

Synthese und Charakterisierung von neuartigen Blockcopolymeren auf Basis von Poly(alkylenoxiden)

Diplom-Chemiker
Christoph Kozlowski

Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaft
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

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

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 2003

Berlin 2003

D83

Abstract

Kozlowski, Christoph

„Synthese und Charakterisierung von neuartigen Blockcopolymeren auf Basis von Poly(alkylenoxiden)“

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von neuartigen doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymerstrukturen auf Basis von Polyalkylenoxiden (PAO). Dabei war das Anliegen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für diese Klasse von Polyelektrolyten aufzustellen. Zur Synthese dieser Modellpolyelektrolyte wurde die makroinitiierte Polymerisation genutzt. Hierzu wurden Makroazoinitiatoren synthetisiert, die eine Komponente der Blockstruktur enthalten. Es gelang, doppelhydrophile und amphiphile Triblockcopolymere des Typs Poly(ethylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PEODA) und Poly(propylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PPODA) mit annähernd gleichem Blocklängenverhältnis herzustellen. Der Lösungszustand entsprach Polymeren, die in wässriger Lösung molekular gelöst vorliegen. Bei den PPODA-Blockcopolymeren handelt es sich um amphiphile Blockcopolymere, die eine kritischen Mizellbildungskonzentration besitzen. Diese hängt von der Gesamtmolmasse bei gleichem Blocklängenverhältnis ab.

Ein weiterer Weg zur Herstellung von definierten Homo- und Blockcopolymeren ist die kontrollierte radikalische Polymerisation mit N-Oxylen als Terminatoren. Neben dem bekannten TEMPO (Tetramethylpiperidinyloxy) wurde ein neues Nitroxyl als terminierendes Agens eingesetzt. Mit diesem ist es möglich, das Spektrum der einsetzbaren Monomere zu erweitern und dennoch in Lösung bei niedriger Temperatur kontrolliert radikalisch zu polymerisieren. Um definierte Blockcopolymere aus Poly(vinylbenzylchlorid) (Poly-VBC) und PEO-Blöcken herzustellen, wurde ein neuer Syntheseweg beschrrieben, der durch Kopplungsreaktion von Nitroxyl-terminiertem Poly-VBC und Polyethylenoxidmonomethylether (PEO) erfolgt. Des Weiteren wurde ein neuer Typ amphiphiler Blockcopolymerer durch kontrollierte radikalische Polymerisation des Makromonomeren Poly(ethylenoxidmonomethylether)methacrylat (PEOM) mit N-Oxyl terminiertem Poly-VBC hergestellt, der einen reaktiven hydrophoben linearen und hydrophilen verzweigten Block enthält. Um eine Vielzahl an doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymeren mit definierter Architektur zu erhalten, wurde die Methode der polymeranalogen Reaktion angewendet. Die Funktionalisierung erfolgte zu polymeren Ammoniumstrukturen, Polycarbobetainen und zu iodhaltigen Poly-Block-Strukturen.

Eine Alternative zur Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren ohne nachträgliche Funktionalisierung eines reaktiven Blocks besteht in der Synthese eines N-Oxyl terminierten hydrophilen Makroinitiators durch Endgruppenfunktionalisierung von PEO. Dieser ermöglicht die Polymerisation von ionischen Monomeren in Wasser und nichtionischen Monomeren in Toluol.

Weitere amphiphile Strukturen wurden durch das Zusammengeben von doppelhydrophilen Blockcopolymeren und Fluor-Tensiden zu Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen erhalten. Deren Untersuchung erfolgte mittels Viskosimetrie, Ladungstitration, statischer und dynamischer Lichtstreuung. Strukturelle Informationen lassen sich aus dem Verhältnis R_g/R_H ableiten, das aus den Daten der Lichtstreuung gewonnen wird. Die amphiphilen Blockcopolymeren bilden Mizellen, die mittels dynamischer Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht worden sind. Es wurde festgestellt, dass der hydrodynamische Radius der Mizellen nicht konzentrationsabhängig ist und es sich um stabile Kern-Schale-Mizellen mit einer Kugelgeometrie handelt.

Schließlich fanden orientierende Versuche zur Eignung ausgewählter Blockcopolymere als Stabilisatoren bei der Emulsionspolymerisation statt.

Herrn Dr. habil. W. Jaeger danke ich für die interessante Themenstellung, sein Interesse am Fortschritt der Arbeiten sowie für die ständige Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion und die vielen hilfreichen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Springer und Herrn Prof. Dr. 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 und Herrn Dr. T. Schimmel, die mir stets mit wissenschaftlichen Rat und Tat zur Seite standen.

Bei Herrn Dr. J. Storsberg möchte ich mich für seine Anregungen und konstruktiven Diskussionen herzlich bedanken. Ohne ihn wäre sicherlich einiges im Verborgenen geblieben.

Allen Doktoranden und Mitarbeitern des FB 4 sei herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die tägliche Unterstützung gedankt.

Bei Herrn Dr. R. Sigel und Herrn A. Erbe vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm danke ich für die Nutzung der Lichtstreuungsanlage und die motivierenden und konstruktiven Diskussionen.

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

Inhalt

| | | |
|-----------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Problemstellung | 3 |
| 2 | Theoretischer Teil | 6 |
| 2.1 | Polyelektrolyte | 6 |
| 2.1.1 | Klassifizierung | 6 |
| 2.1.2 | Anwendungsfelder von Polyelektrolyten | 7 |
| 2.1.3 | Lösungszustand von Polyelektrolyten | 8 |
| 2.2 | Blockcopolymere | 9 |
| 2.2.1 | Strukturen | 9 |
| 2.2.1.1 | Amphiphile Blockcopolymere | 9 |
| 2.2.1.2 | Doppelhydrophile Blockcopolymere | 13 |
| 2.2.2 | Synthesen | 17 |
| 2.2.2.1 | Makroinitiierte Polymerisation | 17 |
| 2.2.2.2 | Kontrollierte radikalische Polymerisation | 19 |
| 2.2.2.2.1 | Stable Free Radical Polymerization mit Nitroxylen als reversible Terminatoren (SFRP-Technik) | 20 |
| 2.2.2.2.2 | Atom-Transfer-Radical Polymerization (ATRP-Technik) | 21 |
| 2.2.2.2.3 | Methodenkombination von SFRP und ATRP | 23 |
| 2.2.2.2.4 | Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT) | 25 |
| 2.2.3 | Charakterisierung | 26 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 29 |
| 3.1 | Synthese von amphiphilen und doppelhydrophilen Blockcopolymeren | 29 |
| 3.1.1 | Synthese von Blockcopolymeren Poly[(alkylenoxid)-block-(N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid)] | 29 |
| 3.1.1.1 | Makroinitiatorsynthese | 29 |
| 3.1.1.1.1 | Pinner-Synthese zur Herstellung von Makroazoinitiatoren | 30 |
| 3.1.1.1.2 | Charakterisierung der Produkte | 31 |
| 3.1.1.2 | Synthese der Blockcopolymere | 32 |
| 3.1.1.2.1 | Bestimmung des Blocklängenverhältnisses | 37 |
| 3.1.1.2.2 | Bestimmung der Molmasse | 40 |

| | | |
|------------|--|----|
| 3.1.1.2.3 | Struktur der Blockcopolymeren | 41 |
| 3.1.1.2.4 | Lösungviskosimetrie | 42 |
| 3.1.1.2.5 | Bestimmung der Oberflächenspannung | 44 |
| 3.1.1.2.6 | Bestimmung des Aggregationsverhaltens mittels dynamischer Lichtstreuung | 46 |
| 3.1.1.2.7 | Zusammenfassende Betrachtung zum Aggregations- und Lösungsverhalten | 48 |
| 3.1.2 | Synthese von Blockcopolymeren mit Precursoren aus Poly(vinylbenzylchlorid) | 49 |
| 3.1.2.1 | Synthese von TEMPO-terminiertem Poly(vinylbenzylchlorid) | 49 |
| 3.1.2.2 | Synthese von TBUNO-terminiertem Poly(vinylbenzylchlorid) | 52 |
| 3.1.2.3 | Synthese von Poly[(vinylbenzylchlorid)-block-(polyethylenoxid)] | 54 |
| 3.1.2.4 | Synthese von Blockcopolymeren durch Polymerisation von Poly(VBC(TBUNO)) | 59 |
| 3.1.2.5 | Synthese doppelhydrophiler Blockcopolymeren durch Funktionalisierung von Poly(VBC-block-PEO) | 61 |
| 3.1.2.6 | Synthese doppelhydrophiler Blockcopolymeren durch Funktionalisierung von Poly(VBC-block-PEOM(TBUNO)) | 64 |
| 3.1.2.7 | Nichtionische Derivatisierung von Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) mit Triiodphenol | 66 |
| 3.1.3 | Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren mit einem Poly(ethylenoxid)-Makroinitiator | 67 |
| 3.2 | Untersuchungen zur Komplexbildung aus doppelhydrophilen Blockcopolymeren und Perfluordekansäure | 71 |
| 3.2.1 | Phasendiagramm mittels Viskosimetrie und Ladungstitration | 71 |
| 3.2.2 | Morphologie der Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe mittels Lichtstreuung | 77 |
| 3.3 | Stabilisatoreigenschaften der Produkte bei der Emulsionspolymerisation von Styrol | 80 |
| 3.4 | Mizellbildung amphiphiler Blockcopolymeren | 85 |
| 3.4.1 | Teilchengrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung | 86 |
| 3.4.2 | Teilchengrößenbestimmung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung | 86 |
| 3.4.3 | Teilchengrößenbestimmung mittels Transmissionselektronenmikroskopie | 88 |
| 3.4.4 | Zusammenfassung der Ergebnisse | 90 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 91 |
| 5 | Experimenteller Teil | 95 |
| 5.1 | Chemikalien | 95 |
| 5.2 | Dialyse und Gefriertrocknung | 96 |
| 5.3 | Synthese von Makroazoinitiatoren | 96 |
| 5.4 | Synthese von Poly(alkylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) PAODA | 98 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.5 | Synthese von Poly(vinylbenzylchlorid) PVBC(TEMPO) | 99 |
| 5.6 | Synthese von Blockcopolymeren PVBC-b-PEO | 100 |
| 5.7 | Synthese von N-tert-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-nitroxyl (TBUNO) | 100 |
| 5.8 | Synthese von Poly(vinylbenzylchlorid) mit TBUNO | 101 |
| 5.9 | Synthese von Poly(vinylbenzylchlorid)-block-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) PVBC-b-PEOM(TBUNO) | 102 |
| 5.10 | Synthese von Poly(vinylbenzyltriiodphenolat)-b-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) PVBTIP-b-PEOM(TBUNO) | 102 |
| 5.11 | Synthese von α -Bromisobuttersäure-Poly(ethylenoxidmonomethyletherester) | 103 |
| 5.12 | Synthese von α -N-tert-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl-nitroxylisobuttersäure-Poly(ethylenoxidmonomethyletherester) | 103 |
| 5.13 | Synthese von Poly(ethylenoxidmonomethylether)-b-Poly(natriumstyrolsulfonat) PEO-b-PNaSS(TBUNO) | 104 |
| 5.14 | Synthese von Poly(ethylenoxidmonomethylether)-b-Poly(vinylbenzylchlorid) PEO-b-PVBC(TBUNO) | 105 |
| 5.15 | Emulsionspolymerisation von Styrol | 105 |
| 5.16 | NMR-Spektroskopie | 106 |
| 5.17 | Gelpermeationschromatographie | 107 |
| 5.18 | Dampfdruckosmometrie | 107 |
| 5.19 | Membranosmometrie | 107 |
| 5.20 | Viskosimetrie | 108 |
| 5.21 | Oberflächenspannungsmessungen | 108 |
| 5.22 | Lichtstreuung | 108 |
| 5.23 | Röntgenkleinwinkelstreuung | 109 |
| 5.24 | Transmissionselektronenmikroskopie | 109 |
| 6 | Abkürzungsverzeichnis | 110 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 112 |
| 8 | Anhang | 121 |
| 8.1 | Strukturen | 121 |

1 Einleitung

Zu den jüngsten Entwicklungen in der Polymerforschung gehören die Herstellung definierter Polymerstrukturen wie z. B. die von Dendrimeren, hyperverzweigten und bürstenartig aufgebauten Polymeren sowie die von Polyelektrolyten und Kolloiden, die Überstrukturen bilden können. Die molekulare und übermolekulare Struktur von Polymermaterialien ist für die Realisierung spezieller elektrischer oder mechanischer Eigenschaften oder zur Integration in biologische Systeme von großer Bedeutung. Die Assoziation von Blockcopolymeren zu nicht-sphärischen Lösungsstrukturen war bis vor wenigen Jahren ein wenig untersuchtes Gebiet. Inzwischen werden jedoch viele Blockcopolymere im Hinblick auf bestimmte Anwendungen chemisch so modifiziert, dass die entsprechenden Assoziatstrukturen leicht in funktionelle Strukturen wie Drähte, Röhren, Hohlkugeln und photonische Schichten überführt werden können. So synthetisierten WANG et al. [1] amphiphile¹ Poly(para-phenylenvinyl)-Poly(ethylenoxid) (PPV-PEO) Blockcopolymere, die in Lösung Zylindermizellen mit einem PPV-Kern und einer PEO-Hülle bilden. Der PPV-Kern lässt besondere optoelektronische Eigenschaften erwarten, insbesondere die Funktion eines „Nanodrahtes“. Auch „Nanoröhren“ lassen sich mit Blockcopolymeren herstellen [2-5]. In verdünnter Lösung bilden viele Blockcopolymere Mizellen, die eine wohldefinierte Kern-Schale-Struktur besitzen. Diese Kompartimentierung kann zur Durchführung räumlich begrenzter chemischer Reaktionen oder zum Transport von Wirkstoffen genutzt werden. Als Träger von Wirkstoffen dienen vor allem Polykation-PEO-Blockpolymere z. B. (Poly(lysin)-b-PEO-Mizellen) [6,7]. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, dass aufgrund der geforderten Ladungs-

1. griech.: amphi= beide; philos = liebend

neutralität bei der Bildung von Polyanion-Polykation-Komplex (Symplex-) Mizellen die Komplexierung entgegengesetzt geladener Blockcopolymerer spezifisch nur bei Polykationen und Polyanionen derselben Kettenlänge erfolgt [8].

Es ist wichtig, Blockcopolymerer so zu modifizieren, dass sie die gewünschten Eigenschaften besitzen, um z. B. Partikel zu stabilisieren oder sich zu großen Superstrukturen anzuordnen. Für diesen Zweck eignen sich amphiphile Blockcopolymerer, weil sich jeder Block mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil zum Gebrauch optimieren lässt [9,10].

Amphiphile Blockcopolymerer bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Block, so dass sie als polymere Tenside betrachtet werden können. Dabei ist das Verhalten verglichen mit niedermolekularen Tensiden gleich, aber die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und die Austauschgeschwindigkeit sind niedriger [11]. Seit langem ist bekannt, dass niedermolekulare Tenside aufgrund ihrer amphiphilen Natur Strukturumwandlungen durchlaufen können. Sie bilden kugelförmige Mizellen, aber auch zylindrische oder vesikuläre Aggregate. Die Umwandlungen von einer Aggregatstruktur in eine andere sind durch Faktoren wie chemische Beschaffenheit der Tenside, Temperatur, Elektrolytzusatz oder Tensidkonzentration in nahezu jede beliebige Richtung zu beeinflussen [12,13]. In diesen Zusammenhang können Oberflächen, Moleküle, Lösungsmittel oder andere Umgebungsmaterialien als Substrat verstanden werden. Ein sehr wichtiges „Substrat“ ist die Oberfläche von anorganischen Kristallen, die durch Additive modifiziert werden kann. Im Falle der Blockcopolymerer kann man über die Superstruktur in Abhängigkeit von der Blocklänge geometrische Abschätzungen treffen. Eine Modifikation kann mit den sogenannten doppelhydrophilen Blockcopolymeren erreicht werden. Ein doppelhydrophiles Blockcopolymer ist ein Di- bzw. Triblock, welcher zwei wasserlösliche Blöcke von unterschiedlicher chemischen Struktur enthält. Doppelhydrophile Blockcopolymerer können auch als eine spezielle Klasse der amphiphilen Blockcopolymerer bezeichnet werden, denn z. B. durch Komplexierung mit einem passenden Molekül oder pH-Wert- bzw. Temperaturänderung kann eine Mizellbildung induziert werden. Diese Mizellen besitzen dann einen amphiphilen Charakter [14]. Mit großem Interesse wird im Rahmen der Krebsforschung die Herstellung von „drug delivery“-Partikeln für die Chemotherapie untersucht. KATAOKA et al. [15] verwendeten Mizellen aus Polyasparaginsäure-b-PEO, um das Zellgift Doxorubicin (DOX)

in Tumorgewebe zu transportieren. Neben den Kriterien der Verträglichkeit für den menschlichen Organismus ist es notwendig, die Größe der sich bildenden Mizellen zu kontrollieren und systematisch einzustellen. Sie sollte für die Verwendung im medizinischen Bereich 60 nm im Durchmesser nicht übersteigen, da sie die Blut-Hirnschranke ansonsten nicht passieren können.

1.1 Problemstellung

Es existiert eine große Anzahl von Arbeiten, die sich mit dem Aggregationsverhalten ungeladener Blockcopolymerer beschäftigt [16,17]. Daneben gibt es allerdings nur sehr wenige Studien, die sich mit geladenen wasserlöslichen Blockcopolymeren hinsichtlich ihres Mizellbildungsverhaltens beschäftigen [18,19]. Ionische Blockcopolymerer, die aus einem Polyelektrolytblock und einem hydrophilen Block aufgebaut sind, werden auch als Polyelektrolyt-Blockcopolymerer (PEBC) bezeichnet. Der Unterschied zwischen doppelhydrophilen Blockcopolymeren (DHBC) und PEBC besteht darin, dass die DHBC nicht notwendigerweise ionische Gruppen enthalten müssen. Das komplexe Eigenschaftsbild von PEBC wird durch die molekularen Größen: Molmasse, Polydispersität der Molmasse und elektrochemische Parameter (wie z. B. Ladungsdichte, Art der Ladung) wesentlich geprägt. Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zum besseren Verständnis des Zusammenhanges zwischen Struktur und Eigenschaften von Polyelektrolyt-Blockcopolymeren geschaffen werden. Die Modell-Polyelektrolyt-Blockcopolymerer sollten hinsichtlich der molekularen und elektrochemischen Parameter sowie der Molekülgeometrie präzise definiert, variabel gestaltbar und gut charakterisierbar sein.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist zunächst die Herstellung von neuartigen doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymerstrukturen, die Polyalkylenoxidblöcke und ionische Blöcke enthalten. Dabei sollten Blockcopolymerer mit verschiedenen Blocklängenverhältnissen hergestellt werden. Einen erfolgversprechenden Weg zur Synthese dieser Modellsysteme stellt die makroinitiierte Polymerisation dar. Der Initiator enthält bereits einen Block des zu synthetisierenden Blockcopolymerers, was den Vorteil hat, dass ein Block bereits sowohl hinsichtlich chemischer Struktur als auch Blocklänge

gut eingestellt ist. Mit diesem Makroinitiator wird dann die Polymerisation des kationischen Monomers gestartet. Damit sind mit verhältnismäßig geringem Aufwand neue Blockcopolymerstrukturen synthetisierbar. Ziel ist die Einstellung annähernd gleicher Blocklängen des ionischen und des ungeladenen Blocks.

Der zweite Ansatz sieht die Umsetzung von zwei vorgefertigten Blöcken vor, wobei einer der Blöcke einen reaktiven Precursor darstellt. Dieser Block wird durch kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt und kann in organischen Lösungsmitteln leicht und gut hinsichtlich der molekularen Parameter charakterisiert werden. Nach Umsetzung mit Polyalkylenoxiden bekannter Molekülgröße kann eine systematische Variation von Blocklängen und des Blocklängenverhältnisses erreicht werden. Der reaktive Block wird dann zu unterschiedlichen ionischen Strukturen funktionalisiert. Bei derart hergestellten Blockcopolymeren kann der Einfluss der chemischen Struktur des geladenen und des ungeladenen Blocks auf den Lösungszustand bzw. auf das Aggregationsverhalten in wässrigen Systemen untersucht werden.

Mit den neuen Blockcopolymeren werden Polyelektrolyt-Blockcopolymer-Tensid-Komplexe (PET) hergestellt und bezüglich ihrer Struktur und ihres Verhaltens in wässriger Phase untersucht. Im Mittelpunkt steht hierbei die Verwendung von fluorhaltigen niedermolekularen ionischen Tensiden mit dem Ziel der Bildung von Mikrophasensystemen. Die Herstellung der PET-Komplexe erfolgt durch Coulomb-Reaktion zwischen Polyelektrolyt und dem Fluortensid in stöchiometrischem und nichtstöchiometrischem Gast/Wirt-Verhältnis der einfachen Ladungsträger. Dabei soll mithilfe der Viskosimetrie, Ladungstitration (PCD), sowie der statischen und dynamischen Lichtstreuung das Phasendiagramm ermittelt werden. Als wichtige thermodynamische Größe soll der Komplexbildungsgrad bestimmt werden. Die erhaltenden amphiphilen Blockcopolymeren sollen auf ihre Morphologie untersucht werden. Weiterhin werden die Einsatzmöglichkeiten der ausgewählten Blockcopolymeren als Emulgatoren bei der Styrol-Emulsionspolymerisation untersucht. Der Vergleich der mit den einzelnen Polymeren erzielten Ergebnisse sollte zu allgemeinen Aussagen über die Eignung der Produkte als Stabilisatoren führen. Styrol wurde als Monomer ausgewählt, weil es das am besten untersuchte Monomer in der Emulsionspolymerisation ist und eine intensive Wechselwirkung des Styrols mit dem hydrophoben Block zu erwarten ist.

Es soll überprüft werden, inwiefern die Blocklänge bzw. das Blocklängenverhältnis Einfluss auf die Größe, Größenverteilung und Stabilität der Dispersion haben. Um vergleichbare Aussagen über die Ergebnisse zu machen, müssen Kriterien aus der Literatur wie Teilchengröße und Stabilisierungseffizienz miteinander im Einklang gebracht werden. Bei der Interpretation der Ergebnisse sollen kleinere Teilchen mit engerer Größenverteilung als Ausdruck einer effizienteren Stabilisierung betrachtet werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte (PEL) sind Makromoleküle, die entlang ihrer Kette eine große Anzahl ionischer oder ionisierbarer Gruppen tragen. Sie sind deshalb gut wasserlöslich. Beim Auflösen in Wasser dissoziieren diese Gruppen in hoch geladene Makroionen und eine äquivalente Anzahl niedermolekularer Gegenionen. Aufgrund dieser speziellen Strukturmerkmale nehmen sie eine besondere Stellung innerhalb der Polymeren ein.

2.1.1 Klassifizierung

Die Einteilung von Polyelektrolyten ist in verschiedener Weise möglich. So unterscheidet man PEL nach ihrer Herkunft, z. B. natürliche vorkommende (Biopolymere) und synthetische Polymere. Bezüglich ihrer Struktur kann die Einteilung in Polyanionen, Polykationen, Polybetaine und Polyampholyte erfolgen. Durch die Verbindung von Polymer- und Elektrolytparametern erhält diese Stoffklasse ihre charakteristischen Eigenschaften, die sich von denen ungeladener Polymerer deutlich unterscheiden. Typische Vertreter der PEL sind Polyacrylsäure (PAA) und Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC). Die Herstellung von Polyelektrolyten ist durch die bekannten Synthesemethoden wie radikalische und ionische Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition und Polymermodifizierung möglich.

2.1.2 Anwendungsfelder von Polyelektrolyten

In zahlreichen Prozessen werden erst durch die Wechselwirkung von Ionen oder polaren Gruppen mit dem lebensnotwendigen Medium Wasser Anwendungen ermöglicht. Für unterschiedliche Industriezweige eröffnen sich besondere Einsatzmöglichkeiten. In der Lebensmittelindustrie werden Polyelektrolyte z. B. als Verdickungsmittel für Puddings, Cremes und dergleichen verwendet. Als Flockungsmittel führen sie zur Fällung kolloidal gelöster Teilchen, die sich dadurch schneller abtrennen lassen. Dies wird z. B. bei der Reinigung von Abwässern ausgenutzt. Auch die Papierindustrie verwendet die Flockung zur Abscheidung der Zellulosefasern aus der Pülpe. Ferner verbessern Polyelektrolyte die Anbindung von Füllstoffen sowie die Festigkeit von Papier. Im leicht vernetzten Zustand sind sie in der Lage, große Mengen Wasser aufzunehmen und auch bei mechanischer Belastung zu halten. In Windeln führt dieser Effekt dazu, dass Babys „naß noch trocken“ sind. PEL leiten gelöst oder im Gelzustand den elektrischen Strom. Daraus ergeben sich neue interessante Anwendungsgebiete z. B. im Automobilbau, wo an „intelligenten“ Stoßdämpfern gearbeitet wird, in denen spezielle PEL durch elektrischen Strom in wenigen Millisekunden ihr Fließverhalten ändern. Auch die Konstruktion von sensiblen Roboterhänden mittels wasserquellbarer Gele aus Polyelektrolyten ist möglich, wobei eine Kontraktions- bzw. Expansionsbewegung ebenfalls durch elektrischen Strom erreicht wird [20]. Technisch bedeutende Anwendungsbeispiele für Polyelektrolyte enthält Tab. 1.

Tab. 1: Beispiele für die Anwendung von Polyelektrolyten

| Anwendung von PEL | Beispiel |
|--|--|
| Verdicker, Dispergiermittel | Carboxymethylstärke, Poly(acrylsäure) |
| Ionenaustauscher, Superabsorber | Netzwerke von PEL |
| Sensorik | Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) |
| Prozesshilfsmittel in Trennprozessen, Produktveredlung, Papierbeschichtung | Copolymerisate mit Acrylsäure, kationische Copolymere des Acrylamids |
| Schlammwässerung, Erzaufbereitung und Flockungsmittel | Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) |

2.1.3 Lösungszustand von Polyelektrolyten

Die ionischen Gruppen der Polyelektrolyte können bei der Auflösung in Wasser dissoziieren. Dabei treten zwischen den an der Polymerkette fixierten Ladungen und den freien Gegenionen in der Lösung Coulomb-Wechselwirkungen auf, die vom Makromolekül, den Gegenionen und vom Solvens beeinflusst werden.

In Wasser wird das Verhalten von PEL durch die Ladung entlang der Hauptkette bestimmt. Daraus ergibt sich eine gestreckte Konformation mit maximaler Abstoßung.

Der Dissoziationsgrad von Polyelektrolyten kann beispielweise durch den pH-Wert beeinflusst werden. Dabei wird das Lösungsverhalten von schwachen PEL-Säuren und schwachen PEL-Basen gezielt beeinflusst. Der pH-Wert hat dann einen großen Einfluss bei der Betrachtung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate. Die Größe des Polymerknäuels ist bei konstanter Scherrate eine Funktion des Dissoziationsgrades. Zur Unterdrückung der Knäuelladungsdissoziation werden bei den meisten Untersuchungen für die Polyelektrolytcharakterisierung niedermolekulare Salze der Lösung zugesetzt. Dabei geht man davon aus, dass die Dissoziation der PEL durch den Elektrolytzusatz zurückgedrängt werden kann und das Polymer in Knäuelstruktur vorliegt. Als Bedingung für die Polymercharakterisierungsmethoden muss der Polyelektrolyt vom gestreckten Zustand in den Knäuelzustand überführt werden und sich annähernd wie ein ungeladenes Polymer verhalten.

Das Verhalten von PEL in wässrigen Lösungen ist äußerst komplex, wobei einige Charakterisierungsmethoden in einigen Fällen unzureichend sind. Dabei gestaltet sich z. B. die Untersuchung von PEL, die eine hydrophobe Struktur besitzen, problematisch, da sie in konzentrierten Elektrolytlösungen unlöslich sind (z. B. Poly(methacryloyloxyethyl-dimethylbenzylchlorid (PMADAMBQ)). Hier muss eine Elektrolytkonzentration gefunden werden, bei der der Polyelektrolyt noch nicht ausfällt, aber eine Knäuelstruktur aufweist.

2.2 Blockcopolymere

2.2.1 Strukturen

Im Hinblick auf die Abfolge der Monomere können Copolymere verschiedene Molekülarchitekturen aufweisen. In statistischen Copolymeren liegt eine regellose Abfolge der Monomere vor, die durch verschiedenste Parameter während der Synthese beeinflusst wird. Blockcopolymere weisen dagegen homogene Blöcke auf, die aus nur einem Monomer gebildet werden und die kovalent an einen oder mehrere Blöcke eines oder mehrerer Monomere gebunden sind [21]. Somit existieren bezüglich der Abfolge der Blöcke verschiedene Formen wie beispielsweise Di-, Tri- und Multiblockcopolymere. Die Synthese der Blockcopolymere kann entweder durch die Kopplung zweier Homopolymerblöcke oder durch die sequenzielle Polymerisation verschiedener Monomere erfolgen. Für den zweiten Weg sind die Verfahren der „lebenden“ bzw. der kontrollierten Polymerisation nach anionischen [22], kationischen [23], radikalischen [21] oder koordinativen Mechanismen die bevorzugten Techniken.

2.2.1.1 Amphiphile Blockcopolymere

Viele Blockcopolymere besitzen aufgrund der unterschiedlichen Natur ihrer Blöcke einen amphiphilen Charakter. Es handelt sich definitionsgemäß um Makromoleküle, die aus mindestens einem hydrophoben und einem hydrophilen Block bestehen, die kovalent miteinander verknüpft sind. Zu wässriger Lösung können sie ähnliche Eigenschaften wie niedermolekulare Tenside besitzen. In Abb .1 sind zwei kommerziell erhältliche amphiphile Blockcopolymere dargestellt. Das Potenzial der amphiphilen Blockcopolymere geht jedoch weit über das der Tenside, die als Phasenvermittler an Öl/Wasser-Grenzflächen eingesetzt werden, hinaus. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten, die

sich u.a. aus der Variation der Monomere sowie der Länge und der Abfolge der Blöcke innerhalb des Polymers ergeben, ist eine gezielte Einstellung des Eigenschaftsprofils von Blockcopolymeren realisierbar [24,25].

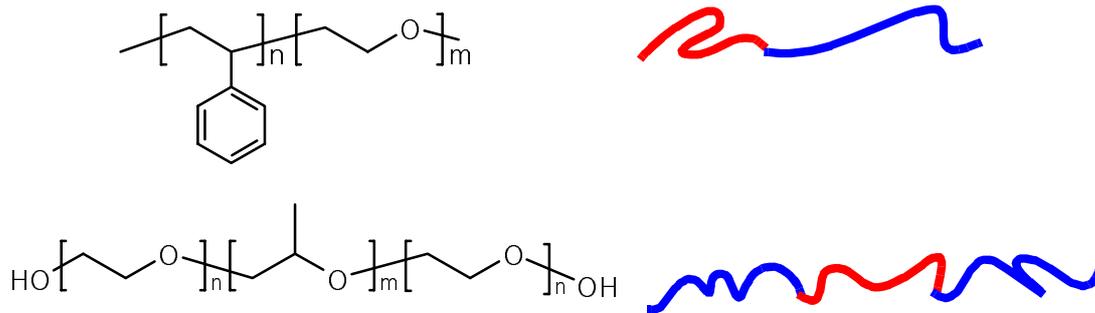


Abb. 1: Diblockcopolymer PS-b-PEO (1) vom Typ AB und Triblockcopolymer PEO-b-PPO-b-PEO (2) Pluronic® vom ABA-Typ mit schematischer Darstellung des Polymerfadens

Der Vorteil amphiphiler Blockcopolymerer gegenüber niedermolekularen Tensiden (Seifen und Lipide) liegt in der erweiterten Anzahl der Substanzen, zwischen denen das Amphiphil an der Grenzschicht vermittelnd wirken kann. Amphiphile Blockcopolymerer werden z. B. zur Stabilisierung kolloidaler Dispersionen und als tensidische Komponente bei der Emulsionspolymerisation eingesetzt. Dabei werden Reaktionsverlauf und Dispersionseigenschaften durch die Molekülarchitektur der Blockcopolymerer bestimmt. So sinkt der Partikeldurchmesser von emulsionspolymerisiertem Styrol bei Erhöhung des Polyethylenoxid-Anteils in den bei der Polymerisation verwendeten (Ethylenoxid-b-Styrol)-Polymeren [26]. Gleichzeitig steigen die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Stabilität der Polystyrollatices. Die Stabilitätsverbesserung ist auf die effektivere sterische Abschirmung der Teilchen durch die größeren Polyethylenoxid-Blöcke zurückzuführen. Die Polystyrolblöcke müssen lediglich die für eine gute Adsorption an den Latexpartikeln notwendige Länge aufweisen [27]. Nicht nur der Grenzflächenbereich Öl/Wasser und Wasser/Luft sondern auch phasenseparierte Systeme der Art Polymer/Polymer und Metall/Polymer (Blends) und Öl/Luft (Schäume) können derart stabilisiert werden. In Abb.2 ist dargestellt, wie sich z. B. ein Di- und ein Triblockcopolymer an einer Öl/Wasser-Grenzfläche anlagern.

Synthetisiert werden diese Polymere entweder durch Kopplung vorgeformter Blöcke oder durch „lebende“ bzw. kontrollierte Polymerisation mit sequenzieller Monomerzugabe.

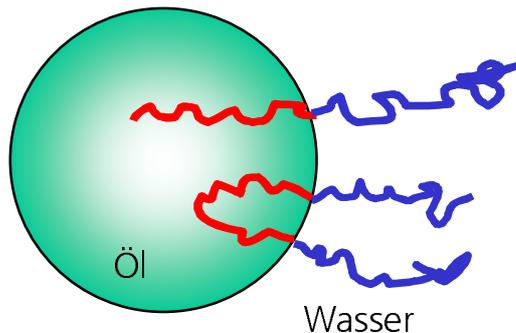


Abb. 2: Schematische Darstellung eines AB- (1) und eines ABA-Blockcopolymeren (2) an einer Öl/Wasser-Grenzfläche

Die reinen amphiphilen Blockcopolymere bilden abhängig von chemischer Struktur und Molekülgröße eine Vielzahl verschiedener Strukturen mit Dimensionen im Nanometerbereich. Durch die kovalente Anbindung der beiden Blöcke ist ein Separationsprozess im makroskopischen Größenbereich unmöglich, das System entmischt sich durch die Bildung von Mikrodomänen. Die explizite Morphologie hängt von der Blocklänge, der Temperatur und der Grenzflächenenergie ab. Der Zusammenhang zwischen molekularen Parametern und dem Phasenverhalten eines Diblockcopolymeren A_mB_n wurde von BATES und FREDRICKSON untersucht [28]. Die Thermodynamik der Mikrophasenseparation wird hauptsächlich durch drei Beiträge beeinflusst:

- Durch die abstoßende Wechselwirkung der inkompatiblen Blöcke
- Durch den Entropieverlust der Kettenstreckung infolge der Phasenseparation auf der Nanometerskala
- Durch sterische Packungseffekte.

Geeignete Parameter zur Beschreibung des Phasenverhaltens sind danach der Polymerisationsgrad $N=N_A+N_B$ und das Blocklängenverhältnis des Diblockcopolymeren $f_A=N_A/N_B$. Diese Größen, die hauptsächlich auf die Entropie des Systems Einfluss haben, lassen sich durch die Stöchiometrie bei der Polymersynthese beeinflussen. Ein einfaches Beispiel der Mikrophasenseparation von amphiphilen Molekülen (Tenside und

Blockcopolymeren) stellt die Bildung von Mizellen [29] in einem selektiven Lösungsmittel dar. Nur einer der beiden Molekülanteile kann sich in diesem Lösungsmittel lösen, während es für den anderen Molekülanteil ein sehr schlechtes Lösungsmittel oder sogar ein Fällungsmittel ist. Der lösliche Molekülanteil kommt seiner Vorliebe für das Lösungsmittel in der Mizellhülle nach, in der jedes Segment stark solvatisiert vorliegt.

Besonders interessant sind amphiphile Blockcopolymeren, da sie im Gegensatz zu Tensiden eine verlangsamte Austauschkinetik und eine niedrige cmc aufweisen. Die cmc ist eine systemspezifische Konzentration, bei der sich homogen gelöste amphiphile Moleküle zu Aggregaten zusammenlagern. Detektieren lässt sich dies anhand des Verlaufs verschiedener physikalischer Größen, wie z. B. der Oberflächenspannung.

Bei amphiphilen Blockcopolymeren befindet sich die cmc im Bereich von 10^{-12} bis 10^{-4} mol/L [30]. Sie ist damit verglichen mit konventionellen Tensiden (0,001-1 mol/L) extrem niedrig. Ursache hierfür ist der Enthalpie-Beitrag der Polymerkette. Dieser wird durch die FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ und den Polymerisationsgrad N bestimmt und liegt in der Größenordnung von $\chi * N$. Aus dem hohen Enthalpie-Betrag folgt damit eine langsame Austauschkinetik. Die Austauschzeiten sind im Sekunden- bis Minutenbereich zu finden, also um mehrere Dekaden höher als bei niedermolekularen Tensiden. Es werden drei Mechanismen postuliert, die zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Blockcopolymermizellen führen:

- i.) Austausch einzelner Blockcopolymerketten (expulsion/insertion)
- ii.) Austausch von Ketten beim Kontakt der Hüllen zweier Blockcopolymermizellen
- iii.) Kollision von Mizellen, bei denen die Kerne miteinander in Kontakt treten (micellar merger/splitting) [31].

Die Erhöhung von $\chi * N$ resultiert in einer Verschiebung der Prozesse i.) > ii.) > iii.). Da der Prozess iii.) die geringste Frequenz besitzt, kann die Austauschdynamik sehr gering sein. Eisenberg [32] konnte mit seinen Systemen zeigen, dass für große Werte von $\chi * N$ der Austausch weitestgehend unterdrückt wird. Derartige Mizellen werden als „eingefroren“ (frozen micelles) bezeichnet.

Die hohe Stabilität der Blockcopolymermizellen und deren Bildung bei sehr geringen Konzentrationen eröffnen ein breites Anwendungsgebiet. So können diese als Templat für poröse Materialien [33] oder Nanoreaktoren [34,35] dienen. Außerdem können sie besetzt mit Edelmetallkolloiden zur Katalyse [36] verwendet oder für „drug delivery“ Anwendungen [37] genutzt werden.

2.2.1.2 Doppelhydrophile Blockcopolymere

Doppelhydrophile Blockcopolymere (DHBC) sind eine neue Gruppe der amphiphilen Blockcopolymere, die eine große Bedeutung wegen ihrer speziellen Eigenschaften haben. Sie sind von großem Interesse für die Pharmazie, Biochemie, Material- und Polymerwissenschaften. Charakteristisch für diese Polymere ist deren Anwendung in wässrigen Medien und in Gegenwart eines Substrates z. B. der Oberfläche eines anorganischen Kristalls. Mittels der Temperatur- bzw. pH-Wert-Änderung kann bei speziellen DHBC ein amphiphiles Verhalten erreicht werden [39]. DHBC sind nicht zwingenderweise ionische Blockcopolymere, die aus einem Polyelektrolytblock und einem nichtionischen hydrophilen Block aufgebaut sind. Sie können auch aus nichtionischen Blöcken bestehen z. B. Poly(ethylenoxid-b-Poly(N-Isopropylacrylamid) (PEO-b-PNIPAM).

Die Synthese der DHBC kann entweder durch sequenzielle Polymerisation verschiedener Monomere erfolgen oder durch die Kopplung zweier Homopolymerblöcke. In beiden Fällen können reaktive Blöcke eingeführt werden, die später funktionalisiert werden. Ein weiterer Weg zur Synthese von DHBC ist der der makroinitiierten Polymerisation. Dabei lassen sich sowohl die chemische Struktur als auch die Blocklänge präzise einstellen [40]. Die chemische Struktur kann in einem weiten Bereich variiert werden, um dadurch vielfältige Anwendungen der Polymeren als Umhüllungsmaterialien, z. B. als Stabilisatoren für Kolloide oder bei der Erzeugung von Kristallwachstumsmodifikationen [41], zu ermöglichen oder eine Mizellbildung zu induzieren. Ferner ist die Polyelektrolytkomplexierung mittels DHBC als neue Variante für „drug carrier“ oder in der Gentherapie vom Interesse [42]. In vielen Fällen wird Polyethylenoxid (PEO) als

Komponente für doppelhydrophile Blockcopolymere eingesetzt. Tab. 2 fasst die wichtigsten Monomere für den Aufbau doppelhydrophiler Blockcopolymerstrukturen zusammen, die aus dem „Review“-Artikel von CÖLFEN [14] stammen.

