

Entwicklung neuartiger Polymermaterialien auf der Basis von
PMMA/Poly(alkylacrylat) Blockcopolymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Albrecht Dix
geboren am 15.06.1977 in Halle/Saale

Gutachter:

1. Prof. Dr. M. Arnold (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. K.-F. Arndt (Technische Universität Dresden)

Halle (Saale), den 23. März 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012887

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012887>]

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2003 bis Juli 2006 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. M. Arnold, möchte ich für die Überlassung dieses interessanten Themas danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Arnold für die stets gewährte großzügige Unterstützung und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. S. Poser für zahlreiche Diskussionen, praktische Tips und allzeit gewährte Unterstützung.

Für die Diskussionen zur Bestimmung der Molmasse von verzweigten Polymeren und den Zugang zu SEC-Messungen mit Lichtstreuendetektor bedanke ich mich bei Prof. Dr. G. Müller und Dr. D. Rupsch.

Bei Frau Dr. I. Kotter und R. Schreier möchte ich mich für die lehrreichen Diskussionen und die Durchführung der bruchmechanischen Charakterisierung bedanken.

Mein Dank gilt ebenso Dr. R. Adhikari und M. Buschnakowski für die zahlreichen aufschlussreichen Gespräche und die Durchführung der Morphologieuntersuchungen (AFM).

Ein besonders großer Dank gilt Frau M. Sachse für praktische Hinweise, Unterstützung und die Anfertigung der Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Technische Polymerchemie“ möchte ich für die außerordentlich gute Zusammenarbeit und das stets angenehme Arbeitsklima danken.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für ihren Zuspruch und Aufmunterungen danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Die Kontrolliert Radikalische Polymerisation	3
2.2	Blockcopolymerer - Aufbau und Synthese	17
2.3	Mikrophasenseparation in amorphen Blockcopolymeren	23
3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	Darstellung von ABA-Dreiblockcopolymeren	33
3.1.1	Darstellung und Charakterisierung von PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren	34
3.1.2	Thermische Eigenschaften der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymerer	38
3.1.3	Darstellung und Charakterisierung von PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren	43
3.1.4	Thermische Eigenschaften der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren	47
3.2	Darstellung und Charakterisierung von Sternblockcopolymeren	51
3.2.1	Synthese eines geeigneten hexafunktionellen Initiators für die ATRP	51
3.2.2	Darstellung und Charakterisierung von [PEA-PMMA] ₆	53
3.2.3	Thermische Eigenschaften von [PEA-PMMA] ₆	56
3.2.4	Darstellung und Charakterisierung von [PnBA-PMMA] ₆	60
3.2.5	Thermische Eigenschaften von [PnBA-PMMA] ₆	63
3.2.6	Zusammenfassung und Vergleich der thermischen Charakterisierung der Drei- und Sternblockcopolymerer	67
3.3	Untersuchungen zur Morphologie der Drei- und Sternblockcopolymerer	69
3.4	Mechanische Eigenschaften der Drei- und Sternblockcopolymerer	72
3.4.1	PMMA-PEA-PMMA	77
3.4.2	PMMA-PnBA-PMMA	81
3.4.3	[PEA-PMMA] ₆	85
3.4.4	[PnBA-PMMA] ₆	88

3.4.5	Zusammenfassung und Diskussion der mechanischen Eigenschaften der Drei- und Sternblockcopolymeren	91
3.5	Modifikation einer PMMA-Formmasse mit Blockcopolymeren	94
3.5.1	PMMA/[PEA-PMMA] ₆ -Polymerblends	99
3.5.2	PMMA/[PnBA-PMMA] ₆ -Polymerblends	105
4	Experimenteller Teil	112
4.1	Synthese	112
4.1.1	Chemikalien	112
4.1.2	Allgemeiner Aufbau der Polymerisationsapparatur	113
4.1.3	Initiatorsynthese	114
4.1.4	Synthese der Dreiblockcopolymeren PMMA-PEA-PMMA und PMMA-PnBA-PMMA	115
4.1.5	Synthese der Sternblockcopolymeren [PEA-PMMA] ₆ und [PnBA-PMMA] ₆	116
4.2	Analytische Methoden	117
4.3	Mechanische Charakterisierung	119
5	Zusammenfassung	121
6	Summary	126

Abkürzungsverzeichnis

$[I]$	Initiatorkonzentration
$[M]$	Monomerkonzentration
$[P^*]$	Konzentration der aktiven Kettenenden
$[R\cdot]$	Konzentration aktiver Radikalketten
χ	Wechselwirkungsparameter (Flory-Huggins)
Δc_p	Änderung der Wärmekapazität
$\delta_A \delta_B$	Hildebrand Parameter Polymer A und B
δ_{ld}	kritische Rissöffnung
Φ	Phasenanteil
σ_{Br}	Bruchspannung
σ_{max}	maximale Zugspannung
σ_{St}	Streckspannung
ε_{Br}	Bruchdehnung
a_0	Ausgangsrislänge
A_R	Widerstand gegen die Rissausbreitung
a_{eff}	effektive Risslänge beim Einsetzen des instabilen Risswachstums
A_p	plastische Verformungsarbeit
E_{mod}	Elastizitätsmodul
F	Kraft
G_m	freie Mischungsenergie
H_m	Mischungsenthalpie
J_{Id}	J-Integral-Wert (Widerstand gegen instabile Risseinleitung)
J_{Id}^{ST}	J-Integral nach Sumpter-Turner
k_a	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
k_d	Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Radikalstarters
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Initiierung
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation
k_t	Geschwindigkeitskonstante der Terminierung
k_w	Geschwindigkeitskonstante des Wachstums
k_{ab}	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion

K_{eq}	Gleichgewichtskonstante Aktivierung/Deaktivierung
K_{ld}	Spannungsintensitätsfaktor
M	Monomer
M_e	Verschlaufungsmolmasse
M_M	Molmasse des Monomers
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
P_n^*	aktives Polymerisationszentrum
r_a	Abbruchgeschwindigkeit
r_p	Polymerisationgeschwindigkeit
S_m	Mischungsentropie
W	Prüfkörperbreite
[mr]	heterotaktische Triade
[rr]	syndiotaktische Triade
A_{el}	linear elastische Verformungsarbeit
Abb.	Abbildung
AIBN	2,2'-Azo-di(isobutyronitril)
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
B	Prüfkörperdicke
BPMOA	N,N-bis(2-pyridylmethyl)octylamin
BPO	(Di)benzoylperoxid
BuOAc	n-Butylacetat
bzw.	beziehungsweise
CMC	Critical Micelle Concentration
CRP	Controlled Radical Polymerization
d.h.	das heißt
DEMBA	meso-2,5-Dibromadipinsäurediethylester
dNbpy	4,4-Di(5-nonyl)-2,2-bipyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Energie
EA	Ethylacrylat
EtCO ₃	Ethylencarbonat/1,3-Dioxolan-2-on
EtOH	Ethanol
f	Initiatoreffizienz
f_n	zahlenmittlere Armzahl
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichts-/Masseprozent

Gl.	Gleichung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde
i.d.	in der
IKBV	instrumentierter Kerbschlag-Biege-Versuch
iPP	isotaktisches Poly(propylen)
k	Boltzmannkonstante
konv.	konventionell
KSP	Kern-Schale-Partikel
Me ₄ Cyclam	1,4,8,11 -tetramethyl-1,4,8,11 -tetraazacyclotetradecan
Me ₆ Tren	Tris(2-dimethylaminoethyl)amin
MeOH	Methanol
MFT	Mean Field Theory
MMA	Methylmethacrylat
N _A N _B	Polymerisationsgrad Block A und B
nBA	Butylacrylat
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NRP	Normal Radical Polymerization
PC	Poly(carbonat)
PD	Polydispersität (M_w/M_n)
PE	Poly(ethylen)
PEA	Poly(ethylacrylat)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PF	Phenol-Formaldehyd Harze
phen	1,10-Phenanthrolin auch 1,10-Diazaphenanthren
PMA	Poly(methylacrylat)
PMDETA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PnBA	Poly(n-butylacrylat)
ppm	parts per million
PrCO ₃	Propylencarbonat/4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on
PRE	Persistent Radical Effect
PS	Poly(styren)
PtBA	Poly(t-butylacrylat)
PVC	Poly(vinylchlorid)
PVME	Poly(vinylmethylether)
R	universelle Gaskonstante
RAFT	Radical Addition-Fragmentation Transfer

ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
SAN	Poly(styren-co-acrylnitril)
SBS	Poly(styren-b-butadien-b-styren)
SCFT	Self Consistent Field Theory
SEC-LS	Size Exclusion Chromatography-Light Scattering
SSL	Strong Segregation Limit
T	Temperatur
t	Zeit
Tab.	Tabelle
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxid
T _g	Glasübergangstemperatur
U	Umsatz
V	Volumen
WSL	Weak Segregation Limit
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung und Problemstellung

Die Entwicklung der Menschheit ist immer eng mit der Entdeckung neuer Werkstoffe verbunden gewesen, die in der Folge zum Entstehen neuer Technologien führten. So ist die industrielle Revolution des 19. Jahrhunderts eng mit der Entwicklung des Stahls verbunden. Im 20. Jahrhundert kam es zur Entwicklung der meisten heute bekannten und industriell hergestellten Polymere. Dabei liegt der Vorteil von Polymerwerkstoffen neben ihrer großen Variabilität hinsichtlich der Eigenschaften vor allem in ihrer geringen Dichte und ihrer kostengünstigen Herstellung bzw. Verarbeitung. Heutzutage sind Polymerwerkstoffe in jedem Bereich des täglichen Lebens zu finden.

Ein klassischer Polymerwerkstoff ist Poly(methylmethacrylat) (PMMA), welches bereits 1932 von Otto Röhm entwickelt wurde und unter dem Markennamen Plexiglas® bekannt ist. Dieser technische Kunststoff wird auch als organisches Glas bezeichnet, womit auf eine seiner wesentlichen Materialeigenschaften hingewiesen wird. Neben seiner hohen Festigkeit, Steifigkeit, einer guten Witterungs- und Langzeitstabilität weist PMMA eine hohe Transparenz auf. PMMA-Werkstoffe werden nach ihrer Molmasse unterschieden in Formmassen ($1 \cdot 10^5 \text{ g/mol} < M_w < 2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$), die durch Extrusion verarbeitet werden können und Halbzeuge ($M_w > 10^6 \text{ g/mol}$), die als Platten, Rohre oder Profile angeboten werden [1]. Da letztgenannte nicht durch Extrusion verarbeitbar sind, muss die Formgebung hier bereits während der Polymerisation erfolgen. Ein wesentlicher Nachteil von PMMA ist seine Sprödigkeit, d.h. der geringe Widerstand gegen schlagartige Einwirkungen. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit erfolgt i.d. Regel eine Modifizierung mit Kern-Schale-Partikeln, deren Synthese jedoch aufwendig ist und zu einer Verteuerung des Produktes führt.

Aus wirtschaftlichen Gründen findet jedoch im Bereich der industriell hergestellten Polymerwerkstoffe kaum noch die Entwicklung von, auf neuen Monomeren beruhenden, Polymeren statt. Im Vordergrund stehen Entwicklungen auf dem Gebiet neuer Polymerisationsmethoden und -katalysatoren und hiermit verbunden die Synthese neuer Copolymerstrukturen aus bekannten Monomeren. Große Anstrengungen werden aber auch unternommen, um die Eigenschaften bereits eingesetzter Materialien hinsichtlich ihres Einsatzzweckes zu optimieren. Dies wird in der Regel durch den Einsatz von Additiven oder der Herstellung von Polymermischungen, den sogenannten Polymerblends erreicht. Da aber (Homo)polymere nur in Ausnahmefällen miteinander mischbar sind, hat sich der Einsatz von Blockcopolymeren in Polymerblends als besonders effektiv erwiesen.

Blockcopolymere sind im einfachsten Fall aus kovalent miteinander verknüpften Homopolymerketten aufgebaut. Da diese in der Regel nicht miteinander mischbar sind, kommt es zu einer Phasenseparation in der Größenordnung der Polymerketten ($\sim 5\text{-}50 \text{ nm}$) [2]. Diese führt in der Folge zur Ausbildung von vielfältigen Mikrostrukturen, die nach wie vor Gegenstand intensiver Untersuchun-

gen sind. Die Kombination von Polymeren mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften führt auch zu neuen Materialien wie z.B. den thermoplastischen Elastomeren oder hochschlagzähen Werkstoffen.

Lange Zeit beruhte die Synthese von Blockcopolymeren ausschließlich auf der Anwendung der seit 1956 bekannten anionischen Polymerisation, die jedoch hinsichtlich der polymerisierbaren Monomere stark limitiert ist. So ist die Polymerisation von α -Olefinen und Acrylaten mit dieser Methode bis auf wenige Ausnahmen nicht durchführbar. Durch die Entwicklung kontrolliert radikalischer Polymerisationsmethoden wie der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) wurde die Synthese von Blockcopolymeren mit einer Vielzahl neuer Monomere möglich.

Ziel dieser Arbeit sollte es sein, mit Hilfe der ATRP die Synthese von Blockcopolymeren auf der Basis von Acrylaten und Methacrylaten durchzuführen. Neben den schon bekannten PMMA-Poly(alkylacrylat)-PMMA-Blockcopolymeren sollten auch Sternblockcopolymere gleicher Zusammensetzung dargestellt werden. Da die Entwicklung neuartiger Polymerwerkstoffe von besonderem Interesse ist, sollten die Blockcopolymere Molmassen im für Polymerwerkstoffe technisch interessanten Bereich (> 50 kg/mol bis 500 kg/mol) aufweisen und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Blockcopolymere werden bereits in anderen amorphen, glasartigen Polymeren wie PS zur Erhöhung der Schlagzähigkeit eingesetzt [3]. Daher sollte es ein weiteres Ziel dieser Arbeit sein, die synthetisierten Blockcopolymere zur Modifikation einer typischen Plexiglas® Formmasse einzusetzen. Hierfür sollten Polymerblends mit der PMMA Plexiglas® Formmasse 7N hergestellt und auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht werden, wobei insbesondere die bruchmechanische Charakterisierung von Interesse war. Dabei sollte eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, bei Erhalt der Steifigkeit und Transparenz angestrebt werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Kontrolliert Radikalische Polymerisation

Die lebende Polymerisation - Ein Ausflug

Ein Kapitel über die kontrolliert radikalische Polymerisation wäre unvollständig ohne einen Verweis auf die anionische Polymerisation. Für die anionische Polymerisation von Styren wurde 1956 von Szwarc [4–6] der Begriff der „lebenden“ Polymerisation geprägt. Kontrolliert radikalische Polymerisationen wurden anfänglich ebenfalls als „lebend“ radikalisch bezeichnet, jedoch hat sich mittlerweile die Bezeichnung kontrolliert durchgesetzt. Als „lebende“ Polymerisation bezeichnet man eine Kettenwachstumsreaktion die unter Abwesenheit von irreversiblen Übertragungs- oder Abbruchreaktionen zu definierten, also engverteilten Polymeren führt. Nach dem Ende der Polymerisation, durch den vollständigen Verbrauch des Monomers, liegen die Kettenenden weiterhin in einem aktiven Zustand vor. Bei geschickter Reaktionsführung können so z.B. durch sequentielle Zugabe unterschiedlicher Monomere verschiedene Blockcopolymere, durch Verwendung von Kopplungsreagenzien mehrarmige Strukturen und durch Funktionalisierung Makromonomere erhalten werden. Ohne die „lebende“ Polymerisation wären die Fortschritte auf dem Gebiet der Blockcopolymere, die zur Entwicklung von nanostrukturierten Materialien [7], smarten thermo- oder pH-sensitiven Polymeren nicht möglich gewesen. Für eine lebenden Polymerisation gelten die folgenden Bedingungen:

1. Die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung muss größer oder gleich der des Kettenwachstums sein.
2. Die Zahl der aktiven Kettenenden muss während der Polymerisation konstant sein.
3. Die Kinetik des Kettenwachstums ist 1. Ordnung hinsichtlich der Monomerkonzentration und der aktiven Spezies.

Damit ergibt sich die folgende Gleichung 2.1:

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][I] = k_p[M][P^*] \quad (2.1)$$

r_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
k_p	Geschwindigkeitskonstante
$[P^*]$	Konzentration der aktiven Kettenenden
$[M]$	Monomerkonzentration
$[I]$	Initiatorkonzentration

Daraus resultiert im Idealfall eine Poisson-Verteilung für die Molmassenverteilung. Die Polydispersität PD (M_w/M_n) strebt dann nach Gleichung 2.2 mit zunehmender Molmasse gegen 1.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{P_n} \quad (2.2)$$

PD	Polydispersität
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_n	zahlenmittlere Molmasse
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad

Der zahlenmittlere Polymerisationsgrad P_n kann, wenn $[P^*]=[I_0]$ gilt, nach Gleichung 2.3 berechnet werden.

$$P_n = \frac{M_n}{M_M} = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{([M]_0 - [M]_t)}{[I]_0} \quad (2.3)$$

P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
M_n	zahlenmittlere Molmasse des Polymeren
M_M	Molmasse des Monomeren
$[M]_0$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t=0$
$[M]_t$	Monomerkonzentration bei Zeit t
$[I]_0$	eingesetzte Initiatorkonzentration

Ein Nachteil der anionischen Polymerisation ist die begrenzte Anzahl der polymerisierbaren Monomere. Acrylsäure, ihre Ester (Ausnahme tert.-Butylacrylat), Monomere mit abstrahierbaren Protonen (OH^- , NH^- oder NH_2 -Gruppen) sowie Olefine sind nicht polymerisierbar oder es werden breitverteilte Produkte erhalten. Zudem sind die aktiven Kettenenden sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen, weswegen ein hoher Anspruch an die Reinheit aller verwendeten Reagenzien, Monomere und Lösungsmittel aber auch an die verwendete Polymerisationsapparatur besteht.

Der Weg zur kontrolliert radikalischen Polymerisation

Die Nachteile der anionischen Polymerisation sowie die weite Verbreitung der radikalischen Polymerisation in der industriellen Produktion führten nach intensiver Forschung zu den heute bekannten kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden Controlled Radical Polymerization - (CRP):

- Nitroxide Mediated Polymerization (NMP)
- Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

- Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT-Polymerisation).

Obwohl mit der NMP bereits seit 1986 [8,9] die erste kontrolliert radikalische Polymerisation zugänglich war, begann erst mit der Entwicklung der ATRP (1995) [11, 12] bzw. der RAFT-Polymerisation (1998) [13, 14] eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet. Eine kontrolliert radikalische Polymerisation sollte die folgenden typischen Merkmale aufweisen [15]:

1. Für eine gut kontrolliert ablaufende Polymerisation, die in Bezug auf die Monomerkonzentration nach einer Kinetik 1. Ordnung abläuft (siehe Gleichung 2.2), sollte die Auftragung von $\ln([M_0]/[M_x])$ gegen die Zeit einen linearen Zusammenhang ergeben. Eine Gerade entspricht einer konstanten Anzahl von aktiven Zentren (Konzentration) und einer gegenüber dem Wachstum größeren Geschwindigkeitskonstante für die Initiierung. Eine ansteigende Kurve ist auf eine wachsende Anzahl aktiver Zentren und somit auf eine langsame Initiierung zurückzuführen. Eine abfallende Kurve ist auf eine sinkende Anzahl aktiver Zentren (verursacht durch Abbruchreaktionen) zurückzuführen.
2. Eine Auftragung von M_n oder M_w gegen den Umsatz sollte durch eine lineare Zunahme der Molmasse mit steigendem Umsatz gekennzeichnet sein. Abweichungen von der Gerade zu höheren Molmassen sind auf Terminierung durch Kopplung von Ketten zurückzuführen. Unimolekulare Abbruchreaktionen führen zu keiner Abweichung von der Geraden, da die Zahl der Ketten (aktiv + reversibel inaktiv + irreversibel inaktiv) konstant bleibt.
3. Die Polydispersität sollte mit zunehmendem Umsatz nach Gleichung 2.2 abnehmen. Steigende Polydispersitäten sind auf Abbruchreaktionen zurückzuführen.

Normal Radical Polymerization - NRP

Eine „klassische“ radikalische Polymerisation (NRP) ist hinsichtlich ihrer Kinetik durch die Elementarreaktionen Initiierung, Kettenwachstum, Übertragung und/oder Kettenabbruch gekennzeichnet [16]. Dabei setzt sich die Initiierung aus der Bildung der Primärradikale und deren Reaktion mit einem Monomer zusammen. Die typische kinetische Beschreibung für die Geschwindigkeit einer stationären Polymerisation unter Annahme einer konstanten Radikalkonzentration ist:

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_w \cdot \left(\frac{k_i}{k_{ab}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [M] \cdot [I_0]^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit} \quad k_i = f \cdot k_d \quad (2.4)$$

r_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
$[M]$	Monomerkonzentration
k_w	Geschwindigkeitskonstante Wachstum
k_{ab}	Geschwindigkeitskonstante Abbruch
k_i	Geschwindigkeitskonstante Initiierung
$[I_0]$	Ausgangskonzentration Radikalstarter

f	Initiatoreffizienz
k_d	Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Radikalstarters

Die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung k_i setzt sich aus der Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Radikalstarters k_d und seiner Initiatoreffizienz f zusammen. Ein vollständiger Verbrauch aller gebildeten Radikale zum Start von Polymerketten würde einem Wert von $f = 1$ entsprechen. In der Regel liegt der Wert der Initiatoreffizienz bei 0,5 bis 0,8 und ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, der Viskosität und der Art des Radikalstarters [16]. Die Bildung der Primärradikale ($k_d \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) stellt gegenüber der Übertragung auf das Monomer ($k_{St} \approx 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Polymerisation dar. Typische Werte für die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums liegen bei ($k_w \approx 10^2 \text{ bis } 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Konzentration wachsender Radikalketten ($[R\cdot] = 10^{-7} \text{ bis } 10^{-9} \text{ mol/l}$) wird durch das Verhältnis aus Initiierung und Abbruchreaktion bestimmt [15]. Ein Abbruch erfolgt entweder durch Kombination oder Disproportionierung zweier Radikale. Die Abbruchreaktion ist mit einem Wert von $k_t \geq 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ diffusionskontrolliert [17]. Eine Übertragung erfolgt entweder zum Monomer, Lösungsmittel oder einer anderen Polymerkette. Die Übertragung zu einer anderen Polymerkette führt zu einer größeren Polydispersität durch Bildung von langkettenverzweigten oder vernetzten Polymeren. Eine hohe Übertragungskonstante zum Monomer oder Lösungsmittel, verbunden mit einer schnellen Reinitiierung durch das übertragene Radikal, führt zu keiner Veränderung der Polymerisationsgeschwindigkeit, aber zu einer Verringerung des Polymerisationsgrades. Zur Molmasseneinstellung können Substanzen zu denen eine hohe Übertragungskonstante besteht (sogenannte Kettenregler) wie z.B. n-Dodecylmercaptan in geringen Mengen (0,1 mol-%) eingesetzt werden [17]. Eine typische NRP ist gegenüber einer lebenden Polymerisation durch ein im Vergleich zur Initiierung schnellerem Wachstum und dem Auftreten von Abbruch- und Übertragungsreaktionen charakterisiert. Da aber das Wachstum in Bezug auf die Konzentration aktiver Zentren 1. Ordnung und die Abbruchreaktion 2. Ordnung ist (Gleichung 2.5), kann durch Einstellung der Radikalkonzentration eine Kontrolle auf die angestrebten Molmassen erreicht werden.

$$r_a = -\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_t[R\cdot]^2 \quad (2.5)$$

r_a	Abbruchgeschwindigkeit
k_t	Geschwindigkeitskonstante Abbruch
$[R\cdot]$	Konzentration aktiver Radikalketten

Da die Lebensdauer eines Radikals jedoch kurz (0,1 bis 10 s) und die Wachstumsgeschwindigkeit hoch ist und durch den Zerfall des Initiators ständig neue Radikale nachgebildet werden, ist die kontrollierte Synthese von Blockcopolymeren durch die NRP nicht möglich. Für die Entwicklung der NRP hin zu einer CRP muss eine niedrige Konzentration aktiver Zentren zur Vermeidung von Abbruch-

reaktionen bei einer konstanten Konzentration von wachsenden Ketten gegeben sein. Um außerdem eine Uniformität der Kettenlänge zu erreichen, muss die Initiierungsgeschwindigkeit höher als die Kettenwachstumsgeschwindigkeit sein. Bei den drei benannten Konzepten der CRP - NMP, ATRP und RAFT - werden diese Forderungen durch einen reversiblen Aktivierungs-/Deaktivierungsschritt erreicht, wobei das Gleichgewicht auf der Seite der deaktivierten Spezies liegt. Das heißt, obwohl die Reaktivität des Radikals gegenüber dem Monomer unverändert ist, steigt die durchschnittliche Zeitdauer für die Addition eines Monomeren von ~ 1 ms auf ~ 1 min, da die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung größer als die des Wachstums ist.

Nitroxide Mediated Polymerization - NMP

Die Darstellung engverteilter Polymere unter kontrolliert radikalischen Bedingungen durch die Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) beruht auf dem reversiblen „Einfangen“ (Trapping) der Alkylradikale durch lineare oder zyklische Nitroxide wie z.B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxid (TEMPO). Dabei bildet sich ein Gleichgewicht zwischen C-zentrierten Radikalen und Alkoxyaminen aus, dessen Lage weit zur Seite der inaktiven Form verschoben ist (Abb. 2.1). Es wird zwischen bimolekularer und unimolekularer Initiierung unterschieden. Bei der bimolekularen Initiierung wird die Polymerisation durch klassische Radikalstarter (Benzoylperoxid/BPO, 2,2'-Azodi(isobutyronitril)/AIBN etc.) initiiert, in einem Vorgleichgewicht Monomer addiert und so die aktive Spezies gebildet, welche durch das im System befindliche Nitroxid reversibel deaktiviert wird. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführbarkeit. Die Initiierung mit konventionellen Radikalstartern erschwert jedoch die Molmassenkontrolle und führt zu einem hohen Anteil von Abbruchreaktionen zu Beginn der Polymerisation. Aufgrund dieser Nachteile wurden Initiatoren entwickelt, die einen unimolekularen Start der NMP und somit einen Verzicht auf den Einsatz von konventionellen Radikalstartern ermöglichten [19]. Diese Initiatoren sind Alkoxyamine, die die Struktur eines deaktivierten Kettenendes nachbilden. Durch das definierte stöchiometrische Verhältnis von Initiator zu Nitroxid kann nun durch Einstellung der Initiatorkonzentration eine gute Molmassenkontrolle ausgeübt werden. Da die Synthese unimolekularer Initiatorsysteme jedoch aufwendig ist, kommt in der Regel die bimolekulare Initiierung zur Anwendung. Beiden Verfahrensweisen gemeinsam ist der Nachteil der anfänglich noch hohen Reaktionstemperatur von 125 bis 145 °C und den langen Reaktionszeiten von 24 bis 72 h [19]. Außerdem konnten aufgrund der Stabilität der deaktivierten Spezies Acrylate und Methacrylate nicht polymerisiert werden. Durch die Entwicklung neuer Nitroxide wie A [20, 21] und B [22, 23] in Abbildung 2.2 ist die Polymerisation von Acrylaten, Acrylamiden und konjugierten Dienen möglich geworden. Methacrylate sind zur Zeit noch nicht unter kontrollierten Bedingungen polymerisierbar.

Die NMP ermöglicht die Synthese von Blockcopolymeren mit guter Kontrolle über deren Struktur und Zusammensetzung. Hierfür ist insbesondere die NMP unter Anwendung der unimolekularen Initiierung geeignet, da bei der bimolekularen Initiierung ein Anteil „toter“ Homopolymerketten nicht zu vermeiden ist. Für die Synthese von Zweiblockcopolymeren wird entweder eine schrittweise Monomerzugabe angewendet oder bifunktionelle Initiatorsysteme eingesetzt. Einige Beispiele für syn-

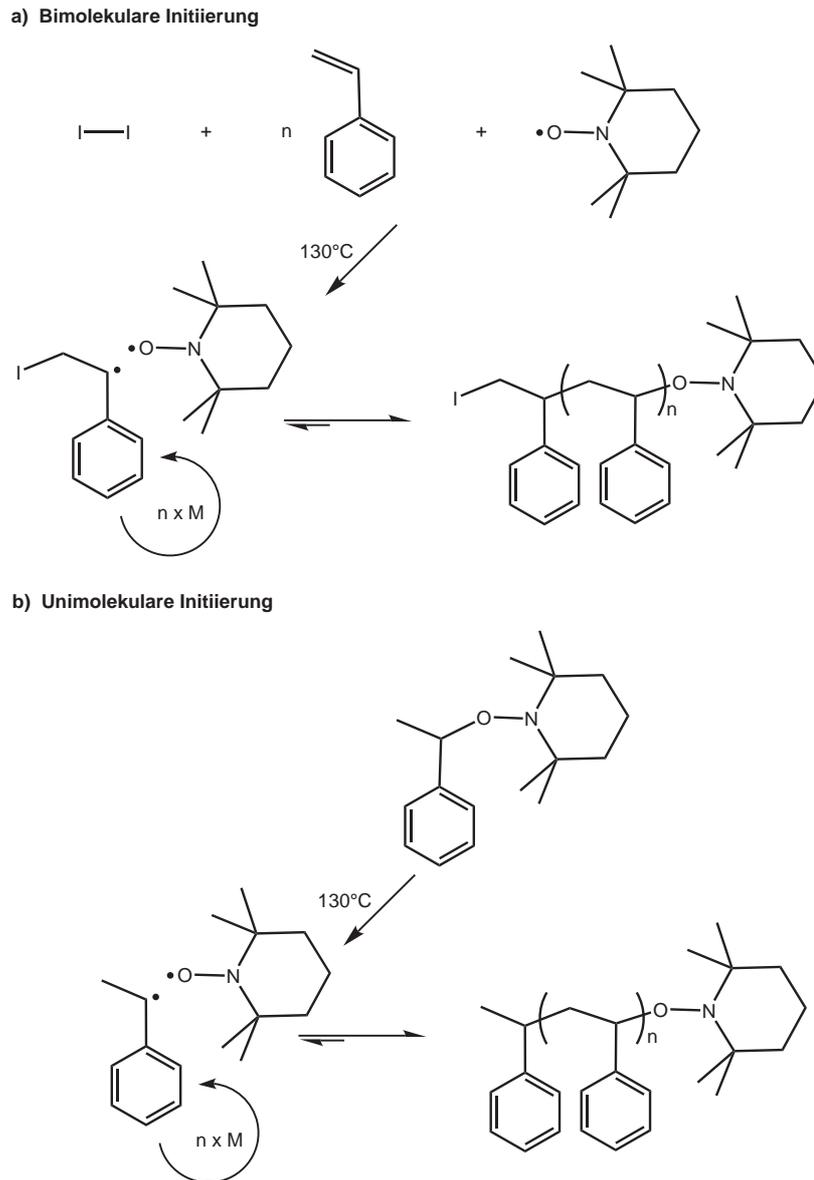


Abbildung 2.1: Schema der NMP für eine a) bimolekulare Initiierung mit TEMPO und einem konventionellen Radikalstarter bzw. der b) unimolekularen Initiierung mit 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)piperidin

thetisierte Zweiblockcopolymere sind: Poly(styren-b-isopren) [27], Poly(styren-b-t-butylacrylat) [28], Poly(t-butylacrylat-b-isopren) [29], Poly(n-butylacrylat-b-styren) [30] und Poly(acrylnitril-b-styren) [31]. Durch Anwendung einer nicht radikalisch ablaufenden Polymerisationsmethode für die Synthese des ersten Blocks bei der Darstellung von Zweiblockcopolymeren sind interessante Kombinationen von Polymerblöcken wie z.B. Poly(propylen-b-styren), Poly(propylen-b-t-butylacrylat) [24] und Poly(ethylenglycol-b-acrylsäure) [25] zugänglich. Schwieriger gestaltet sich die Synthese von Dreiblockcopolymeren, da der Wechsel des Monomers nicht immer unter kontrollierten Bedingungen möglich ist. So wird z.B. ausgehend von einem PS-Makroinitiator die Polymerisation von n-Butylacrylat nur unvollständig gestartet und ein PS-PnBA-Zweiblockcopolymer mit einem erhöhten niedermolekularen Anteil erhalten [32]. Die Synthese von Dreiblockcopolymeren (PS-PnBA-PS)

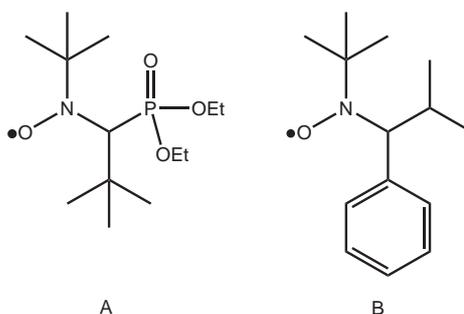


Abbildung 2.2: Neuentwickelte Nitroxide für die NMP

durch eine sequentielle Monomeraddition auf diesem Wege führt zu Produkten mit einer breiten Molmassenverteilung. Ein weiterer Nachteil der NMP liegt in der möglichen Reaktion des Nitroxidradikals mit dem β -Wasserstoffatom des Alkylradikals zum reduzierten Hydroxylamin und einer durch eine Vinylidengruppe terminierten „toten“ Polymerkette. Diese Nebenreaktion erschwert vor allem die kontrollierte Polymerisation von Methacrylaten. Sternförmig verzweigte PS-Polymere wurden durch die Vernetzung von linearen PS-Ketten bzw. den Einsatz von multifunktionellen Initiatoren erhalten [33]. Die Synthese von hinsichtlich ihrer Armanzahl und Armlänge definierten sternförmigen Blockcopolymeren konnte bisher nicht realisiert werden. Der Grund hierfür ist die schwierige und aufwendige Synthese von multifunktionellen Initiatoren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die NMP eine gute Methode zur Darstellung definierter Polymere und Blockcopolymere ist. Ihr Vorteil liegt vor allem in ihrer Robustheit hinsichtlich der erforderlichen Reinheit von Monomeren und Lösungsmitteln und ihrer einfachen Anwendbarkeit. Nachteilig ist die noch nicht realisierte kontrollierte Polymerisation von Methacrylaten mit hohen Molmassen und die schwere Zugänglichkeit von Drei-, Multi- und Sternblockcopolymeren.

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerisation

Die jüngste Entwicklung auf dem Gebiet der kontrolliert radikalischen Polymerisationen ist die RAFT-Polymerisation. Hierbei erfolgt die Radikalbildung ebenfalls durch kleine Mengen konventioneller Radikalbildner. Eine Thiocarbonylthio-Verbindung wird als sogenanntes RAFT-Agent zur Kettenübertragung und Kettenterminierung eingesetzt. Es können vier Klassen von RAFT-Agents unterschieden werden - Dithioester, Trithiocarbonate, Xanthogenate und Dithiocarbamate (Abb. 2.3) [34].

Das RAFT-Agent bildet mit dem Polymerradikal ein Intermediat das rasch wieder zerfällt, wobei sich entweder wieder das aktive Polymerradikal und das RAFT-Agent oder ein polymersubstituiertes RAFT-Agent und ein Radikal bilden können. Mit Fortschritt der Polymerisation tragen alle RAFT-Agents als Abgangsgruppe eine Polymerkette. Nach Abschluss der Polymerisation kann durch UV oder $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die überwiegende Mehrheit der Polymerketten eine Thiocarbonylthioverbindung am Kettenende tragen [13]. Eine Übersicht über die Stufen der RAFT-Polymerisation ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

Für die RAFT-Polymerisation können alle Monomere eingesetzt werden, die auch der NRP zugänglich sind wie z.B. MMA [35], Styren [36], Acrylate [37], Acrylamide [38] und Vinylester [36].

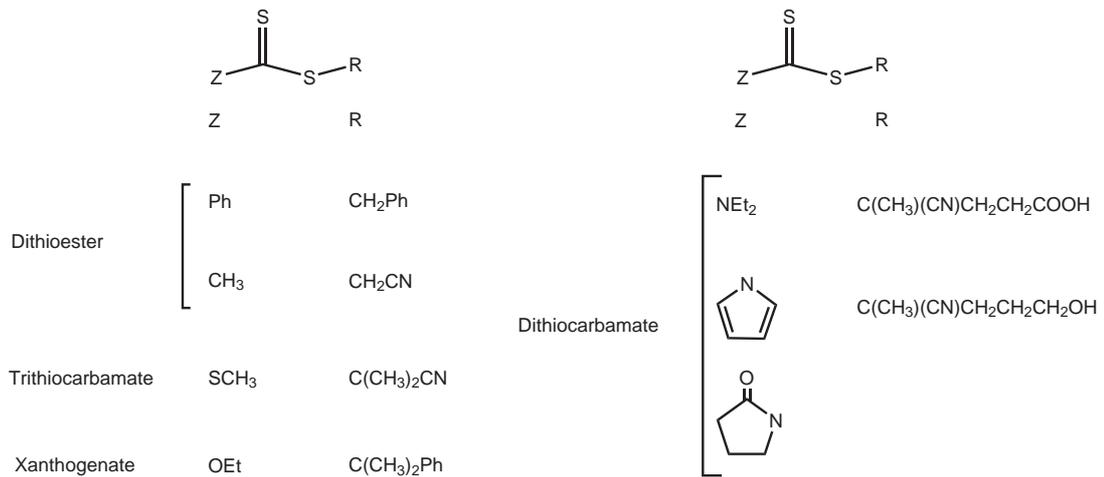
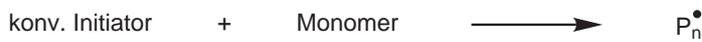
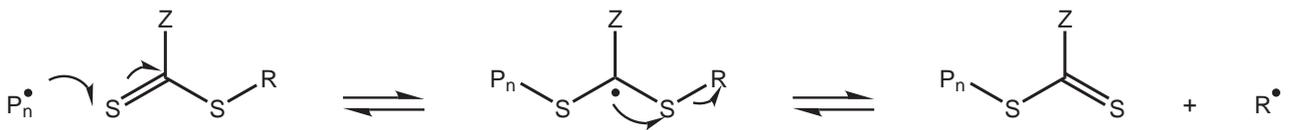


Abbildung 2.3: Einteilung der RAFT-Agents

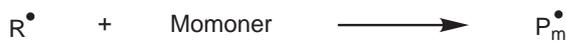
Initiierung und Kettenwachstum



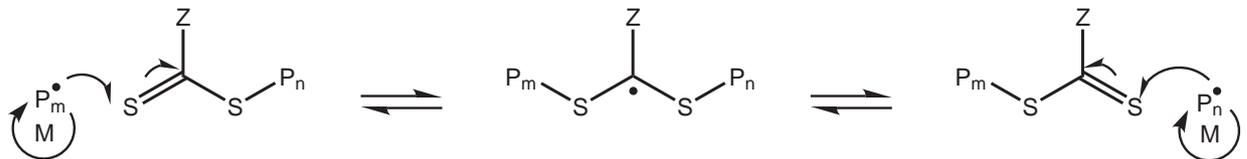
Gleichgewicht mit RAFT-agent



Reinitiierung



Gleichgewicht mit polymerem RAFT-Agent



Gesamtreaktion

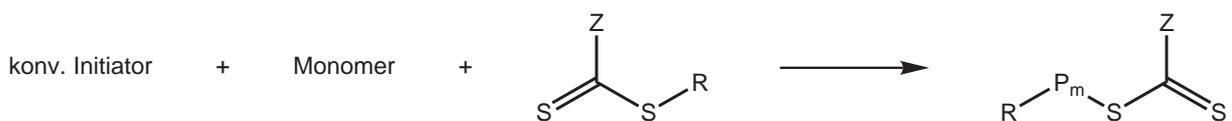


Abbildung 2.4: Schema der RAFT-Polymerisation

Auch durch die RAFT-Polymerisation können definierte Blockcopolymerer erhalten werden. Es wurde über die Darstellung verschiedener Zweiblockcopolymerer unterschiedlicher Zusammensetzung wie z.B. Poly(styren-*b*-dimethylacrylamid), Poly(*n*-butylacrylat-*b*-acrylsäure), Poly(methylmethacrylat-*b*-styren) berichtet [39]. Die Synthese von Dreiblockcopolymeren wie z.B. PS-*P*_nBA-PS erfolgt durch den Einsatz eines symmetrischen Trithiocarbonates als bifunktionellen RAFT-Agent [40].

Durch die Verwendung von multifunktionellen RAFT-Agents ist auch die Synthese mehrarmiger Strukturen möglich [41]. Die RAFT- Polymerisation kann in der Regel unter den gleichen Bedingun-

gen (Lösungsmittel, Temperatur, Initiator, Monomer) durchgeführt werden wie die NRP. Nachteilig sind die nur geringen Molmassen und die teilweise aufwendige RAFT-Agent Synthese. Desweiteren kann bei der Synthese von Blockcopolymeren ein geringer Anteil Homopolymer nicht vermieden werden.

Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP

Auch diese kontrolliert radikalische Polymerisation basiert auf einer reversiblen Aktivierung/Deaktivierung. Bei der Aktivierung werden Radikale durch eine von einem Übergangsmetallkomplex katalysierte homolytische Spaltung einer Kohlenstoff-Halogenverbindung erzeugt, wobei der Übergangsmetallkomplex durch eine oxidative Addition des abstrahierten Halogenatoms in eine höhere Oxidationsstufe übergeht. Durch Umkehr dieses Schrittes wird die Kohlenstoff/Halogen-Bindung wieder ausgebildet und die Kette deaktiviert. Die Entwicklung des ATRP-Prozesses basiert auf der in der organischen Chemie bekannten übergangsmetallkatalysierten Atom Transfer Radical Addition (ATRA) [42], welche eine Modifizierung der Kharasch-Additionsreaktion darstellt [43]. Beschrieben wurde die ATRP erstmals 1995 von Krzysztof Matyjaszewski für Kupfer- und Eisenkomplexe [44] und Mitsuo Sawamoto für Ruthenium- und Eisenkomplexe [11]. Weitere untersuchte und eingesetzte Übergangsmetalle sind Rhenium [45], Rhodium [46], Nickel [47] und Palladium [48]. Zum Einsatz kommen heute allerdings vor allem Kupfer-, aber auch Ruthenium- oder Nickelkomplexe. Die durchgeführten Synthesen im Rahmen dieser Arbeit beruhen ausschließlich auf dem Einsatz von Kupferkomplexen.

Mechanismus und Kinetik

Der Mechanismus für die durch Kupfer katalysierte ATRP ist in Abbildung 2.5 dargestellt. In einem vorgelagerten Gleichgewicht werden die Alkylradikale (aktive Spezies P_n^*) durch einen reversiblen Redoxprozess aus einem Alkylhalogenid ($R-X$) generiert. Die Abspaltung des Halogenatoms X wird durch einen Kupfer(I)komplex katalysiert, welcher gleichzeitig zum Kupfer(II)komplex ($Cu(II)X_2$) oxidiert wird. Im Initiierungsschritt erfolgt eine Addition des Monomeren an das Alkylradikal. Bereits nach der Addition eines Monomeren kann die Deaktivierung durch den Kupfer(II)komplex ($Cu(II)X_2$) zur deaktivierten Spezies (P_n-X) und zum Kupfer(I)komplex ($Cu(I)X$) auftreten. Das Kettenwachstum erfolgt durch das Anlagern eines Monomeren an P_n^* , das reversibel durch die erneute Übertragung des Halogens zum Kupfer(I)komplex ($Cu(I)X$) gebildet wird. Bereits in einem frühen Stadium der Reaktion erfolgt die vollständige Aktivierung aller $R-X$ Moleküle (Initiatoren), so dass alle Ketten bei sehr niedrigem Monomerumsatz gestartet werden. Da die Lage des Gleichgewichts zwischen aktivierter (P_n^*) und deaktivierter „schlafender“ (P_n-X) Spezies deutlich auf der Seite der deaktivierten Spezies liegt, ist die Konzentration wachsender Ketten mit freien Radikalen im Vergleich zur Gesamtkonzentration der Ketten sehr gering. Obwohl ein Kettenabbruch wie bei der NRP durch Kombination oder Disproportionierung zweier Radikale auftreten kann, unterliegt somit nur ein geringer Prozentsatz der Ketten einer irreversiblen bimolekularen Terminierung. Da

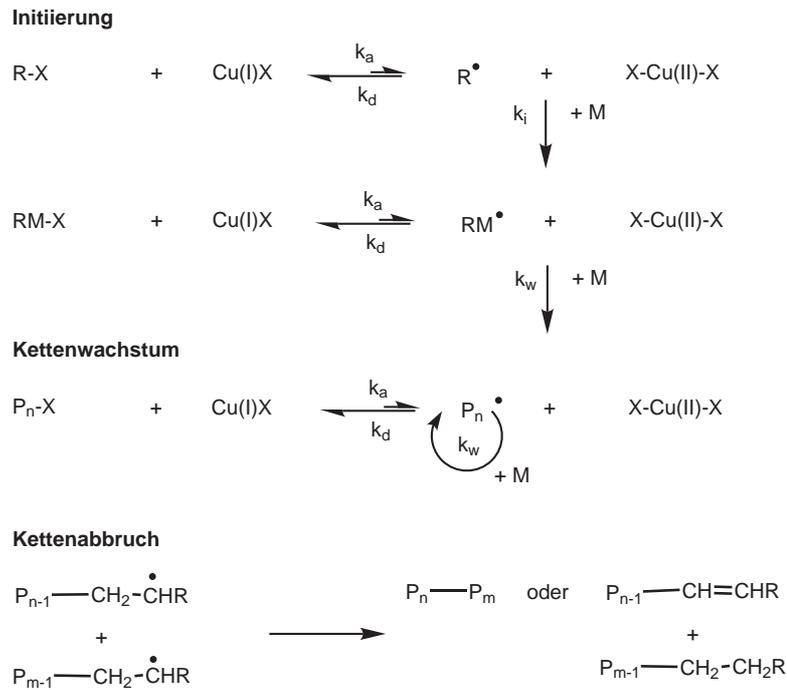


Abbildung 2.5: Schema der durch einen Kupferkomplex katalysierten ATRP

mit jedem Kettenabbruch die Konzentration an Deaktivator ($Cu(II)X_2$) steigt, wird gleichzeitig das Gleichgewicht so verschoben, dass die Konzentration aktiver Ketten ($[P_n^*]$) sinkt und weitere Abbruchreaktionen unwahrscheinlicher werden. Dieser Effekt wird als persistent radical effect - PRE - bezeichnet [49,51]. Das Geschwindigkeits-Zeit Gesetz der durch einen Kupferkomplex katalysierten ATRP-Polymerisation lautet:

$$r_p = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I_0] \frac{[Cu(I)X]}{[Cu(II)X_2]} \quad \text{mit} \quad K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.6)$$

r_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
k_p	Geschwindigkeitskonstante Wachstum
$[M]$	Monomerkonzentration
$[P^*]$	Konzentration aktivierter Ketten
$[K_{eq}]$	Gleichgewichtskonstante Aktivierung/Deaktivierung
$[I_0]$	Ausgangskonzentration des Initiators
$[Cu(I)X]$	Konzentration des Kupfer(I)komplexes
$[Cu(II)X_2]$	Konzentration des Kupfer(II)komplexes
k_a	Geschwindigkeitskonstante Aktivierung
k_d	Geschwindigkeitskonstante Deaktivierung

Aus der konstanten Konzentration der aktiven Spezies während der Polymerisation und der Kinetik erster Ordnung bezüglich des Monomeren ergibt sich ein linearer Zusammenhang des Umsatzes mit der Zeit bei semilogarithmischer Auftragung (Abb. 2.6). Aufgrund der auftretenden Abbruchreak-

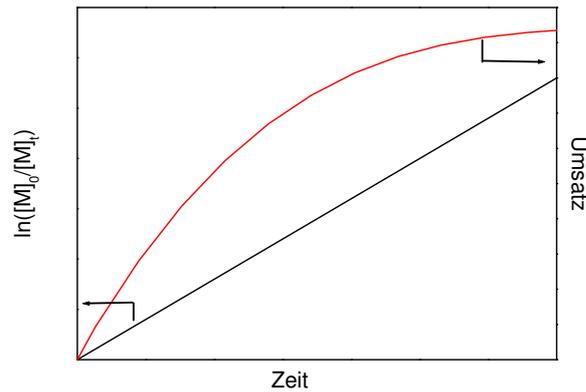


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines idealen Umsatz-Zeit-Verlaufes in linearer und semilogarithmischer Auftragung [49]

tionen nimmt die Cu(II)-Konzentration jedoch zu und es treten Abweichungen vom idealen linearen Verlauf auf. Für den Fall der kettenlängenunabhängigen Terminierung wird durch den PRE bei einer semilogarithmischen Auftragung mit dem Exponenten $2/3$ eine lineare Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit gefunden [50]. Aus Gleichung 2.6 ist ersichtlich, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Monomeren, aber auch bezüglich der des Initiators und des Cu(I)-Komplexes ist [52–54]. Da zu Beginn der Polymerisation die Cu(II)-Konzentration niedrig und in der Realität Abbruchreaktionen aufgrund der Diffusionskontrolle kettenlängen- und viskositätsabhängig sind, treten Kopplungen niedermolekularer Polymerradikale auf. Mit jeder Terminierungsreaktion werden irreversibel zwei Äquivalente Cu(II) erzeugt, bis die Konzentration an Cu(II) hoch genug und die der freien Radikale klein genug ist, damit eine „lebende“ kontrollierte Polymerisation ablaufen kann. Etwa 5% aller wachsenden Polymerketten werden im ersten Stadium der Polymerisation terminiert. Durch Zugabe von ca. 10% Deaktivator zu Beginn der Polymerisation kann der Anteil an anfänglicher Terminierung minimiert werden [55, 56]. Die Abhängigkeit der Polydispersität kann durch Gleichung 2.7 beschrieben werden.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p([RX]_0 - [RX]_{term})}{k_d[Cu(II)X_2]} \right) \left(\frac{2}{U} - 1 \right) \quad (2.7)$$

k_p	Geschwindigkeitskonstante Wachstum
k_d	Geschwindigkeitskonstante Deaktivierung
$[RX]_0$	Ausgangskonzentration Initiator
$[RX]_{term}$	Irreversibel terminierter Initiator
$[Cu(II)X_2]$	Konzentration des Kupfer(II)komplexes
U	Umsatz

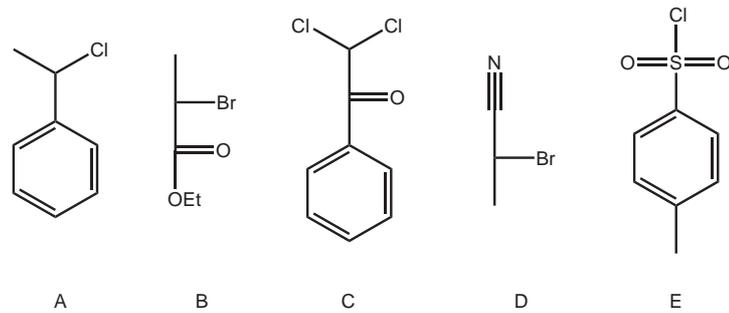
Die Polydispersität von Polymeren, die nach einem ATRP-Mechanismus dargestellt werden, ist demnach von der Konzentration des Initiators ($R - X$), des Deaktivators ($Cu(II)X_2$), von der Wachs-

tumsgeschwindigkeitskonstante (k_p), der Deaktivierungskonstante (k_d) und vom Umsatz des Monomeren (U) abhängig [57]. Höhere Konzentrationen an Deaktivator (Zugabe von kleinen Mengen vor der Polymerisation) führen zu kleineren Polydispersitäten, allerdings auch zu einer deutlichen Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit. Durch Zugabe von metallischem Kupfer Cu(0) wird die Wachstumsgeschwindigkeit erhöht, da Cu(II) in Verbindung mit Cu(0) zu Cu(I) reduziert wird [58]. Dies führt allerdings auch zu einer Erhöhung der Polydispersität. Einen wesentlichen Einfluss auf die Polydispersität hat die Löslichkeit des Katalysators im Polymerisationssystem. Bei schlechter Löslichkeit des Metallkomplexes ist die Konzentration an Deaktivator sehr gering und die Polydispersität steigt an. Durch Verwenden von Liganden, die mit langen Alkylketten substituiert sind oder durch den Einsatz geeigneter Additive, kann eine bessere Löslichkeit des Komplexes erzielt werden. So können Polymere mit engen Verteilungen ($M_w/M_n < 1,1$) erhalten werden [59]. Für den Einsatz geträgerter Katalysatoren, die auf Trägermaterialien wie Kieselgel oder vernetztem Polystyrol aufgebracht sein können, wurde das Auftreten von höheren Polydispersitäten beobachtet ($M_w/M_n > 1,5$) [60].

Initiatoren, Liganden und Monomere

Für eine effektive Initiierung der ATRP-Polymerisation muss die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung größer sein als die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums. Aus diesem Grunde sind für den einzusetzenden Initiator Strukturen von Vorteil, die das freie Radikal stabilisieren. Die Tendenz einer C-X Bindung zur homolytischen Spaltung in Nachbarschaft zu einem Substituenten wird also in der Reihenfolge der Substituenten $\text{Me} < \text{Cl} < \text{Ph} < \text{C(O)OR} < \text{C(O)R} < \text{CN}$ steigen. Außerdem steigt die Reaktivität der C-X Bindung mit zunehmendem Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms in der Reihenfolge primär < sekundär < tertiär an [61, 62]. Ebenso spielt die Bindungsstärke der C-X Bindung eine entscheidende Rolle. Da diese in der Reihenfolge $\text{R-I} < \text{R-Br} < \text{R-Cl}$ ansteigt, sollte R-I am besten und R-Cl am wenigsten zur Initiierung geeignet sein. Da aber Alkyljodide lichtempfindlich sind, sich die CuI_2 Komplexe als thermodynamisch instabil erweisen und die C-I Bindung auch leicht heterolytisch gespalten werden kann, werden meist Initiatoren mit einer C-Br bzw. C-Cl Bindung eingesetzt. Beispiele für erfolgreich eingesetzte Initiatoren sind (Abb.2.7) Benzylhalogenide (A) [63], α -Halogensäureester (B) [64], α -Halogenketone (C) [65], α -Halogenitrile (D) [66] aber auch Sulfonsäurechloride (E) [67]. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass für eine gute Initiierung die Struktur des Initiators und des verwendeten Monomers ähnlich sein sollten. So ist Initiator A besonders effektiv für Styren und Initiator B für Acrylate.

Da die Struktur des Liganden an die Größe des Metallatoms angepasst sein muss, sollen hier nur typische Liganden der durch Kupferkomplexe katalysierten ATRP diskutiert werden. Die Eignung des Komplexes zur reversiblen Erweiterung seiner Koordinationssphäre durch eine oxidative Addition hat entscheidenden Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante von Aktivierung/Deaktivierung der R-X Bindung. Desweiteren sollte der Komplex keine Nebenreaktionen mit Monomer, Lösungsmitteln oder Additiven eingehen und die radikalische Natur der Polymerisation nicht verändern. Alle in der durch Kupferkomplexe katalysierten ATRP verwendeten Liganden sind substituierte mehrzählige Amin-



- A 1-Phenylethylchlorid
 B 2-Bromopropionsäureethylester
 C 2,2-Dichlor-1-phenylethanon
 D 2-Bromopropannitril
 E p-Toluensulfonsäurechlorid

Abbildung 2.7: Typische ATRP-Initiatoren

oder Pyridinverbindungen. Dabei kommen zwei-, drei- und vierzählige Liganden zum Einsatz [68]. Beispiele für oft eingesetzte Liganden sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Alle abgebildeten Liganden zeigen ein günstiges Verhältnis (k_a/k_d), unterscheiden sich jedoch in ihrer katalytischen Aktivität, also in der absoluten Größe der Konstanten. Diese ist am günstigsten für die Liganden PMDETA und Me₆Tren. Für PMDETA wurden z.B. in Acetonitril mit 2-Bromisobuttersäureethylester als Initiator eine Aktivierungs- und Deaktivierungskonstante von $k_a = 1,7 [l \text{ mol}^{-1} s^{-1}]$ und $k_d = 6,1 \cdot 10^6 [l \text{ mol}^{-1} s^{-1}]$ bestimmt [69]. Der Ligand Me₆Tren zeigt diese Werte nur in Verbindung mit Benzylhalogeniden.

