

Synthese von Modellpolymeren für molekular verstärkte Ionomerblends und Werkstoffeigenschaften

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Christoph Eggert

aus Ostfildern-Ruit

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach
Mitberichter: Prof. Dr. F. Gießelmann
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 2009

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart
2009

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Claus D. Eisenbach, mir dieses interessante Thema zur Bearbeitung überlassen zu haben. Darüber hinaus bin ich für die guten Forschungsmöglichkeiten und zahlreichen Anregungen und Diskussionen dankbar, insbesondere für die Möglichkeit, einen Forschungsaufenthalt in Zürich zu verbringen

Herrn Prof. Dr. F. Gießelmann sei für seine Mitberichtertätigkeit gedankt.

Herrn Prof. Dr. A. D. Schlüter sowie allen Mitarbeitern danke ich für die fachliche Beratung und freundliche Gastaufnahme am Materialdepartement der ETH Zürich.

Herrn Dr. Klaus Dirnberger sei für die organisatorische Hilfe sowie zahlreiche fachliche Diskussionen gedankt, insbesondere auch für die Korrektur des Manuskripts.

Danke auch an Frau Corinne Rost-Schmidt, Frau Siham Benbrinis und Frau Malina Burcea für die engagierte experimentelle Unterstützung hinsichtlich Synthese und Analytik.

Frau Tamara Bakashvili, Frau Katharina Kugele, Herrn Oliver Reichel, Herrn Johannes Steinhilber und Herrn Frederik Wurst sei für das freundschaftliche Arbeitsklima gedankt. Besonders meiner Labornachbarin Frau Sophie Besombes danke ich für die gemeinsame Forschungsarbeit und die darüber hinausgehende Freundschaft.

Allen Forschungspraktikanten und Forschungspraktikantinnen sei für ihre tatkräftige Hilfe bei meiner Forschungsarbeit gedankt.

Meinen Eltern Anne Didelot und Wolfgang Eggert sowie meinem Bruder Raphael Eggert danke ich für die geistige und moralische Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Meiner Freundin Katie Taniashvili danke ich für die Geduld und für das Verständnis während der Promotionszeit. Me shen mikvarxar!

Dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die Bewilligung eines Chemiefonds-Stipendiums für Doktoranden.

4	Charakterisierung der Polymere	59
4.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	59
4.1.1	GPC mit Triple-Detektion	60
4.1.1.1	Der Lichtstredetektor	61
4.1.2	Poly(para-phenylenamidopyridin) PPPAPy (g)	65
4.1.2.1	Interne Kalibrierung für PPPAPy (g)	68
4.1.3	Poly(para-biphenylsulfonsäurekresylester) PPBPSE (e1)	71
4.1.4	Poly(meta-phenylsulfonsäuremethoxyphenylester) PMPSE (f1)	73
4.1.4.1	Interne Kalibrierung für PMPSE (f1)	75
4.1.4.2	Diskussion zu meta-verknüpften Polyphenylenen	78
4.1.5	Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurephenylester) V-P(S-co-SSE) (h7)	80
4.1.6	Matrixpolymere Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure)	82
5	Synthese der Ionomerblends	85
5.1	Blendherstellung	85
5.2	Überlegungen zur Blendsynthese	90
6	Charakterisierung der Blends	93
6.1	DSC-Messungen	94
6.1.1	Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4VP) Blends	95
6.1.1.1	Blendserie B-PMPSH	95
6.1.1.2	Blend B-V-P(S-co-SSH)	100
6.1.1.3	Blendserie B-PPBPSH	101
6.1.1.4	Blends mit den Stern-/Plättchenmolekülen als Verstärkerkomponenten	105
6.1.2	Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) Blends	111
6.1.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung der DSC-Messungen	117
6.2	FTIR-Spektroskopie	117
6.2.1	Blends mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrix-polymer	118
6.2.2	Blends mit Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrix-polymer	126
7	Mechanische Eigenschaften der Blends	131
7.1	Blends B-PPPAPy	134
7.1.1	Vergleiche mit anderen basischen Blendkomponenten	137

7.1.2 Quervergleich zwischen Matrix P(S-co-SSH) und P(EA-co-4VP)	140
7.1.3 Mechanisches Verhalten der Ionomerblends als Perkulationsphänomen	143
7.1.3.1 Ermittlung der Perkulationsschwelle mit Hilfe der Perkulationsgleichung	146
7.2 Blends B-PPBPSH	151
7.2.1 Einfluss der Anbindung der Sulfonsäuregruppe am Verstärkerpolymer	153
7.3 Blends B-PMPSH	159
7.4 Blend B-V-P(S-co-SSH)	166
7.5 Blends B-TBSH, B-TPBSH, B-TBPBSH, B-TPySH, B-TPMSH	169
7.6 Diskussion	183
8 Experimenteller Teil	189
8.1 Reagenzien und Lösungsmittel	189
8.2 Methoden und Geräte	191
8.2.1 Gelpermeationschromatographie	191
8.2.2 NMR-Spektroskopie	192
8.2.3 IR-Spektroskopie	192
8.2.4 DSC-Untersuchungen	192
8.2.5 Spannungs-/Dehnungsmessungen	192
8.2.6 Schmelzpressen	193
8.3 Beschreibung der Versuche	194
8.3.1 Synthese des Matrixpolymers Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin)	194
8.3.2 Synthese des Matrixpolymers Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure	195
8.3.3 Synthese von Tris-(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) (kat1)	196
8.3.4 Synthese von $TiCl_3(SO_3CF_3)$	197
8.3.5 Synthese von 4-Dodecyltoluol (a3)	198
8.3.6 Synthese von 2,5-Dibrom-4-dodecyltoluol (a4)	200
8.3.7 Synthese von 2,5-Diboronsäure-4-dodecyltoluol (a5)	201
8.3.8 Synthese von 2,5-Bis(boronsäure-1,3-propandiyylester)-4- dodecyltoluol (A)	202
8.3.9 Synthese von 2,5-Dibrom-4-nitrotoluol (b2)	203
8.3.10 Synthese von 2,5-Dibrom-4-aminotoluol (b3)	204

8.3.11	Synthese von 2,5-Dibrom-4-phenyltoluol (b5)	205
8.3.12	Synthese von 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresylester (B)	207
8.3.13	Synthese von 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (C)	208
8.3.14	Synthese von N-(2,5-dibrombenzol)isonicotinamid (D)	210
8.3.15	Synthese der Polyphenylene (PPBPSE (e1), PMPSE (f1) und PPPAPy (g))	211
8.3.16	Synthese von Polyphenylensulfonsäuren PPBPSH (f3) und PMPSH (e3)	214
8.3.17	Synthese von Natrium-1,3,5-benzoltrisulfonat (i2)	216
8.3.18	Synthese von Natrium-1,3,5-triphenylbenzolsulfonat (j3)	217
8.3.19	Synthese von 1,3,5-Tribiphenylbenzol (k2)	218
8.3.20	Synthese von Natrium-1,3,5-tribiphenylbenzolsulfonat (k4)	219
8.3.21	Synthese von Tetraphenylmethansulfonsäure (l3)	221
8.3.22	Synthese von Styrolsulfonsäurephenylester (h4)	222
8.3.23	Synthese von Poly(styrol-co-styrol-p-sulfonsäurephenylester) (h7)	224
8.3.24	Synthese von Poly(styrol-co-styrol-p-natriumsulfonat) (h8)	225
8.3.25	Allgemeine Vorgehensweise zur Protonierung von Natriumsulfonaten mit Ionentauscher (Amberlyst-15)	226
8.3.26	Synthese der Polymer-Polymer-Blends	227
9	Zusammenfassung	229
10	Summary	237
11	Literatur	245

1 Einleitung

1.1 Faserverstärkte Verbundwerkstoffe

Bereits 4000 Jahre v. Chr. wurde im Reich der Babylonier Stroh als verstärkender Füller in Lehm eingearbeitet, der in der Sonne getrocknet und zu Ziegelsteinen geformt zum Häuserbau eingesetzt wurde. Dieses altbewährte Prinzip zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes durch Beimischung von Fasern hoher Elastizitätsmoduli, wird heutzutage in modernen Verbundwerkstoffen wie Glasfaser oder Carbonfaser verstärkte Kunststoffe eingesetzt [1,2]. Die eingesetzten Fasern weisen einen wesentlich höheren Elastizitätsmodul als die Kunststoffmatrix auf, in die sie eingebettet sind. Von außen auf das Verbundmaterial wirkende Kräfte werden von dem Matrixmaterial an die Fasern weitergeleitet, die dort aufgrund des höheren Elastizitätsmoduls aufgenommen werden können und das Verbundmaterial mechanisch verstärken. Der erzielte Verstärkungseffekt drückt sich durch die Erhöhung des Elastizitätsmoduls des Werkstoffes aus und ist direkt von dem Füllgrad und den Charakteristika des eingesetzten Fasermaterials abhängig. Beispielsweise werden Kurzglasfasern von ca. 0,5 mm Länge und ca. 1-100 μm Durchmesser mit 10-30 Gewichtsprozent in einer Polyamid-6 Matrix eingesetzt.

Neben dem Füllgrad stellen das Aspektverhältnis der eingesetzten Faser und eine möglichst gute Haftung zwischen Matrixmaterial und Faser wichtige Parameter für den Verstärkungseffekt dar. Das Aspektverhältnis ist definiert als Verhältnis der Länge zum Durchmesser der Faser. Modellbetrachtungen haben gezeigt, dass durch die Erhöhung des Aspektverhältnisses der Faser bei gleichzeitiger Verringerung des Faserdurchmessers der Elastizitätsmodul des Verbundmaterials um bis zu zwei Größenordnungen gesteigert werden kann [3], was die Bedeutung des Aspektverhältnisses für den Verstärkungseffekt verdeutlicht.

Die für den Verstärkungseffekt essentiell wichtige, an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrixmaterial stattfindende, Kraftübertragung, ist durch die unterschiedliche Natur der beiden Komponenten und den dadurch auftretenden Adhäsionsproblemen ein kritischer Punkt. Trotz der Verwendung von Haftvermittlern wird der theoretisch mögliche Verstärkungseffekt

fekt selten erreicht, da sich Matrix und Faser voneinander lösen und die Kraft nicht optimal an die Faser weitergeleitet werden kann. Durch Beanspruchung des Werkstoffes senkrecht zur Faserrichtung kann es zu Rissbildungen und Brüchen kommen. Des Weiteren treten bei thermischer Belastung, aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Komponenten, innere Spannungen auf, die ebenfalls zur Ablösung des Matrixmaterials von der Faser führen können. In der Praxis stellt die innere Oberfläche zwischen Faser- und Matrixmaterial aufgrund von Ablösungserscheinungen den Ausgangspunkt von Haarrissen dar, die dazu führen, dass die erzielten Verstärkungsfaktoren niedriger ausfallen als theoretisch möglich.

Durch die anisotrope Form der Fasern müssen grundsätzlich zwei Fälle der mechanischen Belastung unterschieden werden. Bei Beanspruchung des Materials in Faserrichtung werden die Fasern als parallel geschaltet betrachtet (Voigtmodell). Dabei können die Fasern die mechanische Belastung aufnehmen wobei ihr hoher E-Modul zur Geltung kommt. Bei Belastung quer zur Faserrichtung ist eine Serienschaltung der Fasern realisiert (Reussmodell). Dabei kann der hohe E-Modul der Faser keinen großen Beitrag zur Stabilisierung des Materials leisten, stattdessen wird die Haftung zwischen Matrix und Faser zur Modul bestimmenden Größe.

1.2 Halpin-Tsai-Gleichung

Zur Abschätzung der E-Moduli von faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit isotroper und anisotroper Faserorientierung wurde die semiempirische Halpin-Tsai-Gleichung entwickelt [4,5].

$$E_{isotrop} = \frac{3}{8} \cdot E_L + \frac{5}{8} \cdot E_T \quad (1.1)$$

Mit Gleichung (1.1) kann der resultierende E-Modul bei einer isotropen Faserverteilung aus den jeweiligen Anteilen des longitudinalen Moduls E_L und des transversalen Moduls E_T berechnet werden. Die Moduli E_L und E_T lassen sich wiederum bei bekannten E-Moduli der Matrix (E_M) und der Faser (E_F) sowie dem Aspektverhältnis (l/d) (l = Länge der Faser; d = Durchmesser der Faser) und dem Volumenanteil (v_F) im Werkstoff berechnen.

$$E_L = E_M \cdot \frac{1 + \left(2\frac{l}{d}\right)n_L \cdot \nu_F}{1 - n_L \cdot \nu_F} \quad (1.2)$$

$$n_L = \frac{\left(\frac{E_F}{E_M}\right) - 1}{\left(\frac{E_F}{E_M}\right) + 2\frac{l}{d}} \quad (1.3)$$

und

$$E_T = E_M \cdot \frac{1 + 2n_T \cdot \nu_F}{1 - n_T \cdot \nu_F} \quad (1.4)$$

$$n_T = \frac{\left(\frac{E_F}{E_M}\right) - 1}{\left(\frac{E_F}{E_M}\right) + 2} \quad (1.5)$$

Aus den Gleichungen 1.1 - 1.5 geht hervor, dass eine Erhöhung des Aspektverhältnisses (l/d) eine Steigerung des E-Moduls des Verbundmaterials zur Folge hat. Jedoch werden die mittels der Halpin-Tsai-Gleichung ermittelten E-Moduli, die in der Praxis aufgrund der bereits erwähnten Adhäsionsprobleme zwischen Faser- und Matrixmaterial, selten erreicht und stellen meistens theoretische Maximalwerte dar.

1.3 Übergang zur molekularen Verstärkung

Auf der Suche nach Lösungen zur Überwindung der limitierenden Probleme der Faserverstärkung führt die Erkenntnis, dass mit hohen Aspektverhältnissen große Verstärkungseffekte erzielt werden können, zu der Überlegung die makroskopischen Fasern als Füller, deren Aspektverhältnisse nur begrenzt erhöht werden können, durch kettensteife Polymere zu ersetzen. Auf molekularer Ebene sind ohne Schwierigkeiten hohe Aspektverhältnisse erreich-

bar, da Polymermoleküle einen sehr kleinen Durchmesser besitzen und relativ dazu eine große Länge einfach zu realisieren ist. Demnach stellen kettensteife Polymere optimale Dimensionen im Hinblick auf große Aspektverhältnisse dar und versprechen theoretisch einen hohen potentiellen Verstärkungseffekt.

Auch für die molekulare Verstärkung kann zunächst der durch die Halpin-Tsai-Gleichung gezeigte Zusammenhang zwischen E-Modul und dem Aspektverhältnis herangezogen werden [5]. In diesem Fall ist das Aspektverhältnis definiert als das Verhältnis des Moleküldurchmessers d und der Konturlänge L_K des Polymers. Dies gilt jedoch nur für kettensteife stäbchenförmige Polymerketten. Ab wann ein Polymer kettensteif und als Stäbchen beschrieben werden kann, ist abhängig von seiner Persistenzlänge l_p . Dabei ist die Persistenzlänge ein Maß für die Steifigkeit eines Makromoleküls. Schreitet man entlang einer Polymerkette von Punkt P_1 zu Punkt P_2 so wird bei einer Krümmung der Polymerkette auch der Schnittwinkel der beiden Tangenten, die in Punkt P_1 und P_2 anliegen, größer. Nach Porod [6] wird die Persistenzlänge dann erreicht, wenn der mittlere Richtungskosinus ($\cos \alpha$) auf den Bruchteil $1/e$ abgesunken ist, wie in Abbildung 1.1 verdeutlicht ist.

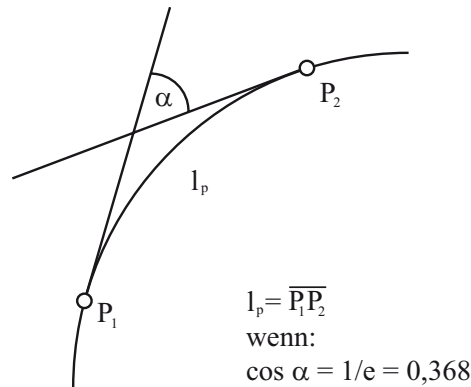


Abbildung 1.1 Schematische Darstellung der Ermittlung der Persistenzlänge einer Polymerkette nach Porod

Für die Berechnung des Aspektverhältnisses von kettensteifen Polymeren mit einer Konturlänge L_K unterhalb der Persistenzlänge kann das Aspektverhältnis als Quotient aus L_K/d beschrieben werden. Bei Überschreitung der Persistenzlänge verlieren die Polymerketten mehr und mehr ihre Stäbchengestalt und sind eher als semiflexible bzw. wurmartige Ketten zu beschreiben [7].

1.4 Mischungen aus stäbchen- und knäueförmigen Polymeren

Die statt der makroskopischen Faserfüllstoffe eingebrachten kettensteifen Verstärkerpolymere liegen im Idealfall der molekularen Verstärkung in einer homogenen Mischphase mit dem Matrixmaterial vor. Dadurch fallen die prinzipiellen Probleme der Faserverstärkung wie Haftungs- und Spannungsprobleme durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten weg. Stattdessen treten andere Schwierigkeiten zu Tage, die es zu überwinden gilt. Zur Erlangung des größtmöglichen Verstärkungseffekts ist das Vorliegen einer molekular dispersen Mischung des kettensteifen Verstärkers und des Matrixpolymers notwendig, da im Falle von aggregierten mikrophasenseparierten Verstärkerpolymeren das für den Verstärkungseffekt wichtige effektive Aspektverhältnis kleiner wird (Abbildung 1.2).

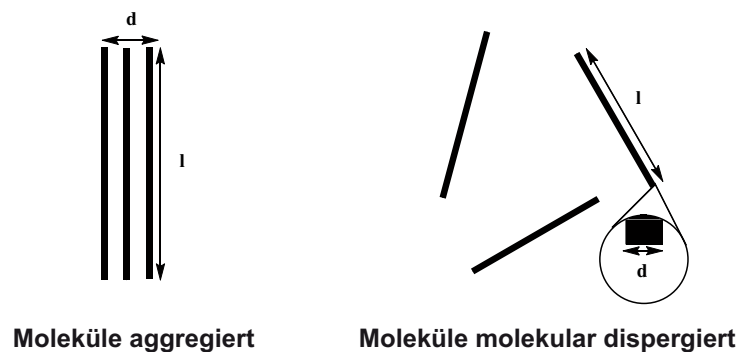


Abbildung 1.2 Schematische Darstellung der bei der molekularen Verstärkung relevanten Dimensionen aggregierter bzw. molekular dispergierter Moleküle.

Jedoch sind das knäueförmige Matrixpolymer und das stäbchenförmige Verstärkerpolymer von derartig unterschiedlicher Konstitution, dass sie im Allgemeinen nicht mischbar sind. Da in der Umgebung der stäbchenförmigen Verstärkermoleküle die Konformationsmöglichkeiten des knäueförmigen Matrixpolymers eingeschränkt sind, wird eine Phasenseparation aus entropischen Gründen gegenüber der Mischphase vorgezogen. Theoretisch wurde dieser Sachverhalt bereits von Flory [8] beschrieben. Insofern sind die ersten in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Verstärkung von Thermoplasten z.B. mit kettensteifen Polyamiden [9,10] oder mit Poly(p-phenylen-benzobisthiazol) [11,12] nicht als molekular verstärkte Polymere im engeren Sinn zu bezeichnen. Da dort fibrilläre Strukturen vorlagen und nicht dispergierte Einzelmoleküle, steht nicht das optimale Aspektverhältnis der einzelnen Stäbchen

für den Verstärkungseffekt zur Verfügung und dementsprechend fällt der Verstärkungseffekt verhältnismäßig gering aus.

Um stabile molekular dispergierte Systeme aus stäbchen- und knäueiförmigen Polymeren zu realisieren, muss die nötige negative freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} generiert werden. ΔG_{mix} setzt sich aus einem entropischen und einem enthalpischen Term zusammen (Gibbs-Helmholtz-Gleichung (1.6)).

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}} \quad (1.6)$$

Der entropische Term $T\Delta S_{\text{mix}}$ muss durch einen entsprechend negativen ΔH_{mix} Term kompensiert werden. Bei Mischungen aus zwei Polymeren kann nach der klassischen Flory-Huggins-Gleichung (1.7) der sogenannte Wechselwirkungsparameter χ_{12} als Maß für die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} angesehen werden.

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \cdot \left(\frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \right) \quad (1.7)$$

mit:

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur

$\phi_{1/2}$ = Volumenbruch von Polymer 1 bzw. 2

$P_{1/2}$ = Polymerisationsgrad von Polymer 1 bzw. 2

χ_{12} = Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Basierend auf dem Modell von Flory [8], bei dem keine Wechselwirkungen zwischen den beiden Blendkomponenten berücksichtigt werden, entwickelte Noolandi [13] ein erweitertes Modell, bei dem den Wechselwirkungen mit Hilfe des Flory-Huggins-Parameters χ_{12} Rechnung getragen wird. Noolandi konnte zeigen, dass bei starken Wechselwirkungen zwischen den stäbchen- und knäueiförmigen Blendkomponenten, also stark negativen χ_{12} , das Auftreten einer molekular dispersen Mischphase zu beobachten ist. Dabei wurde vorhergesagt, dass bei zunehmendem Aspektverhältnis der stäbchenförmigen Komponente ein Übergang von der isotropen zur nematischen Mischphase zu erwarten ist.

Zur Einführung der zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den inkompatiblen Blendkomponenten sind einige Ansätze in der Literatur zu finden. Anfangs wurde versucht die kettensteife Komponente durch Anbindung von flexiblen Polymerblöcken als Block- [14] bzw. Pfropfpolymere [15] der knäuelartigen Komponente chemisch „ähnlich“ werden zu lassen. Die dadurch erzielte partielle Mischbarkeit konnte deutlich verbessert werden durch die Einführung starker Wechselwirkungen wie Charge-Transfer-Wechselwirkungen [16,17], Wasserstoffbrückenbindung [18,19], Dipol-Dipol [20], Ion-Dipol [21,22], sowie Ion-Ion-Wechselwirkungen [16,23-27], die zunächst erfolgreich zur Mischung zweier unterschiedlicher Knäuelpolymere eingesetzt wurden.

Hofmann setzte diese Strategie zum ersten Mal erfolgreich zur Mischung von stäbchen- und knäuelartigen Polymeren ein [13,28-33]. Dabei konnten thermodynamisch stabile molekular disperse Mischungen sowohl aus Kaliumcarboxylat-funktionalisierten Polyacetylenen mit Polyamid bzw. Polyethylenoxid (Ion-Dipol-Wechselwirkungen) als auch mit Kalium[poly(styrol-co-vinylbenzoat)] bzw. Kalium[poly(styrol-co-methacrylat)] (Anion-Anion-Wechselwirkungen über Ionencluster) hergestellt werden. Die Strategie mit Hilfe von Säure-Base-Reaktionen die Anion-Kation-Wechselwirkungen bei der Blendherstellung in-situ zu generieren, gelang mit basisch substituierten Polyacetylenen und saurem Poly(styrol-co-vinylbenzoat) bzw. Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrixpolymer.

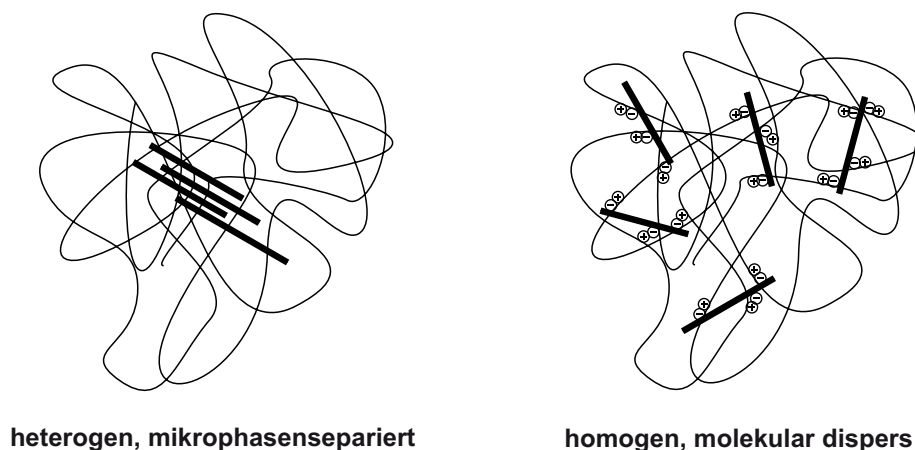


Abbildung 1.3 Schematische Darstellung einer mikrophasenseparierten (links) bzw. durch Anion-Kation-Wechselwirkungen (Säure-Base-Reaktion) erzielte molekular disperse Stäbchen-Knäuel-Mischung (rechts)

Auf diese praktische Weise realisierten zunächst Lehmann [34] später Datko [35,36], Bayer [7] und Winter [37] mit sulfonierten Poly(para-phenylenen) als stäbchenförmige Blendkomponente und Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) bzw. Poly(styrol-co-4-vinylpyridin) als Matrix molekular disperse Ionomerblends. Die als stäbchenförmige Blendkomponenten eingesetzten Poly(para-phenylene) erwiesen sich als besonders gut geeignete Modellverbindungen, da sie bei ihrer Synthese vielseitige Substitutions- und Funktionalisierungsmöglichkeiten zur Verfügung stellen [34-53]. Der hinsichtlich der Funktionalitäten umgekehrte Ansatz mit basischen Verstärkerkomponenten Poly(arylen/pyridylen-ethinylen) oder Poly(arylen/pyridylen) und einer sauren Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) Matrix führte ebenfalls zu molekular dispersen Blends [54].

Das Bestehen einer Mischphase kann durch mehrere analytische Methoden verifiziert werden. Mittels IR-Spektroskopie wurde der Protonentransfer von der sauren Blendkomponente auf die basische Komponente nachgewiesen, was indirekt ein Nachweis für das Vorliegen einer molekular dispersen Mischphase ist, da aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung sich Gegenionen nicht beliebig voneinander entfernen können. Durch Differentielle Wärmeflusskalorimetrie (DSC) bzw. Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) wurde die Glasübergangstemperatur der Blends im Vergleich zum Matrixpolymer untersucht und die homogene Blendbildung bestätigt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (EM bzw. ESI-EM) zeigten ebenfalls eine homogene Mischung der Blendkomponenten.

1.5 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Blends vom Verstärker

Nachdem die Grundlage geschaffen war thermodynamisch stabile homogene Blends aus knäuel- und stäbchenförmigen Polymeren mit Hilfe von Säure-Base-Wechselwirkungen herzustellen, konnten Arbeiten durchgeführt werden, die Erkenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge zwischen der Struktur der Füllerpolymere und den erzielten Verstärkungseffekten lieferten. Dabei wurde zunächst davon ausgegangen, dass der klassischen Faserverstärkung ähnliche Gesetzmäßigkeiten für die molekulare Verstärkung gelten. Die von Datko [36], Bayer [7] und Winter [37,54] realisierten und untersuchten Blendsysteme sollen im Folgenden kurz beschrieben und die grundlegenden Ergebnisse vorgestellt wer-

den.

1.5.1 Einfluss des Polymerisationsgrades

Eine der grundlegenden Fragestellungen, die es für Datko [36] zu klären galt, war der Einfluss des Polymerisationsgrades, also der Einfluss der Konturlänge L_K bzw. des Aspektverhältnisses des als Verstärker eingesetzten Polymers auf den erzielten Verstärkungseffekt. Datko setzte zu diesem Zweck als stäbchenförmige Blendkomponente alkylsubstituierte Poly(para-phenylsulfonsäuren) mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden ein. Als Matrixpolymer diente ein Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) Copolymer mit 8 mol% 4-Vinylpyridin Anteil wie in Abbildung 1.4 dargestellt.

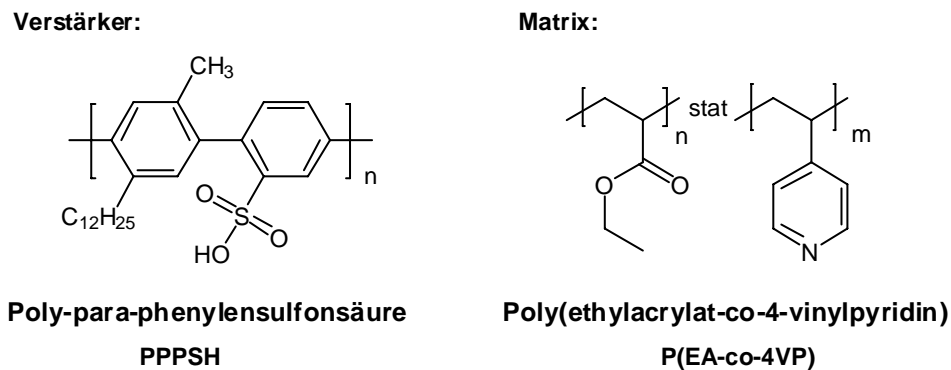


Abbildung 1.4 Von Datko [36] als Verstärker eingesetzte Poly(para-phenylsulfonsäure) (PPPSH) mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad ($n = 7$ bis 68) und das verwendete Matrixpolymer Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) (P(EA-co-4VP)) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin.

Datko untersuchte in seiner Arbeit den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad des stäbchenförmigen Poly(para-phenylen) Verstärkers und den mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden Zug-Dehnungs-Messungen der Ionomerblends herangezogen. In Abbildung 1.5 ist beispielhaft die Zug-Dehnungs-Kurve eines Ionomerblends mit 24,8 Gew% PPPSH-Verstärkergehalt mit einem Polymerisationsgrad $P_n = 52$ im Vergleich zum reinen unverstärkten Matrixpolymer P(EA-co-4VP) abgebildet. Die 24,8 Gew% Verstärkeranteil ergeben sich aus der Äquimolarität zwischen Säure- und Base-Gruppen der beiden Blendkomponenten.

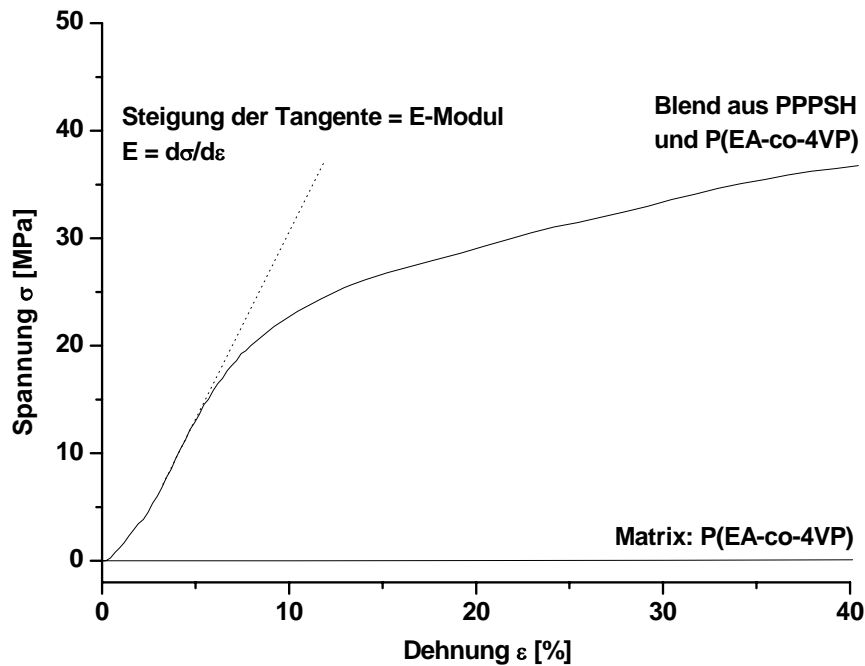


Abbildung 1.5 Zug-Dehnungs-Kurven des Matrixpolymers P(EA-co-4VP) und eines Ionomerblends mit 24,8 Gew% PPPSH ($P_n = 52$) [36]

Durch Anlegen einer Tangente im linearen Anfangsbereich der Zug-Dehnungs-Kurve lässt sich der E-Modul bestimmen. Im Vergleich zum reinen Matrixpolymer (0,3 MPa) ist eine deutliche E-Modul Steigerung zu beobachten. Die ermittelten E-Moduli der von Datko untersuchten Blendserie mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad der Verstärkerkomponente ist in Abbildung 1.6 abgebildet. Mit steigendem Polymerisationsgrad des eingesetzten PPPSH Verstärkers steigt bis zu einem Polymerisationsgrad von $P_n = 30$ der E-Modul der Blends an. Durch das Anwachsen des Polymerisationsgrades wächst die Konturlänge L_K des stäbchenförmigen Verstärkerpolymers und damit verbunden auch sein Aspektverhältnis (L_K/d). In diesem Bereich lässt sich der Verlauf des E-Moduls phänomenologisch mit der Halpin-Tsai-Gleichung (1.1) für makroskopisch verstärkte Verbundwerkstoffe in Einklang bringen, jedoch wird der Kurvenverlauf nur qualitativ richtig beschrieben, da die Werte nach Halpin-Tsai um ca. den Faktor 100 zu niedrig ausfallen.

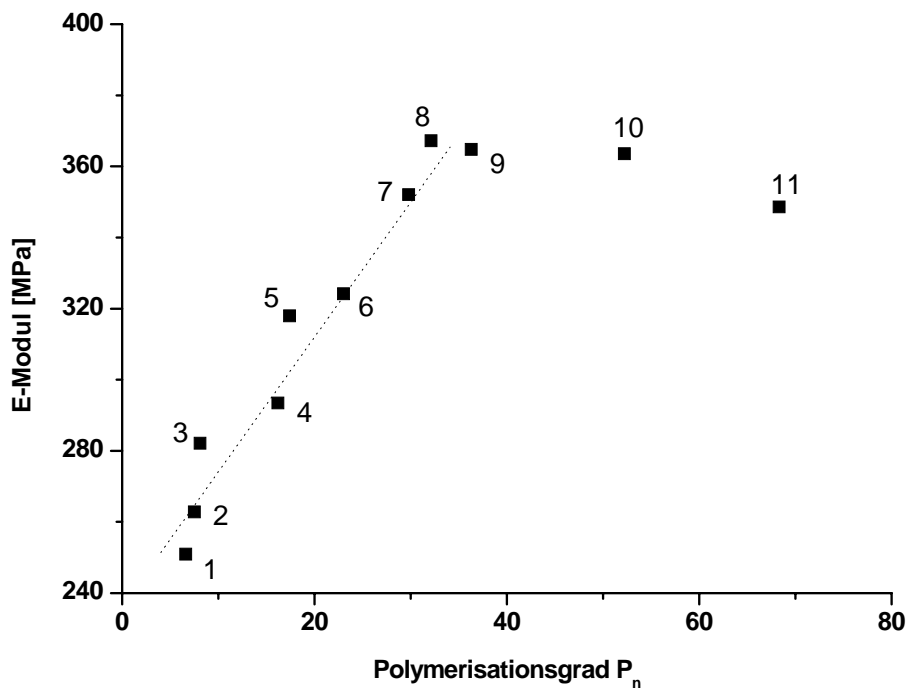


Abbildung 1.6 Aus Zug-Dehnungs-Kurven ermittelte E-Moduli der Blends 1-11¹ in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers PPPSH [36]

Ab einem Polymerisationsgrad von ca. 30 und darüber hinaus wird für die E-Moduli ein Plateau beobachtet. Trotz weiter ansteigendem Polymerisationsgrad des stäbchenförmigen Verstärkers wird keine weitere Modulsteigerung erzielt. Datko interpretierte dies mit dem Überschreiten der Persistenzlänge (vgl. Kapitel 1.3) und dass damit verbunden die kettensteifen Poly(para-phenylene) nunmehr als wurmartige Ketten beschrieben werden müssen und damit ihren Stäbchencharakter verlieren und das Aspektverhältnis nicht weiter wächst.

Bayer [7,55] stellte aufgrund dieser Ergebnisse Überlegungen an, wie dieser Kurvenverlauf theoretisch zu beschreiben ist. Mit Hilfe von bereits bekannten Modellrechnungen zur Beschreibung wurmartiger Moleküle [56,57] konnte Bayer durch Einführung des „fuzzy cylinder“ Modells den Verlauf der E-Moduli in Abhängigkeit des Verstärkerpolymerisationsgrades qualitativ wiedergeben. Dabei werden nicht die eigentlichen Moleküldimensionen wie die Konturlänge L_K und der Polymerkettendurchmesser d_p

1. Probennummerierung entspricht nicht der Nummerierung aus der zitierten original Literatur [36] und dient nur der Probenunterscheidung für nachfolgende Ausführungen.

zur Berechnung des Aspektverhältnisses eingesetzt, sondern die Dimensionen, die das Molekül über die zeitlich gemittelten Konformationen einnimmt [58]. Über das Zeitliche Mittel gesehen bildet eine wurmartige Kette einen diffusen Zylinder („fuzzy cylinder“) (vgl. Abbildung 1.7) dessen Abmessungen Bayer berechnete und daraus das effektiv wirksame Aspektverhältnis der Verstärkerpolymere ableitete.

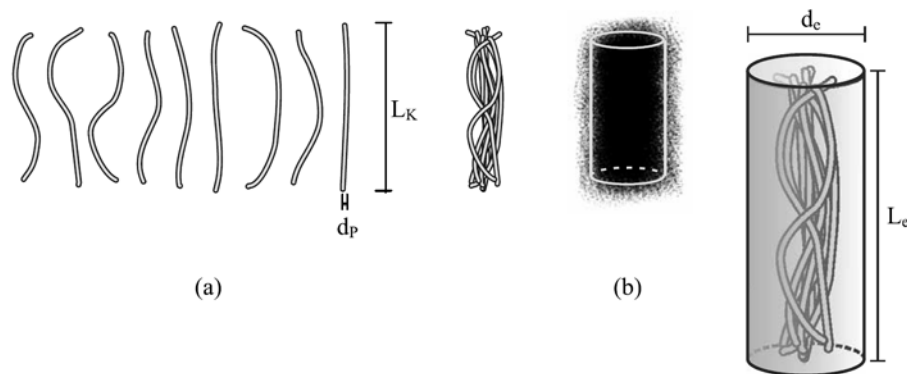


Abbildung 1.7 Schematische Entwicklung des „fuzzy cylinder“ Modells: (a) unterschiedliche Konformation einer wurmartigen Kette mit der Konturlänge L_K und dem Durchmesser d_p . (b) Visualisierung des diffusen Zylinders mit den Abmessungen L_e und d_e als Ergebnis aus räumlicher Überlappung unterschiedlicher Konformationen der Kette.

Zwar hat das Polyphenylenrückgrat einen Durchmesser von 0,4 nm, jedoch muss die als Löslichkeitsvermittler wirkende C_{12} -Alkylseitenkette mit berücksichtigt werden. Zudem kommt es aufgrund der hohen Ladungsdichte entlang des Poly-para-phenylens zu Gegenionen Kondensation, so dass Teile der protonierten Matrix immobilisiert werden und ebenfalls zum Verstärker dazu gerechnet werden müssen und den effektiven Durchmesser erhöhen. Bayer berechnete die Abmessungen des „fuzzy cylinder“ d_e und L_e für die von Datko eingesetzten Poly(para-phenylene) PPSH mit der Annahme eines mittleren Moleküldurchmessers von $d_p = 3,4$ nm; wobei L_e gegeben ist durch den Fadenendabstand einer wurmartigen Kette nach Kratky-Porod [6]. Die aus diesen Berechnungen hervorgehenden effektiven Aspektverhältnisse (L_e/d_e) des „fuzzy cylinder“ ergaben, dass bei Überschreiten der Persistenzlänge das Aspektverhältnis mit zunehmendem Polymerisationsgrad nicht weiter ansteigt sondern konstant bleibt bzw. sogar wieder kleiner wird (vgl. Abbildung 1.8).

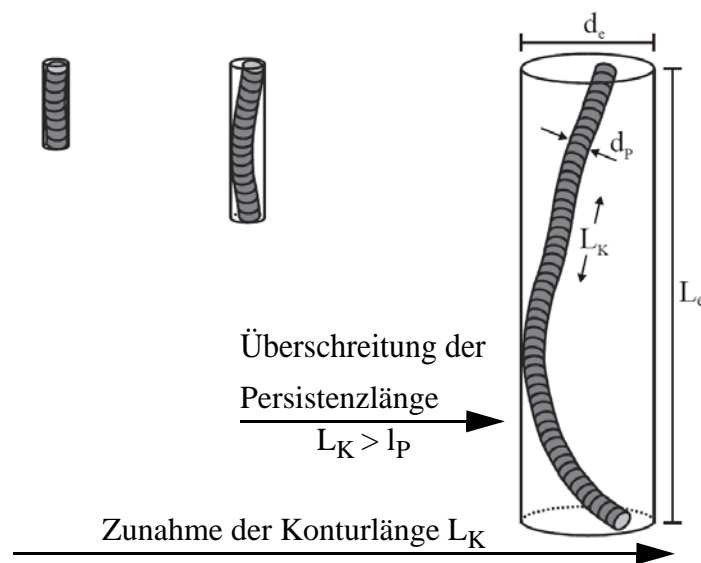


Abbildung 1.8 Darstellung der Änderung des „fuzzy cylinder“ mit zunehmender Kettenlänge. Links: die Zylinderdimensionen entsprechen nahezu den Moleküldimensionen L_K und d_p (stäbchenartiges Verhalten). Mitte: mit zunehmender Konturlänge L_K wächst ebenfalls die Länge L_e des diffusen Zylinders immer noch stärker als der Durchmesser d_e ; das Aspektverhältnis nimmt zu. Rechts: nach Überschreiten der Persistenzlänge nimmt der Durchmesser d_e des diffusen Zylinders überproportional gegenüber der Länge L_e zu; das Aspektverhältnis wird durch das wurmartige Verhalten der Kette kleiner.

Bei niedrigen Polymerisationsgraden entspricht der diffuse Zylinder annähernd den Moleküldimensionen so dass zur Berechnung des Aspektverhältnisses $d_e = d_p$ und $L_e = L_K$ angenommen werden kann, wobei $L_K = P_n * l_{WHE}$ (P_n = Polymerisationsgrad; l_{WHE} = Länge einer Wiederholungseinheit) gilt. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad unterscheiden sich die dynamischen Dimensionen von den statischen Größen des kettensteifen Polymers immer mehr, jedoch wächst die Länge des diffusen Zylinders L_e immer noch stärker als der Durchmesser d_e und damit verbunden auch das Aspektverhältnis. Erst nachdem die Konturlänge L_K die Persistenzlänge l_p überschritten hat, nimmt der Durchmesser des Zylinders d_e durch das jetzt knäuelartige/wurmartige Verhalten der Polymerkette überproportional im Verhältnis zur Länge des Zylinders L_e zu. In Folge dessen wird auch das Aspektverhältnis des diffusen Zylinders kleiner. In Abbildung 1.9 sind die von Datko experimentell ermittelten E-Moduli (vgl. Abbildung 1.6) gegen die von Bayer auf dem „fuzzy cylinder“ Modell basierenden Aspektverhältnisse aufgetragen.

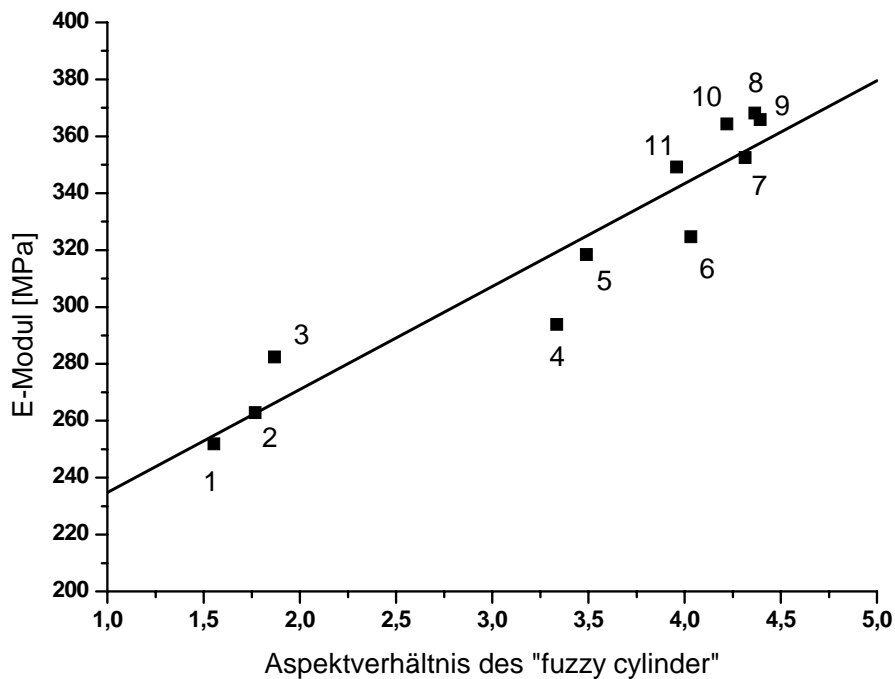


Abbildung 1.9 Von Datko [36] experimentell ermittelte E-Moduli der PPSH Blends 1-11¹ in Abhängigkeit der von Bayer berechneten „fuzzy cylinder“ Aspektverhältnisse [55] sowie der mit Hilfe der Halpin-Tsai-Gleichung (1.1) theoretisch berechnete Verlauf der E-Moduli (durchgezogene Linie) mit den Annahmen für den Durchmesser der Verstärkerpolymerkette ($d_p = 3,4 \text{ nm}$), der Persistenzlänge ($l_p = 25 \text{ nm}$), dem Matrix E-Modul ($E_M = 0,3 \text{ MPa}$) und dem E-Modul des Verstärkers ($E_V = 360 \text{ GPa}$) sowie dem Volumen- bzw. Gewichtsbruch des Verstärkers ($v_F = 0,25$).

Aus Abbildung 1.9 wird ersichtlich, dass phänomenologisch der Verlauf der E-Moduli mit Hilfe der Halpin-Tsai-Gleichung, unter der Benutzung des „fuzzy cylinder“ Modells zur Berechnung der effektiven Aspektverhältnisse, beschrieben werden kann. Die ermittelten E-Moduli folgen den theoretisch berechneten Werten, bei deren Berechnung jedoch ein Skalierungsfaktor eingefügt wurde, um die absolute Größe der theoretischen Werte den experimentell ermittelten Werten anzugleichen. Demzufolge erscheint die Anwendung der Halpin-Tsai-Gleichung auf ein molekularverstärktes System zunächst sinnvoll, da der Verlauf der E-Moduli mit den effektiven Aspektverhältnissen des „fuzzy cylinder“ korreliert werden kann. Jedoch vermag dieser Ansatz nicht die absoluten Werte der erzielten E-Moduli wie-

1. Probennummerierung entspricht der gleichen Zuordnung wie in Abbildung 1.6

derzugeben, die zwei Zehnerpotenzen oberhalb der nach Halpin-Tsai vorhergesagten Werte liegen. Im Falle des hier besprochenen Systems hat der Polymerfüller nicht nur mit seiner Struktur als starres Stäbchen bzw. diffuser Zylinder einen Einfluss auf den E-Modul, sondern auch seine Eigenschaft als multifunktionaler Vernetzer im Ionomernetzwerk ist mit in Betracht zu ziehen. Dieser Tatsache wird mit dem aus der makroskopischen Faserverstärkung herrührenden Halpin-Tsai Ansatz nicht Rechnung getragen.

Zudem wird bei dem Halpin-Tsai Ansatz der Volumenbruch des Füllers zur Berechnung des E-Moduls eingesetzt, jedoch ist bei der molekularen Verstärkung vielmehr die Zahlendichte des eingesetzten Füllerpolymer ausschlaggebend [7].

1.5.2 Einfluss des Füllgrades auf den Verstärkungseffekt

Datko untersuchte neben dem Einfluss unterschiedlicher Polymerisationsgrade des Füllers auf den Verstärkungseffekt auch den Aspekt, wie sich die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends veränderten mit unterschiedlichem Verstärkeranteil bei konstantem Polymerisationsgrad P_n des Verstärkers [36]. Dazu wurden Blends mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen eines PPPSH Verstärkers ($P_n = 17,4$) hergestellt und charakterisiert. In Abbildung 1.10 sind die experimentell ermittelten und die theoretisch mittels der Halpin-Tsai-Gleichung berechneten E-Moduli gegenüber dem Gewichtsanteil des Verstärkers aufgetragen

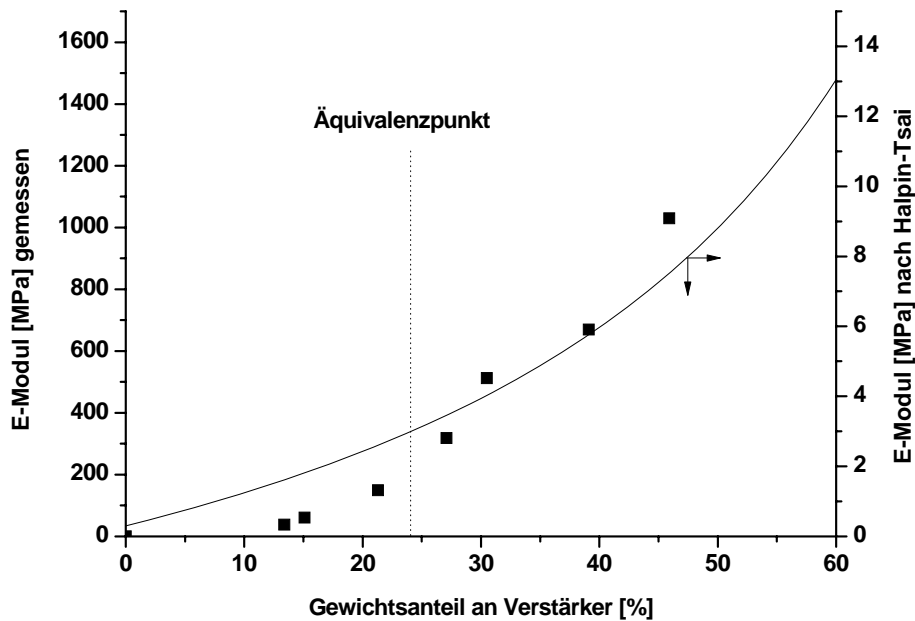


Abbildung 1.10 E-Moduli von Ionomerblends aus PPPSH ($P_n = 17,4$) und P(EA-co-4VP) mit unterschiedlichem Gewichtsanteil an PPPSH [36]; E-Modul wie nach Halpin-Tsai (1.1) berechnet (durchgezogene Line); gestrichelte Linie markiert den Äquivalenzpunkt zwischen Säure- und Base-Gruppen der Blendkomponenten.

Erwartungsgemäß ergibt sich bei zunehmendem Verstärkergehalt auch eine Zunahme des Verstärkungseffekts. Dieser Zusammenhang besteht ebenfalls nach Halpin-Tsai. Unter der Annahme, dass die Dichten der beiden Blendkomponenten sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden, kann der Volumenbruch v_F näherungsweise durch den Gewichtsbruch w_F ersetzt werden und in Gleichung (1.1)-(1.5) zur Berechnung der E-Moduli eingesetzt werden [7]. Jedoch liegen auch hier die experimentell ermittelten Werte ca. zwei Zehnerpotenzen oberhalb der theoretisch berechneten Werte. Zudem korrelieren die experimentell ermittelten Werte nicht über den gesamten Bereich in gleicher Weise mit den theoretisch berechneten Werten. Dabei ist zu beachten, dass unterhalb 24,8 Gew% Verstärkeranteil weniger Sulfonsäuregruppen als 4-Vinylpyridingruppen in der Matrix vorliegen, so dass die Sulfonsäuregruppen vollständig deprotoniert vorliegen und die maximale Wechselwirkung und Anbindung pro Verstärkermolekül zwischen den Blendkomponenten gegeben ist. oberhalb der 24,8 Gew% liegen die Sulfonsäuregruppen im Überschuss vor und können nur teilweise von den basischen 4-Vinylpyridingruppen der Matrix deprotoniert werden, so dass mit stei-

gendem Verstärkeranteil die Wechselwirkungen und damit die Anbindung pro Verstärkermolekül sinkt.

Neben dem Verstärkungseffekt durch die stäbchenförmigen Moleküle ist ein zusätzlicher Effekt durch die ionische Anbindung zu erwarten, der mit dem Verstärkeranteil variiert. Untersuchungen von Datko [36] haben ergeben, dass die mechanischen Eigenschaften der Blends annähernd linear mit der Anzahl an Wechselwirkungen pro Verstärkermolekül korrelieren. Mit abnehmender Sulfonsäuregruppendichte pro Verstärkermolekül nimmt auch der Verstärkungseffekt ab.

1.5.3 Einfluss der Anbindung der ionogenen Gruppen

Auf der von Datko gewonnen Erkenntnis, dass der Verstärkungseffekt zum einen auf der starren Stäbchenform des eingesetzten Verstärkers und zum anderen auf dem Ionomernetzwerk beruht, fußt die Frage inwiefern die Anbindung der Ionogenen Gruppe an das Verstärkerpolymer das Ionomernetzwerk beeinflusst und welche Auswirkungen auf den Verstärkungseffekt zu beobachten sind, wenn die Anbindung der Ionogenen Gruppe strukturell variiert wird. Als ersten Schritt auf dem Weg zur Klärung dieser Frage modifizierte Winter [37] die bereits als Modellverbindung bewährten Poly(para-phenylensulfonsäuren) PPPSH dahingehend, dass zwischen dem starren Poly-para-phenylenrückgrat und der für die Anbindung an die Matrix verantwortliche Sulfonsäuregruppe eine flexible C₄-Alkylkette eingesetzt wurde. In Abbildung 1.11 ist das modifizierte Blendsystem dargestellt.

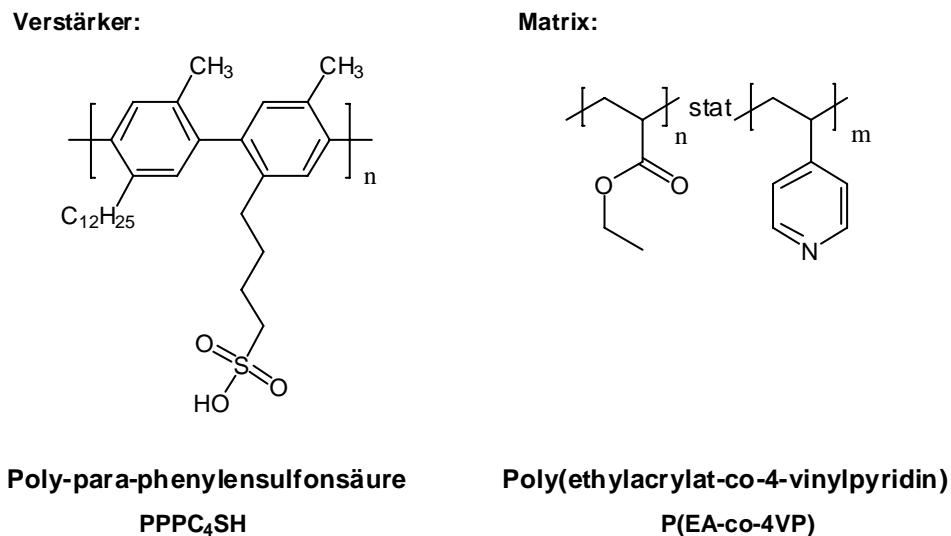


Abbildung 1.11 Von Winter [37] als Verstärker eingesetzte Poly(para-phenylsulfonsäure) (PPPC₄SH) mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad ($n = 11$ bis 13) und das verwendete Matrixpolymer Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) (P(EA-co-4VP)) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin.

Durch den Spacer zwischen der Sulfonsäuregruppe und dem starren Poly-para-phenylrückgrat wird im Vergleich zum Datko'schen Verstärkermolekül zum einen die Zugänglichkeit der Sulfonsäuregruppe für die 4-Vinylpyridingruppe der Matrix durch die Entfernung der Sulfonsäuregruppe von dem sterisch anspruchsvollen Polyphenylengerüst erhöht und gleichzeitig die Mobilität der Sulfonsäuregruppe durch die flexible Alkylkette gesteigert. Dadurch wird zu einem gewissen Grad die Gegenionencondensation verringert und damit verbunden der Anteil des Verstärkungseffekts, der auf dem sich bildenden Ionomer Netzwerk beruht, variiert. Des Weiteren ist die Kraftübertragung von der Matrix auf das Verstärkermolekül nunmehr nur über die flexible C₄-Alkylkette möglich. Dabei bleibt beim PPC₄SH Verstärker in Bezug auf das Datko'sche Verstärkermolekül PPSH das kettenteife Polyphenylengrundgerüst unverändert, so dass bei gleichem Polymerisationsgrad der beiden Verstärker ein Vergleich möglich ist und der Einfluss der Anbindung der Sulfonsäuregruppe auf den Verstärkungseffekt ersichtlich wird. In Abbildung 1.12 sind die von Datko [36] und Winter [37] experimentell ermittelten E-Moduli in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades des Verstärkermoleküls im Vergleich dargestellt.

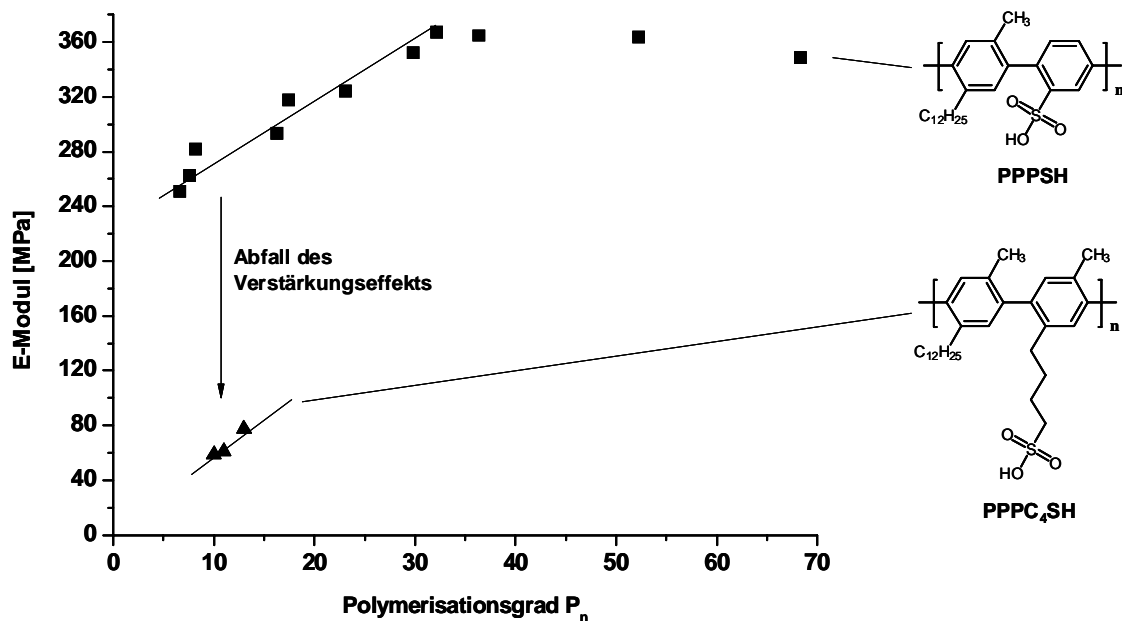


Abbildung 1.12 Von Datko [36] und Winter [37] ermittelte E-Moduli der Ionomerblends (stöchiometrische Einwaage der Blendkomponenten bezüglich der Säure-Base-Gruppen) mit den jeweiligen Verstärkern PPSH (24,8 Gew%) bzw. PPC₄SH (27 Gew%) und P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer.

Generell ist auch bei dem von Winter eingesetzten PPC₄SH Füllerpolymer mit flexiblem C₄-Alkylspacer ein deutlicher Verstärkungseffekt gegenüber dem unverstärkten Matrixpolymer (0,3 MPa) zu beobachten, jedoch fällt der Effekt bei gleichem Polymerisationsgrad deutlich geringer aus, als es bei dem von Datko realisierten PPSH Füllerpolymer ohne Spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polyphenylenrückgrat zu beobachten ist. Unterhalb der Persistenzlänge ist auch bei den PPC₄SH Verstärkern mit steigendem Polymerisationsgrad ein Anstieg der E-Moduli der Blends zu beobachten wobei der Kurvenverlauf gegenüber den PPSH Verstärkern um ca. 200 MPa zu geringeren E-Moduli verschoben ist. Der geringere Verstärkungseffekt der PPC₄SH Verstärker ist auf ein verändertes Ionomernetzwerk zurückzuführen, da das stäbchenförmige Polyphenylengerüst keiner Modifikation unterzogen wurde, so dass der „Struktur“-Anteil des Verstärkungseffekts als konstant betrachtet werden kann. Eine offene Frage bleibt jedoch, wie der Abfall des Verstärkungseffekts genau beschrieben und erklärt werden kann. Ein Beitrag zur Aufklärung dieser Frage soll im Zuge der

vorliegenden Arbeit geleistet werden.

1.5.4 Abweichungen vom ideal stäbchenförmigen Verstärkermolekül

In Anbetracht dessen, dass Verstärkerpolymere in Form von ideal stäbchenförmigen Polymeren großtechnisch nicht verfügbar sind, muss in der industriellen Praxis auf weniger kettensteife und in großen Mengen verfügbare Polymere zurückgegriffen werden. Dabei stellt sich die Frage, inwiefern sich die Reduzierung der Persistenzlänge bzw. das Abweichen vom idealen Stäbchenmolekül auf den Verstärkungseffekt auswirkt. Um dieser Fragestellung nachzugehen untersuchte Winter [54,59] ein Blendsystem bestehend aus sulfoniertem Polystyrol als Matrixpolymer und basischen Poly(arylen-ethinylen)-Molekülen, die durch den Einbau von „Knickstellen“ im Polymerrückgrat ihren Stäbchencharakter variieren lassen (siehe Abbildung 1.13).

Durch den statistischen Einbau von meta-verknüpften Pyridylbausteinen statt para-verknüpften Pyridyleinheiten wurden die im allgemeinen als „gebrochene Stäbchen“ bzw. „broken rod“ bezeichneten Polymere [60-66] erhalten. Durch systematische Variation der Anteile an meta-Verknüpfungen konnte die Persistenzlänge verkürzt werden und damit ein fließender Übergang vom Stäbchen (all-para) zum Knäuel/„gebrochenes Stäbchen“ (all-meta) realisiert werden. In Analogie zu den bereits vorgestellten Arbeiten von Datko [36] und Winter [37], wurden mit umgekehrten Funktionalitäten der Blendkomponenten bezogen auf die Säure-Base-Gruppen ebenfalls molekular disperse Ionomerblends erhalten. Die Zug-Dehnungsexperimente ergaben, dass beim Übergang vom Knäuel (all-meta) zum Stäbchen (all-para) der Verstärkungseffekt um das ca. 20-fache erhöht wird. Dabei führten bereits wenige „Knickstellen“-Anteile in der Verstärkerkomponente zu einer rapiden Abnahme der E-Moduli der Ionomerblends. Generell ist zu beobachten, dass die erzielten Verstärkungseffekte der auf Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) basierenden Blends um ein Vielfaches niedriger liegen als die der auf Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) basierenden Blends.

