
Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von Methylmethacrylat-Block- und -Sternblockcopolymeren



Dissertation

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

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Sandra Dagny Hofmann
geb. am 30.06.1971 in Merseburg

Gutachter:

1. Doz. Dr. M. Arnold (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. M. Fedtke (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. R. C. Schulz (Gutenberg-Universität Mainz)

Halle (Saale), den 30.06.1998

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1994 bis Juni 1998 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Meinem Betreuer Doz. Dr. M. Arnold möchte ich ganz besonders für die Überlassung der sehr interessanten Themenstellung, die Diskussionen und Anregungen sowie die gewährte Großzügigkeit bei der Bearbeitung danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. S. Poser für praktische Tips und hilfreiche Diskussionen sowie unserer gesamten Arbeitsgruppe für das sehr gute Arbeitsklima.

Herrn R. Weidisch (MPI-P Mainz) gilt mein Dank für die Anfertigung von Spannungs-Dehnungs-Messungen an einigen Zweiblockcopolymeren, nützliche Hinweise zur Probenpräparation und Diskussionen zur Mikrophasenseparation.

Mein Dank gilt ebenso der Arbeitsgruppe „Elektronenmikroskopie“ am Fachbereich Werkstoffwissenschaften, insbesondere Frau Görlitz und Frau Hörig, für die aufwendigen Elektronenmikroskopie-Untersuchungen.

Für Diskussionen zu verzweigten Polymeren und die Anfertigung von SEC-Messungen mit Lichtstreu-Detektor bedanke ich mich bei Prof. G. Müller und C. Sommer.

Prof. Dr. J. Kressler und P. Arends (FMF Freiburg) möchte ich ganz besonders für Diskussionen und die Anfertigung von Kleinwinkelröntgen- und Elektronenmikroskopie-Aufnahmen sowie Dr. R. Thomann für die Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen an Sternpolymeren danken.

Frau Dr. E. Hempel (FB Physik) danke ich für die Möglichkeit der Durchführung von Tieftemperatur-DSC-Messungen und Frau Sachse (FB Werkstoffwissenschaften) für die unkomplizierte Anfertigung von Spannungs-Dehnung-Messungen.

Weiterhin sei den Mitarbeitern des Fachbereiches Chemie gedankt, die durch die Anfertigung von Analysen, Literaturrecherchen oder speziellen Glasgeräten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders möchte ich mich jedoch bei meinem Partner Nils Beckhaus für sein Verständnis und seine Motivation insbesondere in den letzten Monaten bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2 THEORETISCHER TEIL	3
2.1 Die lebende Polymerisation	3
2.1.1 Anionische Polymerisation	4
2.1.2 Darstellung von Blockcopolymeren	6
2.1.2.1 Blockcopolymeren durch sequentielle Monomeraddition	7
2.1.2.2 Blockcopolymeren durch Kopplung und Umsetzung funktionalisierter Polymere	9
2.1.2.3 Blockcopolymeren durch „site transformation“	9
2.1.3 „Lebende“ Polymerisation von (Meth)acrylaten	10
2.1.4 Darstellung von Sternpolymeren	16
2.1.4.1 „Arm-first“-Methode	16
2.1.4.2 „Core-first“-Methode	17
2.1.4.3 Heteroarmstern(co)polymere	17
2.2 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren	18
2.3 Morphologie	20
2.4 Mechanisches Verhalten von Blockpolymeren	22
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	26
3.1.1 Methylmethacrylat/Butylmethacrylat-Blockcopolymeren vom Typ AB, BAB und $(AB)_n$	26
3.1.2 Zweiblockcopolymeren	27
3.1.2.1 Darstellung der Zweiblockcopolymeren	27
3.1.2.2 Thermisches Verhalten	29
3.1.2.2.1 PBMA-b-PMMA mit $M_n \approx 100\,000$ g/mol	30
3.1.2.2.2 PBMA-b-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol	32
3.1.2.3 Morphologie	33
3.1.2.4 Mechanisches Verhalten	38
3.1.3 Dreiblockcopolymeren mit PMMA-Außenblöcken	42
3.1.3.1 Darstellung der Dreiblockcopolymeren PMMA-b-PBMA-b-PMMA	42
3.1.3.2 Thermisches Verhalten von PMMA-b-PBMA-b-PMMA	43
3.1.3.3 Morphologische Untersuchungen	45
3.1.3.4 Mechanisches Verhalten	48
3.1.4 Sternblockcopolymeren	50
3.1.4.1 Darstellung der Sternblockcopolymeren	50
3.1.4.2 Variation der Armlänge und Vernetzermenge von (PBMA-b-PMMA)	52
3.1.4.3 Sternblockcopolymeren $(PBMA-b-PMMA)_n$ mit $M_{wARM} \approx 12\,000$ g/mol	57
3.1.4.4 Sternblockcopolymeren $(PBMA-b-PMMA)_n$ mit $M_{wARM} \approx 60\,000$ g/mol	61
3.1.4.5 Morphologie der Probe 51 $(BMM)_n80$ sowie des entsprechenden Precursors	64

3.1.4.6 Vergleich der Sternblockcopolymeren der Serien 16(BMM) _n X und 66(BMM) _n X	66
3.1.5 Vergleich der Zwei-, Drei- und Sternblockcopolymeren des Systems PBMA/PMMA	66
3.2 Methylmethacrylat/2-Ethylhexylacrylat-Blockcopolymeren AB, ABA und BAB	68
3.2.1 Homopolymerisation von 2-Ethylhexylacrylat	68
3.2.1.1 Suche nach einem geeigneten Additiv	69
3.2.2 Zweiblockcopolymeren	72
3.2.2.1 Darstellung	72
3.2.2.2 Thermisches Verhalten	73
3.2.2.3 Morphologie	75
3.2.3 Dreiblockcopolymeren	79
3.2.3.1 PEHA-b-PMMA-b-PEHA	79
3.3 Untersuchungen zur Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol	85
3.3.1 MMA-Polymerisation in Gegenwart von MPyPEOLi	85
3.3.2 MMA-Polymerisation in Gegenwart von PyPOLi	88
4 EXPERIMENTELLER TEIL	92
4.1 Durchführung der anionischen Polymerisation	92
4.1.1 Polymerisationsapparatur und Arbeitsweise	92
4.1.2 Argonreinigung	92
4.2 Allgemeiner Versuchsablauf der anionischen Polymersynthesen	93
4.2.1 Ausgangsstoffe	94
4.2.1.1 Lösungsmittel	94
4.2.1.2 Monomere	94
4.2.1.3 Initiatoren	95
4.2.2 Additive	96
4.2.3 Andere Chemikalien	96
4.2.4 Probenpräparation	96
4.2.5 Präparative Methoden	97
4.2.6 Spannungs-Dehnungs-Untersuchungen	98
5 ZUSAMMENFASSUNG	99
6 HINWEISE ZUR WEITERFÜHRUNG DER ARBEIT	102
7 VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	103
8 LITERATURVERZEICHNIS	104

1 Einleitung und Problemstellung

Polymethacrylate sind klassische Werkstoffe, deren herausragende Eigenschaftskombination von hoher Transparenz und Festigkeit, ausgezeichneter Witterungs- und Langzeitstabilität in Verbindung mit einer einfachen Verarbeitbarkeit zu einer sich ständig verbreiternden Anwendungspalette geführt hat. In der Industrie werden PMMA-Materialien fast ausschließlich durch radikalische Polymerisation in Masse, Suspension, Lösung oder Emulsion hergestellt. Für viele Anwendungen ist es jedoch erforderlich, PMMA-Materialien hoher Zähigkeit und Wärmeformbeständigkeit ($>120\text{ °C}$) unter Erhalt der anderen Materialeigenschaften zu synthetisieren /1/.

Eine Möglichkeit der Zähigkeitsverbesserung besteht in der Einmischung von Kautschuk-Partikeln in die PMMA-Matrix. Die zum Einsatz kommenden Acrylat-Kautschukpartikel weisen eine unterschiedliche Abfolge von PMMA- und Kautschukschichten auf, gemeinsam ist den Partikeln eine dünne äußere PMMA-Schicht zur besseren Einbindung in die Matrix /2-6/. Aufgrund der Größe dieser Partikel und der unterschiedlichen Brechungsindices von PMMA- und Kautschukphase würde die Transparenz des Werkstoffes verloren gehen. Zur Vermeidung dieses unerwünschten Effektes wird der Brechungsindex der Kautschukphase dem der PMMA-Phase durch Copolymerisation angepaßt.

Zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit muß die PMMA-Matrix modifiziert werden. Dies kann in der Praxis zum einen durch partielle Imidisierung mit Methylamin erreicht werden, andererseits ist bereits bei der Synthese der Einbau von Comonomeren mit starren Struktureinheiten (z. B. exo-Methylenlacton) möglich /8/. Die Wärmeformbeständigkeit kann durch diese Modifizierungen bis auf 170 °C erhöht werden.

Eine sehr interessante Alternative sind Polymethacrylate, die durch anionische Polymerisation erhalten werden. Mit diesem Verfahren kann die Taktizität der entstehenden Produkte direkt über die Reaktionsbedingungen gesteuert werden, so daß Polymethylmethacrylate mit erhöhter Glasübergangstemperatur (hoher syndiotaktischer Gehalt) herstellbar sind. Ferner gestatten anionische Polymerisationen die Darstellung von Blockcopolymeren, die aufgrund der Unverträglichkeit der Komponenten und der daraus resultierenden Mikrophasenseparation neuartige Eigenschaften erwarten lassen. Da durch die Mikrophasenseparation Domänengrößen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes erreichbar sind, bleibt die Transparenz des Werkstoffes unbeeinflußt

In der vorliegenden Arbeit sollten Untersuchungen zur Synthese von MMA-Block- und Sternblockpolymeren mit verschiedenen Comonomeren und zur Charakterisierung des Einflusses der molekularen Strukturparameter auf die Morphologieausbildung und die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durchgeführt werden

Durch „lebende“ anionische Polymerisation sollten Blockcopolymerer des Systems Polymethylmethacrylat/Polybutylmethacrylat als spröde/zäh-Kombination unter Variation ihrer Molmasse, der Blocklängenverhältnisse und der Architektur entwickelt werden. Als Zielstrukturen sollten Zweiblock-, Dreiblock- und Sternblockcopolymerer angestrebt werden, die im Anschluß an die einzelnen Charakterisierungsarten insbesondere hinsichtlich ihrer Mikrophasenseparation verglichen werden sollten.

Einen weiteren Syntheseschwerpunkt sollten PMMA/Polyacrylat-Blockcopolymerer mit hart/weich-Kombination bilden. Bei diesen Produkten stand zunächst das Auffinden eines geeigneten Syntheseweges im Vordergrund, im Anschluß sollten ebenfalls Zwei- und Dreiblockcopolymerer unter Strukturvariation synthetisiert werden. Als Ausgangskomponente wurde 2-Ethylhexylacrylat gewählt, da das Homopolymer eine Glasübergangstemperatur von -63 °C aufweist und die Verzweigung in der Seitenkette die anionische Polymerisation erfolgreich erscheinen ließ.

Die Produkte sollten zunächst bezüglich ihrer Zusammensetzung, Molmasse und Molmassenverteilung sowie zur Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinsichtlich ihrer thermischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Unter dem Aspekt der Darstellung von PMMA-Materialien hoher Syndiotaktizität sollte in einem letzten Syntheseschwerpunkt die Überführung der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in ein unpolares Lösungsmittel bei höheren Reaktionstemperaturen untersucht werden. An den erhaltenen Produkten sollten Untersuchungen bezüglich der erzielbaren Taktizität vorgenommen werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die lebende Polymerisation

„Lebende“ Polymerisationen sind dadurch gekennzeichnet, daß nach der vollständigen Umsetzung des Monomeren zu Makromolekülen mit definierter Molmasse die Kettenenden weiterhin aktiv vorliegen. Somit ist die Funktionalisierung (Abbruch mit geeigneten Reagenzien) von Homopolymeren oder durch Zugabe von anderen Monomertypen die Darstellung von Blockcopolymeren möglich.

Der Begriff der „living polymerization“ wurde 1956 von SZWARC bei der anionischen Polymerisation von Styren in aprotischen Lösungsmitteln eingeführt /9/.

Kriterien für den „lebenden“ Charakter eines Polymerisationssystems sind die Abwesenheit von Übertragungs- und Abbruchreaktionen.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems muß also gelten:

$$v_{Br} = -d[M]/dt = k[C^*][M] \quad \text{mit} \quad [C^*] = [I]$$

k	Geschwindigkeitskonstante
$[C^*]$	Konzentration der lebenden Kettenenden
$[M]$	Monomerkonzentration
$[I]$	Initiatorkonzentration

Der Polymerisationsgrad berechnet sich aus dem Verhältnis der Stoffmengen des eingesetzten Monomers und Initiators:

$$P_n = \frac{M_{PM}}{M_M} = \frac{n_M}{n_I}$$

$M_{PM(M)}$	Molmasse des Polymeren (Monomeren)
$n_{M(I)}$	Stoffmenge Monomer (Initiator)

Wenn die Initiierungsgeschwindigkeit größer als die Wachstumsgeschwindigkeit ist und zusätzlich das Kettenwachstum über eine einzige Spezies erfolgt oder ein sehr schneller Wechsel zwischen verschiedenen Spezies stattfindet, resultiert eine Poissonverteilung für die Molmassenverteilung. Die Polydispersität strebt dann mit zunehmender Molmasse gegen 1.

$$D = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{P_n}$$

D	Polydispersität
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
P_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades

Umfangreiche Arbeiten zur anionischen Polymerisation von Styren und Dienen führten zu einem grundlegenden Verständnis zur Mikrophasenseparation und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften. Inzwischen sind eine Vielzahl von Monomeren bekannt, die anionisch polymerisierbar sind (siehe Abschnitt 2.1.1).

Neben der erwähnten anionischen Polymerisation wurden in den letzten Jahren weitere Polymerisationstypen untersucht, die dem Konzept der „lebenden“ Polymerisation entsprechen.

Anfang der achtziger Jahre beschrieben SAWAMOTO und KENNEDY /10-11/ die „lebende“ kationische Polymerisation, ferner sind „lebende“ Ziegler/Natta-, Ringöffnungs- und Metathese-Polymerisationen beschrieben /12/.

Ein sehr großes Interesse gilt in neuester Zeit der „lebenden“ radikalischen Polymerisation, die im Vergleich zu den anderen Polymerisationsarten weniger empfindlich ist und eine baldige Einführung in die Technik erwarten läßt /13-17/.

Der Hauptteil der heute durchgeführten „lebenden“ Polymerisationen läuft aber nach dem anionischen Mechanismus ab, da eine Vielzahl von Monomeren „lebend“ anionisch polymerisierbar ist. Es ist dabei nicht nur möglich, verschiedene Monomere miteinander zu kombinieren, sondern auch die Polymerarchitektur gezielt zu beeinflussen. Für bestimmte Monomere kann über die Wahl der jeweiligen Reaktionsbedingungen eine exakte Taktizitätskontrolle gewährleistet werden.

2.1.1 Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation ist eine Kettenwachstumsreaktion. Sie läuft im Idealfall übertragungs- und abbruchfrei ab, da sich die Carbanionen als Folge ihrer negativen Ladung gegenseitig abstoßen, und erlaubt so die Synthese von Polymeren mit definierter Molmasse und enger Molmassenverteilung. Der aktive Zustand, in dem die Kettenenden vorliegen, bleibt erhalten und gestattet die Addition von weiterem Monomer unter Erhalt der negativen Ladung. Am Reaktionsende muß der aktive Zustand abgebrochen werden, was zum einen durch die Zugabe protischer Lösungsmittel (z. B. Methanol) oder durch eine Funktionalisierung der Kettenenden mit geeigneten Elektrophilen möglich ist.

Für ein anionisches Kettenwachstum ist immer ein nukleophiler Angriff eines Initiators an einem elektrophilen Monomer erforderlich. Anionische Polymerisationen werden durch Basen oder Lewis-Basen ausgelöst, deren Nukleophilie auf die Elektrophilie des Monomeren abgestimmt sein muß. Für die anionische Polymerisation von sehr elektrophilen Monomeren genügen also bereits schwach nukleophile Initiatoren. Ist die Basizität des Initiators zu groß, kann es zu Nebenreaktionen kommen, bei zu geringer Nukleophilie ist unter Umständen die Startreaktion im Vergleich zum Wachstum zu langsam, was zu einer breiten Molmassenverteilung führt.

Anionisch polymerisierbar sind Vinylmonomere, deren Substituenten die Elektronendichte der Doppelbindung verringern (-I-, -M-Effekt) und das entstehende Carbanion stabilisieren. Sie sollten zum Zeitpunkt der Polymerisation keine Funktionalitäten aufweisen, die das

„lebende“ Kettenende deaktivieren können. Gegebenenfalls können solche Monomere durch die Einführung von Schutzgruppen nutzbar gemacht werden, wobei nach Ende der Polymerisation die Schutzgruppen abgespalten werden können /18/. Dazu gehören einige Vinylverbindungen, z.B. konjugierte Diene wie Butadien oder Isopren, Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, kernalkylierte Styrole, Vinylnaphthalin, Vinylpyridin, Methacrylate und Acrylate /19-21/ sowie auch Vinylferrocen /22/. Die anionische Polymerisation ist aber nicht nur auf Vinylverbindungen beschränkt, sondern ist auch für Siloxane, Ketone, Aldehyde und Isocyanate bekannt.

Einen großen Einfluß auf den Verlauf anionischer Polymerisationen haben Lösungsmittel und Temperatur. Sofern keine Nebenreaktionen mit dem Carbanion stattfinden, ist die anionische Polymerisation in jedem aprotischen Lösungsmittel möglich.

Spektroskopische und kinetische Untersuchungen haben in Lösung verschiedene Spezies nachgewiesen, deren Gleichgewichtslage von Lösungsmittel, Gegenion und Temperatur abhängt (Abb. 1).

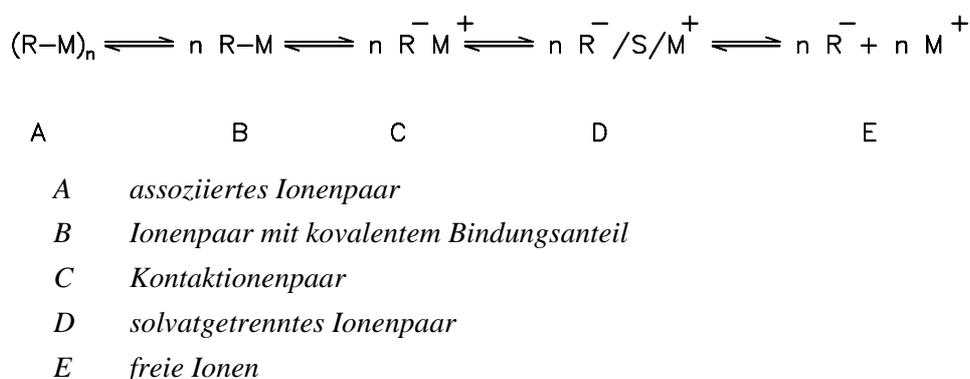


Abbildung 1 Spezies in der anionischen Polymerisation /12/

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist in verschiedenen Lösungsmitteln sehr unterschiedlich. Die Anlagerungsgeschwindigkeit an Kontaktionenpaare, die im wesentlichen in weniger polaren Lösungsmitteln vorhanden sind (z.B. Dioxan), ist im Vergleich zu solvatgetrennten Ionenpaaren oder freien Anionen um mehrere Größenordnungen kleiner. Assoziate dagegen sind meist nicht polymerisationsaktiv.

Das in Abb. 1 dargestellte Gleichgewicht wird durch große Gegenionen und polare Lösungsmittel nach rechts verschoben. In unpolaren Lösungsmitteln (Toluen, Cyclohexan) dagegen liegen im allgemeinen Assoziate vor. Für eine kontrollierte anionische Polymerisation ist es erforderlich, daß die Geschwindigkeit zwischen der Aggregation und Dissoziation im Vergleich zum Wachstum sehr groß ist.

Wie bereits erläutert, liegt nach Beendigung der Reaktion (vollständiger Monomerverbrauch) das aktive Kettenende noch vor. Hier ergibt sich nun die Möglichkeit, durch Abbruch mit geeigneten Elektrophilen funktionelle Gruppen einzuführen /23,24/. Abb. 2 zeigt einige Beispiele.

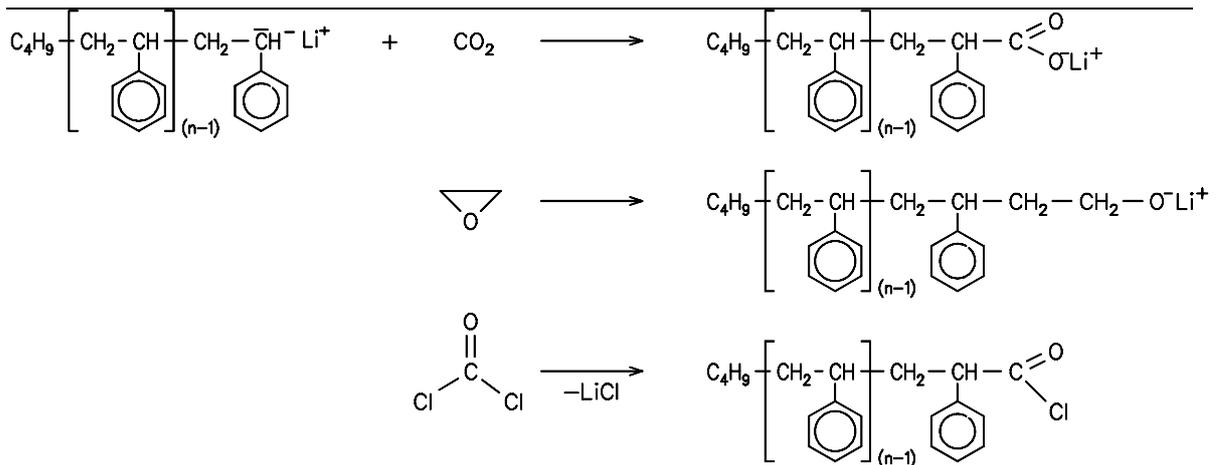


Abbildung 2 Endfunktionalisierung von Polyanionen /23/

Erfolgen diese Abbruchreaktionen mit Elektrophilen, die zusätzlich noch polymerisationsfähige Doppelbindungen aufweisen, ist die Darstellung von Makromonomeren /25-27/ möglich, die in einer nachfolgenden Copolymerisation zu Kammpolymeren umgesetzt werden können /28-31/ oder sogar die Synthese von Sternpolymeren ermöglichen /32/.

Der Hauptschwerpunkt anionischer Polymerisationen liegt jedoch in der Darstellung von Blockcopolymeren.

2.1.2 Darstellung von Blockcopolymeren

Blockcopolymeren sind Makromoleküle, die aus mindestens zwei Blöcken kovalent miteinander verbundener Homopolymere aufgebaut sind. Durch diese Verknüpfung können Blockcopolymeren im Vergleich zu den sie bildenden Homopolymeren ein völlig neues Eigenschaftsprofil aufweisen. Je nach Molekülarchitektur werden u. a. lineare (Zwei-, Drei- und Multiblockcopolymeren; siehe Abschnitt 2.1.2.1), verzweigte (Stern- /33/ und Pfropfpolymeren /34-37/), cyclische /38-42/, hantelförmige /43/ und Leiterblockcopolymeren /44/ unterschieden. Eine Vielzahl weiterer Strukturvariationen ist in /44/ beschrieben.

Für das gezielte Einstellen von Eigenschaften durch definierte Synthesemöglichkeiten hat sich der Begriff des „macromolecular engineering“ durchgesetzt /45-47/. Als mögliche Eigenschaftskombinationen ergeben sich hart-weich /48, 49/, hart-zäh /50, 51/ oder hydrophil-hydrophob /52-55/.

Für die Darstellung von Blockcopolymeren sind in der Literatur zahlreiche Syntheseverfahren beschrieben, die sich jedoch im wesentlichen auf drei Methoden zurückführen lassen (kompliziertere Strukturen lassen sich durch Anwendung verschiedener Methoden realisieren):

1. sequentielle Monomeraddition; monofunktionaler Polymerisationsstart führt zu AB-, ABA- oder ABC-Strukturen, bifunktionaler Polymerisationsstart gestattet die Darstellung von ABA- oder CBABC-Strukturen
2. Kopplung von Homo- oder Blockpolymeranionen unter Bildung von Zwei-, Drei- und Sternpolymeren oder von funktionalisierten Polymeren
3. „Site transformation“ (Kombination verschiedener Mechanismen) zur Realisierung völlig neuer Blockkombinationen

Wie im vorigen Abschnitt dargelegt, eignet sich besonders die anionische Polymerisation für den Aufbau sehr definierter Strukturen, da durch diese Methode sehr einheitliche Produkte (einstellbare Molmasse, enge Molmassenverteilungen) aus einer Vielzahl von Monomeren dargestellt werden können.

Für die Darstellung von Blockpolymeren erfolgt üblicherweise zunächst die Umsetzung einer Monomerart zu einem Polyanion (1. Block), welches nicht desaktiviert wird und im nächsten Schritt für die zweite Monomerart als polymerer Initiator wirkt.

Bei anionischen Polymerisationen müssen Nukleophilie des Monomers und Basizität des Initiators aufeinander abgestimmt sein. Beim Aufbau von Blockcopolymeren ergibt sich also eine dem Nukleophiliegefälle entsprechende Reihenfolge der Monomeraddition. Bei einer ähnlichen Struktur der Monomere ist eine sequentielle Monomeraddition meist unproblematisch (z.B. Styren/konjugierte Diene, Methacrylate/Acrylate), da die Polyanionen des Typs A Monomer des Typs B addieren können und umgekehrt.

2.1.2.1 Blockcopolymeren durch sequentielle Monomeraddition

Anionische Polymerisationen sind Kettenreaktionen, bei denen der nukleophile Angriff eines Initiators am Monomer unter Bildung eines Carbanions erfolgt.

Eine Blockcopolymerisation mit monofunktionellem Start führt zu AB-/56-59/, ABA-/48,60,61/ oder ABC-/62-66/ Strukturen. In Abb. 3 ist dieser Fall für den Start der Butylmethacrylat-Polymerisation mit 1,1-Diphenyl-3-methylpentyl-lithium (DPMPLi) gezeigt.

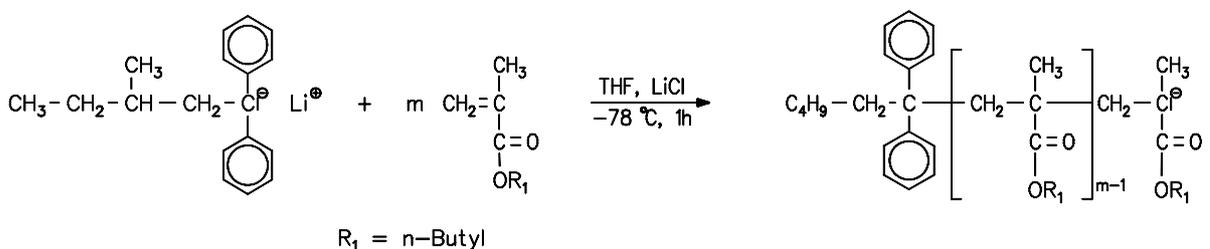


Abbildung 3 Monofunktionaler Start

Bifunktionelle Initiatoren sind erforderlich, um Polymere mit funktionellen Endgruppen an beiden Seiten zu bilden, oder um Blockstrukturen zu realisieren, die aufgrund des Nukleophiliegefälles durch monofunktionellen Start nicht möglich sind (z. B. PMMA-b-PB-MMA

/67/). Bei einem bifunktionellen Reaktionsstart lassen sich ABA /49,68-71/ und CBABC-Strukturen /72, 73/ realisieren.

Bifunktionelle Initiatoren in unpolaren Lösungsmitteln sind oftmals schwerlöslich oder neigen in hohem Maße zur Assoziation. Auf Basis von 1,1-Diphenylethylen-Derivaten /74,75/ oder 1,3-Diisopropenylbenzen /76/ (Abb. 4) sind nach entsprechender Umsetzung mit Lithiumalkylen geeignete Initiatoren zugänglich.

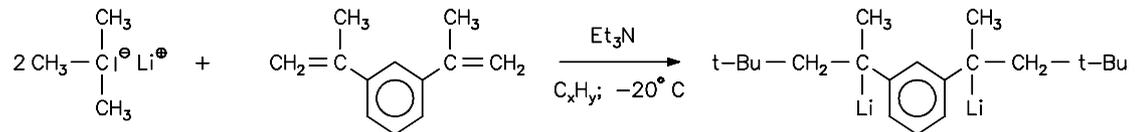
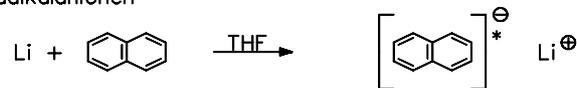


Abbildung 4 Bifunktioneller Initiator auf Basis von 1,3-Diisopropenylbenzen

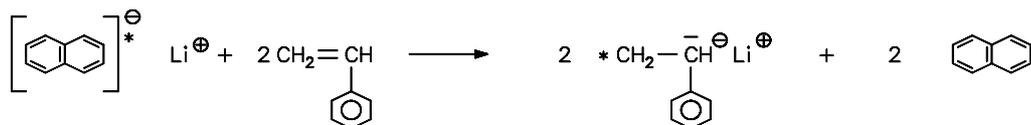
In polaren Lösungsmitteln können bifunktionelle Initiatoren durch die Umsetzung eines Alkalimetalls mit einem Monomer, das selbst nicht zur Polymerisation fähig ist (z.B. 1,1-Diphenylethylen), erhalten werden /77/.

Eine weitere klassische Reaktion ist die Umsetzung von Naphthalin und einem Alkalimetall im polaren Lösungsmittel (Abb. 5), wobei der eigentliche Initiator durch Elektronenübertragung auf das Monomer gebildet wird. Durch Rekombination der instabilen Styryl-Radikalanionen im Beispiel werden Dianionen gebildet, welche dann die eigentliche Polymerisation starten.

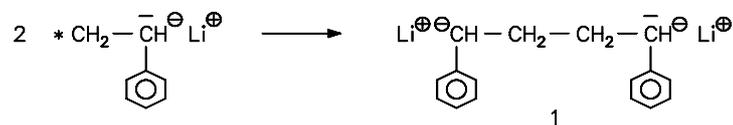
1. Bildung von Radikalanionen



2. Elektronenübertragung auf Monomer



3. Rekombination



4. Wachstum

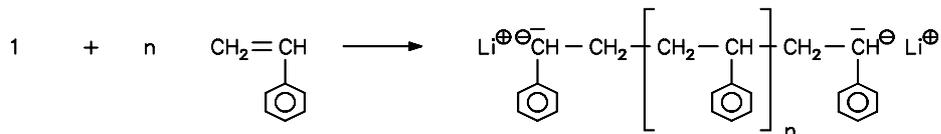


Abbildung 5 Bifunktioneller Reaktionsstart durch Elektronenübertragung

Neuere Versuche zur Darstellung bifunktionaler Initiatoren beschäftigen sich mit der Metallierung benzyliischer Kohlenwasserstoffe mittels sogenannter „Superbasen“ /78/.

2.1.2.2 Blockcopolymerere durch Kopplung und Umsetzung funktionalisierter Polymere

Kopplungen sind Reaktionen, bei denen vorgebildete Polymeranionen mit einem bi- oder multifunktionalen Elektrophil umgesetzt werden. Diese Reaktionen kommen zum Einsatz, wenn aufgrund einer zu geringen Nucleophilie des Polymeranions die Addition des nächsten Monomeren nicht möglich ist /79,80/ oder aber zur Darstellung von Sternpolymeren /81/ (Abb. 6)

Problematisch bei dieser Synthesemethode ist die stöchiometrische Dosierung des Kopplers für eine quantitative Ausbeute. Übliche Kopplungsreagenzien sind multifunktionelle Chlorsilane /82/ und Säurechloride /83/.

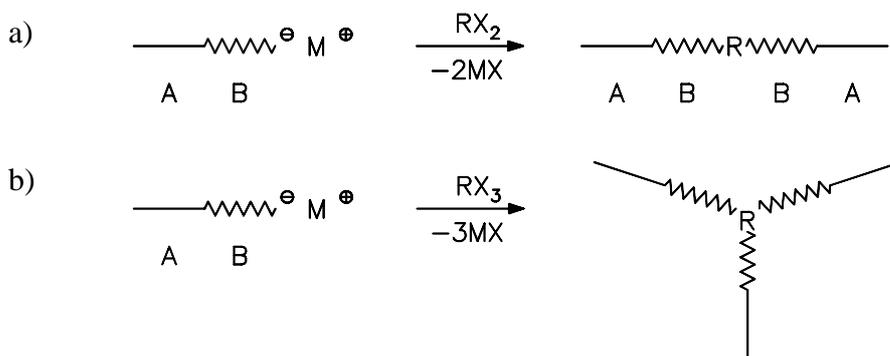


Abbildung 6 Syntheschema für die Darstellung von ABA-Dreiblockcopolymeren (a) und Sternblockcopolymeren (AB)₃ (b)

Blockcopolymerere können auch durch Reaktion von Polymeren, die entgegengesetzte Funktionalitäten aufweisen, erhalten werden. Beispielsweise ist das möglich durch Umsetzung von Polykationen mit Polyanionen /84-87/. Bei der Umsetzung von Polystyrylanionen, die mit Phosgen in das Säurechlorid überführt wurden, und nachfolgender Umsetzung mit den Endgruppen eines Polyethylenglycols, konnte eine Dreiblockstruktur erzielt werden /88/.

2.1.2.3 Blockcopolymerere durch „site transformation“

Üblicherweise wird versucht, Blockstrukturen nur nach einem Mechanismus (z.B. nur anionisch, nur kationisch) darzustellen. Die möglichen Blockkombinationen sind in diesem Falle eingeschränkt. Das Spektrum läßt sich erweitern, wenn nach erfolgter Polymerisation eine Funktionalisierung des Kettenendes in der Weise erfolgt, daß der erste Block als

Makroinitiator für das zweite Monomer unter Wechsel des Polymerisationsmechanismus dient. In der Literatur werden eine Vielzahl von Mechanismusänderungen beschrieben, stellvertretend sei hier auf Arbeiten verwiesen, die einen Umstieg von kationisch auf anionisch bei der Darstellung von PIB/PMMA-Blockcopolymeren beschreiben /89-91/.

2.1.3 „Lebende“ Polymerisation von (Meth)acrylaten

Die anionische Polymerisation von Methacrylaten und Acrylaten ist wegen der starken Polarisierung der Doppelbindung schwierig. Beim Angriff eines Carbanions (Initiator oder wachsende Polymerkette in der anionischen Polymerisation) konkurrieren die Vinyl- und die Estercarbonylfunktion des Monomers. Das Kettenende in der anionischen Polymerisation ist also als Enolat aufzufassen (Abb. 7).

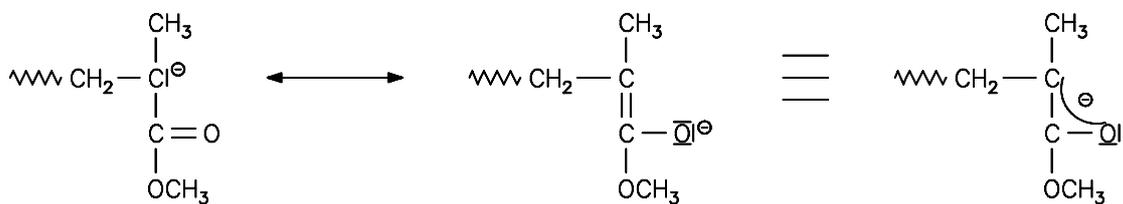


Abbildung 7 Enolatcharakter des carbanionischen Kettenendes

Somit kann es bereits bei der Startreaktion zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, die den Verlust des Initiators zur Folge haben. Nach SZWARC gibt es die drei in Abb. 8 dargestellten Reaktionsmöglichkeiten /92/.

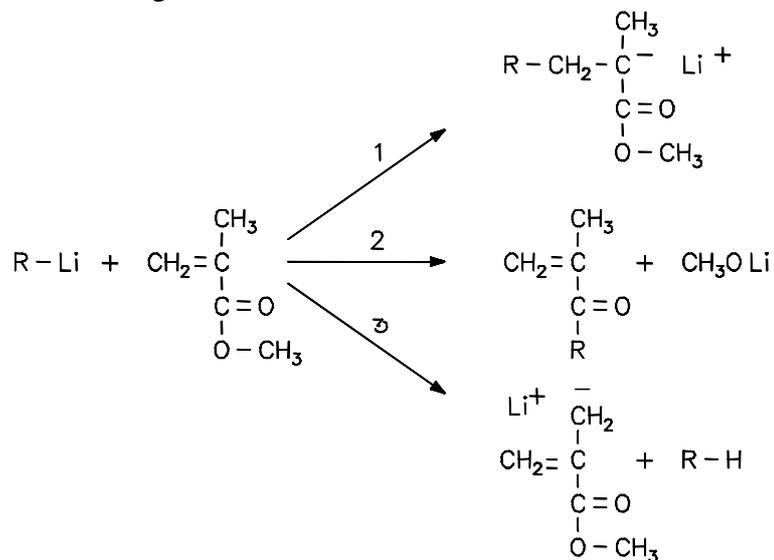


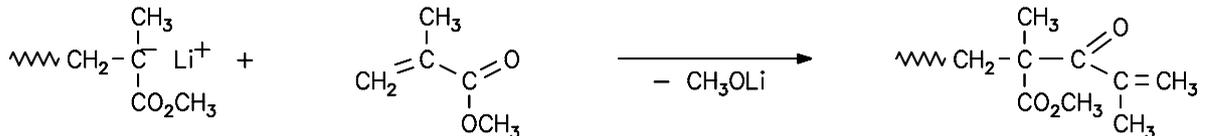
Abbildung 8 Reaktionen des Initiators mit Methylmethacrylat

Reaktion 1 stellt hierbei die gewünschte Michaeladdition (1,4-Angriff) dar, wobei nach Reaktion 2 ein Vinylketon als sehr reaktives Monomer entsteht. Dieses wird sehr schnell in

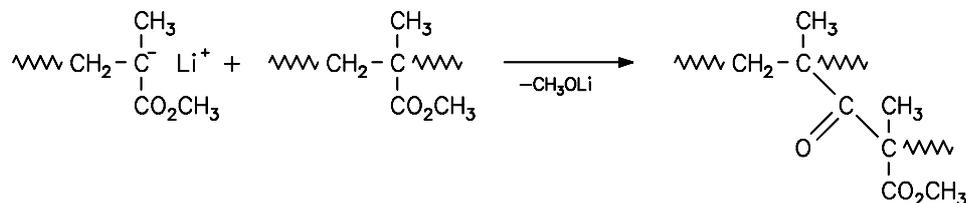
die wachsende Polymerkette eingebaut und führt zu relativ unreaktiven („schlafenden“) Kettenenden /93/. Reaktion 3, die Entstehung eines substituierten Allylanions, ist seltener.

Nach erfolgter Initiierung gibt es jedoch für das wachsende Polymeranion noch weitere Möglichkeiten des Abbruchs durch Angriffe auf im System vorhandene Estercarbonylfunktionen:

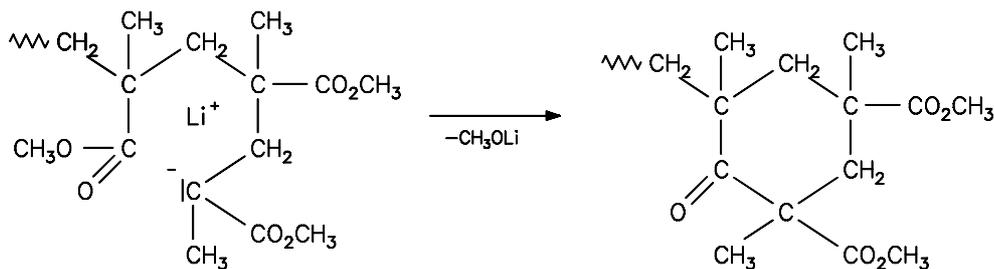
1. eines Monomeren (falsche Addition oder Monomerabbruch)



2. einer anderen Polymerkette (Polymerabbruch)



3. der eigenen Polymerkette als intramolekulare Claisenreaktion („backbiting-Reaktion“)



Die häufigsten Abbruchreaktionen sind der Monomerabbruch und die „backbiting-Reaktion“/94/. Werden die Polymerisationen bei tiefen Temperaturen ($T < -60$ °C) unter Verwendung sperriger Initiatoren geringerer Nukleophilie (α -Methylstyryllithium /95/, 1,1-Diphenylhexyllithium /96/ oder 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllithium /97/) durchgeführt, die somit einen Angriff auf die Estercarbonylfunktion ausschließen und in der Lage sind, die negative Ladung zu delocalisieren, können die Nebenreaktionen weitestgehend unterdrückt werden. Bei Verwendung geeigneter, großer Kationen läßt sich die „backbiting-Reaktion“ zurückdrängen /98-103/.

An die lebende Polymerisation von (Meth)acrylaten werden unter dem Gesichtspunkt einer möglichen kommerziellen Nutzung folgende Anforderungen gestellt:

- Erreichbarkeit hoher Molmassen bei definierten Polymerisationsprozessen
- Polymerisation in praxisrelevanten Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffe) bei praktikablen Temperaturen
- Copolymerisation mit einer Vielzahl anderer Monomere (z. B. Styren, Diene)
- Taktizitätskontrolle

Die meisten der für „lebende“ (Meth)acrylatpolymerisationen entdeckten Initiatoren bestehen aus zwei Komponenten.

1. Initiator/ Stabilisator
2. Initiator geringer Aktivität/ Aktivator
3. Initiator ohne Aktivität/ Aktivator

Zu Fall 1 gehören klassische anionische Initiatoren (z.B. Alkylolithium), die durch Zugabe von Additiven (Li-Salze /104/, Li-Alkoholate /105/, Dialkylaluminiumphenoxid /106/) modifiziert werden. Fall 2 trifft auf Aluminiumporphyrinkomplexe zu, die durch sterisch anspruchsvolle Alkylaluminiumphenoxide aktiviert werden /107/, zu Fall 3 gehört die Gruppentransfer-Polymerisation.

Der entscheidende Durchbruch bei der lebenden Polymerisation von Methacrylaten bei höheren Temperaturen gelang 1983 mit der von WEBSTER et al. bei DuPont entwickelten Gruppentransfer-Polymerisation (GTP) /108/. Initiatoren der GTP sind Silylketenacetale, die durch Katalysatoren aktiviert werden müssen. Zunächst erfolgte der Einsatz nukleophiler Katalysatoren wie F^- , HF_2^- , CN^- oder N_3^- , eine bessere Reaktionskontrolle läßt sich durch Verwendung von Oxyanionen erreichen /109/. Während mit diesen Katalysatoren eine Vielzahl von Methacrylat-Blockstrukturen realisierbar sind /110-115/, führt die Polymerisation von Acrylaten zu Produkten mit relativ breiter Molmassenverteilung /116/. Sehr gute Ergebnisse bei der lebenden Acrylatpolymerisation konnten durch die Verwendung von Lewissäuren als Katalysatoren erzielt werden /117/. Die Darstellung von Blockcopolymeren PMMA-b-PEA /118/ sowie PMMA-b-PEHA und PMMA-b-PtBA /119/ mit Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat als Katalysator lieferte bei -30 °C Blockcopolymere mit relativ breiten Molmassenverteilungen. Bislang gibt es für den Mechanismus der GTP noch keine endgültige Erklärung. Während die Entdecker einen assoziativen Mechanismus für die nukleophile Katalyse vorschlugen /108/, wiesen andere Autoren darauf hin, daß das Wachstum bei der GTP über ein Enolat wie in der anionischen Polymerisation abläuft („dissoziativer Mechanismus“)/120/. Die Mechanismuskussion hält noch immer an /121, 122/.

Von REETZ et al. ist die Verwendung metallfreier Initiatoren sowohl für die Darstellung von Polyacrylaten als auch Polymethacrylaten beschrieben worden. Carbanionen, wie z. B. Thiolate, werden als Tetrabutylammoniumsalz eingesetzt /100/, für Methacrylate kommen Initiatoren auf der Basis von Malon- und Isobuttersäureestern in Verbindung mit Tetrabutylammoniumjodid zum Einsatz /101/. Die mit diesen Systemen erreichbaren Molmassen liegen bei ca. 20 000 g/mol. Ebenfalls metallfrei können sowohl MMA als auch BA mit Phosphoryliden polymerisiert werden /102, 123/. Mit diesem System ist die Darstellung von PMMA-b-PBA bei 0 °C mit hoher Ausbeute und enger Molmassenverteilung beschrieben /124/. Quartäre Alkylammoniumsalze wurden für die Darstellung von PMMA bei Temperaturen bis 0 °C eingesetzt /125/.

1992 beschrieben YASUDA et al. erstmalig die Darstellung von PMMA mit Molmassen bis 500 000 g/mol und sehr engen Molmassenverteilungen ($D < 1.1$) bei Temperaturen bis 40 °C durch die Verwendung von Organolanthanidverbindungen /126/. Diese Initiatoren

können sowohl in Toluol als auch THF eingesetzt werden, und führen zu hochsyndiotaktischem PMMA (82 % rr bei 0 °C in Toluol, rr > 95 % bei -95 °C). Neben einer Vielzahl von Methacrylaten und deren Blockcopolymeren /127/ werden selbst unverzweigte Acrylate definiert hergestellt /128/. Organolanthanid(III)-Verbindungen, insbesondere des Samariums, gestatten auch die definierte Darstellung von PMMA-b-PBA-b-PMMA /129-131/.

Ebenfalls Metallocene, jedoch auf der Basis von Zirkonium, wurden von COLLINS et al. für die definierte Darstellung von PMMA bei 0 °C beschrieben /132, 133/.

Der Einsatz von Aluminiumporphyrin-Initiatoren in Verbindung mit sehr sperrigen Lewisäuren, die das Monomer für einen nukleophilen Angriff aktivieren, ermöglicht die Darstellung von Polymethacrylaten innerhalb kürzester Zeit („high-speed polymerization“) bei Raumtemperatur /134, 135/. Um tert-Butylacrylat und Ethylacrylat zu polymerisieren, sind tiefere Temperaturen (-70 °C) erforderlich /136/.

Die vorgestellten Systeme weisen gegenüber (Meth)acrylaten ein sehr hohes Potential für definierte Synthesen auf, jedoch gelingt es mit ihnen nicht, Diene oder Vinylaromaten zu polymerisieren. Damit Blockcopolymerisationen auch mit diesen Monomeren realisiert werden können, wurden Versuche zur Modifizierung klassischer anionischer Initiatoren durch geeignete Additive, die gleichzeitig die Elektronenverteilung und die sterische Umgebung der aktiven Spezies kontrollieren, unternommen.

TEYSSIE et al. stellten 1987 mit LiCl ein sehr wirksames Additiv sowohl für die anionische Polymerisation von MMA als auch tBA vor, das Polymerisationstemperaturen bis zu -20 °C zuläßt /137/. Die von TEYSSIE postulierte Bildung eines μ -Komplexes zwischen Additiv und Kettenende /138/ konnte mittels ^{13}C - und ^7Li -NMR-Untersuchungen an Modellsystemen bestätigt werden /139/. Durch die Assoziation mit der wachsenden Spezies greift das Additiv direkt in das in Lösung bestehende Gleichgewicht zwischen aggregierten und nichtaggregierten Kettenenden ein, so daß die Polymerisation nur noch über eine aktive Spezies abläuft. Neben der Darstellung von PMMA/PtBA-Blockcopolymeren /140/ lassen sich auch Blockcopolymere mit PS sehr definiert darstellen /141/. Bei Polymerisationen in Gegenwart von LiClO_4 kann aufgrund der verbesserten Löslichkeit des Salzes in einem 9/1 Toluol/THF-Gemisch gearbeitet werden /142/. Polymerisationen in Gegenwart von Alkalimetallalkoxiden werden von LOCHMANN et al. schon seit sehr langer Zeit untersucht /143/. Unter Verwendung von Metalloestern als Initiatoren /144/ lassen sich mit verschiedenen Alkoholaten bei -60 °C in sehr unpolaren Lösungsmitteln (Toluol/THF 19/1) definierte Homopolymere von tBA, 2-EHA /145, 146/ und BA /147, 148/ darstellen. Unter bestimmten Bedingungen sind Polymerisationstemperaturen bis -20 °C möglich /149/. Auch mit Alkoholaten als Additiv gelingt die Blockcopolymerisation mit Styren /150/.