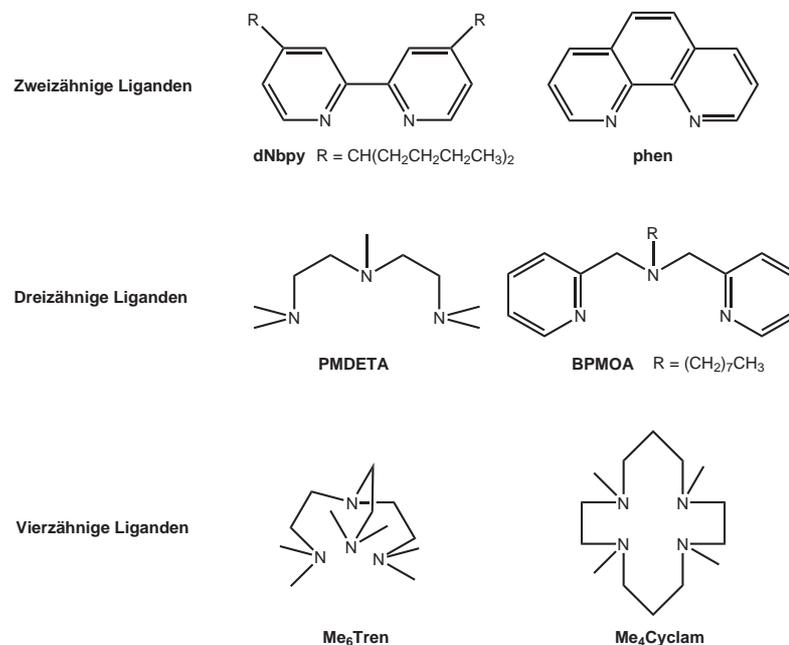


Abbildung 2.8: Liganden für die durch Kupfer katalysierte ATRP

Die durch Kupferkomplexe katalysierte ATRP hat sich in den letzten Jahren als die geeignetste Methode zur Polymerisation unterschiedlichster Monomere erwiesen. So konnten unter kontrollierten Bedingungen bisher erfolgreich Methacrylate [71, 72], Acrylnitril [73, 74], Styren und Styrenderivate [12, 75], Acrylate [44], Methacrylamide [77] aber auch 4-Vinylpyridin [78] polymerisiert werden. Als besonders effektiv erweist sich die ATRP unter Verwendung von Kupferkomplexen für eine industrielle Acrylatpolymerisation, da auf diesem Wege Polymere mit großer Molmasse ($M_n = 100$ kg/mol) und enger Molmassenverteilung ($PD < 1,1$) in einer akzeptablen Zeit ($M_n = 20$ kg/mol in 2h) herstellbar sind [76]. Das Problem der Polymerisation von Vinylacetat unter kontrollierten Bedingungen ist immer noch ungelöst.

2.2 Blockcopolymerere - Aufbau und Synthese

Blockcopolymerere sind Makromoleküle, die aus mindestens zwei Blöcken kovalent miteinander verbundener Homopolymere aufgebaut sind. Durch diese Verknüpfung können Blockcopolymerere im Vergleich zu einer Mischung der Homopolymere ein völlig neues Eigenschaftsprofil aufweisen. Dabei wird hinsichtlich der Molekülarchitektur in lineare Zwei- [81], Drei- [82, 83] und Multiblockcopolymerere [84], verzweigte Stern- [85], Pfropfblockcopolymerere [86] aber auch hantelförmige Blockcopolymerere [87] und zyklische Blockcopolymerere [88] unterschieden (Abb. 2.9). Ebenso zahlreich wie die möglichen Strukturen ist die Anzahl der Synthesemethoden. Für die Synthese von Blockcopolymereren kommen unter anderem die „lebende“ kationische [89,90] sowie anionische Polymerisation [91] und die in Abschnitt 2.1 beschriebenen kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden [92] zum Einsatz, aber auch die Gruppenübertragungs- [93] oder Ringöffnungspolymerisation (Ring Opening Metathesis Polymerization - ROMP) [94–96] spielen eine Rolle. Die Zahl neuer Strukturen durch Kombination verschiedener Synthesemethoden ist scheinbar unbegrenzt. Neuere Entwicklungen sind zum Beispiel die Synthese von sternförmigen Bürstenpolymeren [97] oder mikroarm Sternblockcopolymeren [98,99]. Für die Beeinflussung der Eigenschaften von Polymeren durch die Kontrolle über die Polymerstruktur hat sich der Begriff des „macromolecular engineering“ durchgesetzt [100,101]. Durch die große Vielfalt verschiedenster Strukturen und Kombination unterschiedlicher Monomere besitzen Blockcopolymerere sehr interessante Eigenschaften mit einem breiten Spektrum hinsichtlich ihres Einsatzgebietes.

Synthese von *ABA* Dreiblock- und $[AB]_n$ Sternblockcopolymeren

Die Synthesewege zur Darstellung von Blockcopolymeren können folgendermaßen unterschieden werden [2]:

- **Sequentielle Monomeraddition** - Nach beendeter Polymerisation des Monomeren A fungiert das entstandene Polymere als Makroinitiator für die Polymerisation des Monomeren B und so weiter.
- **Kopplung** - Die Verknüpfung von funktionalisierten Homo- oder Blockcopolymeren durch Kopplungsreagenzien wie 1,4-Di(brommethyl)benzen, Dichlordimethylsilan oder 1,2-bis(trichlorsilyl)ethan (Abb. 2.10) führt zu Zwei-, Drei- sowie Multi- und Sternblockcopolymeren.
- **Transformation** - Nach einer Transformation von End- oder Seitengruppen erfolgt die Fortsetzung der Polymerisation mit einer anderen Synthesemethode und einem anderen Monomer.

Unter Anwendung der sequentiellen Monomeraddition mit einem monofunktionellen Initiator wird in zwei Stufen ein AB- und in drei Stufen ein ABA- oder ABC-Blockcopolymer erhalten. Der Einsatz eines bifunktionellen Initiators führt in zwei Stufen zu BAB- und in drei Stufen zu CBABC- oder ABABA-Blockcopolymeren.

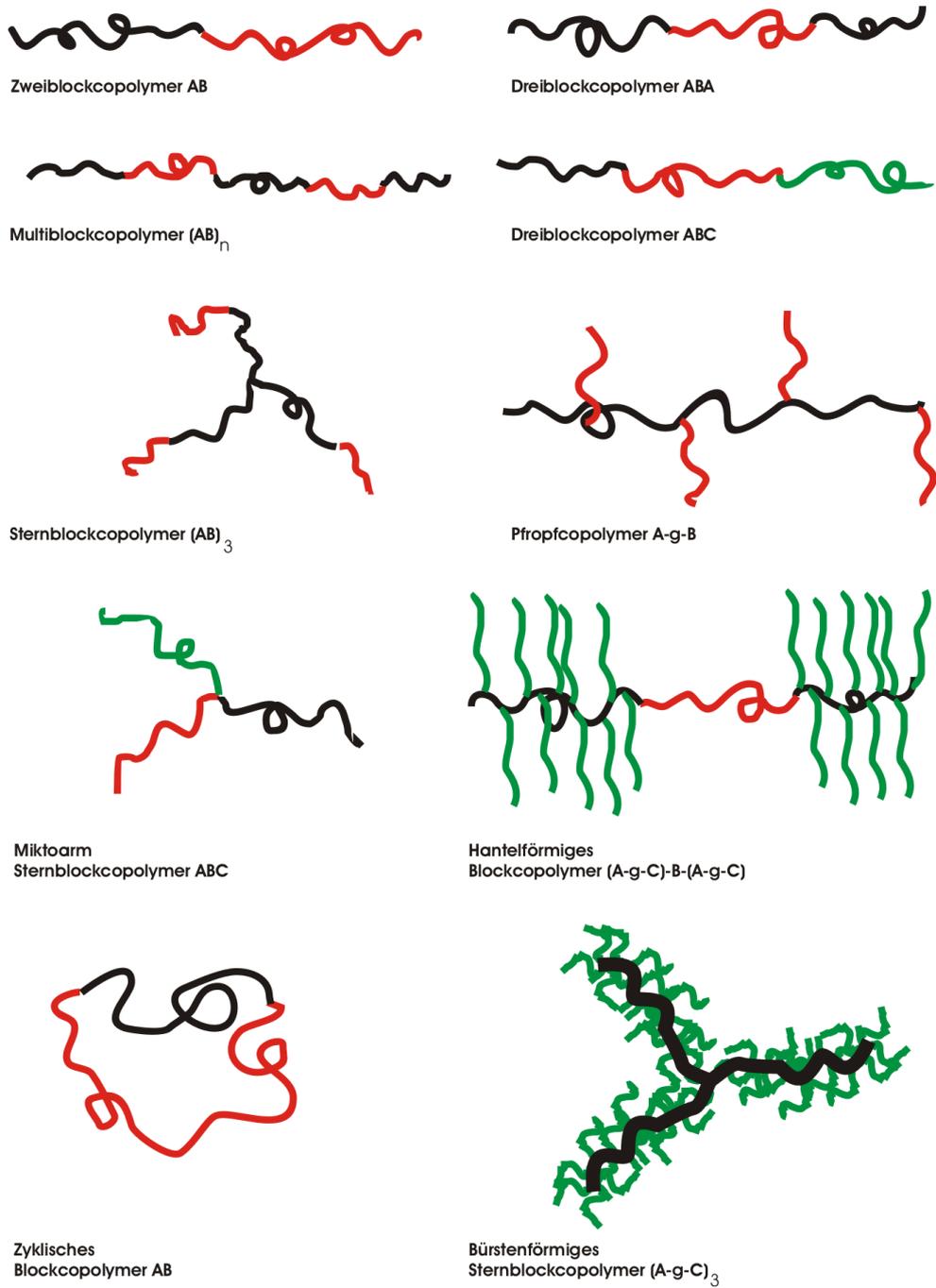


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Strukturen von Blockcopolymeren

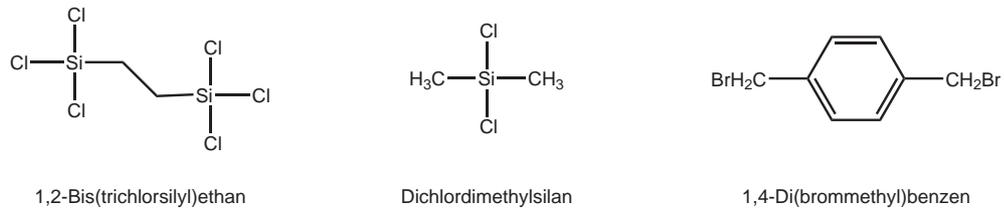


Abbildung 2.10: Kopplungsreagenzien

Zur Synthese von Sternpolymeren bzw. Sternblockcopolymeren wird ausgehend von den genannten Synthesewegen zwischen der sogenannten „arm-first“ und „core-first“ Methode unterschieden. Sternblockcopolymere mit definierter Armlänge, aber variabler Armzahl werden durch Anwendung der „arm-first“-Methode erhalten (Abb. 2.11). Dabei werden zunächst lineare Polymere bzw. Blockcopolymere als der sogenannte Precursor synthetisiert. Die Precursormoleküle werden anschließend entweder durch den Einsatz von bifunktionellen Monomeren vernetzt oder durch den Einsatz von multifunktionellen Abbruchreagenzien gekoppelt. Für die Vernetzung mit bifunktionellen Monomeren wird bei unpolaren Monomeren wie Styren in der Regel Divinylbenzen, bei polaren Monomeren wie MMA Ethylenglykoldimethacrylat eingesetzt [103, 130]. Dabei bilden sich Sternpolymere, deren Zentrum (core) ein vernetztes Mikrogel ist. Die so erhaltenen Sternpolymere zeichnen sich durch eine niedrige Polydispersität aus, sind aber uneinheitlich bezüglich ihre Armzahl und ihrer Kerngröße. Sie besitzen in der Regel keine Endfunktionalität und enthalten meist noch etwas Restprecursor. Da in der Regel die Blocklänge des zugegebenen bifunktionellen Monomers vernachlässigt werden kann,

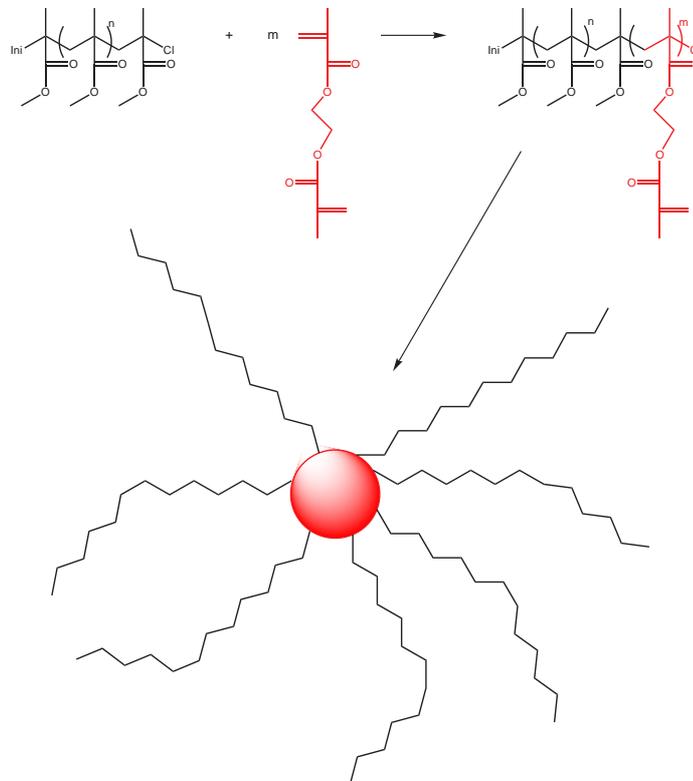


Abbildung 2.11: Schema der Synthese von sternförmigen Blockcopolymeren nach der „arm-first“ Methode am Beispiel der ATRP-Polymerisation von MMA

errechnet sich die zahlenmittlere Armzahl f_n des sternförmigen Blockcopolymeren nach Gleichung 2.8 [102]. Der Beitrag des Mikrogels wird vernachlässigt.

$$f_n = \frac{M_n(\text{Stern})}{M_n(\text{Arm})} \quad (2.8)$$

Durch die Verwendung von multifunktionellen Abbruchreagenzien wie 1,3,5-(Trichlormethyl)benzen [105], Siliziumtetrachlorid [106] und 1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan [107, 108] können 3-, 4- bzw. 6-armige Stern- und Sternblockcopolymeren erhalten werden, die hinsichtlich ihrer Armlänge und Armzahl definiert sind. Hierfür wird das Kopplungsreagenz mit einem Überschuss an reaktiven Polymerketten umgesetzt und durch Abtrennung der nicht gekoppelten überschüssigen Arme das definierte Produkt erhalten. Durch die Verwendung von Carbosilandendrimeren ist auch die Synthese von bis zu 128-armigen sternförmigen Polymeren möglich [109].

Mit der „core-first“-Methode werden Sternpolymere bzw. Sternblockcopolymeren mit definierter Armzahl erhalten, indem multifunktionelle Initiatoren zur Polymerisation verwendet werden (Abb. 2.12). Dabei wird die Polymerisation von einem vorher synthetisierten multifunktionellen Initiator mit bekannter Funktionalität gestartet.

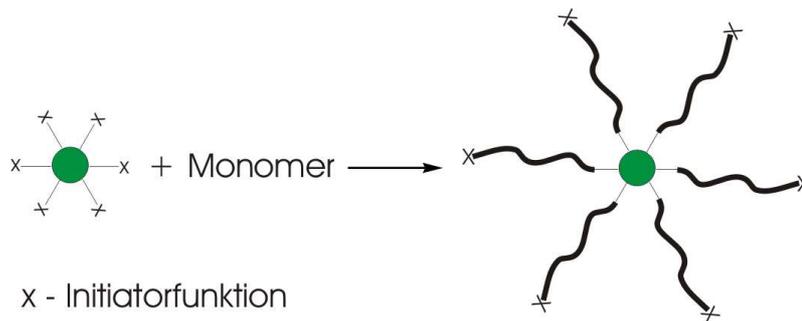
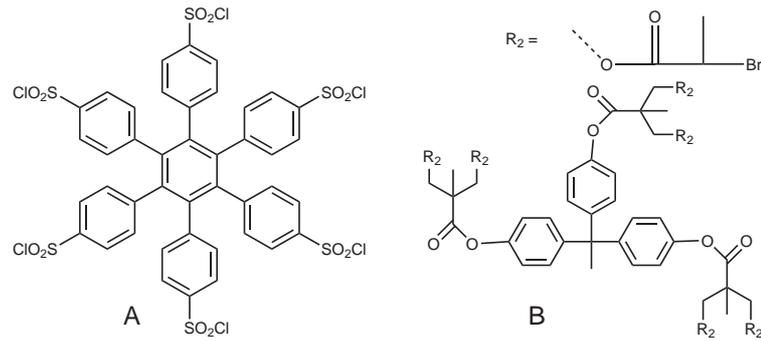


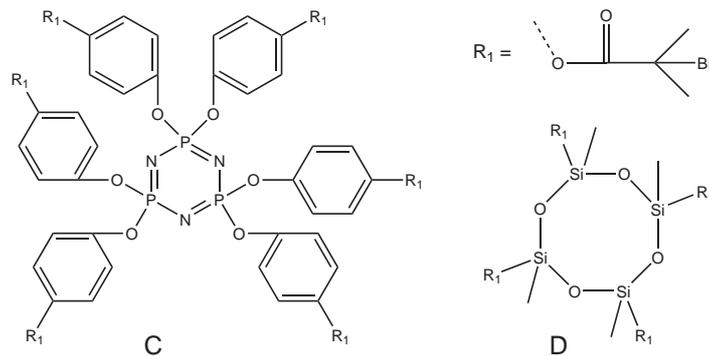
Abbildung 2.12: Schema der Synthese von sternförmigen Blockcopolymeren nach der „core-first“ Methode

Weil die Initiatorfunktion nach Abschluss der Polymerisation am Ende der Polymerkette verbleibt, eignet sich diese Methode im besonderen Maße für die Synthese von Sternblockcopolymeren, da die weitere Anlagerung von Monomeren oder eine Transformation an den Endgruppen möglich ist. Die Synthese des multifunktionalen Initiators ist in der Regel mit einem hohen Aufwand verbunden. Um eine definierte Armzahl zu erreichen, ist eine hohe Reinheit und Einheitlichkeit des multifunktionalen Initiators notwendig. Trotzdem wird in der Literatur über eine Vielzahl von multifunktionalen Initiatoren, die vorzugsweise bei der ATRP-Polymerisation eingesetzt wurden, berichtet. Als Ausgangspunkt für die Darstellung solcher multifunktionaler Initiatoren werden im wesentlichen organische Verbindungen wie z.B. 1,1,1-Trishydroxyphenylethan oder Calix[n]arene, heterocyclische Verbindungen wie z.B. Cyclotetrasiloxan aber auch Dendrimere und Kohlenhydrate (Stärke, Cyclodextrin, Cellulose) eingesetzt. Eine Auswahl erfolgreich eingesetzter multifunktionaler Initiatoren ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

Mehrfach funktionalisierte organischer Verbindungen



Mehrfach funktionalisierte heterocyclische Ringverbindungen



Mehrfach funktionalisierte Kohlenhydrate

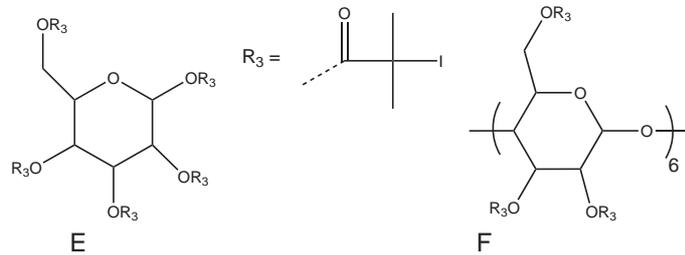


Abbildung 2.13: Multifunktionelle Initiatoren für die ATRP

- A Hexakis(4-chlor-sulfonylphenyl)benzen [112]
- B 1,1,1-Tris{4-[2,2-bis(2-brom-propionyloxymethyl)-propionyloxy-phenyl]ethan} [113]
- C Hexakis[4-(2-brom-isobutyryloxy)phenoxy]cyclotriphosphazen [114]
- D 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis(2-brom-isobutyryloxy)cyclotetrasiloxan [115]
- E Glucose-pentakis(2-iod)isobutansäureester [116]
- F β -Cyclodextrin-octadeca(2-iod)isobutansäureester [116]

Poly(alkylacrylat)-Blockcopolymer

Obwohl eine Kombination von „weichen“ ($T_g < \text{Raumtemperatur}$) Alkylacrylatblöcken mit „harten“ ($T_g > \text{Raumtemperatur}$) Styren- oder Methylmethacrylatblöcken von großem technischen Interesse

ist, gibt es in der Literatur nur wenige Berichte über die Synthese von definierten Blockcopolymeren diesen Typs. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da Poly(alkylacrylate) bis auf ganz wenige Ausnahmen nicht durch „lebende“ anionische Polymerisation darstellbar sind [117]. Während für Poly(methacrylate) die Synthese definierter Produkte durch den Einsatz von modifizierten Liganden und Additiven gelang [118], konnten Dreiblockcopolymere wie PMMA-PnBA-PMMA nur über die Synthese von PMMA-PtBA-PMMA mit anschließender Umesterung synthetisiert werden [123]. Erst durch Einführung der CRP konnten Dreiblockcopolymere mit einem mittleren Alkylacrylatblock auf direktem Wege erhalten werden [124–126]. Aber auch hier mussten zunächst Schwierigkeiten überwunden werden, da bei einer sequentiellen Monomeraddition die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung der Polymerisation von Methylmethacrylat, ausgehend von einem Poly(alkylacrylat)-Kettenende, geringer ist, als die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums, was in der Folge zu einer höheren Polydispersität der PMMA-Außenblöcke führt. Durch den Einsatz von CuCl und dem daraus resultierenden Halogenaustausch an der Initiatorfunktion des Kettenendes konnte dieses Problem gelöst werden. Über die Synthese von Sternblockcopolymeren mit einem inneren Poly(alkylacrylat)-Block finden sich ebenfalls nur wenige Berichte. In der Regel erfolgte die Synthese mittels ATRP. So wurden z.B. Sternblockcopolymere vom Typ $[AB]_{6,12,24}$ mit A = Poly(t-butyl)acrylat und B = PS ausgehend von Dendrimeren [128] und $[AB]_3$ mit A = Poly(n-butyl)acrylat und B = PS [129] auf diese Weise hergestellt. Auch über den Einsatz der RAFT-Polymerisation zur Synthese von 3-, 6- und 12-armigen Sternblockcopolymeren der Form $[AB]_n$ mit A = Poly(alkyl)acrylat und B = PS wurde berichtet [127]. Über die Synthese von Sternblockcopolymeren vom Typ $[AB]_n$ mit A = Poly(alkyl)acrylat und B = PMMA wurde bisher noch nicht berichtet.

2.3 Mikrophasenseparation in amorphen Blockcopolymeren

Eine charakteristische Eigenschaft von Polymeren ist die auftretende Unverträglichkeit zwischen chemisch verschiedenen Polymerketten selbst bei guter Mischbarkeit der Monomere. In der Folge kommt es zur Entmischung der Polymere auf makroskopischer Ebene. Im Gegensatz hierzu ist bei Blockcopolymeren, deren Polymerketten kovalent miteinander verknüpft sind, eine makroskopische Phasenseparation nicht möglich. Bei ausreichender Unverträglichkeit der Polymerblöcke kommt es jedoch zu einer Mikrophasenseparation und Anordnung der Polymerblöcke A bzw. B in Mikrodomänen. Dieses Verhalten konnte zuerst für konzentrierte Lösungen und später für Schmelzen von Blockcopolymeren beobachtet werden. Dabei ist die Verteilung der Mikrodomänen nicht ungeordnet sondern es kommt zur Ausbildung einer Nah- und Fernordnung vergleichbar zur Anordnung in kristallinen Substanzen. Die Größe der Domänen bzw. deren Abstand (Periodizität) ist jedoch deutlich höher und liegt im Bereich des Gyrationradius einer Polymerkette (1 bis 100 nm). In diesem Abschnitt soll zunächst die Thermodynamik der Phasenseparation von Blockcopolymeren und die sie bestimmenden Parameter diskutiert werden. Anschließend soll auf die Abhängigkeit der Morphologie (Anordnung der Mikrodomänen) von der Zusammensetzung und Struktur der Blockcopolymeren eingegangen werden.

Für die vollständige Mischbarkeit von unterschiedlichen Polymeren in Polymerblends und Block- bzw. Pfropfcopolymeren muss die Freie Mischungsenthalpie ΔG_m negative Werte annehmen. Für die Freie Mischungsenthalpie gilt nach Gleichung 2.9 [131]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.9)$$

Dabei repräsentiert ΔH_m die Mischungsenthalpie und ΔS_m die Mischungsentropie. Phasenseparation tritt dann auf, wenn ΔG_m positiv ist und somit $\Delta H_m > T\Delta S_m$ gilt. Der meist positive Beitrag der Mischungsenthalpie müsste für den Fall der Mischbarkeit der Komponenten durch den Entropieterm überkompensiert werden. Die Mischungsentropie nimmt allerdings aufgrund der geringen Freiheitsgrade der Entropie für Translation und Konfiguration für Polymerketten (im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen/Monomere) nur geringe Werte an, die sich bei hohem Polymerisationsgrad dem Wert Null nähern. Weil $T\Delta S_m$ den positiven Betrag der Mischungsenthalpie daher selten überkompensieren kann, kommt es bei den meisten Polymersystemen zur Entmischung, da positive Werte für die freie Mischungsenthalpie resultieren [132]. Zur Abschätzung der freien Mischungsenthalpie kann die Flory-Huggins Theorie, welche ursprünglich zur thermodynamischen Beschreibung der Löslichkeit von Polymeren in niedermolekularen Substanzen aufgestellt wurde, herangezogen werden. Danach können ΔH_m und ΔS_m für die Mischung zweier Polymere nach Gleichung 2.10 bestimmt werden.

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad \Delta H_m = nkT \chi_{A,B} \phi_A \phi_B \quad (2.10)$$

R	Universelle Gaskonstante
ϕ_A, ϕ_B	Volumenanteil Polymer A bzw. B
N_A, N_B	Polymerisationsgrad Polymer A bzw. B
n	Gesamtzahl der Polymermoleküle
k	Boltzmannkonstante
χ	Hugginscher Wechselwirkungsparameter

Der dimensionslose Wechselwirkungsparameter $\chi_{A,B}$, der für die mittlere Änderung der Energie pro Monomer beim Kontakt der Monomere A und B definiert ist, ergibt sich nach Gleichung 2.11 [133]. $\chi_{A,B}$ kann nach Gl. 2.12 abgeschätzt werden [134]. Er ist in der Regel positiv und liegt in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-1} .

$$\chi_{A,B} = \frac{z \Delta w_{AB}}{kT} \quad (2.11)$$

z	Koordinationzahl
Δw	Wechselwirkungsenergie für Kontakt der Monomere A und B

$$\chi_{A,B} = V_r \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \quad (2.12)$$

δ_A, δ_B	Löslichkeitsparameter (Hildebrandtparameter) Polymer A bzw. B
V_r	Referenzvolumen = 100 ml

χ_{AB} unterliegt einer Temperaturabhängigkeit, die durch Gleichung 2.14 beschrieben wird, wobei α und β Parameter darstellen, die von der Struktur und der Art der Polymere abhängig sind.

$$\chi_{A,B} = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (2.13)$$

Die Beschreibung der freien Mischungsenergie ΔG_m für eine ideale Mischung zweier Polymere ergibt sich somit aus Gleichung 2.14.

$$\Delta G_m = RT \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{A,B} \phi_A \phi_B \right) \quad (2.14)$$

Gleichung 2.14 erklärt Eigenschaften von Polymermischungen und ermöglicht ein grundsätzliches Verständnis von Phasendiagrammen. Das Auftreten einer Phasenseparation kann für einen hohen Polymerisationsgrad der Polymere erwartet werden, da dies zur Reduktion der entropischen Anteile führt. Mit steigender Temperatur kann ein Übergang von entmischter Phase zur homogenen Mischung der beiden Polymere erwartet werden, weil sich χ nach Gl. 2.14 reziprok zur Temperatur verhält. Die Flory-Huggins-Theorie berücksichtigt das mögliche Auftreten einer Volumenänderung

beim Mischen nicht, daher wird nur das Auftreten einer unteren Mischungslücke (UCST - Upper Critical Solution Transition) beschrieben. Das Auftreten einer oberen Mischungslücke wie es bei exothermen Polymermischungen ($\Delta H_m < 0$, z.B. PS/PVME [135]) auftritt, wird nicht vorhergesagt.

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wird im allgemeinen durch das Produkt χN und die Zusammensetzung Φ (Phasenanteil Komponente A oder B) charakterisiert. Mikrophasenseparation tritt auf, wenn das Produkt χN einen kritischen Wert überschreitet $(\chi N)_{kr}$. Der Übergang von ungeordneter Mischphase zu geordneter Phase wird als Microphase Separation Transition (MST) oder Order Disorder Transition (ODT) bezeichnet. Für Zweiblockcopolymer wurde von Leibler $(\chi N)_{kr} \approx 10,5$ bestimmt [136]. Zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Blockcopolymeren wurden verschiedene Theorien entwickelt. In Abhängigkeit vom Wert χN wird unterschieden in [137]:

$\chi N \approx 10 \approx (\chi N)_{kr}$	Weak Segregation Limit (WSL)
$\chi N \approx 15 \text{ bis } 60$	Intermediate Segregation Range (ISR)
$\chi N > 100 \gg (\chi N)_{kr}$	Strong Segregation Theory (SST)

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem WSL und der SST ist der Verlauf der Konzentration einer Komponente beim Übergang von einer Mikrodomäne zur anderen. Die Änderung der Konzentration bei $\chi N \approx 10$ (WSL) erfolgt allmählich und kann durch eine Sinusfunktion beschrieben werden (Abb.

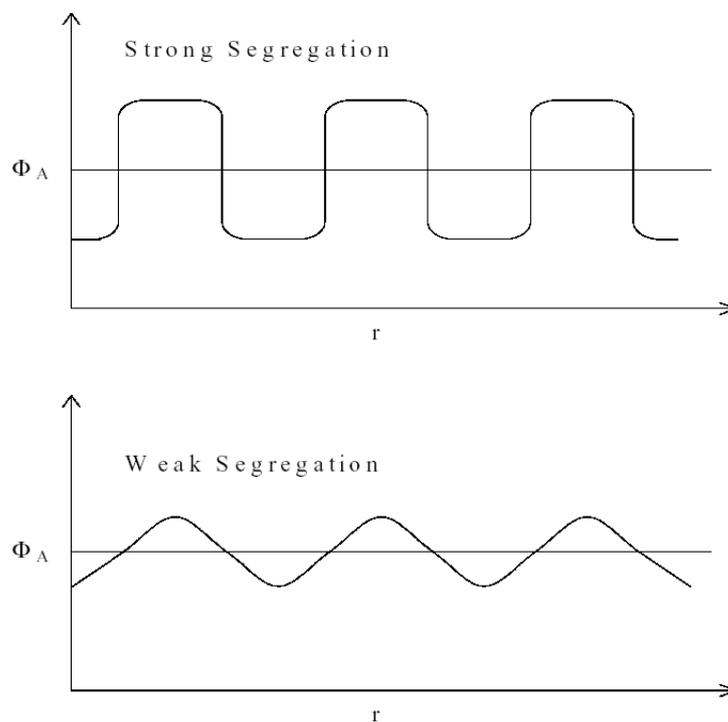


Abbildung 2.14: Konzentrationsverlauf der Komponente A eines AB-Blockcopolymers für SST (oben) und WSL (unten) beim Übergang von einer Domäne zur anderen ϕ_A = Volumenanteil Komponente A , r = Raumkoordinate

2.14 unten). Ist das Produkt χN viel größer als der kritische Wert ($\chi N = 100 \gg (\chi N_{kr}) - SST$), kommt es zu einer fast vollständigen Entmischung („pure“ A und B Mikrodomänen) und einem sehr kleinen Übergangsbereich zwischen Phase A und B (Abb. 2.14 oben).

Weak Segregation Limit (WSL) Für Zweiblockcopolymere wurde 1980 eine grundlegende theoretische Betrachtung von Leibler unter Anwendung eines Mean-Field-Theory (MFT) Ansatzes veröffentlicht. Dabei wurden die folgenden Annahmen getroffen:

- Polydispersität $PD = 1,0$
- Polymerisationsgrad $N_{A+B} \rightarrow \infty$
- gleiche Block- und Segmentlängen der Polymerblöcke A und B
- eine inkompressible Schmelze

Trotz dieser zum Teil stark vereinfachenden Annahmen konnte durch diese Theorie das Auftreten der zu dieser Zeit bekannten „klassischen“ Morphologien gut beschrieben werden (Abb. 2.15). In Abhängigkeit vom Phasenanteil der Komponente A (Φ 0 bis 1) wird bei konstantem χN die Ausbildung der folgenden Morphologien vorhergesagt:

- kugelförmige A-Domänen in einer innenzentrierten kubischen Gitterstruktur (S)
- hexagonale Anordnung von zylinderförmigen A-Domänen (C)
- Lamellen (L)
- hexagonale Anordnung von zylinderförmigen B-Domänen (C)
- kugelförmige B-Domänen (S)

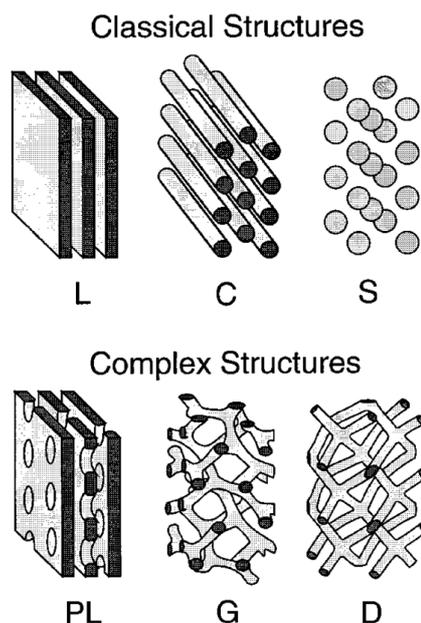


Abbildung 2.15: Phasenmorphologien von Zweiblockcopolymeren nach Matsen [153]

Der Übergang von geordneter zu ungeordneter Phase mit steigender Temperatur kann durch Kleinwinkel-Streuuntersuchungen (SAXS) sichtbar gemacht werden. Hierdurch gelingt auch die experimentelle Bestimmung des Hugginschen Wechselwirkungsparameters χ .

Strong Segregation Theory (SST) Die Grundlagen der SST wurden von Helfand und Wasserman [138–140] sowie später Semenov [142] entwickelt. Es wird das Phasenverhalten eines Systems für $\chi N \gg (\chi N)_{cr}$ beschrieben. Aufgrund der großen Unverträglichkeit der Polymerblöcke wird von einer sehr kleinen Grenzschichtdicke und einer starken Streckung der Ketten ausgegangen. Ebenso wie bei der WSL Theorie wird $N \rightarrow \infty$ angenommen. Unter Anwendung der Self Consistent Field Theory (SCFT) wird die freie Energie des Systems unter Einbeziehung der folgenden Beiträge berechnet:

- Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen A und B Domänen (enthalpischer Beitrag - proportional Grenzflächenspannung)
- Entropieverlust durch Streckung der Polymerketten
- Lokalisierungszwang der A-B Verknüpfung in der Grenzschicht verbunden mit einem Entropieverlust der Konfiguration der Polymerkette

Die genannten Beiträge wurden bereits 1969 von Meier [143] als wesentliche Faktoren benannt. Danach wird die Ausbildung der verschiedenen Morphologien durch den Zwang zur gleichzeitigen Minimierung von Grenzflächenspannung (durch Verkleinerung der Grenzfläche) und Entropieverlust (durch Vermeidung der Kettenstreckung) hervorgerufen. Durch die SST konnte das Auftreten einer lamellaren, hexagonalen und sphärischen Morphologie vorhergesagt werden. Für die sphärische Morphologie konnte jedoch keine Vorhersage für das Auftreten eines flächen- bzw. innenzentrierten kubischen Gitters getroffen werden.

Intermediate Segregation Range (ISR) Durch die zuvor erläuterten Theorien konnten die klassischen Morphologien (S, C, L) nicht aber das Auftreten komplexer Phasenmorphologien wie der bikontinuierlichen Gyroidstruktur (G) [146, 147], der Ordered Bicontinuous Double Diamond (OBDD oder D) [144, 145] oder der Hexagonally Perforated Lamellar (HPL oder PL) [148–150] Phase vorhergesagt werden. Wesentliche Beiträge zur Entwicklung der ISR Theorie kommen von Matsen und Bates [137], [151–153]. Die Berechnung der freien Energie des Systems erfolgte durch die Anwendung einer vollständigen SCFT ohne Anwendung von Annäherungen. Außerdem wurde als zusätzliches Kriterium die mittlere Constant Mean Curvature ($\langle H \rangle$) und deren Standardabweichung eingeführt, um das Auftreten der komplexeren Morphologien vorhersagen zu können. $\langle H \rangle$ beschreibt die Tendenz zur stärkeren Krümmung der Domänenoberfläche mit zunehmender Asymmetrie des Zweiblockcopolymeren. Dieses geschieht, um eine Balance zwischen der Kettenstreckung des A- und B-Blockes zu erzielen. Durch Betrachtung von $\langle H \rangle$ alleine wird hinsichtlich dem Auftreten und der Stabilität eine Reihenfolge gefunden, die experimentell nicht bestätigt werden kann. Für einen steigenden Wert der Standardabweichung ergibt sich die erwartete Reihenfolge C, G, PL, D. Dabei

wird vermutet, dass eine höhere Standardabweichung einer höheren Packungsfrustration und somit einer höheren Instabilität entspricht. Das durch die ISR Theorie ermittelte Phasendiagramm ergibt bei konstantem Wert χN mit steigendem Anteil Φ_A von 0,5 bis 1 die Reihenfolge L-G-C-S-ODT (Abb. 2.16).

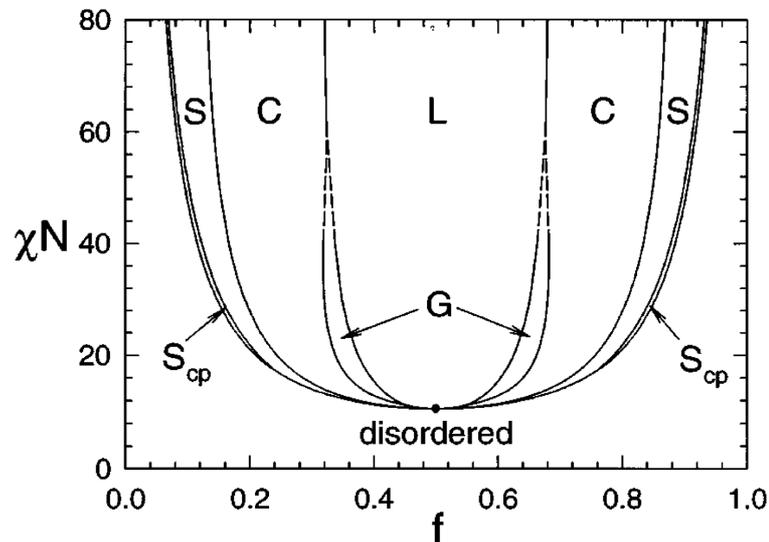


Abbildung 2.16: Phasendiagramm eines Zweiblockcopolymeren nach Matsen [137]

Die (H)PL-Morphologie wird als metastabil im Grenzbereich L-G bestimmt, während die (OBB)D-Morphologie als instabil betrachtet werden muss. Mittlerweile wurde festgestellt, dass viele Berichte über die OBBD-Morphologien vermutlich auf einer Verwechslung mit der Gyroid-Morphologie beruhen [154].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Mikrophasenseparation von Zweiblockcopolymeren von der Unverträglichkeit der Polymerblöcke (χ), dem Polymerisationsgrad des Blockcopolymeren und der Temperatur beeinflusst wird. Eine möglichst geringe Grenzschichtdicke (Mischphasenanteil) wird für einen hohen Polymerisationsgrad und Wert des Wechselwirkungsparameters χ sowie einer tiefen Temperatur gefunden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichtsmorphologie nur bei ausreichender Kettenbeweglichkeit also oberhalb der T_g des Polymerblockes oder in Lösung gewährleistet ist. Die Art der entstehende Morphologie wird von der Zusammensetzung des Blockcopolymeren (Blocklängenverhältnis) bestimmt, während die Größe der Domänen im wesentlichen vom Polymerisationsgrad der Polymerblöcke abhängt.

Strukturabhängigkeit der Mikrophasenseparation von Zweiblockcopolymeren Die Mehrzahl der theoretischen Betrachtungen zur Mikrophasenseparation erfolgte am Beispiel der linearen AB-Zweiblockcopolymeren. Da sich jedoch diese Arbeit mit ABA-Drei- und $[AB]_6$ -Sternblockcopolymeren beschäftigt, soll hier der Einfluss der Struktur auf die Mikrophasenseparation diskutiert werden.

Die Verknüpfung von zwei Homopolymerketten zu einem Blockcopolymer hat einen starken Ein-

fluss auf die Mischbarkeit der beiden Komponenten. So erhöht sich der Wert für die ODT (χN_{kr}) von 4 für eine binäre Polymermischung auf $\approx 10,5$ für ein Zweiblockcopolymer. Das heißt der Übergang von ungeordneter zu geordneter Phase findet bei einer deutlich geringeren Temperatur statt. Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden u.a. von Matsen [155, 156], Hashimoto [157] und Mayes [158, 159] durchführt. Hinsichtlich dem Wert von $(\chi N)_{kr}$ wurde für symmetrische $[AB]_n$ -Blockcopolymer (n=1 Zweiblockcopolymer, n=2 Dreiblockcopolymer) bei konstantem Polymerisationsgrad des Blockcopolymer die folgende Reihenfolge gefunden:

$(\chi N)_{kr}$ binärer Polymerblend < Zwei- < Drei- < Sternblockcopolymer

Dies bedeutet, dass mit zunehmenden Verzweigungsgrad die Mischbarkeit der Polymerblöcke ansteigt. Sternblockcopolymer weisen gegenüber den Zweiblockcopolymeren eine niedrigere Entropie im geordneten Zustand auf während die Entropie in der Schmelze vergleichbar ist. Daraus ergibt sich eine größere Änderung der Entropie beim Übergang in den ungeordneten Zustand. Somit ist die ungeordnete Phase stabiler und die Phasenseparation erfolgt im Vergleich zu einem Zweiblockcopolymer bei tieferen Temperaturen oder einem höheren χN .

Die Betrachtung der Entmischungstendenz bei Normierung auf einen AB-Block (also bei konstantem Polymerisationsgrad für einen AB-Arm) zeigt jedoch eine Abnahme von $(\chi N_0)_{kr}$ mit zunehmender Armzahl:

$(\chi N_0)_{kr}$ Zwei- > Drei- > Sternblockcopolymer mit $N_0 = N_{stern}/\text{Armzahl}$

In diesem Falle ist der Verlust an Entropie beim Übergang in die geordnete Phase geringer, da die Polymerketten der Sternblockcopolymer im Vergleich zu den Zweiblockcopolymeren aufgrund der Verknüpfung über eine geringere Anzahl von Freiheitsgraden verfügen. Dieser theoretisch bestimmte Zusammenhang konnte jedoch nicht in allen experimentellen Untersuchungen bestätigt werden.

Neben der Lage der ODT ist die Ausbildung der verschiedenen Morphologien in Abhängigkeit von

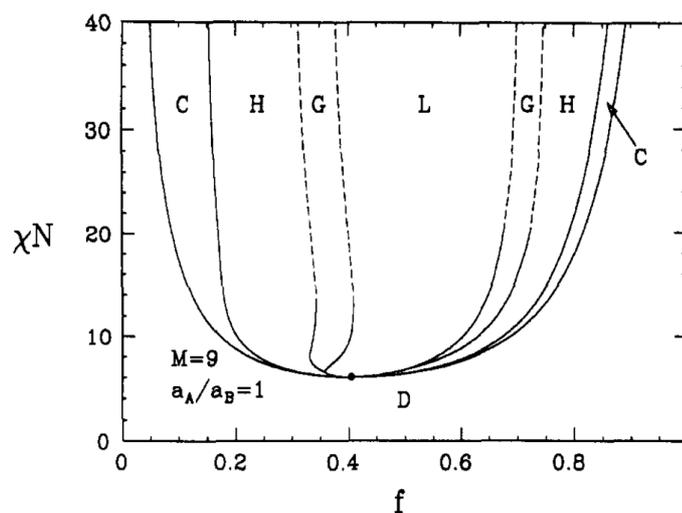


Abbildung 2.17: Phasendiagramm eines 9-armigen Sternblockcopolymer nach Matsen [156] mit $M = \text{Armzahl}$ und $a_A/a_B = \text{Blocklängenverhältnis}$

der Zusammensetzung des Blockcopolymers von Interesse. Interessanterweise zeigen die Sternblockcopolymere gegenüber den Zweiblockcopolymeren ein asymmetrisches Phasendiagramm (Abb. 2.17). Es wird eine Vergrößerung des Bereiches der sphärischen und hexagonalen Strukturen für einen Phasenanteil des inneren Blockes $< 0,5$ gefunden. Dies geschieht zu Lasten der selben Phasen im Bereich $> 0,5$. Die Fixierung des Innenblockes in sphärischen oder hexagonalen Domänen ist scheinbar energetisch begünstigt. Zum einem ist es entropisch ungünstiger mehrere Kettenenden in einer Domäne anzuordnen und zum anderen wird in diesem Falle der Innenblock stark verformt. Mit zunehmender Armzahl kommt es somit zu einer zunehmenden Asymmetrie des Phasendiagrammes.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) als eine kontrolliert radikalische Polymerisation bietet gegenüber einer „lebenden“ Polymerisation wie der anionischen bzw. ligandenunterstützten anionischen Polymerisation wesentliche Vorteile. Grundsätzlich sind alle Monomere, die der herkömmlichen radikalischen Initiierung zugänglich sind, auch durch die ATRP polymerisierbar. Des Weiteren stellt die ATRP nicht dieselben strengen Reinheitsanforderungen an Lösungsmittel, Monomere, Zusätze und Reaktionsgefäße wie die „lebende“ anionische Polymerisation. Mittlerweile ist von der Polymerisation mit ATRP-Systemen in fast allen gängigen Lösungsmitteln, unter bestimmten Bedingungen sogar in wässrigen Systemen als Emulsion bis hin zur Miniemulsion, berichtet worden [79]. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Methoden liegt in der „schlafenden“ Natur der deaktivierten Polymerisationzentren begründet. Dadurch sind einmal synthetisierte Polymere bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss ohne weiteren Zusatz von Stabilisatoren längere Zeit lagerbar und können als Makroinitiatoren zur späteren Synthese von Blockcopolymeren eingesetzt werden.

Ein wesentlicher Nachteil gegenüber „lebenden“ anionischen Verfahren liegt in der radikalischen Natur der ATRP begründet. Bei „lebenden“ Polymerisationen mit ionischem Charakter können die aktiven Zentren aufgrund der Abstoßungskräfte nicht rekombinieren und somit gefahrlos ein vollständiger Umsatz angestrebt werden. Dies ist hinsichtlich der Aufarbeitung und technologischen Anwendung von großem Vorteil. Bei der ATRP hingegen kommt es bei hohen Umsatzgraden verstärkt zu Abbruchreaktionen durch Rekombination. Dies ist bei der Synthese von Blockcopolymeren sehr ungünstig, da nach einem solchen Kettenabbruch kein weiteres Wachstum mehr möglich ist und somit große Anteile an Homopolymer entstehen würden. Aus diesem Grund war es notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit zu synthetisierenden Blockcopolymeren durch ein 2-Stufenverfahren herzustellen. Dabei wurde im ersten Schritt bei Umsätzen bis zu 35% zunächst der innere Poly(alkylacrylat)-block synthetisiert, isoliert und gereinigt. Der so entstandene Makroinitiator konnte für lange Zeit gelagert und jederzeit zur Synthese der äußeren PMMA-Blöcke (2. Syntheseschritt) eingesetzt werden.

Um den Einfluss des Strukturparameters Verzweigung untersuchen zu können, wurden sowohl lineare ABA als auch sternförmige $[AB]_n$ -Blockcopolymeren mit $A = \text{Poly}(\text{methylmethacrylat})$ (PMMA) und $B = \text{Poly}(\text{ethylacrylat})$ (PEA) beziehungsweise $\text{Poly}(\text{n-butylacrylat})$ (PnBA) synthetisiert. Zum besseren Vergleich der mechanischen und thermischen Eigenschaften wurden bei gleicher Zusammensetzung (d.h. Verhältnis PEA/PMMA bzw. PnBA/PMMA) konstante Blocklängen angestrebt. Dabei werden lineare symmetrische Blockcopolymeren der Form ABA als „zweiarmige“ Sterne der Struktur $[B'A]_2$, 6-armige dementsprechend als $[B'A]_6$ betrachtet, mit $B' = \frac{1}{2}B$. Nachfolgend sollen jedoch der Verständlichkeit halber Dreiblockcopolymeren weiterhin als ABA (z.B. PMMA_x-

PEA_x-PMMA_x) und Sternblockcopolymeren als [BA_x]_y, mit $x = M_n$ (kg/mol) und $y =$ Armzahl, bezeichnet werden. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Übersicht der angestrebten Blockcopolymeren am Beispiel der Zusammensetzung PEA/PMMA dargestellt.

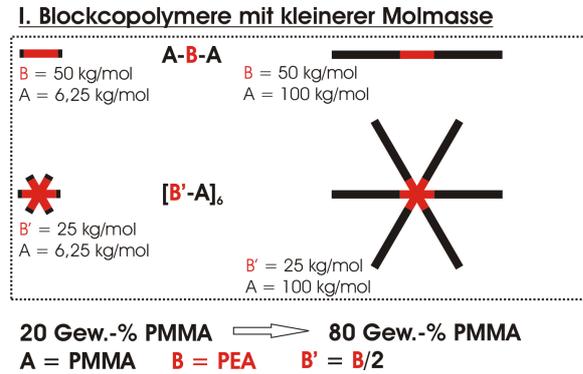


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht der synthetisierten Blockcopolymeren am Beispiel von PEA/PMMA - kleinere Molmasse

Bei gleicher Zusammensetzung (20 Gew.-% PMMA) sollten unabhängig von der Struktur (Drei- bzw. Sternblockcopolymeren) mit gleicher PMMA-Außenblocklänge (6,25 kg/mol, Abb. 3.1 linke Seite) synthetisiert werden. Um den Einfluss der Blocklänge der PMMA-Außenblöcke untersuchen zu können, wurde bei konstanter PEA-Innenblocklänge ($B = 50$ bzw. $B' = 25$ kg/mol) die Synthese von Blockcopolymeren mit steigendem PMMA-Anteil von 20 ($A = 6,25$ kg/mol, Abb. 3.1 linke Seite) bis 80 Gew.-% ($A = 100$ kg/mol, Abb. 3.1 rechte Seite) angestrebt. Die daraus resultierenden Blocklängenverhältnisse liegen für die ABA -Dreiblockcopolymeren im Bereich von 8:1 bis 0,5:1 (B:A) und für die [B'A]₆-Sternblockcopolymeren im Bereich von 4:1 bis 0,25:1 (B':A).

Um den Einfluss der Innenblocklänge zu untersuchen, wurde außerdem die Synthese von Blockcopolymeren gleicher Struktur und Zusammensetzung mit doppelter Innenblocklänge ($B = 100$ kg/mol bzw. $B' = 50$ kg/mol, Abb. 3.2) angestrebt.

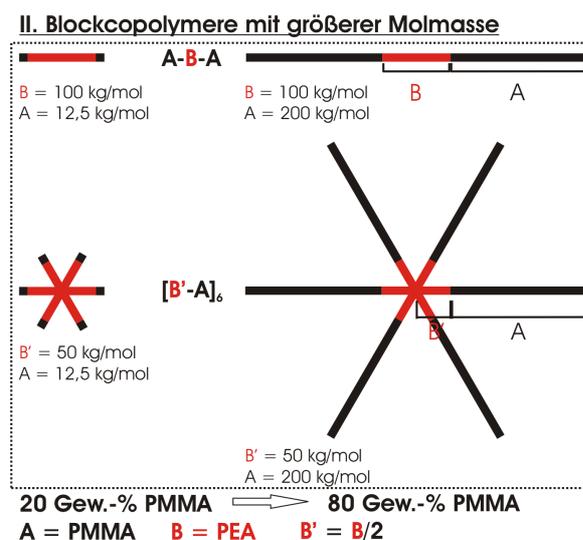


Abbildung 3.2: Schematische Übersicht der synthetisierten Blockcopolymeren am Beispiel von PEA/PMMA - größere Molmasse

3.1 Darstellung von ABA-Dreiblockcopolymeren

Zur Synthese von linearen und symmetrischen Dreiblockcopolymeren der Struktur ABA sind, wenn Kopplungsmechanismen ausgeschlossen werden, grundsätzlich zwei Synthesewege denkbar. Einerseits kann in einer dreistufigen Synthese, ausgehend von einem monofunktionellen Initiator, sukzessive der A-, B- und wieder der A-Block dargestellt werden. Bei Einsatz eines bifunktionellen Initiators ist lediglich ein zweistufiges Verfahren notwendig. Hierbei wird zunächst ein bifunktionseller Innenblock B_2 synthetisiert. Im zweiten Schritt werden dann die beiden Außenblöcke A erhalten. Dadurch entfällt zum einen ein Syntheseschritt und zum anderen ist so die Symmetrie bzw. die Gleichheit der Außenblocklängen besser zu kontrollieren. Daher wurde für die in dieser Arbeit synthetisierten Dreiblockcopolymeren eine zweistufige Synthese ausgehend von einem bifunktionellen Initiator angewendet.

Der eingesetzte bifunktionelle Initiator meso-2,5-Dibromadipinsäurediethylester (DEMBA) sowie das entsprechende 1H -NMR Spektrum sind in Abb. 3.3 dargestellt. Die Polymerisationsbedingungen, Eigenschaften und die Charakterisierung der linearen, symmetrischen Blockcopolymeren werden in den folgenden zwei Abschnitten beschrieben.

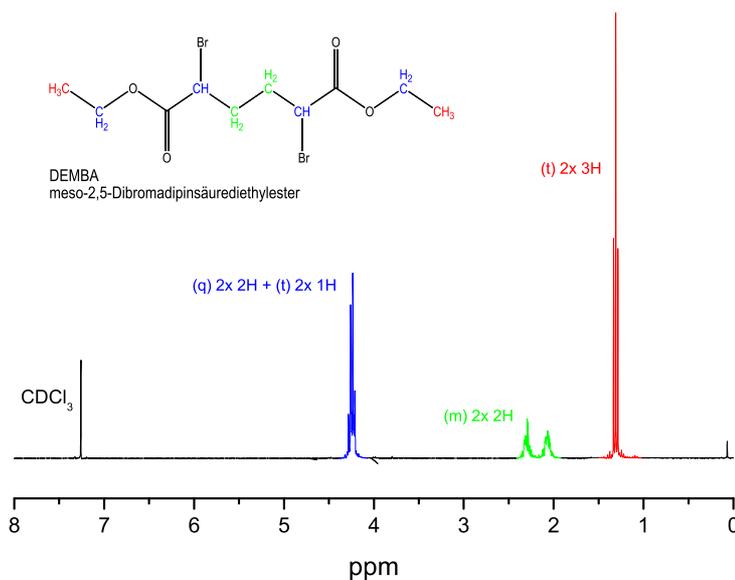


Abbildung 3.3: Struktur und 1H -NMR Spektrum von DEMBA

3.1.1 Darstellung und Charakterisierung von PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Die Darstellung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren erfolgte in zwei Reaktionsschritten (Abb. 3.4).