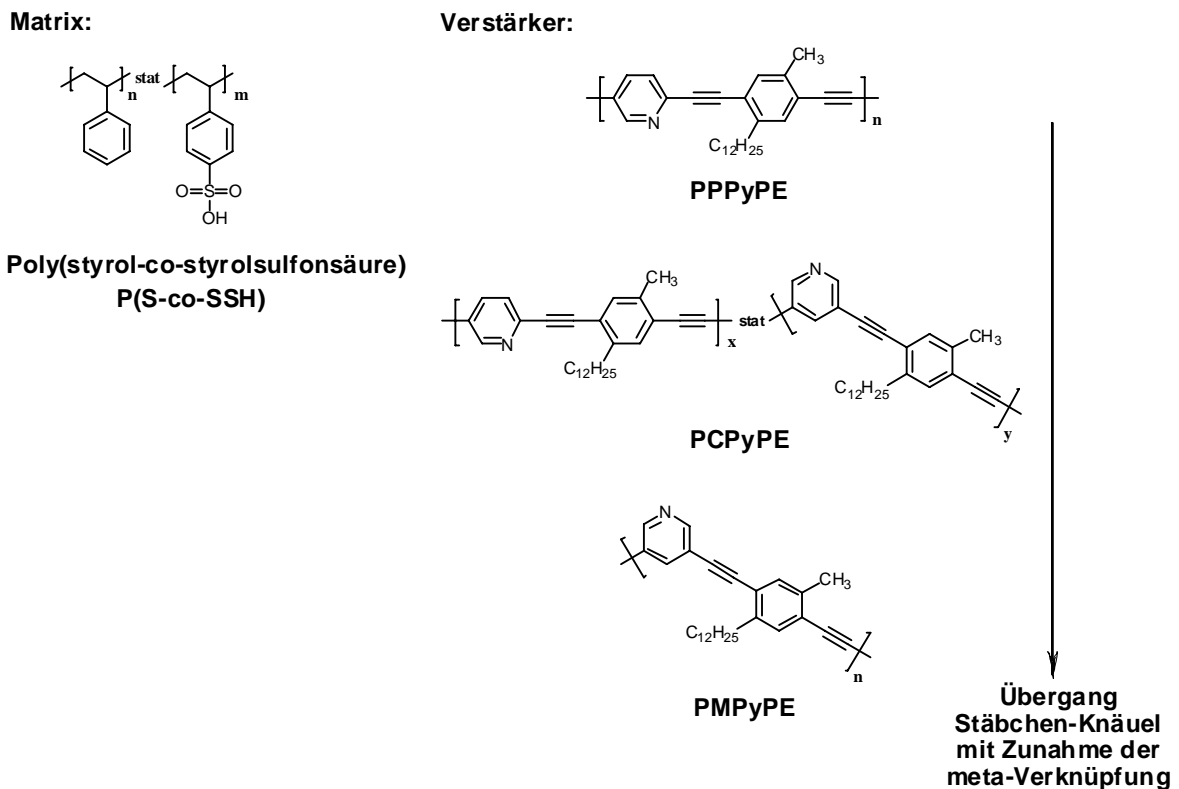


Abbildung 1.13 Blendsystem von Winter [54]: Polystyrolsulfonsäure als Matrixpolymer mit 11 mol% Sulfonsäuregehalt sowie Poly(pyridyl-ethynylenen) als Blendkomponenten

Als Maß für den Knäuelcharakter bzw. für die Formanisotropie der Verstärkermoleküle wurde mit Hilfe von Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (Small Angle X-ray Scattering SAXS) der Flory-Parameter ν bestimmt. Dieser strebt theoretisch für Knäuelmoleküle einen Wert von ca. 0,6 an, während er für stäbchenförmige monodisperse Moleküle den Wert 1 annimmt. Für reale polydisperse stäbchenförmige Moleküle, die eine gewisse Polydispersität aufweisen, liegt der Flory-Parameter im Allgemeinen etwas unter eins. In Abbildung 1.14 sind die ermittelten E-Moduli der Ionomerblends, sowie die experimentell ermittelten Flory-Parameter der entsprechenden Verstärkerpolymere gegen den Anteil an para-Verknüpfungen aufgetragen. Der direkte Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass die E-Moduli der Ionomerblends mit den Flory-Parametern der jeweils eingesetzten Verstärkerpolymere korrelieren. Die Gestalt der Füllerpolymeren hat einen direkten Einfluss auf den Verstärkungseffekt.

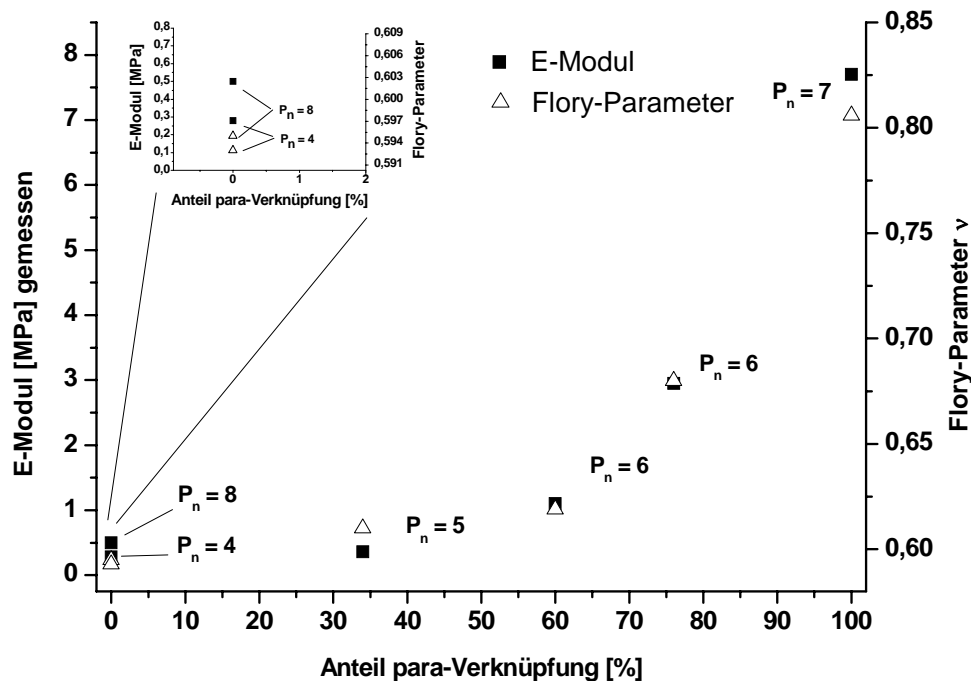


Abbildung 1.14 Überlagerte Kurven der Abhängigkeit des E-Moduls der Ionomerblends (Quadrate) sowie des Flory-Parameters der Verstärkerpolymere (Dreiecke) vom Anteil an para-Verknüpfungen im Verstärkerpolymer.

Zur qualitativen Beschreibung des E-Modul-Verlaufs kann hier ebenfalls der Halpin-Tsai Ansatz in Verbindung mit dem „fuzzy cylinder“ Modell angewandt werden, welches von Bayer [7] bereits zur Berechnung der effektiv wirkenden Aspektverhältnisse (vgl. Abschnitt 1.5.1) von stäbchenförmigen Verstärkern mit konstanter Persistenzlänge eingesetzt wurde. Im Falle der „gebrochenen Stäbchen“ nimmt die Persistenzlänge mit zunehmendem meta-Verknüpfungsanteil ab, so dass der vom Polymerfüller beschriebene diffuse Zylinder im Durchmesser wächst und damit, bei gleichbleibender Konturlänge, das verstärkungswirksame Aspektverhältnis sinkt. Nach der Halpin-Tsai-Gleichung (1.1) hat dies einen Verlust an Verstärkungseffekt zur Folge, was durch das Experiment bestätigt wird.

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse der bereits untersuchten Blendsysteme sollen Grundlage für die vorliegende Arbeit sein und sollen durch weitere systematische Variation der Verstärkerkomponenten erweitert werden, um die Gesetzmäßigkeiten der molekularen Verstärkung in Ionomerblends besser zu verstehen und die Zusammenhänge tiefgründiger zu erkunden.

2 Problemstellung und Vorgehensweise

Die bereits vorgestellten Arbeiten von Datko [36], Winter [37,54] und Bayer [7,55] haben gezeigt, dass das Konzept der molekularen Verstärkung grundsätzlich anwendbar ist. Grundlegende Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Polymerisationsgrad der eingesetzten kettensteifen Verstärkerpolymere und dem erzielten Verstärkungseffekt als auch die Auswirkung einer kleiner werdenden Persistenzlänge des Verstärkers auf den Verstärkungsfaktor konnten separat an zwei unterschiedlichen Modellsystemen qualitativ beschrieben werden. Durch Zuhilfenahme der „fuzzy cylinder“ Theorie in Kombination mit der aus der klassischen Faserverstärkung bekannten Halpin-Tsai-Gleichung, ist die Annahme, dass die äußere Gestalt der Verstärkerpolymere einen direkten Einfluss auf den Verstärkungseffekt hat bestätigt worden. Dabei bleibt jedoch ungeklärt wie die absoluten Werte der E-Moduli zustande kommen und wie der Einfluss der Ionomernetzwerkparameter zu verstehen sind. Die fehlende Vergleichbarkeit der bisher untersuchten Blendsysteme lässt nicht ohne Weiteres eine Verallgemeinerung der gefundenen Zusammenhänge zu, da sich die chemische Struktur und chemische sowie physikalische Eigenschaften der verwendeten Verstärker- und Matrixpolymere stark unterscheiden.

Die vorliegende Arbeit soll durch die Synthese von chemisch möglichst ähnlichen Verstärkerpolymeren und Realisierung von vergleichbaren Strukturvariationen der Verstärkerpolymere vom Stäbchen zum Knäuel, Quervergleiche zwischen den auf unterschiedliche Matrixpolymere basierenden Blendsystemen ermöglichen und die bereits bekannten Ergebnisse auf eine breitere Basis stellen. Zudem sollen durch systematische Variation der Anbindung der funktionellen Gruppen am Verstärker weitere Erkenntnisse über den Einfluss des Ionomernetzwerks auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends gewonnen werden. Neue stern- bzw. plättchenförmige starre Verstärkermoleküle sollen synthetisiert werden, die zum einen die bisher als Verstärker eingesetzten stäbchenförmigen Moleküle um eine weitere geometrische Form erweitern und zum anderen sich durch eine konstante Funktionalität und Monodispersität bei unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung auszeichnen und damit bei äquimolarem Einsatz in Blends die Vernetzungsdichte des Ionomernetzwerks

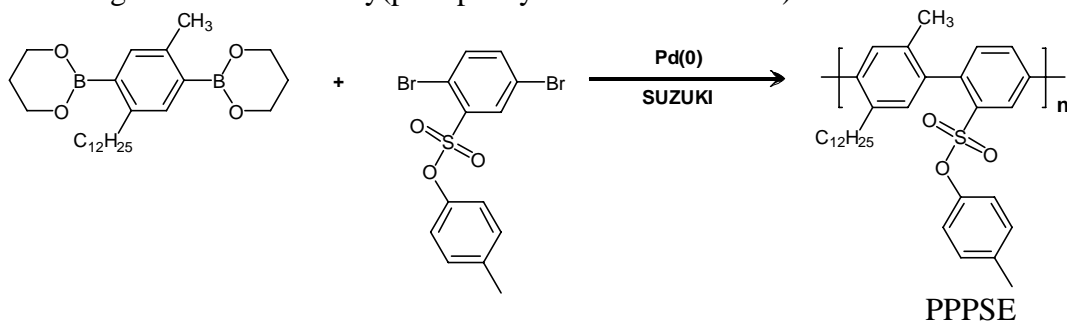
konstant halten, während der Gewichtsanteil bzw. der Volumenanteil des Verstärkers variiert.

Für die vorliegende Arbeit ergeben sich basierend auf den bereits bekannten Ergebnissen vier verschiedene „Untersuchungsgebiete“, die im Folgenden vorgestellt werden.

Basische stäbchenförmige Poly-para-phenylene:

Der von Datko [36] untersuchte Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad des Verstärkers und Verlauf der erzielten E-Moduli (vgl. Abschnitt 1.5.1), soll durch die Synthese von stäbchenförmigen basischen Verstärkerpolymeren mit dem von Winter [54] eingesetzten sulfonsauren Matrixpolymer erneut untersucht werden. Dadurch sollen die bereits von Datko experimentell gefundenen Zusammenhänge bei der Variation der Verstärkerkettenlänge auf ein anderes Matrix/Verstärkersystem übertragen werden bzw. ihre generelle Gültigkeit verifiziert werden. Um eine möglichst enge Analogie zu den von Datko synthetisierten Poly(para-phenylensulfonsäuren) PPPSH bzw. ihrer Vorstufen Poly(para-phenylensulfonsäureester) PPPSE zu gewährleisten, soll auf die bewährte SUZUKI-Polykondensation zur Synthese der Poly-para-phenylene zurückgegriffen werden. Lediglich ein Co-Monomer wird ersetzt (s. Abbildung 2.1), welches im Vergleich zur Synthese der PPPSE statt einer Sulfonsäureestergruppe eine basische Isonicotinsäureamid Seitengruppe trägt (**D**).

Syntheseweg von Datko für Poly(para-phenylsulfonsäureester) PPPSE:



Syntheseweg für Poly-pa-phenylene mit basischer Seitengruppe PPPAPy:

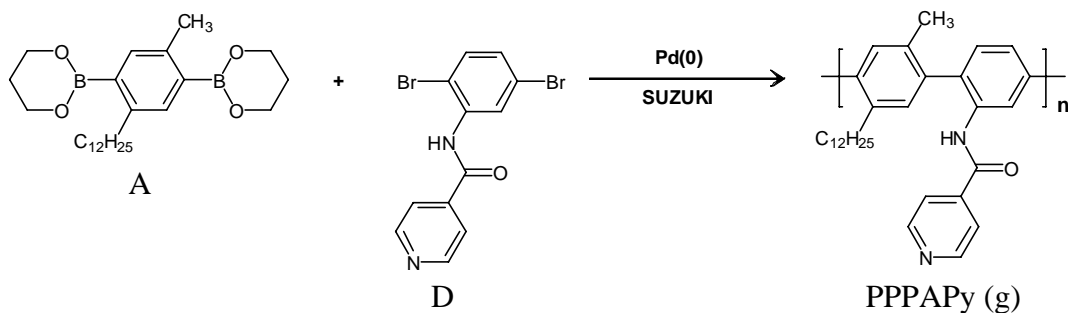


Abbildung 2.1 Mittels SUZUKI-Kupplung synthetisierte Poly-pa-phenylene PPPSE (Datko [36]) und PPPAPy.

Die basischen Poly-pa-phenylene PPPAPy (**g**) mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden sollen nach der Charakterisierung als Verstärkerpolymere mit der Poly(styrol-co-styrol-sulfonsäure) Matrix P(S-co-SSH), die bereits in der Arbeit von Winter [54] zum Einsatz kam, zu Ionomerblends umgesetzt werden. Nach anschließender Charakterisierung der Ionomerblends hinsichtlich ihres Phasenverhaltens, sollen mittels Zug-Dehnungs-Versuchen die erzielten mechanischen Verstärkungseffekte der unterschiedlichen Polymerisationsgrade der eingesetzten PPPAPy-Verstärker ermittelt und mit den bereits vorhandenen Ergebnissen von Datko [36] verglichen werden.

Poly(para-phenylsulfonsäuren) mit Phenylspacer:

Winter [37] beobachtete einen Abfall des Verstärkungseffekts gegenüber den Ionomerblends mit PPPSH-Verstärkern, sobald die ionogenen Sulfonsäuregruppen der Verstärkerpolymere

mit einem flexiblen C₄-Alkylspacer an dem kettensteifen Poly-para-phenylenrückgrat des Verstärkers angebunden wurde (PPPC₄SH; vgl. Abschnitt 1.5.3). Zur weiteren Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der Art der Anbindung der ionogenen Gruppe an dem stäbchenförmigen Verstärkerpolymer und dem erzielten Verstärkungseffekt, soll auf Basis der Poly(para-phenylensulfonsäuren) PPSH eine weitere Verstärkerserie mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad synthetisiert werden, die einen starren Phenylspacer zwischen Polymerrückgrat und Sulfonsäuregruppe trägt. Dazu soll ein weiteres SUZUKI-Polykondensations Co-Monomer (**B**) synthetisiert werden, welches nach der Polymerisation mit dem Co-Monomer (**A**) zu einem Poly(para-biphenylensulfonsäureester) PPBPSE (**e1**) führen soll (vgl. Abbildung 2.2).

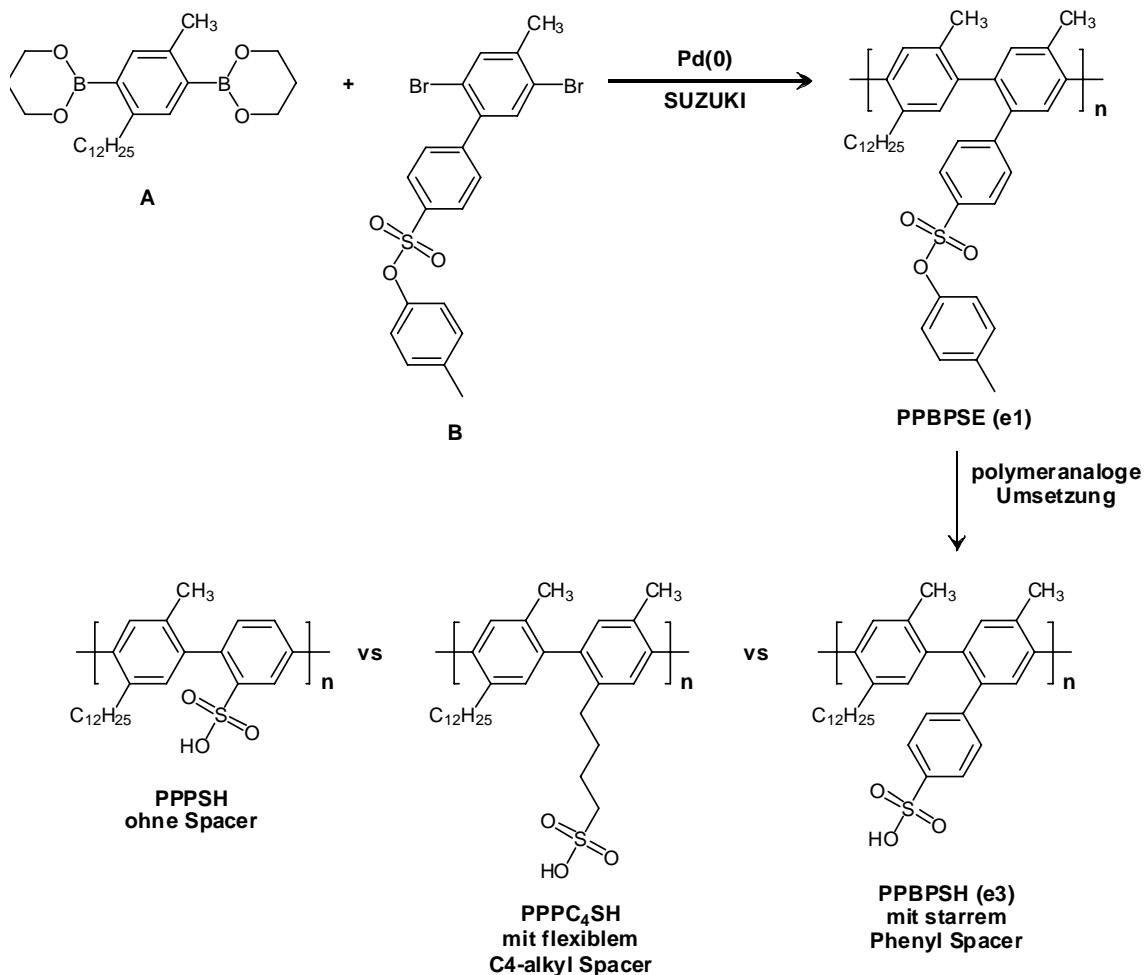


Abbildung 2.2 Syntheseweg zur Darstellung von Poly(para-phenylensulfonsäure) mit Phenylspacer zwischen Polymerrückgrat und Sulfonsäuregruppe PPBPSH (**e3**) im Vergleich zu den von Datko [36] als Verstärker eingesetzten PPSH ohne Spacer und dem von Winter [37] eingesetzten PPC₄SH mit flexiblem C₄-Alkylspacer.

Nach ihrer Charakterisierung und polymeranaloger Umsetzung zur freien Sulfonsäure PPBPSH (**e3**) sollen die Poly(para-phenylene) mit Phenylspacer zu Ionomerblends mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) (P(EA-co-4VP)) als Matrixpolymer umgesetzt werden. Das Matrixpolymer P(EA-co-4VP) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin ist vergleichbar mit dem Matrixpolymer aus den Arbeiten von Datko [36] und Winter [37], so dass ein direkter Vergleich der mechanischen Eigenschaften möglich ist. Mittels Zug-Dehnungs-Messungen sollen die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends charakterisiert werden, um im Vergleich mit den bereits vorhandenen Ergebnissen den Einfluss der Mobilität bzw. räumlichen Anordnung sowie Anbindung der Sulfonsäuregruppe am Poly-para-phenylenrückgrat auf den Verstärkungseffekt zu bestimmen.

Der Übergang vom stäbchen- zum knäueförmigen Polymerfüller:

Mit Hilfe des Ionomerblendsystems, bestehend aus P(S-co-SSH) als Matrixpolymer und Poly(pyridyl-ethinylen) als Blendkomponente, konnte Winter [54] die Abhängigkeit des Verstärkungseffekts von der äußeren Gestalt der Füllerpolymeren beobachten (vgl. Abschnitt 1.5.4). Durch systematischen Einbau von „Knickstellen“ (meta-Verknüpfungen) in den sonst stäbchenförmigen Poly(para-pyridyl-ethinylen) wurde ein fließender Übergang vom Stäbchen zum Knäuel Poly(meta-pyridyl-ethinylen) realisiert. In der vorliegenden Arbeit sollen auf vergleichbare Weise auf Basis der Polyphenylensulfonsäuren „gebrochene Stäbchen“ unterschiedlicher Polymerisationsgrade synthetisiert werden. Dazu werden mittels der SUZUKI-Polykondensation, wie bereits bei den Poly(para-phenylenen) angewandt, ein Diboronsäureester und ein Dibromid als Co-Monomere polymerisiert. Dabei kommt zur Realisierung der „Knickstellen“ ein meta-substituiertes Dibromid statt eines para-Dibromids zum Einsatz [70] (vgl. Abbildung 2.3). Nach Charakterisierung der erhaltenen Poly(meta-phenylensulfonsäureester) PMPSE (**f1**) und polymeranaloger Umsetzung zur freien Sulfonsäure PMPSH (**f3**) werden die Poly(meta-phenylensulfonsäuren) mit P(EA-co-4VP) als Matrix zu Ionomerblends umgesetzt. Durch Zug-Dehnungs-Messungen soll der Einfluss der relativ zu den PPPSH-Verstärkern verkürzten Persistenzlänge auf den E-Modul der Ionomerblends untersucht werden und mit den am Winter'schen Blendsystem [54] gemachten Beobachtungen vergleichend diskutiert werden.

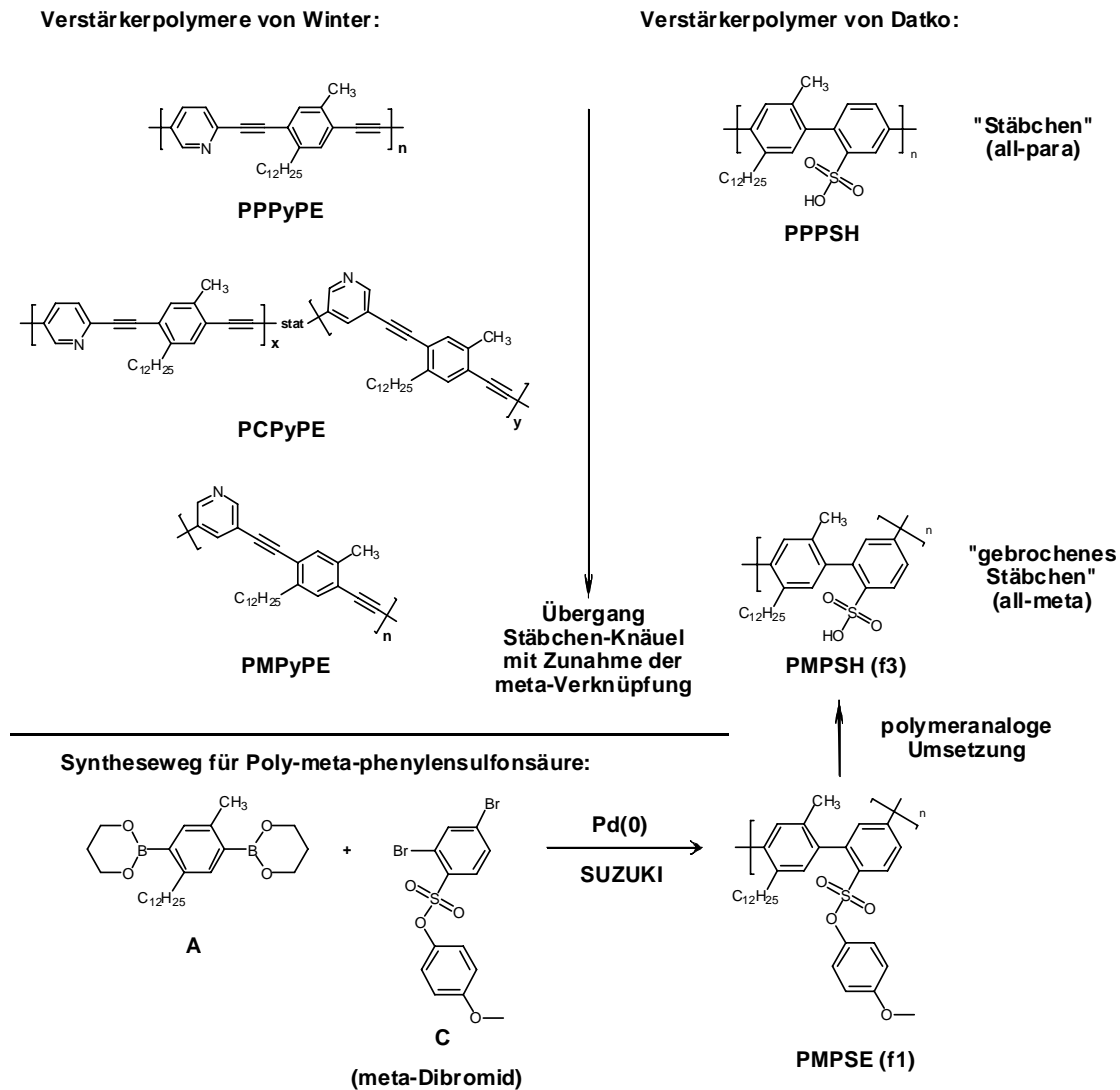


Abbildung 2.3 Querbeziehung zwischen den Poly(arylen-ethynylen) Verstärkerpolymeren von Winter [54] mit fließendem Übergang vom Stäbchen zum Knäuel (links); korrespondierende Poly(para-phenylsulfonsäuren) (rechts): von Datko eingesetztes PPPSH Stäbchen und das in dieser Arbeit synthetisierte PMPSH (**f3**) „gebrochenes Stäbchen“ mit Syntheseweg.

Trotz der Struktur des „gebrochenen“ Stäbchens PMPSH sind die Poly(meta-phenylsulfonsäuren) verhältnismäßig unflexibel, da von meta-Verknüpfung zu meta-Verknüpfung relativ lange kettensteife para-Segmente aus synthetischen Gründen vorhanden sind. Um ein vollständiges knäueförmiges Gebilde zu erhalten und damit dem Matrixpolymer möglichst ähnlich zu werden, ist die Polymerklasse der Polyphenylene ungeeignet. Zur Klärung der

Problemstellung und Vorgehensweise

Frage, wie sich die mechanischen Eigenschaften der Blends verhalten, wenn eine völlig formisotrope knäueelförmige Blendkomponente eingesetzt wird, soll in dieser Arbeit ein teilsulfoniertes Polystyrol synthetisiert werden, welches chemisch den sulfonierten Polyphenylenen möglichst ähnelt (vgl. Abbildung 2.4). Da in den Polyphenylenen streng alternierend ein sulfonierter Phenylkern einem unsulfonierten folgt, soll eine Zusammensetzung die möglichst zur Hälfte aus Styroleinheiten und zur anderen Hälfte aus sulfonierten Styroleinheiten besteht erreicht werden. Zur besseren Vergleichbarkeit soll der Polymerisationsgrad möglichst im selben Bereich der von Datko [36] synthetisierten Poly(para-phenylsulfonsäuren) PPPSH liegen. Zu diesem Zweck wurde der von Kugele [88] aufgezeigte Syntheseweg beschrieben, der eine mit Benzylmercaptan geregelte radikalische Copolymerisation von Styrol und einem Styrolsulfonsäurephenylester vorsieht mit anschließender polymeranaloger Umsetzung zur freien Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) V-P(S-co-SSH)¹ (**h9**).

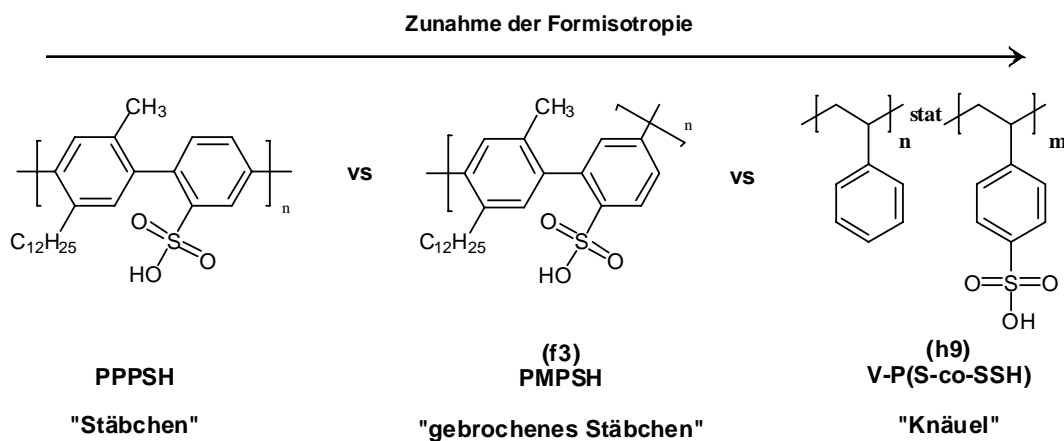


Abbildung 2.4 Gegenüberstellung der eingesetzten sulfonsauren Blendkomponenten: von Datko [36] eingesetztes stäbchenförmiges PPPSH, gebrochenes Stäbchen PMPSH und knäueelförmiges V-P(S-co-SSH).

Das als Blendkomponente eingesetzte knäueelförmige V-P(S-co-SSH) (**h9**) besitzt keinerlei starre Strukturelemente im Polymerrückgrat. Die mechanischen Eigenschaften der mit P(EA-co-4VP) als Matrix gebildeten Ionomerblends werden lediglich vom multifunktionalen Vernetzercharakter des V-P(S-co-SSH) beeinflusst, welche mittels Zug-Dehnungs-Messungen zu beobachten sind und Aufschluss über den Beitrag des Ionomernetzwerks auf die

1. zur besseren Unterscheidung zwischen dem Matrixpolymer und der als Blendkomponente eingesetzten Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) wird das als Blendkomponente eingesetzte Polymer mit einem „V“ gekennzeichnet

mechanischen Eigenschaften der Blends liefern.

Stern- bzw. plättchenförmige Füllerkomponenten:

Eine neue Klasse von Verstärkermolekülen soll durch Synthese von starren sternförmigen sulfonierten Molekülen realisiert werden. Der Aspekt, inwiefern andere nicht stäbchenförmige Strukturen einen mechanischen Verstärkungseffekt der Ionomerblends bewirken können soll durch die Erweiterung des Verstärkersortiments beleuchtet werden.

In den Arbeiten von Wendorff [78,79] wurden unter anderem Adamantan basierende Multipodes als sternförmige Füllermoleküle in thermoplastischen Matrixpolymeren eingesetzt, um die molekular verstärkenden Eigenschaften dieser Füller zu untersuchen. Es ergab sich der Zusammenhang, dass der Verstärkungseffekt vom Aspektverhältnis der Sternarme abhängt, jedoch waren in den untersuchten Fällen keine ionischen Wechselwirkungen vorhanden, so dass dieser Aspekt in der vorliegenden Arbeit als zusätzlicher Parameter, der die mechanischen Eigenschaften der Blends beeinflusst, betrachtet werden muss.

Eine weitere zu klärende Frage ist der Einfluss der Funktionalität und der räumlichen Ausdehnung (Volumen) der eingesetzten Füllerverbindungen auf den erzielten Verstärkungseffekt. Da bei den stäbchenförmigen Poly(para-phenylenen) mit Zunahme des Polymerisationsgrades auch immer eine Zunahme der Funktionalität einherging, variierte nicht nur das Aspektverhältnis der Verstärker, sondern gleichzeitig auch die Funktionalität der Netzpunkte und die Netzpunktdichte des Ionomernetzwerks. Deshalb sollen in dieser Arbeit eine Reihe von sternförmigen Füllermolekülen synthetisiert werden, die systematisch an Masse bzw. Volumen zunehmen jedoch eine konstante Funktionalität von Sulfonsäuregruppen aufweisen. Dabei soll als kleinster Vertreter das trisulfonierte Benzol TBSH dienen, welches durch Einfügen von Phenylkernen zwischen den Sulfonsäuregruppen und dem zentralen Phenylkern an räumlicher Ausdehnung (Volumen) zunimmt (Moleküle TPBSH und TBPBSH; vgl. Abbildung 2.5) bei gleichzeitiger Erhaltung der Funktionalität. Durch die Umsetzung zu Ionomerblends mit P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer soll mit Hilfe der trifunktionellen sternförmigen „homologen“ Füllerreihe die Auswirkung der Zunahme des Volumenanteils des Verstärkers im Blend auf den E-Modul untersucht werden, während die Ionomernetzwerkparameter konstant bleiben.

Problemstellung und Vorgehensweise

Die Synthese und der Einsatz von zwei sulfonierten tetrafunktionellen Füllermolekülen in Ionomerblends mit P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer, soll im Quervergleich zu den trifunktionellen Blendkomponenten den Einfluss der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften der Blends aufdecken. Gleichzeitig soll die Auswirkung der Geometrieänderung von einem tetraedrischen Molekül (TPMSH) zu einem plättchenförmigen Molekül (TPySH) auf den Verstärkungseffekt beobachtet werden.

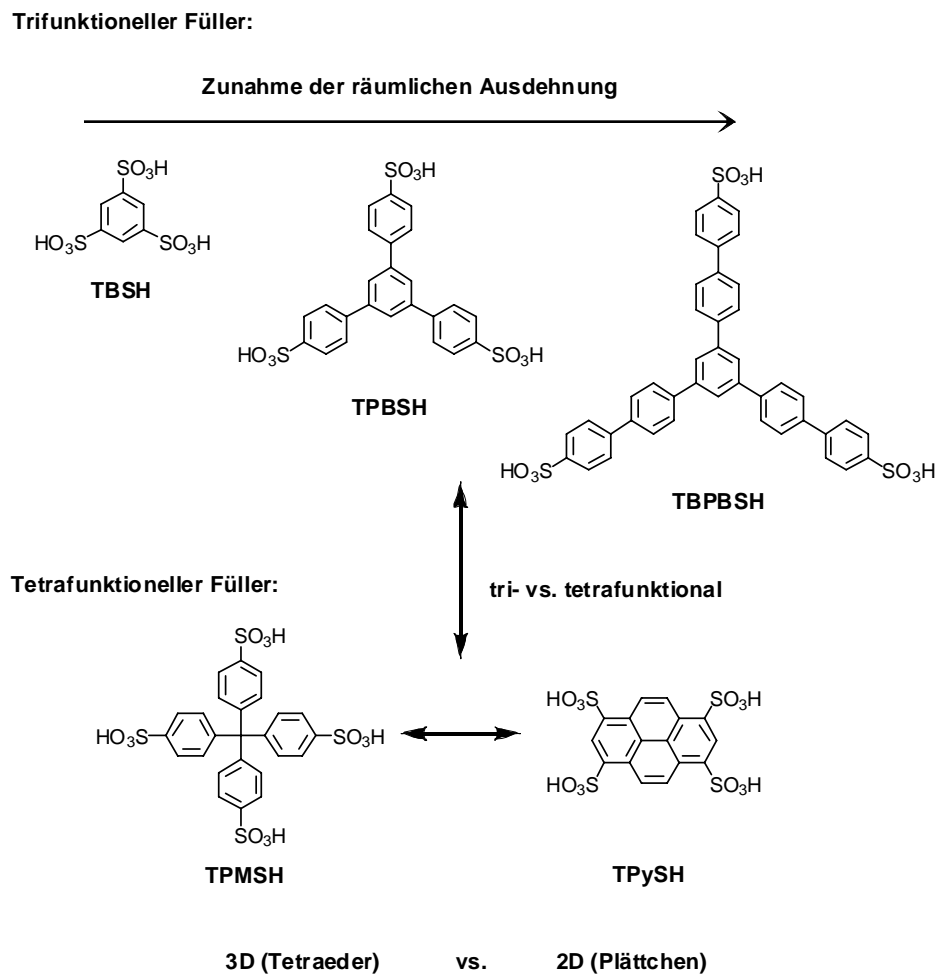


Abbildung 2.5 Trifunktionale sternförmige Verstärker TBSH, TPBSH und TBPBSH und tetrafunktionale Verstärker tetraedrisch TPMSH und plättchenförmig TPySH

Methoden zur Charakterisierung der Blends und Blendkomponenten:

Alle in dieser Arbeit synthetisierten Polymerkomponenten werden mittels Gelpermeations-

chromatographie (GPC) hinsichtlich ihres Molekulargewichts charakterisiert, um die wichtige Größe des Polymerisationsgrades bestimmen zu können. Dabei wird die Methode der „Triple-Detection“ angewandt, die im Gegensatz zur konventionellen PS-Kalibrierung nicht nur Molmassen relativ zu Polystyrol ermittelt, sondern direkt die „wahren“ Molmassen errechnet. Dies ist besonders in Anbetracht der Frage nach den realen Moleküldimensionen wie der Konturlänge L_K ein besonders wichtiger Aspekt.

Nach erfolgter Charakterisierung der Einzelkomponenten sollen Ionomerblends mit den entsprechenden Matrixpolymeren P(S-co-SSH) bzw. P(EA-co-4VP) durch Copräzipitieren aus THF-Lösungen hergestellt werden.

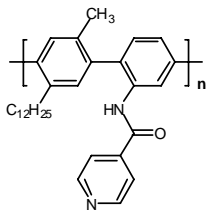
Die thermischen Eigenschaften der hergestellten Ionomerblends sollen mit Hilfe der differentiellen Wärmeflusskalorimetrie (DSC) untersucht werden, die zur Ermittlung von Inhomogenitäten in der Größenordnung von 5-10 nm eingesetzt werden kann [101].

Mittels Infrarotspektroskopie (FTIR) sollen in Anlehnung an die Arbeiten von Hofmann [33], Datko [36], Winter [37,54], Bayer [7] die zur homogenen Blendbildung notwendigen Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten nachgewiesen werden und damit verbunden die molekulare Dispersität der jeweiligen Blends überprüft werden.

Um eine Aussage über das mechanische Verhalten der hergestellten Ionomerblends machen zu können, sollen alle Blends mittels Zug-Dehnungs-Messungen untersucht werden. Als Maß für den Verstärkungseffekt, der durch den jeweils eingesetzten Füller erzielt wird, soll der E-Modul anhand der experimentell ermittelten Zug-Dehnungs-Kurven bestimmt werden.

Kurze Zusammenfassung der in dieser Arbeit gesetzten Ziele:

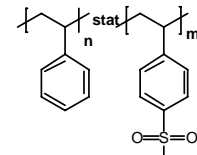
Blendkomponente:



PPPAPy (g)

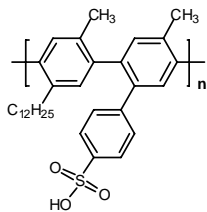
- basisches stäbchenförmiges Poly(para-phenylen) zur Untersuchung der Abhängigkeit des Verstärkungseffekts vom Polymerisationsgrad im Ionomerblend mit P(S-co-SSH) als Matrixpolymer

Matrixpolymer:



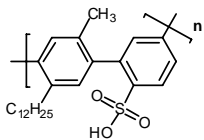
P(S-co-SSH)

Blendkomponente:



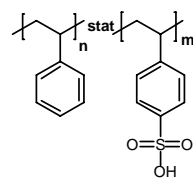
PPBPSH (e3)

- Poly(para-phenylensulfonsäure) mit Phenyl spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polymerrückgrad zur Untersuchung des Einflusses der Anbindung der ionogenen Gruppe auf den Verstärkungseffekt im Ionomerblend mit P(EA-co-4VP) als Matrix



PMPSH (f3)

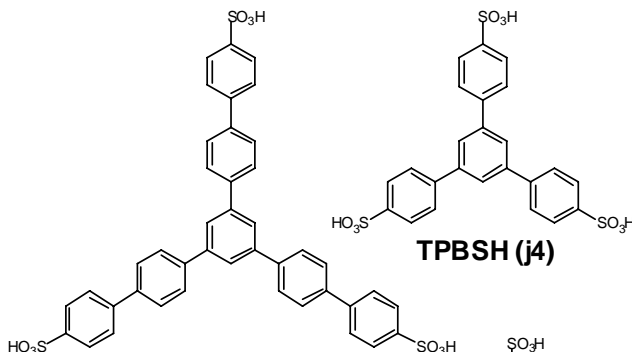
"gebrochenes Stäbchen"



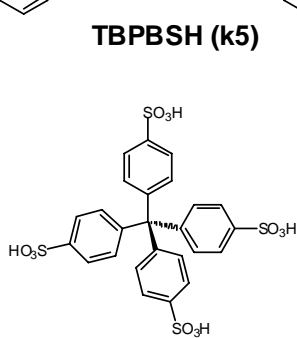
V-P(S-co-SSH) (h9)

Knäuel

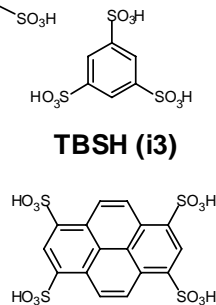
- Poly(meta-phenylensulfonsäure) und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) zur Untersuchung der Auswirkung der Verringerung der Persistenzlänge auf den Verstärkungseffekt im Ionomerblend



- Trifunktionelle und tetrafunktionelle starre Füllermoleküle zur Untersuchung des Verstärkungseffekts abhängig vom Füllervolumen und der Füllerkomplexität sowie der Füllergeometrie

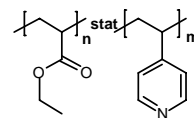


TPMSH (l3)



TPySH (m2)

Matrixpolymer:



P(EA-co-4VP)

3 Synthesen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen im Einzelnen genauer beschrieben und es wird auf Eigenheiten der Verbindungen eingegangen. Jede synthetisierte Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie verifiziert und mit Literaturdaten verglichen. Bei nicht literaturbekannten Verbindungen wurde zudem mittels Elementaranalyse bzw. Massenspektroskopie die Existenz bestätigt.

3.1 Katalysatoren

Als Katalysatoren wurden Tris(tritolylphosphin)-palladium(0) (**kat1**), Nickel-(1,3-bis(diphenylphosphino)propan)-(II)-chlorid und Trichloro(trifluormethansulfonato)titanium(IV) (**kat2**) eingesetzt.

Tris(tritolylphosphin)-palladium(0) (**kat1**) wurde gemäß einer Literaturvorschrift [85] ausgehend von Palladium-(II)-chlorid und Tritolylphosphin unter Reduktion durch Hydrazinhydrat synthetisiert.

Nickel-(1,3-bis(diphenylphosphino)propan)-(II)-chlorid ist kommerziell erhältlich und wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Trichloro(trifluormethansulfonato)titanium(IV) (**kat2**) wurde wie in der Literatur beschrieben [86] ausgehend von Titan(IV)tetrachlorid unter Zugabe von Trifluormethansulfonsäure synthetisiert.

3.2 Monomere für die Synthese von Polyphenylenen

In den Arbeiten von Datko [36], Winter [54] und Bayer [7] wurden Polyphenylene als Modellverbindungen als Verstärker eingesetzt, zur genaueren Untersuchung des Verstärkungseffekts von Polymer-Polymer Mischungen mit Säure-Base-Wechselwirkungen. Ziel dieser Arbeit war es unter anderem die bereits vorhandenen Daten zu ergänzen und neue Erkenntnisse durch strukturelle Variation der verstärkenden Polymere zu erlangen. Um die Vergleichbarkeit zu den bereits genannten Systemen [36,54,7] zu wahren wird das Polyphenylengrundgerüst beibehalten und nur durch Veränderungen an den Substitutionsmustern und Substituenten die gewünschte Geometrie eingestellt und die sauren bzw. basischen funktionellen Gruppen eingeführt. In dem nun folgenden Abschnitt werden die

Synthesen der zur Darstellung von Polyphenylenen via Suzuki-Polykondensation benötigten Dibromid- und Diboronsäureester-Monomere beschrieben.

3.2.1 Synthese des Bisboronsäureester (A)

Zur Synthese von 2,5-Bisboronsäure-1,3-propandiylester)-4-dodecyltoluol (**A**) wurde in Analogie zu den Arbeiten von Datko [36] und Bayer [7] in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Rulkens [40] der in Abbildung 3.1 dargestellte Syntheseweg durchgeführt.

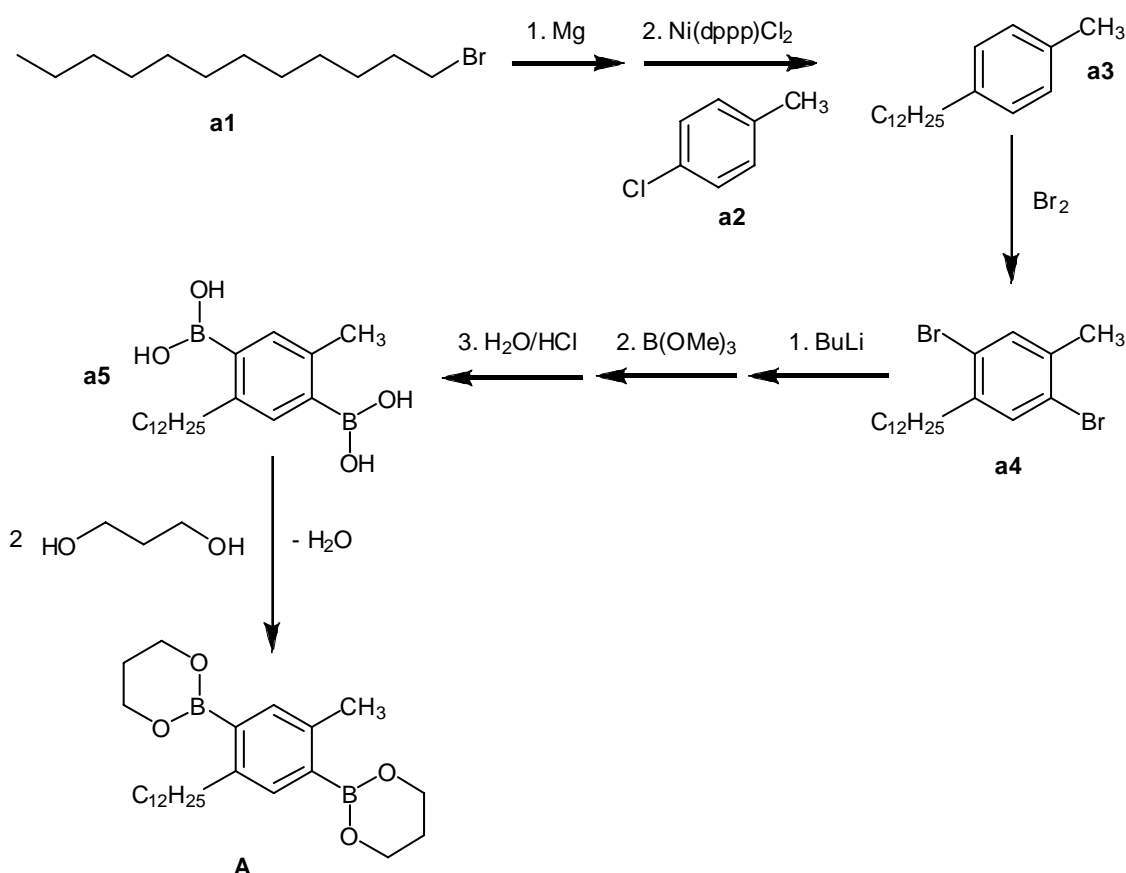


Abbildung 3.1 Syntheseweg für 2,5-Bis(boronsäure-1,3-propandiylester)-4-dodecyltoluol (**D**).

Zur Synthese von (**a3**) wird zunächst durch Umsetzung von Dodecylbromid (**a1**) mit Magnesiumspänen in Diethylether das Grignard-Reagenz hergestellt, welches dann zur weiteren Umsetzung in einer Kumada-Kupplung [80] mit 4-Chlortoluol (**a2**) unter Verwendung des Nickelkatalysators Nickel-(1,3-bis(diphenylphosphino)propan)-(II)-chlorid (Ni(dppp)Cl₂) eingesetzt wird. Nach Destillation wurde (**a3**) als klare farblose Flüssigkeit mit einer Aus-

beute von 65% erhalten.

Die Bromierung von (**a3**) zu 2,4-Dibrom-4-dodecyltoluol (**a4**) erfolgt mit Iod als Katalysator in Dichlormethan unter Einsatz der doppelten molaren Menge an Brom. Zur Unterdrückung der Bromierung des Alkylsubstituenten, wird die Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt. Nach Umkristallisation wurde (**a4**) als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 45% erhalten.

Die weitere Umsetzung zu 2,5-Diboronsäure-4-dodecyltoluol (**a5**) erfolgt über die dilithiierte Zwischenstufe, welche durch Zugabe von Butyllithium zu (**a4**) in siedendem Hexan als gelblicher Feststoff entsteht. Die anschließende Zugabe der fünffachen molaren Menge an Borsäuretrimethylester bei -75°C ergab den Bis(boronsäuredimethylester), der mittels verdünnter Salzsäure zur Diboronsäure (**a5**) hydrolysiert wurde. Durch Umkristallisation wurde (**a5**) als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 31% erhalten.

Die anschließende Veresterung mit 1,3-Propandiol zu 2,5-Bis(boronsäure-1,3-propandiylester) (**A**) erfolgte in Dichlormethan unter Verwendung eines Wasserabscheiders. Nach Umkristallisation in Essigester wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 46% erhalten.

3.2.2 Synthese der sulfonierten Dibromkomponenten

In dieser Arbeit wurden zur gezielten Strukturvariation der Polyphenylene (Stäbchen mit Phenylspacer und „gebrochenes“ Stäbchen) zwei verschiedene Dibromkomponenten synthetisiert. Zum einen der para-Baustein 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresylester (**B**) und zum anderen der meta-Baustein 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-4-metoxyphenylester (**C**).

3.2.2.1 para-Baustein 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresylester (B)

In Anlehnung an die Synthesevorschrift von Bakashvili [81] ist in Abbildung 3.2 der Syntheseweg für den para-Baustein 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresylester (**B**) dargestellt.

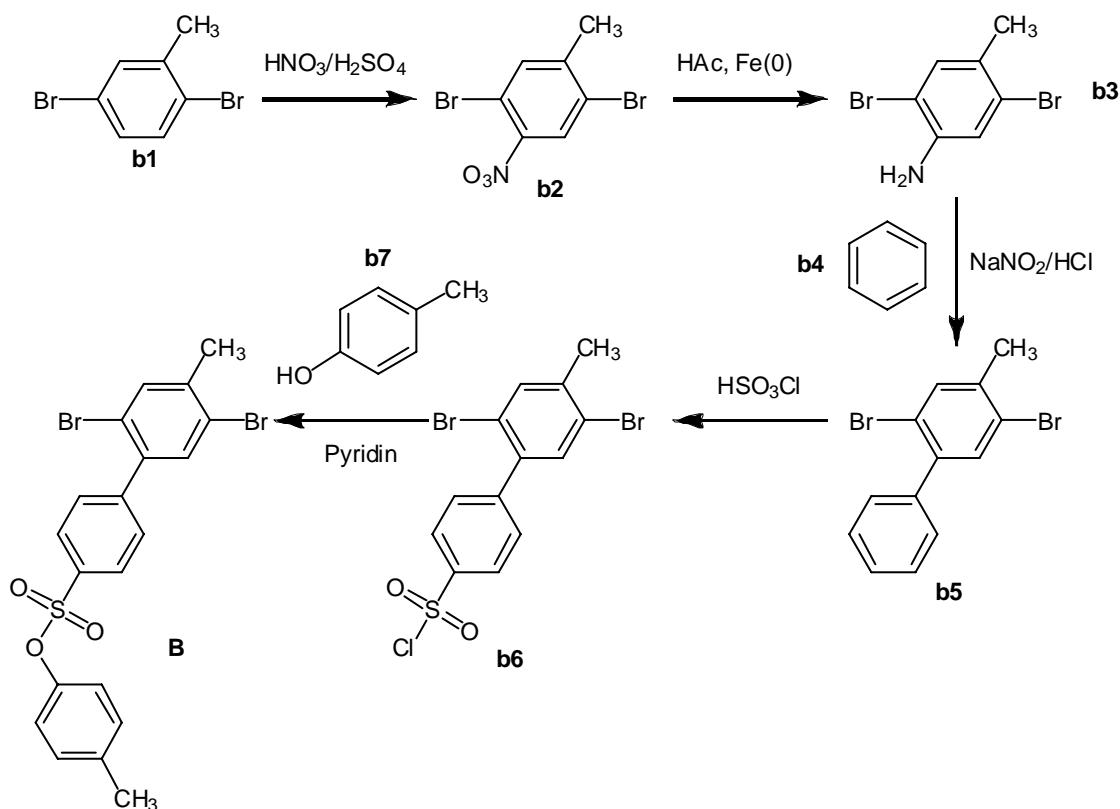


Abbildung 3.2 Syntheseweg für 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-e-p-kresylester (**B**)

Die Synthese geht von 2,5-Dibromtoluol (**b1**) aus, welches durch eine Nitrierung (elektrophile Aromaten Substitution) unter Eiskühlung durch Zugabe eines Gemisches aus Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitrierungsreagenz) zum 2,5-Dibrom-4-nitrotoluol (**b2**) umgesetzt und mit einer Ausbeute 94% als gelber Feststoff erhalten wurde.

Die folgende Reduzierung zum 2,5-Dibrom-4-aminotoluol (**b3**) erfolgt in Eisessig bei 10°C durch Zugabe von Eisenpulver. Nach chromatographischer Reinigung wurde (**b3**) als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 39% erhalten.

Die weitere Umsetzung nach Gomberg-Bachmann [82, 83] erfolgte durch Diazotierung von (**b3**) in verdünnter Salzsäure mit Hilfe von Natriumnitrit gefolgt von der Phenylierung mit Benzol (**b4**). Mit einer Ausbeute von 32% wurde 2,5-Dibrom-4-phenyltoluol (**b5**) als hellgelber Feststoff nach chromatographischer Aufarbeitung erhalten.

Die anschließende Chlorsulfonierung [84] von (**b5**) mit Chlorsulfonsäure in Dichlormethan führt zum Sulfonsäurechlorid (**b6**), welches als Rohprodukt isoliert ohne weitere Aufarbeitung direkt mit p-Kresol (**b7**) in Dichlormethan und Pyridin als Base umgesetzt wurde. Die

Aufarbeitung erfolgt chromatographisch gefolgt von einer Umkristallisation, welche die Zielverbindung 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresyleste (**B**) in 68%iger Ausbeute ergab.

3.2.2.2 meta-Baustein 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (**C**)

Der in dieser Arbeit synthetisierte meta-Baustein 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (**C**) wurde bereits in der dieser Arbeit vorhergehenden Diplomarbeit [70] nach in Abbildung 3.3 aufgezeigtem Syntheschema synthetisiert.

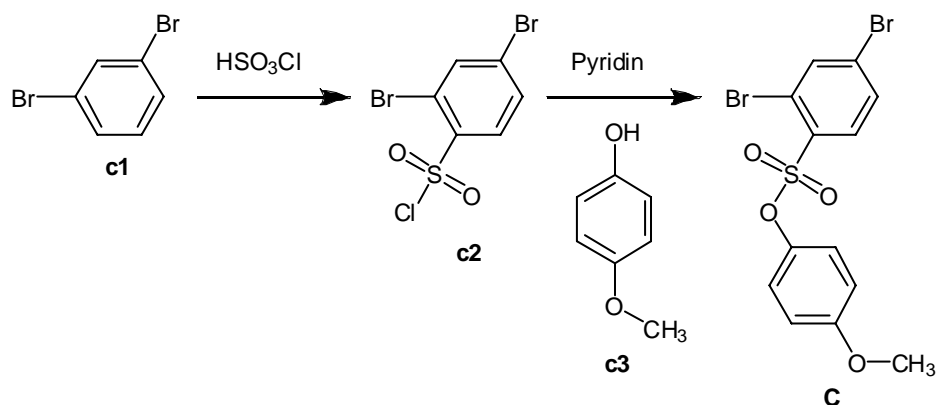


Abbildung 3.3 Syntheseweg für 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (**C**)

Ausgehend von 1,3-Dibrombenzol (**c1**) wurde durch die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure in Dichlormethan die Zwischenstufe 2,4-Dibrombenzolsulfonsäurechlorid (**c2**) erhalten, welche als Rohprodukt direkt mit 4-Methoxyphenol (**c3**) in Dichlormethan und Pyridin als Base zur Zielverbindung (**C**) umgesetzt wurde. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde (**C**) mit einer Ausbeute von 96% als weißer Feststoff erhalten.

3.2.3 Synthese von N-(2,5-dibrombenzol)isonicotinamid (**D**)

Der zur Darstellung von Poly-para-phenylenen mit basischen Seitengruppen benötigte Monomerbaustein N-(2,5-dibrombenzol)isonicotinamid (**D**) wurde auf dem in Abbildung 3.4 gezeigten Syntheseweg [84] (Schotten-Baumann-Reaktion) hergestellt.

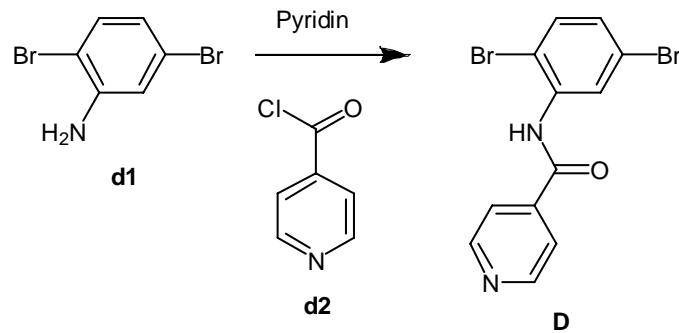


Abbildung 3.4 Syntheseweg von N-(2,5-dibrombezo)isonicotinamid (**D**)

Als Ausgangsverbindung diente 2,5-Dibromanilin (**d1**), die durch Umsetzung mit dem kommerziell erhältlichen Isonicotinoylchlorid (**d2**) in Dichlormethan mit Pyridin als Base zu Zielverbindung (**D**) führte. Mit einer Ausbeute von 82% wurde (**D**) nach Umkristallisierung erhalten.

3.3 Synthese der Polyphenylene PPBPSH, PMP SH und PPPAPy

Mit den im vorhergehenden Abschnitt 3.2 synthetisierten Bausteinen wurden im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene Arten von Polyphenylenen als Verstärkerpolymere mit verschiedenen Polymerisationsgraden synthetisiert, die sich in ihrer Struktur und funktionellen Gruppen unterscheiden (vgl. Abbildung 3.5).

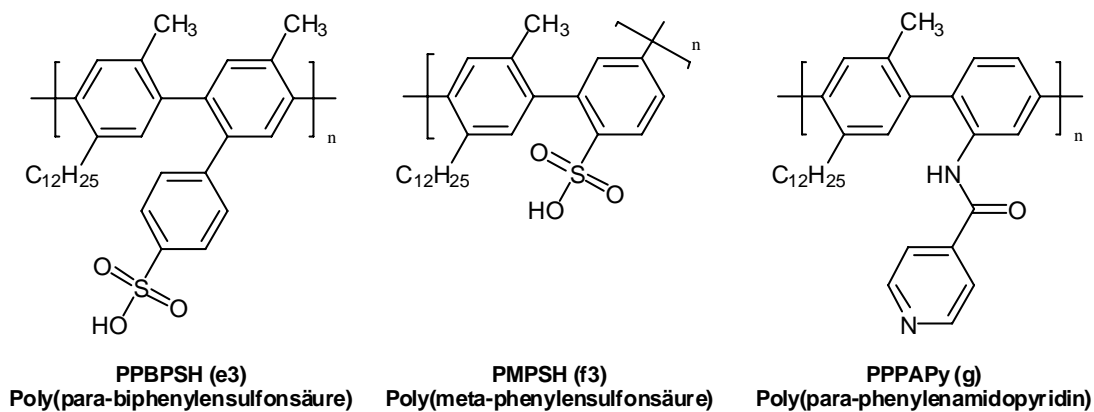


Abbildung 3.5 Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Polyphenylene PPBPSH, PMP SH und PPPAPy

Zur Darstellung der Polyphenylene wurde die auch schon in den Arbeiten von Datko [36],

Winter [54] und Bayer [7] angewandte Suzuki-Polykondensation [87] eines aromatischen Diboronsäureesters (**A**) und eines Dibromids (**B**), (**C**) bzw. (**D**) als Syntheseweg gewählt (vgl. Abbildung 3.6). Zur Synthese der Polyphenylensulfonsäuren PPBPSH (**e3**) und PMPSH (**f3**) wurde zur Vereinfachung der Charakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie der Umweg über die Polyphenylensulfonsäureester PPBPSE (**e1**) und PMPSE (**f1**) gewählt, da die Ester eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen und zudem Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial vorgebeugt wird.