Eine zweite Gruppe von Additiven sind σ -Chelat-Liganden (Kronenether, tertiäre Amine). Zur Vermeidung von Nebenreaktionen durch erhöhte Ionenseparation wird bei der Verwendung von Kronenethern in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol) gearbeitet, so daß das wachsende Kettenende sterisch sehr stark abgeschirmt ist. TEYSSIE et al. konnten

zeigen, daß mit diesen Additiven PMMA bei Temperaturen bis 0 °C „lebend“ dargestellt werden kann /151/. Nachteilig bei dieser Methode sind allerdings die hohen Kosten der Additive bei verschlechterter Syndiotaktizität. Tertiäre Amine als Chelatliganden (Spartein, TMEDA) gestatten sogar in THF die definierte Synthese von PMMA bei 25 °C /152/.

Eine dritte Gruppe von Additiven stellen die sogenannten μ - σ -Liganden dar. Sie bestehen aus einer Lithium-Alkoxidgruppe (für die Bildung eines μ -Komplexes), die mit einer kurzen Polyetherkette (flexibler Kronenether) verbunden ist /153/. ^{13}C - und ^7Li -NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß das Additiv als Dimer vorliegt. (Abb. 9)

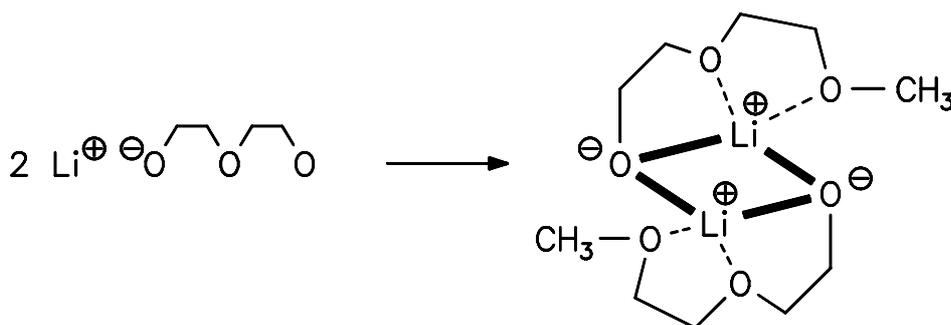


Abbildung 9 Dimerer Charakter von LiOEEM

In Verbindung mit dem Initiator wird ein sterisch sehr anspruchsvolles Kation am Kettenende gebildet, der Initiator-Komplex zeigt in Abwesenheit von Monomer eine Stabilität bis 0 °C (Abb. 10) /154/.

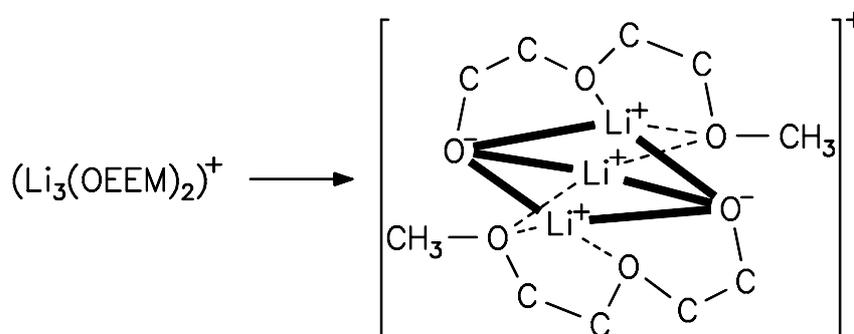


Abbildung 10 Modell des Kations (— μ -Bindung; ---- σ -Bindung)

In Gegenwart dieses Komplexes ist neben der Synthese von Polyacrylaten auch die Darstellung von PMMA-Blockcopolymeren mit tBA /155/, 2-EHA /156/ und BA /157/ gelungen. Mit diesem Initiatorsystem konnte erstmals ein stabiles Acrylatanion erzeugt werden, welches vollständig weiteres MMA anlagern konnte, so daß die Darstellung von PMMA-b-PEHA-b-PMMA durch sequentielle Monomeraddition bei -100 °C möglich war. PMMA selbst ist mit einem rr-Anteil von bis zu 80 % in Toluol bei höheren Temperaturen polymerisierbar /158/.

Das Konzept der Kontrolle des wachsenden Kettenendes durch geeignete Additive wurde auch von BALLARD et al. für die Darstellung von Methacrylaten bei 0 °C in Toluol

aufgegriffen („Screened anionic polymerization“) /106/. Hierbei bilden Lithiumalkyle und Aluminiumalkyle Initiatoren, mit denen neben Homopolymeren auch eine Vielzahl von Methacrylat-Blockcopolymeren darstellbar sind /159-161/.

Neben einer „lebenden“ Synthese von (Meth)acrylaten ist auch deren Taktizität von entscheidender Bedeutung. Diese läßt sich beeinflussen durch Temperatur, Lösungsmittel und insbesondere auch das Initiatorsystem. HATADA et al. haben einige Systeme vorgestellt, mit denen isotaktisches /162, 163/, syndiotaktisches /164/ und heterotaktisches /165/ PMMA synthetisiert werden können. Mittels exakt abgetrennter Fraktionen dieser hochtaktischen Polymere wurden Untersuchungen zu Glasübergangstemperaturen /166/, der thermischen Stabilität /167/, der Stereokomplexbildung /168/ und der Stereoblockbildung /169/ durchgeführt.

Unter dem Gesichtspunkt der technischen Realisierbarkeit „lebender“ (Meth)acrylatpolymerisationen ist es erforderlich, die „lebende“ radikalische Polymerisation zu erwähnen, die in den vergangenen Jahren einen enormen Aufschwung erlebt hat. Neben der Unempfindlichkeit radikalischer Reaktionen gegenüber Feuchtigkeit und der Arbeit im Temperaturbereich von 0 °C - 120 °C ist es auch die Vielzahl der Monomere, die radikalische Reaktionen sehr attraktiv machen.

Radikalische Polymerisationen sind sehr komplexe Prozesse, die durch Übertragungs- und Abbruchreaktionen gekennzeichnet sind. Um trotzdem eine Reaktionskontrolle zu erhalten, ist es erforderlich, den jeweiligen Anteil stationärer Radikale im System sehr gering zu halten, eine schnelle Initiierung im Vergleich zum Wachstum bei schnellem Austausch verschieden reaktiver Spezies zu erreichen und insbesondere in einem hinreichend homogenen System zu arbeiten /14, 170/. Der „lebende“ Charakter kann durch die Zugabe stabiler freier Radikale, die selbst nicht mit den im System vorhandenen Doppelbindungen reagieren können, sondern mit dem wachsenden Radikalkettenende reversibel kombinieren, /171, 172/ eingestellt werden (SFRP, „stable free radical polymerization“). Blockcopolymerer aus PS und PBA ließen sich so in Gegenwart von 4-oxo-TEMPO mit AIBN ungeachtet der Monomerreihenfolge synthetisieren /17/. Durch reversible Komplexierung mit organometallischen Verbindungen auf der Basis von Ruthenium(III)-/173/ oder Nickel(II)-/174/ Verbindungen konnten sowohl PMMA als auch Methacrylatblockcopolymerer in Toluol bei 80 °C dargestellt werden /15/. Ebenfalls beschrieben wird die Verwendung von Co-Porphyrinen für die Polymerisation von Ethylacrylat bei 25 °C in Chloroform /175/. MATJASZEWSKI et al. haben 1995 das Konzept der ATRP („atom transfer radical polymerization“) vorgestellt /176/, welches aus der organischen Chemie als Methode zum Knüpfen von C-C-Bindungen („atom transfer radical addition“) gut bekannt ist und Styren und (Meth)acrylate definiert polymerisiert /177-184/. PERCEC et al. stellten die Verwendung von Disulfonylchloriden als universelle Initiatoren vor /185/.

2.1.4 Darstellung von Sternpolymeren

Bei Sternpolymeren handelt es sich um sehr kompakte Moleküle mit im Vergleich zu ihren linearen Homologen höherer Segmentdichte.

Für die Darstellung von Sternpolymeren werden zwei prinzipielle Synthesewege sowie eine Kombination aus beiden unterschieden:

2.1.4.1 „Arm-first“-Methode

Bei dieser Methode erfolgt in einem ersten Syntheseschritt die Darstellung der „Arme“, welche nachfolgend durch stöchiometrische Umsetzung mit einem multifunktionellen Elektrophil verknüpft werden. Für diese Art der Verknüpfung von Polymerblöcken ist eine hohe Nukleophilie des Precursors erforderlich, so daß die meisten Synthesen auf Basis der Monomere Styren, Butadien und Isopren erfolgten. Die ersten Arbeiten dazu wurden von MORTON et al. 1962 durchgeführt /81/. Die am häufigsten eingesetzten Koppler sind Chlorsilane unterschiedlicher Funktionalität, beschrieben ist die Synthese von 4-Arm-Polystyren /186/ und 8-, 12- /187/ sowie 18-Arm-Polyisopren /82/. Weitere zum Einsatz kommende Elektrophile sind chlormethylierte Benzene /188/, Trisallyloxy-1,3,5-triazin /189/, Fullerene /190/ oder Dendrimere /191/.

Mit den genannten Umsetzungen lassen sich Produkte definierter Armzahl in hoher Ausbeute erhalten.

Durch Verwendung eines Trisbrommethyl-1,3,5-Benzens /83/ konnte ein 3-Arm-PMMA realisiert werden.

Als zweite Variante der „arm-first“-Methoden können die Precursor-Polymere auch mit difunktionellen Verbindungen umgesetzt werden. Die eigentliche Kopplung liegt hier in einer Vernetzungsreaktion, bei der ein mehr oder weniger großer Kern gebildet wird. Eine solche difunktionelle Verbindung ist z. B. 1,4-Divinylbenzen, das für die Vernetzung von Polystyrylanionen /192, 193/ und Zweiblockcopolymeranionen PS/Dien /194, 195/ eingesetzt wurde. Für die Vernetzung von (Meth)acrylaten wird zumeist Ethylenglycol-dimethacrylat eingesetzt, wobei auch andere Vernetzer Anwendung finden /196/. Dieses Verfahren ist zuerst beschrieben worden für Methacrylate, die durch Gruppentransfer-Polymerisation synthetisiert wurden /197-199/, ist aber ebenso auf die anionische Synthese von (Meth)acrylaten übertragbar /200/.

Nach dieser Methode sind auch Sternpolymere mit (PMMA-b-Polyacrylat)-/201/ und (PS-b-PtBA)-Armen /202/ beschrieben.

Bei den nach dem zweiten Verfahren erhaltenen Stern(block)polymeren ist die Armzahl des Sterns abhängig von der

1. Menge des zugesetzten Vernetzers
2. Konzentration der Lösung
3. Polarität des Lösungsmittels

Bei der „arm-first“-Methode können die Arme nicht mehr funktionalisiert werden.

2.1.4.2 „Core-first“-Methode

Diese Methode bietet sich für die Synthese von Sternpolymeren an, die an ihren äußeren Enden funktionalisiert werden sollen. Es kommen multifunktionelle Initiatoren zum Einsatz, die jedoch synthetisch schwer zugänglich sind, da sie zur Aggregation neigen oder aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit als Initiatoren ungeeignet sind. Eine Möglichkeit, lösliche multifunktionelle Initiatoren darzustellen, besteht in der Umsetzung von DVB mit einem monofunktionellen Initiator (Addition in Benzen unter Bildung löslicher Mikrogele, wobei jeder Gelpartikel eine Vielzahl anionischer Startzentren trägt) /203, 204/. Auf diese Weise wurden Polystyrene mit vielen hundert Armen dargestellt (Abb. 11).

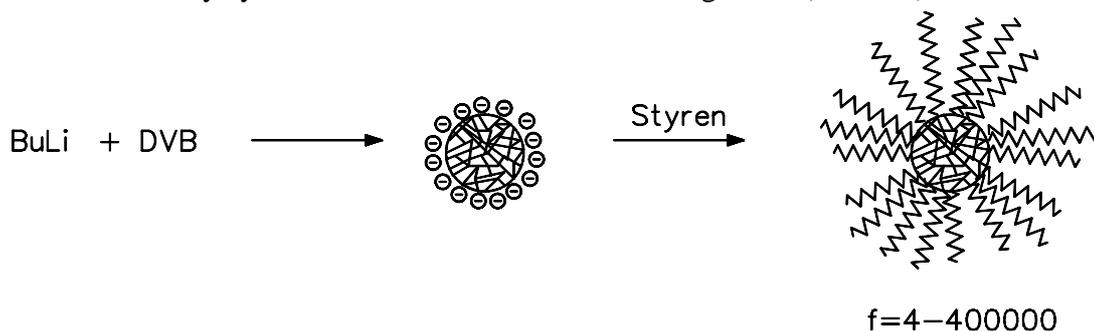


Abbildung 11 Schematische Darstellung eines multifunktionalen Stars

Die Initiierung des DVB gelingt auch mit Kaliumnaphthalin (Elektronenübertragung) /205/ in THF, wobei die Kernbildung sehr viel schneller abläuft und durch die Einstellung des Verhältnisses $[DVB]/[K^+]$ eine Gelbildung vermieden werden kann. Mit dieser Methode wurden Sternblockcopolymere mit PS-Kern und PEO-Außenblöcken realisiert /205/.

Insgesamt weisen die auf diesem Weg erhaltenen Sternpolymere eine starke Fluktuation in der Armzahl und der Kerngröße auf, jedoch besteht die Möglichkeit, die Sterne an den äußeren Enden zu funktionalisieren oder ggf. mit einem bifunktionellen Elektrophil/Vernetzer zu Netzwerkstrukturen umzusetzen.

Ein trifunktioneller Starter für die Polymerisation von α -Methylstyren führte zu 35 % Sternanteil im Endprodukt /206/. PMMA-Sterne mit 4 Armen konnten mittels Gruppentransferpolymerisation von einem Siloxan-Kern aus synthetisiert werden /112/.

2.1.4.3 Heteroarmstern(co)polymere

Eine Kombination der „arm-first“- und „core-first“-Methode führt zu sogenannten Heteroarmstern(co)polymeren. Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, daß bei lebenden Polymerisationen die Anzahl der Startzentren während der ganzen Reaktion konstant bleibt. Da Vernetzungsreaktionen unter Ladungserhalt stattfinden, sollten sich also am Kern genau so viel Ladungen befinden wie Arme. Wird zu diesem „lebenden“ Sternpolymer erneut Monomer zugegeben, so besteht die Möglichkeit, Sternpolymere mit

unterschiedlich langen Armen derselben Monomersorte /207/ oder, bei Wechsel des Monomers, Heteroarmsterncopolymeren darzustellen (Abb. 12)

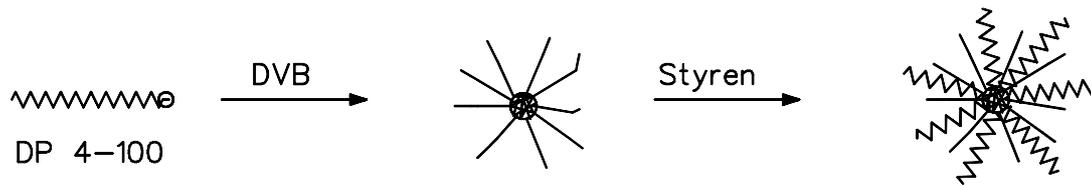


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Synthese von Heteroarmsterncopolymeren

Bei der zweiten Armart ist es möglich, die äußeren Enden zu funktionalisieren. Die ersten Versuche zur Synthese solcher Polymere wurden von BURCHARD und ESCHWEY an einem „lebenden“ Polystyrenstern durchgeführt, der anschließend mit Isopren umgesetzt wurde /203/. Später wurde dieses Konzept von TSITSILIANIS et al. bei der Synthese von (PS/PBMA)- /208/, (PS/PtBA)-/209, 210/, (PS/PEO)- /211/ und (PS/PVP)-/212/ Heteroarmsterncopolymeren aufgegriffen.

QUIRK et al. beschreiben eine andere Methode für die Darstellung der Heteroarmsternpolymere. Der Weg ist ähnlich gewählt wie für DVB beschrieben, im vorliegenden Fall wird als Vernetzer jedoch ein difunktionelles Monomer eingesetzt, das mit sich selbst keine Vernetzungsreaktion eingeht. Bei Verwendung von 1,3-Bis(1-phenylethenyl)benzen können somit nur 4 Arme (je 2 verschiedene) verknüpft werden. Da die ersten beiden Arme mit den DPE-Einheiten reagieren müssen, ist der Reaktionsstart auf Polystyryl- und Polydienylanionen beschränkt /213, 214/. Mit dieser Variante wurde durch Modifizierung des Kopplers auch ein (PS/PEO/PtBMA)-3-Armsterncopolymer dargestellt /215/.

Ein dritter Weg zur Darstellung von Heteroarmsterncopolymeren wird von HADJICHRISTIDIS et al. besprochen, die durch definierten Einsatz der Chlorsilanchemie ein sehr breites Spektrum an möglichen Sternstrukturen realisiert haben /216/. Auf der Basis von PI und PB erfolgte die Synthese von A_2B_2 /217/, von Sternpolymeren $A(BA)_2$, $A(BA)_2$ und $(AB)_3A(BA)_3$ /218/ und B_3AB_3 /219/ mit $A=PS$, $B=PI$, sowie 3-Miktoarm-/220, 221/, 4-Miktoarm-/222/ und 16-Miktoarmsternpolymeren (Vergina-Stern) /223/.

2.2 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren

Für die vollständige Mischbarkeit von unterschiedlichen Polymertypen in Polymerblends und Blockcopolymeren muß die Freie Mischungsenergie ΔG_m negative Werte annehmen. Für die Freie Mischungsenergie gilt folgende Gleichung,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

in der ΔH_m die Mischungsenthalpie und ΔS_m die Mischungsentropie sind. Phasenseparation tritt dann auf, wenn ΔG_m positiv ist, 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 hohen Molmasse von Polymeren nur geringe positive Werte an, die sich mit steigender Molmasse dem Wert Null nähern. Weil $T\Delta S_m$ den positiven Betrag der Mischungsenthalpie meist nicht überkompensieren kann, tritt in den meisten Polymersystemen Entmischung ein, da positive Werte für ΔG_m resultieren /246/.

Phasenseparation in Blockcopolymeren sollte nach Gleichung 1 dann auftreten, wenn die chemische Natur der Blöcke sehr unterschiedlich ist, die Blöcke sehr hohe Molmassen aufweisen und/oder die Temperatur sehr niedrig ist.

Für den Fall niedriger Molmasse und/oder partieller Verträglichkeit von Blöcken wird das Auftreten einer Mischphase beobachtet.

Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren tritt nach der Theorie von Leibler dann auf, wenn das Produkt des Polymerisationsgrades N ($N=N_a+N_b$) und des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ_{AB} einen kritischen Wert überschreitet /124/:

$$(\chi N)_c > 10.5$$

Ist das Produkt χN viel größer als der kritische Wert, tritt eine fast vollständige Entmischung („strong segregation limit“; SSL) unter Ausbildung scharfer Grenzflächen ein. In der Nähe des kritischen Wertes wird das Konzentrationsprofil durch eine Sinuskurve beschrieben („weak segregation limit“; WSL), so daß eine verbreiterte Grenzschicht zwischen den Phasen resultiert.

In Abb. 13 ist der Verlauf der Konzentrationsprofile für SSL und WSL dargestellt.

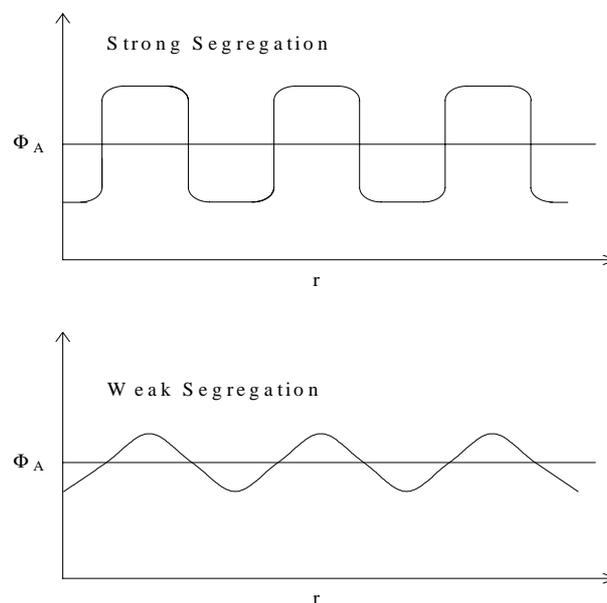


Abbildung 13 Konzentrationsprofile im SSL und WSL; Φ_A =Volumenanteil Komponente A, r =Reaktionsgerade

Die Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters ist gegeben durch

$$\chi = A + B/T \quad (2)$$

mit der Temperatur T und den Konstanten A und B. Eine Erhöhung der Temperatur hat somit eine Verringerung von χ zur Folge /124, 247-249/.

Der experimentell durch Streuuntersuchungen zugängliche χ -Parameter kann mit Hilfe der Löslichkeitsparameter δ_A und δ_B abgeschätzt werden

$$\chi_{AB} = V_r (\delta_A - \delta_B)^2 / RT \quad (3)$$

wobei V_R ein Referenzvolumen, üblicherweise $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ist /250, 251/. Die Differenz der Löslichkeitsparameter kennzeichnet den Unterschied in der chemischen Natur der Polymerblöcke. Ist dieser ausreichend groß, so kann bereits bei kleinen Blockmolmassen eine Phasenseparation auftreten. Umgekehrt sind bei kleinen $\Delta\delta$ -Werten höhere Molmassen erforderlich.

Sind Molmasse und Löslichkeitsparameter eines gegebenen Blockcopolymeren bekannt, läßt sich der χ -Parameter abschätzen. Je größer dieser Wert, desto wahrscheinlicher ist eine Phasenseparation.

2.3 Morphologie

In Blends von miteinander unverträglichen Polymeren wird eine Entmischung im makroskopischen Teilbereich beobachtet. Da die Domänengrößen solcher Materialien im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen, sind diese Produkte nicht transparent. Aufgrund der schlechten Adhäsion an der Phasengrenzfläche weisen Polymerblends im allgemeinen schlechte mechanische Eigenschaften auf. Der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern, die sich in der Grenzfläche zwischen den Phasen befinden und somit eine Phasenanbindung ermöglichen, hat eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zur Folge.

Im Gegensatz zu solchen physikalischen Mischungen sind Blockcopolymeren im allgemeinen transparent, da die unterschiedlichen Polymerblöcke kovalent miteinander verknüpft sind und eine Phasenseparation nur im Nanometerbereich möglich ist (Mikrophasenseparation). In Abhängigkeit von den resultierenden Volumenverhältnissen, der Unverträglichkeit der einzelnen Polymerblöcke, dem Lösungsmittel und der Temperatur sind verschiedene morphologische Strukturen möglich. Im Gleichgewichtszustand wird immer der Morphologietyp ausgebildet, bei dem die Freie Energie des mikrophasenseparierten Zustandes ein Minimum annimmt.

In Abb. 14 sind typische Morphologien am Beispiel von Zweiblockcopolymeren des Systems Polystyren/Polybutadien (SSL) dargestellt.

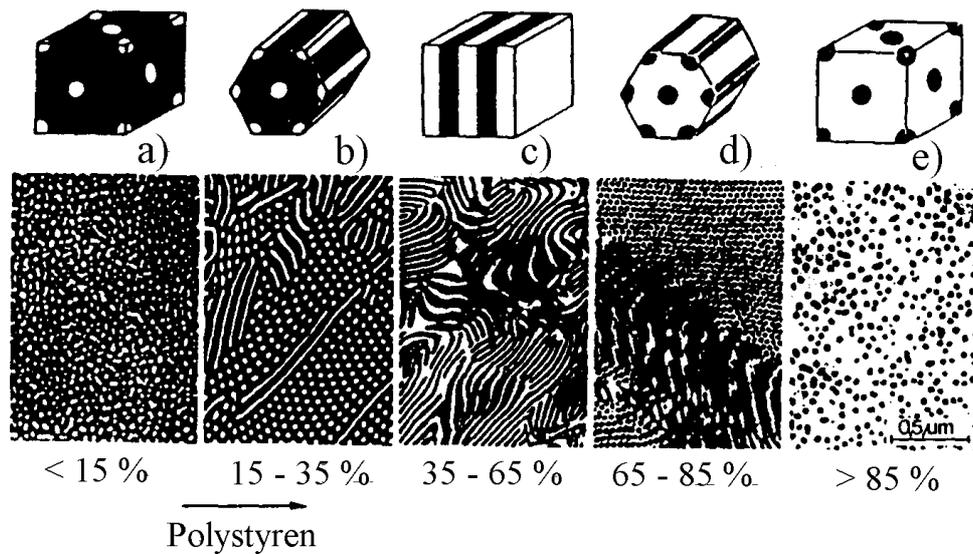


Abbildung 14 Morphologietypen im SSL für PS-b-PB, nach MOLAU /225/

Mit zunehmendem Polystyrolanteil verändert sich die Morphologie von PS-Kugeln über PS-Zylinder in der PB-Matrix bis zu Lamellen bei symmetrisch aufgebauten Blockpolymeren. Bei hohen PS-Anteilen kommt es zu einer Morphologieumkehr, wobei dann das PS die Matrix bildet /225/.

Zwischen der zylindrischen und der lamellaren Morphologie konnten in der Nähe des Phasenüberganges weitere Strukturen aufgefunden werden. BATES beschreibt für Zweiblockcopolymerer Poly(ethylenpropylen-b-ethylethylen) (PEP-b-PEE) mit 65 % PEP hexagonal modulierte (HML) sowie perforierte Lamellen (HPL) /226, 227/. Für Sternblockcopolymerer des Systems PS/PI /228/ sowie Styrol/Dien-Zweiblockcopolymerer /229/ wurde die Existenz einer bikontinuierlichen Doppeldiamand-Struktur (OBDD) beschrieben. Die Existenz dieser Morphologie ist umstritten /230/ und wurde bei erneuter Untersuchung der Proben als eine Gyroidstruktur gedeutet /231/. Ähnliche Ergebnisse fand HAJDUK für PS-b-PI mit einem $\Phi_{PI}=0.66$ /232/. In Abb. 15 sind die Gyroid- und die HPL-Struktur dargestellt.

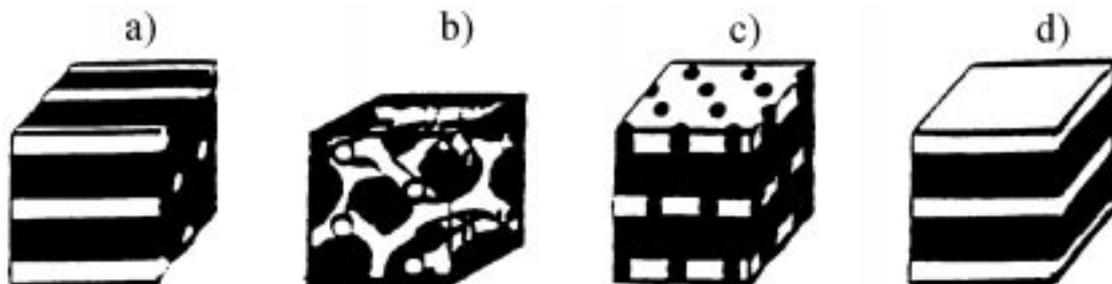


Abbildung 15 Schematische Darstellung der Morphologien von PS-b-PI von $0.35 < \Phi_{PI} < 0.4$ in der Nähe des Phasenübergangs; a) hexagonale Zylinder, b) Gyroidstruktur, c) perforierte Lamellen, d) Lamellen

Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit Untersuchungen an ABC-Blockcopolymeren, die 3 Wechselwirkungsparameter besitzen und neue Morphologien aufweisen. In PI-b-PS-b-PVP fand MOGI für $\Phi_{PS}=0.48-0.66$ bei symmetrischen Außenblöcken eine trikontinuierliche Doppeldiamandstruktur /233/.

Arbeiten von STADLER et al. wurden am System PS-b-PEB-b-PMMA durchgeführt. Bei $\Phi_{PEB}=0.17$ und symmetrischen Außenblöcken wurden in der lamellaren Grenzfläche zwischen PS und PMMA PEB-Zylinder gefunden. Bei weiterer Verringerung des PEB-Anteils sind PEB-Ringe um PS-Zylinder in PMMA sowie eine „balls at the wall“-Morphologie nachgewiesen worden /234-236/. Durch eine Variation der Volumenverhältnisse /237/, der Blockanordnung BAC /238/ oder die Einführung eines kristallisierfähigen Poly- ϵ -Caprolacton-Blockes anstelle des PMMA /239/ ist der Spielraum hinsichtlich neuer Morphologien noch längst nicht ausgeschöpft.

2.4 Mechanisches Verhalten von Blockpolymeren

Das mechanische Verhalten von Polymeren läßt sich durch im Zugversuch ermittelte Kennwerte beschreiben. Polymere lassen sich auf vielfältige Weise modifizieren, so daß bestimmte Eigenschaften des Endprodukts durch Verarbeitung oder Synthese bereits gezielt eingestellt werden können. Polymere Werkstoffe lassen sich entsprechend ihrem mechanischen Verhalten in einige Grundtypen unterscheiden (Abb. 16).

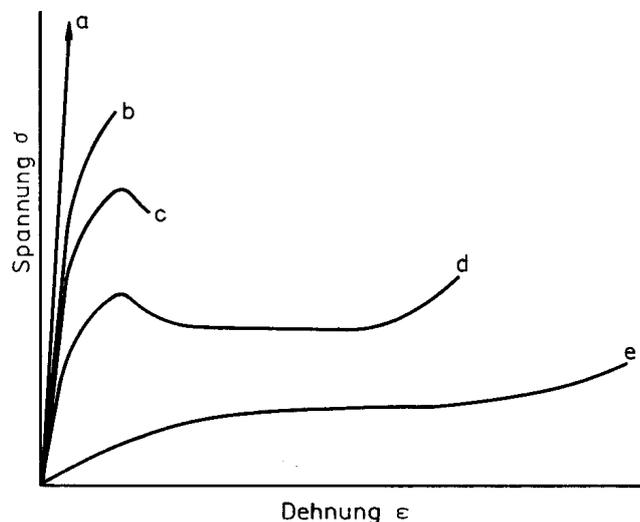


Abbildung 16 Charakteristische Spannungs-Dehnungs-Kurven für Polymere /240/

- Hochmodulige Fasern: Linearer Kraftanstieg mit sehr hohem Modul und hohen Zugfestigkeiten bei geringen Bruchdehnungen
- Sprödes Verhalten: Linearer Kraftanstieg bei geringer Bruchdehnung (z.B. PS, PMMA)
- Zähbruchverhalten: Kraftanstieg bis zur Fließgrenze, danach Kraftabfall bis zum Bruch; nach Erreichen der Fließgrenze Auftreten einer Einschnürzone in Probe, eventuell Weißfärbung durch Bildung mikroskopischer Hohlräume (z. B. PVC)

- d) Kaltziehen: Nach Kraftanstieg fällt Kraft ab und bleibt dann über größeren Dehnbereich konstant (Ausbreitung der Einschnürzone über Probe; Kaltziehen), bevor infolge der Orientierungshärtung ein weiterer Kraftanstieg erfolgt (z. B. PP, PE)
- e) Homogene Deformation: Langsamer Kraftanstieg, sehr große Dehnungen (bis über 1000 %) bei geringen Festigkeiten (z. B. PB)

In physikalischen (Blends) oder chemisch verknüpften (Blockcopolymeren) Polymersystemen gibt es verschiedene Möglichkeiten der mechanischen Eigenschaftsveränderung.

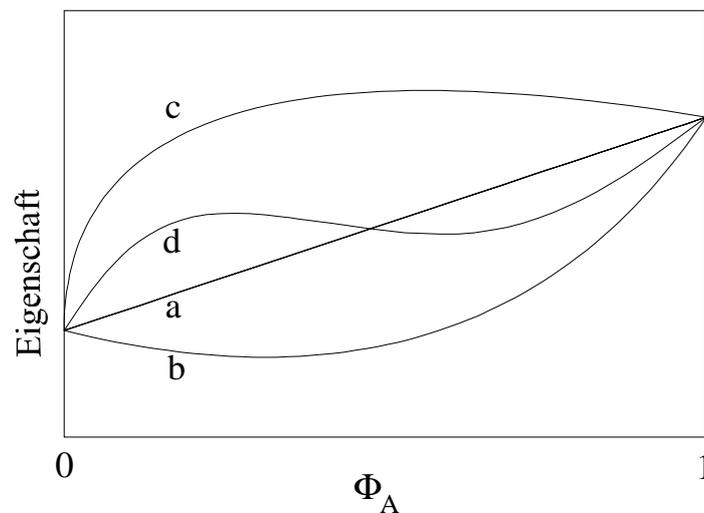


Abbildung 17 Grundtypen der Änderung des mechanischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei Polymermischungen /240/

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei Polymermischungen von 2 Polymeren A und B treten folgende Grundtypen auf (Abb. 17):

- Verträglichkeit der Polymermischung; additives Verhalten; a
- Unverträglichkeit der Polymermischung unter Ausbildung grober Strukturen; schlechteres Verhalten über gesamten Zusammensetzungsbereich; b
- Ausbildung besonderer Phasenstrukturen und mikromechanischer Mechanismen; überdurchschnittliche Eigenschaftverbesserung (synergistische Effekte); c
- Abweichungen von der Additivitätsgeraden je nach Zusammensetzung in positiver oder negativer Richtung; d

Die Verknüpfung von Polymeren zu Blockcopolymeren gestattet eine gezielte Eigenschaftsbeeinflussung, die dabei im wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung, der Molmasse, der Polymerarchitektur und dem resultierenden Volumenverhältnis bestimmt wird.

Besonders gut hinsichtlich ihres mechanischen Verhaltens untersuchte Blockcopolymeren sind thermoplastische Elastomere auf Styren/Dien-Basis, bei denen eine Dreiblockstruktur

PS-b-PB-b-PS vorliegt. Bei dieser Blockanordnung kann der weiche Polydien-Block die Matrix bilden, in welche die Polystyren-Domänen als Verknüpfungsstellen eingebettet sind (physikalische Vernetzungspunkte), denen auch eine Rolle als verstärkender Füllstoff zugeschrieben wird. Somit verhält sich diese Produktklasse bis zur Erweichung der PS-Domänen (Glasübergang) wie ein vernetzter Kautschuk. Oberhalb der Glasübergangstemperatur des PS wird das Material thermoplastisch verarbeitbar /48/.

Bei der Synthese von Blockcopolymeren auf der Basis von PMMA/Polyacrylat oder PMMA/Polydien wurden in den letzten Jahren enorme Fortschritte erzielt. Polymethylmethacrylat als spröde Komponente ist besonders interessant, da bei syndiotaktischen Anteilen $rr > 0.7$ Glasübergangstemperaturen für diesen Block von $T_g > 120$ °C erzielt werden können /128/. Weiterhin ist die Verwendung von Methacrylaten, die eine noch höhere Glasübergangstemperatur aufweisen, möglich.

Bei ersten Arbeiten von YASUDA et al. zur Darstellung von PMMA-b-PBA-b-PMMA und mechanischen Charakterisierung der Produkte wurde bei einem Dreiblockcopolymer mit 72 % PBA-Gehalt eine Zugfestigkeit von 0.7 MPa bei einer Dehnung von 163 % beobachtet /129/ (kommerzielle Dreiblockcopolymere vom Typ SBS weisen Festigkeiten von 30 MPa bei Dehnungen von bis zu 1000 % auf /241/), allerdings zeigten TEM-Untersuchungen, daß diese Probe nicht mikrophasensepariert vorlag /130/.

Eine sehr große Unverträglichkeit der Phasen wurde im System PMMA-b-PB-b-PMMA beobachtet. Für die Synthese dieser Produkte mußten ganz spezielle Reaktionsbedingungen realisiert werden, da für einen hohen cis-1,4-Gehalt des PB die Reaktion bifunktionell in relativ unpolarem Lösungsmittel gestartet werden mußte, für die Polymerisation des syndiotaktischen PMMA-Blockes wiederum war die Anwesenheit von THF im Reaktionsansatz bei tiefen Temperaturen ($T < -65$ °C) erforderlich /242/. Neben Methylmethacrylat können auch andere Methacrylate mit hoher Glasübergangstemperatur eingesetzt werden, die den Einsatzbereich dieser Produktklasse bis auf 160 °C verschieben können. Hinsichtlich des mechanischen Verhaltens wurde Polyisobornylmethacrylat (PIBMA) untersucht, welches quantitativ bei Raumtemperatur in einem Toluol/THF-Gemisch 9/1 in Gegenwart von LiCl darstellbar ist. Die entsprechenden Dreiblockcopolymere zeigen bei Zugfestigkeiten von 30 MPa Bruchdehnungen von über 1000 % und sind somit durchaus vergleichbar mit den klassischen SBS-Produkten /243/. Abb. 18 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Dreiblockcopolymeren mit 33 % Polymethylmethacrylat im Endprodukt.

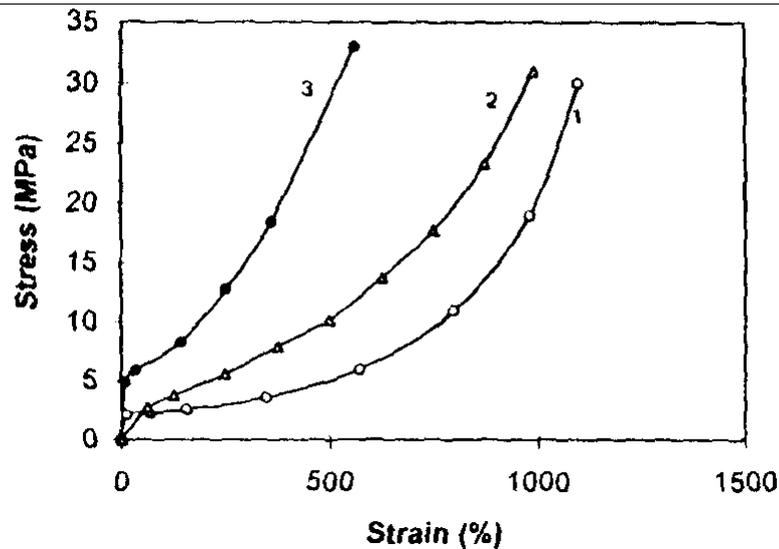


Abbildung 18 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von PIBMA-*b*-PB-*b*-PIBMA (1), der hydrierten Probe (2) und PMMA-*b*-PB-*b*-PMMA (3), /243/

Umfangreiche Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung von PS/PBMA wurden in vorangehenden Arbeiten auch in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt /50,51,244,251,252/. Bei diesem System handelt es sich nicht um potentielle thermoplastische Elastomere, vielmehr sollte durch die Eigenschaftskombination spröd/zäh eine Verbesserung der Zähigkeit des PS durch die Blockcopolymerisation mit Butylmethacrylat erzielt werden. Für dieses System wurde von RUSSELL et al. das Auftreten einer oberen und unteren kritischen Entmischungstemperatur beobachtet /245/. Die beiden Komponenten zeigen eine partielle Mischbarkeit. Aus der Abhängigkeit von Bruchdehnung und Zugfestigkeit von Φ_{PS} wird deutlich, daß im Bereich von PBMA-Zylindern in der PS-Matrix ($0.7 < \Phi_{PS} < 0.8$ bei PS-*b*-PBMA; $0.4 < \Phi_{PS} < 1$ bei PBMA-*b*-PS-*b*-PBMA) Zugfestigkeiten erhalten werden, die bei höherer Bruchdehnung deutlich über dem reinen PS liegen.

Dieses Verhalten war Anlaß für analoge Untersuchungen am System PMMA/PBMA, von denen ein Teil in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden soll.

Unter Kombination von PMMA mit einer zähen (PBMA) und einer weichen (PEHA) Komponente sollten Zwei-, Drei- und Sternstrukturen realisiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Da (Meth)acrylate aufgrund der Konkurrenz zwischen der C=C-Doppelbindung und der Estercarbonylfunktion zu einer Reihe Nebenreaktionen neigen, ist es erforderlich, sowohl den Initiierungsschritt als auch das Kettenwachstum sterisch zu kontrollieren. Neben einer Vielzahl neuerer Initiatorsysteme (siehe Abschnitt 2.1.3) können auch klassische anionische Initiatoren durch geeignete Additive für die „lebende“ anionische Polymerisation von (Meth)acrylaten nutzbar gemacht werden. Der Einsatz komplexierender Additive wurde bereits von Lochmann et al. /143-144/ in den siebziger Jahren untersucht und ist in den letzten 10 Jahren von Teyssie et al. zum Konzept der LAP („ligated anionic polymerization“) ausgebaut worden /104/. Mittels LAP können gleichzeitig Elektronenverteilung und sterische Umgebung des Kettenendes kontrolliert werden. Das kann zum einen durch die Bildung von 4-Zentren- μ -Komplexen (beispielsweise mit anorganischen Salzen), σ -Komplexen (Chelatisierung des Kations, beispielsweise mit Kronenethern) oder μ - σ -Komplexen (beispielsweise Alkoxyetheralkoxide) erfolgen.

3.1.1 Methylmethacrylat/Butylmethacrylat-Blockcopolymerer vom Typ AB, BAB und (AB)_n

Vorarbeiten am System PS/PBMA haben gezeigt, daß dieses System eine partielle Mischbarkeit aufweist und für eine Mikrophasenseparation sehr hohe Molmassen erforderlich sind ($M_n > 200 \text{ kg/mol}$). Bei der vorliegenden Eigenschaftskombination zwischen einer spröden (PS) und einer zähen (PBMA) Blockkomponente wurde sowohl für Zwei- als auch für Dreiblockcopolymerer mit PBMA-Außenblöcken ein Festigkeitsmaximum im Bereich von 75 - 80 % PS-Anteil beobachtet. Die hohen Festigkeiten sind insbesondere bemerkenswert für die Zweiblockcopolymerer, da ein solcher Effekt beispielsweise von Poly(styren-b-butadien) nicht bekannt ist /12/. Es wird angenommen, daß die aufgrund der partiellen Mischbarkeit stark verbreiterte Grenzschicht mit einer Dicke von 8 nm die Ursache für dieses Verhalten ist /260/.

Für die angestrebte Bearbeitung von Struktur/Eigenschafts-Zusammenhängen war es erforderlich, Blockcopolymerer mit definierter Molmasse und enger Molmassenverteilung unter Variation der Blocklängenverhältnisse darzustellen. Diese Synthesen lassen sich über eine „lebende“ anionische Polymerisation realisieren.

Am analogen System PMMA/PBMA sollte hierzu untersucht werden, inwieweit eine Unverträglichkeit besteht und ob ein ähnliches mechanisches Verhalten gefunden wird. Mit 150-200 000 g/mol sollten die anzustrebenden Molmassen im Bereich technischer PMMA-Materialien liegen.

3.1.2 Zweiblockcopolymere

3.1.2.1 Darstellung der Zweiblockcopolymere

Die Darstellung von Poly(butylmethacrylat-*b*-methylmethacrylat) erfolgte entsprechend Abb. 19 in THF bei -78 °C. Als Initiator wurde 1,1-Diphenyl-3-methylpentyllithium in Gegenwart eines fünffachen Überschusses von LiCl eingesetzt.

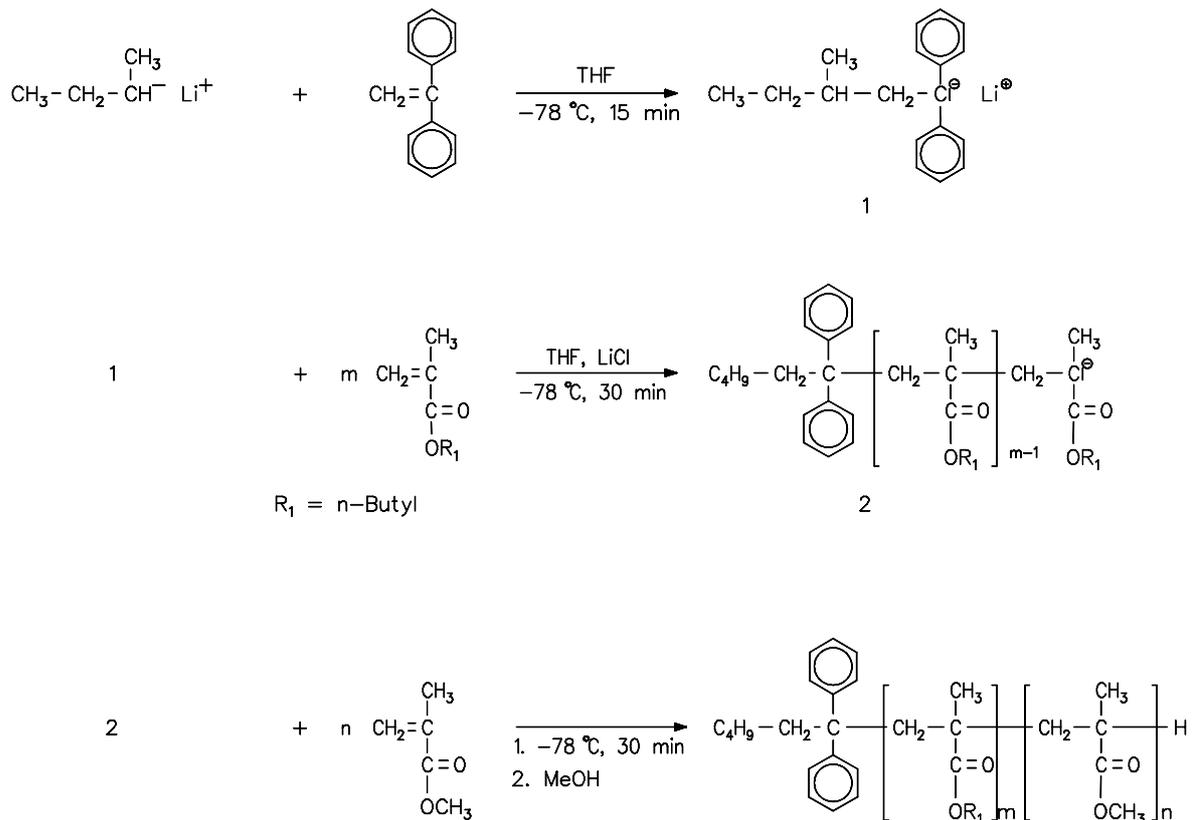


Abbildung 19 Syntheschema zur Darstellung von PBMA-*b*-PMMA

Die Funktion des Lithiumchlorids im System ist die Komplexierung des Kettenendes unter Aufbrechung der bestehenden Aggregate durch Bildung eines 4-Zentren- μ -Komplexes. Die Verwendung dieses Additivs ist für die Synthese einer Reihe von Blockstrukturen beschrieben. Neben einer definierten Darstellung von Polymethacrylaten und deren Blockcopolymeren gelingt es damit auch, das sterisch gehinderte tert-Butylacrylat „lebend“ zu polymerisieren /59-60, 137, 140-141/.

Zur Untersuchung von Struktur/Morphologie/Eigenschafts-Zusammenhängen an PMMA/PBMA-Zweiblockcopolymeren wurden diese einerseits unter Variation der Blocklängenverhältnisse und andererseits mit unterschiedlichen Molmassen dargestellt. In Tabelle 1 sind die Molmassen, Molmassenverteilungen und aus Übersichtsgründen bereits die durch DSC-Messungen ermittelten Glasübergangstemperaturen zusammengestellt.