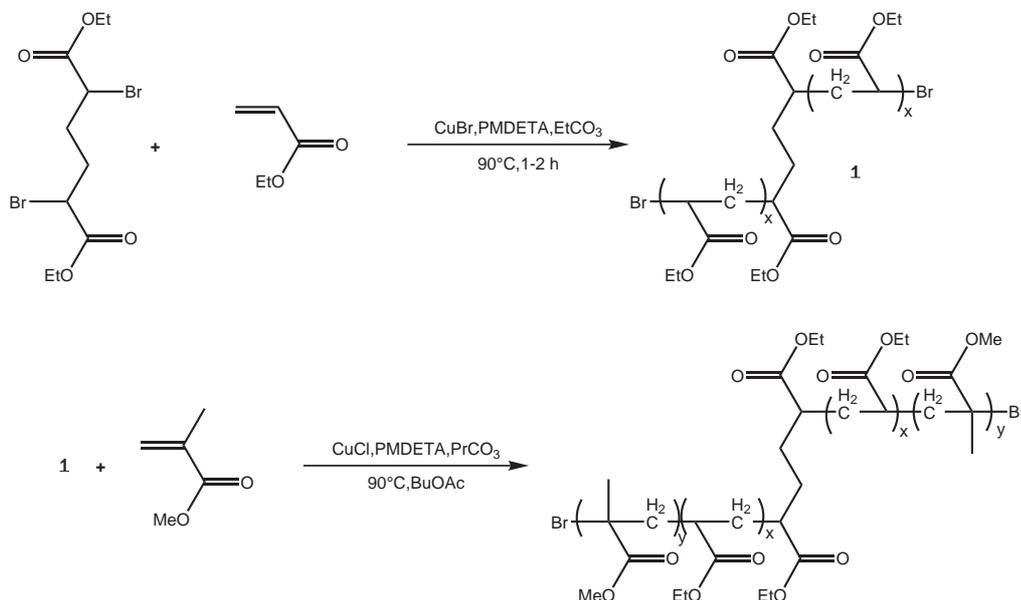


Abbildung 3.4: Syntheschema zur Darstellung der PMMA-PEA-PMMA Blockcopolymeren

Dabei wurde im ersten Schritt in einer Massepolymerisation bei 90°C der bifunktionelle PEA-Innenblock synthetisiert, ausgefällt und durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen gereinigt. Im zweiten Schritt wurde, ausgehend vom bifunktionellen PEA-Innenblock, bei 90°C in Butylacetat die Synthese der Außenblöcke vorgenommen. Dabei wurde aufbauend auf den Arbeiten von Matyjaszewski durch die Zugabe eines Cu(I)Cl-Komplexes ein Halogenaustausch an der Initiatorfunktion durchgeführt. Diese Vorgehensweise war notwendig, da nur in diesem Falle der Initiierungsschritt schneller verläuft als die anschließenden Wachstumschritte und engverteilte Blockcopolymeren erhalten werden. In Vorversuchen wurde mit fortschreitendem Umsatz sowohl bei der Synthese des PEA-Innenblockes als auch bei der Synthese der PMMA-Außenblöcke ein Ausfallen des Kupfer(II)komplexes als dunkelgrüner Niederschlag festgestellt. Gründe hierfür können sein:

- Zunahme der Cu(II) Konzentration durch irreversible Abbruchreaktionen
- die gegenüber dem Kupfer(I)komplex schlechtere Löslichkeit des Kupfer(II)komplexes
- mit zunehmendem Umsatz abnehmende Menge an Monomer und damit an Lösungsmittel

Das Ausfallen des Kupfer(II)komplexes führt, wie in Abschnitt 2.1 bereits diskutiert wurde, zu einer Zunahme der Polydispersität. Durch den Einsatz von Ethylencarbonat [80] für die Synthese des PEA-Innenblockes sowie Propylencarbonat (Abb. 3.5) bei der Synthese der PMMA-Außenblöcke als

Additiv konnte die Löslichkeit des Kupfer(II)komplexes im gesamten Reaktionsverlauf gewährleistet und engverteilte Blockcopolymerer erhalten werden.

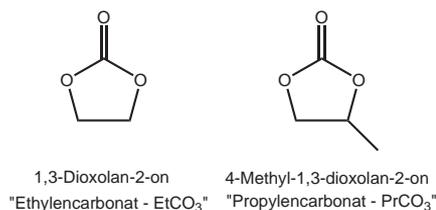


Abbildung 3.5: Verwendete Löslichkeitsvermittler

GPC-Chromatogramme von Proben der Synthese des PEA-Innenblockes sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Molmassenzuwachs mit fortschreitender Reaktionszeit ist deutlich zu erkennen. Es wird ein unimodaler PEA-Innenblock erhalten. Die GPC-Kurven von Proben die während der Synthese der PMMA-Außenblöcke entnommen wurden, weisen im gesamten Reaktionsverlauf eine unimodale Kurvenform auf (Abb. 3.7). Im Vergleich zu dem ebenfalls dargestellten Chromatogramm des PEA-Makroinitiators kann weder das Auftreten einer Schulter im niedermolekularen Bereich, welches auf eine unvollständige Initiierung hindeuten würde, noch eine Peakverbreiterung (hervorgerufen durch Abbruchreaktionen) festgestellt werden.

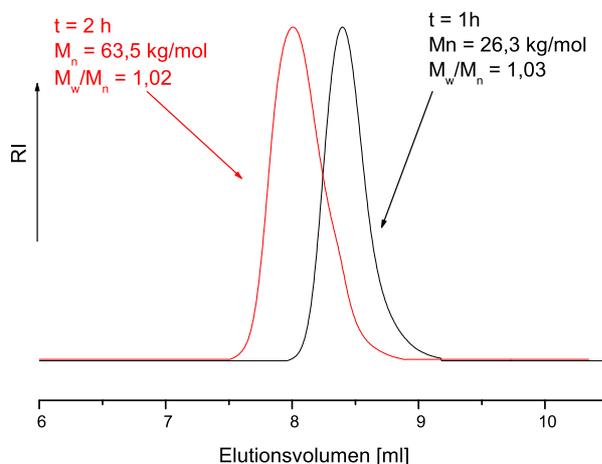


Abbildung 3.6: GPC-Chromatogramme von entnommenen Proben (Synthese des PEA-Innenblockes)

Die synthetisierten Produkte sowie die Charakterisierung der molekularen Strukturparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es gelang Dreiblockcopolymerer des Typs PMMA-PEA-PMMA mit sehr engen Molmassenverteilungen zu synthetisieren. Ausgehend von einem PEA-Mittelblock mit konstanter Molmasse ($M_n = 63,5$ bzw. $93,9$ kg/mol) konnten zwei Serien von Blockcopolymeren dargestellt werden, bei denen neben der Gesamtmolmasse auch der PMMA-Anteil über einen sehr großen Bereich variiert wurde. So konnte z.B. bei den Blockcopolymeren mit dem kleineren PEA-Mittelblock ($M_{n(PEA)} = 63,5$ kg/mol) durch Variation der Molmasse der PMMA-Außenblöcke der

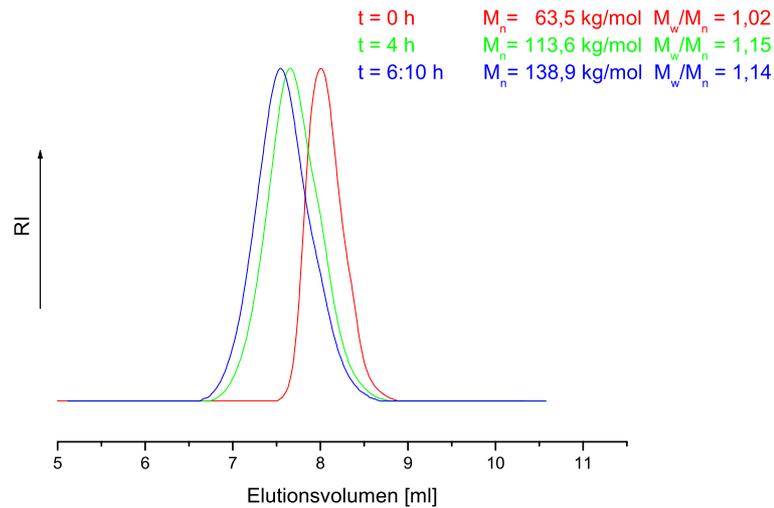


Abbildung 3.7: GPC-Chromatogramme von entnommenen Proben (Synthese der PMMA-Außenblöcke)

Masseanteil an PMMA im Bereich von 5-74 % variiert werden. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch bei einem deutlich größeren PEA-Innenblock ($M_{n(PEA)} = 93,9 \text{ kg/mol}$) erreicht werden. Bei diesen Blockcopolymeren lag der PMMA-Anteil zwischen 18 und 74 %. Die Gesamtmolmassen der PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymeren lagen dabei im technisch interessanten Bereich von 67-350 kg/mol.

Tabelle 3.1: Übersicht über die synthetisierten PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymeren

Probe	M_n^a PEA-Mittelblock kg/mol (M_w/M_n)	M_n^b PMMA-Außenblöcke kg/mol	M_n^a Blockcopolymer kg/mol (M_w/M_n)	PMMA Gew.- %
125	63,5 (1,02)	-	-	0
142	63,5 (1,02)	2x 1,7	66,9 (1,08)	5,1
141	63,5 (1,02)	2x 7,5	78,5 (1,13)	19,1
140	63,5 (1,02)	2x 12,6	88,7 (1,07)	28,4
138	63,5 (1,02)	2x 37,7	138,9 (1,14)	54,3
137	63,5 (1,02)	2x 53,6	170,7 (1,19)	62,8
136	63,5 (1,02)	2x 88,8	241,1 (1,18)	73,7
124	93,9 (1,07)	-	-	-
149	93,9 (1,07)	2x 10,9	115,7 (1,10)	18,8
148	93,9 (1,07)	2x 20,7	135,3 (1,10)	30,6
146	93,9 (1,07)	2x 33,9	161,7 (1,19)	41,9
145	93,9 (1,07)	2x 56,9	207,7 (1,17)	54,8
143	93,9 (1,07)	2x 127,8	349,5 (1,24)	73,1

^{a)} SEC-LS

^{b)} M_n -Werte berechnet aus der Differenz $M_n(\text{Blockcopolymer}) - M_n(\text{Innenblock})$

Einige ausgewählte PMMA-PEA-PMMA wurden auch mittels 1H -NMR untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 3.8 dargestellt. Die Zunahme der Signale bei 3,58 und 0,83 ppm ($-O-CH_3$ und $-CR(CH_3)-[rr]$) mit steigendem PMMA-Gehalt ist deutlich zu erkennen.

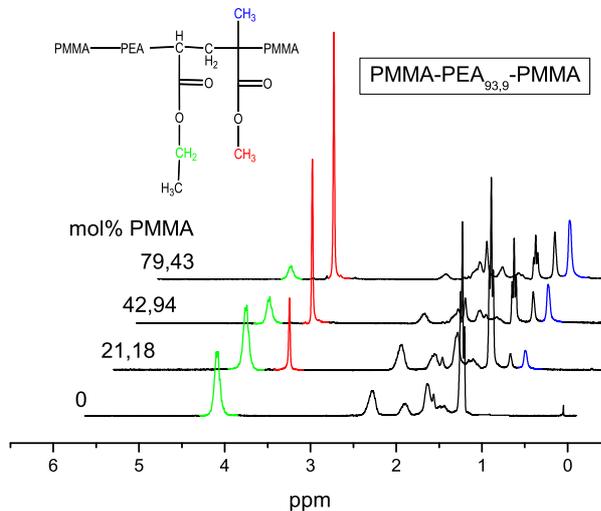


Abbildung 3.8: 1H -NMR Spektren der Serie PMMA-PEA_{93,9}-PMMA mit unterschiedlichem PMMA-Gehalt

Durch Integration des Signals der $O-CH_3$ Gruppe (PMMA/3,58 ppm) und der $-O-CH_2-CH_3$ (PEA/4,08 ppm) und Auswertung durch Gleichung 3.1 wurde der Gehalt an PMMA im Blockcopolymer bestimmt.

$$PMMA \text{ mol}\% = 100 \cdot \frac{\int 3,58 \text{ ppm}}{\int 4,08 \text{ ppm} \cdot 1,5 + \int 3,58 \text{ ppm}} \quad (3.1)$$

Die aus den NMR-Daten berechenbaren Molmassen stimmen sehr gut mit den aus der Lichtstreuung erhaltenen Werten überein (Tab.3.2).

Tabelle 3.2: Vergleich der durch SEC-LS und 1H -NMR ermittelten M_n -Werte ausgewählter PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymer

Probe	M_n (SEC-LS) kg/mol	M_n (NMR) kg/mol
139	132,3	124,8
149	115,7	119,1
147	159,7	164,6

3.1.2 Thermische Eigenschaften der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Die Bestimmung der thermischen Eigenschaften erfolgte an Filmen, die durch sehr langsames Verdunsten (2 Wochen) einer toluenischen Lösung der Blockcopolymeren erhalten wurden. Die Filme wurden anschließend 6 Stunden bei 145 °C getempert, um eine möglichst gute Phasenseparation zu erreichen (durch das Erwärmen knapp oberhalb ihrer T_g erlangen die Polymerketten eine gewisse Beweglichkeit, so dass sie sich in der thermodynamisch günstigsten Lage anordnen können). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug für beide Heizläufe 10 K/min. Zur Auswertung wurde jeweils der zweite Heizlauf herangezogen. In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Übersicht über das thermische Verhalten der synthetisierten PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} Blockcopolymer PMMA-PEA-PMMA kg/mol	Φ ^{b)} PMMA	Δcp ^{c)}		Δcp ^{c)}	
			T_g °C	PEA J. g ⁻¹ . K ⁻¹	T_g °C	PMMA J. g ⁻¹ . K ⁻¹
125	63,5	0	-17,8	0,51	-	-
142	1,7-63,5-1,7	0,05	-9,4	0,51	-	-
141	7,5-63,5-7,5	0,18	-10,4	0,49	102,8	0,14
140	12,6-63,5-12,6	0,27	-12,9	0,46	102,6	0,32
138	37,7-63,5-37,7	0,53	-15,6	0,44	111,9	0,40
137	53,6-63,5-53,6	0,62	-17,2	0,47	117,6	0,23
136	88,8-63,5-88,8	0,73	n.d.	n.d.	107,7	0,32
124	93,9	0	-18,4	0,49	-	-
149	10,9-93,9-10,9	0,18	-11,9	0,46	97,2	0,09
148	20,7-93,9-20,7	0,30	-13,1	0,53	104,2	0,15
146	33,9-93,9-33,9	0,41	-15,8	0,40	118,3	0,32
145	56,9-93,9-56,9	0,54	-16,0	0,44	115,9	0,23
143	127,8-93,9-127,8	0,72	n.d.	n.d.	83,5	0,29
PMMA ^{d)}	30,0	100	-	-	119,5	0,35

^{a)} SEC-LS

^{b)} Volumenanteil an PMMA im Blockcopolymer, berechnet aus dem Masseanteil der Blockkomponenten und den Dichten von PMMA ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) und PEA ($\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$)

^{c)} Δcp -Werte normiert auf PEA- bzw. PMMA-Gehalt im Blockcopolymer

^{d)} Werte eines PMMA-Homopolymers (ATRP-Synthese) $M_n = 30 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1,12$

Wie in Abschnitt 2.3 schon dargestellt, sind unterschiedliche Polymere normalerweise nicht miteinander mischbar. Dies trifft prinzipiell auch auf Blockcopolymeren zu, obwohl diese kovalent miteinander verknüpft sind. Es bildet sich in der Regel eine Mikrophasenseparation aus - wobei die Dimension der Phasen durch die Blocklänge bestimmt wird. An der „Nahtstelle“ zwischen zwei verschiedenen Polymerblöcken kommt es zur Ausbildung einer Grenzschicht, deren Größe von der Molmasse der Polymerblöcke und ihrer Unverträglichkeit abhängig ist. Desweiteren ist es wichtig, dass sich das

Blockcopolymer im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und seine Gleichgewichtsmorphologie ausbilden konnte (dies wird durch Tempern bzw. langsames Verdunsten eines geeigneten Lösungsmittels unterstützt). Im Idealfall (große Molmasse, kleine Polydispersität der Blöcke, große Unverträglichkeit der Polymere) separieren die Polymerblöcke in Abhängigkeit von ihren Volumenanteilen z.B. in Form einer Kugel-, Zylinder- oder Lamellenmorphologie [117]. Die Grenzschicht zwischen den Blöcken ist dabei meist sehr schmal (1-2 nm) [118]. Üblicherweise werden dann bei Untersuchungen mittels DSC die Glasübergangstemperaturen der entsprechenden Homopolymere gefunden. Bei kleineren Blockmolmassen oder teilweiser Verträglichkeit (also für $(\chi \cdot N)_c$ kleiner oder gleich 10,5), wird die Grenzschicht sehr groß und beeinflusst die Glasübergangstemperaturen der Polymerblöcke. Typischerweise wird daher ein Zusammenrücken der Glasübergangstemperaturen der Polymerblöcke beobachtet. Bei Blockcopolymeren, bei denen die Blöcke aus chemisch ähnlichen Monomeren bestehen, ist die Ausbildung von Mischphasen wahrscheinlicher. Diesem Effekt kann unter Umständen durch eine Vergrößerung der Blockmolmasse entgegengewirkt werden, da einerseits dadurch die Unverträglichkeit erhöht wird ($\nearrow (\chi \cdot N)$) und andererseits die Domänengröße ansteigt.

In Abb. 3.9 ist deutlich zu erkennen, dass bei den untersuchten Blockcopolymeren die ermittelten Tg's deutlich von denen der entsprechenden Homopolymere PEA ($T_g = -17,8 \text{ }^\circ\text{C}$) und PMMA ($T_g = 119,5 \text{ }^\circ\text{C}$) abweichen. Dabei ist festzustellen, dass durch die ATRP erhaltenen Homopolymere im Vergleich zu radikalisch hergestellten PEA (-8°C) bzw. PMMA (125°C) eine niedrigere Tg aufweisen [119, 120]. Ursache hierfür ist ein erhöhter isotaktischer Anteil in durch ATRP synthetisierten Polymeren [121, 122].

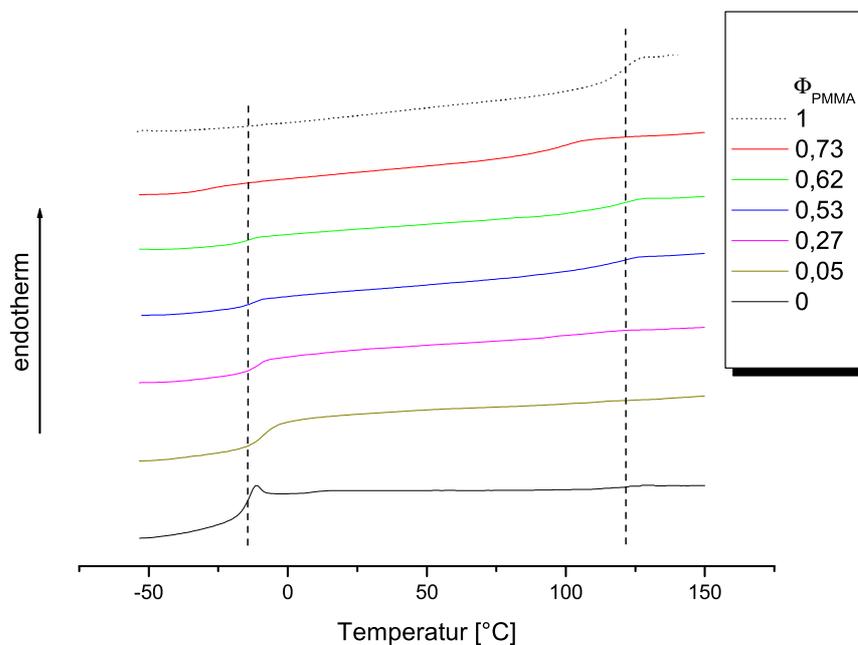


Abbildung 3.9: DSC Kurven der PMMA-PEA_{63,5}-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Schon bei sehr geringem PMMA-Gehalt (dunkelgelbe Kurve, $\Phi_{PMMA} = 0,05$) steigt die T_g für den PEA-Mittelblock um 8 K auf $-9,4$ °C an. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine teilweise Mischbarkeit der beiden Polymerblöcke, natürlich auch begünstigt durch die geringe Molmasse der PMMA-Blöcke (1,7 kg/mol). Erwartungsgemäß ist eine T_g für die PMMA-Außenblöcke bei diesem geringen Masseanteil noch nicht zu detektieren. Mit zunehmendem PMMA-Anteil nähert sich die T_g des PEA-Mittelblockes immer mehr der T_g des reinen Homopolymeren an. Gleichzeitig kommt es zu der Ausbildung der T_g der PMMA-Außenblöcke, zunächst bei einer deutlich niedrigeren Temperatur ($\Phi_{PMMA} = 0,18$, $102,8$ °C) als bei einem reinen PMMA-Homopolymer. Mit zunehmender Molmasse der PMMA-Außenblöcke wird jedoch fast der gleiche Wert wie für ein PMMA-Homopolymer erreicht. Ein abweichendes Verhalten zeigt die Probe 136, welche für den PMMA-Block mit $107,7$ °C eine deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur aufweist. Eine T_g des PEA-Blockes kann bei dieser Zusammensetzung nicht bestimmt werden. Scheinbar ist der PEA-Anteil dieser Probe so gering, dass eine Vermischung der Phasen auftritt (siehe Phasendiagramm Seite 28).

Fast analoge Ergebnisse werden bei den Blockcopolymeren mit größerem PEA-Innenblock ($M_n = 93,9$ kg/mol) gefunden (Abb. 3.10). Die Entmischungstendenz zwischen den Polymerblöcken ist jedoch deutlich größer. Dies wird besonders deutlich, wenn man die ermittelten T_g 's für den PEA-Mittelblock und die T_g 's der PMMA-Außenblöcke in Abhängigkeit vom PMMA-Phasenanteil aufträgt.

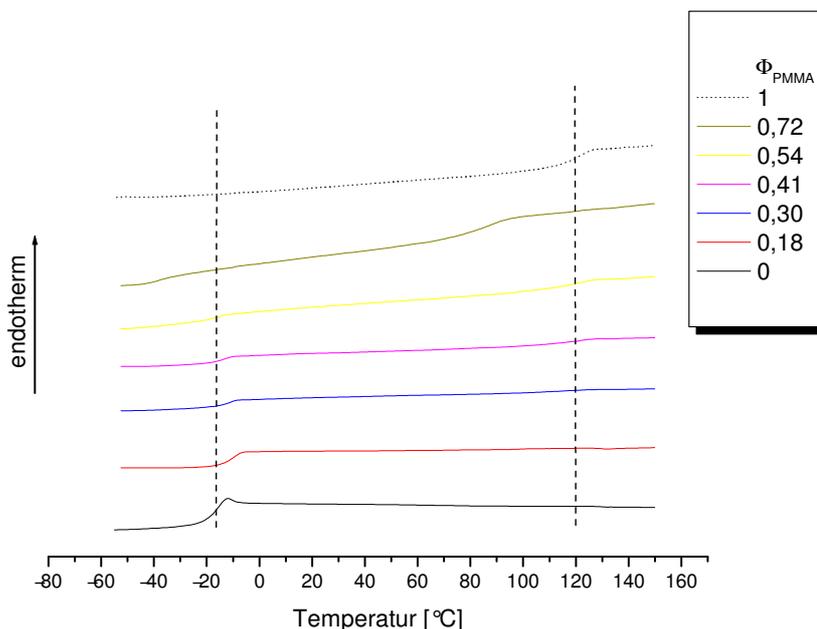


Abbildung 3.10: DSC Kurven der PMMA-PEA_{93,9}-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Für die Dreiblockcopolymeren mit größerem PEA-Mittelblock (rote Quadrate in den Abb. 3.11 und 3.12) liegen die T_g 's des PEA-Mittelblockes bei vergleichbarem PMMA-Phasenanteil um 2-3 K näher an der T_g des PEA-Homopolymers. Dieser Effekt ist für die Glasübergangstemperaturen der

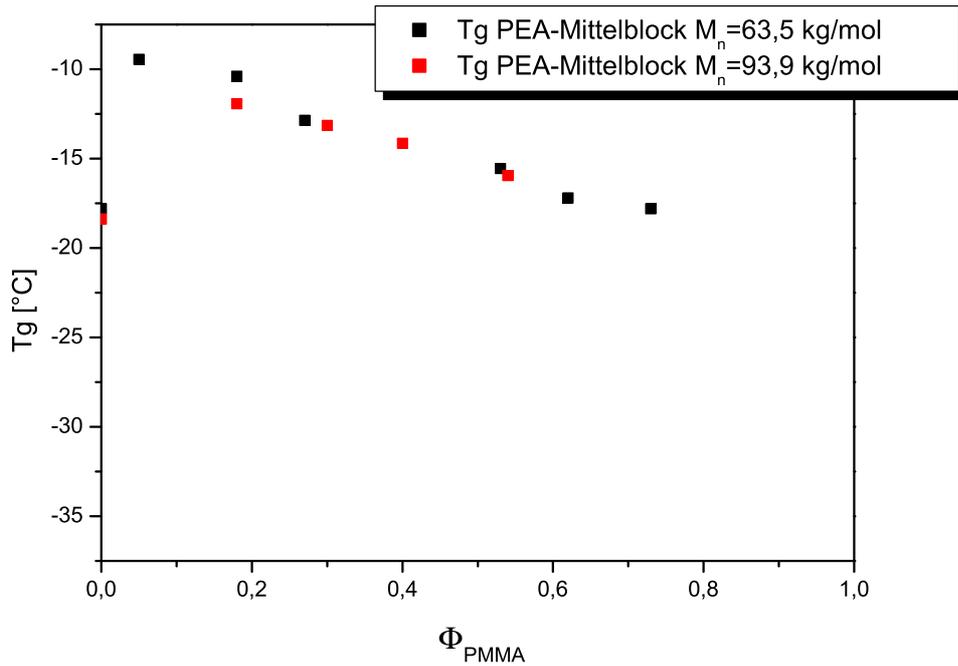


Abbildung 3.11: Glasübergangstemperaturen des PEA-Mittelblockes in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

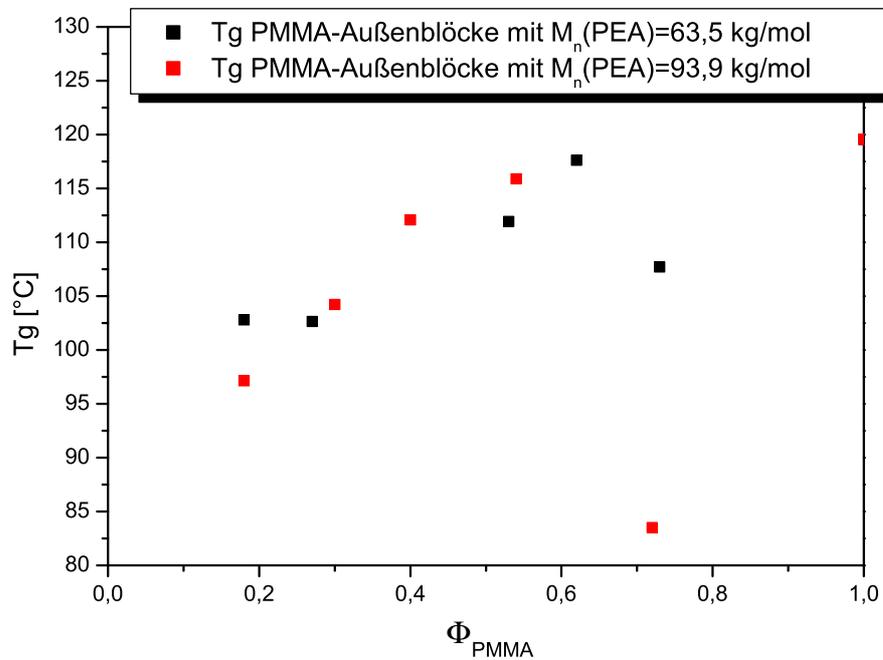


Abbildung 3.12: Glasübergangstemperaturen der PMMA-Außenblöcke in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

PMMA-Außenblöcke noch deutlicher ausgeprägt (Abb. 3.12). Offensichtlich bewirkt die Erhöhung der Molmasse des PEA-Mittelblockes ebenso wie die Erhöhung der Molmasse der PMMA-Außenblöcke ein verbessertes Separationsverhalten der Blockcopolymeren.

Eine Ausnahme stellen die Proben 136 ($\Phi_{PMMA} = 0,72$) und 143 ($\Phi_{PMMA} = 0,73$) mit den höchsten PMMA-Anteilen dar. Auf der PMMA-reichen Seite des Phasendiagrammes kommt es wieder zu einem Anstieg des Mischphasenanteils. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den in Abschnitt 2.3 diskutierten Zusammenhängen überein.

3.1.3 Darstellung und Charakterisierung von PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Die Synthese der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren erfolgte analog zur Synthese der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren in einer zweistufigen Synthese die schematisch in Abb. 3.13 dargestellt ist.

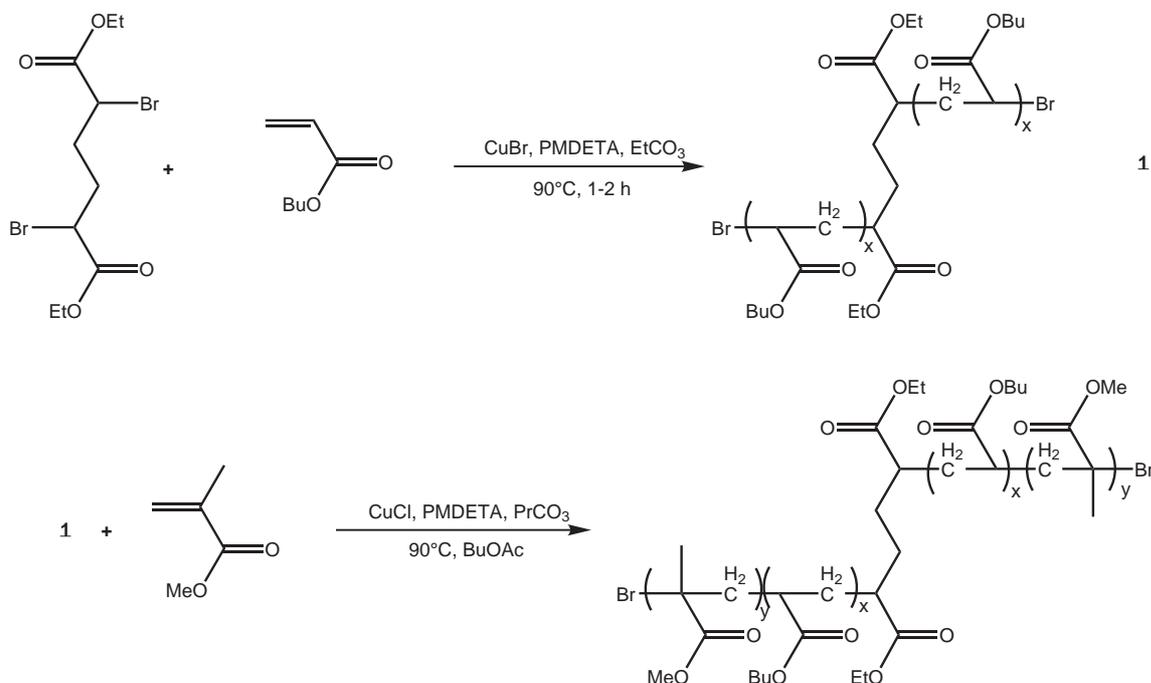


Abbildung 3.13: Syntheschema zur Darstellung der PMMA-PnBA-PMMA Blockcopolymeren

Es wurde wiederum von dem bifunktionellen Initiator DEMBA ausgegangen und in der ersten Synthesestufe zunächst der bifunktionelle PnBA-Innenblock synthetisiert. Dieser Reaktionsschritt verläuft als Massepolymerisation bei 90 °C und benötigt bis zu einem Umsatz von 30-40% 1 bis 2 Stunden. Auf diese Weise gelang es, zwei verschiedene PnBA-Makroinitiatoren (welche nach Syntheseschritt 2 die Mittelblöcke der Dreiblockcopolymeren bilden) mit einer Molmasse von $M_n = 62,3$ kg/mol und $M_n = 96,8$ kg/mol zu synthetisieren. Diese Polymere wiesen eine sehr enge Molmassenverteilung von 1,02 bzw. 1,03 auf.

Die GPC-Chromatogramme von, während der Synthese des PnBA-Innenblockes, entnommener Proben sind in Abb. 3.14 dargestellt. Der Molmassenzuwachs mit zunehmender Reaktionszeit ist deutlich zu erkennen. In der zweiten Synthesestufe wurden dann die PMMA-Außenblöcke synthetisiert, wobei die Molmasse der PMMA-Blöcke von 8,6-112 kg/mol bzw. 8,3-161 kg/mol variiert werden konnte. Die Synthese erfolgte als Lösungspolymerisation in BuOAc bei 90 °C und die Polymerisation wurde bei einem Umsatz von 30-40 % beendet. Auch hier wurde wie bei der Synthese der PMMA-PEA-PMMA Blockcopolymeren CuCl zugesetzt (Halogenaustausch), um den Initiierungsschritt für die MMA-Polymerisation zu beschleunigen. Die GPC-Chromatogramme von Proben die

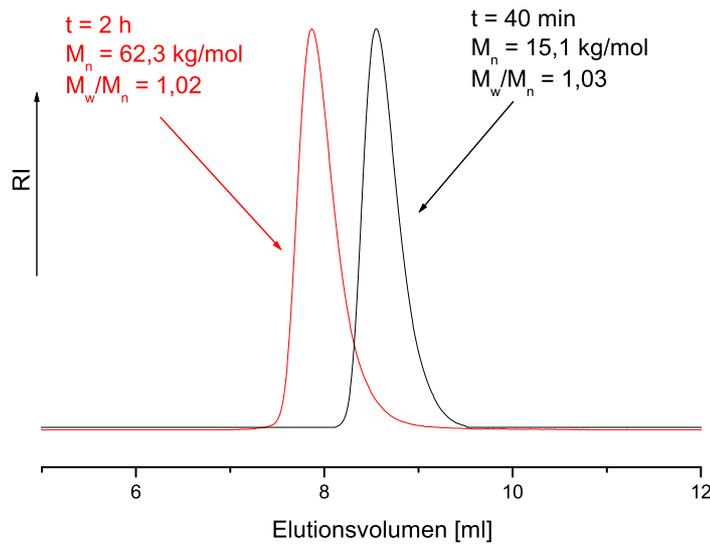


Abbildung 3.14: GPC-Chromatogramme - Proben aus dem Reaktionsverlauf der Synthese des PnBA-Innenblockes

im Laufe der Synthese der PMMA-Außenblöcke entnommen wurden zeigen, dass erwartungsgemäß unimodale, engverteilte Blockcopolymere erhalten wurden (Abb. 3.15). Der Molmassenzuwachs gegenüber dem PnBA-Makroinitiator ist durch die Verschiebung zu kleineren Elutionsvolumina deutlich zu erkennen. Die Abwesenheit von zusätzlichen Peaks oder Schultern im niedermolekularen Bereich, wie sie von Abbruchreaktionen oder einer unvollständigen Initiierung hervorgerufen werden können, deutet auf einen nahezu idealen Verlauf der Polymerisation hin.

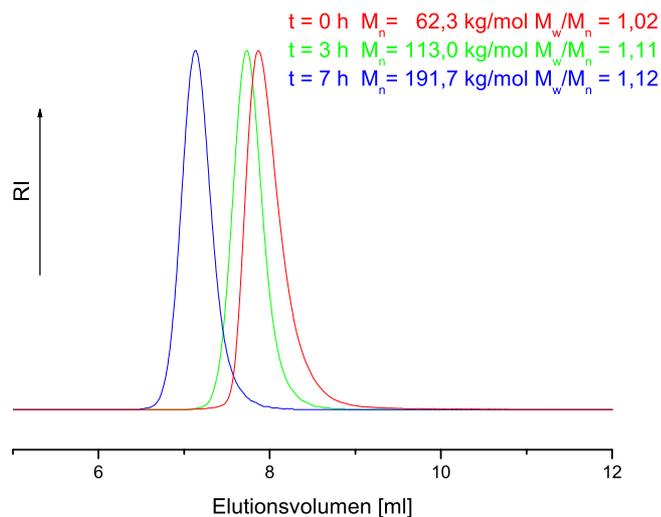


Abbildung 3.15: GPC-Chromatogramme - Proben aus dem Reaktionsverlauf der Synthese der PMMA-Außenblöcke

Durch die Variation der PMMA-Blocklänge konnten Dreiblockcopolymeren mit einem PMMA-Anteil von 22-78 Gew.-% dargestellt werden. Die Charakterisierung der synthetisierten Dreiblockcopolymeren hinsichtlich der molekularen Parameter und ihrer Zusammensetzung ist in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Gesamtmolmasse der synthetisierten PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren konnte von 79,5 bis 286,3 kg/mol bei der PnBA_{62,3}-Serie und von 113,4 bis 419,6 kg/mol für die PnBA_{93,9}-Serie variiert werden und weist damit technisch relevante Werte auf. Die Polymere wurden mit Ausnahme von Probe 150 mit engen Molmassenverteilungen ($PD \leq 1,20$) erhalten.

Tabelle 3.4: Übersicht über die synthetisierten PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} PnBA-Mittelblock kg/mol (M_w/M_n)	M_n ^{b)} PMMA-Außenblöcke kg/mol	M_n ^{a)} Blockcopolymer kg/mol (M_w/M_n)	PMMA Gew.- %
127	62,3 (1,02)	-	-	0
156	62,3 (1,02)	2x 8,6	79,5 (1,07)	21,6
155	62,3 (1,02)	2x 17,1	96,5 (1,11)	35,4
154	62,3 (1,02)	2x 19,7	101,7 (1,13)	38,7
153	62,3 (1,02)	2x 31,6	125,5 (1,11)	50,4
152	62,3 (1,02)	2x 44,3	150,9 (1,11)	58,7
151	62,3 (1,02)	2x 64,7	191,7 (1,12)	67,5
150	62,3 (1,02)	2x 112,0	286,3 (1,56)	78,2
126	96,8 (1,03)	-	-	0
163	96,8 (1,03)	2x 8,3	113,4 (1,07)	14,6
162	96,8 (1,03)	2x 16,1	129,0 (1,09)	25,0
161	96,8 (1,03)	2x 25,0	146,8 (1,13)	34,1
160	96,8 (1,03)	2x 39,9	176,6 (1,14)	45,1
159	96,8 (1,03)	2x 66,4	229,6 (1,13)	57,8
158	96,8 (1,03)	2x 82,8	262,4 (1,20)	63,1
157	96,8 (1,03)	2x 161,4	419,6 (1,17)	76,9

^{a)} SEC-LS

^{b)} M_n -Werte berechnet aus der Differenz $M_n(\text{Blockcopolymer}) - M_n(\text{Innenblock})$

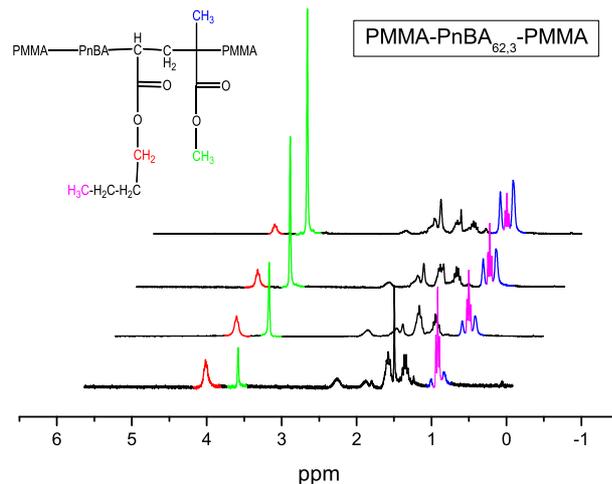


Abbildung 3.16: 1H -NMR Spektren der Serie PMMA-PnBA_{62,3}-PMMA mit unterschiedlichem PMMA-Gehalt

Ausgewählte PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren wurden auch durch die 1H -NMR Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren sind Abbildung 3.16 dargestellt. Die Zunahme der Signale bei 3,58 und 1,00/0,83ppm ($-O - CH_3$ und $-CR(CH_3) - [mr]/[rr]$) mit steigendem PMMA-Gehalt ist deutlich zu erkennen. Durch Integration des Signals der $O - CH_3$ Gruppe (PMMA/3,58 ppm) und der $-O - CH_2 - CH_3$ (PnBA/4,08 ppm) und Auswertung durch Gleichung 3.2 wurde der Gehalt an PMMA im Blockcopolymer bestimmt.

$$PMMA \text{ mol}\% = 100 \cdot \frac{\int 3,58 \text{ ppm}}{\int 4,08 \text{ ppm} \cdot 1,5 + \int 3,58 \text{ ppm}} \quad (3.2)$$

Ein Vergleich der aus den NMR-Daten berechneten Molmassen mit den aus der Lichtstreuung erhaltenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung (Tab. 3.5).

Tabelle 3.5: Vergleich der durch SEC-LS und 1H -NMR ermittelten M_n -Werte ausgewählter PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren

Probe	M_n (SEC-LS) kg/mol	M_n (NMR) kg/mol
156	79,5	86,5
155	96,5	102,1
153	125,5	120,4

3.1.4 Thermische Eigenschaften der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften mittels DSC erfolgte an Filmen, die durch sehr langsames Verdunsten (2 Wochen) einer toluenischen Lösung der Blockcopolymeren erhalten wurden. Um eine möglichst gute Phasenseparation zu erreichen, wurden die Filme vor der Vermessung 6 Stunden bei 145 °C getempert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug für beide Heizläufe 10 K/min. Zur Auswertung wurde jeweils der zweite Heizlauf herangezogen. Die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Übersicht über das thermische Verhalten der synthetisierten PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} PMMA-PnBA-PMMA kg/mol	Φ ^{b)} PMMA	T_g Δcp ^{c)}		T_g Δcp ^{c)}	
			PnBA °C	J. g ⁻¹ . K ⁻¹	PMMA °C	J. g ⁻¹ . K ⁻¹
127	62,3	0	-49,0	0,25	-	-
156	8,6-62,3-8,6	0,20	-44,5	0,27	101,3	-
155	17,1-62,3-17,1	0,33	-44,0	0,27	108,4	0,27
154	19,7-62,3-19,7	0,36	-44,2	0,20	115,7	0,30
153	31,6-62,3-31,6	0,47	-44,8	0,23	117,1	0,24
152	44,3-62,3-44,3	0,56	-45,3	0,19	116,3	0,32
151	64,7-62,3-64,7	0,65	-45,1	0,22	118,1	0,31
150	112,0-62,3-112,0	0,76	n.d.	n.d.	120,2	0,33
126	96,8	-	-49,0	0,25	-	-
163	8,3-96,8-8,3	0,13	-45,0	0,23	110,3	-
162	16,1-96,8-16,1	0,23	-44,3	0,19	115,1	0,38
161	25,0-96,8-25,0	0,32	-44,2	0,19	117,0	0,36
160	39,9-96,8-39,9	0,42	-46,2	0,21	116,5	0,32
159	66,4-96,8-66,4	0,55	-46,1	0,24	118,3	0,35
158	82,8-96,8-82,8	0,60	-45,6	0,22	121,2	0,37
157	161,4-96,8-161,4	0,75	n.d.	n.d.	122,2	0,38
PMMA ^{d)}	30,0	1	-	-	119,5	0,35

^{a)} SEC-LS

^{b)} Volumenanteil an PMMA im Blockcopolymer, berechnet aus dem Masseanteil der Blockkomponenten und den Dichten von PMMA ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) und PnBA ($\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$)

^{c)} Δcp -Werte normiert auf PnBA- bzw. PMMA-Gehalt im Blockcopolymer

^{d)} Werte eines PMMA-Homopolymers (ATRP-Synthese) $M_n = 30 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1,12$

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, ist für Blockcopolymeren, deren Blöcke aus chemisch ähnlich Monomeren bestehen, die Ausbildung von Mischphasen wahrscheinlicher. Das hierfür typische Zusammenrücken der Glasübergangstemperaturen konnte bei den PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymeren in einem breiten Zusammensetzungsbereich nachgewiesen werden. Für die PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren kann gegenüber den PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymeren eine

größere chemische Unverträglichkeit der Blöcke erwartet werden. Grund hierfür ist hauptsächlich die längere Alkylseitenkette ($\text{MMA-CH}_3 < \text{EA-CH}_2\text{CH}_3 < \text{nBA-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) des n-Butylacrylats im Vergleich zum Ethylacrylat. Aufgrund der geringeren Tendenz zur Ausbildung von Mischphasen ist somit für die PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren ein deutlich geringer ausgeprägtes Zusammenrücken der Glasübergangstemperaturen der Polymerblöcke zu erwarten.

In Abb. 3.17 ist zu erkennen, dass die ermittelten T_g 's der untersuchten PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren von den Werten der Homopolymere PnBA ($T_g = -49,0 \text{ }^\circ\text{C}$) und PMMA ($T_g = 119,5 \text{ }^\circ\text{C}$) abweichen. Auch hier liegt die T_g der Homopolymere unter dem typischen Wert eines radikalisch hergestelltem PnBA (45°C) bzw. PMMA (125°C) [119, 120].

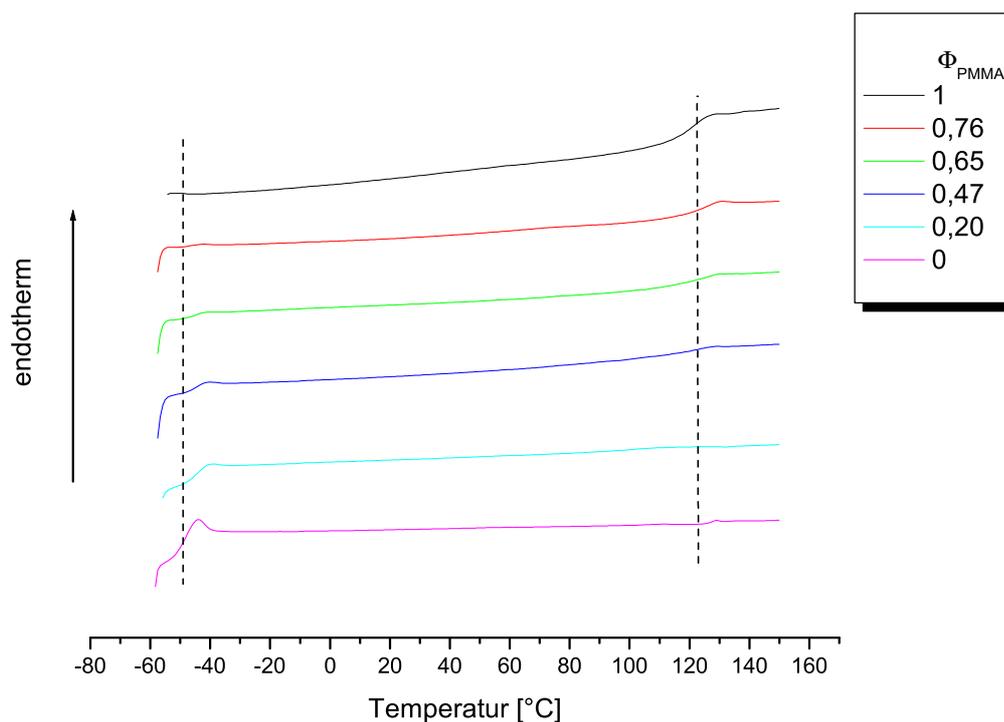


Abbildung 3.17: DSC-Kurven der Serie PMMA-PnBA_{62,3}-PMMA

Allerdings fällt die Abweichung mit 4,5 K ($\Phi_{PMMA} = 0,2$) für den PnBA-Mittelblock gegenüber der gefundenen Abweichung von 7,5 K ($\Phi_{PMMA} = 0,18$) für den PEA-Mittelblock eines PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymeren mit vergleichbarer Zusammensetzung deutlich geringer aus. Die T_g der PMMA-Außenblöcke zeigt bei geringem PMMA-Anteil ($\Phi_{PMMA} = 0,2$) eine deutliche Absenkung (18,5 K/101,2 °C) gegenüber der T_g des reinen Homopolymers. Mit zunehmender Blocklänge der PMMA-Außenblöcke nähern sich die ermittelten T_g 's jedoch dem Wert eines reinen PMMA-Homopolymers an und bereits bei einem PMMA-Anteil von 0,47 beträgt die Differenz zum Homopolymer nur noch 2,4 K. Im Vergleich hierzu beträgt die Differenz zur T_g des reinen Homopolymers bei einem PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymer mit vergleichbarer Zusammensetzung ($\Phi_{PMMA} = 0,52$) noch 10,3 K. Dies deutet auf eine bessere Tendenz zur Phasenseparation der PMMA-PnBA-

PMMA-Blockcopolymeren hin.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei den Blockcopolymeren mit einem größeren PnBA-Mittelblock ($M_{n(PnBA)} = 96,8 \text{ kg/mol}$) gefunden (Abb. 3.18).

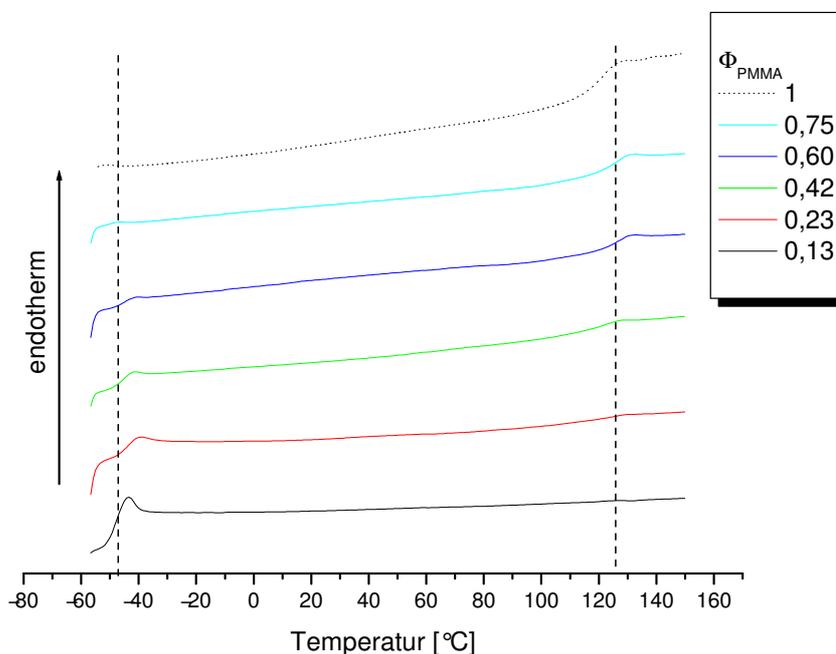


Abbildung 3.18: DSC-Kurven der Serie PMMA-PnBA_{96,8}-PMMA

Die Differenz zwischen der ermittelten T_g der jeweiligen Polymerblöcke zu der T_g des entsprechenden Homopolymers ist jedoch noch geringer. Dies wird bei der Auftragung der ermittelten T_g 's des PnBA-Innenblocks bzw. der PMMA-Außenblöcke gegen den PMMA-Anteil im Blockcopolymer deutlich. Grund hierfür ist die wesentlich höhere Entmischungstendenz bei höheren Molmassen. Bei den Dreiblockcopolymeren mit einem größeren PnBA-Mittelblock (rote Quadrate in Abb. 3.19 und 3.20) und vergleichbarem PMMA-Phasenanteil wurden T_g 's bestimmt, die um 1-2 K näher an dem Wert des PnBA-Homopolymers liegen. Dieser Effekt ist für die ermittelten T_g 's der PMMA-Außenblöcke noch stärker ausgeprägt (Abb. 3.20).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Molmasse des PnBA-Mittelblockes bzw. eine Erhöhung der Molmasse der PMMA-Außenblöcke ein verbessertes Phasenseparationsverhalten bewirkt. Gegenüber den PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymeren wird wie vermutet eine größere Tendenz zur Phasenseparation beobachtet.

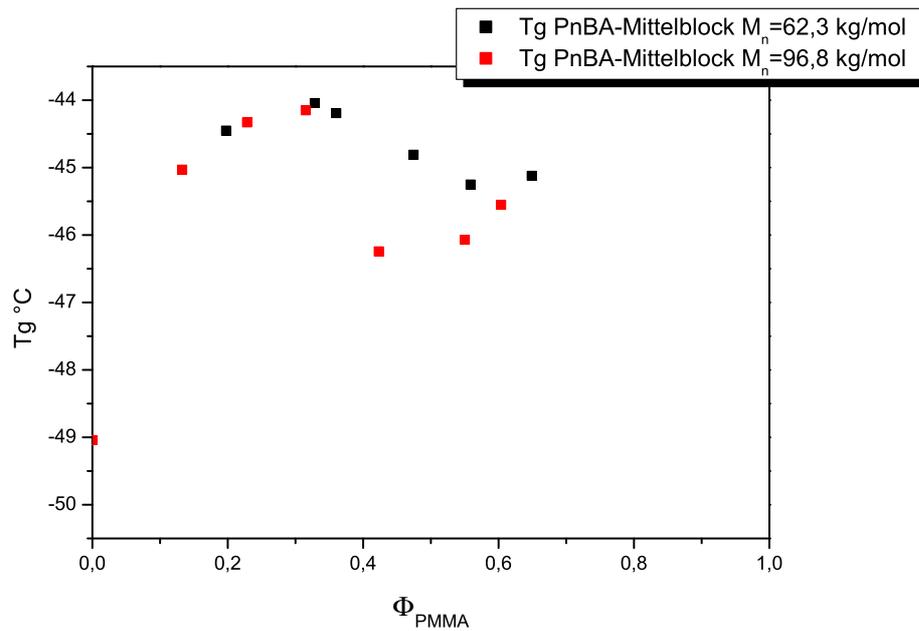


Abbildung 3.19: Glasübergangstemperaturen des inneren PnBA-Blockes in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt

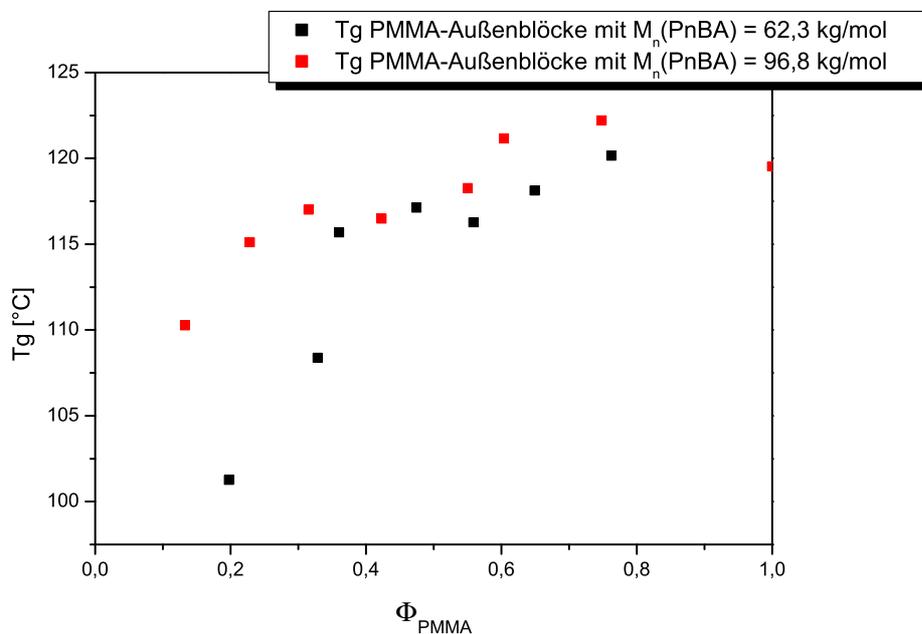


Abbildung 3.20: Glasübergangstemperaturen der äußeren PMMA-Blöcke in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt

3.2 Darstellung und Charakterisierung von Sternblockcopolymeren

Viele der heutzutage industriell hergestellten Polymere bestehen nicht aus linearen Polymerketten sondern besitzen Verzweigungen. So werden bei dem als Massenkunststoff weit verbreiteten LDPE die Verarbeitungs- und Werkstoffeigenschaften im wesentlichen von den vorhandenen Langkettenverzweigungen bestimmt. Diese werden durch unkontrolliert ablaufende Kettenübertragungsreaktionen während der radikalischen Polymerisation hervorgerufen. Der Einsatz von modernen Polymerisationsmethoden wie z.B. der ATRP erlaubt die Synthese von Pfropf- und Sternblockcopolymeren mit gezielt einstellbaren Verzweigungen. Die Synthese von Sternblockcopolymeren ist daher von großem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, kann für die Synthese von Sternblockcopolymeren entweder die „core-first“- oder die „arm-first“-Methode eingesetzt werden. Für die Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Sternblockcopolymeren wurde ausschließlich die „core-first“-Methode angewandt. Im Gegensatz zur „arm-first“-Methode erlaubt sie eine exakte Einstellung der Armzahl durch den Einsatz eines multifunktionellen Initiator-moleküls. Allerdings muss die vollständige Initiierung aller Startzentren gewährleistet sein. Durch den Vergleich prägnanter Initiator-molekül- und Endgruppenfunktionen über die ^1H -NMR Spektroskopie wurde dies für die Synthese von $[\text{PMMA}]_{2,4,6,12}$ Sternpolymeren nachgewiesen [130].