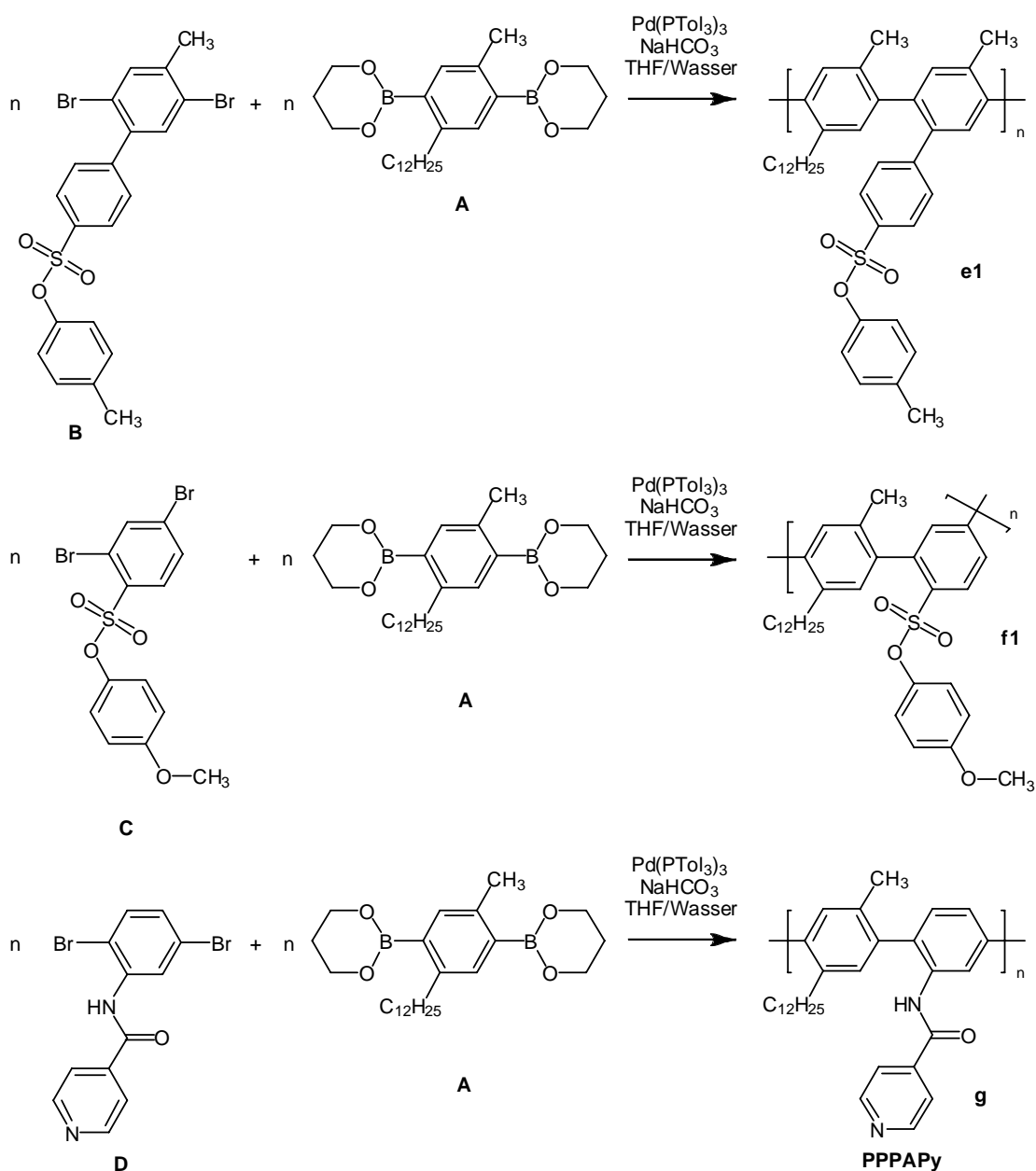


Abbildung 3.6 Syntheseweg zur Darstellung der Polyphenylene PPBPSE (**e1**), PMPSE (**f1**) und PPPAPy (**g**)

In dem nun folgenden Abschnitt soll auf die präparativen Bedingungen der Polykondensationsreaktion näher eingegangen werden, da sie eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielt.

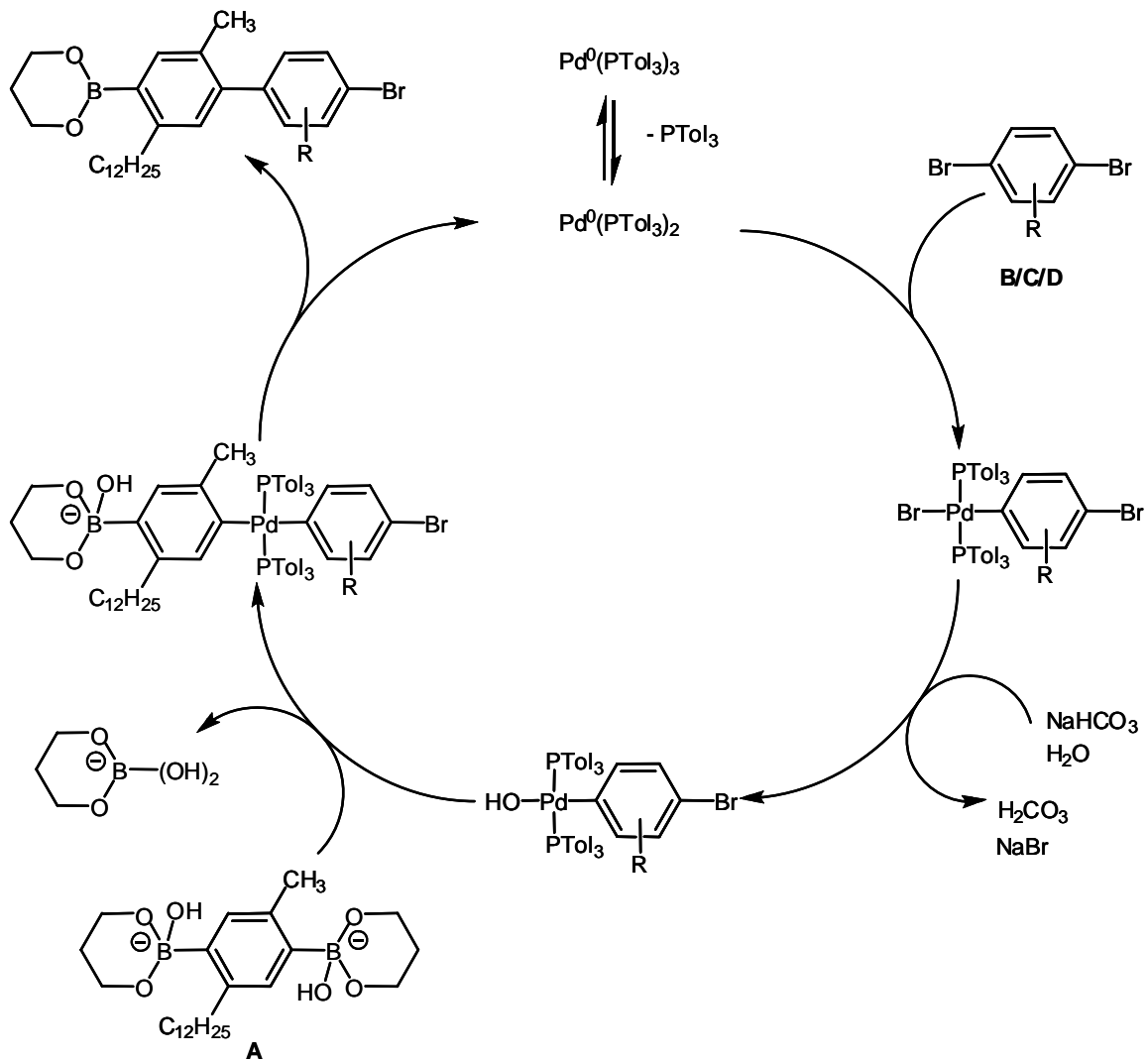


Abbildung 3.7 Katalyse-Zyklus der Suzuki-Kupplung zweier Monomere (**A**) und (**B/C/D**)

In Abbildung 3.7 ist der Katalyse-Zyklus der Suzuki-Kupplung dargestellt. Durch die Verwendung bifunktionaler Reaktanden sind weitere Kupplungsreaktionen möglich und Bedingung für einen Kettenaufbau bei dem sich die Co-Monomere in strenger Abfolge -A-B-A-B- zu einer Polymerkette verknüpfen. Dabei ist anzunehmen, dass die Gesetzmäßigkeiten einer Polykondensationsreaktion eines Co-Monomersystems bestehend aus zwei Monomerbausteinen gelten. Die möglichst genaue Einhaltung der Stöchiometrie ist somit Grundvoraussetzung zum Erreichen eines hohen Polymerisationsgrades, da bereits ein verhältnismäßig geringer Überschuss an einer kupplungsrelevanten funktionellen Gruppe einen weiteren Ket-

tenaufbau unterbindet. Dies kann in der praktischen Arbeit nur näherungsweise eingehalten werden, da Wägefehler und Nebenreaktionen die Stöchiometrie der eingesetzten Monomere und somit der zur Kupplung notwendigen funktionellen Gruppen verschieben.

Da die oben genannten Faktoren in der Praxis nicht optimal eingehalten werden können, ist es schwierig die Polykondensationsreaktion hinsichtlich des Polymerisationsgrades des resultierenden Polymers gezielt einzustellen. Tendenziell kann festgestellt werden, dass eine längere Reaktionszeit auch einen höheren Polymerisationsgrad zur Folge hat wie bereits von Datko [36] beobachtet, jedoch ist dies nur der Fall, wenn alle anderen Bedingungen (aktiver Katalysator, genaue Stöchiometrie) erfüllt sind. Als entscheidender Punkt erwies sich die Aktivität des Katalysators über die gesamte Dauer der Reaktion (5 bis 14 Tage) aufrecht zu erhalten, da bereits geringe Mengen an Luftsauerstoff im Reaktionsgefäß eine Schwarzfärbung des Katalysators nach wenigen Tagen zur Folge hatte und somit die Polykondensationsreaktion abbrach. Dem konnte durch sorgfältiges Entgasen der Reaktionsmischungen als auch durch Optimierung der Reaktionsgefäße sowie zeitnahe Darstellung des Katalysators entgegen gewirkt werden. Als optimales Reaktionsgefäß erwiesen sich Schlenkrohre mit Schraubverschluss, da sie weniger „Schwachstellen“ wie z.B. Schliffe aufweisen, an denen Luftsauerstoff eindringen könnte und zum anderen bieten Schlenkrohre durch ihre hohe Bauform eine genügend kühlende Oberfläche, die einen Rückfluss des siedenden Lösungsmittels gewährleistet. Durch die Wahl eines relativ großen Totvolumens konnten die Schlenkrohre ohne Druckausgleich als geschlossene „Druckreaktoren“ eingesetzt werden, wodurch wiederum das Eindringen von Luftsauerstoff verhindert wurde.

Für jede Reaktion wurden unter Argonatmosphäre die Co-Monomere (**A**) und (**B**) bzw. (**C**) bzw. (**D**) als Feststoffe mit Natriumhydrogencarbonat im Reaktionsgefäß vorgelegt, gefolgt von der Zugabe eines THF/Wasser-Gemisches (25:10). Nach erfolgter Entgasung und Zugabe des Katalysators (**kat1**) wurde das Reaktionsgemisch bei 80°C für 5-14 Tage gerührt.

Bei den Reaktionen mit (**A**) und (**D**) bildete sich bereits nach ca. 2 Tagen eine gallertartige Schicht an der Oberfläche, während sich bei der Reaktion von (**A**) und (**B**) erst nach ca. 4 Tagen eine deutliche Viskositätssteigerung des Reaktionsgemisches bemerkbar machte. Im Gegensatz dazu konnte bei der Reaktion von (**A**) und (**C**) auch bei einer verlängerten Reaktionsdauer von bis zu 14 Tagen keinerlei Veränderung festgestellt werden.

Zur Aufarbeitung wurde die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Benzol gefriergetrocknet. Die so in

quasi quantitativen Ausbeuten synthetisierten Polyphenylene PPBPSE (**e1**), PMPSE (**f1**) und PPPAPy (**g**) wurden mittels Gelpermeationschromatographie (vgl. Kapitel 4) und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Im Gegensatz zu den basischen PPPAPy (**g**) Polymeren, die direkt zu Blends mit Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrixpolymer verarbeitet wurden, mussten die Polyphenylensulfonsäureester PPBPSE (**e1**) und PMPSE (**f1**) mittels polymeranaloger Umsetzung mit Natriumhydroxid verseift werden. (vgl. Abbildung 3.8). Dazu wurde zu einer siedenden Toluol Lösung des Polyphenylensulfonsäureesters eine Natriumhydroxid Lösung in n-Butanol zuge tropft und 24 h unter Rückfluss gerührt. Das aus der Reaktionsmischung ausgefallene Natriumsalz der entsprechenden Polyphenylensulfonsäure PPBPSNa (**e2**) und PMPSNa (**f2**) konnte durch Aufnahme mit Wasser und anschließender Zentrifugation von den flüssigen Phasen isoliert werden und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Der so isolierte Polyelektrolyt wurde in einer mit Salzsäure angesäuerten THF/Wasser-Mischung in der Siedehitze gelöst und über einen Kationentauscher (Amberlyst-15, 100-facher Überschuss) zu den entsprechenden Polyphenylensulfonsäuren PPBPSH (**e3**) und PMPSH (**f3**) protoniert. Nach Fällung in Petrolether und Trocknung im Vakuum bei 80°C über 2 Tage wurden mit Ausbeuten von 60-70% graubraune Feststoffe für (**e3**) und mit Ausbeuten von 40-60% braunschwarze Feststoffe für (**f3**) erhalten, die zur Feststellung der vollständigen polymeranaloger Umsetzung NMR-spektroskopisch untersucht wurden und anschließend mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrixpolymer zu Blends weiterverarbeitet (vgl. Kapitel 5).

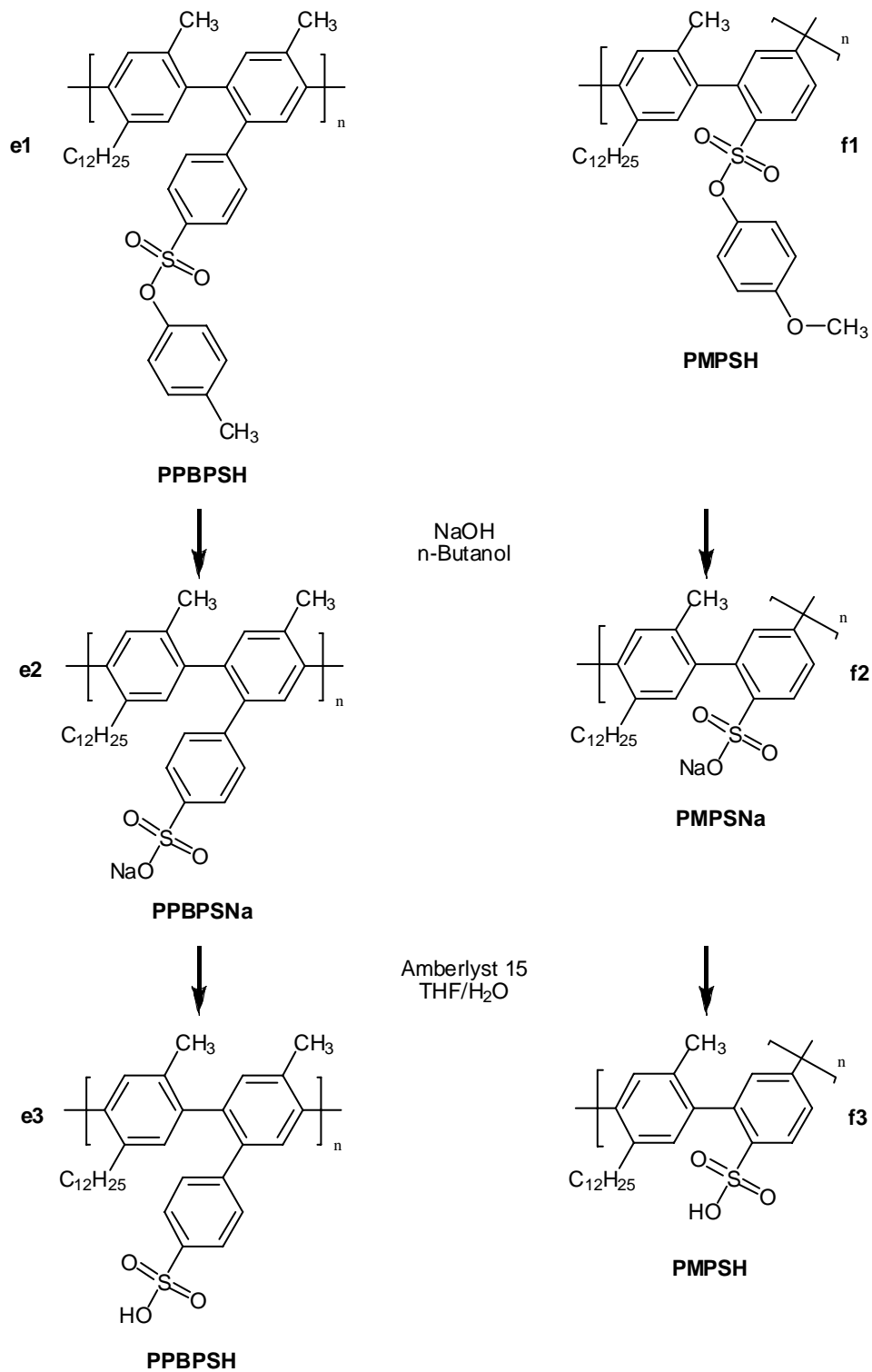


Abbildung 3.8 Schema der polymeranalogen Umsetzung von Polyphenylsulfonsäureester PPBPSE (**e1**) und PMPSE (**f1**) über das entsprechende Natriumsalz PPBPSENa (**e2**) und PMPSNa (**f2**) zu Polyphenylsulfonsäuren PPBPSESH (**e3**) und PMPSH (**f3**)

3.4 Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) (h8) als knäueförmige Blendkomponente V-P(S-co-SSH)

Zur Untersuchung des potentiellen Verstärkungseffekts eines völlig formisotropen Polymerfüllers, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) synthetisiert, welche eine reine Knäuelstruktur aufweist und gleichzeitig die Möglichkeit zur Ausbildung von Säure-Base-Wechselwirkungen besitzt. Zudem wurde zur möglichst guten Vergleichbarkeit zwischen Polyphenylenen als Stäbchen-Komponente und dem Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Knäuel-Komponente die Zusammensetzung der Wiederholungseinheiten so gewählt, dass die sulfonsaure Wiederholungseinheit und die nicht substituierte Wiederholungseinheit sich im Einbauverhältnis 1:1 befinden, da im Polyphenylen nur jeder zweite Phenylkern entlang der Polymerkette eine saure funktionelle Gruppe trägt. Außerdem musste ebenfalls aus Vergleichbarkeitsgründen die Kettenlänge des sauren Knäuel-Polymers in demselben Bereich liegen, wie auch die Kettenlänge der stäbchenförmigen Polyphenylene [36] ($P_n = 10 - 20$).

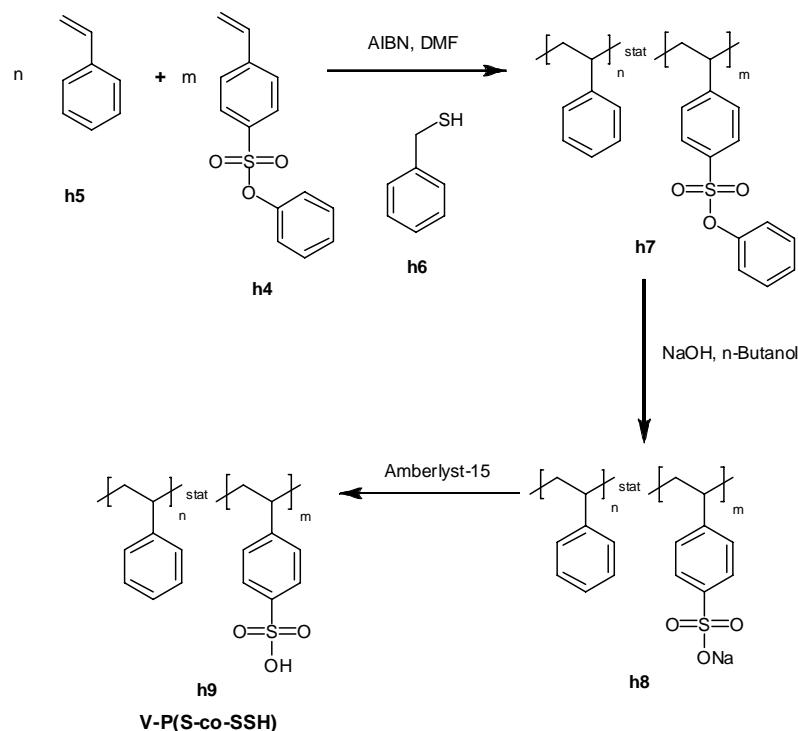


Abbildung 3.9 Syntheseweg für Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) V-P(S-co-SSH) (h9) über die Zwischenstufe des Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurephenylester) (h7) mit Benzylmercaptan (h6) als Regler und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurenatriumsalz) (h8).

Da die direkte Synthese von Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) und die anschließende Charakterisierung mittels GPC auf Grund von Wechselwirkungen und ungünstigem Löslichkeitsverhalten nicht ohne Weiteres möglich ist, wurde der von Kugele [88] vorgeschlagene Syntheseweg über den Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurephenylester) gewählt (vgl. Abbildung 3.9). Dazu wurde eine radikalische Copolymerisation mit AIBN (0,8 mol%) als Radikalstarter der beiden Co-Monomere Styrol (**h5**) und Styrolsulfonsäurephenylester (**h4**) in DMF unter Schutzgas bei 65°C über 6h durchgeführt. Zur Einstellung der Kettenlänge wurde Benzylmercaptan (**h6**) als Regler zu 4 mol% der Gesamtmonomerkonzentration zugesetzt. Nach zweimaligem Ausfällen des hergestellten Polymers in -35°C kaltem Methanol wurde Poly(styrol-co-styrolsulfonsäureester) (**h7**) als weißer Feststoff mit 35% Ausbeute erhalten. Mit Hilfe der GPC wurde das Polymer hinsichtlich seines Molekulargewichts charakterisiert (vgl. Kapitel 4).

Da die Copolymerisationsparameter der beiden Monomere nicht literaturbekannt sind, erwies sich nach grober Abschätzung und einigen Probeansätzen ein Monomeransatzverhältnis von Styrol/Styrolsulfonsäurephenylester von 60:40 als zielführend für ein Copolymer mit dem Monomereinbauverhältnis von ungefähr 1:1. Das Einbauverhältnis der beiden Co-Monomere wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zu Styrol/Styrolsulfonsäure = 47:53 ermittelt, indem das Integral der aliphatischen Polymerrückgrat Protonen im Bereich von $\delta = 0,5 - 3$ ppm mit dem Integral der aromatischen Protonen $\delta = 6-8,5$ ppm verglichen wurde. Das Integral des Signals der aromatischen Protonen, das mit dem Einbauverhältnis der Co-Monomere variiert, kann im Vergleich zum Integral des Signals der aliphatischen Polymerrückgrat Protonen, das unabhängig vom Einbauverhältnis ist, als Maß für das Co-Monomereneinbauverhältniss genommen werden.

Nach erfolgter Charakterisierung wurde die Verseifung als polymeranaloger Schritt durchgeführt. Dazu wurde das Co-Polymer (**h7**) in Toluol vorgelegt und in der Siedehitze eine Natriumhydroxid Lösung in n-Butanol zugetropft und 24h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung und Extraktion mit Chloroform zur Entfernung der Abgangsgruppe und starkem Ansäuern der wässrigen Phase mit konz. Salzsäure, wurde das ausgefallene Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurenatriumsalz) (**h8**) abfiltriert und mit konz. Salzsäure gewaschen und aus wässriger Lösung gefriergetrocknet. Das resultierende braune Polymer wurde mit einer Ausbeute von 80% erhalten. Nach Kontrolle der polymeranalogen Umsetzung mittels ¹H-NMR wurde das Polymer in schwach salzsaurem THF in der Siede-

hitze gelöst und über einen Kationentauscher (Amberlyst-15, 100-facher Überschuss) zur entsprechenden Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) V-P(S-co-SSH) umgesetzt und in Petrolether gefällt. Es wurde ein hellbrauner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

3.4.1 Synthese von Styrol-para-sulfonsäurephenylester (**h4**)

Das zur Herstellung des Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurephenylester) (**h7**) benötigte Styrol-p-sulfonsäurephenylester wird nach dem bereits von Kugele [88] beschrittenen Weg synthetisiert (siehe Abbildung 3.10). Ausgehend von kommerziell erhältlichem Styrol-para-natriumsulfonat (**h1**) wurde durch eine Chlorierung mittels Thionylchlorid in DMF unter 6 stündigem Rühren bei Raumtemperatur zunächst das Styrol-para-sulfonsäurechlorid (**h2**) dargestellt, welches anschließend mit Phenol (**h3**) in Dichlormethan und Pyridin als Base nach 12 stündiger Reaktion bei Raumtemperatur zum Styrol-para-sulfonsäurephenylester (**h4**) umgesetzt wurde. Nach chromatographischer Aufreinigung wurde (**h4**) mit einer Ausbeute von 35% als gelber Feststoff erhalten.

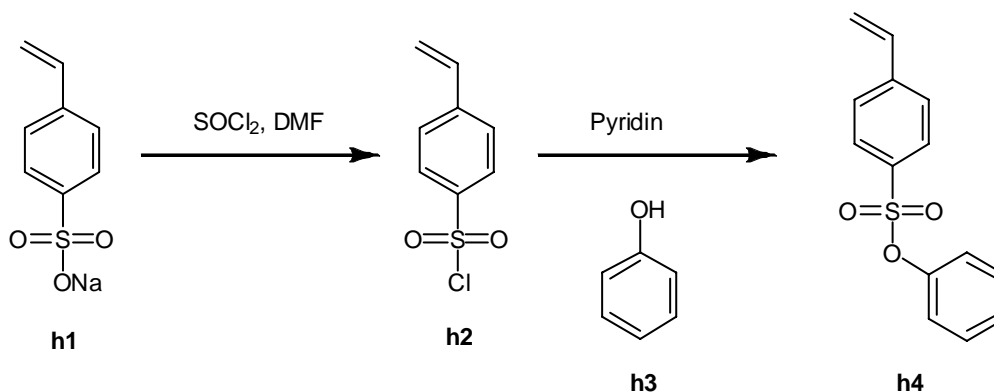


Abbildung 3.10 Syntheseweg zur Darstellung von Styrol-p-sulfonsäurephenylester (**h4**) ausgehend von Styrol-p-natriumsulfonat (**h1**) über Styrol-p-sulfonsäurechlorid (**h2**) und anschließender Veresterung mit Phenol (**h3**)

3.5 Stern- und plättchenförmige Sulfonsäuren

Ein Ziel dieser Arbeit ist es den potentiellen Verstärkungseffekt von stern- und plättchenförmigen Verstärkermolekülen in Ionomerblends zu charakterisieren. Zudem soll bei konstanter Funktionalität die räumliche Ausdehnung des Moleküls (Volumen) variiert werden, um

bei konstanten Ionomernetzwerkparametern den Einfluss des reinen Füllgrades auf den erzielten Verstärkungseffekt zu beobachten. Der Aspekt der Verstärkergeometrievariation zwischen Tetraeder- und Plättchenform sowie der Einfluss der Änderung der Funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends soll untersucht werden. Dazu wurden fünf verschiedene Moleküle sternförmiger bzw. plättchenförmiger Struktur als sulfonsaure Blendkomponenten synthetisiert (siehe Abbildung 3.11).

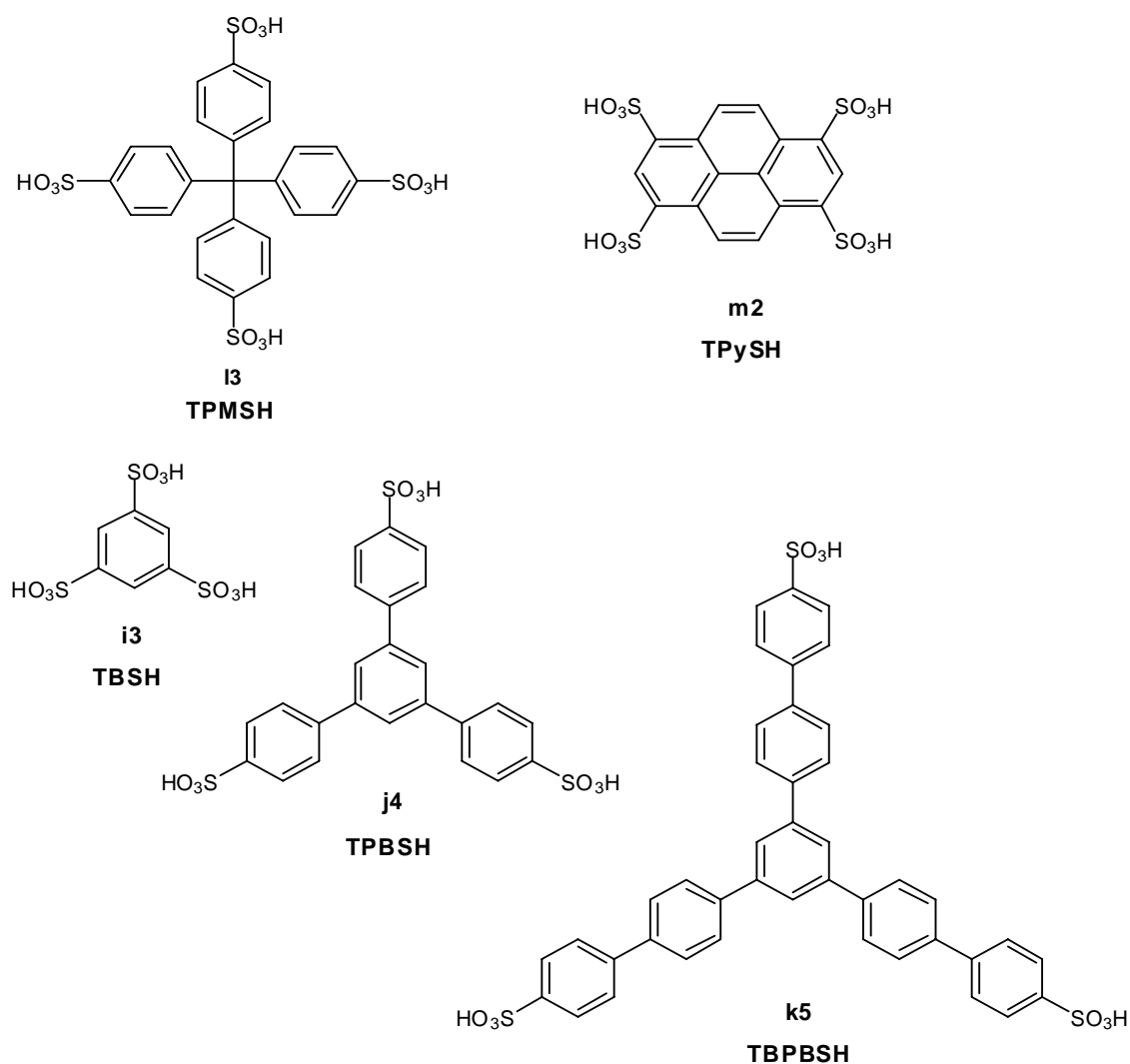


Abbildung 3.11 Überblick der synthetisierten sternförmigen bzw. plättchenförmigen Sulfonsäuren (**i3**), (**m2**), (**j4**) und (**k5**)

3.5.1 Synthese von Tetraphenylmethansulfonsäure TPMSH (**i3**)

Nach einer Literaturvorschrift [89] wurde, wie in Abbildung 3.12 dargestellt, ausgehend von

Tetraphenylmethan (**11**) in Dichlormethan mittels Chlorsulfonsäure das entsprechende Tetraphenylmethansulfonsäurechlorid (**12**) dargestellt und anschließend durch Hydrolyse in siedendem Wasser über 12 Stunden zu Tetraphenylmethansulfonsäure (**13**) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methanol wurde TPMSH (**13**) als weißer nadelförmiger Feststoff mit einer Ausbeute von 83% erhalten.

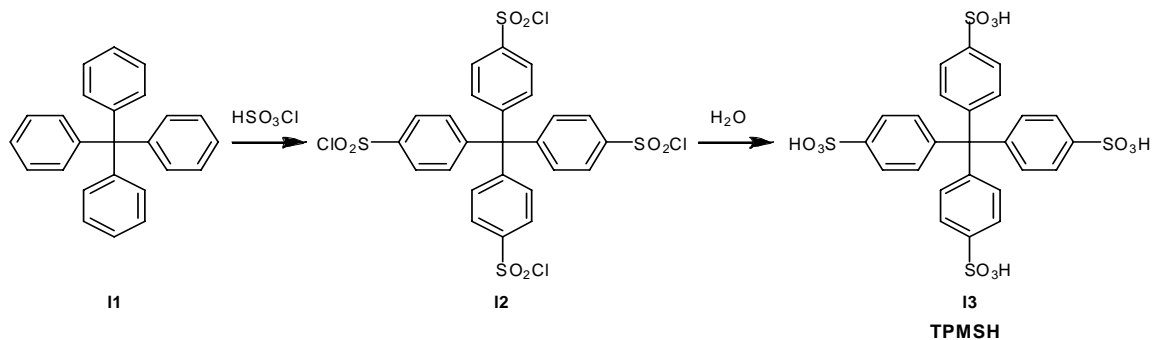


Abbildung 3.12 Syntheseweg von Tetraphenylmethansulfonsäure (**13**) ausgehend von Tetraphenylmethan (**11**) über das Tetraphenylmethansulfonsäurechlorid (**12**)

3.5.2 Synthese von 1,3,6,8-Pyrentetrasulfonsäure TPySH (**m2**)

Kommerziell erhältliches Tetranatrium-1,3,6,8-pyrentetrasulfonat (**m1**) wurde in wässriger Lösung über einen Kationentauscher (Amberlyst-15, 100-facher Überschuss) gegeben und das Lösungsmittel entfernt. Es resultierte TPySH als gelber hygroskopischer Feststoff (1,3,6,8-Pyrentetrasulfonsäure (**m2**)) in quantitativer Ausbeute.

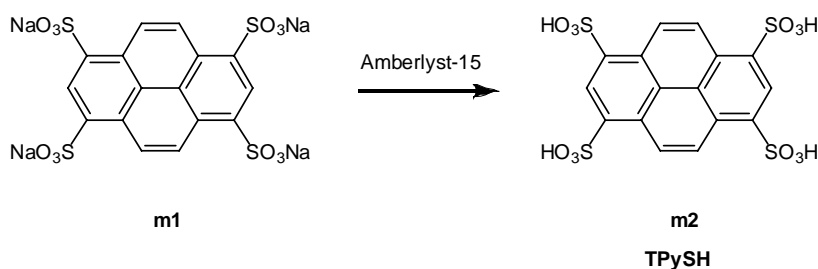


Abbildung 3.13 Umsetzung von Tetranatrium-1,3,6,8-pyrentetrasulfonat (**m1**) mittels Kationentauscher (Amberlyst-15) zu 1,3,6,8-Pyrentetrasulfonsäure (**m2**)

3.5.3 Synthese von Trisulfonsäurebenzol TBSH (i3)

Ausgehend von 1,3-Benzoldinatriumsulfonat (**i1**) wurde nach einer Synthesevorschrift von Berend und Mertelsmann [90] mit Oleum und Quecksilber als Katalysator nach 12-stündiger Reaktion bei 240°C ein schwarzer Reaktionsbrei erhalten. Durch Ausfällen des überschüssigen Oleums als Kalziumsulfat in wässriger Phase mittels Kalziumcarbonat und anschließender Behandlung mit Natriumcarbonat, wurde 1,3,5 Benzoltrinitriumtrisulfonat (**i2**) nach Umkristallisation aus Wasser und Trocknung bei 140°C mit einer Ausbeute von 71% als weißer Feststoff erhalten. Nach anschließender Protonierung mittels Kationentauscher (Amberlyst-15, 100-facher Überschuss) in einer THF/Wasser-Mischung wurde TBSH (**h3**) als weißer hygroskopischer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

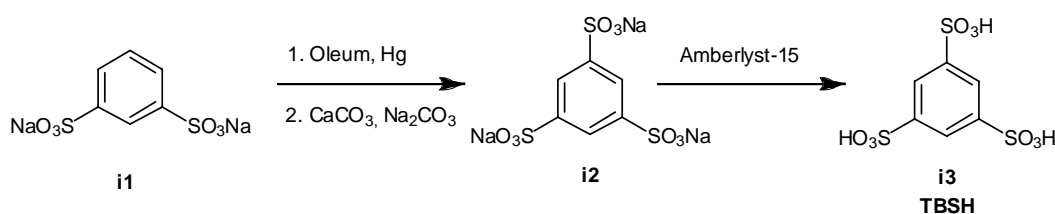


Abbildung 3.14 Syntheseweg von Trisulfonsäurebenzol (**i3**) durch Sulfonierung von 1,3-Benzoldinatriumsulfonat (**i1**) und Protonierung der isolierten Zwischenstufe 1,3,5 Benzoltrinitriumtrisulfonat (**i2**)

3.5.4 Synthese von 1,3,5-Triphenylbenzolsulfonsäure TPBSH (j4)

Angelehnt an eine Literaturvorschrift [91] wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem 1,3,5-Triphenylbenzol (**j1**) durch Chlorsulfonierung mittels Chlorsulfonsäure in Dichlormethan bei 12-stündigem Rückfluss in das entsprechende Sulfonsäurechlorid (**j2**) überführt (vgl. Abbildung 3.15). Durch anschließende Hydrolyse in Wasser wurde 1,3,5-Triphenylbenzolsulfonsäure (**j4**) als Rohprodukt erhalten, welches sich auf dieser Stufe nicht auf die gewünschte Reinheit bringen ließ. Durch Überführung in das Trinatriumsalz (**j3**) mittels Natriumhydroxid und anschließender Umkristallisation aus Ethanol wurde mit einer Ausbeute von 50% das reine Trinatriumsalz erhalten. Durch Protonierung des Trinatriumsalzes (**j3**) mittels Kationentauscher (Amberlyst-15, 100-facher Überschuss) in einer THF/Wasser-Mischung und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels wurde die 1,3,5-Triphenylben-

zolsulfonsäure TPBSH (**j4**) in quantitativer Ausbeute als brauner hygroskopischer Feststoff erhalten.

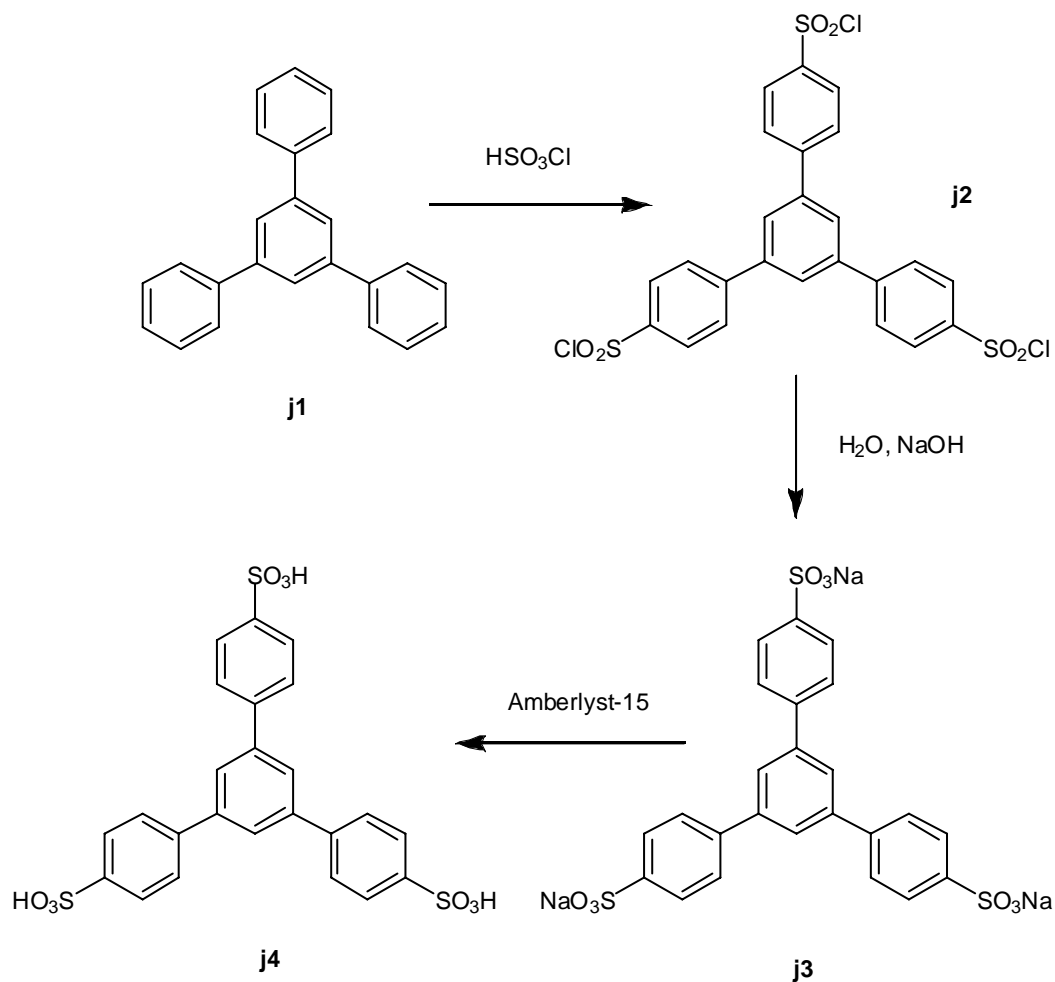


Abbildung 3.15 Syntheseweg von 1,3,5-Triphenylbenzolsulfonsäure (**j4**) ausgehend von 1,3,5-Triphenylbenzol (**j1**), 1,3,5-Triphenylbenzolsulfonsäurechlorid (**j2**) und Natrium-1,3,5-triphenylbenzolsulfonat.

3.5.5 Synthese von 1,3,5-Tribiphenylbenzolsulfonsäure TBPBSH (k5)

Nach dem in Abbildung 3.16 dargestellten Syntheseweg wurde 1,3,5-Tribiphenylbenzolsulfonsäure TBPBSH (**k5**) synthetisiert.

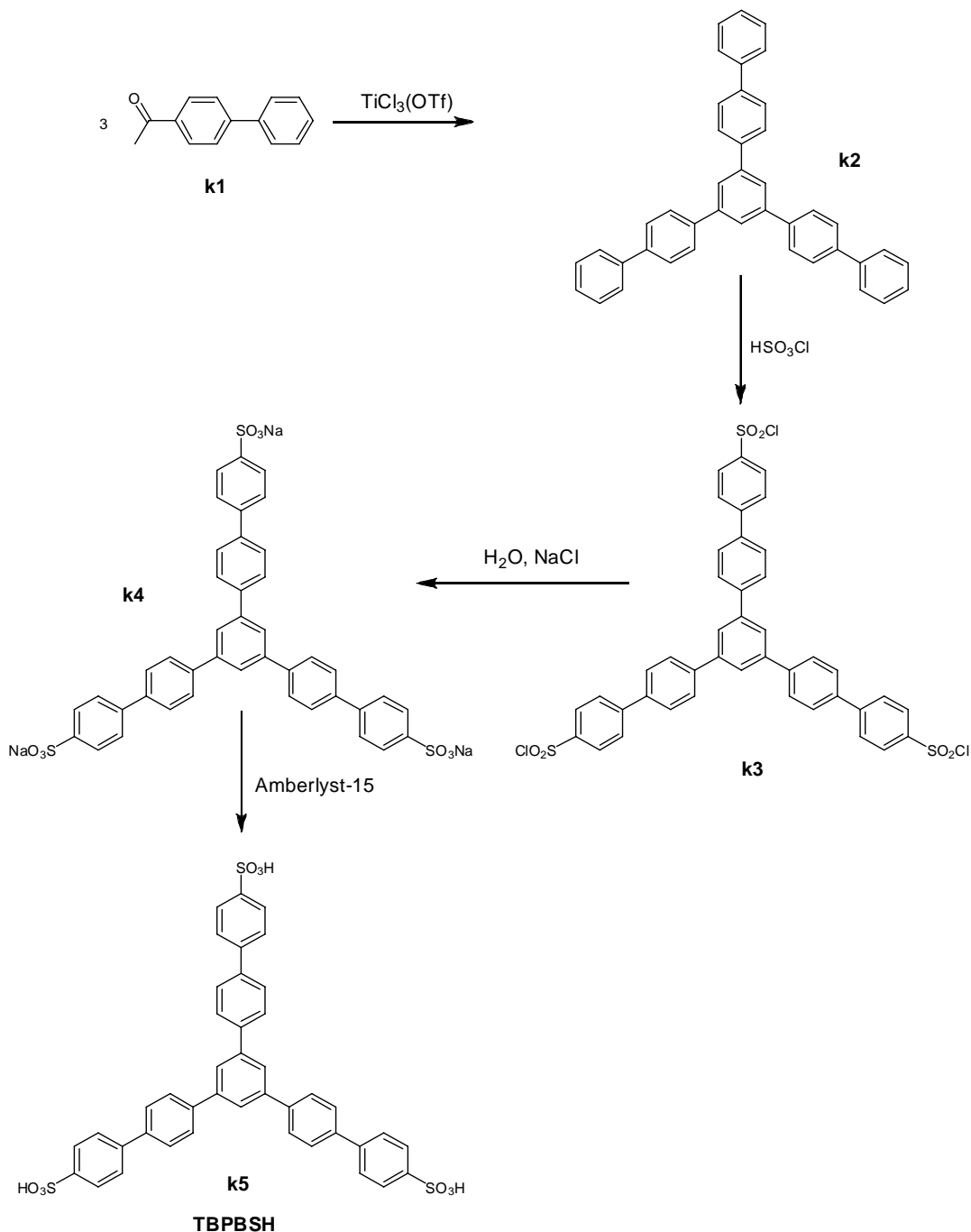


Abbildung 3.16 Syntheseweg von 1,3,5-Tribiphenylbenzolsulfonsäure (**k5**) ausgehend von 4-Acetylbiphenyl (**k1**) über 1,3,5-Tribiphenylbenzol (**k2**), 1,3,5-Tribiphenylbenzolsulfonchlorid (**k3**) und Trinatrium-1,3,5-tribiphenylbenzolsulfonat (**k4**)

Zunächst wurde nach einer Literaturvorschrift [93] ausgehend von 4-Acetylbiphenyl (**k1**) durch eine $\text{TiCl}_3(\text{OTf})$ (10 mol%) (**kat2**) katalysierte Festphasen Kondensationsreaktion unter Schutzgas bei 100°C für 12 Stunden das Zwischenprodukt 1,3,5-Tribiphenylbenzol (**k2**) nach chromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 66% synthetisiert. Die anschließende Chlorsulfonierung wurde mit Chlorsulfonsäure in Chloroform über 12 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei Zugabe der Chlorsulfonsäure ist eine blaue Färbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, dabei bildete sich eine pinke Lösung. Das auf dieser Stufe erwartete Sulfonsäurechlorid (**k3**) konnte nicht isoliert werden, stattdessen wurde durch Zugabe von gesättigter Natriumchlorid Lösung ein rotbrauner Feststoff ausgefällt, der als Trinatrium-1,3,5-tribiphenylbenzolsulfonat (**k4**) identifiziert werden konnte. Vermutlich, ist die Zwischenstufe des Sulfonsäurechlorids (**k3**) bei Raumtemperatur in wässriger Phase nicht stabil, im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit synthetisierten Sulfonsäurechloriden ((**b6**), (**c2**), (**i2**), (**h2**)), und hydrolysiert direkt zur wasserlöslichen Sulfonsäure (**k5**). Durch die Zugabe der gesättigten Natriumchlorid Lösung wird das Löslichkeitsprodukt des Trinatrium-1,3,5-tribiphenylbenzolsulfonats (**k4**) überschritten und fällt als rotbrauner Feststoff aus. Nach Abfiltrieren wird das Trinatriumsalz (**k4**) mit 80% Ausbeute erhalten. Durch Protonierung von (**k4**) mittels Kationentauscher (Amberlyst-15, 100-facher Überschuss) in einer THF/Wasser-Mischung wird das Zielprodukt TBPBSH (**k5**) als brauner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

3.6 Synthese der Matrixpolymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Matrixpolymere zur Blendsynthese eingesetzt. Als basisch funktionalisiertes Matrixpolymer wurde das bereits in einer früheren Arbeit [36, 70] synthetisierte Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) verwendet und als sauer funktionalisiertes Matrixpolymer wurde das bereits in der Arbeit von Winter [54] synthetisierte Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) eingesetzt. Der Vollständigkeit halber, wird im folgenden Abschnitt kurz auf die Synthese dieser Polymere eingegangen.

Synthese von Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als basische Matrix P(EA-co-4VP):

Zur Synthese wurden Ethylacrylat (EA) und 4-Vinylpyridin (4VP) in einer freien radikal-

schen Polymerisation bei 65°C mit 0,2 mol% AIBN in Substanz copolymerisiert. Bei der Reaktion war darauf zu achten, dass stets eine optimale Durchmischung des Reaktionsgemisches gewährleistet ist, da sonst die Reaktion bei zunehmender Viskosität zu starkem Überschäumen und Siedeverzügen neigte (Norrish-Trommsdorff-Effekt). Die Copolymerisationsparameter sind laut [94, 95] für Ethylacrylat ($r_{EA} = 0,29$) und 4-Vinylpyridin ($r_{4VP} = 2,58$) um eine Größenordnung verschieden, deshalb wurde die Reaktion bei einem Umsatz von ca. 10% durch Eingießen in -50°C kaltem Petrolether abgebrochen. Durch Umfällen aus Chloroform in Petrolether wurde ein Reinigungsschritt durchgeführt.

Um die Vergleichbarkeit zu der von Dakto [36] verwendeten Matrix zu bestätigen, wurden ¹H-NMR Vergleichsmessungen durchgeführt, um den 4-Vinylpyridingehalt als gleich bestätigen zu können. Dazu wurden die Integrale der vier Protonen des 4-Vinylpyridins und der drei Protonen der Methylgruppe des Ethylacrylats zueinander ins Verhältnis gesetzt und hieraus der Gehalt an 4-Vinylpyridin zu 8 mol% berechnet.

Der zweite wichtige Gesichtspunkt hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Dakto'schen Matrix und der in dieser Arbeit eingesetzten Matrix, ist das mittlere Molekulargewicht, welches die mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers beeinflusst. Dies wurde mittels Vergleichsmessungen mittels GPC als ebenfalls vergleichbar bestätigt.

Synthese von Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als saure Matrix P(S-co-SSH):

Durch die Sulfonierung mittels Acetylsulfatlösung von kommerziell erhältlichem Polystyrol in Dichlormethan bei 50°C konnte nach Ausfällen in Isopropanol bei -30°C Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) mit 90% Ausbeute synthetisiert werden. Der Sulfonsäuregehalt wurde durch Titration in Toluol/Methanol (10/1; v/v) Lösung mit methanolischer Kaliumhydroxyd-lösung gegen Phenolphthalein zu 11 mol% bestimmt.

Überblick der in dieser Arbeit synthetisierten Blendkomponenten:

PPPAPy 1-7 (**g**):

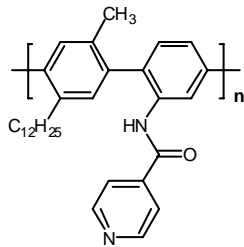


Tabelle 3.1 In dieser Arbeit synthetisierte Poly(para-phenylenamidopyridine)

Polymer	P_n^*
PPPAPy 1	8,0
PPPAPy 2	8,3
PPPAPy 3	20,9
PPPAPy 4	30,3
PPPAPy 5	50,8
PPPAPy 6	135,9
PPPAPy 7	141,1

PPBPSH 1-4 (**e3**):

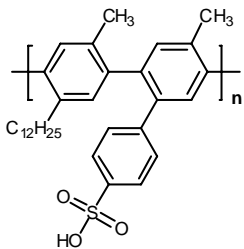


Tabelle 3.2 In dieser Arbeit synthetisierte Poly(para-biphenylensulfonsäuren)

Polymer	P_n^*
PPBPSH 1	12,1
PPBPSH 2	15,7
PPBPSH 3	48,5
PPBPSH 4	49,7

PMPSH 1-5 (**f3**):

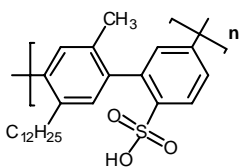
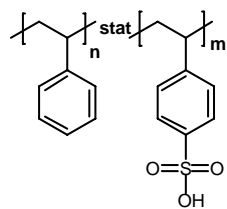


Tabelle 3.3 In dieser Arbeit synthetisierte Poly(meta-phenylensulfonsäuren)

Polymer	P_n^*
PMPSH 1	2,9
PMPSH 2	3,3
PMPSH 3	7,5
PMPSH 4	8,5
PMPSH 5	10,4

V-P(S-co-SSH) (**h9**):

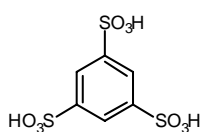


$$m/(n+m) = 0,53$$

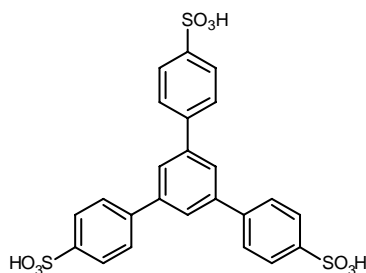
Tabelle 3.4 In dieser Arbeit synthetisierte Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure)

Polymer	P_n^* / Funktionalität
V-P(S-co-SSH)	21,4 / 11,3

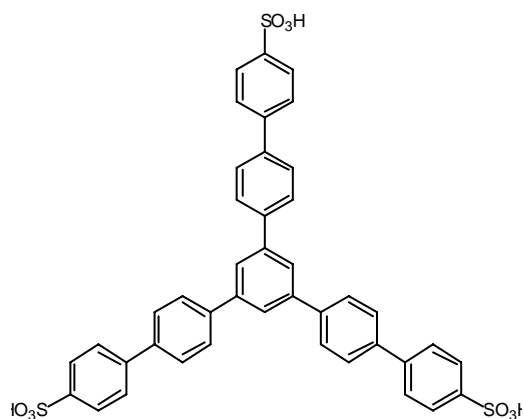
TBSH (**i3**):



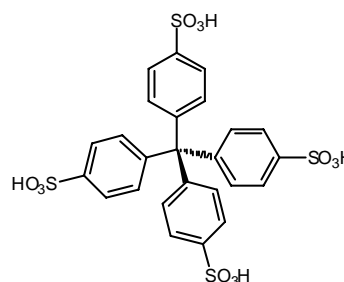
TPBSH (**j4**):



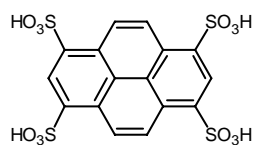
TBPBSH (**k4**):



TPMSH (**l3**):



TPySH (**m2**):



* = im Kapitel 4 mittels GPC-Tripeldetektion ermittelte Polymerisationsgrade

4 Charakterisierung der Polymere

Ziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen der Füllerpolymerstruktur und den mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Aus früheren Arbeiten ist bereits bekannt, dass der Polymerisationsgrad der Füllerpolymere maßgeblich den beobachteten Verstärkungseffekt beeinflusst [36,54,7,55]. Deshalb ist die möglichst genaue Kenntnis des Polymerisationsgrades der als Füller eingesetzten Polymere eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis der für die molekulare Verstärkung geltenden Gesetzmäßigkeiten.

Die im Rahmen dieser Arbeit als Füller synthetisierten Polymere (vgl. Kapitel 3) PPBPSH 1-4 (**e3**), PMPSH 1-5 (**f3**), PPPAPy 1-7 (**g**) und V-P(S-co-SSH) (**h9**) wurden hinsichtlich ihres Molekulargewichts mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Zur Unterbindung von Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial wurden die sulfonsauren Vertreter vor der polymeranalogen Umsetzung zur freien Sulfonsäure auf der Stufe der Sulfonsäureester PPBPSE 1-4 (**e1**), PMPSE 1-5 (**f1**) und V-P(S-co-SSE) (**h7**) vermessen. In dem nun folgenden Abschnitt soll auf die Charakterisierung der Polymere mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) genauer eingegangen werden.

4.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie, oder auch Größenausschlusschromatographie genannt, ist die am häufigsten angewandte Relativmethode zur Charakterisierung von Polymeren, da sie mehrere Parameter der vermessenen Polymerprobe gleichzeitig (M_n = Zahlenmittel des Molekulargewichts; M_w = Massenmittel des Molekulargewichts und PDI = Polydispersität) mit verhältnismäßig geringem experimentellen Aufwand zugänglich macht.

Das Prinzip der GPC beruht auf der Trennung der in Lösung befindlichen Polymere nach ihrem hydrodynamischen Volumen, die dann mittels konzentrationssensitivem Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) detektiert werden. Durch die sog. konventionelle Kalibrierung mit Polystyrolstandards, die mittels Absolutmethoden genau charakterisiert wurden, wird eine

Beziehung zwischen dem Elutionsvolumen und dem Molekulargewicht für die jeweilige GPC-Anlage ermittelt. Bedingt durch die Kalibrierung auf Polystyrol, sind die ermittelten Molekulargewichte für die in dieser Arbeit synthetisierten Polyphenylene, die sich in ihrer Struktur deutlich von Polystyrol unterscheiden, keine wahren Molekulargewichte und können somit nur als relative Molekulargewichte angegeben werden.

4.1.1 GPC mit Triple-Detektion

Durch Ergänzung zusätzlicher Viskositäts- und Lichtstreuendetektoren, deren Signal direkt vom Molekulargewicht der detektierten Substanz abhängen, können wahre Molekulargewichte ermittelt werden. Dazu wird im Gegensatz zur konventionellen Kalibrierung eine „Ein-Punkt-Kalibrierung“ durchgeführt, indem ein mittels Absolutmethoden vermessener Polystyrolstandard mit bekannter intrinsischer Viskosität vermessen wird, um die Proportionalitätskonstanten K_{RI} , K_{VISC} und K_{LS} der Detektoren zur Umrechnung des Messsignals in die jeweilige Messgröße zu bestimmen.

$$\text{Brechungsindexdetektor Signal: } S_{RI} = K_{RI} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot C \quad (4.1)$$

$$\text{Viskositätsdetektor Signal: } S_{VISC} = K_{VISC} \cdot [\eta] \cdot C \quad (4.2)$$

$$\text{Lichtstreuendetektor Signal: } S_{LS} = K_{LS} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot M \cdot C \quad (4.3)$$

K_{RI} , K_{VISC} , K_{LS} = Gerätekonstante des jeweiligen Detektors

C = Konzentration des Analyten

$\frac{dn}{dc}$ = Brechungsindexinkrement des Analyten im Lösungsmittel

$[\eta]$ = intrinsische Viskosität (Staudinger Index)

M = Molmasse des Analyten

Die Gleichungen (4.1)-(4.3) geben die Zusammenhänge für die Detektorsignale S_{RI} , S_{VISC} , und S_{LS} wieder. Streng genommen sind die Gesetzmäßigkeiten nur für unendlich verdünnte Lösungen gültig, jedoch sind bei den gegebenen kleinen Messkonzentrationen die auftretenden Fehler zu vernachlässigen [96].

4.1.1.1 Der Lichtstreuendetektor

Die zentrale Frage, nach der wahren Molekularmasse der in dieser Arbeit synthetisierten Polymere, kann durch den Einsatz des GPC-Lichtstreuendetektors beantwortet werden. In diesem Abschnitt sollen auf das Prinzip und die in dieser Methode steckenden Annahmen erläutert werden.

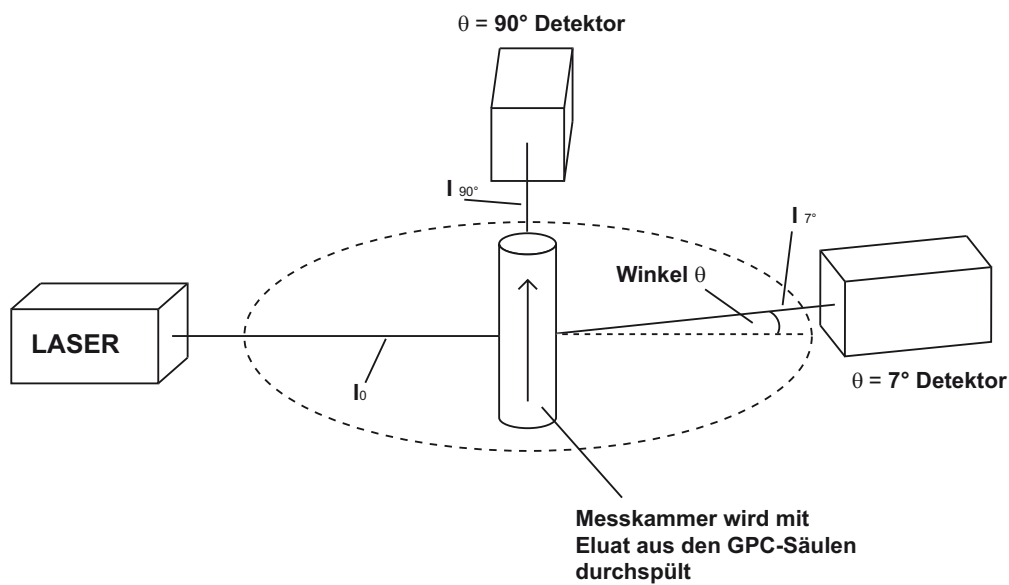


Abbildung 4.1 Schematischer Aufbau eines Lichtstreuendetektors mit zwei Winkeln (7° und 90°) bei denen die Intensität des Streulichts gemessen wird.

In Abbildung 4.1 ist schematisch der apparative Aufbau eines statischen Lichtstreuendetektors mit zwei Winkeln, an denen das Streulicht gemessen wird, dargestellt. Dabei wird Laser-Licht bekannter Wellenlänge und Intensität I_0 auf die Messkammer gerichtet, welche mit dem von den GPC-Säulen kommenden Eluat durchspült wird und die zu charakterisierenden Polymere in Lösung enthält. Die Intensität des von der Probe gestreuten Lichts (I_{7° und I_{90°) wird von Detektoren an zwei Winkeln (7° und 90°) gemessen. Mit den erhaltenen Lichtstreu-daten lässt sich unter bestimmten Annahmen das Molekulargewicht der im Eluat gelösten Polymere berechnen.

Die Grundlage der Molmassenbestimmung mittels statischer Lichtstreuung basiert auf der Zimm-Gleichung (4.4).

$$\frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{M \cdot P_\theta} + 2 \cdot A_2 \cdot C \quad (4.4)$$

mit:

K = optische Konstante

C = Konzentration

R_θ = Rayleigh Verhältnis bei Winkel θ

M = Molmasse

P_θ = Formfaktor bei Winkel θ

A_2 = zweiter Virialkoeffizient

Das Rayleigh Verhältnis ist hierbei:

$$R_\theta = k \cdot \frac{I_\theta}{I_0} = k \cdot \frac{S_{LS}}{I_0} \quad (4.5)$$

wobei:

k = Apparatspezifische Konstante

I_θ = Intensität des gestreuten Lichts bei Winkel θ

I_0 = Intensität des Primärlichtstrahls

S_{LS} = Lichtstredetektor Signal

Der Term mit dem zweiten Virialkoeffizient A_2 beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und tendiert bei kleinen Konzentrationen gegen null und wird vernachlässigt [96].

Durch Interferenzen des gestreuten Lichts ist bei einer Teilchengröße über $\lambda/20$ (λ = Wellenlänge des eingesetzten Lichts) einer zusätzlichen Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität mit dem Formfaktor P_θ Rechnung zu tragen. P_θ wird für statistische Knäuelmoleküle (Gauß-Verteilung) mit der Debye-Funktion beschrieben, die vom Trägheitsradius des Moleküls abhängig ist. Für kleine Moleküle tendiert P_θ gegen 1 für alle Winkel. Mit zunehmender Teilchengröße wird P_θ für große Winkel immer kleiner, d.h. die Streulichtintensität nimmt

für große Winkel ab. Nur bei $\theta = 0$ ist $P_\theta = 1$ für alle Teilchengrößen und Formen. Dies kommt einer Messung des Streulichts innerhalb des Primärstrahls gleich, was nicht möglich ist, jedoch ist die Messung bei kleinen Winkeln ($<10^\circ$) eine gute Näherung. Der Nachteil von Messungen mit kleinen Winkeln ist, dass je näher man dem Primärstrahl kommt (θ gegen 0) desto größer wird auch das Rauschen des Messsignals, was bei kleiner werdenden Molekülen und somit schwächerer Streulichtintensität problematisch ist. Deshalb wird zur Erfassung von kleineren Molekülen der einfachere apparative Aufbau zur Messung des Streulichts im rechten Winkel ($\theta = 90^\circ$) zum Primärstrahl gewählt, dabei ist bei Teilchengrößen über 15 nm der Einfluss des Formfaktors P_θ stärker zu berücksichtigen. Bei knäuelartigen Polymeren wird mit Hilfe der vom Viskositätsdetektor ermittelten intrinsischen Viskosität und der Flory-Fox-Gleichung (Trägheitsradius) und der Debye-Funktion der Formfaktor P_θ berechnet und die Molmasse korrigiert. Bei Molekülradien unter 15 nm kann auch hier zur Vereinfachung mit der Näherung $P_\theta = 1$ gerechnet werden.