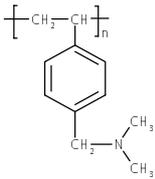
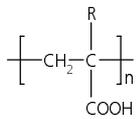
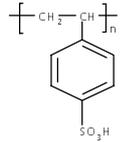
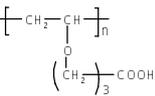
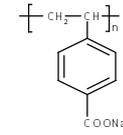
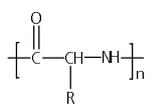
Tab. 2: Ausgewählte Monomere die sich für den Aufbau von doppelhydrophilen Blockcopolymeren eignen [14]

| Block | Struktur | Bemerkungen | Polymerisationsreaktion | Literatur |
|----------------------------------|--|--|-------------------------------------|---------------------|
| Poly(ethylenoxid) (PEO) | $\left[\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \right]_n$ | Temperatursensitiver Block, $T < 80$ °C, stark hydratisiert, keine Wechselwirkungen mit Substrat (anorganischer Kristall) | Anionisch | [43-47] |
| Dihydroxypropylmethacrylat | $\left[\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{H}_3 \\ \\ \text{C} \text{---} \text{H}_2 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}_2 \\ \\ \text{H} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \\ \text{H} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H}_2 \end{array} \right]_n$ | Hydrophil, keine Wechselwirkung mit Substrat (anorganischer Kristall) | Anionisch über Acetal-Precursor | [48] |
| Poly(vinylalkohol) (PVA) | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ | Hydrophil, keine Wechselwirkung mit Substrat (anorganischer Kristall) | Kationisch über Vinyletherprecursor | [49-51] |
| Poly(vinylether) | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ | Temperatursensitiver Block, hydrophil bei $R = (\text{CH}_2)_2\text{---O---C}_2\text{H}_5$, PEOVE, $T < 70$ °C, $R = \text{CH}_3$ PMVE, $T < 34$ °C, $R = \text{C}_2\text{H}_5$ PEVE, $T < 15\text{---}30$ °C, $R = (\text{CH}_2)_2\text{---O})_3\text{---CH}_3$, PMTEGVE, $T < 83,5$ °C | Kationisch | [49], [51], [52-55] |
| Poly(hexaethylenoxid)methacrylat | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{---C} \\ \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \\ ((\text{CH}_2)_2\text{---O})_6\text{---CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Hydrophil, salzensensitiver Block | GTP (group transfer polymerization) | [56] |

Tab. 2: Ausgewählte Monomere die sich für den Aufbau von doppelhydrophilen Blockcopolymeren eignen [14]

| Block | Struktur | Bemerkungen | Polymerisationsreaktion | Literatur |
|--|----------|---|---|---------------------------|
| Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) | | Temperatursensitiver Block, hydrophil bei $T < 30,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ | Radikalisch | [57-59] |
| Poly(4-vinylbenzylalkohol) (PVBA) | | Hydrophil, keine Wechselwirkung mit Substrat (anorganischer Kristall) | TEMPO, radikalisch | [60] |
| Polykationen | | | | |
| Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) quarternisiert | | Starker Polyelektrolyt, sehr hydrophil, R = H, Me, Et, Bz, X = Cl, Br, I | Anionisch, TEMPO, radikalisch | [79], [43], [60-61], [46] |
| Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) | | Starker Polyelektrolyt, sehr hydrophil, R = H, Me, Et, Bz, X = Cl, Br, I | Anionisch, TEMPO, radikalisch, ATRP, (atom transfer radical polymerization) | [44], [71-76], [63], [64] |
| Poly(N,N-diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) | | Polyelektrolyt | Radikalisch | [65, 66] |
| Poly(aminoethylmethacrylat) | | Polyelektrolyt, R = CH ₃ , PDPAEMA, R = C ₂ H ₅ , PEMAEMA, R = CH ₃ -CH-CH ₃ , PDPAEMA | Anionisch, GTP | [48, 72], [6] |
| Poly(2-ethyloxazolin), Poly(2-methyloxazolin) | | Polyelektrolyt | Kationisch | [69-78] |

Tab. 2: Ausgewählte Monomere die sich für den Aufbau von doppelhydrophilen Blockcopolymeren eignen [14]

| Block | Struktur | Bemerkungen | Polymerisationsreaktion | Literatur |
|--|---|--|--|--|
| Poly(4-N,N-dimethylaminomethylstyrol) |  | | TEMPO, radikalisch | [69-78] |
| Polyanion | | | | |
| Poly(metacrylsäure) (PMAA), Polyacrylsäure (PAA) |  | Polyelektrolyt, R = H, Me, auch Na-Salz | Anionisch über Esterprecursor, radikalisch über Esterprecursor, ATRP über Na-Salz oder Ester | [79-80], [44], [76], [72], [45], [68], [8] |
| Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) |  | Starker Polyelektrolyt, sehr hydrophil, auch Na-, K-Salz | TEMPO, radikalisch | [71], [61], [60] |
| Poly(vinyl-4-butyrylsäure) |  | Polyelektrolyt, hydrophil, auch Na-Salz | Kationisch über Esterprecursor | [55] |
| Poly(natrium-4-vinylbenzoat) |  | Polyelektrolyt, pH-sensitiv, auch Na-Salz | TEMPO, radikalisch, ATRP | [60], [70] |
| Andere | | | | |
| Peptide |  | Hydrophil, R = CH2-COOH (Asp) R = (CH2)2-COOH (Glu) R = (CH2)4-NH2 (Lys) | Festphasensynthese, Ringöffnungssynthese | [69], [87-88] |

2.2.2 Synthesen

Es ist möglich, eine Vielzahl von Blockcopolymeren unterschiedlicher Architektur, Löslichkeit und Funktionalität zu synthetisieren. Die Synthese von Blockcopolymeren kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen:

- Durch sequenzielle anionische oder radikalische Polymerisation unter Wechsel des Monomeren, nachdem mit dem ersten Monomer die gewünschte Blocklänge erreicht wurde.
- Durch makroinitiierte Polymerisation. Dabei wird die Polymerisation durch ein Initiatorgruppen tragendes Makromolekül initiiert und somit ein vorgebildeter Block in das Blockcopolymer eingeführt.
- Durch kovalente Bindung von zwei Makromolekülen.

Die sequenzielle anionische Polymerisation ist historisch gesehen das wichtigste Verfahren zur Herstellung von exakt definierten Blockcopolymeren mit präzise eingestellten Blocklängen. Ein nicht unwesentlicher Nachteil der ionischen Polymerisation ist, dass teilweise im Hochvakuum und mit hochreinen Monomeren bzw. Lösungsmitteln gearbeitet werden muss. Des Weiteren ist dieser Technik nur eine begrenzte Zahl von Monomeren zugänglich [89]. Diese Nachteile können durch die Verwendung spezieller Varianten der freien radikalischen Polymerisation zur Blockcopolymersynthese umgangen werden, und zwar der makroinitiierten Polymerisation sowie der Polymerisation nach kontrollierten radikalischen Mechanismen.

2.2.2.1 Makroinitiierte Polymerisation

Einen geschickten und eleganten Zugang zur freien radikalischen Synthese von Blockcopolymeren bieten sogenannte Makroinitiatoren, die aus einer potenziell radikalerzeugenden Spezies (Azo- oder Peroxygruppe) und einem vorgebildeten Block des zu synthetisierenden Blockcopolymeren bestehen. Makroinitiatoren können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Einmal kann ein Polymer, das über geeignete Endgruppen verfügt, mit einem niedermolekularen monofunktionalen Initiator umgesetzt werden. Die Umsetzung von Polyalkylenoxiden (PAO) mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) ist in der Literatur beschrieben worden [40,91-93]. Da PAO eine Komponente der zu

synthetisierenden Blockcopolymeren bilden sollte, erschien die Nutzung dieses Verfahrens als sinnvolle Synthesestrategie. Polyalkylenoxide wurden aus verschiedenen Gründen als Blockcopolymerkomponente gewählt. Einerseits sollten sie durch ihre Hydrophilie die Wasserlöslichkeit sowohl des Makroinitiators als auch der Spezies des doppelhydrophilen Blockcopolymeren sicherstellen. Das Syntheseprinzip von Blockcopolymeren mithilfe eines aus PAO und AIBN hergestellten Polyalkylen-Azoinitiators (PAOA) ist in Abb. 3 dargestellt. Der Abbruchmechanismus des eingesetzten Monomers entscheidet, ob Di- oder Triblockcopolymerstrukturen entstehen. Der Zerfall der restlichen aktiven Gruppen dieser Makroinitiatoren in Gegenwart eines zweiten Monomeren resultiert dann in der Bildung von Blockcopolymeren [89,94]. Dabei eignen sich für die makroinitiierte Polymerisation eine Vielzahl von Monomeren wie z. B. Styrol, Acrylate und verschiedene Vinyl-, Allyl-Ammoniumsalze usw.

Des Weiteren können Nebenreaktionen in unterschiedlichem Umfang ablaufen. Der Abbruch eines wachsenden Makroradikals kann durch ein Primärradikal erfolgen. Dann entsteht ein Triblockcopolymer mit einem reduzierten Mittelblock. Übertragungsreaktionen zum Monomer, Polymer oder Lösungsmittel führen bei Monomeren, die durch Rekombination abbrechen, zur Bildung von Triblockcopolymeren. Eine Deaktivierung der Primärradikale im Käfig kann durch die sterisch eingeschränkte Beweglichkeit der Makroradikale begünstigt werden. Bei den eingesetzten Makroinitiatoren hängt die Bildung der doppelten Kettenlänge an PAO von dem eingesetzten Monomer ab. Im Abschnitt 3.1.1.2 ist der Sachverhalt am Beispiel des Diallyldimethylammoniumchlorids beschrieben.

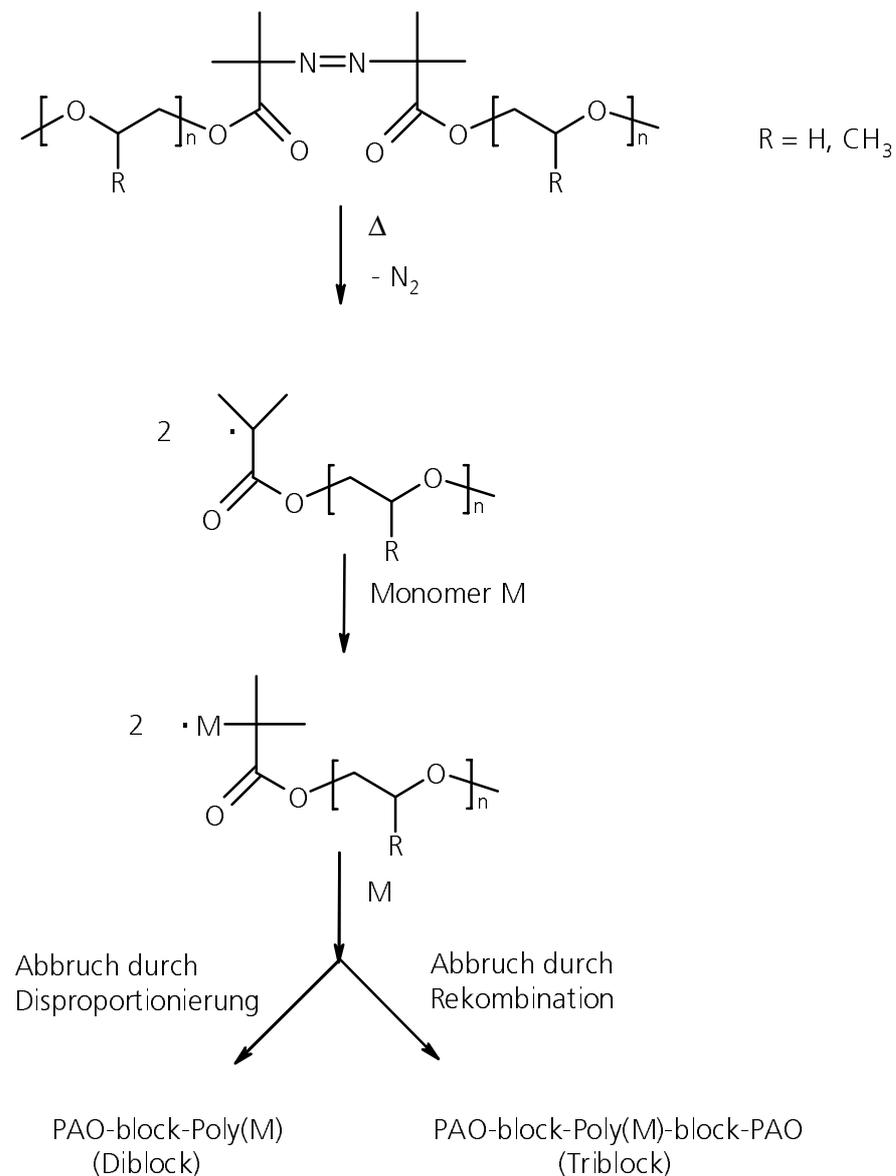


Abb. 3: Herstellung von Blockcopolymeren mithilfe eines Makroazoinitiators

2.2.2.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Die erste Voraussetzung für eine kontrollierte radikalische Polymerisation ist die Verwendung eines stabilen Radikals, das unter Kopplung mit einem aktiven Radikal reversibel in eine „schlafende“ Spezies übergeht. Aus dieser reversiblen Terminierung ergibt sich eine Gleichgewichtseinstellung bei einer gegebenen Temperatur zwischen „lebender“ und „schlafender“ Spezies. Dabei geht man davon aus, dass der Großteil der wachsenden Polymerkette als sogenannte schlafende Spezies (dormant species) vor-

liegt, sodass verhältnismäßig geringe Radikalkonzentrationen im System auftreten. Man erreicht dieses Ziel durch Zugabe von Verbindungen, die sich reversibel am Polymerkettenende anlagern und somit das Polymerradikal abfangen. Dadurch werden Übertragungs- und Abbruchreaktionen weitgehend minimiert, und das Kettenwachstum bleibt die alleinige wesentliche Reaktion.

2.2.2.2.1 Stable Free Radical Polymerization mit Nitroxilen als reversible Terminatoren (SFRP-Technik)

Ausgehend von der Tatsache, dass N-Oxyle als Inhibitoren zur Messung von Startgeschwindigkeiten bei der radikalischen Polymerisation eingesetzt worden sind [36,95,98], erkannte man bereits Mitte der achtziger Jahre, dass es die Möglichkeit gibt, durch Kombination eines Radikalstarters mit einem N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisationen durchzuführen. In diesen Fall fungiert ein N-Oxyl-Radikal als reversibler Terminator (Abb. 4).

Diese Art der Polymerisation wurde bei der Homopolymerisation bisher lediglich auf Styrol oder dessen Derivate und 4-Vinylpyridin angewendet [97,98]. Ursache dafür ist nach bisherigem Kenntnisstand, dass für die Nutzung der SFRP offenbar ein aromatischer Charakter der Monomere erforderlich ist. Kürzlich wurde eine neue Generation von Nitroxyl-Mediatoren entwickelt, die einen hohen sterischen Anspruch und einen α -Wasserstoff in der Nitroxyl-Ebene besitzen [36,99]. Diese neuen Nitroxyle sind in der Lage, eine kontrollierte radikalische Polymerisation nicht nur von Styrol bei deutlich niedrigerer Temperatur sondern auch von Alkylacrylaten, Acrylamiden und Dienen zu ermöglichen. So lässt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Copolymerarchitekturen herstellen [100-102]. Das Ziel des Einsatzes der kontrollierten Polymerisation ist:

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

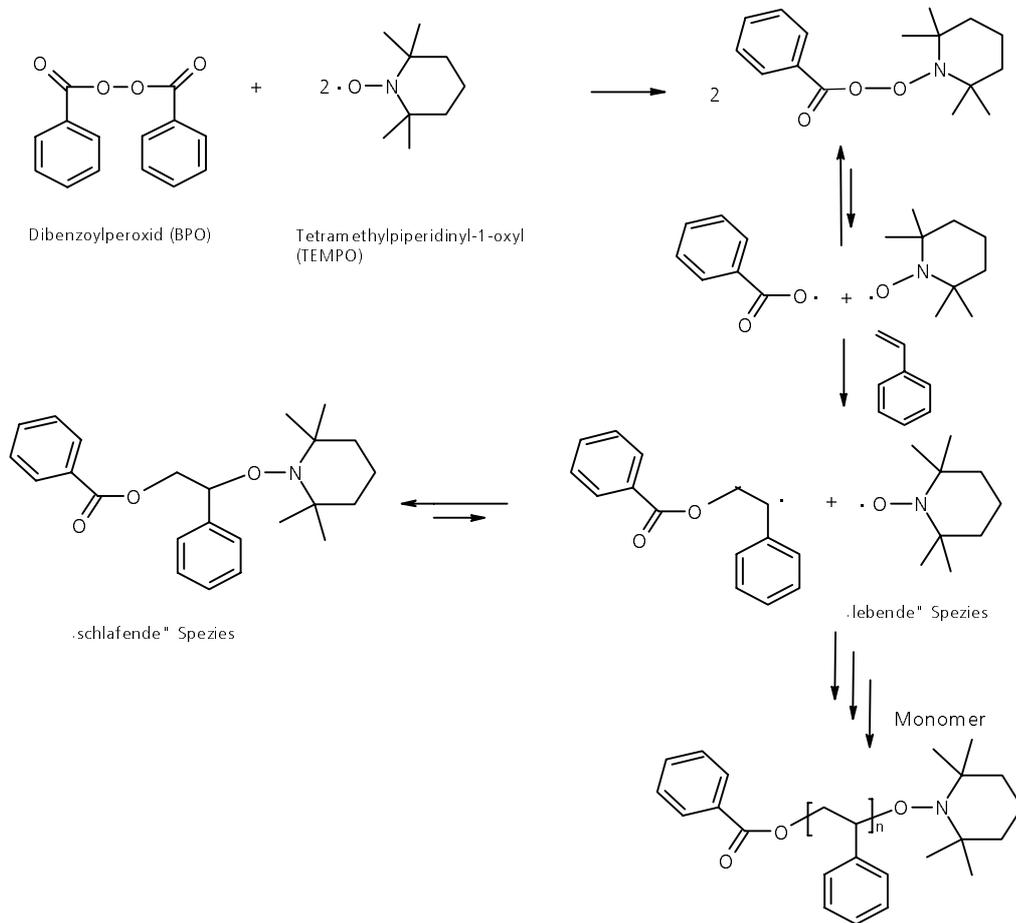


Abb. 4: Mechanismus der kontrolliert radikalischen Polymerisation am Beispiel von Dibenzoylperoxid (BPO), Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) und Styrol

2.2.2.2.2 Atom-Transfer-Radical Polymerization (ATRP-Technik)

Die ATRP-Technik ist eine katalysierte reversible Redoxreaktion mithilfe von Übergangsmetallen. Ausgehend von der Atom-Transfer-Radikaladdition in der organischen Chemie [103], wurde von den Arbeitsgruppen KATO [104] und WANG et al. [105] diese Methode in der Polymerchemie angewendet. Daraus entstand die Atom-Transfer-Radikal-Polymerization. Der Mechanismus beruht ähnlich wie bei SFRP, auf einem Gleichgewicht zwischen einer aktiven und einer „schlafenden“ Spezies. Eine halogenfunktionalisierte monomerähnliche Verbindung fungiert als „Startermolekül“, (z. B. 1-Phenylethylbromid oder 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester). Durch Wechselwirkung mit einem Metall-Komplex (MK) siehe Abb.5 aus einem Übergangsmetall und einer geeigneten organischen Verbindung (multifunktionelle Amine, Pyridine, Phosphine als Komplexbildner) wird die C-Halogen-Bindung „geschwächt“ und

kann deshalb bei entsprechender Temperaturerhöhung homolytisch gespalten werden. Dabei entsteht ein Halogenradikal, welches durch ein ungepaartes Elektron des Metall-salzkomplexes zu einem Wachstumsschritt unter Anlagerung eines Monomermoleküls befähigt ist. Das teilstabilisierte Halogenradikal ist in der Lage, diese so entstehende Radikalstruktur reversibel zu einer neuen Halogen-Kohlenstoff-Bindung zu terminieren [104]. Es stellt sich somit ein Gleichgewicht zwischen Radikalstelle und halogentermi- nierter Endgruppe ein. Eine weitere Monomereinheit kann nur im Radikalstatus ange- lagert werden.

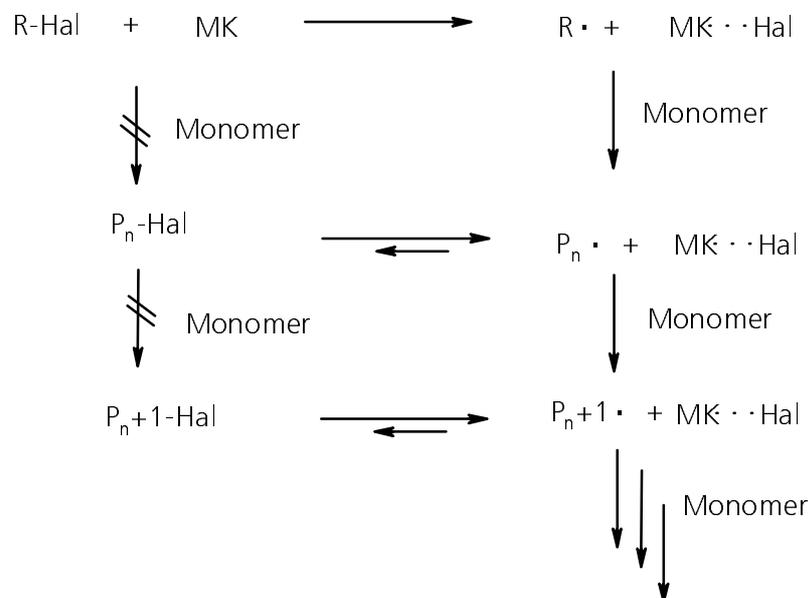


Abb. 5: Prinzip der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

Die ATRP kann nicht bei funktionellen Monomeren mit Halogen- oder Aminfunktion eingesetzt werden, da diese als Starter bzw. komplexierbare Agenzien reagieren wür- den. Aufgrund der sterischen Anordnung der verwendeten verschiedenen Initiatoren, Übergangsmetalle und Liganden, ist die Reaktionsgleichgewichtskonstante bei der ATRP größer als bei SFRP. Die größere Reaktionsgleichgewichtskonstante hat eine hö- here Polymerisationsgeschwindigkeit und damit mildere Reaktionsbedingungen zur

Folge. Ein weiterer Vorteil der ATRP ist die große kommerzielle Verfügbarkeit von Halogen-Initiatoren. Als Nachteil dieser Polymerisationsvariante muss das Verbleiben von größeren Mengen von Metall bzw. Metallverbindungen im Polymer (bis zu mehreren Prozenten) genannt werden. Das Entfernen dieser Bestandteile ist aufgrund der Komplexbildung äußerst schwierig [16], was der industriellen Anwendung dieser Technik noch im Wege steht.

2.2.2.2.3 Methodenkombination von SFRP und ATRP

Es ist möglich, durch Kopplung der N-Oxyl induzierten kontrollierten radikalischen Polymerisation mit der ATRP-Technik Graftcopolymere mit annähernd gleich langen Pfropfästen herzustellen. Ein möglicher Syntheseweg wird in Abb. 6 und Abb. 7 beschrieben. Zunächst wird mithilfe der SFRP ein statistisches Copolymer aus Styrol und

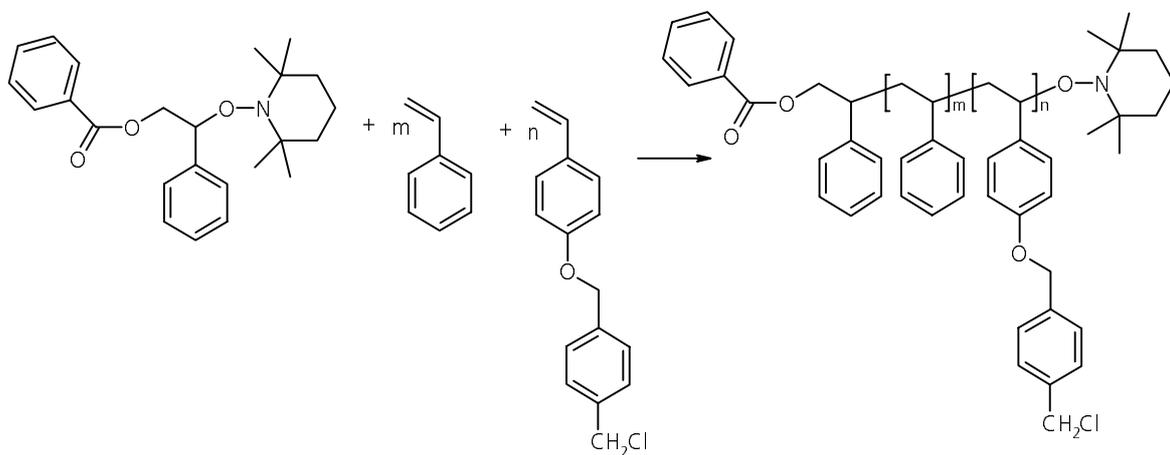


Abb. 6: Synthese von reaktiven, statistischen Copolymeren mit SFRP

p(4'-Chlormethylbenzyloxymethyl)Styrol (Abb. 6) hergestellt [106]. Über die Anzahl der Chlormethylgruppen kann die spätere Pfropfdichte gesteuert werden. Eine nachfolgende Abspaltung der Ethergruppen ermöglicht eine getrennte Untersuchung der Pfropfäste.

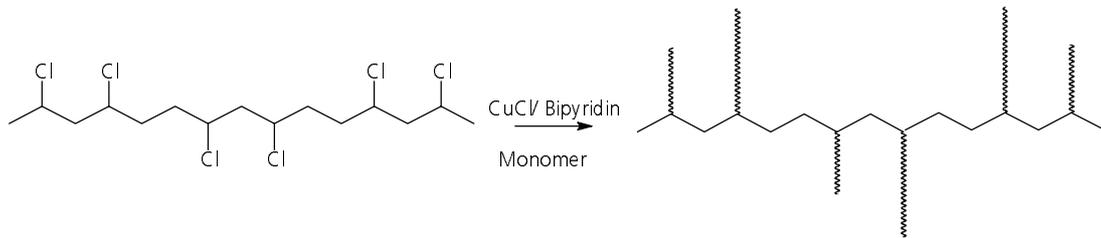


Abb. 7: ATRP-Technik zum Pfropfen eines Monomers

Im zweiten Schritt bilden die Chlormethylgruppierungen den Initiator für die ATRP-Technik. Unter Zusatz eines Kupfersalzes und Bipyridin (BP) kann ein weiteres Monomer gepfropft werden (Abb. 7). Dabei sind Polydispersitäten der Molmassen von etwa 1,3 für die Pfropfäste erreichbar.

Auf diesem Wege lassen sich prinzipiell dendrimerähnliche Strukturen herstellen, die in letzter Zeit intensiv untersucht wurden [107]. Mit den hier vorgestellten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist nicht nur eine große Anzahl von Monomeren polymerisierbar, sondern sind auch eine Vielzahl von Polymerstrukturen (Blockcopolymere, Sternpolymere, Pfropfcopolymere, Polymere mit dendrimerähnlicher Struktur (Abb. 8)) zugänglich.

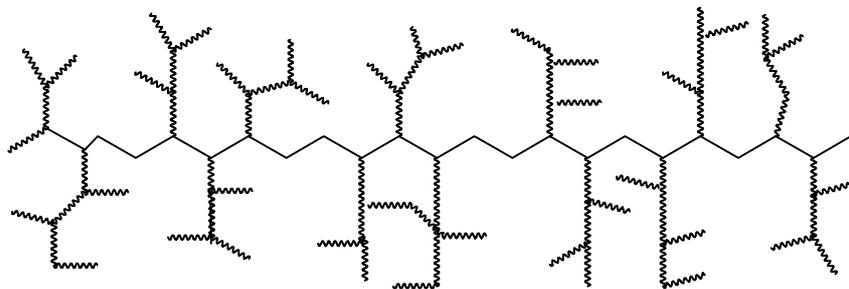


Abb. 8: Dendrimerähnliche Struktur durch SFRP/ATRP-Technik

2.2.2.2.4 Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT)

RAFT zählt zu den neuesten Verfahren der kontrolliert radikalischen Polymerisation [108,109]. Die Methode kann auf eine Vielzahl von Monomeren angewandt werden, darunter auch wasserlösliche wie Natriumstyrolsulfonat und Natriumvinylbenzoat [110]. Die Polymerisation kann bei vergleichsweise niedriger Temperatur durchgeführt werden. Andererseits sind die RAFT-Mediatoren (Vermittlerreagentien) nur durch aufwändige Synthese zugänglich. Die Mediator-Substituenten müssen gut abgestimmt werden, um optimale Polymerisationsergebnisse zu erreichen. Als Mediatoren werden Dithioester, Dithiocarbamate und Dithioether verwendet, die allgemein kommerziell nicht verfügbar sind. Um einen kontrollierten Polymerisationsverlauf zu erreichen, kommt es bei RAFT auf die optimale Gleichgewichtseinstellung zwischen den Teilreaktionen Addition, Fragmentierung und Reinitiiierung an [111].

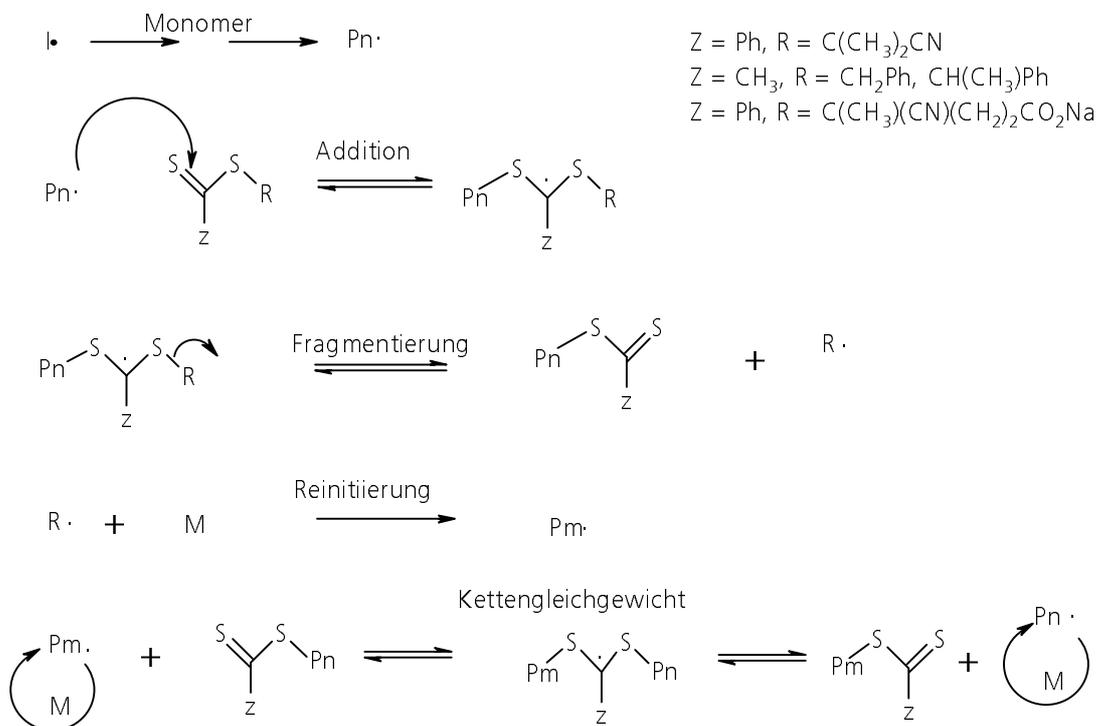


Abb. 9: Mechanismus des RAFT-Prozesses

2.2.3 Charakterisierung

Zur Molmassenermittlung von Blockcopolymeren können Gelpermeationschromatographie (GPC), Lichtstreuung oder osmometrische Verfahren genutzt werden. Voraussetzung dafür ist, dass Bedingungen gefunden werden, unter denen die Polymere molekular gelöst vorliegen. Die Bestimmung der Molmasse amphiphiler Blockcopolymerer mit chromatographischen Methoden ist nur dann möglich, wenn das verwendete Laufmittel ein gutes Lösungsmittel für beide Polymerblöcke ist. Bei Verwendung eines selektiven Lösungsmittel wird nur die molare Masse der im Lösungsmittel gebildeten polymolekularen Mizellen sowie ein Mittelwert über die Molmassen der Einzelmoleküle und Mizellen erhalten. Als Alternative kann man sogenannte Precursorblockcopolymerer synthetisieren und erst nach der Polymerisation mithilfe einer polymeranalogen Umsetzung funktionalisieren. Die Molmasse der Precursorpolymerer ist leichter zugänglich, sofern noch keine ausgeprägten Mizellbildungseigenschaften vorhanden sind [113].

Die Charakterisierung von Blockcopolymeren durch GPC-Methoden gestaltet sich auch dadurch schwierig, weil für jede Molmasse und für jedes Blocklängenverhältnis Eichstandards benötigt werden, die jedoch nicht existieren. Zusätzliche Schwierigkeiten ergeben sich, da nicht nur eine Verteilung bezüglich der Gesamtmolmasse vorliegt, sondern die jeweiligen Ketten derselben Molmasse eine chemische Heterogenität aufweisen, die durch die unterschiedlich langen Blocksegmente und deren Abfolge hervorgerufen wird. Da das hydrodynamische Volumen nicht notwendigerweise linear von der Copolymerzusammensetzung abhängt, ist mittels GPC eine Auftrennung nach der Molmasse nicht gewährleistet. Der Einsatz von analogen Blockcopolymer-Standards ist wegen des synthetischen Aufwands praktisch unmöglich. Vielmehr beschränkt man sich auf die Bestimmung der Polydispersität (Uneinheitlichkeit $PD = M_w/M_n$) des Blockcopolymerer, die aber dennoch apparent ist, da hierfür nur eine Homopolymer-Eichkurve zugrunde gelegt wird. Die genaue Zusammensetzung wird durch Methodenkombination ermittelt. Die Bestimmung der molekularen Parameter kann mit den Methoden erfolgen, die allgemein zur Charakterisierung von Polymeren dienen. Angaben bezüglich der prozentualen Zusammensetzung der Polymere liefern NMR- und IR-Spek-

troskopie sowie Elementaranalyse. Die Molmassen der einzelnen Blöcke sind bei Kenntnis der Struktur der Polymere (Di- oder Triblockcopolymere) aus der prozentualen Zusammensetzung und der Gesamtmolmasse zugänglich.

Alternativ ist die Bestimmung der Molmassen der Einzelblöcke möglich, wenn das im ersten Schritt gebildete Homopolymer und das Blockcopolymer analysiert werden. Aus der Differenz der Molmassen des Homopolymeren und des Blockcopolymeren ergibt sich die Molmasse des zweiten Blocks [16,17]. Es ist auch in einigen Fällen möglich, Blockcopolymere mittels selektiver chemischer Reaktion in die einzelnen Blöcke zu spalten und diese separat zu untersuchen.

Enthält ein Polymer ionische Gruppen, so verhält es sich als Polyelektrolyt. Für die Polymercharakterisierung muss das Makromolekül molekular gelöst vorliegen. Dies erreicht man bei Polyelektrolyten durch Zusatz niedermolekularer Salze. Damit werden die Ladungen entlang der Hauptkette abgeschirmt, und ab einer bestimmten Salzkonzentration verhalten sich Polyelektrolyte ähnlich wie ungeladene Makromoleküle und weisen eine Knäuelkonformation auf. Bei der Polyelektrolytcharakterisierung mit Lichtstreuung, Membranosmometrie, Ultrazentrifugation und Gelpermeationschromatographie wird die hier beschriebene Abschirmung der gleichartigen Ladungen durch Fremdsalz zur Erzielung der Konformation des statistischen Knäuels ausgenutzt. In diesem Zusammenhang muss beachtet werden, dass sich die Polyionen mit dem Fremdsalz im Dialysegleichgewicht befindet. Das hat für die Bestimmung der Brechungsindexinkremente und Dichten von Polyelektrolyten eine ganz entscheidende Bedeutung. Bei der Viskosimetrie können so entstehende geringe Abweichungen in Kauf genommen werden. Ein weiteres Problem ist die Existenz von hydrophoben Bereichen in der Wiederholungseinheit. Die Löslichkeit des Gesamtmoleküls im wässrigen Medium wird unter Umständen überwiegend über die ionischen Gruppierungen des Makromoleküls erzielt. Die anderen Molekülsegmente können nicht in Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen treten. Das führt zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Aggregationsverhalten in wässriger Lösung. Molmassen (z. B. aus der Lichtstreuung und der Ultrazentrifugation) können dann um Größenordnungen falsch bestimmt werden. Die Stärke der Wechselwirkung zum Wasser ist neben dem Verhältnis Ladung zu

Molekularmasse dadurch bestimmt, in welchem Abstand und wie flexibel die ionischen Ladungen an der Hauptkette fixiert sind bzw. ob andere zur Wechselwirkung befähigte Segmente (z. B. Ether-, oder Amidstrukturen) im Molekül vorhanden sind.

Relativ hydrophobe Polyelektrolyte wie etwa das Polynatriumstyrolsulfonat sind nur unter Zusatz von polaren organischen Lösungsmitteln (z. B. Essigsäure, Methanol, Acetonitril) „GPC-fähig“, da sie Hydrophob/hydrophob-Wechselwirkungen mit dem organischen Säulenmaterial eingehen. Diese Wechselwirkungen können teilweise durch Verwendung von wassermischbaren Lösungsmitteln unterdrückt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von amphiphilen und doppelhydrophilen Blockcopolymeren

3.1.1 Synthese von Blockcopolymeren Poly[(alkylenoxid)-block-(N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid)]

Die Synthese der Blockcopolymeren erfolgte in zwei Stufen:

- Synthese eines Makroazoinitiators, der den Polyalkylenoxidblock enthält
- Polymerisation von N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid durch Kettenstart mit dem Makroinitiator zu Blockcopolymeren ähnlicher Kettenlänge

3.1.1.1 Makroinitiatorsynthese

Gemäß der Zielstellung wurden zunächst Makroinitiatoren mit einer variablen Anzahl von Alkylenoxid (AO) Einheiten synthetisiert. Zur Synthese wurden die käuflichen Polyethylenoxidmonomethylether (PEO) und Polypropylenoxidmonobutylether (PPO) mit unterschiedlichen Molmassen (200-2500 g/mol bzw. $P_n \sim 5-45$), summarisch als Polyalkylenoxide (PAO) bezeichnet, verwendet.

3.1.1.1.1 Pinner-Synthese zur Herstellung von Makroazoinitiatoren

Die Veresterung von Nitrilgruppen mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen ist als Pinner-Synthese bekannt. Diese Umsetzung erfolgt unter Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in Lösungen des Nitrils in Benzol oder Toluol. Als Zwischenprodukt wird ein Iminoesterhydrochlorid erhalten, das anschließend zum Ester hydrolysiert wird. Für die Synthese radikalbildender Azoverbindungen wurde die Methode nach WALTZ [114] herangezogen, die die Synthese von Makroinitiatoren aus Azobis(isobutyronitril) (AIBN) und verschiedenen Diolen beschreibt. Die Synthese erfolgt bei möglichst niedrigen Temperaturen (-5 bis +5°C), um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden und die homolytische Spaltung der Azogruppe des AIBN zu verhindern.