3.2.1 Synthese eines geeigneten hexafunktionellen Initiators für die ATRP

Der in dieser Arbeit eingesetzte hexafunktionelle Initiator musste selbst synthetisiert werden (Abb. 3.21). Hierfür wurde ein 6-fach Alkohol (Dipentaerythritol) mit (\pm) 2-Brompropionsäure verestert. Nach aufwendiger Reinigung konnte das hexafunktionelle Initiator-molekül (Dipentaerythrit-hexakis(2-brom-propionsäureester)) isoliert werden. Die Reinheit und Funktionalität des hexafunktionellen Initiators wurde durch ^1H -NMR Spektroskopie überprüft (Abb. 3.22).

Eine für radikalische Polymerisationen typische Abbruchreaktion ist die Kopplung zweier Polymerradikale. Durch die Anwendung von kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden wie der ATRP kann das Auftreten dieser Abbruchreaktion aufgrund der geringen Konzentration aktivierter Polymerradikale nahezu ausgeschlossen werden. Somit verläuft die Synthese von linearen Blockcopolymeren wie z.B. PMMA/PnBA- oder PMMA/PEA-Dreiblockcopolymeren (Abschnitt 3.1) annähernd ideal. Beim Übergang von der Synthese linearer Polymere (mono- oder bifunktioneller Initiator) zu Sternpolymeren (hexafunktioneller Initiator) erhöht sich jedoch die Wahrscheinlichkeit der Kopplung zweier (Makro)moleküle beträchtlich. Bedingt durch den bimolekularen Charakter der Kopplungsreaktion (siehe Abschnitt 2.1) sollte ein quadratischer Zusammenhang zwischen dem Auftreten einer Kopplungsreaktion und der Funktionalität des (Makro)initiators angenommen werden können. Unter Voraussetzung einer gleich bleibenden Konzentration des Initiators würde dann die

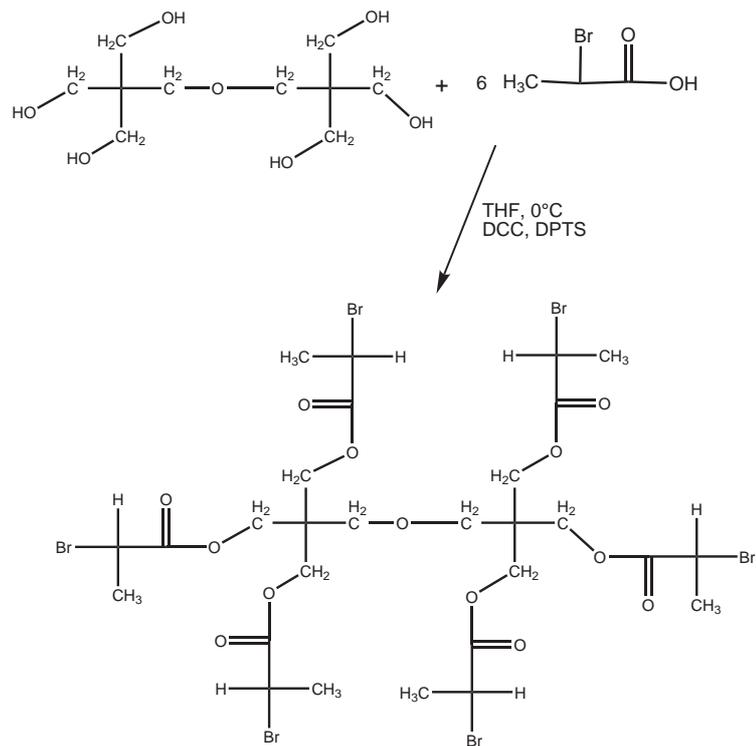


Abbildung 3.21: Darstellung des hexafunktionellen Initiators
DCC - Dicyclohexylcarbodiimid, DPTS - 4-Dimethylaminopyridinium/4-Toluensulfonat

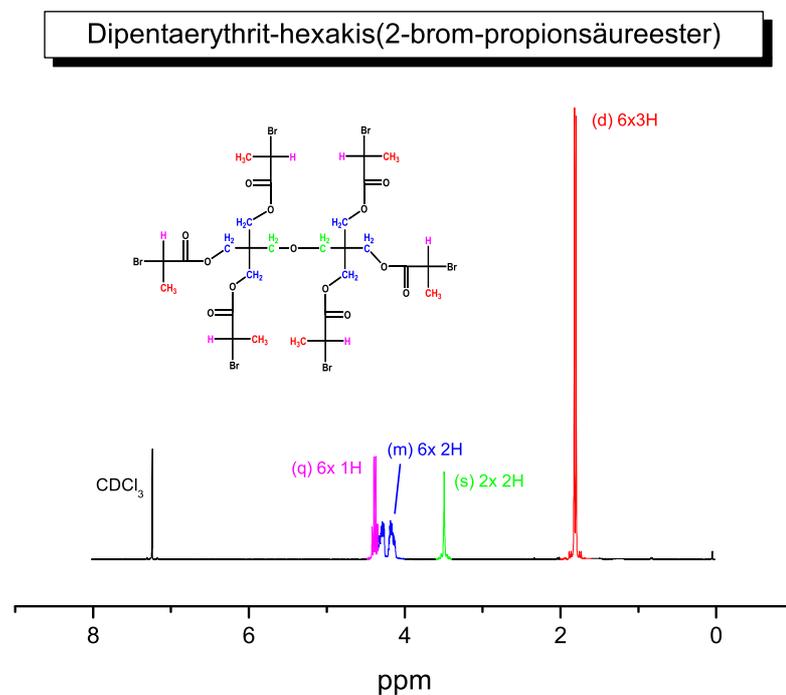


Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektrum und Strukturformel des verwendeten hexafunktionellen Initiators

Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Kopplungsreaktion bei Einsatz eines hexafunktionellen ($6^2 = 36$) Initiators um das 9-fache gegenüber einem bifunktionellen Initiator ($2^2 = 4$) ansteigen. Durch das Arbeiten mit sehr niedrigen (Makro)initiatorkonzentrationen konnten trotz der genannten Schwierigkeiten engverteilte und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Armlänge und Armanzahl gut definierte $[\text{PEA-PMMA}]_6$ - und $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymer erhalten werden. Wie in Abschnitt 3 (Abb. 3.1) erläutert, wurden dabei zu den Dreiblockcopolymeren vergleichbare Blocklängen angestrebt.

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{PEA-PMMA}]_6$

Die Synthese der $[\text{PEA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymer erfolgte analog zu der Synthese der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymer in einer zweistufigen Synthese (Abb. 3.23).

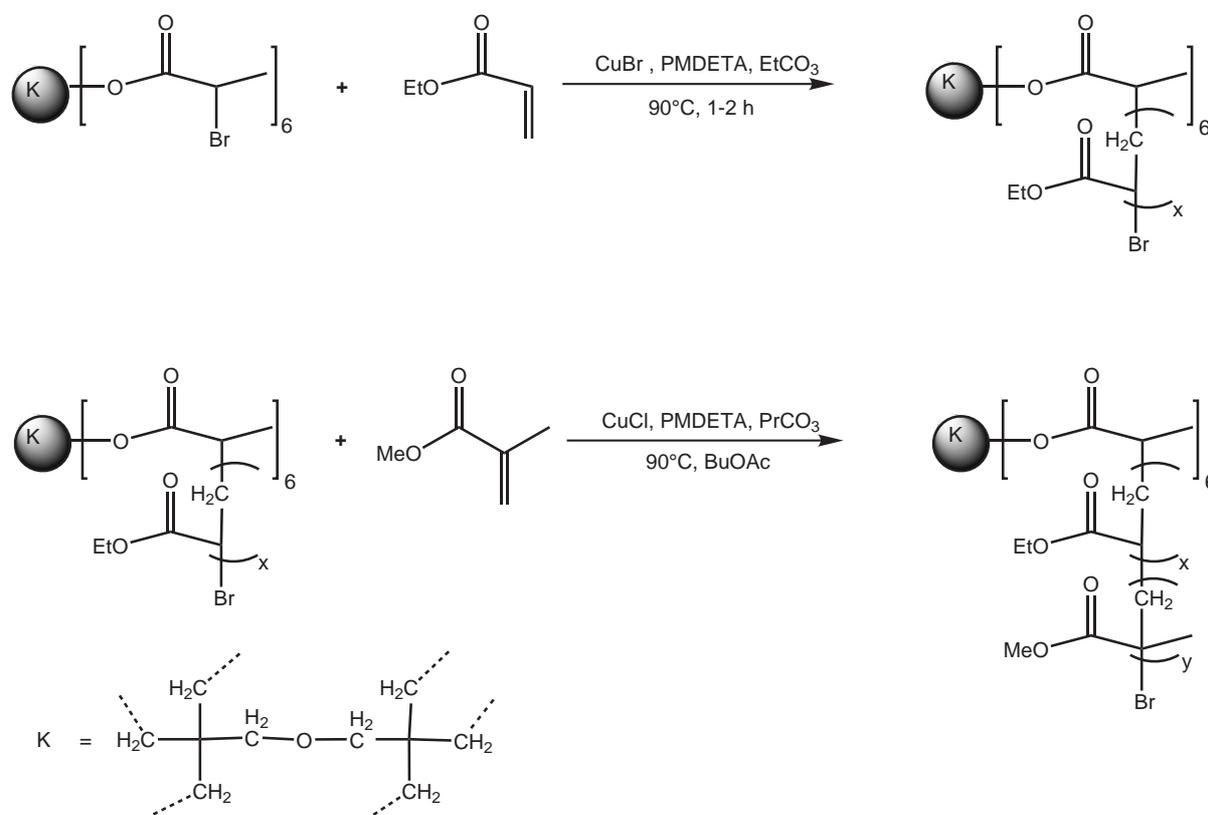


Abbildung 3.23: Syntheschema zur Darstellung von $[\text{PEA-PMMA}]_6$ -Blockcopolymeren

Im ersten Syntheseschritt wurde in einer Massepolymerisation bei 90°C der hexafunktionelle $[\text{PEA}]_6$ -Innenblock synthetisiert und durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen gereinigt. Ebenso wie bei der Synthese der Dreiblockcopolymer wurde Ethylencarbonat eingesetzt, um die Löslichkeit des Kupferkomplexes zu verbessern. GPC-Chromatogramme von Proben, die während der Synthese des Innenblocks entnommen wurden, sind in Abb. 3.24 dargestellt. Es wurden zwei verschiedene $[\text{PEA}]_6$ -Makroinitiatoren mit einer Molmasse von 204,6 und 358,8 kg/mol als engverteilte Produkte (PD 1,10 bzw. 1,05) erhalten.

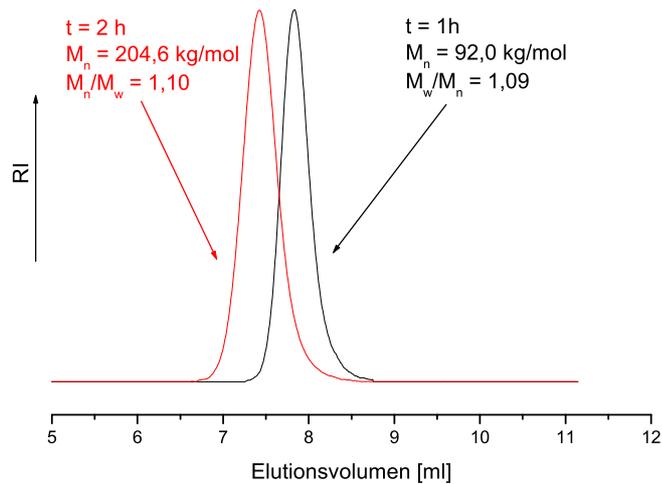


Abbildung 3.24: GPC-Chromatogramme entnommener Proben (Synthese des [PEA]₆-Innenblockes)

Im zweiten Schritt wurde ausgehend von den [PEA]₆-Makroinitiatoren die Synthese der PMMA-Außenblöcke als Lösungspolymerisation bei 90°C durchgeführt. Dabei wurde wie bei der Synthese der Dreiblockcopolymeren CuCl zugesetzt (Halogenaustausch), um eine schnelle und vollständige Initiierung der MMA-Polymerisation zu erreichen. Propylencarbonat wurde als Additiv eingesetzt um die Löslichkeit des Kupferkomplexes über den gesamten Reaktionsverlauf hinweg zu gewährleisten.

In Abb. 3.25 sind die GPC-Chromatogramme von Proben, die während der MMA-Polymerisation (Außenblöcke) entnommen wurden, dargestellt. Die Peaks weisen eine unimodale symmetrische Form auf.

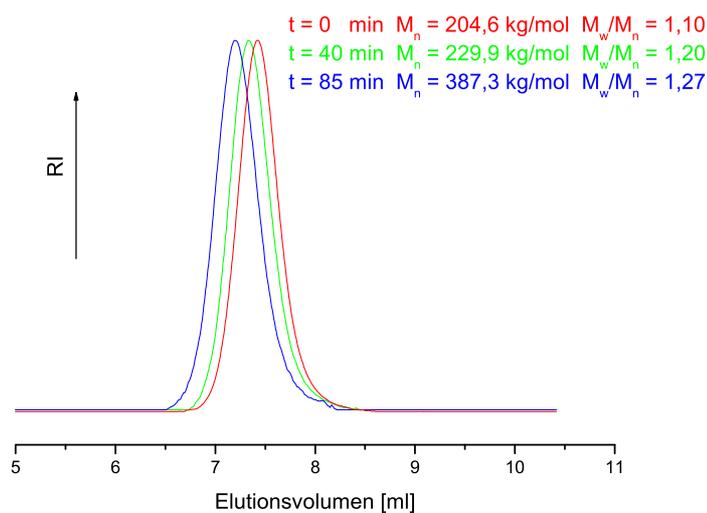


Abbildung 3.25: GPC-Chromatogramme entnommener Proben (Synthese der PMMA-Außenblöcke)

Es konnten keine weiteren Peaks, wie sie durch nicht polymerisationsaktiven [PEA]₆-Makroinitiator entstehen würden, gefunden werden. Mit fortschreitender Reaktionszeit findet ein gleichmäßiger Molmassenzuwachs ohne Veränderung der Peakform statt. Schultern im höhermolekularen Bereich (kleinere Elutionsvolumina), die z.B. durch eine Kopplungsreaktion entstehen würden, sind nicht feststellbar. Die GPC-Chromatogramme deuten auf einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation hin.

Durch den Einsatz der verschiedenen [PEA]₆-Makroinitiatoren und durch Variation der PMMA-Blocklängen konnte eine Vielzahl an [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren mit hohen Molmassen im technisch interessanten Bereich von 298 bis 1552 kg/mol synthetisiert werden. Mit Ausnahme von Probe 133 wurden trotzdessen eng verteilte Produkte mit Polydispersitäten < 1,5 erhalten. Der PMMA-Anteil konnte im Bereich von 23,1 bis 76,9 Gew.-% variiert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Übersicht über die synthetisierten [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} PEA-Innenblock kg/mol (M_w/M_n)	M_n ^{b)} PMMA-Außenblöcke kg/mol	M_n ^{a)} Blockcopolymer kg/mol (M_w/M_n)	PMMA Gew.-%
172	204,6 (1, 10)	-	-	-
179	204,6 (1, 10)	6x 15,6	298,2 (1, 37)	31,4
177	204,6 (1, 10)	6x 26,8	365,4 (1, 47)	44,0
176	204,6 (1, 10)	6x 30,5	387,6 (1, 27)	47,2
175	204,6 (1, 10)	6x 37,7	430,8 (1, 33)	52,5
174	204,6 (1, 10)	6x 45,0	474,6 (1, 20)	56,9
173	204,6 (1, 10)	6x 80,1	685,2 (1, 29)	70,1
123	358,8 (1, 05)	-	-	-
134	358,8 (1, 05)	6x 17,9	466,2 (1, 29)	23,1
132	358,8 (1, 05)	6x 51,4	667,2 (1, 41)	46,2
133	358,8 (1, 05)	6x 61,8	729,6 (1, 59)	50,8
131	358,8 (1, 05)	6x 73,4	799,2 (1, 48)	55,1
129	358,8 (1, 05)	6x 199,0	1552,8 (1, 48)	76,9

^{a)} SEC-LS

^{b)} M_n -Werte berechnet aus der Differenz $M_n(\text{Blockcopolymer}) - M_n(\text{Innenblock})$

3.2.3 Thermische Eigenschaften von [PEA-PMMA]₆

Die thermische Charakterisierung der dargestellten [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren erfolgte an Filmen. Deren Präparation erfolgte analog zu der Vorgehensweise für die thermische Charakterisierung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren (Abschnitt 3.1.2). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug für beide Heizläufe 10 K/min. Die Auswertung erfolgte jeweils am zweiten Heizlauf. Eine Zusammenfassung der ermittelten Werte ist in Tabelle 3.8 zu finden.

Tabelle 3.8: Übersicht über das thermische Verhalten der synthetisierten [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} Blockcopolymer [PEA-PMMA] ₆ kg/mol	Φ ^{b)} PMMA	T_g	Δcp ^{c)}	T_g	Δcp ^{c)}
			°C	PEA J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	PMMA °C	PMMA J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
172	[34,1-0] ₆	0	-16,1	0,45	-	-
179	[34,1-15,6] ₆	0,30	-9,6	0,46	97,3	-
177	[34,1-26,8] ₆	0,43	-10,4	0,42	102,5	0,26
176	[34,1-30,5] ₆	0,46	-13,5	0,38	103,9	0,28
175	[34,1-37,7] ₆	0,51	-14,2	0,37	113,6	0,34
174	[34,1-45,0] ₆	0,56	-15,1	0,24	118,6	0,26
173	[34,1-80,1] ₆	0,69	n.d.	n.d.	103,7	0,34
123	[59,8-0] ₆	0	-16,2	0,47	-	-
134	[59,8-17,9] ₆	0,22	-13,4	0,51	93,0	-
132	[59,8-51,4] ₆	0,45	-13,8	0,65	104,9	0,12
133	[59,8-61,8] ₆	0,50	-12,4	0,53	113,2	0,23
131	[59,8-73,4] ₆	0,54	-13,9	0,39	120,2	0,20
129	[59,8-199,0] ₆	0,76	n.d.	n.d.	119,4	0,23
PMMA ^{d)}		1	-	-	119,5	0,35

a) SEC-LS

b) Volumenanteil an PMMA im Blockcopolymer, berechnet aus dem Masseanteil der Blockkomponenten und den Dichten von PMMA ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) und PEA ($\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$)

c) Δcp -Werte normiert auf PEA- bzw. PMMA-Gehalt im Blockcopolymer

d) Werte eines PMMA-Homopolymers (ATRP-Synthese) $M_n = 30 \text{ kg/mol}$ $M_w/M_n = 1,12$

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, tritt bei Blockcopolymeren, die aus chemisch unverträglichen Blöcken aufgebaut sind, Mikrophasenseparation auf. Das Volumen der Grenzschicht (Mischphasenanteil) des Phasenüberganges, wird im wesentlichen durch die Molmasse, Polydispersität und chemische Unverträglichkeit der Polymerblöcke bestimmt. Der Einfluss der Molmasse sowie der chemischen Unverträglichkeit konnte in den vorhergehenden Abschnitten für PMMA-PEA-PMMA- sowie PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren durch die thermischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Neben den genannten Parametern hat aber auch die Struktur Einfluss auf das Separationsverhalten des Blockcopolymeren. Die in dieser Arbeit synthetisierten Sternblockcopolymeren der Struktur [B'-A]₆ weisen eine zu den Dreiblockcopolymeren der Struktur A-B-A (entspricht [B'-A]₂) vergleichbare Armlänge auf. Für diesen Fall wird theoretisch eine erhöhte Tendenz zur Phasensepa-

ration vorhergesagt, welche bisher jedoch praktisch nicht eindeutig bestätigt wurde (siehe Abschnitt 2.3).

Blockcopolymerer, die eine geringe Grenzschichtdicke (niedriger Mischphasenanteil) haben, weisen gegenüber den reinen Homopolymeren, unveränderte Werte der Glasübergangstemperaturen der Polymerblöcke auf. Bei zunehmendem Mischphasenanteil wird ein „Zusammenrücken“ der T_g 's gefunden. Die thermische Charakterisierung der Sternblockcopolymerer erlaubt somit durch Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Polymerblöcke und deren Vergleich zu den Werten der Homopolymerer eine Abschätzung des Phasenseparationsverhaltens und einen Vergleich zu dem Verhalten der Dreiblockcopolymerer.

In Abb. 3.26 ist für die ermittelten Glasübergangstemperaturen der $[\text{PEA}_{34,1}\text{-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymerer eine deutliche Abweichung von den Werten der entsprechenden Homopolymerer PEA ($T_g = -17,8\text{ °C}$) und PMMA ($119,5\text{ °C}$) zu erkennen.

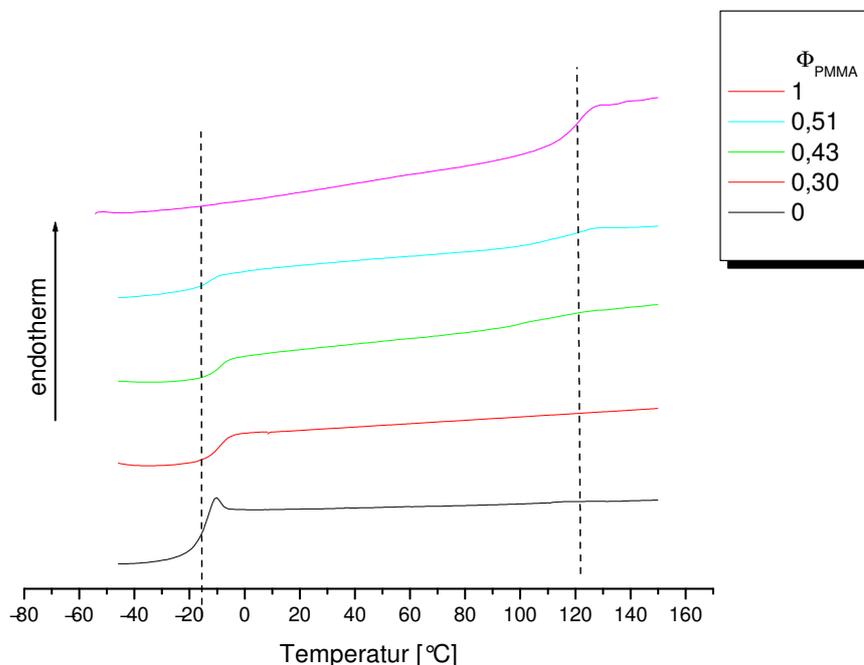


Abbildung 3.26: DSC-Kurven der Serie $[\text{PEA}_{34,1}\text{-PMMA}]_6$

Dabei ist erwartungsgemäß die Abweichung bei dem Polymer mit dem kleinsten PMMA-Anteil am größten. So steigt die T_g des PEA-Innenblocks bei einem PMMA-Anteil von 0,3 um 6,5 K auf $-9,6\text{ °C}$ an. Die noch sehr schwach ausgeprägte T_g der PMMA-Außenblöcke weist mit einem Wert von $97,3\text{ °C}$ eine noch deutlichere Verschiebung (Absenkung um 22 K) der T_g auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die teilweise Mischbarkeit der Polymerblöcke. Mit weiter steigendem PMMA-Anteil nähern sich die ermittelten Werte für die T_g des PEA-Innenblockes und der PMMA-Außenblöcke dem Wert der jeweiligen Homopolymerer an ($\Phi_{\text{PMMA}} = 0,56$, $T_g(\text{PEA}) = -15,0\text{ °C}$ und $T_g(\text{PMMA}) = 118,6\text{ °C}$). Ebenso wie bei den PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren kann für die Probe

173 mit einem PMMA-Anteil von 0,69 eine niedrigere T_g ($103,7\text{ °C}$) beobachtet werden. In diesem Bereich der Zusammensetzung kommt es wieder zu einer Vermischung der beiden Phasen. Die T_g des PEA-Anteils kann für diese Probe nicht detektiert werden.

Für die thermische Charakterisierung der $[\text{PEA}_{59,8}\text{-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren werden ähnliche Ergebnisse gefunden (Abb. 3.27).

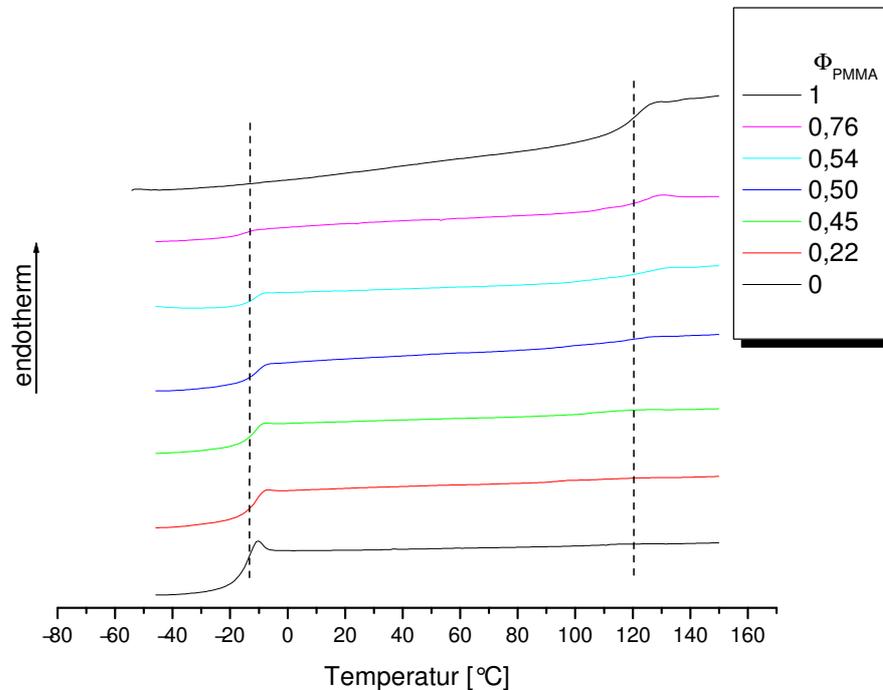


Abbildung 3.27: DSC-Kurven der Serie $[\text{PEA}_{59,8}\text{-PMMA}]_6$

Aufgrund der höheren Molmasse der Polymerblöcke ist jedoch die Entmischungstendenz höher. Dies wird besonders durch eine Auftragung der ermittelten T_g 's des PEA-Innenblockes bzw. der PMMA-Außenblöcke gegen den PMMA-Anteil (Abb. 3.28 und 3.29) deutlich. Für die Sternblockcopolymeren mit dem größeren PEA-Innenblock (rote Quadrate in Abb. 3.28) wird bei vergleichbarem PMMA-Anteil eine T_g ermittelt, die deutlich näher an der T_g des Homopolymers liegt. Das gleiche Verhalten wird für die T_g der PMMA-Außenblöcke gefunden. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Sternblockcopolymeren mit einem kleineren PEA-Innenblock wird allerdings für die Probe 129 ($\Phi_{\text{PMMA}} = 0,76$) mit $119,4\text{ °C}$ eine T_g bestimmt, die dem Wert des Homopolymers entspricht. Dies bestätigt die erwartete bessere Phasenseparation bei höheren Molmassen.

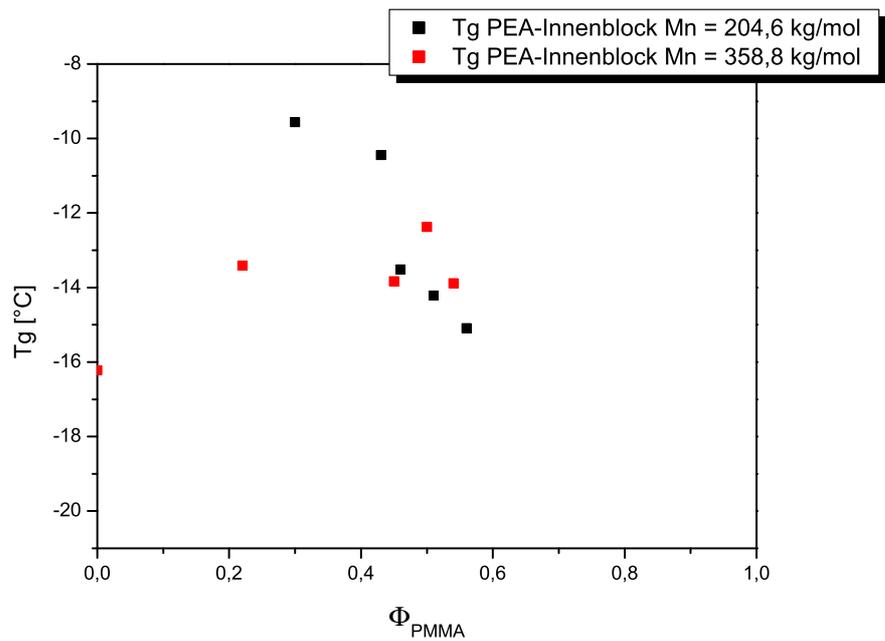


Abbildung 3.28: Vergleich der T_g 's des PEA-Innenblockes der Serien $[PEA_{34,1}-PMMA]_6$ und $[PEA_{59,8}-PMMA]_6$ in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt

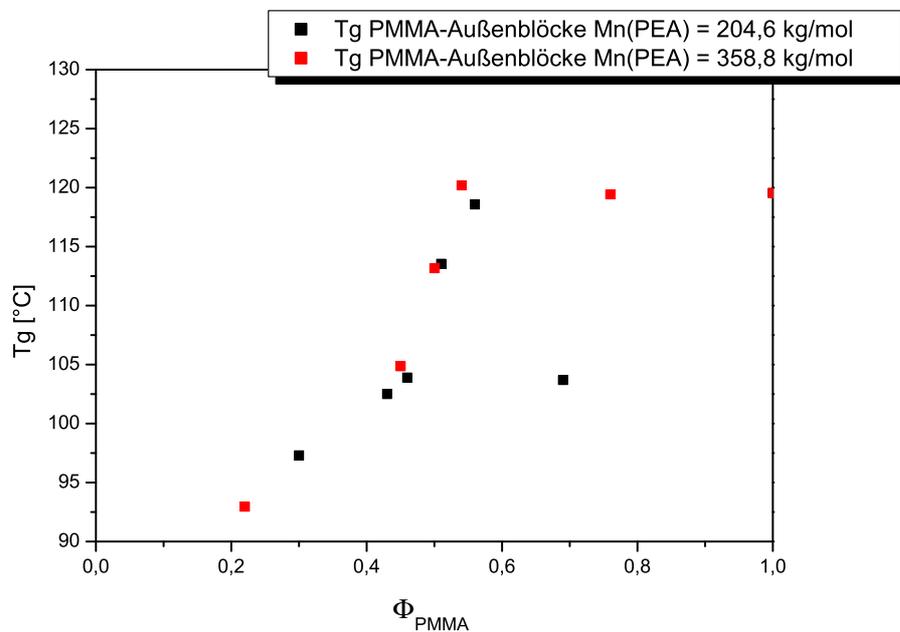


Abbildung 3.29: Vergleich der T_g 's der äußeren PMMA-Blöcke der Serien $[PEA_{34,1}-PMMA]_6$ und $[PEA_{59,8}-PMMA]_6$ in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt

3.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{PnBA-PMMA}]_6$

Die Darstellung der $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymerer erfolgte analog zu der Synthese der $[\text{PEA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymerer in zwei Stufen (Abb. 3.30).

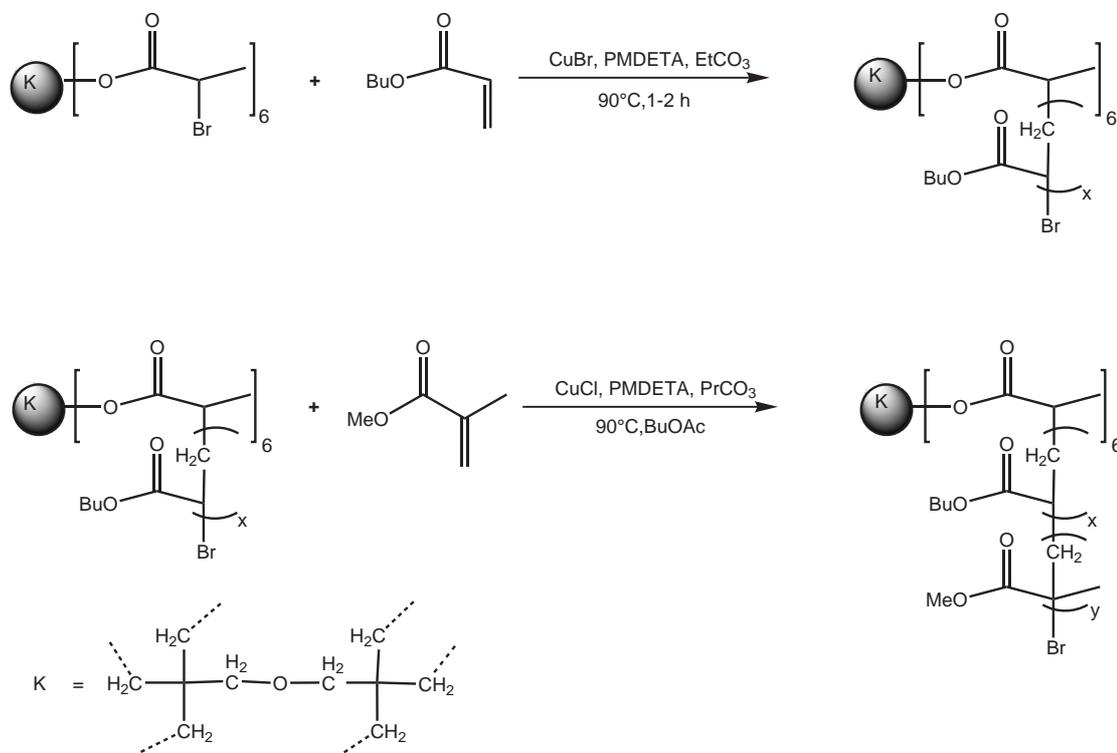


Abbildung 3.30: Syntheschema zur Darstellung der $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymerer

Ausgehend von dem hexafunktionellen Initiator Dipentaerythrit-hexakis(2-brom-propionsäureester) wurde in einer Massepolymerisation bei 90°C zunächst der $[\text{PnBA}]_6$ -Innenblock synthetisiert. Nach einer Reaktionszeit von 1-2 Stunden wurde die Polymerisation bei einem Umsatz von 33 % durch Ausfällen beendet und der $[\text{PnBA}]_6$ -Innenblock durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen gereinigt. Es wurden zwei verschiedene hexafunktionelle $[\text{PnBA}]_6$ -Makroinitiatoren mit einer Molmasse von $M_n=167,5$ ($[\text{PnBA}_{27,9}]_6$) und $M_n=285,7$ ($[\text{PnBA}_{47,6}]_6$) synthetisiert. Dabei konnten enge Verteilungen von 1,07 und 1,11 erzielt werden. Die GPC-Chromatogramme von Proben, die während der Synthese des $[\text{PnBA}]_6$ -Innenblockes entnommen wurden, sind in Abbildung 3.31 dargestellt. Der Molmassenzuwachs mit fortschreitender Reaktionszeit ist deutlich zu erkennen. Die unimodale symmetrische Form der Peaks und die Abwesenheit von Schultern oder einem Tailing im niedermolekularen Bereich (größere Elutionsvolumina) weisen auf einen nahezu idealen Verlauf der Polymerisation hin.

In der zweiten Synthesestufe wurde ausgehend von den $[\text{PnBA}]_6$ -Makroinitiatoren die Polymerisation der PMMA-Außenblöcke vorgenommen. Dieser Syntheseschritt erfolgte als Lösungspolymerisation in Butylacetat bei 90°C . Die Polymerisation wurde bei einem Umsatz zwischen 30 bis 40% durch Ausfällen beendet. Wie bei der Synthese der $[\text{PEA-PMMA}]_6$ -Blockcopolymerer wurde CuCl

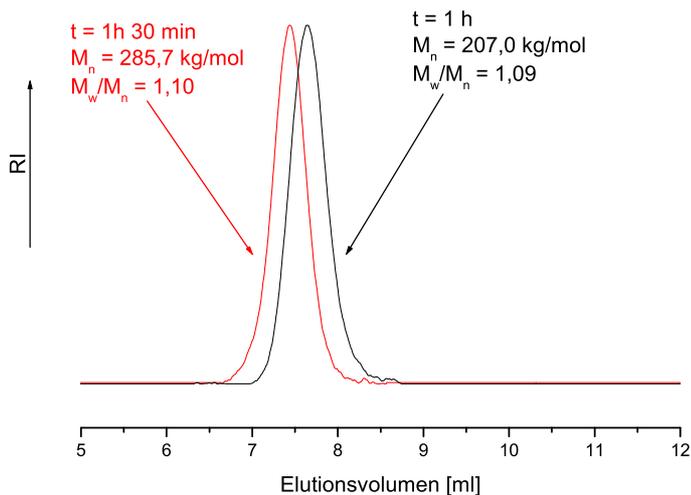


Abbildung 3.31: GPC-Chromatogramme entnommener Proben (Synthese des [PnBA]₆-Innenblockes)

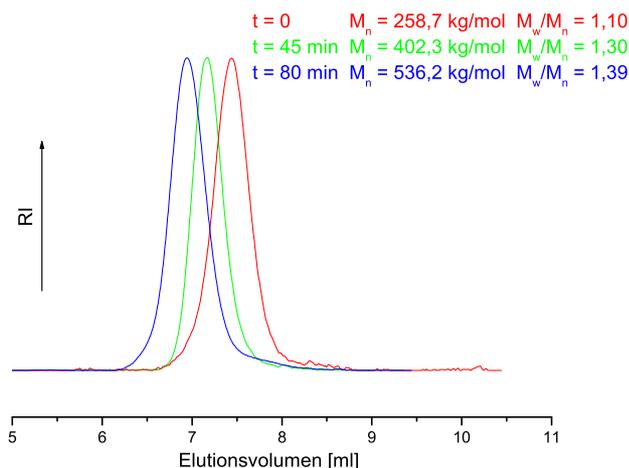


Abbildung 3.32: GPC-Chromatogramme von Proben aus dem Reaktionsverlauf der Synthese der PMMA-Außenblöcke

zugesetzt (Halogenaustausch) um den Initiierungsschritt der MMA-Polymerisation zu beschleunigen. In Abb. 3.32 ist der Polymerisationsverlauf der Synthese der PMMA-Außenblöcke anhand der GPC-Chromatogramme von Proben, welche zu unterschiedlichen Polymerisationszeiten entnommen wurden, dargestellt. Der Molmassenzuwachs gegenüber dem Makroinitiator ist deutlich zu erkennen. Dabei verändert sich die unimodale symmetrische Peakform nicht. Es können keine Schultern im höhermolekularen Bereich (kleinere Elutionsvolumina), wie sie durch Kopplungsreaktionen hervorgerufen werden oder zusätzliche Peaks, die auf nicht aktiven „toten“ Makroinitiator zurückzuführen sind, festgestellt werden. Somit kann von einer kontrolliert ablaufenden Polymerisation ausgegangen werden.

Durch geschickte Reaktionsführung gelang es, die PMMA-Blocklängen über einen weiten Bereich zu variieren (18,3 bis 260,7 kg/mol) und [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren mit einer Molmasse von 277,3 bis 1849,9 kg/mol zu synthetisieren. Der PMMA-Anteil lag bei diesen Polymeren zwischen 29 und 85 Gew.-%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Übersicht über die synthetisierten [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} kg/mol	PnBA-Innenblock (M_w/M_n)	M_n ^{b)} kg/mol	PMMA-Außenblöcke	M_n ^{a)} kg/mol	Blockcopolymer (M_w/M_n)	PMMA Gew.- %
164	167,5	(1, 07)	-	-	-	-	0
171	167,5	(1, 07)	6x	18,3	277,3	(1, 41)	39,6
170	167,5	(1, 07)	6x	23,8	310,3	(1, 44)	46,0
169	167,5	(1, 07)	6x	31,3	355,3	(1, 46)	52,9
168	167,5	(1, 07)	6x	39,7	405,7	(1, 31)	58,7
167	167,5	(1, 07)	6x	56,2	504,7	(1, 39)	66,8
165	167,5	(1, 07)	6x	107,6	813,1	(1, 50)	73,4
111	285,7	(1, 11)	-	-	-	-	0
122	285,7	(1, 11)	6x	19,8	404,5	(1, 44)	29,4
121	285,7	(1, 11)	6x	41,8	536,5	(1, 39)	46,7
117	285,7	(1, 11)	6x	90,2	826,9	(1, 50)	65,4
116	285,7	(1, 11)	6x	169,1	1300,3	(1, 29)	78,0
115	285,7	(1, 11)	6x	260,7	1849,9	(1, 25)	84,6

^{a)} SEC-LS

^{b)} M_n -Werte berechnet aus der Differenz $M_n(\text{Blockcopolymer}) - M_n(\text{Innenblock})$

3.2.5 Thermische Eigenschaften von [PnBA-PMMA]₆

Die thermische Charakterisierung der [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren erfolgte analog zu der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Vorgehensweise für die PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren an Filmen. Die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.10: Übersicht über das thermische Verhalten der synthetisierten [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} Blockcopolymer [PnBA-PMMA] ₆ kg/mol	Φ ^{b)} PMMA	T_g	Δcp ^{c)}	T_g	Δcp ^{c)}
			°C	J. g ⁻¹ . K ⁻¹	°C	J. g ⁻¹ . K ⁻¹
164	[27,9-0] ₆	0	-49,5	0,23	-	-
171	[27,9-18,3] ₆	0,37	-43,7	0,32	99,5	-
170	[27,9-23,8] ₆	0,43	-44,4	0,36	106,5	0,16
169	[27,9-31,3] ₆	0,50	-43,7	0,28	114,3	0,19
168	[27,9-39,7] ₆	0,56	-45,4	0,25	115,0	0,28
167	[27,9-56,2] ₆	0,64	-45,2	0,27	117,5	0,27
165	[27,9-107,6] ₆	0,77	-	-	119,7	0,36
111	[47,62-0] ₆	0	-48,2	0,25	-	-
122	[47,6-19,8] ₆	0,27	-45,0	0,27	112,9	-
121	[47,6-41,8] ₆	0,44	-46,0	0,31	119,0	0,23
117	[47,6-90,2] ₆	0,63	-45,9	0,21	121,6	0,26
116	[47,6-169,1] ₆	0,76	-46,0	0,15	122,4	0,28
115	[47,6-260,7] ₆	0,83	-	-	121,6	0,32
PMMA ^{d)}		1	-	-	119,5	0,35

a) SEC-LS

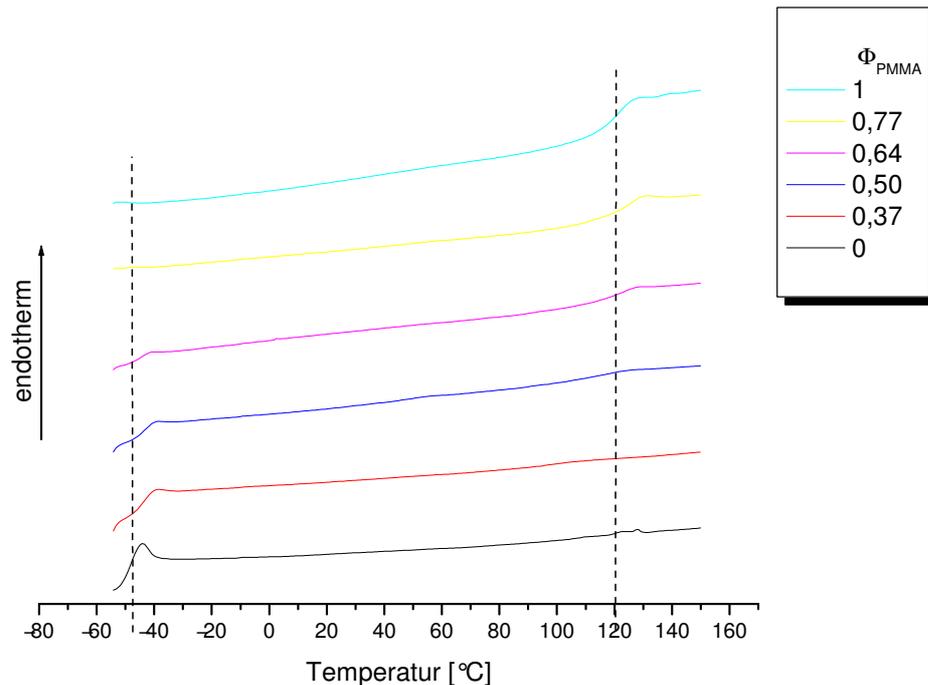
b) Volumenanteil an PMMA im Blockcopolymer, berechnet aus dem Masseanteil der Blockkomponenten und den Dichten von PMMA ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) und PnBA ($\rho = 1,06 \text{ g/cm}^3$)

c) Δcp -Werte normiert auf PEA- bzw. PMMA-Gehalt im Blockcopolymer

d) Werte eines PMMA-Homopolymers (ATRP-Synthese) $M_n = 30 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1,12$

Genauso wie bei den linearen Dreiblockcopolymeren kann bei einem Wechsel des Innenblockes von PEA zu PnBA eine Erhöhung der chemischen Unverträglichkeit gegenüber den PMMA-Blöcken erwartet werden. Grund hierfür ist vor allem die längere Alkylseitenkette des Butylacrylats. Für die linearen PEA- und PnBA-Dreiblockcopolymeren wurde in einem breiten Zusammensetzungsbereich die für die Ausbildung von Mischphasen typische Abweichung der Glasübergangstemperatur der Polymerblöcke von den Werten der reinen Homopolymere gefunden. Dabei bewegen sich die T_g 's der Polymerblöcke aufeinander zu. Erwartungsgemäß war jedoch die ermittelte Differenz der T_g der Polymerblöcke zu der T_g der reinen Homopolymere für die PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren deutlich geringer, was auf ein verbessertes Phasenseparationsverhalten dieser Polymere hinweist.

Aus den DSC-Kurven der Serie [PnBA_{27,9}-PMMA]₆ in Abb. 3.33 wird deutlich, dass auch für die [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren eine deutliche Abweichung der T_g 's der Polymerblöcke von den Werten für die reinen Homopolymere PnBA ($T_g = -49 \text{ °C}$) und PMMA ($T_g = 119,5 \text{ °C}$)

Abbildung 3.33: DSC-Kurven der Serie $[\text{PnBA}_{27,9}\text{-PMMA}]_6$

gefunden wird. Für die Glasübergangstemperatur des PnBA-Innenblockes wird unabhängig vom PMMA-Anteil eine Erhöhung der T_g um 5-6 K beobachtet. Die T_g der PMMA-Außenblöcke zeigt die größte Abweichung (20,2 K) für einen PMMA-Anteil von $\Phi_{\text{PMMA}} = 0,37$. Mit zunehmendem PMMA-Anteil steigen die ermittelten T_g 's bis auf den Wert der T_g des reinen Homopolymers an ($\Phi_{\text{PMMA}} = 0,77$, $T_g = 119,7$ °C).

Analoge Ergebnisse werden für die thermische Charakterisierung der Sternblockcopolymeren mit einem größeren Innenblock ($M_{n(\text{PnBA})} = 285,7$ kg/mol) gefunden (Abb. 3.34). Insbesondere für die PMMA-Außenblöcke werden jedoch deutlich geringere Differenzen der T_g der Polymerblöcke im Vergleich zu der T_g des reinen Homopolymers gefunden. Dies wird bei einer gemeinsamen Auftragung der ermittelten T_g 's der PMMA-Außenblöcke (Abb. 3.35) und des PnBA-Innenblockes (Abb. 3.36) aller synthetisierten $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren ($M_{n(\text{PnBA})} = 167,5$ und $285,7$ kg/mol) deutlich. Es ist gut erkennbar, dass die T_g der PMMA-Außenblöcke der Blockcopolymeren mit dem größeren PnBA-Innenblock (rote Quadrate Abb. 3.35) bei vergleichbarem PMMA-Anteil deutlich über den Werten der Blockcopolymeren mit kleinerer Molmasse liegen.

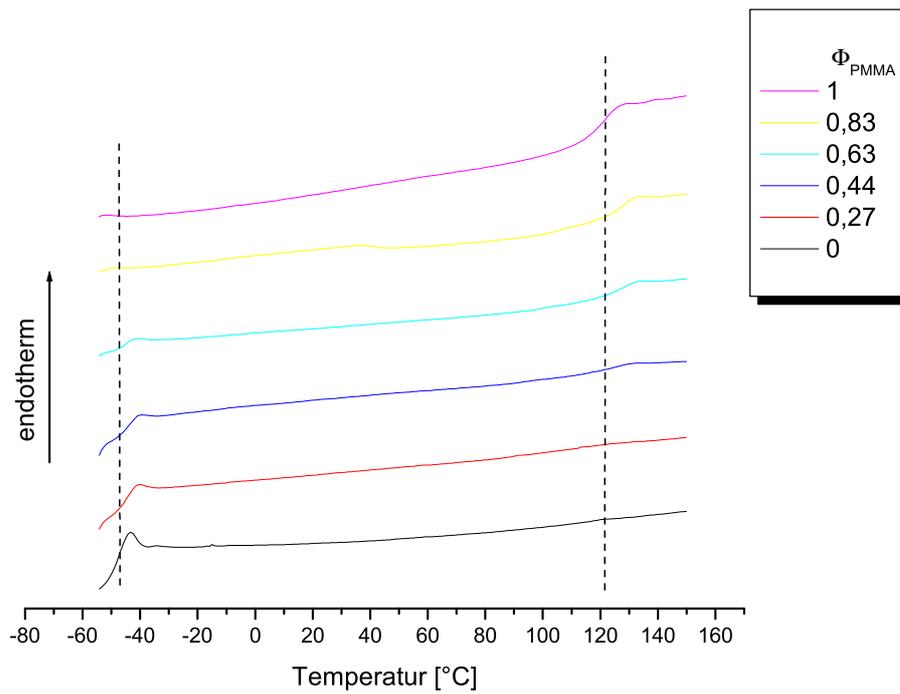


Abbildung 3.34: DSC-Kurven der Serie $[PnBA_{47,6}-PMMA]_6$

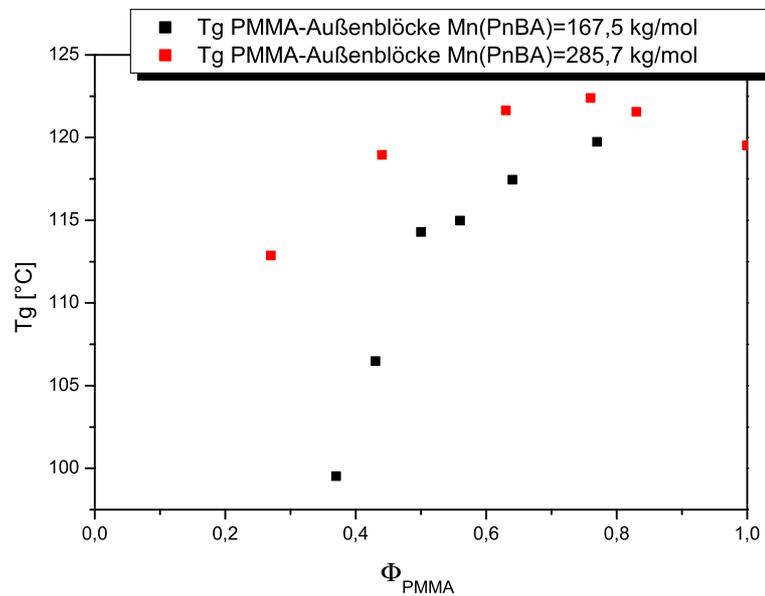


Abbildung 3.35: Glasübergangstemperaturen der äußeren PMMA-Blöcke der Serie $[PnBA_{27,9}-PMMA]_6$ und $[PnBA_{47,6}-PMMA]_6$ in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt

Ein anderer Effekt wird für die T_g 's des PnBA-Innenblockes gefunden. Aufgrund des besseren Phasenverhaltens bei größerer Molmasse des PnBA-Innenblockes liegen die T_g 's unter den Werten der $[\text{PnBA}_{27,9}\text{-PMMA}]_6$ -Serie (rote Quadrate in Abb. 3.36).

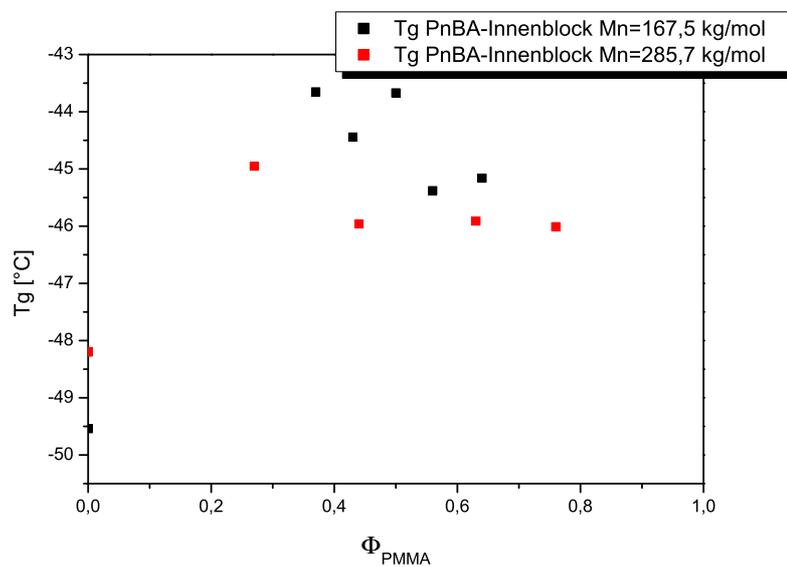


Abbildung 3.36: Glasübergangstemperaturen des inneren PnBA-Blockes der Serie $[\text{PnBA}_{27,9}\text{-PMMA}]_6$ und $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}]_6$ in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt

3.2.6 Zusammenfassung und Vergleich der thermischen Charakterisierung der Drei- und Sternblockcopolymeren

Ein Teilaspekt dieser Arbeit war, den Einfluss der Struktur und Zusammensetzung von PMMA/Poly(alkylacrylat) Blockcopolymeren auf das Phasenseparationsverhalten zu untersuchen. Die Lage der Glasübergangstemperatur der Polymerblöcke und ihre Abweichung von der T_g der reinen Homopolymere sind ein Maß für den Mischphasenanteil und damit das Phasenseparationsverhalten. Je höher die Abweichung der T_g (ΔT_g) von dem Wert des Homopolymers, desto höher der Mischphasenanteil.

In den Abbildungen 3.38 und 3.37 sind die ΔT_g Werte des Acrylat-Innenblockes und der PMMA-Außenblöcke aller untersuchten Blockcopolymeren in Abhängigkeit von ihrem Phasenanteil aufgetragen. Blockcopolymeren gleicher chemischer Zusammensetzung sind farblich gleich gekennzeichnet. Die Tendenz zur verbesserten Phasenseparation mit steigender Molmasse wurde bereits in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich diskutiert und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Der Übersichtlichkeit halber wurde daher hierfür keine Unterscheidung in den Abbildungen vorgenommen.