Bei dem für diese Arbeit eingesetzten Detektor stehen ein 90° Winkel und ein 7° Winkel zur Verfügung bei denen die Streulichtintensitäten gemessen werden. Die Auswertungssoftware (OmniSec) benutzt dann immer das Messsignal zur Auswertung der Molmasse, das die basisliniengkorigierte größere Intensität aufweist. Im Bereich von niedrigen Elutionszeiten (großen Molekülen) wird der 7° Winkel zur Auswertung bevorzugt, da das Messsignal nicht vom Messwinkel abhängt. Erst bei höheren Elutionszeiten, wenn die Moleküle kleiner werden und das Signalrauschverhältnis des 7° Winkels schlechter wird und die Winkelabhängigkeit des 90° -Messsignals vernachlässigbar ist, wird der 90° Winkel zur Molmassenbestimmung bevorzugt eingesetzt.

Die optische Konstante K in Gleichung (4.4) ist definiert als:

$$K = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta)}{N_A \cdot \lambda^4} \quad (4.6)$$

mit:

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels

N_A = Avogadrozahl

λ = Wellenlänge des eingestrahnten Lichts

θ = Beobachtungswinkel

$\frac{dn}{dc}$ = Brechungsindexinkrement des Analyten im Lösungsmittel

Sie besteht aus Naturkonstanten und dem Brechungsindexinkrement des Analyten. Durch einsetzen der Gleichungen (4.6) und (4.5) in die Zimm-Gleichung (4.4) und Definition der neuen Konstante K_{LS}

$$K_{LS} = \frac{K}{\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot k \cdot I_0} = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta)}{N_A \cdot \lambda^4 \cdot k \cdot I_0} \quad (4.7)$$

erhält man die Gleichung (4.3), die das Signal des Lichtstredetektors beschreibt. Genau genommen ist die gemessene Molmasse bei polydispersen Proben das Gewichtsmittel der Molmasse M_w . Da jedoch mittels der GPC eine Auftrennung der Probe in ihre einzelnen Fraktionen mit jeweils nur einer Teilchenart mit nur einer Molmasse erfolgt (Polydispersität in jedem Punkt des Chromatogramms = 1 = M_w/M_n), entspricht das vom Lichtstredetektor ermittelte Molekulargewicht in jedem Punkt des Chromatogramms einem Zahlenmittel M_n . Dies gilt nur innerhalb des Elutionsbereichs zwischen oberer und unterer Ausschlussgrenze, deshalb wird zur Kontrolle der Messungen neben der „Ein-Punkt-Kalibrierung“ noch zur Ermittlung der Grenzen eine konventionelle Polystyrol Kalibrierung mit 12 Standards durchgeführt.

Zur Berechnung der wahren Molekularmasse mit Hilfe des Signals des Lichtstredetektors, ist die Kenntnis des genauen Brechungsindexinkrements wichtig, da es quadratisch eingeht und somit eine große Fehlerquelle darstellt. Um den Messfehler so gering wie möglich zu halten, wurde von jedem Polymertyp eine Verdünnungsreihe vermessen und die Flächen des

Brechungsindexdetektorsignals gegen die eingewogene Massenkonzentration aufgetragen und mittels linearer Regression die Steigung der Regressionsgeraden ermittelt, die dem Brechungsindexinkrement entspricht. Durch die Messung des Brechungsindexinkrements mit demselben apparativen Aufbau, der auch zur Molmassenbestimmung benutzt wird, konnten systembedingte Schwankungsquellen wie Temperatur, Lichtwellenlänge und Geometrie der Apparatur ausgeschlossen werden.

Mit dem bestimmten Brechungsindexinkrement wird mit Hilfe des Brechungsindexdetektorsignals in jedem Punkt des Chromatogramms die Konzentration des Analyten berechnet (4.1) und zur Ermittlung der Molmasse in jedem Punkt des Chromatogramms mit dem Lichtstreuendetektorsignal in Gleichung (4.3) eingesetzt.

4.1.2 Poly(para-phenylenamidopyridin) PPPAPy (g)

Die in dieser Arbeit synthetisierten PPPAPy 1 - 7 (**g**) wurden mittels GPC mit Triple-Detektion und konventioneller PS-Kalibrierung charakterisiert. Für die Triple-Detektion wurde durch Vermessen von vier unterschiedlichen Konzentrationen (0,5 bis 2,0 mg/ml) ein Brechungsindexinkrement von 0,1634 ml/g bestimmt.

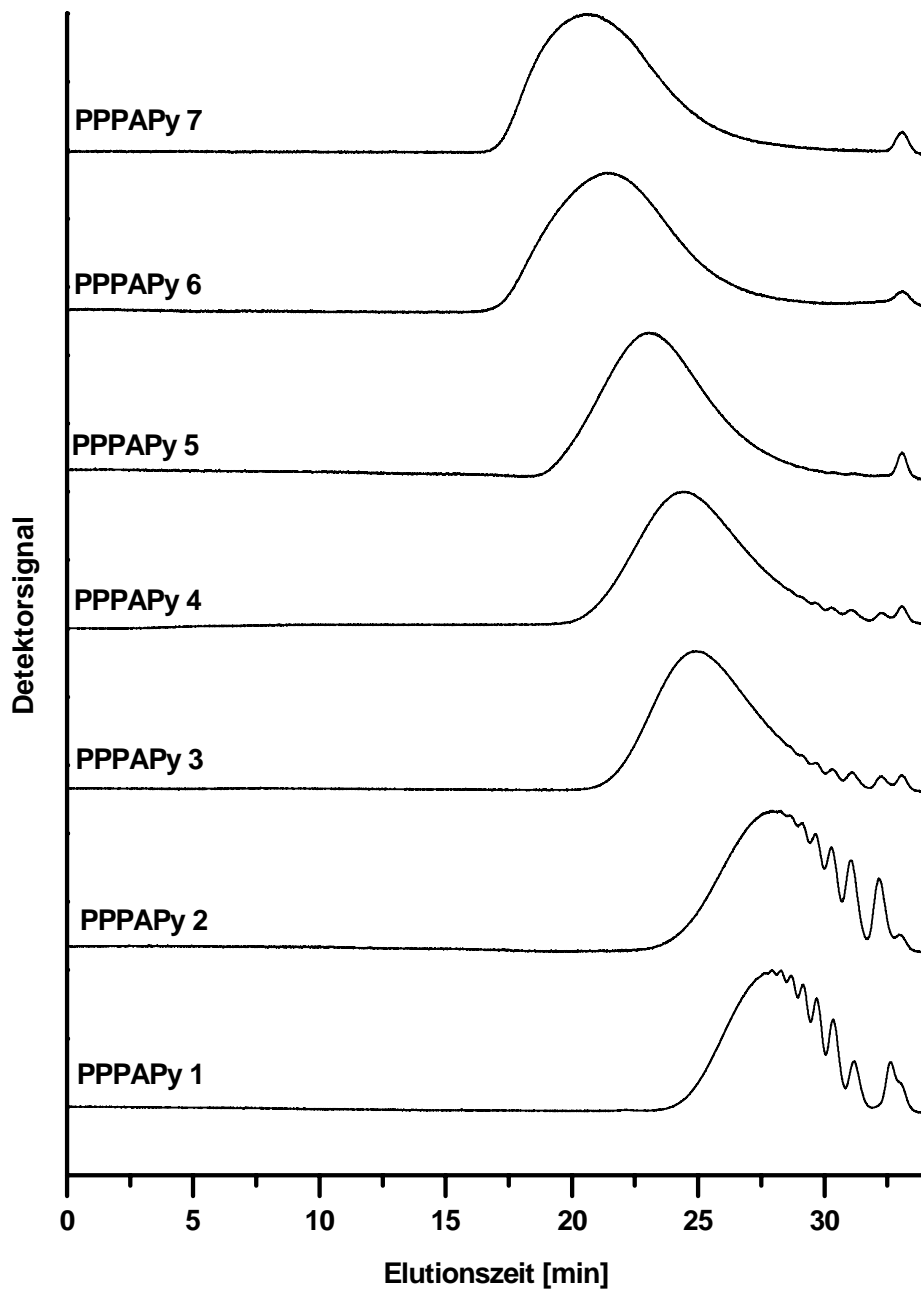


Abbildung 4.2 Elutionskurven (RI-Detektor) von in dieser Arbeit synthetisierten PPPAPy 1-7 mit THF als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min.

Abbildung 4.2 zeigt die GPC Chromatogramme der sieben in dieser Arbeit synthetisierten basischen Polyparaphenylene PPPAPy 1-7 (**g**). Bei den Elutionsdiagrammen von PPPAPy 1 und 2 sind Oligomerensignale auf der niedermolekularen Seite, d.h. bei höheren Elutionszeiten, zu erkennen. In diesem Bereich wird das Signal/Rausch-Verhältnis für den Lichtstreu-

detektor immer ungünstiger. Damit verbunden ist mit einer Verschlechterung der Genauigkeit der errechneten Molmasse zu rechnen, da die Intensität des Streulichts direkt von der Masse bzw. Größe des Moleküls abhängt.

Tabelle 4.1 Mittels GPC Polystyroleichung (PS) und Tripledetektion (TD) ermittelte Werte für M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts), P_n (Polymerisationsgrad), M_w (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) und Polydispersität (PD) der Polymere PPPAPy 1-7.

Polymer	M_n (PS) [g/mol], P_n	M_w (PS) [g/mol]	PD (PS)	M_n (TD) [g/mol], P_n	M_w (TD) [g/mol]	PD (TD)
PPPAPy 1	3 873 8,5	7 614	2,0	3 648 8,0	5 996	1,6
PPPAPy 2	2 540 5,6	7 769	3,0	3 785 8,3	8 378	2,2
PPPAPy 3	7 687 16,9	27 889	3,6	9 484 20,9	17 322	1,8
PPPAPy 4	11 585 25,5	39 886	3,4	13 777 30,3	26 350	1,9
PPPAPy 5	26 293 57,8	82 428	3,1	23 082 50,8	44 362	1,9
PPPAPy 6	54 653 120,2	243 001	4,4	61 796 135,9	111 898	1,8
PPPAPy 7	63 493 139,7	305 120	4,8	64 173 141,1	127 968	2,0

Interessanterweise unterscheiden sich die Zahlenmittel der Molmasse zwischen der konventionellen Polystyrolkalibrierung und der Tripledetektion nicht so stark, wie man es für ein stäbchenförmiges Molekül vermuten würde. Aufgrund der steifen Struktur nimmt das hydrodynamische Volumen mit jeder Wiederholungseinheit schneller zu, als das bei einem knäuel-förmigen Molekül der Fall ist und damit eine Verschiebung zu kleineren Elutionszeiten d. h. zu höheren Molekulargewichten zu erwarten wäre. Offensichtlich wird dieser Effekt in diesem Fall durch eine höhere Massendichte pro Volumen ausgeglichen.

Deutlich unterschiedlich hingegen sind die Massenmittel des Molekulargewichts, was sich

auch in der Polydispersität niederschlägt. Während die mittels konventioneller Kalibrierung ermittelten Polydispersitäten mit zunehmendem Polymerisationsgrad ebenfalls zunehmen (von 2 auf 4,8), bleiben die mittels Tripletdetektion ermittelten Werte relativ konstant und schwanken um den Wert von 2 (zwischen 1,6 und 2,2), wie es für eine Polykondensationsreaktion auch zu erwarten ist.

4.1.2.1 Interne Kalibrierung für PPPAPy (g)

Wie bereits erwähnt, sind bei den Polymeren PPPAPy 1 und 2 auf der niedermolekularen Seite Oligomerenpeaks zu erkennen. Dies eröffnet die Möglichkeit durch Zuordnen eines Polymerisationsgrades zu jedem Signalmaximum, eine interne Eichkurve zu erstellen.

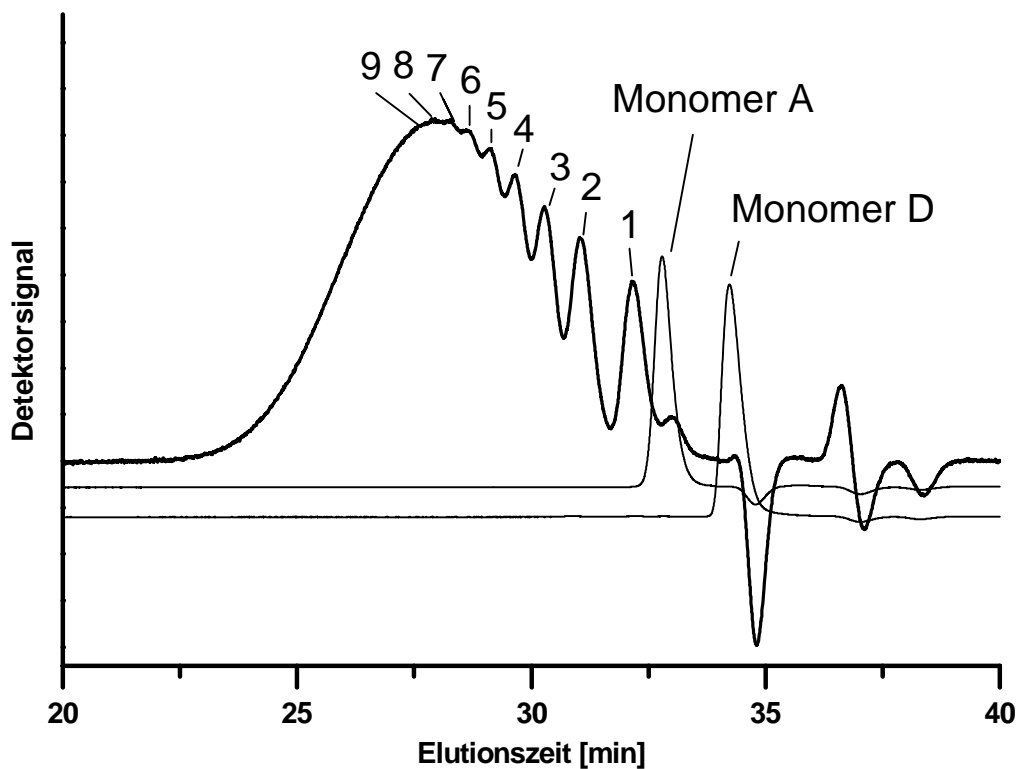


Abbildung 4.3 Vergrößerung des Elutionsdiagramms von PPPAPy 2 im Elutionsbereich von 20 bis 40 min mit den entsprechenden Oligomersignalen und der Zuordnung der Polymerisationsgrade sowie Elutionsdiagramme der Monomere (**A**) und (**D**)

Die Zuordnung der Oligomersignale zu einem bestimmten Polymerisationsgrad ist strengge-

nommen nur dann korrekt, wenn die Endgruppen der Oligomere bekannt sind, da sie bei kleinen hydrodynamischen Volumina das Elutionsvolumen beeinflussen. Für die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere repräsentiert die Boronsäuredipropan-1,3-diylester-Gruppe und ein Bromatom die theoretisch möglichen Endgruppen. Da die in dieser Arbeit hergestellten Polyphenylene durch Polykondensation von difunktionellen äquimolar eingewogenen Monomeren synthetisiert worden sind, wird davon ausgegangen, dass im statistischen Mittel jede Polymerkette an ihren Enden die funktionellen Gruppen der beiden Monomere trägt und damit dem idealen Polykondensat nahe kommt. In der dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit wurde die Frage der möglichen Endgruppen genauer untersucht und festgestellt, dass bei den Suzuki-Polymerisationsbedingungen die Boronsäuredipropan-1,3-diylester-Gruppe nicht stabil ist und durch eine Verseifung der Ester gespalten wird [70,71].

Durch Vergleichsmessungen der beiden Co-Monomere kann das erste deutliche Signalmaximum als erster Polymerisationsgrad ($P_n = 1$) angenommen werden (vgl. Abbildung 4.3). Das kleine Signalmaximum, das bei höheren Elutionszeiten erscheint, wird restlichem Monomer (**A**) zugeschrieben, welches, wie bereits beschrieben, unter den Reaktionsbedingungen der Suzuki-Polykondensation die 1,3-Propanolboronsäureestergruppen abspaltet [70,71] und damit ein etwas kleineres hydrodynamisches Volumen aufweist und im Vergleich zum Monomerpeak noch etwas später eluiert.

Die ermittelten Elutionszeiten der jeweiligen Oligomersignale können den verschiedenen Polymerisationsgraden bzw. Molekulargewichten zugeordnet werden. Basierend darauf lässt sich eine Eichkurve, wie in Abbildung 4.4 wiedergegeben, erstellen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die möglichen Endgruppen (Br und/oder Boronsäureester) einen vernachlässigbaren Effekt auf das hydrodynamische Volumen haben und die Wiederholungseinheit eine Molmasse von 454,65 g/mol hat.

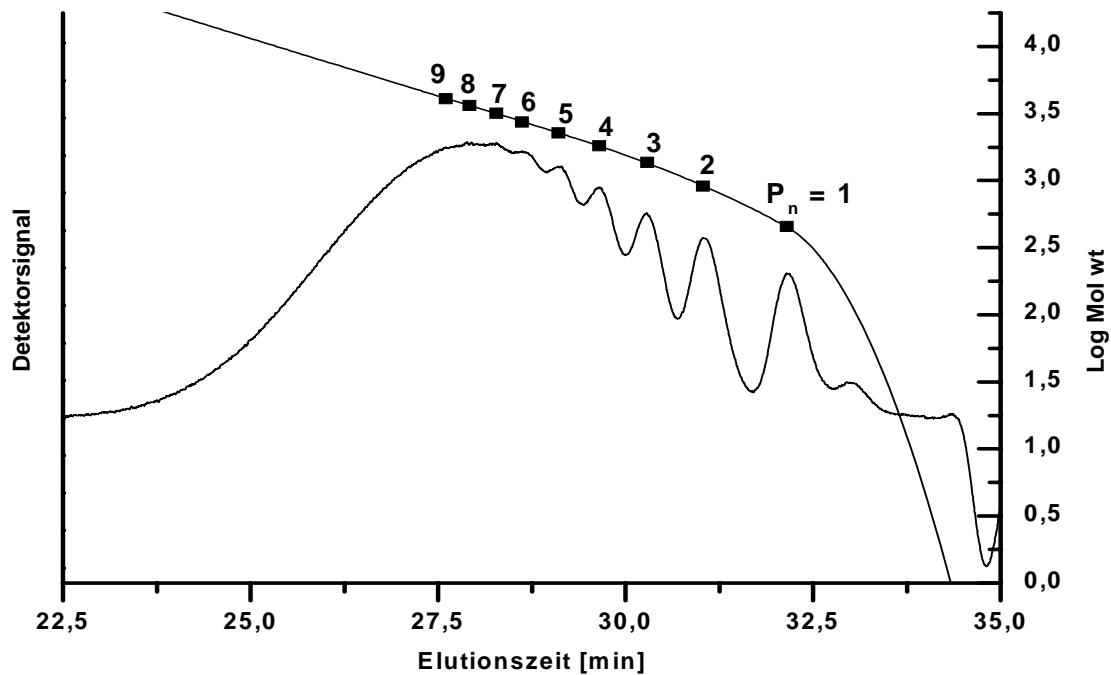


Abbildung 4.4 Elutionsdiagramm von PPPAPy 2 sowie mittels Oligomersignalen ($P_n = 1-9$) aufgestellte Eichkurve unter der Annahme der Molekularmasse der Wiederholungseinheit von 454,65 g/mol; durchgezogene Linie (Fit Polynom)

Die ermittelte Eichkurve ist im Bereich der Oligomersignale gut definiert (Abbildung 4.4). Für kleinere Elutionszeiten, ist jedoch die Auflösung nicht groß genug um weitere Zuordnungen machen zu können. Besonders für den Elutionsbereich kleiner 27,5 min (größere Molekulargewichte) ist die Kalibrierkurve nicht mehr zuverlässig anwendbar. Deshalb werden nur die Proben mit der internen Kalibrierung ausgewertet, die möglichst im kalibrierten Bereich liegen (PPPAPy 1 und 2). In Tabelle 4.2 sind die mittels interner Kalibrierung und konventioneller Polystyrol Kalibrierung sowie mittels Tripledetektion bestimmten Werte der Zahlenmittel der Molmasse M_n gegenüber gestellt.

Tabelle 4.2 Mittels GPC ermittelte M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts) mit interner Kalibrierung (Int), PS-Kalibrierung (PS) und Tripledetektion (TD)

Polymer	M_n (Int) [g/mol], P_n	M_n (PS) [g/mol], P_n	M_n (TD) [g/mol], P_n
PPPAPy 1	3 260 7,2	3 873 8,5	3 648 8,0
PPPAPy 2	3 690 8,1	2 540 5,6	3 785 8,3

Wie aus Tabelle 4.2 hervorgeht, stimmen die M_n Werte aus der internen Kalibrierung recht gut mit den Werten der Tripledetektion überein. Da beide Kalibrierungen die „wahren“ Molekulargewichte liefern und der Fehler zwischen den beiden Methoden kleiner als eine Wiederholungseinheit beträgt, sind die ermittelten Molekulargewichte als recht gute Annäherungen an die wahren Molekulargewichte anzusehen, während die Molekulargewichte, die mittels PS-Kalibrierung ermittelt wurden, lediglich als relative Molekularmassen anzunehmen sind.

4.1.3 Poly(para-biphenylensulfonsäurekresylester) PPBPSE (e1)

Die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(para-biphenylensulfonsäuren) PPBPSH 1-4 (**e3**) wurden zur Charakterisierung ihrer Molmasse und Molmassenverteilung zur Vermeidung von Wechselwirkungs- und Dissoziationseinflüssen auf der Sulfonsäureester Stufe PPBPSE 1-4 (**e1**) mittels GPC vermessen. Auch hier wurde sowohl mit einer konventionellen PS-Kalibrierung als auch mit der Tripledetektion ausgewertet. Hierzu wurde ein Brechungsindexinkrement von 0,1659 ml/g durch Vermessen einer Konzentrationsreihe mit vier unterschiedlichen Konzentrationen (0,5 bis 2,0 mg/ml) ermittelt

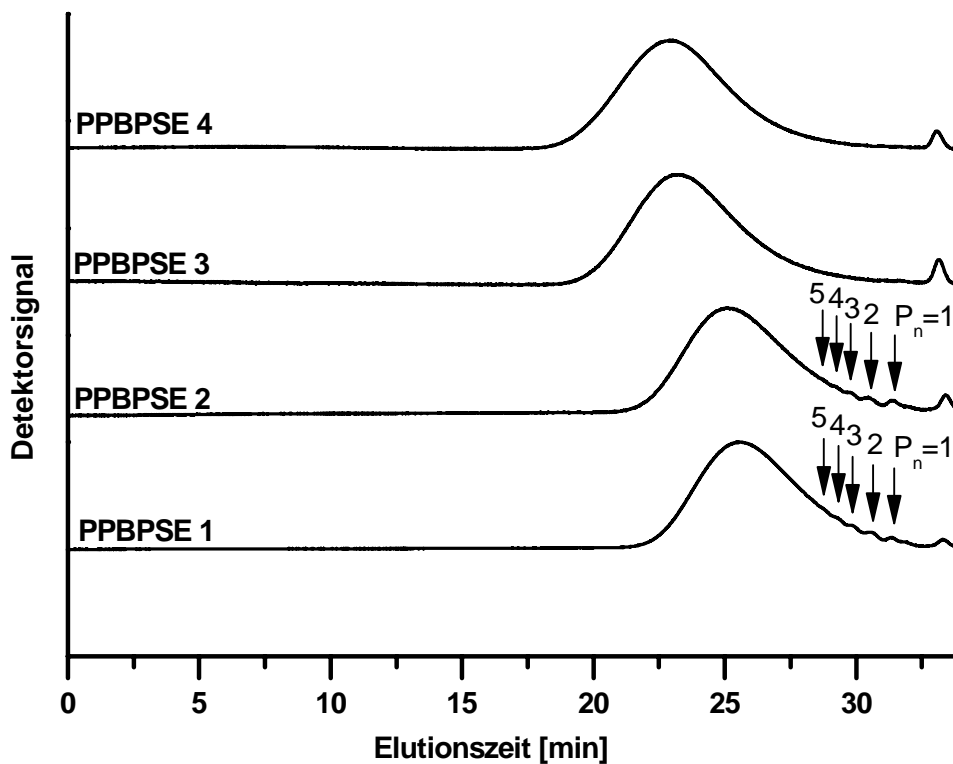


Abbildung 4.5 Elutionskurven (RI-Detektor) von in dieser Arbeit synthetisierten PPBPSE 1-4 mit THF als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min; mögliche Zuordnung eines Polymerisationsgrades zu den sichtbaren Oligomersignalen.

In Abbildung 4.5 sind die Elutionskurven der in dieser Arbeit synthetisierten Poly(para-bi-phenylensulfonsäureester) abgebildet. Im Gegensatz zu den PPPAPy Polymeren sind bei den Elutionskurven der PPBPSE keine deutlichen oder nur schwache Oligomersignale (bei PPBPSE 1 und 2) zu erkennen, da alle Proben höhere Molekulargewichte (>3000 g/mol) mit größerem hydrodynamischen Volumen repräsentieren. Die mit Hilfe der Oligomersignale erstellte interne Kalibrierung ergab keine sinnvollen Molekulargewichte, da der größte Anteil der Peakfläche außerhalb des durch die Oligomersignale abgedeckten Bereichs liegt und damit eine zuverlässige Zuordnung der Elutionsvolumina zu den entsprechenden Molekularmassen nicht mehr möglich ist. Der dabei entstehende Fehler bei der Berechnung der Molmasse ist nicht mehr zu vernachlässigen bzw. nur schwer abzuschätzen.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der Auswertung mit konventioneller PS-Kalibrierung und der Tripletdetektion zusammengefasst.

Tabelle 4.3 Mittels GPC Polystyroleichung (PS) und Tripletdetektion (TD) ermittelte Werte für M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts), P_n (Polymerisationsgrad), M_w (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) und Polydispersität (PD) der Polymere PPBPSE 1-4.

Polymer	M_n (PS) [g/mol], P_n	M_w (PS) [g/mol]	PD (PS)	M_n (TD) [g/mol], P_n	M_w (TD) [g/mol]	PD (TD)
PPBPSE 1	7 789 13,4	20 524	2,6	7 041 12,1	14 273	2,0
PPBPSE 2	9 126 15,7	25 063	2,7	9 143 15,7	17 734	1,9
PPBPSE 3	21 949 37,8	70 822	3,2	28 724 48,5	43 356	1,5
PPBPSE 4	28 092 48,4	96 151	3,4	28 893 49,7	53 506	1,8

Wie bei den PPPAPy sind die mittels PS-Kalibrierung bestimmten Molekulargewichte nur relative Werte und nicht als die wahren Molekulargewichte anzusehen, wenn auch beim Vergleich mit dem mittels Tripletdetektion bestimmten M_n Wert erstaunlicherweise, trotz Stäbchencharakters der PPBPSE, relativ kleine Abweichungen festzustellen sind. Deutliche Unterschiede sind bei den Massenmitteln der Molekulargewichte M_w zu erkennen, die sich wiederum in den Polydispersitäten widerspiegeln. Vergleichbar zu den PPPAPy nehmen auch hier die mittels PS-Kalibrierung bestimmten Polydispersitäten mit steigender Molmasse zu, während die mittels Tripletdetektion bestimmten unabhängig von der Molmasse, mit Ausnahme von PPPSE 3, sich zwischen 1,8 und 2,0 befinden, wie auch für eine Polykondensation zu erwarten.

4.1.4 Poly(meta-phenylsulfonsäuremethoxyphenylester) PMPSE (f1)

Die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(meta-phenylsulfonsäuren) PMPSH 1-5 (**f3**) wur-

den ebenfalls wie die PPBPSH zur Vermeidung von Wechselwirkungs- und Dissoziations-effekten auf der Sulfonsäureesterstufe PMPSE 1-5 (**f1**) mittels GPC vermessen. Auch hier wurde sowohl die konventionelle PS-Kalibrierung als auch die Tripletdetektion als Messmethode angewandt. Das Brechungsindexinkrement von 0,1618 ml/g das für die Tripletdetektion benötigt wird, wurde mittels der bereits bekannten Konzentrationsreihenvermessung (0,5 bis 2,0 mg/ml) ermittelt.

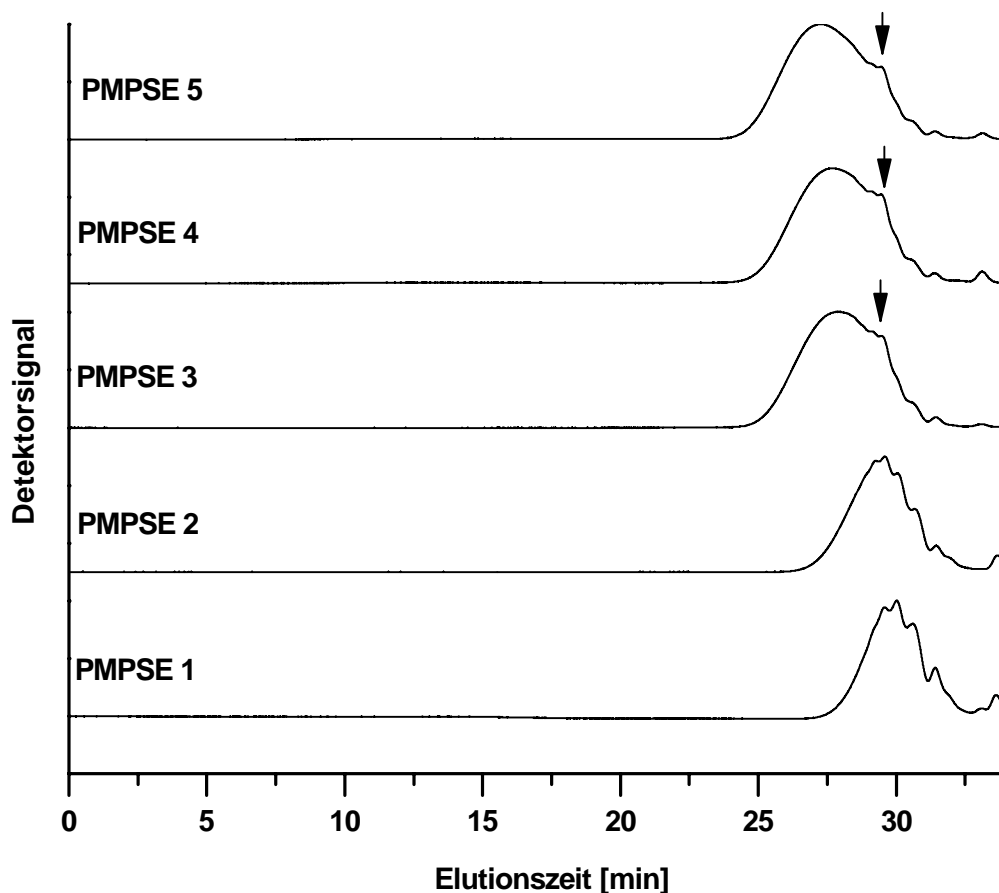


Abbildung 4.6 Elutionskurven (RI-Detektor) von den in dieser Arbeit synthetisierten PMPSE 1-5 mit THF als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min.

In Abbildung 4.6 sind die Elutionsdiagramme der Polymere PMPSE 1-5 abgebildet und in Tabelle 4.4 die dazu gehörigen mittels konventioneller PS-Kalibrierung und Tripletdetektion ermittelten Molmassen und Polydispersitäten zusammengefasst. Auffällig an den Chromatogrammen der Polymere PMPSE 3, 4 und 5 ist das Auftreten einer „Schulter“ (mit Pfeilen in Abbildung 4.6 markiert), die konstant bei Elutionszeiten von 29,5 min in den unabhängig

voneinander synthetisierten Proben zu beobachten ist. Auf diese Besonderheit wird in Abschnitt 4.1.4.2 näher eingegangen.

Tabelle 4.4 Mittels GPC Polystyroleichung (PS) und Tripledetektion (TD) ermittelte Werte für M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts), P_n (Polymerisationsgrad), M_w (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) und Polydispersität (PD) der Polymere PMPSE 1-5.

Polymer	M_n (PS) [g/mol], P_n	M_w (PS) [g/mol]	PD (PS)	M_n (TD) [g/mol], P_n	M_w (TD) [g/mol]	PD (TD)
PMPSE 1	1477 2,8	2259	1,5	1502 2,9	2094	1,4
PMPSE 2	2074 4,0	3086	1,5	1707 3,3	3007	1,8
PMPSE 3	4145 8,0	6792	1,6	3923 7,5	6581	1,7
PMPSE 4	4348 8,3	7309	1,7	4445 8,5	7110	1,6
PMPSE 5	4999 9,6	8608	1,7	5425 10,4	8435	1,6

Die relativ zu PS ermittelten Molmassen sind auch in diesem Fall sehr ähnlich zu den mittels Tripledetektion erhaltenen Werten. Im Gegensatz zu den Polyparaphenylenen PPPAPy und PPBPSE sind auch die Massenmittel der Molmasse der beiden Methoden vergleichbar. Durch die meta-Verknüpfung der Phenylkerne kann sich im Gegensatz zu den Poly-paraphenylenen ein Poly-meta-phenylen durch die Drehbarkeit um die meta-Bindungen eine Knäuelkonformation einnehmen und dem Polystyrol hinsichtlich des hydrodynamischen Volumens „ähnlicher“ verhalten.

4.1.4.1 Interne Kalibrierung für PMPSE (f1)

Wie bereits bei den para-verknüpften Polyphenylenen PPPAPy 1 - 2 kann auch für die meta-verknüpften Polyphenylene PMPSE 1 - 2 durch eine Oligomersignalzurodung eine interne

Kalibrierung durchgeführt werden, um damit das wahre Molekulargewicht ermittelt werden.

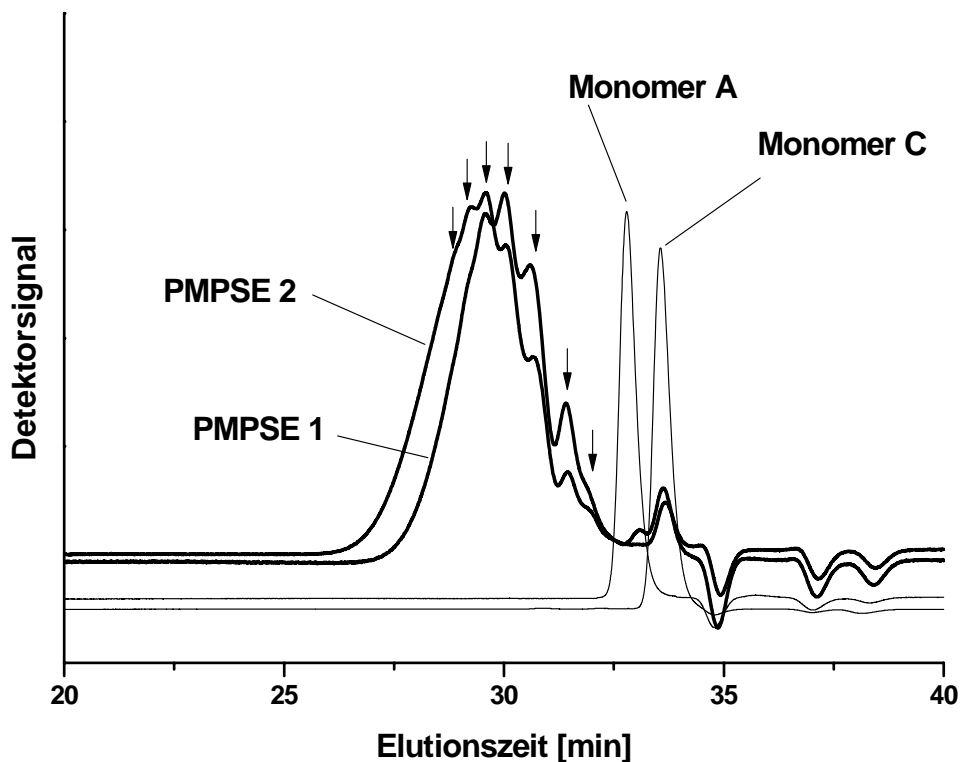


Abbildung 4.7 Vergrößerung der Elutionsdiagramme von PMPSE 1 und 2 im Elutionsbereich von 20 bis 40 min mit den entsprechenden Oligomersignalen (mit Pfeilen markiert) sowie die Elutionsdiagramme der Monomere (**A**) und (**C**).

Durch Vergleichsmessungen der beiden Co-Monomere soll abgeschätzt werden welches Signalmaximum dem ersten Polymerisationsgrad ($P_n = 1$) zugeordnet werden kann. Bei einer Elutionszeit von 31,9 min ist eine Schulter (vgl. Abbildung 4.7) zu beobachten, die dem ersten Polymerisationsgrad zugeordnet werden kann, jedoch ist die Intensität des Signals relativ schwach, so dass eine zweite Kalibrierung ohne Berücksichtigung dieser Schulter vorgenommen wird.

Auch bei den PMPSE Polyphenylenen ist die Frage nach den vorhandenen Endgruppen zu stellen, da diese im Oligomerbereich das Elutionsverhalten der Polymere beeinflussen können. Wie bereits bei den PPPAPy Polyphenylenen wird davon ausgegangen, dass die Borsäureestergruppe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der Suzuki Polykondensation nicht stabil ist und 1,3 Butanol abgespalten wird [70,71].

Die ermittelten Elutionszeiten der jeweiligen Oligomersignale können den verschiedenen Polymerisationsgraden bzw. Molekulargewichten zugeordnet werden, dabei wird die Molmasse einer Wiederholungseinheit mit 520,72 g/mol angenommen. Basierend darauf werden zwei Eichkurven ermittelt. Für Kalibrierung 1 wird angenommen, dass die Schulter bei 31,9 min dem ersten Polymerisationsgrad entspricht, während für Kalibrierung 2 erst das nächste deutliche Signalmaximum bei 31,4 min als erster Polymerisationsgrad angenommen wird (vgl. Abbildung 4.8).

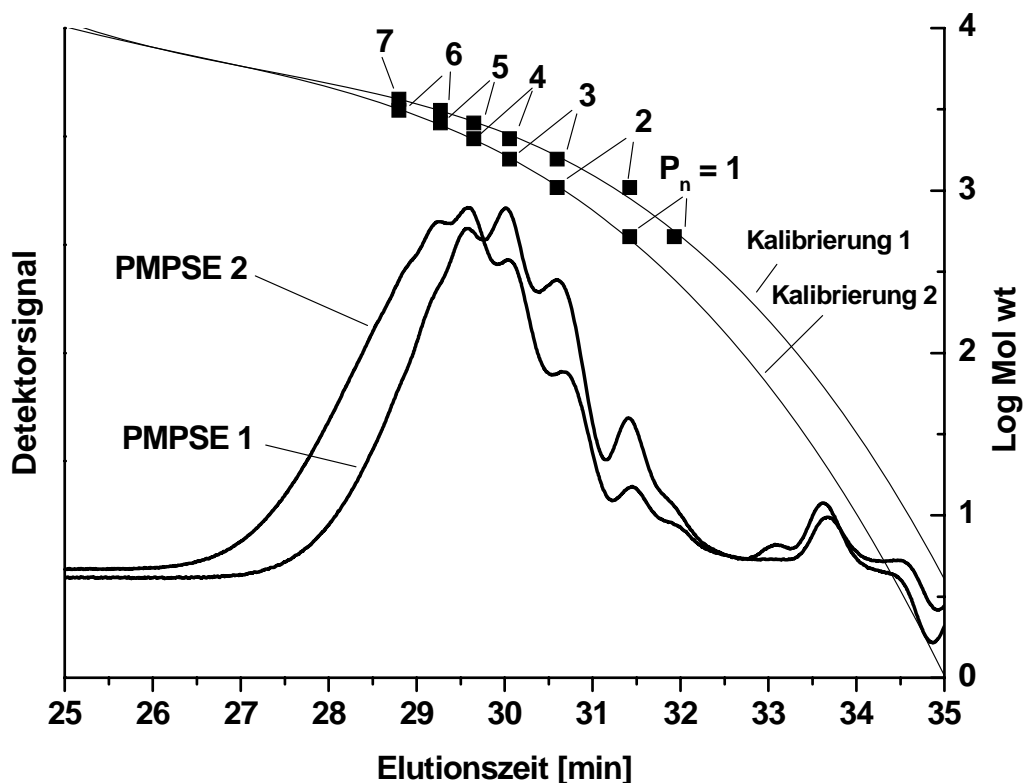


Abbildung 4.8 Elutionsdiagramme von PMPSE 1 und 2 sowie mittels Oligomersignalen $P_n = 1 - 7$ (Kalibrierung 1) bzw. $P_n = 1 - 6$ (Kalibrierung 2) aufgestellte Eichkurven unter der Annahme der Molekularmasse der Wiederholungseinheit von 520,72 g/mol

Die Kalibrierkurve 1 verläuft erwartungsgemäß überhalb der Kalibrierkurve 2, da die Zuordnungen der jeweiligen Oligomersignale genau um eine Wiederholungseinheit (520,72 g/mol) höher liegen. Für beide Kalibrierkurven gilt, dass sie bis zu einer Elutionszeit von 28,5 min gut definiert sind. Für kleinere Elutionszeiten sind keine Oligomersignale zur Molmassenzuordnung verfügbar, so dass sinnvollerweise nur die beiden Polymere PMPSE 1 und 2 mit den ermittelten Eichkurven ausgewertet werden, da diese größtenteils im kalibrierten Be-

reich liegen.

Tabelle 4.5 Mittels GPC ermittelte M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts) mit den internen Kalibrierungen (Int 1) und (Int 2), PS-Kalibrierung (PS) und Tripletdetektion (TD)

Polymer	M_n (Int 1) [g/mol] P_n	M_n (Int 2) [g/mol] P_n	M_n (PS) [g/mol] P_n	M_n (TD) [g/mol] P_n
PMPSE 1	2326 4,5	1407 2,7	1477 2,8	1502 2,9
PMPSE 2	2915 5,6	1547 3,0	2074 4,0	1707 3,3

Wie aus Tabelle 4.5 hervorgeht liefern erwartungsgemäß die Auswertungen der Elutionsdiagramme der Polymere PMPSE 1 und 2 mit der Kalibrierung 1 höhere M_n Werte als die Auswertungen mit Kalibrierung 2. Vergleicht man die mittels interner Kalibrierung 1 und 2 ermittelten Molekularmassen mit den mittels Tripletdetektion ermittelten M_n -Werten, so ist festzustellen, dass die interne Kalibrierung 2 am besten mit den Werten der Tripletdetektion übereinstimmt. Mit der Annahme, dass die Tripletdetektion die beste Annäherung an das wahre Molekulargewicht ist, scheint die Molmassenzuordnung zu den Oligomersignalen, wie sie für die Kalibrierung 2 vorgenommen wurde, am besten der Realität zu entsprechen. Demnach kann die Schulter bei einer Elutionszeit von 31,9 min nicht dem ersten Polymerisationsgrad zugeordnet werden, wie es für die Kalibrierung 1 vorgenommen wurde. Als Grund für das Auftreten der Schulter können Endgruppeneffekte verantwortlich sein, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden.

4.1.4.2 Diskussion zu meta-verknüpften Polyphenylenen

Bei den Polymeren PMPSE 1 und 2 sind bei hohen Elutionszeiten Oligomersignale zu erkennen, die jedoch nicht wie bei den PPPAPy 1 und 2 so deutlich voneinander zu trennen sind und teilweise nur als „Schultern“ zu erkennen sind. Besonders auffällig bei den Polymeren PMPSE 3 bis 5 sind die in Abbildung 4.6 durch Pfeile gekennzeichneten, von der Probe und Molmasse unabhängigen, bei einer konstanten Elutionszeit von 29,5 min auftretenden „Schultern“. Diese Besonderheit ist nur bei den Suzuki-Polykondensationen der meta-sub-

stituierten Dibromkomponente aufgetreten und kann vermutlich auf die Bildung von zyklischen Verbindungen zurückgeführt werden. Durch das meta-Substitutionsmuster ist es einem Ende eines Oligomers während der Reaktion möglich mit dem entsprechenden eigenen anderen Ende intramolekular zu koppeln. Der endgültige Beweis für die Existenz zyklischer Verbindungen ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht erbringen.

Im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit via Suzuki-Polykondensation synthetisierten Polyphenylenen PPPAPy und PPBPSE sind verhältnismäßig kleine Molekulargewichte für die PMPSE erzielt worden (PMPSE 1-5: $M_n < 5000$), obwohl die Reaktionsbedingungen und der apparative Aufbau unverändert zum Einsatz kam. Ein möglicher Grund für diesen offensichtlich „schlechteren“ Verlauf der Polymerisation der meta-verknüpften Polyphenylene könnte die zuvor vermutete Zyklenbildung darstellen.

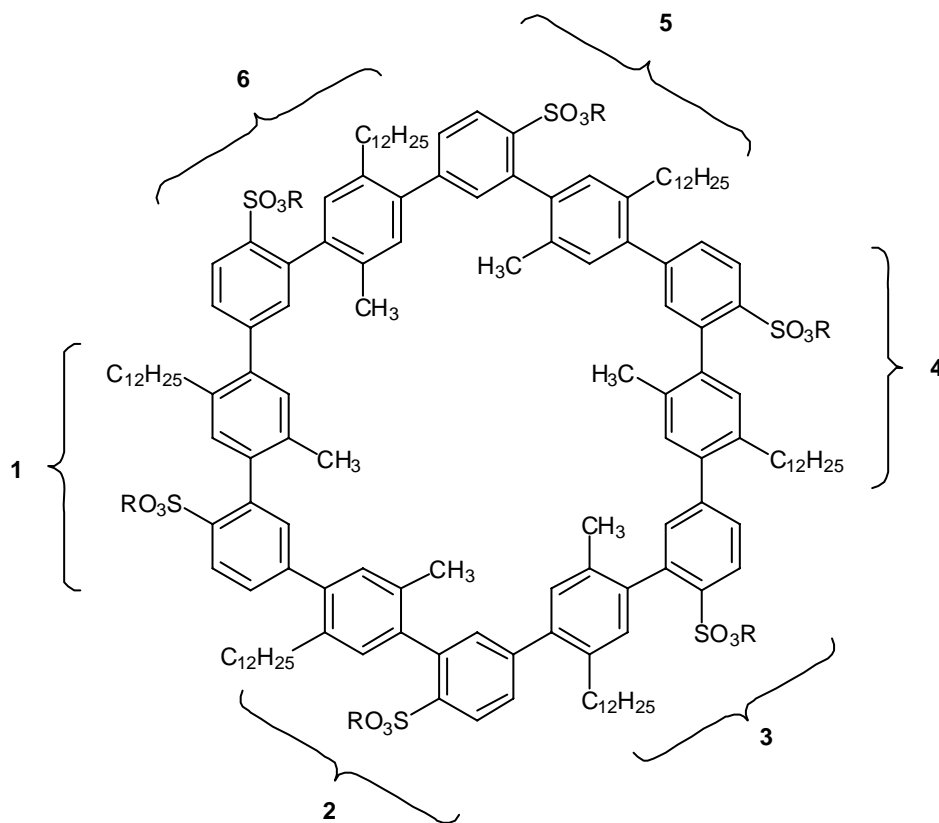


Abbildung 4.9 Möglicher Zyklus bestehend aus 6 Wiederholungseinheiten bei der Suzuki-Polykondensation von PMPSE

Da die Suzuki-Polykondensation eine Stufenreaktion darstellt, die zu Beginn der Reaktion aus den in Lösung vorhandenen Monomeren erst Oligomere bildet, die dann wiederum Bau-

steine für größere Kettensegmente darstellen, ist die Bildung von Zyklen eine Nebenreaktion, die dazu führt, dass keine größeren Ketten aufgebaut werden können. Einmal gebildete Zyklen können aufgrund der nicht mehr vorhandenen, aber für die Kupplungsreaktion relevanten funktionellen Gruppen, nicht mehr an dem Kettenaufbau teilnehmen und stellen für die Polymerreaktion eine „Sackgasse“ dar, die sich in relativ niedrigen Molmassen ausdrückt. Theoretisch ist ein Zyklus ab einem Polymerisationsgrad von $P_n = 6$ möglich, da ab diesem Polymerisationsgrad keine Spannungen im Zyklus die Ringschlussreaktion behindern (vgl. Abbildung 4.9). Ringschlussreaktionen mit größeren Polymerisationsgraden sind auch möglich aber mit größeren Ringspannungen verbunden. Durch Abschätzung und Abzählen der undeutlich sichtbaren Oligomersignale kann die bei 29,5 min Elutionszeit auftauchende „Schulter“ etwa einem Polymerisationsgrad von $P_n = 6$ zugeordnet werden, was als Bestätigung für die Zyklenbildung interpretiert werden kann. Dennoch kann die mögliche Zyklenbildung nicht der alleinige Grund für niedrige Molmassen sein, da bereits andere meta-substituierte Monomersysteme für die Suzuki-Polykondensation erfolgreich zu weit aus höheren Molekularmassen ($M_w = 255\,000$) geführt haben [97], die auch zu Ringschlussreaktionen befähigt sind. Die Polykondensation des in dieser Arbeit eingesetzten Monomersystems (**A**) und (**C**) läuft unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur schlecht ab. Zur Klärung dieser Tatsache sind genauere Untersuchungen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt wurden.

4.1.5 Poly(styrol-co-styrolsulfonsäurephenylester) V-P(S-co-SSE) (h7)

Das in Rahmen dieser Arbeit als Füllerpolymer synthetisierte knäueiförmige Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) V-P(S-co-SSH) (**h9**) wurde ebenfalls auf der Stufe des entsprechenden Sulfonsäureesters V-P(S-co-SSE) (**h7**) mittels GPC unter Anwendung der konventionellen PS-Kalibrierung und der Tripletdetektion charakterisiert. Das Brechungsindexinkrement wurde durch die Messung einer Konzentrationsreihe (0,5 bis 2,0 mg/ml) zu 0,1604 ml/g bestimmt. Unter der Annahme, dass das Einbauverhältnis der beiden Co-Monomere im Copolymer statistischer Natur und in jeder Fraktion gleich ist, wird das Brechungsindexinkrement

innerhalb der gesamten Probe als konstant angenommen.

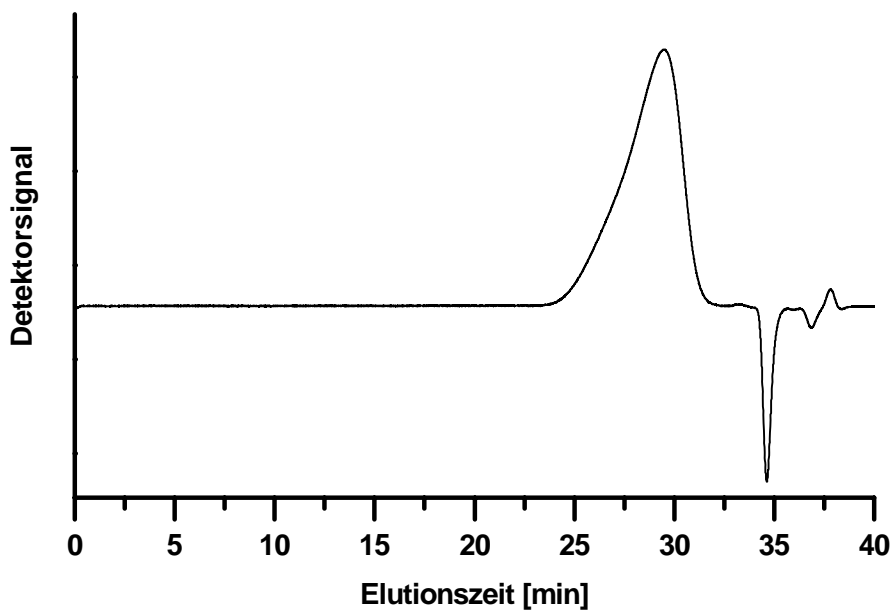


Abbildung 4.10 Elutionskurve (RI-Detektor) von in dieser Arbeit synthetisierte V-P(S-co-SSE) mit THF als Elutionsmittel bei 30°C und einem Fluss von 1 ml/min.

In Abbildung 4.10 ist die Elutionskurve von V-P(S-co-SSE) abgebildet und die daraus errechneten Molmassen und die Polydispersität sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Tabelle 4.6 Mittels GPC Polystyroleichung (PS) und Tripletdetektion (TD) ermittelte Werte für M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts), P_n (Polymerisationsgrad), M_w (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) und Polydispersität (PD) des Polymers V-P(S-co-SSE).

Polymer	M_n (PS) [g/mol], P_n	M_w (PS) [g/mol]	PD (PS)	M_n (TD) [g/mol], P_n	M_w (TD) [g/mol]	PD (TD)
V-P(S-co-SSE)	2 626 14,0 ^a 7,4 ^b	4 749	1,8	4 007 21,4 ^a 11,3 ^b	6 991	1,7

- a. Polymerisationsgrad bei einer statistischen Molmasse von 186,91 g/mol (53 mol% an Styrolsulfonsäurephenylester und 47 mol% Styrol mittels ¹H-NMR ermittelt)
- b. Durchschnittliche Anzahl an Sulfonsäureestergruppen in der Polymerkette

Für das Copolymer V-P(S-co-SSE) kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass es reinem Polystyrol strukturell sehr ähnlich ist und das hydrodynamische Volumen eines Polystyrols und eines Copolymers gleichen Polymerisationsgrades sich um das durch die Sulfonsäurephenylestergruppe zusätzlich eingebrachte Volumen und die damit verbundene Knäuelaufweitung unterscheidet und das Signal zu niedrigeren Elutionszeiten (größere Molmasse) verschoben ist. Dieser Effekt ist nicht groß genug um die wahre Massenzunahme gegenüber reinem Polystyrol (79 Gew%) pro statistischer Wiederholungseinheit durch die Sulfonsäurephenylestergruppe zu beschreiben, so dass die mittels PS-Kalibrierung ermittelten Molmassen im Vergleich zu den wahren mittels Tripletdetektion ermittelten Molmassen, zu klein ausfallen.

Da das auf Polystyrol basierende sulfonsaure Copolymer als knäueiförmiger Füller in einer basischen Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) Matrix eingesetzt werden soll und als Vergleich zu den stäbchenförmigen Polyparaphenylenen dienen soll, ist das Einbauverhältnis der sulfonsauren Gruppe ein entscheidender Vergleichsparameter. Als „Vorlage“ diente die alternierende Abfolge eines sulfonierten und eines unsulfonierten Phenylkerns in den von Datko [36] synthetisierten Polyparaphenylenen. Daraus ergab sich das gewünschte Einbauverhältnis von 1:1 von Styrol und sulfoniertem Styrol. Dies wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie für das hier charakterisierte V-P(S-co-SSE) mit einem ermitteltem Einbauverhältnis von 53:47 gut bestätigt. Statistisch trägt durchschnittlich jede Polymerkette 7,4 Sulfonsäuregruppen, was einer Poly(para-phenylensulfonsäure) mit einem Polymerisationsgrad von 7,4 entspricht.

4.1.6 Matrixpolymere Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure)

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Matrixpolymere Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) und Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) wurden bereits in den Arbeiten [70] und [54] synthetisiert und charakterisiert. Der Vollständigkeit halber sollen an dieser Stelle die charakteristischen Daten zusammengefasst werden.

Das basische Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin wurde mittels

GPC in THF relativ zu Polystyrol vermessen..

Tabelle 4.7 für Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4VP) mittels GPC-Polystyrol-Eichung ermittelten Werte für M_n , M_w und Polydispersität (PD).

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
P(EA-co-4VP)	252 200	535 400	2,1

Die ermittelten Molekulargewichte entsprechen aufgrund der PS-Kalibrierung nicht den wahren Molekulargewichten, wurden aber zu Vergleichszwecken mit dem von Datko [36] synthetisierten Matrixpolymer herangezogen.

Das saure Matrixpolymer Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem Polystyrol (PS) von Winter [54] synthetisiert und enthält 11 mol% sulfonierte Polystyrol Einheiten. Das Matrix Vorläuferpolymer wurde mittels GPC in THF relativ zu Polystyrol vermessen. Da sich der Polymerisationsgrad bei der polymeranalogen Sulfonierung nicht ändert, ist der für das Vorläuferpolymer ermittelte Polymerisationsgrad gleich dem Polymerisationsgrad des sulfonierten Matrixpolymers.

Tabelle 4.8 für Matrixvorläufer Polystyrol mittels GPC-Polystyrol-Eichung ermittelten Werte für M_n , M_w und Polydispersität (PD).

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
PS (Matrix Vorläufer)	76 460	275 143	3,6

Die Matrixpolymere P(EA-co-4VP) und P(S-co-SSH) wurden zur Synthese von Ionomerblends eingesetzt.

5 Synthese der Ionomerblends

5.1 Blendherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sieben Blends basierend auf dem sulfonsauren Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) Matrixpolymer hergestellt, sowie fünfzehn Blends basierend auf dem basischen Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4VP) Matrixpolymer.

Zur Säure-Base-Blend Herstellung wurde für alle Blends nach demselben Verfahren vorgegangen. Die beiden Blendkomponenten (Matrix und Füller) wurden äquimolar zueinander hinsichtlich der Säure-Base-Gruppen eingewogen und in 50 ml THF gelöst. Aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen der Blendkomponenten bezogen auf die saure bzw. basische Gruppe, ergab sich für jedes Matrix/Blendkomponente-System ein anderer Gewichtsanteil der Blendkomponente, wobei die P(EA-co-4VP) Matrix 8 mol% 4-Vinylpyridin und die P(S-co-SSH) Matrix 11 mol% sulfoniertes Styrol enthält (vgl. Tabelle 5.1)

Tabelle 5.1 Zur Blendherstellung eingesetzte Matrixpolymere und Blendkomponenten, sowie auf die saure- bzw. basische Gruppe bezogene Molmasse und die daraus folgenden Gewichtsteile der Blends.

Matrix	Füller	Äquivalentmasse eine ionogene Gruppe des Füllers [g/mol]	Gew% an eingewogenem Füller
P(EA-co-4VP)	PMPSH	414,6	24,8
P(EA-co-4VP)	PPBPSH	504,72	28,7
P(EA-co-4VP)	V-P(S-co-SSH)	276,56	18,0
P(EA-co-4VP)	TBSH	106,10	7,8
P(EA-co-4VP)	TPBSH	182,19	12,7
P(EA-co-4VP)	TBPBSH	258,29	17,0
P(EA-co-4VP)	TPySH	130,62	9,4
P(EA-co-4VP)	TPMSH	160,17	11,3
P(S-co-SSH)	PPPAPy	454,65	30,7

Mit gleicher Tropfgeschwindigkeit wurden die beiden Lösungen der Blendkomponenten mit Hilfe eines Dosimats (Hamilton Microlab 500) unter Rühren in 30 ml vorgelegtes THF zutitriert, so dass stets eine Äquivalenz zwischen sauren und basischen Gruppen gewährleistet war. Die Verstärker TBSH, TPBSH und TPySH sind stark hygroskopisch, deshalb kann die Äquimolarität nicht über die eingewogene Masse sichergestellt werden. Zur Sicherstellung der Äquimolarität an Säure- und Basegruppen wurde die Lösung des jeweiligen Verstärkers gegen Phenolphthalein mit 0,1 N NaOH-Lösung titriert, um die genaue Konzentration des gelösten Verstärkers zu bestimmen und dementsprechend die richtige Menge des Matrixpolymers zur Einhaltung der Äquimolarität der Säure-Basegruppen für die Blendherstellung zu bestimmen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde mit dem Verstärker TBPBSH ebenso verfahren, auch wenn dieser eine sehr viel geringere Hygroskopie aufwies.

Bei jeder in dieser Arbeit durchgeführten Blendsynthese war nach wenigen Tropfen bereits eine Trübung zu erkennen, die nach weiterer Zugabe immer deutlicher sichtbar wurde und sich schließlich zu größeren Flocken zusammenballte. Nach erfolgtem Zutropfen betrug der Anteil der Blendkomponenten 0,7 - 1 Gew-% des Blend/Lösemittelgemisches. Die auf Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) basierenden Blends konnten direkt als zusammengeballte Gelphase von der übrigen klaren THF Phase abgetrennt werden (mit Ausnahme von Blend B-TPySH), während die auf Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) basierenden Blends am besten durch Zentrifugation als Gel von der THF Phase zu trennen waren. Bei der Herstellung des Blends B-TPySH konnte ebenfalls eine Trübung der THF-Phase beobachtet werden, jedoch konnte keine Gelphase durch Zentrifugieren abgetrennt werden, so dass zur Isolierung des Blends das Lösungsmittel abgezogen wurde. Nach Trocknung der Blends über zwei Tage bei 80°C im Hochvakuum wurden anschließend Filme schmelzgepresst, die zur Charakterisierung des Phasenverhaltens sowie der mechanischen Eigenschaften herangezogen wurden.

In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit ist zur Bezeichnung der hergestellten Blends dem Namen des eingesetzten Füllers ein „B“ für „Blend“ vorangestellt, so dass eine klare Unterscheidung zwischen Blend und Füller besteht und gleichzeitig aus der Blendbezeichnung der eingesetzte Füller sofort ersichtlich ist.

