. Galin *Polymer* **1984,** *25,* 254
[59] M. Galin, J.-C. Galin *Macromol. Chem. Phys.* **1997,** *198,* 1021
[60] C. Konák, R. C. Rathi, P. Kopecková, J. Kopecek *Macromolecules* **1994,** *27,* 1992
[61] S. Pispas, N. Hadjichristidis *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000,** *38,* 3791
[62] W.-F. Lee, G.-Y. Huang *J. Appl. Polym. Sci.* **1996,** *60,* 187
[63] W.-F. Lee, G.-Y. Hwong *J. Appl. Polym. Sci.* **1996,** *59,* 599
[64] W.-F. Lee, C.-H. Lee *Polymer* **1997,** *38,* 971
[65] R. S. Armentrout, C. L. McCormick *Macromolecules* **2000,** *33,* 419
[66] D.-C. Choi, S.-H. Kim, J.-H. Lee, H.-N. Cho, S.-K. Choi *Macromolecules* **1997,** *30,* 176
[67] K. Buchweitz *Dissertation*, Technische Universität Berlin **2000**
[68] H. Ladenheim, H. Morawetz *J. Polym. Sci.* **1957,** *26,* 251
[69] W. H. Schuller, J. A. Price *US 2,977,341* **1961**
[70] W. H. Schuller, D. C. Guth *US 2,958,682* **1960**
[71] K.-T. Shen *US 2,771,462* **1956**

[72] T. A. Wielema, J. B. F. N. Engberts *Eur. Polym. J.* **1990,** *26,* 415
[73] V. Barboiu, E. Streba, C. Luca, I. Radu, G. E. Grigoriu *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998,** *36,* 1615
[74] E. Streba, C. Luca, M. N. Holerca, V. Barboiu, C. I. Simionescu *Revue Roumaine de Chimie* **1997,** *42,* 413
[75] V. Barboiu, M. N. Holerca, E. Streba, C. Luca *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996,** *34,* 261
[76] V. Barboiu, E. Streba, M. N. Holerca, C. Luca *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1995,** *A32,* 1385
[77] V. Barboiu, E. Streba, C. Luca, C. I. Simionescu *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995,** *33,* 389
[78] L. M. Zhang, Y. B. Tan, Z. M. Li *Carbohydrate Polymers* **2001,** *44,* 255
[79] J. Nagaya, H. Uzawa, N. Minoura *Macromol. Rapid Commun.* **1999,** *20,* 573
[80] E. E. Kathmann, C. L. McCormick *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997,** *35,* 243
[81] E. E. Kathmann, L. A. White, C. L. McCormick *Polymer* **1997,** *38,* 879
[82] E. E. Kathmann, L. A. White, C. L. McCormick *Polymer* **1997,** *38,* 871
[83] D.-J. Liaw, C.-C. Huang, W.-F. Lee, J. Borbély, E.-T. Kang *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997,** *35,* 3527
[84] A. Niu, D.-J. Liaw, H.-C. Sang, C. Wu *Macromolecules* **2000,** *33,* 3492
[85] N. Bonte, A. Laschewsky *Polymer* **1996,** *37,* 2011
[86] C. H. Chew, T. D. Li, L. M. Gan, W. K. Teo *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1995,** *A32,* 211
[87] D. Avci, L. J. Mathias *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999,** *37,* 901
[88] S. A. Ali, Aal-e-Ali *Polymer* **2001,** *42,* 7961
[89] M. M. Ali, H. P. Perzanowski, S. A. Ali *Polymer* **2000,** *41,* 5591
[90] S. A. Ali, A. Rasheed *Polymer* **1999,** *40,* 6849
[91] S. A. Ali, A. Rasheed, M. I. M. Wazeer *Polymer* **1999,** *40,* 2439
[92] P. Favresse, A. Laschewsky *Macromol. Chem. Phys.* **1999,** *200,* 887
[93] P. Favresse, A. Laschewsky *Polymer* **2001,** *42,* 2755
[94] P. Favresse, A. Laschewsky, C. Emmermann, L. Gros, A. Linsner *Eur. Polym. J.* **2001,** *37,* 877
[95] U. Wendler *Dissertation,* Technische Universität Berlin **1998**
[96] U. Wendler, J. Bohrisch, W. Jaeger, G. Rother, H. Dautzenberg *Macromol. Rapid Commun.* **1998,** *19,* 185
[97] W. Jaeger, U. Wendler, A. Lieske, J. Bohrisch *Langmuir* **1999,** *15,* 4026
[98] J. Bohrisch, O. Grosche, U. Wendler, W. Jaeger, H. Engelhardt *Macromol. Chem. Phys.* **2000,** *201,* 447
[99] O. Grosche, J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger, H. Engelhardt *J. Chromatogr. A* **2000,** *894,* 105
[100] R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges *Macromolecules* **1996,** *29,* 2746
[101] J. T. Clarke, A. H. Hamerschlag *US 2,780,604* **1957**
[102] W. G. Lloyd *US 3,178,396* **1965**
[103] M. J. Hatch, F. J. Meyer, W. G. Lloyd *J. Appl. Polym. Sci.* **1969,** *13,* 721

[104] M. J. Hatch, E. L. McMaster *US 3,078,259* **1963**

[105] E. L. McMaster *US 3,058,953* **1962**

[106] A. Y. Garner, J. G. Abramo, E. C. Chapin *US 3,065,272* **1962**

[107] E. L. McMaster, W. K. Glesner *US 2,780,721* **1957**

[108] R. A. Mock, L. R. Morris *US 2,840,603* **1958**

[109] C. Heller (ed.) *Analysis of Nucleic Acids by Capillary Electrophoresis* **1997,** Vieweg, Braunschweig

[110] T. Wehr, R. Rodriguez-Diaz, M. Zhu *Capillary Electrophoresis of Proteins* **1998,** Marcel Dekker, Basel

[111] H. Cottet, P. Gareil *J. Chromatogr. A* **1997,** *722,* 369

[112] J. B. Poli, M. R. Schure *Anal. Chem.* **1992,** *64,* 896

[113] M. Minarik, B. Gas, E. Kenndler *Electrophoresis* **1997,** *18,* 98

[114] H. N. Clos, H. Engelhardt *J. Chromatogr. A* **1998,** *802,* 149

[115] H. Engelhardt, M. A. Cunat-Walter *J. Chromatogr. A* **1995,** *716,* 27

[116] O. Grosche *Dissertation,* Universität des Saarlandes **2001**

[117] H. Durchschlag, P. Zipper *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1994,** *94,* 20