Tabelle 1 Molmassen, Polydispersitäten und Glasübergangstemperaturen von PBMA-*b*-PMMA

Pr.bez.*	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Φ _{PMMA}	T _g ^{a)}
100BMM10	115100	115 600	1.01	0.1	44
100BMM19	114 500	115 000	1.01	0.19	42/125
100BMM44	111 000	112 800	1.03	0.44	37/128
100BMM64	97 700	99 500	1.02	0.64	37/128
100BMM74	124 400	125 300	1.02	0.74	36/128
100BMM83	121 700	121 900	1.01	0.83	100
400BMM19	387 600	463 700	1.19	0.19	37/128
400BMM33	426 300	508 600	1.18	0.33	37/128
200BMM38	177 700	183 200	1.03	0.38	37/128
200BMM41	198 600	204 100	1.03	0.41	37/128
200BMM46	189 100	199 400	1.06	0.46	38/128
400BMM48	429 700	509 700	1.20	0.48	37/128
300BMM64	277 400	283 900	1.02	0.64	37/127
200BMM71	212 300	254 800	1.20	0.71	37/128
200BMM75	214 000	221 000	1.03	0.75	38/129
200BMM77	226 700	249 100	1.09	0.77	38/128
200BMM79	214 200	219 800	1.03	0.79	37/129
200BMM88	221 100	226 100	1.02	0.88	115

* Die Probenbez. folgt der Reihenfolge der Monomierzugabe; die erste Zahl ($\times 10^3$) entspricht der Molmasse, die letzte Φ_{PMMA}

^{a)} Glasübergangstemperatur mittels DSC; Heizrate 20 K/min

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, daß es gelungen ist, auch im Bereich sehr hoher Molmassen definierte Produkte dieses Zweiblocktyps mit enger Molmassenverteilung zu synthetisieren. Die Produkte wurden mit Molmassen von $M_n \approx 100\,000$ g/mol (100er Serie) und $M_n > 200\,000$ g/mol (200er Serie) mit PMMA-Gehalten von 10 - 83 % (100er Serie) und 19 - 88 % (200er Serie) synthetisiert. Die Produkte mit $M_n \approx 400\,000$ g/mol stammen aus den ersten Versuchen und wurden zunächst analog zum PS/PBMA-System dargestellt, da für dieses System zur Entmischung sehr hohe Molmassen erforderlich sind. Durch DSC-Messungen wurde festgestellt, daß das System mit PMMA bereits bei der 100er Serie eine bessere Phasenseparation zeigt. Da technische PMMA-Materialien Molmassen von $M_n < 200\,000$ g/mol aufweisen (sonst zu hohe Schmelzviskosität /1/), wurden für weitere Synthesen Molmassen von 150 - 200 000 g/mol angestrebt.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Produkte erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch einen Vergleich der Signalintensitäten der Methylprotonen des O-CH₃-Restes des PMMA- ($\delta=3.54$ ppm) mit den Methylenprotonen des O-CH₂-Restes des PBMA-Blockes ($\delta=3.88$ ppm). In Abb. 20 ist das ¹H-NMR-Spektrum eines Zweiblock-

copolymeren mit 64 % PMMA dargestellt.

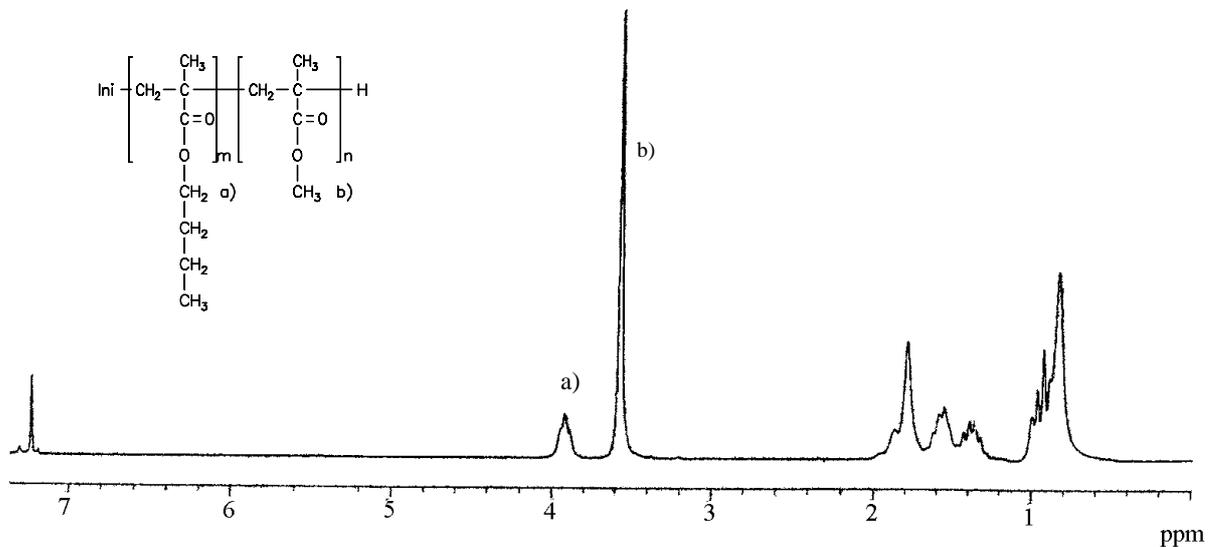


Abbildung 20 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 300BMM64

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgte mittels DSC an Lösungsfilmen, die bei 160 °C im Vakuum für mindestens 24 h getempert wurden (Probenpräparation siehe Abschnitt 4.2.4). Ausgewählte Proben wurden mittels TEM und Zugspannungs-Dehnungs-Messungen auch hinsichtlich ihrer morphologischen und mechanischen Eigenschaften untersucht.

3.1.2.2 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der Zweiblockcopolymeren wurde mit DSC bestimmt, um Aussagen zum Phasenverhalten abzuleiten. Da Methacrylate einen relativ breiten Glasübergang und niedrige ΔC_p -Werte aufweisen, erfolgten die DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20 K/min. Ausgewertet wurde stets der zweite Heizlauf.

Vor Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymeren erfolgte die Untersuchung der beiden Homopolymeren, um Aussagen hinsichtlich einer möglichen Mischphasenbildung treffen zu können. Die so bestimmten Glastemperaturen betragen für PBMA $T_g = 37$ °C und für PMMA $T_g = 128$ °C (DSC-Messungen mit einer Heiz- und Abkühlrate von 20 K/min). Die hohen T_g -Werte für die PMMA-Blockanteile sind bedingt durch einen Anteil syndiotaktischer Triaden von $rr > 70$ %.

3.1.2.2.1 PBMA-b-PMMA mit $M_n \approx 100\,000$ g/mol

Die Glasübergangstemperaturen der Zweiblockcopolymeren der 100er Serie, die bereits in Tab. 1 zusammengestellt wurden, sind in Abb. 21 in Abhängigkeit von der Blockzusammensetzung aufgetragen.

Die Proben mit sehr unsymmetrischer Zusammensetzung (10 % und 83 % PMMA) zeigen nur eine Glasübergangstemperatur, im Zusammensetzungsbereich von 19 - 74 % PMMA sind zwei Glasübergangstemperaturen detektiert worden. Probe 100BMM10 zeigt mit $T_g = 44$ °C exakt die Misch- T_g , die bei der betreffenden Zusammensetzung mittels Gordon-Taylor-Gleichung berechnet wird ($T_{g\text{mix}} = 44.34$ °C; siehe Abschnitt 3.1.3.3, Gleichung 4). Die in der DSC gemessene ΔC_p -Stufe ist für dieses Polymer sehr breit (Abb. 22). Aufgrund der hohen Unsymmetrie der Probe und der geringen Blockmolmasse des PMMA ($M_n = 11\,500$ g/mol) wird anstelle einer Mikrophasenseparation eine Mischphase gebildet. Eine Erhöhung des PMMA-Anteils auf 19 % führt zur Phasentrennung, jedoch sind beide Glasübergangstemperaturen leicht aufeinander zu verschoben. Da für den PBMA-Block eine T_g von 42 °C und für den PMMA-Block eine T_g von 125 °C detektiert wurden, wird deutlich, daß dieses Zweiblockpolymer partiell mischbar ist. Dabei geht von beiden Komponenten ein Teil der Ketten in die jeweils andere Phase, was im Falle des PBMA-Blocks zu einer Erhöhung (in Richtung PMMA) und im Falle des PMMA-Blocks zu einer Erniedrigung (in Richtung PBMA) der T_g führt.

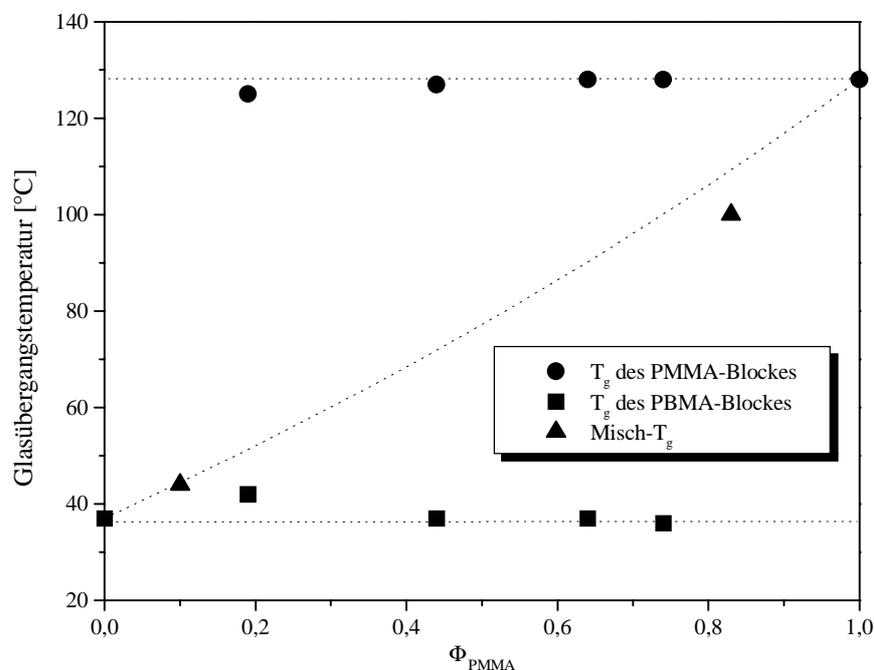


Abbildung 21 Thermisches Verhalten der Zweiblockcopolymeren PBMA-b-PMMA mit $M_n \approx 100\,000$ g/mol in Abhängigkeit von Φ_{PMMA} , (---Misch- T_g nach Gl. 4)

Die Produkte mit 44, 64 und 74 % PMMA zeigen die getrennten, unbeeinflussten Glasübergangstemperaturen der beiden Homopolymere. Eine weitere Erhöhung des PMMA-Anteils auf 83 % führt wieder zu nur einer T_g , die nun allerdings ca. 10 K niedriger als mittels Gordon-Taylor-Gleichung berechnet liegt (100 °C statt 109.3 °C).

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch eine Betrachtung des Wechselwirkungsparameters χ . Aus Streuuntersuchungen ist bekannt, daß bei 140 °C für Blockcopolymere PBMA/PMMA $\chi=0.034$ ist /252/ (die Polymere wurden bei 160 °C getempert). Das Produkt aus Wechselwirkungsparameter und Gesamtpolymerisationsgrad ist ein Maß für die Stärke der Mikrophasenseparation (siehe Abschnitt 2.2). Dieses Produkt liegt bei Probe 100BMM10 bei $\chi N=28.8$ und bei 100BMM83 bei $\chi N=39.2$. Während im Fall symmetrischer Proben bei $\chi N=10.5$ ein direkter Übergang von ungeordneten zu lamellaren Strukturen erwartet wird /224/, führt bei stark unsymmetrischen Proben auch ein sehr viel höherer Wert von χN nicht zwangsläufig zu einer Phasenseparation. Ursache dafür ist die kleine Blockmolmasse des PBMA-(Probe 100BMM83) bzw. PMMA-Blockes (100BMM10), die eine Mischphasenbildung ermöglicht. Offensichtlich ist bei stark unsymmetrischen Proben ein wesentlich größerer Gesamtpolymerisationsgrad (und damit einhergehend eine größere Molmasse des kleineren Blockes) erforderlich, um eine Mikrophasenseparation zu erreichen.

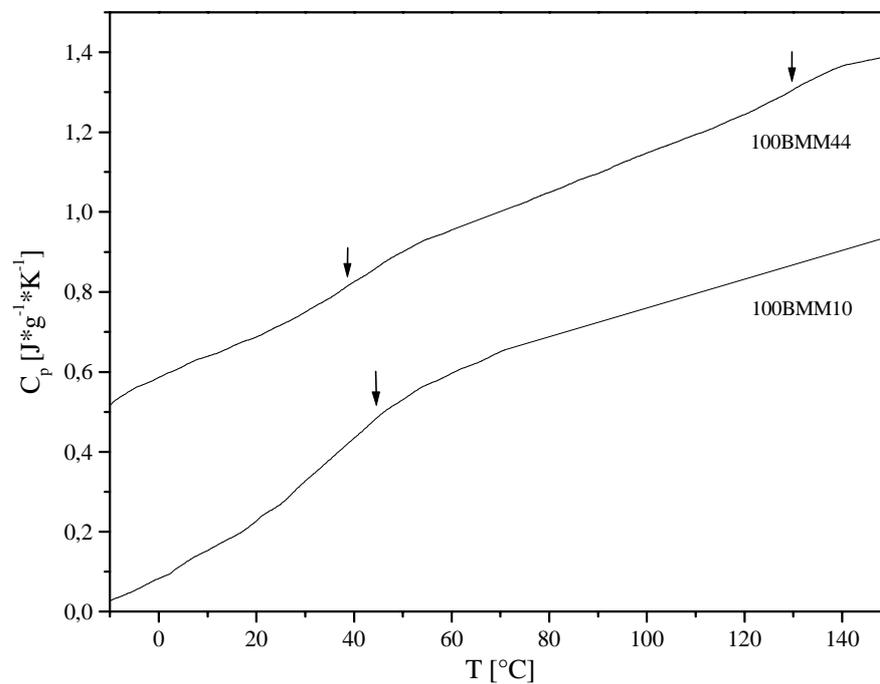


Abbildung 22 DSC-plots für PBMA-*b*-PMMA mit $M_n \approx 100\,000$ g/mol; $\Phi_{PMMA}=0.1$ und 0.44

3.1.2.2.2 PBMA-b-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol

Die hochmolekularen Zweiblockcopolymeren zeigen bis auf eine Probe mit 88 % PMMA im gesamten Zusammensetzungsbereich die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere. Bei der Probe 200BMM88 dagegen ist nur eine Glasübergangstemperatur bei 115 °C beobachtet worden (die $T_{g\text{mix}}$ liegt bei 114,8 °C, stimmt somit sehr gut mit dem Experiment überein!). Das χ_N für diese Probe liegt bei 74. Trotz des höheren Polymerisationsgrades konnte bei diesem System bei der betreffenden Zusammensetzung keine Mikrophasenseparation nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Abb. 23 (Abhängigkeit von der Zusammensetzung) und 24 (DSC-plots ausgewählter Proben) dargestellt.

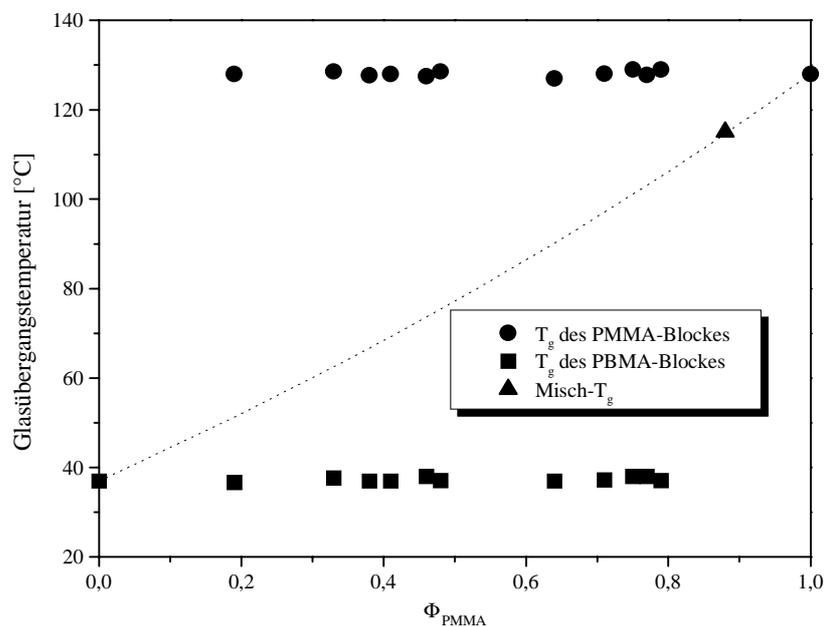


Abbildung 23 Thermisches Verhalten der Zweiblockcopolymeren PBMA-b-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol in Abhängigkeit von Φ_{PMMA} (---Misch- T_g nach Gl. 4)

Bei Probe 400BMM19 wurde bei gleicher Zusammensetzung wie 100BMM19 keine Annäherung der Glasübergangstemperaturen nachgewiesen. Das war jedoch zu erwarten, da bei Probe 400BMM19 der χ_N -Wert bei 119,7 liegt und die Molmasse des PMMA-Blockes mehr als dreimal so hoch ist wie bei Probe 100BMM19.

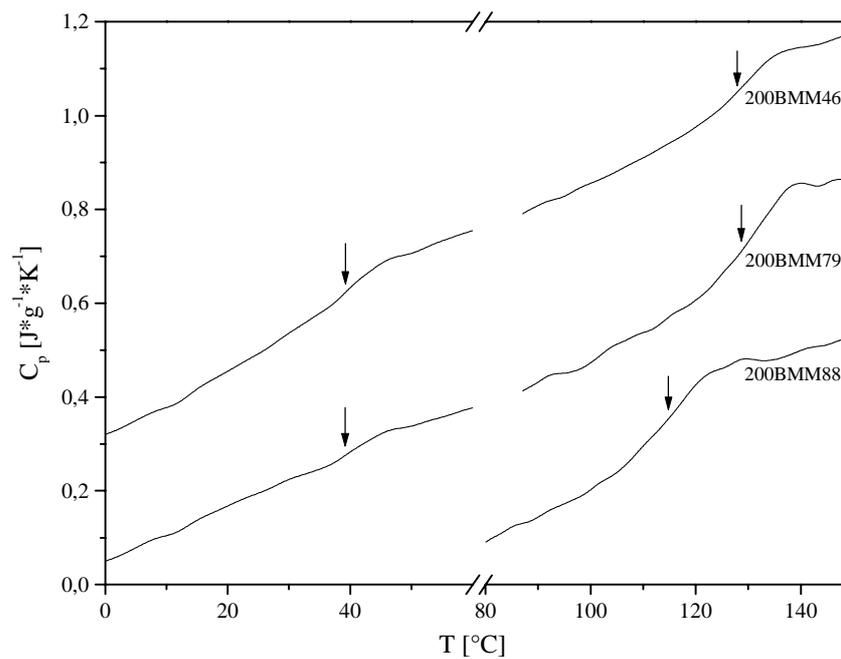


Abbildung 24 DSC-plots für PBMA-*b*-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol; $\Phi_{PMMA} = 0.46, 0.79$ und 0.88

3.1.2.3 Morphologie

Anhand der Ergebnisse der DSC-Untersuchungen konnte über einen sehr weiten Zusammensetzungsbereich eine Mikrophasenseparation erwartet werden. In Abhängigkeit vom Volumenanteil der einzelnen Phasen sollten für die einzelnen Proben unterschiedliche Morphologien auftreten (siehe Abschnitt 2.3). Die Bestimmung der Morphologietypen wurde durch TEM-Untersuchungen vorgenommen. Bei dieser Methode entsteht ein Abbild der Elektronendichteverteilung der Probe. Zur Erhöhung des Kontrasts in amorphen Polymeren ist es meist erforderlich, eine Blockart selektiv zu kontrastieren. Das kann durch geeignete Kontrastierungsmittel (z. B. Osmiumtetroxid, Methyljodid, Chlorsulfonsäure oder Rutheniumtetroxid /253-256/) erfolgen oder im TEM selbst durch den Abbau einer Komponente im Elektronenstrahl (z.B. bei einem Polymethacrylatblock) passieren.

Von den präparierten Lösungsfilmen wurden zur Untersuchung Ultradünnschnitte angefertigt, die anschließend mit RuO_4 kontrastiert wurden. Im Gegensatz zum System PS/PBMA, wo ausschließlich die PS-Phase angefärbt wurde (Angriff der aromatischen Doppelbindungen des Polystyrens), erfolgte im vorliegenden System die Kontrastierung am PBMA-Block. In den nachfolgenden TEM-Aufnahmen ist somit die PBMA-Phase schwarz und die PMMA-Phase weiß.

Die Zusammensetzung der Zweiblockcopolymerer variiert im Bereich von $0.19 < \Phi_{PMMA} < 0.88$. Da bis auf Probe 200BMM88 für alle Produkte zwei Glasübergangstemperaturen mittels DSC aufgefunden wurden, sollten entsprechend den Blockzusammen-

setzungen zylindrische und lamellare Strukturen aufgefunden werden.

In den folgenden Abbildungen sind die für die hochmolekularen Zweiblockcopolymeren aufgefundenen Morphologien dargestellt.

1. Produkte 400BMM19, 400BMM33 und 200BMM38 ($0.19 < \Phi_{\text{PMMA}} < 0.38$)

Ausgehend von der Zusammensetzung kann man für die drei untersuchten Blockcopolymeren hexagonal angeordnete zylindrische Strukturen erwarten. Die PMMA-Zylinder zeigen Domänengrößen von 25 - 35 nm für $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.19$ (Abb. 25) sowie 30 - 40 nm für die Produkte mit höherem PMMA-Gehalt (Abb. 26). Die Domänengröße für Probe 400BMM19 ist trotz des geringeren Volumenanteils an PMMA recht hoch, was auf die fast doppelt so hohe Molmasse bezüglich der Probe 200BMM38 mit $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.38$ zurückzuführen ist.

2. Produkte 200BMM41, 200BMM46, 400BMM48 und 300BMM64 ($0.41 < \Phi_{\text{PMMA}} < 0.64$)

Die Produkte im genannten Konzentrationsbereich zeigen lamellare Strukturen beider Komponenten. Das Polymersystem zeigt einen recht scharfen Morphologieübergang von zylindrischen zu lamellaren Strukturen zwischen $\Phi_{\text{PMMA}}=0.38$ und $\Phi_{\text{PMMA}}=0.41$. Dieses Verhalten steht im Unterschied zum System PS/PBMA, wo bei $\Phi_{\text{PS}}=0.39$ die Gyroid- und bei $\Phi_{\text{PS}}=0.41$ die HPL-Struktur aufgefunden wurden [257]. Die beiden letztgenannten Strukturen werden für Blockcopolymeren in der Nähe des Phasenüberganges angenommen, jedoch ist das System PBMA/PMMA bereits im Bereich niedrigerer Molmassen wesentlich unverträglicher als PS/PBMA.

Der Einfluß der Molmasse auf die Domänengröße ist bei den Proben 200BMM46 (Abb. 27) und 400BMM48 (Abb. 28) sehr anschaulich. Obwohl die Zusammensetzung ähnlich ist, ist deutlich zu sehen, daß die hochmolekulare Probe wesentlich breitere PBMA-Lamellen aufweist (40 - 50 nm) als die Probe mit einer Molmasse von ca. 200 000 g/mol (25 - 30 nm).

Bei Probe 300BMM64 mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.64$ wird bereits der zunehmende PMMA-Anteil erkennbar. Während in dieser Probe Lamellen existieren, konnten bei Probe 200BMM38 mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.38$ (umgekehrte Zusammensetzung) auf der anderen Seite des Phasendiagramms bereits Zylinder nachgewiesen werden.

3. Produkt 200BMM77 ($\Phi_{\text{PMMA}} = 0.77$)

Bei dieser Probe wird sehr deutlich, daß das PMMA die Matrix bildet. In dieser „stecken“ die PBMA-Zylinder, deren sowohl hexagonale als auch parallele Anordnung in Abb. 29 zu sehen ist.

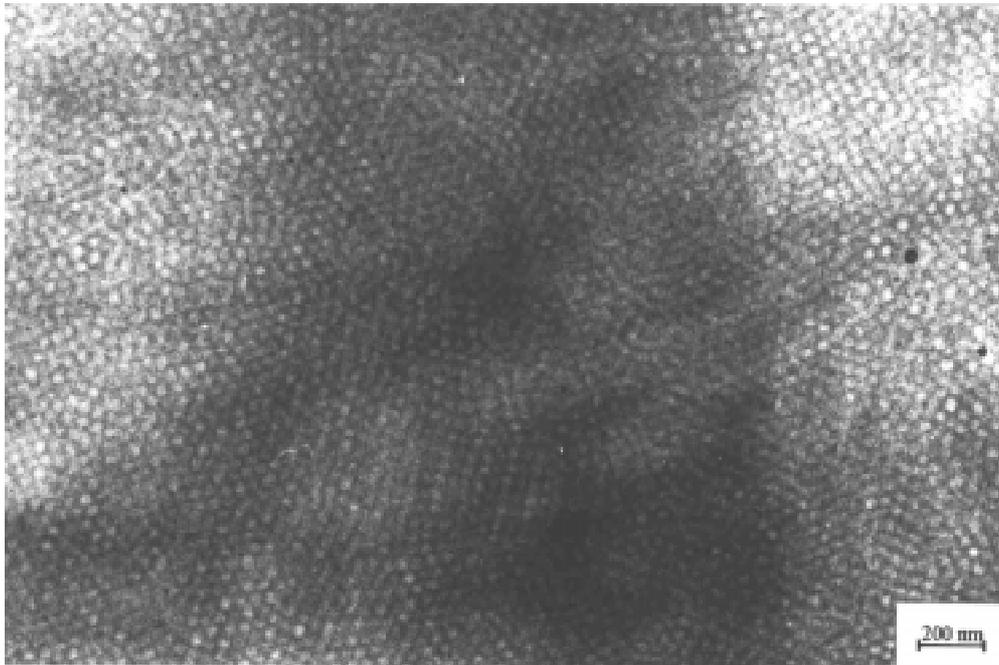


Abbildung 25 TEM-Aufnahme von Probe 400BMM19; $\Phi_{PMMA} = 0.19$

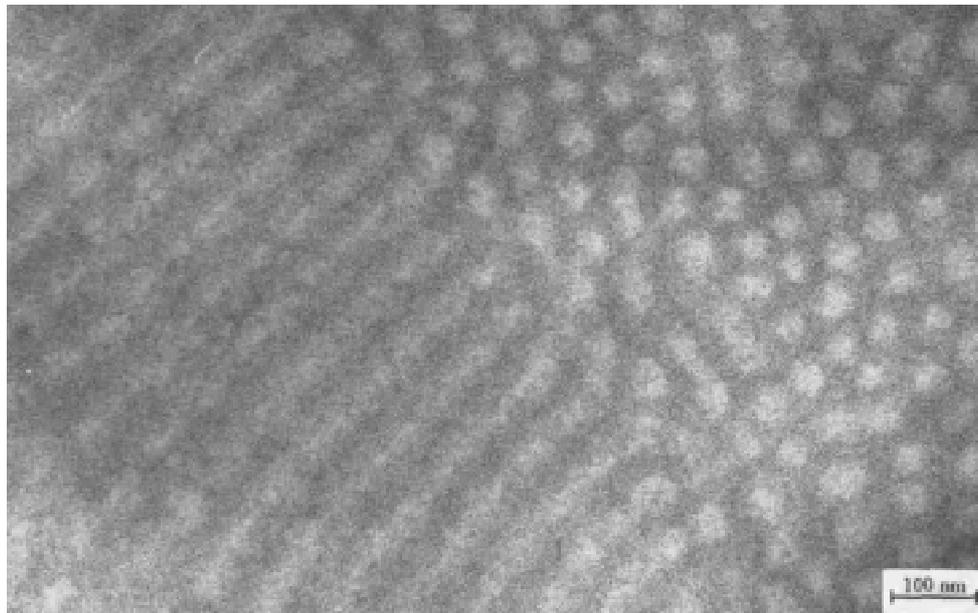


Abbildung 26 TEM-Aufnahme von Probe 200BMM38; $\Phi_{PMMA} = 0.38$

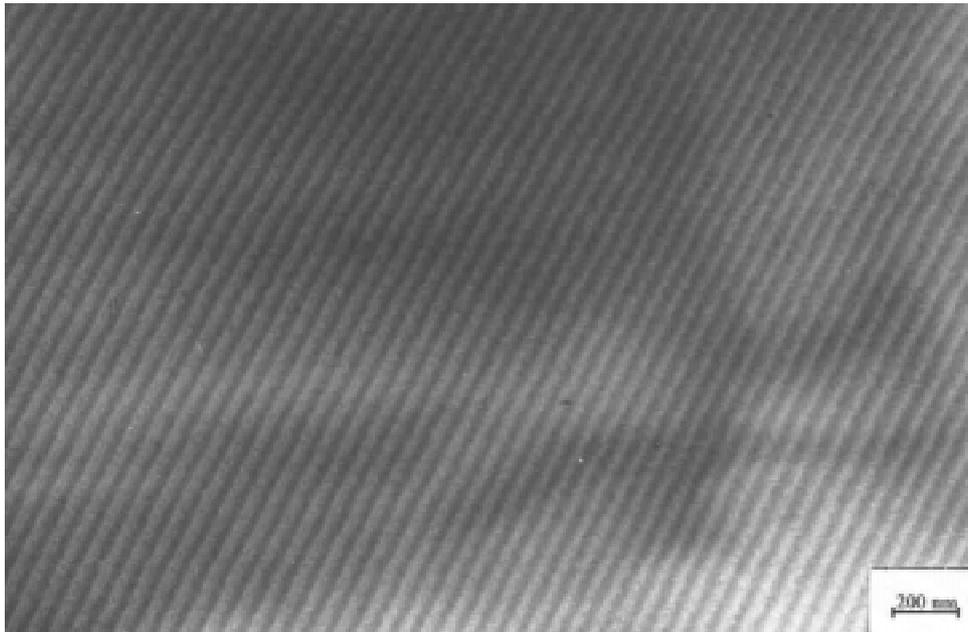


Abbildung 27 TEM-Aufnahme von Probe 200BMM46; $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.46$

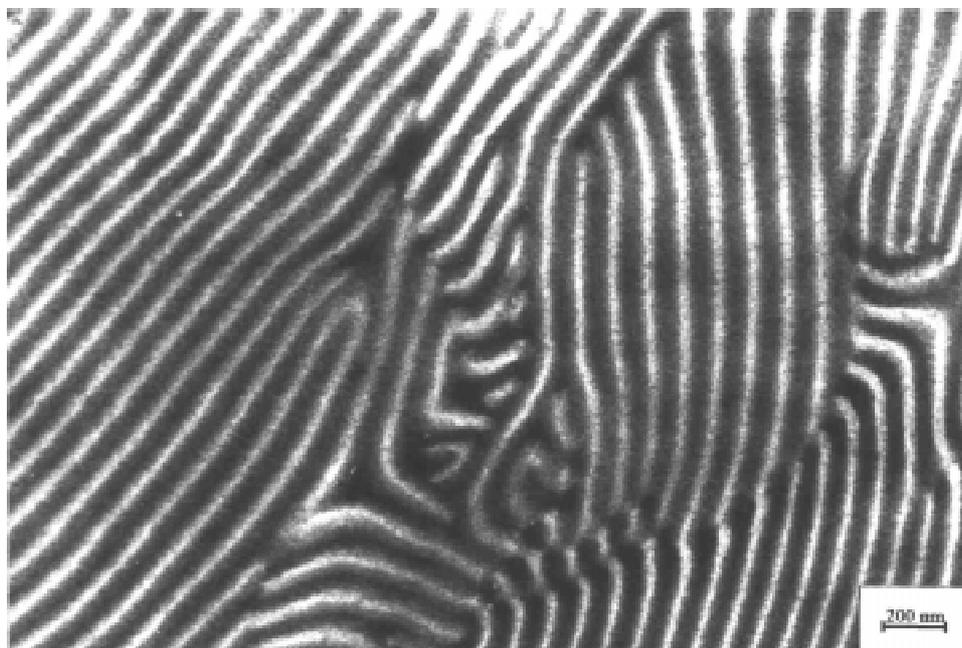


Abbildung 28 TEM-Aufnahme von Probe 400BMM48; $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.48$

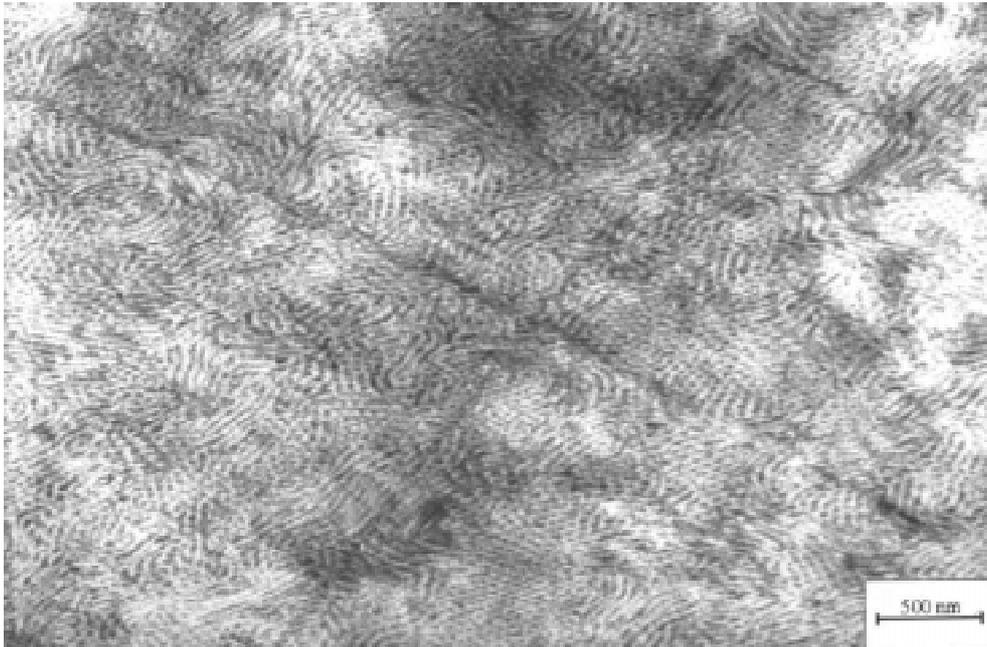


Abbildung 29 TEM-Aufnahme von Probe 200BMM77; $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.77$

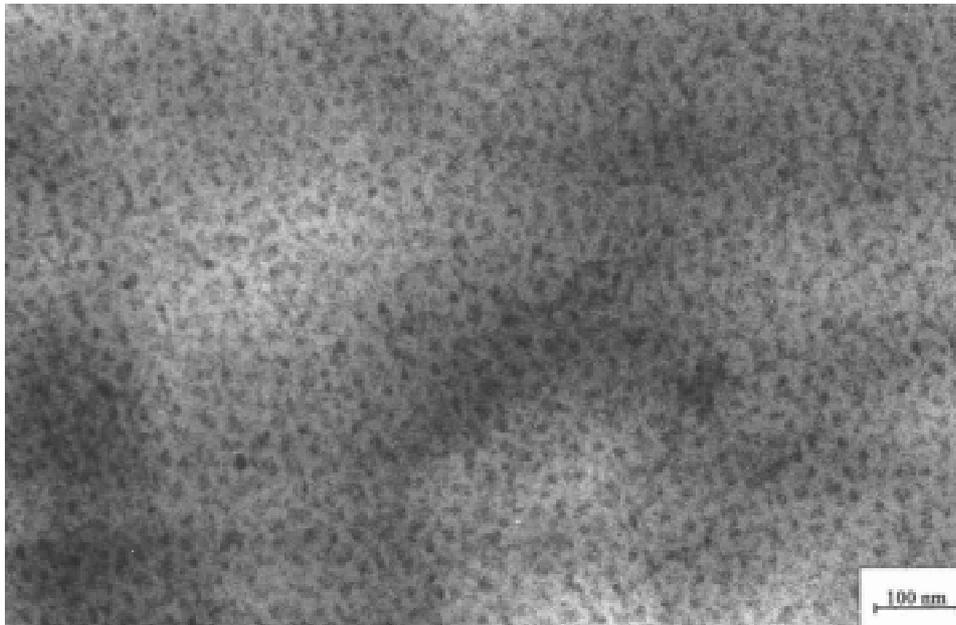


Abbildung 30 TEM-Aufnahme von Probe 200BMM88; $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.88$

4. Produkt 200BMM88

Eine noch weitere Erhöhung des PMMA-Gehaltes führt zu ungeordneten Strukturen mit Domänengrößen von 5 - 10 nm (Abb. 30). In diesem unsymmetrischen Zusammensetzungsbereich findet bei den dargestellten Molmassen noch keine ausreichende Phasentrennung statt, was die Ergebnisse der DSC-Messungen bestätigt.

Die ermittelten Domänengrößen sind in Tab. 2 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 2 Zusammenfassung der beobachteten Morphologietypen von PBMA-b-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol in Abhängigkeit von der Molmasse und Φ_{PMMA}

Pr.bez.	M_n [g/mol]	Φ_{PMMA}	Morphologie	Domänengröße [nm]	Langperiode [nm]
400BMM19	387 600	0.19	PMMA-Zylinder	25 - 35	50 - 60
400BMM33	426 300	0.33	PMMA-Zylinder	30 - 40	60 - 70
200BMM38	177 700	0.38	PMMA-Zylinder	30 - 40	50 - 60
200BMM41	198 600	0.41	Lamellen	25 - 30/PBMA	45 - 50
200BMM46	189 100	0.46	Lamellen	25 - 30/PBMA	50 - 60
400BMM48	429 700	0.48	Lamellen	40 - 50/PBMA	80 - 100
300BMM64	277 400	0.64	Lamellen	30 - 40/PBMA	60 - 70
200BMM77	226 700	0.77	PBMA-Zylinder	20 - 30	30 - 40
200BMM88	221 100	0.88	ungeordnet	5 - 10	10 - 20

3.1.2.4 Mechanisches Verhalten

Die Eigenschaftskombination von PBMA und PMMA ist eine Kombination zwischen einer zähen und einer spröden Komponente. Bereits das reine PBMA zeigt eine relativ hohe Bruchdehnung ($\epsilon_{max}=250$ %) und Festigkeit ($\sigma_{max}=15$ MPa), da die Glasübergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt.

Bei den Zweiblockcopolymeren wird im Spannungs-Dehnungs-Verhalten ein Übergang vom zähen zum spröden Verhalten (Abb. 31) beobachtet.

Da sich von 400BMM19 bis zu 400BMM33 der PMMA-Gehalt fast verdoppelt, ist eine deutliche Festigkeitszunahme zu verzeichnen, die bei einem weiteren Anstieg auf $\Phi_{PMMA}=0.48$ weniger stark ausgeprägt ist. Zwischen diesen Proben findet ein Morphologiewechsel von Zylindern zu Lamellen statt. Aufgrund der Zunahme der spröden Komponente verringert sich gleichzeitig die Bruchdehnung. Bei der Probe 300BMM64 wird bereits ein Festigkeitswert erreicht, der mit 70 MPa höher liegt als für reines PMMA (65 MPa) bei im Vergleich dreifacher Dehnung.

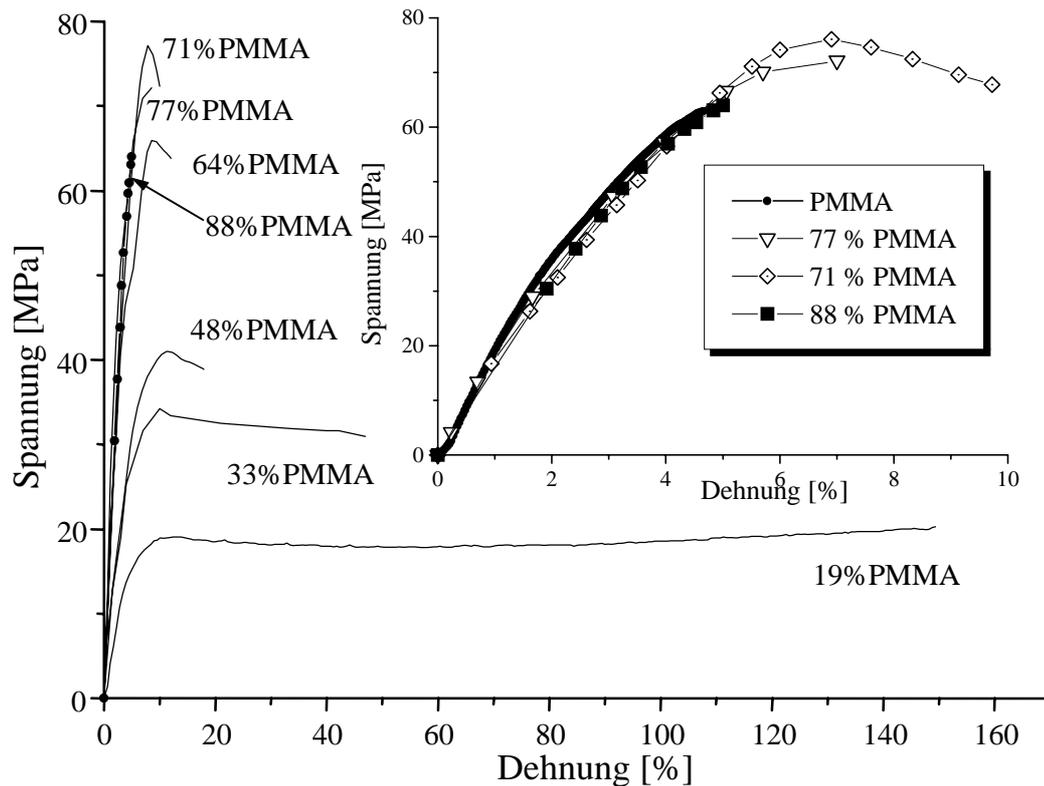


Abbildung 31 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von PBMA-*b*-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol

Zur besseren Übersicht sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweiblockcopolymeren auf der PMMA-reichen Seite sowie des reinen PMMA in Abb. 31 (kleineres Bild) noch einmal separat dargestellt. Ein PMMA-Gehalt von 71 % führt zur höchsten beobachteten Festigkeit von 76 MPa. Diese Probe liegt im Übergang von lamellaren zu zylindrischen Strukturen, was für die mechanischen Eigenschaften offensichtlich besonders günstig ist. Auch beim analogen PS/PBMA-System wurden im Falle der Koexistenz lamellarer und zylindrischer Strukturen die höchsten Festigkeiten nachgewiesen [244]. Werden zylindrische Strukturen gebildet wie bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.77$, liegt die Zugfestigkeit weiterhin deutlich über der des Homopolymers. Erst bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.88$ wird sprödes Verhalten gefunden, was auf die Mischbarkeit der Probe (Auftreten von nur einer Glasübergangstemperatur) zurückgeführt werden kann.

Zur Übersicht sind in Abb. 32 die Zugfestigkeit und Bruchdehnung in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt dargestellt, die einzelnen Werte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Festigkeiten liegen im Bereich der PMMA-Zylinder annähernd auf der Mischungsgeraden. Ab $\Phi_{\text{PMMA}}=0.50$ findet eine sehr deutliche Festigkeitszunahme statt. Die auf der PMMA-reichen Zusammensetzungsseite untersuchten Proben zeigen deutlich verbesserte Zugfestigkeiten gegenüber dem reinen PMMA. Von den untersuchten Produkten wies Probe 200BMM71 mit 76 MPa die höchste Zugfestigkeit auf. Somit kann der jeweiligen Morphologie (Lamellen und PBMA-Zylinder in der PMMA-Matrix) auf der PMMA-reichen Seite eine verstärkende Funktion zugeschrieben werden.

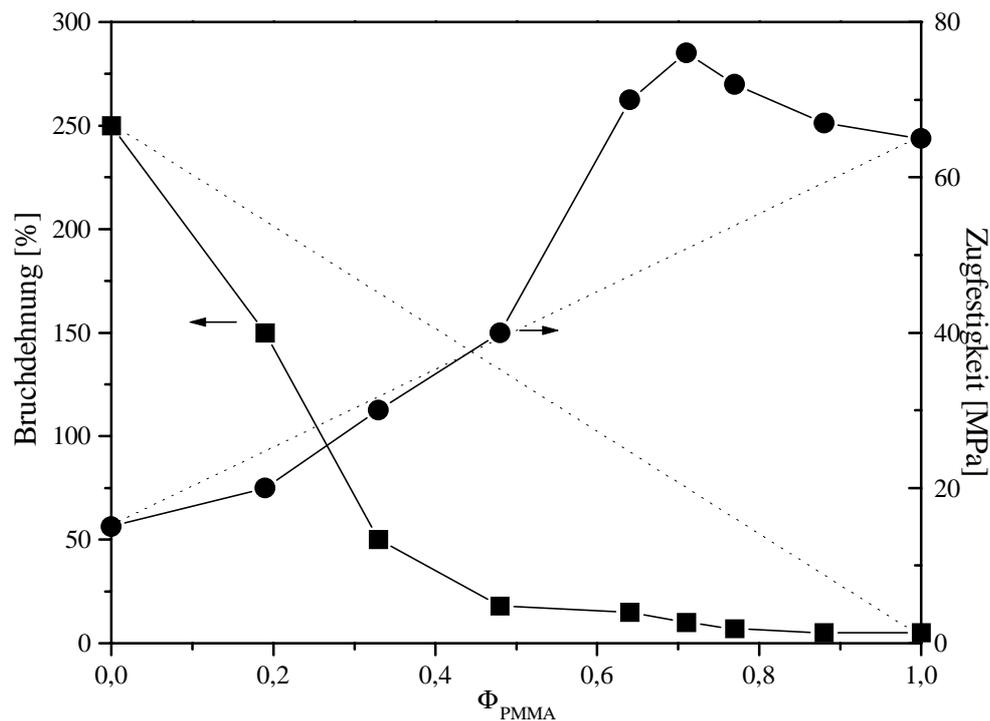


Abbildung 32 Bruchdehnung und Zugfestigkeit von PBMA-*b*-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol in Abhängigkeit von Φ_{PMMA}

Die Bruchdehnung verläuft für alle untersuchten Zweiblockcopolymerer unterhalb der Mischungsgeraden. Bereits ein Einbau von nur 20 % PMMA in Form von Zylindern in die PBMA-Matrix zieht eine auf 60 % reduzierte Bruchdehnung im Vergleich zum reinen PBMA nach sich. Bis auf die Probe mit $\Phi_{PMMA}=0,88$ wiesen alle auf der PMMA-reichen Seite untersuchten Produkte eine höhere Bruchdehnung als das reine PMMA auf.

Tabelle 3 Bruchdehnung und Zugfestigkeit ausgewählter Proben PBMA-*b*-PMMA mit $M_n > 200\,000$ g/mol

Pr.bez.	Φ_{PMMA}	ϵ_B [%]	σ_B [MPa]
PBMA	0	250	15
400BMM19	0,19	150	20
400BMM33	0,33	50	30
400BMM48	0,48	18	40
300BMM64	0,64	15	70
200BMM71	0,71	10	76
200BMM77	0,77	7	72
200BMM88	0,88	5	67
PMMA	1	5	65

Die besten Dehnungeigenschaften in Verbindung mit einer hohen Zugfestigkeit werden für die Probe mit 64 % PMMA-Anteil beobachtet (dreimal so viel wie für reines PMMA). Die Brucharbeit (Zähigkeit) zeigt zunächst ein Maximum bei sehr niedrigem PMMA-Gehalt und liegt für die Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.33$ (zylindrische Morphologie) ungefähr auf der Mischungsgeraden. Dagegen fällt die Zähigkeit bei den symmetrischen Proben mit lamellarer Morphologie sehr stark bis unter die Mischungsgerade ab (Abb. 33).