Blends mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrixpolymer:

Zur Untersuchung des Einflusses der Anbindung der ionogenen Gruppe am Füllerpolymer auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends, wurde die Reihe der Poly(para-biphenylsulfonsäuren) PPBPSH 1-7 mit starrem Phenylspacer zwischen Polymerrückgrat und Sulfonsäuregruppe zu den Blends B-PPBPSH 1-7 umgesetzt (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.2 Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Blends B-PPBPSH 1-4, mit **28,7** Gew-% Verstärker PPBPSH 1-4, mittlere Polymerisationsgrade P_n der Füller PPBPSH sowie die Ausbeuten bei der Blendherstellung

Blend	Füller	P_n	Ausbeute
B-PPBPSH 1	PPBPSH 1	12,1	92%
B-PPBPSH 2	PPBPSH 2	15,7	90%
B-PPBPSH 3	PPBPSH 3	49,5	91%
B-PPBPSH 4	PPBPSH 4	49,7	96%

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Reihe der Poly(meta-phenylsulfonsäuren) PMPSH 1-5 wurde zu den Blends B-PMPSH 1-5 weiterverarbeitet, um die Frage zu klären, wie sich die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends verändern, wenn anstelle von stäbchenförmigen Poly-para-phenylenen „gebrochene Stäbchen“ als Füller eingesetzt werden (vgl. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3 Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Blends B-PMPSH 1-5, mit **24,8** Gew-% Verstärker PMPSH 1-5, mittlere Polymerisationsgrade P_n der Füller PMPSH sowie die Ausbeuten bei der Blendherstellung

Blend	Füller	P_n	Ausbeute
B-PMPSH 1	PMPSH 1	2,9	90%
B-PMPSH 2	PMPSH 2	3,3	91%
B-PMPSH 3	PMPSH 3	7,5	89%
B-PMPSH 4	PMPSH 4	8,5	92%
B-PMPSH 5	PMPSH 5	10,4	90%

Die Frage wie sich ein völlig knäuelartiges Füllerpolymer auf die mechanischen Eigenschaften eines Ionomerblends auswirkt, soll mit dem in dieser Arbeit hergestellten Blend B-V-P(S-co-SSH) bestehend aus dem Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) als Füller und der P(EA-co-4VP) als Matrix untersucht werden (vgl. Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4 Im Rahmen dieser Arbeit hergestellter Blend B-V-P(S-co-SSH), mit dem verwendeten Füller V-P(S-co-SSH), mittlere Polymerisationsgrade P_n bzw. Funktionalität des Füllers V-P(S-co-SSH) sowie die Ausbeute bei der Blendherstellung

Blend	Füller	P_n / Funktionalität	Ausbeute
B-V-P(S-co-SSH)	V-P(S-co-SSH)	21,4 11,3	93%

Mit den Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH wurde eine Blendserie realisiert, die als Füller starre trifunktionelle stern- bzw. plättchenförmige Komponenten beinhaltet, wobei das Volumen bzw. die „Spannweite“ der Füllermoleküle innerhalb der Reihe durch den systematischen Einbau von Phenylkerngenerationen ausgehend vom kleinsten Vertreter TBSH über TPBSH bis hin zum größten Vertreter TBPBSH anwächst (vgl. Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5 Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH, mit den verwendeten trifunktionellen Stern-Sulfonsäurefüllern TBSH, TPBSH und TBPBSH, eingesetzte Gewichtsanteile der Füller sowie die Ausbeuten bei der Blendherstellung

Blend	Füller	Gew-%	Ausbeute
B-TBSH	TBSH	7,8	91%
B-TPBSH	TPBSH	12,7	92%
B-TBPBSH	TBPBSH	17,0	93%

Im Vergleich zu den Blends mit den trifunktionellen sternförmigen Füllern wurden in den zwei hergestellten Blends B-TPMSH und B-TPySH tetrafunktionelle Füllermoleküle eingesetzt, um den Einfluss der Funktionalität auf das Ionomernetzwerk der Blends und damit auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Des Weiteren wurde zwischen den beiden

Molekülen TPMSH und TPySH eine Geometrievariation vom Tetraeder zum Plättchen realisiert, die Aufschluss über den Einfluss der Füllergestalt auf den Verstärkungseffekt geben soll (vgl. Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6 Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Blends B-TPMSH und B-TPySH, mit den verwendeten tetrafunktionellen Sulfonsäurefüller TPMSH und TPySH, eingesetzte Gewichtsanteile der Füller sowie die Ausbeuten bei der Blendherstellung

Blend	Füller	Gew-%	Ausbeute
B-TPMSH	TPMSH	11,3	92%
B-TPySH	TPySH	9,4	100% ^a

- a. Blend konnte nicht durch Zentrifugieren abgetrennt werden und wurde durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert, so dass die Ausbeute 100% beträgt.

Blends mit Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrix:

Der bereits von Datko [36] untersuchte Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad von stäbchenförmigen PPPSH-Füllerpolymeren und dem erzielten Verstärkungseffekt in Ionomerblends mit P(EA-co-4VP) als Matrix, wurde mit Hilfe der in dieser Arbeit synthetisierten Säure-/Base-Blends aus basischem B-PPPAPy 1-7 und P(S-co-SSH) als saurem Matrixpolymer d.h., mit einem anderen Matrix/Füller-System untersucht (vgl. Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7 Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Blends B-PPPAPy 1-7, mit **30,7** Gew-% Verstärker PPPAPy 1-7, mittlere Polymerisationsgrade P_n der Füller PPPAPy 1-7 sowie die Ausbeuten bei der Blendherstellung

Blend	Verstärker	P_n (PPPAPy)	Ausbeute
B-PPPAPy 1	PPPAPy 1	8,0	90%
B-PPPAPy 2	PPPAPy 2	8,3	95%
B-PPPAPy 3	PPPAPy 3	20,9	97%
B-PPPAPy 4	PPPAPy 4	30,3	98%
B-PPPAPy 5	PPPAPy 5	50,8	99%
B-PPPAPy 6	PPPAPy 6	135,9	98%
B-PPPAPy 7	PPPAPy 7	141,1	99%

Da alle in dieser Arbeit synthetisierten Blends bei ihrer Herstellung quasi quantitativ als Gelphase ausfielen und die Ausbeuteverluste größtenteils auf ihre klebrige Konsistenz und damit verbundenen erschwerte praktische Handhabung zurückzuführen sind, wird angenommen, dass die eingewogene Verhältnis der Blendkomponenten auch die jeweilige Zusammensetzung der Blends widerspiegelt.

5.2 Überlegungen zur Blendsynthese

Die spontan auftretende Trübung bei der Herstellung der Ionomerblends durch Zugabe der beiden in Lösung befindlichen Blendkomponenten, kann auf die Bildung von sogenannten Koazervaten [108] zurückgeführt werden. Kolloidale Lösungen von gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten sind in der Lage Koazervate (lateinisch *coacervatio*: Aufhäufung) zu bilden.

Gleichsinnig geladene Polyelektrolyte in Lösung stoßen sich aufgrund der Coulomb'schen Wechselwirkungen ab und werden zudem von Lösungsmittelmolekülen solvatisiert und bilden eine stabile Lösung. Werden nun zwei Lösungen von gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten gemischt so ziehen sich durch die Coulomb'schen Wechselwirkungen die komplementär geladenen Polyelektrolytmoleküle an. In der Mischung der gegensätzlich geladenen Polyelektrolyte stellt sich nun ein Gleichgewicht ein zwischen zwei Triebkräften. Zum einen ziehen sich die gegensätzlich geladenen Moleküle an; dem gegenüber bildet das Lösungsmittel eine Solvationshülle, die die Moleküle in Lösung zu halten vermag.

Bei der Bildung von Koazervaten nähern sich die gegensätzlich geladenen Makromoleküle einander an ohne die aus Lösungsmittelmolekülen bestehende Solvationshülle vollständig zu verdrängen. Es bildet sich eine lokal hoch konzentrierte kolloidale Lösung (Anhäufung), die durch das Gleichgewicht der entgegengesetzt wirkenden Kräfte beherrscht wird. Koazervate stellen einen Spezialfall einer kolloidalen Lösung dar.

Bei den in dieser Arbeit in Lösung hergestellten Polyelektrolyt Mischungen werden durch den Protonentransfer zwischen den beiden Blendkomponenten entgegen gesetzte Ladungen generiert, die sich wiederum gegenseitig anziehen und zur Koazervatbildung befähigt sind. Koazervate spielen in der heutigen Erforschung der Evolution eine wichtige Rolle. Es wird

angenommen, dass zu Beginn des Lebens sich proteinähnliche Makromoleküle, die sich unter den damals auf der Erde herrschenden Bedingungen bildeten, aufgrund von spezifischen Wechselwirkungen ihrer funktionellen Gruppen zu Koazervaten zusammenballten. Diese Strukturen können als Vorläufer der lebenden Zelle angesehen werden, da sich an ihnen bereits stoffwechselähnliche Prozesse beobachten lassen [108].

Die in dieser Arbeit eingesetzten Polymere können als einfache Modellsysteme betrachtet werden, an denen die Koazervatbildung studiert werden kann, um eventuell dem Verständnis der Evolution des Lebens ein Stück näher zu kommen.

6 Charakterisierung der Blends

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 22 Säure-Base-Blends hergestellt:

15 Blends mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrixpolymer, sowie

7 Blends mit Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrixpolymer.

Die Charakterisierung dieser Blendserien wird in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

Von großer Bedeutung ist das Vorliegen der Mischbarkeit der zur Blendsynthese eingesetzten Komponenten, da nur bei molekulardispersen Proben die molekulare Struktur bzw. das Aspektverhältnis der Verstärkermoleküle eine Einflussgröße für die mechanischen Eigenschaften der Blends darstellt. Liegt ein mikrophasensepariertes System vor, so ist im Gegensatz zu molekular dispersen Polymer/Polymer Systemen praktisch kein Verstärkungseffekt festzustellen, wie Datko [36] zeigen konnte.

Die optische Transparenz aller Blendproben ist bereits ein relativ unempfindliches Indiz dafür, dass keine Domänen vorhanden sind, die größer sind als das sichtbare Licht [99]. Mit Hilfe von DSC-Messungen wurde untersucht, inwieweit die hergestellten Blends molekulardispers sind, da eine molekulardisperse Verteilung des jeweiligen Verstärkers in der Matrix eine Grundvoraussetzung darstellt, um die Vergleichbarkeit in Bezug auf die unterschiedlichen Verstärkerstrukturen bzw. Verstärker-Polymerisationsgrade zu gewährleisten.

Die differentielle Wärmeflusskalorimetrie (DSC) ist eine Methode, bei der die thermischen Eigenschaften der Blends untersucht werden und die zur Ermittlung von Inhomogenitäten in der Größenordnung von 5-10 nm eingesetzt wird [101]. Dazu werden die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blendkomponenten sowie die der Blends bestimmt. Bei vorliegender molekularer Dispersität wird nur ein Glasübergang beobachtet, der zwischen den Glasübergängen der Blendkomponenten liegt.

Durch FTIR-Spektroskopie lassen sich spezifische Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten auf molekularer Ebene nachweisen [100]. Die in dieser Arbeit synthetisierten Blends sind aufgrund der komplementär substituierten sauren und basischen Gruppen zu Säure-Base-Wechselwirkungen befähigt, welche sich durch spezifische Banden in den IR-Spektren nachweisen lassen. Bedingt durch die Säure-Base-Wechselwirkungen werden auf den Blendkomponenten komplementäre Ladungen erzeugt, die aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung und den Coulomb'schen Anziehungskräften nicht beliebig weit voneinander entfernt sein können. Mittels FTIR-Spektroskopie kann somit bei Nachweis der spezifischen Banden der protonierten bzw. deprotonierten funktionellen Gruppen indirekt die molekulare Mischbarkeit der Komponenten bestätigt werden.

6.1 DSC-Messungen

Die differentielle Wärmeflusskalorimetrie (DSC) wurde durchgeführt, um die Mischbarkeit von Verstärker und Matrix in den Ionomerblends direkt zu untersuchen, mit einer Methode, die auf den thermischen Eigenschaften der Blends bzw. ihrer Komponenten beruht.

Zur Abschätzung der Glasübergangstemperaturen von statistischen Co-Polymeren wird die Fox-Gleichung eingesetzt, jedoch wurde sie von Hofmann [33] auch zur Abschätzung von Glasübergangstemperaturen von molekulardispersen Blends verwendet. Um eine grobe Abschätzung der Glasübergangstemperaturen der in dieser Arbeit hergestellten Ionomerblends zu erhalten, wurden auf Basis der ermittelten Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blendkomponenten mit Hilfe der Fox-Gleichung (6.1) die Glasübergangstemperaturen $T_{g, \text{Fox}}$ der Blends berechnet und in den Ergebnistabellen zum Vergleich angegeben.

$$\frac{1}{T_{g, \text{Fox}}} = \frac{w_1}{T_{g, 1}} + \frac{w_2}{T_{g, 2}} \quad (6.1)$$

$T_{g, \text{Fox}}$:	Glasübergangstemperatur des Blends
$T_{g, 1}$:	Glasübergangstemperatur von Komponente 1
$T_{g, 2}$:	Glasübergangstemperatur von Komponente 2
w_1 :	Gewichtsanteil von Komponente 1
w_2 :	Gewichtsanteil von Komponente 2

6.1.1 Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4VP) Blends

Die 15 auf Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) basierenden Blends und ihre Blendkomponenten wurden jeweils auf -60°C abgekühlt und in einem ersten Heizlauf bis auf 150°C erhitzt. Nach erneutem Abkühlen auf -60°C wurde mit einem zweiten Heizlauf wiederum auf 150°C erhitzt. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug jeweils 20 K/min . Zusätzlich zum ersten Heizlauf wurde ebenfalls der zweite Heizlauf ausgewertet um sicherzustellen, dass die Proben die gleiche thermische Vorgeschichte besitzen.

6.1.1.1 Blendserie B-PMPSH

In den folgenden Abbildungen 6.1-6.2 sind jeweils die beiden Heizläufe der eingesetzten allmeta verknüpften Polyphenylenverstärker PMPSH 1-5 und der korrespondierenden Blends B-PMPSH 1-5 dargestellt. Zusammenfassend sind in Tabelle 6.1 die ermittelten Glasübergangstemperaturen und Δc_p -Werte sowie die mit Hilfe der Fox-Gleichung (6.1) theoretisch berechneten Glasübergangstemperaturen aufgelistet.

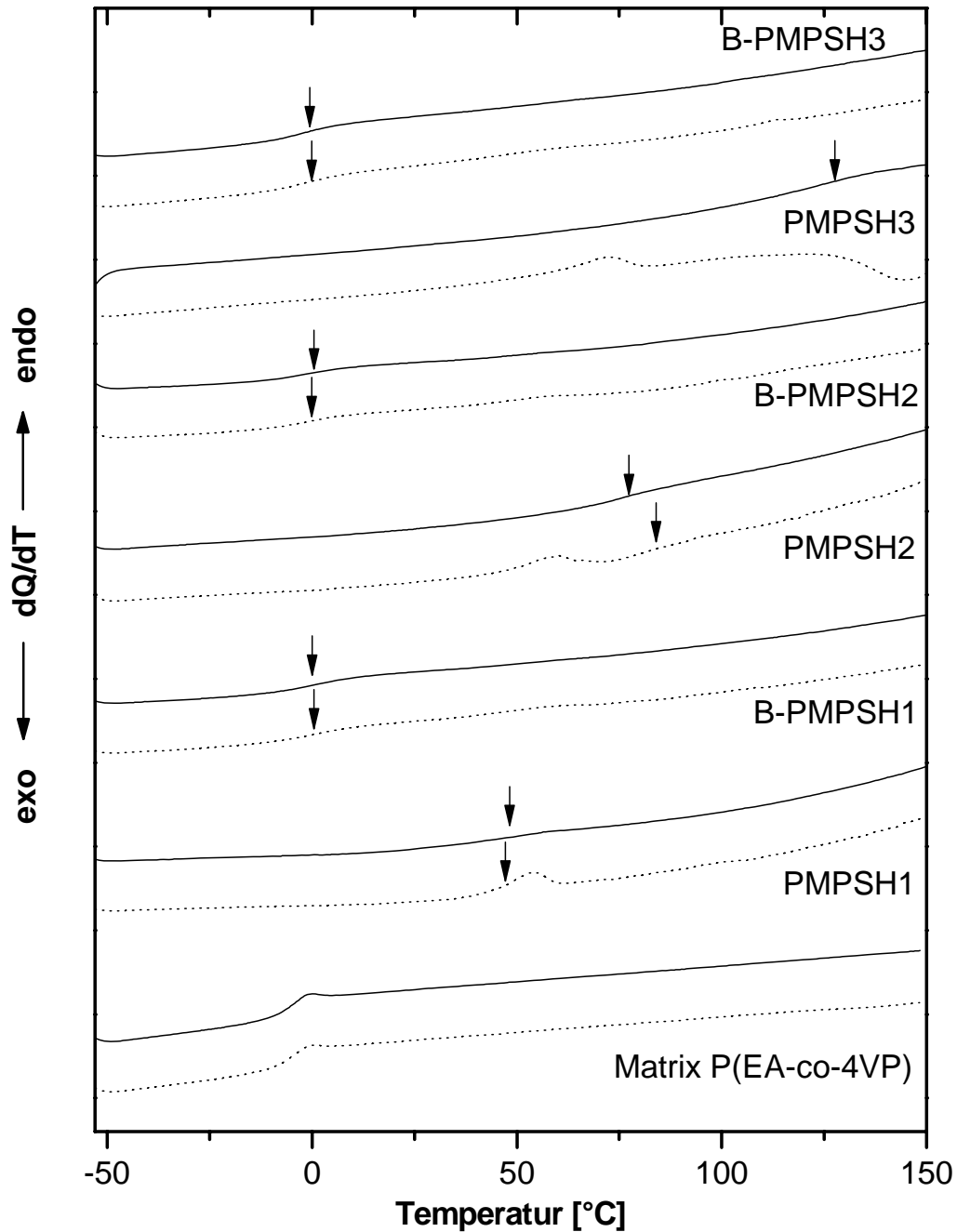


Abbildung 6.1 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2. Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), der Blends B-PMP SH 1-3 sowie der Füller PMP SH 1-3

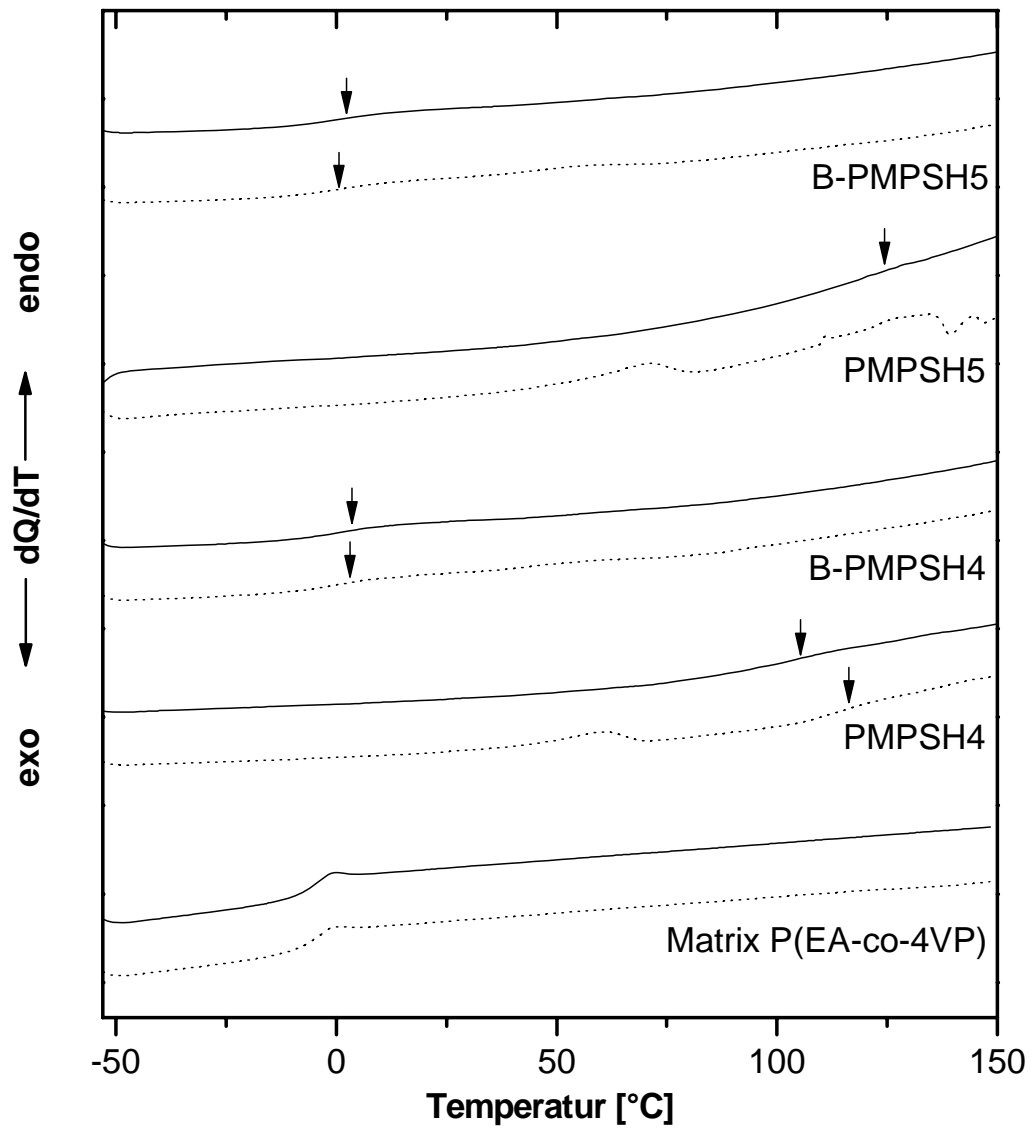


Abbildung 6.2 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), der Blends B-PMP SH 4-5 sowie der Füller PMP SH 4-5

Tabelle 6.1 Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen T_g der Blends B-PMP SH 1-5, der Verstärker PMP SH 1-5 sowie die Δc_p Werte

DSC-Kurve	T_g [°C] (1. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (1. Heizl.)	T_g [°C] (2. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (2. Heizl.)	$T_{g,Fox}$ [°C]
PMP SH 1	44	0,19	49	0,14	-
B-PMP SH 1	1	0,21	0	0,20	8
PMP SH 2	83	0,34	77	0,17	-
B-PMP SH 2	0	0,27	1	0,26	12
PMP SH 3	-	-	128	0,23	-
B-PMP SH 3	0	0,16	-1	0,16	20
PMP SH 4	116	0,20	105	0,15	-
B-PMP SH 4	3	0,17	3	0,18	17
PMP SH 5	-	-	124	0,15	-
B-PMP SH 5	1	0,13	2	0,14	19

Die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(meta-phenylsulfonsäuren) PMP SH 1-5 zeigen im 1. als auch im 2. Heizlauf einen Glasübergang der zwischen 44°C und 128°C liegt. Bei den Verstärkerpolymeren PMP SH 3 und 5 kann jeweils nur der 2. Heizlauf ausgewertet werden, da im 1. Heizlauf Artefakte bzw. Enthalpielaxationen auftreten, die das korrekte Auswerten der Glasübergangstemperaturen unmöglich machten.

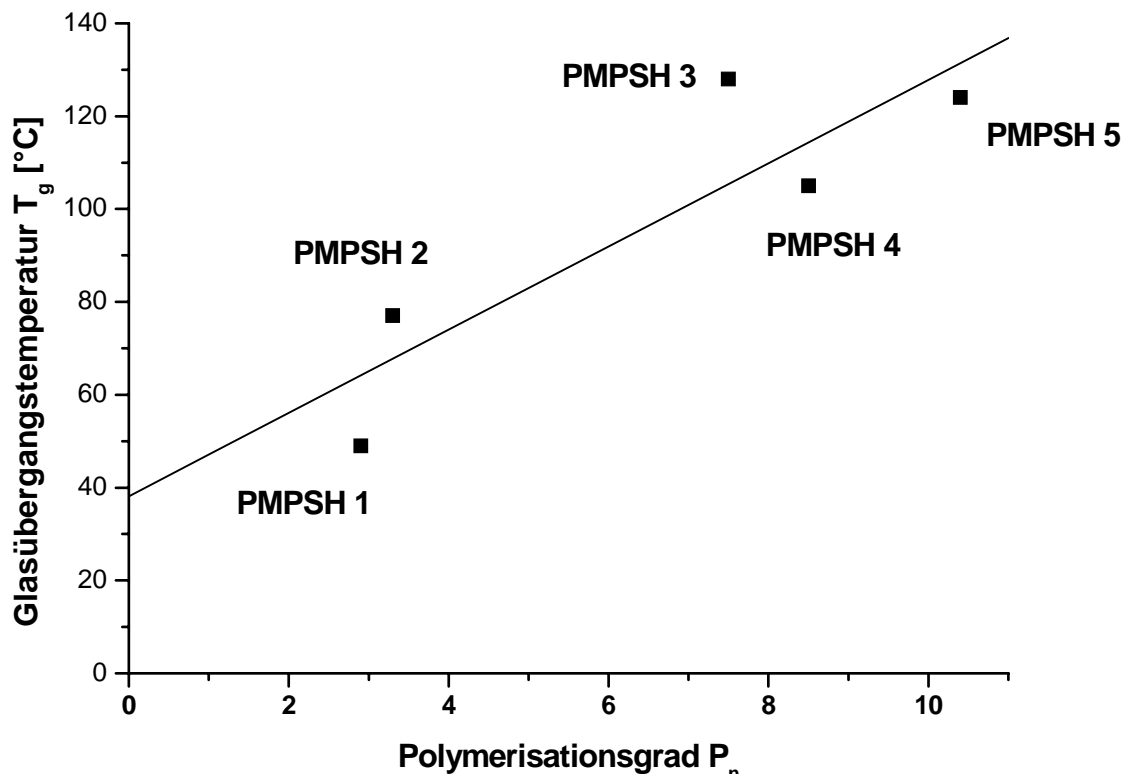


Abbildung 6.3 Glasübergangstemperaturen (2. Heizlauf) der Poly(meta-phenylensulfon-säuren) PMPSH 1-5 in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades

Die unterschiedlichen Polymerisationsgrade der Verstärker PMPSH 1 ($P_n = 2,8$) bis PMPSH 5 ($P_n = 10,4$) spiegeln sich auch in den Glasübergangstemperaturen wider (vgl. Abbildung 6.3), so dass ein höherer Polymerisationsgrad tendenziell auch eine höhere Glasübergangstemperatur zur Folge hat. Bei allen PMPSH-Verstärkern ist im 1. Heizlauf eine Enthalpielaxation bei ca. 60-70°C zu beobachten, die aber im 2. Heizlauf nicht mehr zu sehen ist. Alle Blends B-PMPSH 1-5 weisen sowohl im 1. als auch im 2. Heizlauf einen Glasübergang auf, der zwischen 0°C und 3°C liegt. Im Vergleich zum Matrixpolymer wird die Glasübergangstemperatur um bis zu 7K erhöht, dennoch bleiben alle experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen unterhalb der theoretisch mit Hilfe der Fox-Gleichung errechneten Glasübergangstemperaturen. Generell wird beobachtet, dass der Glasübergang deutlich verbreitert und das Ende der Stufe zu höheren Temperaturen hin verschoben ist.

6.1.1.2 Blend B-V-P(S-co-SSH)

In Abbildung 6.4 sind die Thermogramme des Füllerpolymers Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) V-P(S-co-SSH), des entsprechenden Blends B-V-P(S-co-SSH) und zum Vergleich der reinen Matrix P(EA-co-4VP) abgebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

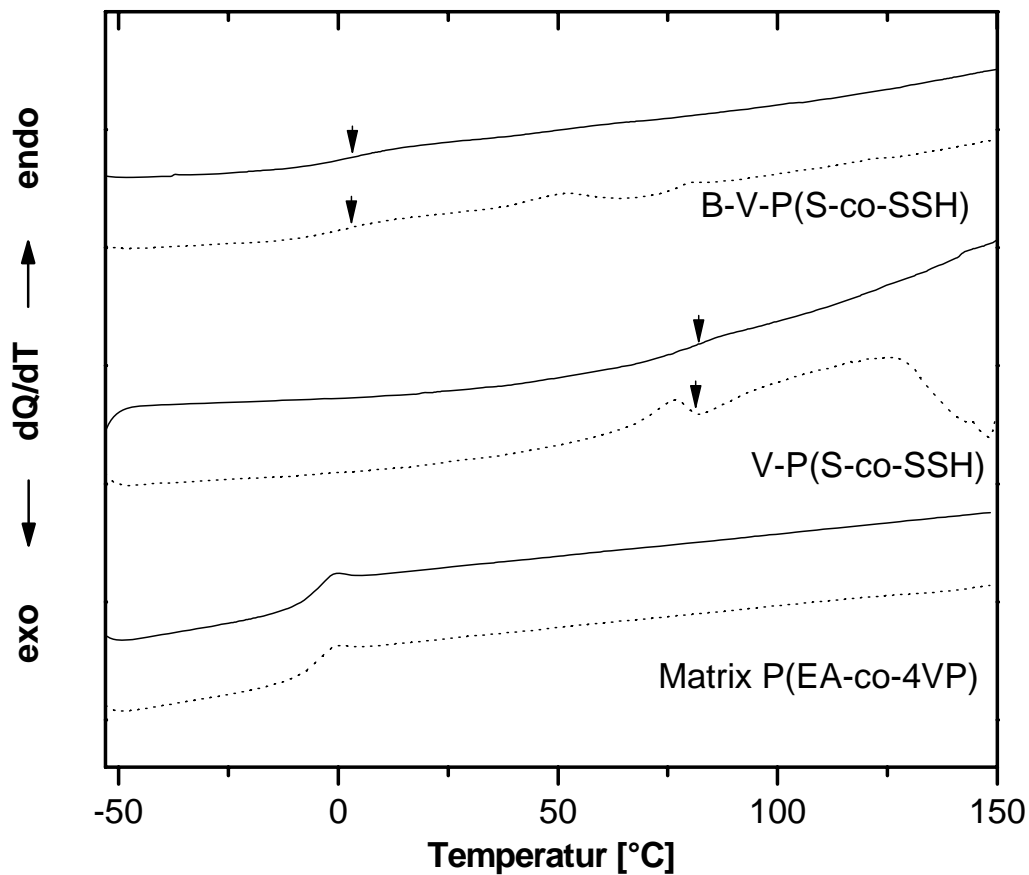


Abbildung 6.4 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), des Blends B-V-P(S-co-SSH) sowie des Füllers V-P(S-co-SSH)

Tabelle 6.2 Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen T_g des Blends B-V-P(S-co-SSH) und des Füllers V-P(S-co-SSH) sowie die Δc_p Werte

DSC-Kurve	T_g [°C] (1. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (1. Heizl.)	T_g [°C] (2. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (2. Heizl.)	$T_{g,Fox}$ [°C]
V-P(S-co-SSH)	80	0,25	81	0,29	-
B-V-P(S-co-SSH)	3	0,22	3	0,24	8

Das Co-Polymer V-P(S-co-SSH) weist sowohl im 1. also auch im 2. Heizlauf einen Glasübergang bei 80°C auf, der im 1. Heizlauf noch etwas durch Enthalpierrelexationen überdeckt wird, die im 2. Heizlauf nicht mehr zu beobachten sind.

Der entsprechende Blend B-V-P(S-co-SSH) zeigt nur einen breiten Glasübergang, der bei 3°C zu beobachten ist, was einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur um 7K entspricht gegenüber der Glasübergangstemperatur des reinen Matrixpolymers. Die Tendenz zur höheren Glasübergangstemperatur wird von der Fox-Gleichung gut wiedergegeben, jedoch bleibt die Glasübergangstemperatur mit 3°C unterhalb der berechneten 8°C.

6.1.1.3 Blendserie B-PPBPSH

In den Abbildungen 6.5-6.6 sind jeweils die beiden Heizläufe der eingesetzten paraverknüpften Polyphenylenverstärker PPBPSH 1-4 und der entsprechenden Blends B-PPBPSH 1-4 dargestellt. In Tabelle 6.3 sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen und Δc_p -Werte sowie die mittels der Fox-Gleichung (6.1) theoretisch berechneten Glasübergangstemperaturen aufgelistet.

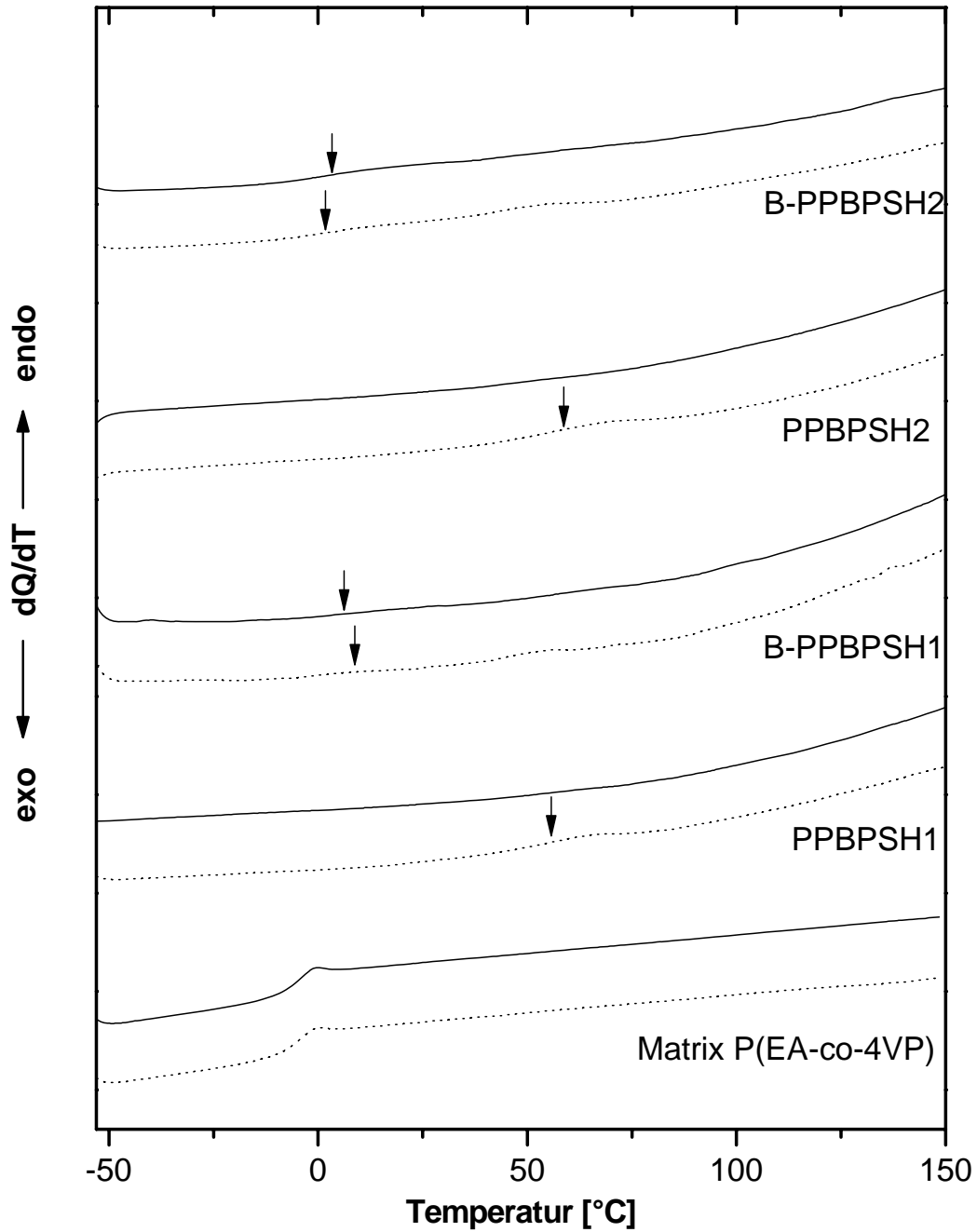


Abbildung 6.5 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2. Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), der Blends B-PPBPSH 1-2 sowie der Füller PPBPSH 1-2

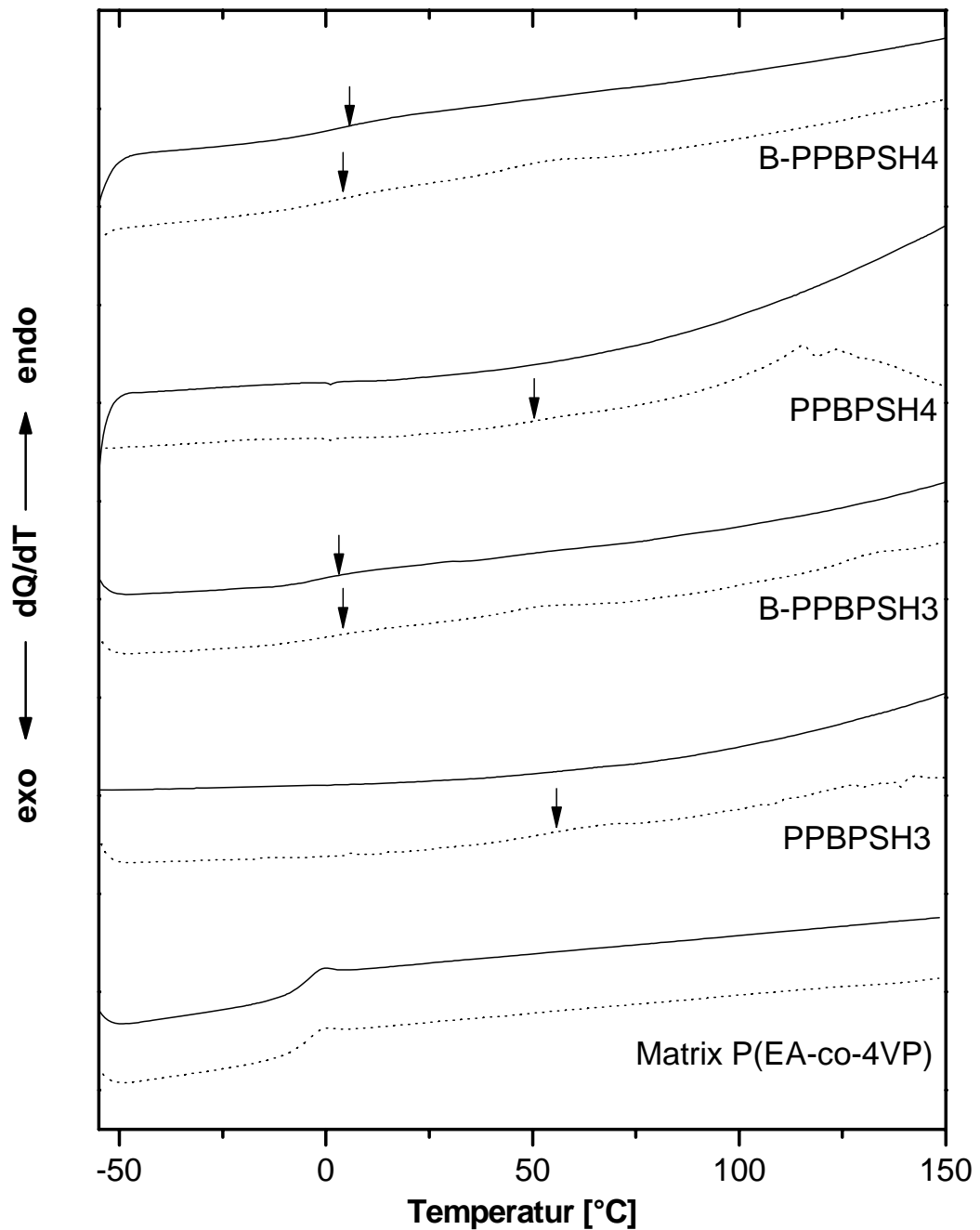


Abbildung 6.6 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), der Blends B-PPBPSH 3-4 sowie der Füller PPBPSH 3-4

Tabelle 6.3 Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen T_g der Blends B-PPBPSH 1-4, der Füller PPBPSH 1-4 sowie die Δc_p Werte

DSC-Kurve	T_g [°C] (1. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (1. Heizl.)	T_g [°C] (2. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (2. Heizl.)	$T_{g,Fox}$ [°C]
PPBPSH 1	56	0,16	-	-	-
B-PPBPSH 1	9	0,23	6	0,19	11
PPBPSH 2	58	0,19	-	-	-
B-PPBPSH 2	4	0,15	5	0,15	11
PPBPSH 3	56	0,15	-	-	-
B-PPBPSH 3	4	0,21	3	0,21	11
PPBPSH 4	51	0,17			-
B-PPBPSH 4	4	0,154	5	0,13	11

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten para-verknüpften Polyphenylsulfonsäuren PPBPSH 1-4 ist im 1. Heizlauf bei 50-60°C eine sehr schwache Stufe erkennbar, die als Glasübergang interpretiert werden kann, jedoch ist die Stufe im 2. Heizlauf so gut wie nicht mehr zu identifizieren. Aufgrund des sterisch anspruchsvollen Phenylkerns, der entlang des Polyphenylenrückgrates als Seitengruppe an jeder Wiederholungseinheit angebunden ist, wird das ohnehin schon steife Polyphenylenrückgrat noch weiter versteift. Da beim Erreichen der Glasübergangstemperatur bei flexibleren Polymeren immer mehr Kettensegmente zu thermischer Schwingung befähigt werden, ist bei einem starren Polymerrückgrat die Möglichkeit der Kettensegmente eine Schwingung auszuüben nur beschränkt möglich oder nicht gegeben, was sich in einem kaum messbaren Glasübergang bemerkbar macht.

Die Messungen der Blends B-PPBPSH 1-4 zeigten alle einen breiten Glasübergang der zwischen 4°C und 9°C lag. Verglichen mit der reinen Matrix ist dies eine Erhöhung des Glasübergangs um 8 bis 12K. Wie bei den Blends mit den PMPHS-Verstärkern ist bei den PPBPSH-Blends eine noch deutlichere Verbreiterung des Glasübergangs zu beobachten, bei dem das Ende des Glasübergangs noch weiter zu höheren Temperaturen verschoben ist. Die

extreme Verbreiterung des Glasübergangs macht diesen nur schwer erkennbar. Dadurch wird die Ermittlung der Glasübergangstemperatur ungenauer. Die Berechnung der Glasübergangstemperatur mittels der Fox-Gleichung (6.1) ergab die richtige Tendenz zu höheren Übergangstemperaturen, jedoch liegen alle experimentell ermittelten Werte unterhalb der theoretisch berechneten Werte.

6.1.1.4 Blends mit den Stern-/Plättchenmolekülen als Verstärkerkomponenten

Die Blends B-TBSH, B-TPBSH, B-TBPBSH, B-TPMSH und B-TPySH unterscheiden sich von den anderen in dieser Arbeit synthetisierten Blends. Die zur Synthese eingesetzten Verstärker TBSH, TPBSH, TBPBSH, TPMSH und TPySH sind keine Polymere, sondern unimolekulare Verbindungen. Dementsprechend entfällt die theoretische Berechnung der Glasübergangstemperatur mit Hilfe der Fox-Gleichung (6.1), da diese nur für statistische Copolymere bzw. Polymerblends herangezogen werden kann.

In den Abbildungen 6.7-6.4 sind die Thermogramme der „homologen Reihe“ der trifunktionalen stern- bzw. plättchenförmigen Füller TBSH, TPBSH und TBPBSH sowie die dazugehörige Blendserie B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH dargestellt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

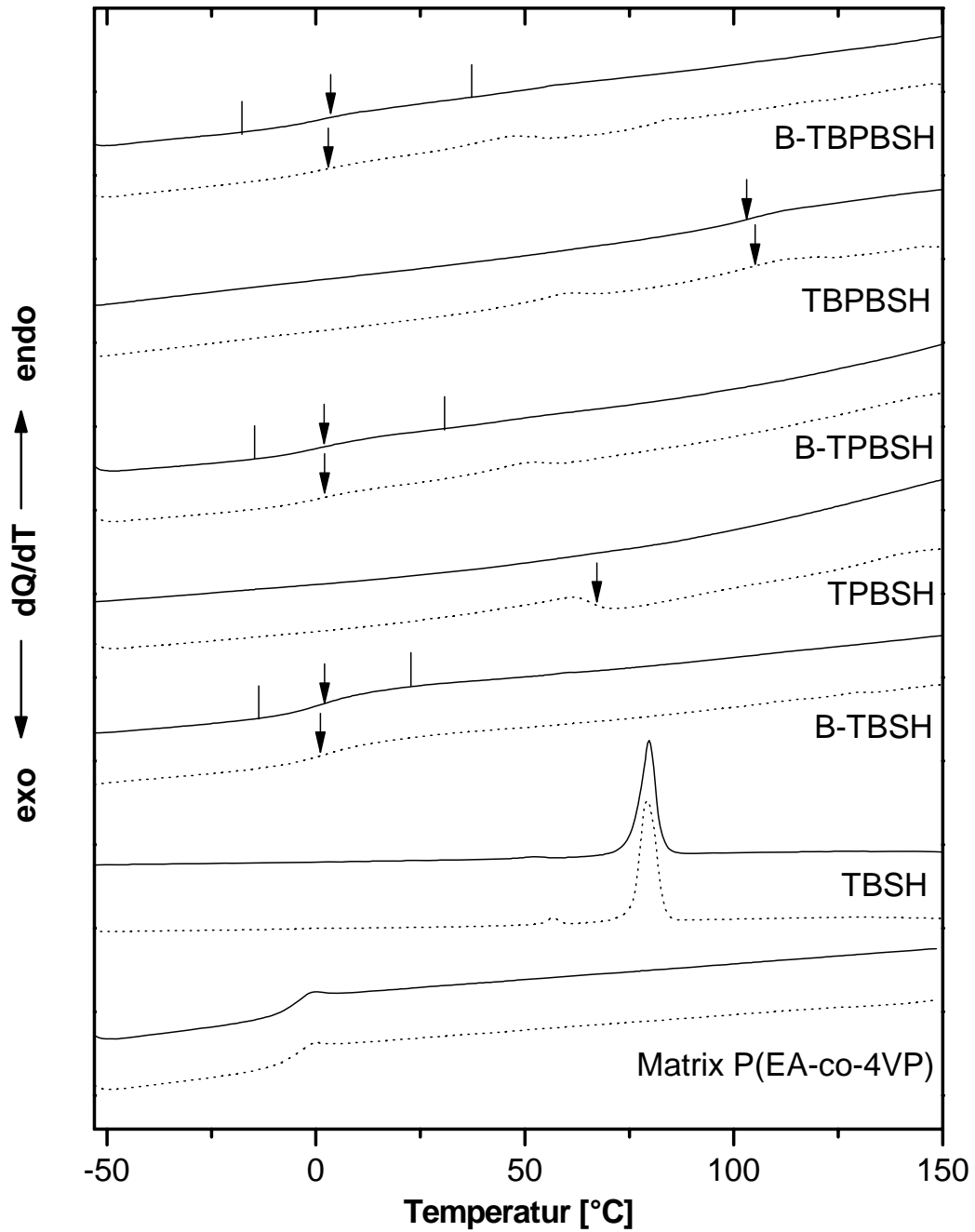


Abbildung 6.7 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), der Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH sowie der Füller TBSH, TPBSH und TBPBSH

Tabelle 6.4 Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen T_g der Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH sowie die Schmelztemperatur T_m der Füller TBSH, TPBSH und TBPBSH sowie die Δc_p Werte

DSC-Kurve	T_g/T_m [°C] (1. Heizl.)	Δc_p [J/g*K]/ c_m [J/K] (1. Heizl.)	T_g/T_m [°C] (2. Heizl.)	Δc_p [J/g*K]/ c_m [J/K] (2. Heizl.)
TBSH	79	108	80	100
B-TBSH	1	0,31	2	0,34
TPBSH	(67) ^a	0,38	-	-
B-TPBSH	2	0,16	2	0,16
TBPBSH	105	0,26	103	0,16
B-TBPBSH	4	0,13	4	0,13

a. Temperatur bei Enthalpielaxation

Der TBSH-Verstärker weist sowohl im 1. als auch im 2. Heizlauf einen ausgeprägten Schmelzpeak bei 80°C auf, während TPBSH nur im 1. Heizlauf eine Enthalpielaxation bei 67°C aufweist, die im 2. Heizlauf nicht mehr beobachtet wird. Bei 105°C im 1. Heizlauf und 103°C im 2. Heizlauf ist bei dem Füller TBPBSH eine Stufe zu erkennen, die einem Glasübergang zugeordnet werden kann.

Bei allen Blends ist nur eine Glasübergangsstufe zu beobachten, wobei der Glasübergang des Blends mit dem kleinsten Verstärker B-TBSH hin zum Blend mit dem größten Sternverstärker B-TBPBSH immer breiter wird und das Ende des Glasübergangs zu höheren Temperaturen verschoben wird. Dies kann als eine zunehmende Veränderung der Umgebung des Matrixpolymers gedeutet werden, da durch das zunehmende Füllervolumen innerhalb der Blendserie, bedingt durch die größer werdenden Füllermoleküle, die Kettensegmentbewegungen des Matrixpolymers immer weiter eingeschränkt werden. Des Weiteren können die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten als Ursache für die Verbreiterung der Glasübergangsstufe innerhalb der Blendreihe verantwortlich gemacht werden, da gegensätzlich geladenen Ionen als Netzpunkt wirken und damit eine Vernetzung des Blends hervorrufen. Im Falle der Verstärkerreihe TBSH, TPBSH und TBPBSH sind aufgrund der unterschiedlichen Dichte und Zugänglichkeit der ionogenen Gruppen der Verstär-

kermoleküle innerhalb der Blendreihe auch unterschiedlich starke ionische Wechselwirkungen im jeweiligen Blend zu vermuten, die ebenfalls die Abschwächung und Verbreiterung der Glasübergangsstufe verursachen können.

Verglichen mit dem Matrixpolymer wird die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen hin verschoben, die zwischen 1°C und 4°C liegt, was einer Erhöhung von 5K bis 8K entspricht. Am Beispiel des Blends B-TBSH ist eindrucksvoll zu erkennen, dass eine molekular disperse Mischung vorliegen muss, da der sehr ausgeprägte Schmelzpeak im Thermogramm des reinen Füllers TBSH in dem Thermogramm des Blends B-TBSH nicht mehr zu erkennen ist.

In der folgenden Abbildung 6.8 sind die Thermogramme der tetrafunktionellen stern- bzw. plättchenförmigen Füller TPMSH und TPySH sowie der entsprechenden Blends B-TPMSH und B-TPySH abgebildet. Die Ergebnisse der Auswertung der Thermogramme sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst

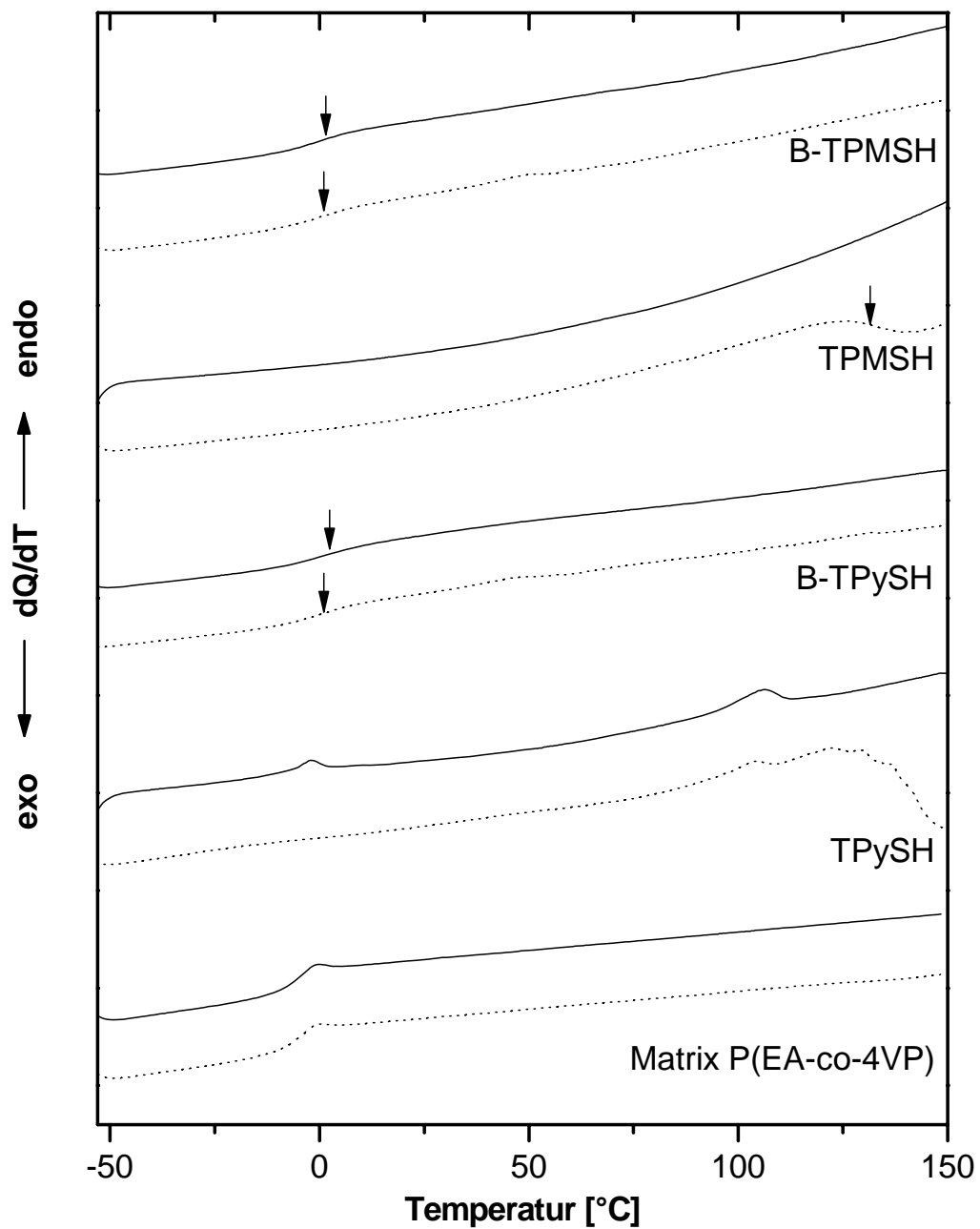


Abbildung 6.8 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), des Blends B-TPySH und B-TPMSH sowie der Füller TPySH und TPMSH

Tabelle 6.5 Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen T_g der Blends B-TPMSH und B-TPySH sowie die Schmelztemperatur T_m der Verstärker TPMSH, TPySH und die Δc_p Werte

DSC-Kurve	T_g/T_m [°C] (1. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (1. Heizl.)	T_g/T_m [°C] (2. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (2. Heizl.)
TPySH	-	-	-	-
B-TPySH	1	0,24	2	0,24
TPMSH	131	0,47	-	-
B-TPMSH	1	0,20	2	0,20

Das Thermogramm des tetrasulfonierten Pyrens TPySH weist bei 100°C einen schwachen Peak auf der im 2. Heizlauf durch einen weiteren Peak bei 0°C ergänzt wird. Aufgrund der Hygroskopie der Verbindung sind die beiden Peaks trotz guter Trocknung und Aufbewahrung unter Argonatmosphäre den Phasenübergängen von Wasser zuzuordnen, das bei der Probenvorbereitung aus der Luftfeuchtigkeit entzogen wird. Der tetrasulfonierete Tetraphenylmethanverstärker TPMSH zeigt außer einer enthalpischen Relaxation bei 130°C im 1. Heizlauf keine Phasenübergänge.

Die entsprechenden Blends der Füller B-TPySH und B-TPMSH zeigen beide sowohl im 1. als auch im 2. Heizlauf nur einen Glasübergang der bei beiden Blends zwischen 1°C und 2°C liegt, was verglichen mit der reinen Matrix einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 5-6K entspricht. Wie bei den bereits diskutierten Blends ist auch hier die Verbreiterung der Glasübergangsstufe durch die Verschiebung des Endes der Stufe zu höheren Temperaturen zu beobachten.

6.1.2 Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) Blends

Die 7 auf Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) als Matrixpolymer basierenden Blends und ihre Blendkomponenten wurden jeweils auf -40°C abgekühlt und in einem ersten Heizlauf bis auf 180°C erhitzt. Nach erneutem Abkühlen auf -40°C wurde mit einem zweiten Heizlauf wiederum auf 180°C erhitzt. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug jeweils 20 K/min. Wie bei den auf Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) basierenden Blends wurde zusätzlich zum ersten Heizlauf ebenfalls der zweite Heizlauf ausgewertet um sicherzustellen, dass die Proben die gleiche thermische Vorgeschichte besitzen.

In den folgenden Abbildungen 6.9-6.11 sind die Thermogramme der einzelnen Verstärker PPPAPy 1-7 und der entsprechenden Blends B-PPPAPy 1-7 dargestellt, sowie zum Vergleich das Thermogramm des Matrixpolymers Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) abgebildet. In der Tabelle 6.6 sind die Messergebnisse und die mittels Fox-Gleichung (6.1) berechnete Glasübergangstemperatur zusammengefasst.

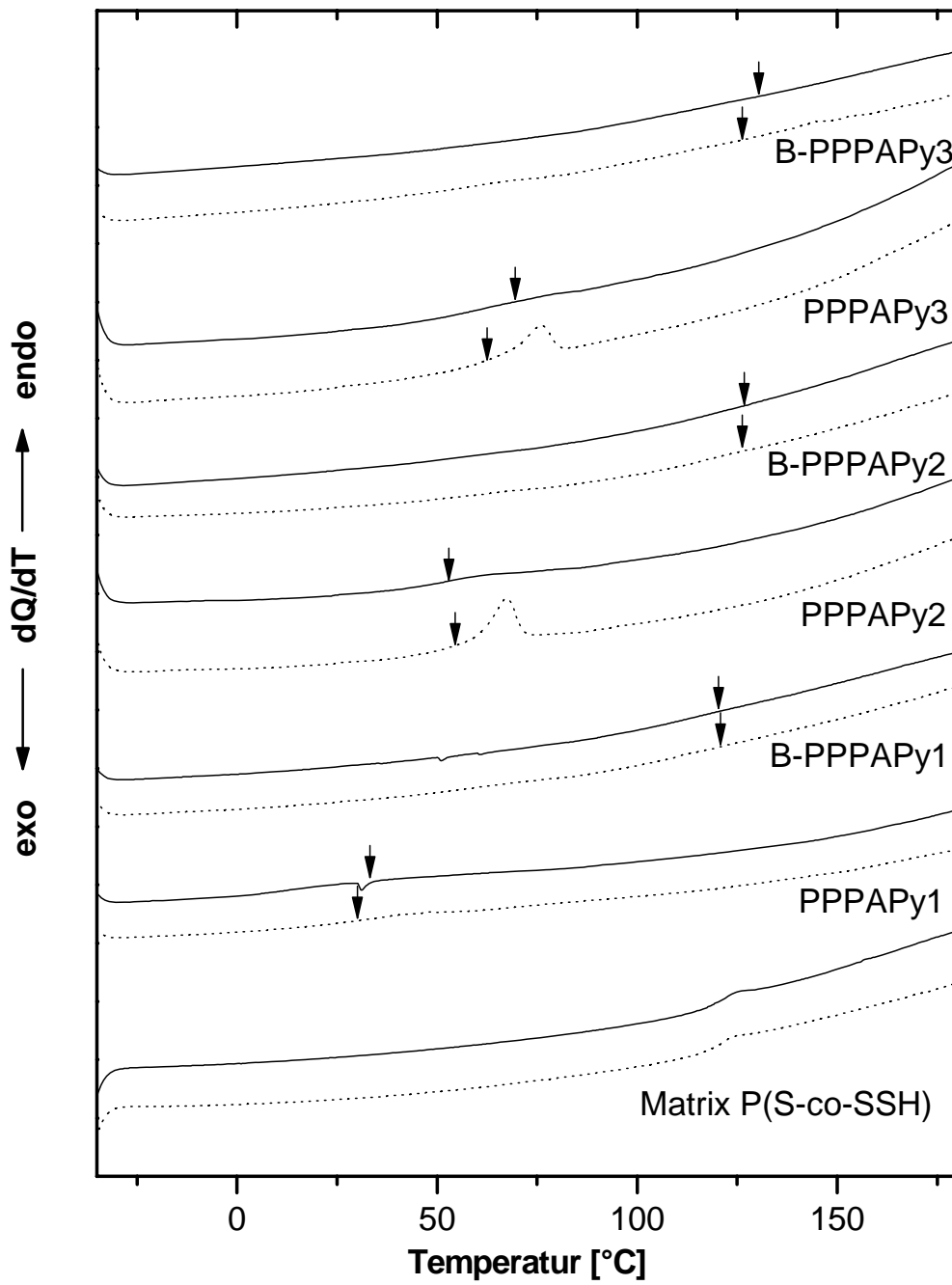


Abbildung 6.9 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2. Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(S-co-SSH), der Blends B-PPPAPy 1-3 und der Verstärker PPPAPy 1-3

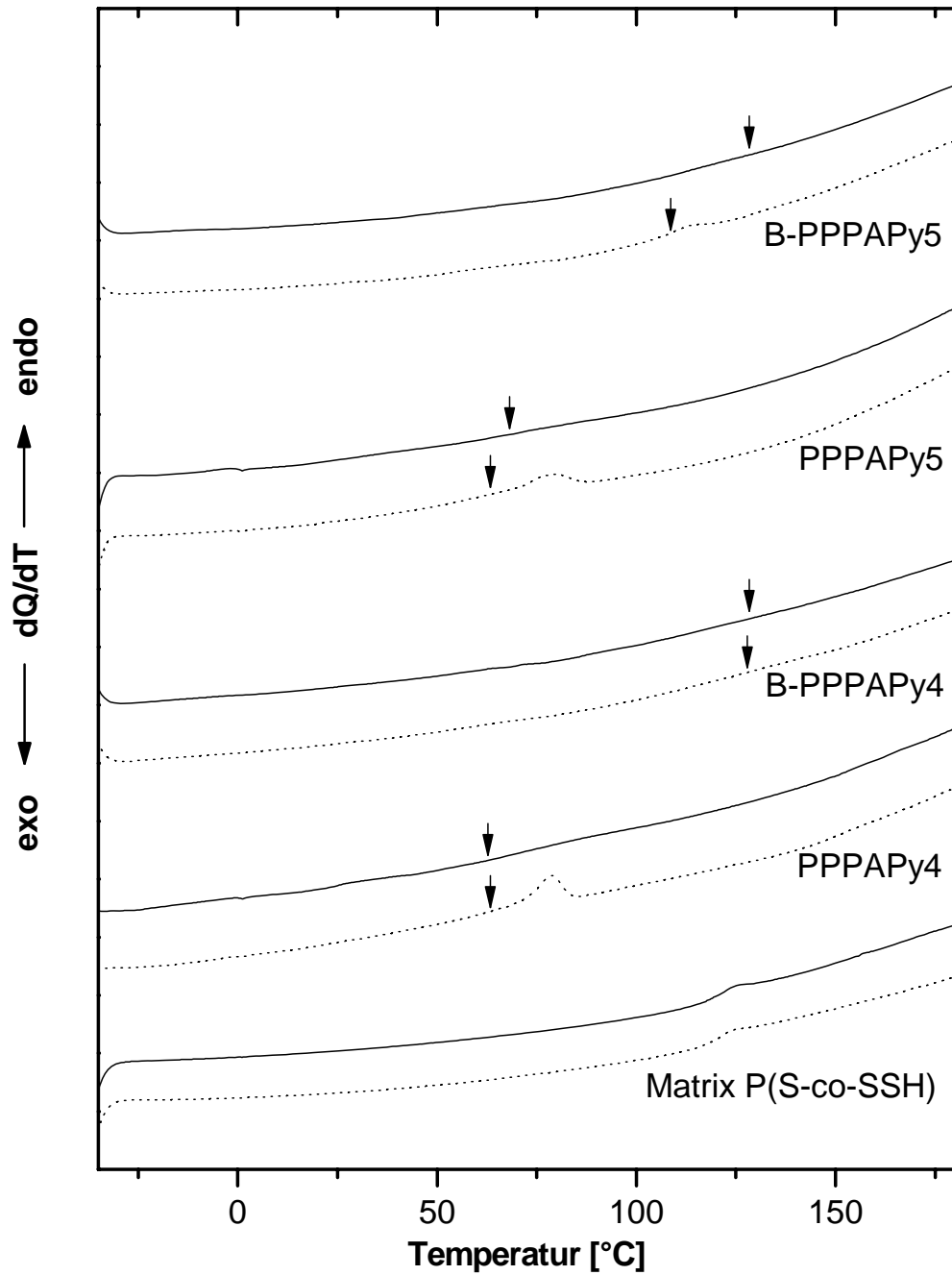


Abbildung 6.10 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(S-co-SSH), der Blends B-PP-PAPy 4-5 und der Verstärker PPPAPy 4-5

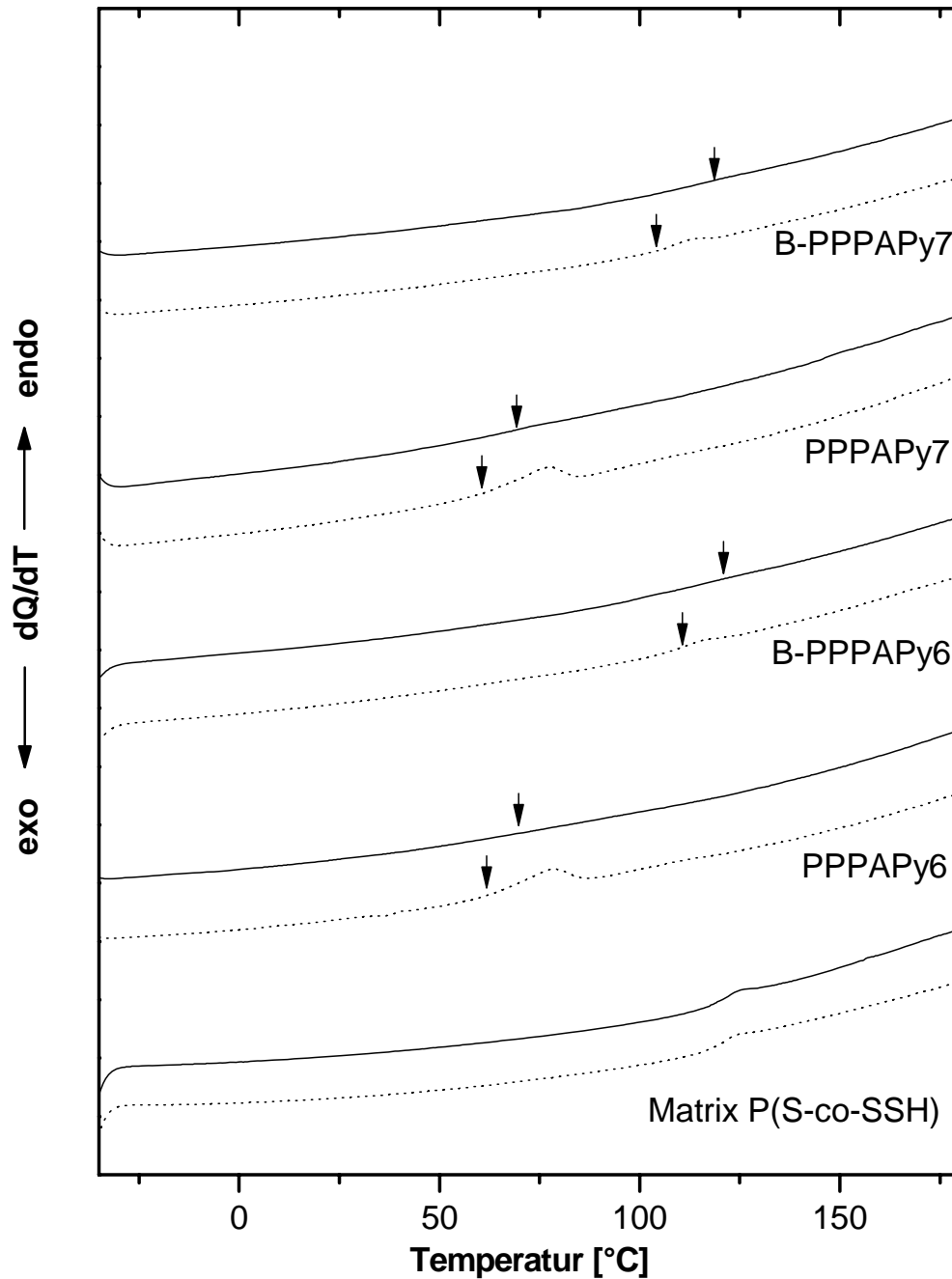


Abbildung 6.11 DSC Kurven (1. Heizlauf: gestrichelte Linie, 2.Heizlauf: durchgezogene Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des Matrixpolymers P(S-co-SSH), der Blends B-PPAPy 6-7 und der Verstärker PPPAPy 6-7

Tabelle 6.6 Mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperaturen T_g der Blends B-PPAPy 1-7, der Verstärker PPPAPy 1-7 sowie die Δc_p Werte

DSC-Kurve	T_g [°C] (1. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (1. Heizl.)	T_g [°C] (2. Heizl.)	Δc_p [J/g*K] (2. Heizl.)	$T_{g,Fox}$ [°C]
PPAPy 1	30	0,22	34	0,17	-
B-PPAPy 1	120	0,52	120	0,53	92
PPAPy 2	54	0,40	53	0,32	-
B-PPAPy 2	126	0,37	126	0,37	100
PPAPy 3	63	0,38	69	0,33	-
B-PPAPy 3	126	0,23	130	0,24	106
PPAPy 4	63	0,26	62	0,26	-
B-PPAPy 4	128	0,36	128	0,32	103
PPAPy 5	64	0,24	68	0,25	-
B-PPAPy 5	109	0,35	128	0,26	106
PPAPy 6	62	0,20	70	0,25	-
B-PPAPy 6	111	0,27	121	0,22	106
PPAPy 7	61	0,17	69	0,20	-
B-PPAPy 7	105	0,19	119	0,22	106

Die Thermogramme der basischen Verstärker PPPAPy 1-7 weisen alle im 1. Heizlauf einen Glasübergang auf, der im 2. Heizlauf schwächer ausgeprägt wieder zu beobachten ist. Dabei liegen die Glasübergangstemperaturen zwischen 34°C und 70°C. Der steigende Polymerisationsgrad PPPAPy 1 ($P_n = 8$) bis zum PPPAPy 7 ($P_n = 141$) spiegelt sich auch im Anstieg der Glasübergangstemperatur wieder. Im Gegensatz zu den PMPSH Poly(meta-pehnylsulfonsäuren) flacht der Anstieg der Glasübergangstemperatur mit steigendem P_n der PPPAPy ab, so dass ein Plateauwert von ca. 70°C erreicht wird. Allerdings sind bei den PPPAPy auch wesentlich höhere Polymerisationsgrade vertreten, so dass Zwischen PPPAPy und PMPSH für die T_g - P_n -Abhängigkeit nur Polymerisationsgrade $P_n < 10$ zum Vergleich herangezogen werden können.