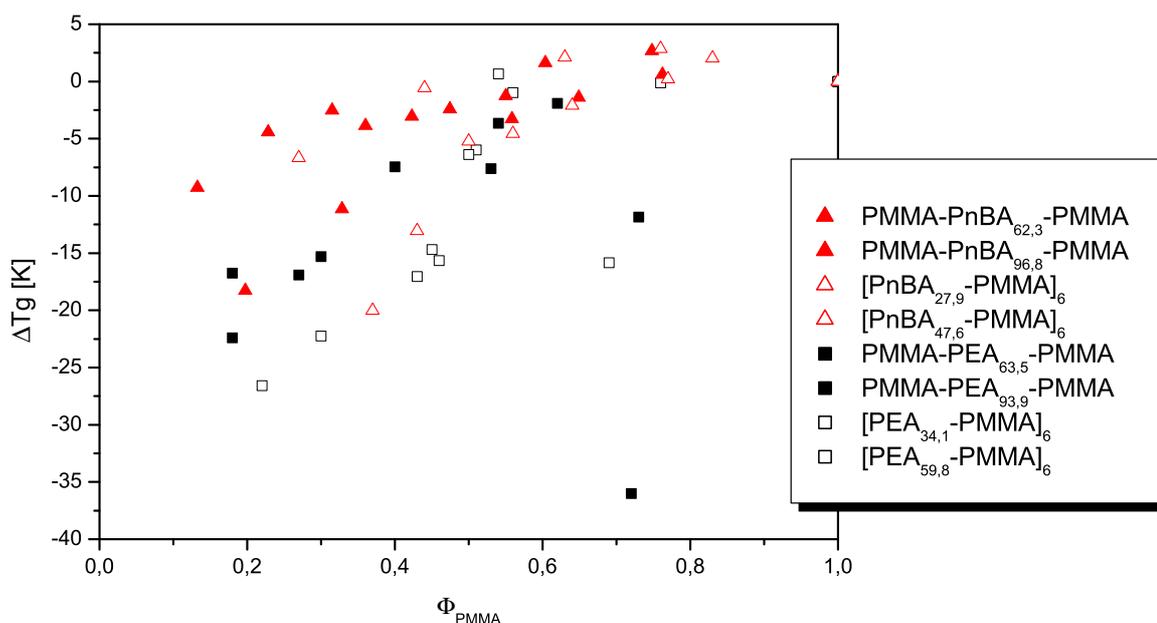


Abbildung 3.37: Vergleich von ΔT_g der PMMA-Außenblöcke aller untersuchten Blockcopolymeren

Ein Vergleich der Abbildungen 3.38 und 3.37 zeigt interessanter Weise, dass die Abweichung der T_g deutlich stärker ausgeprägt ist für den PMMA-Anteil im Blockcopolymer. Zudem ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß die größte Abweichung der T_g bei einem geringen PMMA-Anteil im Blockcopolymer gefunden wird. Mit weiter steigendem PMMA-Anteil verringert sich ΔT_g .

Der Einfluss der Variation des Innenblockes ist in beiden Abbildungen gut zu erkennen. Die PnBA-weisen gegenüber den PEA-Blockcopolymeren einen deutlich geringeren Wert für ΔT_g auf. Außer-

dem wurde nur für PEA-Blockcopolymeren ein erneuter Anstieg von ΔT_g im PMMA-reichen Bereich der Zusammensetzung ($\Phi_{PMMA} > 0,7$) beobachtet. Die durch diese Indikatoren angezeigte Tendenz zur besseren Phasenseparation entsprach aufgrund der höheren chemischen Unverträglichkeit zwischen nBA und MMA dem vermuteten Verhalten.

Der Verzweigungsgrad der Blockcopolymeren zeigte nicht den aus der Theorie der Phasenseparation erwarteten Einfluss. Obwohl die sternförmigen Blockcopolymeren eine höhere Molmasse als ihre linearen Analoga aufweisen, kann keine Verringerung von ΔT_g festgestellt werden. Gründe hierfür können die etwas breitere Molmassenverteilung aber auch die höhere Gesamtmolmasse der Sternblockcopolymeren sein. Letzteres erschwert die Ausbildung der thermodynamischen Gleichgewichtsmorphologie. Zudem weisen die Werte der Sternblockcopolymeren eine etwas breitere Streuung auf.

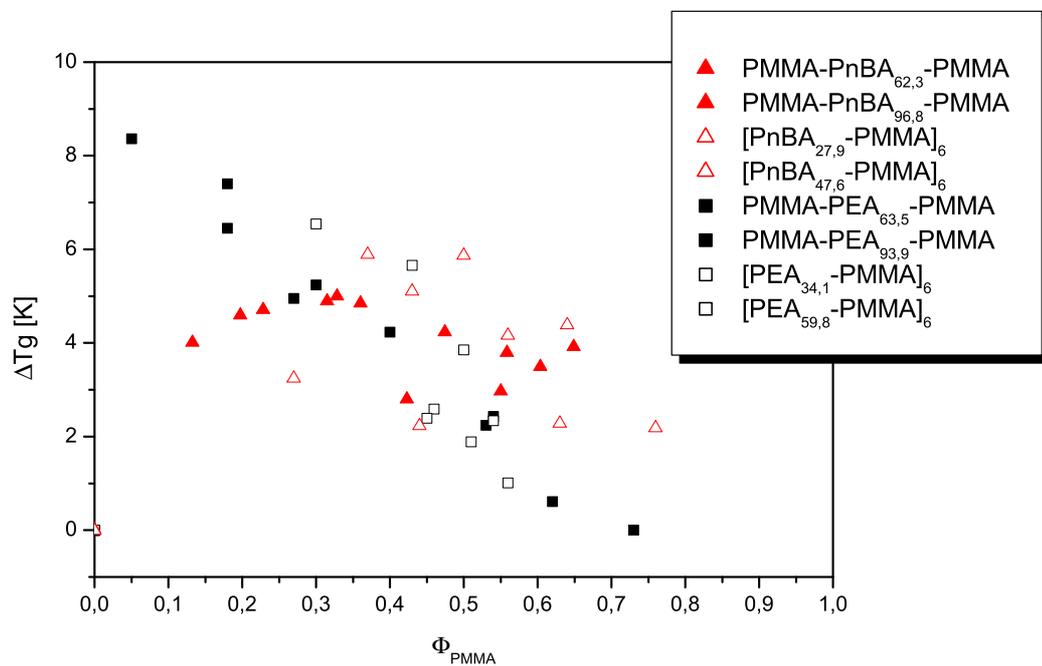


Abbildung 3.38: Vergleich von ΔT_g des Acrylat-Innenblockes aller untersuchten Blockcopolymeren

3.3 Untersuchungen zur Morphologie der Drei- und Sternblockcopolymeren

Wie bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert, kann für Blockcopolymeren die aus chemisch unverträglichen Blöcken aufgebaut sind und einen hohen Polymerisationsgrad sowie eine enge Molmassenverteilung aufweisen, das Auftreten einer Mikrophasenseparation beobachtet werden. Dabei wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Blockcopolymeren die Ausbildung sphärischer (S), hexagonaler (C), gyroider (G) und lamellarer (L) Strukturen erwartet. Da die gyroide Phasenmorphologie nur in einem kleinen Bereich stabil ist, werden oftmals nur die „klassischen“ Phasenmorphologien gefunden (Abb. 3.39).

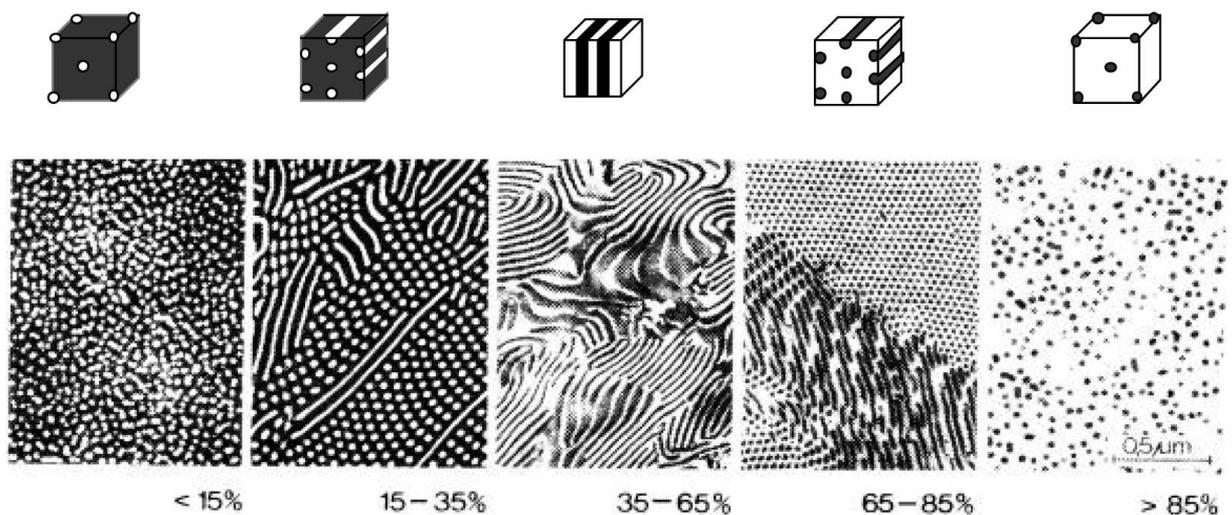


Abbildung 3.39: „Klassische“ Phasenmorphologien in Abhängigkeit vom PS-Anteil eines PS/PB-Blockcopolymeren [159, 160]

Durch Anwendung von Gleichung 2.12 aus Abschnitt 2.3 kann der Wechselwirkungsparameter χ abgeschätzt werden. Dabei werden für Blockcopolymeren der Zusammensetzung PEA/PMMA bzw. PnBA/PMMA Werte von $\chi = 0,015$ und $\chi = 0,07$ bei Raumtemperatur erhalten. Diese liegen im Bereich der aus der Literatur bekannten Werte und bestätigen die aus der Struktur vermutete größere Unverträglichkeit von PnBA/PMMA-Blockcopolymeren. Aus diesem Grunde wurden für die Morphologieuntersuchungen ausschließlich Blockcopolymeren mit einem Poly(n-butylacrylat)-Innenblock eingesetzt, da hier die größte Tendenz zur Mikrophasenseparation erwartet werden konnte. Für die untersuchten PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren konnte unter Einbeziehung des abgeschätzten Wertes $\chi_{PMMA/PnBA}$ das Produkt $\chi N_{PMMA-PnBA-PMMA}$ errechnet werden. Im Bereich von $M_n = 100$ bis 400 kg/mol werden Werte für $(\chi N)_{PMMA-PnBA-PMMA} \approx 16$ bis 65 erhalten. Dies entspricht dem Bereich der sogenannten Intermediate Segregation Range (Abschnitt 2.3), so dass von einer guten Phasenseparation der synthetisierten Block- und Sternblockcopolymeren ausgegangen werden konnte. Um die Morphologie der hergestellten Block- und Sternblockcopolymeren unterscheiden zu können, wurde an ausgewählten Proben eine Charakterisierung mittels Atomic

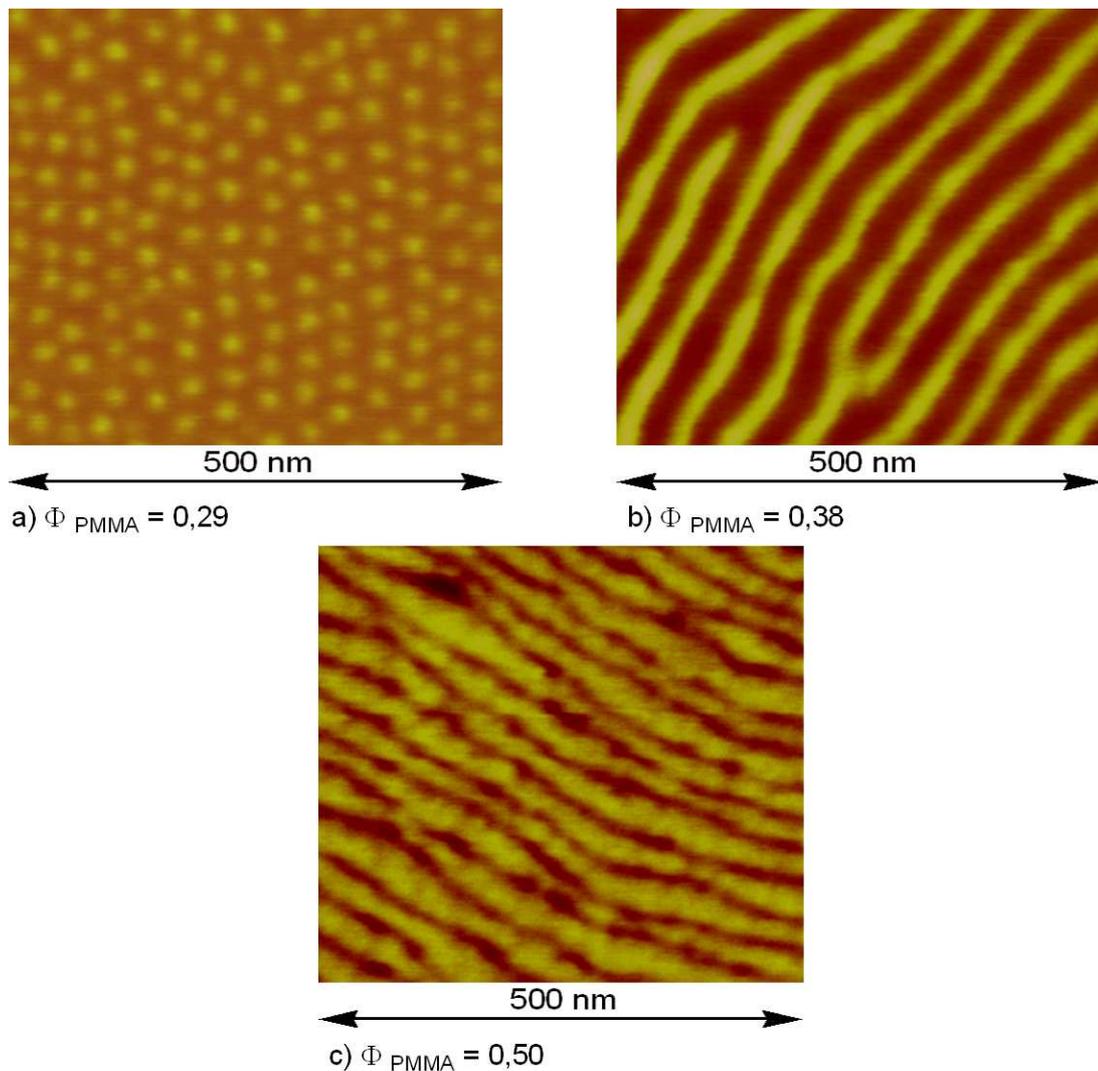


Abbildung 3.40: AFM-Aufnahmen ausgewählter PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymerer (helle Bereiche = PMMA-Phase, dunkle Bereiche = PnBA-Phase)

Force Microscopy (AFM) vorgenommen.

In Abbildung 3.40 sind die erhaltenen Aufnahmen für einige PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymerer zusammengestellt.¹

In Bild a ist eine regelmäßige Anordnung sphärischer Domänen (S) gut zu erkennen. Allerdings wird für Diblockcopolymerer in diesem Bereich der Zusammensetzung ($\Phi_{PMMA} = 0,29$) bereits die Ausbildung einer hexagonalen Struktur erwartet (Abb. 3.39). In Abbildung b und c handelt es sich um eine lamellare Strukturen, im für Diblockcopolymerer erwarteten Zusammensetzungsbereich von $\Phi_{PMMA} = 0,35$ bis 0,65. Mit steigendem PMMA-Anteil nimmt die Größe der PMMA-Lammellen (helle Phase) deutlich zu.

Für das $[PnBA-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymer mit einem PMMA-Anteil von 0,27 (Abb. 3.41 - Bild a) wurde eine lamellare bis wurmförmige Struktur gefunden. Dies ist möglicherweise auf die

¹Proben früherer Arbeiten von Th. Kraberg [80]

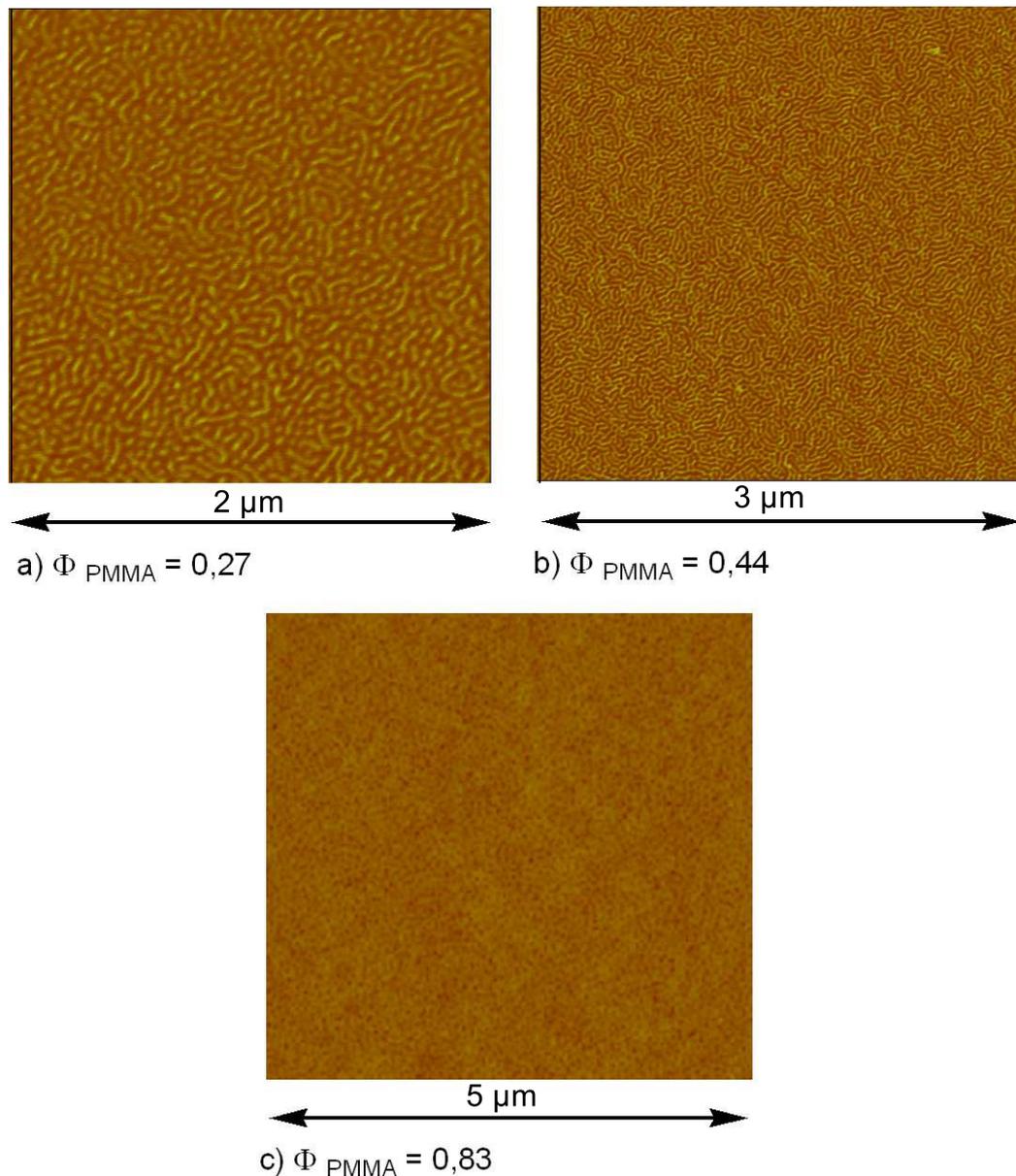


Abbildung 3.41: AFM-Aufnahmen ausgewählter $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren

gegenüber Diblockcopolymeren mit steigender Armzahl zunehmende Asymmetrie des Phasendiagramms (siehe Abschnitt 2.3) zurückzuführen. Dieselbe Struktur wird erwartungsgemäß auch bei dem Sternblockcopolymer mit einem Phasenanteil von $\Phi_{PMMA} = 0,44$ (Bild b) gefunden. Bei der Probe mit einem hohen PMMA-Anteils $\Phi_{PMMA} = 0,83$ (Bild c) bildet PMMA die Matrix, in der die sphärischen PnBA-Domänen gleichmäßig verteilt sind.

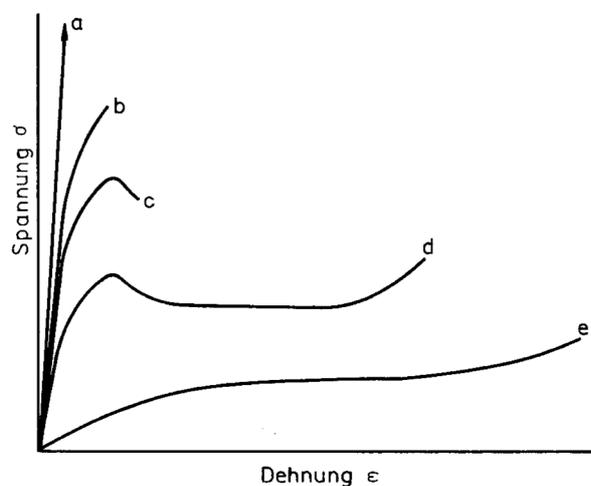
Die PnBA/PMMA-Blockcopolymeren zeigen die erwartete gute Phasenseparation in Mikrodomänen. Die vorhergesagte Veränderung der Symmetrie des Phasendiagramms beim Übergang von linearen zu verzweigten Blockcopolymeren konnte an einigen Beispielen bestätigt werden.

3.4 Mechanische Eigenschaften der Drei- und Sternblockcopolymeren

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der synthetisierten PMMA-PEA-PMMA- und PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren erfolgte durch Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven. Die hierbei erhaltenen Kenngrößen Elastizitätsmodul (E-Modul), maximale Zugspannung (σ_{max}), Bruchspannung (σ_{Br}), Bruchdehnung (ϵ_{Br}) sowie der Verlauf der Kurve an sich, sind gut geeignet die Polymere hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften zu charakterisieren. So können Aussagen über die Steifigkeit (E-Modul), Festigkeit (σ_{max}) und Deformierbarkeit der Blockcopolymeren im Vergleich zu anderen Materialien getroffen werden. Das E-Modul entspricht dabei dem Anstieg der Kurve im Bereich der linear-elastischen Deformation und wird als Anstieg der Sekante zwischen $\epsilon = 0,05$ und $0,25$ % berechnet (Gl.3.3 [188]).

$$E_{mod} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{0,25\% - 0,05\%} \quad (3.3)$$

Anhand der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven kann eine Unterteilung von Polymeren ihrem Werkstoffverhalten nach vorgenommen werden. In Abbildung 3.42 ist eine Auswahl an Zugspannungs-Dehnungs-Kurven, die das Spektrum typischer Polymermaterialien und ihrer Eigenschaften verdeutlichen sollen, dargestellt.



- a = Fasern, Harze - PA, PF
- b = Thermoplaste steif-spröde - PMMA, PS
- c = Thermoplaste steif-fest - PC, iPP
- d = Thermoplaste steif-duktil - PET, LDPE
- e = Elastomer - SI, BR, SBR

Abbildung 3.42: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven einiger typischer Polymerwerkstoffe [162]

So wird für elastomere Werkstoffe (e - z.B. Silikon Kautschuk SI, Butadien Kautschuk BR, Styrol-Butadien Kautschuk SBR) mit zunehmender Dehnung nur ein schwacher Anstieg der Zugspannung gefunden. Hiermit verbunden ist ein niedriges E-Modul. Erst bei hohen Dehnungen > 200 - 600% kann ein etwas größerer Anstieg der Zugspannung beobachtet werden. Insgesamt wird dieses Verhalten als weich-elastisch bezeichnet.

Für thermoplastische Werkstoffe (d, c, b) hingegen wird zunächst ein deutlicher Anstieg der Zugspannung verzeichnet. Außerdem wird ein höheres E-Modul > 700 N/mm² beobachtet. Danach durchlaufen viele thermoplastische Werkstoffe ein Maximum der Zugspannung, die sogenannte Streckspannung σ_{St} (engl. yield stress). In der Folge kommt es mit zunehmender Dehnung zu einer Verringerung der Zugspannung, die mit einer Einschnürung am Probekörper einhergeht. Im weiteren Verlauf kann zunächst kein oder nur ein schwacher Anstieg der Zugspannung beobachtet werden. In diesem Bereich des sogenannten „kalten Fließens“ erfolgt eine Orientierung der Polymerketten, in deren Folge die Zugspannung allmählich ansteigt. Die erreichte Bruchspannung liegt dabei oft über dem Wert der Streckspannung. Die thermoplastischen Werkstoffe werden in Abhängigkeit von der erreichten Bruchdehnung als steif-fest (c - z.B. Poly(carbonat) PC, isotaktisches Polypropylen iPP) bis steif-duktile (d - Poly(ethylenterephthalat) PET), Low Density Poly(ethylen) LDPE) bezeichnet.

Thermoplastische Werkstoffe, die keine Streckgrenze aufweisen und sich durch ein hohes E-Modul, eine hohe Bruchspannung und eine geringe Bruchdehnung ($\varepsilon_{Br} < 10-20\%$) auszeichnen, werden als steif-spröde bezeichnet. Beispiele hierfür sind Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und Poly(styren) (PS) (b). Dieses Verhalten wird durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten verursacht, da die Glasübergangstemperatur dieser Werkstoffe deutlich über der Raumtemperatur liegt (PMMA - $T_g = 125\text{ °C}$, PS - $T_g = 100\text{ °C}$).

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Harze oder Duroplaste. In der Regel wird ein hohes E-Modul, eine sehr hohe Bruchspannung aber eine sehr kleine Bruchdehnung gefunden. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Phenol-Formaldehyd Harze (PF) (a). Verstreckte Materialien wie zum Beispiel Fasern aus Poly(amiden) (PA) oder Polyestern weisen höhere E-Module und höhere Zugspannungen als unverstreckte thermoplastische Werkstoffe auf (a). Diese Eigenschaften sind aber aufgrund der Verstreckung anisotrop, also richtungsabhängig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften von Blockcopolymeren unterschiedlicher Topologie und Zusammensetzung untersucht. Blockcopolymerer stellen einen Spezialfall der Polymermischung dar. Für die mechanischen Eigenschaften von Polymermischungen kann man im allgemeinen vier Fälle unterscheiden (Abb. 3.43):

- a) Die verwendeten Polymere sind gut miteinander mischbar und die betrachtete mechanische Eigenschaft ist in Abhängigkeit der Zusammensetzung additiv.
- b) Die verwendeten Polymere sind nicht bis schlecht miteinander mischbar. Eine Grobentmischung wird beobachtet und die betrachtete mechanische Eigenschaft liegt im gesamten oder weiten Teilen des Zusammensetzungsbereiches unterhalb der Linie der additiven Eigenschaft.

- c) Die durch Selbstorganisation induzierte Ausbildung von Strukturen im submikroskopischen Bereich führt zu synergistischen Effekten und die beobachtete Eigenschaft liegt oberhalb der additiven Verbindungslinie.
- d) Sonderfall von c. Durch sich unterschiedlich ausbildende Strukturen liegt die Eigenschaft in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowohl unter als auch oberhalb der additiven Verbindungslinie. Der Zusammenhang zwischen betrachteter mechanischer Eigenschaft und Zusammensetzung wird durch die Gleichung 3.4 [163] beschrieben.

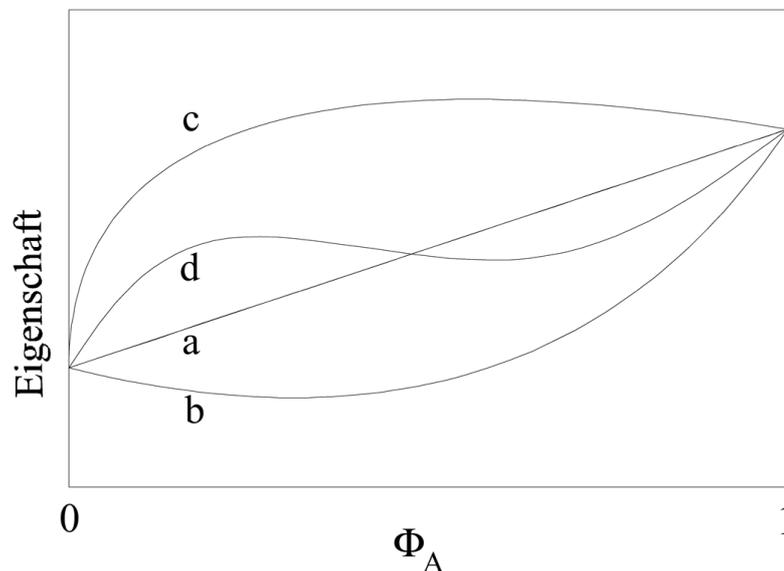


Abbildung 3.43: Mechanisches Verhalten von Polymermischungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung [186]

$$p = p_1 C_1 + p_2 C_2 + I p_1 p_2 \quad (3.4)$$

p	betrachtete Eigenschaft
C_1, C_2	Anteil der Komponente 1 bzw. 2 in der Polymermischung
I	Interaktionsparameter

Dabei stellt I einen Interaktionsparameter dar, der die Art und Größe der Wechselwirkung zwischen den Komponenten charakterisiert.

Blockcopolymerer stellen einen Sonderfall der Polymermischungen dar, welcher aufgrund der kovalenten Verknüpfung der unterschiedlichen Polymerblöcke den Fall der Grobentmischung ausschließt. Die sich ausbildenden Morphologien reichen hier von einer Phasenseparation im Bereich der Länge der Polymerketten bis zu einer vollständigen Vermischung beider Phasen. Dabei wird, wie bereits in Abschnitt 2.3 diskutiert, die Morphologie durch die Zusammensetzung des Blockcopolymeren bestimmt, während sich aus der Länge der Polymerblöcke die Domänengröße ergibt. Aufgrund der Mikrophasenseparation kann bei Blockcopolymeren oftmals ein synergistisches Verhalten (c, d) hinsichtlich der Werkstoffeigenschaften beobachtet werden. So wurde z.B. durch die Entwicklung der

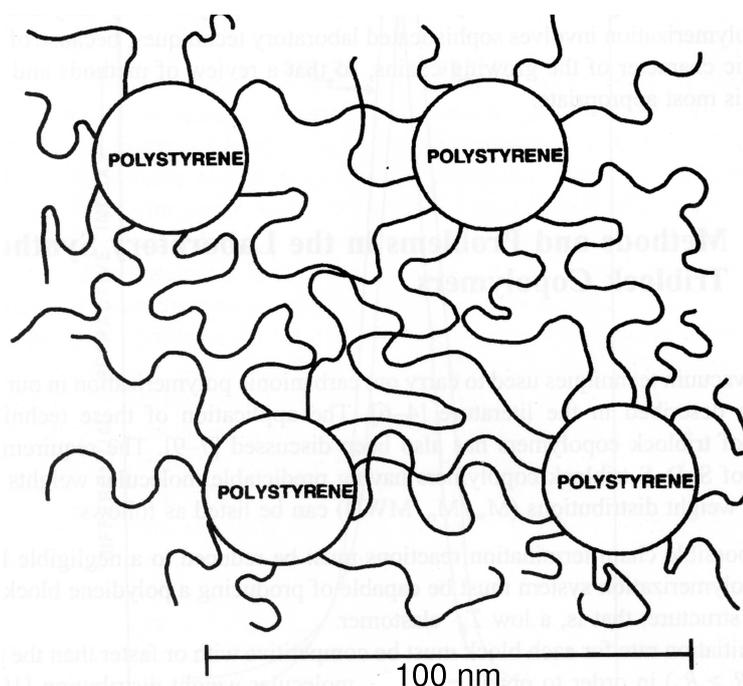


Abbildung 3.44: Modellvorstellung für die Morphologie der SBS-Dreiblockcopolymeren [166]

1969 erstmals beschriebenen SBS (Poly(styren)-*b*-Poly(butadien)-*b*-Poly(styren)) Dreiblockcopolymeren [164, 165] durch Kombination von Polymerblöcken mit unterschiedlichen Eigenschaften ein neuer Polymerwerkstoff entwickelt werden. Dabei wird ein „weicher“ ($T_g < RT$) mit „harten“ ($T_g > RT$) Polymerblöcken verknüpft. Durch die Mikrophasenseparation kommt es zur Ausbildung von unterschiedlichen Morphologien, die hinsichtlich der Werkstoffeigenschaften vorteilhafte Effekte bewirken können. Die ersten Modellvorstellungen (Abb. 3.44) wurden bereits 1969 entwickelt und später durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt. Das Werkstoffverhalten darauf zurückgeführt, dass in einer flexiblen Matrix aus Poly(butadien) kugelförmige PS-Domänen als physikalische Vernetzungspunkte wirken [166, 167]. Diese Modellvorstellung besitzt auch heute noch ihre Gültigkeit, wurde aber um eine Vielzahl neu entdeckter Morphologien erweitert.

Durch Übertragung und Anwendung des erläuterten Aufbaukonzeptes auf andere Polymere wurde eine Reihe weiterer Polymerwerkstoffe entwickelt. Da derartige Materialien einerseits wie Thermoplasten als Schmelze verarbeitet werden können, was auf die reversible Ausbildung der zugrundeliegenden Morphologien zurückzuführen ist, andererseits allerdings das Werkstoffverhalten von irreversibel chemisch vernetzten Elastomeren aufweisen, bezeichnet man sie als thermoplastische Elastomere (TPE). Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren sind ebenfalls aus „harten“ (PMMA) und „weichen“ (PnBA bzw. PEA) Blöcken aufgebaut und wie in Abschnitt 3.3 gezeigt wurde zur Mikrophasenseparation befähigt. Dabei weisen die PMMA-Außenblöcke eine hohe T_g von ca. 110 bis 130 °C (steif-sprödes Werkstoffverhalten) und die Poly(alkylacrylate) mit ca. -18 °C bzw. ca. -48 °C T_g 's deutlich unterhalb der Raumtemperatur auf. Als Homopolymer weisen die Polyacrylate ein physikalisches Verhalten auf das einer gummiartigen Flüssigkeit (Poly(ethylacrylat)) bzw. als das einer hochviskosen Flüssigkeit (Poly(*n*-butylacrylat)) ähnelt. Ein Vorteil der PMMA/PnBA-

und PMMA/PEA-Block- und Sternblockcopolymeren gegenüber den weit verbreiteten SBS Block- und Sternblockcopolymeren (Styrolux®) besteht in ihrer hohen Unempfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung. Diese kann bei den SBS-Blockcopolymeren nur durch eine nachträgliche Hydrierung der enthaltenen Doppelbindungen des Poly(butadien)s erreicht werden. Daher sollte ein Ziel dieser Arbeit sein, die PMMA/PnBA- und PMMA/PEA-Blockcopolymeren auf ihre Eignung als Polymerwerkstoffe zu untersuchen.

Die mechanischen Eigenschaften von Blockcopolymeren auf der Basis von Alkylacrylaten sind jedoch im wesentlichen von der Festigkeit des Mittelblockes begrenzt, der in der Regel aus einem Poly(n-butylacrylat)- bzw. Poly(ethylacrylat)block besteht. Aus Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen geht hervor, dass die sogenannte Verschlaufungsmolmasse (M_e), definiert als die durchschnittliche gewichtsmittlere Molmasse zwischen zwei Verschlaufungspunkten, für Poly(ethylacrylat) bei ca. 11 kg/mol und für Poly(n-butylacrylat) bei ca. 28 kg/mol liegt. Im Vergleich hierzu beträgt M_e für Poly(butadien) ca. 1,7 kg/mol [126, 189]. Insofern ist zu erwarten, dass die mechanischen Eigenschaften der PMMA-Polyalkylacrylat-PMMA-Blockcopolymeren bei vergleichbarer Molmasse des Innenblockes gegenüber den SBS-Blockcopolymeren niedrigere Festigkeitswerte aufweisen werden. Diesem Nachteil steht jedoch ein Zugewinn an UV-Stabilität gegenüber.

3.4.1 PMMA-PEA-PMMA

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der synthetisierten PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymerer erfolgte durch die Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven. Die hierfür nötigen Probekörper wurden durch Ausstanzen aus Filmen, die durch sehr langsames Verdunsten (2 Wochen) einer toluenischen Lösung der Blockcopolymerer und anschließendem sechsstündigen Tempern bei 145°C hergestellt wurden, erhalten.

Aus den Zugspannungs-Dehnungs-Kurven in Abb. 3.45 ist erkennbar, dass das mechanische Verhalten der PMMA-PEA_{63,5}-PMMA-Dreiblockcopolymerer stark von ihrer Zusammensetzung abhängig ist.

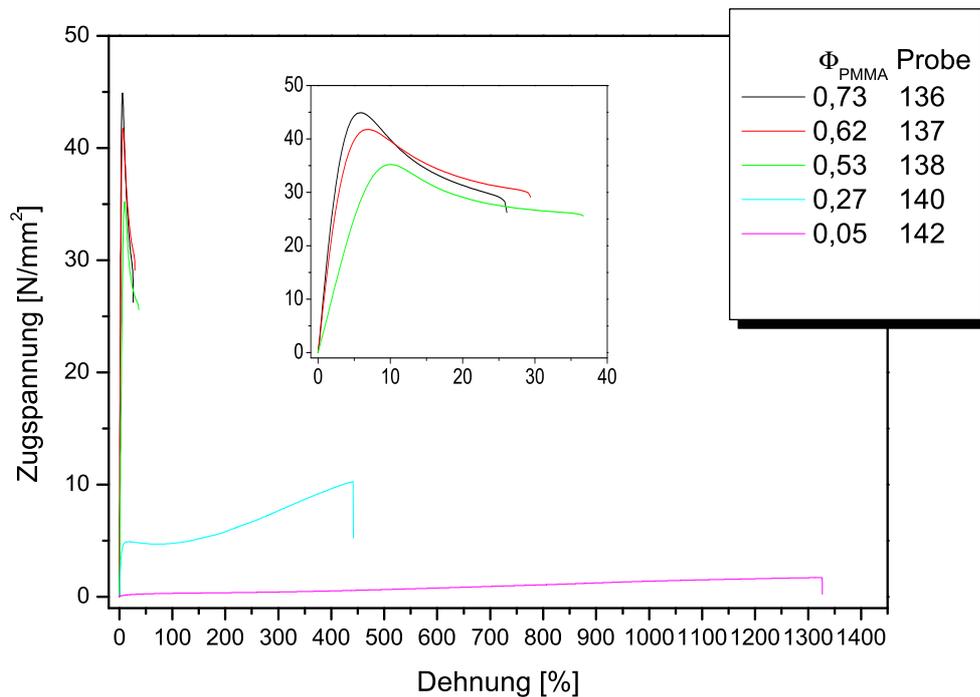


Abbildung 3.45: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der PMMA-PEA_{63,5}-PMMA-Dreiblockcopolymerer

Die mechanischen Eigenschaften der Blockcopolymerer mit einem sehr geringen PMMA-Anteil ($\Phi = 0,05$) werden im wesentlichen vom PEA-Mittelblock bestimmt. Es wird eine hohe Bruchdehnung (1276 %) in Verbindung mit einer sehr geringen Bruchspannung (1,9 N/mm²) gefunden. Mit zunehmendem PMMA-Anteil kommt es erwartungsgemäß zu einer deutlichen Abnahme der Bruchdehnung und einer starken Zunahme der Bruchspannung. Dieser Effekt wird im Bereich von $0,05 \leq \Phi_{PMMA} \leq 0,53$ beobachtet. Die weiteren Proben im Bereich von $\Phi_{PMMA} = 0,53-73$ zeigen eine weitere Abnahme der Bruchdehnung bei starker Zunahme des E-Moduls und der maximalen Zugspannung. Die beobachtete Bruchspannung bleibt in diesem Bereich annähernd konstant.

Eine ähnliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblock-

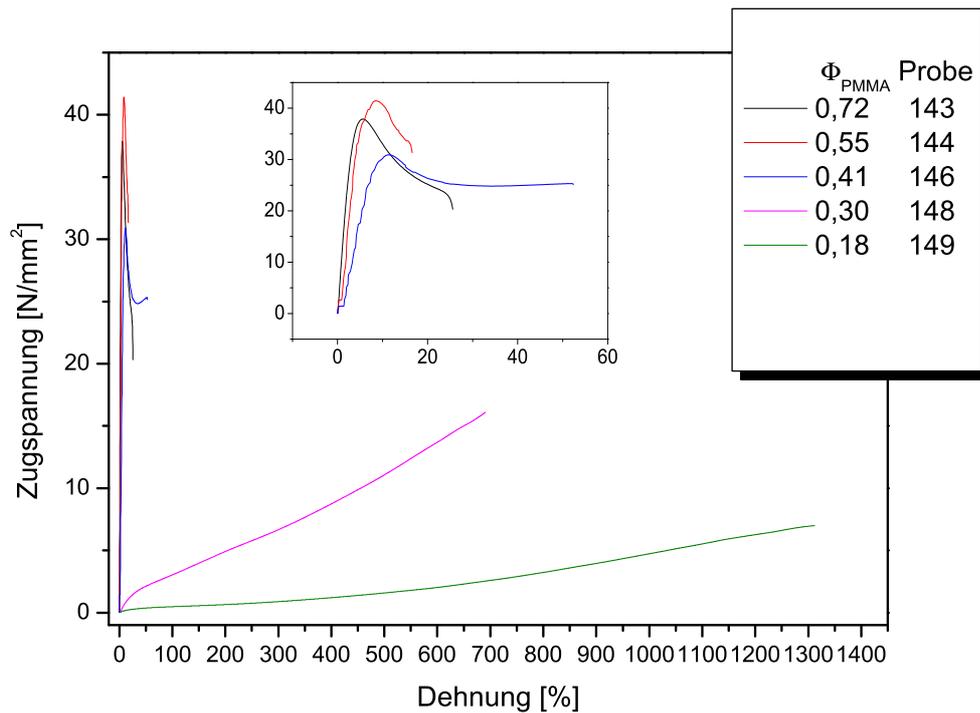


Abbildung 3.46: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der PMMA-PEA_{93,9}-PMMA-Dreiblockcopolymeren

copolymeren (Abb. 3.46) von ihrer Zusammensetzung wurde auch für die Blockcopolymeren mit größerem PEA-Mittelblock ($M_n = 93,9$ kg/mol) erwartet.

Allerdings sollte, verursacht durch die höhere Molmasse der Polymerblöcke und der damit verbundenen besseren Phasenseparation (siehe thermische Charakterisierung Abschnitt 3.1.2) insbesondere bei geringen PMMA-Anteilen ein besseres Werkstoffverhalten gefunden werden. Beim Vergleich der Proben 140 (Abb. 3.45) und 148 (Abb. 3.46) mit einem vergleichbaren PMMA-Anteil von 0,27 bzw. 0,30 wird deutlich, dass das Dreiblockcopolymer 148 mit dem größeren PEA-Mittelblock ($M_n = 93,9$ kg/mol) für alle erhaltenen Werkstoffkennwerte (E_{Mod} , σ_{max} , σ_{Br} und ε_{Br}) höhere Werte aufweist (Tab.3.11). Die Auftragung der ermittelten Werte des E-Moduls sowie der Bruchdehnung aller charakterisierten PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren gegen den PMMA-Anteil in Abb. 3.47 verdeutlicht noch einmal die Abhängigkeit des Werkstoffverhaltens von der Zusammensetzung. Mit zunehmendem PMMA-Anteil sinkt die Bruchdehnung schnell ab, während das E-Modul zunimmt. Dabei ist ein besonders starker Anstieg des E-Moduls ab einem PMMA-Anteil von ungefähr 0,3 (vermutlich in Verbindung mit einem Wechsel der Morphologie) zu erkennen. Im Gegensatz zur Abhängigkeit der Bruchdehnung bzw. des E-Moduls von der Zusammensetzung ist bei Auftragung der erreichten maximalen Zugspannung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren gegen den PMMA-Anteil ein linearer Zusammenhang im gesamten Zusammensetzungsbereich erkennbar (Abb. 3.48). Dies lässt einen nur geringen Einfluss der Morphologie auf diesen Werkstoffkennwert vermuten.

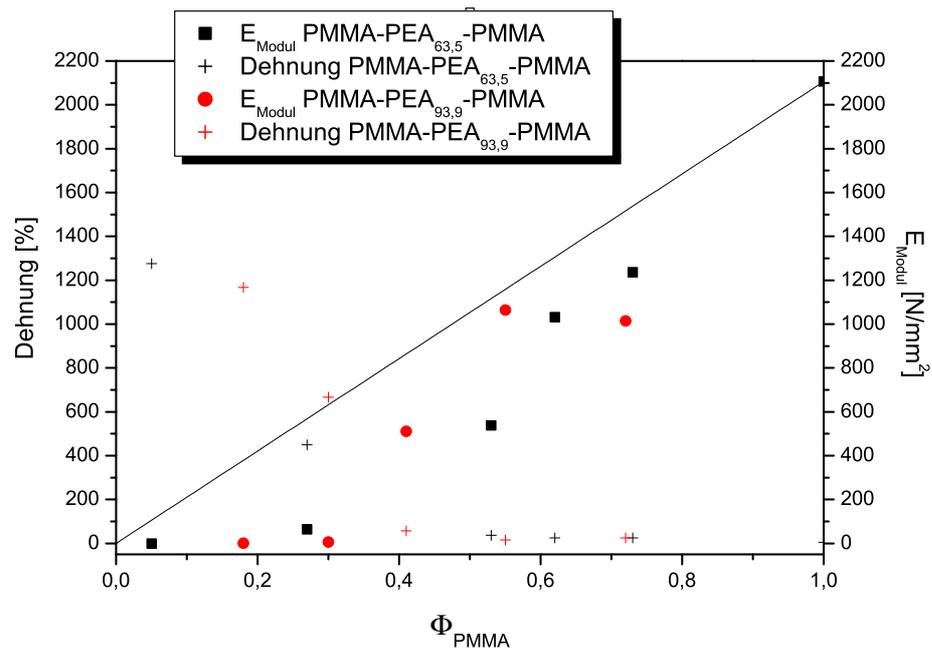


Abbildung 3.47: Bruchdehnung und E_{Modul} der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

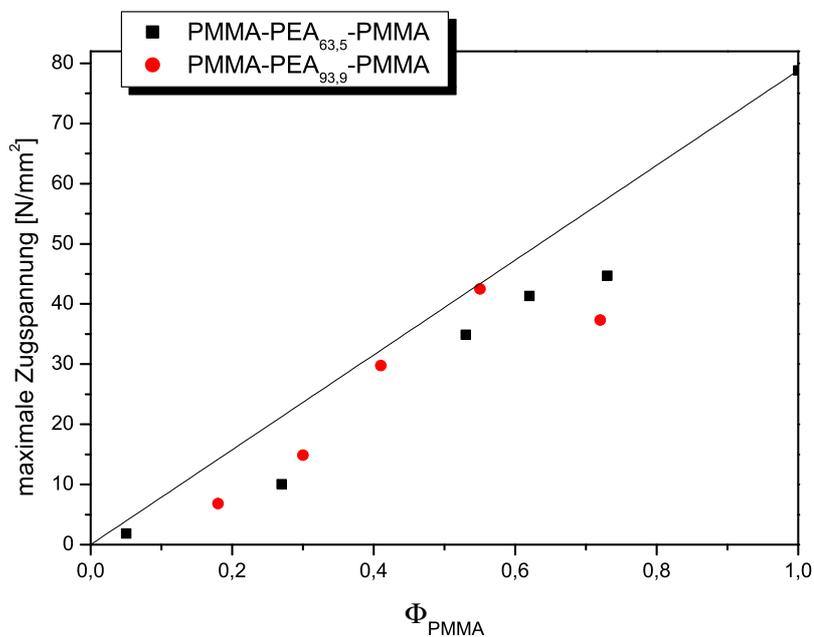


Abbildung 3.48: Maximale Zugspannung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

Dabei liegen die erzielten Werte nur leicht unterhalb der Verbindungslinie der additiven Eigenschaften der Homopolymere PEA und PMMA. In den Abbildungen 3.48 und 3.47 ist auch der Einfluss der Molmasse des Innenblockes auf die Materialeigenschaften erkennen. Es werden für die Dreiblockcopolymeren mit einem größeren PEA-Mittelblock (rote Punkte Abb. 3.47, 3.48) in der Regel höhere Werte der maximalen Zugspannung und des E-Moduls als für die Dreiblockcopolymeren mit einem kleineren PEA-Mittelblock (schwarze Quadrate Abb. 3.47, 3.48) gefunden.

Zusammenfassend kann das Werkstoffverhalten der untersuchten PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren bis zu einem PMMA-Anteil von ungefähr 50 % als weich-elastisch bis weich-duktil beschrieben werden. Für PMMA-Anteile > 50% durchlaufen die Kurven jeweils ein Maximum der Zugspannung (diese Streckspannung nimmt mit weiter steigenden PMMA-Gehalt zu), allerdings schließt sich an diese Streckgrenze kein Anstieg der Zugspannung an. Das Material versagt im Bereich des plastischen Fließens. Die PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren mit einem PMMA-Anteil > 0,5 zeigen im Vergleich zu dem technisch eingesetzten hochsteifen aber spröden Plexiglas® Formmasse 7N ein vorteilhaftes steif-festes Werkstoffverhalten. Die erreichten Werte des E-Moduls liegen mit > 1000 N/mm² ab $\Phi_{PMMA} = 0,70$ im Bereich technischer Polymerwerkstoffe. Eine Zusammenfassung der mechanischen Charakterisierung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren ist in Tabelle 3.11 zu finden.

Tabelle 3.11: Übersicht über die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} kg/mol	Φ PMMA	E_{modul} N/mm ²		σ_{max} N/mm ²		σ_{Bruch} N/mm ²		ϵ_{Bruch} %	
				±		±		±		±
	PMMA-PEA-PMMA			±		±		±		±
142	1,7-63,5-1,7	0,05	0	0	1,9	0,3	1,9	0,2	1276	131
140	12,6-63,5-12,6	0,27	64	4	10,0	0,4	10,0	0,5	449	16
138	37,7-63,5-37,7	0,53	538	30	34,9	0,8	25,9	0,7	37	8
137	53,6-63,5-53,6	0,62	1032	21	41,3	0,7	29,8	0,7	25	6
136	88,8-63,5-88,8	0,73	1237	8	44,7	0,6	27,5	0,6	25	3
149	10,9-93,9-10,9	0,18	1	0	6,8	0,9	6,8	0,9	1167	89
148	20,7-93,9-20,7	0,30	106	0	14,9	1,2	14,9	1,2	667	16
146	33,9-93,9-33,9	0,41	511	20	29,8	1,1	24,2	1,0	58	19
144	58,9-93,9-58,9	0,55	1064	30	42,5	0,9	32,7	1,8	16	4
143	127,8-93,9-127,8	0,72	1015	26	37,4	0,7	19,9	1,6	25	4
7N ^{b)}		1,00	2106	39	78,8	3,6	78,8	3,6	5	0

^{a)} SEC-LS

^{b)} Vergleichswerte einer Plexiglas® Formmasse 7N $M_n = 50$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,84$

± = Standardabweichung

3.4.2 PMMA-PnBA-PMMA

Die Probenvorbereitung und Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der synthetisierten PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren erfolgte genau wie bei den PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren.

Wie in Abschnitt 3.1.4 diskutiert und durch die ermittelten thermischen Eigenschaften nachgewiesen, wird beim Übergang von PMMA-PEA-PMMA- hin zu PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren ein verbessertes Phasenseparationsverhalten gefunden. Dies bewirkt einen geringeren Mischphasenanteil und eine bessere Morphologieausbildung. Daher könnte ein besseres Werkstoffverhalten erwartet werden. Demgegenüber steht jedoch das ungünstige Verhältnis der Verschlaufungsmolmass zur Gesamtmolmasse.

In Abb. 3.49 ist zu erkennen, dass die mechanischen Eigenschaften der PMMA-PnBA-PMMA- ebenso wie die der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren, stark von der Zusammensetzung beeinflusst werden.

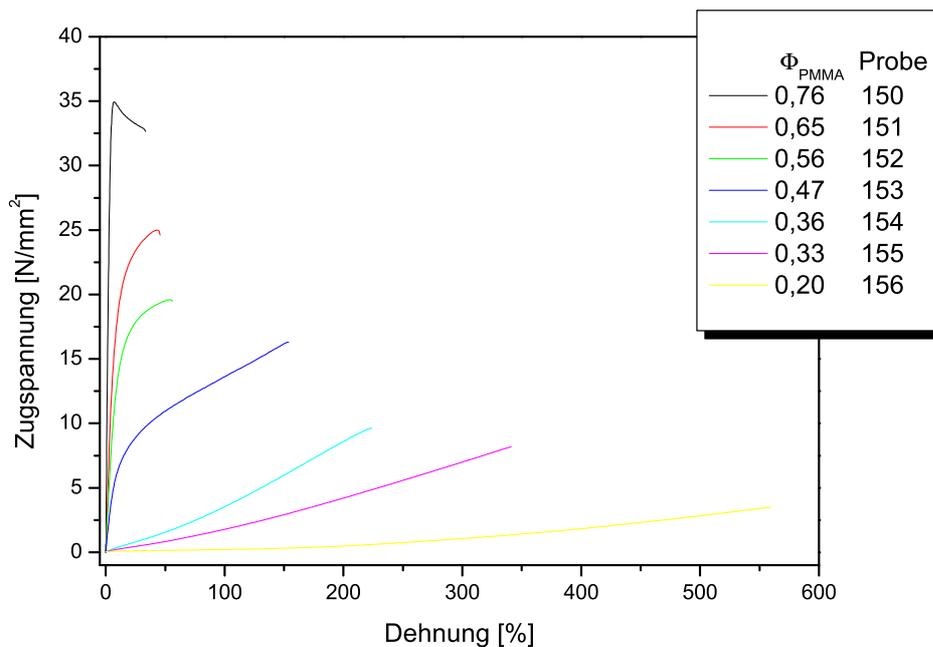


Abbildung 3.49: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der PMMA-PnBA_{62,3}-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Bei einem geringen PMMA-Anteil im Blockcopolymer ($\Phi_{PMMA} = 0,20$) wird eine hohe Bruchdehnung (531 %) in Verbindung mit einer geringen Bruchspannung ($3,6 \text{ N/mm}^2$) gefunden. Mit weiter steigendem PMMA-Anteil kommt es zu einer raschen Abnahme der Bruchdehnung und einer Zunahme der erreichten Bruchspannung. Bei den PMMA-PnBA-PMMA-Blockcopolymeren werden z.B. für die Probe 155 ($\Phi_{PMMA} = 0,33$) im Vergleich zu einem PMMA-PEA-PMMA-Blockcopolymer mit ähnlichem PMMA-Anteil (Probe 140, $\Phi_{PMMA} = 0,27$) geringere Werte für die Bruchdehnung

(323 bzw. 449 %) und die Bruchspannung (7,7 bzw. 10,0 N/mm²) gefunden. Für das PMMA-PnBA_{62,3}-PMMA-Blockcopolymer mit dem höchsten PMMA-Anteil ($\Phi_{PMMA} = 0,76$) wird eine Bruchdehnung von 30 % und eine Bruchspannung von 32,7 N/mm² gefunden. Auch bei dieser Zusammensetzung liegen die erhaltenen Werte unter denen eines vergleichbaren PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren (vgl. Tabelle 3.11).

Für die untersuchten PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren mit einem PnBA-Mittelblock höherer Molmasse ($M_n = 96,8$ kg/mol) wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (Abb. 3.50).