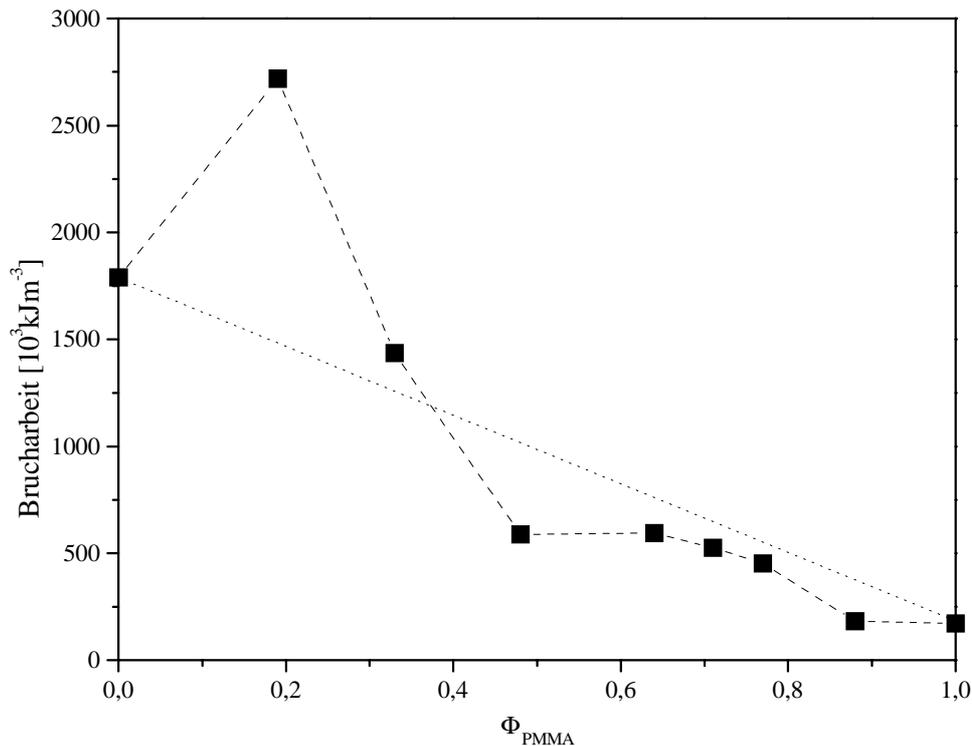


Abbildung 33 Brucharbeit (Zähigkeit) von PBMA-*b*-PMMA mit in Abhängigkeit von Φ_{PMMA} ; $M_n > 200\,000 \text{ g/mol}$

Die Brucharbeit beim Übergang von $\Phi_{\text{PMMA}}=0.48$ bis zur Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.64$ ist in etwa gleich und verläuft auf einem Plateau, so daß bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.64$ eine Annäherung an die Mischungsgerade stattfindet. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß auf der PMMA-reichen Seite hohe Festigkeiten bei besserer Bruchdehnung für unterschiedliche Zusammensetzungen gefunden wurden. Die Produkte mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.64$, 0.71 und 0.77 verlaufen somit in etwa entlang der Mischungsgeraden. Erst die ungeordnete Probe ($\Phi_{\text{PMMA}}=0.88$) führt wieder zum Absinken der Zähigkeit auf in etwa das Niveau des reinen PMMA.

Durch die Verknüpfung eines PMMA- mit einem PBMA-Block lassen sich somit Materialien mit einer verbesserten Zugfestigkeit bei erhöhter Dehnung im Vergleich zum reinen PMMA realisieren.

3.1.3 Dreiblockcopolymere mit PMMA-Außenblöcken

3.1.3.1 Darstellung der Dreiblockcopolymere PMMA-b-PBMA-b-PMMA

Zur Darstellung von Dreiblockcopolymeren mit chemisch gleichen Außenblöcken gibt es prinzipiell die Möglichkeit monofunktionellen (a) oder bifunktionellen (b) Starts, wobei nach Methode a symmetrische und unsymmetrische sowie nach Methode b nur symmetrische Außenblöcke erzielt werden können.

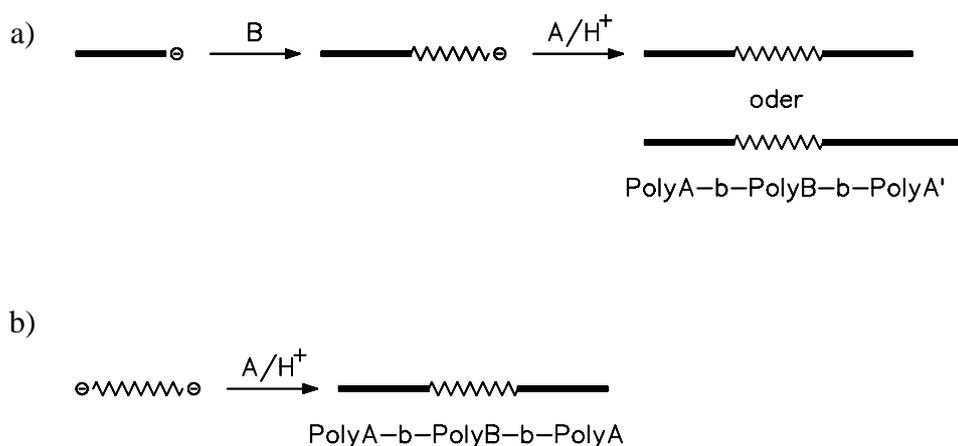


Abbildung 34 Schematische Darstellung der Synthese von Dreiblockcopolymeren mit chemisch gleichen Außenblöcken

Für die Darstellung von PMMA-b-PBMA-b-PMMA mit symmetrischen Außenblöcken wurde auf Syntheseweg b zurückgegriffen, da in diesem Fall ein Nachdosierungsschritt weniger erforderlich ist als im Fall a.

Als bifunktioneller Initiator kam 1,1,4,4-Tetraphenylbutyllithium (TPBLi) zum Einsatz. Die übrigen Reaktionsbedingungen wurden analog dem System PBMA-b-PMMA gewählt (THF als Lösungsmittel, Reaktionstemperatur $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, LiCl als Additiv im zehnfachen Überschuß).

In Analogie zu den Zweiblockcopolymeren wurde eine Gesamtmolmasse der Blockcopolymere von $M_n \approx 150 - 200\ 000\ \text{g/mol}$ angestrebt.

Die Ergebnisse der Polymerisation und die thermische Charakterisierung sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Molmassen, Polydispersitäten und Glasübergangstemperaturen von PMMA-*b*-PBMA-*b*-PMMA

Pr.bez.	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	Φ_{PMMA}	$T_g^{a)}$ [°C]
170MBMAD69	158 100	171 500	1.08	0.69	46/124
170MBMAD59	164 500	172 400	1.05	0.59	37/127
170MBMAD48	165 600	172 600	1.04	0.48	37/128
170MBMAD39	172 500	174 300	1.01	0.39	37/128
190MBMAD29	190 100	192 500	1.01	0.29	37/127
150MBMAD19	139 700	144 600	1.02	0.19	49

^{a)} Heizrate 20 K/min

3.1.3.2 Thermisches Verhalten von PMMA-*b*-PBMA-*b*-PMMA

Abb. 35 zeigt die DSC-Kurven der Produkte mit $\Phi_{PMMA}=0.19, 0.29$ und 0.48 .

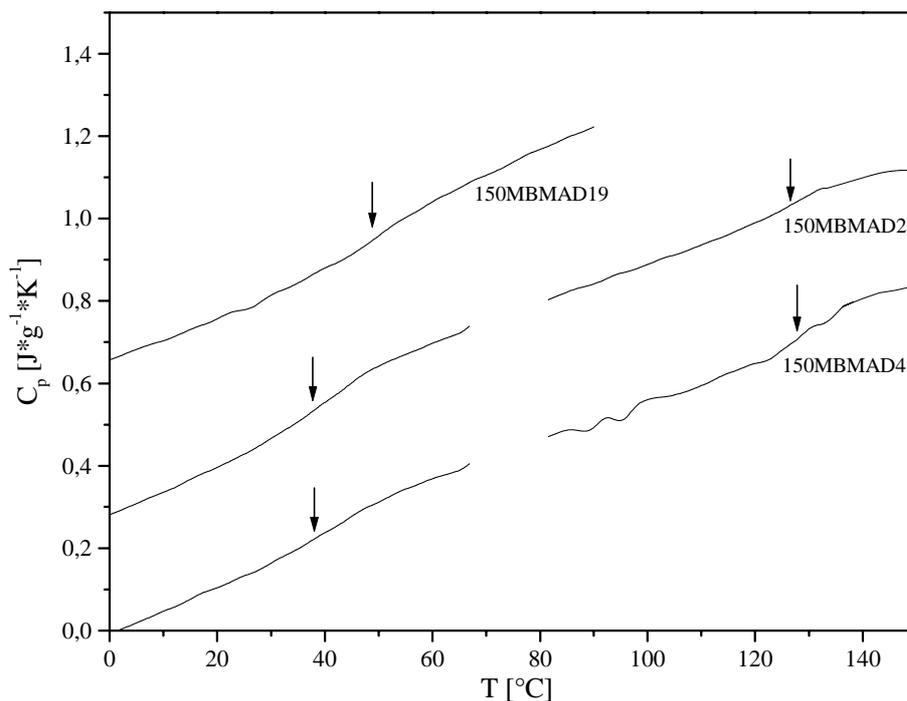


Abbildung 35 DSC-plots von PMMA-*b*-PBMA-*b*-PMMA mit $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol; $\Phi_{PMMA}=0.19, 0.29$ und 0.48

Die DSC-Verläufe von 150MBMAD29 und 48 wurden für beide T_g -Bereiche separat gemessen, weswegen die DSC-Kurve nicht durchgehend ist. Anhand der Kurven ist zu

sehen, daß bei den Dreiblockcopolymeren die Tendenz zur Entmischung weniger stark ausgeprägt ist als bei den analogen Zweiblockcopolymeren. Beispielsweise zeigt das Dreiblockpolymer mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.19$ eine Mischglasübergangstemperatur von 49 °C (mit Gordon-Taylor-Gleichung berechnet: 51.3 °C), was darauf hindeutet, daß das System nicht mikrophasensepariert vorliegt.

Die ermittelte T_g liegt etwas niedriger als der berechnete Wert, da sich der (geringe) Volumenanteil an PMMA auf zwei Blöcke aufteilt, und somit die T_g noch nicht im molmasseunabhängigen Bereich liegen ($M_n \approx 13\,500\text{ g/mol}$ pro Außenblock). Im Gegensatz dazu wurden bei dieser Zusammensetzung im Falle der Zweiblockcopolymeren bereits mit $M_n \approx 100\,000\text{ g/mol}$ die Glasübergangstemperaturen der entsprechenden Homopolymere aufgefunden. Obwohl die Gesamtmolmasse in diesem Fall geringer ist als bei den Dreiblockcopolymeren, weist der PMMA-Block bei diesem Polymer schon eine Molmasse von $M_n \approx 22\,000\text{ g/mol}$ auf. Von $0.3 < \Phi_{\text{PMMA}} < 0.7$ zeigen die Dreiblockcopolymeren zwei getrennte Glasstufen, die denen der Homopolymere entsprechen und somit auf eine Mikrophasenseparation hindeuten (Abb. 36).

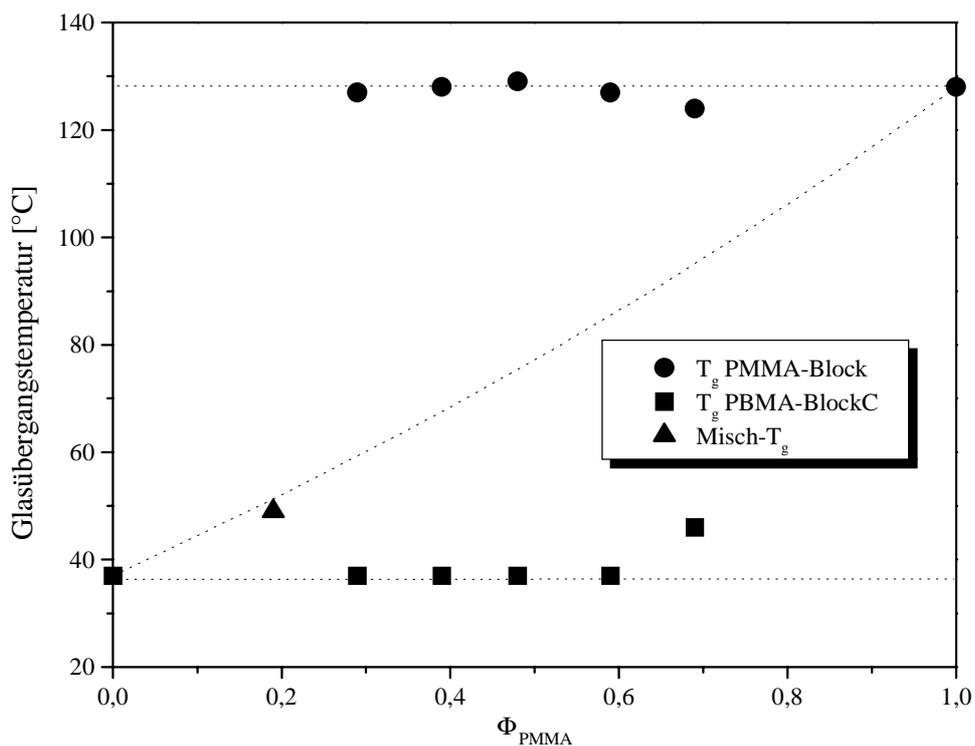


Abbildung 36 Thermisches Verhalten der Dreiblockcopolymeren PMMA-*b*-PBMA-*b*-PMMA mit $M_n \approx 150 - 200\,000\text{ g/mol}$ in Abhängigkeit von Φ_{PMMA} (---Misch- T_g nach Gl. 4)

Interessant ist, daß bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.69$ zwar zwei T_g gefunden werden, diese aber verglichen mit den Homopolymeren im Fall des PBMA-Blockes leicht erhöht und im Fall des PMMA-Blockes leicht erniedrigt sind. Für den PBMA-Block wurde $T_g=46\text{ °C}$ (Anstieg um

9 K) und für den PMMA-Block $T_g=124$ °C (Abfall um 4 K) bestimmt. Dieser Hinweis auf eine mögliche partielle Mischbarkeit konnte durch TEM-Untersuchungen bestätigt werden.

3.1.3.3 Morphologische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Morphologie sind drei Produkte ausgewählt worden, die auf der PMMA-armen Seite ($\Phi_{\text{PMMA}}=0.29$), im Bereich symmetrischer Zusammensetzung ($\Phi_{\text{PMMA}}=0.48$) und auf der PMMA-reichen Seite ($\Phi_{\text{PMMA}}=0.69$) liegen.

Die unsymmetrischen Produkte weisen Zusammensetzungen auf, die zylindrische Strukturen erwarten lassen, während die symmetrisch zusammengesetzte Probe Lamellen beider Komponenten ausbilden sollte.

Das Dreiblockcopolymer zeigt die vermuteten hexagonal angeordneten zylindrischen Strukturen. In Abb. 37 sind die Zylinder leicht schräg angeschnitten, wodurch eine leichte elliptische Verzerrung resultiert. Dagegen zeigt Abb. 38 den Übergang in parallel angeschnittene Zylinder. Die PMMA-Zylinder weisen eine Domänengröße von 15-20 nm auf und sind somit nur etwa halb so breit wie im entsprechenden Zweiblockpolymer (400BMM19). Bei dem Produkt mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.48$ wurden Lamellen mit einer Langperiode von 40-50 nm gefunden (Abb. 39). Während für die beiden bisher untersuchten Proben mittels DSC-Untersuchungen die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere gefunden wurden, wies die Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.69$ eine partiell erhöhte (PBMA-Block) bzw. erniedrigte (PMMA-Block) T_g auf. Auf der TEM-Aufnahme (Abb. 40) findet man entsprechend auch keine klassische Morphologie, sondern eine netzwerkartige Struktur mit Domänengrößen von 15-20 nm (PBMA-Phase; schwarz; Abb. 40). Um diese Struktur einem Morphologietyp zuordnen zu können, müßten beispielsweise Streuuntersuchungen durchgeführt werden.

Eine Zusammenstellung der Domänengrößen findet sich in Tab. 5.

Tabelle 5 Darstellung der Morphologien von PMMA-b-PBMA-b-PMMA mit $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol in Abhängigkeit von der Molmasse und Φ_{PMMA}

Pr.bez.	M_n [g/mol]	Φ_{PMMA}	Morphologie	Domänengröße [nm]	Langperiode [nm]
190MBMAD29	190 100	0.29	PMMA-Zylinder	15-20	30-40
170MBMAD48	165 600	0.48	Lamellen	20-25/PBMA	40-50
170MBMAD69	158 100	0.69	netzwerkartig	15-20/PBMA	30-40

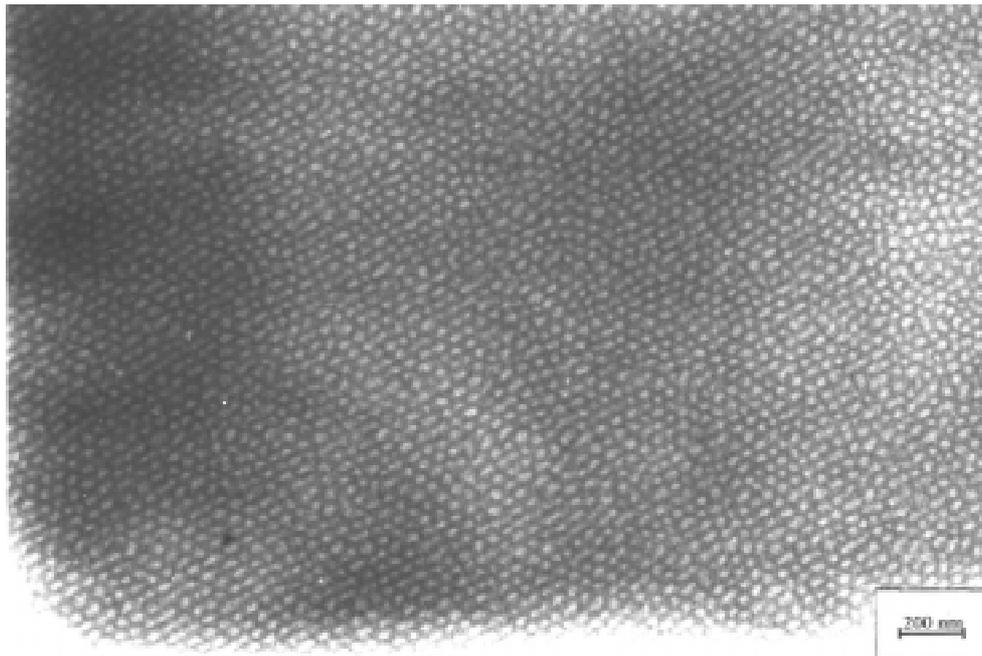


Abbildung 37 TEM-Aufnahme von Probe 190MBMAD29; $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.29$ (senkrecht)

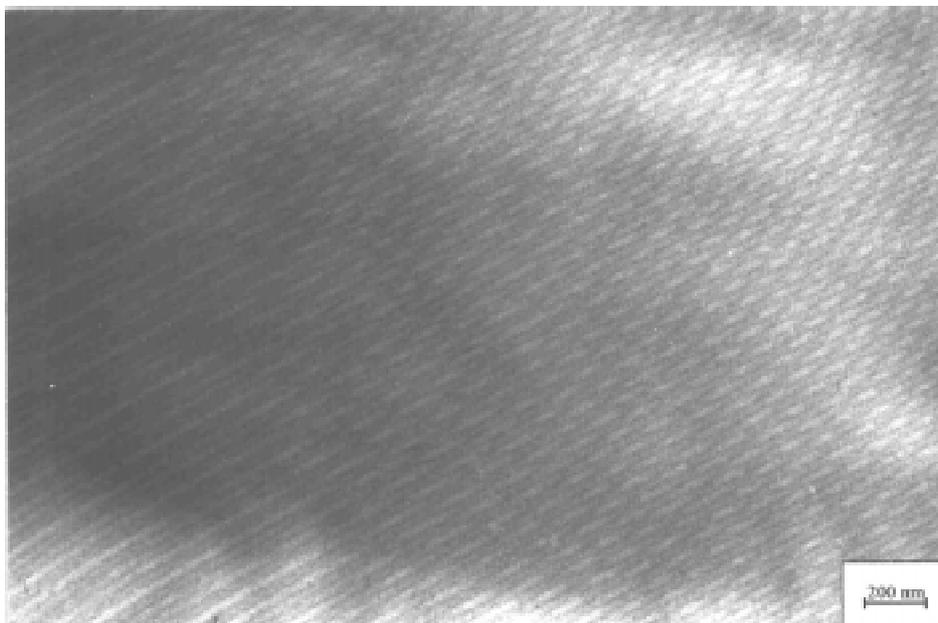


Abbildung 38 TEM-Aufnahme von Probe 190MBMAD29; $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.29$ (parallel)

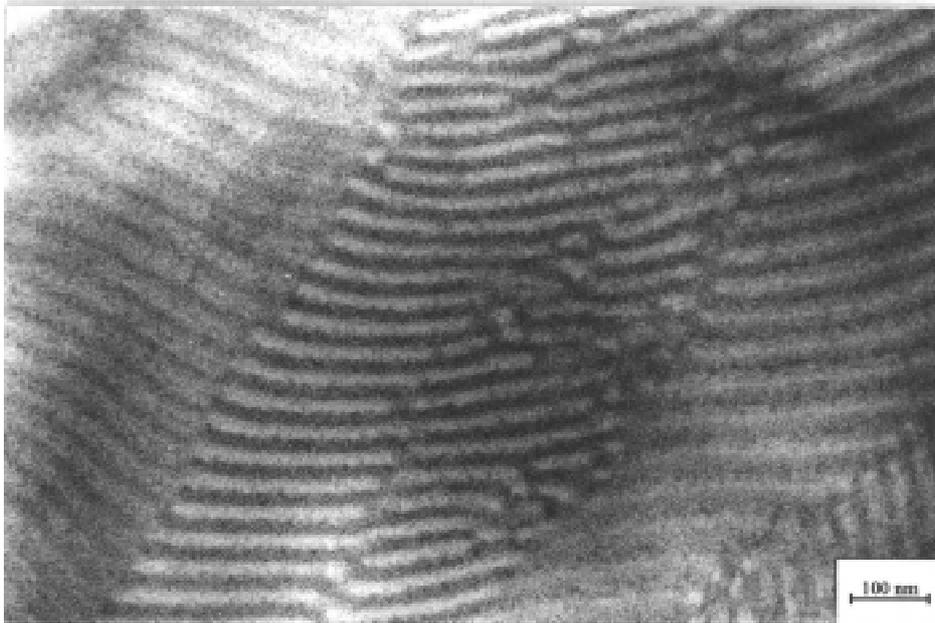


Abbildung 39 TEM-Aufnahme von Probe 170BMAMD48; $\Phi_{PMMA} = 0.48$

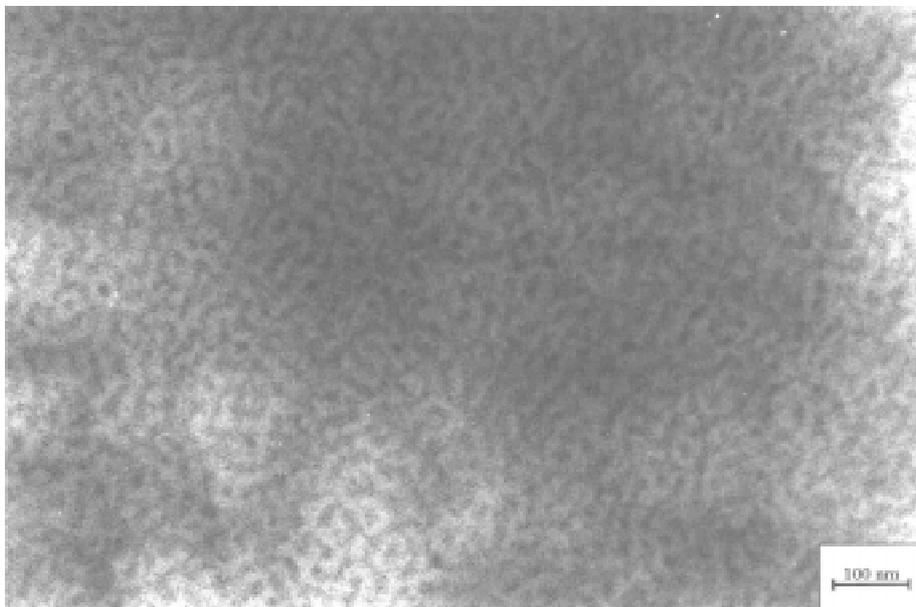


Abbildung 40 TEM-Aufnahme von Probe 170BMAMD69; $\Phi_{PMMA} = 0.69$

3.1.3.4 Mechanisches Verhalten

In den mechanischen Eigenschaften der untersuchten Dreiblockcopolymeren spiegelt sich sehr stark die Tendenz zur Mischbarkeit bei den unsymmetrischen Proben wider (Abb. 41). Die Proben zeigen einen Übergang von zähen zum spröden Verhalten, wobei letzteres im Gegensatz zu den vergleichbaren Zweiblockcopolymeren bereits für $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.69$ gefunden wird.

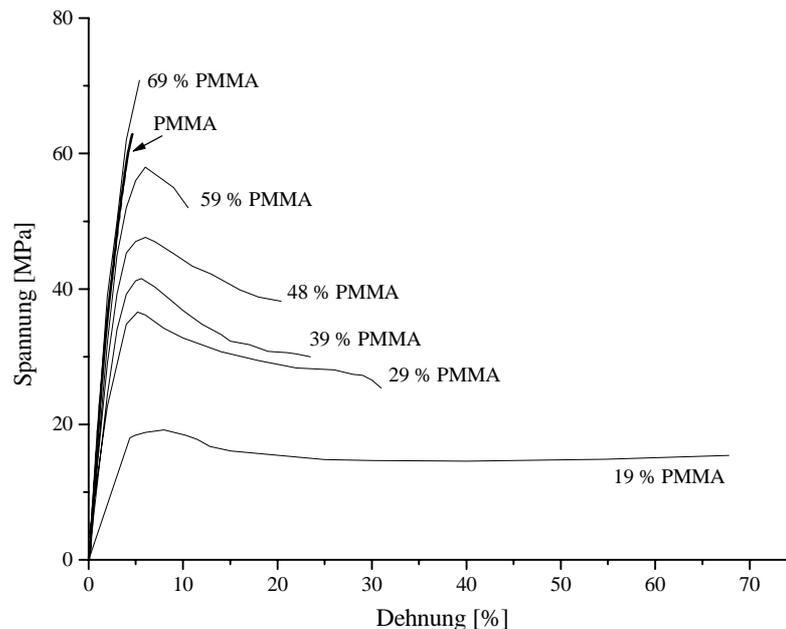


Abbildung 41 Spannungs-Dehnungs-Verhalten von *PMMA-b-PBMA-b-PMMA*
 $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol

Betrachtet man das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.19$ (Misch-Tg laut DSC), so ist die Bruchdehnung im Vergleich zum analogen Zweiblockcopolymer um 30 % geringer. Der Zweiblock wies im Gegensatz zum Dreiblock eine PBMA-Matrix auf, die eine höhere Bruchdehnung ermöglicht. Mit einsetzender Mikrophasenseparation (ab $\Phi_{\text{PMMA}}=0.29$) steigt die Zugfestigkeit an, um bei $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.69$ ihr Maximum zu erreichen.

Es wird deutlich, daß die Dreiblockstruktur bezüglich der Zugfestigkeit ein höheres Eigenschaftsniveau aufweist als reines PMMA, im Vergleich zu den hochmolekularen Zweiblockcopolymeren jedoch mit 71 MPa etwas geringer ist.

Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Φ_{PMMA} zeigt Abb. 42.

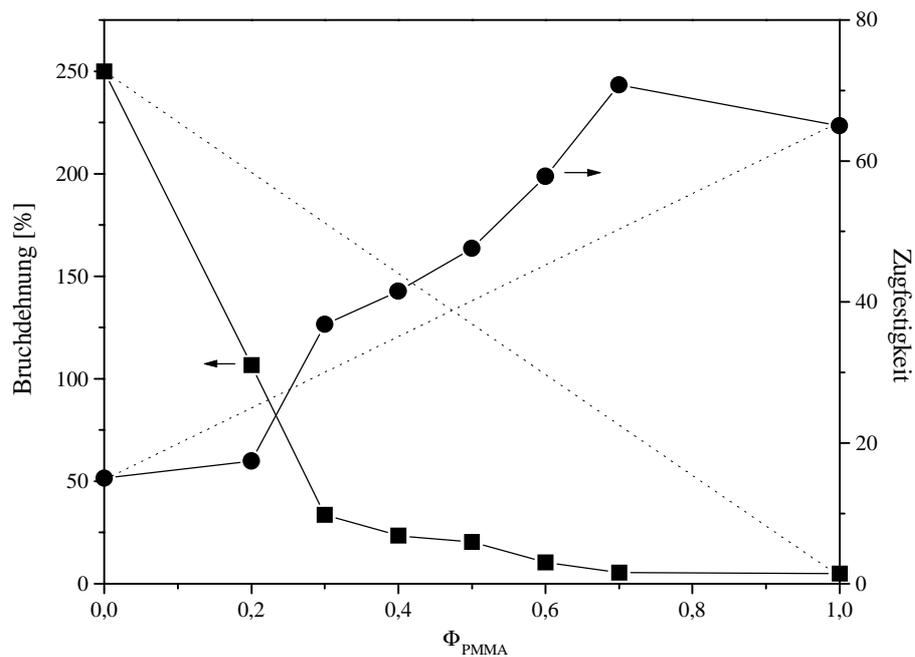


Abbildung 42 Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PMMA-*b*-PBMA-*b*-PMMA mit $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol in Abhängigkeit von Φ_{PMMA}

Im Bereich der mikrophasenseparierten Produkte ($0,29 < \Phi_{PMMA} < 0,69$) verläuft die Zugfestigkeit oberhalb der Mischungsgeraden, wobei bis $\Phi_{PMMA} = 0,48$ der Effekt nicht so sehr ausgeprägt ist. Erst auf der PMMA-reichen Seite steigt die Festigkeit deutlich an und erreicht bei ca. 65 % PMMA den Wert des Homopolymers. Von den untersuchten Proben zeigte die Zusammensetzung $\Phi_{PMMA} = 0,69$ mit 71 MPa die höchste Zugfestigkeit.

Die Spannungs-Dehnungs-Messungen zeigten den Trend, der bereits im thermischen und morphologischen Verhalten deutlich wurde: Verglichen mit den Zweiblockcopolymeren der gleichen Zusammensetzung ist die jeweilige Eigenschaft des Dreiblockpolymers weniger stark ausgeprägt. Es wird deutlich, daß bei den Dreiblockcopolymeren aufgrund der Blockanordnung ein direkter Eigenschaftsvergleich allenfalls mit Zweiblockcopolymeren der halben Molmasse erfolgen sollte. Gerade auch für die Zugfestigkeit ist die Blockmolmasse des PMMA-Blockes entscheidend, die im Dreiblockpolymer bei gleichem Blocklängenverhältnis nur halb so groß ist.

Bei Untersuchungen an Zweiblockcopolymeren des Systems PS/PBMA hat sich herausgestellt, daß die besten mechanischen Eigenschaften für Morphologien in der Nähe des Phasenüberganges gefunden wurden [260]. In den Übergangsbereichen von lamellaren zu zylindrischen Strukturen $0,7 < \Phi_{PS} < 0,8$ wurden die höchsten Zugfestigkeiten beobachtet. Auf dieser Zusammensetzungsseite zeigte die T_g des PBMA-Blockes einen Anstieg (Hinweis auf partielle Mischbarkeit), mittels Neutronenreflektion an deuterierten Proben

wurde eine stark verbreiterte Grenzschicht gefunden, die als Ursache für die hohen Festigkeiten angesehen wird.

Unter diesem Aspekt ist die Festigkeitszunahme im Falle der Dreiblockcopolymeren schon als sehr deutlicher Effekt zu werten. Wahrscheinlich spielt hier ebenso die partielle Mischbarkeit der Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.69$ eine entscheidende Rolle.

3.1.4 Sternblockcopolymeren

3.1.4.1 Darstellung der Sternblockcopolymeren

Die definierte Darstellung von Sternpolymeren begann 1962 durch die Arbeiten von Morton et al. zur Kopplung von Polystyrylanionen mit multifunktionellen Chlorsilanen /81/. Diese Darstellungsmethode gestattet die Synthese von nahezu monodispersen Sternpolymeren mit exakt definierter Armzahl. Eine Vielzahl von Sternpolymeren unterschiedlicher Armzahl auf Styren/Dien-Basis wurden in der Literatur vorgestellt /82, 186-192/. Üblicherweise wird so verfahren, daß die sterisch anspruchsvollen Polystyrylanionen mit einer kleinen Menge Dien umgesetzt werden und erst dann die Kopplerzugabe erfolgt. Diese Methode ist auf (Meth)acrylate nicht übertragbar, da aufgrund des Nukleophiliegefälles eine Addition von Dien an Poly(meth)acrylatanionen nicht möglich ist. Von NGUYEN et al. ist die Darstellung eines dreiarmligen PMMA-Sterns durch Deaktivierung von PMMA-Anionen mit 1,3,5-Tribrommethylbenzen beschrieben /83/. Zur Erhöhung der Kopplungsausbeute wurden die PMMA-Anionen mit einigen Einheiten tert-Butylmethacrylat umgesetzt, welches als Kettenende auch bei höheren Temperaturen stabil ist, so daß die Kopplung bei 15 °C ausgeführt werden konnte. Im Reaktionsprodukt wurden 70 % des gewünschten PMMA-Sterns mit 3 Armen gefunden. Andere Autoren beschreiben den Einsatz multifunktionaler Initiatoren /112, 203-206/, die jedoch eine Größenfluktuation aufweisen und im Ergebnis zu sehr breit verteilten Produkten führen. Eine weitere Methode zur Erzeugung von Sternstrukturen besteht in der Umsetzung mit zweifach ungesättigten Monomeren. SIMMS et al. haben hierzu die Darstellung von Methacrylat-Sternpolymeren beschrieben, wobei zunächst die Arme mittels GTP synthetisiert wurden und im Anschluß die Vernetzung durch Umsetzung mit Ethylenglycoldimethacrylat erfolgte /110/. EFSTRATIADIS et al. haben schließlich gezeigt, daß diese Methode auch für PMMA-Sterne anwendbar ist, deren Arme durch anionische Polymerisation dargestellt wurden /200/.

Um den Struktureinfluß auf die Morphologieausbildung und die mechanischen Eigenschaften studieren zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Sternblockcopolymeren mit Zweiblockarmen dargestellt und mit den bereits beschriebenen linearen Blockcopolymeren des Systems PBMA/PMMA verglichen. Unter Variation der Armlänge und -zahl sollten Sternblockcopolymeren unterschiedlicher Blocklängenverhältnisse dargestellt werden. Die Synthese der Zweiblockcopolymeranionen ist in

Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben, durch Zugabe von Ethylenglycoldimethacrylat erfolgte die Vernetzung zu Sternpolymeren mit PBMA-Außenblöcken und PMMA-Kern (Abb. 43).

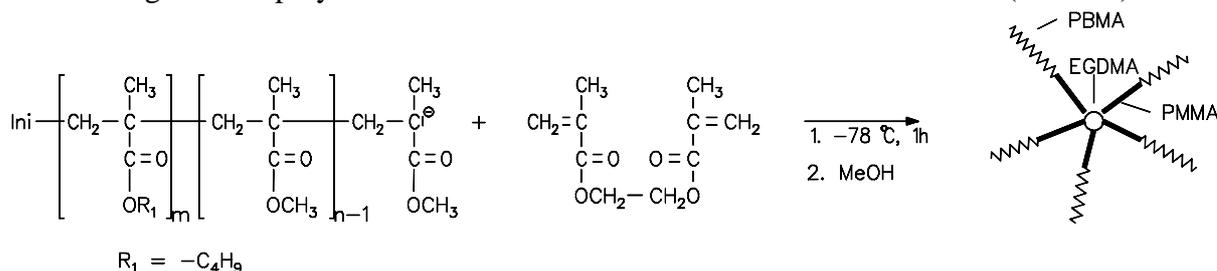
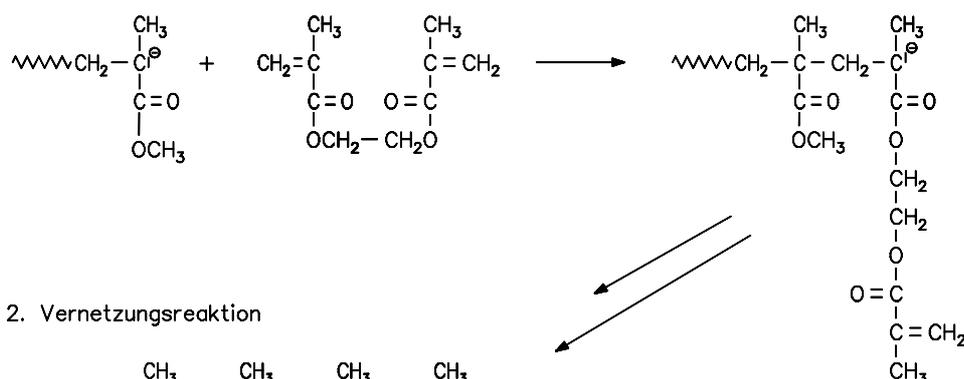


Abbildung 43 Darstellung der Sternblockcopolymeren (BMM)_n

Die Vernetzung mit einem difunktionellen Monomer (Ethylenglycoldimethacrylat) läuft in zwei Schritten ab. Zunächst werden einige Monomereinheiten des Vernetzers an die Arme addiert. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die eigentliche Vernetzungsreaktion durch den Angriff von Carbanionen (Arme) an die jeweils noch zur Verfügung stehenden Doppelbindungen (Abb. 44).

1. Addition des EGDMA



2. Vernetzungsreaktion

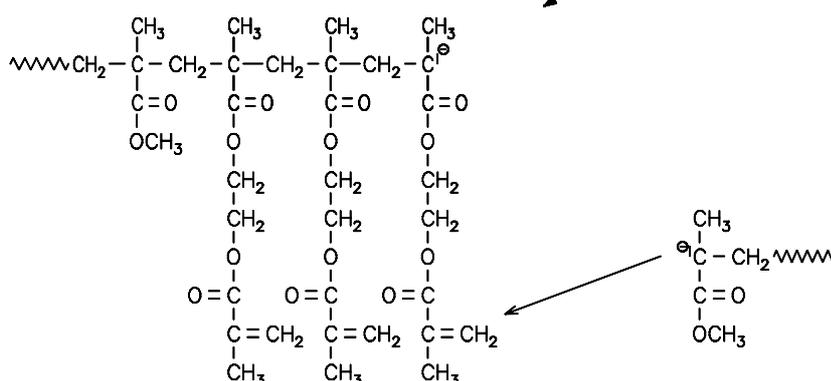


Abbildung 44 Darstellung von Sternpolymeren durch Vernetzung mit difunktionellen Monomeren

Der Umsatz der Precursoranionen zu Sternpolymeren läßt sich durch die Reaktionsbedingungen steuern. Die Zahl der Verzweigungen hängt neben der Konzentration der Reaktionslösung und der Art des Lösungsmittels von der Menge des difunktionellen Monomers pro Kettenende und von der Länge des Precursors ab. Hierbei muß

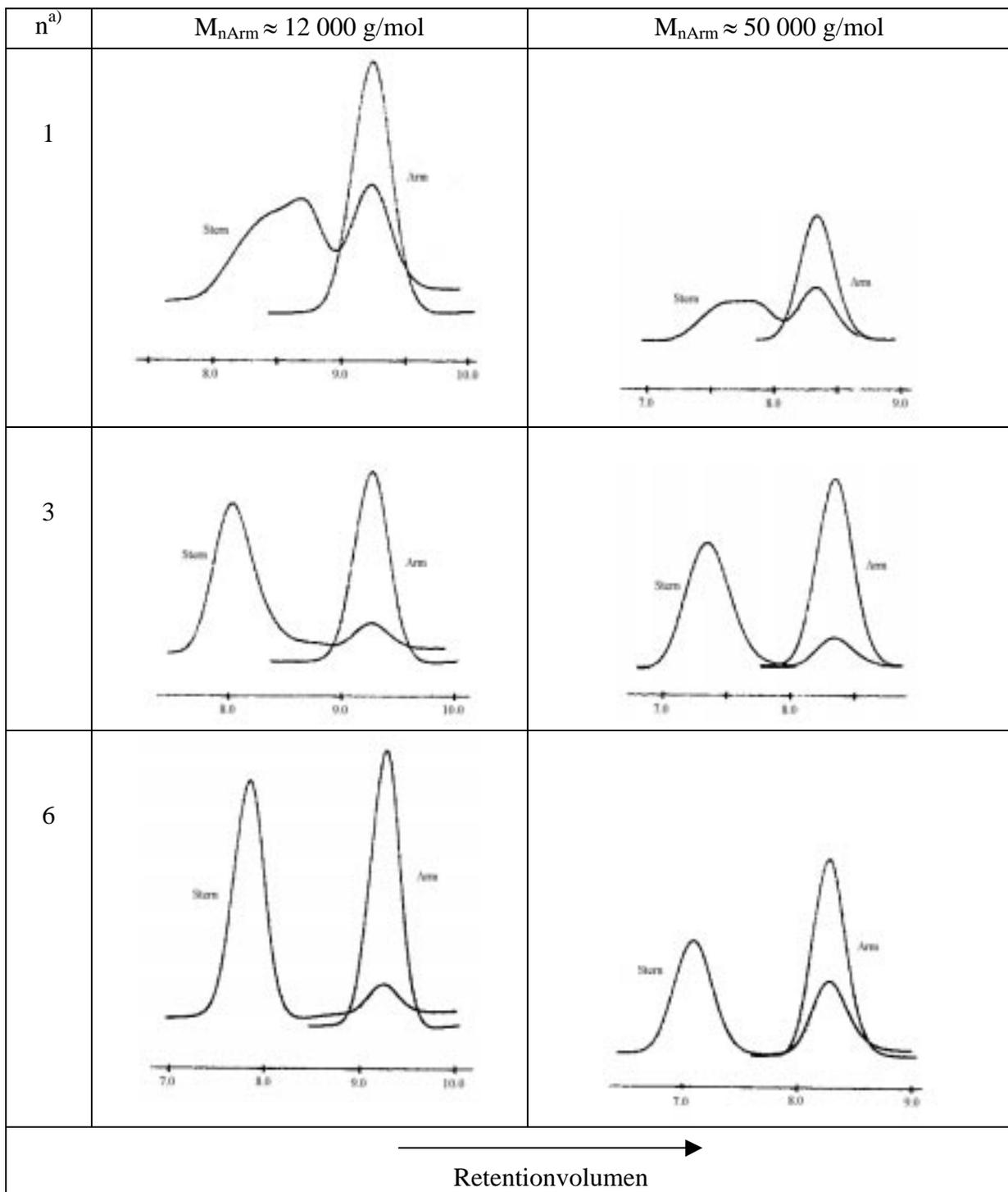
gewährleistet sein, daß der Kern (Verknüpfungsstelle) den Carbanionen gut zugänglich ist. Nach einer bestimmten Reaktionszeit ist es den Polyanionen nicht mehr möglich, die durch die Arme um den Kern gebildete Hülle zu durchdringen, um mit noch vorhandenen Doppelbindungen im Kern zu reagieren. In einigen Versuchen sollten hierzu die Reaktionsbedingungen für möglichst hohe Umsätze der Zweiblockanionen bei hoher Armzahl der erhaltenen Sterne ermittelt werden. Wichtig ist bei diesen Synthesen die Frage, welches Additiv zum Einsatz kommen soll. In einem ersten Vorversuch und unter dem Gesichtspunkt einer eventuell späteren Darstellung von Sternpolymeren mit Polyacrylat-Blöcken wurde bei angestrebter Armmolmasse von $M_n \approx 12\,000$ g/mol bzw. 50 000 g/mol und Variation des Verhältnisses von Vernetzer zur Anzahl der vorhandenen Kettenenden die Blockcopolymerisation in Gegenwart von MPyPEOLi (siehe Abschnitt 3.2.1.1) ausgeführt. Diese Versuche wurden entsprechend den Bedingungen der Acrylatpolymerisation in einem 3/1 Toluol/THF-Gemisch (v/v) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Aufgrund der relativ hohen Polyanionenkonzentration (besonders im Fall der niedrigeren Armmolmasse) wurde bereits bei der Darstellung des ersten Blockes nach sehr kurzer Zeit eine Gelbildung beobachtet (Aggregation der Polyanionen über die Donoratome des μ - σ -Additivs). Dadurch war die Addition des zweiten Blockes behindert, und die weitere Verknüpfung zu Sternpolymeren erfolgte nur unzureichend. Für die jetzt interessierende Frage der Synthese von PBMA/PMMA-Sternpolymeren wurde aus diesem Grund auf LiCl als Additiv zurückgegriffen, welches zum einen keine Gelbildung fördern kann und zum anderen einen sterisch weniger anspruchsvollen Komplex am Kettenende bildet (siehe Abschnitt Theorie).

3.1.4.2 Variation der Armlänge und Vernetzermenge von (PBMA-b-PMMA)

Die Darstellung der Sternblockcopolymeren erfolgte wie unter 3.1.3.1. beschrieben in THF in Gegenwart von LiCl. Zunächst wurden 6 Sternblockcopolymeren mit Armmolmassen von ca. 12 000 g/mol und 50 000 g/mol synthetisiert. Für jede Armmolmasse wurde die Menge an EGDMA pro Arm im Verhältnis 1:1, 3:1 und 6:1 variiert, um unterschiedliche Armzahlen zu realisieren. Das Blocklängenverhältnis PMMA:PBMA betrug ca. 80:20. Während der Synthese ist bei keinem Reaktionsansatz eine Gelbildung oder hohe Viskositätszunahme beobachtet worden.

In Tabelle 6 sind die GPC-Elugramme aller 6 unfraktionierten Sternblockcopolymeren zusammengestellt.

Tabelle 6 GPC-Eluogramme der unfraktionierten Sterne und des jeweiligen Precursors



$$^a) n = n_{\text{Vernetzer}}/n_{\text{Initiator}}$$

Für beide Armmolmassen ist erkennbar, daß bei $n=1$ ($n_{\text{Vernetzer}}/n_{\text{Initiator}}$) nur ca. 60 % der Zweiblockcopolymeranionen zu Sternen verknüpft wurden. Der höhermolekulare Anteil zeigt einen relativ breiten Peak mit mehreren Zentren (unterschiedliche Armzahl). Eine Erhöhung der Vernetzermenge auf das Dreifache führt bei beiden Armlängen zu einem Umsatz von ca. 85 % und einem relativ engverteilten hochmolekularen Peak. Wird die Vernetzermenge auf das Sechsfache erhöht, findet man bei Armmolmassen von 12 000 g/mol eine weitere Verbesserung des Umsatzes auf fast 90 % und ein Ansteigen der

Armzahl. Im Falle der Arme mit 50 000 g/mol wird zwar ebenfalls eine Zunahme der Armzahl beobachtet, der Umsatz geht jedoch auf 65 % zurück. Da eine größere Vernetzermenge einen größeren Kern bildet, finden prinzipiell mehr Arme Platz. Der Kern wird jedoch dadurch so abgeschirmt, daß ab einer bestimmten Armzahl die im Kern liegenden Doppelbindungen weiteren Polyanionen nicht mehr zugänglich sind. Die Armzahl ist niedriger als im Versuch mit der geringeren Armmolmasse.