Es sollten Makroazoinitiatoren PAOA synthetisiert werden, die aus einer AIBN-Einheit und zwei PAO-Einheiten aufgebaut sind [114]. Die Bildung von Oligomeren oder polymeren Azoverbindungen kann weitgehend durch einen Überschuss an PAO oder durch Verwendung von PAO-monomethylether verhindert werden. Es wurden deshalb ausschließlich Monomethyl- bzw. Butylether von Polyethylen- und Polypropylenoxid ver-

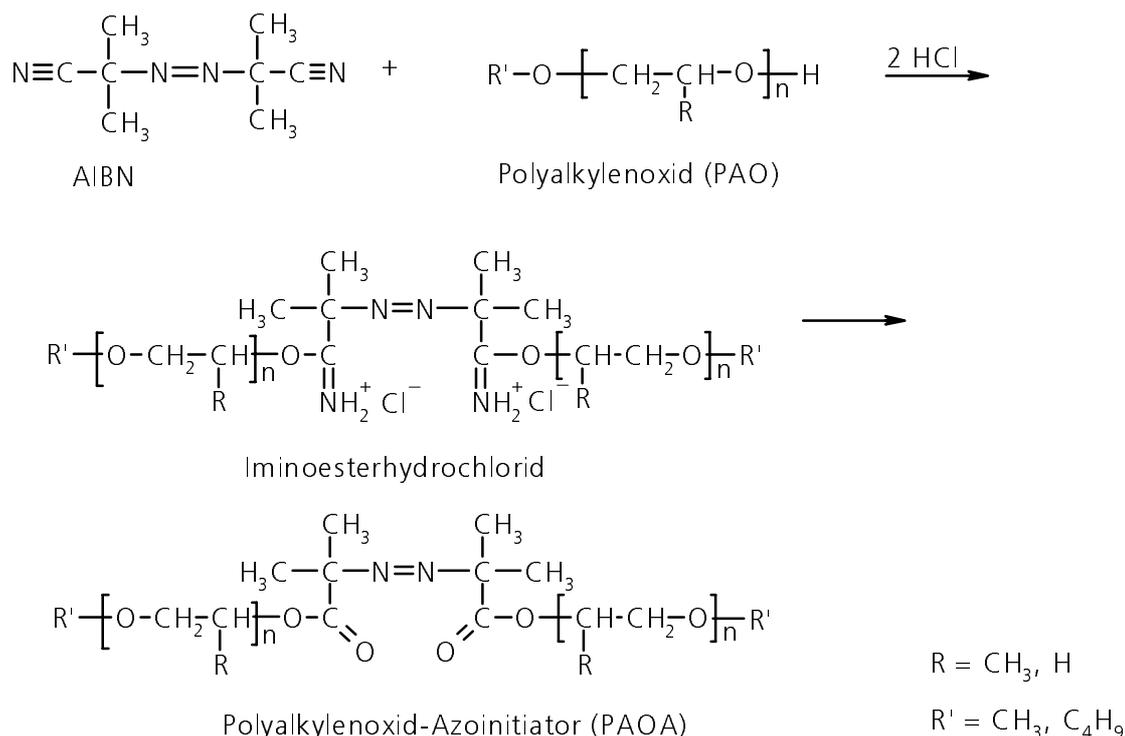


Abb. 10: Reaktionsschema für die Synthese von Makroazoinitiatoren PAOA aus AIBN und Polyethylenoxiden und Polypropylenoxiden mit unterschiedlicher Molmasse nach Pinner

wendet. Bei den höheren Polyethylenoxiden (ab 1000 g/mol) wurde mit stöchiometrischem Verhältnis der Ausgangsstoffe gearbeitet. Diese Vorgehensweise erwies sich als vorteilhaft, da sich die Entfernung von nicht verbrauchtem PAO aus dem Reaktionsprodukt sonst schwierig gestaltet. Eine Übersicht über die synthetisierten Makroazoinitiatoren PAOA aus PEO- und PPO-Blöcken enthält Tab.3. Die Produktbezeichnung PEOA5 steht für den Makro-Azoinitiator, der aus einem Polyethylenoxid mit dem Polymerisationsgrad $P_n \sim 5$ gebildet worden ist. Alle Makro-Azoinitiatoren wurden nach dem Polymerisationsgrad des Polyalkylenoxids benannt. PPOA45, PPOA21, PPOA17 waren die Produkte wachsartig gegenüber dem hochviskosen PPOA6 Produkt. Beim PEOA45 Produkt handelt es sich um einen wachsartigen Feststoff, im Gegensatz dazu sind die Produkte PEOA5, PEOA13, PEOA17 hochviskos.

3.1.1.1.2 Charakterisierung der Produkte

FTIR-Spektroskopie

Die Makroinitiatoren PEOA45...PEOA5 bzw. PPOA45...PPOA6 wurden in dünnen Schichten als KBr-Pressling vermessen. Das Spektrum von PAOA45 zeigt hauptsächlich Etherschwingungsbanden aufgrund des geringen molaren Anteils von AIBN-Ester-Strukturen. Eine relativ schwache C=O-Esterabsorption erscheint bei 1738 cm^{-1} . PAOA17...13 zeigen neben den Etherbandenschwingungen aufgrund des im Vergleich zu PAOA45 wesentlich größeren molaren Anteils an AIBN-Ester-Strukturen starke (C=O)-Banden bei 1738 cm^{-1} . PAOA6...5 weist im Vergleich zu den anderen Makroazoinitiatoren die stärkste Esterbande in seinem Spektrum auf.

In keinem Spektrum sind Banden von Amid- oder COOH-Gruppen erkennbar. Ebenso keine Nitrilgruppenbande des Ausgangsstoffs bei 2240 cm^{-1} .

Raman-Spektroskopie

Es ist möglich, durch Raman-Spektroskopie die Azogruppe nachzuweisen, was mithilfe der IR-Spektroskopie wegen eines Symmetrieverbotes nicht gelingt. Die Absorptionsbande der Azogruppe liegt bei 1430 cm^{-1} . Durch Zunahme des PAO-Anteils im Blockcopolymer nimmt die Intensität des Peaks ab und wird eine Peakverbreiterung beobachtet.

Dampfdruckosmometrie

Die Untersuchung der erhaltenen Reaktionsprodukte bezüglich ihrer Molmasse erfolgte mittels Dampfdruckosmometrie in Chloroform. Als Eichsubstanz wurde Benzophenon verwendet. Die Ergebnisse der Molmassenbestimmung zeigen, dass die erhaltenen Molmassen der Makroazoinitiatoren gut mit den erwarteten Molmassen (Tab.3.) übereinstimmen.

Tab. 3: Molmassenbestimmung der Makroazoinitiatoren aus PEO und PPO

| Substanz | PEOA45 | PEOA17 | PEOA13 | PEOA5 | PPOA45 | PPOA21 | PPOA17 | PPOA6 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|
| M_n in g/mol berechnet | 4160 | 1660 | 1260 | 560 | 5270 | 2670 | 2270 | 950 |
| M_n in g/mol (gefunden) | 4300 | 1900 | 1300 | 600 | 5400 | 2700 | 2350 | 1100 |
| M_n in g/mol (Ausgangssubstanz) | 2000 | 750 | 550 | 200 | 2500 | 1200 | 1000 | 340 |

3.1.1.2 Synthese der Blockcopolymeren

Die Makroazoinitiatoren wurden zur Synthese von Blockcopolymeren mit PEO- bzw. PPO- und Poly-DADMAC-Blöcken eingesetzt. Blockcopolymeren mit PEO- und Poly-DADMAC-Blöcken sind in der Literatur bereits beschrieben [40,115]. Insofern konnte bei der Synthese dieses Blockcopolymerentyps von bekannten Vorschriften ausgegangen werden. Blockcopolymeren mit PPO- und Poly-DADMAC-Blöcken hingegen waren bisher nicht bekannt. Mit den Synthesen wurden verschiedene Ziele verfolgt. Zunächst sollte das Spektrum der PEO-DADMAC-Blockcopolymeren erweitert werden, um dann die neue PPO-DADMAC-Blockcopolymeren herzustellen und die stofflichen Voraussetzungen für Untersuchungen zum Einfluss von chemischer Struktur und Größe der PAO-Blöcke auf die Eigenschaften der Blockcopolymeren zu schaffen.

DADMAC wurde als Monomer ausgewählt, weil dessen Polymerisationskinetik und die Eigenschaften des Polymeren gut bekannt sind [116].

Angestrebt wurden Blockcopolymere mit einem Verhältnis der Monomereinheiten von Ethylenoxid (EO) und DADMAC im Bereich von 1:1. Ein Verhältnis der Monomereinheiten von 1:1, was bei Diblockcopolymeren einem Blocklängenverhältnis von 1:1 entspricht, im Falle von Triblockcopolymeren dagegen einem Blocklängenverhältnis von 1:2:1. Da aufgrund des Rekombinationsabbruchs des DADMAC Triblockcopolymere als Produkte der Synthese zu erwarten sind, bedeutet dies, dass ein 1:1-Verhältnis der Monomereinheiten im Polymer dann erreicht wird.

Die Synthese von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Blocklängen, aber annähernd gleichem Blocklängenverhältnis erfolgte durch radikalische Lösungspolymerisation von DADMAC in Wasser bzw. in einem DMF/Wasser-Gemisch. Die Initiierung erfolgte durch die synthetisierten und charakterisierten, in Tab. 3 angegebenen Makroinitiatoren.

Da die radikalische Polymerisation ohne zusätzliche Regulatoren (Retarder) durchgeführt wurde, mussten extreme Reaktionsbedingungen gewählt werden, um sehr kleine Blocklängen bzw. eine geringe Molmasse des Poly-DADMAC-Blocks zu realisieren. Aus der allgemeinen Betrachtung der Kinetik der radikalischen Lösungspolymerisation erhält man kleine Molmassen bei hoher Polymerisationstemperatur, niedriger Monomerkonzentration bzw. hoher Initiatorkonzentration und hohen Übertragungskonstanten des Monomeren oder Lösungsmittels entsprechend der MAYO-Gleichung (Gl.1). Deshalb wurde die radikalische Polymerisation bei relativ hohen Temperaturen (80 bis 85 °C) hohen Makroinitiatorkonzentrationen PAOA45...PAOA5 (von $2 \cdot 10^{-2}$ bis $6 \cdot 10^{-2}$ mol/L) und niedrigen DADMAC-Monomerkonzentrationen (von 0,3 bis 0,6 mol/L) durchgeführt. Die Synthese von PPOA45...PPOA6 erfolgt in einem 40/60 DMF/Wasser-Gemisch, in dem die PPO-Makroazoinitiatoren gut löslich sind. Die Reaktionsbedingungen für die Synthese der einzelnen Blockcopolymere sind in Tab.4 zusammengefasst.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_a v_{Br}}{j k_w^2 [M]^2} + \sum \frac{v_{\ddot{u}}}{v_w} \quad (1)$$

P_n : Polymerisationsgrad; k_a und k_w : Abbruch- bzw. Wachstumsgeschwindigkeitskonstante, $[M]$: Monomerkonzentration, $v_{\ddot{u}}$ und v_w : Übertragungs- und Wachstumsgeschwindigkeit
 $j=2$ bei Kombinationsabbruch, $j=1$ bei Abbruch durch Disproportionierung
 v_{Br} : Bruttogeschwindigkeit

Tab. 4: Reaktionsbedingungen der Polymerisation von DADMAC mit den Makroazoinitiatoren

| Polymer | Initiator | Menge an Makro- initiator | Menge an DADMAC | gewünschte P_n des DADMAC | Lösungsmittel Wasser/DMF Vol % | Ausbeute in % |
|---------|-----------|--|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------|
| PEODA45 | PEOA45 | 10,3 g/L (10^{-2} mol/L) | 48,85 g/L (1,2 mol/L) | 90 | 100/0 | 48,5 |
| PEODA17 | PEOA17 | 4 g/L (10^{-2} mol/L) | 36,4 g/L (0,9 mol/L) | 34 | 100/0 | 25,8 |
| PEODA13 | PEOA13 | 5,5 g/L (10^{-2} mol/L) | 28 g/L (0,7 mol/L) | 26 | 100/0 | 22,4 |
| PEODA5 | PEOA5 | 2,5 g/L ($2 \cdot 10^{-2}$ mol/L) | 16,2 g/L (0,4 mol/L) | 10 | 100/0 | 14,2 |
| PPODA45 | PPOA45 | 13 g/L (10^{-2} mol/L) | 48,85 g/L (1,2 mol/L) | 90 | 60/40 | 52,2 |
| PPODA21 | PPOA21 | 6,25 g/L (10^{-2} mol/L) | 36,4 g/L (0,9 mol/L) | 42 | 60/40 | 28,8 |
| PPODA17 | PPOA17 | 5,25 g/L (10^{-2} mol/L) | 28 g/L (0,7 mol/L) | 34 | 60/40 | 22,6 |
| PPODA6 | PPOA6 | 3,9 g/L ($2 \cdot 10^{-2}$ mol/L) | 16,2 g/L (0,4 mol/L) | 12 | 70/30 | 12,4 |

Die Struktur der Blockcopolymeren hängt entscheidend vom Abbruchmechanismus bei der Polymerisation ab. Bei Abbruch durch Rekombination der Makroradikale oder durch Abbruch eines Makroradikals mit einem Primärradikal kommt es zur Bildung von

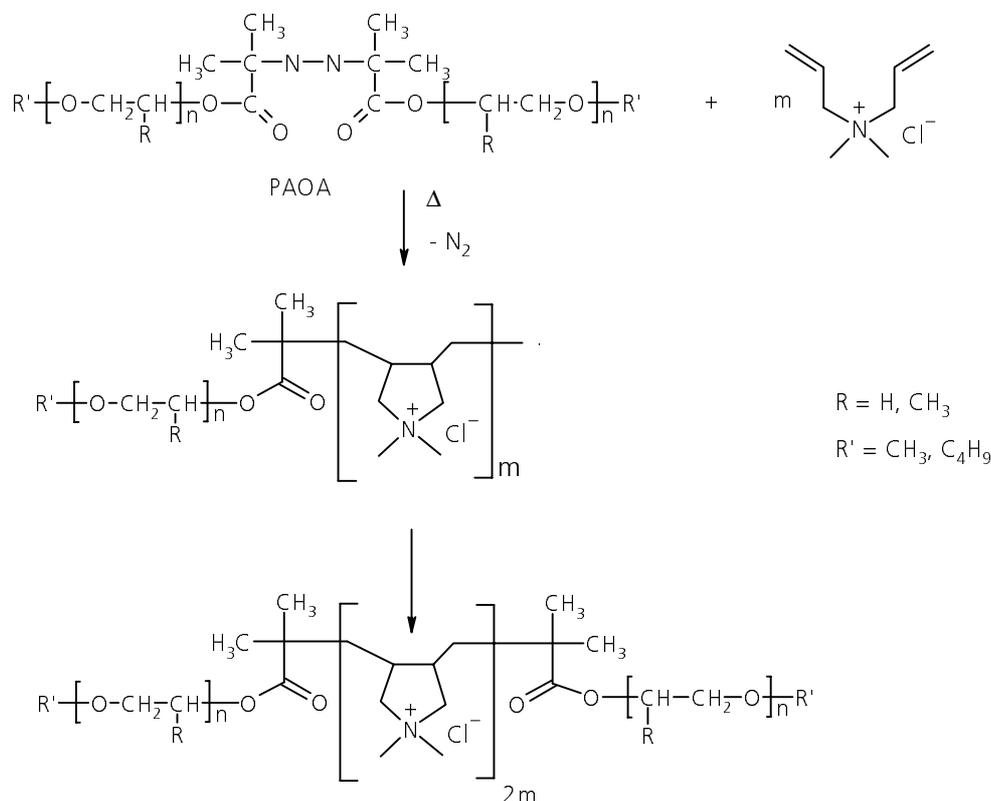


Abb. 11: Abbruchreaktion von zwei Makroradikalen durch Rekombination. Es resultieren Triblock-Copolymere der Form PAO-PDADMAC-PAO

Triblock-Copolymeren der allgemeinen Form ABA (siehe Abb. 11). Dabei steht A für den Polyalkylenoxidblock und B für den Poly-DADMAC-Block. Die ABA Struktur bedeutet also, dass das Blockcopolymer die Struktur PAO-PDADMAC-PAO hat. Diblock-Copolymere der allgemeinen Form AB werden bei Radikalabbruch durch Disproportionierung erhalten. Wenn beide Abbrucharten auftreten, erhält man ein Gemisch aus Di- und Triblock-Copolymeren. Da die Beweglichkeit der Makroradikale aufgrund ihrer Größe sterisch gehindert ist, ist als Nebenreaktion die Desaktivierung der Primärradikale durch Kombination „im Käfig“ besonders bei hohen Initiatorkonzentrationen in Betracht zu ziehen. Es resultiert ein Polyalkylenoxid mit der doppelten Kettenlänge gegenüber dem bei der Synthese der Makroinitiatoren eingesetzten Polyalkylenoxid. Die Abbildungen 11 bis 14 sollen den oben genannten Sachverhalt veranschaulichen.

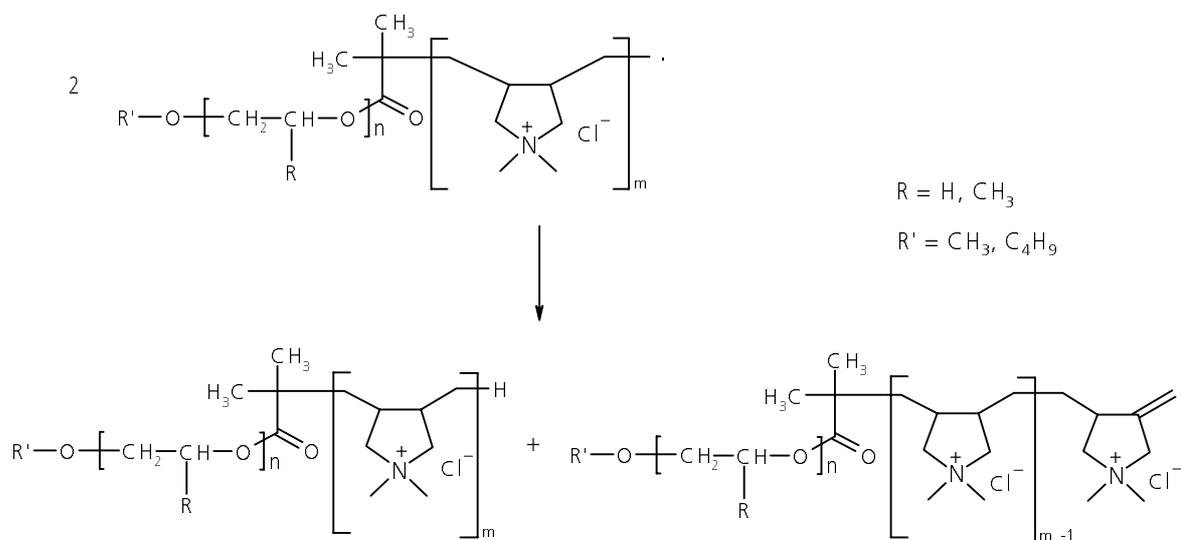


Abb. 12: Abbruchreaktion von zwei Makroradikalen durch Disproportionierung. Es resultierten Diblockcopolymere aus PAO-block-PDADMAC (findet für DADMAC im Allgemeinen nicht statt)

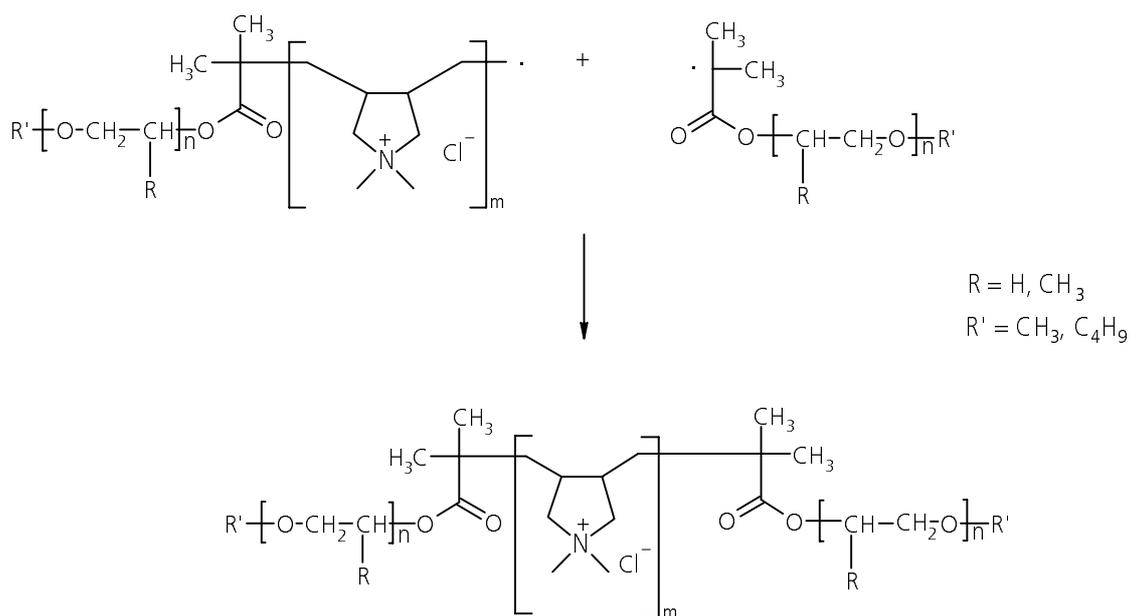


Abb. 13: Makroradikalabbruch durch Primärradikale. Es resultieren Triblockcopolymere der Form PAO-block-PDADMAC-block-PAO

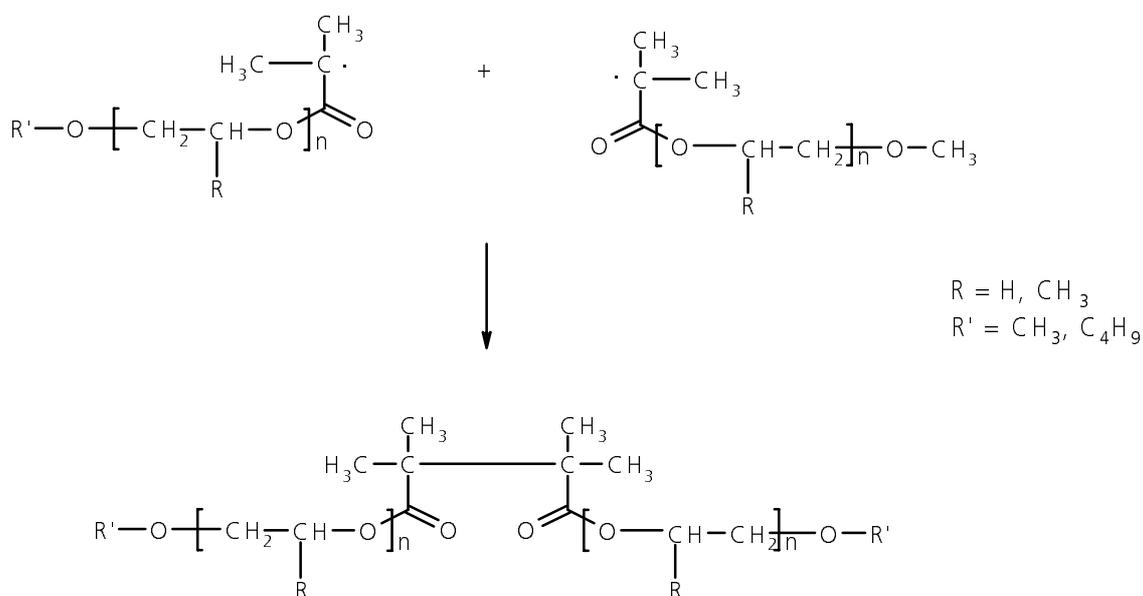


Abb. 14: Abbruch zweier Primärradikale. Es resultiert ein Diester vom Polyalkylenoxidmonomethylether doppelter Masse gegenüber dem bei der Synthese der Makrozooinitiatoren eingesetzten PAOA.

3.1.1.2.1 Bestimmung des Blocklängenverhältnisses

Die Bestimmung des Blocklängenverhältnisses erfolgte durch drei unabhängige Methoden, durch Chloridbestimmung, Elementaranalyse und ¹H NMR-Spektroskopie. Die Chlorid- und Elementaranalyse können zur Bestimmung des Blocklängenverhältnisses herangezogen werden, weil das entsprechende Element nur in einem der beiden Blöcke vorhanden ist. Bei der Elementaranalyse wird der prozentuale Stickstoffanteil im Blockcopolymer ermittelt. Bei der Ermittlung des Blocklängenverhältnisses mittels ¹H NMR wird die Tatsache ausgenutzt, dass jedes Wasserstoffatom der Verbindung ein Signal liefert, dessen Integral seiner molaren Konzentration proportional ist. PAO gibt ein einzelnes scharfes Signal bei 3,6 ppm, das sich relativ exakt integrieren lässt. Der DADMAC-Anteil wird dagegen durch die Integration über das gesamte restliche Spektrum ermittelt. Aufgrund des polymeren Charakters sind die Signale stark verbreitert und nicht mehr einzeln integrierbar. Die für PAO und Poly-DADMAC ermittelten Flächen werden durch die Anzahl der H-Atome der jeweiligen Monomereinheit dividiert und die erhaltenen Werte zueinander ins Verhältnis gesetzt. In Tab.5 sind die Ergebnisse der drei Methoden gegenübergestellt.

Vergleicht man die Ergebnisse der drei o.g. Methoden miteinander, so erkennt man für PAODA eine gute Übereinstimmung. Die Verbindungen PAODA 13...5 stimmen weniger gut überein, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Peakverbreiterung im ^1H NMR bei den kürzerkettigen PAO scheinbar immer gravierender wird, wodurch eine exakte Festlegung der Integrationsgrenzen von PAO erschwert wird.

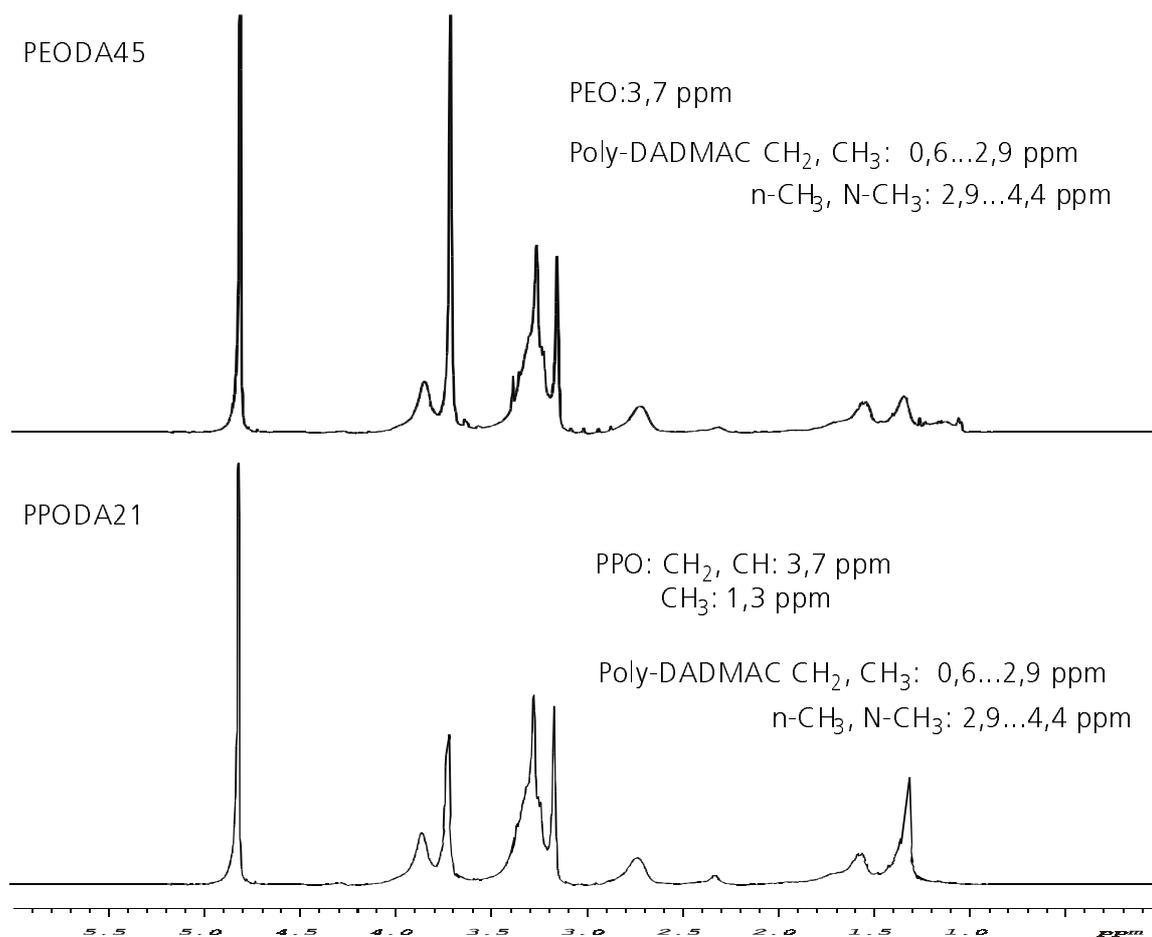


Abb. 15: ^1H NMR-Spektren von PEODA45 und PPODA21 in D_2O

Die Signalverbreiterung mit sinkender Kettenlänge hat ihre Ursache darin, dass bei geringen Blocklängen die einzelnen Monomereinheiten der Blöcke chemisch nicht mehr äquivalent sind. Aus diesem Grund wird die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome geringfügig verändert. PAO gibt ein einzelnes scharfes Signal bei 3,6 ppm, das sich relativ exakt integrieren lässt. Zusätzlich gibt es bei PPO ein Signal bei 1,3 ppm, das

mit dem DADMAC-Signal zusammen fällt. Der DADMAC-Anteil wird durch Integration über das gesamte restliche Spektrum ermittelt, da die Signale aufgrund des polymeren Charakters der Substanzen stark verbreitert und nicht mehr einzeln integrierbar sind (Abb. 15). Daher ist die ^1H NMR Spektroskopie zur Bestimmung der Blocklängenverhältnisse nur bedingt geeignet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse (EA) sind aussagekräftiger, zumal das Polymer gereinigt vorliegt. Aufgrund der ermittelten Molmassen

Tab. 5: Blocklängenverhältnisse durch Elementaranalyse (C,H,N,Cl) und ^1H -NMR-Spektroskopie der PAODA-Blöcke

| PAODA | CHNCl-Elementaranalyse | | ^1H NMR | |
|---------|--|--|-------------------------------|--|
| | Monomereinheiten ^a AO:DADMAC | Blocklängenverhältnis PAO:DAD- MAC:PAO | Monomereinheiten AO:DADMAC | Blocklängenverhältnis PAO:DAD- MAC:PAO |
| PEODA45 | 1,4:1 | 1:1,6:1 | 1,4:1 | 1:1,5:1 |
| PEODA17 | 0,8:1 | 1:2,4:1 | 0,6:1 | 1:3,3:1 |
| PEODA13 | 0,9:1 | 1:2,2:1 | 0,4:1 | 1:5:1 |
| PEODA5 | 0,3:1 | 1:8:1 | 0,2:1 | 1:10:1 |
| PPODA45 | 0,7:1 | 1:3:1 | 0,7:1 | 1:2,8:1 |
| PPODA21 | 0,6:1 | 1:3,2:1 | 0,6:1 | 1:3,6:1 |
| PPODA17 | 0,8:1 | 1:2,6:1 | 0,5:1 | 1:4:1 |
| PPODA6 | 0,3:1 | 1:8:1 | 0,3:1 | 1:8:1 |

a. AO: Alkylenoxid

für die Blockcopolymeren wird angenommen, dass es sich um Triblockcopolymeren der Form Poly[alkylenoxid)-block-(diallyldimethylammoniumchlorid-block-(alkylenoxid)] (PAO-block-DADMAC-block-PAO) handelt (siehe Tab. 5). Zur Vereinfachung der Nomenklatur wurden alle Triblockcopolymeren PAO-block-DADMAC-block-PAO als PAODA bzw. PEODA und PPODA bezeichnet.

3.1.1.2.2 Bestimmung der Molmasse

Zur Molmassenbestimmung wurden die Gelpermeationschromatographie (GPC) und die Membranosmometrie eingesetzt. Mittels Membranosmometrie konnten nur die PAODA45...13 untersucht werden. Die restlichen Blockcopolymere diffundieren wegen ihrer geringen Molmasse durch die Membran. Die gefundenen Molmassen stimmen mit den berechneten Molmassen aus der Elementaranalyse in gut überein. Die Uneinheitlichkeit der Polymere liegt zwischen 1,5 und 1,6. Bei einer ideal radikalischen Polymerisation ergibt sich eine Flory-Schulz-Verteilung der Molmassen. Für den Kombinationsabbruch gilt: $M_w : M_n = 1,5 : 1$. Die erhaltene Uneinheitlichkeiten entsprechen somit nahezu denen einer idealen radikalischen Polymerisation und Abbruch der wachsenden Polymerketten durch Kombination. Bei überwiegendem Rekombinationsabbruch resultieren ABA Triblock-Copolymere (Abb. 11). Das Ziel, Modellblockcopolymere mit einem 1:1 bzw. einem 1:2:1 Blocklängenverhältnis bei Diblöcken bzw. Triblöcken zu erhalten, wurde annähernd erreicht (siehe Tab. 6).

Tab. 6: Berechnete und gefundene Molmassen der PAODA-Blöcke

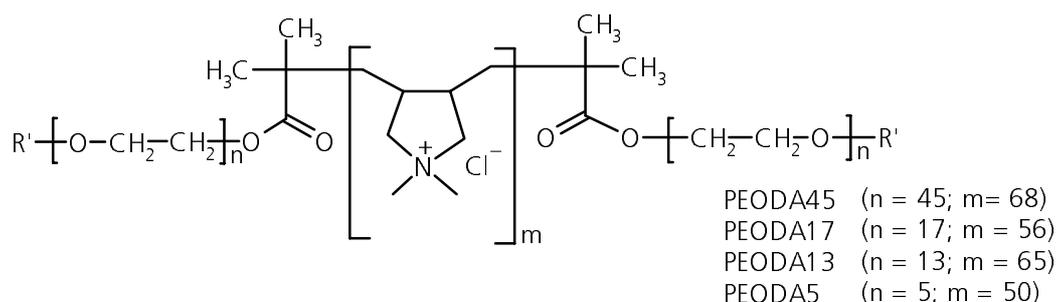
| PAODA | GPC | | | Membranosmometrie | berechnete Werte aus CHN |
|---------|------------------|------------------|-----------|-------------------|--------------------------|
| | M_w (g/mol) | M_n (g/mol) | M_w/M_n | M_n (g/mol) | M_n (g/mol) |
| PEODA45 | 22700 | 18000 | 1,5 | 17000 | 15600 |
| PEODA17 | 15700 | 10000 | 1,6 | 11000 | 8500 |
| PEODA13 | 17400 | 11100 | 1,6 | 11000 | 6000 |
| PEODA5 | 9000 | 5600 | 1,6 | - | 6000 |
| PPODA45 | 38000 | 24000 | 1,6 | 18000 | 24000 |
| PPODA21 | 17500 | 11500 | 1,5 | 11000 | 11500 |
| PPODA17 | 17500 | 11500 | 1,5 | 11000 | 9000 |
| PPODA6 | 8000 | 5500 | 1,5 | - | 7000 |

3.1.1.2.3 Struktur der Blockcopolymeren

Aus den in den Abschnitten 3.1.1.2.1 und 3.1.1.2.2 diskutierten Untersuchungsergebnisse lassen sich eindeutige Aussagen zur Struktur der Blockcopolymeren PAO- und PolyDADMAC-Blöcke ableiten. Mithilfe der Elementaranalyse und NMR war es möglich, aus der Zusammensetzung auf die vermuteten Triblockcopolymeren zu schließen und deren Molmassen zu errechnen, die dann mit den durch GPC und Membranosmometrie ermittelten Molmassen der Blockcopolymeren verglichen werden können. Dies erlaubt den Schluss, dass es sich bei den Modellblockcopolymeren um Triblockcopolymeren der Struktur PAO-block-PDADMAC-block-PAO handelt. Die nahezu idealen Polydispersitäten beweisen, dass ein Primärradikalabbruch nicht in nennenswertem Umfang stattfindet, und dass sich ausschließlich Triblockcopolymeren durch Kombinationsabbruch bilden. Bekannte Nebenreaktionen wie Pfropfung der PAO-Kette oder Übertragungsreaktionen zum Monomer können aufgrund der geringen Polydispersität ausgeschlossen werden. In Abb. 16 sind die bewiesenen Blockstrukturen angegeben.

(Poly(alkylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)) (PAODA)

(Poly(ethylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)-block-Poly(ethylenoxid)) (PEODA)



(Poly(propylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)-block-Poly(propylenoxid)) (PPODA)

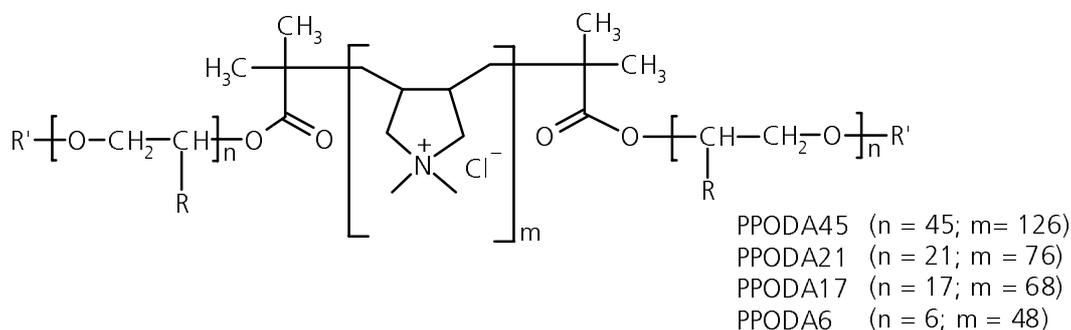


Abb. 16: Bewiesene Modellblockstruktur von Poly(alkylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)-block-Poly(alkylenoxid) PAODA

3.1.1.2.4 Lösungsviskosimetrie

Die relative Viskositätserhöhung einer Flüssigkeit ist proportional dem Volumen der eingebrachten Polymerteilchen und wird durch die spezifische Viskosität beschrieben, die aus den Kapillar-Durchlaufzeiten von Lösung t und Lösungsmittel t_0 bestimmt werden kann. Hierzu wurden die Durchlaufzeiten verschiedener Konzentrationen von Polyelektrolytlösungen gemessen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Meßwerte wurde $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$ gegen die Konzentration c aufgetragen.

Bei der Bestimmung der Lösungsviskosität von Polyelektrolyten ist bekannt, dass Faktoren wie Molmasse, Struktur der Polymerkette, deren Solvation, die Temperatur und die Knäuedichte die Viskosität beeinflussen und auch der Dissoziationsgrad eine wichtige Rolle spielt [116-120]. Wenn sich der Polyelektrolyt im dissoziierten Zustand befindet, ist der Dissoziationsgrad umso größer, je niedriger die Polyelektrolytenkonzentration ist. Es kommt zur Anhäufung von gleichen Ladungen, die sich gegenseitig abstoßen. Das wiederum hat eine starke Knäuelaufweitung zur Folge, die ihrerseits zu einem erheblichen Anstieg der Viskosität führt. So steigt die reduzierte Viskosität η_{sp}/c in Wasser mit fallender Polyelektrolytenkonzentration aufgrund der zunehmenden Dissoziation durch die Verdünnung stark an. Auch bei anderen Charakterisierungsmethoden (Streulichtphotometrie, Osmometrie, Sedimentationsmessungen) führt dieser sogenannte Polyelektrolyteffekt zu erheblichen Komplikationen.

Der Polyelektrolyteffekt lässt sich durch ausreichend hohen Zusatz von anorganischen Salzen, wie z.B. Natriumchlorid, unterdrücken, was darauf beruht, dass die Eigendissoziation der Polyelektrolyte durch Elektrolytzusatz stark zurückgedrängt wird. Polyelektrolyte verhalten sich dann nahezu wie ungeladene Polymere. Dennoch werden durch Salzzugabe nicht alle Probleme bei der Charakterisierung von Polyelektrolyten gelöst. Die konzentrierte Salzlösung bringt selbst schon erhebliche Komplikationen mit sich wie z. B. Korrosion der Messapparaturen. Deshalb ist es zweckmäßig zu klären, bei welcher Salzkonzentration zur Unterdrückung des Polyelektrolyteffekts gearbeitet werden muss.

Zur Unterdrückung des Polyelektrolyteffekts ist eine bestimmte Ionenstärke erforderlich. Da diese von der Struktur des Polyelektrolyten abhängig ist, muss sie jeweils für jedes Polymer gesondert ermittelt werden. In Abb. 17 ist die reduzierte Viskosität verschiedener PEODA17-Konzentrationen in Wasser und bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen aufgetragen.