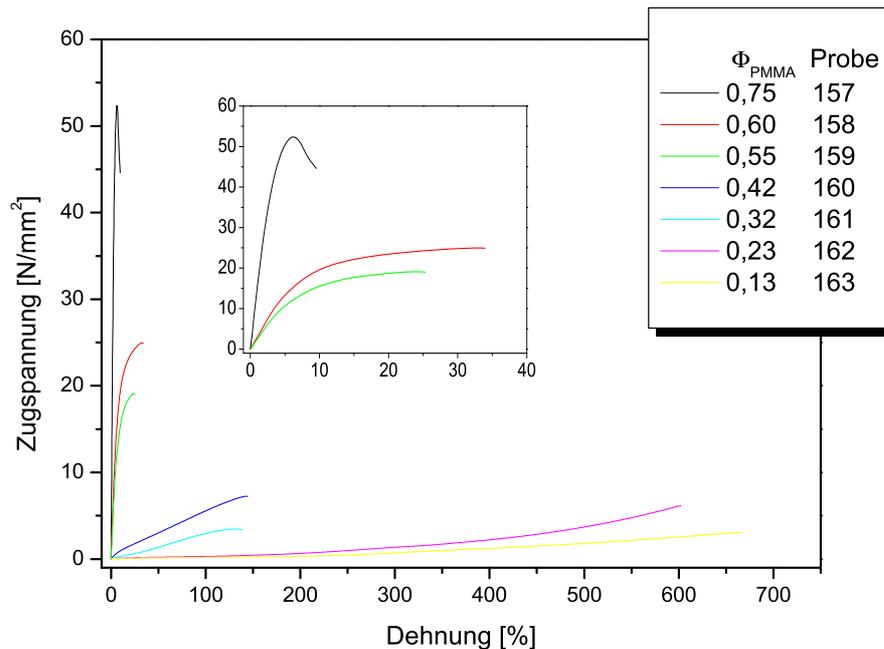


Abbildung 3.50: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der PMMA-PnBA_{96,8}-PMMA-Dreiblockcopolymeren

Erwartungsgemäß liegen die erhaltenen Kennwerte bei vergleichbarer Zusammensetzung aufgrund der größeren Molmasse auch etwas höher. Dies wird besonders bei der Auftragung der ermittelten Werte für das E-Modul bzw. der Bruchdehnung gegen den PMMA-Anteil (Abb. 3.51) deutlich. In dieser Abbildung ist gut zu erkennen, dass das E-Modul im Bereich eines PMMA-Anteils von ungefähr 0,5 bis 0,76 stark ansteigt, während die Bruchdehnung bei niedrigem PMMA-Anteil (0,13 bis 0,5) stark abnimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die Duktilität der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren im wesentlichen auf den PnBA-Innenblock (PnBA-Matrix) und die Steifigkeit auf die PMMA-Außenblöcke (PMMA-Matrix) zurückzuführen ist. Demgegenüber steigt die maximale Zugspannung über den gesamten Zusammensetzungsbereich kontinuierlich mit zunehmendem PMMA-Anteil im Blockcopolymer an (Abb. 3.52). Die erreichten Werte liegen jedoch (mit Ausnahme von Probe 157) im Gegensatz zu den PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren deutlich unterhalb

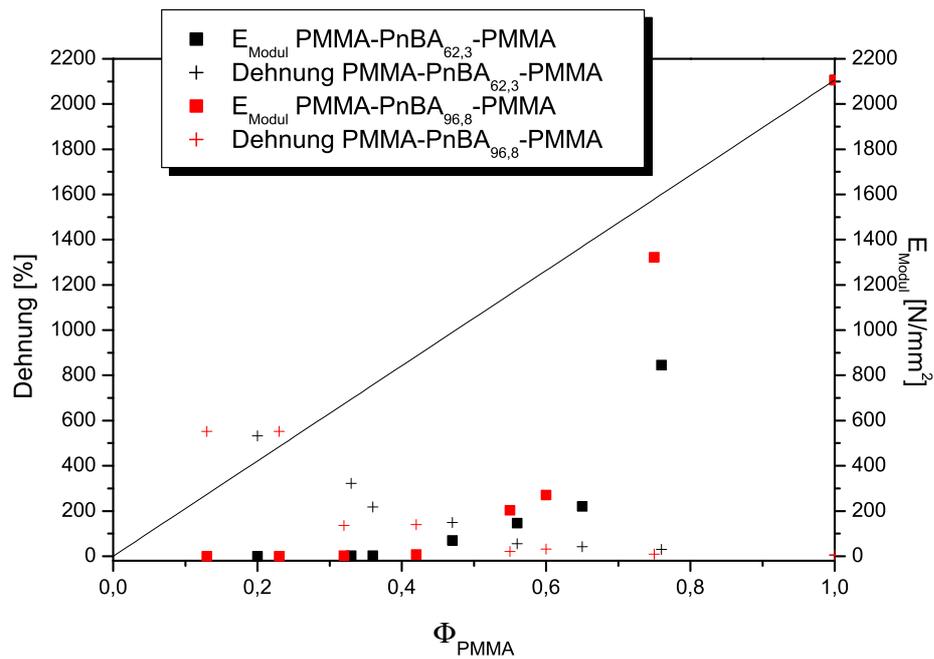


Abbildung 3.51: Bruchdehnung und E_{Modul} der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

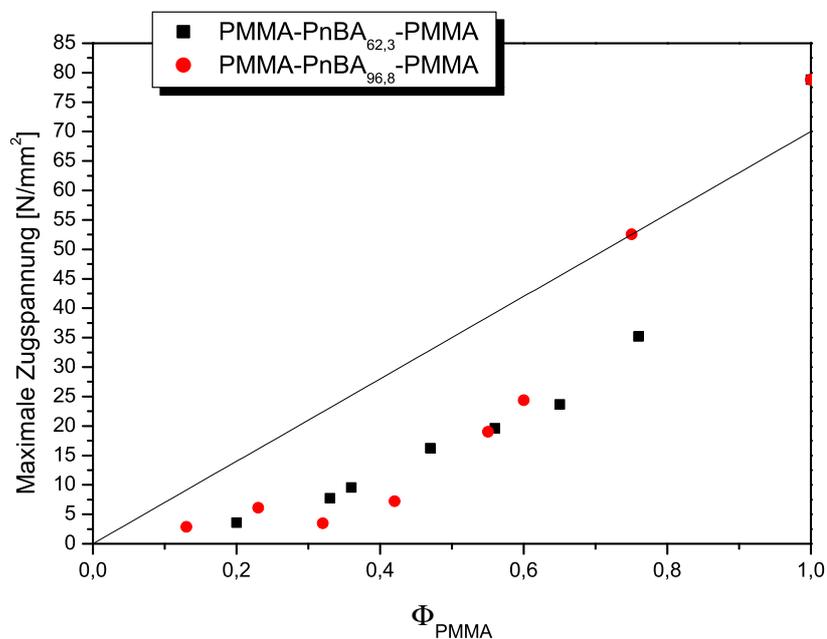


Abbildung 3.52: Maximale Zugspannung der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

der additiven Verbindungslinie. Insgesamt werden für die PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymere ähnliche Ergebnisse wie für die PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymere festgestellt. Allerdings sind die gefundenen Werte geringer als für die PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymere. Grund hierfür ist vermutlich die deutlich höhere Verschlaufungsmolmasse des Poly(butylacrylat)blocks (Abschnitt 3.4). Die Ergebnisse der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymere

Probe	M_n ^{a)}	Φ	E_{modul}		σ_{max}		σ_{Bruch}		ε_{Bruch}	
	kg/mol		PMMA	N/mm ²		N/mm ²		N/mm ²		%
	PMMA-PnBA-PMMA		±		±		±		±	
156	8,6-62,3-8,6	0,20	0	0	3,6	0,2	3,6	0,2	531	20
155	17,1-62,3-17,1	0,33	2	0	7,7	0,6	7,7	0,6	323	16
154	19,7-62,3-19,7	0,36	3	0	9,6	0,1	9,6	0,1	218	2
153	31,6-62,3-31,6	0,47	70	1	16,2	0,3	16,2	0,3	149	4
152	44,3-62,3-44,3	0,56	147	3	19,6	0,2	19,5	0,2	56	4
151	64,7-62,3-64,7	0,65	220	10	23,7	0,7	23,5	0,6	42	4
150	112,0-62,3-112,0	0,76	845	17	35,2	0,3	32,7	0,9	30	6
163	8,3-96,8-8,3	0,13	0	0	2,9	0,2	2,9	0,2	552	30
162	16,1-96,8-16,1	0,23	0	0	6,1	0,2	6,1	0,2	552	7
161	25,0-96,8-25,0	0,32	2	0	3,5	0,1	3,4	0,1	136	7
160	39,9-96,8-39,9	0,42	8	0	7,3	0,1	7,2	0,1	139	3
159	66,4-96,8-66,4	0,55	203	9	19,0	1,1	18,9	1,1	21	3
158	82,8-96,8-82,8	0,60	271	14	24,4	0,7	24,3	0,7	31	4
157	161,4-96,8-161,4	0,75	1323	29	52,6	0,2	45,4	3,0	9	1
7N ^{b)}		1,00	2106	39	78,8	3,6	78,8	3,6	5	0

^{a)} SEC-LS

^{b)} Vergleichswerte einer Plexiglas® Formmasse 7N $M_n = 50$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,84$
 ± = Standardabweichung

3.4.3 [PEA-PMMA]₆

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden die [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren durch die Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven untersucht. Die hierfür benötigten Probekörper wurden durch Ausstanzen aus Polymerfilmen erhalten. Die Präparation der Filme erfolgte entsprechend zur Vorgehensweise der PMMA/PEA-Drei- und Sternblockcopolymeren (thermischen Charakterisierung - Abschnitt 3.1.2 und 3.2.3).

In Abbildung 3.53 sind die Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der [PEA_{34,1}-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren zusammengestellt. Der Verlauf gleicht dem der PMMA-PEA-PMMA -Dreiblockcopolymeren.

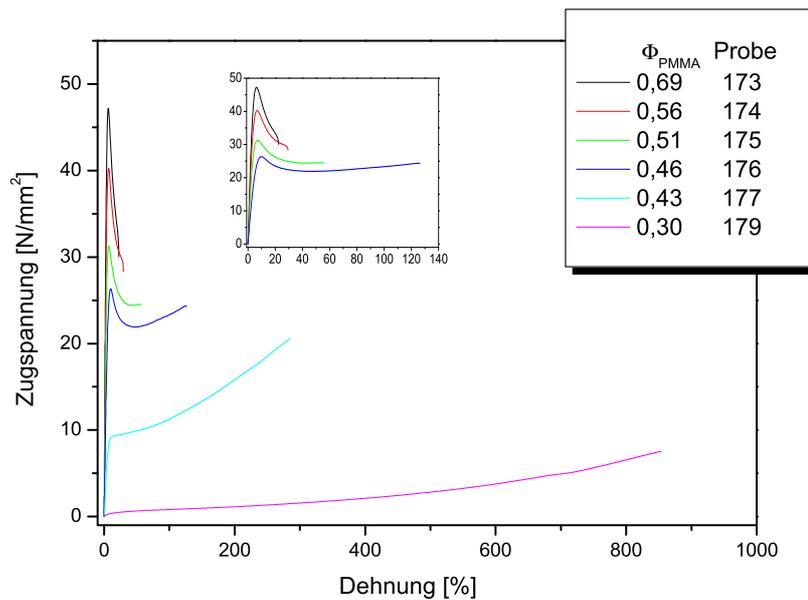


Abbildung 3.53: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der [PEA_{34,1}-PMMA]₆ Sternblockcopolymeren

Bei einem niedrigen PMMA-Anteil ($\Phi_{PMMA} = 0,30$) weisen die Sternblockcopolymeren eine hohe Dehnbarkeit (823 %) bei verschwindend kleinem E-Modul (2 N/mm^2) und niedriger Bruchspannung ($7,3 \text{ N/mm}^2$) auf. Mit weiter steigendem PMMA-Anteil (0,43) kommt es zu einer starken Verringerung der Bruchdehnung (283 %) bei ansteigender Bruchspannung ($20,6 \text{ N/mm}^2$). Oberhalb eines PMMA-Anteils von 0,5 kann das Werkstoffverhalten der [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren als steif-fest beschrieben werden. Die Bruchspannung steigt von $30,3$ auf $47,2 \text{ N/mm}^2$ an. Gleichzeitig nimmt die Bruchdehnung von 46 auf 22 % ab. Gegenüber den PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren (siehe Tabelle 3.11 Abschnitt 3.4.1) mit vergleichbarer Zusammensetzung (Probe 174/Stern bzw. Probe 138/Dreiblockcopolymer) werden höhere Werte für das E-Modul (976 bzw. 538 %) und die Bruchspannung ($30,1$ bzw. $25,9 \text{ N/mm}^2$) gefunden. Dieser Effekt wird vermutlich durch die höhere Molmasse des PEA-Innenblockes und das damit verbundene verbesserte Phasenseparationsverhalten hervorgerufen.

Für die [PEA-PMMA]₆-Blockcopolymeren mit einem PEA-Innenblock höherer Molmasse wurden

vergleichbare Ergebnisse in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gefunden (Abb. 3.54). Ein signifikanter Einfluss der höheren Molmasse des PEA-Innenblockes konnte hier nicht beobachtet werden.

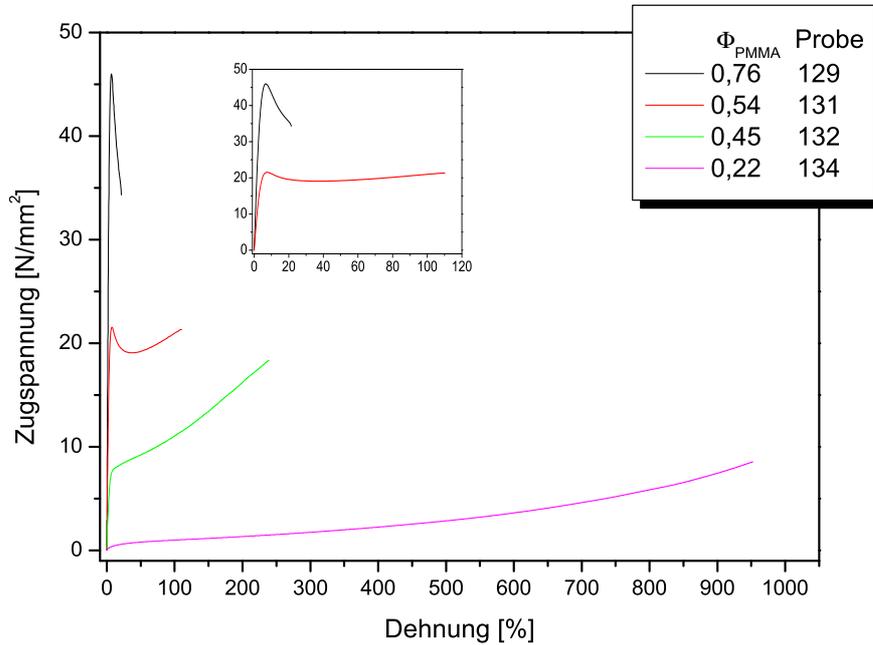


Abbildung 3.54: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der $[PEA_{59,8}-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymeren

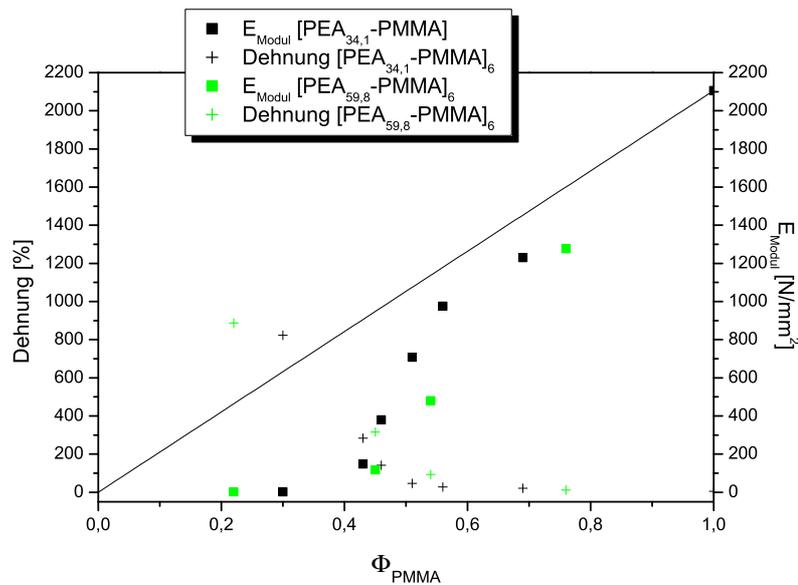


Abbildung 3.55: Bruchdehnung und E_{Modul} der $[PEA-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

In Abb. 3.55 verdeutlicht die Auftragung der ermittelten Werte des E-Moduls und der Bruchdehnung aller [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren noch einmal den Einfluss der Zusammensetzung auf das Werkstoffverhalten. Bei einem PMMA-Anteil < 0,5 überwiegt der Einfluss der Acrylatmatrix und es werden hohe Bruchdehnungen bei geringem E-Modul beobachtet. Die Blockcopolymeren können ihrem Werkstoffverhalten nach als weich-elastisch bis weich-duktil bezeichnet werden. Mit steigendem PMMA-Anteil wird eine starke Abnahme der Dehnbarkeit bei nur leichtem Anstieg des E-Moduls beobachtet. Bei einem PMMA-Anteil > 0,5 kommt es zur Ausbildung einer PMMA-Matrix und es wird ein deutlicher Anstieg des E-Moduls bei Bruchdehnungen < 100 % festgestellt. Die [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren zeigen in diesem Zusammensetzungsbereich ein vorteilhaftes steif-festes Werkstoffverhalten im Vergleich zu der technisch eingesetzten hochsteifen aber spröden PMMA-Plexiglas® Formmasse 7N. Mit einem E-Modul von ~ 1200 N/mm² wird eine Steifigkeit im Bereich technischer Polymerwerkstoffe erreicht. Im Vergleich zu den PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren kann bis auf wenige Ausnahmen keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften festgestellt werden. Somit zeigen die betrachteten Werkstoffkennwerte keine wesentliche Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad.

Eine Zusammenfassung der mechanischen Charakterisierung der [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren ist in Tabelle 3.13 zu finden.

Tabelle 3.13: Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)} kg/mol	Φ PMMA	E_{modul} N/mm ²		σ_{max} N/mm ²		σ_{Bruch} N/mm ²		ε_{Bruch} %	
	[PEA – PMMA] ₆		±		±		±		±	
179	[34,1-15,6] ₆	0,30	2	0	7,3	0,7	7,3	0,7	823	19
177	[34,1-26,8] ₆	0,43	148	3	20,6	1,5	20,6	1,5	283	28
176	[34,1-30,5] ₆	0,46	380	16	22,9	0,9	22,0	1,3	141	27
175	[34,1-37,7] ₆	0,51	708	30	30,3	0,6	23,4	0,5	46	16
174	[34,1-45,0] ₆	0,56	976	15	39,5	1,0	30,1	3,0	27	4
173	[34,1-80,1] ₆	0,69	1230	38	47,2	1,2	30,5	3,7	22	6
134	[59,8-17,9] ₆	0,22	2	2	7,6	0,8	7,6	0,8	887	32
132	[59,8-51,4] ₆	0,45	117	5	18,2	0,5	18,2	0,5	316	17
131	[59,8-73,4] ₆	0,54	481	15	21,2	0,3	20,3	0,7	94	14
129	[59,8-199,0] ₆	0,76	1277	10	49,7	0,3	39,8	1,4	12	1
7N ^{b)}		1,00	2106	39	78,8	3,6	78,8	3,6	5	0

^{a)} SEC-LS

^{b)} Vergleichswerte einer Plexiglas® Formmasse 7N $M_n = 50$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,84$
± = Standardabweichung

3.4.4 [PnBA-PMMA]₆

Die [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren wurden ebenfalls durch die Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven charakterisiert. Die Probenvorbereitung und -präparation entsprach dem Vorgehen für die [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren. Gegenüber den [PEA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren kann aufgrund der größeren chemischen Unverträglichkeit von PMMA und PnBA ein deutlich verbessertes Phasenseparationsverhalten erwartet werden (Abschnitt 3.10 „Thermische Eigenschaften von [PnBA-PMMA]₆“).

Die in Abbildung 3.56 dargestellte Zusammenstellung von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der [PnBA_{27,9}-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren verdeutlicht den typischen Einfluss des Acrylatanteils auf den Verlauf der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven.

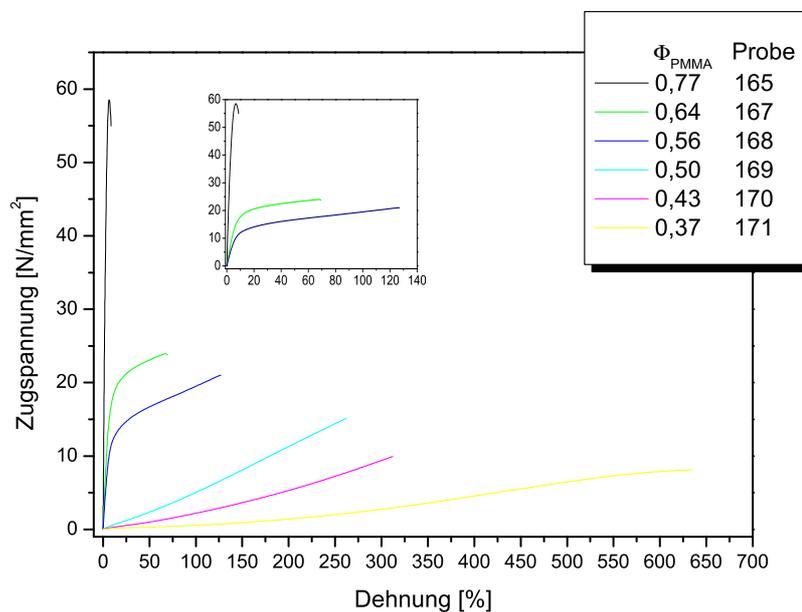


Abbildung 3.56: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der [PnBA_{27,9}-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren

Für einen PMMA-Anteil $< 0,4$ (Probe 171, $\Phi_{PMMA} = 0,37$) wird eine hohe Dehnbarkeit (581 %) bei geringer Bruchspannung ($8,0 \text{ N/mm}^2$) und verschwindend kleinem E-Modul beobachtet. Mit zunehmendem PMMA-Anteil (Probe 168, $\Phi_{PMMA} = 0,56$) kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Bruchspannung ($21,2 \text{ N/mm}^2$) bei starker Abnahme der Bruchdehnung (125 %). Für das Blockcopolymer mit dem höchsten PMMA-Anteil (Probe 165, Serie [PnBA_{27,9}-PMMA]₆) werden Werte ähnlich der technisch eingesetzten PMMA-Formmasse erreicht ($E_{Mod} = 1474 \text{ N/mm}^2$, $\varepsilon_{Bruch} = 8$ %). Ein Vergleich von [PnBA-PMMA]₆ (Probe 168) und [PEA-PMMA]₆ (Probe 174) bei gleichem PMMA-Anteil von $\Phi_{PMMA} = 0,56$ zeigt, dass die Sternblockcopolymeren mit einem PEA-Innenblock über eine deutlich höhere Steifigkeit ($E_{Mod} = 168/976 \text{ N/mm}^2$) und Festigkeit ($\sigma_{max} = 21,2/39,5 \text{ N/mm}^2$) verfügen. Grund hierfür ist das in Abschnitt 3.4 diskutierte ungünstigere Verhältnis der

Verschlaufungsmolmasse zur Gesamtmolmasse. Daher kommt es trotz der besseren Phasenseparation der Sternblockcopolymeren mit einem PnBA-Mittelblock zu ungünstigeren Materialeigenschaften. Im Vergleich zu dem strukturell verschiedenen PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymer gleicher Zusammensetzung (Probe 152, $\Phi_{PMMA} = 0,56$) wurden jedoch nur leicht verbesserte Werte für die Steifigkeit ($E_{Mod} = 147 \text{ N/mm}^2$) und Festigkeit ($\sigma_{max} = 19,6 \text{ N/mm}^2$) gefunden. Ebenso wie bei den PEA-Sternblockcopolymeren ist dies vermutlich vor allem auf die höhere Molmasse des Mittelblockes zurückzuführen.

Für die $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren mit einem PnBA-Mittelblock höherer Molmasse ($M_n = 285,7 \text{ kg/mol}$) werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vergleichbare Ergebnisse und ein entsprechender Verlauf der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven erhalten (Abb. 3.57). Es kann kein deutlicher Einfluss der höheren Molmasse auf die mechanischen Eigenschaften beobachtet werden.

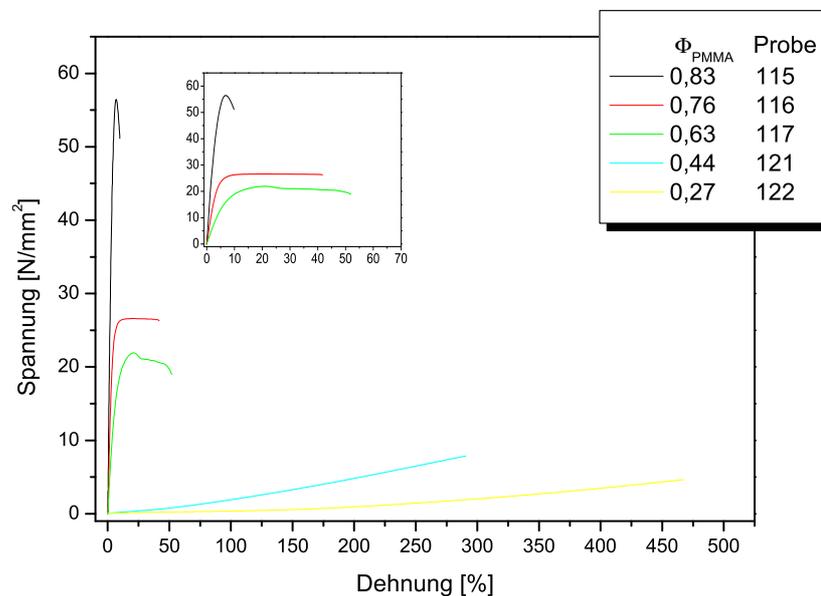


Abbildung 3.57: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren

In Abbildung 3.58 sind E-Modul und Bruchdehnung der PnBA-Sternblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil dargestellt. Es wird deutlich, dass die betrachteten mechanischen Eigenschaften stark von der Zusammensetzung abhängig sind. Bei einem PMMA-Anteil von unter 50 % überwiegt der Einfluss des PnBA-Innenblockes und es wird eine hohe Bruchdehnung (600 bis 200 %) bei einem verschwindend geringen E-Modul ($1\text{-}6 \text{ N/mm}^2$) beobachtet. Bei einem PMMA-Anteil von über 50 % kommt es zu einem starken Anstieg des E-Moduls ($200\text{-}1500 \text{ N/mm}^2$) bei abnehmender Dehnbarkeit des Materials (100-8 %). Die $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Blockcopolymeren zeigen erst ab einem PMMA-Anteil von 0,76 ein technisch anwendbares steif-festes Werkstoffverhalten. In Tabelle 3.14 sind die mechanischen Eigenschaften der $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Blockcopolymeren zusammengefasst.

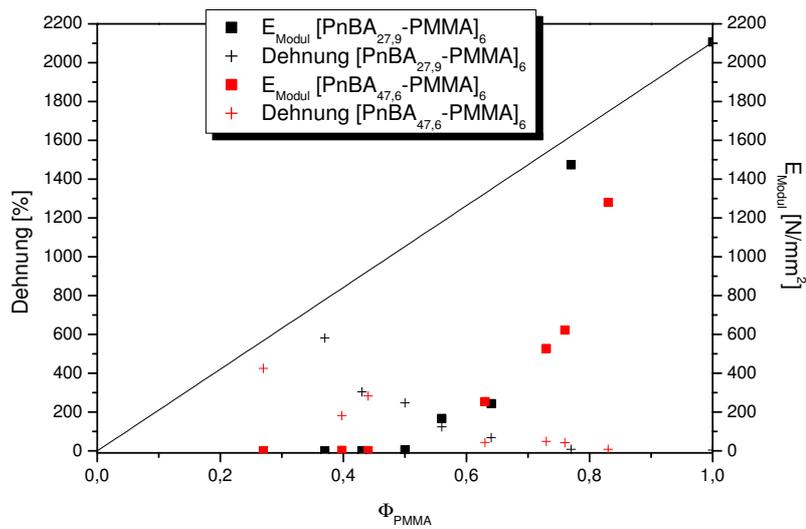


Abbildung 3.58: Bruchdehnung und E_{Modul} der $[PnBA-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

Tabelle 3.14: Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der $[PnBA-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymeren

Probe	M_n ^{a)}	Φ PMMA	E_{modul}		σ_{max}		σ_{Bruch}		ε_{Bruch}	
	kg/mol		N/mm ²		N/mm ²		N/mm ²		%	
[PnBA-PMMA] ₆			±		±		±		±	
171	[27,9-18,3] ₆	0,37	1	0	8,0	0,3	8,0	0,3	581	17
170	[27,9-23,8] ₆	0,43	2	0	9,9	0,5	9,9	0,5	304	6
169	[27,9-31,3] ₆	0,50	6	0	14,9	1,3	14,9	1,3	247	18
168	[27,9-39,7] ₆	0,56	168	7	21,2	1,1	21,2	1,1	125	9
167	[27,9-56,2] ₆	0,64	244	8	22,9	0,7	22,8	0,6	68	6
165	[27,9-107,6] ₆	0,77	1474	21	58,9	0,5	54,9	3,1	8	2
122	[47,6-19,8] ₆	0,27	1	0	4,7	1,3	4,2	0,7	426	32
121	[47,6-41,8] ₆	0,44	2	0	7,7	0,5	7,7	0,5	283	12
117	[47,6-90,2] ₆	0,63	254	1	23,5	0,5	23,2	0,3	44	10
116	[47,6-169,1] ₆	0,76	623	23	29,7	2,0	29,3	2,2	43	6
115	[47,6-260,8] ₆	0,83	1281	68	54,8	2,2	52,5	2,0	8	2
7N ^b		1,00	2106	39	78,8	3,6	78,8	3,6	5	0

^{a)} SEC-LS

^{b)} Vergleichswerte einer Plexiglas® Formmasse 7N $M_n = 50$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,84$

± = Standardabweichung

3.4.5 Zusammenfassung und Diskussion der mechanischen Eigenschaften der Drei- und Sternblockcopolymeren

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit bestand darin, den Zusammenhang zwischen der Struktur der synthetisierten PEA/PMMA bzw. PnBA/PMMA Stern- und Dreiblockcopolymeren und deren mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, um die daraus gewonnenen Erkenntnisse zur Entwicklung neuer Polymerwerkstoffe einsetzen zu können. In den Abbildungen 3.59 und 3.60 sind die experimentell bestimmten Werte des E-Moduls bzw. der maximalen Zugspannung in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil für alle untersuchten Blockcopolymeren zusammengefasst. Der Übersichtlichkeit halber sind Blockcopolymeren gleicher Struktur und Zusammensetzung farblich gleich gekennzeichnet.

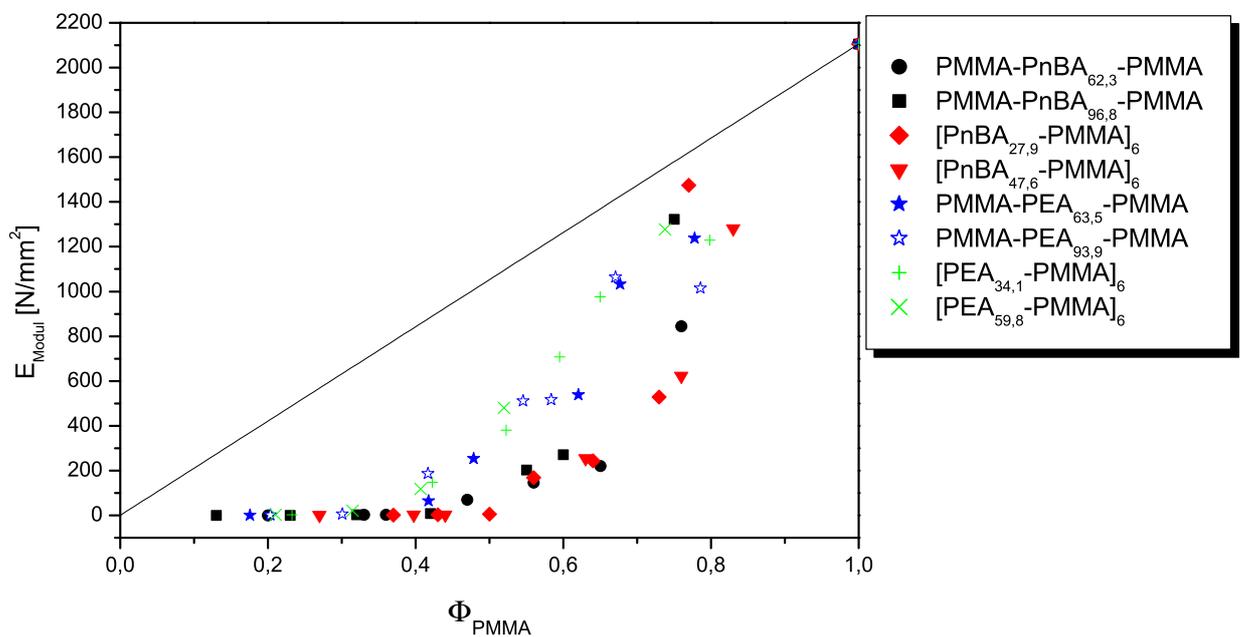


Abbildung 3.59: Vergleich des E-Moduls aller untersuchten Blockcopolymeren in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

In Abbildung 3.59 ist zu erkennen, dass alle Blockcopolymeren bis zu einem PMMA-Anteil von 0,4 nahezu keinen Anstieg des E-Moduls also der Steifigkeit zeigen. Für die Blockcopolymeren mit einem PEA-Innenblock kann ab einem PMMA-Anteil von 0,4 ein gleichmäßiger fast linearer Anstieg des E-Moduls festgestellt werden. Im Gegensatz dazu wird für die Blockcopolymeren mit einem PnBA-Innenblock erst ab einem Φ_{PMMA} von 0,5 ein Anstieg des E-Moduls beobachtet, der danach annähernd exponentiell verläuft. Ein wesentlicher Einfluss der Struktur auf das E-Modul ist nicht feststellbar. Dieses Verhalten wurde nicht unbedingt erwartet. So konnte das Auftreten von Mikrophasenseparation und die Ausbildung der für Blockcopolymeren typischen Morphologien in einem breiten Zusammensetzungsbereich durch die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften und für einige Proben auch durch die AFM-Mikroskopie nachgewiesen werden. Dennoch konnten keine

synergistischen Effekte hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften beobachtet werden. Aus Abb. 3.60 wird deutlich, dass die hier betrachtete maximale Zugspannung, die ein Maß für die Festigkeit des Polymers darstellt, im gesamten Zusammensetzungsbereich Werte unterhalb der additiven Verbindungslinie zeigt.

Der Grund hierfür ist einerseits das Verhältnis von Glasübergangstemperatur (Poly(alkylacrylat)-Innenblock) zur Raumtemperatur (=Messtemperatur) und andererseits das Verhältnis von Verschlaufungsmolmasse (M_e) zur Molmasse des Poly(alkylacrylat)-Innenblockes. So liegt die Glasübergangstemperatur des PEA-Innenblockes mit -16 bis -18 °C ca. 40 K und die des PnBA-Innenblockes mit -46 bis -48 °C ungefähr 70 K unterhalb der Raumtemperatur.

Für amorphe Polymerwerkstoffe ist bekannt, dass es bei Überschreiten der T_g zu einer starken Verringerung des E-Moduls kommt. Oberhalb der T_g bleibt das E-Modul in einem größeren Temperaturbereich konstant. Das Werkstoffverhalten in diesem Bereich wird von den Verhakungen und Verschlaufungen der Polymerketten bestimmt und kann als gummielastisch beschrieben werden. Die Größe des Temperaturbereiches in dem solch ein Verhalten gefunden werden kann, wird aus dem Verhältnis von kritischer Molmasse (M_{kr}) zur Molmasse des Polymers bestimmt. M_{kr} lässt sich aus der Verschlaufungsmolmasse abschätzen (Gl. 3.5).

$$M_{kr} \approx 2 \cdot M_e \tag{3.5}$$

Bei unzureichender Anzahl von Verschlaufungen fällt das Modul stark ab und das Werkstoffverhalten entspricht dem einer hochviskosen Flüssigkeit. Die gefundenen mechanischen Eigenschaften

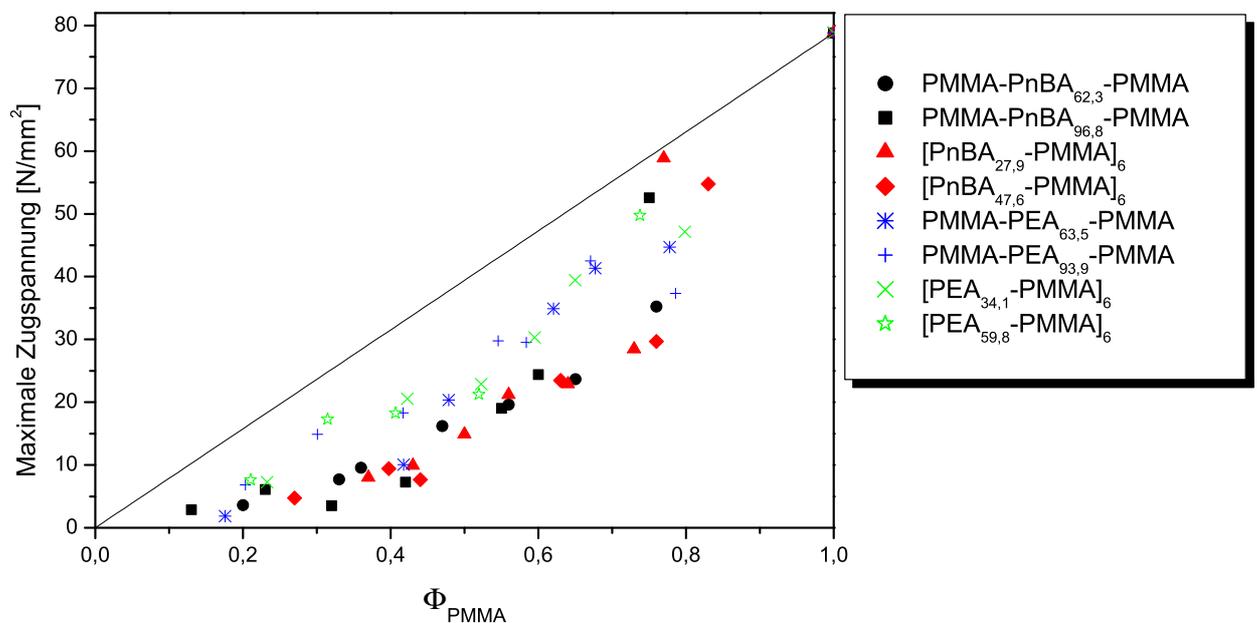


Abbildung 3.60: Vergleich der erreichten maximalen Zugspannung in Abhängigkeit vom PMMA-Anteil

der PMMA/Poly(alkylacrylat)-Blockcopolymeren werden somit von der ungünstigen Kombination von niedriger Glasübergangstemperatur und hoher Verschlaufungsmolmasse hervorgerufen. So kann insbesondere die Abhängigkeit des E-Moduls vom PMMA-Anteil der PnBA/PMMA-Blockcopolymeren verstanden werden, da die Molmasse des PnBA-Innenblocks unter bzw. im Bereich der M_{kr} von 56 kg/mol ($M_e \approx 28$ kg/mol) liegt. Der exponentielle Anstieg des E-Moduls ab 0,5 kann damit erklärt werden, dass die Steifigkeit des Werkstoffes einzig von der Hartphase (PMMA) verursacht wird. Da aber bis zum Wechsel der Matrix im Bereich von $\Phi_{PMMA} = 0,4 - 0,6$ die Matrix als viskos angesehen werden muss, kann die Ausbildung von Morphologien, wie z.B. PMMA-Domänen wenig bewirken, da diese leicht verschoben werden können.

Aus dem ungünstigen Verhältnis von T_g zu M_{kr} kann auch das nicht vorteilhafte Werkstoffverhalten gegenüber dem *klassischen* TPE-Werkstoff SBS erklärt werden. Die relativ hohe Dichte ($M_e = 1,7$ kg/mol) an Verschlaufungen beeinflusst nicht nur das E-Modul, sondern auch die Bruchspannung gerade bei niedrigen Hartphasenanteilen. So beträgt z.B. die Bruchdehnung 34,5 N/mm² bei 600 % Dehnung für ein SBS mit 25 % Gehalt Hartphase (PS) [166]. Aus dem ungünstigen Verhältnis von T_g und dem hohen Wert der kritischen Molmasse muss außerdem der Schluss gezogen werden, dass eine Verwendung von Dreiblockcopolymeren auf der Basis von Acrylaten nicht sinnvoll ist, da durch den Einsatz des kürzerkettigen Poly(methylacrylat) zwar die Dichte an Verschlaufungen erhöht werden kann, dies aber eine unerwünschte Erhöhung der T_g (PMA $T_g = 22^\circ\text{C}$ [119]) mit sich bringt. Eine weitere Erhöhung der Molmasse erscheint nicht sinnvoll, da einerseits im beobachteten Bereich kein signifikanter Einfluss erkennbar war und andererseits Dreiblockcopolymeren mit Molmassen im Bereich hochmolekularer technischer Polymere von 60 bis 400 kg/mol untersucht wurden. Ein weitere Erhöhung der Molmasse über diesen Bereich hinaus führt zu einer schlechteren Verarbeitbarkeit (z.B. Spritzguss) des Polymeren.

3.5 Modifikation einer PMMA-Formmasse mit Blockcopolymeren

Industriell hergestellte Polymere werden heutzutage vor ihrem Einsatz als Polymerwerkstoffe häufig durch Zusatz von Additiven oder anderen Polymeren modifiziert. Dadurch können die polymeren Werkstoffe durch eine gezielte Eigenschaftsverbesserung an ihre Einsatzgebiete angepasst werden. Die Herstellung und Anwendung von Polymerblends stellt dabei die flexibelste und oft auch ökonomisch günstigste Variante dar.

Beim Einsatz von Additiven wird durch das Einbringen geringer Anteile (Konzentration im ppm-Bereich) eine Stabilisierung der Polymerwerkstoffe gegen Alterung durch Sauerstoff und UV-Licht, aber auch die Verbesserung von elektrostatischen Eigenschaften oder eine Verringerung der Brennbarkeit erreicht. Bei dem Einsatz von Polymerblends ist meist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften das Ziel. Beispiele hierfür sind z.B. die Erhöhung der Schlagzähigkeit insbesondere bei tiefen Temperaturen, aber auch der Wärmestandfestigkeit für Einsatzgebiete oberhalb 100 °C. Für Polymerwerkstoffe ist die Erhöhung der Schlagzähigkeit in aller Regel mit einem Verlust an Steifigkeit verbunden. Aus Abbildung 3.61 ist ersichtlich, dass durch den Einsatz von Blockcopolymeren auf diesem Gebiet Fortschritte erzielt werden konnten [169].

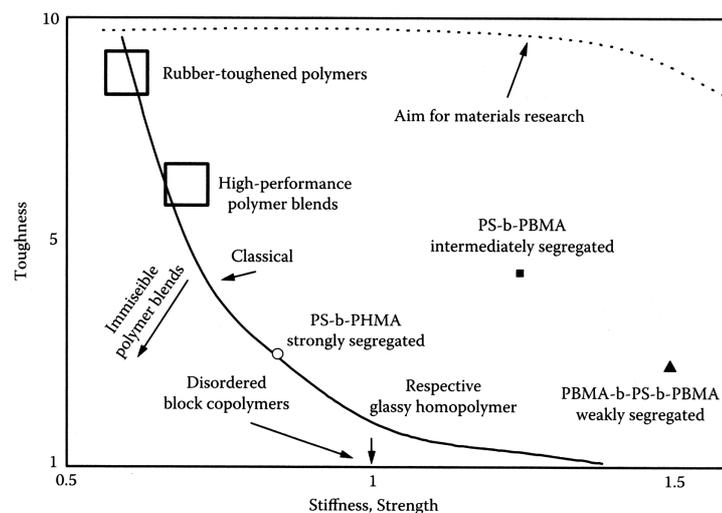


Abbildung 3.61: Zusammenhang zwischen Steifigkeit und Zähigkeit [168]

Binäre Polymermischungen liegen aufgrund des für Polymere sehr geringen entropischen Beitrags zur freien Mischungsenthalpie (siehe Abschnitt 2.3) zumeist als heterophasige Systeme vor. Neben der vollständigen Grobmischung kann dabei das Auftreten von Phasen im Bereich von 20-100 nm (Nanophasen) oder 0,1 - 1 μm (Mikrophasen) beobachtet werden. Letztgenannte werden durch intensives mechanisches Vermischen der Polymere in der Schmelze mittels eines Doppelschnecken-Extruders und anschließende rasche Abkühlung erhalten. Solche Mikrophasen sind aus einer Matrix und einer fein verteilten Phase aufgebaut. Dabei kann die dispergierte Phase als Tröpfchen, laminar, fibrillar, co-kontinuierlich aber auch als Zweifach-Emulsion (Tröpfchen im Tröpfchen) vorliegen.

Nanophasen entstehen in der Regel durch die in Abschnitt 2.3 diskutierte Selbstorganisation von Blockcopolymeren. Durch sie kann ein besseres Verhältnis von Steifigkeit zu Zähigkeit aber auch eine Verbesserung von optischen und elektrischen Eigenschaften erreicht werden. Morphologie und Eigenschaften von binären Polymerblends, bestehend aus einem Homopolymer und einem Blockcopolymer sind schon seit längerem von großem Interesse. Das Verhalten von Zwei- und Dreiblockcopolymeren (AB/ABA) wurde besonders intensiv von Hashimoto et al. untersucht [170–173]. Dabei wurde für Polymerblends PS/PS-*b*-PB bzw. PS/PS-*b*-PI die Ausbildung von sphärischen und wurmförmigen Mizellen, Vesikeln sowie lamellaren, zylindrischen und hexagonalen Morphologien festgestellt [174, 175]. Einen wesentlichen Einfluss auf die sich ausbildende Morphologie hat neben der Konzentration des Blockcopolymeren im Polymerblend das Verhältnis der Molmassen des Homopolymers zum entsprechenden gleichartigen Block des Blockcopolymeren. Für Polymerblends der Zusammensetzung PS/PS-*b*-PB konnte der folgende Zusammenhang festgestellt werden:

1. M_n h(omopolymer)-PS < b(lockcopolymer)-PS

Die h-PS Makromoleküle verteilen sich fast gleichmäßig zwischen den b-PS Ketten. Es kommt zu einer Vergrößerung der Oberfläche für die PS-Ketten und einer Abnahme der Dichte der PS-Domäne. Es wird eine vertikale Aufweitung der PS-Domäne und eine horizontale Verkleinerung der PB-Domäne beobachtet. Dieses Verhalten wird als „wet-brush“ bezeichnet.

2. M_n h-PS \approx b-PS

Die h-PS Makromoleküle werden in die PS-Domäne aufgenommen, konzentrieren sich aber in der Mitte der Domäne. Es kommt zu einer horizontalen Aufweitung der PS-Domäne. Für die PB-Domäne wird keine Veränderung beobachtet. Dieses Verhalten wird als „dry-brush“ bezeichnet.

3. M_n h-PS > b-PS

Es kommt zum gleichzeitigen Auftreten von makroskopischer und mikroskopischer Phasenseparation. Dabei verteilt sich das h-PS entweder als Tröpfchen in der als Mikrophase separierten Blockcopolymermatrix oder es werden Domänen mikrophasenseparierter Blockcopolymeren in einer h-PS Matrix gefunden.

Für die in dieser Arbeit untersuchte Modifizierung einer PMMA-Formmasse mittels Blockcopolymeren auf der Basis von Acrylat/PMMA stand aufgrund des Eigenschaftsspektrums und Einsatzgebietes von PMMA die Verbesserung der Schlagzähigkeit unter Erhalt der Transparenz im Vordergrund [1]. Bisher eingesetzte Modifikatoren sind die sogenannten Kern-Schale-Partikel KSP (Core-Shell-Particles), die auch zur Erhöhung der Zähigkeit bei SAN oder PVC [180] eingesetzt werden können. Solche KSP werden durch eine mehrstufige Emulsionspolymerisation gewonnen [179] und besitzen einen Kern aus vernetztem PMMA mit einem Durchmesser von 200 nm. Dieser Kern wird von einer 50 nm dicken Schale aus vernetztem PnBA ummantelt, welches zum Angleichen an den Brechungsindex des PMMA mit einer genau abgestimmten Menge Styren copolymerisiert wurde.

Zur besseren Anbindung an die Matrix ist eine weitere dünne Schale aus PMMA aufgepfropft. Die so erhaltenen Modifikatorteilchen besitzen einen Durchmesser von 330 nm und beeinflussen somit die Transparenz des Materials nicht.

Die mechanische Charakterisierung der Polymermischungen erfolgte zunächst durch die Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Kurven als quasistatischen Prüfverfahren, welches in Abschnitt 3.4 bereits diskutiert wurde. Aus den Kurven konnte das E-Modul, die maximale Zugspannung und die Bruchdehnung bestimmt werden. Zur Ermittlung der bruchmechanischen Kennwerte wurde der instrumentierte Kerbschlag-Biege-Versuch (IKBV) [184] eingesetzt. Im Gegensatz zur Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy, wird hier eine Erweiterung der Messanordnung (Abb. 3.62) um ein photo-optisches Messsystem für die Aufzeichnung der Durchbiegung des Probekörpers sowie einen Halbleiterdehnmessstreifen als Kraft-Sensor vorgenommen.

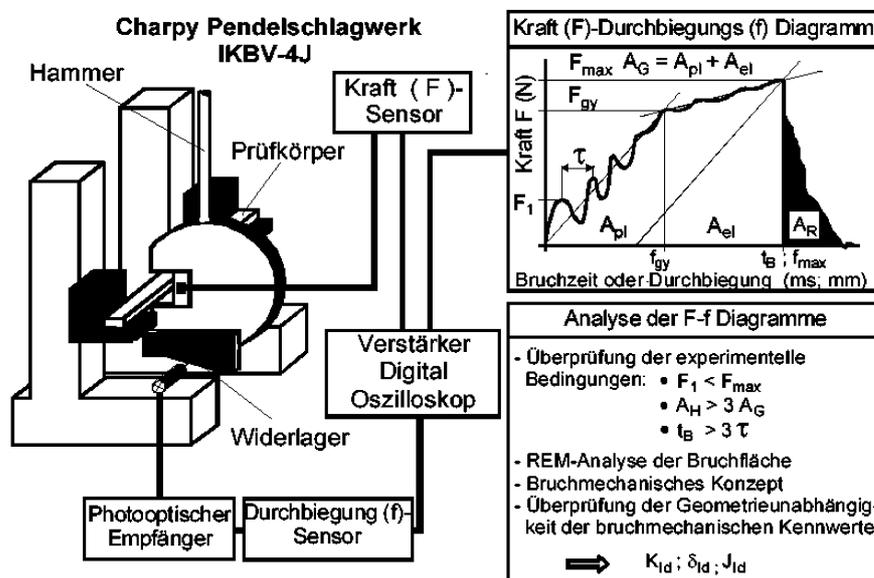


Abbildung 3.62: IKBV [185]

Mit Hilfe dieser Erweiterung gelingt die Aufnahme eines Kraft(F)-Zeit(t)-, Kraft(F)-Durchbiegungs(f)- sowie eines Energie(E)-Zeit(t)-Diagrammes. Kraft-Durchbiegungsdiagramme unterscheidet man nach ihrer Kurvenform in drei Typen (Abb. 3.63) [182, 183]:

- Typ I linear-elastisches Werkstoffverhalten bis zum Kraftmaximum/instabile Rissausbreitung
- Typ II elastisch-plastisches Werkstoffverhalten bis zum Kraftmaximum/instabile Rissausbreitung
- Typ III elastisch-plastisches Werkstoffverhalten bis zum Kraftmaximum/ stabile Rissausbreitung

Die Diagrammtypen I und II sind durch einen steilen Abfall der Kraft nach Erreichen des Kraftmaximums gekennzeichnet. Die Fläche unter der Kurve im Kraft-Durchbiegungs-Diagramm repräsentiert

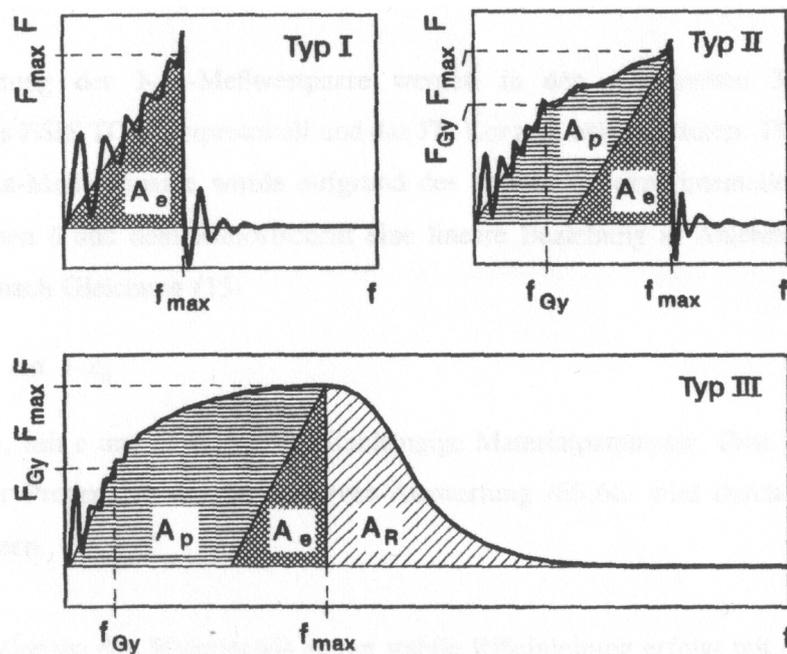


Abbildung 3.63: Verschiedene Typen von Kraft-Durchbiegungs-Diagrammen

die Verformungsarbeit. Diese besteht im Fall von Typ I aus einem rein linear-elastischen Anteil A_e . Typ II setzt sie sich aus einem plastischen Anteil A_p und einem linear-elastischen Anteil zusammen. Für Diagrammtyp III ergibt sich zusätzlich ein Energieanteil nach Erreichen des Kraftmaximums A_R , der als Widerstand gegen die Rissausbreitung verstanden werden kann. Die Verformungsarbeit A_g setzt sich also entsprechend 3.6 zusammen:

$$A_g = A_e + A_p + A_R \quad (3.6)$$

Aus dem F-f Diagramm können F_{max} , F_{gy} , f_{max} und f_{gy} entnommen und zur Berechnung der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte δ_{ld} (kritische Rissöffnung), K_{ld} (Spannungsintensitätsfaktor) sowie J_{Id} (J-Integral = Widerstand gegen instabile Risseinleitung, Geometrie unabhängig) herangezogen werden. Dabei erfolgt die Berechnung von K_{ld} und δ_{ld} nach den Konzepten der linear-elastischen Bruchmechanik, während J_{Id} nach dem J-Integral-Konzept der Fließbruchmechanik berechnet wird. J_{Id} ist ein Werkstoffkennwert, der vom linear-elastischen Bruchverhalten bis zum stabilen Risswachstum Gültigkeit besitzt und geeignet ist, um das Zähigkeitsverhalten vom Spröbruch bis zum Bruch mit plastischer Deformation zu beschreiben. Er ist somit für die Untersuchung von schlagzähmodifiziertem PMMA besonders geeignet. J_{Id} kann nach Gleichung 3.7 (Sumpter-Turner) berechnet werden und stellt ein von der Geometrie des Prüfkörpers unabhängiges Maß für den Widerstand gegen die instabile Rissausbreitung dar [181].

$$J_{Id}^{ST} = \eta_{el} \frac{A_e}{B(W - a_0)} + \eta_p \frac{A_p}{B(W - a_0)} \frac{W - a_{eff}}{W - a_0} \quad (3.7)$$

η_{el}	elastische Korrekturfunktion
η_{pl}	plastische Korrekturfunktion
A_e	elastischer Anteil der Verformungsenergie
A_p	plastischer Anteil der Verformungsenergie
a_0	Ausgangsrisslänge
a_{eff}	effektive Risslänge beim Einsetzen des instabilen Risswachstums
B	Prüfkörperdicke
W	Prüfkörperbreite

3.5.1 PMMA/[PEA-PMMA]₆-Polymerblends

Um die Wirksamkeit der synthetisierten Blockcopolymere als Modifikatoren für PMMA zu überprüfen, wurden Polymerblends aus PMMA Plexiglas® Formmasse 7N mit 10 bis 30 Gew.-% Blockcopolymer hergestellt. Die Verarbeitungsbedingungen sind im experimentellen Teil zusammengefasst. Aus den erhaltenen Polymerblends wurden Platten der Abmessungen 80x80x1 mm für die Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen und 80x80x4mm für die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit gepresst. Daraus wurden je 5 Probekörper gestanzt (Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen) oder gesägt (Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit). Die hergestellten Blends sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

Tabelle 3.15: Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA]₆ Polymerblends

Blend	M_n kg/mol	PEA ^{a)} Gew.-%	E_{mod} N/mm ²	σ_{max} N/mm ²	σ_{Bruch} N/mm ²	ε_{Bruch} %				
	[PEA-PMMA] ₆		±	±	±	±				
Blendzusammensetzung PMMA/[PEA _{59,8} -PMMA] ₆ 90/10 (g/g)										
7N		0,0	2106	39	78,8	3,6	78,8	3,6	4,7	0,4
188a	[59,8-199,0] ₆	2,3	2018	46	64,1	3,5	63,8	4,0	3,8	0,5
190a	[59,8-73,4] ₆	4,5	1991	79	68,6	1,6	68,6	1,9	4,5	0,5
192a	[59,8-61,8] ₆	4,9	1948	22	69,7	1,3	68,8	0,9	5,4	1,0
193a	[59,8-17,9] ₆	7,7	1872	62	62,4	1,2	62,4	1,2	4,5	1,2
Blendzusammensetzung PMMA/[PEA _{59,8} -PMMA] ₆ 80/20 (g/g)										
188b	[59,8-199,0] ₆	4,6	1920	75	69,8	1,6	67,3	3,6	7,0	1,5
190b	[59,8-73,4] ₆	9,0	1826	40	66,3	1,5	64,8	2,0	6,2	0,8
192b	[59,8-61,8] ₆	9,8	1643	48	56,4	1,9	55,4	2,3	5,9	0,7
193b	[59,8-17,9] ₆	15,4	1576	39	53,4	1,7	42,4	3,2	23,7	6,3
Blendzusammensetzung PMMA/[PEA _{59,8} -PMMA] ₆ 70/30 (g/g)										
188c	[59,8-199,0] ₆	6,9	1791	76	66,5	1,5	62,9	2,1	8,4	1,0
190c	[59,8-73,4] ₆	13,5	1623	57	58,5	1,0	41,6	0,7	19,9	2,5
192c	[59,8-61,8] ₆	14,8	1308	25	44,6	1,9	35,0	1,3	29,4	9,7
193c	[59,8-17,9] ₆	23,1	904	45	33,0	1,2	31,2	1,4	37,6	8,5

^{a)} Anteil im Blend

± = Standardabweichung

In Abbildung 3.64 ist am Beispiel der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Polymerblends mit dem höchsten eingebrachten Anteil Weichphase/Acrylat im Blend (PEA-Anteil im Blend 7,7 - 23,1 Gew.-%) besonders deutlich die Veränderung der Werkstoffeigenschaften zu erkennen.