Für thermische und morphologische Untersuchungen war es erforderlich, die reinen Sternfraktionen zu erhalten. Da die Molmassen der Arme und der Sternanteile in allen Fällen relativ weit auseinander lagen, konnte durch Lösungsfraktionierung der hochmolekulare Anteil abgetrennt werden. Hierzu wurde zu einer 3-5 %igen Lösung der unfraktionierten Sterne in THF das Fällungsmittel Methanol bei Raumtemperatur bis zum Auftreten der ersten Trübung gegeben. Die Lösung wurde dann auf ca. 35 °C erwärmt, so daß die Trübung wieder verschwand. Durch Abkühlen fielen aus dem System die höhermolekularen Anteile aus, während der nichtumgesetzte Anteil an Zweiblockcopolymer in Lösung blieb. Auf diese Weise konnten von allen Reaktionsansätzen die reinen Sternfraktionen gewonnen werden. In Abb. 45 ist das GPC-Eluogramm der Probe $16(\text{BMM})_n80$ nach der Fraktionierung dargestellt.

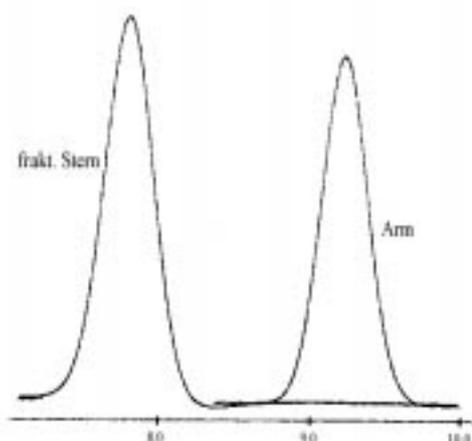


Abbildung 45: GPC-Eluogramm der Probe $16(\text{BMM})_n80$ nach der Fraktionierung

Die Fraktionierung war für alle synthetisierten Sternblockcopolymere vollständig. Durch GPC wurden die Molmassen der Sterne und Arme (Probenahme!) bestimmt und die Armzahl f mittels $f = M_{w\text{Stern}}/M_{w\text{Arm}}$ ermittelt. Die Molmasse der Sternpolymere wurde an einer GPC-Anlage mit Lichtstreu-Detektor bestimmt. Tabelle 7 faßt die Meßergebnisse der ersten Probenserie zusammen.

Aus den GPC-Daten geht deutlich hervor, daß die Armzahl f durch die eingesetzte Vernetzermenge und das Molekulargewicht des Precursors beeinflusst wird, wobei im Falle der niedrigeren Armmolmasse bei gleichem Vernetzergehalt mehr Arme erzielt werden (Abb. 46).

Tabelle 7 Molmassen und Polydispersitäten der Zweiblockarme und Sternpolymere der ersten Probenreihe

Probenbez. ^{a)}	Zweiblockarm			Sternblockcopolymer				
	n ^{b)}	M _{wArm} ^{c)} [g/mol]	D _{Arm}	M _{wStern} ^{d)} [g/mol]	D _{Stern}	f ^{e)}	U ^{f)} [%]	Φ _{PMMA}
11(BMM) _n 80	1	12 800	1.01	51 000	1.09	4.0	61	80
13(BMM) _n 80	3	11 900	1.03	110 000	1.04	9.3	86	80
16(BMM) _n 80	6	12 500	1.01	234 000	1.05	18.7	89	79
51(BMM) _n 80	1	50 400	1.03	189 000	1.05	3.8	58	74
53(BMM) _n 80	3	51 400	1.03	370 000	1.03	7.2	84	79
56(BMM) _n 80	6	58 200	1.03	810 000	1.1	13.9	65	80

^{a)} die erste Zahl entspricht der Armmolmasse (1 für 12 000 g/mol, 5 für 50 000 g/mol), die zweite der Vernetzermenge, die letzte in etwa dem Volumenbruch Φ_{PMMA} (nach /200/)

^{b)} n_{EGDMA}/n_{Initiator}

^{c)} SEC mit RI/Visco-Detektor

^{d)} SEC mit Lichtstreu-Detektor

^{e)} Armzahl; M_{wStern}/M_{wArm}

^{f)} Anteil des vernetzten Zweiblocks im unfraktionierten Produkt

Dieser Effekt lässt sich mit der sterischen Abschirmung der Kerne erklären. Im Gegensatz zu den Arbeiten von EFSTRATIADIS /200/ wurde bei den Zweiblocksternpolymeren kein Gelanteil bei der niedrigeren Armmolmasse und hohem Vernetzeranteil beobachtet. Somit trat keine Kopplung von Sternen auf, die prinzipiell denkbar wäre, wenn Carbanionen im Kerninnern des einen Sterns mit noch vorhandenen Doppelbindungen eines anderen Sterns reagieren würden. Bei Blockcopolymeren in Lösung wird teilweise (wie auch im Festkörper) eine Phasenseparation beobachtet /261-266/, die im vorliegenden Fall die Ursache für definiertere Produkte auch im Bereich geringerer Molmassen sein könnte. Die Molmassenverteilung der Arme und der Sternpolymere ist ebenfalls enger als von EFSTRATIADIS beschrieben. Somit können definierte Sternstrukturen mit hoher Armzahl, definierter Armlänge und enger Molmassenverteilung dargestellt werden. Eine Abtrennung von nichtreagierten Zweiblockanteilen ist für eine Reindarstellung des Sternpolymeranteils jedoch in jedem Fall nötig.

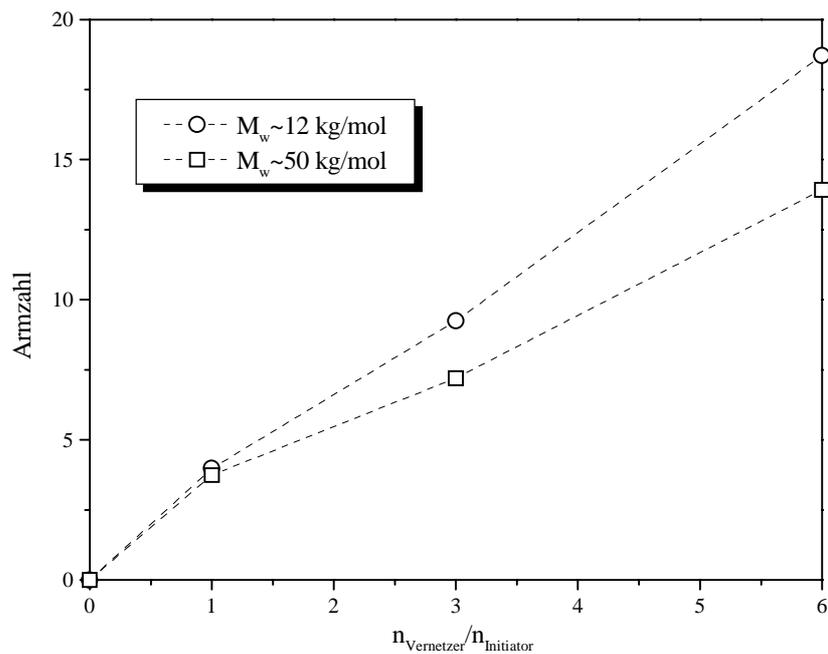


Abbildung 46 Abhängigkeit der Armzahl vom Vernetzer/Initiator-Verhältnis

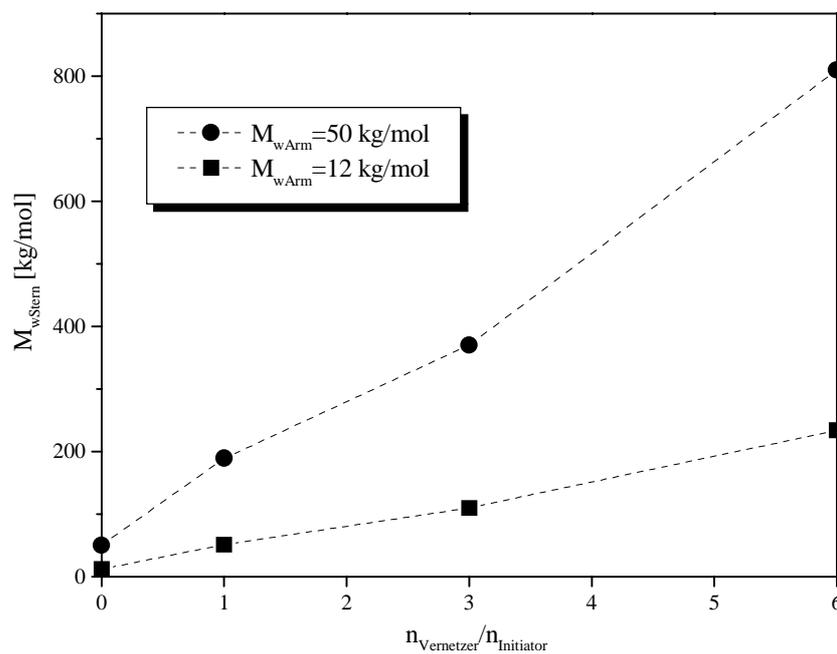
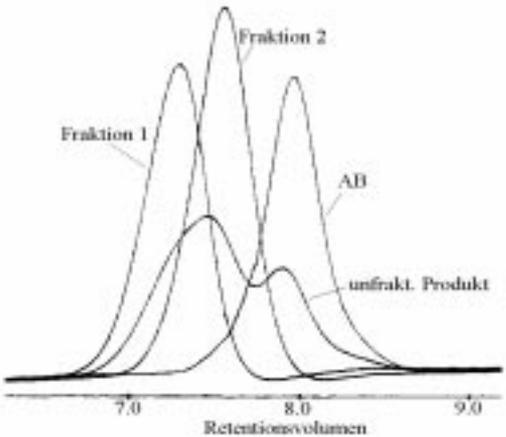


Abbildung 47 Abhängigkeit der Gesamtmolmasse vom Vernetzer/Initiator-Verhältnis

Bei dem Versuch, Sternblockcopolymere mit Armmolmassen von ca. 90 000 g/mol darzustellen, sind im Ergebnis nur Sternpolymere mit 3 Armen sowie ein sehr hoher Dreiblockanteil (entspricht 2 Armen) erhalten worden (Tab. 8).

Tabelle 8 Darstellung eines Sternpolymeren mit Armmolmassen von $M_{wARM} \approx 90\,000\text{ g/mol}$

GPC-Eluogramm	Probenbez.	M_n	M_w	D
		[g/mol]	[g/mol]	
	AB	89 200	90 100	1.01
	Fraktion 2	171 200	174 600	1.02
	Fraktion 1	261 500	266 300	1.02

Die in diesem Beispiel untersuchten Fraktionen wurden durch HPLC-Trennung erhalten, da die Molmassenunterschiede zu gering sind und aufgrund der recht hohen Molmasse des Precursors eine Lösungsfraktionierung unvollständig abläuft. Wird die Armmolmasse noch weiter erhöht, findet unter Umständen gar keine Sternbildung mehr statt.

Im folgenden wurden nun unter Variation der Blocklängenverhältnisse Sternblockcopolymeren mit einem Vernetzeranteil von $n=6$ und Armmolmassen von ca. 12 000 g/mol und 50 000 g/mol synthetisiert.

3.1.4.3 Sternblockcopolymeren (PBMA-*b*-PMMA)_n mit $M_{wARM} \approx 12\,000\text{ g/mol}$

Unter Variation der Blocklängenverhältnisse wurden eine Reihe von Sternblockcopolymeren mit einer Armlänge von $M_n \approx 12\,000\text{ g/mol}$ dargestellt. Der Vernetzergehalt wurde mit $n=6$ so gewählt, daß eine hohe Armzahl realisiert werden konnte. Tab. 9 faßt die Ergebnisse der molekularen Charakterisierung zusammen.

Die Armzusammensetzung wurde im Bereich von 19 bis 87 % PMMA variiert. Bis auf die Probe 16(BMM)_n80, die in ihrer Molmasse höher liegt, weisen die Produkte Armzahlen zwischen 9 und 14 auf.

DSC-Messungen an getemperten Lösungsfilmen haben gezeigt, daß die Sternpolymere mit der Armmolmasse von $M_n \approx 12\,000\text{ g/mol}$ nicht mikrophasensepariert vorliegen. Im gesamten Zusammensetzungsbereich konnte jeweils nur eine sehr breite Mischglasstufe detektiert werden. Für unterschiedliche Zusammensetzungen sind die DSC-Meßkurven in Abb. 48 dargestellt.

Tabelle 9 Molmassen und Polydispersitäten der Zweiblockarme und Sternblockcopolymere der Serie 16(BMM)_nX

Probenbez.	Zweiblockarm		Sternblockcopolymer			
	M _{wArm} ^{a)} [g/mol]	D _{Arm}	M _{wStern} ^{b)} [g/mol]	D _{Stern}	f	Φ _{PMMA}
16(BMM) _n 20	12 100	1.05	115 000	1.12	9.5	0.19
16(BMM) _n 35	13 060	1.04	124 000	1.08	9.5	0.34
16(BMM) _n 38	12 220	1.03	128 000	1.03	10.5	0.39
16(BMM) _n 40	12 400	1.04	128 000	1.03	10.3	0.41
16(BMM) _n 50	13 090	1.08	157 000	1.03	12.0	0.52
16(BMM) _n 65	11 290	1.04	155 000	1.03	13,7	0.65
16(BMM) _n 80	12 420	1.03	234 000	1.01	18.9	0.8

^{a)}SEC mit RI/Visco-Detektor

^{b)}SEC mit Lichtstreu-Detektor

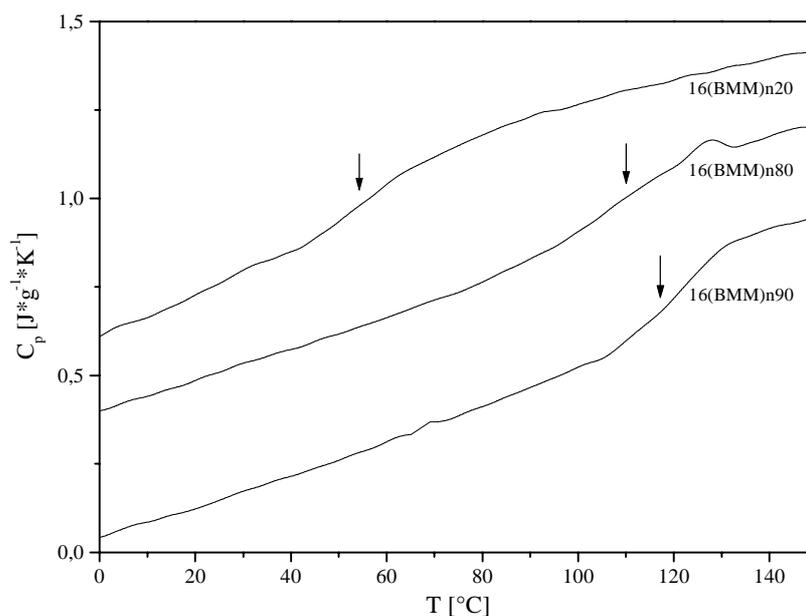


Abbildung 48 DSC-plots der Sternblockcopolymere mit M_{wARM} ≈ 12 000 g/mol mit Φ_{PMMA} = 0.19, 0.8 und 0.87

Mischglasübergangstemperaturen lassen sich nach der Gordon-Taylor-Gleichung (4) aus den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere ermitteln.

$$T_g = \Phi_1 T_{g1} + k \Phi_2 T_{g2} / \Phi_1 + k \Phi_2 \quad \text{mit } T_{g1} = 37 \text{ °C}; T_{g2} = 128 \text{ °C}; k = 0.79 \quad (4)$$

Die entsprechenden aus den DSC-Daten ermittelten und nach Gleichung 4 berechneten Glasübergangstemperaturen sind in Tab. 10 zusammengefaßt und in Abb. 49 graphisch dargestellt.

Tabelle 10 Theoretische und ermittelte Glasübergangstemperaturen der Sternpolymere der Serie 16(BMM)_nX

Probenbez.	M _w Stern ^{a)} [g/mol]	f	Φ _{PMMA}	T _g ^{b)} [°C]	T _g ^{c)} [°C]
16(BMM) _n 20	115 000	9.5	0.19	53	52
16(BMM) _n 35	124 000	9.5	0.34	66	64.8
16(BMM) _n 38	128 000	10.5	0.39	69	69.2
16(BMM) _n 40	128 000	10.3	0.41	72	71
16(BMM) _n 50	157 000	12.0	0.52	82	81.2
16(BMM) _n 65	155 000	13,7	0.65	93	94.1
16(BMM) _n 80	234 000	18.9	0.8	110	109.9

^{a)} SEC mit Lichtstreu-Detektor

^{b)} Auswertung der DSC-Kurven

^{c)} Auswertung nach Gordon-Taylor (Gleichung 4)

Für die ungeordneten Sternblockcopolymere stimmen die gemessenen Glasübergangstemperaturen sehr gut mit durch die Gordon-Taylor-Gleichung bestimmten Misch-T_g's überein.

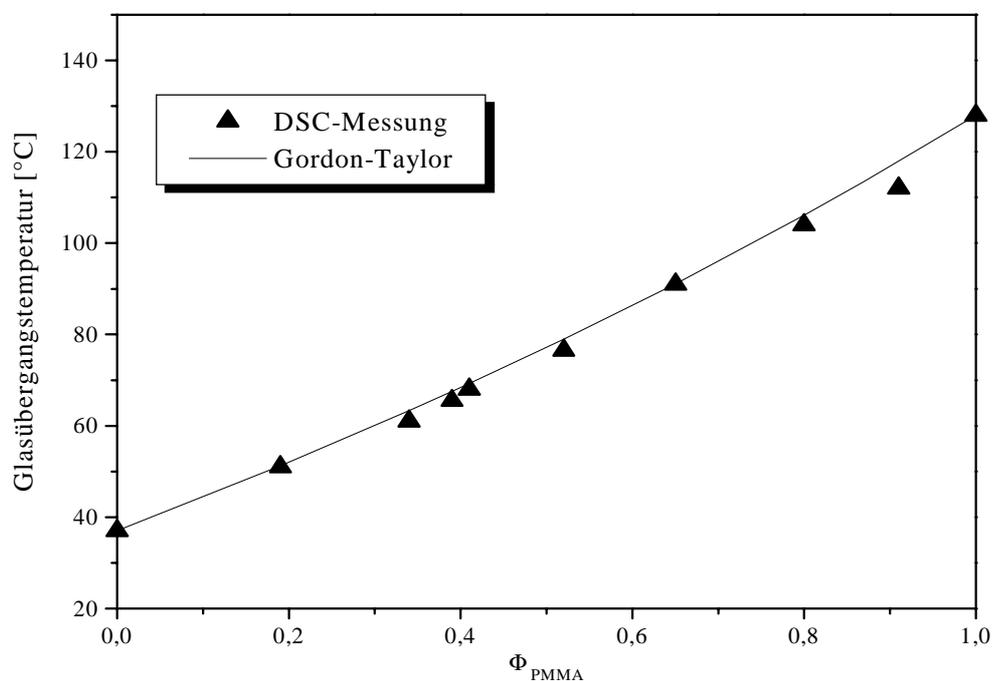


Abbildung 49 Vergleich der theoretischen (Gl. 4) und ermittelten Glasübergangstemperaturen der Sternserie 16(BMM)_nX

Interessanterweise zeigen aber die Proben mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.52$ (Abb. 50) sowie $\Phi_{\text{PMMA}}=0.8$ (Abb. 51) im AFM einen Phasenkontrast (im linken Teil des Bildes ist der Höhenmodus, im rechten Teil der Phasenmodus dargestellt).

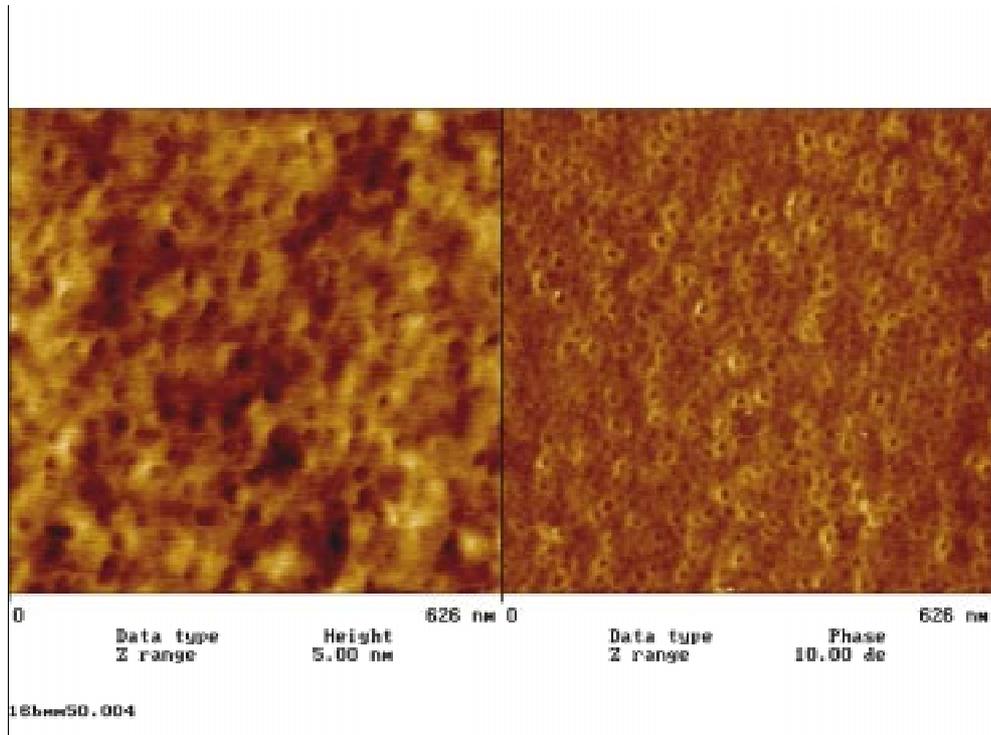


Abbildung 50 AFM-Aufnahme von $16(\text{BMM})_n50$; $\Phi_{\text{PMMA}}=0.52$ /267/

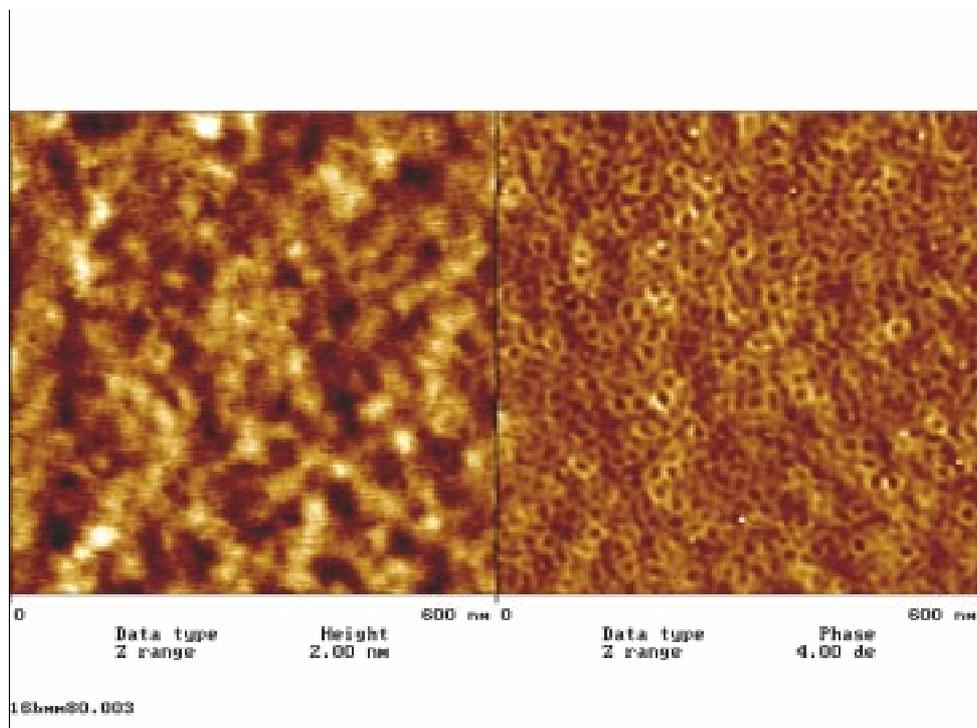


Abbildung 51 AFM-Aufnahme von $16(\text{BMM})_n80$; $\Phi_{\text{PMMA}}=0.8$ /267/

Man erkennt in der AFM-Aufnahme dunkle, kreisförmige Bereiche, die von helleren Bereichen, die zum Teil ineinander greifen, umgeben sind.

Beim Vergleich beider Abbildungen ist zu sehen, daß die dunklen Stellen bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.8$ größer sind als bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.52$, was mit den Volumenverhältnissen korreliert. Im Innern des Sterns befindet sich die PMMA-Phase. Die im AFM gefundenen Phasen entsprechen eng gepackten, ungeordneten Kugeln, jedoch keiner Morphologie, die für geordnete Blockcopolymerer zu erwarten wäre. Die für beide Produkte ermittelten Dimensionen faßt Tab. 11 zusammen.

Tabelle 11 Zusammenstellung der Domänengrößen für $16(\text{BMM})_n\text{X}$ mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.52$ und $\Phi_{\text{PMMA}}=0.8$ (aus AFM-Aufnahmen)

Pr.bez.	M_n [g/mol]	Φ_{PMMA}	f	Domänengröße [nm]	Langperiode [nm]
$16(\text{BMM})_n50$	157 000	0.52	12.0	7-10	17-24
$16(\text{BMM})_n80$	234 000	0.8	18.9	9-13	22-30

Die Dimensionen der kugelähnlichen Gebilde sind im Falle von $16(\text{BMM})_n50$ kleiner als bei $16(\text{BMM})_n80$, da die Gesamtmolmasse und auch der Volumenanteil Φ_{PMMA} geringer ist.

Berechnet man anhand der AFM-Aufnahmen für das Sternpolymer mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.8$ den Volumenanteil der dunklen (PMMA-)Phase, so ergibt sich eine Diskrepanz von 31 Vol% (laut AFM-Aufnahme) zu 80 Vol% (Bestimmung der Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$). Somit liegen wohl nicht einzelne, isolierte Sternmoleküle vor, vielmehr muß die Mischbarkeit des Systems berücksichtigt werden, welche dazu führt, daß sich gleichartige Blöcke verschiedener Moleküle durchdringen und eine Struktur ausbilden, welche der von phasenseparierten Blockcopolymeren ähnelt.

3.1.4.4 Sternblockcopolymerer (PBMA-b-PMMA) $_n$ mit $M_{\text{wARM}} \approx 60\,000$ g/mol

Da die Armmolmasse von 12 000 g/mol der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Produkte für eine Mikrophasenseparation nicht ausreichend war, erfolgte die Synthese einer zweiten Serie mit Armmolmassen analog Probe $56(\text{BMM})_n80$ mit $M_n \approx 58\,000$ g/mol. Wie im Abschnitt 3.1.3.1 gezeigt werden konnte, ist es möglich, Precursor dieser Molmasse zu Sternblockpolymeren mit bis zu 13 Armen zu verknüpfen, wenn die Vernetzermenge hinreichend groß ist. Die in Tab. 12 zusammengefaßten Molmassen und -verteilungen wurden im Fall der Sternpolymerer an fraktionierten Produkten und im Fall der Arme an durch Probenahme erhaltenem Precursor bestimmt

Die Zusammensetzung der Sternblockcopolymerer wurde im Bereich von $0.31 < \Phi_{\text{PMMA}} < 0.87$ variiert, so daß ein Vergleich mit Zwei- und Dreiblockcopolymeren mit

analogen Blocklängenverhältnissen möglich ist. Die erzielten Armzahlen lagen im Bereich von 8 - 13.

Betrachtet man das thermische Verhalten der Sternblockcopolymeren mit einer Armmolmasse von ca. 60 000 g/mol, so beobachtet man im Gegensatz zur Serie 16(BMM)_nX für Blockzusammensetzungen bis $\Phi_{\text{PMMA}}=0.8$ zwei Glasübergangstemperaturen. Auf der PBMA-reichen Seite wird die unbeeinflusste T_g des PBMA-Blockes gefunden, während der PMMA-Block bis zur symmetrischen Blockanordnung einen Anstieg auf die T_g des PMMA zeigt. Dieses Verhalten deutet jedoch nicht auf Mischbarkeit hin, sondern hängt mit der relativ niedrigen PMMA-Blocklänge bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.31$ zusammen. Eine Zunahme der Molmasse des PMMA-Blockes führt dann auch zur unbeeinflussten PMMA- T_g von 128 °C ($\Phi_{\text{PMMA}}=0.49$). Bemerkenswerterweise wird bei weiterer Erhöhung des PMMA-Anteils wieder eine partielle Mischbarkeit beobachtet. Wie auch schon im Fall der Dreiblockcopolymeren, nähern sich die Glasübergangstemperaturen beider Komponenten für $\Phi_{\text{PMMA}}>0.64$ einander an (Abb. 52).

Tabelle 12 Molmassen, Polydispersitäten und Glasübergangstemperaturen von Zweiblockarmen und Sternblockcopolymeren der Serie 66(BMM)_nX

Probenbez.	Zweiblockarm		Sternblockcopolymer				
	$M_{w\text{Arm}}^{\text{a)}}$ [g/mol]	D_{Arm}	$M_{w\text{Stern}}^{\text{b)}}$ [g/mol]	$D_{\text{Stern}}^{\text{b)}}$	T_g [°C]	f	Φ_{PMMA}
66(BMM) _n 30	64 300	1.05	683 000	1.03	38/122	10.6	0.31
66(BMM) _n 34	67 100	1.08	776 000	1.01	38/124	11.6	0.34
66(BMM) _n 39	62 900	1.16	695 000	1.02	38/126	11.04	0.39
66(BMM) _n 49	68 800	1.07	668 000	1.02	37/128	9.7	0.49
66(BMM) _n 64	66 500	1.03	675 000	1.04	37.6/128	10.1	0.64
66(BMM) _n 70	61 100	1.04	513 000	1.02	41.5/126	8.4	0.70
66(BMM) _n 75	67 400	1.03	654 000	1.05	45.5/124	9.7	0.75
66(BMM) _n 80	58 200	1.03	810 000	1.1	51/122	13.9	0.80
66(BMM) _n 87	64 300	1.04	685 000	1.03	110	10.6	0.87

^{a)}SEC mit RI/Visco-Detektor

^{b)}SEC mit Lichtstreu-Detektor

Die exakten Glasübergangstemperaturen der entsprechenden Homopolymere konnten nur für $\Phi_{\text{PMMA}}=0.49$ und 0.64 beobachtet werden. Nachdem sich die Glasübergangstemperaturen beider Blöcke aufeinander zu bewegt haben, findet man für $\Phi_{\text{PMMA}}=0.87$ nur noch den Glasübergang einer Mischphase, der etwas unter der nach Gl. 4 berechneten Misch- T_g liegt, was auf den Weichmachereffekt des sehr kurzen PBMA-Blockes

zurückzuführen ist. Zur besseren Übersicht sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen in Abb. 53 in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt dargestellt.

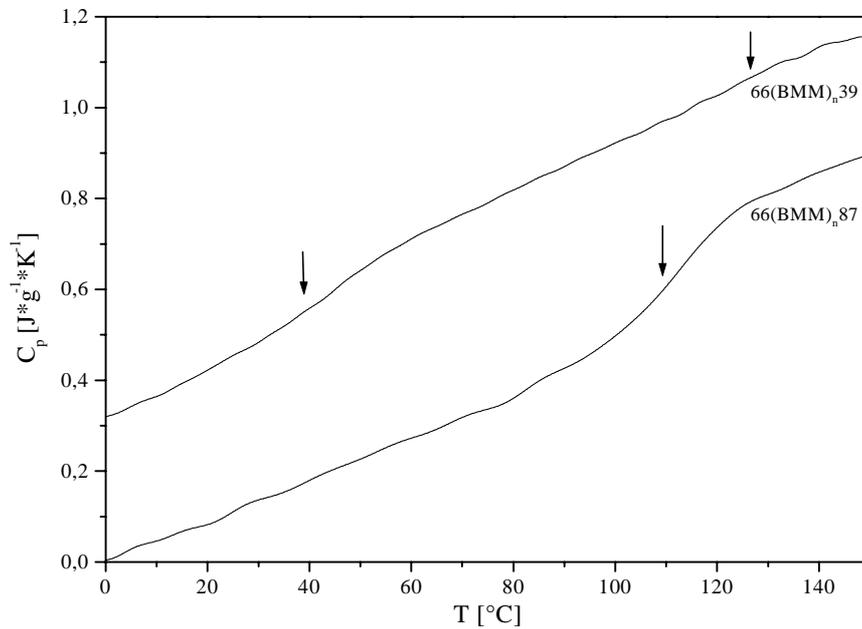


Abbildung 52 DSC-plots für Sternpolymere der Serie $66(\text{BMM})_nX$ mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.39$ und 0.87

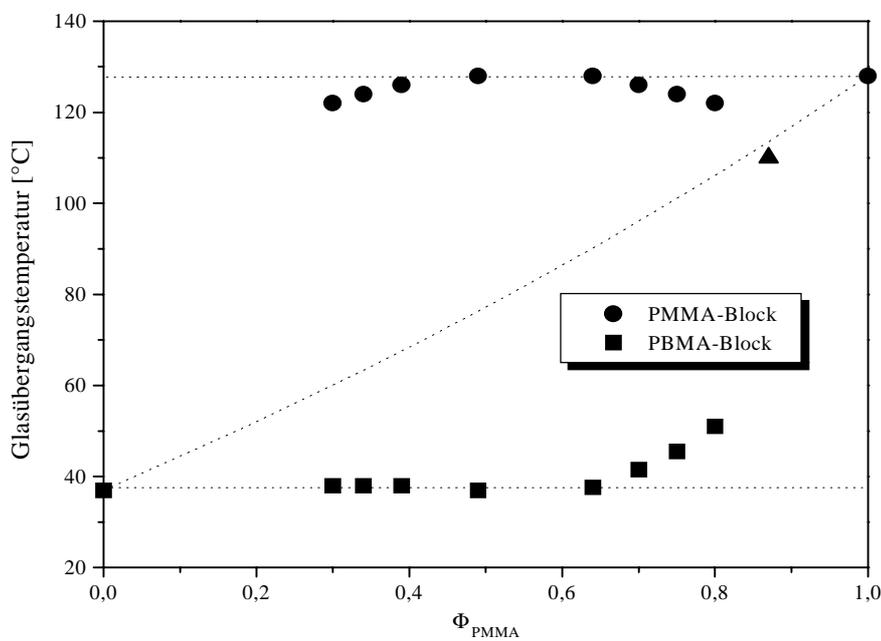


Abbildung 53 Glasübergangstemperaturen der Sternserie $66(\text{BMM})_nX$ in Abhängigkeit von Φ_{PMMA}

3.1.4.5 Morphologie der Probe $51(\text{BMM})_n80$ sowie des entsprechenden Precursors

An einem ausgewählten Sternblockcopolymer und dem entsprechenden AB-Precursor wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Bei dem Sternpolymer handelt es sich um $51(\text{BMM})_n80$ (siehe Tab. 7, Abschnitt 3.1.3.2) mit $M_w=189\,000\text{ g/mol}$ und $f=3.8$, das lineare AB-Vergleichsblockcopolymer hat eine Molmasse von $M_w=58\,200\text{ g/mol}$.

Mittels SAXS-Untersuchungen /267/ konnte für den Precursor eine Mikrophasenseparation nachgewiesen werden (Abb. 54). Das erste Maximum wird bei $s_1=0.0494\text{ nm}^{-1}$ beobachtet. Weitere Reflexe werden bei $\sqrt{3}$ -, $\sqrt{7}$ - und schwach beim 2-fachen von s_1 gefunden. Diese Abfolge entspricht einer zylindrischen Morphologie, jedoch wird, wie aus der TEM-Aufnahme (Abb. 55) hervorgeht, in den meisten Bereichen keine vollständige Orientierung erreicht. Die gefundene Domänengröße liegt bei 10-15 nm, für die Langperiode wurden 25-30 nm ermittelt. Diese Größen stimmen sehr gut mit dem aus SAXS-Messungen nach $s_1=2/(a\sqrt{3})$ ermittelten Wert von 23.4 nm überein.

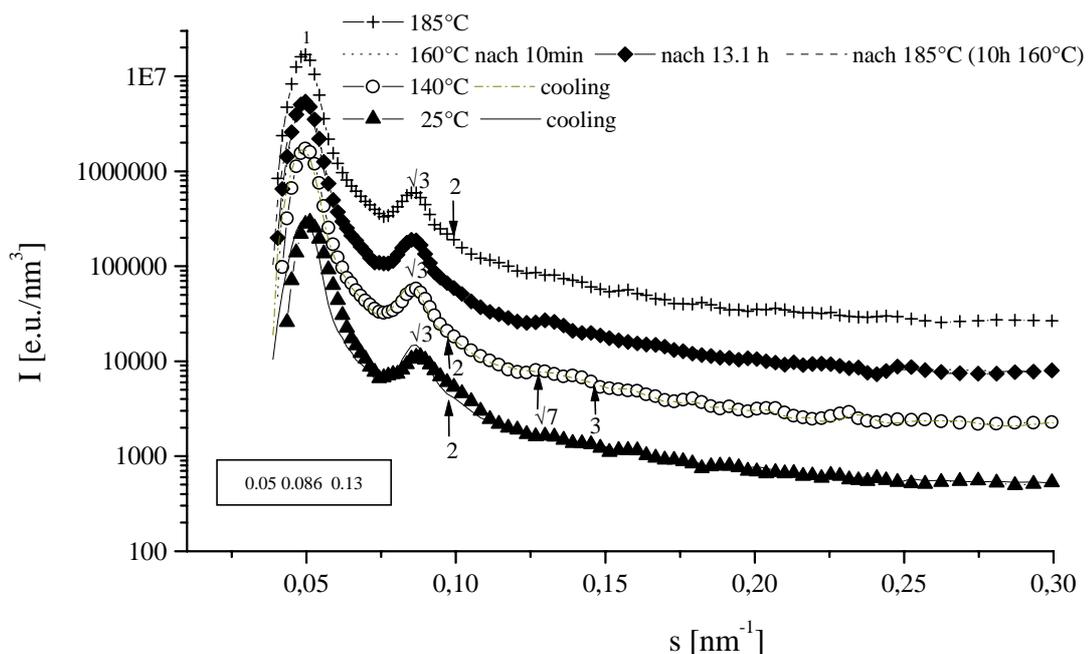


Abbildung 54 Temperaturabhängige SAXS-Aufnahmen des Precursors PBMA-*b*-PMMA; $M_w=58\,200\text{ g/mol}$ /267/

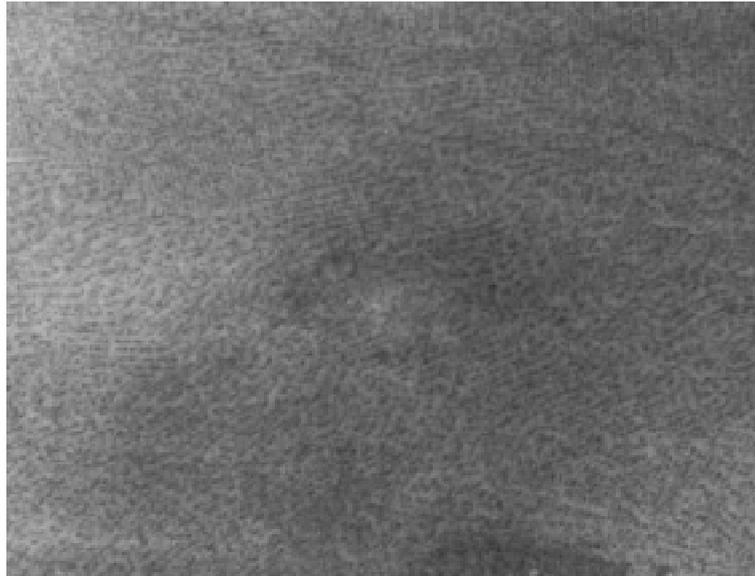


Abbildung 55 TEM-Aufnahme des Precursors PBMA-*b*-PMMA; $M_w=58\,200$ g/mol /267/

Für das Sternblockcopolymer wurden in SAXS-Messungen ein schmales Maximum bei $s_1=0.0448\text{ nm}^{-1}$ sowie eine Schulter bei $s\approx 0.085\text{ nm}^{-1}$ gefunden. Aus den Streukurven kann zwar die entsprechende Morphologie nicht abschließend geklärt werden, da sich die Probe offenbar noch nicht im Gleichgewicht befindet, jedoch weist das Auftreten eines Bragg-Reflexes anstelle des Leibler-Peaks auf eine Mikrophasenseparation hin.

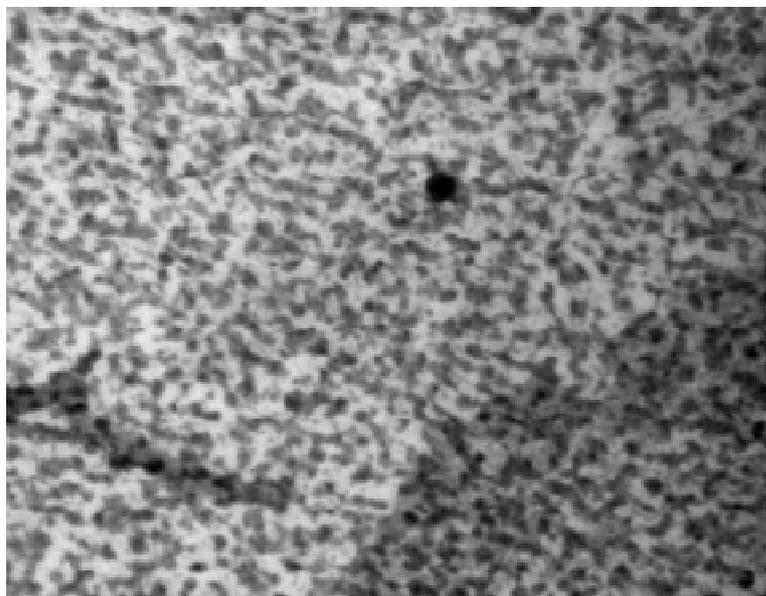


Abbildung 56 TEM-Aufnahme von 51(BMM)_n80 /267/

In TEM-Untersuchungen wurden neben kreisförmigen PBMA-Domänen mit einem Durchmesser von 12-22 nm auch längliche PBMA-Domänen gefunden (Abb. 56).

Die beobachtete Domänengröße weist deutlich auf eine Mikrophasenseparation hin, auch wenn unter der angegebenen Präparationsmethode (Probenpräparation über Schmelze) noch keine Gleichgewichtsbedingungen erzielt wurden.

3.1.4.6 Vergleich der Sternblockcopolymerer der Serien $16(\text{BMM})_n\text{X}$ und $66(\text{BMM})_n\text{X}$

In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, daß es gelungen ist, Sternblockcopolymerer mit PBMA-Außenblöcken und PMMA -Kern mit Armmolmassen von $M_w \approx 12\,000$ g/mol bzw. $M_w \approx 50\text{--}60\,000$ g/mol und hohen Armzahlen zu synthetisieren.

DSC-Untersuchungen wiesen darauf hin, daß die Sternblockcopolymerer der niedrigeren Armmolmasse einphasig (ungeordnet) vorliegen, da in DSC-Messungen nur breite Mischglasklartemperaturen gefunden worden, die sehr gut mit nach Gleichung 4 berechneten Werten übereinstimmen. Die im AFM gefundenen Domänen können keinen einzelnen Sternmolekülen zugeschrieben werden, da die Volumenverhältnisse der hellen und dunklen Phase nicht mit denen der chemischen Zusammensetzung korrelieren.

Im Gegensatz zur Mischbarkeit der Sternblockcopolymerer der 16er Serie zeigten die Produkte mit höherer Armmolmasse im Zusammensetzungsbereich von $0.31 < \Phi_{\text{PMMA}} < 0.8$ zwei Glasübergangstemperaturen, die auf der PMMA-reichen Seite deutlich aufeinander verschoben waren. Mittels SAXS-Untersuchungen zeigte sich für das Produkt $51(\text{BMM})_n80$ mit $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.74$ eine Mikrophasenseparation, die zwar keinem bestimmten Morphologietyp zugeordnet werden konnte, aber gut mit dem Kontrast im TEM sowie dem Auftreten von zwei Glasübergangstemperaturen korreliert. Für den korrespondierenden Precursor konnte mittels SAXS eine zylindrische Morphologie nachgewiesen werden.

3.1.5 Vergleich der Zwei-, Drei- und Sternblockcopolymerer des Systems PBMA/PMMA

Zum Vergleich der Tendenz der einzelnen Blockarchitekturen (AB, BAB und $(\text{AB})_n$) zur Mikrophasenseparation bei den untersuchten Molmassen zeigt Abb. 57 eine Zusammenfassung der ermittelten Glasübergangstemperaturen.

Im Vergleich ist zu sehen, daß die Zweiblockcopolymerer mit Molmassen $M_n > 200\,000$ g/mol die größte Tendenz zur Entmischung zeigen. Im Zusammensetzungsbereich von $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.19 - 0.8$ konnten jeweils die entsprechenden Glasübergangstemperaturen der Homopolymere detektiert werden. Die Dreiblockpolymerer PMMA-b-PBMA-b-PMMA zeigen bei $\Phi_{\text{PMMA}} = 0.19$ eine Mischglasklartemperatur, von $0.29 < \Phi_{\text{PMMA}} < 0.69$ werden zwei Glasübergangstemperaturen detektiert. Allerdings zeigen

die T_g 's bei der Zusammensetzung $\Phi_{\text{PMMA}}=0.69$ eine Annäherung als Anzeichen einer partiellen Mischbarkeit.

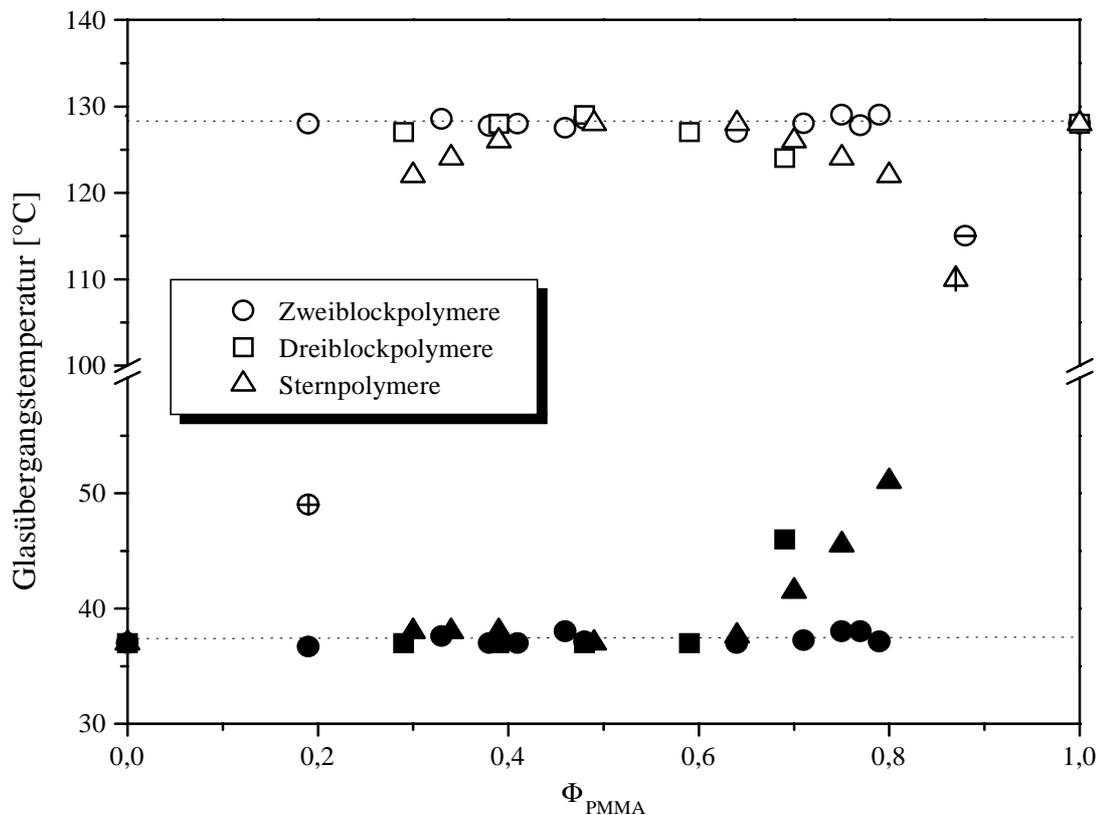


Abbildung 57 Zusammenfassende Darstellung der Glasübergangstemperaturen des Systems PBMA/PMMA für die unterschiedlichen Blockarchitekturen AB, BAB und $(AB)_n$ in Abhängigkeit von Φ_{PMMA}

Bei den Sternblockpolymeren schließlich werden die exakten Glasübergangstemperaturen nur für $\Phi_{\text{PMMA}}=0.49$ und 0.64 gefunden. Auf der PBMA-reichen Seite liegt die T_g des PBMA-Blockes unbeeinflusst vor, während die T_g des PMMA-Blockes erst bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.49$ die T_g des reinen PMMA's erreicht. Auf der PMMA-reichen Seite nähern sich die Glasübergangstemperaturen beider Blöcke an, bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.87$ wird nur noch eine Mischphase detektiert.