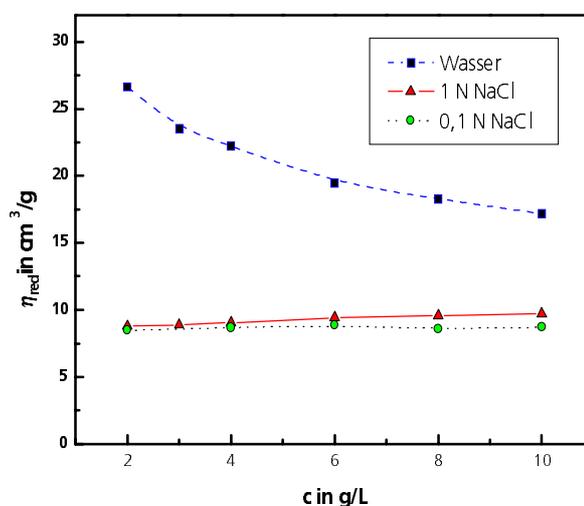


Abb. 17: Reduzierte Viskosität von PEODA17 in Salz und Wasser (T = 303 K)

Im Falle des PEODA17 wurde eine Natriumchloridkonzentration von 0,1 N bis 1 N NaCl verwendet, die zu keiner Fällung des Polyelektrolyten führt und Polyelektrolyteffekt weitgehend unterdrückt (Abb. 17). Analog dazu wurde PPODA im gleichen Salzkonzentrationsbereich untersucht. Dabei wurde das gleiche Verhalten wie bei den PEODA Blöcken beobachtet. Daraufhin wurden alle Charakterisierungen von PAODA in wässriger Lösung bei einer NaCl-Konzentration von 0,1 mol/L durchgeführt. Zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität von verdünnten Polymerlösungen wird die Beziehung von Huggins verwendet [120,121].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c + \dots \quad (2)$$

Tab. 7: Hugginskonstante k_H und Grenzviskositätszahl $[\eta]$ von PAODA45...5

| Substanz | PEODA 45 | PEODA 17 | PEODA 13 | PEODA 5 | PPODA 45 | PPODA 21 | PPODA 17 | PPODA 6 |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| k_H | 0,30 | 0,32 | 0,17 | 0,25 | 0,25 | 0,49 | 0,28 | 0,10 |
| $[\eta]$ in (cm ³ /g) | 12 | 8,3 | 9 | 3,5 | 10 | 12 | 11 | 1,2 |

In Tab. 7 sind die ermittelten Grenzviskositätszahlen und Hugginskonstanten aufgeführt. Sie lassen sich so interpretieren, dass die PAODA Blockcopolymeren in wässriger Lösung offensichtlich molekular gelöst vorliegen, obwohl mithilfe der Lösungsviskosimetrie nur summarische Aussagen bezüglich des Lösungszustandes der Polymere möglich sind [40].

3.1.1.2.5 Bestimmung der Oberflächenspannung

Durch Oberflächenspannungsmessungen kann der Tensidcharakter von Substanzen ermittelt werden. Stoffe weisen einen ausgeprägten Tensidcharakter auf, wenn das Molekül aus hydrophilen und hydrophoben Teilen aufgebaut ist.

Betrachtet man das Blockcopolymer PEODA, so handelt es sich hier nicht um einen typisch tensidischen Vertreter, da der hydrophil-hydrophobe Charakter kaum ausgeprägt ist. Sowohl DADMAC wie auch PEO sind wasserlöslich. In Abb. 18 ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung der PEODA Blockcopolymeren eine Abhängigkeit von der Molmasse der Polymere zeigt. Die längerkettigen Blockcopolymeren senken die Oberflächenspannung bei geringeren Konzentrationen als die kurzkettigen Verbindungen.

Die Oberflächenspannung von PEODA in Wasser zeigt nur eine sehr schwache Abhängigkeit von der Konzentration. Eine kritische Mizellbildungskonzentration ist im untersuchten Konzentrationsbereich nicht beobachtet worden. Dieses Verhalten von DHBC ist in der Literatur mehrfach beschrieben [65,66]. Betrachtet man dagegen PPODA-Polymeren, so handelt es sich hier um amphiphile Blockcopolymeren, bei denen eine kriti-

sche Mizellbildungskonzentration zu beobachten ist. In Abb. 19 ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung der amphiphilen Blockcopolymere eine deutliche Molmassenabhängigkeit bei gleichem Blocklängenverhältnis im Polymer zeigt. Die länger-kettigen Blockcopolymere senken die Oberflächenspannung im Vergleich zu den kürzerkettigen Verbindungen von geringeren Konzentrationen an. Sowohl die DHBC

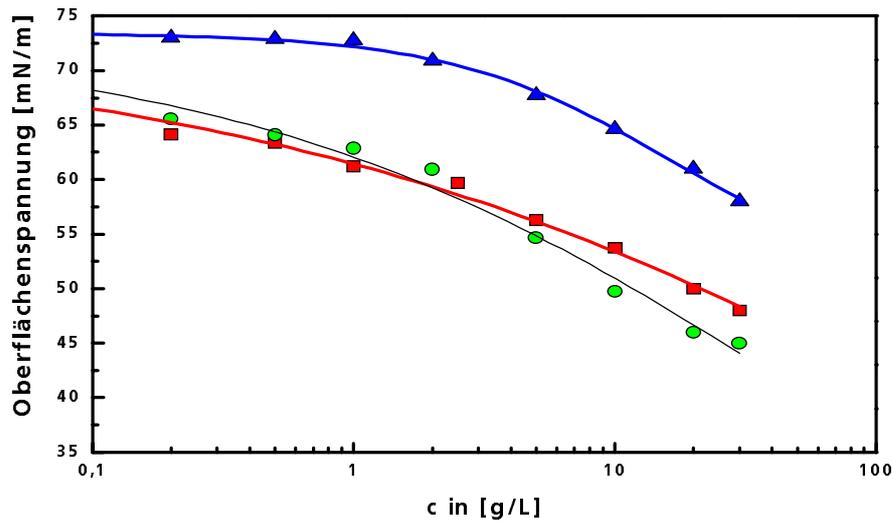


Abb. 18: Oberflächenspannung wässriger Lösungen von PEODA45 ● , PEODA17 ■ und PEODA6 ▲ (T = RT)

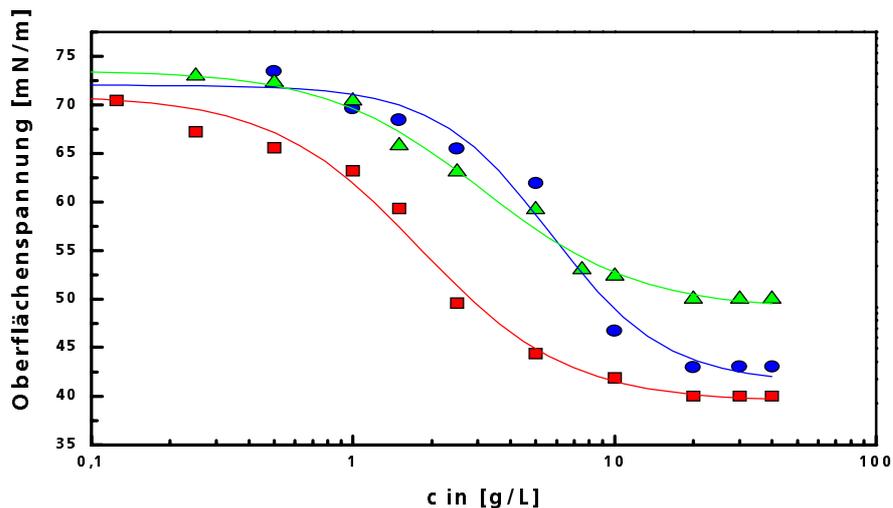


Abb. 19: Oberflächenspannung wässriger Lösungen von PPODA45 ■ , PPODA17 ● und PPODA6 ▲ (T = RT)

als auch die amphiphilen Blockcopolymeren sind oberflächenaktiv, jedoch zeigen nur die PPODA Blockcopolymeren eine kritische Mizellbildungskonzentration. In Abb. 19 und Tab. 8 erkennt man, dass die kritische Mizellbildungskonzentration mit abnehmender Molmasse bei gleichem Blocklängenverhältnis steigt.

Tab. 8: Kritische Mizellbildungskonzentration von PPODA

| | PPODA45 | PPODA21 | PPODA17 | PPODA6 |
|-----------|---------|---------|---------|--------|
| cmc [g/L] | 2,8 | 5,9 | 6,6 | 10,2 |

3.1.1.2.6 Bestimmung des Aggregationsverhaltens mittels dynamischer Lichtstreuung

Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung wurde versucht, Aussagen über das Aggregationsverhalten zu erhalten. Hierzu wurden wässrige Salzlösungen von PAODA45..5 in Konzentrationen von 15 g/L bis 8 g/L untersucht. In diesem Konzentrationsbereich wurde keine signifikante Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius der einzelnen Blockcopolymeren gefunden. Daraus wurde geschlossen, dass die Aggregation im

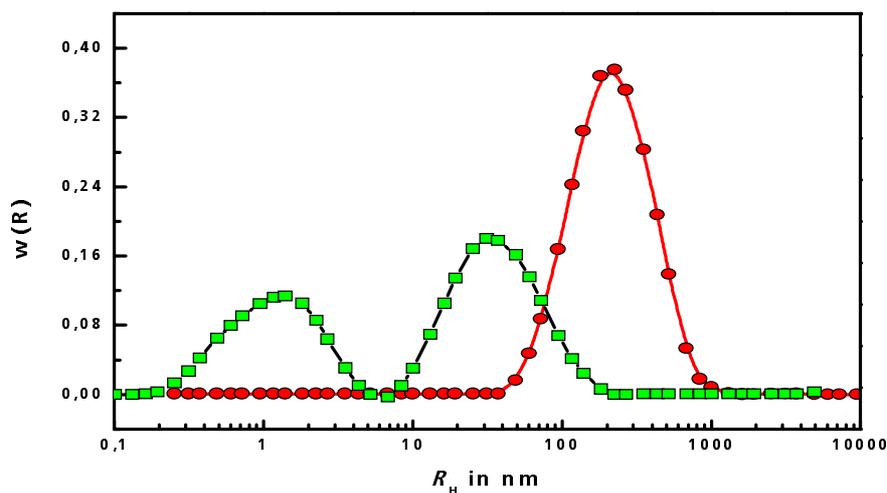


Abb. 20: Normierte hydrodynamische Radien-Verteilung $w(R)$ von PEODA5 \blacksquare , PEODA45 \bullet in 0,1M NaCl

ausgewählten Konzentrationsbereich für das einzelne Blockcopolymer konstant ist. Für die Untersuchungen wurde eine Konzentration von $c = 10 \text{ g/L}$ in einer $0,1 \text{ M NaCl}$ -Lösung festgelegt. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde stets beim Streuwinkel $\theta = 90^\circ$ gemessen. An dieser Stelle soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die erhaltenen Zahlen bzgl. der Aggregatbildung nicht der quantitativen Diskussion, sondern lediglich der Indikation dienen. Sie werden nur zur qualitativen Betrachtung herangezogen. Aus der $^1\text{H NMR}$ ist die stöchiometrische Zusammensetzung der Blockcopolymeren bekannt. Theoretisch kann bezüglich der Konturlänge L der Polymere ($L = N \cdot l$; N : Wiederholungseinheit, l : Bindungslänge) abgeschätzt werden, dass das Polymermolekül im Falle von PEO45 bei vollständiger Streckung eine Konturlänge von $37,5 \text{ nm}$ besitzen würde ($N=150$, $l=0,25 \text{ nm}$). In Anbetracht der Tatsache kann selbst in guten Lösungsmitteln keine vollständige Streckung eines Polymermoleküls erreicht werden. Von daher ist die Bildung von Aggregaten wahrscheinlich. Für die normierten hydrodynamischen Radien-Verteilungen $w(R)$ (Abb. 20, Abb. 21) sind die Flächen integriert und zueinander ins Verhältnis gesetzt worden, um daraus den Aggregatanteil in Lösung bestimmen zu können. In Tab. 9 ist die so erhaltene prozentuale Aggregation angegeben. Bei einer bimodalen Verteilung handelt es um freie Segmentketten und aggregierte Moleküle in Lösung. Aus Tab. 9 ist zu erkennen, dass die Aggregationsneigung mit abnehmender Molmasse und gleichem Blocklängenverhältnis sinkt. Die

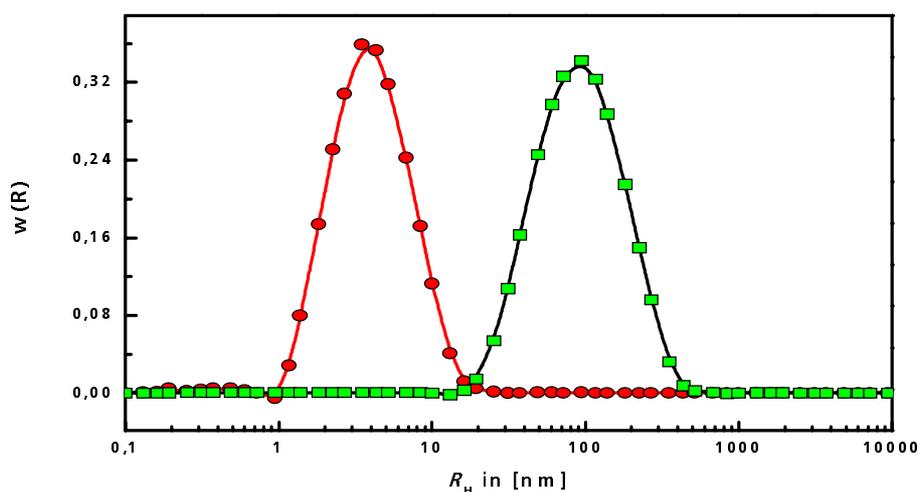


Abb. 21: Normierte hydrodynamische Radien-Verteilung $w(R)$ von PPODA45 \blacksquare , PPODA6 \bullet in $0,1\text{M NaCl}$

betrachteten Aggregate werden aufgrund ihrer geringen Streuintensität als tendenziell labil eingestuft. Es wird angenommen, dass in diesen Aggregaten die Wechselwirkungen nicht stark genug sind, um stabile Überstrukturen zu bilden. Vielmehr dürfte es sich um lose Ansammlungen der Blockcopolymeren handeln, die einer sehr schnellen Austauschdynamik unterliegen, wobei einzelne Moleküle diese Ansammlung verlassen oder ihr beitreten können.

Tab. 9: Aggregationsverhalten von PAODA

| Substanz | PEODA 45 | PEODA 17 | | PEODA 13 | | PEODA 5 | | PPODA 45 | PPODA 21 | PPODA 17 | | PPODA 6 |
|--|-------------|-------------|----|-------------|----|------------|----|-------------|-------------|-------------|----|------------|
| R_H in nm (aus mono- oder bimodaler Verteilung) | 200 | 2 | 79 | 4 | 57 | 2 | 40 | 92 | 74 | 4 | 44 | 4 |
| Aggregat- bildung in % | 100 | 98 | | 94 | | 60 | | 100 | 100 | 92 | | 0 |

3.1.1.2.7 Zusammenfassende Betrachtung zum Aggregations- und Lösungsverhalten

Die Ausführungen der letzten Abschnitte ergeben ein recht interessantes Bild bezüglich des Aggregationsverhaltens der PAODA. Die Ergebnisse der Lösungsviskosimetrie lassen den Schluss zu, dass die PEODA- und PPODA-Blockcopolymeren molekular gelöst vorliegen und dass die Polymerladungen vollständig durch den niedermolekularen Elektrolyten abgeschirmt werden. Mit zunehmender Molmasse bei gleichem Blocklängenverhältnis ist ein verstärktes Aggregationsverhalten zu beobachten. Der hydrophobe Charakter der PPODA-Blockcopolymeren in der Polymerkette unterstützt und stabilisiert die Bildung kompakter Aggregate, was mit einem Absinken der Knäueldimension verbunden ist. Wasser kann nicht oder nur begrenzt in diese Aggregate eindringen. Die Makromoleküle bilden Mikrodömänen aus einem hydrophoben Kern, der von einer hydrophilen Hülle umgeben ist. Die hydrophile Hülle wird aus den ionischen Gruppen gebildet und hält das Polymer in Lösung. Beim PEODA-Blockcopolymer scheint der Kern aus einem PEO und die Hülle aus dem ionischen Blockanteil zu bestehen.

3.1.2 Synthese von Blockcopolymeren mit Precursoren aus Poly(vinylbenzylchlorid)

Ausgehend von der Tatsache, dass die SFRP-Methode nach dem kontrollierten Mechanismus abläuft, wurde sie angewendet, um gezielt Blockcopolymer herzustellen.

3.1.2.1 Synthese von TEMPO-terminiertem Poly(vinylbenzylchlorid)

Die kontrollierte radikalische Polymerisation mit N-Oxylen als Terminatoren ist eine oft genutzte Methode zur Synthese von Blockcopolymeren [97, 122-124]. Die Polymerisation des ersten Monomers mit einem geeigneten Initiator-Terminator-System wird nach Erreichen der gewünschten Kettenlänge in der Regel durch Absenken der Temperatur abgebrochen und dann das N-Oxyl-terminierte Polymer isoliert und gereinigt. Anschließend wird dieses Polymer als Makroinitiator zur Polymerisation eines zweiten Monomer verwendet. Die bislang meistens eingesetzten N-Oxyle, z. B. das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO), erfordern relativ hohe Reaktionstemperaturen von 125 bis 140 °C. Deshalb werden diese Polymerisationen meist in Masse ausgeführt. Neuerdings wurden jedoch auch N-Oxyle bekannt, die bei tieferen Temperaturen verwendet werden können. Ein Beispiel ist das N-*tert*-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl (TBUNO) [111]. Mit diesem Terminator sind auch Polymerisationen unter 100 °C möglich. Dadurch kann das Spektrum der hier einsetzbaren Monomere erweitert und kann die Reaktion auch in geeigneten Lösungsmitteln durchgeführt werden. In den folgenden Abschnitten wird zunächst für eine bisher nicht bekannte Reaktion die Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren aus Vinylbenzylchlorid (VBC) und Polyethylenoxidmonomethylether (PEO) durch Umsetzung eines N-Oxyl terminierten Poly-VBC mit PEO beschrieben. Die Synthese des Poly-VBC-Precursors erfolgte sowohl mit TEMPO als auch mit TBUNO als Terminatoren. Durch Funktionalisierung des Poly-VBC-Blocks mit Trimethylamin werden anschließend doppelhydrophile Blockcopolymer, die einen kationischen Block mit quarternären Ammoniumgruppen enthalten, gewonnen. Weiterhin werden amphiphile Blockcopolymer mit teilweise verzweigter Struktur durch Polymerisation des Makromonomeren Poly(ethylenoxidmonomethylether)methacrylat (PEOM) mit N-Oxyl terminierten Poly-VBC hergestellt. Hier kam die übliche Verfahrensweise der Blockcopolymer-synthese zur Anwendung. Der Poly-VBC-Block

dieser Blockcopolymeren wurde mit Triiodphenol funktionalisiert. Der hier gewählte Weg, über einen reaktiven Precursor letztendlich zu ionisch modifizierten Blockcopolymeren zu gelangen, bietet folgende Vorteile:

- Die Funktionalisierung des reaktiven Blocks kann zu unterschiedlichen Produkten mit gleichen Blocklängen und gleichen Blocklängenverhältnissen geführt werden und ermöglicht so präzise Eigenschaftsvergleiche.
- Die molekularen Parameter von Homopolymer und Blockcopolymerprecursoren sind in der Regel einfacher und genauer bestimmbar als die der funktionalisierten Produkte. Die numerischen Werte der Polymerisationsgrade können jedoch in einfacher Weise übernommen werden.

In Anlehnung an die Literatur [97,122-124] wurde ein kommerzielles gereinigtes Isomeregemisch des VBC (45 % para-, 55 % meta-Isomer) zur Polymerisation eingesetzt. Als Initiator wurde Dibenzylperoxid (BPO) verwendet.

In Tab. 10 sind die Versuchsparameter zur Polymerisation von VBC-Isomeregemischen zusammengefasst. Es wurde mit einem Verhältnis TEMPO:BPO 1,5:1 gearbeitet [122-124]. Bei mittlerer BPO-Konzentration erreicht man nach 4 h Polymerisationszeit einen Umsatz von 50 %. Mit 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 [125]. Bis zu Umsätzen von maximal 72 % ist keine Abhängigkeit der Polydispersität von der Polymerisationszeit festzustellen. Sie liegt zwischen 1,1 und 1,4. Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt, d.h. das Polymer wurde in Methanol gefällt, anschließend in Chloroform umgefällt und im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstante getrocknet. Die Molmassen wurden durch GPC in THF über Polystyrolstandards ermittelt.

Tab. 10: VBC-Substanzpolymerisation mit TEMPO bei 132 °C

| Produkt | c_{BPO} (mol/L) | t (min) | Umsatz (%) ^a | M_n (g/mol) | M_w (g/mol) | M_w/M_n ^b | P_n |
|-------------------------|-----------------------------|---------|----------------------------|------------------|------------------|------------------------|-------|
| Poly(VBC23- (TEMPO)) | 0,124 | 580 | 42 | 3600 | 4300 | 1,2 | 23 |
| Poly(VBC32- (TEMPO)) | 0,160 | 970 | 58 | 4900 | 5800 | 1,2 | 32 |
| Poly(VBC62- (TEMPO)) | 0,056 | 240 | 55 | 9500 | 12300 | 1,3 | 62 |
| Poly(VBC92- (TEMPO)) | 0,024 | 180 | 50 | 14000 | 19600 | 1,4 | 92 |

a. gravimetrisch

b. bestimmt über THF-GPC (PS-Eichung)

Abb. 22 zeigt die GPC-Eluogramme zweier Polymerproben. Die hohe Einheitlichkeit ist gut zu erkennen.

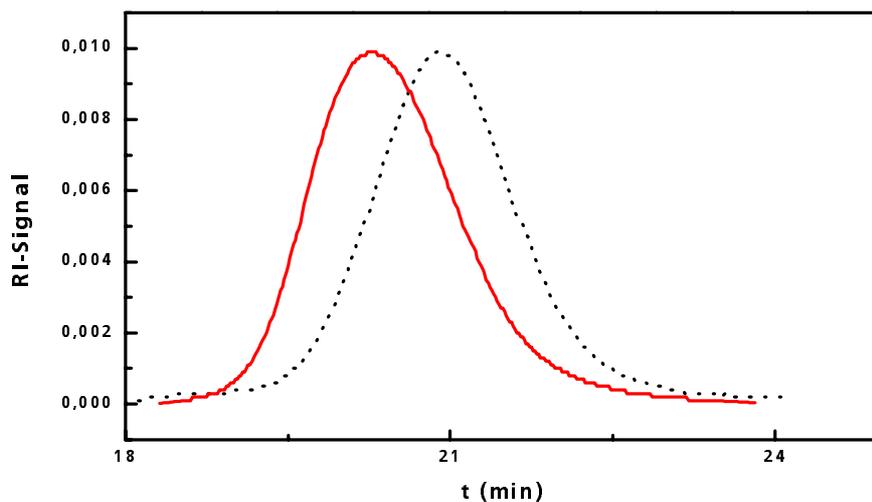


Abb. 22: GPC-Eluogramme von PVBC-Polymeren, PVBC23-TEMPO ----, Polymer PVBC32 — in THF (aus Tab .10)

3.1.2.2 Synthese von TBUNO-terminiertem Poly(vinylbenzylchlorid)

Als weitere Variante der SFRP-Technik wurde der Terminator *N-tert*-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl (TBUNO) [111] für das Monomer VBC eingesetzt. In Analogie zur Substanzpolymerisation des Systems BPO/TEMPO wurde versucht, VBC in Lösung kontrolliert zu polymerisieren. Die Initiierung erfolgte durch Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V70 WAKO), das aufgrund der schnellen Zerfallsgeschwindigkeit für die Polymerisation mit N-Oxylen gut geeignet ist. Die Polymerisation erfolgte in Toluol bei 92 °C unter Variation der Starterkonzentration bei gleichbleibendem Terminator/Starter-Verhältnis von 1,5:1 mit Argon als Schutzgas (Abb. 23). Die Polymerisierung und Reinigung des TBUNO terminierten Poly-VBC (Poly-VBC(TBUNO)) erfolgte durch Umfällen aus Chloroform in Methanol. Die erwartete lineare Zunahme des Umsatzes mit der Zeit wurde experimentell näherungsweise bestätigt (Abb. 24).

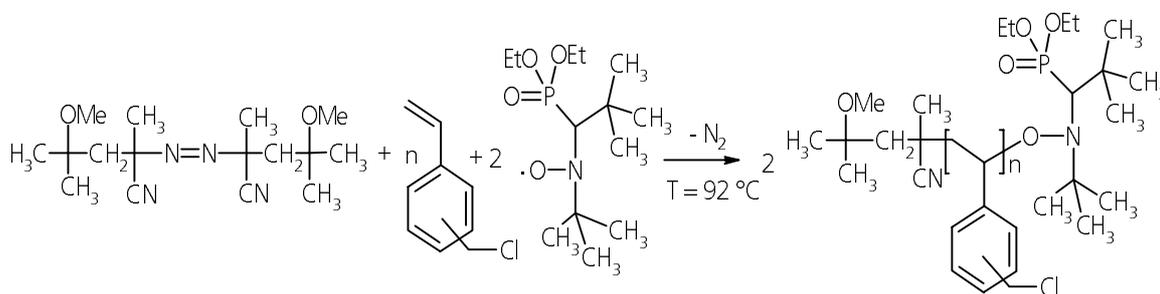


Abb. 23: Kontrolliert radikalische Polymerisation von VBC mit V70/TBUNO in Toluol

Bei Umsätzen bis 75 % war keine Abhängigkeit der Polydispersität von der Polymerisationszeit festzustellen. Sie liegt zwischen 1,2 und 1,3 (siehe Tab. 11).

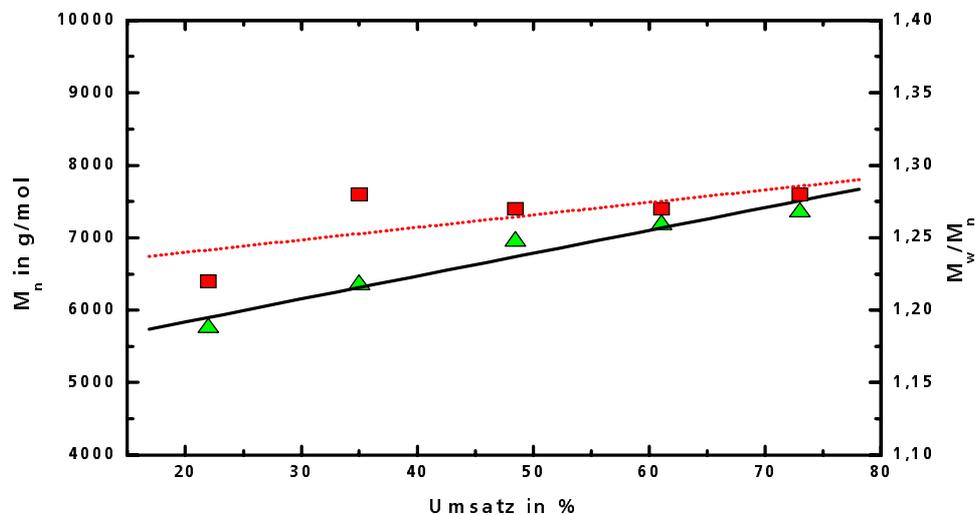


Abb. 24: Polymerisation von VBC mit V70/TBUNO in Toluol M_w/M_n ■
 M_n ▲ [VBC] = 0,33 mol/L

Tab. 11: Polymerisation von VBC in Toluol bei $T = 92\text{ °C}$

| Probe | Zeit in min | M_w (g/mol) | M_w/M_n |
|-------|-------------|---------------|-----------|
| 1 | 60 | 6040 | 1,2 |
| 2 | 180 | 7180 | 1,2 |
| 3 | 300 | 8140 | 1,3 |
| 4 | 420 | 8810 | 1,3 |
| 5 | 540 | 9130 | 1,3 |
| 6 | 675 | 9410 | 1,3 |

Tab. 12: VBC-Polymerisation mit TBUNO in Toluol bei $T = 92\text{ °C}$

| Produkt | c_{V70} (mmol/L) | t (min) | Umsatz (%) | M_w (g/mol) | M_n (g/mol) | M_w/M_n | P_n |
|--------------------|--------------------|---------|------------|---------------|---------------|-----------|-------|
| Poly(VBC62(TBUNO)) | 3,8 | 480 | 64 | 12300 | 9500 | 1,3 | 62 |
| Poly(VBC45(TBUNO)) | 3,8 | 360 | 46 | 8900 | 6800 | 1,3 | 45 |
| Poly(VBC48(TBUNO)) | 3,8 | 380 | 52 | 9600 | 7300 | 1,3 | 48 |
| Poly(VBC20(TBUNO)) | 8 | 360 | 50 | 3700 | 3000 | 1,2 | 20 |
| Poly(VBC15(TBUNO)) | 4,2 | 570 | 75 | 2300 | 2500 | 1,1 | 15 |

In Tab. 12 sind die Versuchsparameter zur Polymerisation von VBC-Isomergemischen zusammengefasst. Es wurde mit einem Verhältnis TBUNO:V70 1,5:1 gearbeitet. Die Molmassen wurden durch GPC in THF über Polystyrolstandards ermittelt.

3.1.2.3 Synthese von Poly[(vinylbenzylchlorid)-block-(polyethylenoxid)]

Die Synthese von Blockcopolymeren Poly(VBC-block-PEO), die Poly-VBC und PEO-Blöcke enthalten, erfolgte auf einem bisher in der Literatur nicht beschriebenen Weg durch Reaktion von TEMPO-terminiertem Poly-VBC und Polyethylenoxidmonomethylether (PEO) (Abb.25). Durch den Einsatz gut charakterisierter Ausgangspolymere sind auch präzise Angaben zu den Blocklängenverhältnissen der Reaktionsprodukte möglich. Es ist bekannt, dass TEMPO während der kontrolliert radikalischen Polymerisation Wasserstoffatome abstrahieren kann [125,127]. Diese Beobachtung wurde genutzt, um neue Blockstrukturen herzustellen. Hierzu wurde der Makroinitiator mit der TEMPO-Endgruppe mit Polyethylenoxidmonomethylether umgesetzt. Die Reaktion erfolgte bei 135 °C in Anisol. Es wurden die Precursor Poly(VBC92(TEMPO)) ($P_n \sim 92$) bis Poly(VBC23(TEMPO)) ($P_n \sim 23$) (Tab. 10) mit PEO der mittleren Polymerisationsgrade 115, 45, 17 und 5 umgesetzt (Tab. 13).

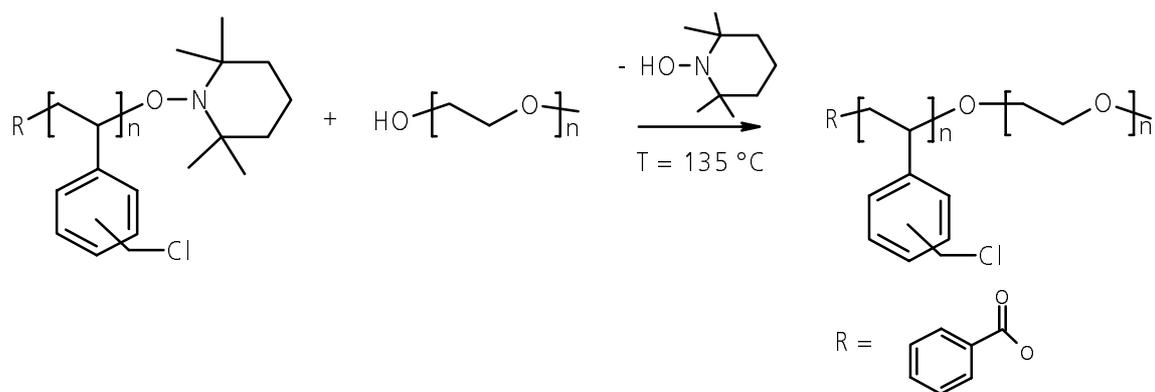


Abb. 25: Umsetzung von PEO mit Poly(VBC(TEMPO))

Die Variation der Reaktionszeiten ergab, dass nach 48 h die Umsetzung komplett ist. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch Ausfällen in Methanol und Umfällen in Chloroform. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Die anschließende Charakterisierung erfolgte über NMR und GPC. Es ist möglich, erst den Precursor mittels

Gelpermeationschromatographie zu charakterisieren. Dabei werden die Molmassen bzw. deren Verteilung über Polystyrolstandardkalibrierung bestimmt, um dann das Molverhältnis der Copolymerzusammensetzung aus den ^1H NMR-Daten zu bestimmen (Abb. 26, Abb. 29 und Tab. 13). Es zeigt sich, dass es sich in allen Fällen um ein annähernd äquimolares Verhältnis zwischen den Blockcopolymer-Komponenten handelt. Auch bei der Umsetzung mit 100-fachem Überschuss an PEO stellt man angenähert stöchiometrische Verhältnisse fest. Ein theoretisches Molverhältnis von 1:69 würde einem 100-fachen Überschuss von PEO entsprechen. In diesem Fall ergibt sich ein annähernd stöchiometrisches Molverhältnis für einen Poly-VBC62-Block und einen PEO43-Block mit dem Polymerisationsgrad 43 von 1:0,73. Unklar ist, wie die Verknüpfung von Poly(VBC(TEMPO)) und PEO erfolgt. Eine Reaktion der Chlormethylgruppe ist aufgrund der Ergebnisse der Versuche mit großem Überschuss an PEO unwahrscheinlich. Im ^1H NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass das Poly-VBC62-b-PEO43 eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist (Abb. 26). Es stellt sich die Frage, ob die Bindung des PEO über die Chlormethylgruppe oder über die TEMPO-Gruppe erfolgt. Im Spektrum des Poly-VBC62 wird die TEMPO-Gruppe bei 18 bis 36 ppm identifiziert (Abb. 27). Im ^{13}C NMR Spektrum des Poly(VBC62-b-PEO43) (Abb. 28) sieht man die Signale für die TEMPO-Gruppe bei 18 bis 36 ppm (vgl. Abb. 27) nicht mehr. Des Weiteren ist im ^{13}C NMR Spektrum kein Signal bei 63 ppm zu erkennen, welches für eine Kopplung über die Chlormethylgruppe sprechen würde (Abb. 27). Dies scheint ein Indiz dafür zu sein, dass die TEMPO-Gruppe entfernt wird.

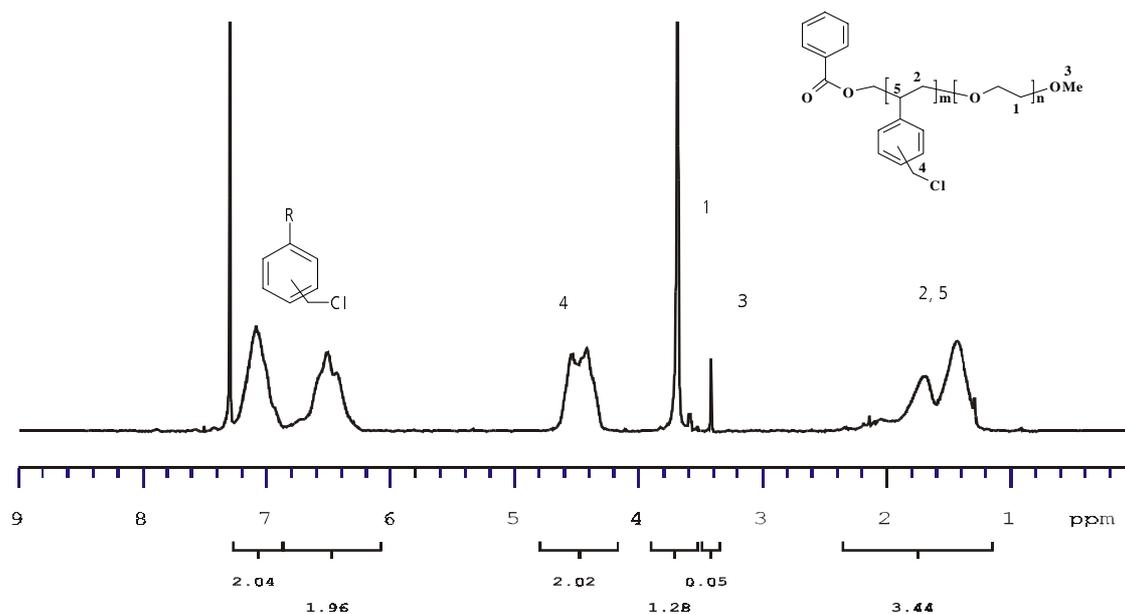


Abb. 26: ^1H NMR von Poly(VBC62-b-PEO43) in CDCl_3

Zur Klärung der Frage, ob die Chlormethylgruppe an der Umsetzung mit PEO tatsächlich nicht beteiligt ist, wurde folgender Modellversuch unternommen. Poly(VBC-TEMPO) wurde zunächst quantitativ mit Diethylamin umgesetzt. Der quantitative Umsatz wurde durch ^1H NMR überprüft. Das so gewonnene, immer noch TEMPO terminierte Poly(vinylbenzyl)diethylamin wurde unter gleichen Bedingungen wie bisher mit PEO um-

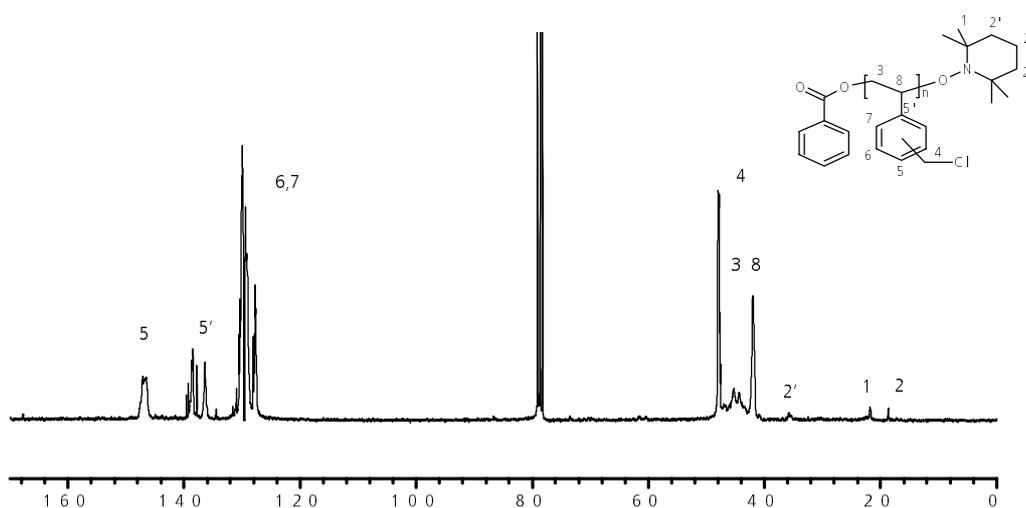


Abb. 27: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(VBC62) in CDCl_3

gesetzt. Aus dem NMR-Spektrum des Produktes PVBC62-b-PEO17 (Abb. 26) ergibt sich ein Verhältnis der Blöcke von 1:0,73. Wahrscheinlich findet die Reaktion tatsächlich durch Substitution der TEMPO-Gruppe statt. Zur Aufklärung des Mechanismus sind weitere Arbeiten erforderlich, die jedoch nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit erfolgen konnten.