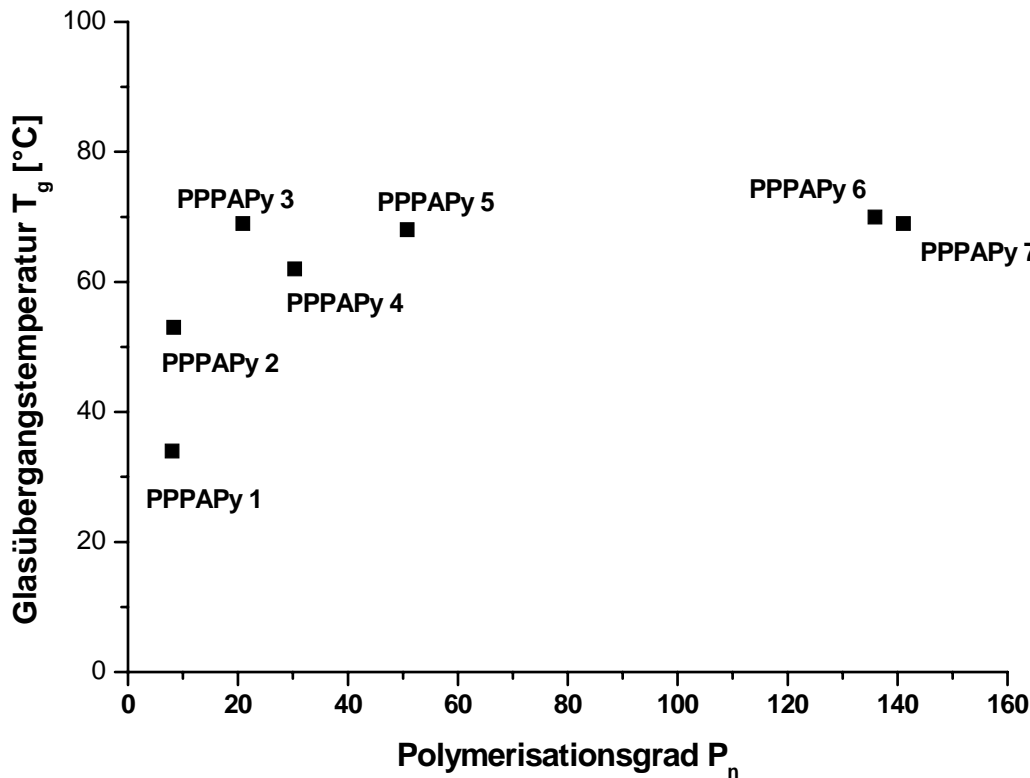


Abbildung 6.12 Glasübergangstemperaturen (2. Heizlauf) der Polyparaphenylene PPPAPy 1-7 in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades

Die entsprechenden Blends mit Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH) als Matrixpolymer weisen generell nur eine Glasübergangsstufe auf, die zwischen 109°C und 128°C liegt. Wie bei den auf Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4VP) basierenden Blends fällt die Glasübergangsstufe im Vergleich zum Matrixpolymer breiter aus, jedoch ist sie nicht einheitlich zu höheren oder niedrigeren Temperaturen verschoben wie dies bei den Acrylatblends der Fall ist. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur gegenüber der reinen Matrix ($T_g = 125^\circ\text{C}$) liegt im Bereich von -16K bis +3K. Die theoretisch mit Hilfe der Fox-Gleichung (6.1) berechneten Glasübergangstemperaturen sind im Gegensatz zu den P(EA-co-4VP) Blends zu niedrig im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten.

6.1.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung der DSC-Messungen

Die thermischen Eigenschaften, der in dieser Arbeit synthetisierten Ionomerblends und Blendkomponenten wurden mittels differentieller Wärmeflusskalorimetrie (DSC) untersucht.

Generell konnten für die auf Polyphenylenen basierenden Füllerpolymere nur sehr schwache Glasübergangsstufen beobachtet werden, da das übliche Bild eines Glasübergangs als konzentrierte Bewegung von 20-50 Atomen entlang des Rückgrates, aufgrund der starren Struktur, nur schwer realisiert werden kann. Lediglich die Torsionsschwingungen, die das Polyphenylenrückgrat zulässt, können die beobachteten Übergänge erklären.

Alle vermessenen Blends, zeigten einen Glasübergang, der im Vergleich zu ihren reinen Matrixpolymeren eine deutliche Verbreiterung verzeichnete. Dies kann als Indiz für eine homogene Mischphase der beiden Blendkomponenten interpretiert werden, da die Verbreiterung des Glasübergangs auf eine starke Veränderung in der Umgebung der Matrixkettensegmente hinweist, die nur durch die Füllerkomponente hervorgerufen werden kann. Für die auf P(EA-co-4VP) basierenden Blends war zudem eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen zu verzeichnen, während die Blends des P(S-co-SSH) Matrixpolymers keine einheitliche Tendenz zu höheren bzw. tieferen Temperaturen aufwiesen.

In keinem der Blends wurde ein Übergang beobachtet der direkt der Füllerkomponente zugeordnet werden kann, was aber aufgrund der geringen Intensität auch nicht verwundert.

Im Vergleich zu den bereits untersuchten Ionomerblendsystemen von Datko [36], Winter [37,54] und Bayer [7] sind qualitativ keine Differenzen festzustellen, so dass auf Basis der DSC-Messungen davon ausgegangen werden kann, dass alle Ionomerblends als molekular disperse Mischungen vorliegen.

6.2 FTIR-Spektroskopie

Bedingung für die Ausbildung molekular disperser Blends aus Komponenten unterschiedlicher chemischer und struktureller Natur sind spezifische Wechselwirkungen zwischen den zu mischenden Substanzen. Die in dieser Arbeit untersuchten Blendsysteme wurden durch das Einführen von Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten kompatibelisiert. Der Nachweis einer vollständigen Protonenübertragung von der sauren zur ba-

sischen Komponente bei äquimolar eingesetzten Mengen führt zu maximaler Anzahl von Säure-Base-Wechselwirkungen im Blend und lässt auf molekulare Dispersität schließen. Prinzipiell kann der Nachweis des Protonentransfers mittels FTIR-Spektroskopie über geeignete Banden der sauren bzw. basischen Gruppe der Komponenten erfolgen. Die Banden der sauren Gruppe verschwinden und die der konjugierten Base erscheinen, während die Protonierung der basischen Gruppierung ein Verschwinden von Banden und das Auftreten neuer Banden im Spektrum zur Folge hat.

Prinzipiell ist eine Aussage über den Grad des Protonentransfers zwischen den Blendkomponenten möglich, wenn eine „Normierungs-Bande“ im IR-Spektrum zur Verfügung steht, die nicht durch andere Banden überlagert wird und einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden kann, die sich keiner Veränderung (z.B. Protonierung) durch den Mischprozess der Blendkomponenten unterzieht. Dies ist jedoch bei den in dieser Arbeit hergestellten Blendsystemen nicht der Fall, so dass eine genaue Quantifizierung des Protonierungsgrades nicht erfolgen kann.

Die in dieser Arbeit hergestellten Blends wurden unter Anwendung der Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) FTIR-spektroskopisch untersucht. Die Messungen wurden mit Hilfe einer Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit („Golden Gate“) durchgeführt.

6.2.1 Blends mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrixpolymer

Für den Nachweis der Protonierung der auf Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) basierenden Blends eignet sich besonders gut die Änderung der Banden der basischen Pyridingruppe des Matrixpolymers, die bei der Blendbildung als Protonenakzeptor fungiert [36].

Als Modellverbindung für die protonierte Matrix wurde ein P(EA-co-4VP)-p-Tosylat-Ionomer eingesetzt, das aus äquimolaren Mengen an p-Toluolsulfonsäure und P(EA-co-4VP) hinsichtlich der Säure-Base-Gruppen besteht. Die Modellverbindung wurde durch Mischen der Blendkomponenten in THF-Lösung und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels hergestellt. Anschließend wurden die Spektren der Modellverbindung mit dem Spektrum der unprotonierten P(EA-co-4VP) Matrix verglichen. Das Spektrum der Matrix P(EA-co-4VP)

weist eine Bande bei 1597 cm^{-1} sowie eine kleine Bande bei 1557 cm^{-1} auf. Im Falle des P(EA-co-4VP)-p-Tosylat-Ionomers verschwinden bzw. verringern sich die Intensitäten dieser Banden, dafür tritt eine neue Bande bei 1636 cm^{-1} auf.

Nach [100, 103, 104] lässt sich die Bande bei 1597 cm^{-1} der Streckschwingung des Pyridinrings der unprotonierten Matrix zuordnen, während die Bande bei 1557 cm^{-1} nach [33] einer Ringschwingung des Pyridinrings zugeschrieben wird. Die im Spektrum des P(EA-co-4VP)-p-Tosylat-Ionomers auftauchende Bande bei 1636 cm^{-1} wird nach [100] dem protonierten Pyridinring zugeordnet. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen kann durch die reduzierte Elektronendichte im protonierten Pyridinring erklärt werden.

Wie auch bei den DSC-Messungen werden die FTIR-Spektren der in dieser Arbeit hergestellten Blends zur besseren Übersicht nach Füller bzw. in einem sinnvollen Zusammenhang sortiert abgebildet.

In den Abbildungen 6.13-6.17 sind die FTIR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Acrylatblends dargestellt und zum Vergleich ist jeweils das Spektrum der unprotonierten Matrix, des protonierten P(EA-co-4VP)-p-Tosylat-Ionomers als Modellverbindung für die protonierte Matrix abgebildet. Zusätzlich ist ein Spektrum des eingesetzten Füllers beigefügt um Überlappungen bzw. störende Banden auffindig zu machen. Generell ist bei allen Blends zu beobachten, dass die Bande des protonierten Pyridins bei 1636 cm^{-1} sehr deutlich zu erkennen ist und vergleichbar mit dem Spektrum der protonierten Modellverbindung ist. Gleichzeitig ist bei allen Blends ein Verschwinden bzw. eine Abschwächung der Banden bei 1597 cm^{-1} und 1557 cm^{-1} des unprotonierten Pyridins zu beobachten, was eine weitere Bestätigung für eine Protonenübertragung ist. Dennoch ergeben sich Unterschiede der Blendspektren aufgrund der eingesetzten unterschiedlichen Füller. Aufgrund des Fehlens einer Normierungsbande kann keine quantitative Aussage über den Grad der Protonierung getroffen werden.

Vergleicht man die Spektren der Poly(para-biphenylsulfonsäure) Blends B-PPBPSH (Abbildung 6.13) und die Spektren der Poly(meta-phenylsulfonsäure) der Blends B-PMPSH (Abbildung 6.14) so ist festzustellen, dass die Bande bei 1557 cm^{-1} bei den B-PPBPSH Blends fast vollständig verschwunden ist, während bei den B-PMPSH Blends die Bande

zwar deutlich schwächer ausgeprägt ist als bei der unprotonierten Matrix, jedoch noch zu erkennen ist. Dies bestätigt die schon in früheren Arbeiten gemachten Beobachtungen [70], dass die Poly(meta-phenylsulfonsäuren) die Matrix nicht in gleichem Maße protonieren können, wie es die von Datko [36] hergestellten Poly(para-phenylsulfonsäuren) PPPSH bzw. die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(para-biphenylsulfonsäuren) PPBPSH können. Aufgrund des meta-Substitutionsmusters der PMPSH Verstärker könnten mesomere oder auch induktive Effekte die Stabilisierung des negativ geladenen Sulfonat-Anions gegenüber dem para-Substitutionsmuster negativ beeinflussen und damit verbunden eine schwächere Säurestärke erklären.

Bei den Füllern PMPSH (vgl. Abbildung 6.14), PPBPSH (vgl. Abbildung 6.13) und V-P(S-co-SSH) (vgl. Abbildung 6.15) ist eine schwache sehr breite Bande bei ca. 1597 cm^{-1} zu beobachten. Bei derselben Wellenzahl tritt eine schärfere Bande der Füller TPMSH (vgl. Abbildung 6.17), TBSH und TPBSH (vgl. Abbildung 6.16) auf. Dadurch fällt die Abnahme des Pyridinsignals bei 1597 cm^{-1} schwächer aus als sie bei der protonierten Modellverbindung zu beobachten ist. Das Spektrum der Blendkomponente TPySH weist bei 1557 cm^{-1} eine Bande auf, die ihrerseits im Blendspektrum B-TPySH die Abnahme des an dieser Stelle auftauchenden Signals des unprotonierten Pyridins überlagert (vgl. Abbildung 6.17).

Die für die Protonierung entscheidende Bande bei 1636 cm^{-1} wird bei keinem der eingesetzten Füller durch eine „Störbande“ überlagert und kann gut isoliert als Protonierungsnachweis und damit als existente Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten gesehen werden.

Zusammen mit den Ergebnissen aus den bereits besprochenen DSC-Messungen (vgl. Abschnitt 6.1) kann im Vergleich zu den in früheren Arbeiten untersuchten auf P(EA-co-4VP) basierenden Blendsystemen von Datko [36] kein qualitativer oder quantitativer Unterschied zu den in dieser Arbeit untersuchten Blendsystemen beobachtet werden. Damit können die synthetisierten Blends als molekular dispers und hinsichtlich ihres Phasenverhaltens als vergleichbar angesehen werden.

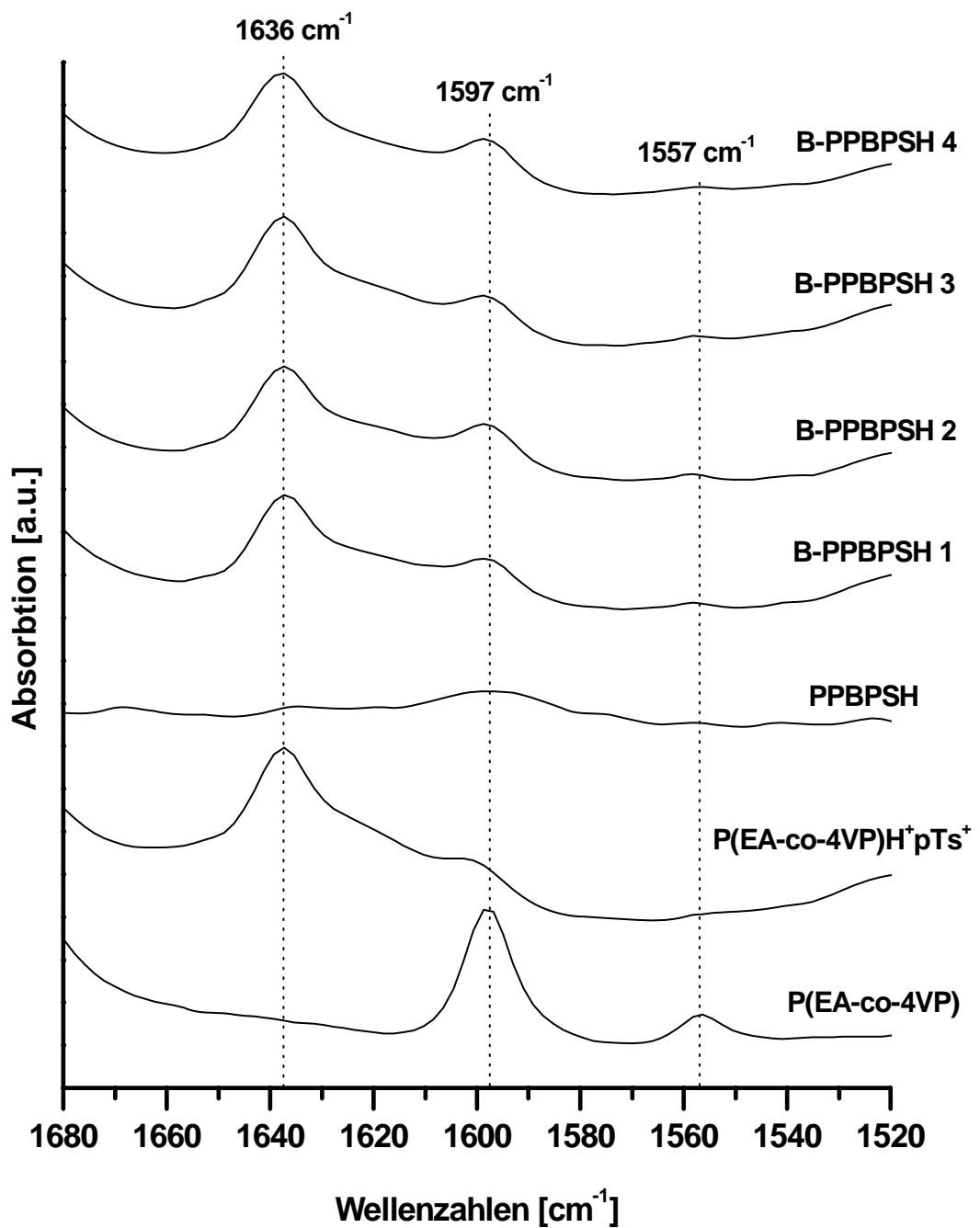


Abbildung 6.13 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), von P(EA-co-4VP)H⁺p-Ts⁻, von Verstärker PPBPSH und den Blends B-PPBPSH 1-4 im Bereich der Ring-schwingungsbanden von Pyridin (1575 cm⁻¹, 1597 cm⁻¹) und des Pyridiniumions (1636 cm⁻¹)

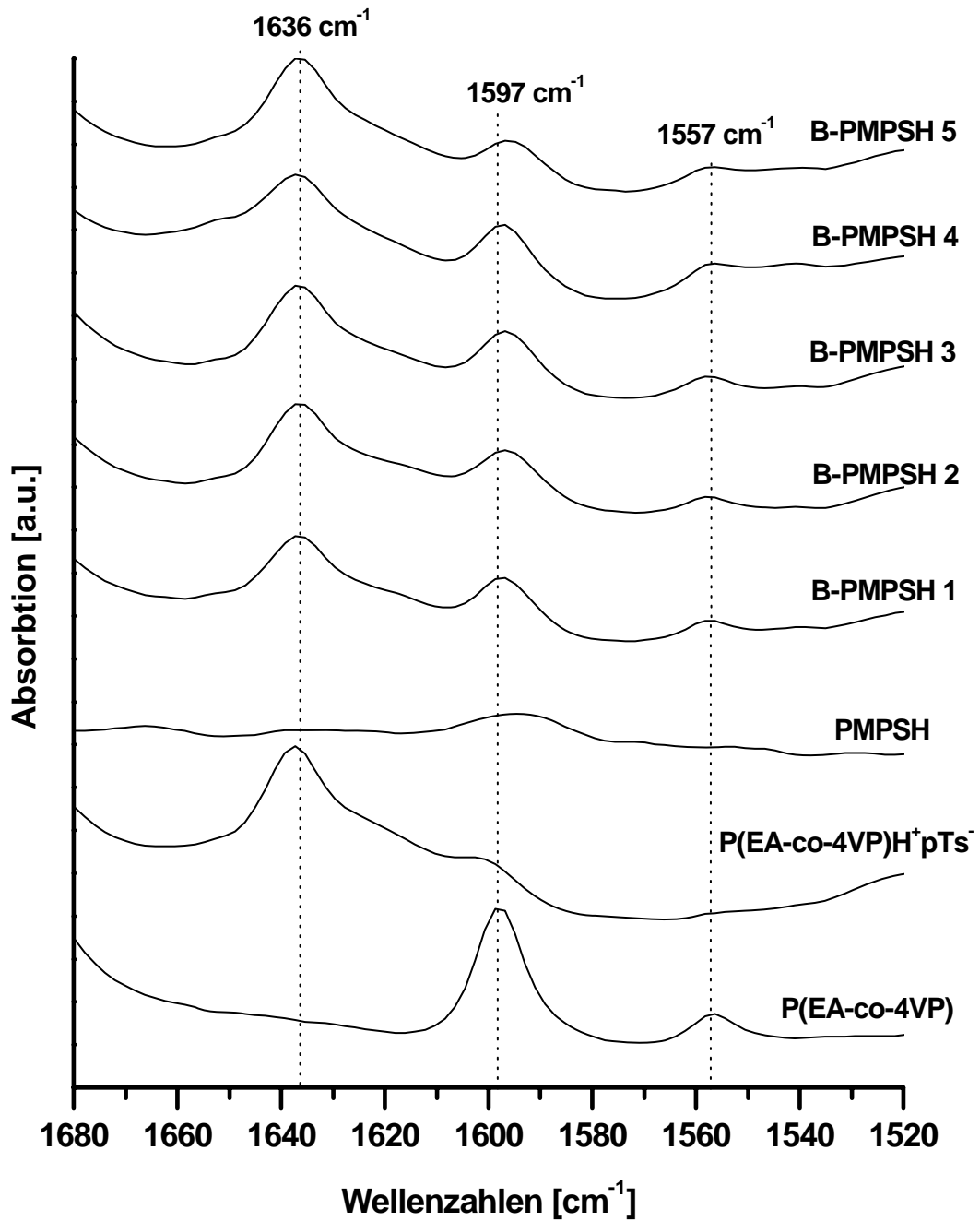


Abbildung 6.14 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), von P(EA-co-4VP) H^+pTs^- , von Verstärker PMPSH und den Blends B-PMPSH 1-5 im Bereich der Ring-schwingungsbanden von Pyridin (1575 cm^{-1} , 1597 cm^{-1}) und des Pyridiniumions (1636 cm^{-1})

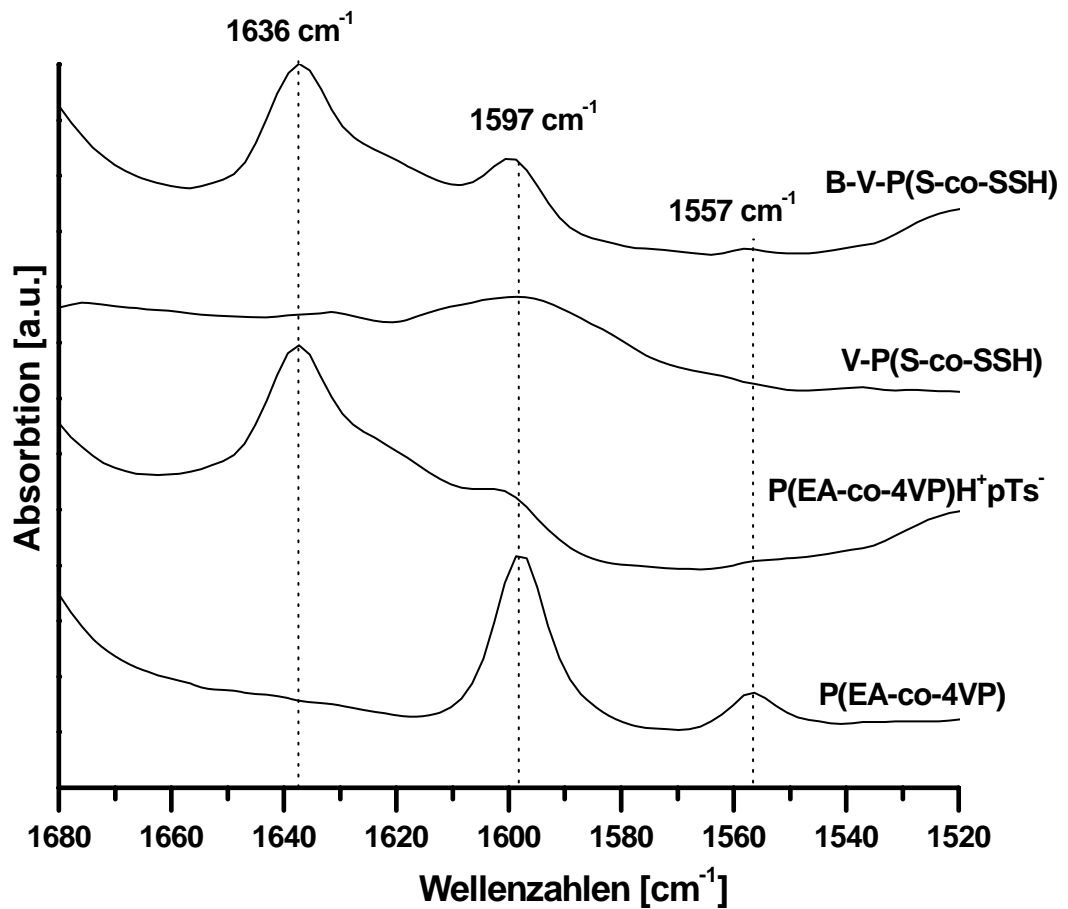


Abbildung 6.15 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), von P(EA-co-4VP)H⁺pTs⁻, von Blendkomponente V-P(S-co-SSH) und dem Blend B-V-P(S-co-SSH) im Bereich der Ringschwingungsbanden von Pyridin (1575 cm⁻¹, 1597cm⁻¹) und des Pyridiniumions (1636 cm⁻¹)

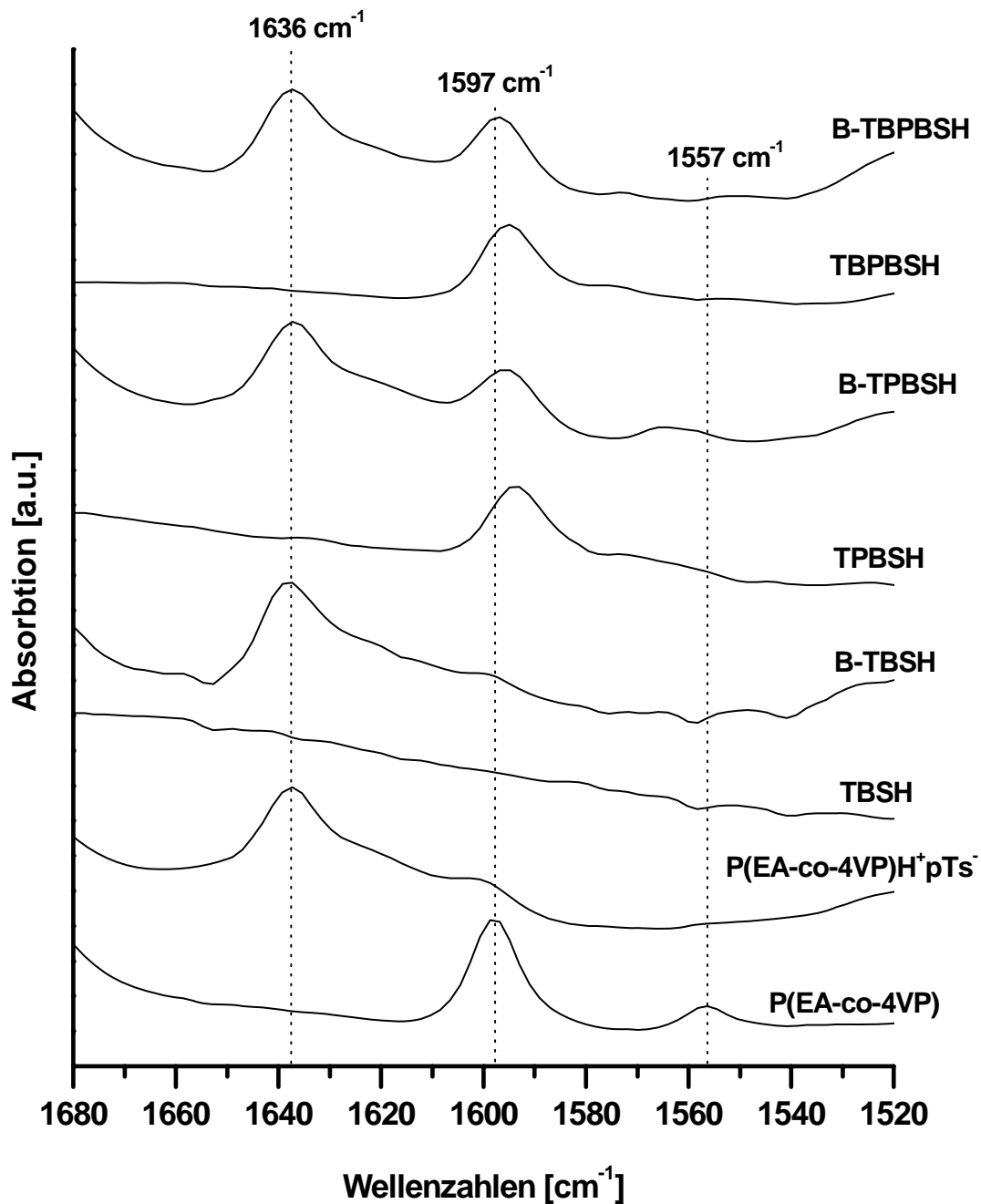


Abbildung 6.16 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), von P(EA-co-4VP) H^+pTs^- , von Blendkomponenten TBSH, TPBSH, TBPBSH und den Blends B-TBSH, TPBSH, TBPBSH im Bereich der Ringschwingungsbanden von Pyridin (1575 cm^{-1} , 1597 cm^{-1}) und des Pyridiniumions (1636 cm^{-1})

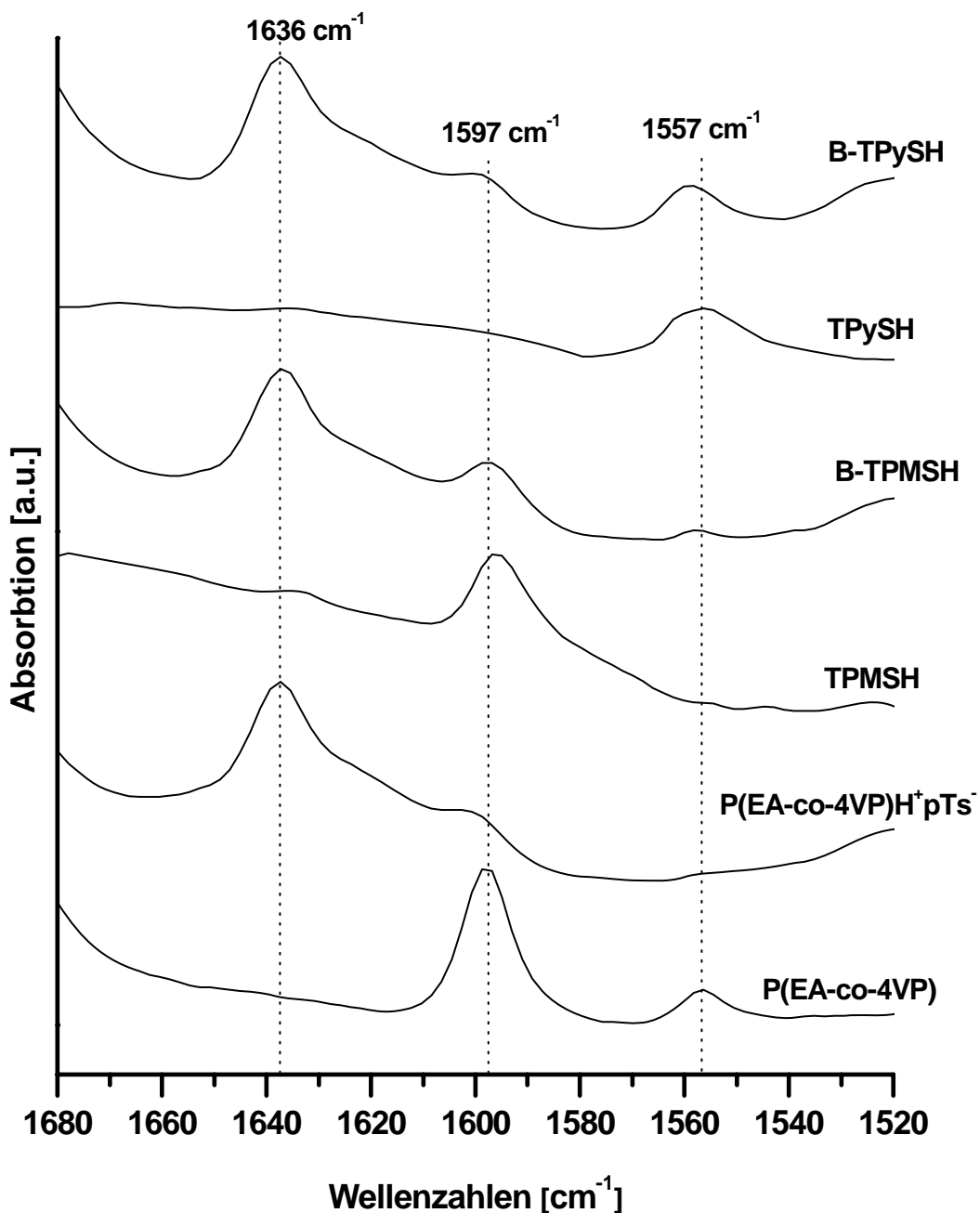


Abbildung 6.17 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(EA-co-4VP), von P(EA-co-4VP)H⁺p-Ts⁻, von Blendkomponenten TPMSH, TPySH und den Blends B-TPMSH, B-TPySH im Bereich der Ringschwingungsbanden von Pyridin (1575 cm^{-1} , 1597 cm^{-1}) und des Pyridiniumions (1636 cm^{-1})

6.2.2 Blends mit Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrixpolymer

In dieser Arbeit wurden 7 Blends basierend auf Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrixpolymer mit Poly(para-phenylenamidopyridin) PPPAPy als basische Verstärkerkomponente hergestellt. Bei diesem Blendsystem werden die basischen Isonicotinamid Seitengruppen der Poly-para-phenylene durch die sulfonsaure Matrix protoniert, um die zur Mischung nötigen Säure-Base-Wechselwirkungen zu erzielen. Wie bei den bereits besprochenen Acrylat-Blends soll mittels geeigneter IR-Banden der sauren bzw. basischen funktionellen Gruppen der Protonenübergang gezeigt werden.

Als Modellverbindung wurde eine äquimolare Mischung hinsichtlich der sauren bzw. basischen funktionellen Gruppen aus Poly(para-phenylenamidopyridin) PPPAPy und p-Toluolsulfonsäure hergestellt. Die beiden Komponenten wurden in THF gelöst und nach dem Mischen wurde das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurden die Spektren des unprotonierten PPPAPy mit der Modellverbindung PPPAPy-p-Tosylat-Ionomers und den hergestellten Ionomerblends B-PPAPy 1-7 verglichen (Abbildung 6.18). Im Spektrum der protonierten Modellverbindung PPPAPyH⁺pTs⁻ ist die Bande des protonierten Pyridinrings, nur schwach ausgeprägt bei 1639 cm⁻¹ [33, 100] und wird teilweise von der breiten Amidbande bei 1683 cm⁻¹ [105] und der Bande des Pyridinrings mit H-Brückenbindung 1616 cm⁻¹ [33] überlagert. Bereits im Spektrum der unprotonierten Form des PPPAPy ist die Bande des Pyridinrings mit H-Brückenbindung vorhanden, da die Möglichkeit zur H-Brückenbindung mit den Amidprotonen besteht. Das Matrixpolymer P(S-co-SSH) zeigt in dem relevanten Bereich keine Aktivität und weist isoliert eine Bande der Ringschwingung des para-substituierten Styrols bei 1600 cm⁻¹ auf [104].

Alle Blends B-PPAPy 1-7 zeigen in ihren IR-Spektren eine schwache Schulter bei 1639 cm⁻¹, die durch den Vergleich mit dem Spektrum der protonierten Modellverbindung der Ringschwingung des protonierten Pyridinrings zugeschrieben wird, wodurch bereits die für die Bildung der homogenen Mischphase der Blendkomponenten notwendige Protonierung nachgewiesen ist. Im Vergleich zu den bereits in Abschnitt 6.2.1 besprochenen Blends basierend auf dem P(EA-co-4VP) Matrixpolymer ist jedoch die Bande des protonierten Pyridinrings sehr viel schwächer ausgeprägt.

Winter [54] beobachtete über UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie bei den von ihm untersuchten Poly(pyridyl/phenylen-ethinylene), dass ein deutlicher Säureüberschuß benötigt wird, um das Protonierungsgleichgewicht vollständig auf die protonierte Form der Poly(pyridyl/phenylen-ethinylene) zu verschieben. Beim Winter'schen System ist der als Protonenakzeptor agierende Stickstoff im π -Elektronensystem des Phenylenrückgrates mit eingebaut, so dass bei Protonierung die dadurch erhöhte Elektronegativität den übrigen basischen Stickstoffatome entlang des konjugierten Polyphenylenrückgrates etwas an Basizität nehmen, so dass weitere Protonierungen erschwert werden. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten PPPA-Py ist der als Protonenakzeptor agierende Stickstoff nicht direkt am π -Elektronensystem des Phenylenrückgrates beteiligt, so dass sich die Basizität der einzelnen Wiederholungseinheiten bei zunehmendem Protonierungsgrad nicht maßgeblich ändert.

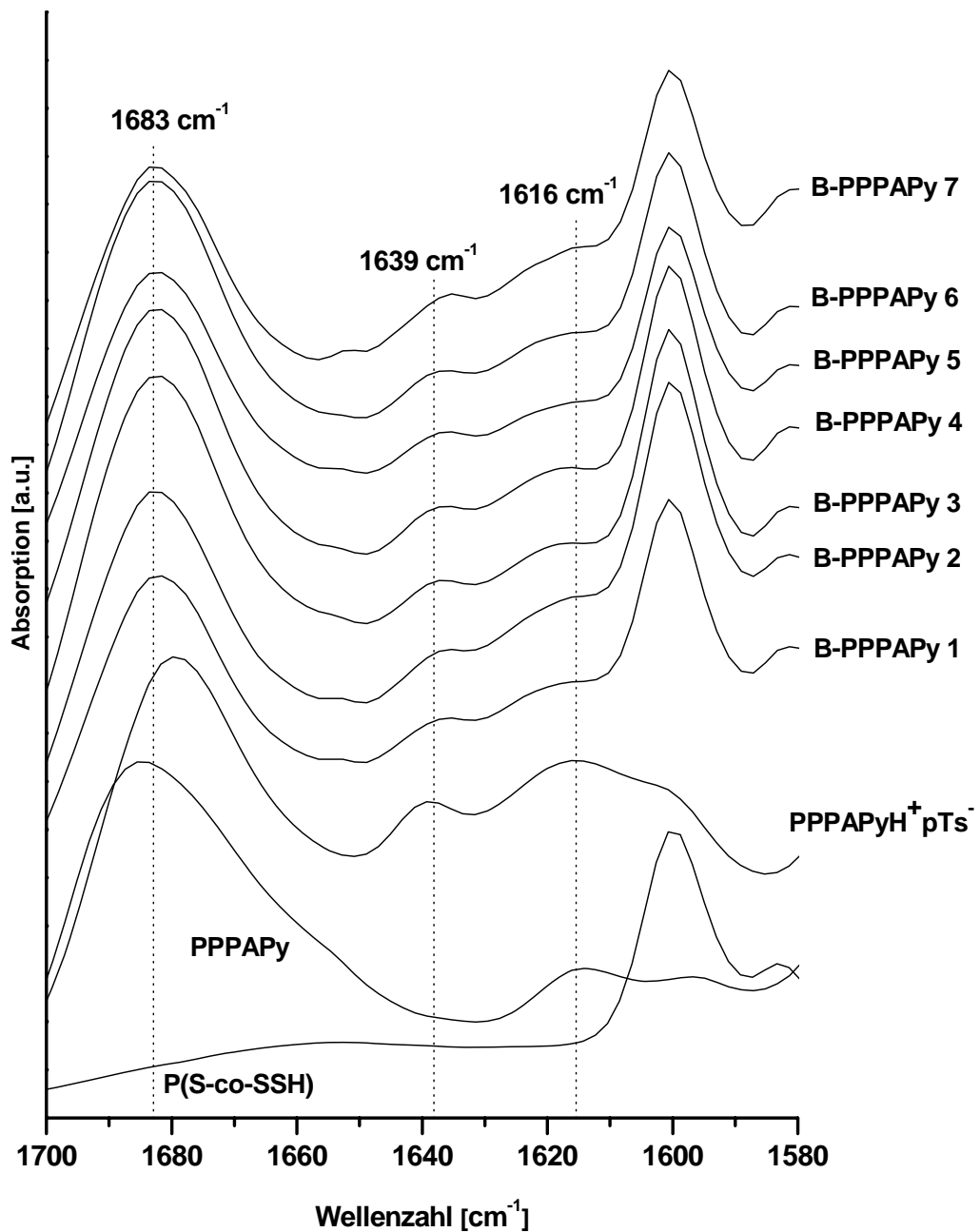


Abbildung 6.18 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(S-co-SSH), von Blendkomponente PPPAPy, von Modellverbindung PPPAPyH⁺p-Ts⁻ und der Blends B-PPPAPy 1-7 im Bereich der Amidbande (1683 cm⁻¹), der Bande des protonierten Pyridinrings (1639 cm⁻¹) und der Bande des Pyridinrings mit H-Brückenbindung (1616 cm⁻¹)

Zur Bestätigung des bereits anhand der schwachen Bande des Pyridiniumions nachgewiesenen Protonentransfers können mit dem Vergleich der Spektren des Matrixpolymers P(S-co-SSH) und der Blends B-PPPAPy 1-7 im Bereich von 1450 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} die Banden der SO_3H -Gruppe und der SO_3^- -Gruppe zugeordnet werden (vgl. Abbildung 6.19), um eine Aussage über die Deprotonierung des Matrixpolymers treffen zu können. Damit wird ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen den Blendkomponenten nachgewiesen, wie es bereits MacKnight [100] für Blends aus P(S-co-SSH) und P(EA-co-4VP) beschrieben hat.

In Abbildung 6.19 ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zum Spektrum des Matrixpolymers P(S-co-SSH) die Banden der symmetrischen und asymmetrischen (O=S=O) Schwingung bei 1174 cm^{-1} und 1352 cm^{-1} der protonierten Sulfonsäuregruppe des Matrixpolymers in den Spektren der Blends PPPAPy 1-7 abgeschwächt werden bzw. verschwinden, während neue Banden bei 1123 cm^{-1} und 1238 cm^{-1} auftauchen, die den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen des deprotonierten Sulfonat-Gruppe (SO_3^-) zugewiesen werden [100, 33]. Das Spektrum der PPPAPy Blendkomponente zeigt in den relevanten Bereichen keine oder nur schwache Aktivitäten, so dass keinerlei „Störbanden“ die Zuordnung erschweren bzw. verfälschen.

Zusätzlich zu der schwachen Bande des Pyridiniumions 1639 cm^{-1} wird durch die Banden der deprotonierten Sulfonat-Gruppe (1123 cm^{-1} und 1238 cm^{-1}) der Protonentransfer zwischen den beiden Blendkomponenten bestätigt und damit das Vorhandensein der zur Bildung der molekular dispersen Mischphase notwendigen Wechselwirkungen nachgewiesen.

Zusammen mit den bereits mittels DSC-Messungen (vgl. Abschnitt 6.1) gemachten Beobachtungen ist davon auszugehen, dass vergleichbar zu dem in der Arbeit von Winter [54] untersuchten Blendsystem eine homogene Mischphase bestehend aus der knäueiförmigen P(S-co-SSH) Matrix und dem stäbchenförmigen PPPAPy als Füller vorliegt.

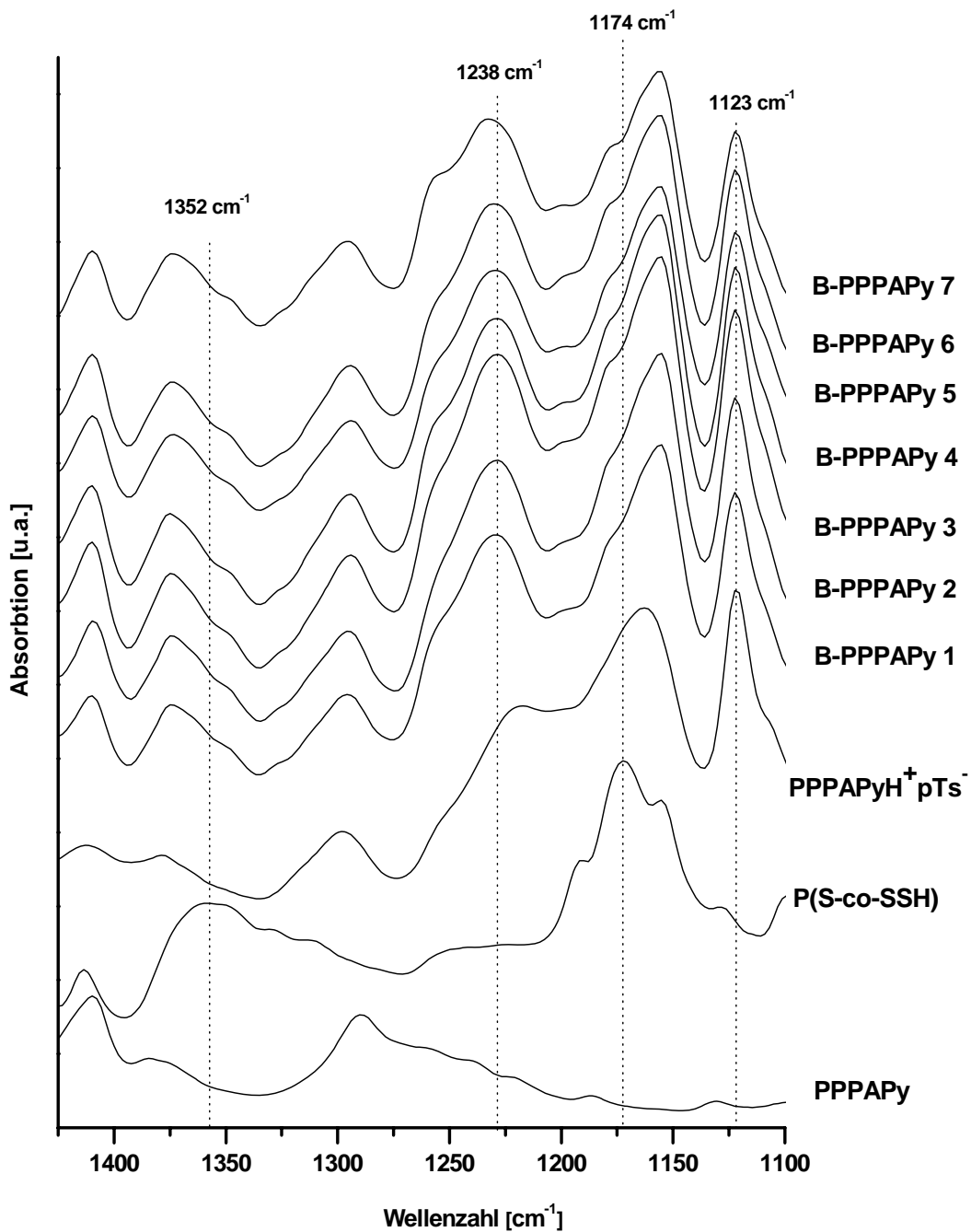


Abbildung 6.19 FTIR-Spektren des Matrixpolymers P(S-co-SSH), von Blendkomponente PPPAPy, von Modellverbindung PPPAPyH⁺p-Ts⁻ und der Blends B-PPPAPy 1-7 im Bereich der asymmetrischen (O=S=O) (1352 cm^{-1}) und (SO_3^-) (1238 cm^{-1}) Schwingung sowie symmetrischen (O=S=O) (1174 cm^{-1}) und (SO_3^-) (1123 cm^{-1}) Schwingung.

7 Mechanische Eigenschaften der Blends

Die zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Abhängigkeit der mechanischen Blendeigenschaften von der Struktur, Flexibilität, räumlichen Ausdehnung und Gestalt der als Füllerkomponenten eingesetzten Moleküle.

Zu diesem Zweck wurden basierend auf den bereits von Datko [36], Winter [54] und Bayer [7] untersuchten Systemen die Strukturen der Verstärkermoleküle systematisch variiert:

Für das Matrixsystem Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) P(S-co-SSH):

- Das bereits von Winter [54] untersuchte Blendsystem bestehend aus Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrix und Poly(pyridylen/phenylen-ethinylene) PPPyPE als Verstärker wurde durch basische Poly(para-phenylenamidopyridine) PPPAPy 1-7 als Blendkomponente erweitert, um weitere Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses der Verstärkerstruktur und des Verstärkungseffekts eines stäbchenförmigen Füllers zu gewinnen. Dieses Blendsystem wurde realisiert, um die gewonnenen Erkenntnisse von Datko [36] auf eine breitere Basis zu stellen.

Für das Matrixsystem Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) P(EA-co-4VP):

- Auf den von Datko [36] eingesetzten Poly(para-phenylensulfonsäuren) PPPSH-Verstärkern basierend wurde ein Phenylkern zwischen Poly-para-phenylenrückgrat und Sulfonsäuregruppe eingebaut (PPBPSH-Verstärker), um den Einfluss der Art der Anbindung der Sulfonsäuregruppe am kettensteifen Polymer und den Einfluss der Variation des Ionomernetzwerks auf den Verstärkungseffekt zu untersuchen.
- Ebenfalls auf dem Datko'schen System aufbauend wurden „gebrochene Stäbchen“ in Form von Poly(meta-phenylensulfonsäuren) PMPSH realisiert, um die Auswirkung der Abweichung vom stäbchenförmigen Molekül auf den Verstärkungseffekt zu quantifizieren.

- Zur Klärung der Frage wie sich die mechanischen Eigenschaften des Blends ändern im Falle einer völlig knäuelartigen Blendkomponente, wurde ein auf Polystyrol basierendes Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure) Polymer synthetisiert, welches, um dem Datko'schen System möglichst chemisch zu ähneln, aus 50% sulfonierten Styroleinheiten und 50% nicht sulfonierten Styroleinheiten besteht (P(S-co-SSH)).
- Durch die Synthese und den Einsatz von stern- bzw. plättchenförmigen Blendkomponenten mit unterschiedlicher Geometrie und räumlicher Ausdehnung, wurde der Einfluss eines nicht stäbchenförmigen aber dennoch starren Moleküls auf die mechanischen Eigenschaften der Blends untersucht.

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Ionomerblends wurden Zug-Dehnungs-Messungen an schmelzgepressten Filmen der Blends mit den unterschiedlichen Verstärkertypen durchgeführt. Dabei wurden die Proben bis auf 2000 % ihrer ursprünglichen aktiven Probenlänge gedehnt. Für große Dehnungen erhält man Informationen über das plastische irreversible Verformungsverhalten der Blends während bei kleinen Dehnungen die Probe sich elastisch verhält, d. h. bei Entlastung der Probe kehrt sie im Idealfall zu ihrer Ursprungslänge zurück. In diesem Anfangsbereich der Dehnung gilt eine lineare Beziehung zwischen angelegter Spannung und bewirkter Dehnung der Probe. Aus der Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve lässt sich der Young-Modul ($E = d\sigma/d\lambda$) bestimmen, der dem Elastizitätsmodul des Hook'schen Gesetzes für ideal elastische Körper entspricht [106, 107]. Der Young-Modul beschreibt die Steifigkeit polymerer Materialien und ist eine Größe, die zur Beschreibung von Verstärkungseffekten bei faser- und molekularverstärkten Polymeren herangezogen wird.

Zur Filmpräparation wurden die nach der Herstellung getrockneten Blends als „Sandwich“ mit einer 0,6 mm dicken Metallschablone und 2 Teflonfolien mit 20 kN bei 170°C für 3 Minuten gepresst und anschließend innerhalb 5 Minuten auf 25°C abgekühlt. Aus den erhaltenen Filmen wurden die Probenkörper ausgestanzt, wobei die auf P(EA-co-4VP) basierenden Proben bei Raumtemperatur ausgestanzt wurden. Für die P(S-co-SSH)-Blends wurden die Probenkörper bei 150°C gestanzt, da die Filme bei Raumtemperatur zu spröde waren und ein Stanzen nicht möglich war. Die Filmdicke wurde durch Messung an sechs verschiedenen

Punkten des Probenkörpers und Mittelwertbildung bestimmt. Die aktive Probenlänge zwischen den Klemmböcken der Zug-Dehnungsapparatur betrug 5,0 mm. Als Dehngeschwindigkeit wurde bei allen Messungen 5 mm/min gewählt um die Vergleichbarkeit zu früheren Arbeiten [36,54] zu gewährleisten. Die P(EA-co-4-VP) Blends wurden bei 20°C gemessen. Dies entspricht ca. 25 K oberhalb der Glasübergangstemperatur der Blends. Für die P(S-co-SSH)-Blends wurden dementsprechend die Zug-Dehnungs-Messungen bei 150°C durchgeführt, um wiederum den Abstand von 25 K zur Glasübergangstemperatur zu gewährleisten, damit für die beiden Blendsysteme möglichst vergleichbare Bedingungen herrschten.

Die beiden Matrixpolymere P(EA-co-4VP) und P(S-co-SSH) wurden unter denselben Bedingungen wie auch ihre entsprechenden Blends hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungs-Messungen (Abbildung 7.1) charakterisiert und deren Young-Moduli als Mittelwert aus mindestens 3 Messungen ermittelt. Zur Bestimmung des Young-Moduls wird die Tangente im elastischen Bereich zwischen 0 % und 2 % Dehnung angelegt und die Steigung ermittelt. Für das P(EA-co-4VP) wurde ein Young-Modul von 0,4 MPa bestimmt und für das P(S-co-SSH) Matrixpolymer wurde ein Young-Modul von 0,3 MPa ermittelt.

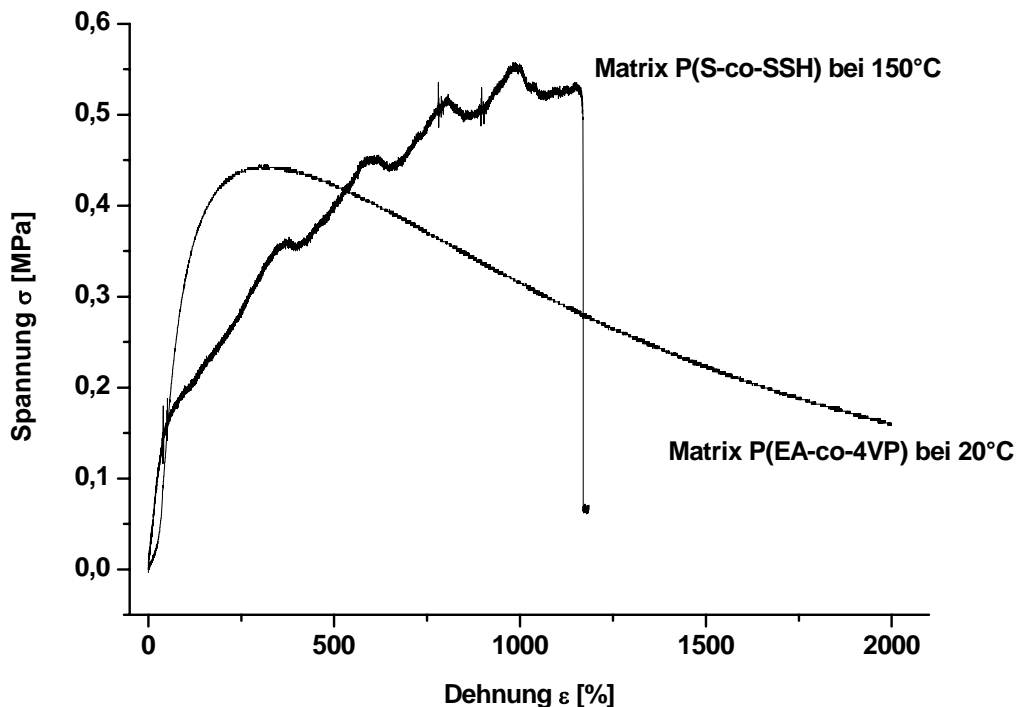


Abbildung 7.1 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix bei 20°C und der P(S-co-SSH) Matrix bei 150°C im Bereich von 0 bis 2000% Dehnung

Wie aus Abbildung 7.1 hervorgeht zeigt die reine P(EA-co-4VP) Matrix für große Dehnungen das für einen Thermoplasten typische viskoelastische Verhalten. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt bis zu einer Dehnung von ca. 70% einen quasi linearen Verlauf welcher nach Durchschreiten eines Maximums bei 290% in ein Fließen übergeht. Bis zu einer Dehnung von 2000% tritt kein Bruch der Probe ein.

Das saure Matrixpolymer P(S-co-SSH), welches bei 150°C vermessen wurde, weist ebenfalls ein viskoelastisches Verhalten auf. Bis zu einer Dehnung von ca. 40% verläuft die Spannungs-Dehnungs-Kurve linear. Ab einer Dehnung von ca. 70% fängt die Probe an zu fließen, dennoch steigt die Spannung im Gegensatz zur P(EA-co-4VP) Matrix stetig an. Dies kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die im Polymer vorhandenen Sulfonsäuregruppen über Wasserstoffbrückenbindungen bereits eine Vernetzung hervorrufen können. Bei einer Dehnung von 1160% bricht die Probe. Die sinusförmige Überlagerung des Kurvenverlaufs ist auf die Regelfrequenz der Temperiereinheit der Messzelle zurückzuführen. Da dieses Phänomen erst bei höheren Dehnungen auftritt, kann der Young-Modul, der im Anfangsbereich der Kurve ermittelt wird, dennoch fehlerfrei ausgewertet werden.