3.2 Methymethacrylat/2-Ethylhexylacrylat-Blockcopolymerere AB, ABA und BAB

Nach den Untersuchungen an PMMA/PBMA-Blockcopolymeren erschien es interessant, anstelle des Polybutylmethacrylats als Cokomponente ein Polyacrylat mit sehr niedriger Glasübergangstemperatur einzusetzen. Als Acrylat wurde 2-Ethylhexylacrylat ausgewählt, da das Polymer eine Glasübergangstemperatur von $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist sowie aufgrund der Verzweigung in der Seitenkette der sterische Anspruch der Komponente erhöht und somit die „lebende“ anionische Polymerisation begünstigt sein sollte.

Organolanthanidverbindungen stellen sehr effektive Initiatoren dar, mit denen neben hochsyndiotaktischem PMMA auch unverzweigte Polyacrylate darstellbar sind. Mit Initiatoren auf der Basis von Samarium(III)-Verbindungen ist die Darstellung von PMMA-b-PBA-b-PMMA als Beispiel einer dem SBS analogen, ausschließlich aus (Meth)acrylaten aufgebauten, potentiellen TPE-Struktur gelungen /129-131/. Acrylate können auch mittels GTP in Verbindung mit Lewissäuren als Katalysatoren dargestellt werden/117/, allerdings konnten mit PMMA noch keine engverteilten, vollständig umgesetzten Blockstrukturen erzielt werden /147-148/. Die anionische Polymerisation mit metallfreien Initiatoren ist ebenfalls möglich, jedoch wurden bisher nur Produkte mit relativ geringen Molmassen beschrieben /100-101/.

Auch für die „lebende“ anionische Acrylatpolymerisation stellt die LAP ein geeignetes Instrument dar. Zunächst für die Darstellung von PtBA sowie PEHA beschrieben /59-60, 137,140-141,148-150,154-157/, wurde 1994 von Teyssie et al. mit LiOEEM ein Additiv vorgestellt, welches die Homopolymerisation unverzweigter Acrylate sowie die Blockcopolymerisation von 2-Ethylhexylacrylat mit MMA gestattet/154-157/. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, daß das Acrylatanion bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ so stabil war, daß bei der Nachdosierung von MMA kein Abbruch stattfand und somit auch mit diesem System die Darstellung von PMMA-b-PEHA-b-PMMA möglich ist /156/. Die Wirksamkeit des Additivs und der gebildete Komplex wurden bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben. Da bei Versuchen zur anionischen Acrylatpolymerisation in Gegenwart von LiOEEM in Lösungsmittelgemischen immer mehrere wachsende Zentren zu beobachten waren, ergab sich als erstes Ziel die Suche nach einem neuen, geeigneten Additiv für die Homopolymerisation von 2-EHA, welches in weiteren Synthesearbeiten zum Aufbau von Blockstrukturen eingesetzt werden sollte.

3.2.1 Homopolymerisation von 2-Ethylhexylacrylat

Die Arbeiten von Teyssie et al. zur LAP haben gezeigt, daß Alkoxyetheralkoxide aufgrund ihres μ - σ -Charakters sehr gut in der Lage sind, das wachsende Kettenende zu stabilisieren und somit die Acrylatpolymerisation ohne Nebenreaktionen erlauben. Zu Abbruchreaktionen kommt es erst, wenn alles Monomer verbraucht ist. Bei sehr tiefen

Temperaturen (-100 °C) behalten jedoch Poly-2-ethylhexylacrylatanionen ihren lebenden Charakter /258/. Das Additiv LiOEEM kann dabei als gewissermaßen „aufgebrochene“ Kette des Kronenethers 18-Krone-6 aufgefaßt werden, welcher bekanntermaßen besonders Kaliumionen hervorragend zu solvatisieren vermag. Für Lithiumionen ist jedoch der Kryptand K211 das am stärksten bindende Agens. Mit diesem Chelatliganden ist die Polymerisation von MMA in THF und Toluol bei -78 °C mit Diphenylmethylolithium als Initiator beschrieben /156/.

Eine in diesem Zusammenhang interessante Fragestellung war, ob nicht vielleicht ein μ - σ -Additiv mit einer dem Kryptand K211 ähnlichen Abfolge von Heteroatomen einerseits und einem Alkoholatrest andererseits für die „lebende“ anionische Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat existiert (Abb. 58).

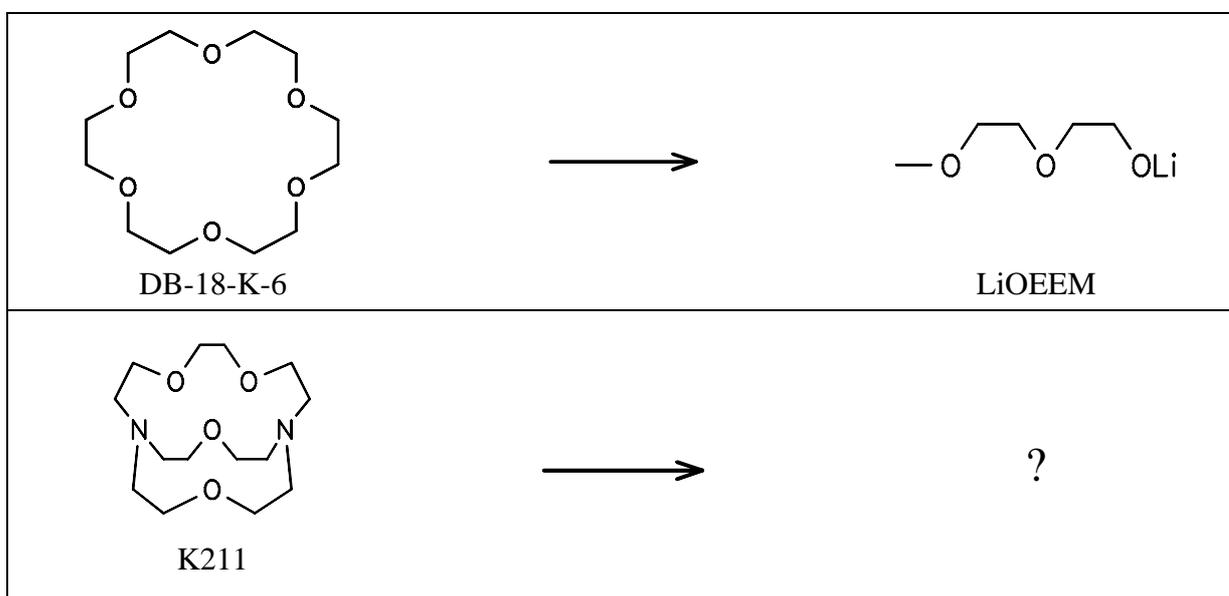


Abbildung 58 Kronenether und analoge μ - σ -Additive

3.2.1.1 Suche nach einem geeigneten Additiv

Zunächst wurde ein Additiv untersucht, in welchem die Etherbrücken des LiOEEM durch Stickstoff ersetzt wurden. Das Lithiumalkoholat des 2-[[2-(Dimethylamino)-ethyl]methylamino]ethanols (NENEOLi) wurde durch Umsetzung mit *s*-BuLi, das mit wenigen Tropfen DPE angefärbt war, in Cyclohexan/Toluol bei 0 °C dargestellt (Abb. 59)

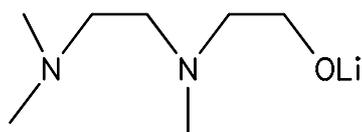


Abbildung 59 Schematische Darstellung von NENEOLi

Die Polymerisationen mit diesem Additiv wurden in Toluol, THF sowie Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit DPMPLi als Initiator durchgeführt. Die Polymerisationen erzielten unabhängig von der Lösungsmittelpolarität Umsätze von ca. 75 %, wobei jedoch immer multimodale GPC-Kurven als Indiz für mehrere wachsende Zentren erhalten wurden. Mit diesem Additiv wurde mit den angewandten Polymerisationsbedingungen keine Reaktionskontrolle erzielt. Wie später von Gnanou berichtet, lassen sich in Gegenwart von NENEOLi MMA-Polymerisationen bei Temperaturen über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ realisieren /259/. Die „lebende“ MMA-Polymerisation in Toluol bei Temperaturen bis $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gehalt an syndiotaktischen Triaden von über 70 % gelingt, wenn Lithium-2-(dimethylamino)ethoxid eingesetzt wird /259/. Bei dieser Additivklasse ist für den „lebenden“ Charakter der Reaktion die Temperatur offensichtlich ein kritischer Parameter.

Ein zweites Additiv, bei dem der Etherrest des LiOEEM durch ein Pyridinderivat substituiert wurde, zeigte dagegen hinsichtlich der anionischen Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat einen sehr positiven Effekt. Das Vorhandensein der Methylgruppe am Pyridylrest erhöht zusätzlich den sterischen Anspruch des Kettenendes. Das Lithiumalkoholat von 2-[3-(6-Methyl-2-pyridyl)-propoxy]-ethanol (MPyPEOLi; Abb. 60) wurde ebenfalls durch Lithiierung mit *s*-BuLi aus dem entsprechenden Alkohol dargestellt. Für die Versuche zur Darstellung von PEHA wurde DPMPLi als Initiator eingesetzt und die Polymerisationen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

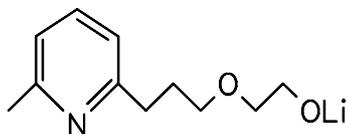


Abbildung 60 Schematische Darstellung von MPyPEOLi

In ersten Versuchen, bei denen das Monomer auf einmal in den Reaktor gespritzt wurde, ergaben sich zwischen angestrebter und erzielter Molmasse erhebliche Unterschiede, wie in Tab. 13 zu sehen ist.

Tabelle 13 Molmassen, Polydispersitäten und Umsatz für die Polymerisation von 2-EHA in Gegenwart von MPyPEOLi unter Variation der Reaktionsbedingungen

Nr.	$n^a)$	Tol/THF ^{b)}	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	U [%]	$f^c)$
68	2	3:1	169 000	211 300	1.25	92	0.12
69	2	9:1	179 300	252 100	1.4	87	0.11
70	2	19:1	217 200	284 900	1.31	79	0.09
72	5	9:1	84 300	156 900	1.86	70	0.24
73	5	19:1	59 200	118 500	2.0	85	0.34
74	2	THF	104 600	123 900	1.18	25	0.2

^{a)} $n_{\text{MPyPEOLi}}/n_{\text{Initiator}}$

^{b)} Vol/Vol

^{c)} $M_{n\text{GPC}}/M_{n\text{theor}}$

Die angestrebte Molmasse lag bei 20 000 g/mol, und obwohl die erzielten Molmassen um ein Vielfaches über diesem Wert lagen, kann man deutlich erkennen, daß in 3/1 Toluol/THF-Gemischen PEHA mit sehr hoher Ausbeute und unimodaler, relativ enger Molmassenverteilung erhalten wurde. Für die anionische Polymerisation von 2-EHA ist offensichtlich eine bestimmte Lösungsmittelpolarität erforderlich (in einem 3/1 Toluol/THF-Gemisch wurde der höchste Umsatz bei engster Molmassenverteilung aufgefunden trotz geringerer Additivmenge). Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Monomeraddition einen großen Einfluß auf die Initiatorausbeute hat. Die Zugabe des 2-EHA zum Reaktionssystem muß in der Weise erfolgen, daß das Monomer recht zügig in das gut durchmischte System getropft wird, wodurch auch die gewünschte Molmasse darstellbar ist. Da die Reaktion in wenigen Sekunden abläuft, wird also innerhalb kürzester Zeit die gesamte Reaktionswärme frei, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen nicht mehr ausgeschlossen werden können (Abschnitt 2.1.3). Für die Acrylatpolymerisation in Gegenwart von LiOEEM ist beschrieben worden, daß die Acrylatanionen solange ihren „lebenden“ Charakter behalten, wie Monomer im System vorhanden ist [61]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Wachstumsreaktion ist wesentlich größer als die der Abbruchreaktion, sobald aber alles Monomer verbraucht ist, dominiert die Abbruchreaktion. Somit ist es erforderlich, den Monomerverbrauch und die freiwerdende Polymerisationswärme so aufeinander abzustimmen, daß letztendlich einheitliche Produkte mit enger Molmassenverteilung und angestrebter Molmasse resultieren.

In einem weiteren Schritt konnte gezeigt werden, daß oligomere Methacrylanionen in der Lage sind, 2-EHA zu addieren und Polymere mit Polydispersitäten von $D < 1.1$ zu liefern. Dieser Versuch war insbesondere deshalb wichtig, weil in weiteren Experimenten Blockcopolymere mit Methacrylat dargestellt werden sollten.

Die bisherigen Experimente konnten zeigen, daß die kontrollierte Darstellung von PEHA in Gegenwart von MPyPEOLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr gut möglich ist. Interessant war die Frage, ob auch bei höheren Temperaturen eine Reaktionskontrolle gewährleistet werden kann. Die Polymerisationen wurden mit Oligo-MMA-Anionen in Gegenwart von $n_{\text{MPyPEOLi}}/n_{\text{I}}=10$ in einem 3/1 Toluol/THF-Gemisch durchgeführt (Tab. 14).

Tabelle 14 Molmassen, Polydispersitäten und Umsatz der Polymerisation von 2-EHA in Gegenwart von MPyPEOLi unter Variation der Reaktionstemperatur

Probenbez.*	T ^{a)} [°C]	M _{ntheor} [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	U [%]
PEHA1	-78	40 000	43 600	46 600	1.07	97
PEHA2	-78	50 000	54 300	57 600	1.06	98
PEHA3	-78	70 000	72 400	74 500	1.03	98
PEHA4	-60	70 000	70 300	77 300	1.1	94
PEHA5	-40	70 000		multimodal		60
PEHA6	-20	70 000		multimodal		76

* Oligo-MMA-Anionen als Initiatoren;^{a)} Polymerisationstemperatur

Die zu den einzelnen Versuchen gehörenden GPC-Elugramme sind in Abb. 61 dargestellt.

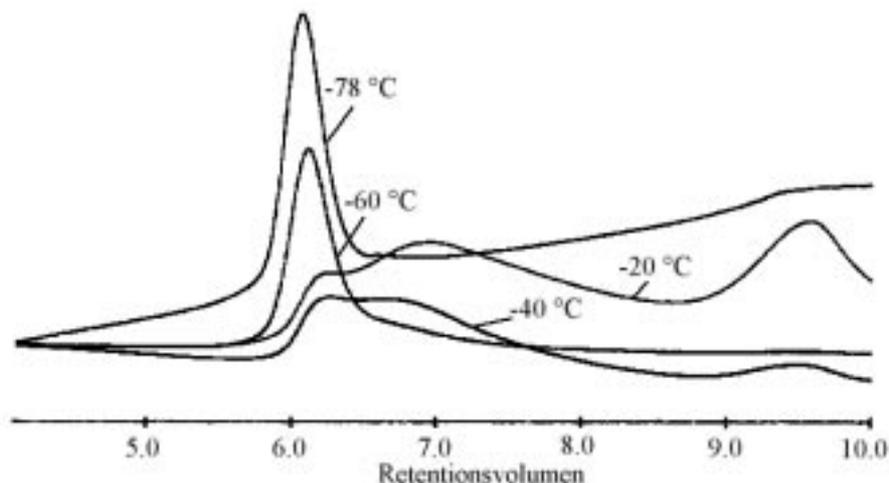


Abbildung 61 GPC-Elugramme von PEHA3-6 unter Variation der Polymerisationstemperatur

Aus den GPC-Daten wird ersichtlich, daß eine definierte 2-EHA-Polymerisation in Gegenwart von MPyPEOLi bis zu -60 °C möglich ist. Die Produkte weisen die erwartete Molmasse sowie eine sehr enge Polydispersität auf. Weiterhin ist der Umsatz bis -60 °C nahezu quantitativ. Bei einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf -40 °C kommen zum eigentlichen Polymerisationspeak noch zwei weitere bei niedrigerer Molmasse hinzu, welche bei -20 °C schließlich dominieren. Die multimodale Verteilung bei höherer Temperatur wird vermutlich durch das Vorhandensein unterschiedlich schnell wachsender Zentren im Reaktionssystem hervorgerufen. Ursache dafür ist zum einen die Arbeit in einem Lösungsmittelgemisch, welches in Abhängigkeit von T zur Ausbildung eines anderen Gleichgewichts führen kann. Die sehr langgezogenen Peaks könnten ihre Ursache auch in einer kontinuierlichen Abbruchreaktion haben, außerdem ist bei dem eingesetzten Additiv eine Lithiierung am Pyridylrest denkbar.

Nachdem in aufwendigen Vorversuchen die geeignetsten Synthesebedingungen für die Polymerisation von 2-EHA entwickelt wurden (Lösungsmittelgemisch, Additivmenge, Polymerisationstemperatur, Monomerdosierung), sollten diese Ergebnisse zur Darstellung von PMMA-PEHA-Zweiblockcopolymeren genutzt werden.

3.2.2 Zweiblockcopolymer

3.2.2.1 Darstellung

Zur Darstellung von PMMA-b-PEHA wurde mit dem PMMA-Block begonnen, da das Methacrylatanion unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen (3/1 Toluol/THF-

Gemisch, DPMPLi als Initiator, MPyPEOLI als Additiv im zehnfachen Überschuß, -78 °C) recht stabil ist. Für den Aufbau des Acrylatblocks ist es sehr wichtig, das Monomer zügig, jedoch nicht auf einmal in den Reaktor zu dosieren. In Analogie zu den PMMA/PBMA-Zweiblockcopolymeren wurden Molmassen von 150 000 g/mol angestrebt.

Die chemische und thermische Charakterisierung der Produkte ist in Tab. 15 zusammengestellt.

Tabelle 15 Molmassen, Polydispersitäten und Glasübergangstemperaturen von PMMA-b-PEHA

Probenbez. ^{a)}	M _{nA-Block} /D [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Φ _{PMMA} ^{b)}	T _g ^{c)} [°C]
68	-	169 000	211 300	1.25	0	-63
170MEH14	33 250 / 1.27	134 900	177 800	1.32	0.14	-63/118
170MEH28	54 420 / 1.03	155 300	174 700	1.12	0.28	-62.5/124
140MEH41	69 400 / 1.04	136 300	144 800	1.06	0.41	-63/126
200MEH55	n.b.	211 200	219 600	1.04	0.55	-63/127.5
180MEH62	n.b.	177 600	189 900	1.07	0.62	-62.5/128
150MEH74	n.b.	155 700	163 600	1.05	0.74	-/128
200MEH77	n.b.	198 800	199 800	1.01	0.77	-/128

^{a)} die erste Zahl ($\times 10^3$) entspricht der erzielten Molmasse, die letzte Φ_{PMMA}

^{b)} Bestimmung der Dichten über Schwebemethode ($\rho_{PEHA}=0.888 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{PMMA}=1.19 \text{ g/cm}^3$)

^{c)} Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC; Heizrate 20 K/min

Ungeachtet der Schwierigkeiten, die bei der anionischen Polymerisation von Acrylaten auftreten, lagen die erzielten Molmassen im erwarteten Bereich. Molmassenverteilungen von $D < 1.1$ ließen sich bei fast allen Blockpolymeren realisieren. Lediglich die Proben mit einem PEHA-Anteil $> 86 \%$ weisen eine etwas breitere, aber trotzdem unimodale Molmassenverteilung auf.

3.2.2.2 Thermisches Verhalten

Die Glasübergangstemperaturen von PMMA-b-PEHA sind der Übersichtlichkeit halber bereits in Tab. 15 aufgeführt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur des PEHA-Blockes erfolgte an einem DSC 7 mit Stickstoffkühlung mit einer Heizrate von 20 K/min und ist in Abb. 62 veranschaulicht.

Die Glasübergangstemperatur von Poly(2-ethylhexylacrylat) liegt bei -63 °C. Bis zu einer Zusammensetzung von $\Phi_{PMMA}=0.62$ konnte diese T_g unbeeinflusst detektiert werden. Auf der PMMA-reichen Seite ist das ΔC_p des PEHA-Blockes jedoch zu gering und konnte bei

den DSC-Messungen nicht mehr nachgewiesen werden. Da jedoch die korrespondierenden PMMA-Blöcke exakt die Glasübergangstemperatur des reinen PMMAs aufweisen, kann davon ausgegangen werden, daß bei den auf der PMMA-reichen untersuchten Produkten keine PMMA-Mischphase vorliegt.

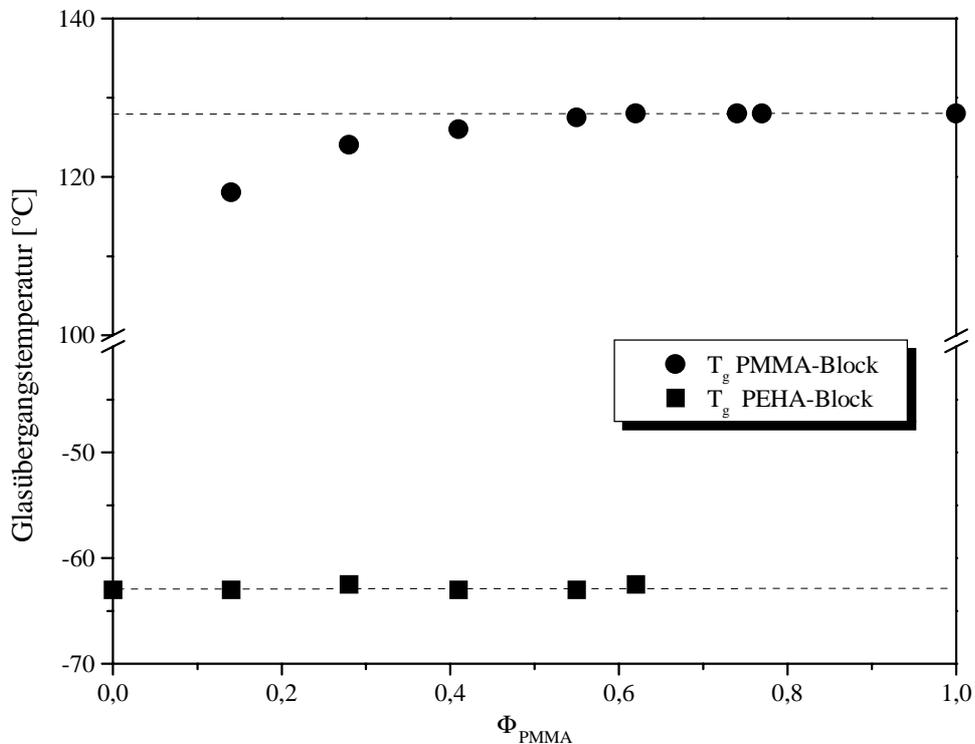


Abbildung 62 Thermisches Verhalten von PMMA-*b*-PEHA mit $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol in Abhängigkeit von Φ_{PMMA}

Auf der PEHA-reichen Seite wird deutlich, daß bei 170MEH14 die für den PMMA-Block detektierte Glasstufe mit 118 °C deutlich geringer ist als für reines PMMA bestimmt (128 °C). Bei dem PMMA-Block liegt ein sehr langgezogener Glasübergang vor. Eine Möglichkeit wäre, daß neben der reinen, unbeeinflussten PEHA-Phase eine Mischphase vorliegt, welche eine Absenkung der Glasübergangstemperatur nach sich zieht. Bei einer partiellen Mischbarkeit sind jedoch meist beide Glasübergänge aufeinander zu verschoben, was bei der vorliegenden Probe nicht der Fall ist. Allerdings weist die Probe eine relativ breite Molmassenverteilung ($D=1.32$) auf. Wie aus Tab. 15 hervorgeht, hat bereits der PMMA-Block eine relativ breite Molmassenverteilung ($D=1.27$). Da der PMMA-Block im Vergleich zum Polyacrylat recht kurz ist, wirken die vorhandenen noch kürzeren PMMA-Ketten (aufgrund der Molmassenverteilung) gewissermaßen als Weichmacher. Bei den Produkten mit 28 und 41 % PMMA wird im Vergleich zum Homopolymer ebenfalls eine geringfügig erniedrigte T_g beobachtet.

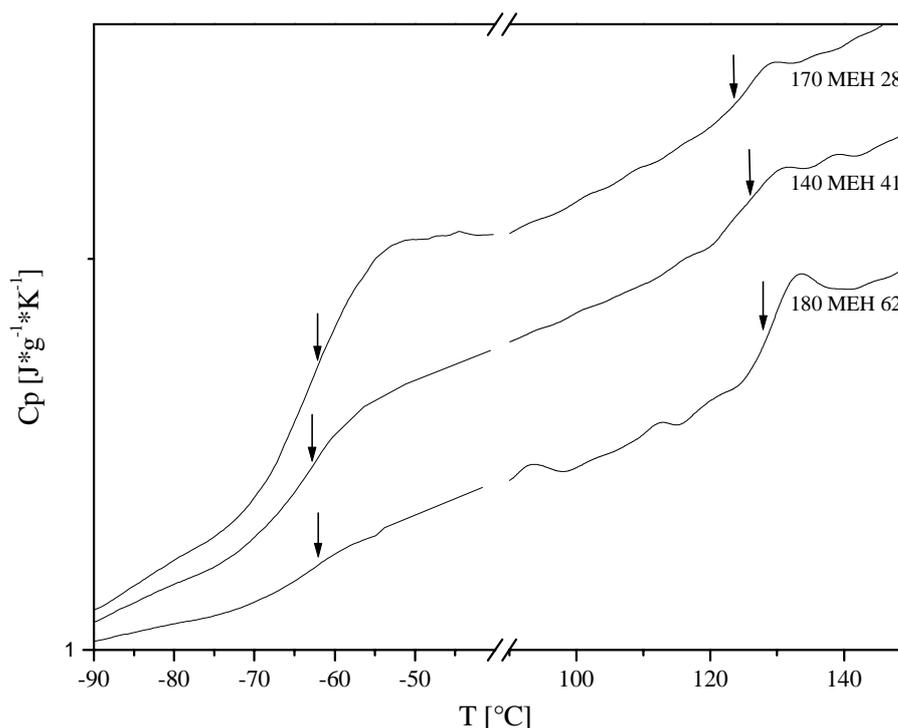


Abbildung 63 DSC-plots von PMMA-b-PEHA mit $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28, 0.41$ und 0.62

Aussagen zur Mikrophasenseparation sollten nun auch mit TEM-Untersuchungen getroffen werden.

3.2.2.3 Morphologie

Zur morphologischen Charakterisierung des Systems PMMA-b-PEHA wurden analog der bewährten Probenpräparation für die Systeme mit Butylmethacrylat Lösungsfilme von Toluol angefertigt. Nach der Temperung bei 160 $^{\circ}\text{C}$ zeigten die Filme mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28, 0.41, 0.55$ und 0.74 eine milchig-weiße Trübung. Bei einem erneuten Auflösen dieser Filme wurde ein recht hoher Gelanteil gefunden, der nicht wieder in Lösung zu bringen war und wahrscheinlich durch thermische Vernetzung gebildet wurde. Von allen Zweiblockcopolymeren wurden daraufhin aus dem Ausgangsmaterial erneut Filme angefertigt, jedoch ist vor dem Tempern ein Teil der Probe einbehalten worden, um gegebenenfalls auch daran TEM-Untersuchungen durchzuführen. Die neuen Filme wurden bei 140 - 145 $^{\circ}\text{C}$ getempert, bei den Produkten mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28, 0.41$ und 0.55 zeigte sich wiederholt die bereits erwähnte Trübung, die Produkte waren in THF aber vollständig löslich. Bei diesen drei Proben erfolgten zusätzlich TEM-Untersuchungen an den ungetemperten (transparenten) Filmen. Die Kontrastierung der Proben wurde mit RuO_4 durchgeführt, so daß auf den TEM-Aufnahmen die Polyacrylatphase schwarz und die PMMA-Phase weiß erscheint. Anhand der Ergebnisse der DSC-Untersuchungen konnte

von einer Mikrophasenseparation für alle synthetisierten Produkte ausgegangen werden. Für die dargestellten Zweiblockcopolymere wurden zylindrische und lamellare Strukturen erwartet.

Abb. 64 und 65 zeigen die TEM-Aufnahmen der ungetemperten und getemperten Probe 140MEH41.

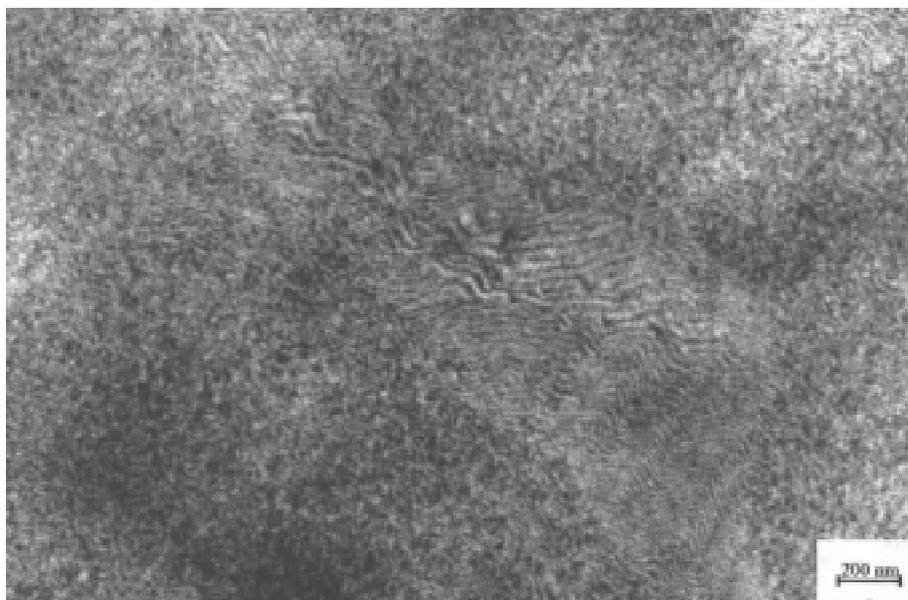


Abbildung 64 TEM-Aufnahme von 140MEH41; $\Phi_{PMMA}=0.41$ (ungetempert)

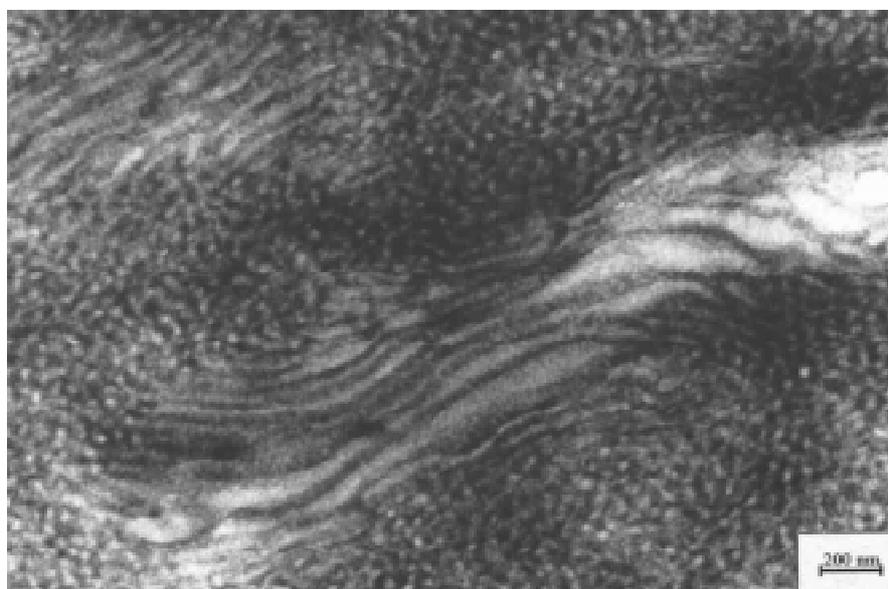


Abbildung 65 TEM-Aufnahme von 140MEH41; $\Phi_{PMMA}=0.41$ (getempert bei 140 - 145 °C)

Da es sich bei beiden Aufnahmen um dieselbe Probe im selben Maßstab handelt, ist ein direkter Vergleich möglich.

Zunächst fällt auf, daß die Probe keine durchgehende Morphologie aufweist. Es sind inselartige Anordnungen mit lamellenartiger Morphologie („Zwiebelstruktur“) erkennbar, die in ihren Randbereichen in eine mehr oder weniger ungeordnete Struktur übergehen. Der Hauptunterschied zwischen der getemperten und ungetemperten Probe besteht in der Domänengröße, nicht aber in ihrer Anordnung oder sogar Zerstörung durch die thermische Behandlung. Während im Falle der ungetemperten Probe die Gesamtlamellenbreite bei ca. 30 nm liegt, weisen die Lamellen der getemperten Probe 80 - 90 nm auf. Der Größenunterschied ist ebenso in den ungeordneten Bereichen sichtbar. Trotz unterschiedlicher Probenpräparation (Variation der Tempertemperatur der Lösungsfilme) ist es für das System PMMA-b-PEHA nicht gelungen, klassische Gleichgewichtsmorphologien zu erzeugen. Obwohl TEM-Untersuchungen an allen Zweiblockcopolymeren durchgeführt wurden, zeigt ausschließlich die Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.41$ überhaupt den Beginn einer Mikrophasenseparation. Zum Vergleich sind in Abb. 66 und 67 die TEM-Aufnahmen der Produkte mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28$ und $\Phi_{\text{PMMA}}=0.62$ dargestellt.

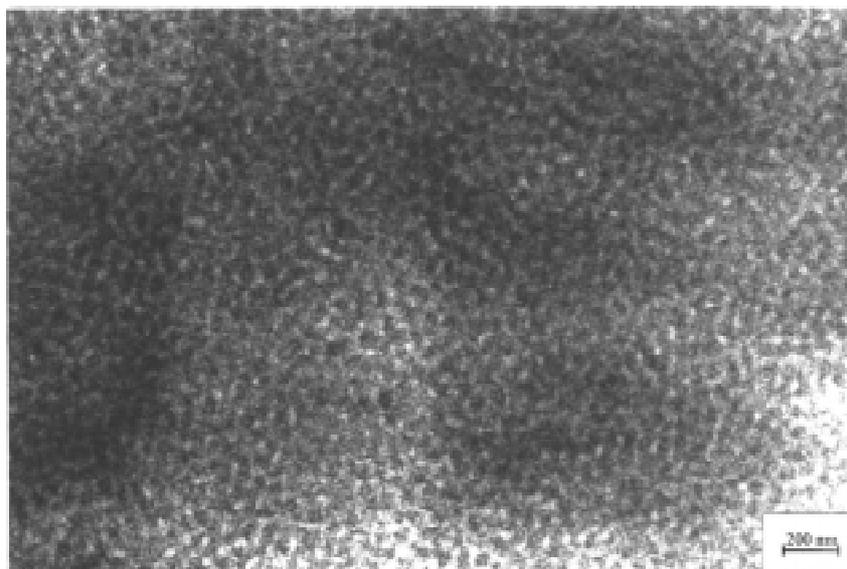


Abbildung 66 TEM-Aufnahme von 170MEH28; $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28$ (getempert)

Den Abbildungen ist deutlich die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Produkte zu entnehmen, obwohl keine Morphologie zugeordnet werden konnte. Für die Probe mit $\Phi_{\text{PMMA}}=0.62$ liegt die Größe der PEHA-Domänen bei 20-30 nm, somit wären also durchaus zwei Glasübergangstemperaturen zu erwarten, was durch DSC-Messungen bestätigt wurde. Diese Probe zeigt durchaus eine Art geordneter Strukturen, die vielleicht am ehesten mit „schlierenartig“ zu beschreiben wäre. Zum Teil ist die Polyacrylatphase (schwarz) direkt vom PMMA umschlossen, an anderen Stellen ist zu sehen, daß die Polyacrylatdomänen miteinander zu einer Art kurzer Zylinder verbunden sind.

Ungewöhnlich ist auch, daß bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28$ trotz des PMMA-Unterschusses keine PMMA-Domänen in der PEHA-Matrix vorliegen, sondern die Polyacrylatphase vielmehr von einer dünnen PMMA-Schicht umgeben ist. Möglicherweise ist auch diese ungewöhnliche Morphologie die Ursache für das Absinken der Tg des PMMA-Blockes (Abschnitt 3.2.2.2).

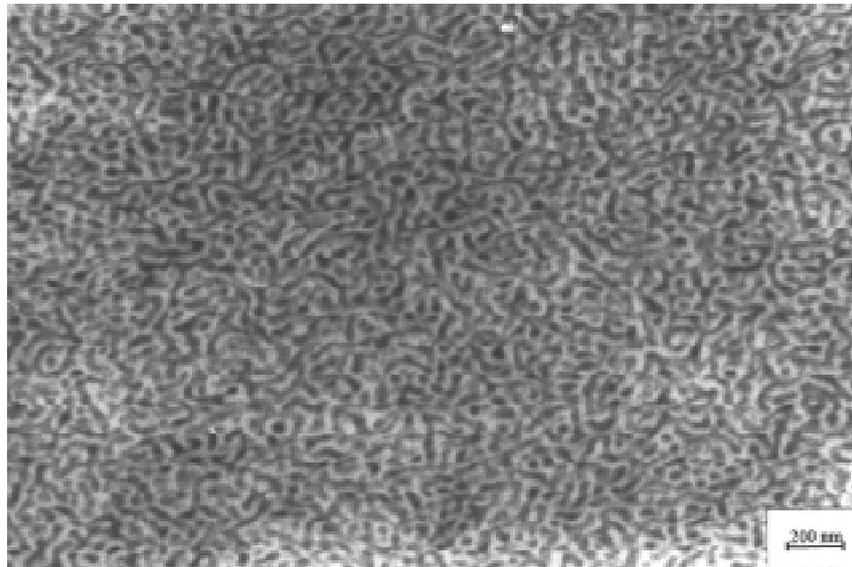


Abbildung 67 TEM-Aufnahme von 180MEH62; $\Phi_{\text{PMMA}}=0.62$ (getempert)

Für eine detailliertere Morphologieaufklärung sollten umfangreiche SAXS-Messungen am Synchrotron in Grenoble durchgeführt werden, jedoch ist bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Meßzeit eingeräumt worden.

Die angewandte Präparationsmethode führte nicht zur erwünschten Gleichgewichtsmorphologie. Eine Darstellung von Probenkörpern über die Schmelze scheint jedoch aufgrund der bereits bei 160 °C beobachteten Vernetzungsneigung ungeeignet zu sein. Auch die Verwendung von THF als unselektives Lösungsmittel für die Filmherstellung ist wenig sinnvoll, da die beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels entstehenden Peroxide während des Temperns ebenfalls zur Vernetzung führen würden.

Zum Schluß sei noch auf einen Effekt hingewiesen, der eher zufällig entdeckt wurde. Die erwähnten getrübbten Proben wiesen alle eine Besonderheit auf: Bei mechanischer Beanspruchung (Schlag mit dem Hammer) verschwand die Trübung, und die Probe wurde wieder transparent wie der analoge, ungetemperte Film. Zu diesem Verhalten gibt es bislang nur Spekulationen. Wie erwähnt, betrug die Domänengröße nach dem Tempern ungefähr das Drei- bis Vierfache, verglichen mit der ungetemperten Probe, lag aber noch immer weit unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Eine Trübung kann nur durch recht große Strukturen entstehen, die jedoch in den untersuchten Proben nicht

nachgewiesen werden konnten. Die durch mechanische Einwirkung erzielte Transparenz erwies sich als stabil, da bei erneuter Temperung keine erneute Trübung beobachtet wurde.

3.2.3 Dreiblockcopolymerer

3.2.3.1 PEHA-b-PMMA-b-PEHA

Die Synthese von PMMA/PEHA-Dreiblockcopolymeren mit PMMA-Innenblock stellt eine Variation der im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Darstellung der Zweiblockcopolymerer dar, wobei anstelle des monofunktionellen Initiators 1,1,4,4-Tetraphenylbutyllithium als bifunktioneller Initiator eingesetzt wurde. Die Polymerisationen wurden mit MPyPEOLi als Additiv in 3/1 Toluol/THF-Gemischen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

In Tab. 16 und Abb. 68 sind die Ergebnisse der molekularen und thermischen Charakterisierung zusammengefaßt.

Tabelle 16 Molmassen, Polydispersitäten und Glasübergangstemperaturen von PEHA-b-PMMA-b-PEHA

Pr.bez.	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	Φ_{PMMA}	$T_g^{\text{a)}}$ [$^{\circ}\text{C}$]
250BAB28	257 300	300 100	1.16	0.28	-63/127
250BAB42	239 400	260 200	1.087	0.42	-63/127
160BAB58	164 400	213 000	1.29	0.58	-63/128
150BAB74	151 300	166 400	1.1	0.74	-/128

a) Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mittels DSC; Heizrate 20 K/min

Für die hochmolekularen Dreiblockcopolymerer mit PMMA-Innenblock wurde bei den untersuchten Blocklängenverhältnissen jeweils für den PMMA-Block die Homopolymer- T_g aufgefunden. Bis auf das Produkt mit 74 % PMMA ließ sich ebenfalls die unbeeinflusste T_g des PEHA-Blockes detektieren. Das System scheint bei den untersuchten Molmassen und Blocklängenverhältnissen keine Tendenz zur Mischbarkeit zu zeigen.

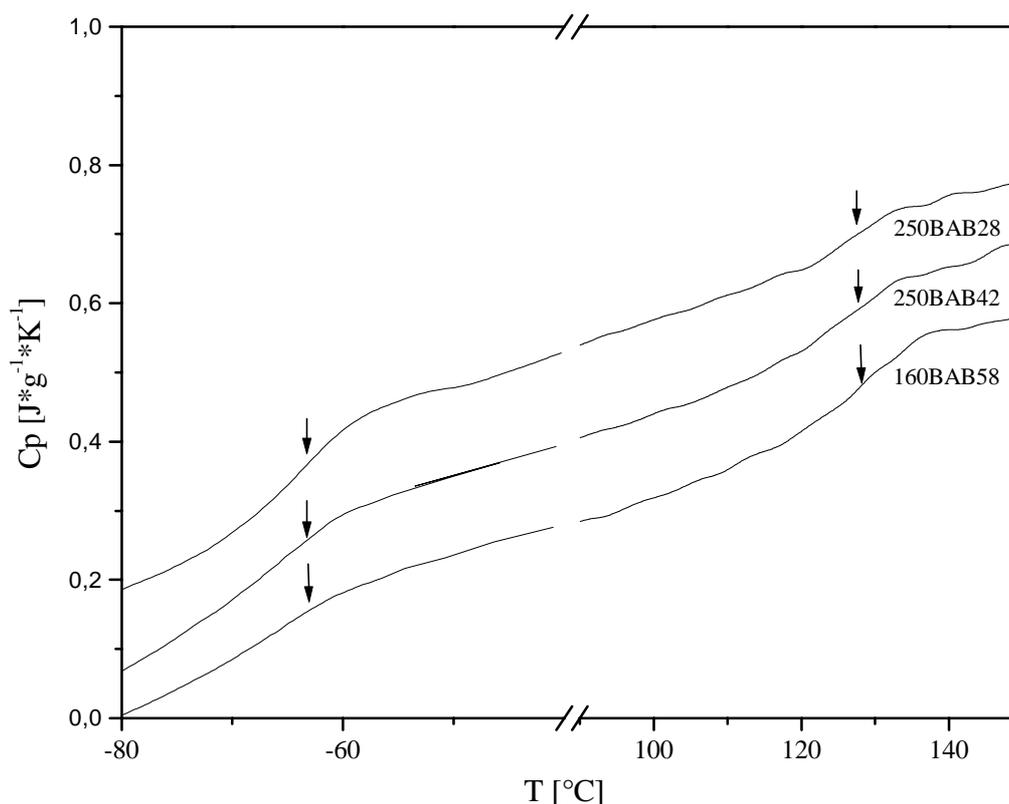


Abbildung 68 DSC-plots von PEHA-*b*-PMMA-*b*-PEHA mit $M_n \approx 200\,000\text{ g/mol}$;
 $\Phi_{\text{PMMA}}=0.28, 0.42\text{ und }0.58$

3.2.3.2. Darstellung von (PMMA-*b*-PEHA-*b*-PMMA)

Dreiblockcopolymeren mit Polyacrylat-Innenblock und PMMA-Außenblöcken stellen eine Produktgruppe analog den thermoplastischen Elastomeren auf Styren/Butadien-Basis (SBS) dar. In einigen Versuchen sollte gezeigt werden, ob das Additiv MPyPEOLi in der Lage ist, das Polyacrylatanion hinreichend zu stabilisieren, so daß ein Monomerwechsel und eine erneute Monomeranlagerung erfolgen kann. Für die Darstellung von Dreiblockcopolymeren mit Acrylatinnenblock (Typ ABA) ist unabhängig von der Art des Starts (mono- oder bifunktionell) ein Umstieg vom Acrylat- auf das Methacrylat-Kettenende erforderlich. Voraussetzung einer erfolgreichen Blockcopolymerisation ist, daß beim Monomerwechsel alle aktiven Kettenenden weiterwachsen. Untersuchungen von Wang et al. am Initiatorsystem DPHLi/LiOEEM zur Stabilität des PEHA-Anions haben gezeigt, daß die Temperatur einen entscheidenden Einfluß ausübt. Die komplexierten Acrylatanionen sind relativ instabil und neigen zu Abbruchreaktionen, sobald alles Monomer verbraucht ist. Wird die Polymerisation bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeführt, ist nach kurzer Zeit bereits ein Teil der Kettenenden abgestorben. Erneute Monomernachdosierung führt zu einem Weiterwachsen der noch vorhandenen aktiven Spezies. Ein Absinken der

Polymerisationstemperatur auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hatte zur Folge, daß das Acrylatanion vollständig stabil war und alle vorhandenen Kettenenden nach einer bestimmten Zeit in der Lage waren, erneut Monomer zu addieren /61/. Die Darstellung von PMMA-b-PEHA-b-PMMA durch Start mit DPMLi ließ sich bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Gesamtmolmasse von $M_n=107\ 000\text{ g/mol}$ ebenfalls realisieren /258/.

Da sich das Additiv MPyPEOLi in den bisherigen Versuchen als sehr effektiv erwiesen hat, sollte in den weiteren Arbeiten versucht werden, Blockcopolymeren vom Typ PMMA-b-PEHA-b-PMMA darzustellen. Als bifunktionaler Initiator kam TPBLi zum Einsatz, dessen Nukleophilie durch einige MMA-Einheiten verringert wurde. Anschließend erfolgte die Addition von 2-EHA und im Anschluß daran von MMA (Abb. 69).