Tab. 13: Blocklängenverhältnis von Poly(VBC-b-PEO) mittels ^1H NMR Spektroskopie und Molmassebestimmung mittels GPC in THF

| Precursor Poly(VBC- (TEMPO)) (P_n) | PEO (P_n) | Produkt | ^1H NMR | | M_n (g/mol) berechnet für 1:1 Verhältnis | GPC | | |
|---|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|------------------|------------------|-----------|
| | | | Block- verhältnis (gemessen) | Block- verhältnis (1:1) | | M_n (g/mol) | M_w (g/mol) | M_w/M_n |
| 92 | 43 | PVBC92-b- PEO43 | 1:0,45 | 1:0,47 | 15800 | 15700 | 23000 | 1,4 |
| 62 | 113 | PVBC62-b- PEO113 | 1:2,1 | 1:1,9 | 14200 | 12300 | 16000 | 1,3 |
| 62 | 43 | PVBC62-b- PEO43 | 1:0,73 | 1:,69 | 11200 | 10100 | 13200 | 1,3 |
| 62 | 17 | PVBC62-b- PEO17 | 1:0,33 | 1:0,28 | 10200 | 11600 | 15200 | 1,3 |
| 23 | 43 | PVBC23-b- PEO43 | 1:1,8 | 1:1,9 | 5300 | 4300 | 5400 | 1,3 |
| 23 | 17 | PVBC23-b- PEO17 | 1:0,71 | 1:0,73 | 4200 | 4000 | 4700 | 1,2 |
| 23 | 5 | PVBC23-b- PEO5 | 1:0,15 | 1:0,09 | 3700 | 3800 | 4600 | 1,2 |

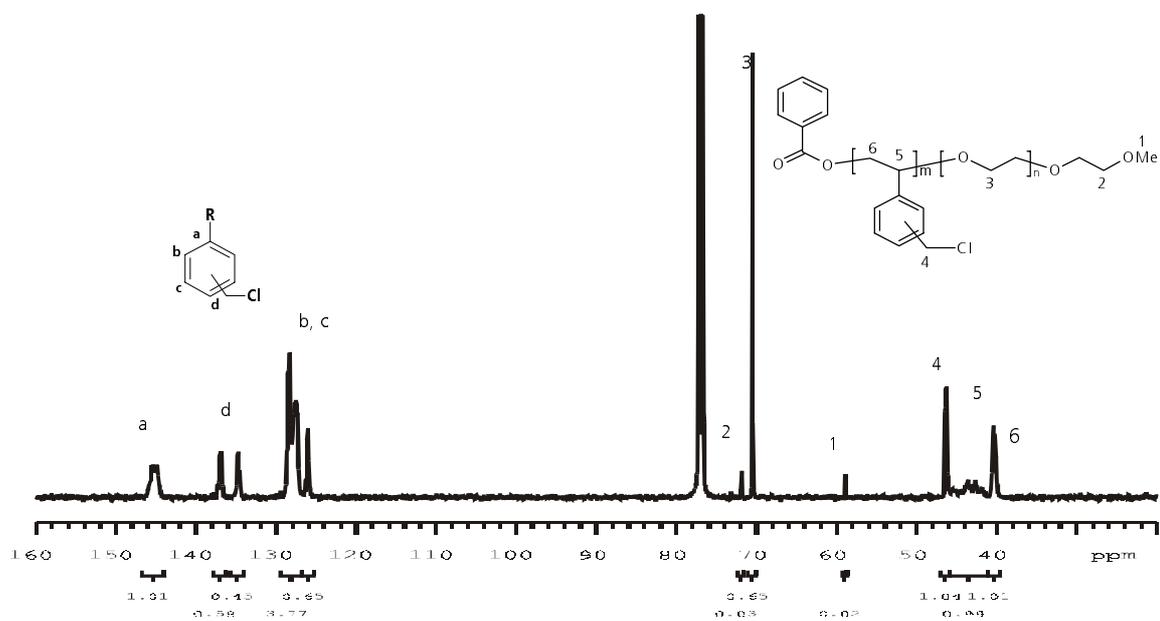


Abb. 28: ¹³C NMR von Poly(VBC62-b-PEO17) in CDCl₃

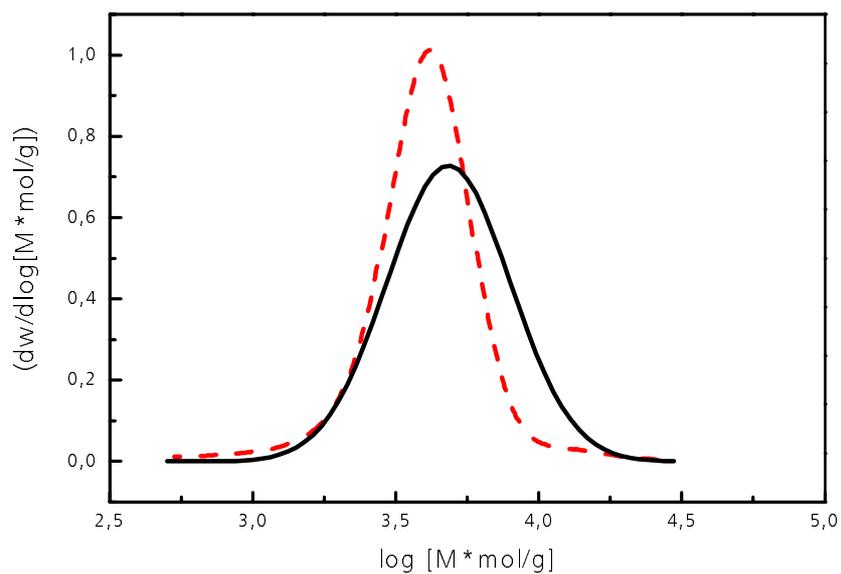


Abb. 29: Molmassenbestimmung mittels GPC PVBC23(TEMPO) — PVBC23-b-PEO45 — in THF

3.1.2.4 Synthese von Blockcopolymeren durch Polymerisation von Poly(VBC(TBUNO))

Ein neuer Typ amphiphiler Blockcopolymerer wurde durch Polymerisation des Makromonomeren Poly(ethylenoxidmonomethylether)methacrylat (PEOM) (6 CH₂-CH₂-O-Einheiten) mit N-Oxyl terminiertem Poly-VBC synthetisiert. Man erhält Polymere, die einen reaktiven, hydrophoben linearen Block und einen hydrophilen verzweigten Block enthalten Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) (Abb. 30).

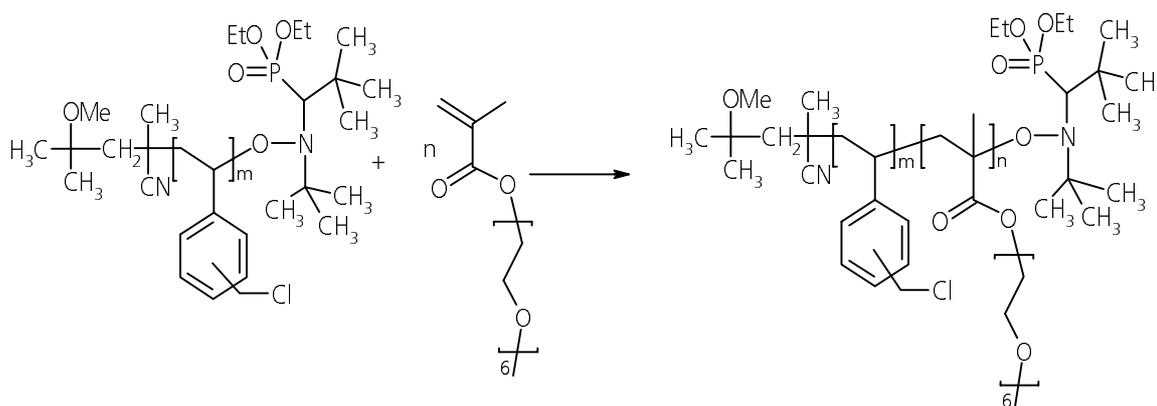


Abb. 30: Polymerisation von PEOM mit Poly(VBC(TBUNO)) in Toluol

Durch Funktionalisierung des Poly-VBC-Blocks sind wiederum Strukturvariationen möglich. Ein Beispiel wird im Abschnitt 3.1.2.6 beschrieben. Für die Polymerisation wurde Poly(VBC45-TBUNO) eingesetzt. Die Reaktion erfolgte in Toluol bei 92 °C in 0,01 molarer Monomerlösung. Die Molmasse nimmt erwartungsgemäß mit der Zeit bzw. dem Umsatz zu (Tab. 14). Die Charakterisierung der Blockcopolymerer wurde wie im Abschnitt 3.1.2.4 beschrieben durchgeführt (Tab. 15)

Tab. 14: Polymerisation von PEOM mit Poly(VBC45(TBUNO)) in Toluol

| Zeit in min | GPC (in THF mit Polystyrolstandards) | | |
|-------------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| | M _w (g/mol) | M _n (g/mol) | M _w /M _n |
| 0 | 6900 | 5700 | 1,2 |
| 60 | 13000 | 10000 | 1,3 |
| 120 | 20500 | 15700 | 1,3 |
| 180 | 27000 | 20700 | 1,3 |

Tab. 15: Blocklängenverhältnis von Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) mittels ^1H NMR Spektroskopie und Molmassebestimmung mittels GPC in THF (Polystyrolkalibrierung)

| Precursor Poly(VBC- (TBUNO)) P_n | Produkt | Blocklängen- verhältnis mittels ^1H NMR | GPC | | |
|---|----------------------------------|--|------------------|------------------|-----------|
| | | | M_w (g/mol) | M_n (g/mol) | M_w/M_n |
| 62 | Poly(VBC62-b- PEOM120(TBUNO)) | 1:1,9 | 60000 | 40400 | 1,5 |
| 62 | Poly(VBC62-b- PEOM48(TBUNO)) | 1:0,8 | 20000 | 15500 | 1,3 |
| 45 | Poly(VBC45-b- PEOM47(TBUNO)) | 1:1,1 | 27000 | 21000 | 1,3 |
| 45 | Poly(VBC45-b- PEOM60(TBUNO)) | 1:1,3 | 34800 | 25000 | 1,4 |
| 20 | Poly(VBC20-b- PEOM45(TBUNO)) | 1:2,3 | 21500 | 16000 | 1,3 |

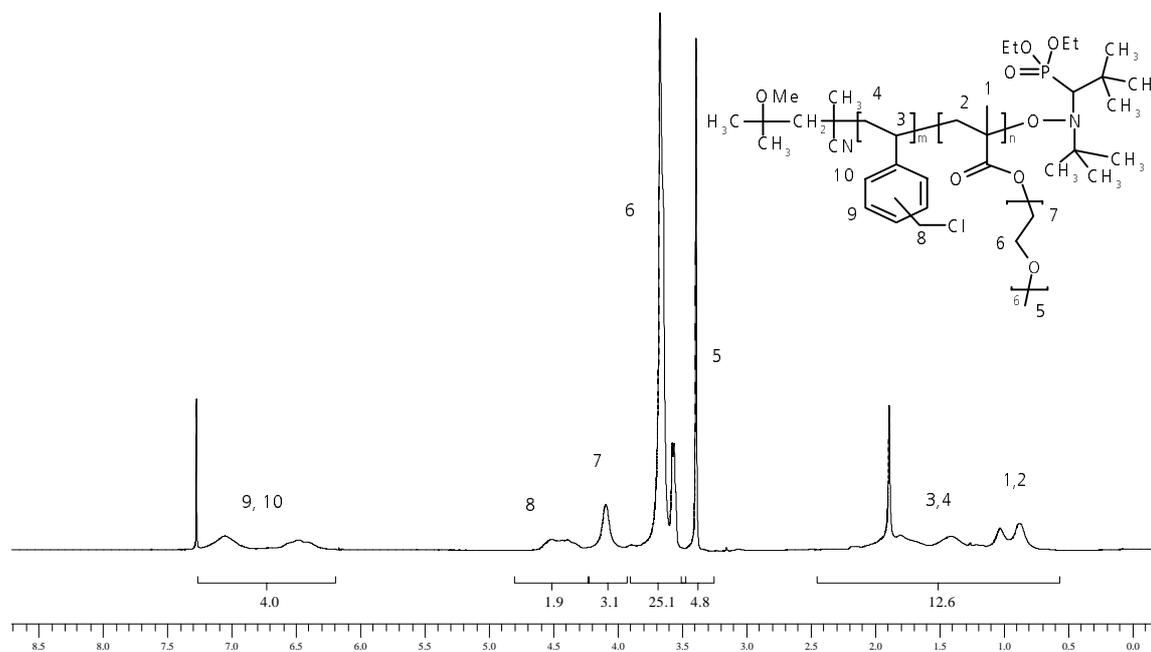


Abb. 31: ^1H NMR von Poly(VBC45-b-PEOM54(TBUNO)) in CDCl_3

3.1.2.5 Synthese doppelhydrophiler Blockcopolymerer durch Funktionalisierung von Poly(VBC-block-PEO)

Die Umsetzung von Poly-VBC mit Trimethylamin verläuft in wässriger Lösung schnell und quantitativ [97,122]. Diese Funktionalisierung zu polymeren quaternären Ammoniumstrukturen lässt sich auf Poly(VBC-b-PEO) übertragen. Man erhält doppelhydrophile Blockcopolymerer Poly[(N-vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid)-block-Poly(ethylenoxid)] (Poly(VBTMA-b-PEO)) (Abb.32). Die Blockcopolymerer wurden durch Ultrafiltration gereinigt und anschließend durch Gefriertrocknung isoliert. Eine Zusammenstellung der synthetisierten Produkte enthält Tab. 16.

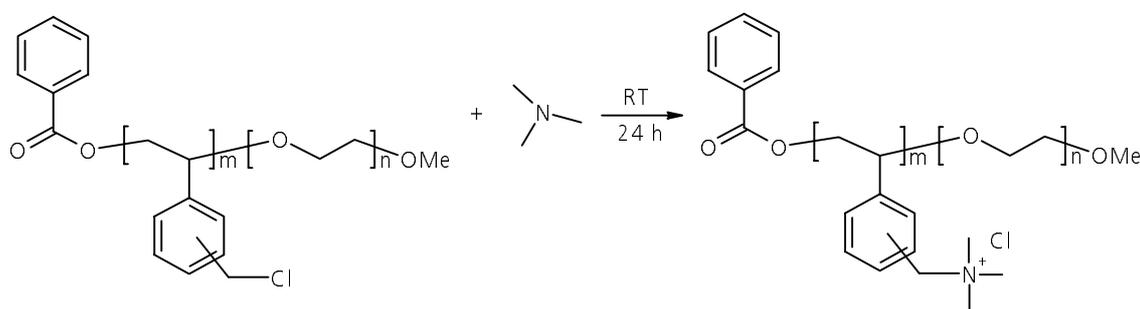


Abb. 32: Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren am Beispiel von PVBC-b-PEO

Tab. 16: Derivatisierung von Poly(VBC-b-PEO) mit Trimethylamin und Dimethylglycinethylester

| Produkt | quarternisierte Produkte mit Trimethylamin | Polycarbobetain umgesetzt mit Dimethylglycinester | Umsatz |
|-----------------|--|---|--------|
| PVBC62-b-PEO113 | PVBTMA62-b-PEO113 | | quant. |
| PVBC62-b-PEO43 | PVBTMA62-b-PEO43 | | quant. |
| PVBC62-b-PEO17 | PVBTMA62-b-PEO17 | PVBDMGS62-b-PEO17 | quant. |
| PVBC23-b-PEO43 | PVBTMA23-b-PEO43 | | quant. |
| PVBC23-b-PEO17 | PVBTMA62-b-PEO43 | | quant. |
| PVBC23-b-PEO5 | PVBTMA23-b-PEO5 | | quant. |

Abb. 34 zeigt das ^1H NMR Spektrum für das Quarternierungsprodukt von Poly(VBTMA62-b-PEO17). Die Integrale der CH_3 -Gruppen in Nachbarschaft zum quarternären Stickstoff (2,5-3 ppm) stehen im richtigen Verhältnis (9:4) zu den aromatischen Protonen (6,4-7,8 ppm) und PEO (3,5-3,7 ppm). Bei Reaktion von Poly(VBC-PEO) mit Dimethylglycinethylester (DMGEE) in Suspension (Wasser) wird ein kationischer Ester gebildet. Die anschließende basische Verseifung der Estergruppierung führt zu einem Polycarbobetain Poly(vinylbenzyl dimethylglycinsäure)-block-(polyethylenoxid) (PVB-DMGS-b-PEO) (Abb.33). Die Umsetzung erfolgt quantitativ, der Umsetzungsgrad des ersten Reaktionsschrittes ist über die Integrale des ^1H NMR-Spektrums (Abb. 35) berechenbar. Er lag bei 100 %.

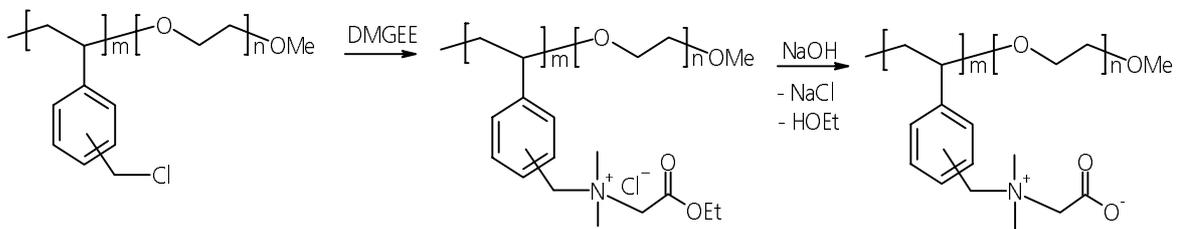


Abb. 33: Umsetzung von Poly(VBC62-b-PEO17) mit Dimethylglycinethylester mit nachfolgender Verseifung

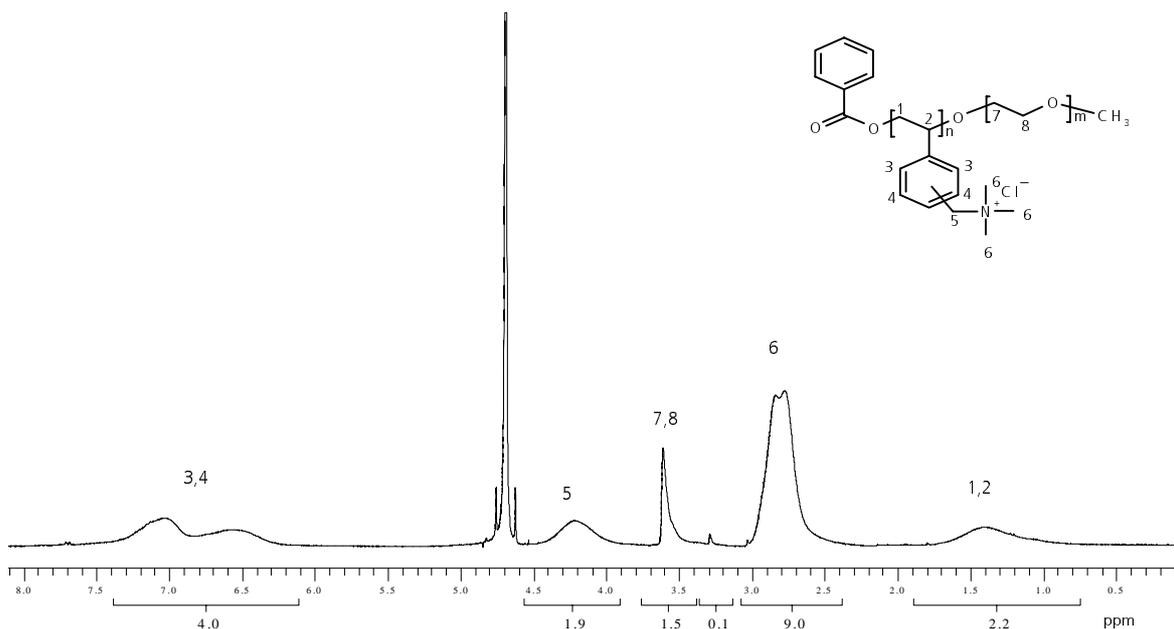


Abb. 34: ^1H NMR Spektrum von PVB-TMA62-b-PEO17 mit Trimethylamin quarternisiert (Lösungsmittel D_2O)

Die PVBTMA-b-PEO Blockcopolymere besitzen eine kritische Mizellbildungskonzentration. In Abb. 36 und Tab. 17 erkennt man, dass die kritische Mizellbildungskonzentration mit abnehmenden PEO-Anteil steigt.

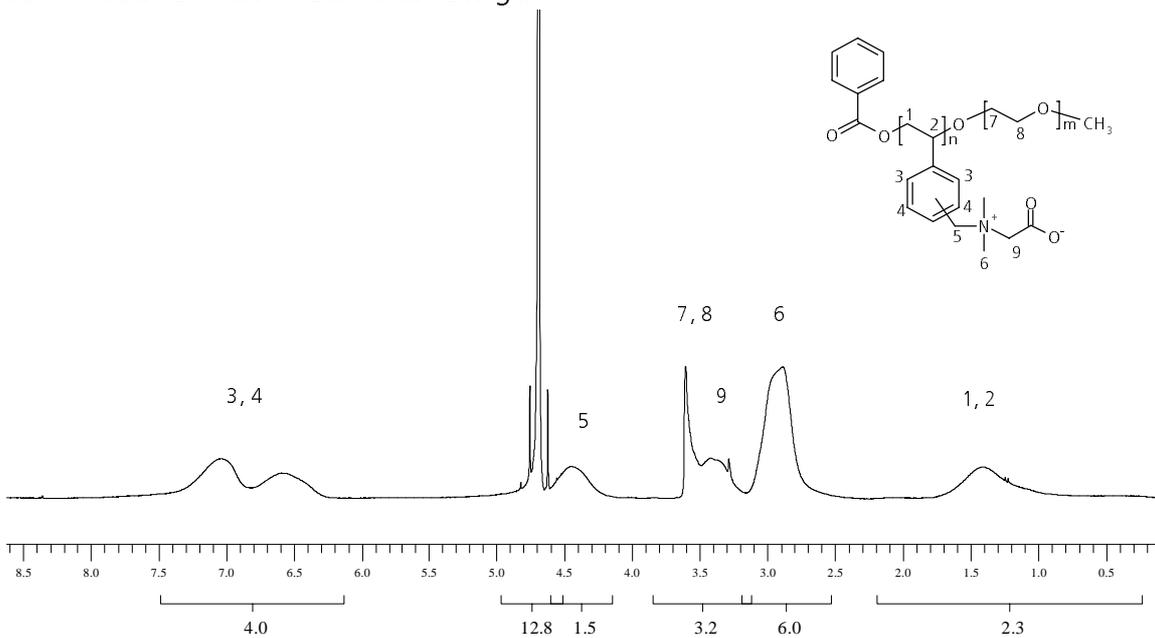


Abb. 35: ^1H NMR Spektrum vom Polycarbobetain Poly(VBDMGS62-b-PEO17) in D_2O

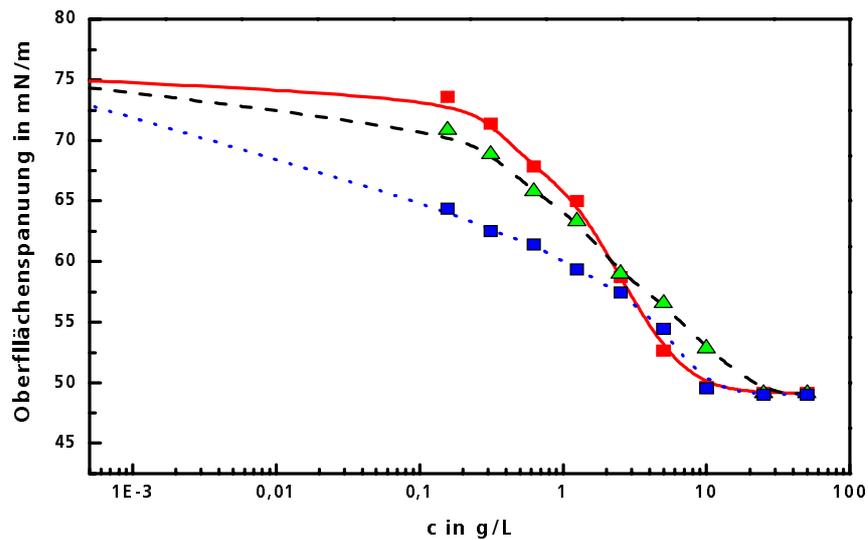


Abb. 36: Oberflächenspannung wässriger Lösung von PVBTMA62-b-PEO17 ■ PVBTMA62-b-PEO43 ▲ PVBTMA62-b-PEO113 ◆ ($T = \text{RT}$)

Tab. 17: Kritische Mizellbildungskonzentration von PVBTMA-b-PEO

| | PVBTMA62-b-PEO17 | PVBTMA62-b-PEO43 | PVBTMA62-b-PEO113 |
|-----------|------------------|------------------|-------------------|
| cmc [g/L] | 1,9 | 1,4 | 1,1 |

3.1.2.6 Synthese doppelhydrophiler Blockcopolymerer durch Funktionalisierung von Poly(VBC-block-PEOM(TBUNO))

Die Umsetzung von Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) mit Trimethylamin verläuft in wässriger Lösung schnell und quantitativ wie mit Poly(VBC-b-PEO) im Abschnitt 3.1.2.5 beschrieben. Dabei lässt sich die Funktionalisierung zu polymeren quaternären Ammoniumverbindungen gut auf Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) übertragen. Man erhält doppelhydrophile Blockcopolymerer Poly[(N-vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid)-block-(polyethylenoxidmonomethyl-ethermethacrylat(TBUNO))] (Poly(VBTMA-b-PEOM(TBUNO))) (Abb. 37). Die Blockcopolymerer wurden durch Ultrafiltration gereinigt und anschließend durch Gefriertrocknung isoliert. In Tab.18 sind die synthetisierten Blockcopolymerer aufgeführt.

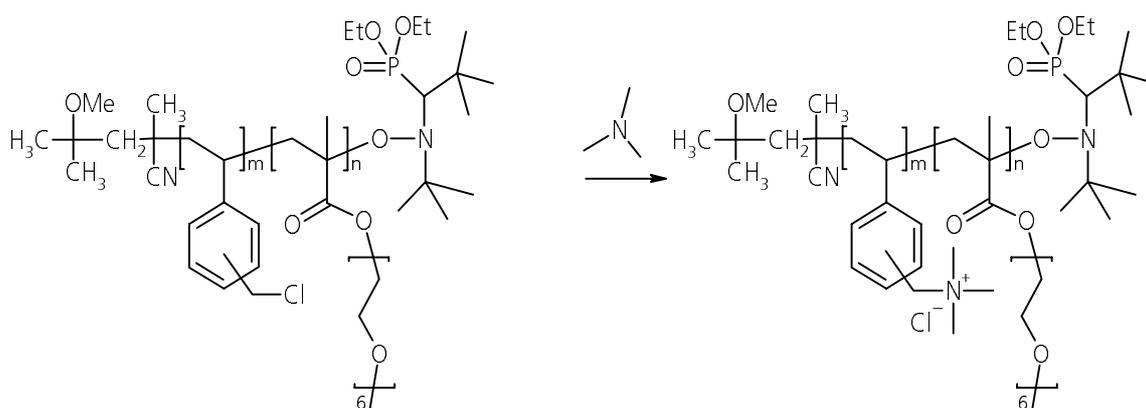
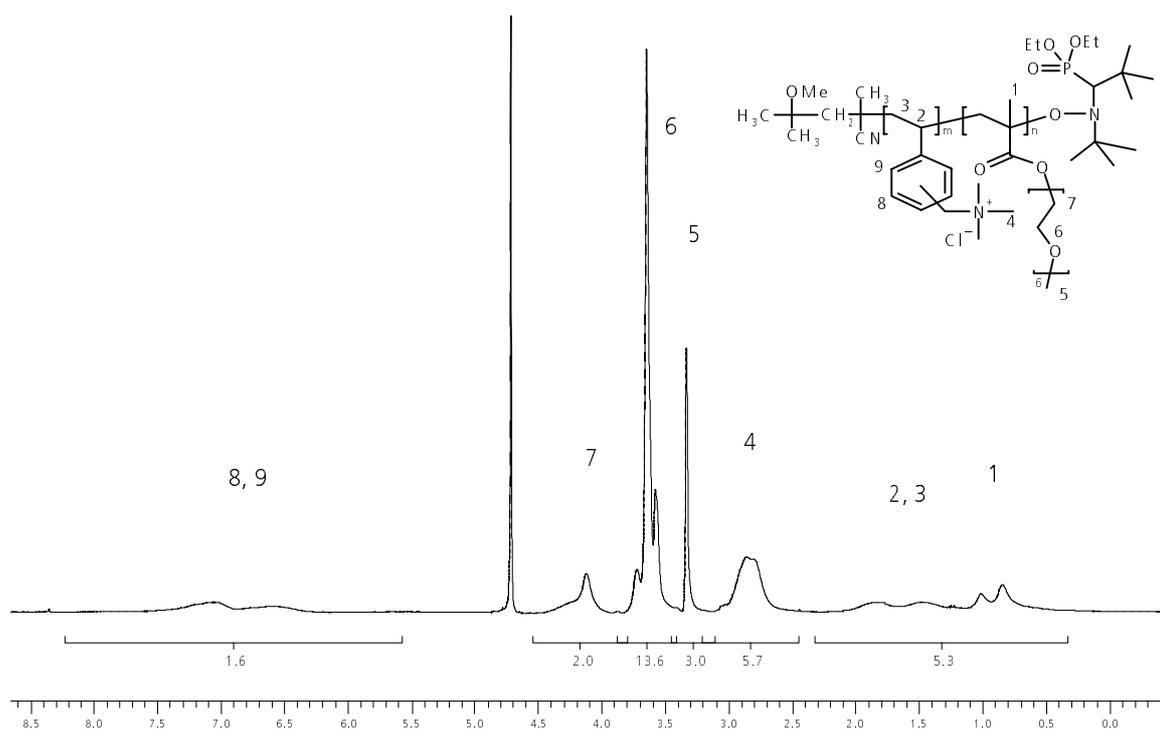


Abb. 37: Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren durch Funktionalisierung von Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) mit Trimethylamin

Tab. 18: Derivatisierung von Poly(VBC-b-PEOM(TBUNO)) mit Trimethylamin

| Produkt | quarternisierte Produkte mit Trimethylamin | Umsatz |
|------------------------------|--|--------|
| Poly(VBC62-b-PEOM120(TBUNO)) | Poly(VBTMA62-b-PEOM120(TBUNO)) | quant. |
| Poly(VBC62-b-PEOM48(TBUNO)) | Poly(VBC62-b-PEOM48(TBUNO)) | quant. |
| Poly(VBC45-b-PEOM47(TBUNO)) | Poly(VBC45-b-PEOM47(TBUNO)) | quant. |
| Poly(VBC45-b-PEOM60(TBUNO)) | Poly(VBC45-b-PEOM60(TBUNO)) | quant. |
| Poly(VBC20-b-PEOM45(TBUNO)) | Poly(VBC20-b-PEOM45(TBUNO)) | quant. |

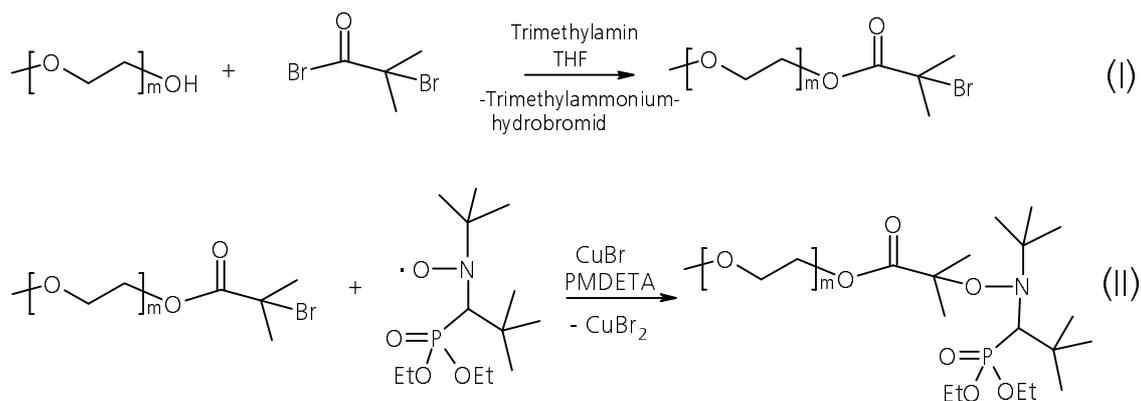
Abb. 38: ¹H NMR Spektrum von PVBC45-b-PEOM60(TBUNO) in D₂O

3.1.3 Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren mit einem Poly(ethylenoxid)-Makroinitiator

Eine Alternative zur Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren ohne nachträgliche Funktionalisierung eines reaktiven Blocks besteht in folgender Reaktionsfolge:

- Synthese eines N-Oxyl terminierten hydrophilen Makroinitiators durch Endgruppenfunktionalisierung von Poly(ethylenoxidmonomethylether)
- Polymerisation von ionischen Monomeren in Lösung. Natürlich ist auch die Polymerisation von nichtionischen Monomeren in geeigneten Lösungsmitteln möglich.

Zur Synthese des neuen, wasserlöslichen Makroinitiators wurde zunächst PEO mit α -Bromisobuttersäurebromid umgesetzt. Nach Reinigung durch Ausfällen in Diethylether und Umfällen in THF erfolgte die Kopplung mit TBUNO (Abb. 40). Die Umsetzung wurde mittels ^1H NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die chemische Verschiebung lag bei 3,6-3,8 ppm (Ether) und 1,1-1,4 ppm CH_3 (TBUNO). Damit ist ein wasserlöslicher Makroinitiator (PEO(TBUNO)) verfügbar, mit dem ohne weitere Initiatorzusätze polymerisiert werden kann.



PMDETA = (Pentamethyldiethylentriamin)

Abb. 40: Synthese eines wasserlöslichen Makroinitiators (PEO(TBUNO))

Zur Herstellung der angestrebten Diblücke wird dann der Makroinitiator im Monomer/Lösungsmittel gelöst und anschließend auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Es kann sowohl im organischen Lösungsmittel als auch in Wasser polymerisiert werden. Als Monomere wurden VBC und Natriumstyrolsulfonat (NaSS) verwendet.

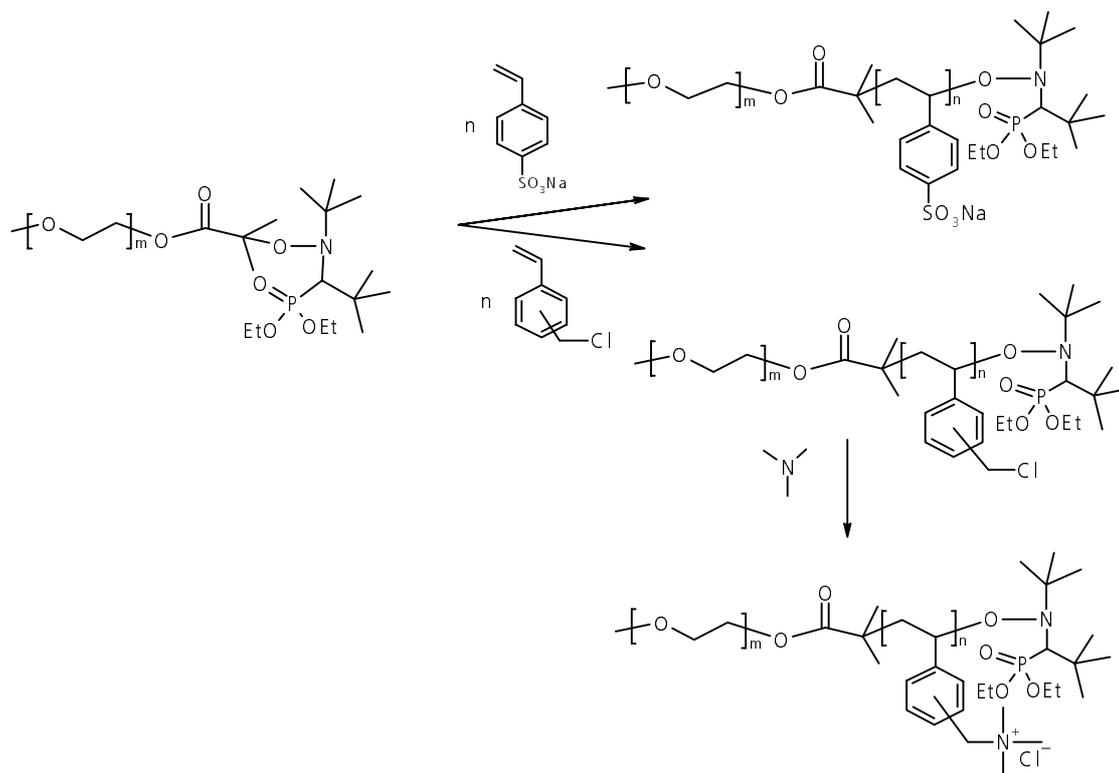


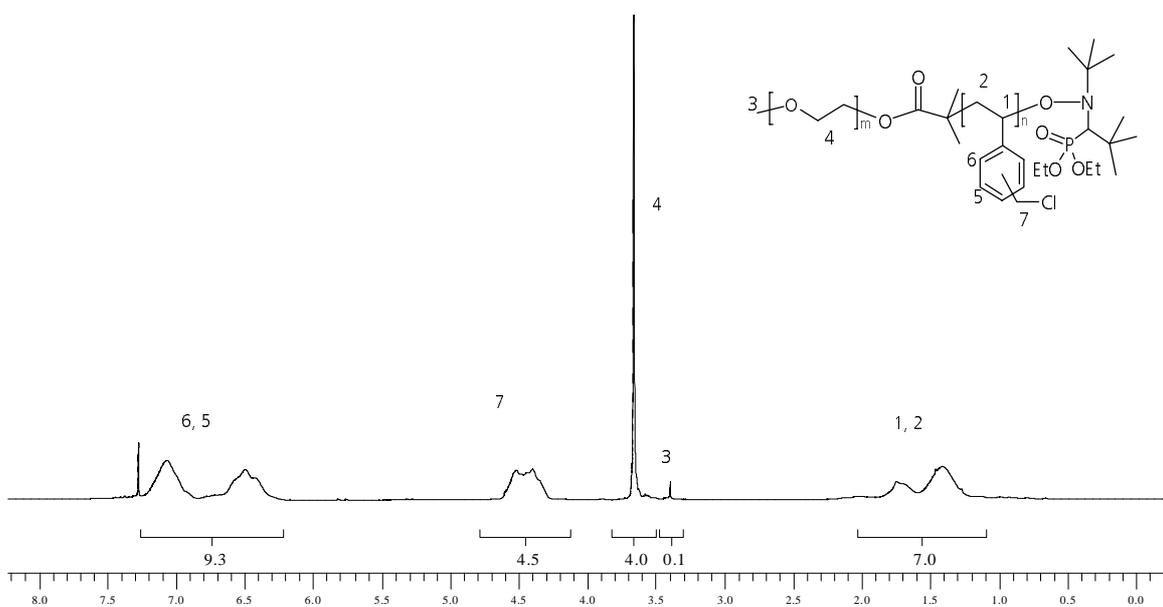
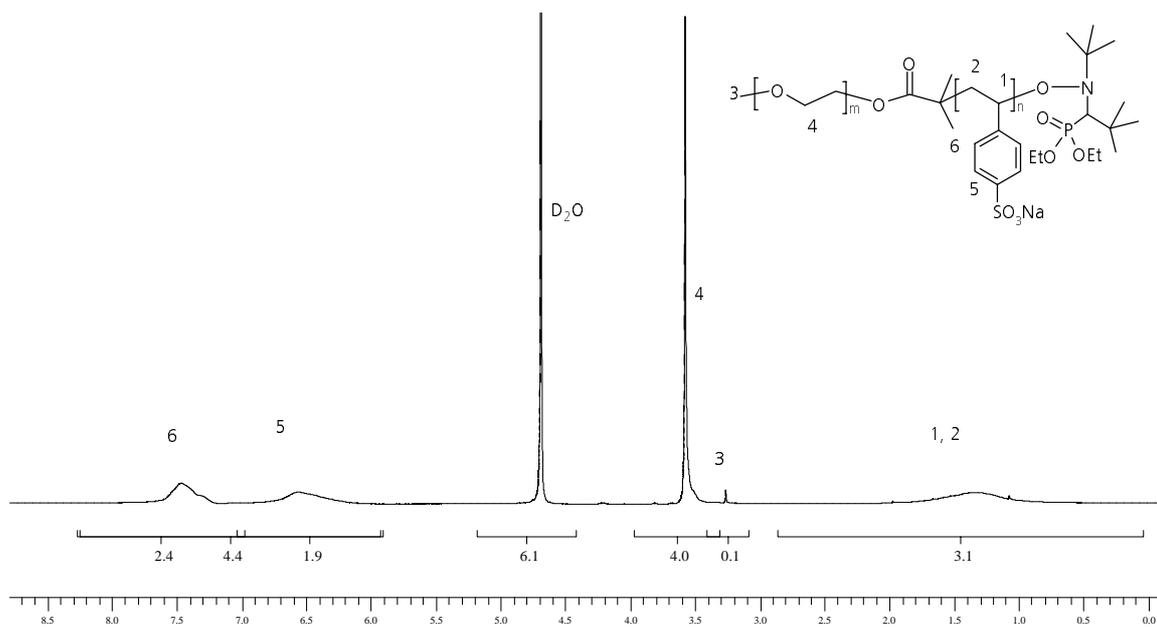
Abb. 41: Polymerisation von Vinylbenzylchlorid und Natriumstyrolsulfonat mit PEO(TBUNO) Makroinitiator. Anschließende Funktionalisierung von PEO-b-PVBC(TBUNO) mit Trimethylamin.