Durch das Einbringen des Blockcopolymers kommt es zu einer deutlichen Verbesserung der Duktilität des Werkstoffes. Die erreichte Bruchdehnung steigt von ca. 5 auf 40% an.

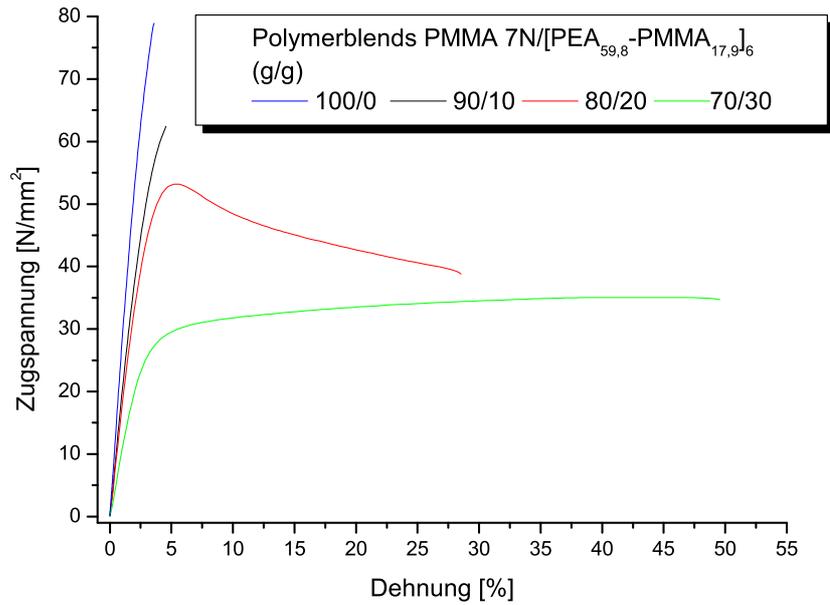


Abbildung 3.64: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA_{17,9}]₆-Polymerblends

Aus Abbildung 3.65 ist ersichtlich, dass die Zunahme der Bruchdehnung im wesentlichen auf den PEA-Anteil im Polymerblend zurückzuführen ist. Dabei kommt es erst ab einem PEA-Anteil von ungefähr 10 Gew.-% zu einer wesentlichen Erhöhung der Bruchdehnung. Möglicherweise kommt

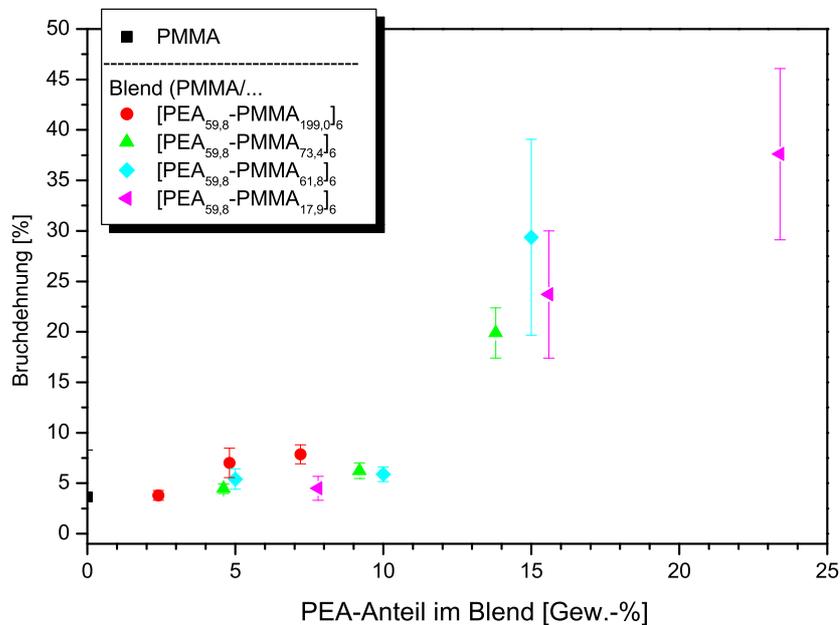


Abbildung 3.65: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Acrylatanteil in den Polymermischungen aus PMMA und [PEA_{59,8}-PMMA]₆

dieser Effekt dadurch zustande, dass bei geringerem PEA-Anteil eine gleichmäßige Verteilung der Sternblockcopolymeren in der PMMA-Matrix vorliegt und es erst oberhalb 10 Gew.-% PEA-Anteil zur Ausbildung von Mikrodomänen in geordneter Strukturen kommt. Dieses Verhalten wurde auch bei binären Polymerblends der Zusammensetzung PS/PS-PB beobachtet und ist neben der Konzentration unter anderem von der Zusammensetzung des Blockcopolymeren, dem Verhältnis der Molmassen von h-PS und b-PS sowie der Tendenz des Blockcopolymeren zur Phasenseparation abhängig [176]- [178]. Man bezeichnet die Konzentration bei der es zur Ausbildung von Mikrodomänen in der Homopolymermatrix kommt, als die „critical micelle concentration“ (CMC) [175].

Die Erhöhung der Bruchdehnung ist auf eine Erhöhung der Deformationsfähigkeit des Materials durch die eingebrachte Weichphase (PEA) zurückzuführen. Diese ermöglicht ein Fließen des Werkstoffes und das Ableiten der eingebrachten (Zug)spannung. Dabei kommt es vermutlich zur Ausbildung von zahlreichen Mikrorissen, welche eine Weißfärbung des Materials verursachen, wie in Abbildung 3.66 deutlich zu erkennen ist. Gut zu erkennen ist auch die Transparenz des unzerstörten Materials in den Randbereichen.

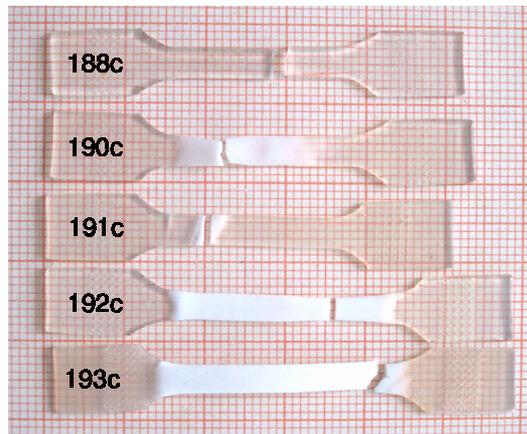


Abbildung 3.66: Zerstörte Probekörper der Proben 188-193c nach Aufnahme der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven

Wie unter 3.5 bereits erläutert, besteht ein Ziel der Forschung auf dem Gebiet der Polymerwerkstoffe darin, eine Erhöhung der Zähigkeit ohne wesentlichen Verlust der Steifigkeit (E-Modul) zu erzielen. In Abbildung 3.67 ist das ermittelte E-Modul der Polymerblends (geschlossene Symbole) sowie der reinen Blockcopolymeren (offene Symbole) in Abhängigkeit vom PEA-Anteil aufgetragen. Mit zunehmendem PEA-Anteil im Polymerblend sinkt das E-Modul von 2106 N/mm^2 (PMMA 7N) auf 904 N/mm^2 (30 Gew.-% $[\text{PEA}_{59,8}\text{-PMMA}_{17,9}]_6$) ab. Für die Proben 188 bis 192 ist diese Abnahme annähernd linear und liegt auf einer Verbindungslinie mit den erhaltenen Werten für das reine Blockcopolymer. Das heißt, dass für diese Proben der Einfluss auf das E-Modul ausschließlich von der Menge des eingebrachten PEA und nicht von der Länge der PMMA-Außenblöcke abhängig ist. Für die Probe 193c (30 Gew.-% $[\text{PEA}_{59,8}\text{-PMMA}_{17,9}]_6$) liegt der ermittelte Wert deutlich unterhalb der additiven Verbindungslinie, hier kann aufgrund der geringen Molmasse der PMMA-Außenblöcke eine schlechte Anbindung an das Homo-PMMA vermutet werden.

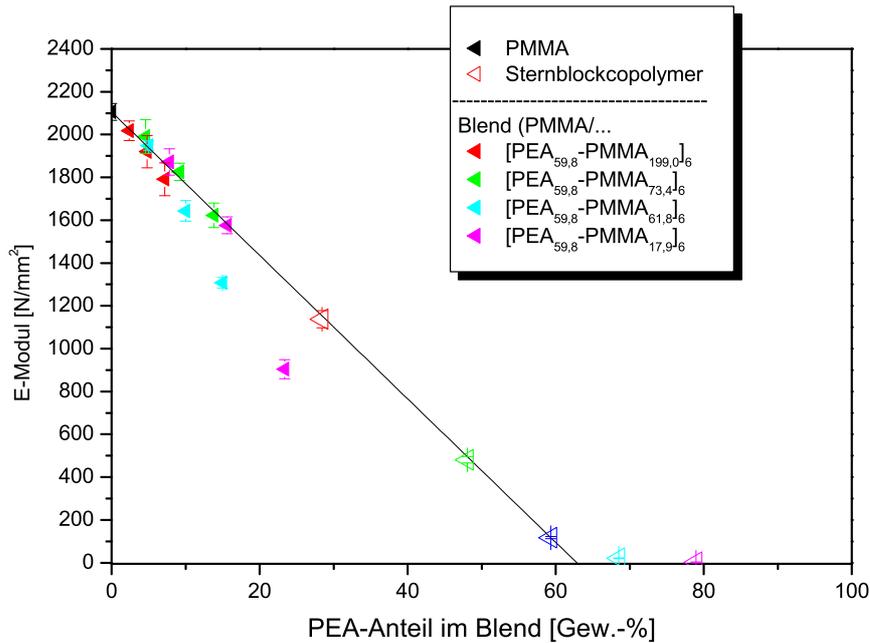


Abbildung 3.67: E-Modul in Abhängigkeit vom PEA-Anteil der PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA]₆-Polymerblends

Obwohl die deutliche Zunahme der Dehnfähigkeit des Werkstoffes auf eine Zähigkeitssteigerung hindeutet, kann das eigentliche Verhalten unter dynamischer, schlagartiger Belastung nur durch die Bestimmung bruchmechanischer Kennwerte bestimmt werden. Für die Untersuchung der PMMA 7N/[PEA-PMMA]₆-Polymerblends kam dafür der instrumentierte Kerbschlag-Biege-Versuch zum Einsatz. Aus der Zusammenstellung der Schlagzähigkeitscharakterisierung der Polymerblends der Serie PMMA 7N/[PEA-PMMA]₆ ist eine deutlichen Veränderung des bruchmechanischen Verhaltens zu erkennen (Abb. 3.68). Die ermittelten Werte des J-Integrals aller untersuchten PMMA/[PEA-PMMA]₆-Polymerblends sind hier gegen den PEA-Anteil im Blend aufgetragen.

Gegenüber der reinen PMMA-Formmasse 7N ($J_{ld}^{ST} = 0,5 \text{ N/mm}$) weisen alle Polymerblends einen höheren Wert des J-Integrals auf. Dabei kann eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der eingesetzten Blockcopolymer beobachtet werden.

Die Verbesserung der Schlagzähigkeit ist aus den Verlauf der Kraft-Durchbiegungs-Kurven ersichtlich. Für die Blendserie PMMA 7N/[PnBA_{59,8}-PMMA_{17,9}]₆ (Abb. 3.69) ist eine deutlich Zunahme der Fläche unter Kurve, die der aufgenommenen Schlagenergie entspricht, zu erkennen. Andererseits kommt es mit zunehmenden Acrylatanteil im Blend zu einer Abrundung des Kraftmaximums. Die Kurve C (7N/[PnBA_{59,8}-PMMA_{17,9}]₆, Blendzusammensetzung 70/30) entspricht dem Kurventyp II (siehe Abschnitt 3.5) mit linear-plastischen Verformungsanteilen.

Für den Polymerblend der Zusammensetzung 70/30 PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA_{17,9}]₆ beträgt das J-Integral 8,2 N/mm und liegt damit im Bereich der schlagzäh Polymerwerkstoffe. Grund hierfür ist möglicherweise die Zusammensetzung des Blockcopolymer ($\Phi_{PMMA} = 0,76$), die eine Ausbildung

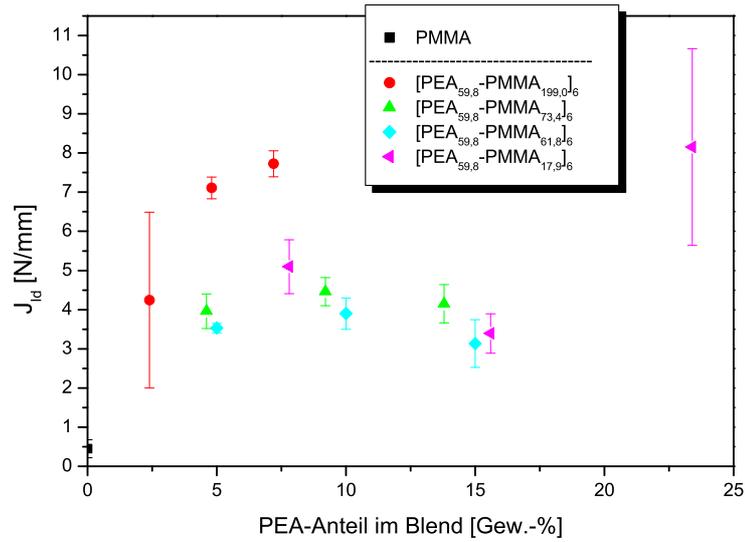


Abbildung 3.68: J -Integral in Abhängigkeit vom PEA-Anteils der PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA]₆ Polymerblends

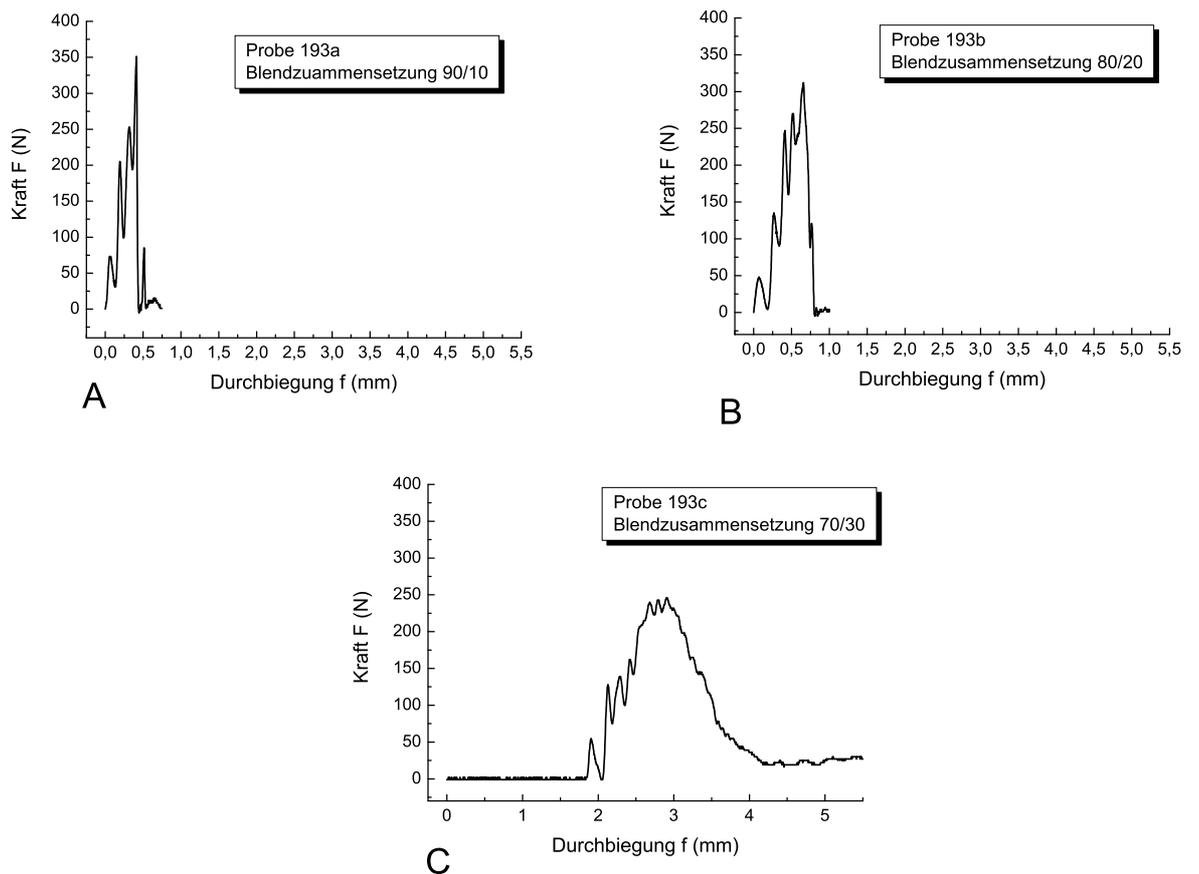


Abbildung 3.69: Kraft-Durchbiegungs-Diagramme der Blendserie PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA_{17,9}]₆

einer kugelförmigen Morphologie der Domänen vermuten lässt. Einen weiteren positiven Einfluss hat die hohe Molmasse der PMMA-Außenblöcke. Mit Ausnahme von Probe 193c weisen die anderen Polymerblends einen J-Integral Wert von 4-5 N/mm auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Modifikation der PMMA-Formmasse mit [PEA_{59,8}-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren eine wesentliche Verbesserung des Zähigkeitsverhaltens erzielt wird. Besonders effektiv war dabei der Einsatz des [PEA_{59,8}-PMMA_{199,0}]₆-Blockcopolymeren.

Bei einer hohen Steifigkeit ($E_{Mod} = 1791 \text{ N/mm}^2$) wurde hier eine sehr deutliche Steigerung der Schlagzähigkeit auf einen Wert von $J_{Id}^{ST} = 7,7 \text{ N/mm}$ erzielt. Die erhaltenen bruchmechanischen Kennwerte sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.16: Charakterisierung der bruchmechanischen Eigenschaften der PMMA/[PEA_{59,8}-PMMA]₆ Polymerblends

Blend	M_n kg/mol	PEA ^{a)} Gew.-%	F_{max} N		A_g Nmm	A_r Nmm		J_{Id}^{ST} N/mm		
[PEA-PMMA] ₆			±		±	±		±		
Blendzusammensetzung PMMA/[PEA _{59,8} -PMMA] ₆ 90/10 (g/g)										
7N		0,0	122	36	18	7	3	2	0,5	0,2
188a	[59,8-199,0] ₆	2,3	211	39	34	8	2	0	4,2	2,2
190a	[59,8-73,4] ₆	4,5	167	24	23	6	1	0	4,0	0,4
192a	[59,8-61,8] ₆	4,9	161	4	26	2	1	0	3,5	0,1
193a	[59,8-17,9] ₆	7,7	177	34	28	1	1	0	5,1	0,7
Blendzusammensetzung PMMA/[PEA _{59,8} -PMMA] ₆ 80/20 (g/g)										
188b	[59,8-199,0] ₆	4,6	269	9	48	2	3	0	7,1	0,3
190b	[59,8-73,4] ₆	9,0	161	21	23	6	2	0	4,5	0,4
192b	[59,8-61,8] ₆	9,8	159	12	28	1	1	0	3,9	0,4
193b	[59,8-17,9] ₆	15,4	136	19	25	3	1	1	3,4	0,5
Blendzusammensetzung PMMA/[PEA _{59,8} -PMMA] ₆ 70/30 (g/g)										
188c	[59,8-199,0] ₆	6,9	268	17	56	4	2	1	7,7	0,3
190c	[59,8-73,4] ₆	13,5	171	8	29	1	42	0	4,2	0,5
192c	[59,8-61,8] ₆	14,8	135	8	28	2	1	1	3,1	0,6
193c	[59,8-17,9] ₆	23,1	204	27	154	46	247	92	8,2	2,5

^{a)} Anteil im Blend

± = Standardabweichung

3.5.2 PMMA/[PnBA-PMMA]₆-Polymerblends

Analog zu dem Vorgehen bei der Modifikation von PMMA 7N mit [PEA_{59,8}-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren wurden Polymerblends aus PMMA Plexiglas® Formmasse 7N und 10 bis 30 Gew.-% [PnBA_{47,6}-PMMA]₆-Blockcopolymeren hergestellt. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der PMMA 7N/[PnBA_{47,6}-PMMA]₆-Polymerblends durch Zugspannungs-Dehnungs-Kurven ist in Tabelle 3.17 zusammengefasst.

Tabelle 3.17: Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der PMMA/[PnBA_{47,6}-PMMA]₆-Polymerblends durch Zugspannungs-Dehnungs-Kurven

Blend	M_n kg/mol	PnBA ^{a)} Gew.-%	E_{mod} N/mm ²	σ_{max} N/mm ²	σ_{Bruch} N/mm ²	ε_{Bruch} %				
[PnBA-PMMA] ₆			±	±	±	±				
Blendzusammensetzung PMMA/[PnBA _{47,6} -PMMA] ₆ 90/10 (g/g)										
7N		0,0	2106	39	78,8	3,6	78,8	3,6	4,7	0,4
180a	[47,6-260,7] ₆	1,5	1994	53	65,2	0,6	63,8	2,6	4,0	0,2
181a	[47,6-169,1] ₆	2,2	1912	41	62,3	4,1	62,3	4,1	3,7	0,4
182a	[47,6-90,2] ₆	3,5	1964	50	72,2	4,3	72,2	4,3	4,8	0,5
185a	[47,6-41,8] ₆	5,3	1806	15	66,5	0,7	62,4	4,1	9,4	2,0
186a	[47,6-19,8] ₆	7,1	1856	17	64,5	0,1	64,5	0,1	4,7	0,3
Blendzusammensetzung PMMA/[PnBA _{47,6} -PMMA] ₆ 80/20 (g/g)										
180b	[47,6-260,7] ₆	3,1	1935	60	68,4	2,3	68,4	2,3	5,0	0,6
181b	[47,6-169,1] ₆	4,4	1812	76	68,8	1,0	62,6	5,6	10,0	1,8
182b	[47,6-90,2] ₆	6,9	1816	40	69,1	1,6	62,3	1,9	9,7	1,5
185b	[47,6-41,8] ₆	10,7	1520	44	57,7	1,5	43,0	0,9	14,4	1,4
186b	[47,6-19,8] ₆	14,1	1479	34	44,6	5,9	44,3	5,4	6,7	1,7
Blendzusammensetzung PMMA/[PnBA _{47,6} -PMMA] ₆ 70/30 (g/g)										
180c	[47,6-260,7] ₆	4,6	1894	52	66,2	1,8	66,2	1,8	4,5	0,1
181c	[47,6-169,1] ₆	6,6	1719	51	67,8	1,9	55,6	5,1	12,0	1,6
182c	[47,6-90,2] ₆	10,4	1686	27	62,1	0,9	54,2	4,2	12,4	2,4
185c	[47,6-41,8] ₆	16,0	1201	41	41,7	2,9	36,4	1,5	15,5	1,7
186c	[47,6-19,8] ₆	21,2	707	35	24,6	0,8	24,6	0,8	6,9	1,3

^{a)} Anteil im Blend

± = Standardabweichung

In Abbildung 3.70 sind als Beispiel die Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Polymerblends der Zusammensetzung PMMA 7N/[PnBA_{47,6}-PMMA_{90,2}]₆ dargestellt.

Durch die Modifikation mit dem Sternblockcopolymer kommt es zu einer deutlichen Verbesserung der Dehnbarkeit des Werkstoffes. Aus Abbildung 3.71 ist ersichtlich, dass die Zunahme der Bruchdehnung im wesentlichen auf den PnBA-Anteil im Polymerblend zurückzuführen ist.

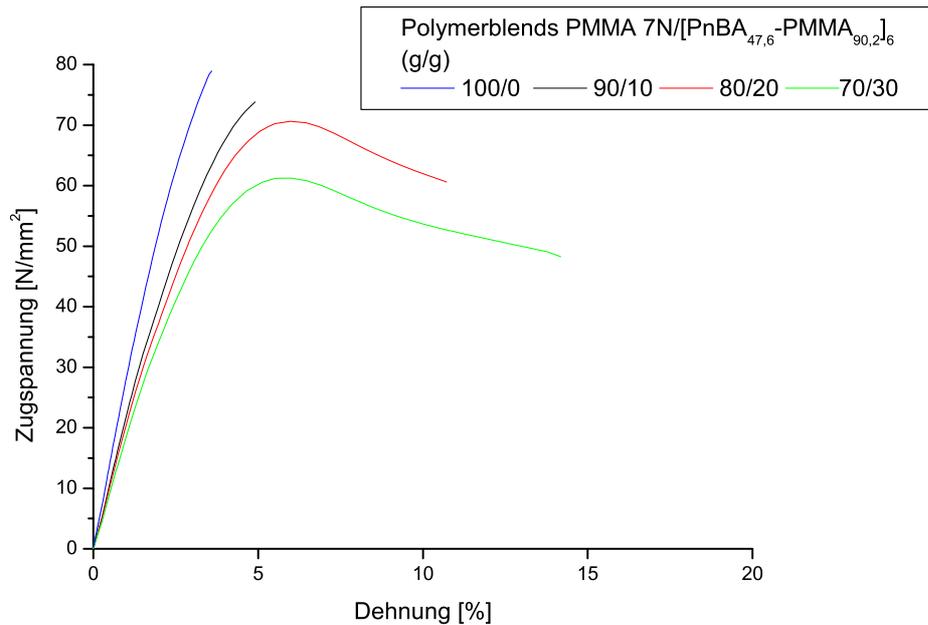


Abbildung 3.70: Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der Polymerblends der Zusammensetzung $\text{PMMA}/[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{90,2}]_6$

Im Gegensatz zu den $\text{PMMA 7N}/[\text{PEA}_{59,8}\text{-PMMA}]_6$ -Polymerblends kann bereits ab einem PnBA-Anteil von ungefähr 5 Gew.-% ein Anstieg der Bruchdehnung festgestellt werden. Möglicherweise kommt es aufgrund des im Vergleich zu den PEA/PMMA-Sternblockcopolymeren besseren Phasenseparationsverhaltens der PnBA/PMMA-Sternblockcopolymeren schon bei geringeren Gehalten an Sternblockcopolymer im Polymerblend zur Ausbildung von Mikrophasen.

Eine Ausnahme stellen die untersuchten Proben der Serie $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{19,8}]_6$ dar. Durch die gegenüber dem Homopolymer kurzen PMMA-Außenblöcke kommt es vermutlich zu einer ungenügenden Anbindung der Sternblockcopolymeren an die Homopolymermatrix. In diesem Fall kommt es, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, zu einer Phasenseparation im makroskopischen Bereich. Die geringe Transparenz dieser Proben bestätigt diese Annahme.

Wie für die $\text{PMMA 7N}/[\text{PEA}_{59,8}\text{-PMMA}]_6$ Polymerblends kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhte Deformierbarkeit auf die eingebrachte Weichphase zurückzuführen ist. Eine Betrachtung der Prüfkörper in Abbildung 3.72 und 3.73 zeigt, dass neben der bei der Serie $\text{PMMA}/[\text{PEA-PMMA}]_6$ gefundenen Weissfärbung auch Scherbänder auftreten. Das spricht für eine bessere Ausbildung von Mikrophasen einerseits und eine bessere Anbindung der $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren

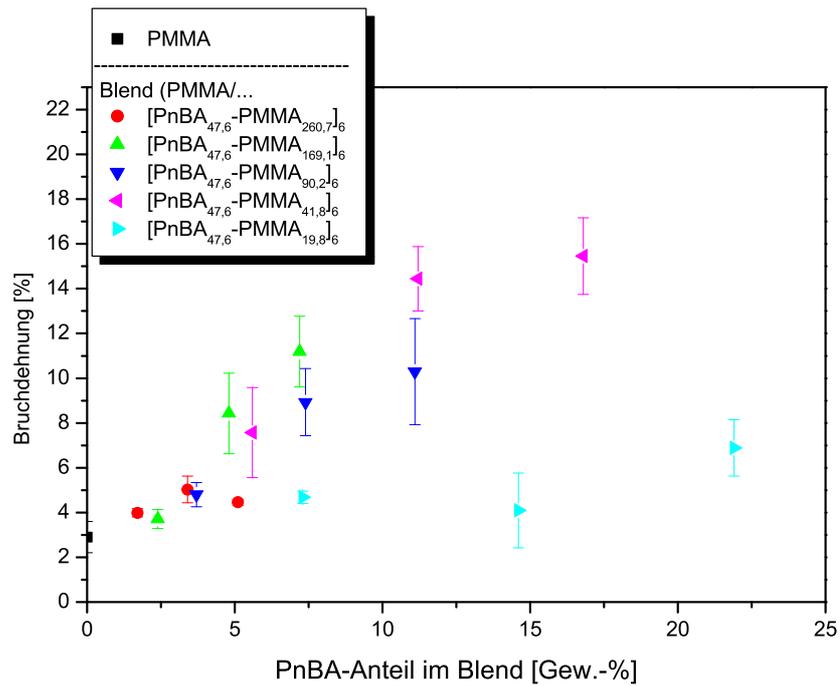


Abbildung 3.71: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom PnBA-Anteil in den PMMA/[PnBA_{47,6}-PMMA]₆-Polymerblends

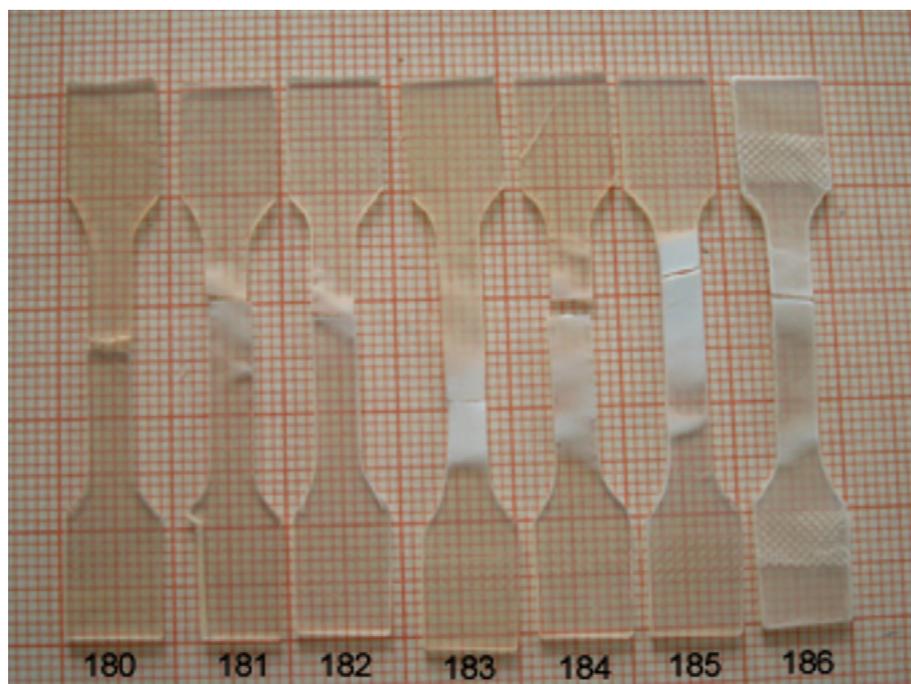


Abbildung 3.72: Zerstörte Probekörper der Serie 180-186 mit 30 Gew.-% Blockcopolymer im Blend nach Aufnahme der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven

an die PMMA-Matrix andererseits. Das Auftreten von Scherbändern wird im allgemein als ein effektiver zähigkeitssteigernder Mechanismus angesehen [186].



Abbildung 3.73: Scherbänder - Zerstörte Probekörper von Blend 182c

Der Zugewinn an Duktilität ist allerdings mit einem Verlust an Steifigkeit verbunden. So kommt es unabhängig von der Zusammensetzung der Blockcopolymeren mit zunehmendem PnBA-Anteil im Polymerblend zu einer Verringerung des E-Moduls (Abb. 3.74).

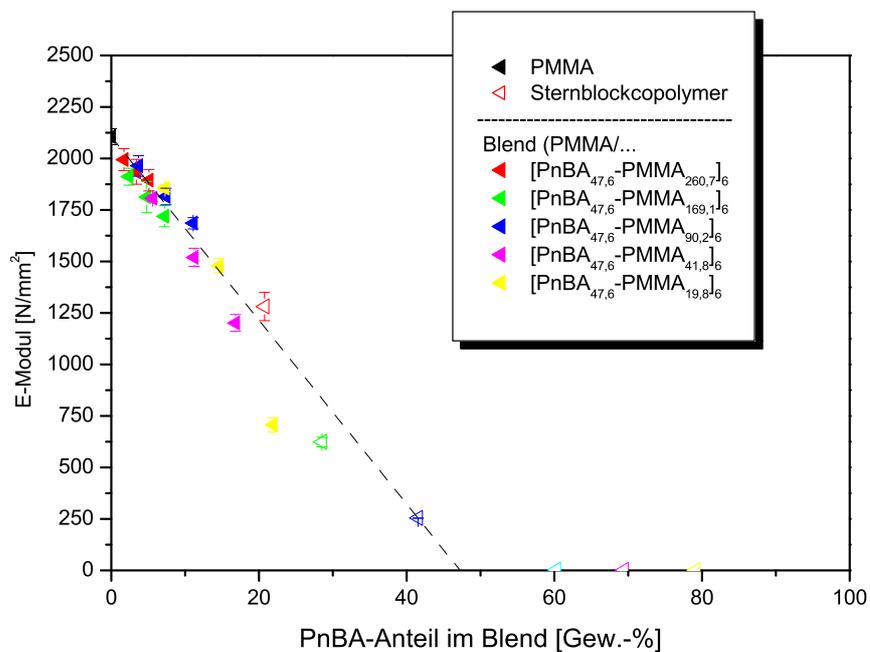


Abbildung 3.74: E-Modul in Abhängigkeit des PnBA-Anteils der PMMA/[PnBA_{47,6}-PMMA]₆ Polymerblends

Gegenüber den PMMA 7N/[PEA_{59,8}-PMMA]₆-Polymerblends ist bei vergleichbarem Acrylat-Anteil im Polymerblend der Verlust an Steifigkeit etwas stärker ausgeprägt. Dieser geringe Unterschied kann auf das wesentlich niedrigere E-Modul der reinen Sternblockcopolymeren auf PnBA-Basis zurückgeführt werden, welches durch die bessere Tendenz zur Ausbildung von Mikrophasen fast ausgeglichen wird.

Um das bruchmechanische Verhalten der durch die Sternblockcopolymeren $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}]_6$ modifizierten PMMA Formmasse 7N unter dynamischer, schlagartiger Belastung zu untersuchen, kam der instrumentierte Kerbschlag-Biege-Versuch zum Einsatz. Am Beispiel der Kraft-Durchbiegungs-Kurven der Blendserie PMMA 7N/ $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{19,8}]_6$ (Abb. 3.75) ist zu erkennen, dass es zu einer deutlichen Zunahme der Fläche unter der Kurve (aufgenommene Schlagenergie) kommt.

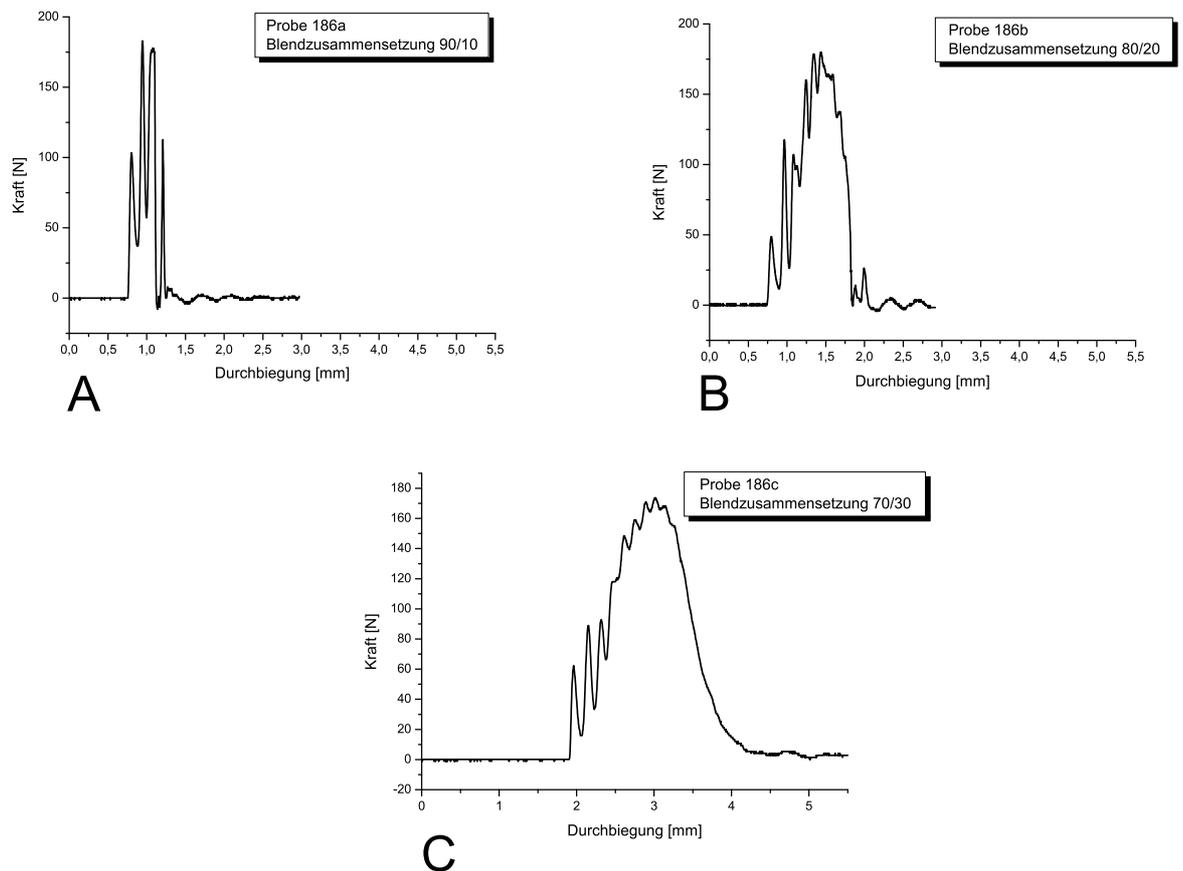


Abbildung 3.75: Kraft-Durchbiegungs-Diagramme der Blendserie PMMA/ $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{19,8}]_6$

Die als Maß für die Zähigkeit bestimmten Werte des J-Integrals aller untersuchten PMMA 7N/ $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}]_6$ -Polymerblends sind in Abbildung 3.76 gegen den PnBA-Anteil im Blend aufgetragen. Im Bereich eines PnBA-Anteils von 0-8 Gew.-% wird dabei ein linearer Anstieg (Ausnahme Probe 186a-c) des J-Integrals von 0,5 N/mm (PMMA 7N) auf 9 N/mm (30 Gew.-% $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{169,1}]_6$) gefunden. Im Bereich von 10-25 Gew.-% PnBA-Anteil wird nur noch eine geringe Zunahme der Zähigkeit festgestellt. Allerdings müssen beim Vergleich des PnBA-Anteils die unterschiedlichen Zusammensetzungen berücksichtigt werden. So könnten für höhere Blendanteile der Blockcopolymeren $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{260,7}]_6$, $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{169,1}]_6$ und $[\text{PnBA}_{47,6}\text{-PMMA}_{90,2}]_6$ ver-

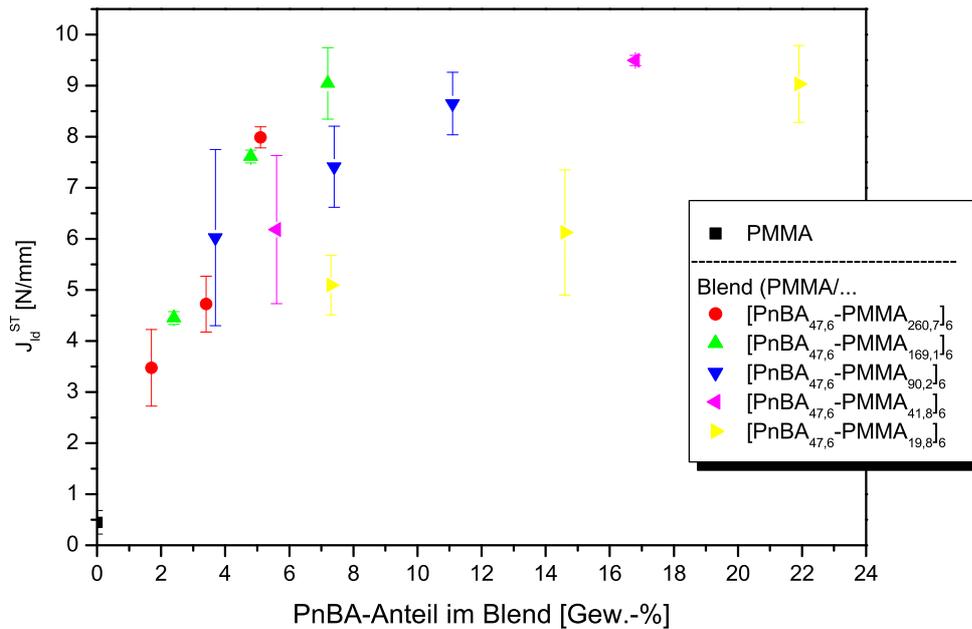


Abbildung 3.76: J-Integral in Abhängigkeit vom PnBA-Anteil der PMMA/[PnBA_{47,6}-PMMA]₆-Polymerblends

mutlich noch höhere Werte des J-Integrals im Bereich hochschlagzäher Materialien von 10-20 N/mm erreicht werden. Gegenüber den PMMA 7N/[PEA_{59,8}-PMMA]₆-Polymerblends wird ein deutlich verbessertes Zähigkeitsverhalten gefunden. Dies ist vermutlich auf einen geringeren Mischphasenanteil von Blockcopolymeren der Zusammensetzung PMMA/PnBA gegenüber PMMA/PEA, welcher durch die thermische Charakterisierung nachgewiesen wurde, zurückzuführen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass durch Modifikation der PMMA Formmasse 7N mit [PnBA_{47,6}-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren eine deutliche Erhöhung der Zähigkeit mit einer annehmbaren Verringerung der Steifigkeit möglich ist. Die beste Wirksamkeit wurde mit dem Sternblockcopolymer [PnBA_{47,6}-PMMA_{169,1}]₆ erzielt. Im Vergleich zur unmodifizierten PMMA-Formmasse mit einem E-Modul von 2106 N/mm², einer Bruchdehnung von 4,7 % und einem J-Integral Wert von 0,5 N/mm wurde hier ein E-Modul von 1719 N/mm² bei einer Bruchdehnung von 12 % und einem J-Integral von 9,0 N/mm erhalten. Die Ergebnisse der bruchmechanischen Charakterisierung sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Ein Vergleich von Polymermischungen der PMMA-Formmasse 7N mit Sternblockcopolymeren der Zusammensetzung PEA/PMMA bzw. PnBA/PMMA zeigt eine bessere Eignung der Sternblockcopolymeren auf PnBA-Basis als Schlagzähmodifikatoren. Bei vergleichbarer Zusammensetzung weisen die mit PnBA/PMMA-Sternblockcopolymeren modifizierten Blends höhere Werte für die Zähigkeit (J-Integral) auf. Die Steifigkeit ist vergleichbar mit den Blends, die mit PEA/PMMA-Sternblockcopolymeren hergestellt wurden. Die Ursache für diese bessere Wirksamkeit besteht vermutlich in der größeren chemischen Unverträglichkeit des PnBA-Mittelblockes gegenüber dem PMMA. Hierdurch wird die Phasenseparation begünstigt. Im Gegensatz hierzu muss für die [PEA_{59,8}-

Tabelle 3.18: Charakterisierung der bruchmechanischen Eigenschaften der PMMA/[PnBA_{47,6}-PMMA]₆ Polymerblends

Blend	M_n kg/mol	PnBA ^{a)} Gew.-%	F_{max} N		A_g Nmm		A_r Nmm		J_{Id}^{ST} N/mm	
[PnBA-PMMA] ₆			±		±		±		±	
Blendzusammensetzung PMMA/[PnBA _{47,6} -PMMA] ₆ 90/10 (g/g)										
7N		0,0	122	36	18	7	3	2	0,5	0,2
180a	[47,6-260,7] ₆	1,5	202	19	26	2	2	1	3,5	0,8
181a	[47,6-169,1] ₆	2,2	248	77	40	13	2	1	4,4	0,1
182a	[47,6-90,2] ₆	3,5	253	21	46	9	1	0	6,0	1,7
185a	[47,6-41,8] ₆	5,3	244	37	49	10	1	0	6,2	1,4
186a	[47,6-19,8] ₆	7,1	190	11	35	1	3	1	5,1	0,6
Blendzusammensetzung PMMA/[PnBA _{47,6} -PMMA] ₆ 80/20 (g/g)										
180b	[47,6-260,7] ₆	3,1	214	48	34	13	2	1	4,7	0,5
181b	[47,6-169,1] ₆	4,4	316	31	54	7	3	1	7,6	0,1
182b	[47,6-90,2] ₆	6,9	289	33	53	6	2	0	7,4	0,8
185b	[47,6-41,8] ₆	10,7	231	26	55	7	4	2	5,3	0,7
186b	[47,6-19,8] ₆	14,1	180	27	50	33	15	12	6,1	1,2
Blendzusammensetzung PMMA/[PnBA _{47,6} -PMMA] ₆ 70/30 (g/g)										
180c	[47,6-260,7] ₆	4,6	287	13	55	4	2	1	8,0	0,2
181c	[47,6-169,1] ₆	6,6	320	20	61	4	2	0	9,0	0,7
182c	[47,6-90,2] ₆	10,4	312	21	66	3	2	1	8,6	0,6
185c	[47,6-41,8] ₆	16,0	212	33	119	29	110	10	9,5	0,1
186c	[47,6-19,8] ₆	21,2	175	39	137	33	92	4	9,0	0,8

^{a)} Anteil im Blend

± = Standardabweichung

PMMA]₆-Sternblockcopolymeren eine wesentlich größere Tendenz zur Vermischung mit der Matrix angenommen werden, welche sich auch aus den unterschiedlichen makroskopischen Schädigungsstrukturen (Mikrorisse \longleftrightarrow Scherbänder), wie sie an den Prüfkörpern festgestellt wurden, vermuten lässt. Für ein weiterführendes Verständnis der Wirkungsweise der Sternblockcopolymeren sind Untersuchungen mit hochauflösender Mikroskopie notwendig. Durch die Kenntnis der Strukturen im Bereich von 0,1-1 μm können die erhaltenen Werte und die ablaufenden Prozesse besser erklärt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese

4.1.1 Chemikalien

Eingesetzte Chemikalien - Polymerisation Die eingesetzten Monomere n-Butylacrylat $C_7H_{12}O_2$ (Fluka purum 99 % GC), Ethylacrylat $C_5H_8O_2$ (Fluka purum 99 % GC), Methylmethacrylat $C_5H_8O_2$ (Fluka purum 99 % GC) mussten zunächst entstabilisiert werden. Hierfür wurden im Scheidetrichter 1 l Monomer mit 100 ml NaOH-Lösung in Wasser (10 Gew.-%/2x) und 100 ml destilliertem Wasser (2x) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über CaH_2 (RT, 24 h) wurden die Monomere erst unmittelbar vor der Polymerisation im leichten Vakuum unter inerten Bedingungen destilliert. Das Lösungsmittel n-Butylacetat $C_6H_{12}O_2$ (Fluka 98,5 %) wurde mindestens 24 Stunden über CaH_2 getrocknet, im leichten Vakuum destilliert und unter Schutzgas gelagert. In der Polymerisation eingesetztes Toluol wurde durch Kochen am Rückfluss über Natrium/Benzophenon getrocknet. Das verwendete Methanol (Fällmittel) wurde in technischer Qualität bezogen (Conlac) und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Ligand Pentamethyldiethylentriamin $C_9H_{23}N_3$ (PMDETA/Aldrich $\geq 99,0$ %) wurde im Vakuum destilliert, unter Schutzgas und Lichtausschluss gelagert und konnte in der Regel 8 Wochen lang eingesetzt werden. Der Löslichkeitsvermittler 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on $C_4H_6O_3$ (Propylencarbonat/Fluka purum $\geq 99,0$ %) wurde über CaH_2 getrocknet, im Vakuum destilliert und unter Schutzgas gelagert. Die folgenden eingesetzten Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, aber zum Schutz vor Feuchtigkeit unter inerten Bedingungen in der „glove-box“ gelagert und eingewogen:

Kupfer(I)chlorid	$CuCl$	(Aldrich 99 %)
Kupfer(I)bromid	$CuBr$	(Aldrich purum p.a. ≥ 98 %)
1,3-Dioxolan-2-on	$C_3H_4O_3$	(Ethylencarbonat/Aldrich puriss.)
meso-2,5-Dibromadipinsäurediethylether	$C_{10}H_{14}O_4Br_2$	(DEMBA/Acros 98%)

Eingesetzte Chemikalien - Initiatorsynthese Das zur Synthese des Stern₆initiators eingesetzte Tetrahydrofuran C_4H_8O (Roth p.a. $\geq 99,5$ %) wurde durch Trocknen über Natrium und Destillation gereinigt. Toluol C_7H_8 (Roth $\geq 99,5$ %), Ethanol C_2H_6O (Roth $\geq 96,0$ %), Dichlormethan (Roth $\geq 99,5$ %) und 1,2-Dichlorethan (Aldrich $\geq 99,0$ %) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2-Brompropionsäure $C_3H_5BrO_2$ (Fluka purum $\geq 98,5\%$) wurde unmittelbar vor Verwendung im Vakuum destilliert. Die eingesetzten Reagenzien:

Triethylamin	$C_6H_{15}N$	(Fluka puriss. p.a. 99,5%)
4-Dimethylamino-pyridin	$C_7H_{10}N_2$	(Fluka puriss. 99 %)
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	$C_7H_8O_3S \cdot H_2O$	(Fluka puriss. $\geq 98,5\%$)
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid	$C_{13}H_{22}N_2$	(DCC/Fluka puriss. $\geq 99,0\%$)

wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das Initiator-kernmolekül 2,2,6,6,-Tetra(hydroxymethyl)-4-oxaheptan-1,7-diol (Dipentaerythrit/Aldrich techn.) wurde durch Umkristallisieren in Ethanol von Verunreinigungen befreit.

4.1.2 Allgemeiner Aufbau der Polymerisationsapparatur

Alle Polymerisationen erfolgten unter inerten Bedingungen mit leichtem Schutzgasüberdruck. Hierfür wurde Argon der Qualität 5.0 (Fa. Linde) verwendet, welches durch Reinigung über Säulen in der Reihenfolge NaOH, Molsieb (4A) und einer Oxisorb®-Patrone (Fa.-Linde) von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit wurde. Die Reaktionsapparaturen wurden vor der Benutzung durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Befüllen mit Argon sekuriert. Zur Entfernung von anhaftender Restfeuchte wurden die verwendeten Glasgeräte vor der Benutzung mindestens 2 Stunden bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank und anschließend unter Vakuum mittels einer Heizluftpistole ausgeheizt. Feststoffe wurden entweder unter inerten Bedingungen in einer „glove-box“ abgefüllt oder vor der Sekurierung des Gerätes eingebracht. Alle verwendeten Flüssigkeiten wurden vor ihrer unmittelbaren Verwendung durch einen zweimaligen Zyklus von Einfrieren-Evakuieren-Auftauen von letzten Sauerstoffspuren befreit. Danach wurden die Flüssigkeiten durch Verwendung von Glasspritzen mit Edelstahlkanülen bzw. einer Edelstahlkanülenbrücke durch Argonüberdruck in die Polymerisations-



Abbildung 4.1: Typische Polymerisationsapparatur

gefäße überführt. Eine typische Polymerisationsapparatur ist in Abb. 4.1 dargestellt und bestand aus einem 2l Dreihalskolben, ausgestattet mit Innenthermometer, Dreiwegehahn und Magnetrührstab.

Umsatzbestimmung - Gaschromatographie (GC) Zur Umsatzbestimmung während der Polymerisationen wurde die GC eingesetzt. Hierfür wurde eine Probe zu Beginn der Polymerisation genommen, das Verhältnis von Monomer zu einem internen Standard bestimmt und dieses als Ausgangswert eingesetzt. Typischerweise wurde 1 ml Reaktionsgemisch entnommen, mit 1 ml Aceton verdünnt und mit einer Spatelspitze 2,5-tert-Butyl-phenol (Ionol) stabilisiert. Die Bestimmung des Umsatzes einer Probe erfolgte nach Gleichung 4.1.

$$1 - \frac{V_x}{V_0} \cdot 100 = U(\%) \quad \text{mit} \quad V = \frac{A_{\text{Monomer}}}{A_{\text{Standard}}} \quad (4.1)$$

V_0	...Ausgangsverhältnis Monomer/Standard
V_x	...Verhältnis Monomer/Standard zu Zeit x
A	...Fläche des Peaks

4.1.3 Initiatorsynthese

Synthese von 4-Dimethylaminopyridinium/4-Toluensulfonat [187] - R1 In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 5,707 g (30 mmol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 50 ml Toluol gelöst und durch azeotrope Destillation am Rückfluss getrocknet. Hierzu wurde bei 90 °C eine Lösung aus 3,665 g (30 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 50 ml trockenem Toluol langsam (2 Stunden) zugegeben. Der sich sofort bildende weiße Niederschlag wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Durch Umkristallisieren in 300 ml Dichlorethan wurden 8,75 g (29,7 mmol) 4-Dimethylaminopyridinium/4-Toluensulfonat (R1) als weiße, kristalline Nadeln erhalten.