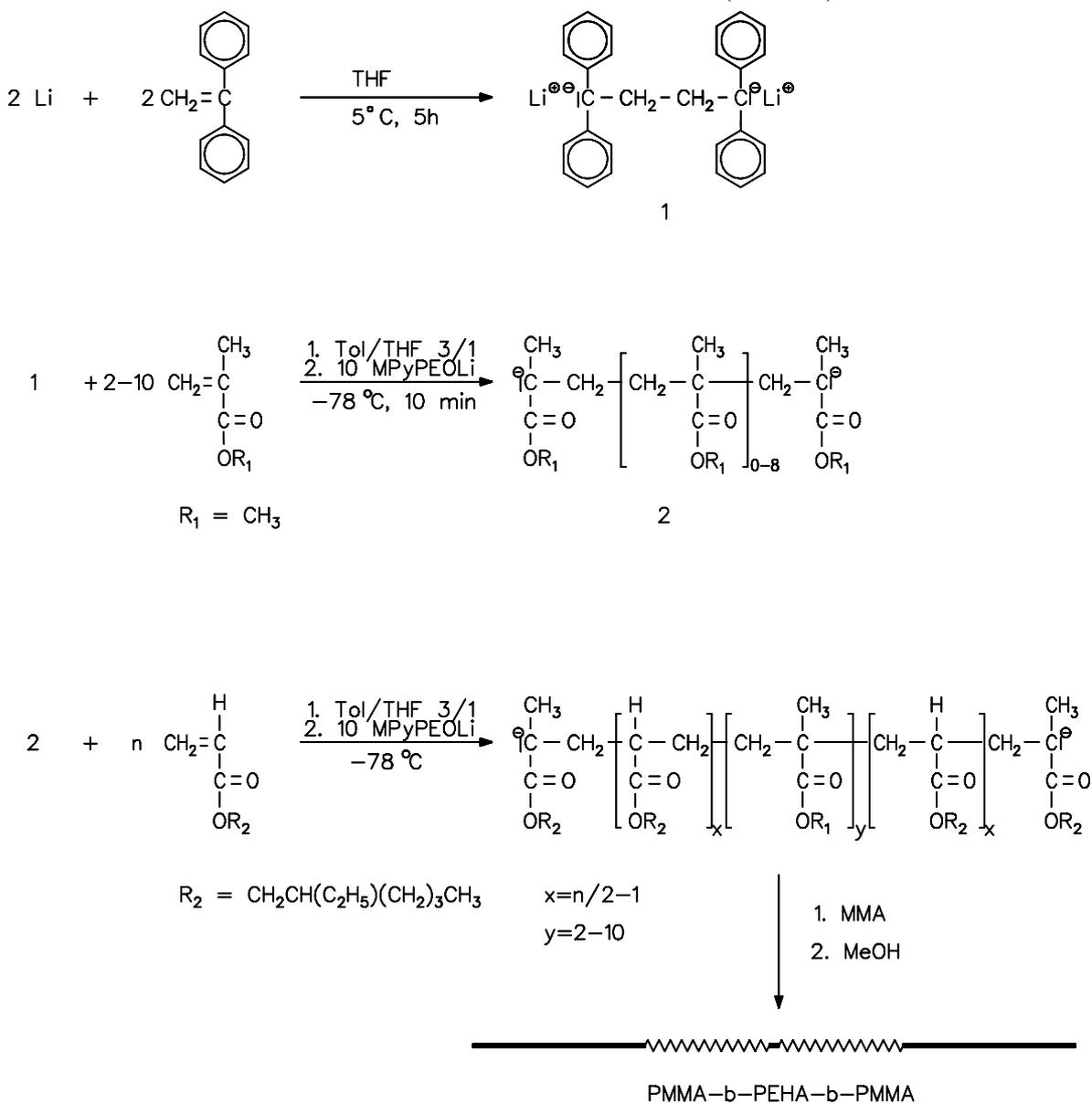


Abbildung 69 Schematische Darstellung der Synthese von PMMA-b-PEHA-b-PMMA

Wie aus Vorversuchen bekannt war, läuft die Acrylatpolymerisation so schnell ab, daß bereits bei der Zudosierung alles Monomer umgesetzt wird. Zur Überprüfung der Stabilität des Polyacrylatanions wurde die MMA-Nachdosierung einmal im Abstand von 1 min sowie unmittelbar nach der Acrylatzugabe vorgenommen. Die GPC-Elugramme beider Versuche zeigt Abb. 70.

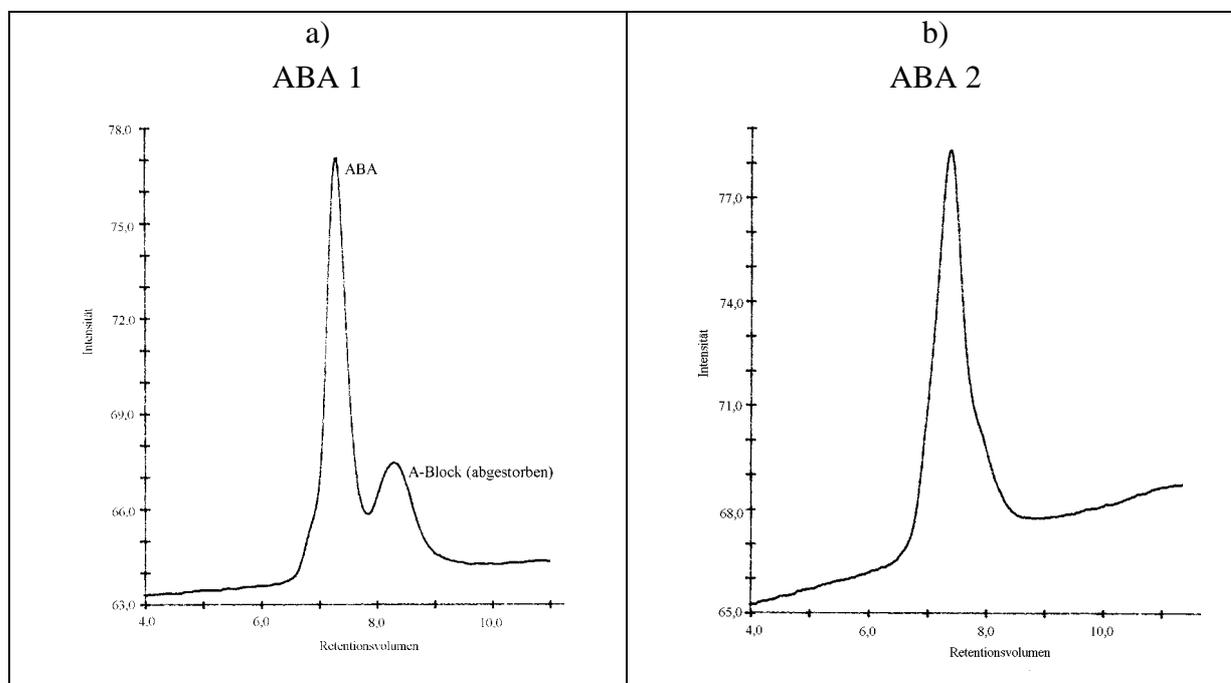


Abbildung 70 GPC-Elugramme von PMMA-*b*-PEHA-*b*-PMMA mit unterschiedlich schneller Monomernachdosierung: a) nach 1 min, b) sofort

Anhand der beiden GPC-Kurven wird deutlich, daß die Abbruchreaktionen am Polyacrylatanion sofort nach dem Monomerverbrauch einsetzen. Während bei unmittelbarer Monomernachdosierung (Probe ABA 2) fast keine abgestorbenen Anteile im Reaktionsprodukt vorliegen, ist bei einer Wartezeit von 1 min (Probe ABA 1) bereits ein beträchtlicher Teil der Kettenenden deaktiviert und kann kein weiteres Monomer mehr anlagern. Die Stabilität des Kettenendes läßt sich möglicherweise durch eine Verringerung der Polarität des Lösungsmittelgemisches erhöhen. Die für ABA 2 erzielte Molmasse liegt etwas über der theoretisch erwarteten ($f=0.76$). Bei einem bifunktionellen Start können im Falle von Abbruchreaktionen eine Seite (bei weiterer Monomerdosierung Zweiblockanteil) oder beide terminiert werden (Homopolymeranteil). Von Vorteil bei dieser Methode ist, daß nur eine einmalige Monomerdosierung im Gegensatz zum monofunktionellen Start erfolgen muß, da bei der Empfindlichkeit anionischer Polymerisationen gegenüber Verunreinigungen jeder Eingriff in das Reaktionsmedium zusätzliche Abbruchreaktionen zur Folge haben kann.

Tabelle 17 Molmassen, Polydispersität und Glasübergangstemperaturen von ABA 2

Pr.bez.	$M_{n\text{theor}}$ [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	Φ_{PMMA}	T_g [°C]
ABA 2	150 000	196 600	228 900	1.16	0.34	-63/127

Die Probe ABA 2 zeigt die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere PEHA und PMMA, was auf eine Mikrophasenseparation in der untersuchten Probe hinweist (Abb. 71).

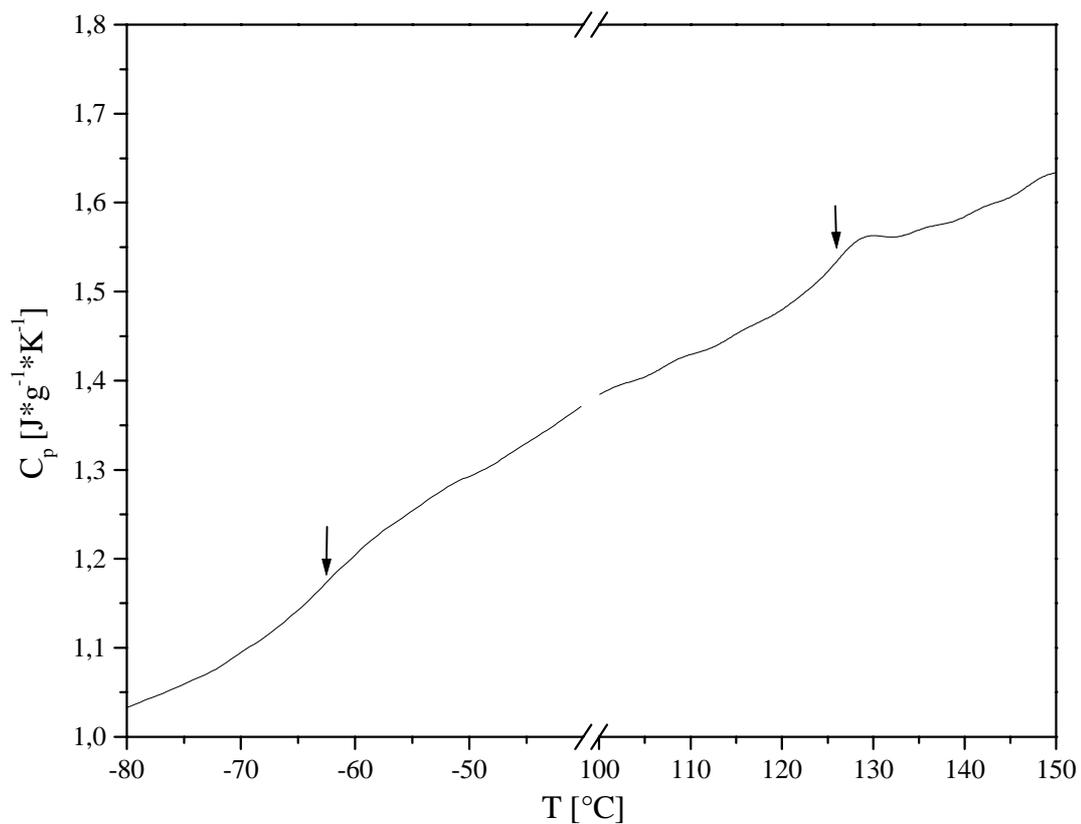


Abbildung 71 DSC-plot von Probe ABA 2 (Heizrate 20 K/min)

Die Darstellung eines Lösungsfilms von dieser Probe erfolgte zeitgleich und analog mit den Zweiblockcopolymeren, die bei 140 - 145 $^{\circ}\text{C}$ getempert wurden. Im Gegensatz zu PMMA-b-PEHA wurde im Fall der Dreiblockstruktur nach Kontrastierung mit RuO_4 (Polyacrylatphase: schwarz; PMMA: weiß) als Morphologietyp hexagonal angeordnete Zylinder gefunden, was auch bei $\Phi_{\text{PMMA}}=0.34$ zu erwarten war. In Abb. 72 ist die TEM-Aufnahme von ABA 2 dargestellt.

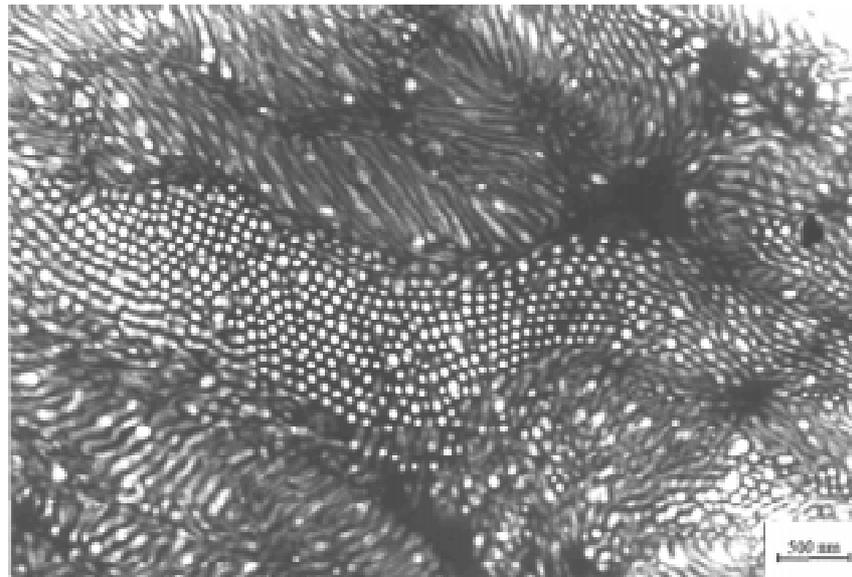


Abbildung 72 TEM-Aufnahme von ABA 2; $\Phi_{PMMA}=0.34$; zylindrische Morphologie

Man erkennt deutlich die PMMA-Zylinder (weiß), die in die PEHA-Matrix eingebettet sind. Die Domänengröße liegt im Bereich von 30 - 40 nm. Somit ist - im Gegensatz zu den Polyacrylatzweiblockcopolymeren - für diese Probe nach dem Abdampfen des Toluens offensichtlich doch eine Mikrophasenseparation erzielt worden, da die hexagonalen Strukturen im TEM auch eine Fernordnung zeigen.

Die im Abschnitt 3.2 vorgestellten Untersuchungen zur „lebenden“ anionischen Polymerisation von 2-EHA stellen Vorversuche dar. Es sollte ein Syntheseweg aufgezeigt werden, mit dem Acrylate potentiell anionisch polymerisierbar sind. Die Zielstruktur der Synthesearbeiten sind Dreiblockcopolymere mit Polyacrylatinnenblock als SBS-analoge TPE-Materialien auf (Meth)acrylatbasis. An den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Produkten wurden keine mechanischen Untersuchungen durchgeführt, da die PEHA-Phase keine eigentragende Phase mit ausreichender Festigkeit ausbilden kann.

Für künftige, ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe zu realisierende, Synthesen soll als Comonomer n-Butylacrylat eingesetzt und die resultierenden Dreiblockcopolymere PMMA-b-PBA-b-PMMA dann auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

3.3 Untersuchungen zur Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol

Da es aus praktischen Gründen wünschenswert ist, anionische Polymerisationen in Toluol bei höheren Temperaturen auszuführen, sollte untersucht werden, inwieweit das Additiv MPyPEOLi die Darstellung definierter Polymethacrylate erlaubt. In der Technik sind PMMA-Materialien hoher Syndiotaktizität gefragt, somit waren auch Taktizitätsuntersuchungen an den Produkten mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie erforderlich.

Bei Arbeiten mit Toluol als Reaktionsmedium unter Verwendung basischer Initiatoren werden eine Vielzahl oligomerer Nebenprodukte gebildet. Bei tiefen Temperaturen (bis $-60\text{ }^\circ\text{C}$) dominiert hierbei die Bildung von Vinylketonen, welche selbst sehr reaktive Monomere sind. Gleichzeitig entsteht als Nebenprodukt ein Alkoholat, welches mit dem wachsenden Kettenende Komplexe bilden kann. Aufgrund der Aggregation in Toluol (siehe Abschnitt 2.1.3), der Komplexierung durch das Alkoholat und der unterschiedlichen Reaktivität der einzelnen Carbanionen (MMA und Vinylketon) liegen verschiedene aktive Spezies vor, was zu einer multimodalen Molmassenverteilung führt /268/.

Initiatorsysteme, die auch in Toluol eine gute Reaktionskontrolle gewährleisten, sind in /71,106,125-131,159-166/ beschrieben.

Eine außerordentlich gute Reaktions- und Syndiotaktizitätskontrolle wurde bei der Verwendung von Organolanthanid(III)-Komplexen für die MMA-Polymerisation beschrieben /126/. Neben sehr hohen Molmassen und geringen Molmassenverteilungen werden Polymethylmethacrylate mit einem rr-Anteil von über 95 % bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Doch auch bei Temperaturen von $40\text{ }^\circ\text{C}$ liegt dieser Anteil noch bei 77 % /126-132/.

Im folgenden sollen nun die Ergebnisse eigener Arbeiten vorgestellt werden, bei denen zunächst die Wirksamkeit zweier Additive in Toluol bei höherer Temperatur hinsichtlich der resultierenden Taktizität getestet wurde.

3.3.1 MMA-Polymerisation in Gegenwart von MPyPEOLi

Wird die anionische Polymerisation von MMA in Toluol ohne die Gegenwart eines Additivs bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, weist das erhaltene Produkt unabhängig von seiner multimodalen Molmassenverteilung einen mm-Anteil von ca. 88 % auf. Von Wang et al. ist untersucht worden, wie sich die Zugabe von LiOEEM zum Reaktionssystem bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf die Taktizität auswirkt. Bei einem zehnfachen Überschuß des Additivs bezogen auf den eingesetzten Initiator wurde ein rr-Gehalt von 83 % erzielt. Unabhängig von der Additivmenge wird dieser Anteil auch in reinem THF bei tiefer Temperatur erzielt /156/.

Da prinzipiell als anzustrebende Reaktionsbedingungen neben dem unpolaren Medium auch bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, wurde das bereits bei der anionischen Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat erfolgreich eingesetzte Additiv MPyPEOLi auf seine Wirksamkeit untersucht.

Die Polymerisation von MMA wurde bei 0 °C und 20 °C bei zehnfacher Additivmenge, bezogen auf DPMPLi als Initiator, durchgeführt. In einem Versuch wurde BMA als Monomer eingesetzt. Die GPC-Elugramme der Polymere 1MT0/M und 2MT20/M aus Tab. 18 sind in Abb. 73 dargestellt.

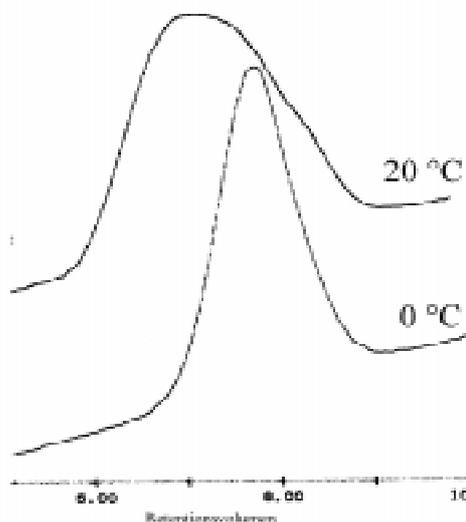


Abbildung 73 GPC-Elugramme von 1MT0/M und 2MT20/M

Tabelle 18 Polymerisation von MMA und BMA bei höheren Temperaturen in Toluol in Gegenwart von MPyPEOLi

Pr.bez.	T ^{a)} [°C]	M _n ^{theor} [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	f ^{b)}	U [%]
1MT0/M	0	20 000	100 100	124 700	1.24	0.19	98
2MT20/M	20	20 000	152 000	316 000	1.8	0.13	89
3MT0/M	0	40 000	201 100	239 600	1.19	0.2	97
4BMT0/M	0	40 000	139 700	166 500	1.19	0.28	98

^{a)} Polymerisationstemperatur in °C

^{b)} Initiatorausbeute = $M_{n,theor}/M_n$

Alle bei 0 °C durchgeführten Polymerisationen liefen quantitativ ab, auch bei 20 °C wird ein Umsatz von fast 90 % erreicht. Anhand der Initiatorausbeute zeigt sich, daß zwischen angestrebter und erzielter Molmasse eine sehr große Diskrepanz besteht. Nur etwa 1/5 - 1/3 der Initiatormoleküle starten eine Reaktion, die dann jedoch zu recht eng verteilten Produkten führt. Die Ursache hierfür liegt in der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Polymerisationen liefen in weniger als 5 Sekunden bis zum endgültigen Umsatz ab. Das Hauptproblem bei diesen Reaktionen ist die hinreichende Durchmischung des Systems, da das Monomer möglicherweise bereits vollständig umgesetzt war, bevor es überhaupt mit allem Initiator in Berührung kam. Bei einer Temperaturerhöhung auf 20 °C steigt die Polydispersität von ca. 1.2 auf D=1.8 an, im GPC-Elugramm ist die Verbreiterung des Peaks zu erkennen.

Anhand der GPC-Daten sieht man jedoch, daß MPyPEOLi offensichtlich ein sehr effektives Additiv für die Methacrylatpolymerisation in Toluol bei 0 °C ist.

Mittels ^{13}C -NMR wurde die Taktizität der einzelnen Polymere untersucht. Da die Anordnung der Substituenten entlang der Grundkette für die 4 Polymere in etwa gleich ist, wird für eine detailliertere Darstellung der Auswertung der NMR-Spektren auf Kapitel 3.3.2 verwiesen.

Tabelle 19 *Glastemperaturen und Taktizität der Polymethacrylate (MPyPEOLi, Toluol)*

Pr.bez.	$T_g^{\text{a)}$	$T^{\text{b)}$	Taktizität		
			mm	mr	rr
1MT0/M	127	0	4.0	28.1	67.9
2MT20/M	126.5	20	2.9	30.9	66.1
3MT0/M	127	0	3.2	29.3	67.5
4BMT0/M	37	0	4.3	27.6	68.1

^{a)} Glasübergangstemperatur in °C; aus DSC-Messungen mit Heizrate 20 K/min

^{b)} Polymerisationstemperatur in °C

Bei den untersuchten Polymethacrylaten liegt der Gehalt an syndiotaktischen Triaden bei fast 70 % und der Anteil an heterotaktischen Triaden bei ca. 30 %, so daß kaum isotaktische Sequenzen vorliegen (Tab. 19). Die resultierenden Glasübergangstemperaturen von 127 °C für PMMA und 37 °C für PBMA entsprechen denen, die bei in THF dargestellten Produkten ermittelt wurden (Abschnitt 3.1).

Hatada et al. haben hochisotaktisches und hochsyndiotaktisches PMMA mittels superkritischer Flüssigkeitschromatographie in die einzelnen uniformen Fraktionen zerlegt und von diesen jeweiligen Fraktionen die Glasübergangstemperatur bestimmt. Bei Extrapolation für unendlich hohe Molmasse wurden die Grenzwerte der Glasübergangstemperaturen zu 128 °C für reines syndiotaktisches und 48.3 °C für reines isotaktisches PMMA ermittelt. Es wurde auch darauf hingewiesen, daß bei uniformen Polymeren höhere Glastemperaturen als bei Polymeren mit „Molmassenverteilung“ erhalten werden (die kürzeren Ketten wirken gewissermaßen als „Weichmacher“) /166/. In den eigenen Arbeiten wurde die theoretische Grenz- T_g bereits bei einem syndiotaktischen Anteil von ca. 70 % erreicht. Auch andere Autoren beschreiben für PMMA, das nicht ausschließlich syndiotaktisch ist, Glasübergangstemperaturen von 127 °C, so daß das Modell der linearen Extrapolation auf unendlich hohe Molmasse im vorliegenden Fall wahrscheinlich nicht angewandt werden kann. Eine bessere Extrapolation ist von Yasuda et al. vorgenommen worden, die für 100 % Syndiotaktizität eine Glasübergangstemperatur für PMMA von 131 °C angeben (bereits bei 75 % rr-Gehalt ergibt sich eine T_g von 125 °C) /128/. Die

geringen Abweichungen von einigen Kelvin zu den eigenen Ergebnissen können auf eine höhere Heizrate bei den DSC-Messungen zurückgeführt werden (Heizrate 20 K/min).

3.3.2 MMA-Polymerisation in Gegenwart von PyPOLi

Da MPyPEOLi als Additiv in Toluol zu relativ engverteilten Produkten mit syndiotaktischen Anteilen von ca. 70 % führt, stellte sich die Frage, ob beispielsweise ähnlich aufgebaute Additive ohne die Ethergruppe ebenfalls für die MMA-Polymerisation geeignet sind. Als zu testendes Additiv wurde das Lithiumalkoholat von 2-Pyridinpropanol ausgewählt (PyPOLi; Abb. 74).

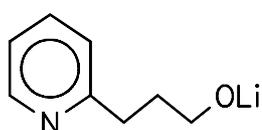


Abbildung 74 Schematische Darstellung von PyPOLi

Das Additiv wurde sowohl in reinem Toluol als auch in Toluol/THF 3/1-Gemischen untersucht. Bezüglich des Initiators DPMPLi wurde im zehnfachen Additivüberschuß gearbeitet. Die GPC-Eluogramme der in reinem Toluol bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen erhaltenen Produkte zeigt Abb. 75.

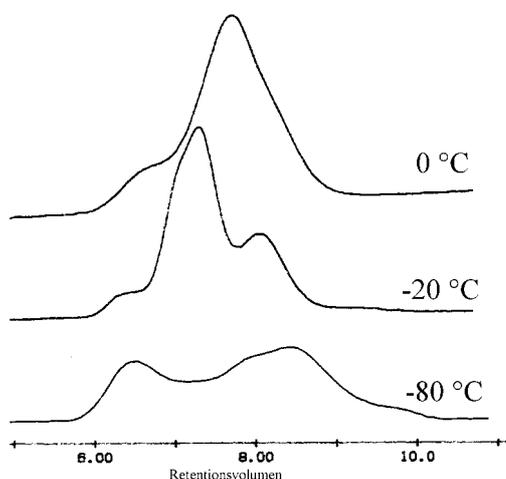


Abbildung 75 GPC-Eluogramme von 8MT-80/N, 9MT-20/N, 10MT0/N

Im Gegensatz zu den Arbeiten mit MPyPEOLi zeigten die mit dem neuen Additiv dargestellten Produkte alle eine multimodale Verteilung. Wie aus Tab. 20 ersichtlich, wurde bei keinem Versuch vollständiger Umsatz erreicht, wobei aber in beiden Lösungsmitteln bei Erhöhung der Temperatur auf 0 °C der MMA-Umsatz auf 90 % anstieg.

Table 20 Molmassen, Molmassenverteilungen und Umsatz der anionischen MMA-Polymerisation in Gegenwart von PyPOLi unter Variation der Temperatur und des Lösungsmittelgemisches

Pr. bez.	Toluen/THF ^{a)}	T ^{b)} [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	U [%]
5M-80/32/N	75/25	-80	54 770	272 100	5	70
6M-40/31/N	75/25	-40	91 530	299 300	3.3	62
7M0/31/N	75/25	0	82 160	193 500	2.3	90
8MT-80/N	100/0	-80	43 190	251 700	5.8	54
9MT-20/N	100/0	-20	133 400	250 600	1.9	92
10MT0/N	100/0	0	121 600	202 500	1.7	90
11MT20/N	100/0	20	109 100	185 300	1.7	75

^{a)} Angaben in Vol%

^{b)} Polymerisationstemperatur

Die engen Molmassenverteilungen der mit MPyPEOLi hergestellten Produkte ließen sich bei keiner Temperatur in den eingesetzten Lösungsmitteln erzielen. Nur in reinem Toluol konnten Molmassenverteilungen von D=1.7 beobachtet werden, wobei, wie auch in Abb. 75 deutlich wird, mindestens zwei wachsende Zentren vorlagen. Die angestrebte Molmasse von M_n=20 000 g/mol wurde in keiner Probe realisiert. Insgesamt läßt sich schlußfolgern, daß PyPOLi für die Polymerisation von MMA mit den untersuchten Reaktionsbedingungen weniger geeignet erscheint als MPyPEOLi. Unabhängig von den GPC-Ergebnissen wurden 3 Proben mittels ¹³C-NMR hinsichtlich ihrer Taktizität untersucht (Probe 5M-80/31/N, 8MT-80/N und 10MT0/N (im folgenden Nr. 5, 8 und 10)). In Abb. 76 sind aus dem ¹³C-NMR-Spektrum die Bereiche des -C=O-Signals (176 - 179 ppm) und des α-CH₃-Signals (16 - 22 ppm) dargestellt, die ermittelten Anteile zeigt Tab. 21.

Table 21 Taktizität von PMMA in Gegenwart von PyPOLi

Probe		Taktizität		
		mm	mr	rr
5M-80/31/N	Nr. 5	9.5	19.1	71.4
8MT-80/N	Nr. 8	56.0	21.5	22.5
10MT0/N	Nr. 10	5.1	26.9	68.0

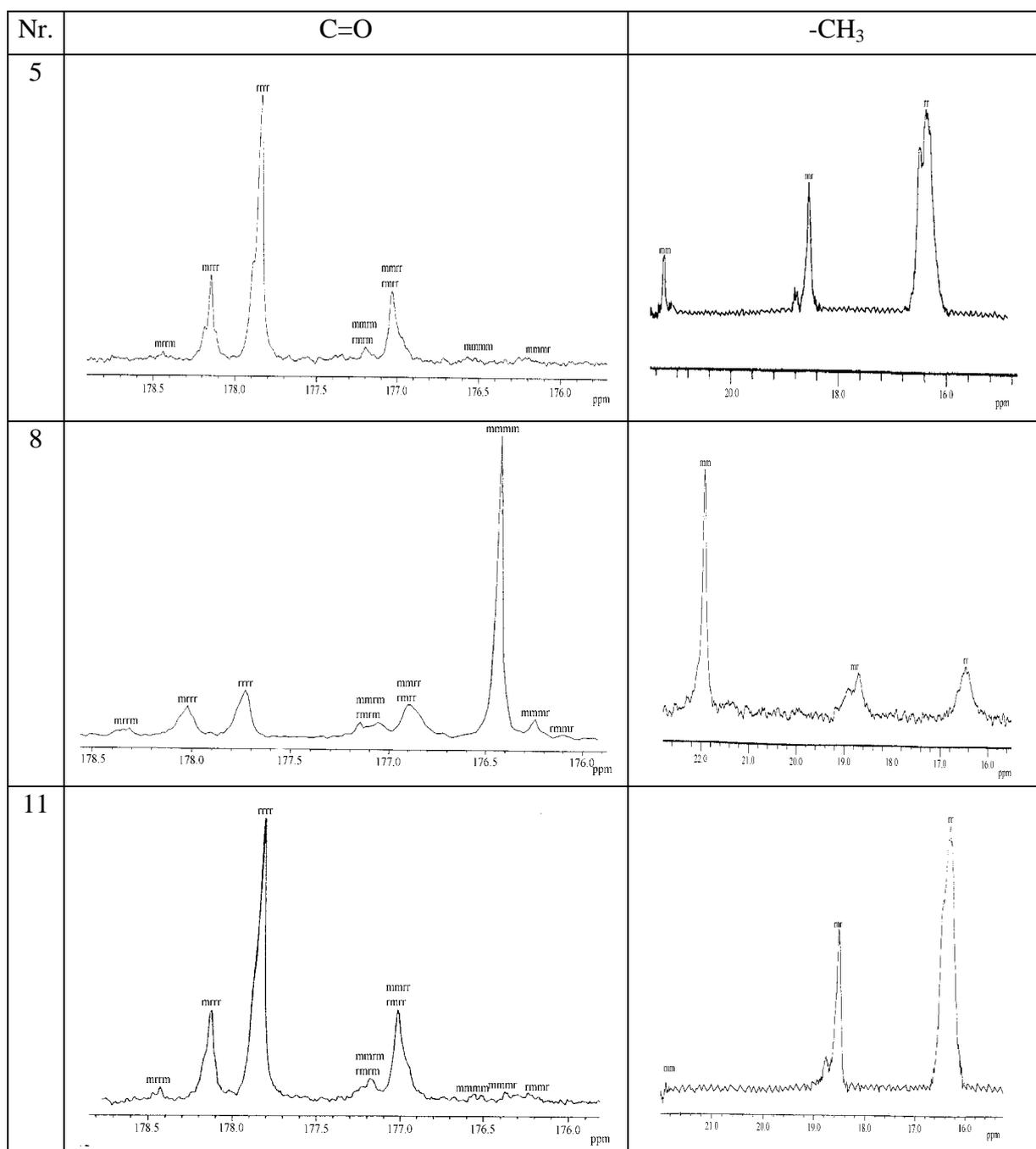


Abbildung 76 ¹³C-NMR-Spektren von PMMA in Gegenwart von PyPOLi unter Variation von Temperatur und Lösungsmittelpolarität; -C=O-Bereich und α-CH₃-Bereich

Im ¹³C-NMR-Spektrum wird deutlich, daß die Anwesenheit von THF bei Nr. 5 eine Verringerung des isotaktischen Anteils von 56 % in reinem Toluol auf 9,5 % nach sich zieht. Gleichzeitig steigt der Anteil syndiotaktischer Triaden auf 71,4 %. Der Anteil heterotaktischer Sequenzen bleibt nahezu unbeeinflusst bei einer Reaktionstemperatur von -78 °C. Wird die Polymerisation in reinem Toluol durchgeführt (Nr. 8 und 10), fällt der isotaktische Anteil von 56 auf 5 % bei einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 0 °C. Der Gehalt an syndiotaktischen Sequenzen verdreifacht sich auf 68 %, ebenfalls wird ein Anwachsen des heterotaktischen Anteils von 21,5 auf 27 % beobachtet.

Es konnte gezeigt werden, daß Lösungsmittelpolarität und Temperatur je nach eingesetztem Additiv eine entscheidende Rolle bei der erzielbaren Taktizität spielen. Der angestrebte hohe Anteil an syndiotaktischen Triaden läßt sich im untersuchten System entweder über Toluol/THF-Gemische bei tiefen Temperaturen oder in Toluol bei höheren Temperaturen erreichen. In beiden Fällen liegt die Syndiotaktizität bei ca. 70 %.

4 Experimenteller Teil

4.1 Durchführung der anionischen Polymerisation

Anionische Polymerisationen stellen sehr hohe Reinheitsanforderungen an alle zum Einsatz kommenden Komponenten des Polymerisationssystems. Neben den Chemikalien müssen auch die verwendeten Glasgeräte, Spritzen, Argon und die gesamte Polymerisationsapparatur

den gestellten Erwartungen genügen, da schon geringste Spuren protischer Verunreinigungen oder anderer Abbruchsagentien (Sauerstoff, Kohlendioxid) den Verlust der Reaktionskontrolle durch Kettenabbruch oder Übertragung bedeuten.

4.1.1 Polymerisationsapparatur und Arbeitsweise

Kernstück der Apparatur zur Durchführung anionischer Polymerisationen war eine Ganzglashahnleiste. Zur Gewährleistung eines sehr guten Vakuums wurde die Zahl der Schliffverbindungen so gering wie möglich gehalten, wobei nur Beutelhähne und exakt geschliffene Langschliffe zum Einsatz kamen.

Zur Vakuumerzeugung diente eine zweistufige Drehschiebervakuumpumpe. Die Messung des Vakuums erfolgte mittels eines Penning-Pirani-Vakuummeters. Durch Einbau eines 4-l-Rundkolbens konnten kleinere Druckschwankungen ausgeglichen werden.

Die anionischen Polymerisationen wurden unter leichtem Inertgasüberdruck (Argon) ausgeführt, so daß die Glasgeräte durch Hähnen und Federn gesichert werden mußten. Serumkappen ermöglichten das Arbeiten mit Spritzentechnik.

Alle anaeroben vorbereitenden Arbeitsschritte wurden an einer zusätzlichen Niedervakuumleiste ausgeführt, die ebenfalls mit der Vakuumpumpe und Argonleitung verbunden war.

4.1.2 Argonreinigung

Für alle Arbeitsschritte wurde Argon (Linde AG) als Inertgas verwendet. Der eigentlichen Gasreinigung war eine Quecksilbertauchung vorgeschaltet. Um die erforderliche Reinheit zu erzielen, wurde das Argon über einen mehrstufigen Reinigungsturm geleitet, bevor es an der Apparatur direkt zum Einsatz kam. In einem ersten Schritt erfolgte die Vortrocknung und Entfernung von Kohlendioxid in einem KOH-Turm (gefüllt mit KOH-Plättchen und Glasringen). Zur Entfernung von Sauerstoffspuren war ein Katalysatorturm, bestehend aus Ni/NiO-Kontakt auf Al_2O_3 , der bei 180 °C im H_2 -Strom aktiviert wurde, nachgeschaltet. Letzte Feuchtigkeitsspuren wurden in drei Molsiebsäulen, gefüllt mit Molsieb 3A, 4A, 5A, entfernt. Um einen kurzzeitigen, hohen Argonverbrauch zu realisieren, wurde im Anschluß an die Reinigung ein 6-l-Rundkolben als Vorratsgefäß eingebaut.

4.2 Allgemeiner Versuchsablauf der anionischen Polymersynthesen

Alle verwendeten Glasgeräte und Kanülen wurden mindestens 20 h bei 150 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Reaktoren und Monomervorratsgefäße wurden nach dem Anbringen an die Hahnleiste mit einem Heißluftgebläse unter Vakuum dreimal ausgeheizt und mit Argon gespült. Die Überführung der verwendeten Lösungsmittel THF und Toluol erfolgte aus der Ketylierung mittels einer Kanülenbrücke direkt in das jeweilige Lösungsmittelvorratsgefäß. Hierzu wurden etwas Styrol und sec-BuLi gegeben, bis die durch die Anwesenheit von Polystyrylanionen verursachte Orangefärbung die absolute Sauberkeit des Lösungsmittels anzeigte. Das Lösungsmittel wurde aus dem Vorratsgefäß in die jeweiligen Reaktoren durch Kondensation über die Hahnleiste überführt. Bei gutem Vakuum ist der Dampfdruck über einer Flüssigkeit nur von ihrem eigenen Dampfdruck gesättigt. Wird dieser Dampfdruck durch Öffnen der Hähne in das eigentliche Reaktionsgefäß erweitert, läßt sich durch Kühlung mit Isopropanol/Trockeneis das Lösungsmittel kondensieren, wobei Verunreinigungen (Oligomere, Polymere) im Vorratsgefäß zurückbleiben. Zur Einstellung von Lösungsmittelgemischen (z. B. Toluol/THF 3/1 V/V für die lebende anionische Acrylatpolymerisation) wurden die erforderlichen kondensierten Lösungsmittelmengen mit Spritzen in ein neues Reaktionsgefäß transferiert. Für die Darstellung der Zwei- und Dreiblockcopolymere des Systems Polymethylmethacrylat/Polybutylmethacrylat wurde in reinem THF als Lösungsmittel bei -78 °C gearbeitet. Im Argongegenstrom wurden das jeweilige Additiv (LiCl oder LiOEEM) und DPE in den Reaktor dosiert, bis zur Rotfärbung mit sec-BuLi antitriert und dann die berechnete Menge an sec-BuLi zugegeben. Die Zudosierung des ersten Monomers erfolgte durch langsames Zutropfen. Nach ca. 15 min wurde ebenso das zweite Monomer zugegeben. Im Fall der Synthese von Sternblockcopolymeren erfolgte nach weiteren 15 min eine Probenahme zur Bestimmung der Molmasse der Arme. Anschließend wurde eine frisch hergestellte Lösung von Ethylenglycoldimethacrylat in THF ($n_{\text{EGDMA}}/n_{\text{Initiator}}=1-6$; siehe Abschnitt 3.1.3) in den Reaktor gegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol nach ca. 15 min abgebrochen. In einem Methanol/Wasser-Gemisch (70/30 V/V bei -30 °C) erfolgte die Ausfällung der Zwei- und Dreiblockcopolymere, welche im Anschluß bis zur Gewichtskonstanz bei Normaltemperatur unter Vakuum getrocknet wurden.

Da die Synthese der Sternblockcopolymere nicht quantitativ erfolgt und ein gewisser Anteil an Zweiblockcopolymeren nicht mit dem Vernetzer reagiert, wurden diese Produkte einer fraktionierten Fällung unterzogen. Zunächst erfolgte eine Probenahme aus der reinen Reaktionslösung zur Bestimmung des Anteils an umgesetztem Zweiblockcopolymer. Anschließend wurde zur Reaktionslösung bei Raumtemperatur langsam Methanol als Fällungsmittel zugegeben. Beim Auftreten der ersten Trübung wurde die Lösung durch leichte Erwärmung homogenisiert, so daß eventuell eingeschlossener Zweiblockanteil aus der ersten Fällfraktion entfernt wurde. Beim Abkühlen des Systems trat erneut eine Trübung auf, und das Sternblockcopolymer fiel aufgrund seiner höheren Molmasse als erstes aus. Im Überstand konnten in einem zweiten Fällschritt die restlichen Anteile an

Stern- sowie nicht umgesetztem Zweiblockcopolymer durch Zugabe von weiterem Methanol sowie Wasser gewonnen werden. Die einzelnen Fraktionen wurden ebenfalls bei Raumtemperatur im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Darstellung von Poly-2-ethylhexylacrylat sowie der Blockcopolymeren des Systems Methylmethacrylat/2-Ethylhexylacrylat erfolgte wie eben beschrieben, jedoch wurde als Additiv MPyPEOLi ($n_{\text{ADD}}/n_{\text{I}} = 2 - 10$) sowie ein Lösungsmittelgemisch Toluol/THF 3/1 V/V, in einigen Beispielen auch anderer Zusammensetzung, eingesetzt.

Einige Versuche zur Homopolymerisation von MMA bei unterschiedlichen Temperaturen wurden unter Variation des Additivs (MPyPEOLi, PyPOLi; $n_{\text{ADD}}/n_{\text{I}} = 2 - 10$) in Toluol oder Toluol/THF-Gemischen durchgeführt.

4.2.1 Ausgangsstoffe

4.2.1.1 Lösungsmittel

Tetrahydrofuran (Fluka) wurde zur Beseitigung von Peroxiden mehrere Tage über KOH gelagert, destilliert und anschließend über CaH_2 und Natrium getrocknet. Letzte Feuchtigkeitsspuren wurden in einer Ketylierung über Natrium/Benzophenon durch Kochen am Rückfluß unter Argon beseitigt.

Toluol p.A. (Fluka) und **Cyclohexan** (Fluka) wurden wie THF in einer Ketylierung einer Feinreinigung unterzogen und danach unter Argon gelagert.

4.2.1.2 Monomere

Methylmethacrylat (Fluka), **n-Butylmethacrylat** und **2-Ethylhexylacrylat** wurden mit einer 10 %igen KOH-Lösung entstabilisiert, bis zur neutralen Reaktion mit destilliertem Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach einer fraktionierten Vakuumdestillation wurden die Monomere bei 4 °C über CaH_2 gelagert. Eine Feinreinigung der Monomere erfolgte nach der Methode von McGrath direkt vor der Polymerisation [269]. Dazu wurden die (Meth)acrylate in einer sorgfältig ausgeheizten Destillationsapparatur mit einer 0.8 molaren Lösung von $\text{Al}(\text{iBu})_3$ in Hexan bis zum Auftreten einer beständigen gelblich-grünen Farbe antitriert. Zur Bindung während der Destillation entstehender Radikale wurde etwas Koelsch-Radikal zugegeben und bei möglichst niedriger Temperatur fraktioniert.

Ethylenglycoldimethacrylat als Vernetzer für die Darstellung von Sternpolymeren wurde aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht entstabilisiert, sondern in einer vorbereiteten Destillationsapparatur dreimal im Vakuum entgast, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Anschließend erfolgte wie beschrieben die Behandlung mit $\text{Al}(\text{iBu})_3$ und Koelsch-Radikal. Da das Monomer sehr schnell vernetzt, wurde beim Hochheizen das Heißluftgebläse zu Hilfe genommen und die Vorlage mit Isopropanol/Trockeneis gekühlt. Nach Beendigung

der Destillation wurde sofort eine Lösung von EGDMA in kondensiertem THF in einem separaten, durch mehrmaliges Ausheizen gereinigten Kolben hergestellt, die unmittelbar mit einer Spritze in jeweiliger Menge in die Reaktoren eindosiert wurde.

4.2.1.3 Initiatoren

Sec.-Butyllithium wurde durch direkte Umsetzung von Lithiummetall mit sec.-Butylchlorid dargestellt. Dazu wurde in einen sorgfältig ausgeheizten Zweihalskolben im Argongegenstrom Lithiumdraht eingepreßt. Nach erneuter Evakuierung des Kolbens und Spülen mit Argon wurden ca. 70 ml frisch ketyliertes Cyclohexan zugegeben und bei 37 °C eine halbe Stunde temperiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von ca. 20 % der erforderlichen Menge an sec.-Butylchlorid (über CaH₂ getrocknet). Der Start der Reaktion konnte durch stellenweise Schwärzung des Lithiummetalls beobachtet werden. Die restliche Menge sec.-Butylchlorid wurde nach und nach zugegeben, anschließend wurde noch ca. 3 h bei gleicher Temperatur nachgerührt. Die für die Polymerisationen erforderliche Konzentration wurde unmittelbar vor der jeweiligen Polymerisation durch Verdünnen mit frisch ketyliertem Toluol eingestellt.

1,1-Diphenyl-3-methylpentyllithium wurde direkt im Reaktionskolben dargestellt. Dazu wurde eine toluenische Lösung von sec.-Butyllithium zur doppelten berechneten molaren Menge DPE in THF gegeben und bis zur ersten schwachen Rotfärbung antitriert. Anschließend erfolgte die Zugabe der berechneten Menge an sec.-Butyllithium. Die Bildung des Initiators war an einer blutroten Farbe erkennbar.

Zur Darstellung des bifunktionellen Initiators **1,1,4,4-Tetraphenylbutyllithium** wurde in einen ausgeheizten Zweihalskolben Lithiumdraht eingepreßt, frisch ketyliertes THF zugegeben und bei 5 °C temperiert. Im Anschluß wurde die berechnete Menge an DPE zugegeben und für ca. 5 h bei gleicher Temperatur gerührt. Das Anspringen der Reaktion unmittelbar nach der DPE-Zugabe ist an der sofortigen blutroten Färbung der Lösung zu erkennen. Der Initiator wurde immer frisch und gleich in der erforderlichen Konzentration hergestellt, so daß eine weitere Verdünnung nicht erforderlich war.

Die Konzentration der Lithiumalkyle wurde durch die Doppeltitrationmethode nach Gilman bestimmt /270-271/.

Der Gesamtalkaligehalt wurde ermittelt, indem 5 ml der Initiatorlösung zu 25 ml einer Ethanol/H₂O-Mischung (2/1 v/v) dosiert wurden. Zur Phasenvermittlung wurde anschließend 25 ml ketyliertes THF gegeben sowie mit 25 ml destilliertem Wasser hydrolysiert und gegen Phenolphthalein mit 0.1 n HCL titriert.