Durch die Berechnung des Verhältnisses von Monomer zum Makroinitiator kann man die wachsende Blocklänge abschätzen. Das berechnete Verhältnis entspricht annähernd den experimentellen Werten. Hierbei ist die Polydispersität ein Maß für den Polymerisationsmechanismus. In Tab. 20 sind die durchgeführten Versuche dokumentiert. Wie daraus zu entnehmen ist, liegt die Polydispersität bei 1,3, was für einen kontrollierten Mechanismus spricht. Die Herstellung von wasserlöslichen Blockcopolymeren ist so-

mit zugänglich. Durch die Funktionalisierung von PEO43-b-PVBC100(TBUNO) mit Trimethylamin erhält man ein doppelhydrophiles Blockcopolymer, wie in Abschnitt 3.1.2.5 beschrieben.

Tab. 20: Blocklängenverhältnis von PEO-b-PVBC(TBUNO), PEO-b-PNaSS(TBUNO) mittels ^1H NMR Spektroskopie und Molmassenbestimmung mittels GPC in THF bzw. NaNO_3 -Lsg.

| Monomer | Makroinitiator | Produkt | ^1H NMR | GPC in THF oder NaNO_3 -Lsg. | |
|---------|----------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------|
| | | | Blocklängenverhältnis | GPC M_w (g/mol) | GPC M_w/M_n |
| VBC | PEO43(TBUNO) | PEO43-b-PVBC100(TBUNO) | 1:2,3 | 22500 | 1,3 |
| NaSS | PEO43(TBUNO) | PEO43-b-PNaSS50(TBUNO) | 1:1,2 | 16000 | 1,3 |
| NaSS | PEO43(TBUNO) | PEO43-b-PNaSS25(TBUNO) | 1:0,6 | 9300 | 1,3 |
| NaSS | PEO43(TBUNO) | PEO43-b-PNaSS11(TBUNO) | 1:0,3 | 6000 | 1,3 |

Abb. 42: ^1H NMR von PEO43-PVBC100(TBUNO) in CDCl_3 Abb. 43: ^1H NMR von PEO43-PNaSS50(TBUNO) in D_2O

3.2 Untersuchungen zur Komplexbildung aus doppelhydrophilen Blockcopolymeren und Perfluordekansäure

Die Assoziation von kleinen Molekülen an Makromolekülen in einer reversiblen Reaktion führt zu einem Gleichgewichtszustand, der mit den üblichen Gesetzen beschrieben werden kann [127]. Im Fall der Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe (PET) ist das Makromolekül ein Polykation mit einem hohen Polymerisationsgrad P_n . Es wird als Wirt W bezeichnet. Die kleinen Moleküle sind Fluortenside mit entgegengesetzter Ladung. Sie lagern sich als Gastmoleküle G an den Wirt an. Die Herstellung von nichtstöchiometrischen PET-Komplexen kann auf zwei Arten erfolgen. Die erste Möglichkeit ist, die Lösung mit dem Gastmolekül vorzulegen und dann das Wirtsmolekül zuzugeben. In diesem Fall liegt das Gastmolekül anfangs im Überschuss vor, so dass es zur Bildung nichtlöslicher PET-Komplexe kommt. Erst wenn das Wirtsmolekül im Überschuss vorliegt, bilden sich nichtstöchiometrische PET-Komplexe durch Auflösung der 1:1 Komplexe [128]. Die hier verwendete Methode verläuft umgekehrt. Das Wirtsmolekül wird vorgelegt und das Gastmolekül zugegeben. So vermeidet man den Umweg über die stöchiometrischen PET-Komplexe, da das Wirtsmolekül von Anfang an im Überschuss vorliegt. Theoretisch entstehen sofort die nichtstöchiometrischen PET-Komplexe in der Zusammensetzung der molaren Verhältnisse Gast/Wirt.

3.2.1 Phasendiagramm mittels Viskosimetrie und Ladungstitration

Das zu untersuchende System besteht aus PEO DA und Perfluordekansäure (PFDS) als Gegenion. Durch Variation der Gegenionenkonzentration beobachtet man einen abrupten Konformationsübergang (Kollaps oder Phasenübergang). Dieser zeigt sich in einer Trübung der Lösung bis zum Kollaps, d. h. bis zur Ausfällung des Polymers. Diese Ausfällung ist reversibel. Durch Salzzugabe (z. B. NaCl) klärt sich die Lösung auf. Zur Bestimmung der Konformationsänderung und der Struktur wurden unterschiedliche Methoden verwendet.

Bei der Versuchsdurchführung wurden gleiche Mengen von Stammlösungen verwendet. Die benötigten Polymer- und Tensidlösungen wurden vor ihrer Verwendung mit wässriger NaOH auf pH 7 eingestellt und auf 80 °C temperiert, um das vollständige Lö-

sen der Tenside zu gewährleisten. Dabei betrug die auf die Monomereinheit bezogene Konzentration der Wirtsmoleküle zwischen 10^{-2} mol/L und 10^{-4} mol/L in Lösung. Die Konzentration des Gastmoleküls PFDS wurde zwischen 10^{-2} mol/L und 10^{-4} mol/L variiert. Die Ladung ist auf Monomereinheit bezogen. Damit ist das Gast/Wirt-Verhältnis festgelegt. Es ist definiert als $X_G = c_G/(c_G+c_W)$ und variiert zwischen 0 und 1.

Die Stöchiometrie der Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe aus PEO45 mit PFDS in wässriger Lösung wurde mittels Viskosimetrie untersucht. Es wurden die Durchflusszeiten der Lösung gemessen. Abb. 44 zeigt die Abhängigkeit der kinematischen Viskosität ν von dem Molenbruch X_{PFDS} für das System aus PEO45. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Blockcopolymeren ist aus der $^1\text{H NMR}$ bekannt (Tab. 5). Die Gesamtkonzentration von PEO45 und PFDS (c_{total}) ist für jede Messreihe konstant. Bei dieser Darstellung erwartet man für ν ein Minimum, sofern eine Komplexbildung stattfindet, was ein Beweis für verminderte Wechselwirkung zwischen PET-Komplexen und dem Lösungsmittel ist. Den Zustand des Minimums beschreibt das stöchiometrische Verhältnis zwischen PFDS und PEO45, weil an diesem Punkt die Konzentration an frei vorliegendem Polyelektrolyten am geringsten ist. Es ist in Abb. 44 und Abb. 45 zu erkennen, dass die Kurven für die unterschiedlichen Konzentrationen c_{total} ein Minimum aufweisen, das bei $X_{PFDS} = 0,5$ liegt.

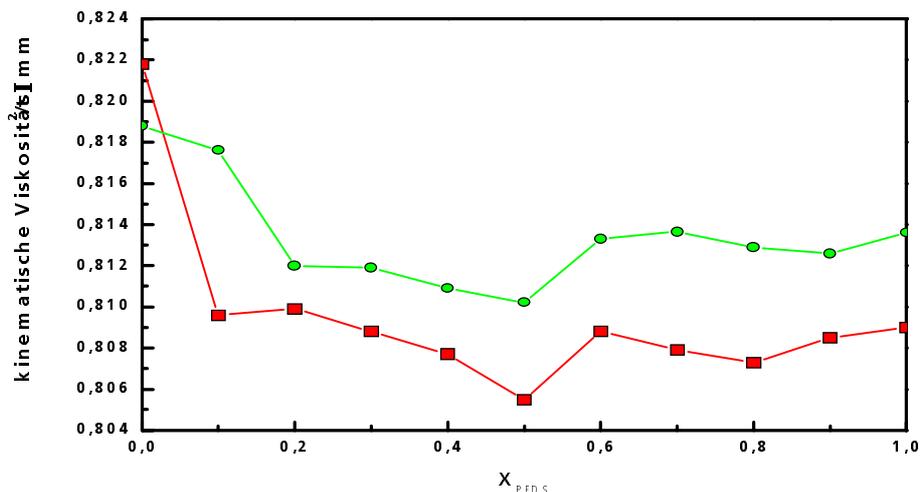


Abb. 44: Viskositätsdiagramm des Systems PEO45 und Perfluordekansäure bestimmt bei 10^{-3} mol/L \blacksquare 10^{-4} mol/L \bullet ($T = 25$ °C)

Vergleicht man die ladungsneutrale Komplexstöchiometrie von PFDS:PEODA =1:1, so ergibt sich der Wert $X_{PFDS} = 1/(1+1) = 1/2$. Dieser theoretische Wert stimmt mit den Messwerten der zu untersuchenden Systeme aus PEODA und PFDS als Gegenion überein (Abb. 44 und Abb. 45). Eine 1:1 Komplexierung scheint vorzuliegen.

Es sollte also möglich sein, die Komplexbildung zwischen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten zu nutzen, um den Anteil an freien unkomplexierten Ionen zu bestimmen. Grundlage für dieses Vorgehen ist die Erfahrung, dass Polykationen und anionische Tenside bei der Komplexbildung im Verhältnis 1:1, bezogen auf die Ladungen, vorliegen. Experimentell verfolgt man die Komplexbildung durch Trübungsmessungen, da Komplexe aus Polykationen und anionischem Tensid in den meisten Fällen ihre Wasserlöslichkeit verlieren. Im Falle der kationischen Blockcopolymere bleiben die Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe wegen des PEO-Anteils oft wasserlöslich. Man bedient sich hier zum Nachweis der Komplexbildung der Ladungstitration (Particle Charge Detection, PCD). Diese Methode nutzt die Trägheit der Makromoleküle im Vergleich zu den niedermolekularen Ionen aus, die als Gegenionen oder als Salz in der Lösung vorliegen. Durch den 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 Potentials bei. Dadurch kann das Strömungspotenzial des Makromoleküls gemessen werden. Während der Messung wird kontinuierlich eine Lösung von Poly(natriumstyrolsulfonat) (PSSNa) 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 dann der Anteil an unkomplexierten Ladungen berechnen. Den Anteil an freien Tensidionen kann man mit einer Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)-Lösung (PDADMAC) bekannter Konzentration bestimmen. Deren Ladungsdichte wird mit 100 % angenommen. Die Messwerte lassen sich in einem Phasendiagramm darstellen. Hierzu wird die freie Ladung in % gegenüber dem Molenbruch aufgetragen (Abb.45). Beim Vergleich der Kurven erkennt man, dass sie bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen c_{total} identisch verlaufen. Man sieht weiterhin, dass die Kurven einem Minimum bei $X_{PFDS}=0,5$ zustreben, was verständlich ist, wenn man bedenkt, dass dann keine freie Ladung mehr zur Verfügung steht. Die Untersuchungen mittels Ladungstitration korrelieren in

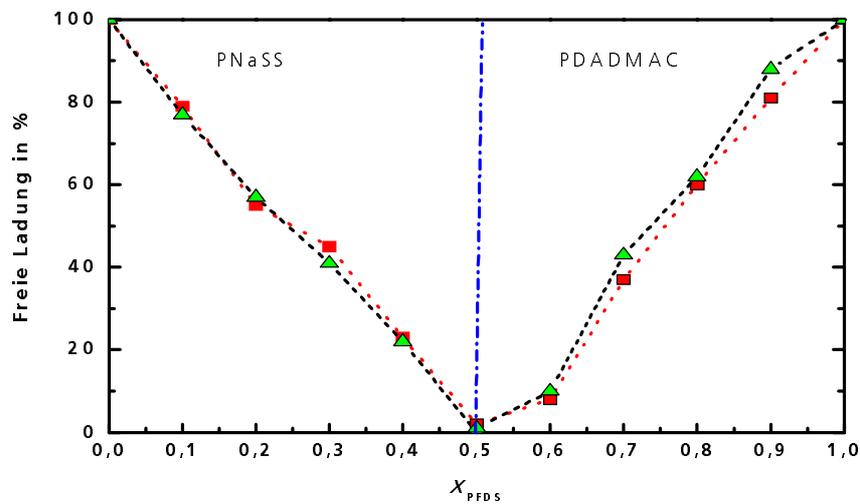


Abb. 45: Phasendiagramm des Systems PEODA45/PFDS bestimmt mittels Ladungstitration 10^{-3} mol/L \blacksquare , 10^{-4} mol/L \blacktriangle

hervorragender Weise mit denen der Viskosimetrie, mit der ebenfalls der Komplexbildungsgrad bestimmt werden kann. Für PET-Komplexe ist der Komplexbildungsgrad eine wichtige thermodynamische Größe. Er gibt Aufschluss über die Lage des Komplexeleichgewichts und über die Stabilität des Komplexes. Die PET-Komplexe werden hauptsächlich durch Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten. Die Polyionlösung enthält freie und gebundene niedermolekulare Gegenionen. Die Gesamtkonzentration der Gegenionen, die gleich der Äquivalentkonzentration des Polyions ist, wird experimentell bestimmt. Die Konzentration an gebundenen Gegenionen ist dann gleich der Differenz zwischen der Gesamtkonzentration und der Konzentration an freien Gegenionen. Der Komplexbildungsgrad φ ergibt sich definitionsgemäß aus:

$$\varphi \equiv \frac{c_{Gegenion, total} - c_{Gegenion, frei}}{c_{Gegenion, total}} \quad (3)$$

$c_{Gegenion, total}$: Gesamtkonzentration

$c_{Gegenion, frei}$: Konzentration des nicht komplexierten Gegenions

Die Viskosität einer Polyelektrolytlösung ist abhängig von der Polymerkonzentration und dem Salzgehalt, bzw. der Ionenstärke, die die intramolekulare Ladungsabschirmung der Polyionen beeinflussen. Mit sinkender Ionenstärke dehnen sich die Moleküle aus und steigt die Viskosität .

Bei verdünnten Polyelektrolytlösungen ist die kinematische Viskosität proportional der Polymerkonzentration. Besteht die Lösung aus mehreren Komponenten, hängt sie außerdem von dem Grad der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Stoffen ab. Bei einem in Wasser gelösten Polyelektrolyten sind verschiedene Gegenionenbindungsgrade zu erwarten [130], die die Viskosität beeinflussen. Wenn die Lösung bereits Salz einer höheren Konzentration als die Gegenionenkonzentration enthält, so ist der Bindungsgrad der Gegenionen unabhängig von der Polyelektrolytkonzentration. Abb. 46 ist zu entnehmen, dass die kinematische Viskosität von PEODA45-Lösungen in einem Konzentrationbereich von 10^{-3} mol/L bis $6,28 \cdot 10^{-5}$ mol/L streng linear ist. In Abb. 44 ist ein Beispiel am System PEODA45/PFDS in 0,01 M NaCl-Lösung beschrieben.

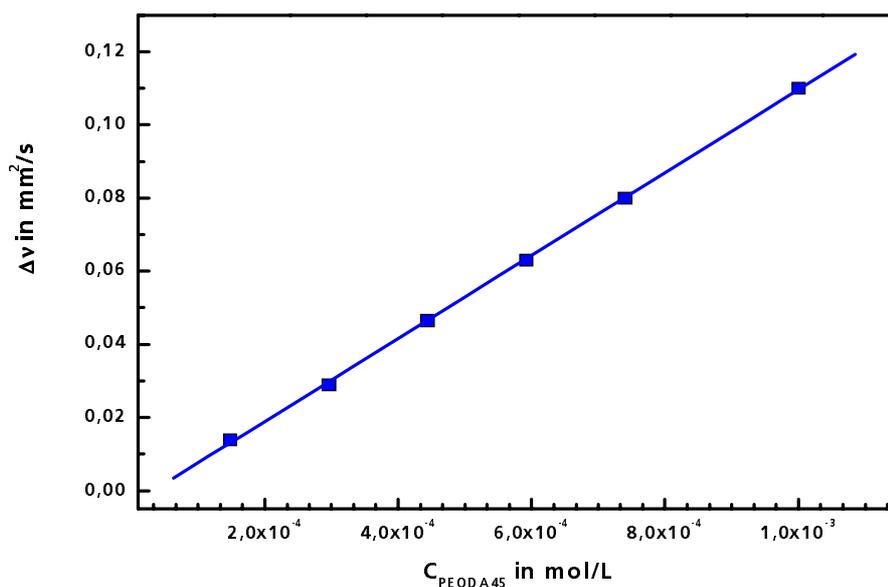


Abb. 46: Linearer Zusammenhang zwischen der kinematischen Viskosität und der PEODA45 Konzentration bei Salzzusatz
 $c_{NaCl} = 0,01$ mol/L
($T = 25$ °C)
 $\Delta v = v_{Probe} \cdot v_{Lösungsmittel}$

Bei $X_{PFDS} = 0,5$ befinden sich in der Lösung die Polymerkomplexe, freie Moleküle PEODA, freie PFDS und die Gegenionen (Na^+ und Cl^-). Man kann die Beiträge von PFDS und den von den Polyelektrolyten freigesetzten Gegenionen zur Viskosität vernachlässigen. Einen sehr großen Beitrag zur Viskosität leisten die freien PEODA-Moleküle. Für das System PEODA45/PFDS liegt eine Komplexstöchiometrie beim Molenbruch $X_{PFDS} = 0,5$ vor. Setzt man diesen Wert in Gl. 4 ein, dann erhält man den Komplexbildungsgrad φ , der auf diese Weise über die Viskosität bestimmt werden kann [129].

$$\varphi \equiv \frac{X \cdot \Delta v_{(X_{PEODA}=1)} - \Delta v_{(X_{PEODA})}}{X \cdot \Delta v_{(X_{PEODA}=1)}} \quad (4)$$

Δv : kinematische Viskosität der Lösung abzüglich der kinematischen Viskosität des Lösungsmittels

X : Molenbruch

Daraus folgen die Ergebnisse der berechneten Werte für φ in Tab. 21.

Tab. 21: Komplexbildungsgrad für die untersuchten Systeme

| System | c_{total} (mol/L) | φ |
|---------|---------------------|------------------|
| PEODA45 | 10^{-4} | $0,98 \pm(0,02)$ |
| PEODA45 | 10^{-3} | $0,96 \pm(0,02)$ |
| PEODA17 | 10^{-4} | $0,94 \pm(0,03)$ |
| PEODA17 | 10^{-3} | $0,97 \pm(0,03)$ |

Den Werten der Tab. 21 lässt sich entnehmen, dass der Komplexbildungsgrad nahe bei 1 liegt. Des Weiteren erkennt man, dass der Komplexbildungsgrad der einzelnen Systeme die gleiche Größenordnung hat. Dies spricht dafür, dass es sich um 1:1 Komplexe handelt.

3.2.2 Morphologie der Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe mittels Lichtstreuung

Zur Ermittlung der Gestalt der Komplexe wurden drei unterschiedliche Mischungsverhältnisse untersucht. Dabei wurde das System PEODAD45/PFDS gewählt, um die Methoden zu vergleichen. Es wurden nichtstöchiometrische und stöchiometrische Zusammensetzungen von $X_{\text{PFDS}} = 0,4$, $X_{\text{PFDS}} = 0,6$ und $X_{\text{PFDS}} = 0,5$ mit einer Gesamtkonzentration $c_{\text{total}} = 10^{-3}$ mol/L untersucht. Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung wurden winkelabhängige Messungen durchgeführt. In Abb. 47. sind die geglättete Autokorrelationsfunktion und die inverse Laplace-Transformation über die Zeit dargestellt. Die Laplace-Transformation erhält man mithilfe des CONTIN-Algorithmus. Sie liefert eine Aussage über den mittleren Diffusionskoeffizienten D . Aus dem mittleren Diffusionskoeffizienten wurde mittels der Einstein-Stokes-Beziehung der hydrodynamische Radius berechnet. Die Auftragung von $1/R_H$ gegen den Streuwinkel ergibt durch Extrapolation auf $q = 0$ den winkelunabhängigen $1/R_H$ bzw. den winkelunabhängigen hydrodynamischen Radius R_H (Abb.49). Dann wurde der hydrodynamische Radius R_H als Funktion des Molenbruchs aufgetragen (Abb. 48). Hieraus erkennt man, dass der hydrodynamische Radius bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ein Minimum

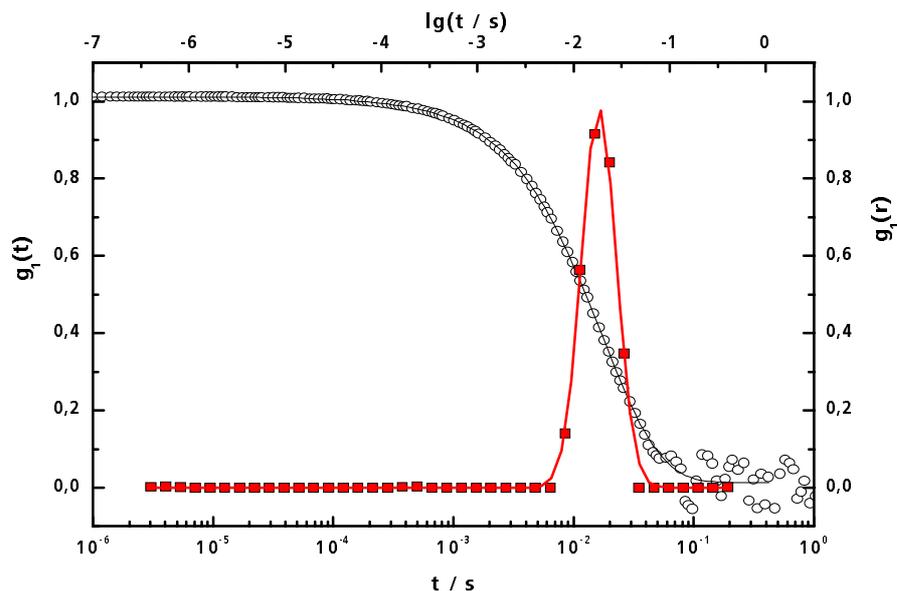


Abb. 47: Geglättete Autokorrelationsfunktion mit Laplace-Transformation vom PET-Komplex PEODA45/PFDS bei $\Theta = 20^\circ$; $X_{\text{PFDS}} = 0,6$; $c_{\text{total}} = 10^{-3}$ mol/L; ($T = 25^\circ\text{C}$)

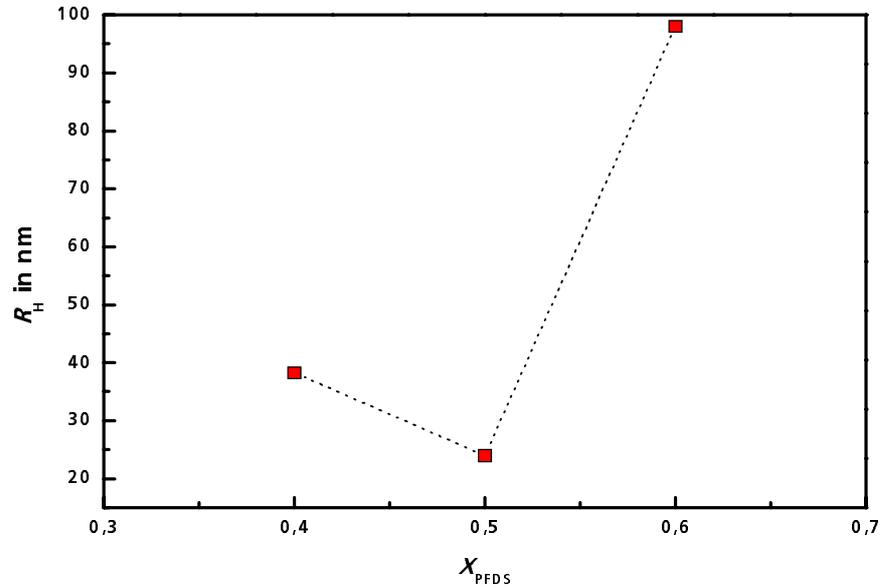


Abb. 48: Auftragung des winkelunabhängigen hydrodynamischen Radius gegen den Molenbruch (System PEO45/PFDS, $T = 25\text{ °C}$)

durchläuft. Daraus ist zu schließen das keine freie Ladung vorhanden ist und sich ein Kern-Schale-Teilchen bildet. Bei nichtstöchiometrischen Verhältnissen ist der hydrodynamische Radius R_H größer, wahrscheinlich aufgrund der freien Ladung, die einen größeren Platzbedarf hat. Aus dem Wert bei $X_{PFDS} = 0,6$ kann man ersehen, dass hier der hydrodynamische Radius R_H größer ist als bei $X_{PFDS} = 0,4$. Beim Molenbruch $X_{PFDS} = 0,6$ ist ein Überschuss an Tensid in der Mischung vorhanden. Dies kann davon herrüh-

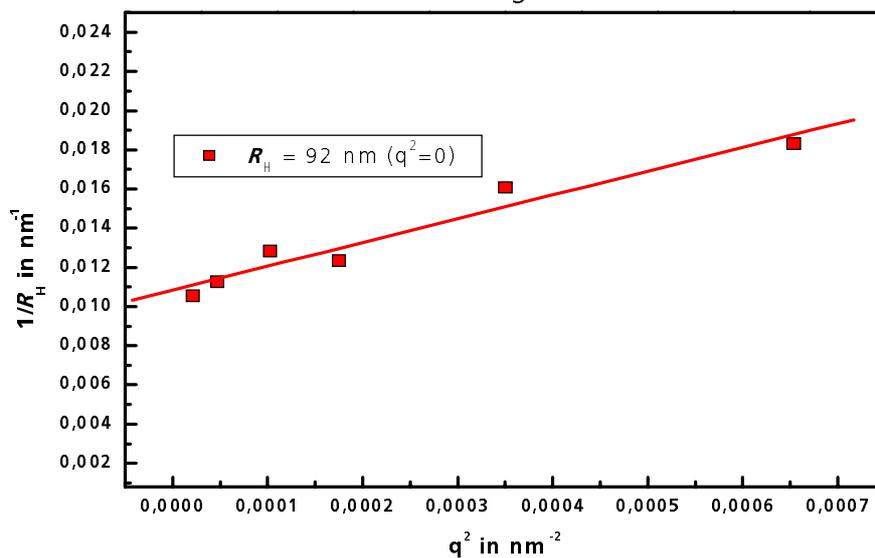


Abb. 49: Winkelabhängige Extrapolation, $X_{PFDS} = 0,6$ System PEODA45/PFDS $c_{\text{total}} = 10^{-3}$ mol/L, Extrapolation auf $1/R_H$ gegen $q^2 = 0$ ($T = 25\text{ °C}$)

ren, das sich größere Aggregate bilden. Durch den Überschuss an Ladung werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verstärkt, so dass hier die Stabilität der gebildeten und beobachteten Aggregate zunimmt. Diese Aggregate besitzen einen größeren hydrodynamischen Radius im Vergleich zu dem bei stöchiometrischer Zusammensetzung beobachteten Wert. Zusätzlich kann man Aussagen über die Geometrie der PET-Komplexe machen. Information über die vorliegende Geometrie der Aggregate liefert das Verhältnis von Gyrationradius und hydrodynamischen Radius. Dazu wurde mittels statischer Lichtstreuung der Gyrationradius der PET-Komplexe durch Zimm-Plot-Auftragung ermittelt. Bei der Zimm-Auftragung wird Kc/R_{θ} gegen

Tab. 22: Zusammenhang zwischen hydrodynamischen Radius und dem Gyrationradius bei verschiedenen Molenbrüchen (System PEOA45/PFDS, T = 25 °C)

| X_{PFDS} | $R_g (q=0)$ in nm | $R_H (q=0)$ in nm | Zimm-Plot R_g/R_H |
|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| 0,4 | 57 | 38 | 1,5 |
| 0,5 | 24 | 24 | 1,0 |
| 0,6 | 83 | 92 | 0,9 |

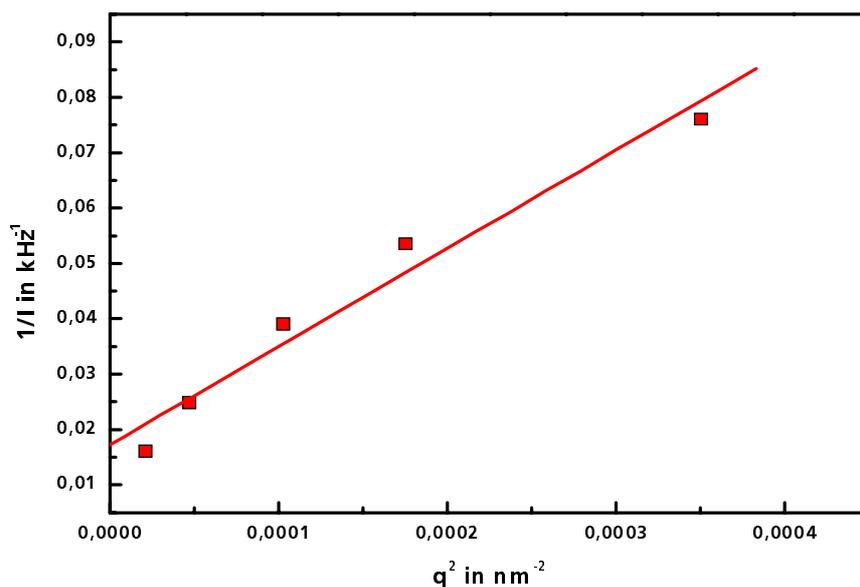


Abb. 50: Zimm-Plot-Darstellung zur Ermittlung von R_g aus der Steigung m und den Achsenabschnitt b für den Molenbruch $X_{\text{PFDS}} = 0,4$; System PEOA45/PFDS; $c_{\text{total}} = 10^{-3}$ mol/L; T = 25 °C

q^2+kc für die verschiedenen Konzentrationen aufgetragen. Durch Extrapolation $q^2 \rightarrow 0$ und lässt sich aus dem Achsenabschnitt b und der Steigung m der Gyrationradius R_g aus der Taylor-Reihenentwicklung nach $R_g = \sqrt{\frac{3 \ln m}{b}}$. In Abb. 50 ist die Zimm-Auftragung ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.22 dokumentiert. Das R_g/R_H -Verhältnis wird mit den Literaturwerten für diskrete Molekülgeometrien verglichen (Tab. 23). Hieraus stellt man fest, dass für die nichtstöchiometrische Zusammensetzung $X_{\text{PDFS}} = 0,4$ eine geknäuelte Kette vorliegt. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $X_{\text{PDFS}} = 0,5$ liegt wahrscheinlich ein Vesikel vor. Vermutlich die gleiche Geometrie eines Vesikels gilt auch für nicht-stöchiometrische PET-Komplexe bei $X_{\text{PDFS}} = 0,6$. Anscheinend kommt es zu eine Morphologieänderung im System PEODA45/PDFS vom Knäuel zum Vesikel bzw. vom stöchiometrischen zum nicht-stöchiometrischen Komplex vor.

Tab. 23: Geometrieformen aus dem Verhältnis von Gyrationradius zum hydrodynamischen Radius

| Geometrie | R_g/R_H | Literatur |
|------------------------|------------------|-----------|
| Kugel | 0,775 | 131 |
| Vesikel | ~ 1 | 132 |
| hochverzweigte Cluster | $\sim 1,0 - 1,3$ | 133 |
| geknäulte Kette | $\sim 1,5 - 1,8$ | 133 |

3.3 Stabilisatoreigenschaften der Produkte bei der Emulsionspolymerisation von Styrol

Ein mögliches Anwendungsfeld für Blockcopolymeren ist ihr Einsatz als Stabilisatoren bei der Emulsionspolymerisation. Zahlreiche industrielle Polymere werden durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Der Vorteil der Emulsionspolymerisation im Vergleich zur Polymerisation in Lösung oder in Masse liegt darin, dass es auf diese Weise möglich ist, trotz hoher Reaktionsgeschwindigkeiten und Wärmeabführung hohe Molmassen des entstehenden Polymeren zu erreichen. Bei der Polymerisation findet eine Trennung der Reaktionsorte statt. Die Koagulation der Polymerteilchen wird durch den auf der Ober-

fläche der Teilchen lokalisierten Stabilisator verhindert. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten polymeren Produkte PAODA45...5 und PVBTMA62-b-PEO113...17 wurden bei der Emulsionspolymerisation von Styrol bezüglich ihrer Stabilisatoreigenschaften untersucht. Der Vergleich der mit den einzelnen Polymeren erzielten Ergebnisse sollte zu allgemeinen Aussagen über die Eignung der Produkte als Stabilisatoren und zu Korrelationen zwischen Molekülstruktur und den Stabilisatoreigenschaften führen.

Das Monomer Styrol wurde aus zwei Gründen ausgewählt:

- Styrol ist das am besten untersuchte Monomer in der Emulsionspolymerisation
- Eine mögliche Wechselwirkung des Styrols mit dem doppelhydrophilen Block ist zu erwarten.

Bei der technischen Emulsionspolymerisation verwendet man häufig anionische oder nichtionische Emulgatoren als Stabilisatoren. Der meistgenutzte kationische Emulgator ist Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAB). In Abhängigkeit von der Art, Menge und Struktur des eingesetzten Emulgators werden Latexteilchen unterschiedlicher Größe, Größenverteilung und Stabilität gebildet [134,135].

Der Einsatz von Blockcopolymeren verspricht gegenüber niedermolekularen Tensiden eine bessere sterische und elektrostatische Stabilisierung der Partikel. Weiteres Ziel sind verdünnungsstabile Latices, die auch im verfilmten Zustand nicht zur Migration neigen. Außerdem werden mit blockcopolymerstabilisierten Latices Polymerfilme mit interessanten mechanischen Eigenschaften erzielt, die aus der Kombination einer harten Latexkugel mit den filmbildenden Eigenschaften des stabilisierenden hydrophilen Blocks resultieren. Als Emulsionsstabilisatoren werden z. B. das kationische Poly(styrol-b-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) oder Polyseifen verwendet [65,136]. Die synthetisierten Blockcopolymere wurden auf ihr mögliches Anwendungspotenzial als Stabilisatoren für die Styrol-Emulsionspolymerisation untersucht. Es sollte geprüft werden, inwiefern die Blocklänge bzw. das Blocklängenverhältnis Einfluss auf die Größe, Größenverteilung und Stabilität der Latices haben.

Um die Ergebnisse vergleichen zu können, müssen Bewertungskriterien aus der Literatur wie Teilchengröße und Stabilisierungseffizienz miteinander in Einklang gebracht werden [26]. Bei der Interpretation der Ergebnisse werden kleinere Teilchen mit engerer Größenverteilung als Ausdruck einer effizienteren Stabilisierung betrachtet.

Für die Emulsionspolymerisation wurde eine Standardrezeptur (Tab. 24) gewählt, bei der nur die Art und Menge des zugesetzten Stabilisators variierte.

Tab. 24: Standardrezeptur für die Emulsionspolymerisation von Styrol

| Substanz | Menge | % Anteil |
|----------------------------|-------|---|
| Styrol | 4 g | |
| Wasser | 96 g | |
| V50 ^a | 20 mg | |
| Stabilisator (variabel) | | 0,2 % bez. Monomer 1,0 % bez. Monomer 5,0 % bez Monomer |

a. V50: 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)hydrochlorid)

Mithilfe der Photonkorrelationsspektroskopie ist es möglich, Teilchengrößen und ihre Verteilung zu bestimmen. Dabei können Größenbereiche von 10 nm bis 10 μm erfasst werden. Bei der dynamischen Lichtstreuung beobachtet man die zeitliche Fluktuation der Streuintensität, die durch die Brown'sche Molekularbewegung der Teilchen hervorgerufen wird. Größere Teilchen bewegen sich dabei träger als kleine. Die gelösten Moleküle bewegen sich im Streuvolumen regellos und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten relativ zum Detektor. Die Messung des Streulichtes unter konstantem Winkel (üblicherweise 90 °) liefert zu einem bestimmten Zeitpunkt ein bestimmtes Interferenzbild. Die zeitliche Änderung dieses Interferenzbildes kann bei Kenntnis von zusätzlichen Parametern, wie Viskosität der kontinuierlichen Phase und Temperatur, mit der Größe der streuenden Teilchen korreliert werden.

In Tab. 25 sind die Teilchengrößen und ihre Verteilung zusammengefasst, die sich aus den einzelnen Versuchen bei Variation von Art und Menge des Stabilisators ergaben.

Tab. 25: Teilchengrößen und Polydispersitätsindex von stabilisierten Polystyrol-Latices

| Stabilisator | Stab. Menge % bez. Styrol | Teilchengröße in nm | Polydispersitätsindex |
|-------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|
| CTAB | 0,2 | 200 | 0,068 |
| PEODA45 | 0,2 | 229 | 0,097 |
| PEODA45 | 1 | 229 | 0,031 |
| PEODA45 | 5 | 200 | 0,100 |
| PEODA17 | 0,2 | 244 | 0,222 |
| PEODA13 | 0,2 | 282 | 0,069 |
| PEODA5 | 0,2 | 200 | 0,098 |
| PPODA45 | 0,2 | 244 | 0,021 |
| PPODA21 | 0,2 | 278 | 0,058 |
| PPODA17 | 0,2 | 289 | 0,094 |
| PVBTMA62-b-PEO17 | 0,2 | 169 | 0,085 |
| PVBTMA62-b-PEO43 | 0,2 | 215 | 0,099 |
| PVBTMA62-b-PEO113 | 0,2 | 430 | 0,140 |
| PVBTMA62 | 0,2 | 155 | 0,136 |
| PDADMAC | 0,2 | Keine stabile Emulsion | |

Um eine entsprechende Abschätzung über die Güte der eingesetzten Stabilisatoren vornehmen zu können, wurde zunächst eine Emulsionspolymerisation mit dem gebräuchlichen kationischen Tensid CTAB durchgeführt. Man erhält engverteilte Partikel mit einem Durchmesser von ungefähr 200 nm.

Eine ähnliche Teilchengröße und Verteilung ergibt sich bei Einsatz der PEO-Blockcopolymeren als Stabilisator. Überraschenderweise stabilisieren PEO-Blockcopolymeren die Polystyrolteilchen ähnlich effektiv wie CTAB. Mit Poly-DADMAC dagegen lässt sich keine Stabilisierung erzielen, der Latex koagulierte bei geringen Umsätzen.

Um die Ergebnisse zu erklären, kann folgende Modellvorstellung hilfreich sein. Die zur Stabilisierung eingesetzten PEO-Blockcopolymeren enthalten als eine Komponente einen PEO-Block. PEO ist zwar wasserlöslich, besitzt jedoch eine Tendenz zu hydrophoben Wechselwirkungen [65]. Es kann also eine Adsorption der Blockcopolymeren an die Polystyrolpartikel über die PEO-Blöcke erfolgen. Die Initiierung der Emulsionspolymerisation erfolgte mit dem Initiator V50, der eine Positivierung der Partikeloberfläche bewirkt. D. h., das positiv geladene Initiator-Molekül bildet das Anfangsglied jeder Polystyrolkette. Dieses hydrophile Anfangsglied richtet sich zur kontinuierlichen Phase hin aus, so dass sich die positiven Ladungen auf der Teilchenoberfläche konzentrieren. Da auch die Mittelblöcke der Blockcopolymeren kationische Ladungen tragen, stoßen sich die Teilchenoberfläche und der Mittelblock der Stabilisatoren ab. Für die Blockcopolymeren aus PEO-Block bedeutet dies, dass die PEO-Blöcke an der Teilchenoberfläche adsorbiert sind und die Poly-DADMAC-Blöcke ungehindert in die wässrige Phase hineinragen können, und so eine Koagulation der Teilchen sowohl elektrostatisch als auch sterisch unterbinden.

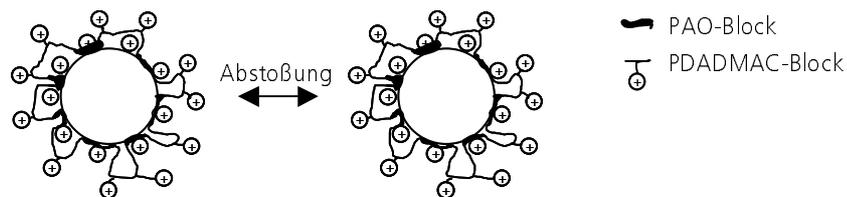


Abb. 51: Modellvorstellung zur Stabilisierung von Polystyrol-Latices durch PAODA

Für die PPO-Blockcopolymeren ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den PEO-Blockcopolymeren. Die Stabilisierungswirkung ist weitaus größer als bei PEO-Blockcopolymeren, denn die hydrophoben PPO-Segmente können an der Oberfläche der Polystyrol-Latices besser adsorbieren. Es treten hydrophob-hydrophob Wechselwirkungen zwischen Polystyrol-Teilchen und PPO-Ketten auf. Zusätzlich kommt es zur Abstoßung zwischen der Teilchenoberfläche und dem kationischen

Mittelblock des Blockcopolymers. Sie trägt gleichzeitig zur elektrostatischen und sterischen Stabilisierung der Partikel bei. In Tab. 25 erkennt man die Abnahme der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung mit Zunahme des PPO-Blockanteils.