Ausbeute: 8,75 g (29,7 mmol/99,1 %)

Smp.: 165 °C

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ in ppm):

8,258 (d, 2H, Pyridin/o-Pos.); 7,807 (d, 2H, Aromat/o-Pos.); 7,190 (d, 2H, Aromat/m-Pos.); 6,765 (d, 2H, Pyridin/m-Pos.); 3,208 (s, 6H, $-\text{N}^+ - (\text{CH}_3)_2$); 2,392 (s, 3H, Aromat- CH_3).

Synthese von Dipentaerythrit-hexakis(2-brom-propionsäureester) In einem 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer wurden 3,4 g (15,8 mmol) Dipentaerythrit und 4,8 g (16,31 mmol) R1 in 200 ml THF gelöst und 16,22 g (106 mmol) (\pm)2-Brompropionsäure zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C wurde über einen Tropftrichter eine vorgekühlte Lösung von 29,16 g (141,33 mmol) DCC in 100 ml THF über 4 Stunden langsam zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch noch weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Der entstandene Harnstoff wurde durch Absaugen entfernt, das Filtrat bis zur Trockne eingengt, mit 100 ml Dichlormethan aufgenommen und durch Ausschütteln im Scheidetrichter mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung (3x) und destilliertem Wasser (2x) neutral gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase bis zur Trockne wurde der erhaltene Feststoff durch mehrfaches Umkristallisieren in Ethanol gereinigt und 10,25 g (9,64 mmol) eines weissen kristallinen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 10,25 g (9,64 mmol/61,0%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm):

1,816 (d, 18H, $(-\text{CHBr})-\text{CH}_3$); 3,49 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$); 4,23 (d, 12H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$); 4,40 (m, 6H, $(\text{O}-\text{CO}-\text{CHBr})-$)

4.1.4 Synthese der Dreiblockcopolymere PMMA-PEA-PMMA und PMMA-PnBA-PMMA

Da sich die Darstellung des PEA- bzw. PnBA-Mittelblockes hinsichtlich der Polymerisationsbedingungen nicht unterscheidet, wird hier nur die Synthese der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymere beschrieben.

Darstellung eines PEA₂-Makroinitiators

Aktivatorlösung - A1 In einem sekurierten und ausgeheizten 250 ml Einhalskolben wurden in der *glove box* 1,395 g (9,72 mmol) CuBr und 27,39 g (311 mmol) Ethylencarbonat eingewogen. Nach Zugabe von 100 ml Ethylacrylat und 1,701 g (9,82 mmol) PMDETA wurde nach einem zweimaligen Zyklus von Einfrieren-Evakuieren-Auftauen bis zur vollständigen Auflösung (~ 60 min) des CuBr gerührt. Dabei nahm die Lösung eine hellgelbe bis blassgrüne Farbe (Abb.4.2) an.

Polymerisation - MI1 In einem 2 l Dreihalskolben mit Innenthermometer und Dreiwegehahn wurden 1,944 g (5,4 mmol) DEMBA (Initiator) eingewogen. Nach Sekurieren und Ausheizen des Reaktionsgefäßes wurden 50 ml getrocknetes Toluol zum Auflösen des Initiators und als interner Standard für die Umsatzverfolgung durch die Gaschromatographie zugegeben. Nach vollständiger Auflösung des Initiators wurden 852 ml Ethylacrylat und A1 zugegeben (EA Σ 952 ml, 9,509 mol) und die Polymerisation durch Erhitzen auf 90 °C gestartet. Nach Erreichen des angestrebten Umsatzes von 30 bis 40 % wurde die Polymerisationslösung durch Ausfällen in einer Mischung aus 4,5 l MeOH, 0,5 l destilliertem Wasser und 1 ml konzentrierter HCl ausgefällt. Nach einem zweimaligen Zyklus von Auflösen im Aceton, Ausfällen in neutralem MeOH/Wasser und Trocknen im Vakuum (50 °C, 24 h) wurden 250 g blassgelbes, hochviskoses Poly(ethylacrylat) (MI1) erhalten.

Polymerisation der PMMA-Außenblöcke

Aktivatorlösung - A2 In einem sekurierten und ausgeheizten 100 ml Einhalskolben wurden in der *glove box* 31,3 mg ($3,158 \cdot 10^{-4}$ mol) CuCl eingewogen. Nach Zugabe von 50 ml BuOAc, 20



Abbildung 4.2: Aktivatorlösung

ml (233 mmol) Propylencarbonat und 55,3 mg ($3,189 \cdot 10^{-4}$ mol) PMDETA wurde nach einem zweimaligen Zyklus von Einfrieren-Evakuieren-Auftauen bis zur vollständigen Auflösung (60 min) des CuCl gerührt. Dabei nahm die Lösung eine hellgelbe bis blassgrüne Farbe an.

Polymerisation In einem 500 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer und Dreiwegehahn wurden 20,53 g ($3,158 \cdot 10^{-4}$ mol) MI1 eingewogen. Nach Sekurieren und Ausheizen des Reaktionsgefäßes wurden 250 ml BuOAc zugegeben. Nach der vollständigen Auflösung des Makroinitiators wurden 100 ml (1,062 mol) MMA und A2 zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 90 °C erhitzt. Nach Erreichen des angestrebten Umsatzes von 30 bis 40 % wurde die Polymerisation durch Ausfällen in 2,1 l mit 1 ml konzentrierter HCl versetztem Methanol beendet. Durch einen zweimaligen Zyklus von Auflösen in Aceton und Ausfällen in neutralem MeOH/Wasser und Trocknen im Vakuum (50 °C, 24 h) wurden 49 g weisses Polymer erhalten.

4.1.5 Synthese der Sternblockcopolymere $[\text{PEA-PMMA}]_6$ und $[\text{PnBA-PMMA}]_6$

Da sich die Darstellung des PEA- bzw. PnBA-Innenblockes hinsichtlich der Polymerisationsbedingungen nicht unterscheidet, wird das Vorgehen am Beispiel der Synthese eines $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ -Sternblockcopolymeren beschrieben.

Darstellung eines $[\text{PnBA}]_6$ -Makroinitiators

Aktivatorlösung - A3 In einem sekurierten und ausgeheizten 250 ml Einhalskolben wurden in der *glove box* 1,059 g (7,38 mmol) CuBr und 20,80 g (236 mmol) Ethylencarbonat eingewogen.

Nach Zugabe von 100 ml n-Butylacrylat und 1,291 g (7,45 mmol) PMDETA wurde nach einem zweimaligen Zyklus von Einfrieren-Evakuieren-Auftauen bis zur vollständigen Auflösung (60 min) des CuBr gerührt. Dabei nahm die Lösung eine hellgelbe bis blassgrüne Farbe an.

Polymerisation - MI2 In einem 2 l Dreihalskolben mit Innenthermometer und Dreiwegehahn wurden 1,453 g (1,36 mmol) Dipentaerythrit-hexakis(2-brom-propionsäureester) (Initiator) eingewogen. Nach Sekurieren und Ausheizen des Reaktionsgefäßes wurden 50 ml getrocknetes Toluol zum Auflösen des Initiators und als interner Standard für die Umsatzverfolgung durch die Gaschromatographie zugegeben. Nach vollständiger Auflösung des Initiators wurden 570 ml n-Butylacrylat und A3 zugegeben (\sum nBA 670 ml, 4,7 mol) und die Polymerisation durch Erhitzen auf 90 °C gestartet. Nach Erreichen des angestrebten Umsatzes von ca. 30-40 % wurde die Polymerisation durch Ausfällen in eine Mischung aus 3,2 l MeOH, 0,4 l destilliertem Wasser und 1 ml konzentrierter HCl ausgefällt. Nach einem zweimaligen Zyklus von Auflösen in Aceton und Ausfällen in neutralem MeOH/Wasser und Trocknen im Vakuum (50 °C, 24 h) werden 200 g blassgelbes, zähflüssiges Poly(n-butylacrylat) (MI2) erhalten.

Polymerisation der PMMA-Außenblöcke

Aktivatorlösung - A4 In einem sekurierten und ausgeheizten 100 ml Einhalskolben wurden in der *glove box* 35,1 mg ($3,55 \cdot 10^{-4}$ mol) CuCl eingewogen. Nach Zugabe von 50 ml BuOAc, 25 ml (291,2 mmol) Propylencarbonat und 62,1 mg ($3,58 \cdot 10^{-4}$ mol) PMDETA wurde nach einem zweimaligen Zyklus von Einfrieren-Evakuieren-Auftauen bis zur vollständigen Auflösung (\sim 60 min) des CuCl gerührt. Dabei nahm die Lösung eine hellgelbe bis blassgrüne Farbe an.

Polymerisation In einem 1 l Zueihalskolben mit Innenthermometer und Dreiwegehahn wurden 20,7 g ($1,18 \cdot 10^{-4}$ mol) MI4 eingewogen. Nach Sekurieren und Ausheizen des Reaktionsgefäßes wurden 350 ml BuOAc zugegeben. Nach der vollständigen Auflösung des Makroinitiators wurden 92 ml (0,867 mol) MMA und A4 zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 90 °C erhitzt. Nach Erreichen des angestrebten Umsatzes von 30 bis 40 % wurde die Polymerisation durch Ausfällen in 2,5 l salzsaurem Methanol beendet. Nach einem zweimaligen Zyklus von Auflösen in Aceton und Ausfällen in neutralem MeOH/Wasser und Trocknen im Vakuum (50 °C, 24 h) wurden 48,7 g weißes Polymer erhalten.

4.2 Analytische Methoden

SEC-RI/LS

Die Bestimmung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmasse und der daraus resultierenden Molmassenverteilung erfolgte durch Kopplung von Größenausschlusschromatographie und statischer Licht-

streuung mit einem Vielwinkel-Messgerät (MALLS - Multi Angel Laser Light Scattering). Dabei wurde folgende Messanordnung verwendet:

Elutionsmittel	THF (0,8 ml/min)
Pumpe	Knauer Micro 64
Säule	Waters Styragel HT5
RI-Detektor	Optilab 903
MALLS	DAWN DSP
Auswertung	Astra 4.60.07

¹H-NMR Spektroskopie

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Blockcopolymere sowie zur Kontrolle der Reinheit der eingesetzten Initiatoren und Chemikalien durch ¹H-NMR Spektroskopie wurde ein 300 MHz Varian Gemini 200 eingesetzt. Die Aufnahme der Polymerspektren erfolgte ohne Ausnahme in *CDCl*₃. Es wurden die folgenden Messparameter verwendet:

Pulswinkel	45°
Relaxationszeit d1	10 s
Referenzsignal	<i>CDCl</i> ₃ 7,24 ppm <i>C</i> ₂ <i>D</i> ₂ <i>Cl</i> ₄ 5,96 ppm
Temperatur	27 °C
Konzentration	~14 mg/ml

Differential Scanning Calorimetry - DSC

Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften durch Aufnahme und Auswertung von DSC-Kurven erfolgte an einem DSC 822^e (Mettler Toledo) in Verbindung mit einem Julabo FT900 Kühlgerät. Die Auswertung erfolgte durch STARe Software. Es wurde das folgende Temperaturprogramm durchgeführt:

1.Heizlauf	-60 bis 150 °C	+10 K/min
1.Kühllauf	150 bis -60 °C	-10 K/min
Isotherme	-60 °C	5 min
2.Heizlauf	-60 bis 150 °C	+10K/min

Bei allen Proben wurde der zweite Heizlauf ausgewertet.

4.3 Mechanische Charakterisierung

Probenpräparation

Lösungsfilme Die mechanische und thermische Charakterisierung der synthetisierten Drei- und Sternblockcopolymeren erfolgte an Lösungsfilmen. Hierfür wurden 7,8 g (5 Gew.-%) Polymer in 170 ml Toluol gelöst, filtriert und in eine Kristallisierschale ($\varnothing = 91$ mm) gefüllt. Durch sehr langsames Verdunsten bei Raumtemperatur wurde nach 2 Wochen ein klarer Polymerfilm von 1 mm Dicke erhalten. Nach 6 Stunden Tempern bei 140 °C im Vakuum wurden durch Ausstanzen je 5 Probekörper des Typs 1BB (50 mm Gesamtlänge, DIN EN ISO 527) erhalten.

Polymermischungen Die Herstellung von Polymermischungen erfolgte an einem Knetter der Fa. Brabender (Plasti-Corder®) welcher die Erfassung des Drehmoments erlaubte. Es wurden Polymermischungen mit einem Blendanteil von 10, 20 und 30 Gew.-% Blockcopolymer, PMMA-Formmasse 7N und 1 Gew.-% I3052 (Stabilisator, Ciba) hergestellt. Hierfür wurden 21 g Polymer (Summe aller Komponenten) eingefüllt und 7 min bei 215 °C geknetet, wobei in der Regel ein konstantes Drehmomentniveau erreicht wurde. Aus den erhaltenen Polymermischungen wurde durch Verpressen an einer Presse der Fa. Collin (200E) Platten mit den Abmessungen 80x80x1mm und 80x80x4mm erhalten. Dabei wurden folgende Regime eingesetzt:

	Temperatur °C	Druck bar	Zeit min
Vorwärmen	↑140	0	10
	175	0,5	2
	175	50	1
	175	100	2
Abkühlen	↓ 70	100	2,5

Aus den Pressplatten 80x80x1mm wurden durch Ausstanzen je 5 Probekörper des Typs 1BB (50 mm Gesamtlänge, DIN EN ISO 527) für Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen erhalten. Aus den Pressplatten 80x80x4mm wurden 6 Stäbe der Größe 80x10x4 gesägt, die für die Untersuchung der Kerbschlagzähigkeit eingesetzt wurden.

Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen

Die Aufnahme der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven erfolgte an einer Zwick 1425 nach Norm DIN EN ISO 527 [188] an jeweils 5 Prüfkörpern. Die folgenden Messparameter wurden eingesetzt:

Prüftemperatur	23 °C
Prüfgeschwindigkeit	50 mm/min
Vorkraft	0,2 N
Einspannlänge	25 mm

Kerbschlagzähigkeits-Untersuchungen

Die Bestimmung der bruchmechanischen Kennwerte der Sternblockcopolymere erfolgte unter Anwendung des *instrumentierten Kerbschlag-Biege-Versuches* (IKBV) nach der MPK-Prozedur [185]. Ein typischer Messaufbau ist in Abb. 3.62 (Abschnitt 3.62) zu finden. Die folgenden Messparameter kamen zum Einsatz:

Prüftemperatur	23 °C
Prüfgeschwindigkeit	1,5 m/s
Fallwinkel	60 °C
Pendelhammer	0,955 kg
Länge	0,22 m

5 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Synthese von Blockcopolymeren der Zusammensetzung Poly(methylmethacrylat) (PMMA)/Poly(ethylacrylat) (PEA) und PMMA/Poly(*n*-butylacrylat) (PnBA) mit dem Ziel der Entwicklung neuer Polymermaterialien. Dabei sollte durch Anwendung einer geeigneten kontrolliert radikalisch ablaufenden Polymerisationsmethode wohldefinierte Polymerarchitekturen variabler Struktur hergestellt werden. Diese sollten hinsichtlich ihres Verzweigungsgrades (Drei- bzw. Sternblockcopolymer), der Zusammensetzung (Blocklängenverhältnisse PMMA/PEA bzw. PMMA/PnBA) aber auch der Gesamtmolmasse variiert werden. Trotz hoher Molmassen von bis zu 2000 kg/mol wurden hierbei engverteilte Blockcopolymere ($M_w/M_n < 1,5$) angestrebt.

Aus der Literatur war bekannt, dass Blockcopolymere auf der Basis von Alkylacrylaten nicht auf direktem Wege durch die „lebend“ anionische Polymerisation darstellbar sind [117]. Die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden (Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), Radical Addition-Fragmentation Transfer (RAFT), Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)) sind hierfür jedoch geeignet [2]. Dabei können mit der ATRP bei kurzen Reaktionszeiten Blockcopolymere mit besonders hohe Molmassen und engen Verteilungen erhalten werden [190]. Da über die Synthese von Drei- und Sternblockcopolymeren mit den angestrebten hohen Molmassen bisher noch nicht berichtet wurde, sollte in dieser Arbeit die ATRP zur Synthese derartige Polymere angewendet und gegebenenfalls modifiziert werden. Die so erhaltenen Blockcopolymere waren hinsichtlich ihrer molekularen und thermischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Von amorphen Blockcopolymeren weiß man, dass bei hinreichender Unverträglichkeit der Polymerblöcke, engen Molmassenverteilungen und ausreichend hohen Molmassen Mikrophasenseparation auftritt. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Struktur der Blockcopolymere kommt es dabei zur Ausbildung von verschiedenen Nanostrukturen. Daher sollten an ausgewählten Proben die Phasenmorphologie der Blockcopolymere untersucht werden und auf das Auftreten solcher Nanostrukturen hin überprüft werden.

Ein weiteres wesentliches Ziel dieser Arbeit war es zudem die PMMA/Poly(alkylacrylat)-Blockcopolymere auf ihre Verwendbarkeit als technisch einsetzbare Polymermaterialien hin zu untersuchen. Hierfür wurden Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen durchgeführt. Von besonderem Interesse war hierbei der Einfluss der Zusammensetzung und der Verzweigungsstruktur auf das Werkstoffverhalten.

Neben der Untersuchung der reinen Blockcopolymere hinsichtlich ihres Werkstoffverhaltens war auch deren Wirksamkeit als Blendkomponente von Interesse. Daher wurden Polymerblends aus der industriell hergestellten Plexiglas® Formmasse 7N (Degussa/Röhm GmbH) und PMMA/Poly(alkyl-

acrylat)-Sternblockcopolymeren hergestellt. Um deren Wirksamkeit als sogenannte Schlagzähmodifikatoren zu untersuchen, wurden die Polymerblends durch Aufnahme von Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen und die Durchführung des instrumentierten Kerbschlag-Biege-Versuches charakterisiert.

Durch Vergleich der Werkstoffeigenschaften der reinen Blockcopolymeren bzw. der Polymerblends in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung und Struktur sollten Rückschlüsse hinsichtlich der möglichen Eignung als Polymerwerkstoff gezogen werden.

Die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit sind nachfolgend beginnend mit der Synthese der Drei- und Sternblockcopolymeren zusammengefasst.

- Es konnten PMMA-PEA-PMMA- und PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren mit hohen Molmassen ($M_n = 67$ bis 420 kg/mol), engen Molmassenverteilungen ($M_w/M_n < 1,3$) und einer variablen Zusammensetzung (5 bis 74 Gew.-% PMMA) synthetisiert werden. Um die Synthese möglichst symmetrischer Dreiblockcopolymeren zu gewährleisten, wurde von einem bifunktionellen Initiator (DEMBA) ausgegangen und die Dreiblockcopolymeren in einem zweistufigen Syntheseverfahren hergestellt. Im ersten Schritt wurde der PEA- bzw. PnBA-Innenblock synthetisiert. Dabei wurden Innenblöcke mit variabler Molmasse und sehr engen Verteilungen erhalten (Innenblock PEA - $M_n = 63,5$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,02$ und $93,9$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,07$; Innenblock PnBA - $M_n = 62,3$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,02$ und $96,8$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,03$), welche dann im zweiten Schritt als Makroinitiatoren für die Synthese der PMMA-Außenblöcke eingesetzt wurden.
- Um eine kontrollierte Synthese von Blockcopolymeren mit hohen Molmassen und kleiner Polydispersität zu gewährleisten, erwies es sich als notwendig Additive einzusetzen, um ein Ausfallen des Kupfer(II)komplexes verbunden mit einer Zunahme der Molmassenverteilung mit fortschreitendem Reaktionsverlauf entgegenzuwirken. Als besonders wirkungsvoll erwies sich hierbei Ethylencarbonat als sogenannter Löslichkeitsvermittler bei der Synthese der Poly(alkylacrylat)-Innenblockes (Massepolymerisation) und Propylencarbonat für die MMA-Polymerisation bei der Synthese der Außenblöcke (Lösungspolymerisation in BuOAc).
- Die thermische Charakterisierung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren ergab, dass für Zusammensetzungen mit einem geringen PMMA-Anteil eine deutliche Abweichung der T_g der Polymerblöcke gegenüber der T_g der entsprechenden Homopolymere auftritt. So wurde für die PMMA-Außenblöcke einer Probe mit einem PMMA-Phasenanteil von $\Phi_{PMMA} = 0,18$ eine Absenkung um 17 K gegenüber einem PMMA-Homopolymer festgestellt. Die T_g des PEA-Innenblockes dieser Zusammensetzung erhöht sich um 7 K im Vergleich zu dem PnBA-Homopolymer. Dieses aufeinander zu bewegen der T_g der Blockkomponenten ist charakteristisch für die Ausbildung von Mischphasen. Mit steigendem PMMA-Anteil und somit steigender Gesamtmolmasse näherten sich erwartungsgemäß die T_g 's der Polymerblöcke dem Wert der Homopolymere an. Eine Ausnahme stellten die Proben mit dem höchsten PMMA-Anteil dar

($\Phi_{PMMA} = 0,73$). Hier wurde wieder eine Absenkung der Tg der PMMA-Außenblöcke festgestellt, wobei die Tg des PEA-Innenblockes nicht mehr detektiert werden konnte. Scheinbar findet hier bereits der Übergang in den Bereich des Phasendiagrammes statt, in dem die Ausbildung von Mischphasen begünstigt wird.

- Ein Vergleich der Abhängigkeit der ermittelten Glasübergangstemperaturen der PMMA-Außenblöcke bzw. des PEA-Innenblockes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymerer zeigte, dass die Abweichung der Tg's deutlich geringer ist für die Dreiblockcopolymerer mit einem PEA-Innenblock größerer Molmasse ($M_n = 93,9$ kg/mol). Dies wird vermutlich durch den höheren Polymerisationsgrad bewirkt, welcher die Tendenz zur Phasenseparation erhöht, und hatte einen geringeren Mischphasenanteil zur Folge.
- Die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymerer durch die DSC zeigte eine ähnliche Abhängigkeit der Tg's der Polymerblöcke vom PMMA-Anteil im Blockcopolymer. Allerdings wurde eine geringere Abweichung der Tg's der Polymerblöcke von denen der reinen Homopolymerer gefunden. Dies ist auf eine größere chemische Unverträglichkeit des PnBA-Blockes gegenüber den PMMA-Blöcken zurückzuführen. Dadurch wäre die Phasenseparation der Blöcke begünstigt und eine Verringerung des Mischphasenanteils tritt ein.
- Die Synthese der $[PEA-PMMA]_6$ - und $[PnBA-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymerer erfolgte nach der „core-first“ Methode. Der hierfür benötigte 6er Initiator wurde durch Veresterung von Dipentaerythritol mit (\pm)2-Brompropionsäure erhalten. Die Durchführung der Polymerisation erfolgte analog zu der Synthese der Dreiblockcopolymerer in zwei Stufen, wobei im ersten Schritt der Poly(alkylacrylat)-Innenblock und im zweiten Schritt die PMMA-Außenblöcke synthetisiert wurden. Durch Arbeiten mit sehr niedrigen Initiatorkonzentrationen gelang die Darstellung von Sternblockcopolymeren mit engen Molmassenverteilungen ($M_w/M_n < 1,5$). Neben der Molmasse der PMMA-Außenblöcke wurde auch die Molmasse des Innenblockes variiert (Innenblock PEA - $M_n = 204,6$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,10$ und $M_n = 358,8$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,05$; Innenblock PnBA - $M_n = 167,5$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,07$ und $M_n = 285,7$ kg/mol, $M_w/M_n = 1,11$). Es wurden Sternblockcopolymerer mit einer Molmasse von $M_n = 277$ bis 1850 kg/mol und variabler Zusammensetzung (31 bis 85 Gew.-% PMMA) erhalten.
- Die thermische Charakterisierung der $[PEA-PMMA]_6$ - und $[PnBA-PMMA]_6$ -Sternblockcopolymerer ergab ein Verhalten vergleichbar mit dem ihrer linearen Analoga. Demnach zeigen die Stern- gegenüber den Dreiblockcopolymeren kein besseres Phasenseparationsverhalten.
- Die an ausgewählten Proben durchgeführte AFM-Untersuchung der Phasenmorphologie bestätigte die vermutete Mikrophasenseparation. Für PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymerer wurden in guter Übereinstimmung mit der Literatur [159] das Auftreten von sphärischen und lamellaren Morphologien in dem dafür typischen Zusammensetzungsbereich festgestellt. Für

die [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren wurden ebenfalls die Ausbildung lamellarer und sphärischer Morphologien festgestellt. Interessanterweise wird die lamellare Morphologie bereits bei einem PMMA-Anteil von 0,27 beobachtet. Dies kann auf die in der Literatur beschriebene zunehmende Asymmetrie des Phasendiagrammes mit zunehmender Armzahl zurückgeführt werden.

- Die Auswertung der Zugspannungs-Dehnungs-Kurven der PMMA-PEA-PMMA- und PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom PMMA-Anteil im Blockcopolymer. So konnte z.B. für ein PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymer mit einem geringen PMMA-Anteil ($\Phi_{PMMA} = 0,05$) eine sehr hohe Dehnbarkeit bei verschwindend kleinem E-Modul und einer geringen Bruchspannung festgestellt werden. Mit zunehmendem PMMA-Anteil im Blockcopolymer wurde eine Erhöhung des E-Moduls, d.h. der maximalen Zugspannung, bei abnehmender Dehnbarkeit beobachtet. Die PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren zeigten ein ähnliches Verhalten. Trotz der gestiegenen Tendenz zur Mikrophasenseparation wurden keine höheren Werte erhalten. Dies ist auf das für PnBA ungünstigere Verhältnis von Verschlaufungsmolmasse zur Gesamtmolmasse zurückzuführen.
- Die Dreiblockcopolymeren mit einem Poly(alkylacrylat)-Innenblock höherer Molmasse zeigten im Allgemeinen etwas höhere Werte für E-Modul, σ_{max} und ε_{Bruch} .
- Insbesondere die PMMA-PEA-PMMA-Dreiblockcopolymeren mit einem hohen PMMA-Anteil ($\Phi_{PMMA} = 0,73$, Probe 136) weisen eine Steifigkeit ($E_{mod} = 1237 \text{ N/mm}^2$), Festigkeit ($\sigma_{max} = 44,7 \text{ N/mm}^2$) und Dehnbarkeit ($\varepsilon_{Bruch} = 25 \%$) auf, die einen Einsatz als Polymerwerkstoffe ermöglichen würden.
- Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der [PEA-PMMA]₆- und [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren zeigte eine ähnliche Abhängigkeit der Werkstoffeigenschaften von der Zusammensetzung und der Molmasse. Im Vergleich zu den linearen PMMA-PEA-PMMA- und PMMA-PnBA-PMMA-Dreiblockcopolymeren wurden oberhalb eines PMMA-Anteils von 0,5 leicht erhöhte Werte für Steifigkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit gefunden. Dies ist auf die höhere Gesamtmolmasse der Sternblockcopolymeren zurückzuführen.
- Die Charakterisierung der Polymerblends aus [PEA-PMMA]₆- bzw. [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren und Plexiglas® Formmasse 7N durch Zugspannungs-Untersuchungen ergab eine deutliche Zunahme der Dehnbarkeit der Polymerblends gegenüber der unmodifizierten Formmasse. In Verbindung hiermit kam es zu einer Abnahme der Steifigkeit und der Zugfestigkeit. Die Abnahme dieser Werte konnte im Wesentlichen mit der eingebrachten Poly(alkylacrylat)-Anteil im Blend linear korreliert werden, wobei diese von der Zusammensetzung und der in die Formmasse eingemischten Menge (10-30 Gew.%) Poly(alkylacrylat)-Sternblockcopolymer abhängig war. Hinsichtlich der Zugspannungs-Dehnungs-Untersuchungen wurden vergleichbare Werte für [PEA-PMMA]₆- bzw. [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren erhalten.

- Die Ergebnisse der bruchmechanischen Charakterisierung aus der Durchführung des instrumentierten Kerbschlag-Biege-Versuches zeigten, dass durch den Einsatz von [PEA-PMMA]₆- bzw. [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren eine deutliche Verbesserung der Schlagzähigkeit erzielt wurde. Der Wert des J-Integrals, welches ein Maß für den Widerstand gegen die instabile Rissausbreitung darstellt, konnte durch den Einsatz von nur 10 Gew.-% eines [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymeren gegenüber der unmodifizierten Formmasse um ein Vielfaches erhöht werden (J_{Ia} von 0,5 auf 5,1 N/mm).
- Die Erhöhung der Schlagzähigkeit zeigte sich jedoch abhängig von Art und Zusammensetzung des eingesetzten Sternblockcopolymeren. Die Modifikation der PMMA-Formmasse gelang am effektivsten mit einem [PnBA-PMMA]₆-Sternblockcopolymer hoher Molmasse. So erhöhte sich der Wert des J-Integrals von 0,5 N/mm auf 9,0 N/mm (30 Gew.-% [PnBA_{46,6}-PMMA_{169,1}]₆), wobei das Blendmaterial mit einem E-Modul von $E_{mod} = 1700 \text{ N/mm}^2$ noch einen bemerkenswert hohen Steifigkeitswert aufwies.

6 Summary

Subject of this work was the synthesis of block copolymers consisting of either Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/Poly(ethylacrylate) (PEA) or PMMA/Poly(n-butylacrylate) (PnBA) with the aim on the development of new polymeric materials. By the use of a suitable controlled radical polymerization (CRP) method well defined polymer architectures were to be obtained. The degree of branching (tri or star-block copolymer), the composition (ratio PMMA/PEA or PMMA/PnBA) and the total molecular weight should be varied. It was aimed to obtain narrow molecular weight distributions (Polydispersity (PD) < 1,5) despite the high molar masses of up to 2000 kg/mol.

From literature it is known that alkylacrylate based block copolymers cannot be obtained via a direct route by "living" anionic polymerization [117]. CRP methods (Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), Radical Addition-Fragmentation Transfer (RAFT), Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)) are capable of doing that [2]. Block copolymers with higher than usual molecular weights and narrow polydispersities can be obtained in short reaction times by the use of the ATRP [190]. So far there has been no reports on the synthesis of tri- or star-block copolymers with the desired high molecular weights. For that reason the ATRP should be used and if necessary adapted for the synthesis of the stated block copolymers. The produced samples were to be analyzed in regard to their molecular and thermal properties.

Block copolymers with a sufficient incompatibility of their components, a narrow polydispersity and a total high molecular weight can show a behavior called microphase separation. A variety of nano structures can be present depending on the composition and the structure of the block copolymer. For that reason the phase morphology of selected samples was examined.

Furthermore an substantial goal for this work was to examine the obtained block copolymers towards an potential use as polymeric materials. This was done by stress-strain experiments. The influence of the composition as well as the branching degree on the mechanical properties was of particular interest.

Besides the mechanical properties of the pure block copolymers their effectiveness as component in a polymer blend was of high interest. Therefore these were blended with the commercial PMMA Plexiglas® Formmasse 7N (Degussa/Röhm GmbH). The ability to improve the impact resistance was investigated by the means of stress-strain experiments and the instrumented Charpy impact test.

The conclusions drawn from the results of the mechanical testing of the pure block copolymers as well as the polymer blends were used to evaluate the potential use as polymeric materials.

The findings of this work are summarized in the following pages starting with the synthesis of the

block and star-block copolymers.

- PMMA-PEA-PMMA and PMMA-PnBA-PMMA triblock copolymers were synthesized with high molecular weight ($M_n = 67$ to 420 kg/mol), narrow polydispersities ($PD < 1,3$) and variable composition (5 to 74 wt.-% PMMA). In order to ensure the synthesis of symmetric tri-block copolymers a bifunctional initiator was used. A two step synthesis was employed. In the first step the PEA or PnBA inner block was synthesized. Inner blocks were made with very narrow molecular weight distributions and two differing block lengths (inner block PEA - $M_n = 63,5$ kg/mol, $PD = 1,02$ and $93,9$ kg/mol $PD = 1,07$; inner block PnBA - $M_n = 62,3$ kg/mol, $PD = 1,02$ and $96,8$ kg/mol $PD = 1,03$). They were used as macro initiators for the synthesis of the outer PMMA blocks in the second step.
- It was necessary to use an additive in order to prevent the precipitation of the Cu(II) complex at higher conversions. Otherwise an increase of the polydispersity takes place. Ethylene carbonate (EtCO_3) has proven to be an efficient additive for the polymerization of the poly(alkylacrylates) (bulk polymerization). For the synthesis of the outer PMMA blocks propylene carbonate (PrCO_3) was used (polymerization in BuOAc as a solvent).
- The thermal characterization of the PMMA-PEA-PMMA triblock copolymers showed, that for compositions with a low content of PMMA a significant deviation takes place from the T_g of the homopolymer to the T_g of the corresponding block in the block copolymer. The T_g of the outer PMMA blocks from a sample with a low PMMA content $\Phi_{PMMA} = 0,18$ shows a decrease of 17 K compared to a PMMA homopolymer. The T_g of the inner PEA block shows an increase of 7 K compared to a PEA homopolymer. This deviation of the T_g 's is a typical sign for a partial mixing of the polymer blocks. However with an increasing PMMA content and molecular weight the deviation becomes smaller.
- A comparison of the thermal properties of PMMA-PEA-PMMA triblock copolymers in regard to their molecular weight shows that the deviation of the T_g 's is smaller for the triblock copolymers with an inner PEA block of higher molecular weight ($M_n = 93,9$ kg/mol). The higher degree of polymerization causes an increased tendency towards phase separation and by that a smaller amount of mixed phase.
- The thermal characterization of the PMMA-PnBA-PMMA triblock copolymers shows a similar T_g behavior. The deviation found however is in general lower than for the PMMA-PEA-PMMA triblock copolymers. This is probably caused by the higher chemical incompatibility of the PnBA and PMMA blocks. This supports phase separation and causes a smaller amount of mixed phase.
- The $[\text{PEA-PMMA}]_6$ and $[\text{PnBA-PMMA}]_6$ star-block copolymers were synthesized by the "core-first" method. The initiator used in the polymerization was made by an esterification of dipentaerythrit with (\pm)-2-brompropionic acid. The synthesis was carried out in the same manner

(2 steps) as for the triblock copolymers. Star-block copolymers could be obtained with narrow molecular weight distributions ($PD < 1,5$) by working at very low concentrations of the initiator. Two different kinds of inner blocks were obtained and used as macro initiator for the synthesis of the outer PMMA blocks (inner block PEA - $M_n = 204,6$ kg/mol, $PD = 1,10$ and $M_n = 358,8$ kg/mol, $PD = 1,05$; inner block PnBA - $M_n = 167,5$ kg/mol, $PD = 1,07$ and $M_n = 285,7$ kg/mol, $PD = 1,11$). Star-block copolymers with a molecular weight (M_n) ranging from 277 to 1850 kg/mol and a composition from 31 to 85 wt.% PMMA were made.

- Thermal characterization of the $[PEA-PMMA]_6$ and $[PnBA-PMMA]_6$ star-block copolymers revealed a behavior similar to the linear triblock copolymers. Accordingly no improvement of the phase separation behavior of the star-block in comparison to triblock copolymers takes place.
- Microphase separation was confirmed by means of AFM on selected samples. The occurrence of spherical and lamellar structures was found for the PMMA-PnBA-PMMA triblock copolymers at the expected values of the composition. The same structures were found also for the investigated $[PnBA-PMMA]_6$ star-block copolymers. But interestingly a lamellar structure can be found already at a PMMA content of $\Phi_{PMMA} = 0,27$. This could be attributed to the increasing asymmetry of the phase diagram with increasing branching degree.
- The stress-strain curves of the PMMA-PEA-PMMA and PMMA-PnBA-PMMA triblock copolymers exhibit a clear dependence of the mechanical properties to the PMMA content in the block copolymer. For a PMMA-PEA-PMMA triblock copolymers with a low PMMA content ($\Phi_{PMMA} = 0,05$) a large strain connected to small E-Modulus and stress at break was found. With increasing PMMA content higher values for E-Modulus and stress at break were observed in connection with a reduced strain. For the PMMA-PnBA-PMMA block copolymers a similar behavior was found. Despite the higher tendency for microphase separation no higher values were obtained. This was attributed to the unfavorable ratio of the molecular weight between two entanglements and the total molecular weight.
- In general slightly higher values of E-Modulus, strain and stress at break were found for the PMMA-PnBA-PMMA triblock copolymers with an higher molecular weight of the inner block.
- Especially PMMA-PEA-PMMA triblock copolymers with an high PMMA content showed a stiffness ($E_{mod} = 1237$ N/mm²), strength ($\sigma_{max} = 44,7$ N/mm²) and strain at break ($\varepsilon_{br} = 25\%$) which favor a technical use as a polymeric material.
- The $[PEA-PMMA]_6$ and $[PnBA-PMMA]_6$ star-block copolymers exhibited a similar dependency between the mechanical properties and the composition as well as the molecular weight of the block copolymers as was shown for the triblock copolymers. However in comparison to the linear triblock copolymers slightly higher values of E-Modulus, strain and stress at break were found. This was believed to be caused mainly by the higher total molecular weight.

- For the polymer blends consisting of [PEA-PMMA]₆ or [PnBA-PMMA]₆ star-block copolymers and Plexiglas® Formmasse 7N the stress-strain experiments showed an increased strain at break compared to the unmodified compound. Connected to that a reduction of stiffness and strength is observed. The reduction can be linearly correlated to the poly(alkylacrylate) content in the blend, which depends on the composition of the block copolymer itself and the amount blended in (10-30 wt.-%). No significant differences between the [PEA-PMMA]₆ and [PnBA-PMMA]₆ star-block copolymers could be seen.
- The results of the instrumented Charpy impact test exhibited an increase in impact strength for the blends modified with [PEA-PMMA]₆ as well as [PnBA-PMMA]₆ star-block copolymers. The value of the J-Integral, which is a measure of the resistance against unstable crack-growth, was found to be much higher (J_{ID} from 0.5 to 5.1 N/mm) for a compound modified with 10 wt.-% of [PnBA-PMMA]₆ star-block copolymer compared to the unmodified compound.
- The improvement of the impact strength depends however very much on the kind and composition of star-block copolymer blended in. [PnBA-PMMA]₆ star-block copolymers with a high molecular weight were found to be most effective. The value of the J-Integral could be increased from 0.5 N/mm for the unmodified compound to 9.0 N/mm for an compound with 30 wt.-% of [PnBA_{46,6}-PMMA_{169,1}]₆ blended in. The stiffness of this compound was remarkably high ($E_{mod} = 1700 \text{ N/mm}^2$).

Literaturverzeichnis

- [1] W. Wunderlich, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 244, 135.
- [2] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G.A. Floudas, „*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*“, John Wiley & Sons, New Jersey 2003.
- [3] D. Wagner, *Kunststoffe* **2004**, 94, 59.
- [4] M. Szwarc, A. Rembaum, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1956**, 22, 189.
- [5] M. Szwarc, M. Levy, L. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [6] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [7] K. Knoll, N. Niessner, *Macromol. Symp.* **1998** 132, 231-243.
- [8] US 4,581,429 (1986), D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli.
- [9] E. Rizzaro, *Chem. Aust.* **1987**, 54, 32.
- [10] C.J. Hawker, „Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization“, in : *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Th.P. Davis ,Ed., J. Wiley & Sons, New York 2002, X/463-521.
- [11] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- [12] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- [13] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L.Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559.
- [14] WO 9801478 A1 980115 (1998), PCT Int. Appl., T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang ; *Chem. Abstr.*, 128, 11539.
- [15] K. Matyjaszewski, „General Concepts and History of Living Radical Polymerization“, in : *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Th.P. Davis ,Ed., J. Wiley & Sons, New York 2002, VIII/361-406.

- [16] Ch. Barner-Kowollik, Ph. Vana, Th.P. Davis, „The Kinetics of Free-Radical Polymerization“, in: *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Th.P. Davis, Ed., J. Wiley & Sons, New York 2002, IV/187-261.
- [17] O.F. Olaj, P. Vana, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 433/533.
- [18] D. Braun, „Chemie der Kunststoffe“, in: *Kunststoff Handbuch 1 - Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie*, B. Carlowitz, Ed., Hanser, München 1990, II/21-35.
- [19] C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- [20] D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.P. Finet, P. Tordo, Y.Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929.
- [21] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 904.
- [22] D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R.M. Waymouth, C.J. Hawker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 363.
- [23] M. Rodlert, E. Harth, I. Rees, C.J. Hawker, *J. Polym. Sci.: PA Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4749.
- [24] U.M. Stehling, E.E. Malmstrom, R.M. Waymouth, C.J. Hawker, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4396.
- [25] A.W. Bosman, J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 376.
- [26] Z. Yousi, L. Jian, Z. Rongchuan, Y. Jianliang, D. Lizong, Z. Lansun, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4745.
- [27] D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R.M. Waymouth, C.J. Hawker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 363.
- [28] E. Yoshida, Y. Okada, *J. Polym. Sci.: PA Polym. Chem.* **1996**, *34*, 3631.
- [29] D. Li, W.J. Brittain, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3852.
- [30] Y. Miwa, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, S. Shimada, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2089.
- [31] M. Baumann, A.I. Roland, G. Schmidt-Naake, H. Fischer, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *280*, 1.
- [32] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 904.
- [33] C.J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1456.
- [34] J. Chiefari, E. Rizzardo, „Control of Free-Radical Polymerization by Chain Transfer Methods“, in: *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Th.P. Davis, Ed., J. Wiley & Sons, New York 2002, XII/629-690.

- [35] Y.K. Chong, J. Krstina, T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- [36] M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, S.Z. Zard, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1035.
- [37] D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S.Z. Zard, P. Biadatti, G. Bouhadir, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23.
- [38] F. Ganachaud, M.J. Monteiro, R.G. Gilbert, M.-A. Dourges, S.H. Thang, E. Rizzardo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6738.
- [39] Y.K. Chong, T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
- [40] R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S.H. Thang, *Macromolecules* **2000**, *33*, 243.
- [41] R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Jeffery, G. Moad, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.
- [42] D.P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489.
- [43] M.S. Kharasch, E.V. Jensen, *Science* **1945**, *102*, 128.
- [44] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [45] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- [46] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Theyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- [47] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, T. Senninger, R. Jérôme, P. Theyssié, *Macromolecules* **1999**, *32*, 27.
- [48] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Theyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
- [49] D.A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2948.
- [50] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *101*, 2921.
- [51] H.J. Fischer, *J. Polym. Sci.: PA Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1885.
- [52] V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305.
- [53] K. Matyjaszewski, T.E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674.
- [54] J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6507.
- [55] WO 9718247 (1998), K. Matyjaszewski, S. Coca, S.G. Gaynor, D. Greszta, T.E. Patten, J.-S. Wang, J. Xia.

- [56] A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, M. Kamachi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5695.
- [57] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 47.
- [58] K. Matyjaszewski, S. Coca, S.G. Gaynor, M. Wei, B.E. Woodworth, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7348.
- [59] T.E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, *272*, 866.
- [60] G. Kickelbick, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2941.
- [61] K. Matyjaszewski, B. Goebelt, H.-J. Paik, C.P. Horwitz, *Macromolecules* **2001**, *34*, 430.
- [62] K. Matyjaszewski, H.-J. Paik, P. Zhou, S.J. Diamanti, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5125.
- [63] K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D.A. Shipp, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1527.
- [64] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15445.
- [65] T. Nishikawa, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2204.
- [66] K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H.-J. Paik, S.G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398.
- [67] V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305.
- [68] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1155.
- [69] K. Matyjaszewski, H.-J. Paik, P. Zhou, S.J. Diamanti, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5125.
- [70] J. Queffelec, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629.
- [71] T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2216.
- [72] D.M. Haddleton, C.B. Jasieczek, M.J. Hannon, A.J. Shooter, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2190.
- [73] K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H.-J. Paik, S.G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398.
- [74] K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H.-J. Paik, D.A. Shipp, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6431.
- [75] V. Percec, B. Barboiu, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7970.
- [76] K. Davis, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1767.
- [77] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 190.
- [78] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3531.
- [79] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *Polymer Preprints* **2005**, *46*, 130.

- [80] Th. Kraberg, Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, in Vorbereitung.
- [81] N. Corbin, J. Prudhomme, *J. Polym. Sci. Polym.: PA Polym. Chem.* **1976**, *14*, 1645.
- [82] M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York 1983.
- [83] Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, Y. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5408.
- [84] J.M. Yu, Y. Yu, P. Dubois, P. Theyssié, R. Jérôme, *Polymer* **1997**, *38*, 3091.
- [85] D.B. Alward, D.J. Kinning, E.L. Thomas, L.J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 215.
- [86] M. Xenidou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5690.
- [87] V. Bayer, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2709.
- [88] Y.-P. Gan, J. Zoller, R. Yin, T.E. Hogen-Esch, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 93.
- [89] J.P. Kennedy, S.Y. Huang, R.A. Smith, *J. Macromol. Sci. - Chem.* **1980**, *A14*, 729.
- [90] J.P. Kennedy, B. Ivan, „*Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*“, Hanser, New York 1992.
- [91] R.P. Quirk, R. Lee, *Polym. Int.* **1992**, *27*, 359.
- [92] B. Keoshkerian, M.K. Georges, D. Boils-Boissier, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6381.
- [93] O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham, T.V. Rajan-Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706.
- [94] V. Sankaran, R.E. Cohen, C.C. Cummins, R.R. Schrock, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6664.
- [95] L.R. Gilliom, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.
- [96] R.H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907.
- [97] K. Matyjaszewski, S. Qin, J.R. Boyce, D. Shirvanyants, S.S. Sheiko, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1843.
- [98] J.W. Mays, *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 249.
- [99] H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2479.
- [100] P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz, *Adv. Polym. Sci.* **1988**, *82*, 146.
- [101] P. Rempp, P. Lutz, *Macromol. Symp.* **1993**, *67*, 1.
- [102] M.C. Crossman, D.M. Haddleton, *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 187.

- [103] J.-G. Zilliox, P. Rempp, J. Parrod, *J. Polym. Sci.: PC*, **1968**, 22, 145.
- [104] S. Hofmann, Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [105] T.A. Orofino, F. Wenger, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 566.
- [106] M. Morton, T.E. Helminiak, S.D. Gadkary, F.J. Bueche, *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 471.
- [107] J.E.L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **1972**, 5, 385.
- [108] N. Hadjichristidis, L.J. Fetters, *Macromolecules* **1980**, 13, 1914.
- [109] J. Roovers, L.-L. Zhou, P.M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1993**, 26, 4324.
- [110] A.M. Mayes, M.O. de la Cruz, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 7228.
- [111] T. Hashimoto, T. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromolecules* **1990**, 23, 4378.
- [112] A. Kraus, D.R. Robello, *Polymer Preprints* **1999**, 40, 413.
- [113] A. Heise, J.L. Hedrick, M. Trollsås, R.D. Miller, C.W. Frank, *Macromolecules* **1999**, 32, 231.
- [114] K. Matyjaszewski, P.J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti, *Macromolecules* **1999**, 32, 6526.
- [115] P.J. Miller, G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, J. Pyun, S. Diamanti, *Polymer Preprints* **1999**, 40, 424.
- [116] M.H. Stenzel-Rosenbaum, T.P. Davis, V. Chen, A.G. Fane, *Macromolecules* **2001**, 34, 5433.
- [117] R. Jérôme, „Polyacrylate-Based Thermoplastic Elastomers“, in: *Thermoplastic Elastomers*, G. Holden, H.R. Krichendorf, R.P. Quirk, Ed., Hanser, DE, Munich 2004, XVII/443.
- [118] Ph. Theyssié, R. Fayt, J.P. Hautekeer, C. Jacobs, R. Jérôme, L. Leemans, S.K. Varshney, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1990**, 32, 61.
- [119] E. Penzel, „Polyacrylates“, in: *Industrial Polymers Handbook*, S. Wilks, Ed., Wiley VCH, DE, Weinheim 2001, V1 587.
- [120] M. Stickler, T. Rhein, „Polymethacrylates“, in: *Industrial Polymers Handbook*, S. Wilks, Ed., Wiley VCH, DE, Weinheim 2001, V2 619.
- [121] J. Biroš, T. Larina, J. Trekoval, J. Pouchly, *Colloid Polym Sci* **1982**, 260, 27.
- [122] G. Nguyen, D. Nicole, M. Matlengiewicz, D. Roizard, N. Henzel, *Polymer Int.* **2001**, 50, 784.
- [123] S.K. Varshney, C. Jacobs, J.P. Hautekeer, Ph. Bayard, R. Jérôme, Ph. Theyssié, *Macromolecules* **1991**, 24, 4997.

- [124] J.D. Tong, R. Jérôme, *Polymer* **2000**, *41*, 2499.
- [125] J.D. Tong, Ph. Leclère, C. Doneux, J.L. Brédas, R. Lazzaroni, R. Jérôme, *Polymer* **2000**, *41*, 4617.
- [126] J.D. Tong, Ph. Leclère, C. Doneux, J.L. Brédas, R. Lazzaroni, R. Jérôme, *Polymer* **2001**, *42*, 3503.
- [127] X. Hao, E. Malmstroem, T.P. Davis, M.H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 483.
- [128] Y. Zhao, Y. Chen, C. Chen, F. Xi, *Polymer* **2005**, *46*, 5808.
- [129] J. Huang, S. Jia, D.J. Siegwart, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 801.
- [130] A. Heise, C. Nguyen, R. Malek, J.L. Hedrick, C.W. Frank, R.D. Miller, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2346.
- [131] L.H. Sperling, „*Introduction to Physical Polymer Science*“ , John Wiley & Sons, US, New York 1992.
- [132] D.J. Meier, *J. Polym. Sci.: PC Polym. Lett.* **1969**, *26*, 81.
- [133] P.J. Flory, „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell University Press, US, Ithaca 1953.
- [134] M.M. Coleman, C.J. Serman, D.E. Bhagwagar, P.C. Painter, *Polymer* **1990**, *31*, 1187.
- [135] D.J. Walsh, S. Rostami, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, *70*, 119.
- [136] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- [137] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091.
- [138] E. Helfand, *Macromolecules* **1975**, *8*, 552.
- [139] E. Helfand, Z.R. Wasserman, *Macromolecules* **1976**, *9*, 879.
- [140] E. Helfand, Z.R. Wasserman, *Macromolecules* **1978**, *11*, 961.
- [141] B. Schmitt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 286.
- [142] A.N. Semenov, *Soviet Phys. JETP* **1985**, *61*, 733.
- [143] D.J. Meier, *J. Polym. Science: PC* **1969**, *26*, 81.
- [144] S. Aggarwal, *Polymer* **1972**, *17*, 938.

- [145] E.L. Thomas, D.B. Alward, D.J. Kinning, D.C. Martin, D.L. Handlin, L.J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2197.
- [146] D.A. Hajduk, P.E. Harper, S.M. Gruner, C.C. Honeker, G. Kim, E.L. Thomas, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4063.
- [147] M.F. Schulz, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Phys. Rev. Letters* **1994**, *73*, 86.
- [148] I.W. Hamley, K.A. Koppi, J.H. Rosedale, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5959.
- [149] S. Förster, A.K. Khandpur, J. Zhao, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6922.
- [150] A.K. Khandpur, S. Förster, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796.
- [151] M.W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Letters* **1994**, *72*, 2660.
- [152] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7641.
- [153] M.W. Matsen, F.S. Bates, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436.
- [154] T.P. Lodge, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265.
- [155] M.W. Matsen, M. Schick, *Macromolecules* **1994**, *27*, 187.
- [156] M.W. Matsen, M. Schick, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6761.
- [157] T. Hashimoto, Y. Ijichi, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2463.
- [158] A.M. Mayes, M.O. de la Cruz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7228.
- [159] M.O. de la Cruz, I.C. Sanchez, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501.
- [160] R. Adhikari, Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [161] US 5610248 (1997), T. Hogen-Esch, A. Zagala.
- [162] H. G. Elias, „Makromoleküle“, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York 1992, Band 2.
- [163] S.Y. Kienzle, *Plast.Eng.* **1987**, *43*, 41.
- [164] J.T. Bailey, E.T. Bishop, W.R. Hendricks, G. Holden, N.R. Legge, *Rubber Age* **1966**, *98*, 69.
- [165] US Patent 3,265,765, G. Holden, R. Milkovich.
- [166] E.T. Bishop, S. Davison, *J. Polym. Sci.: PC Polym. Phys.* **1969**, *26*, 54.

- [167] D.J. Meier, *J. Polym. Sci.: PC Polym. Phys.* **1969**, *26*, 81.
- [168] R. Weidisch, M. Stamm, „The Role of Interfaces and Phase Morphology on Mechanical Properties of Multiphase: Copolymer Systems“, in: *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, Ch. Harrats, S. Thomas, G. Groenickx, Ed., Taylor & Francis, Florida 2006, 165-205.
- [169] R. Weidisch, Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [170] T. Hashimoto, T. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4378.
- [171] S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *62*, 75.
- [172] S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6532.
- [173] H. Hashimoto, M. Fujimara, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules* **1981**, *14*, 844.
- [174] K.I. Winey, E.L. Thomas, L.J. Fetters, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 9367.
- [175] D.J. Kinning, K. Winey, E.L. Thomas, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3502.
- [176] R.-J. Roe, W.-C. Zin, *Macromolecules* **1984**, *17*, 189.
- [177] F.S. Bates, C.V. Berney, R.E. Cohen, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1101.
- [178] K.M. Hong, J. Noolandi, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1083.
- [179] US 4,443,585,(1994), Rohm & Haas, T.D. Goldmann.
- [180] D.R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends : V1*, Academic Press, New York, 1978.
- [181] J.D.G. Sumpter, C.E. Turner: Cracks and fracture: ASTM STP **1976**, *601*, 3-18.
- [182] W. Grellmann, Habilitation, TH Leuna-Merseburg, 1985.
- [183] R. Lach, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1997.
- [184] W. Grellmann, S. Seidler, V. Altstädt, *Kunststoffprüfung*, Hanser, DE, München 2005.
- [185] W. Grellmann, S. Seidler, W. Hesse, „Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens mit dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch“, in: W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.), *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, 75-90.
- [186] G.H. Michler, „*Kunststoff-Mikromechanik*“, Hanser, DE, München 1992.
- [187] J.S. Moore, S.I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, *23*, 65.

- [188] DIN EN ISO 527: *Kunststoffe; Bestimmung der Zugeigenschaften*, Teil 1: Allgemeine Grundsätze, **April 1996**, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, **Juli 1996**, Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln, **September 1998**.
- [189] G. Holden, N.R. Legge, „Thermoplastic Elastomers - A Comprehensive Review“, N.R. Legge, G. Holden, R. Quirk, H.E. Schroeder, Ed., Hanser, München 1996, Kapitel 3.
- [190] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.

Publikationsliste

1. „Synthesis and characterization of poly(alkyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) triblock- and star-block copolymers“, A. Dix, T. Kraberg, R. Adhikari, G. H. Michler, M. Arnold, Vortrag Tagungsband S.21, *First International Symposium on „Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Composites“ Nanofun-Poly*, Dresden **2005**, 24-27. April 2005.
2. „Alkyl acrylate /methyl methacrylate based star-block copolymers“, A. Dix, R. Adhikari, G. H. Michler, M. Arnold , Poster PI 0921, *Bayreuth Polymer Symposium*, Bayreuth **2005**, 18.-20. September.
3. „PP/PMMA block copolymers by combination of ATRP and metallocene catalysis“, A. Dix, S. Ptacek, S. Poser, M. Arnold, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 186.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der im Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle/Saale, den 23. März 2007

Albrecht Dix