Zur Bestimmung des Restalkaligehaltes wurden unter Argon 5 ml Initiatorlösung zu 2 ml n-Butylbromid in 5 ml THF dosiert und nach ca. 15 min mit Ethanol/H₂O hydrolysiert, je 25 ml THF und destilliertes Wasser zugegeben und mit 0.1 n HCL gegen Phenolphthalein titriert.

Aus der Differenz zwischen Gesamt- und Restalkaligehalt läßt sich die aktive Initiatorkonzentration ermitteln.

4.2.2 Additive

Lithiumchlorid (Aldrich, 99,99%) wurde mindestens 20 h im Vakuum bei 100 °C getrocknet und anschließend in kondensiertem THF gelöst /137/.

Zur Darstellung von **LiOEEM** wurde zunächst Lithium in einen sorgfältig ausgeheizten Kolben eingepreßt, der Kolben anschließend mit einem Rückflußkühler versehen und ketyliertes THF zugegeben. Mittels Spritze wurde Ethylenglycol-monomethylether (Fluka) zudosiert. Die Reaktion startete unmittelbar unter heftiger Wärmeentwicklung und einer Grünfärbung des Lithiumdrahtes. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 h unter leichtem Argonstrom am Rückfluß gekocht /153/.

NENEOLi, **MPyPEOLi** und **PyPOLi** wurden durch Umsetzung von 2-{{2-(Dimethylamino)ethyl}methylamino}ethanol, 2-{{3-(6-Methyl-2-pyridyl)-propoxy}ethanol bzw. 2-Pyridinpropanol (Aldrich) in Toluol mit sec-BuLi bei 0 °C bis zum Auftreten einer schwachen Rotfärbung (Lithiierung am Pyridylrest) titriert und schnell eingesetzt.

Die Konzentration der Alkoholate wurde durch eine Gesamtalkalibestimmung ermittelt.

4.2.3 Andere Chemikalien

1,1-Diphenylethylen (Fluka, 97 %) wurde durch Titration mit sec-BuLi bis zur Rotfärbung titriert, im Vakuum von DPhMPLi auf CaH₂ destilliert und bei Raumtemperatur unter Argon gelagert.

Sec-Butylchlorid (Fluka) und **n-Butylbromid** (Aldrich) wurden zur Trocknung über CaH₂ gelagert, unter leichtem Argonüberdruck auf CaH₂ destilliert und unter Argon bei Raumtemperatur gelagert.

Ethylenglycol-monomethylether (Fluka), **2-{{2-(Dimethylamino)ethyl}methylamino}ethanol**, **2-{{3-(6-Methyl-2-pyridyl)-propoxy}ethanol** und **2-Pyridinpropanol** (Aldrich) wurden im Hochvakuum fraktioniert und bei 4 °C unter Lichtausschluß gelagert.

4.2.4 Probenpräparation

Zur Erzeugung von Polymerfilmen mit Gleichgewichtsmorphologie für thermische, mechanische und elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde eine 5 - 7 %ige Lösung des Polymeren in Toluol hergestellt und anschließend in mit Trimethylchlorsilan (Fluka) hydrophobierte Petrischalen filtriert. Das Lösungsmittel wurde über einen Zeitraum von mindestens 10 Tagen abgedampft, die Polymerfilme für 2 Tage im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 24 h bei 160 °C im Fall der Polybutylmethacrylat-Blockcopolymere bzw. bei 140-145 °C im Fall der Poly-2-ethylhexylacrylat-Blockcopolymere getempert.

Die Darstellung von Probekörpern für SAXS-, AFM- und TEM-Untersuchungen an den Sternpolymeren erfolgte durch Evakuierung des Polymerpulvers im Vakuumtrocken-

schrank in einer Messingform (2x17 mm) 30 min bei Raumtemperatur, Aufheizung auf 180 °C und Temperung für 10 h. Anschließend wurde unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt und die Prozedur aufgrund des Volumenschwundes ggf. wiederholt. Die Probekörper wurden dann für weitere 6-7 h einer Temperung bei 155-160 °C unterzogen und unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.2.5 Präparative Methoden

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Mittels GPC wurden die Molmassen (M_n , M_w) sowie deren Verteilung D unter Verwendung einer universellen Eichkurve bestimmt.

Pumpe: Ministar K500, Fa. Knauer

Probenschleife: 20 μ l

Säule: PSS linear, 5 μ m, 8 x 300 mm

Detektor: RI/VIS-Detektor, Fa. Knauer

Elutionsmittel: THF

Fließgeschwindigkeit: 0.8 ml/min

Probenkonzentration: 0.001 g/ml

Temperatur: 25 °C

Die Messung der Sternblockcopolymere erfolgte mit SLS-Detektion (Detektor: Wyatt Vielwinkel-Lichtstreugerät DSP-S).

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H -NMR Spektren wurden mit den Geräten Bruker 200 bzw. Varian 500 bei 200 MHz bzw. 500 MHz, die ^{13}C -NMR Spektren mit dem Gerät Varian 500 bei 125.7 MHz aufgenommen (inverse gated decoupling).

Lösungsmittel: CDCl_3 ; alle Verschiebungen sind gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ angegeben.

Dynamic Scanning Calorimetry (DSC)

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Polymethacrylate erfolgte an einem DSC-2 der Firma Perkin-Elmer. Messungen zur Glasübergangstemperatur des Polyacrylates wurden am FB Physik, AK Prof. Donth, an einem DSC 7 mit Stickstoffkühlung durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlrate der Proben betrug 20 K/min. Es wurde jeweils der zweite Heizlauf ausgewertet.

Einwaage: 5-10 mg

Atomic Force Microscopy (AFM)

Die AFM-Aufnahmen wurden am FMF in Freiburg/Br. von Dr. R. Thomann an einem Nanoscope III Mikroskop der Firma Digital Instruments Inc. Sowohl im Tapping- als auch im Kontakt-Modus durchgeführt. Es wurde ein Si-Cantilever mit Balkenprofil eingesetzt,

der Radius der Cantileverspitze beträgt ca. 10 nm, der Öffnungswinkel der konkaven Konusform an der Spitze ca. 10°.

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Die Durchführung der SAXS-Messungen erfolgte in einer Kratky-Kamera (Anton Paar K.G.) mit einem Eingangsspalt von 45 µm bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV eines Siemens-Generators (Kristalloflex 710H). Zum Ausblenden der K_{β} -Linie wurde eine Cu-Anode mit Nickelfilter eingesetzt. Der zugängliche Bereich des Streuvektors beträgt $0.02 \leq s \leq 0.8 \text{ nm}^{-1}$. Die Streuintensität wurde mit einem ortsempfindlichen Detektor (OED, Braun) mit 10 mm Eintrittsblende bei einem Druck des Löschgases p (Argon-Methan)=7.5 bar und einer Detektorspannung von 3.6 kV bestimmt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Diamantmessers Ultradünnschnitte in einem Mikrotom Ultracut E (Reichert-Jung) angefertigt, die mit RuO₄-Rauch kontrastiert wurden.

Die Aufnahmen an Ultradünnschnitten der linearen Blockcopolymeren erfolgten an einem Gerät JEM 2010 von JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, die Untersuchung der Sternpolymere wurde mit einem Zeiss-CEM902-Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt.

4.2.6 Spannungs-Dehnungs-Untersuchungen

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wurde mit einem Gerät der Fa. Zwick aufgenommen.

Prüfgeschwindigkeit: 1.5 mm/min

Einspannlänge: 20 mm (DIN 53455)

Probekörper: Länge 50 mm, Breite 4 mm

Probenpräparation: Stanzung der Probekörper aus ca. 0.4 - 0.5 mm dicken Filmen

5 Zusammenfassung

Inhalt dieser Arbeit waren Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung von Blockcopolymeren unterschiedlicher Architektur auf der Basis von Methacrylaten und Acrylaten.

Die geeignetste Methode zur Darstellung von Blockcopolymeren definierter Struktur ist die „lebende“ anionische Polymerisation. Mit diesem Verfahren wurden alle Polymerisationen durchgeführt.

Der erste Teil der Synthesearbeiten beschäftigte sich mit Blockcopolymeren des Systems PBMA/PMMA. In Analogie zu bereits in früheren Arbeiten untersuchten Zwei- und Dreiblockcopolymeren des Systems PS/PBMA, die einen Festigkeitssynergismus aufgrund der Mikrophasenseparation und partiellen Mischbarkeit der Komponenten zeigten, wurden zunächst Zweiblockcopolymere PBMA-b-PMMA synthetisiert und bezüglich ihrer thermischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Die Zweiblockcopolymere wurden mit Molmassen $M_n \approx 100\,000$ g/mol und $M_n > 200\,000$ g/mol unter breiter Variation ihrer Blocklängenverhältnisse dargestellt. Mittels DSC konnten für beide Molmassenbereiche die entsprechenden T_g der Homopolymere im Bereich von 20 bis 80 % PMMA-Gehalt als Hinweis auf eine Mikrophasenseparation nachgewiesen werden. An einigen Zweiblockpolymeren mit $M_n > 200\,000$ g/mol wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt, die für Produkte auf der PBMA-reichen Zusammensetzungsseite PMMA-Zylinder in der PBMA-Matrix, für symmetrisch aufgebaute Produkte Lamellen und auf der PMMA-reichen Zusammensetzungsseite PBMA-Zylinder in der PMMA-Matrix zeigten. Für Blockzusammensetzungen mit einem PMMA-Anteil über 65 % konnte in Spannungs-Dehnungs-Messungen eine Festigkeitszunahme in Bezug auf das reine PMMA nachgewiesen werden. Der Maximalverlauf der Zugfestigkeit wurde bei einer Probe mit 71 % PMMA-Anteil beobachtet.

In Analogie zu den Zweiblockcopolymeren wurden Dreiblockcopolymere PMMA-b-PBMA-b-PMMA für vergleichende Aussagen ebenfalls im Molmassenbereich von $M_n \approx 150\text{-}200\,000$ g/mol angestrebt und die Blocklängenverhältnisse der Produkte von 20 bis 70 % variiert. Im Vergleich zu den Zweiblockcopolymeren war die Tendenz zur Mischbarkeit bei den Dreiblockcopolymeren im untersuchten Molmassenbereich stärker ausgeprägt. Zwar konnten von 30 - 70 % PMMA-Gehalt die T_g der Homopolymere detektiert werden, jedoch zeigte die Probe mit 70 % bereits eine Annäherung beider Glasübergangstemperaturen. Bei einem PMMA-Gehalt von 20 % wurde nur die Misch- T_g gefunden. Diese erhöhte Tendenz zur Mischbarkeit konnte in TEM-Untersuchungen bestätigt werden: Während PMMA-Zylinder und Lamellen auf der PBMA-reichen Seite bzw. bei symmetrisch aufgebauten Dreiblockcopolymeren gefunden wurden, wies das Polymer mit 70 % PMMA eine netzwerkartige Morphologie anstelle der bei dieser Zusammensetzung für Blockcopolymere im SSL erwarteten Zylinder auf. Der

Festigkeitssynergismus war bei den Dreiblockcopolymeren weniger stark ausgeprägt als bei den analogen Zweiblockpolymeren, jedoch zeigte die Probe mit 70 % PMMA-Gehalt mit 71 MPa ebenfalls eine höhere Zugfestigkeit als das reine PMMA (65 MPa).

Zur Darstellung von Sternblockcopolymeren durch Vernetzung von Zweiblockcopolymer-Anionen mit EGDMA wurden zunächst die geeigneten Synthesebedingungen ermittelt, indem die Armmolmassen und das Vernetzer/Initiator-Verhältnis variiert wurden. Anschließend erfolgte die Synthese von Sternpolymeren mit Armmolmassen $M_w \approx 12\,000$ g/mol und $M_w \approx 60\,000$ g/mol unter Variation ihrer Blocklängenverhältnisse. Zur Reindarstellung der Sternpolymere für weitergehende Untersuchungen wurde der hochmolekulare Sternblockanteil durch Lösungsfraktionierung aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Die Sternpolymere der niedrigeren Armmolmasse zeigten in allen Zusammensetzungsbereichen nur eine T_g , deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung sehr gut mit aus der Gordon-Taylor-Gleichung ermittelten Mischglastemperaturen korreliert. DSC-Messungen an den Sternpolymeren der höheren Armmolmasse ließen die unbeeinflussten T_g der Homopolymere nur für Produkte mit 50 und 65 % PMMA-Gehalt erkennen. Auf der PBMA-reichen Seite korrespondierte eine unbeeinflusste T_g für den PBMA-Block mit einer bis 50 % PMMA-Gehalt leicht ansteigenden T_g für den PMMA-Block. Auf der PMMA-reichen Seite dagegen näherten sich beide Glasübergangstemperaturen einander an, bei 87 % PMMA-Anteil konnte nur noch eine Misch- T_g nachgewiesen werden. SAXS- und TEM-Untersuchungen an einer Probe mit 80 % PMMA-Gehalt sowie dem entsprechenden Precursor weisen auf eine Mikrophasenseparation hin. Im Fall des Precursors konnten als Morphologietyp PBMA-Zylinder zugeordnet werden. Beim Sternpolymer dagegen war die Zuordnung zu einem Morphologietyp nicht möglich.

Nach der Synthese von PMMA/PBMA als spröd/zäh-Kombination sollte in einem weiteren Syntheseschwerpunkt die Möglichkeit zur „lebenden“ anionischen Polymerisation von 2-EHA geschaffen werden. Zunächst stand die Suche nach einem geeigneten Additiv im Mittelpunkt. Nach zahlreichen Versuchen konnte mit MPyPEOLi gezeigt werden, daß definierte PEHA bei -78 °C darstellbar sind. Wird die Polymerisation mit Oligo-MMA-Anionen gestartet, lassen sich Polydispersitäten $D < 1.1$ bei vollständigem Umsatz und erwarteter Molmasse der Produkte erzielen. In Untersuchungen zur Variation der Polymerisationstemperatur konnte gezeigt werden, daß die Synthese bei Temperaturen $T > -60\text{ °C}$ unkontrolliert wird.

Zweiblockcopolymere PMMA-b-PEHA mit $M_n \approx 150 - 200\,000$ g/mol wiesen im untersuchten Zusammensetzungsbereich von 14 bis 78 % PMMA-Gehalt die Glasübergangstemperaturen der entsprechenden Homopolymere auf. Aus diesem Grund wurde erwartet, im TEM den der jeweiligen Zusammensetzung entsprechenden Morphologietyp zu finden. Tatsächlich wurden im TEM keine klassischen Morphologien beobachtet mit Ausnahme

der Probe mit 41 % PMMA-Gehalt, in welcher eine beginnende Mikrophasenseparation angedeutet war.

Dreiblockcopolymerer PEHA-b-PMMA-b-PEHA mit $M_n \approx 200\,000$ g/mol zeigten ebenfalls beide T_g der Homopolymere.

In Analogie zum SBS wurde versucht, Dreiblockcopolymerer mit PMMA-Außenblöcken zu synthetisieren. Eine solche Synthese setzt unabhängig vom Syntheseweg den Umstieg vom wachsenden Polyacrylatanion auf ein PMMA-Kettenende voraus. Versuche zur Monomernachdosierung haben gezeigt, daß nach 1 min bereits ein Teil der Kettenenden deaktiviert ist und somit nicht mehr in der Lage war, weiteres Monomer zu addieren. Durch sofortige Monomernachdosierung ist die Darstellung eines Dreiblockcopolymeren PMMA-b-PEHA-b-PMMA mit 34 % PMMA-Gehalt gelungen. Das resultierende Produkt zeigte 2 Glasübergangstemperaturen, und im TEM konnten PMMA-Zylinder nachgewiesen werden.

Da unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten für die „lebende“ anionische Polymerisation von Methacrylaten mit hohem Anteil an syndiotaktischen Triaden die Arbeit in unpolaren Lösungsmitteln bei höherer Temperatur interessant ist, erfolgten einige Versuche zur Polymerisation von MMA in Toluol unter Variation der Temperatur.

Als Additiv wurde das bereits erfolgreich bei der Polymerisation von 2-EHA eingesetzte MPyPEOLi gewählt. Es konnte PMMA bei 0 °C mit $D < 1.2$ und vollständigem Monomerumsatz dargestellt werden. Der rr-Anteil beträgt ca. 70 %.

Ein ähnliches Additiv, PyPOLi, führte zu PMMA ähnlicher Syndiotaktizität, jedoch verschlechterter Reaktionskontrolle.

6 Hinweise zur Weiterführung der Arbeit

- Untersuchung der Deformationsmechanismen in PMMA/PBMA-Blockcopolymeren
- Synthese und Charakterisierung von Dreiblockcopolymeren PMMA-b-PBMA-b-PMMA mit $M_n > 300$ kg/mol zum Vergleich mit den Zweiblockcopolymeren mit $M_n > 200$ kg/mol
- morphologische Untersuchungen an Sternpolymeren mit höherer Armmolmasse sowie den entsprechenden Zweiblockcopolymeren (Armen) mittels SAXS und TEM
- Erzeugung von Gleichgewichtsmorphologien in PMMA/PEHA-Blockcopolymeren durch Variation der für die Präparation von Lösungsfilmern eingesetzten Lösungsmittel
- Suche nach den geeigneten Reaktionsbedingungen (Polarität des Lösungsmittelgemisches, Additivmenge) für die Darstellung von PMMA/PBA-Blockcopolymeren sowie deren thermische, morphologische und insbesondere mechanische Untersuchung
- Anwendung der „lebenden“ radikalischen Polymerisation zur Realisierung der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Blockcopolymerensynthesen

7 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BA	n-Butylacrylat
tBA	tert-Butylacrylat
BMA	n-Butylmethacrylat
s-BuLi	sec.-Butyllithium
D	Polydispersität
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPMPLi	1,1-Diphenyl-3-methylpentyllithium
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EHA	2-Ethylhexylacrylat
f	Armzahl
G_m	freie Mischungsenergie
GTP	Gruppentransferpolymerisation
GPC	Gelpermeationschromatographie
H_m	freie Mischungsenthalpie
LAP	Ligated Anionic Polymerization
LiOEEM	Lithium-ethoxy-ethoxid
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
MMA	Methylmethacrylat
MPyPEOLi	Lithium-2-[3-(6-methyl-2-pyridyl)-propoxy]-ethoxid
N	Polymerisationsgrad
NENEOLi	Lithium-2- {[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino }ethoxid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PyPOLi	Lithium-2-pyridin-propoxid
S	Styren
S_m	freie Mischungsentropie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SSL	strong segregation limit
T_g	Glasübergangstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TPBLi	1,1,4,4-Tetraphenylbutyllithium
WSL	weak segregation limit
Φ	Volumenanteil
χ	Wechselwirkungsparameter

8 Literaturverzeichnis

- /1/ W. Wunderlich; *Angew. Makromol. Chem.* 244 (1997) 135
- /2/ O. Mauzac, R. Schirrer; *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 2303
- /3/ C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard; *Polym. Engin. Sci.* 31 (1991) 215
- /4/ J. M. Gloaguen, P. Heim, P. Gaillard, J. M. Lefebvre; *Polymer* 33 (1992) 4741
- /5/ P. A. Lovell, J. M. McDonald, D. E. J. Saunders, R. J. Young; *Polymer* 34 (1993) 61
- /6/ R. Schirrer, R. Lenke, J. Boudouaz; *Polym. Engin. Sci.* 37 (1997) 1748
- /7/ Ch. Geißler, K. Albrecht, W. Wunderlich; *Kunststoffe* 86 (1996) 1484
- /8/ D. Arnoldi, K. Dorn, H. Schwind, T. Haßkerl, D. Hauch; *Kunststoffe* 87 (1997) 734
- /9/ M. Szwarc, A. Rembaum,; *J. Polym. Sci* 22 (1956) 189; M. Szwarc, M. Levy, L. Milkovich; *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2656
- /10/ M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules* 17 (1984) 265
- /11/ Kennedy /R. Faust, J. P. Kennedy; *Polym. Bull. (Berlin)* 15 (1986) 317
- /12/ H. G. Elias; *Makromoleküle, Band 2*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1992)
- /13/ D. Greszta, D. Mardare, K. Matjaszewski; *Macromolecules* 27 (1994) 638
- /14/ J. Qiu, K. Matjaszewski; *Acta Polymer.* 48 (1997) 169
- /15/ Y. Kotani, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *Macromolecules* 29 (1996) 6979
- /16/ T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *Macromolecules* 30 (1997) 2244
- /17/ N. A. Listigovers, M. K. Georges, P.G. Odell, B. Keoshkerian; *Macromolecules* 29 (1996) 8992
- /18/ T. Ishizone, S. Wakabayashi, A. Hirao, S. Nakahama; *Macromolecules* 24 (1991) 5015
- /19/ M. Szwarc; *Adv. Polym. Sci.* 49 (1983) 1
- /20/ P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz; *Adv. Polym. Sci.* 86 (1988) 146
- /21/ M. van Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Szwarc, D. J. Worshold; *Adv. Polym. Sci.* 86 (1988) 87
- /22/ O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Hübsch, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3353
- /23/ J. Ulbricht; *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1992)
- /24/ J. M. Catala, J. Brossas, *Polym. Prepr.*, 29 (1988) 50
- /25/ Y. Gnanou, P. Rempp, *Makromol. Chem.* 189 (1988) 1997
- /26/ K. Ishizu, S. Yukimasa, R. Saito, *Polymer* 33 (1992) 1982
- /27/ S. K. Varshney, P. Bayard, C. Jacobs, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* 25 (1992) 5578
- /28/ K. Ishizu, K. Mitsutani, *J. Polym.Sci. Polym. Lett. Ed.* 26 (1988) 511
- /29/ S. Teramachi, S. Sato, H. Shimura, A. Watanabe, Y. Tsukahara, *Macromolecules* 28 (1995) 6183
- /30/ E. F. Lucas, C. M. F. Oliveira, *Polym. Bull.* 34 (1995) 649
- /31/ K. Ishizu, K. Sunahara, *Polymer* 36 (1995) 4163
- /32/ R. Quirk, Y. J. Kim, *Polym. Prepr.* 37 (1996) 643.
- /33/ D. Rein, P. Rempp, P. Lutz; *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 237
- /34/ A. D. Jenkins; *J. Macromol. .Sc., Chem.A31* (1994) 1377
- /35/ P. Rempp, D. Decker; *J. Polym. Sci Part C* 16 (1968) 4027

-
- /36/ S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller; *Langmuir* 13 (1997) 5368
- /37/ M. Janata, L. Lochmann, J. Brus, P. Holler, Z. Tuzar, P. Kratochvil, B. Schmitt, W. Radtke, A.H.E. Müller
- /38/ D. Geiser, H. Höcker; *Macromolecules* 13 (1980) 653
- /39/ J. Roovers, M. Toporowski; *Macromolecules* 16 (1983) 843
- /40/ G. Hild, H. Kohler, P. Rempp; *Eur. Polym. J.* 16 (1980) 525
- /41/ R. P. Quirk, J. Ma; *Polym. Prepr.* 29 (2) (1988) 10
- /42/ J. Ma; *Macromol. Symp.* 91 (1995) 41
- /43/ U. Bayer, R. Stadler, M. Schmidt; *Polym. Prepr.* 34 (2) (1993) 572; U. Bayer, R. Stadler; *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 2709
- /44/ O. W. Webster; *Macromol. Symp.* 98 (1995) 1361
- /45/ P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz; *Adv. Polym. Sci.* 86 (1988) 146
- /46/ P. Rempp; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 60 (1992) 209
- /47/ P. Rempp, P. Lutz; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 1
- /48/ R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder; *Thermoplastic Elastomers - A Comprehensive Review*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York (1987)
- /49/ J. M. Yu, P. Dubois, R. Jerome; *Macromolecules* 29 (1996) 7316
- /50/ S. Hofmann; *Diplomarbeit Halle* (1994)
- /51/ M. Arnold, S. Hofmann, R. Weidisch, G. H. Michler, A. Neubauer, S. Poser, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 31
- /52/ T. E. Long, R. D. Allen, J. E. McGrath; *Polym. Prepr.* 27 (1) (1986) 54
- /53/ C. D. Deporter, T. E. Long, J. E. McGrath; *Polym. Int.* 33 (1994) 205
- /54/ C. W. Brown, I. F. White; *J. Appl. Polym. Sc.* 16 (1972) 2671
- /55/ C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J. P. Lamps, P. Rempp; *Macromolecules* 24 (1991) 5897
- /56/ Z. Hruska, B. Vuillemin, G. Riess, A. Katz, M. A. Winnik; *Makromol. Chem.* 193 (1992) 1987
- /57/ Y. Tsukahara, A. Izumi, T. Hashimoto, H. Kawai; *Polym. J.* 14 (1982) 887
- /58/ W. Liu, Y. Yang, C. Chen, Y. Chen, F. Xi; *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 279
- /59/ P. Teyssie, R. Fayt, C. Jacobs, L. Leemans, S. K. Varshney; *Polym. Prepr.* 29(2) (1988) 52
- /60/ P. Teyssie, R. Fayt, J. P. Hautekeer, C. Jacobs, R. Jerome, L. Leemans, S. K. Varshney; *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 32 (1990) 61
- /61/ J.-S. Wang, P. Bayard, R. Jerome, S. K. Varshney, P. Teyssie; *Macromolecules* 27 (1994) 4890
- /62/ Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda; *Macromolecules* 25 (1992) 5408
- /63/ H. Watanabe, T. Shimura, T. Kotaka, M. Tirrell; *Macromolecules* 26 (1993) 6338
- /64/ C. Auschra, R. Stadler; *Polym. Bull.* 30 (1993) 257
- /65/ P. Guegan, J. J. Cernohous, A. K. Khandpur, T. R. Hoye, C. W. Macosko; *Macromolecules* 29 (1996) 4605
- /66/ V. Balsamo, F. v. Gyldenfeldt, R. Stadler; *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 1159
- /67/ J. M. Yu, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome; *Macromolecules* 29 (1996) 6090
- /68/ L. H. Tung, G.Y.-S. Lo, D. E. Beyer; *Macromolecules* 11 (1978) 616
- /69/ R. P. Quirk, J. Kim; *Rubber Chem. Technol.* 6 (1991) 450

-
- /70/ J.-P. Hautekeer, S. K. Varshney, R. Fayt, C. Jacobs, R. Jerome, P. Teyssie; *Macromolecules* 23 (1990) 3893
- /71/ S. K. Varshney, C. Jacobs, J.-P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie; *Macromolecules* 24 (1991) 4997
- /72/ J. M. Yu, Y. Yu, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome; *Polymer* 38 (1997) 3091
- /73/ J. M. Yu, P. Dubois, R. Jerome; *Macromolecules* 30 (1997) 6536
- /74/ L. H. Tung, G. Y.-S. Lo; *Macromolecules* 27 (1994) 2219
- /75/ G. Y.-S. Lo, E. W. Otterbacher, A. L. Gatzke, L. H. Tung; *Macromolecules* 27 (1994) 2233; G. Y.-S. Lo, E. W. Otterbacher, R. G. Pews, L. H. Tung; *Macromolecules* 27 (1994) 2241
- /76/ Y. S. Yu, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie; *Macromolecules* 29 (1996) 2738
- /77/ M. Szwarc; *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience Publ., New York (1968)
- /78/ D. Bucca, B. Gordon; *Polym. Bull.* 33 (1994) 267
- /79/ A. Neubauer; *Dissertation Halle* (1996)
- /80/ B. C. Anderson, G. D. Andrews, P. Arthur Jr., H. W. Jacobsen, L. R. Melby, A. J. Playtis, W. H. Sharkey; *Macromolecules* 14 (1981) 1599
- /81/ M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. Bueche; *J. Polym. Sci.* 57 (1962) 471
- /82/ N. Hadjichristidis, L. J. Fetters; *Macromolecules* 13 (1980) 191
- /83/ T. Q. Nguyen, H.-H. Kausch; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 6 (1985) 391
- /84/ G. Berger, M. Levy, D. Vofsi; *J. Polym. Sci. Part B* 4 (1966) 183
- /85/ A. Verma, A. Nielsen, J. E. McGrath, J. S. Riffle; *Polym. Bull.* 23 (1990) 563
- /86/ S. Creutz, C. Vandooren, R. Jerome, P. Teyssie; *Polym. Bull.* 33 (1994) 21
- /87/ A. Takacs, R. Faust; *Macromolecules* 28 (1995) 7266
- /88/ G. Finaz, P. Rempp, J. Parrod; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 262 (1962)
- /89/ J. P. Kennedy, J. L. Price, K. Koshimura; *Macromolecules* 24 (1991) 6567
- /90/ J. Feldthusen, B. Ivan, A. H. E. Müller; *Polym. Mater. Sci. Eng.* 76 (1997) 1-2
- /91/ J. Feldthusen, B. Ivan, A. H. E. Müller; *Macromolecules* 31 (1998) 578
- /92/ M. Szwarc; *Adv. Polym. Sci.* 49 (1983) 133
- /93/ H. Schlaad, A. H. E. Müller, H. Kolshorn, R.-P. Krüger; *Polym. Bull.* 35 (1995) 169
- /94/ W.E.Goode, F.H. Dwens, W.L. Meyers; *J. Polym. Sci.* 47 (1960) 75
- /95/ US 4461874
- /96/ R. D. Allen, S. D. Smith, T. E. Long, J. E. McGrath; *Polym. Prepr.* 26(1) (1986) 247
- /97/ R. D. Allen, J. E. McGrath; *Polym. Prepr.* 25(2) (1984) 9
- /98/ S. Sivaram, P. K. Dhal, S. P. Kashikar, R. S. Khisti, B. M. Shinde, D. Baskaran; *Polym. Bull.* 25 (1991) 77
- /99/ J. Warmkessel, J. Kim, R. P. Quirk, W. J. Brittain; *Polym. Prepr.* 35(2) (1994) 589
- /100/ M. T. Reetz; *Angew. Chem.* 100 (1988) 1026
- /101/ M. T. Reetz, S. Hütte, H. M. Herzog, R. Goddard; *Macromol. Symp.* 107 (1996) 209
- /102/ A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch; *Macromolecules* 29 (1996) 3038
- /103/ D. Baskaran, A. H. E. Müller; *Macromolecules* 30 (1997) 1869
- /104/ R. Jerome, R. Forte, S. K. Varshney, R. Fayt, P. Teyssie; *NATO ASI Ser. C* 215 (1987) 101
- /105/ P. Vlcek, L. Lochmann; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 111

-
- /106/ D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose; *Macromolecules* 25 (1992) 5907
- /107/ M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue; *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5903
- /108/ O. W. Webster, W. R. Hertler, D.- Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu; *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5706
- /109/ I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, D. Y. Sogah; *Macromolecules* 23 (1990) 4034
- /110/ J. A. Simms, H. J. Spinelli; *J. Coat. Technol.* 59 (1987) 125
- /111/ O. W. Webster; *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 53 (1992) 307
- /112/ Z. Zhu, J. Rider, C. Y. Yang, M. E. Gilmartin, G. E. Wnek; *Macromolecules* 25 (1992) 7330
- /113/ O. W. Webster; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 70/71 (1993) 75
- /114/ W.-J. Choi, K.-T. Lim, S.-K. Kwon, S.-K. Choi; *Polym. Bull.* 30 (1993) 401
- /115/ J. A. Simms; *Prog. Org. Coat.* 22 (1993) 367
- /116/ U. Schmalbrock, F. Bandermann; *Macromol. Chem.* 194 (1993) 2543
- /117/ D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen; *Macromolecules* 20 (1987) 1473
- /118/ B. Masar, P. Vlcek, J. Kriz, J. Kovarova; *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 289
- /119/ B. Masar, P. Vlcek; *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 671
- /120/ R. P. Quirk, G. P. Bidinger; *Polym. Bull.* 22 (1989) 63
- /121/ S. Bywater; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 339
- /122/ A. H. E. Müller; *Macromolecules* 27 (1994) 1685
- /123/ D. Baskaran, A. H. E. Müller, H. Kolshorn, A. P. Zagala, T. E. Hgen-Esch; *Macromolecules* 30 (1997) 6695
- /124/ US 5610248
- /125/ C. P. Novakov, C. B. Tsvetanov; *Macromol. Rapid Commun.* 16 (1995) 741; C. B. Tsvetanov, C. P. Novakov; *Macromol. Symp.* 107 (1996) 265
- /126/ H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4908
- /127/ H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa; *Macromolecules* 26 (1993) 7134
- /128/ H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 187
- /129/ H. Yasuda, E. Ihara; *Macromol. Chem. Phys.* 196 (1995) 2417
- /130/ E. Ihara, M. Morimoto, H. Yasuda; *Macromolecules* 28 (1995) 7886
- /131/ H. Yasuda, E. Ihara, M. Morimoto, T. Tokimitsu; *Polym. Mat. Sc. Engin.* 76 (1997) 240
- /132/ S. Collins, D. G. Ward; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5460
- /133/ S. Collins, D. G. Ward, K. H. Suddaby; *Macromolecules* 27 (1994) 7222
- /134/ M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4737
- /135/ T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue; *Macromolecules* 26, 1238 (1993)
- /136/ T. Aida; *Prog. Polym. Sci.* 18 (1994) 469
- /137/ R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, P. Teyssie, S. K. Varshney; *Macromolecules* 20 (1987) 1442
- /138/ S. Antoun, J. S. Wang, R. Jerome, P. Teyssie; *Polymer* 37 (1996) 5755

-
- /139/ J. S. Wang, R. Jerome, R. Warin, P. Teyssie; *Macromolecules* 26 (1993) 1402
- /140/ S. K. Varshney, C. Jacobs, J.-P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie; *Macromolecules* 24 (1991) 4997
- /141/ J.-P. Hautekeer, S. K. Varshney, R. Fayt, C. Jacobs, R. Jerome, P. Teyssie; *Macromolecules* 23 (1990) 3893
- /142/ D. Baskaran, S. Sivaram; *Macromolecules* 30 (1997) 1550
- /143/ L. Lochmann, J. Kolarik, D. Dosekocilova, S. Vozka; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 17 (1979) 1727
- /144/ H.-J. Adler, L. Lochmann, S. Pokorny, W. Berger, J. Trekoval; *Makromol. Chem.* 183 (1982) 2901
- /145/ P. Vlcek, L. Lochmann, J. Otoupalova; *Makromol.Chem., Rapid Commun.* 13 (1992) 162
- /146/ P. Vlcek, L. Lochmann; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 111
- /147/ L. Dvoranek, P. Vlcek; *Macromolecules* 27 (1994) 4881
- /148/ L. Dvoranek, P. Vlcek; *Polym. Bull.* 31 (1993) 393
- /149/ P. Vlcek, L. Dvoranek, J. Otoupalova, L. Lochmann; *Polym. Bull.* 34 (1995) 1
- /150/ P. Vlcek, J. Otoupalova, A. Sikora, J. Kriz; *Macromolecules* 28 (1995) 7262
- /151/ S. K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssie; *Macromolecules* 25 (1992) 4457
- /152/ J. Marchal, Y. Gnanou, M. Fontanille; *Macromol. Symp.* 107 (1996) 27
- /153/ P. Bayard, R. Jerome, P. Teyssie, S. Varshney, J. S. Wang; *Polym. Bull.* 32 (1994) 381
- /154/ J.-S. Wang, R. Jerome, P. Teyssie; *Macromolecules* 27 (1994) 4896
- /155/ J.-S. Wang, R. Jerome, P. Bayard, M. Patin, P. Teyssie; *Macromolecules* 27 (1994) 4635
- /156/ J.-S. Wang, P. Bayard, R. Jerome, S. K. Varshney, P. Teyssie; *Macromolecules* 27 (1994) 4902
- /157/ N. Nugay, T. Nugay, R. Jerome, P. Teyssie; *J. polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 35 (1997) 1543
- /158/ EP 722958
- /159/ D. M. Haddleton, A. V. G. Muir, J. P. O'Donnell, D. L. Twose; *Polym. Prepr.* 34(2) (1993) 564
- /160/ D. M. Haddleton, K. H. Hunt; *Polym. Prepr.* 35(2) (1994) 599
- /161/ D. M. Haddleton, A. V. G. Muir, J. P. O'Donnell, S. N. Richards, D. L. Twose; *Macromol. Symp.* 91 (1995) 93
- /162/ K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama; *Polym. J.* 18 (1986) 1037
- /163/ T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67 (1993) 137
- /164/ T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada; *Makromol. Chem., Suppl.* 15 (1989) 1027
- /165/ T. Kitayama, T. Hirano, Y. Zhang, K. Hatada; *Macromol. Symp.* 107 (1996) 297
- /166/ K. Ute, N. Miyatake, K. Hatada; *Polymer* 36 (1995) 1415
- /167/ K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura; *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A30 (1992) 645
- /168/ K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, N. Fujimoto, N. Miyatake; *Macromol. Symp.* 84 (1994) 113
- /169/ T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Yanagida, K. Hatada; *Polym. Int.* 33 (1994) 165
- /170/ S. Sivaram; *J. Sci. Ind. Res.* 56 (1997) 1
- /171/ C. J. Hawker, J. L. Hedrick; *Macromolecules* 1995 28 (2993)
- /172/ D. Mardare, K. Matjaszewski, S. Coca; *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 15 (1994) 37
- /173/ M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules* 28 (1995) 1721

-
- /174/ H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kato, M. Sawamoto; *Macromolecules* 30 (1997) 2249
- /175/ H. J. Harwood, L. D. Arvantopoulos, M. P. Greuel; *Polym. Prepr.* 35(2) (1994) 549
- /176/ J. S. Wang, K. Matjaszewski; *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5614
- /177/ J.-S. Wang, K. Matjaszewski; *Macromolecules* 28 (1995) 7572
- /178/ T. Grimaud, K. Matjaszewski; *Macromolecules* 30 (1997) 2216
- /179/ J. Xia, K. Matjaszewski; *Macromolecules* 30 (1997) 7692
- /180/ K. Matjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wie, B. E. Woodworth; *Macromolecules* 30 (1997) 7348
- /181/ J. Xia, K. Matjaszewski; *Macromolecules* 30 (1997) 7697
- /182/ D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, A. J. Shooter; *Macromolecules* 30 (1997) 2190
- /183/ C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie; *Macromolecules* 29 (1996) 8576
- /184/ M. Destarac, J.-M. Bessiere, B. Boutevin; *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 967
- /185/ V. Percec, H.-J. Kim, B. Barboiu; *Macromolecules* 30 (1997) 6702
- /186/ J. E. L. Roovers, S. Bywater; *Macromolecules* 5 (1972) 384
- /187/ N. Hadjichristidis, A. Guyot, L. J. Fetters; *Macromolecules* 11 (1978) 668
- /188/ J.-C. Meunier, R. v. Leemput; *Makromol. Chem.* 142 (1971) 1
- /189/ C. Strazielle, J. Herz; *Eur. Polym. J.* 13 (1977) 223
- /190/ Y. Chen, W.-S. Huang, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, H.-K. Yu, S. M. Chen, X.-M. Yan; *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 823
- /191/ J. Roovers, P. M. Toporowski, L.-L. Zhu; *Polym. Prepr.* 33 (1) (1992) 182
- /192/ D. J. Worsfold, J. G. Zilliox, P. Rempp; *Canad. J. Chem.* 47 (1969) 3379
- /193/ P. Rempp, E. Franta; *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 229
- /194/ L.-K. Bi, L. J. Fetters; *Macromolecules* 9 (1976) 732
- /195/ EP 312928
- /196/ US 5552491
- /197/ H. J. Spinelli; 13th Int. Conf. Org. Coatings Sci. And Technol. Athens, Greece (1987) 417
- /198/ J. A. Simms; *Rubber Chem. Techn.* 64 (1991) 139
- /199/ D. M. Haddleton, M. C. Crossman; *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 871
- /200/ V. Efstratiadis, G. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Li, W. Yunan, J. W. Mays; *Polym. Int.* 33 (1994) 171
- /201/ EP 524054
- /202/ EP 402204
- /203/ H. Eschwey, M. L. Hallensleben, W. Burchard; *Makromol. Chem.* 173 (1973) 235
- /204/ H. Eschwey, W. Burchard; *Polymer* 16 (1975) 180
- /205/ P. Lutz, P. Rempp; *Makromol. Chem.* 189 (1988) 1051
- /206/ T. Fijumoto, S. Tani, K. Takano, M. Ogawa, M. Nagasawa; *Macromolecules* 11 (1978) 673
- /207/ D. J. Frater, J. W. Mays, C. Jackson; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 35 (1997) 141
- /208/ C. Tsitsilianis, P. Chaumont, P. Rempp; *Makromol. Chem.* 191 (1990) 2319
- /209/ C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J.-P. Lamps, P. Rempp; *Macromolecules* 24 (1991) 5897
- /210/ C. Tsitsilianis, S. Graff, P. Rempp; *Eur. Polym. J.* 27 (1991) 243
- /211/ C. Tsitsilianis, D. Papanagopoulos; *Polymer* 36 (1995) 3745
- /212/ C. Tsitsilianis, D. Voulgaris; *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 997

-
- /213/ R. P. Quirk, B. Lee, L. E. Schock; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 53 (1992) 201
- /214/ R. P. Quirk, F. Ignatz-Hoover: *Recent Advancea in Anionic Polymerization*, Ed.: T. E. Hogen-Esch (1987) Elsevier, New York
- /215/ R. P. Quirk, Y. J. Kim; *Polym. Prepr.* 37(2) (1996) 643
- /216/ N. Hadjichristidis, Y. Tselikas, H. Iatrou, V. Efstratiadis, A. Avgeropoylos; *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, A33(10) (1996) 1447
- /217/ J. Allgaier, R. N. Young, V. Efstratiadis, N. Hadjichristidis; *Macromolecules* 29 (1996) 1794
- /218/ A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis; *J. Polym. Sci.A: Polym. Chem.* 35 (1997) 813
- /219/ H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis; *Macromolecules* 27 (1994) 6232
- /220/ H. Iatrou, N. Hadjichristidis; *Macromolecules* 25 (1992) 4649
- /221/ S. Sioula, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis; *Macromolecules* 30 (1997) 1518
- /222/ H. Iatrou, N. Hadjichristidis; *Macromolecules* 26 (1993) 2479
- /223/ A. Avgeropoulos, Y. Poulos, N. Hadjichristidis; *Macromolecules* 29 (1996) 6076
- /224/ L. Leibler; *Macromolecules* 13 (1980) 1602
- /225/ G. E. Molau; *Colloidal and Morphological Behavior of Block Copolymers*, Plenum Press, New York (1971)
- /226/ K. Almdal, K. A. Koppi, F. S. Bates, K. Mortensen; *Macromolecules* 25 (1992) 1743
- /227/ I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen; *Macromolecules* 26 (1993) 5959
- /228/ E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. Handlin, L. J. Fetters; *Macromolecules* 19 (1986) 2197
- /229/ H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, T. Hashimoto; *Macromolecules* 20 (1987) 1651
- /230/ M. W. Matsen, M. Schick; *Phys.Rev.Lett.* 72 (1994) 2660
- /231/ D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, E. L. Thomas, L. J. Fetters; *Macromolecules* 28 (1995) 2570
- /232/ D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, 27 (1994), 4063
- /233/ Y. M. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda; *Macromolecules* 25 (1992) 5412
- /234/ R. Stadler, U. Krappe, I. Voigt-Martin; *Polym. Prepr.* 35(2) (1994) 542
- /235/ J. Beckmann, C. Auschra, R. Stadler; *Macromol. Rapid Commun.* 15 (1994) 67
- /236/ R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler; *Macromolecules* 28 (1995) 3080
- /237/ R. Stadler, U. Krappe, U. Breiner; *Polym. Prepr.* 37(2) (1996) 434
- /238/ V. Abetz, R. Stadler; *Macromol. Symp.* 113 (1997) 19
- /239/ V. Balsamo, R. Stadler; *Macromol. Symp.* 117 (1997) 153
- /240/ G. H. Michler; *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1992)
- /241/ G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge; *J. Polym. Sci. C26* (1969) 37
- /242/ J. M. Yu, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome; *Macromolecules* 29 (1996) 6090
- /243/ J. M. Yu, P. Dubois, R. Jerome; *Macromolecules* 29 (1996) 7316
- /244/ R. Weidisch, *Dissertation Halle* (1996)

-
- /245/ T. P. Russell, T. E. Karis, Y. Gallot, A. M. Mayes; Nature 368 (1994) 729G. R. Strobl; The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1996)
- /246/ D. J. Meier; J. Polym. Sci., Part C26 (1969) 81
- /247/ E. Helfand, Z. R. Wassermann; Macromolecules 13 (1980) 994
- /248/ M. D. de la Cruz, I. G. Sanchez; Macromolecules 19 (1986) 2501
- /249/ D. W. van Krevelen; Properties of Polymers; Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1990)
- /250/ J. M. G. Cowie; Chemie und Physik der synthetischen Polymeren; Verlag Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1997)
- /251/ R. Weidisch, G. H. Michler, M. Arnold, S. Hofmann, M. Stamm, R. Jerome; Macromolecules 30 (1997) 8078
- /252/ Jonas Scherble, Diplomarbeit Freiburg (1997)
- /253/ G. Kanig; Prog. Prog. Colloid. Polym. Sci. 57 (1975) 176
- /254/ R. H. Olley, A. M. Hodge, D. C. Bassett; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 17 (1979) 627
- /255/ D. E. Morel, D. T. Grubb; Polym. Commun. 25 (1984)
- /256/ J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, P. R. Couchman; Macromolecules 16 (1983) 589
- /257/ R. Weidisch, G. H. Michler, H. Fischer, M. Stamm, S. Hofmann, M. Arnold; akzeptiert bei Polymer
- /258/ J.-S. Wang, R. Jerome, P. Bayard, P. Teyssie; Macromolecules 27 (1994) 4908
- /259/ Y. Gnanou; IP '97, mündliche Mitteilung
- /260/ D. W. Schubert, R. Weidisch, M. Stamm, G. H. Michler; akzeptiert bei Macromolecules
- /261/ C. Konak, Z. Tuzar, J. Jakes; Polymer 31 (1990) 1866
- /262/ H. Haida, J.-P. Lingelser, Y. Gallot, M. Duval; Makromol. Chem. 192 (1991) 2701
- /263/ C. Konak, J. Podesva; Macromolecules 24 (1991) 6502
- /264/ C. Konak, P. Vlcek, R. Bansil; Macromolecules 26 (1993) 3717
- /265/ D. F. Siqueira, S. P. Nunes; Polymer 35 (1994) 490
- /266/ D. F. Siqueira, S. P. Nunes, B. A. Wolf; Macromolecules 27 (1994) 1045
- /267/ Peter Arends, Diplomarbeit Freiburg (1998)
- /268/ K.-E. Piejko, H. Höcker; Makromol. Chem., Rapid Commun. 3 (1982) 243
- /269/ R. D. Allen, T. E. Long, J. E. McGrath; Polymer Bulletin 15 (1986) 127
- /270/ H. Gilman, A. H. Haubein; J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 1515
- /271/ H. Gilman, F. K. Cartledge; J. Organometal. Chem. 2 (1964) 447

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sandra Dagny Hofmann
Geburtsdatum: 30.06.1971
Geburtsort: Merseburg
Wohnort: Halle/S.
Familienstand: ledig

Schulbildung

9/1977 - 7/1987 Polytechnische Oberschule, Frankleben
9/1997 - 7/1989 Erweiterte Oberschule "Ernst Haeckel", Merseburg

Studium

9/1989 - 8/1994 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachrichtung Verfahrenscheme, Diplom „sehr gut“
10/1993 - 8/1994 Diplomarbeit auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie mit dem Thema „ Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von Methylmethacrylat-Block- und -Sternblockcopolymeren“

Promotion

seit 10/1994 Wissenschaftliche Mitarbeit am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Martin-Luther-Universität in Halle, Arbeit an einer Dissertation zu dem Thema „Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von Methylmethacrylat-Block- und Sternblock-copolymeren“

Berufliche Tätigkeit

seit 10/1994 Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie, Mitglied im Innovationskolleg „Neue Polymermaterialien...“

Halle, d. 30.06.1998

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Arbeit wurde an keiner weiteren Hochschule oder Universität zur Promotion eingereicht.

Halle/S., den 30.06.1998

.....