7.1 Blends B-PPPAPy

Um die bereits von Datko [36] und Bayer [7,55] ermittelten Zusammenhänge zwischen Polymerisationsgrad der Verstärkerpolymere und den erzielten Verstärkungseffekt für das System P(EA-co-4VP)-Matrix und PPPSH-Verstärker mit einem anderen Matrix-/Verstärker-System zu überprüfen, wurden für das Matrixpolymer P(S-co-SSH) basische Poly(para-phenylenamidopyridine) PPPAPy mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden synthetisiert. Die daraus resultierenden Blends wurden mittels Zug-Dehnungs-Messungen charakterisiert. In Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3 sind die Zug-Dehnungs-Kurven der Blends B-PPPAPy 1-7 und des Matrixpolymers P(S-co-SSH) dargestellt. Sofort ist ersichtlich, dass im Vergleich zum Matrixpolymer eine deutliche Steigerung des Young-Moduls um das 100 bis 800-fache zu beobachten ist. Mit steigendem Polymerisationsgrad der eingesetzten Blendkomponente von PPPAPy 1 bis PPPAPy 7 nimmt auch der Verstärkungseffekt deutlich zu. Dabei geht eine Abnahme der Bruchdehnung einher. In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse aus den Messungen der jeweiligen Ionomerblends zusammengefasst. Zur Quantifizierung des Verstärkungseffekts wird der sogenannte Verstärkungsfaktor herangezogen, der als Quotient

aus Young-Modul des Blends und des reinen Matrixpolymers definiert ist.

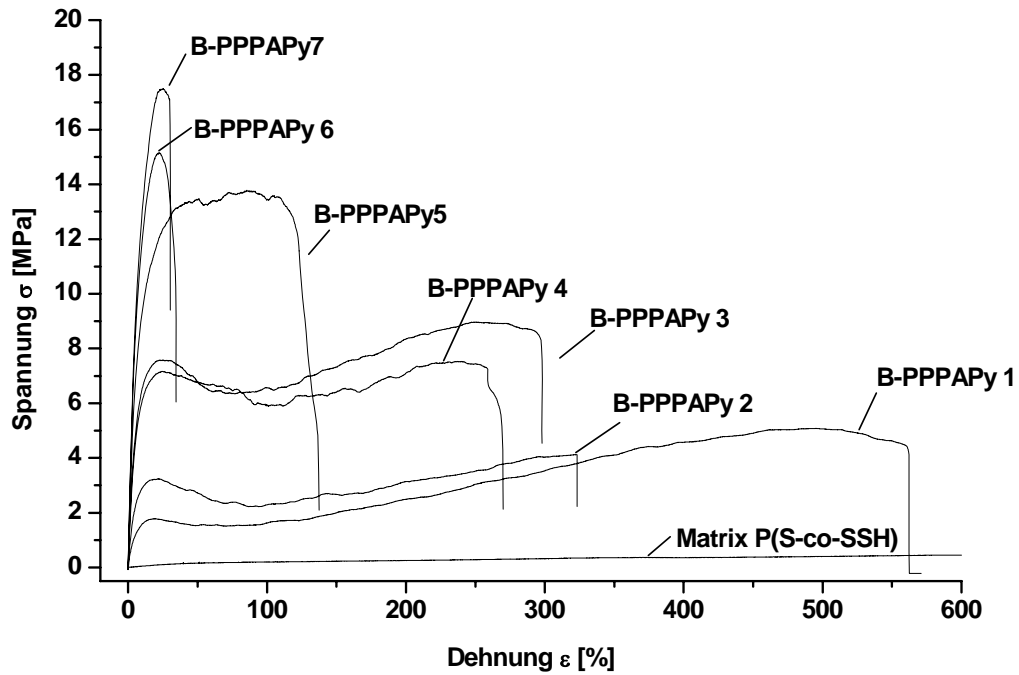


Abbildung 7.2 Zug-Dehnungs-Kurven der P(S-co-SSH) Matrix und der Blends B-PPAPy 1-7 im Bereich von 0 bis 600% Dehnung bei 150°C

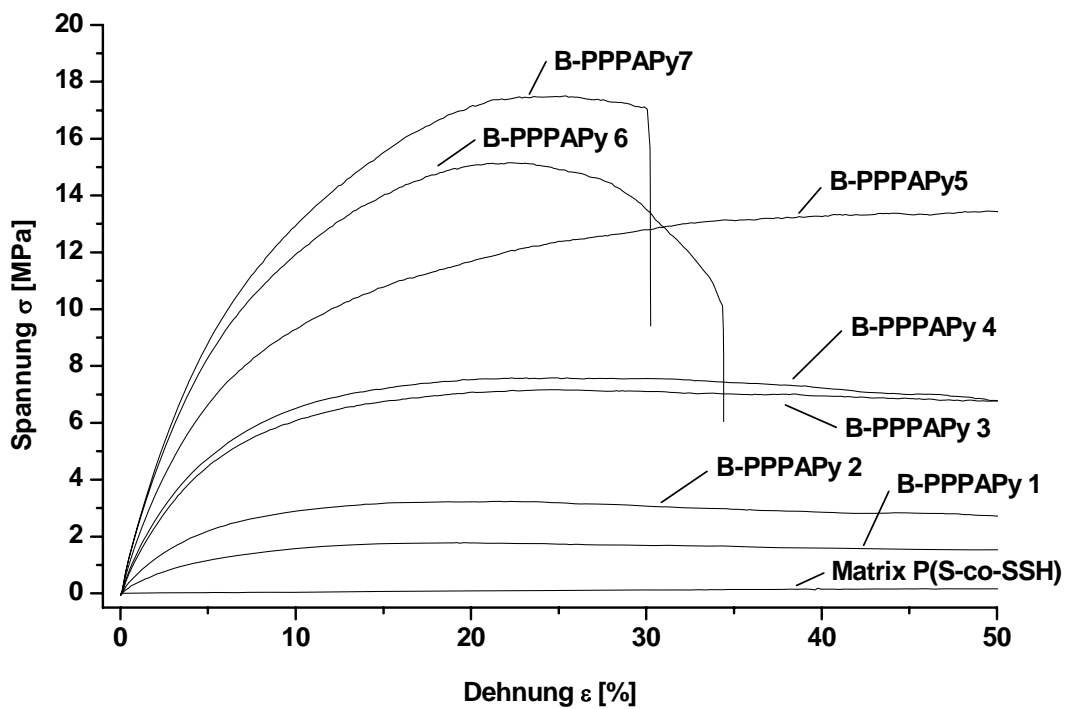


Abbildung 7.3 Zug-Dehnungs-Kurven der P(S-co-SSH) Matrix und der Blends B-PPAPy 1-7 im Bereich von 0 bis 50% Dehnung bei 150°C

Tabelle 7.1 Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers PPPAPy (P_n), mittels Zug-Dehungs-Messung ermittelte Young-Moduli, sowie Verstärkungsfaktoren und Bruchdehnungen der Blends B-PPPAPy 1-7 mit 30,7 Gew% Verstärkeranteil

Blend	P_n des Verstärkers	Young-Modul [MPa]	Verstärkungsfaktor	Bruchdehnung [%]
B-PPPAPy 1	8,0	35	117	494
B-PPPAPy 2	8,3	56	186	309
B-PPPAPy 3	20,9	113	375	260
B-PPPAPy 4	30,3	147	489	178
B-PPPAPy 5	50,8	184	614	169
B-PPPAPy 6	135,9	241	753	42
B-PPPAPy 7	139,7	226	805	38

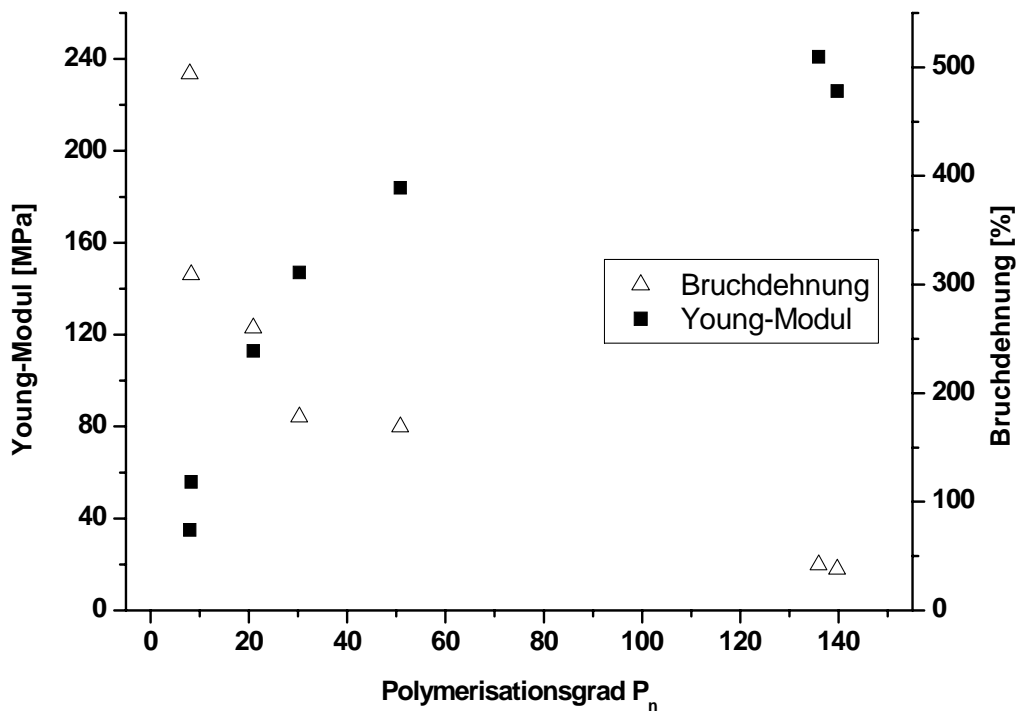


Abbildung 7.4 Auftragung der Young-Moduli und der Bruchdehnung der Blendreihe B-PPPAPy gegenüber des Polymerisationsgrades des eingesetzten PPPAPy Füllers

In Abbildung 7.4 wird deutlich, dass mit zunehmendem Polymerisationsgrad des PPPAPy Füllers, die Bruchdehnung des jeweiligen Blends B-PPPAPy immer weiter abnimmt während der Verstärkungseffekt zunimmt. Dieser Zusammenhang stimmt mit den bei klassisch faserverstärkten Verbundwerkstoffen allgemein gemachten Beobachtungen überein [92]; demnach sinkt die Bruchdehnung mit dem Ansteigen des Aspektverhältnisses des Füllers.

7.1.1 Vergleiche mit anderen basischen Blendkomponenten

Winter [54] setzte dasselbe Matrixpolymer P(S-co-SSH) mit Poly(para-pyridyl/phenylenethinylen) PPPyPE und Poly(para-pyridylphenylen) PPPyP als Blendkomponente in äquimolaren Anteilen hinsichtlich der Säure-Base-Wechselwirkungen zu Ionomerblends um und stellte im Vergleich zu den in dieser Arbeit eingesetzten Poly(para-phenylenamidopyridinen) PPPAPy generell kleinere Verstärkungsfaktoren fest.

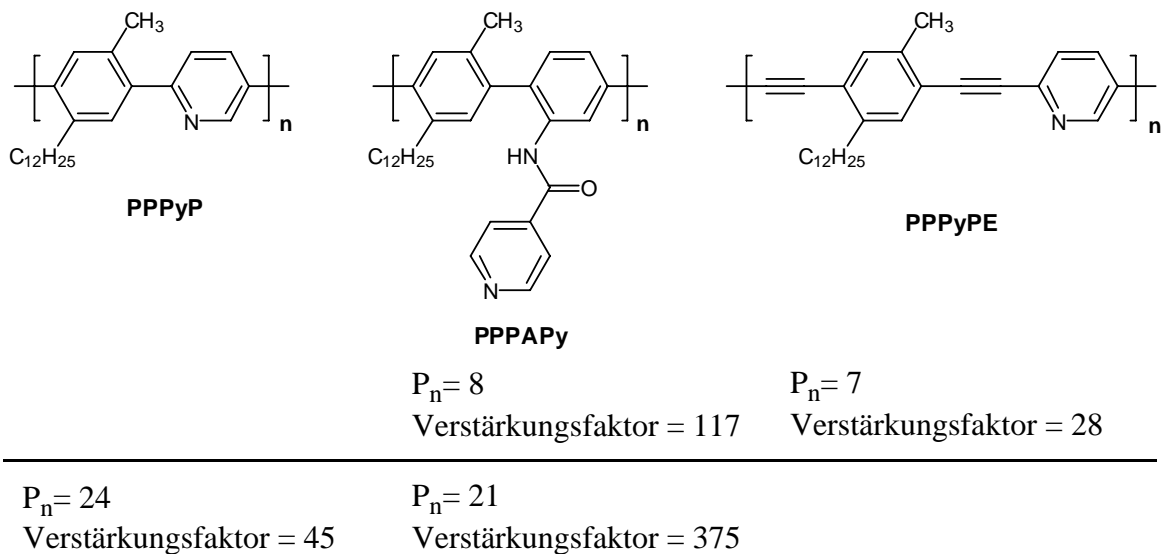


Abbildung 7.5 Als Verstärker eingesetzte Blendkomponenten PPPyP, PPPAPy und PPPyPE mit P(S-co-SSH) als Matrixpolymer sowie Polymerisationsgrade und erzielte Verstärkungsfaktoren.

Trotz ähnlich starrem Polymerrückgrat spiegeln sich Änderungen der chemischen Struktur im erzielten Verstärkungseffekt wieder. Die direkten Vergleiche sind nur bei etwa gleichen Polymerisationsgraden der Verstärkermoleküle möglich. Die größten Verstärkungseffekte liefert das PPPAPy Verstärkermolekül. Im direkten Vergleich, bei etwa gleichem Polymeri-

sationsgrad, ist bei dem PPPAPy Verstärker ($P_n = 21$) ein Verstärkungsfaktor von 375 zu beobachten, während das PPPyP ($P_n = 24$) lediglich einen Verstärkungsfaktor von 45 liefert. Da sich beide Verstärkerpolymere in der Länge der Wiederholungseinheit nicht unterscheiden ist die Erklärung für diese stark unterschiedlichen Verstärkungseffekte nur in Verbindung mit der unterschiedlichen basischen Gruppierung zu erklären. Im protonierten Zustand stellen die protonierten Pyridylgruppen die Verknüpfungsstellen zwischen Matrix- und Verstärkerpolymer dar und sind als Netzpunkte im Ionomernetzwerk zu betrachten. Je nach Zugänglichkeit und Umgebung der kationischen Gruppe kommen die Coulomb'schen Wechselwirkungen mehr oder weniger gut zur Geltung.

Die C_{12} -Alkylkette, die an jedem der Verstärkerpolymere angeknüpft ist, wirkt durch ihr Eigenvolumen als sterisches Hindernis und schirmt bis zu einem gewissen Grad die direkt im Polymerrückgrat eingebundene protonierte Pyridylgruppe des PPPyP ab, so dass das Sulfonat-Anion der Matrix nicht den direkten Zugang hat. Im Falle des PPPAPy ist die protonierte Pyridylgruppe durch die Isonicotinamid-Seitenkette etwas von dem Polymerrückgrat und ebenfalls von der C_{12} -Alkylkette entfernt und steht somit etwas weniger abgeschirmt und freier zugänglich im Raum, so dass das Matrix-Anion besser wechselwirken und damit die Anbindung an das Verstärkermolekül besser stattfinden kann.

Betrachtet man vergleichend den Verstärkungsfaktor von 28 des PPPyPE ($P_n = 7$) mit dem Verstärkungsfaktor von 117 des PPPAPy ($P_n = 8$), so muss zunächst beachtet werden, dass trotz des ähnlichen Polymerisationsgrades das Molekül PPPyPE eine längere Konturlänge besitzt als das PPPAPy, denn die Wiederholungseinheit des PPPyPE ist um zwei Ethinyleneinheiten länger. Trotzdem ist der Verstärkungseffekt beim PPPAPy Verstärker, dessen Konturlänge kürzer ist als die des PPPyPE, deutlich größer. Dieser Zusammenhang kann durch den größeren Abstand der Pyridyleinheiten im PPPyPE erklärt werden, da die Ladungsdichte entlang der protonierten PPPyPE-Kette geringer ausfällt als die Ladungsdichte des entsprechenden PPPAPy mit der selben Anzahl an protonierten Einheiten. Als Folge davon ist die Matrix „lockerer“ an das PPPyPE Verstärkermolekül gebunden, während beim PPPAPy Verstärker ein Teil der Matrix in der Nähe des geladenen Verstärkermoleküls immobilisiert wird, um die höhere Ladungsdichte auszugleichen. Dieser Effekt wird Gegenionenkondensation genannt und tritt auf, wenn gleichgeladene Ionen gezwungenermaßen (z.B.

fixiert an einer Polymerkette) auf einen kleineren Abstand als die sogenannte Bjerrumlänge einander angenähert werden. Die sich abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen werden durch das Einfangen von Gegenionen ausgeglichen, bis die Coulomb-Wechselwirkungen den Betrag kT erreichen. Die Matrixanteile, die durch die Gegenionencondensation immobilisiert sind, haben an Flexibilität verloren, da sie nur mit höherem Energieaufwand bewegt und verformt werden können. Die fixierten Matrixanteile sind selbst als Verstärker zu betrachten und erhöhen den Young-Modul des Blends.

Inwieweit unterschiedliche Basizitäten der basischen Gruppen den Verstärkungseffekt beeinflussen ist nur schwer abzuschätzen, da in jedem Polymer an dem jeweiligen basischen Heteroaromaten elektronen ziehende Gruppen sitzen, welche die Basizität herabsetzen.

7.1.2 Quervergleich zwischen Matrix P(S-co-SSH) und P(EA-co-4VP)

Mit Hilfe des in dieser Arbeit realisierten und untersuchten Blendsystems B-PPPAPy (P(S-co-SSH)) konnte der Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers und des erzielten Verstärkungseffekts beobachtet werden, wie es bereits Datko [36] für das Blendsystem B-PPPSH (P(EA-co-4VP)/PPPSH) untersucht hatte. In Abbildung 7.6 sind zur vergleichenden Diskussion die Young-Moduli der beiden Blendsysteme gegenüber der Polymerisationsgrade der eingesetzten Verstärker aufgetragen.

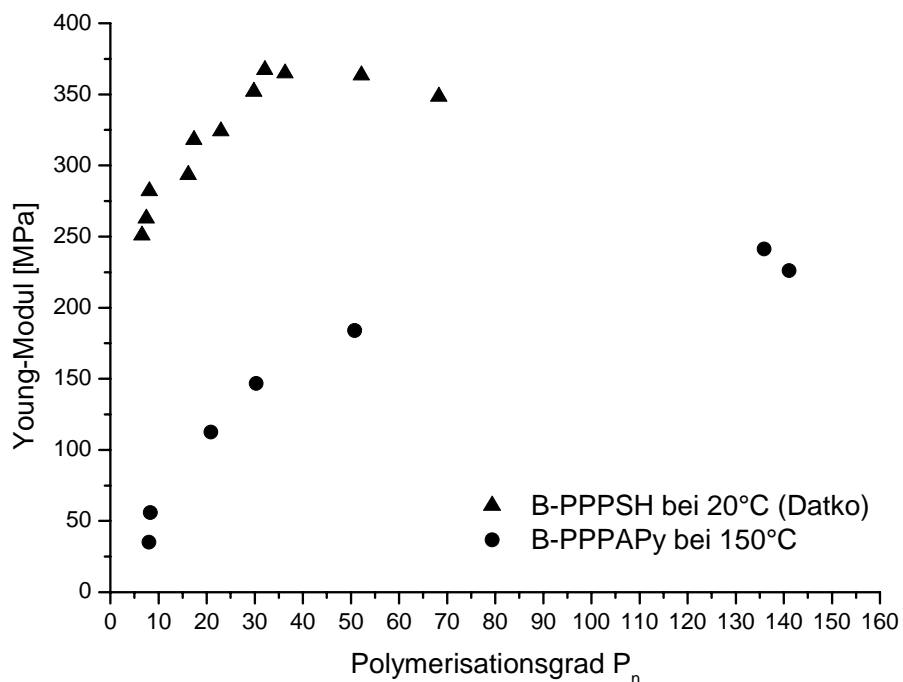


Abbildung 7.6 Young-Moduli der Ionomerblendserien B-PPPSH (bei 20°C) und B-PPPAPy (bei 150°C) aufgetragen gegen den Polymerisationsgrad der Verstärkerpolymere PP-PSH und PPPAPy

Prinzipiell ist ein ähnlicher Kurvenverlauf der Young-Modulwerte der beiden unterschiedlichen Blendsysteme gegenüber den Polymerisationsgraden der Verstärkerpolymere zu beobachten. Die Konturlängen der Polyphenylen Verstärkerpolymere sind aufgrund des gleichen Polymerrückgrates bei gleichem Polymerisationsgrad identisch. Wie bereits von Datko an der B-PPPSH Ionomerblendserie ermittelt, besteht bei niedrigen Polymerisationsgraden ein quasi linearer Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad des Verstärkers und dem

Young-Modul des jeweiligen Ionomerblends. Ab einem Polymerisationsgrad von 30 - 40 ist ein deutliches Abflachen der Kurve und der Übergang in ein Plateau zu beobachten. Phänomenologisch kann dieser Kurvenverlauf mit Hilfe des von Bayer [7,55] für die Beschreibung der Verstärkermoleküle angewandten „fuzzy cylinder“ Modells in Kombination mit der aus der makroskopischen Faserverstärkung kommenden Halpin-Tsai-Gleichung anschaulich verstanden werden (vgl. Abschnitt 1.5.1). Über das zeitliche Mittel aller Konformationen kann eine wurmartige Polymerkette in einen Zylinder eingepasst werden („fuzzy cylinder“ Modell), dessen Höhe L_e und Durchmesser d_e zur Berechnung des verstärkungswirksamen Aspektverhältnisses eingesetzt werden.

Bei kleinen Polymerisationsgraden entsprechen die Dimensionen des Zylinders L_e und d_e nahezu den Dimensionen des stäbchenförmigen Verstärkermoleküls, so dass bei Zunahme der Konturlänge L_K auch das Aspektverhältnis ansteigt. Ein Anstieg des Verstärkungseffekts ist zu beobachten, der mit Halpin-Tsai im Einklang steht.

Überschreitet die Konturlänge L_K die Persistenzlänge l_p , so weichen die Abmessungen des diffusen Zylinders L_e und d_e , des nun besser als wurmartige Kette beschriebenen Verstärkermoleküls, zunehmend von der molekularen Dimensionen ab. Trotz Zunahme der Konturlänge L_K des Verstärkermoleküls bleibt das effektiv wirksame Aspektverhältnis konstant, da durch das „abknicken“ des Verstärkermoleküls der Durchmesser d_e des diffusen Zylinders ebenfalls anwächst.

Damit kann der beobachtete Übergang in ein Plateau der Young-Moduli bei anwachsendem Polymerisationsgrad des Füllers für das in dieser Arbeit untersuchte Blendsystem B-PPPA-Py qualitativ verstanden werden, da das effektiv wirksame Aspektverhältnis des Füllers trotz Erhöhung des Polymerisationsgrades nicht weiter anwächst. Jedoch kann der Kurvenverlauf nur qualitativ beschrieben werden, da bei diesem Ansatz weder die bereits erwähnten Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten und die daraus resultierende Ionomernetzwerkstruktur berücksichtigt werden, noch wird dem Rechnung getragen, dass der im Halpin-Tsai-Ansatz eingesetzte Volumenbruch der Verstärkerkomponente eine ungeeignete Größe zur Behandlung des Problems auf molekularer Ebene darstellt und besser durch die Zahlendichte des eingesetzten Verstärkers ersetzt werden muss [7].

Die erzielten Verstärkungsfaktoren unterscheiden sich zwischen den beiden Blendsystemen. Während Datko [36] für das Blendsystem B-PPPSH mit P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer Verstärkungsfaktoren von 500 bis 1500 beobachtet sind für das Blendsystem B-PPPAPy, das auf P(S-co-SSH) als Matrix basiert, lediglich Verstärkungsfaktoren von 100 bis 800 gegenüber dem Matrixpolymer zu verzeichnen.

Als Hauptgrund für diese Differenz ist sicherlich die unterschiedliche Messtemperatur anzuführen. Während das System B-PPPSH bei 20°C vermessen wurde ist die Blendserie B-PPPAPy bei 150°C vermessen worden um 25°C oberhalb der Glasübergangstemperatur der Matrix zu messen und vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Das Ionomernetzwerk, welches auf den ionischen Wechselwirkungen der beiden Blendkomponenten beruht, wird durch die höhere Temperatur „geschwächt“, da den Molekülen mehr kinetische Energie zur Verfügung steht, um den attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen entgegen zu treten. Die Anbindung der Matrixmoleküle an die Netzpunkte ist schwächer und der Verstärkungseffekt fällt geringer aus. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass bereits im reinen P(S-co-SSH) Matrixpolymer eine gewisse Vernetzung vorhanden ist, da die Sulfonsäuregruppen in der Lage sind über Wasserstoffbrücken untereinander ein Netzwerk aufzubauen, was im P(EA-co-4VP) Matrixpolymer nicht möglich ist. Da die Verstärkungsfaktoren auf das reine Matrixpolymer bezogen sind, ist bei der im reinen Zustand „unvernetzten“ P(EA-co-4VP) Matrix die potentielle Steigerung des Young-Moduls durch das neu hinzukommende Ionomernetzwerk höher als es bei der bereits im reinen Zustand „Wasserstoffbrücken vernetzten“ P(S-co-SSH) Matrix der Fall ist.

Inwieweit die unterschiedlichen „Konzentrationen“ an ionischen Wechselwirkungen in den beiden Blendserien B-PPPAPy (P(S-co-SSH) mit 11 mol% Sulfonsäuregruppen) und B-PPPSH (P(EA-co-4VP) mit 8 mol% 4-Vinylpyridin) die unterschiedlichen Absolutwerte der Young-Moduli der Blendsystemen beeinflussen, ist nur schwer abzuschätzen. Prinzipiell steigt der Verstärkungseffekt mit der Anzahl an ionischen Wechselwirkungen quasi linear an [36] jedoch ist im Quervergleich der Blendsysteme die Anbindung der funktionellen Gruppen an das Verstärkermolekül unterschiedlich und beeinflusst ebenfalls das Ergebnis (vgl. Abschnitt 7.2.1).

7.1.3 Mechanisches Verhalten der Ionomerblends als Perkolationssphänomen

Auf der Suche nach Erklärungen wie die überaus großen Verstärkungsfaktoren zustande kommen, die mit den klassischen Faserverstärkungstheorien nicht zu erklären sind, ist die Frage zu stellen, welchen Parametern und Gesetzmäßigkeiten der Verstärkungseffekt unterliegt. Durch Kombination des klassischen Halpin-Tsai-Ansatzes mit Ergebnissen aus der Perkolationstheorie wurde ein Modell entwickelt [67], welches zur Erklärung der mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit besprochenen Ionomerblends angewandt werden kann.

Die Perkolationstheorie lässt sich am besten durch ein unendliches quadratisches zweidimensionales Gitter veranschaulichen (vgl. Abbildung 7.7). Jedes Feld des unendlichen Gitters wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p besetzt (grau) bzw. nicht besetzt (weiß). Ab einer gewissen Wahrscheinlichkeit, der kritischen Perkolationsschwelle $p = p_c$ gibt es das erste Mal einen Pfad, der nur auf kantenverknüpften grauen Feldern, den sogenannten Clustern von der einen im Unendlichen liegenden Seite des Gitters bis zur gegenüberliegenden Seite des Gitters verläuft. Unterhalb dieser Wahrscheinlichkeit $p < p_c$ sind die zusammenhängenden grauen Felder (Cluster) zu klein, um das gesamte Gitter zu überbrücken und der Pfad von der einen Seite des Gitters zur gegenüberliegenden Seite wird von weißen Feldern unterbrochen. Oberhalb der Perkolationsschwelle $p > p_c$ nimmt die Größe des Clusters zu, der die eine Seite des Gitters mit der gegenüberliegenden Seite verbindet und es sind mehrere Pfade möglich, ohne weiße Felder überqueren zu müssen.

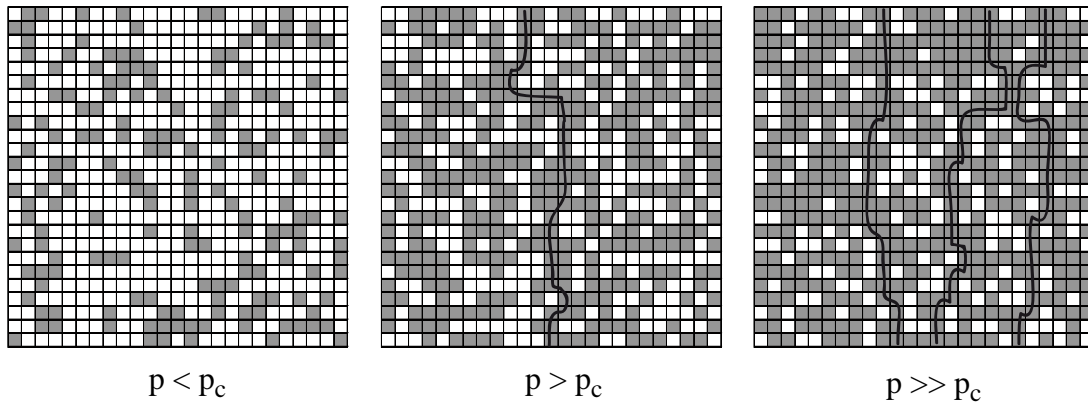


Abbildung 7.7 Modellgitter zur Erklärung der Perkolationsschwelle: (links) die Wahrscheinlichkeit p ein graues Feld anzutreffen liegt unterhalb der kritischen Perkolationsschwelle p_c und es sind keine über Kanten verknüpfte zusammenhängende grauen Felder (Cluster) vorhanden, die eine Seite des Gitters mit der gegenüberliegenden Seite verbindet; (mitte) die kritische Perkolationsschwelle ist erreicht $p > p_c$, dabei ist zum ersten Mal ein kantenverknüpfter Cluster aus grauen Feldern zu beobachten, der das Gitter durchquert (Linie); (rechts) oberhalb Perkolationsschwelle $p \gg p_c$ wächst die Stärke des unendlichen Clusters weiter an und mehrere Pfade von der einen zur anderen Seite des Gitters sind möglich.

Übertragen auf die in dieser Arbeit untersuchten Ionomerblends, entsprechen die weißen Felder des Modellgitters dem Matrixpolymer. Die grauen Felder, entsprechen dem mittels des „fuzzy cylinder“ Modells beschriebenen diffusen Zylinder der zum einen mit dem Verstärkermolekül und zum anderen durch die Gegenionenkonsolidation fixierte und immobilisierte Matrix ausgefüllt ist. Die immobilisierte Matrix zählt in diesem Fall zu dem verstärkungswirksamen Volumen, da sie mehr Kräfte aufnehmen und weiterleiten kann, als es der „ungebundenen“ Matrix möglich ist. Die im Gittermodell beschriebene Wahrscheinlichkeit p , ein graues Feld anzutreffen, ist im Falle der Ionomerblends dem Volumenbruch des Verstärkermoleküls bzw. dem Anteil des verstärkungsaktiven Volumens, d.h. inklusive der immobilisierten Matrix im Blend, gleichzusetzen.

Datko [36] untersuchte die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends mit unterschiedlichem Verstärkeranteil. In Abbildung 7.8 ist die Abhängigkeit der Blend Young-Moduli vom Gewichtsanteil des Verstärkers PPSH ($P_n = 17$) dargestellt. Der Schnittpunkt der bei-

den an den Young-Modulwerten angelegten Tangente, ergibt die Perkolationschwelle von 19 Gew%. Unterhalb der 19 Gew% sind die als Verstärker wirkenden diffusen Zylinder weit voneinander entfernt und bilden keinen die gesamte Probe durchziehenden Cluster und der Verstärkungseffekt ist klein, da zwischen den verstärkenden Zylindern die „weiche“ Matrix die wirkenden Kräfte nicht aufnehmen kann. Nach Chatterjee [67] folgt der erzielte Verstärkungseffekt in diesem Bereich ausschließlich dem klassischen Halpin-Tsai-Ansatz. Werden die 19 Gew% erreicht, so überlappen die Zylinder und bilden einen Cluster, dessen Volumen das eine Ende der Probe mit dem gegenüber liegenden Ende der Probe verbindet. Die zylindrischen Objekte bestehend aus dem PPPSH Verstärkermolekül und immobilisierter Matrix haben einen wesentlich höheren Young-Modul, als das reine Matrixpolymer. Die mechanischen Kräfte können auf dem „Pfad“ der durch die überlappenden Zylinder gebildet wird aufgenommen werden. Als Resultat ist ein sprunghafter Anstieg des Young-Moduls zu beobachten, der zusätzlich zu dem nach Halpin-Tsai berechneten Anteil hinzukommt [67]. Mit zunehmendem Gewichtsanteil nimmt auch die Stärke des probenumfassenden Clusters zu und die Anzahl der möglichen Wege auf dem Kräfte von dem einen Ende der Probe zum anderen Ende der Probe weitergeleitet werden können, nimmt zu und der Young-Modul der gesamten Probe steigt weiter an. Die zunehmende Überlappung der verstärkungsaktiven Zylinder mit steigendem Füllgrad konnte Datko [36] mittels Polarisationsmikroskopie nachweisen. Die Überlappung der Rotationsvolumina verursacht eine Ausrichtung der zylindrischen Objekte zu anisotropen Bereichen, die durch das Polarisationsmikroskop beobachtet werden können. Dies bestätigt den von Noolandi [13] vorhergesagten Übergang zur nematischen Phase der stäbchenförmigen Polymere bei steigendem Stäbchengehalt.

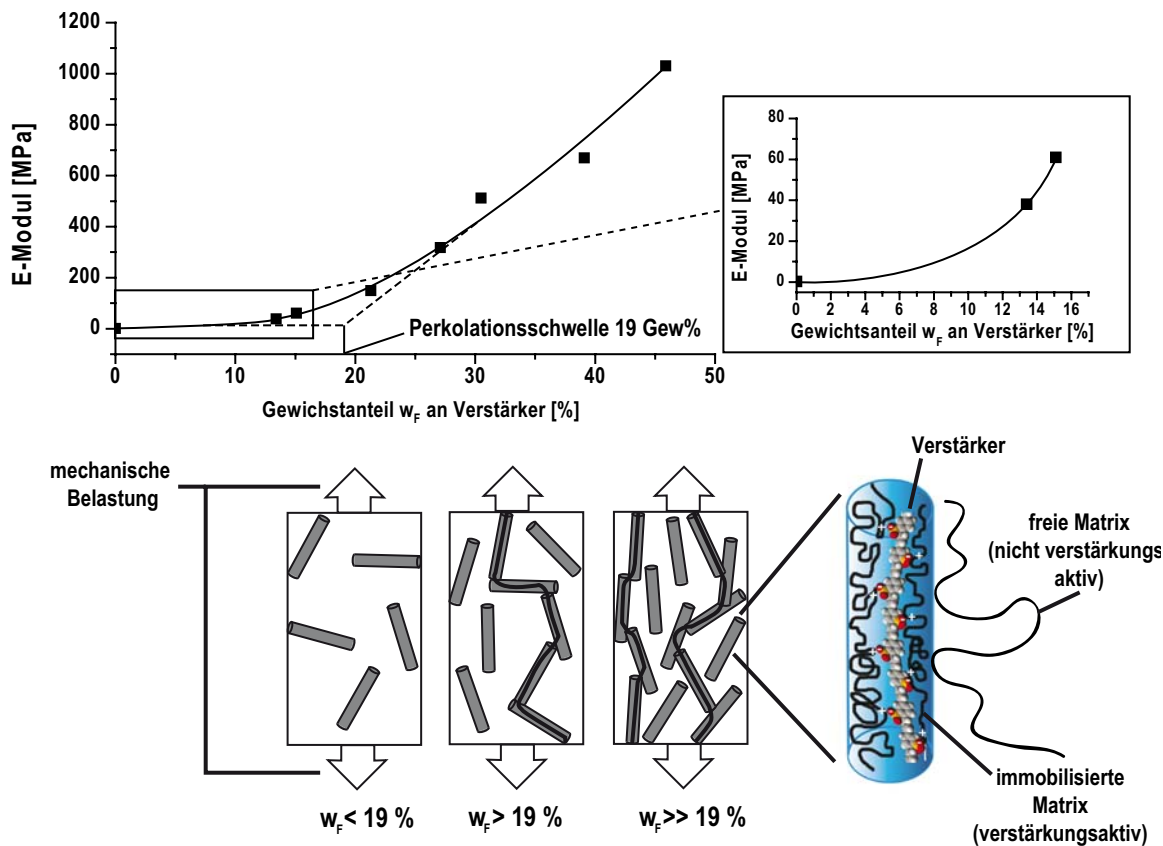


Abbildung 7.8 Auftragung der gemessenen Young-Modulwerte der Ionomerblends gegenüber dem Gewichtsanteil an Verstärker PPPSH ($P_n = 17$); angelegte Tangenten zur Bestimmung der Perkolationschwelle; schematische Darstellung der Ionomerblends zur Erklärung des entstehenden Verstärkungseffekts

7.1.3.1 Ermittlung der Perkolationschwelle mit Hilfe der Perkolationsgleichung

Der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Perkolationsseffekt und die damit verbundene Perkolationschwelle wurde grafisch abgeschätzt. Mit Hilfe der Perkolationsgleichungen (7.1) und (7.2) [68] können die experimentell ermittelten Daten durch Anpassen der Gleichungsparameter wiedergegeben werden und die Perkolationschwelle direkt aus der Kurvengleichung entnommen werden. Dabei müssen zwei Fälle unterschieden werden. Gleichung (7.1) gibt den Kurvenverlauf für einen Gewichtsanteil des Füllers ϕ oberhalb der Perkolationschwelle ϕ_c wieder, während Gleichung (7.2) den Kurvenverlauf unterhalb der Perkolationschwelle beschreibt. Der ermittelte Verstärkungsfaktor V , der als Quotient aus

Young-Modul des Blends und Young-Modul der reinen Matrix definiert ist, stellt die von der Perkolation abhängige Größe dar. V_{max} in Gleichung (7.1) ist das Maximum des erzielbaren Verstärkungsfaktors. Im vorliegenden Fall beginnen die experimentell ermittelten Daten unterhalb der Perkolationsschwelle, deshalb wird Gleichung (7.2) zur Ermittlung der Perkolationsschwelle eingesetzt. V_0 ist der kleinste Verstärkungsfaktor, der gleich eins ist, denn die kleinste Verstärkung liefert das reine Matrixpolymer selbst.

$$V = V_{max} \cdot [(\phi - \phi_c)/(1 - \phi_c)]^t \quad [\phi > \phi_c] \quad (7.1)$$

$$V = V_0 \cdot [(\phi - \phi_c)/\phi_c]^{-s} \quad [\phi < \phi_c] \quad (7.2)$$

mit:

V = Verstärkungsfaktor

V_{max} = Maximum des Verstärkungsfaktors

V_0 = Verstärkungsfaktor der reinen Matrix (=1)

ϕ = Gewichtsbruch des Füllers

ϕ_c = kritischer Gewichtsbruch des Füllers (Perkolationsschwelle)

s, t = Exponenten (abhängig von der Dimension des perkolierenden Systems)

Die Exponenten t und s sind Größen, die von der Dimension des betrachteten Systems abhängen [69]. In Abbildung 7.9 ist mit Hilfe der Gleichung (7.2) die bestmögliche Annäherung des theoretischen Kurvenverlaufs an den experimentell ermittelten Kurvenverlauf dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass der theoretische Kurvenverlauf ab der Perkolationsschwelle von 19 Gew% viel steiler ansteigt als der experimentell ermittelte Kurvenverlauf. Dies deutet darauf hin, dass der Gewichtsanteil des Füllers nicht die „richtige“ Größe ist, die das perkolierende System in Bezug auf den Verstärkungsfaktor beschreibt.

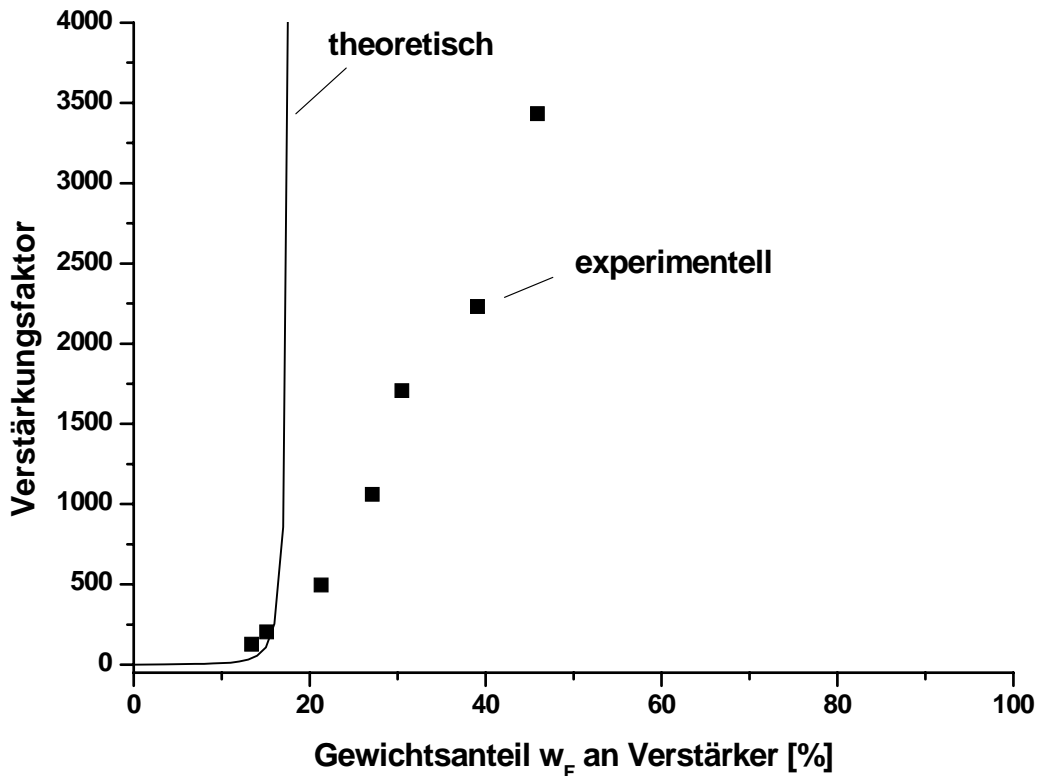


Abbildung 7.9 Von Datko [36] experimentell ermittelte Verstärkungsfaktoren für das B-PPPSH Blendsystem in Abhängigkeit des Gewichtsanteils w_F des Füllers PPPSH (Quadrate), sowie mit Hilfe der Gleichung (7.2) berechneter Kurvenverlauf mit den Parameter: $\phi_c = 0.19$, $s = 3$ und $V_0 = 1$

Bei der Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Verstärkungseffekt und eingesetzter Füllermenge wird klar, dass nicht die eingesetzte Masse des Füllers die entscheidende Größe ist, sondern vielmehr das Volumen des Füllers einen Beitrag zum Verstärkungseffekt leistet. Wie im vorangegangenen Abschnitt 7.1.3 beschrieben, muss zum Erreichen der Perkolationschwelle probennumspannendes verstärkungsaktives Volumen vorhanden sein, um die auf die Probe wirkenden Kräfte von der eine Seite der Probe auf die andere Seite der Probe weiterleiten zu können. Dies ist nur zum Teil direkt von der eingesetzten Masse des Füllers abhängig, da nicht nur der Füller selbst als verstärkungsaktives Volumen betrachtet wird, sondern die aufgrund der Gegenionen Kondensation immobilisierte Matrix ebenfalls dazugechnet werden muss. Da die Matrix nur eine begrenzte Anzahl an basischen Gruppen zur Verfügung stellt, an denen eine Wechselwirkung stattfindet, kann trotz weiterer Zugabe des

sauren Füllers nicht mehr Matrix immobilisiert werden, so dass pro Füllermolekül der Anteil an immobilisierter Matrix abnimmt und damit verbunden das verstärkungsaktive Volumen weniger stark zunimmt im Vergleich zum Gewichtsanteil des Füllers (vgl. Abbildung 7.10). Daraus resultiert eine flachere Steigung bei Auftragung des Verstärkungsfaktors gegenüber dem Gewichtsanteil des Füllers.

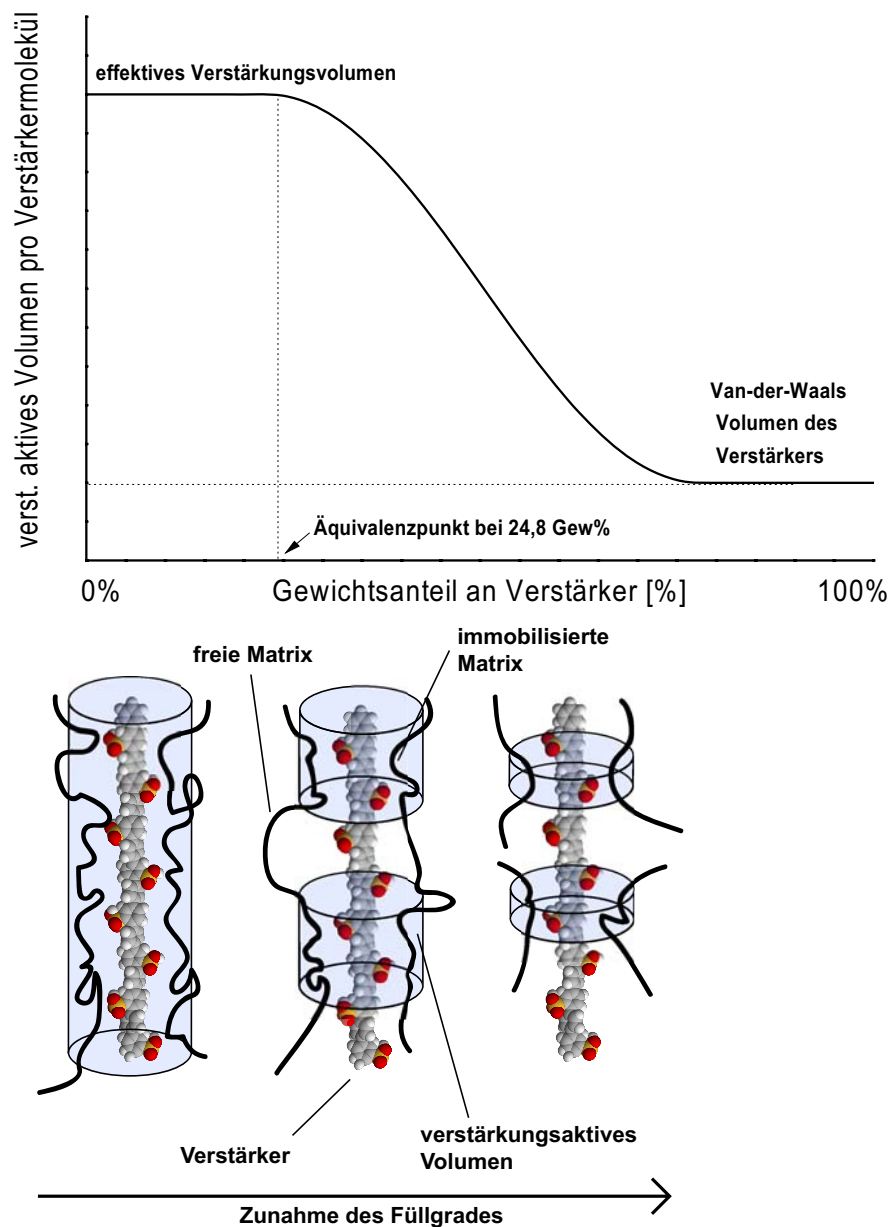


Abbildung 7.10 Entwicklung des verstärkungsaktiven Volumens bei zunehmenden Füllergehalt. Oberhalb des Äquivalenzpunktes nimmt das durch die immobilisierte Matrix gebildete verstärkungsaktive Volumen pro Verstärkermolekül ab.

Mit der Annahme, dass das verstärkungsaktive Volumen mit dem Gewichtsanteil des Füllers in einem linearen Zusammenhang steht, so können mit einer linearen Funktion die experimentellen Daten der theoretischen Perkolationskurve angepasst werden (vgl. Abbildung 7.11).

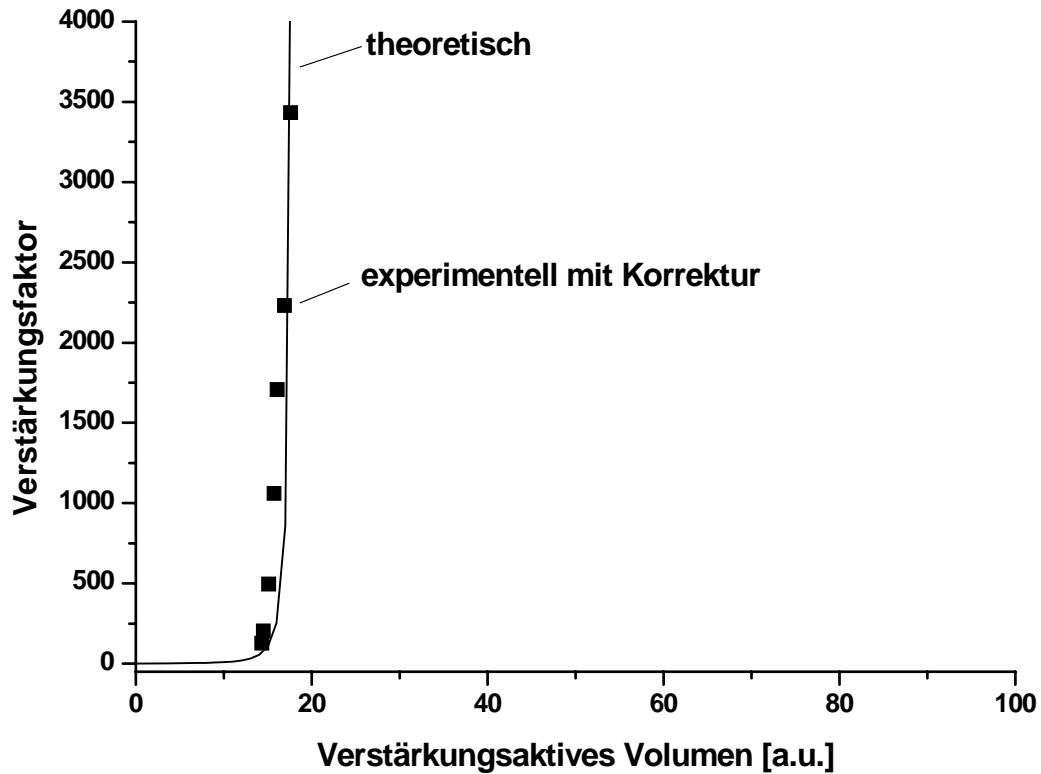


Abbildung 7.11 Von Datko [36] experimentell ermittelte Verstärkungsfaktoren für das B-PPPSH Blendsystem in Abhängigkeit des verstärkungsaktiven Volumens des Füllers PPPSH (Quadrate) ermittelt mit einer empirischen Umrechnungsfunktion:

(verst.akt.Vol. [a.u.] = [Gew%PPPSH]*0,1+0,13), sowie mit Hilfe der Gleichung (7.2) berechneter Kurvenverlauf mit den Parameter: $\phi_c = 0.19$, $s = 3$ und $V_0 = 1$

Da keinerlei Informationen zur Verfügung stehen wieviel Matrix immobilisiert wird, kann das wahrhaftig vorliegende verstärkungsaktive Volumen nicht quantifiziert werden. Die Werte in Abbildung 7.11 sowie die Perkolationschwelle bei 19 a.u. sind daher willkürlich und sollen lediglich zeigen, dass der Verstärkungseffekt mit Hilfe der Perkolationsgleichungen zu beschreiben ist, jedoch die relevanten Größen, die das verstärkungsaktive Volumen beeinflussen, komplexer zusammenhängen.

7.2 Blends B-PPBPSH

In Analogie zu den von Winter [37] eingesetzten Poly(para-phenylsulfonsäuren) PPPC_4SH mit flexiblem C_4 -Alkylspacer wurden in dieser Arbeit strukturell vergleichbare PPBPSH-Verstärker eingesetzt werden, die im Gegensatz zu den PPPC_4SH einen starren Phenylspacer zwischen dem kettensteifen Poly-para-phenylenrückgrat und Sulfonsäuregruppen tragen. Die Auswirkung auf den Verstärkungseffekt, wurde mittels Zug-Dehnungs-Experiment anhand der Blends B-PPBPSH 1-4 untersucht. In Abbildung 7.12 sind die Spannungs-Dehnungs-Messungen der Blends B-PPBPSH 1-4 mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad der eingesetzten Blendkomponenten und die Spannungs-Dehnungs-Kurve des Matrixpolymers P(EA-co-4VP) zum Vergleich dargestellt. In Abbildung 7.13 ist eine vergrößerte Darstellung des Anfangsbereichs der Messungen abgebildet.

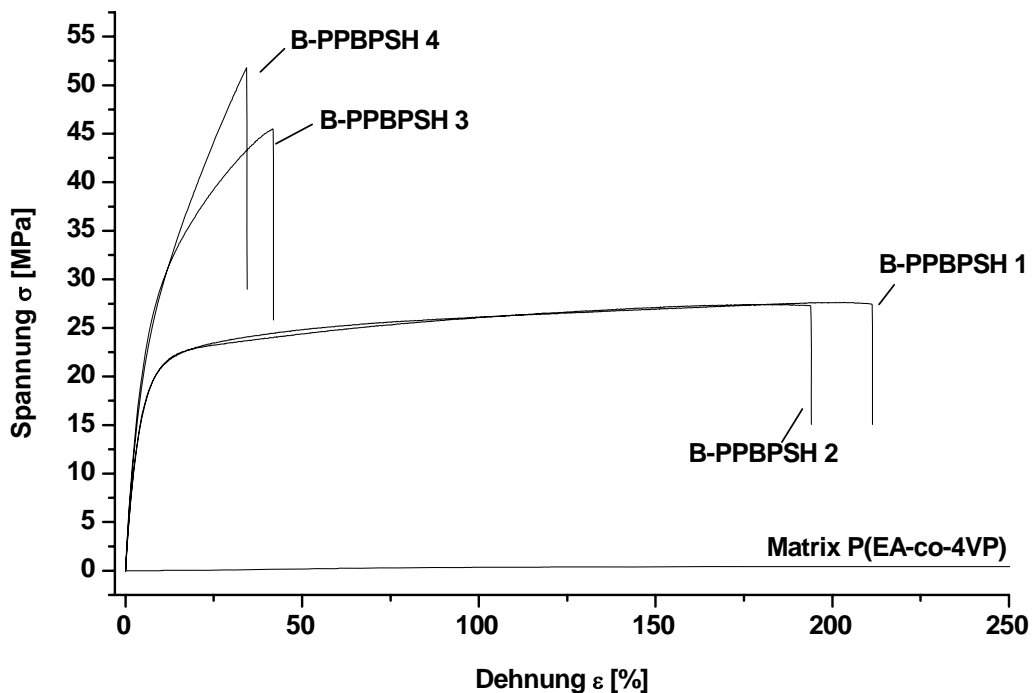


Abbildung 7.12 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix, der Blends B-PPBPSH 1-4 mit 28,7 Gew% Verstärkeranteil im Bereich von 0 bis 250% Dehnung bei 20°C

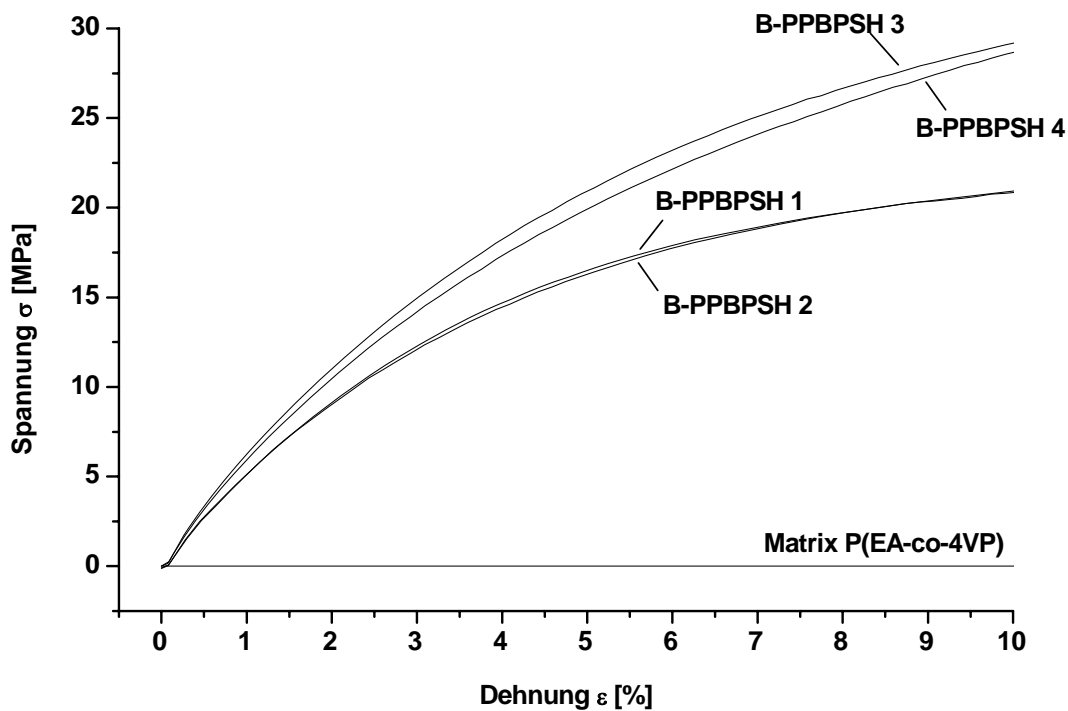


Abbildung 7.13 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix, der Blends B-PPBPSH 1-4 mit 28,7 Gew% Verstärkeranteil im Bereich von 0 bis 10% Dehnung bei 20°C

Aus der Abbildung 7.12 wird deutlich, dass alle Blends B-PPBPSH 1-4 einen deutlichen Verstärkungseffekt gegenüber dem Matrixpolymer aufweisen. Mit steigendem Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers erhöht sich der ermittelte Young-Modul von 493 MPa auf maximal 578 MPa, wobei eine Verringerung der Bruchdehnung von 219% auf 32% einher geht. Die erzielten Verstärkungsfaktoren gegenüber der reinen Matrix liegen zwischen 1231 und 1445. Die in Tabelle 7.2 zusammengefassten Messergebnisse bestätigen die bereits von Datko [36] gefundene Abhängigkeit zwischen Polymerisationsgrad der Blendkomponente und Verstärkungseffekt, mit dem Unterschied, dass der Verstärkungseffekt bei den PPBPSH Verstärkern mit vergleichbarem Polymerisationsgrad im Vergleich zu PPPSH Verstärkern um den Faktor 1,7 größer ist.

Tabelle 7.2 Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers PPBPSH (P_n), mittels Zug-Dehungs-Messung ermittelte Mittelwerte der Young-Moduli, Bruchdehnungen und Verstärkungsfaktoren der Blends B-PPBPSH 1-4

Blend	P_n des Verstärkers	Young-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	Verstärkungsfaktor
B-PPBPSH 1	13,4	493	219	1231
B-PPBPSH 2	15,7	496	196	1240
B-PPBPSH 3	37,8	578	33	1445
B-PPBPSH 4	48,4	568	32	1419

7.2.1 Einfluss der Anbindung der Sulfonsäuregruppe am Verstärkerpolymer

Der Vergleich der Messreihen von Datko [36] mit PPPSH als Verstärker mit der Sulfonsäuregruppe direkt am Polymerrückgrat und der von Winter [37] realisierten Messreihe mit $PPPC_4SH$ als Verstärkerkomponente mit flexibler C_4 -Alkylspacerkette zwischen starrem Polymerrückgrat und Sulfonsäuregruppe, konnte bereits die ersten Zusammenhänge zwischen der Art der Anbindung der Sulfonsäuregruppe und dem Verstärkungseffekt aufzeigen. Die in dieser Arbeit untersuchten Ionomerblends mit PPBPSH als Verstärkerpolymere, die einen starren Phenylkern zwischen dem kettensteifen Polymerrückgrat und der Sulfonsäuregruppe aufweisen machen eine erweiterte Betrachtung und Interpretation des Zusammenhangs möglich.

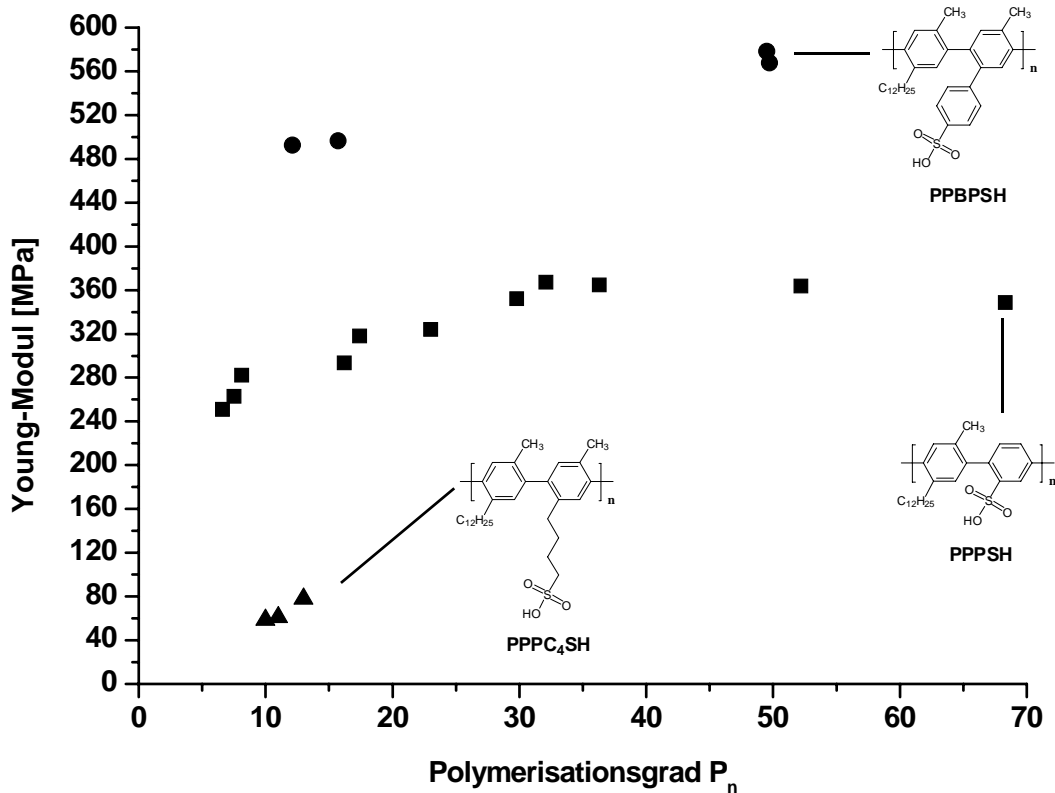


Abbildung 7.14 Experimentell ermittelte Young-Moduli der Ionomerblends B-PPPC₄SH (Winter [37]), B-PPPSH (Datko [36]) und B-PPBPSH aufgetragen gegenüber den Polymerisationsgraden der Verstärker PPC₄SH, PPSH und PPBPSH.