Bei PVBTMA-*b*-PEO erkennt man eine ähnlich gute Stabilisierung wie bei den PPODA Blockcopolymeren. Hier wird deutlich, dass durch Abnahme des PEO-Anteils die Teilchengröße und die Polydispersität abnehmen. Beim Homopolymer PVBTMA erhält man ebenfalls eine gute Stabilisierung der Partikel, die Polydispersität ist ähnlich breit wie die der PVBTMA-*b*-PEO Blockcopolymeren. PVBTMA Homopolymer kann aufgrund seines aromatischen Rückgrats an der Oberfläche der Styrol-Latices adsorbieren und durch die kationische Ladung den Latex stabilisieren. Eine zusätzliche Stabilisierung erfolgt durch den PEO-Anteil der Blockcopolymeren.

3.4 Mizellbildung amphiphiler Blockcopolymeren

Zur Ermittlung der Morphologie einiger amphiphiler Blockcopolymeren wurden Lichtstreu-, Röntgenkleinwinkel- und Transmissionselektronenmikroskopiemessungen durchgeführt. Dazu wurden amphiphile Blockcopolymeren vom Typ Poly(vinylbenzylchlorid)-*b*-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) (PVBC-*b*-PEOM(TBUNO)) ausgewählt. Es wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF/Wasser gewählt, in dem beide Blocksegmente gut löslich sind. Das Blockcopolymer wurde in einer THF/Wasser-Lösung gelöst und anschließend das THF entfernt. Es bilden sich dann Mizellen aus einem PVBC-Kern und einer PEO-Hülle. Diese wurden mithilfe der oben genannten Methoden untersucht. Um einen besseren Kontrast für die Röntgenkleinwinkelstreuung zu erhalten, wurden die Blockcopolymeren mit Triiodphenol modifiziert, wie in Abschnitt 3.1.2.7 beschrieben.

3.4.1 Teilchengrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung

Es wurden die mittleren Diffusionskoeffizienten bzw. die mittleren hydrodynamischen Radien bestimmt. Es wurden iodmodifizierte und nicht iodmodifizierte Blockcopolymeremittels der dynamischen Lichtstreuung verglichen. Der hydrodynamische Radius nimmt vom nicht modifizierten zum iodmodifizierten Blockcopolymer um 10 nm beim PVBTIP20-b-PEOM45(TBUNO) zu (Tab. 26). Um die Stabilität der Mizellen zu untersuchen, wurden die hydrodynamischen Radien in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. In Abb. 52 erkennt man, dass der hydrodynamische Radius nicht konzentrationsabhängig ist, was für stabile Mizellen spricht. Dies hat zur Folge, dass sich die Austauschdynamik der Blockcopolymeremittels bis zu einem Punkt verlangsamt, an dem die

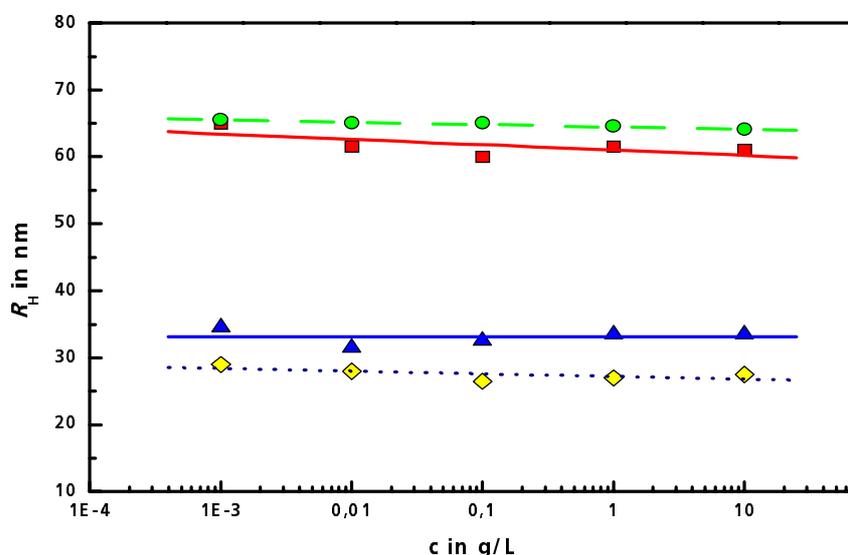


Abb. 52: Hydrodynamischer Radius in Abhängigkeit von der Konzentration von PVBC-b-PEOM(TBUNO) und PVBTIP-b-PEOM(TBUNO)
 PVBC48-b-PEOMA88(TBUNO) ■ PVBTIP48-b-PEOMA88(TBUNO) ●
 PVBC20-b-PEOMA45(TBUNO) ◆ PVBTIP20-b-PEOMA45(TBUNO) ▲

Dynamik vollständig einfriert. Die Mizellen werden dann als „frozen micelles“ bezeichnet.

3.4.2 Teilchengrößenbestimmung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

Bei der Röntgenstreuung wird die Intensität eines an einer Probe gestreuten Strahls in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ gemessen. Trifft kohärente, monochromatische Röntgenstrahlung - mit einer Energie von 10 keV- auf eine Probe, so erfolgt die Streu-

ung in guter Näherung ausschließlich an den Elektronen des Systems. Für die Strukturanalyse ist die Betrachtung der kohärenten Streustrahlung relevant, d. h. die Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie hat keine Energieänderung der Streustrahlung zur Folge; daher bleibt die Wellenlänge λ gleich. Dabei wird zwischen der Röntgenweitwinkel (Wide-Angle X-ray Scattering, WAXS) und der Röntgenkleinwinkelstreuung (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) unterschieden. In der Regel wird bei beiden Methoden Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 0,15418$ nm verwendet. Mit der Röntgenkleinwinkelstreuung werden im allgemeinen Strukturen in der Größenordnung von 2 bis 200 nm untersucht. Dazu wird in einem Streuwinkelbereich von $0,02^{\circ} < 2\theta < 4,5^{\circ}$ gearbeitet. Die iodderivatisierten Blockcopolymeren besitzen einen großen Kontrastfaktor. Aus dem Streubild der Blockcopolymeren erhält man durch Auftragung der Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors die Streukurve, wie in Abb.53 dargestellt ist. Zur Interpretation experimenteller Daten werden in der Literatur oft zwei Modelle verwendet. Die Mizelle wird dabei als eine homogene Kugel mit dem Radius $R_m \approx R_H$, oder als ein Kern/Schale-Teilchen mit dichtem homogenem Mizellkern mit dem Kernradius R_c und einer gequollenen homogenen Mizellhülle mit der Dicke d , wobei $R_c + d \approx R_H$ ist, betrachtet. Bei der Annahme eines solchen Kern-Schale-Modells ist es möglich, über die Bestimmung von R_g und R_H den Kernradius R_c zu berechnen. Die so ermittelten Werte für R_c und R_m können jedoch stark von den tatsächlichen Werten abweichen. Hinweise in der Literatur darauf ergeben sich z. B. aus großen Diskrepanzen in den so bestimmten Werten von R_m und den mithilfe der dynamischen Lichtstreuung gemessenen hydrodynamischen Radien R_H . So können sich Werte von R_H ergeben, die deutlich größer sind als R_m , ein Verhalten, das von keiner Struktur erfüllt werden kann. Für eine genauere Auswertung ist es daher notwendig, ein realistisches Mizellmodell zu betrachten, bei dem die Dichte zum Rand hin abnimmt. Die unlöslichen Polymerblöcke bilden den Mizellkern mit dem Radius R_c , der umgeben ist von einer Hülle (Korona) aus löslichen Blöcken. Mithilfe des PERCUS-YEVICK-Modells [137] und dem Strukturfaktor für harte Kugeln wird die Streukurve gefittet. Die gefittete Kurve ergibt den Kernradius R_c und den der Radiushülle R_m . Die Mizelle hat einen Gesamtradius $R_m = R_c + d$, wobei d die Dicke der Hülle ist. Die Dimensionen der Kern-Schale Partikel lassen sich gut bestimmen. Die Ergebnisse sind Tab.26 aufgeführt. Zur Untersuchung sind die iodmodi-

fizierten Blockcopolymeren, aufgrund des großen Kontrasts gegenüber der PEO-Hülle besonders gut geeignet. Es lassen sich die Morphologien der Partikel bestimmen, die einer Kugelgeometrie entsprechen.

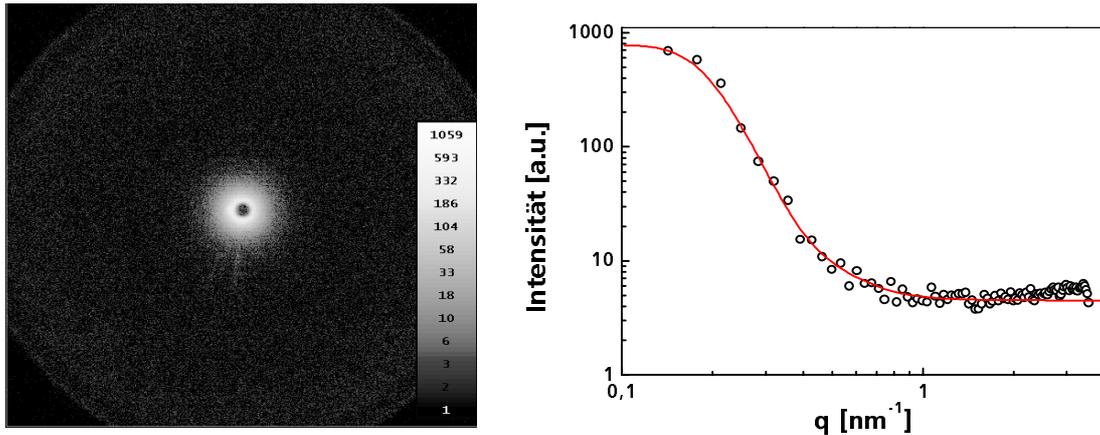


Abb. 53: Streubild und Streukurve von PVBTIP48-b-PEOM88(TBUNO) in Wasser

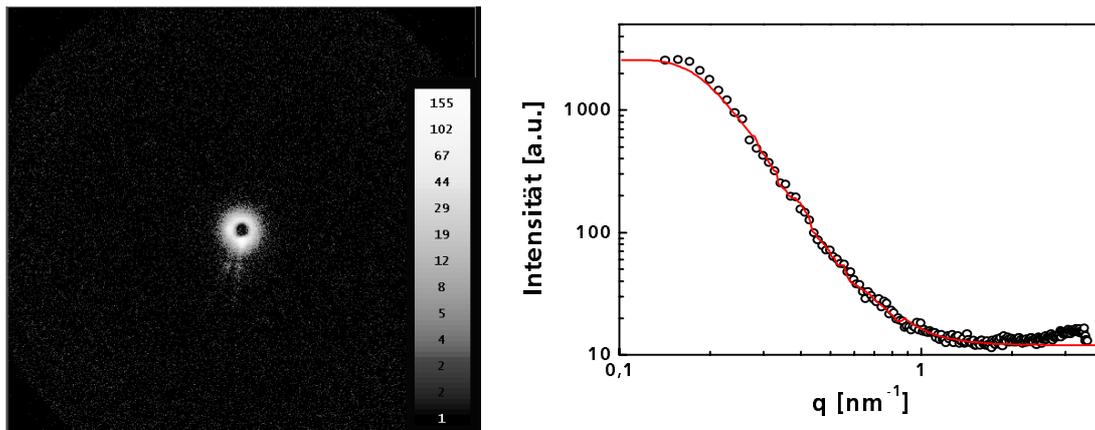


Abb. 54: Streubild und Streukurve von PVBTIP20-b-PEOM45(TBUNO) in Wasser

3.4.3 Teilchengrößenbestimmung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist die einzige optische Messmethode, die reelle Bilder von Strukturen in atomaren bzw. molekularen Dimensionen liefert. Dies ist der entscheidende Vorteil gegenüber indirekten Methoden, wie der Röntgenstreuung, die nur statistische Verteilungen über die Gesamtprobe ermitteln können. Der prinzipielle Vorteil der

Anwendung von Elektronen an Stelle von Licht zur Bilderzeugung liegt darin, dass mit Elektronen ein tausendfach höheres Auflösungsvermögen erreicht werden kann. Dies bedeutet eine bessere Unterscheidung von feinen Details. Das Auflösungsvermögen von modernen Lichtmikroskopen beträgt bestenfalls $0,2\ \mu\text{m}$, wohingegen ein Transmissionselektronenmikroskop mit speziellen Geräten Details bis ungefähr $3\ \text{nm}$ auflösen kann. Die Proben wurden als Lösung auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfernetz (grid) getropft. Die Untersuchung erfolgte an den dünnen Filmen, die durch Ablüften des Lösungsmittels auf dem Grid gebildet werden. Bei dieser Präparationsmethode können Eintrocknungseffekte auf die TEM-Bilder einen wesentlichen Einfluss haben und unter Umständen andere Ergebnisse liefern als Streumethoden, die eine Probe in Lösung untersuchen. In Abb.55 sind die TEM-Bilder des PVBCI48-b-PEOM88 dargestellt. Sie zeigen sphärische Strukturen mit einem Radius von ca. $30\text{-}40\ \text{nm}$. Die Größenordnung der Partikel liegt zwischen der der Licht- und der der Kleinwinkelstreuung, was mit dem experimentellen Ergebnis gut übereinstimmt.

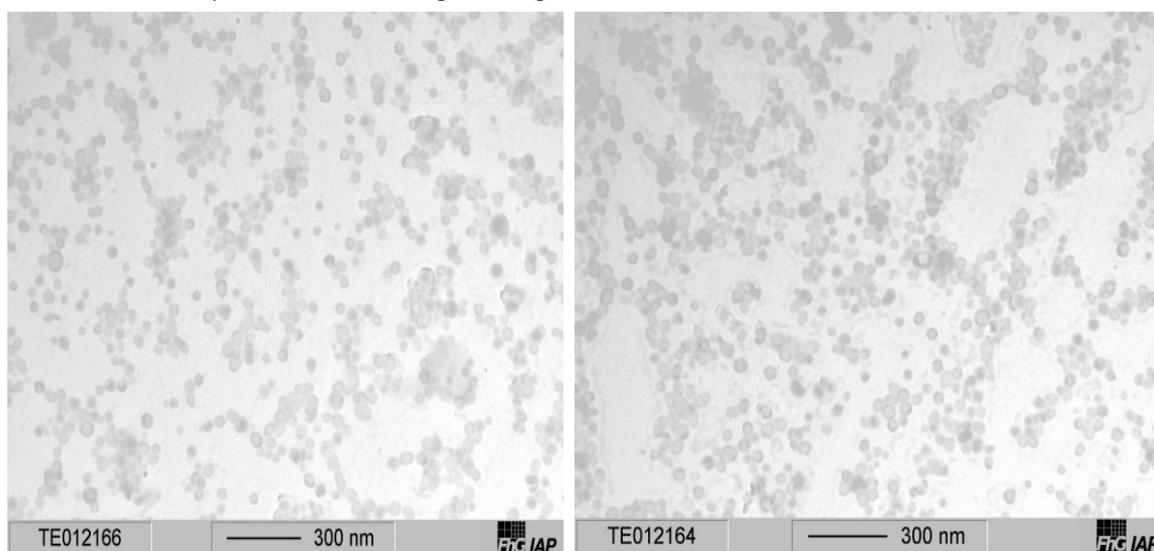


Abb. 55: TEM-Aufnahmen von PVBI48-b-PEOM88

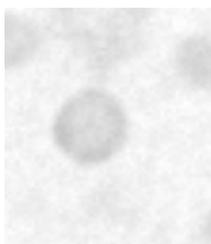


Abb. 56: Partikelradius ist in der Größenordnung von $30\text{-}40\ \text{nm}$ (PVBTIP48-b-PEOM88)

3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den Lichtstreuungsmessung wird ersichtlich, dass es sich bei den amphiphilen Blockcopolymeren um „frozen“ Mizellen handelt, die über einen Konzentrationsbereich von 10 g/L bis 10^{-3} g/L stabil bleiben. Dabei liegt die Größenordnung der Partikel nach den TEM-Messungen zwischen der der Licht- und der der Kleinwinkelstreuungsmessungen (Tab. 26). Das beruht auf der Tatsache, dass durch Lichtstreuung und SAXS die Partikeldimension in Lösung bestimmt wird. Insgesamt liegen die Ergebnisse im erwarteten Bereich. Des Weiteren ist es möglich, eine Abschätzung über die Geometrie zu machen, in dem man die Teilchengröße R_m ungefähr dem Trägheitsradius R_g gleichsetzt, d. h. $R_m \approx R_g$. Aus dem Quotienten $P = R_g/R_H$ kann die Geometrie bestimmt werden. Für beide Blockcopolymeren erhält man ein Verhältnis von $P \leq 0,775$, was scheinbar der Geometrie einer Kugel entspricht (Tab. 26).

Tab. 26: Teilchengrößenbestimmung von amphiphilen Blockcopolymeren

| Blockcopolymer | Lichtstreuung (in Wasser) | Kleinwinkel- streuung (SAXS) (in Wasser) | | $P = R_g/R_H$ | TEM |
|-----------------------|------------------------------|--|-------------|---------------|---------|
| | R_H in nm | R_c in nm | R_m in nm | | r in nm |
| PVBC48-b- PEOM88 | 60 | --- | --- | | --- |
| PVBC20-b- PEOM45 | 30 | --- | --- | | --- |
| PVBTIP48-b- PEOM88 | 62 | 14 | 16 | 0,3 | 30-40 |
| PVBTIP20-b- PEOM45 | 40 | 13 | 16 | 0,5 | --- |

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von neuartigen doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymerstrukturen auf der Basis von Polyalkylenoxiden (PAO). Dabei war das Anliegen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für diese Klasse von Polyelektrolyten aufzustellen. Das Lösungsverhalten und das Aggregationsverhalten sind bisher nur unzureichend untersucht worden. Grund hierfür ist das Fehlen ähnlicher Polymere, die sich zwar in ihrer Struktur unterscheiden, aber in ihren makromolekularen Parametern wie Molmasse und Polydispersität übereinstimmen. Zur Synthese dieser Modellpolyelektrolyte wurde die makroinitiierte Polymerisation genutzt. Hierzu wurden Makroazoinitiatoren synthetisiert, die eine Komponente der Blockstruktur enthalten. Im darauffolgenden Schritt erfolgte die Copolymerisation mit dem kationischen Monomer Diallyldimethylammoniumchlorid. Es gelang, doppelhydrophile und amphiphile Triblockcopolymeren des Typs Poly(ethylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PEODA) und Poly(propylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PPODA) herzustellen. Über die Parameter Temperatur sowie Monomer- und Initiatorkonzentration ließen sich die radikalische Polymerisation beeinflussen und annähernd gleiche Blocklängenverhältnisse einstellen. Der Lösungszustand wurde mittels Viskosimetrie ermittelt und entspricht Polymeren, die in wässriger Lösung molekular gelöst vorliegen. Bei Untersuchungen der Grenzflächenspannung von PEODA wurde nur eine sehr schwache Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt. Bei den PPODA-Blockcopolymeren handelt es sich hingegen um amphiphile Blockcopolymeren, die eine kritische Mizellbildungskonzentration besitzen. Die Messungen der Grenzflächenspannung zeigen, dass die kritische Mizellbildungskonzentration bei amphiphilen Blockcopolymeren deutlich von der Molmasse bei gleichem Blocklängenverhältnis abhängt. Mithilfe der

dynamischen Lichtstreuung wurde die Aggregatbildung von PAODA untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die Aggregationsneigung mit abnehmender Molmasse sinkt. Die Blockcopolymere liegen dann molekular gelöst vor.

Ein weiterer Weg zur Herstellung von definierten Homo- und Blockcopolymeren ist die kontrollierte radikalische Polymerisation mit N-Oxylen als Terminatoren wie z. B. Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO). Hierzu wurde der Terminator N-*tert*-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl (TBUNO) hergestellt. Mit diesem Terminator ist es möglich, das Spektrum der einsetzbaren Monomere zu erweitern und gleichzeitig in Lösung bei niedriger Temperatur kontrolliert radikalisch zu polymerisieren.

Um definierte Blockcopolymere aus Poly-VBC und PEO-Blöcke herzustellen wurde mit der Reaktion von TEMPO-terminiertem Poly-VBC und Polyethylenoxidmonomethylether (PEO) ein neuer Syntheseweg beschritten. Diese Reaktion wurde genutzt, um neue Blockstrukturen herzustellen. Es zeigte sich, dass es in allen Fällen Polymere mit einem annähernd äquimolaren Verhältnis der Blockcopolymer-Komponenten entstehen. Unklar ist, wie die Verknüpfung von Poly(VBC(TEMPO)) und PEO erfolgt. Eine Reaktion der Chlormethylgruppe ist aufgrund der Ergebnisse der Versuche mit großem Überschuss an PEO auszuschließen.

Des Weiteren wurde ein neuer Typ amphiphiler Blockcopolymerer durch kontrollierte radikalische Polymerisation des Makromonomeren Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) (PEOM) mit N-Oxyl terminiertem Poly-VBC hergestellt, die einen reaktiven hydrophoben linearen und hydrophilen verzweigten Block enthielten. Um eine Vielzahl an doppelhydrophilen und amphiphilen Blockcopolymeren mit definierter Architektur zu erhalten, wurde die Methode der polymeranalogen Reaktion angewendet. Die Funktionalisierung erfolgte zu polymeren Ammoniumstrukturen, Polycarbobetainen und zu iodhaltigen Poly-Blockstrukturen. Letztere haben aufgrund ihrem hohem Elektronendichtekontrasts potenzielle Anwendungen in der Medizintechnik.

Eine Alternative zur Synthese von doppelhydrophilen Blockcopolymeren ohne nachträgliche Funktionalisierung des reaktiven Blocks besteht in der Synthese eines N-Oxyl terminierten hydrophilen Makroinitators durch Endgruppenfunktionalisierung von PEO. Die Polymerisation von ionischen Monomeren (Natriumstyrolsulfonat) in Wasser

und nichtionischen Monomeren (Vinylbenzylchlorid) in Toluol ist möglich. Auf diesem Wege ist ein wasserlöslicher Makroinitiator PEO(TBUNO) verfügbar geworden, mit dem ohne weiteren Initiatorzusatz kontrolliert radikalisch polymerisiert werden kann.

Weitere amphiphile Strukturen ergeben sich durch das Zusammengeben von doppelt-hydrophilen Blockcopolymeren und Fluor-Tensiden. Die Herstellung der Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe (PET) erfolgte durch die Wechselwirkung zwischen PEO DA und dem Gegenion Perfluordekansäure (PFDS) in nichtstöchiometrischen und stöchiometrischen Verhältnissen der einfachen Ladungsträger. Zur Aufklärung der Komplexstruktur wurden u.a. die Viskosimetrie, Ladungstitration, statische und dynamische Lichtstreuung angewandt. Die experimentell gefundene Stöchiometrie gleicht der theoretisch zu erwartenden Komplexstöchiometrie und liegt bei 1. Mithilfe der statischen und dynamischen Lichtstreuung wurde der Trägheits- und der hydrodynamischer Radius berechnet. Mit diesen Daten erhält man strukturelle Informationen aus dem Verhältnis R_g/R_H . Der Wertebereich lag bei den PET-Komplexen zwischen dem für harte Kugeln und dem geknäuelter Ketten, wie es typischerweise bei Blockcopolymermizellen der Fall ist. Hierbei verändert sich anscheinend die Gestalt der PET-Komplexe von der einer geknäuelten Kette zu einem Vesikel.

Die amphiphilen Blockcopolymeren Poly(vinylbenzylchlorid)-b-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) (PVBC-b-PEOM) bilden Mizellen, die mittels dynamischer Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht worden sind. Es wurde festgestellt, dass der hydrodynamische Radius der Mizellen nicht konzentrationsabhängig ist, was für stabile Mizellen spricht, die auch als „frozen micelles“ bezeichnet werden. Dabei handelte es sich um Kern-Schale-Mizellen mit einer Kugelgeometrie.

Orientierende Versuche zur Eignung ausgewählter Blockcopolymeren als Stabilisatoren für die Emulsionspolymerisation ergaben überraschenderweise, dass PEO DA-Blockcopolymeren, also die doppelhydrophilen Blockcopolymeren, Polystyrolteilchen ähnlich effektiv stabilisieren wie Cetyltrimethylammoniumchlorid. Die amphiphilen Blockcopolymeren auf Basis von PPO DA stabilisieren die Teilchen umso besser, je größer der PPO-Anteil ist. Mit zunehmendem PPO-Anteil nehmen die Teilchengrößen und die Polydispersität ab.

Doppelhydrophile Blockcopolymeren könnten mögliche Anwendungen im Bereich des Wirkstofftransportes („drug-carrier“-Systeme) oder der kontrollierten Wirkstofffreisetzung („controlled drug release“) finden. Für derartige Verbindungen ergibt sich eine Vielzahl neuer Fragestellungen, angefangen von der Stabilität und den Anwendungseigenschaften der gebildeten Partikel bis hin zur Übertragbarkeit der Ergebnisse in die Technik.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Poly(ethylenoxidmonomethylether) von $M_w \sim 5000$ g/mol bis $M_w \sim 200$ g/mol (Fluka) und Poly(propylenoxidmonobutylether) von $M_w \sim 2500$ g/mol bis $M_w \sim 340$ g/mol (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Aceton wurde über P_4O_{10} getrocknet und anschließend destilliert.

Diethylether wurde über Molsieb A4 getrocknet.

Benzol und Toluol wurden über Molsieb A4 getrocknet.

Das kommerzielle Vinylbenzylchlorid (VBC) Rohmaterial (Dow Chem., Isomerengemisch 55 % meta, 45 % para) wird dreimal mit einer geringen Menge 0,1 N NaOH ausgeschüttelt, um den phenolischen Inhibitor zu entfernen. Anschließend wird mit Wasser ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet.

Das kommerzielle Styrol (Sigma-Aldrich) wurde destilliert und anschließend für die Synthese verwendet.

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

Methanol, Butanon, TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxyl), Dioxan, Toluol, Benzol, Diethylamin, Pivalaldehyd, Triethylphosphit, Polyethylenoxidmonomethylethermethacrylat ($M_n \sim 300$), Perchlorbenzoesäure, Triiodphenol und Kaliumiodid wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

5.2 Dialyse und Gefriertrocknung

Die wässrigen Lösungen der Polykationen wurden bei kleinen Probemengen durch Dialyse und bei größeren Mengen durch Ultrafiltration gereinigt. Die Dialysierschläuche (Zellutrans, Carl Roth GmbH) haben einen M_w von 4000-6000 g/mol (V 3,5) bzw. 1000 g/mol (V 1,0). Die Ultrafiltrationsmembranen (Pall Filtron) haben einen M_w von 1000 g/mol. Die Reinigung wurde beendet, wenn das Dialysat/Filtrat eine elektrische Leitfähigkeit kleiner 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zeigte.

Aus den gereinigten Polymerlösungen wurden die Polymere durch Gefriertrocknung (Gamma 2-20, Martin Christ GmbH, Osterode) isoliert.

5.3 Synthese von Makroazoinitiatoren

Poly(ethylenoxid)-Azoinitiator45 PEOA45

200 g (0,1 mol) PEO45 ($P_n \sim 45$) wurde bei 50 °C aufgeschmolzen und in 150 ml Benzol gelöst. In die Lösung wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und gleichzeitig auf 5 °C abgekühlt, so dass kein PEO ausfällt. 8,2 g (0,05 mol) Azobis(isobutyronitril) (AIBN) wurden in 25 mL Benzol gelöst und der Lösung zugegeben, wobei weiter Chlorwasserstoff bis zu Sättigung der Lösung eingeleitet wurde. Es wurde 24 Stunden bei 5 °C gerührt. Danach wird die Lösung in eine Eis/Wasser-Mischung zugetropft, wobei sich zwei Phasen bilden. Die Benzolphase und die Chloroform-Extrakte der wässrigen Phase werden vereinigt, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wurde mehrfach mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 150 g (72 %) PEOA (weißer Feststoff)

Dampfdruckosmometrie:

$M_n = 4300 \text{ g/mol}$ (berechnet: 4150 g/mol)

FTIR-Spektroskopie:

Die Absorptionsbande des Esters liegt bei 1738 cm^{-1} . Die Absorptionsbande der Ethergruppe liegt bei 1120 cm^{-1} . Im Bereich der Nitril-Bande 2243 cm^{-1} ist keine Absorption nachzuweisen.

Raman-Spektroskopie:

Die Absorptionsbande der Azogruppe bei 1430 cm^{-1} ist zu sehen.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): 1,36 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 3,50..3,58 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) (Ether); 4,14 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-$)

In Tab. 27 sind die synthetisierten Makroinitiatoren aufgeführt. Alle IR-, Raman- und ^1H

Tab. 27: Herstellung der Makroazoinitiatoren

| Makroazoinitiator | Lösungsmittel Benzol in mL | Einwaage in g | AIBN in g | Ausbeute in % | M_n in g/mol | Produkteigenschaft |
|-------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|---------------|----------------|----------------------------|
| PEOA17 | 175 | 100 (0,1 mol) (PEO17) | 8,2 (0,05 mol) | 82 | 1900 | wachsartig |
| PEOA13 | 200 | 110 (0,2 mol) (PEO13) | 32,8 (0,1 mol) | 80 | 1300 | gelbes dickflüssiges Öl |
| PEOA5 | 200 | 60 (0,3 mol) (PEO5) | 32,8 (0,15 mol) | 70 | 600 | gelbes Öl |
| PPOA45 | 200 | 200 (0,08 mol) (PPO45) | 13,2 (0,04 mol) | 70 | 5400 | wachsartige beige Substanz |
| PPOA21 | 200 | 120 (0,1 mol) (PPO21) | 16,4 (0,05 mol) | 73 | 2700 | wachsartige beige Substanz |
| PPOA17 | 200 | 100 (0,1 mol) (PPO17) | 16,4 (0,05 mol) | 72 | 2350 | wachsartige beige Substanz |
| PPOA6 | 200 | 102 (0,3 mol) (PPO6) | 32,8 (0,1 mol) | 70 | 1100 | beiges Öl |

NMR-Spektroskopie Signale sind denen des Produkts PEOA45 ähnlich.

5.4 Synthese von Poly(alkylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) PAODA

Die Synthese erfolgte in einem thermostatisierbaren inntemperaturgeregelten Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflusskühler, Temperaturfühler (Pt 100) und Gaseinleitungsrohr. Die Lösung des jeweiligen Monomeren wurde in der gewählten

Konzentration hergestellt. Dann wurde die Apparatur unter ständigem Rühren mit Stickstoff eine Stunde sauerstofffrei gespült und die Reaktionsmischung anschließend auf die gewählte Temperatur aufgeheizt. Einige mL der Reaktionsmischung wurden entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und der Makroazoinitiator darin gelöst. Die Lösung wird nun schnell dem Reaktor zugeführt. Unter ständigem Stickstoffspülen wird bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Nach dem Ablauf der gewählten Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung abgekühlt und im Falle wasserlöslicher Polymere ultrafiltriert (Membran Open Channel Omega Fa. Filtron 1000 bzw. 10000 Dalton). Bei den PPODA-Polymeren wurde die Lösung in Aceton gefällt und in Wasser gelöst. Die Prozedur wurde dreimal wiederholt. Die wasserlösliche Lösung wurde ultrafiltriert. Die Filtration wird beendet, wenn die Restleitfähigkeit des Filtrates unter $40 \mu\text{S}/\text{cm}$ liegt. Das Polymer wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): 3,7 ppm $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$; 3,7-3,9 ppm $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$; 3,1-3,4 ppm $\underline{\text{C}}\text{H},\underline{\text{C}}\text{H}_3$

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): 3,7 ppm $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$; 3,7-3,9 ppm $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$; 3,1-3,4 ppm $\underline{\text{C}}\text{H},\underline{\text{C}}\text{H}_3$; 1,3 $\underline{\text{C}}\text{H}_3$

5.5 Synthese von Poly(vinylbenzylchorid) PVBC(TEMPO)

Die Synthese erfolgte in einem thermostatisierbaren innentemperaturgeregelten 100 mL Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflusskühler, Temperaturfühler (Pt 100) und ein Gaseinleitungsrohr. Der Ansatz wurde auf 100 g VBC berechnet und das Verhältnis BPO : TEMPO betrug 1:1, 5 (Tab.5.6). Die Lösung wurde 1 h lang bei Raumtemperatur mit Argon gespült, und dann 2,5 h lang auf 100°C temperiert. Anschließend wurde die Lösung auf 132°C erhitzt und die Polymerisation bis zu einem Umsatz von ungefähr 50 % abgebrochen. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Polymer in Methanol gefällt und in Butanon umgefällt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 30-55 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,3-1,9 ppm $\underline{\text{CH}}$, $\underline{\text{CH}_2}$ (Hauptkette); 4,3-4,5 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Benzyl); 6,3-7,2 ppm $\underline{\text{CH}}$ (arom.)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 40,5-42 ppm $\underline{\text{CH}}$ (Hauptkette); 42-45 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Hauptkette); 46,5-47,5 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Benzyl); 126-130 ppm $\underline{\text{CH}}$ (arom.); 135-136 ppm $\underline{\text{C}}$ (arom./para); 137-138 ppm $\underline{\text{C}}$ (arom./meta); 145-146,5 ppm $\underline{\text{C}}$ (arom.)

5.6 Synthese von Blockcopolymeren PVBC-b-PEO

Der Precursor PVBC und PEO wurden im Verhältnis von 1:2,5-100 eingesetzt. Als Lösungsmittel diente Anisol. Die Reaktionszeiten betragen 24 bis 72 h. Das Produkt wurde mit Methanol gefällt und mittels Chloroform umgefällt. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ausbeuten lagen zwischen 80-90 %.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,3-1,9 ppm $\underline{\text{CH}}$, $\underline{\text{CH}_2}$ (Hauptkette); 3,6-3,8 ppm $\text{O}\underline{\text{CH}_2}$ (Ether); 4,3-4,5 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Benzyl); 6,3-7,2 ppm $\underline{\text{CH}}$ (arom.)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 40,5-42 ppm $\underline{\text{CH}}$ (Hauptkette); 42-45 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Hauptkette); 46,5-47,5 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Benzyl); 59 ppm $\underline{\text{CH}_3}$; 71 ppm $\text{O}\underline{\text{CH}_2}$ (Ether); 72 ppm $\underline{\text{CHCH}_2\text{O}}$; 126-130 ppm $\underline{\text{CH}}$ (arom.); 135-136 ppm $\underline{\text{C}}$ (arom./para); 137-138 ppm $\underline{\text{C}}$ (arom./meta); 145-146,5 ppm $\underline{\text{C}}$ (arom.)

5.7 Synthese von N-tert-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl (TBUNO)

Die Synthese [111] wurde in einem thermostatisierbaren 250 mL Doppelmantelreaktor durchgeführt. 39,15 g (0,455 mol) Pivalaldehyd wurden auf 10 °C gekühlt und dann 33,24 g (0,455 mol) tert-Butylamin innerhalb von 60 min zugetropft. Anschließend

wurde bei $T = 28\text{ °C}$ zwei Stunden lang nachgerührt. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und die untere wässrige Phase abgetrennt. Die obere Phase wurde in den Reaktor zurückgeführt und auf 20 °C temperiert. $92,37\text{ g}$ ($0,609\text{ mol} = 49\text{ mol \%}$ Überschuss) Diethylphosphit wurden innerhalb von 20 min zugetropft. Es wurde dann bei 40 °C 67 h lang gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 10 °C gekühlt und mit 1 N HCl (ca. 500 mL) auf $\text{pH } 2,7$ eingestellt. Zum Extrahieren der Lösung gibt man Dichlormethan hinzu. Es bildet sich eine Zweiphasenlösung. Die obere wässrige Phase wurde abgetrennt und mit einer gesättigten KHCO_3 -Lösung auf $\text{pH } 7,8$ eingestellt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan aufgenommen und die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet.

$48,5\text{ g}$ ($0,281\text{ mol}$) *m*-Chlorperbenzoesäure wurden in 500 mL Dichlormethan gelöst und auf 10 °C temperiert. Anschließend tropft man 50 g ($0,179\text{ mol}$) Aminophosphit hinzu. Man rührt 2 h lang bei 10 °C . Dabei wird ein Farbwechsel von gelb-klar nach orange beobachtet, wobei sich ein weißer Niederschlag von *m*-Chlorbenzoesäure bildete. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum einrotiert.

Ausbeute: 40 g (80 \%)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $1,05\text{ ppm}$ $\underline{\text{CH}_3}\text{-CH}_2\text{-O}$; $1,1\text{-}1,25\text{ ppm}$ $\underline{\text{CH}_3}\text{-C}$; $1,4\text{-}1,7\text{ ppm}$ $\underline{\text{CH}_3}\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-C-}\underline{\text{CH}_3}$; $4,2\text{-}4,3\text{ ppm}$ $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-O}$; $5,2\text{ ppm}$ $\underline{\text{CH}}$

5.8 Synthese von Poly(vinylbenzylchlorid) mit TBUNO

Die Synthese wurde in einem thermostatisierbaren 100 mL Doppelmantelreaktor durchgeführt. Es wurden 3 mmol *N-tert*-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl (TBUNO) in 50 g VBC-Isomerenmischung in Toluol gelöst. Die Lösung wird 1 h mit Argon gespült und dann auf 75 °C erhitzt. 2 mmol 2,2-Azobis-(4-methoxy)-2,4-dimethylvaleronitril (V70 WAKO) werden in 5 mL Toluol gelöst und zum Ansatz hinzugegeben. Die Lösung wird 1 h bei 75 °C gerührt, um einen vollständigen Zerfall des V70 zu gewährleisten. Anschließend wird auf 95 °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 im Vakuumtrockenschrank erhält man etwa 50 g PVBC.

5.9 Synthese von Poly(vinylbenzylchlorid)-block-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) PVBC-b-PEOM(TBUNO)

Die Synthese wurde in einem thermostatisierbaren 100 mL Doppelmantelreaktor durchgeführt. Es wurden 5 g (0,5 mmol) PVBC aus dem Ansatz von (Abschnitt 5.8) und 40 g PEOM mit 50 g Toluol gelöst. Die Lösung wird 1 h mit Argon gespült. Anschließend wurde auf 92 °C erhitzt, um die Polymerisation zu starten. Nach 1 h wird abgebrochen, indem man den Ansatz abkühlen lässt. Die Polymerlösung wurde in 1500 mL Diethylether gegossen und das Polymer ausgefällt. Das Rohprodukt wurde in 50 mL Butanon gelöst und anschließend erneut in 1500 mL Diethylether ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuumtrockenschrank erhält man etwa 12 g PVBC-b-PEOM entsprechend einem Massenverhältnis der Blöcke von 1:1.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,3-1,9 ppm CH, CH₂ (Hauptkette); 3,4 ppm O-CH₃; 3,5-3,7 ppm OCH₂; 4,0-4,2 ppm OCO-CH₂ (Ester); 4,3-4,5 ppm CH₂ (Benzyl); 6,3-7,2 ppm CH(arom.)

5.10 Synthese von Poly(vinylbenzyltriiodphenolat)-b-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) PVBTIP-b-PEOM(TBUNO)

Es wurden 1 g Poly(vinylbenzylchlorid)-b-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) PVBC-b-PEOM(TBUNO), 1,06 g Triiodphenol, 0,4 g Kaliumcarbonat und 0,02 g Kaliumiodid in 10 mL trockenem Aceton gelöst. Anschließend wurde 3 h am Rückfluss auf 60 °C erhitzt. Dann wurde das Produkt in eine 9:1 Aceton/Wasser-Mischung überführt und in einem 3,5 kD Dialyseschlauch bis zu einem Leitfähigkeitswert von 20 µS/cm dialysiert. Das Produkt wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,3-1,9 ppm $\underline{\text{CH}}$, $\underline{\text{CH}_2}$ (Hauptkette); 3,4 ppm $\underline{\text{CH}_3}$; 3,5-3,7 ppm $\underline{\text{OCH}_2}$; 4,0-4,2 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Ester); 7,4-8,1 ppm $\underline{\text{CH}}$ (arom.)

5.11 Synthese von α -Bromisobuttersäure-Poly(ethylenoxidmonomethyletherester)

Es wurden 11,49 g (0,05 mol) α -Bromisobuttersäurebromid in 50 mL THF gelöst. Dann wurden 100 g Polyethylenoxidmonomethylether ($P_n \sim 45$) und 5,06 g (0,05 mol) 30 %ige Trimethylamin-Lösung in 150 mL THF gelöst und bei RT langsam in die α -Bromisobuttersäurebromid-Lösung getropft. Es wurde 1 h lang nachgerührt, um dann den Niederschlag abzufiltrieren. Aus der Lösung wurde THF abrotiert. Anschließend wurde die viskose Flüssigkeit in THF aufgenommen und filtriert. Aus der Lösung wurde das THF im Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 80 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,1-1,4 ppm $\underline{\text{CH}_3}$; 3,6-3,8 ppm $\underline{\text{OCH}_2}$ (Ether); 4,0 ppm $\underline{\text{CH}_2}$ (Ester)

5.12 Synthese von α -N-*tert*-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl-isobuttersäure-Poly(ethylenoxidmonomethyletherester)

50 g (0,023 mol) α -Bromisobuttersäure-Poly(ethylenoxidmonomethyletherester) und 8,8 g (0,025 mol) N-*tert*-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl (TBUNO) wurden in 100 mL Isopropanol/Wasser-Gemisch 70/30 gelöst. 3,59 g (0,025 mol) CuBr und 4,33 g (0,025 mol) Pentamethylen-diethylentriamin (PMDETA) löst man mit 10 mL Isopropanol/Wasser-Gemisch 70/30 und tropft es langsam unter Argon in die α -Bromisobuttersäure-Poly(ethylenoxidmonomethyletherester)-Lösung. Es wird 1 h bei RT nachgerührt. Die Lösung wird über Kieselgel 60 filtriert. Das Produkt wird einrotiert und anschließend in Diethylether gefällt.

Ausbeute: 25 %

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 3,6-3,8 ppm OCH_2 (Ether); 1,1-1,4 ppm CH_3

5.13 Synthese von Poly(ethylenoxidmonomethylether)-b-Poly(natriumstyrolsulfonat) PEO-b-PNaSS(TBUNO)

0,76 g (0,38 mmol) PEO45(TBUNO) (Produkt aus Abschnitt 5.12) und 3,9 g Natriumstyrolsulfonat wurden in 15 mL Wasser gelöst. Die Lösung wurde 45 min mit Argon gespült, dann 4 h auf 92 °C erhitzt und anschließend in einen 3,5 kD Dialyseschlauch überführt und bis zu einem Leitfähigkeitswert von 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dialysiert. Das Produkt wurde durch Gefriertrocknung isoliert.

Ausbeute: 70 %

$^1\text{H NMR}$ (PEO43-b-PNaSS(TBUNO)) (400 MHz, D_2O): 1,1-1,8 ppm CH , CH_2 (Hauptkette); 3,5-3,6 ppm OCH_2 (Ether); 3,25 ppm CH_3 ; 6,6-7,5 ppm CH (arom.)

Tab. 28: Umsetzung mit Makroiniferter PEO43(TBUNO) in Wasser

| Makroiniferter in g | Monomer(NaSS) in g | Reaktionszeit in h | Produkt | Umsatz in % |
|---------------------|--------------------|--------------------|------------------------|-------------|
| 0,76 (0,38 mmol) | 7,8 g (38 mmol) | 5 | PEO43-b-PNaSS50(TBUNO) | 55 |
| 0,76 (0,38 mmol) | 3,8 (19 mmol) | 5,5 | PEO43-b-PSNaSS(TBUNO) | 54 |
| 0,76 (0,38 mmol) | 2 g (9,4 mmol) | 6 | PEO43-b-PNaSS25(TBUNO) | 60 |

5.14 Synthese von Poly(ethylenoxidmonomethylether)-b-Poly(vinylbenzylchlorid) PEO-b-PVBC(TBUNO)

0,76 g (0,38 mmol) PEO-TBUNO (Produkt aus Abschnitt 5.12) und 5,8 g (37,9 mmol) Vinylbenzylchlorid Isomerengemisch wurden in 15 mL Toluol gelöst. Die Lösung wurde 45 min mit Argon gespült und dann 4 h auf 92 °C erhitzt. Das Produkt wurde in 200 mL Methanol gefällt und in Butanon umgefällt.

Ausbeute: 65 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,3-1,9 ppm CH, CH₂ (Hauptkette); 3,6-3,8 ppm OCH₂ (Ether); 4,3-4,5 ppm CH₂ (Benzyl); 6,3-7,2 ppm CH (arom.)

5.15 Emulsionspolymerisation von Styrol

Die Synthese erfolgte in einem thermostatisierbaren innentemperaturgeregelten 100 mL Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflusskühler, Temperaturfühler (Pt 100) und Gaseinleitungsrohr. Es wurden 4 g destilliertes Styrol, 96 g entionisiertes Wasser und der gewählte Stabilisator 10 min lang im Ultraschallbad behandelt. Dann wurde die Apparatur unter Rühren 1 h lang mit Stickstoff sauerstofffrei gespült. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 70 °C aufgeheizt. 20 mg 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid (V50 WAKO) wurde in 3 mL entionisiertem Wasser gelöst, die Lösung wurde 10 min mit Stickstoff gespült und dann dem Reaktor zugeführt. Unter ständigem Rühren (350 rpm) und Stickstoffspülen wird die Reaktorinnentemperatur 8 h bei 70 °C gehalten.

Tab. 29: Emulsionspolymerisation von Styrol

| Stabilisator | Stabilisatormenge | |
|-------------------|-------------------|--|
| | Masse in mg | Stab. Menge in % bezogen auf Styrol |
| CTAB | 8 | 0,2 |
| PEODA45 | 8 | 0,2 |
| PEODA45 | 40 | 1 |
| PEODA45 | 200 | 5 |
| PEODA17 | 8 | 0,2 |
| PEODA13 | 8 | 0,2 |
| PEODA5 | 8 | 0,2 |
| PPODA45 | 8 | 0,2 |
| PPODA21 | 8 | 0,2 |
| PPODA17 | 8 | 0,2 |
| PVBTMA62-b-PEO17 | 8 | 0,2 |
| PVBTMA62-b-PEO43 | 8 | 0,2 |
| PVBTMA62-b-PEO113 | 8 | 0,2 |
| PDADMAC | 8 | 0,2 |

5.16 NMR-Spektroskopie

Gerät: Unity 400/500 (Fa. Varian, Darmstadt)

Frequenz: ^1H NMR 400/500 MHz

^{13}C NMR 100/125 MHz

Lösungsmittel: CDCl_3 , D_2O , DMSO-d_6

5.17 Gelpermeationschromatographie

GPC-Anlage

- Vierkanal-Entgaser, SCM 400 (Spectra Physics)

- Isokratische Pumpe, P 1000 (Spectra Physics)

Laufmittel: THF, Gemisch aus 0,1 M Na_2SO_4 und 0,2 % HAC

- Autosampler, AS 1000 (Spectra Physics)

Probenmenge 100 μL (ca. 2 g/L)

- Säulen: TSK-Säulen

- Lichtstreuendetektor Dawn DSP (Fa. Wyatt)

RI-Detektor Differential Refractometer RIDK 101

- Auswertesoftware Astra (Fa. Wyatt)

Die Molmassenbestimmung an den Polymeren PVBC wurde mittels der GPC im Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch den Brechungsindex (RI). Die Eichung basierte auf Polystyrol-Standards.

5.18 Dampfdruckosmometrie

Es wurde mit einem Osmomat 070 der Fa. Gonotec bei 30 °C in Chloroform gemessen. Als Eichsubstanz wurde Benzophenon verwendet.

5.19 Membranosmometrie

Gerät: Gonotec Osmomat 90 mit der Control Unit-SA und zugehöriger Auswertesoftware.

Lösungsmittel Wasser bzw. 0,5 M NaCl; Temperatur 35 °C.

5.20 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Untersuchungen erfolgten in einem Viskosimeter mit automatischer Verdünnung (Viskoboy 2; Fa. Lauda) bei 30 °C in 0,01-1 N NaCl-Lösung. Als Kapillaren wurden 0a, 1a, 1b und 1c benutzt.

5.21 Oberflächenspannungsmessungen

Gerät: Processor Tensiometer K12; Fa. Krüss.

Methode: Wilhelmy-Plattenmethode, Messung bei Raumtemperatur

5.22 Lichtstreuung

Die DLS- und SLS-Experimente erfolgten unter Verwendung eines Spektrometers mit einem A1-SP81 Goniometer und dem ALV-5000 Digital Korrelator der ALV Laser Vertriebsgesellschaft mbH (Langen). Als Lichtquelle diente vertikal polarisiertes Licht eines He-Ne-Lasers der Spectra Physics GmbH (Darmstadt) mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und 36 mW Leistung. Die Kalibrierung erfolgte mit Toluol in einem Winkelbereich von 30-150 °. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die zugesetzte Salzkonzentration betrug 0,2 M NaCl. Bei der DLS wurde die Konzentration c_{total} zwischen 10^{-2} und 10^{-5} M Perfluordekansäure (PFDS) und Polymer variiert. Das Lösungsmittel wurde durch einen 0,2 μm (FP030/30) und die Proben durch einen 0,8 μm Filter (FP030/40) von Schleicher & Schuell (Dassel) filtriert.

Der Brechungsindex n der 0,2 M NaCl-Lösung wurde durch Extrapolation von Literaturdaten für 25 °C und 633 nm erhalten. Er beträgt danach $n = 1,3327$. Die Dynamische Viskosität η_0 einer 0,2 M NaCl-Lösung beträgt $1,0635 \times 10^{-3}$ Pas [148].

5.23 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Punktfokusanlage Nanostar ist mit allen Komponenten auf einer Marmorplatte und auf einer optischen Bank befestigt. Als Strahlungsquelle wird eine Kupferanode mit einem speziellen Blendensystem aus einem Ni-Filter benutzt. Der Abstand zwischen Probe und Flächendetektor beträgt 65 cm. Der Flächendetektor ist mit einem Computer verbunden und gestattet das Abspeichern von zweidimensionalen Beugungsbildern. Die Anlage ist mit einem Siemens Kristalloflex-Generator ausgestattet, welcher die Röhre mit 40 kV und 30 mA speiste.

5.24 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen wurden an einem Philipps TEM CM200 durchgeführt und die Aufnahmen mit einer Digitalkamera erfasst. Die wässrigen Proben wurden auf einer Grid aufgetragen und eingetrocknet.

6 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------|---|
| AIBN | Azobis(iso butyronitril) |
| ATRP | Atom-Transfer-Radical-Polymerization |
| Bz | Benzyl |
| χ | Huggins-Wechselwirkungsparameter |
| cmc | kritische Mizellbildungskonzentration |
| CTAB | Cetyltrimethylammoniumchlorid |
| D | Packungsparameter |
| DADMAC | Diallyldimethylammoniumchlorid |
| DHBC | Doppelhydrophile Blockcopolymer |
| Et | Ethyl |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| GTP | Group-Transfer-Polymerization |
| η_{sp} | spezifische Viskosität |
| IR | Infrarot |
| k_a, k_w | Abbruch bzw. Wachstumskonstante |
| M | Monomerkonzentration |
| Me | Methyl |
| M_n | Molmasse (Zahlenmittel) |
| M_w | Molmasse (Massenmittel) |
| M_z | Molmassen (Zentrifugenmittel) |
| N | Anzahl der Monomereinheiten |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| PAA | Poly(acrylsäure) |
| PAO | Poly(alkylenoxid) |
| PAOA5...45 | Poly(alkylenoxid)-Makroazoinitiator aus PEO, PPO und AIBN, wobei PAO5 dem Polymerisationsgrad $P_n \sim 5$ entspricht |
| PAODA45 | Triblockcopolymer PAO-PDADMAC-PAO auf Basis von PAO45 mit DADMAC als Copolymer |
| PCD | Ladungstiteration (Particle Charge Detection) |
| PDADMAC | Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) |
| PDMAEMA | Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) |
| PEBC | Polyelektrolyt-Blockcopolymer |

| | |
|--------------------|---|
| PEBC | Polyelektrolyt-Blockcopolymer |
| PEL | Polyelektrolyt |
| PEMAEMA | Poly(N,N-ethylmethyloethylmethacrylat) |
| PEO | Polyethylenoxid |
| PEO45 | Poly(ethylenoxidmonomethylether) ($P_n \sim 45$) |
| PEO-b-PNIPAM | Poly(ethylenoxid)-block-Poly(N-Isopropylacrylamid) |
| PEODA45 | Triblockcopolymer aus PEO-DADMAC-PEO, (auf Basis von PEO45) |
| PEOM | Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat) |
| PEOVE | Poly(ethylenoxidvinylether) |
| PET | Polyelektrolyt-Tensid |
| PEVE | Poly(ethylvinylether) |
| PFDS | Perfluordecansäure |
| PMADAMBQ | Poly(methacryloyloxyethylmethylbenzylammoniumchlorid) |
| PMTEGVE | Poly(methyltriethylglykolvinyloxyether) |
| PMVE | Poly(methylvinylether) |
| P_n | Polymerisationsgrad |
| PPO45 | Poly(propylenoxidmonobutylether) ($P_n \sim 45$) |
| PPODA45 | Triblockcopolymer aus PPO-DADMAC-PPO, (auf Basis von PPO45) |
| PVBC | Poly(vinylbenzylchlorid) |
| PVB TIP | Poly(vinylbenzyltriiodphenolat) |
| RAFT | Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Process |
| R_g | mittlerer Gyrationradius |
| R_H | hydrodynamischer Radius |
| SRFP | Stable Free Radical Polymerization |
| TBUNO | N-tert-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxyl |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy |
| V50 | 2,2'-Azobis-(2-amidopropan)hydrochlorid |
| V70 | 2,2-Azobis-(4-methoxy)-2,4-dimethylvaleronitril |
| VBC | Vinylbenzylchlorid |
| v_{Br} | Bruttogeswindigkeit |
| $v_{\bar{u}}, v_w$ | Übertragungs- bzw. Wachstumsgeschwindigkeitskonstante |
| W/O | Wasser/Öl |

7 Literaturverzeichnis

- [1] Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5957, **(2000)**
- [2] Stewart, S.; Liu, G.: *Angew. Chem.*, 112, 348, **(2000)**
- [3] Beginn, U.; Fischer, E.; Pieper, T.; Mellinger, F.; Kimmich, R.; Möller, M.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 38, 2041, **(2000)**
- [4] Hückstädt, H.; Goldacker, T.; Göpfert, A.; Abetz, V.: *Macromolecules*, 33, 3757, **(2000)**
- [5] Hückstädt, H.; Goldacker, T.; Abetz, V.: *Polymer*, 41, 9089, **(2000)**
- [6] Kataoka, K.; Harada, D.; Wakebayashi, D.; Nagasaki, Y.: *Macromolecules*, 32, 6892, **(1999)**
- [7] Katayose, S.; Kataoka, K. "PEG-Poly(lysine) Block Copolymer as a Novel Type of Synthetic Gene Vector with Supramolecular Structure", in: *Advanced Biomaterials in Biomedical Engineering and Drug Delivery System*: Ogata, N.; Kim, S. W.; Feijen, J.; Okano, T.; Eds., Springer Verlag, Tokyo, 319, **(1996)**
- [8] Harada, A.; Kataoka, K.: *Science*, 283, 65, **(1999)**
- [9] Riess, G.; Bahadur, P.: „*Block Copolymers*“, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, M. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Eds., Wiley, Vol. 2, p. 324 ff., New York **(1985)**
- [10] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 41, 525, **(1990)**
- [11] Förster, S.; Antonietti, M.: *Adv. Mater.*, 10, 195, (1998)

-
- [12] Dörfler, H. D.: „*Grenzflächen- und Kolloidchemie*“, VCH Weinheim **(1994)**
- [13] Porte, G.; Apell, J.: „*International Symposium on Surfactants in Solution*“, Lund (Schweden), **(1982)**
- [14] Cölfen, H.: *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 219, **(2001)**
- [15] Cammas, S. Kataoka, K.: In „*Solvents and Self-Organization*“, Webber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z. (Eds.); Nato ASI Series, Vol. 327, Kluwer, Dordrecht, Niederlande **(1996)**
- [16] Kobayashi, S.; Igarashi, T.; Moriuchi, Y.; Saegusa, T.: *Macromolecules*, 19, 535, **(1986)**
- [17] Hautekeer, J.-P.; Varshney, S. K.; Fayt, R.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Teyssie, Ph.: *Macromolecules*, 23, 3893, **(1990)**
- [18] Astafieva, I.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A.: *Macromolecules*, 25, 7339, **(1993)**
- [19] Valint, P. L.; Bock, J.: *Macromolecules*, 21, 175, **(1988)**
- [20] Fengler, S.: Dissertation, TU Berlin **(1995)**
- [21] Mark, H. F.; Bikales, N. M., Overberger, C. G.; Menges, G.: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 2, p. 324, Wiley, New York **(1985)**
- [22] Faust, R.; Schlaad, H.: *Applied Polymer Science-21st Century*, Craver, C. D.; Carraher Jr., Ch. E. (Editors), Elsevier, Oxford **(2000)**
- [23] Hawker, C.J.: *Trends in Polym. Sci.*, 4, 183, **(1996)**
- [24] Förster, S., Antonietti, M.: *Adv. Mater.*, 10, 217, **(1998)**
- [25] Alexandridis, P.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 6994, **(1996)**
- [26] Piirma, I.: *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35, 467, **(1990)**
- [27] Tadros, T. F.; Vincent, B.: *J. Phys. Chem.*, 84, 1575, **(1980)**
- [28] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41, 525, **(1990)**
- [29] Tuzar, Z.; Kratochvil, P.: *Surface and Colloid Science*, Vol. 15, p. 1; Matijevic, (Editor); Plenum Press, New York **(1993)**
- [30] Astfieva, I.; Khougaz, K.; Eisenberg, A.: *Macromolecules*, 28, 7127, **(1995)**
-

-
- [31] Haliloglu, T.; Mattice, W. L.: Solvents and Self-Organization of Polymers, Weber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z.: Nato ASI Series E 330, Kluwer, Dordrecht, Niederlande Academic, **(1999)**
- [32] Zhang, L.; Eisenberg, A.: *Science*, 272, 1777, **(1996)**
- [33] Göltner, C. G., Henke, S.; Weißenberger, M. C.; Antonietti, M.: *Angew. Chem.*, 110, 633, **(1998)**
- [34] Breulmann, M.: Dissertation, Universität Potsdam **(1998)**
- [35] Möller, M.; Spatz, J. P.: *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2, 177, **(1997)**
- [36] Grimaldi, S. Finet, J. P.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D. Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Nicol, P.; Pierson, J. P.: *ACS Polym. Prepr.*, 38(1), 651, **(1997)**
- [37] Kabanov, A. V.; Alakhov, V. Y.: *Polymeric Material Encyclopedia*, CRC Press, 1, 757, **(1996)**
- [38] Mahanty; Ninham, B. W.: „Dispersion Forces“, Academic Press, London **(1976)**
- [39] Bütün, V.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11818, **(1998)**
- [40] Lieske, A.; Jaeger, W.: *Macromol. Chem. Phys.* 199, 255, **(1998)**
- [41] Cölfen, H.; Antonietti, M.: *Langmuir*, 14, 582, **(1998)**
- [42] Kabanov, A. V.; Kabanov, V. A.: *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 30, 49, **(1998)**
- [43] Ossenbach-Sauter, M.; Riess, G.: *Acad. Sci. Paris Ser. C.*, 269, 283, **(1976)**
- [44] Creutz, S.; Jérôme, R.: *Langmuir*, 15, 7145, **(1999)**
- [45] Wang, J.; Varshney, S. K.; Jérôme, R.; Teyssié, P.: *J. Polym. Sci. A.*, 30, 2251, **(1992)**
- [46] Martin, T. J.; Prochazka, K.; Munk, P.; Webber, S. E.: *Macromolecules*, 29, 6071, **(1996)**
- [47] Garg, D.; Höring, S.; Ulbricht, J.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 5, 615, **(1984)**
-

- [48] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J.; Frank, W.; Arnold, M.: *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2553, **(1996)**
- [49] Aoshima, A.; Kobayashi, E.: *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 95, 91, **(1995)**
- [50] Forder, C.; Patrickios, C. S.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.: *Macromolecules*, 30, 5758, **(1997)**
- [51] Forder, C.; Patrickios, C. C.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.: *Chem. Commun.*, 883, **(1996)**
- [52] Aoshima, S.; Oda, H.; Kobayashi, E.: *Kobunshi Ronbunshu*, 49, 937, **(1992)**
- [53] Patrickios, C. S.; Forder, C.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 35, 1181, **(1997)**
- [54] Forder, C.; Patrickios, C. S.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.: *Macromolecules*, 29, 8160, **(1996)**
- [55] Laats, A. W. M.; Schoo, H. F. M.: *Colloid Polym. Sci.*, 276, 176, **(1998)**
- [56] Bütün, V.; Vamvakaki, M.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.: *Polymer*, 41, 3173, **(2000)**
- [57] Lee, K. K.; Jung, J. C.; Jhon, M. S.: *Polym. Bull.*, 40, 455, **(1998)**
- [58] Topp, M. D. C.; Leunen, I. H.; Dijkstra, P. J.; Tauer, K.; Schellenberg, C.; Feijen, J.: *Macromolecules*, 33, 4986, **(2000)**
- [59] Topp, M.; Dijkstra, P. J.; Talsma, H.; Feijen, J.: *Macromolecules*, 30, 8518, **(1997)**
- [60] Gabaston, L. I.; Furlong, S. A.; Jackson, R. A.; Armes, S. P.: *Polymer*, 40, 4505, **(1999)**
- [61] Quali, L.; Pefferkorn, E.: *Macromolecules*, 29, 686, **(1996)**
- [62] Creutz, S.; Teyssié, P.; Jérôme, R.: *Macromolecules*, 30, 1, **(1997)**
- [63] Bohrisch, J.; Grosche, O.; Wendler, U.; Jaeger, W.; Engelhardt, H.: *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 447, **(2000)**
- [64] Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, 32, 3531, **(1999)**

-
- [65] Lieske, A.: Dissertation, TU Berlin **(1997)**
- [66] Jaeger, W.; Hahn, M.; Lieske, A.; Zimmermann, A.; Brand, F.: *Macromol. Symp.*, 111, 95, **(1996)**
- [67] Creutz, S.; Teyssié, P.; Jerôme, R.: *Macromolecules*, 30, 6, **(1997)**
- [68] Creutz, S.; Teyssié, P.; Jerôme, R.; Kaptijn, G. M. P.; van der Werf, A. W.; Akkermann, J. M.: *J. Coat. Technol.*, 70, 41, **(1998)**
- [69] Velandar, W. H.; Madurawe, R. D.; Subramanian, A.; Kumar, G.; Sinai-Zingde, G.; Riffle, J. S.; Orthner, C. L.: *Biotechnol. Bioeng.*, 39, 1024, **(1992)**
- [70] Wang, X. S.; Jackson, R. A.; Armes, S. P.: *Macromolecules*, 33, 255, **(2000)**
- [71] Bekturov, E. A.; Frolova, V. A.; Kudaibergenov, S. E.; Schulz, R. C.; Zöller, J.: *Makromol. Chem.*, 191, 457, **(1990)**
- [72] Patrickios, C. S.; Hertler, W. R.; Abbott, N. L.; Hatton, T. A.: *Macromolecules*, 27, 930, **(1994)**
- [73] Simonescu, C. I.; Rabia, I.: *Polym. Bull.*, 10, 311, **(1983)**
- [74] Simonescu, C. I.; Rabia, I.; Crisan, Z.: *Polym. Bull.*, 7, 217, **(1982)**
- [75] Bijsterbosch, H. D.; Cohen Stuart, M. A.; Fler, G. J.; Van Caeter, P.; Goethals, E. J.: *Macromolecules*, 31, 7436, **(1998)**
- [76] Creutz, S.; Teyssié, P.; Jerôme, R.: *Macromolecules*, 30, 5596, **(1997)**
- [77] Schulz, R. C.; Schmidt, M.; Schwarzenbach, E.; Zöller, J.: *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 26, 221, **(1989)**
- [78] Liu, Q.; Konas, M.; Davis, R. M.; Riffle, J. S.: *J. Polym. Sci. A*, 31, 1709, **(1993)**
- [79] Kamachi, M.; Kurihara, M.; Stille, J. K.: *Macromolecules*, 5, 161, **(1972)**
- [80] Kurihara, M.; Kamachi, M.; Stille, J. K.: *J. Polym. Sci.*, 11, 587, **(1973)**
- [81] Suzuki, T.; Murakami, Y.; Tsuji, Y.; Takegami, Y.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 14, 675, **(1976)**
- [82] Tomoi, M.; Shibayama, Y.; Kaikiuchi, H.: *Polym. J.*, 8, 190, **(1976)**
-

- [83] Suzuki, T.; Murakami, Y.; Tsuji, Y.; Takegami, Y.: *J. Polym. Sci. Lett. Ed.*, 17, 241, **(1979)**
- [84] Garg, D.; Höring, S.; Ulbricht, J.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 5, 615, **(1984)**
- [85] Budde, H.; Höring, S.: *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2541, **(1998)**
- [86] Varoqui, R.; Tran, Q.; Pefferkor, E.: *Macromolecules*, 12, 831, **(1979)**
- [87] Demining, T. J.: *Nature*, 390, 386, **(1997)**
- [88] Aoyagi, T.; Sugi, K. I.; Sakurai, Y. Okano, T.; Kataoka, K.: *Colloids Surf. B*, 16, 237, **(1999)**
- [89] Qui, X.; Ruland, R.; Heitz, W.: *Makromol. Chem.*, 125, 69, **(1984)**
- [90] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, Bd. 2, S. 324 ff, New York **(1985)**
- [91] Tauer, K.; Kosmella, S.: *Polymer Int.*, 30, 253, **(1993)**
- [92] Walz, R.; Börner, B.; Heitz, W.: *Makromol. Chem.*, 178, 2527, **(1977)**
- [93] Mishara, M. K.: *Macromolecular Design, Concept and Practice*, Polymer Frontiers International, New York **(1994)**
- [94] Heitz, W.; Oppenheimer, Ch.; Anand, P. S.; Qui, X.: *Makromol. Chem.* 6, 47, **(1984)**
- [95] Cuthbertson, M. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H.: *Polym Bull.*, 6, 647, **(1982)**
- [96] Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H.; Beckwith, L. J.: *Polym. Bull.*, 29, 647, **(1992)**
- [97] Bohrisch, J.; Wendler, U.; Jaeger, W.: *Macromol. Rapid. Commun.* 18, 975, **(1997)**
- [98] Georges, M. K.; Veregin, P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. H.: *Macromolecules*, 26, 2987, **(1993)**
- [99] Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C. J.: *Chem. Commun.*, 823, **(2001)**

- [100] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3904, **(1999)**
- [101] Robin, S; Gnanou, Y.: *ACS Symp Ser.*, 768, 334, **(2000)**
- [102] Benoit, D.; Hawker, C. J.; Huang, E.E.; Lin, Z.; Russel, T. P.: *Macromolecules*, 33, 1505, **(2000)**
- [103] Curran, D. P.: *Synthesis*, 489, **(1988)**
- [104] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614, **(1995)**
- [105] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.: *Macromolecules*, 28, 1721, **(1995)**
- [106] Grubbs, R. B.; Hawker, C. J.; Frechet, J. D. and J. M. J.: *Angew. Chem.*, 109, 261, **(1997)**
- [107] Schlüter, A. D.; Karakaya, B.; Clausen, W.; Geßler, K.; Saenger, W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3296, **(1997)**
- [108] Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: WO 98/01478, **(1998)**
- [109] Meijs, C. L.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Macromolecules*, 31, 5559, **(1998)**
- [110] Mitsukami, Y.; Donovan, M. S.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L.: *Macromolecules*, 34, 2248, **(2001)**
- [111] WO9801478 **(1999)**
- [112] Choi, W.-J.; Kim, Y.-B.; Kwom, S.-K.; Lim, K.-T.; Choi, S.-K.: *J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 30, 2143, **(1992)**
- [113] Choi, W.-J.; Kim, Y.-B.; Kwon, S.-K.; Lim, K.-T.; Choi, S.-K.: *J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 30, 2143, **(1992)**
- [114] Walz, L.; Bömer, B; Heitz, W.: Synthese von Makroinitiatoren aus PEG und AIBN; *Marcromol. Chemie*, 178, 2527, **(1977)**
- [115] Lieske, A.; Jaeger, W.: *Tenside Surf. Det.*, 36, 9, **(1999)**
- [116] Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D.: *Polyelectrolyte*, Hanser Verlag, München, S. 1-66, **(1994)**

- [117] Hahn, M.: Dissertation, Akademie der Wissenschaften, **(1982)**
- [118] Jaeger, W.; Paulke, B.-R.; Zimmermann, A.; Lieske, A.; Wendler, U.; Bohrisch, J.: *Polymer Prepr.*, 40, 980, **(1999)**
- [119] Elias, H.G.: Makromoleküle, Hüttig & Werpf Basel, Heidelberg, 5. Aufl. **(1990)**
- [120] Huggins, M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2716, **(1942)**
- [121] Hunkeler, D.; Candau, F.; Reichert, K. H.: Heterophase Polymerization: A Physical and Kinetik Comparisation and Categorization. *Advances in Poymer Science*, Vol.112; Springer Verlag Berlin, Heidelberg S. 115-133, **(1994)**
- [122] Wendler, U.; Bohrisch, J.; Jaeger, W.; Rother, G.; Dautzenberg, H.: *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 185, **(1998)**
- [123] Jaeger, W.; Wendler, U.; Lieske, A.; Bohrisch, J.: *Macromol. Symp.*, 161, 87, **(2000)**
- [124] Bohrisch, J.; Schimmel, T.; Engelhardt, H.; Jaeger, W.: *Macromolecules*, 35, 4143, **(2002)**
- [125] Schimmel, T.: Dissertation, TU Berlin **(2002)**
- [126] Lacroix-Desmazes, P.; Delair, T.; Pichot, C.; Boutevin, B.: *J. Polym. Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 3845, **(2000)**
- [127] Akasu, A.Z.; Han, C.C.: *Macromolecules*, 12, 276, **(1979)**
- [128] Kabanov, A. V.: *Pure Applied. (Macromol. Chem.)*, 8, 121 **(1973)**
- [129] Möller, M.: Diplomarbeit, Universität Osnabrück, **(1999)**
- [130] Kotin, L.; Nagasawa, M. J.: *Chem. Phys.*, 36, 873, **(1962)**
- [131] Winter, R.; Noll, F.: *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, S. 152, Teubner, Stuttgart, **(1998)**
- [132] Zhou, S.; Burger, C.: *Science*, 291, 1944, **(2001)**
- [133] Zhang, G.; Li, X; Jiang, M.; Wu, C.: *Langmuir*, 16, 9205, **(2000)**
- [134] McKetta, J. J.: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Bd. 18, S. 76, Dekker, M. (Ed.); New York **(1983)**

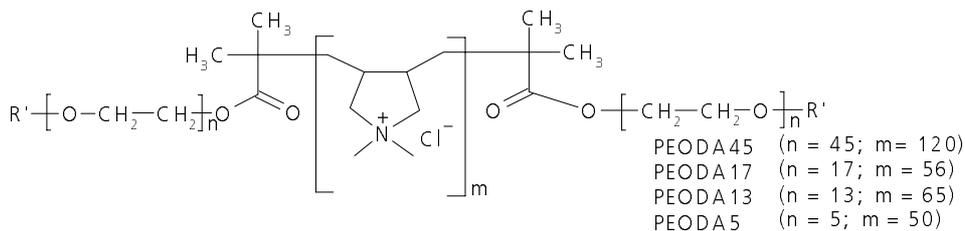
- [135] Gardon, J. L.: „Emulsion Polymerization“ in Polymerization Process, Schildknecht, C. E. (Ed.): 143, Wiley, New York **(1977)**
- [136] Wendler, U.: Disseration, TU-Berlin **(1998)**
- [137] Yureki, K.; Krishnamoorti, R.: *Macromolecules*, 35, 4075, **(2002)**
- [138] Mann, S.: *Angew. Chem.*, 112, 3532, **(2000)**
- [139] Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M.: *Angew. Chem.*, 112, 617, **(2000)**
- [140] Yang, P.; Wirnsberger, G.; Huang, H. C.; Cordero, S. R.; McGhee, M. D.; Scott, B.; Deng, T.; Whitesides, G. M.; Chemelka, B. F.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D.: *Science*, 287, 465, **(2000)**
- [141] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.: *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10712, **(2000)**
- [142] MacLachlan, M. J.; Ginzburg, M.; Coombs, N. Raju, N. P.; Greedan, J. E. Ozin, G. A.; Manners, I.: *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 3878, **(2000)**
- [143] Muchtar, Z.; Schappacher, M.; Deffieux, A.: *Macromolecules*, 34, 7595, **(2001)**
- [144] Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E.: *Macromolecules*, 34, 6883, **(2001)**
- [145] Rosselli, S.; Ramminger, A.; Wagner, T.; Silier, B.; Wiegand, S.; Häußler, W.; Lieser, G.; Scheumann, V.; Höger, S.: *Angew. Chem.* 113, 3233, **(2001)**
- [146] Kiriy, A.; Minko, S.; Gorodskaja, G.; Stamm, M.; Jaeger, W.: *NanoLetters* 2, 881, **(2002)**
- [147] Weidisch, R.; Michler, G. H.; Arnold, M.: *Polymer*, 41, 2231, **(2000)**
- [148] ALV-5000 Multiple Tau Digital Correlator-User Reference Manual Version 5.0, ALV-GmbH, Langen **(1998)**

8 Anhang

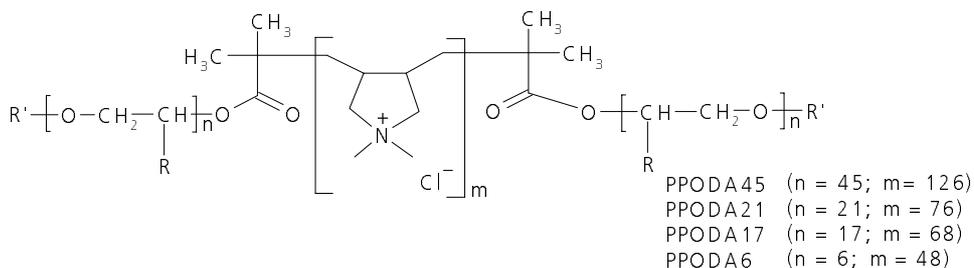
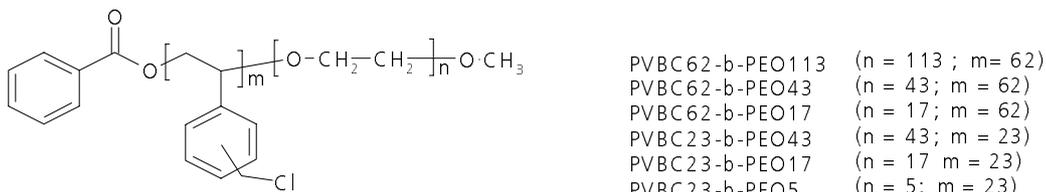
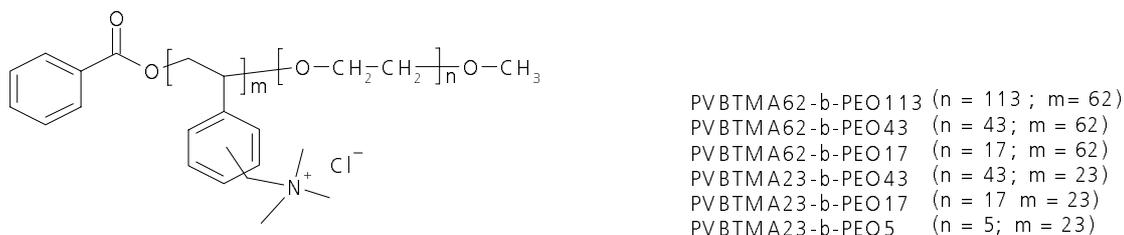
8.1 Strukturen

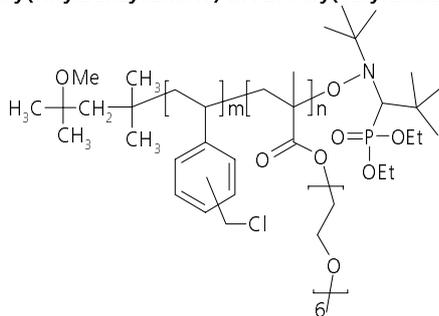
PAODA (Poly(alkylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid))

PEODA (Poly(ethylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid))



PPODA (Poly(propylenoxid)-block-Poly(diallyldimethylammoniumchlorid))

**PVBC-b-PEO (Poly(vinylbenzylchlorid)-block-Poly(ethylenoxid))****PVBTMA-b-PEO (Poly(vinylbenzyltrimethylchlorid)-block-Poly(ethylenoxid))**

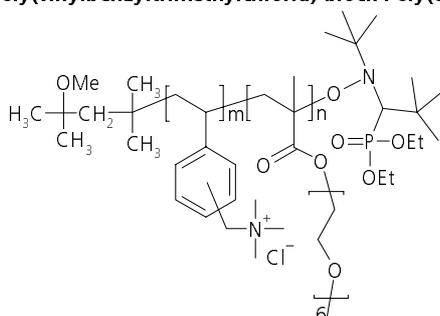
PVBC-b-PEOM(TBUNO)**(Poly(vinylbenzylchlorid)-block-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat))**

PVBC45-b-PEOM47(TBUNO) (m = 45; n = 47)

PVBC45-b-PEOM60(TBUNO) (m = 45; n = 60)

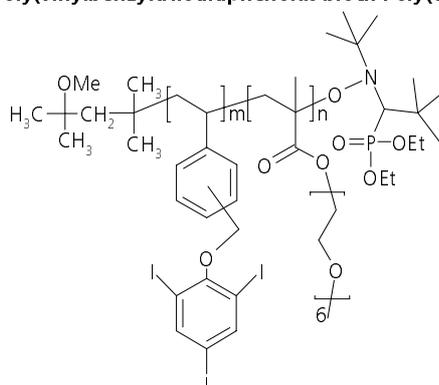
PVBC48-b-PEOM88(TBUNO) (m = 48; n = 88)

PVBC20-b-PEOM45(TBUNO) (m = 20; n = 45)

PVBTMA-b-PEOM(TBUNO)**(Poly(vinylbenzyltrimethylchlorid)-block-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat))**

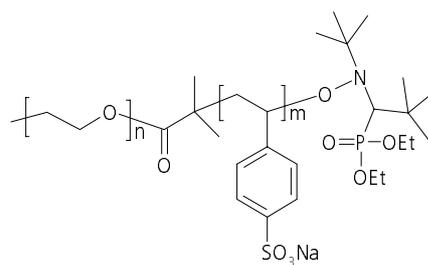
PVBTMA45-b-PEOM47(TBUNO) (m = 45; n = 47)

PVBTMA45-b-PEOM47(TBUNO) (m = 45; n = 60)

PVBTIP-b-PEOM(TBUNO)**(Poly(vinylbenzyltriiodidphenolat)-block-Poly(ethylenoxidmonomethylethermethacrylat))**

PVBTIP48-b-PEOM88(TBUNO) (m = 48; n = 88)

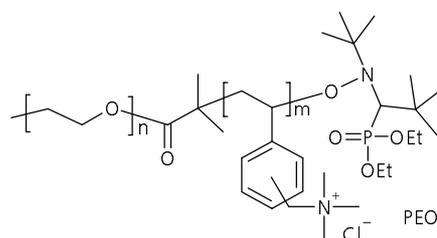
PVBTIP20-b-PEOM45(TBUNO) (m = 20; n = 45)

PEO-b-PNaSS(TBUNO) (Poly(ethylenoxid)-block-Poly(natriumstyrolsulfonat))

PEO43-b-PNaSS50(TBUNO) (m = 50; n = 43)

PEO43-b-PNaSS25(TBUNO) (m = 25; n = 43)

PEO43-b-PNaSS11(TBUNO) (m = 11; n = 43)

PEO-b-PVBC(TBUNO) (Poly(ethylenoxid)-block-Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid))

PEO43-b-PVBTMA100(TBUNO) (m=100; n=43)