In Abbildung 7.14 sind zum Vergleich die Young-Moduli der Ionomerblends gegenüber den Polymerisationsgraden der verstärkenden Blendkomponente mit den unterschiedlichen Sulfonsäuregruppenanbindungen dargestellt. Eindeutig ist der größte Verstärkungseffekt von ca. 500 MPa mit den in dieser Arbeit synthetisierten PPBPSH-Verstärkern mit Phenylkern Spacer erzielt worden, gefolgt von den Datko'schen PPSH-Verstärkern, die um die 300 MPa liegen.

Den mit ca. 50-70 MPa niedrigsten jedoch im Vergleich zum reinen Matrixpolymer (0,3 MPa) immer noch hohen Verstärkungseffekt, liefern die von Winter eingesetzten PPC₄SH-Verstärker mit flexibler C₄-Alkykette als Spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polyphe-nylenrückgrat.

Neben dem Polymerisationsgrad der Blendkomponenten spielen, wie aus dieser Gegenüberstellung ersichtlich, noch zwei weitere Aspekte eine wichtige Rolle. Zum einen ist die räumliche Erreichbarkeit der Sulfonsäuregruppe ein Faktor, der die Anbindung des Matrixpolymers beeinflusst. Bei den PPBPSH-Verstärkern vergrößert der Phenylkernspacer den Abstand der Sulfonsäuregruppe von dem sterisch anspruchsvollen Rest des Verstärkerpolymers und verbessert die räumliche Zugänglichkeit für das polymere Gegenion. Im Vergleich dazu schirmt das Polyphenylen PPPSH die direkt angebundene Sulfonsäuregruppe durch das starre Polyphenylenrückgrat und durch die C_{12} -Alkylkettensubstituenten sterisch ab und erschwert dem Matrix Polykation den unmittelbaren Kontakt mit dem Sulfonat-Anion und die Anbindung wird „lockerer“ da sich die Coulomb'schen Wechselwirkungen mit dem Abstand der gegensätzlichen Ladungen zum Quadrat abschwächen. Dadurch resultiert nicht nur eine geringere Kraftübertragung an das Verstärkermolekül sondern auch eine geringere Immobilisierung der Matrix, die wie bereits in Abschnitt 7.1.3 beschrieben auch zum verstärkungswirksamen Volumen gezählt werden muss. Der Verstärkungseffekt fällt deshalb geringer aus, als es bei den PPBPSH-Verstärkern der Fall ist.

Bei den von Winter eingesetzten $PPPC_4SH$ Verstärkern ist aufgrund des C_4 -Alkylkettenspacers die räumliche Zugänglichkeit ähnlich gut gewährleistet, wie es auch für das PPBPSH-Verstärkermolekül mit Phenylspacer gegeben ist. Dennoch ist ein viel schwächerer Verstärkungseffekt zu beobachten. Dies kann mit der flexiblen Anbindung der Sulfonsäuregruppe an das Verstärkermolekül erklärt werden. Durch die thermische Bewegung der C_4 -Alkylkette wird die einfache negative Ladung des Sulfonat-Anions über das zeitliche Mittel über ein bestimmtes Volumen verteilt. Die resultierende geringere Ladungsdichte im Vergleich zu den „lokal fixierten“ Sulfonat-Anionen der PPPSH und PPBPSH Molekülen, hat eine geringere Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen Matrix-Kation und Verstärkeranion zur Folge.

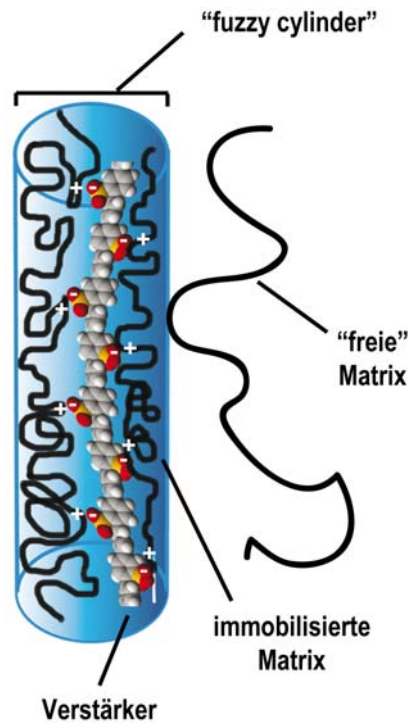


Abbildung 7.15 Schematische Darstellung des „fuzzy cylinder“-Volumens bestehend aus dem Füllermolekül und der durch Gegenionenkondensation immobilisierten Matrix

Der von dem Verstärkermolekül nach der „fuzzy cylinder“ Theorie beschriebene verstärkungswirksame Zylinder (vgl. Abbildung 7.15) ist neben dem Verstärkermolekül auch mit Matrixpolymer gefüllt, jedoch ist dieser Matrixanteil im Falle des PPPC_4SH Füllers nicht in dem Maße immobilisiert, wie es bei den Verstärkern PPPSH und PPBPSH aufgrund der lokalisierten Ladung der Fall ist. Demnach steht ein kleinerer Anteil an immobilisierter Matrix zur Verfügung, der als verstärkungswirksames Volumen wirken kann und ein kleinerer Verstärkungseffekt ist zu beobachten. In Abbildung 7.16 soll der eben beschriebene Zusammenhang visualisiert werden.

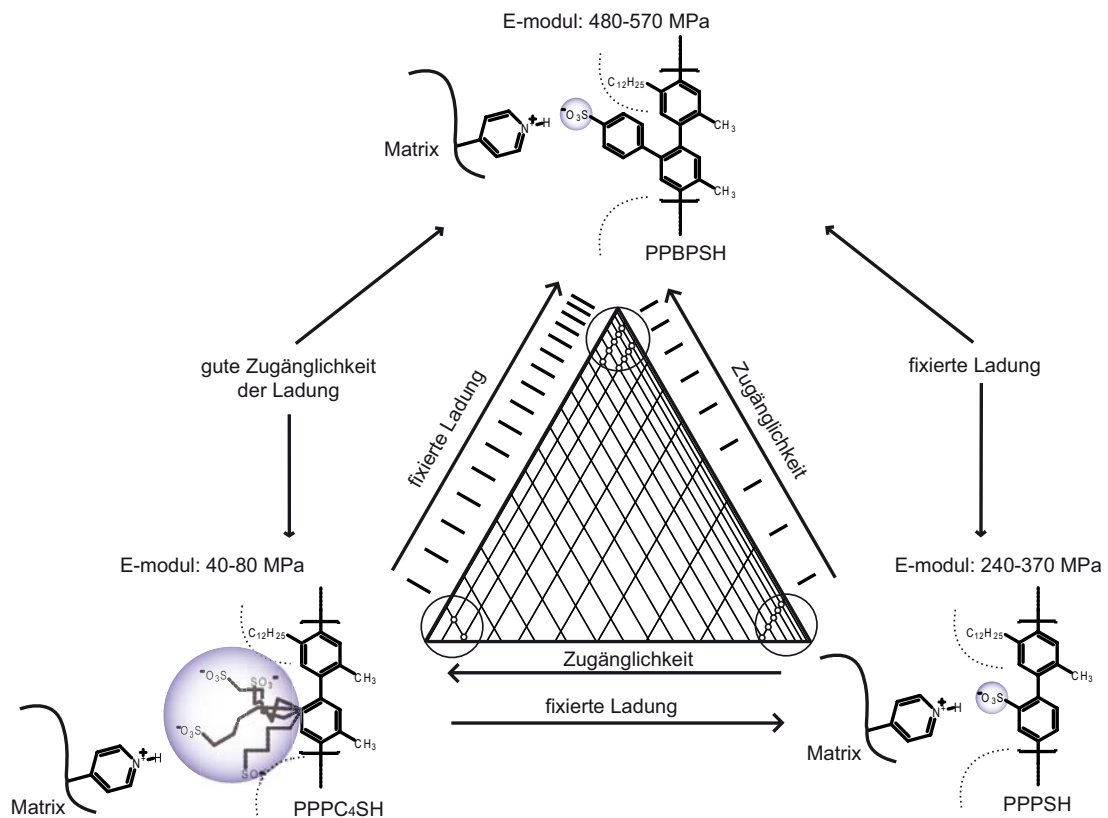


Abbildung 7.16 Schematische Darstellung der drei Blendsysteme mit den Verstärkerkomponenten PPPSH, PPC₄SH und PPBPSH mit eingezeichneter sterischer Abschirmung (gestrichelte Bögen) und visualisierter Ladungsdichteverteilung über das zeitliche Mittel (Kugeln); Dreiecksdiagramm zur Visualisierung der Einflüsse der Ladungszugänglichkeit und Fixierung/Lokalisierung der Ladung: das Verstärkermolekül, das in der Ecke mit der höchsten Kreuzungspunktdichte der Linien liegt, weist den größten Verstärkungseffekt auf; je dichter die Linien liegen, desto besser ist die Zugänglichkeit bzw. die Fixierung/Lokalisierung der Ladung am Verstärker realisiert.

Der Verstärkungseffekt ist nicht nur vom Polymerisationsgrad des Verstärkers abhängig, sondern auch von der Art der Anbindung der Sulfonsäuregruppe am Polyphenylenrückgrat. Die Positionierung und Flexibilität des Sulfonat-Anions hat einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der entgegengesetzt geladenen Matrix. Das Dreiecksdiagramm in Abbildung 7.16 soll das Zusammenspiel der beiden Faktoren visualisieren.

In den Ecken des Dreiecks sind die Füllerpolymeren dargestellt, die prinzipiell den gleichen

stäbchenförmigen Aufbau haben, jedoch eine unterschiedliche Anbindung der Sulfonsäuregruppe aufweisen. Zwei Faktoren sind im Diagramm berücksichtigt:

1. Die „Flexibilität“ der Fixierung der ionogenen Sulfonatgruppe am Polyphenylenrückgrat ist als variierender Parameter dargestellt. Das PPPC_4SH stellt dabei die linke untere Ecke des Dreiecksdiagramms dar und repräsentiert durch die flexible C_4 -Alkylspacer Anbindung der Sulfonsäuregruppe die am stärksten delokalisierbare Ladung. Von dieser Ecke ausgehend führen parallel zur gegenüberliegenden Dreiecksseite immer dichter werdende Linien. Je dichter die Linien werden, desto ortsfester ist die Ladung am Polyphenylenrückgrat angebunden wie im Falle des PPPSH und PPBPSH (dem PPPC_4SH gegenüber liegende Dreiecksseite).

2. Die Zugänglichkeit bzw. sterische Abschirmung der ionogenen Sulfonatgruppe wird als weiterer Parameter im Dreiecksdiagramm dargestellt. Als Vertreter mit der am besten abgeschirmten bzw. am schlechtesten zugänglichen Sulfonatgruppe ist das PPPSH in der rechten unteren Ecke des Dreiecks positioniert. Von dieser Ecke aus verlaufen parallel zur gegenüberliegenden Dreiecksseite immer dichter werdende Linien. Je dichter die Linien werden desto besser zugänglich bzw. sterisch weniger abgeschirmt sind die Sulfonatgruppen wie im Falle des PPPC_4SH und PPBPSH (dem PPPSH gegenüberliegende Dreiecksseite).

Es kann davon ausgegangen werden, dass andere Parameter, die den Verstärkungseffekt beeinflussen können, bei den drei betrachteten Füllerkomponenten konstant bleiben, da das Polyphenylenrückgrat in allen Fällen das gleiche ist und lediglich die Anbindung der Sulfonatgruppe den ausschlaggebenden Effekt bewirkt. In diesem Fall sind lediglich die beiden oben beschriebenen und im Dreiecksdiagramm durch unterschiedlich dicht verlaufende Linien dargestellten Eigenschaften (1. und 2.) der Füllerpolymeren für den unterschiedlich ausfallenden Verstärkungseffekt anzunehmen.

Unter der Annahme, dass sich die beiden beschriebenen Effekte additiv zu dem beobachteten Verstärkungseffekt zusammen fügen lassen, kann die Dichte der Schnittpunkte der Linien aus dem Dreiecksdiagramm als die Summe der beiden Effekte 1. und 2. interpretiert werden, so dass das Füllerpolymer mit der höchsten Linienschnittpunktdichte das Maximum an verstärkungsaktivem Volumen generiert und den größten Verstärkungseffekt hervorruft.

Je weniger sterisch abgeschirmt und je ortsfester die Ladung an dem Verstärkermolekül angebunden ist, desto besser wird die entgegengesetzt geladene Matrix angebunden bzw. fixiert. Die daraus resultierende Immobilisierung der Matrixanteile führt zu einer Zunahme des verstärkungsaktiven Volumens, welches sich wiederum in einer deutlichen Modulsteigerung des Ionomerblends äußert.

7.3 Blends B-PMPSH

Mit Hinblick auf die großtechnische Anwendung der molekularen Verstärkung ist die Frage zu klären, mit welchen Einbußen im Verstärkungseffekt zu rechnen ist, wenn weniger kettensteife Verstärkerpolymere eingesetzt werden, da die industriell in großen Mengen verfügbaren Polymere nicht so kettensteif sind, wie die in dieser Arbeit eingesetzten Modellverbindungen. Winter [54] untersuchte bereits mit dem Blendsystem bestehend aus P(S-co-SSH) als Matrixpolymer und Poly(meta-pyridyl/phenyl-ethinylen) bzw. Poly(meta-pyridyl-phenylen) als Blendkomponente, wie sich der Übergang vom Stäbchen zum „gebrochenen“ Stäbchen als Füllerpolymer im Verstärkungseffekt widerspiegelt. In Analogie dazu wurden in der vorliegenden Arbeit Poly(meta-phenylsulfonsäuren) als „gebrochene“ Stäbchen für die basische P(EA-co-4VP) Matrix synthetisiert und zu Blends umgesetzt. In Abbildung 7.17 sind die Spannungs-Dehnungs-Messungen der Blends B-PMPSH 1-5 mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad der eingesetzten Blendkomponenten und die Spannungs-Dehnungs-Kurve des Matrixpolymers P(EA-co-4VP) zum Vergleich dargestellt. In Abbildung 7.18 ist ein Ausschnitt der Kurven im Bereich geringer Dehnung abgebildet. Die ermittelten Young-Moduli und Bruchdehnungen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

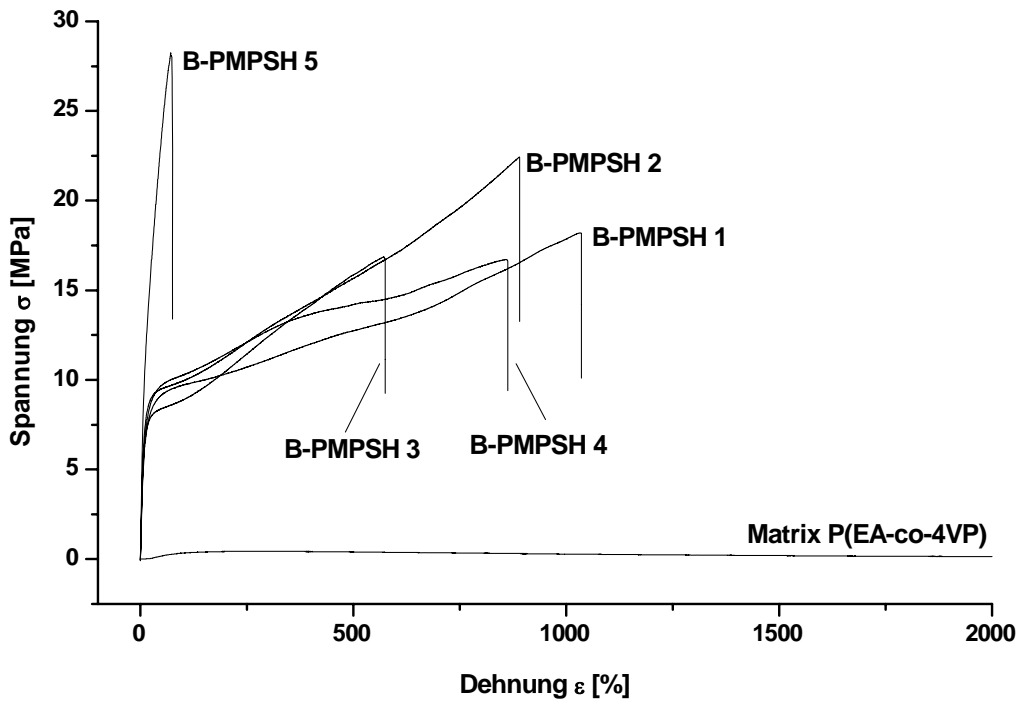


Abbildung 7.17 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix, der Blends B-PMP SH 1-5 mit 24,8 Gew% Verstärkeranteil im Bereich von 0 bis 2000% Dehnung bei 20°C

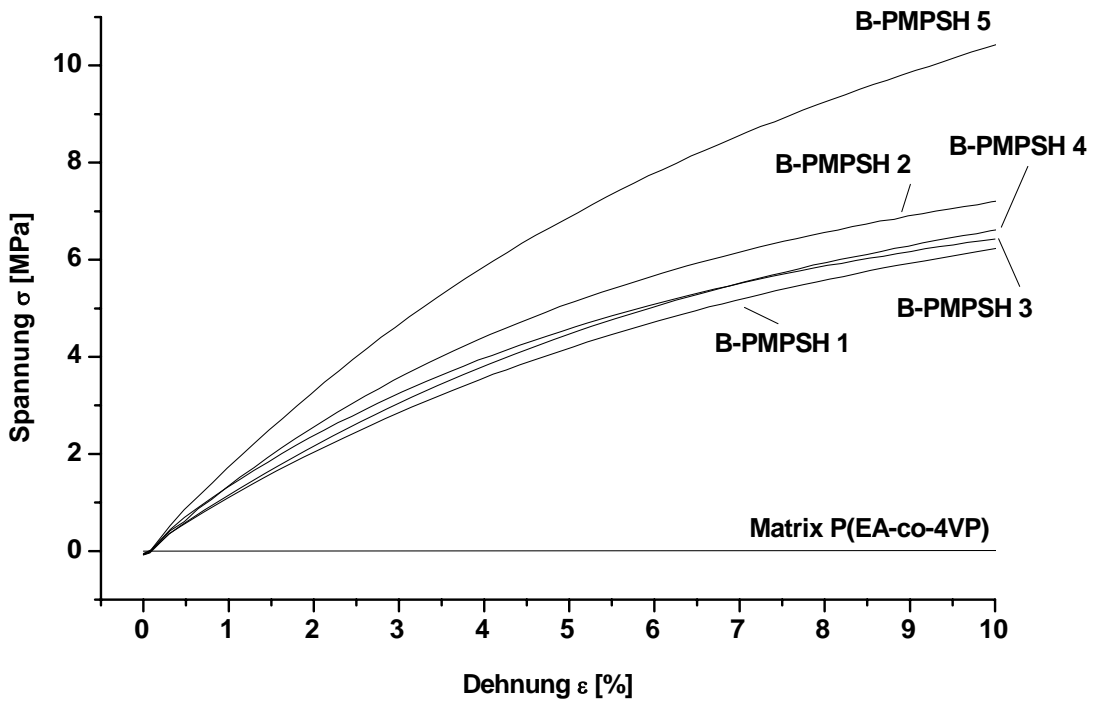


Abbildung 7.18 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix, der Blends B-PMP SH 1-5 mit 24,8 Gew% Verstärkeranteil im Bereich von 0 bis 10% Dehnung bei 20°C

Tabelle 7.3 Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers (P_n), mittels Zug-Dehnungsmessung ermittelte Mittelwerte der Young-Moduli, Bruchdehnungen und Verstärkungsfaktoren der Blends B-PMPSH 1-5

Blend	P_n des Verstärkers	Young-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	Verstärkungsfaktor
B-PMPSH 1	2,8	83	973	207
B-PMPSH 2	4,0	108	817	270
B-PMPSH 3	8,0	102	459	255
B-PMPSH 4	8,3	98	811	244
B-PMPSH 5	9,6	142	82	355

Alle Blends B-PMPSH 1-5 weisen im Vergleich zum reinen Matrixpolymer eine deutliche Erhöhung des Young-Moduls und eine Herabsetzung der Bruchdehnung auf. Mit dem Anwachsen des Polymerisationsgrades des eingesetzten Verstärkers PMPSH 1 ($P_n = 2,8$; Young-Modul = 83 MPa) bis zu PMPSH 5 ($P_n = 9,6$; Young-Modul = 142 MPa) ist tendenziell die Erhöhung des Young-Moduls zu sehen, jedoch schwanken die ermittelten Werte recht stark innerhalb der Messreihe der ansteigenden Polymerisationsgrade. Im Vergleich zu den von Datko [36] untersuchten Poly(para-phenylensulfonsäure) PPPSH Blends, die im Bereich vergleichbarer Polymerisationsgrade der eingesetzten stäbchenförmigen Verstärker einen Verstärkungsfaktor von 790 bis 940 aufwiesen, stellen die für die PMPSH Blends ermittelten Verstärkungsfaktoren von 207 bis 355 eine deutliche Einbuße des Verstärkungseffekts dar.

Zunächst erscheint es einleuchtend, dass durch die meta-Verknüpfungen die Persistenzlänge der PMPSH im Gegensatz zu den para-verknüpften PPPSH drastisch verkürzt wird und das Füllerpolymer keine Stäbchengestalt mehr besitzt und damit der Verstärkungseffekt auf ca. 45% des mit den stäbchenförmigen PPPSH möglichen absinkt (vgl. Abbildung 7.19).

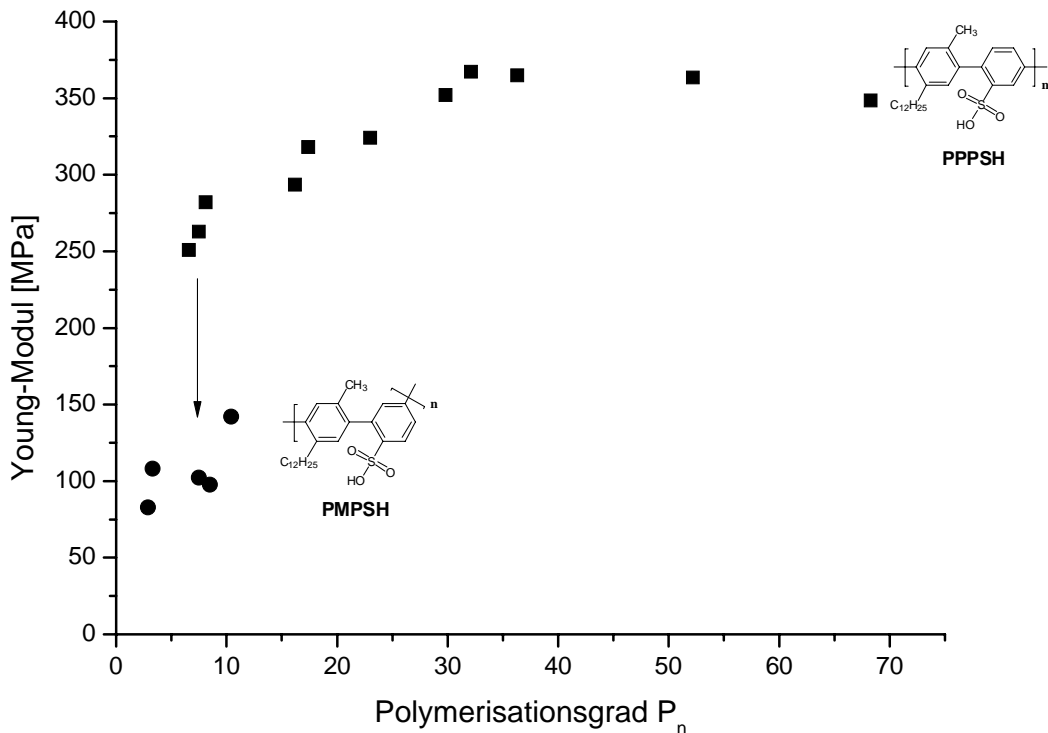


Abbildung 7.19 Auftragung der ermittelten Young-Moduli der Ionomerblends gegen den Polymerisationsgrad der Blendkomponenten PPSH (Datko [36]) und PMPSH mit Einbußen beim Verstärkungseffekt (Pfeil)

Vergleicht man jedoch die erhaltenen Ergebnisse mit den von Winter [54] am System bestehend aus basischen Poly(meta-pyridyl/phenyl-ethinylen) PMPyPE als Füller und P(S-co-SSH) als Matrix gemachten Beobachtungen (vgl. Abschnitt 1.5.4), so ist festzustellen, dass die in dieser Arbeit synthetisierten Blends B-PMPSH trotz der „gebrochenen Stäbchen“ Struktur des Füllers einen deutlichen Verstärkungseffekt vorzuweisen haben (Verstärkungsfaktor: 255; $P_n = 8$), während das Winter'sche System bei den all-meta verknüpften PMPyPE Füllern einen verhältnismäßig kleinen Verstärkungseffekt (Verstärkungsfaktor: 1,8; $P_n = 8$) aufwies. Im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Poly(meta-phenylensulfonsäuren) PMPSH liegt der strukturelle Unterschied der „gebrochenen Stäbchen“ lediglich in der Wiederholungseinheit, die bei den Winter'schen Polymeren um zwei Ethinyleneinheiten länger ist als bei den PMPSH. Die Verstärkungseinbußen, die Winter mit der Abweichung vom Stäbchenmolekül zum Knäuelmolekül beobachtete, sind bei den PMPSH Füllern nicht im selben Maße eingetreten. Zwar sind die beiden grundsätzlich phy-

sikalisch und chemisch unterschiedlichen Blendsysteme nicht ohne Weiters miteinander vergleichbar, dennoch ist dem großen Unterschied zwischen den beobachteten Verstärkungseffekten von zwei prinzipiell als „gebrochene Stäbchen“ zu betrachtende Modellverbindungen besonderes Augenmerk zu schenken.

Poly(meta-phenylene) und Poly(meta-phenylen/ehinylenen), deren Polymerrückgrat strukturell ähnlich aufgebaut ist, wie die in dieser Arbeit eingesetzte Poly(meta-phenylensulfonsäuren) PMPSH, können im Festkörper aufgrund der π -Elektronenwechselwirkungen der Phenylkerne helikale Strukturen aufbauen [72,73]. Mit der Hypothese, dass die als Blendkomponenten eingesetzten PMPSH im Ionomerblend ebenfalls eine helikale Struktur ausbilden, könnte der höhere Verstärkungseffekt erklärt werden. Um jedoch größere helikale Strukturen ausbilden zu können, die letztendlich ebenfalls eine stäbchenförmige Struktur mit einem Aspektverhältnis < 1 darstellen würden, reicht der mittlere Polymerisationsgrad von $P_n \leq 10$ nicht aus, da gerade mal ungefähr eine bis zwei Windungen der Helix (eine Windung = 6 Wiederholungseinheiten) ermöglicht werden.

Weiterführende Überlegungen führten zu der Annahme, dass die relativ kurzen Oligomersegmente der PMPSH Füller bei der Blendbildung zunächst in Lösung die Konformation von helikalen Einzelwindungen einnehmen und sich im zweiten Schritt übereinander gestapelt zu größeren helikalen Gebilden zusammensetzen, wie es bei DNA Fragmenten in Lösung beobachtet wurde (vgl. Abbildung 7.20) [74].

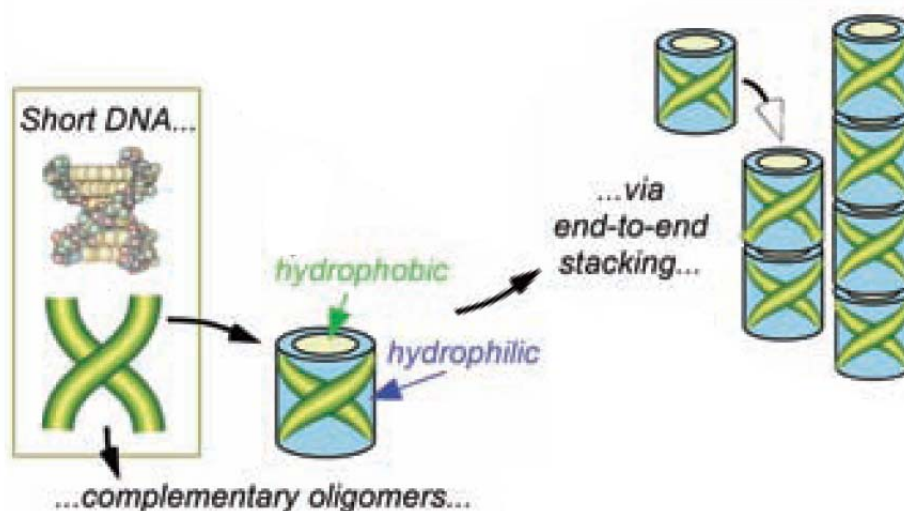


Abbildung 7.20 Schematische Darstellung der Stapelbildung aus kurzen DNA-Fragmenten [74]

Die resultierenden „Stapel“ aus einzelnen Oligomerwindungen, ergeben eine stäbchenförmige Struktur, die zunächst keine hohe Stabilität aufweist, jedoch wird durch die Gegenionenkondensation Matrix an das „lose“ zusammengesetzte Aggregat angebunden, wodurch ein stabilisierender „Mantel“ aus immobilisierter Matrix die stäbchenförmige Struktur fixiert und ein verstärkungsaktives Volumen gebildet wird. Mit dieser Hypothese lassen sich auch die stark schwankenden Verstärkungseffekte erklären, da sich die gestapelten Einzelwindungen nach thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zusammen fügen, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht zwingend für jeden Blend konstant sind. In diesem Fall werden zusammengesetzte Strukturen mit schwankendem Aspektverhältnis gebildet, welches wiederum den Verstärkungseffekt beeinflusst. Die Abhängigkeit des Verstärkungseffekts vom Polymerisationsgrad des Füllers tritt hierbei in den Hintergrund, da dieser nicht mehr allein für das effektive Aspektverhältnis verantwortlich ist, wie es für die intrinsisch stäbchenförmigen PPSH-Füller der Fall ist.

Dem gegenüber sind die von Winter eingesetzten PMPyPE Füller offensichtlich nicht befähigt helikale Strukturen auszubilden und liegen im Blend als „wahre“ „gebrochene Stäbchen“ vor und weisen deshalb einen sehr geringen Verstärkungseffekt auf.

Neben den Poly(meta-pyridyl/phenyl-ethinylene) PMPyPE setzte Winter auch Poly(meta-pyridylphenylene) PMPyP als Blendkomponenten ein (vgl. Abbildung 7.21). Diese zeigten einen deutlich höheren Verstärkungseffekt als die Poly(meta-pyridyl/phenylene-ethinylene) PMPyPE. Trotz unterschiedlicher Polymerisationsgrade der beiden basischen Füller (PMPyP $P_n = 16$ und PMPyPE $P_n = 8$), sind die Konturlängen beider Polymere vergleichbar, da die zwei zusätzlichen Ethinyleneinheiten in der Wiederholungseinheit der PMPyPE den Unterschied zu den PMPyP wieder ausgleichen. Der höhere Verstärkungsfaktor der PMPyP kann ebenfalls mit der Bildung von helikalen Strukturen begründet werden, wenngleich im Vergleich zu den PMPyPE die höhere Dichte an Wechselwirkungspunkten entlang des Verstärkerpolymers auch ein zu beachtender Aspekt ist und zu einem höheren Verstärkungseffekt führt [36].

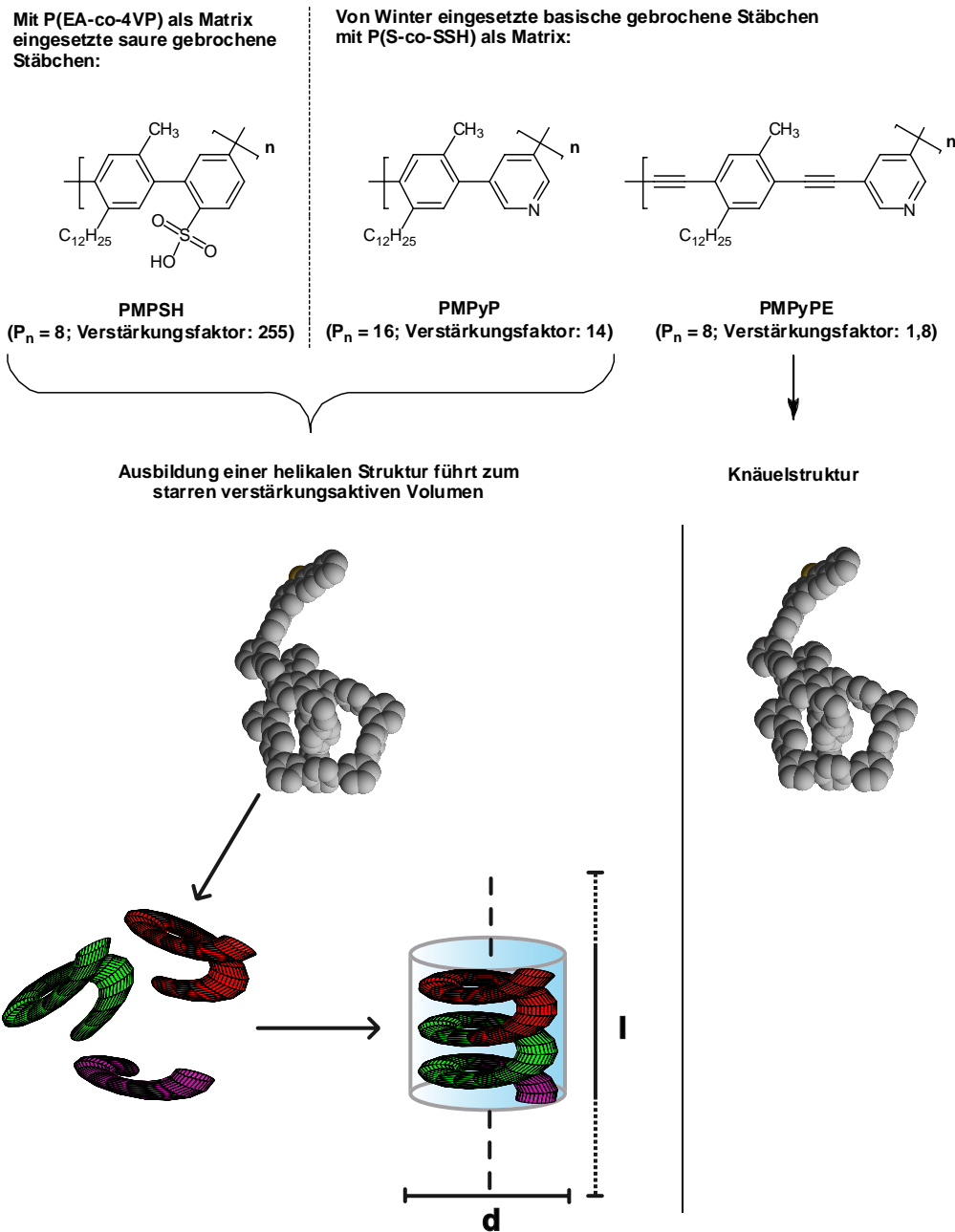


Abbildung 7.21 Vergleich zwischen den Modellsystemen für gebrochene Stäbchen PMPyP und von Winter [54] eingesetzte PMPyPE und PMPyPE sowie die knäulförmige Struktur und mögliche aus oligomeren Fragmenten zusammengesetzte helikale Struktur.

7.4 Blend B-V-P(S-co-SSH)

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Poly(meta-phenylensulfonsäuren) PMPSH-Füller zur Untersuchung des Verstärkungseffekts in Ionomerblends beim Übergang vom Stäbchen zum „gebrochenen Stäbchen“ sind im Vergleich zum Matrixpolymer noch recht steif. Generell von Interesse ist das mechanische Verhalten eines Ionomerblends bestehend aus zwei ähnlich knäueiförmigen Blendkomponenten, um eine Aussage über den Anteil des reinen Ionomernetzwerks an den mechanischen Eigenschaften treffen zu können. Zu diesem Zweck wurde in der vorliegenden Arbeit ein knäueiförmiges Poly(styrol-co-styrol-sulfonsäure) V-P(S-co-SSH) synthetisiert, das ähnlich der sulfonsauren Polyphenylene 50% sulfonierte Phenylgruppen trägt und im selben Bereich des Polymerisationsgrades liegt. Der mit P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer hergestellte Blend B-V-P(S-co-SSH) wurde hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften mittels der Zug-Dehnungs-Messung charakterisiert. In Abbildung 7.22 ist die Zug-Dehnungs-Kurve des Blends B-V-P(S-co-SSH) zusammen mit der des Matrixpolymers P(EA-co-4VP) dargestellt.

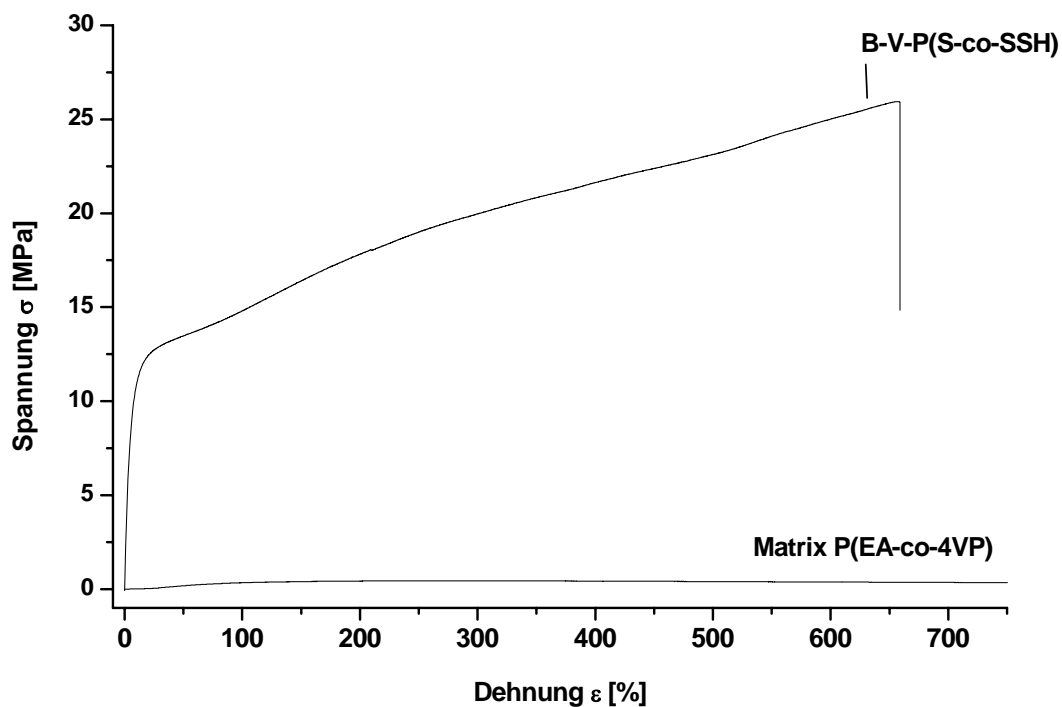


Abbildung 7.22 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix und des Blends B-V-P(S-co-SSH) mit 18 Gew% Verstärkeranteil im Bereich von 0 bis 750% Dehnung bei 20°C

Mechanische Eigenschaften der Blends

Im Vergleich zum Matrixpolymer P(EA-co-4VP) ist deutlich eine Erhöhung des Young-Moduls auf 213 MPa zu beobachten, bei der gleichzeitig die Bruchdehnung auf 513% der Ursprungsmesslänge reduziert wird. In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 7.4 Polymerisationsgrad des eingesetzten Verstärkers P(S-co-SSH) (P_n), mittels Zug-Dehungs-Messung ermittelte Mittelwerte des Young-Modul, Bruchdehnung und Verstärkungsfaktor des Blends B-V-P(S-co-SSH)

Blend	P_n / Funktionalität V-P(S-co-SSH)	Young- Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	Verstärkungs- faktor
B-V-P(S-co-SSH)	21,4 11,3	213	513	534

Überraschenderweise liegt der Verstärkungsfaktor mit 534 sehr hoch und übertrifft den Verstärkungsfaktor der „gebrochenen Stäbchen“ PMPSH, die nur einen Verstärkungsfaktor von 355 aufweisen, deutlich. Dieser außerordentliche Verstärkungseffekt ist zunächst mit der vermeintlich flexiblen Struktur des als Blendkomponente eingesetzten Poly(styrol-co-styrol-sulfonsäure) V-P(S-co-SSH) nicht zu begründen. Die nicht deprotonierte V-P(S-co-SSH) Säure kann als flexibles Knäuelmolekül betrachtet werden, jedoch muss zur Erklärung des hohen Verstärkungseffekts beachtet werden, dass im Ionomerblend die deprotonierte Form des V-P(S-co-SSH) vorliegt. Die entlang des Polymers fixierte negative Ladungsdichte führt durch die abstoßenden Coulomb'schen Wechselwirkungen zu einer Knäufelaufweitung, die im Extremfall zu einer vollständig gestreckten Konformation der Polymerkette führt.

Die Persistenzlänge von unsubstituiertem Polystyrol von 0,9 nm [75] wird bei einem quasi vollständig sulfonierten Polystyrol in neutraler 0,34 M wässriger Lösung auf 6 nm erhöht [76]. Der Polymerisationsgrad des V-P(S-co-SSH) von 21,4 entspricht einer Konturlänge von 5,4 nm und ist nur geringfügig kürzer als die Persistenzlänge des vollständig sulfonierten Polystyrols in wässriger Lösung. Zwar ist das V-P(S-co-SSH) nur zu 50% sulfoniert und liegt im Blend auch nicht im wässrigen Medium vor, für welches die Persistenzlänge bestimmt worden ist, jedoch kann die Aussage getroffen werden, dass im Ionomerblend eine deutliche Knäufelaufweitung bis hin zur vollständig gestreckten Kette möglich ist und damit wieder ein stäbchenförmiger Charakter der Blendkomponente gegeben ist.

Die Ladungsdichte des V-P(S-co-SSH) ist im Vergleich zu den Polyphenylensulfonsäuren deutlich höher, da die Molekularmasse pro Ladung kleiner ist. Dies ist bedingt durch das Fehlen der Alkylsubstituenten, die neben dem „Verdünnen“ der Ladungsdichte auch eine gewisse sterische Abschirmung der negativen Ladung gegenüber dem Matrix-Kation bewirken (vgl. Abschnitt 7.2.1). Die relativ hohe Ladungsdichte hat zur Folge, dass durch die Gegenionenkondensation mehr protonierte P(EA-co-4VP) Matrix entlang der negativ geladenen V-P(S-co-SSH) Kette immobilisiert wird und sich als „Mantel“ um die ohnehin bereits aufgrund der abstoßenden Coulomb'schen Wechselwirkungen gestreckte Kette legt und durch die Immobilisierung „versteifend“ wirkt. Die gegenüber den starren Polyphenylenen fehlende Steifigkeit der Blendkomponente wird durch die höhere Ladungsdichte und die damit verbundene höhere Immobilisierung der Matrix quasi ausgeglichen. Das „fuzzy cylinder“ Modell kann in diesem Fall ebenfalls zur Beschreibung des verstärkungsaktiven Volumens herangezogen werden, nur mit dem Unterschied, dass nicht das Verstärkerpolymer an sich bereits die Steifigkeit mitbringt, wie es bei den Polyphenylenen der Fall ist, sondern das Zusammenspiel von ladungsbedingter Knäuelaufweitung und Gegenionenkondensation der Matrix die zur Verstärkung notwendige starre Struktur hervorbringt.

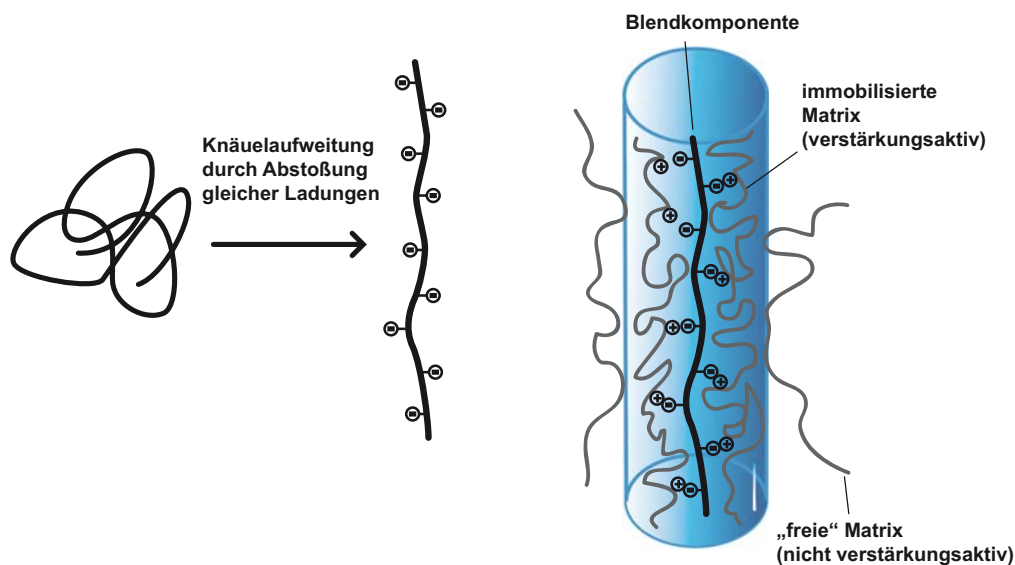


Abbildung 7.23 Schematische Darstellung der knäuelartigen Blendkomponente V-P(S-co-SSH) im protonierten Zustand (links), im geladenen Zustand (deprotonierten) nahezu zur gestreckten Kette aufgeweitete Knäuel (mitte); verstärkungswirksames zylindrisches Volumen, welches in der Mitte die Blendkomponente beinhaltet ummantelt von der durch die Gegenionenkondensation immobilisierten Matrix.

Dieses Ergebnis zeigt, dass selbst Füllermoleküle, deren Struktur von Natur aus nicht starr bzw. stäbchenförmig sind, dennoch zu einem signifikanten Verstärkungseffekt führen können, wenn durch das Zusammenspiel von Coulomb'schen Wechselwirkungen und Gegenionen-kondensation der Matrix ein starres verstärkungsaktives Volumen gebildet werden kann.

7.5 Blends B-TBSH, B-TPBSH, B-TBPBSH, B-TPySH, B-TPMSH

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf stern- bzw. plättchenförmige Blendkomponenten TBSH, TPBSH, TBPBSH, TPySH und TPMSH synthetisiert um weitere Erkenntnisse darüber zu erlangen, wie sich vom Stäbchen abweichende aber dennoch starre Blendkomponenten auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends auswirken. Des Weiteren können mit Hilfe der Stern-Blendkomponenten die Ionomernetzwerkparameter wie Netzpunktdichte und Netzpunktfunktionalität konstant gehalten werden bei gleichzeitiger Variation der räumlichen Ausdehnung.

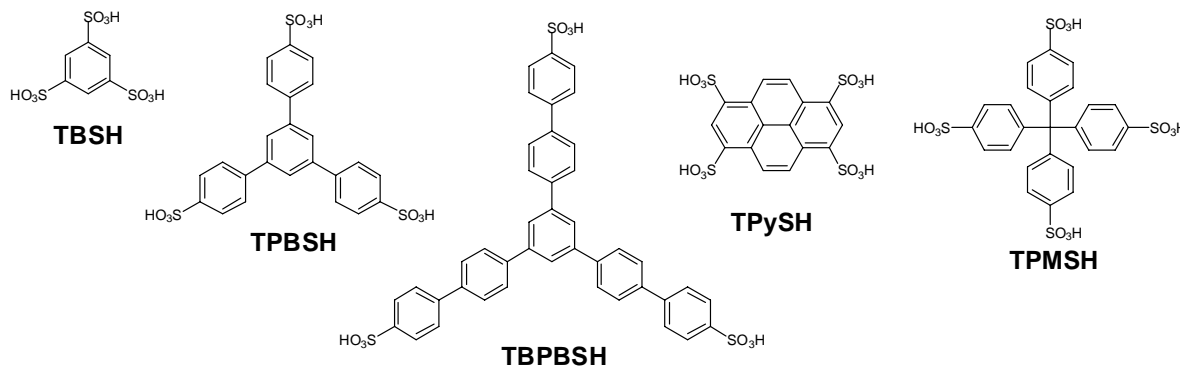


Abbildung 7.24 Eingesetzte stern- bzw. plättchenförmige Blendkomponenten TBSH, TPBSH, TBPBSH, TPySH und TPMSH

Die Blendkomponenten TBSH, TPBSH und TBPBSH stellen eine „homologe“ Reihe von sternförmigen trifunktionellen Sulfonsäuren dar, die sich jeweils um eine Generation von Phenylkernen unterscheiden. Dadurch wird bei konstanter Funktionalität und Geometrie die räumliche Ausdehnung der Blendkomponente variiert. Die Blendkomponenten TPySH und TPMSH sind tetrafunktionelle Sulfonsäuren und haben im Ionomerblend eine höhere Netzpunktfunktionalität und aufgrund der Einhaltung der Äquivalenz eine geringere Netzpunktdichte im Vergleich zu den trifunktionellen Komponenten. TPySH ist dabei ein Vertreter

eines Plättchens, während das TPMSH die Geometrie eines Tetraeders darstellt. Mittels Zug-Dehnungs-Experimente wurden die oben angesprochenen Aspekte hinsichtlich des Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends untersucht. In Abbildung 7.25 und vergrößert in Abbildung 7.26 sind die Zug-Dehnungs-Kurven der Blends mit den trifunktionellen sternförmigen Blendkomponenten TBSH, TPBSH und TBPBSH dargestellt.

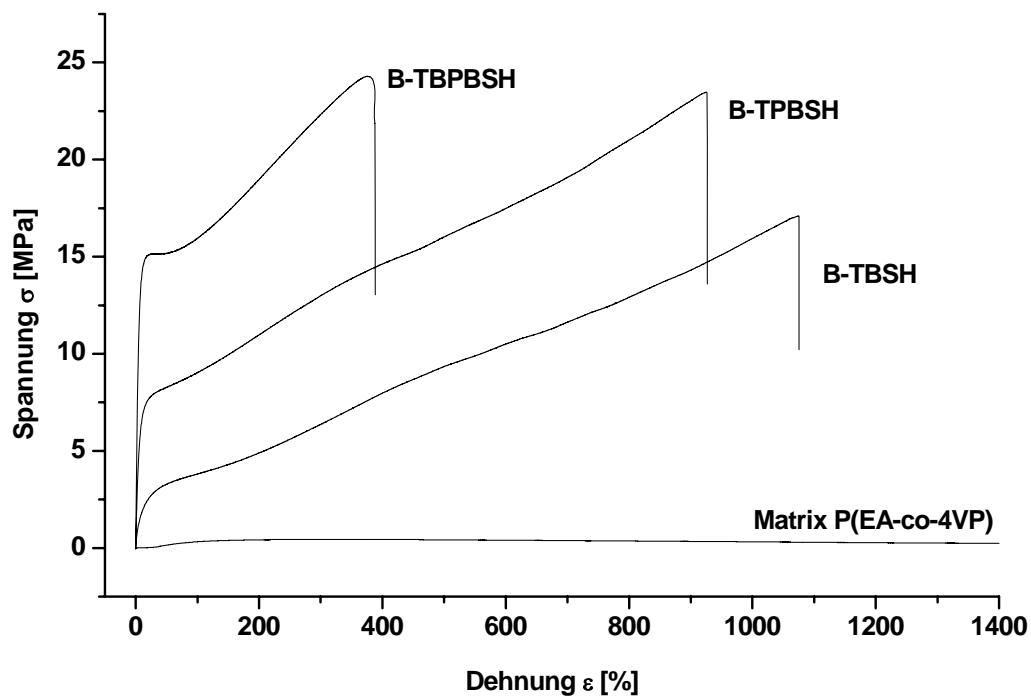


Abbildung 7.25 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix und der Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH im Bereich von 0 bis 1400% Dehnung bei 20°C

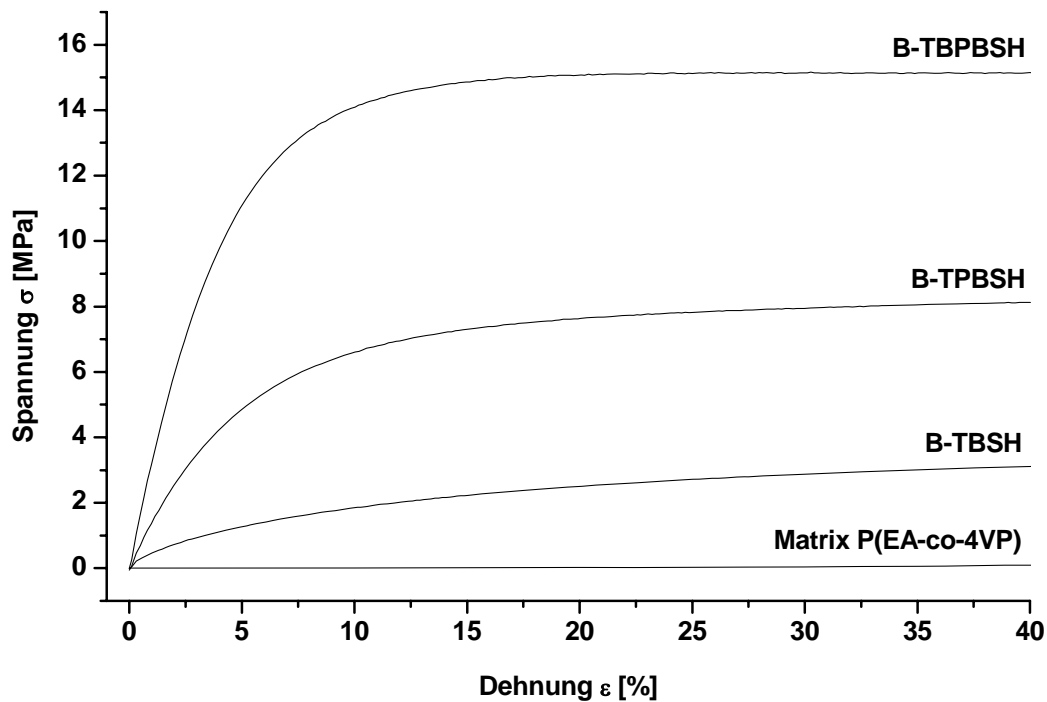


Abbildung 7.26 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix und der Blends B-TBPSH, B-TPBSH und B-TBSH im Bereich von 0 bis 40% Dehnung bei 20°C

Aus den Zug-Dehnungs-Kurven der drei Blends ist eine deutliche Zunahme des Young-Moduls gegenüber dem Matrixpolymer ersichtlich. Angefangen mit dem kleinsten Vertreter der TBSH ist bereits eine Modulerhöhung auf 5 MPa des Blends B-TBSH und eine Herabsetzung der Bruchdehnung auf 1030% im Vergleich zur Matrix zu beobachten. Durch die Einführung einer Generation an Phenylkernen zwischen Sulfonsäuregruppe und zentralem Benzolkern werden die starren Arme der sternförmigen Blendkomponente TBSH zum TPBSH verlängert, die bei gleicher Teilchendichte und somit konstanten Ionomernetzpunkten im Blend B-TPBSH wiederum den Young-Modul auf 110 MPa ansteigen lässt bei etwas verringerter Bruchdehnung von 905%. Bei erneuter Verlängerung der Sternarme um eine weitere Generation an Phenylkernen zwischen Sulfonsäuregruppe und zentralem Benzolkern zum TBPBSH ist nochmals eine Modulsteigerung bei Blend B-TBPBSH auf 294 MPa und gleichzeitig eine Herabsetzung der Bruchdehnung auf 402% zu verzeichnen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

Tabelle 7.5 Massenanteile in Gew% der eingesetzten Verstärker TBSH, TPBSH, TBPBSH, mittels Zug-Dehungs-Messung ermittelte Mittelwerte der Young-Moduli und Bruchdehnungen sowie die Verstärkungsfaktoren der Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH

Blend	Gew%	Young-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	Verstärkungsfaktor
B-TBSH	7,8	5	1 030	13
B-TPBSH	12,7	110	905	275
B-TBPBSH	17,0	294	402	736

Bei den drei Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH haben die Blendkomponenten eine konstante Funktionalität von drei. Daraus ergibt sich, dass zur Einhaltung der Äquivalenz zwischen Säure- und Basegruppen, mit steigender Molmasse der Moleküle auch eine höhere Einwaage der Blendkomponente zur Blenderstellung notwendig wird und damit der Gewichtsanteil im Ionomerblend ansteigt. Allgemein kann zur Vorhersage des Young-Moduls einer Mischung aus zwei Komponenten die lineare Mischungsregel (7.3) [77] als Grundlage herangezogen werden. Unter der Annahme, dass die Dichten der beiden Komponenten sehr ähnlich sind, kann der Gewichtsbruch dem Volumenbruch gleichgesetzt werden.

$$E_c = k \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (7.3)$$

E_c = Young-Modul der Mischung

k = Korrekturfaktor

$E_{m,f}$ = Young-Modul der reinen Komponente f = Blendkomponente bzw. m = Matrix

V_f = Volumenbruch der Blendkomponente

Die lineare Mischungsregel (7.3) berücksichtigt keinerlei geometrische Struktur der Blendkomponenten im Gegensatz zur Halpin-Tsai Gleichung (1.2). Für den Grenzfall, dass das Aspektverhältnis gegen unendlich strebt, geht die Halpin-Tsai Gleichung in die lineare Mischungsregel über [77].

Für die stern- bzw. plättchenförmigen Blendkomponenten TBSH, TPBSH und TBPBSH können Aspektverhältnisse definiert werden. Kraftfeldsimulationen von Wendorff [78] zeigten, dass die Verstärkungseffekte von lambdaförmigen Phenylpolyestern (vgl. Abbildung 7.27) in einer Polymermatrix vom Aspektverhältnis der Arme abhängig sind. Dabei wurden Verstärkungsfaktoren von 1 für $n = 1$ bis 1,68 für $n = 3$ gefunden. Experimentelle Untersuchungen mit dem Füllermolekül „Four“ dagegen zeigten eine Abschwächung des Blendmoduls von ursprünglich 2110 MPa des reinen Matrixpolymers (Ultem 1000) auf 1745 MPa bei 10 bis 20 Gew% an Füller „Four“ mit $n = 2$ sowie keine Änderung des Matrixmoduls bei 10 Gew% an „Four“ mit $n = 3$ [79]. Dieser Effekt wird damit erklärt, dass die Arme des „Four“ Füllermoleküls noch zu kurz sind und die molekularen Verstärkungseffekte erst bei längeren Armen zu beobachten sind. Die in dieser Arbeit gefundenen Zusammenhänge zeigen jedoch einen deutlichen Verstärkungseffekt bei ähnlichen molekularen Dimensionen der Füllermoleküle. Dies verdeutlicht, dass die ionischen Wechselwirkungen zwischen Matrixpolymer und Füller einen entscheidenden Beitrag für den Verstärkungseffekt liefern.

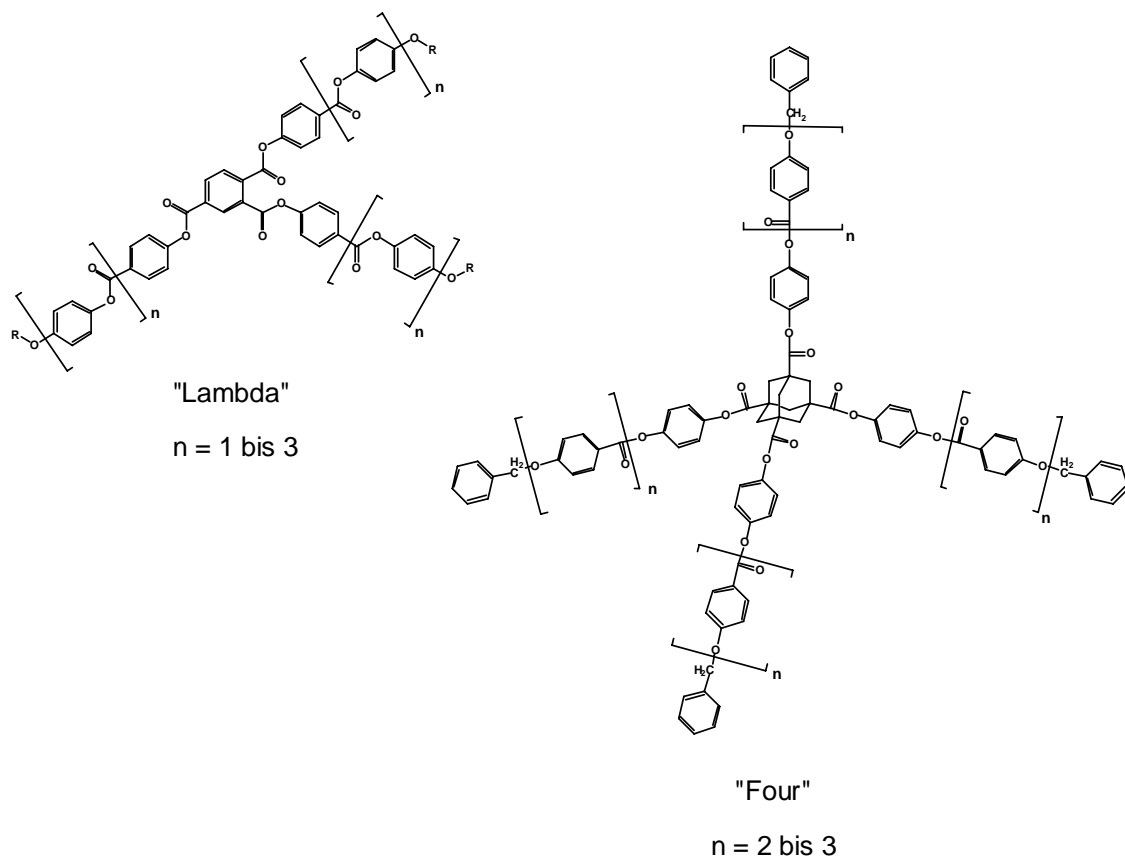


Abbildung 7.27 Von Wendorff eingesetzte Füllermoleküle „Lambda“ [78] und „Four“ [79] zur Untersuchung des molekularen Verstärkungseffekts

Während das TBSH-Molekül auch als plättchenförmiges Molekül angesehen werden kann und hierbei das Aspektverhältnis als das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke des Plättchens berechnet werden kann, nimmt mit zunehmender Armlänge der Moleküle TPBSH und TBPBSH der Plättchencharakter ab und dementsprechend der Sterncharakter zu. Im Ionomerblend können aber auch diese Strukturen als Plättchen angesehen werden, da die durch die Gegenionenkondensation immobilisierte Matrix die Zwischenräume zwischen den Sternarmen zu einer Plättchenform ausfüllt, so dass das verstärkungsaktive Volumen als Plättchen beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 7.28).

Auf Basis der linearen Mischungsregel und der Halpin-Tsai Gleichung unter der Annahme der unterschiedlichen Definitionen der Aspektverhältnisse wurden für die drei Blends die Young-Moduli theoretisch berechnet und sind in Abbildung 7.29 im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten dargestellt. Für den Young-Modul des Füllers wird der bereits für Polyphenylene abgeschätzte Wert von 360 GPa angenommen [78].

$$\text{Aspektverhältnis} = \frac{l}{d}$$

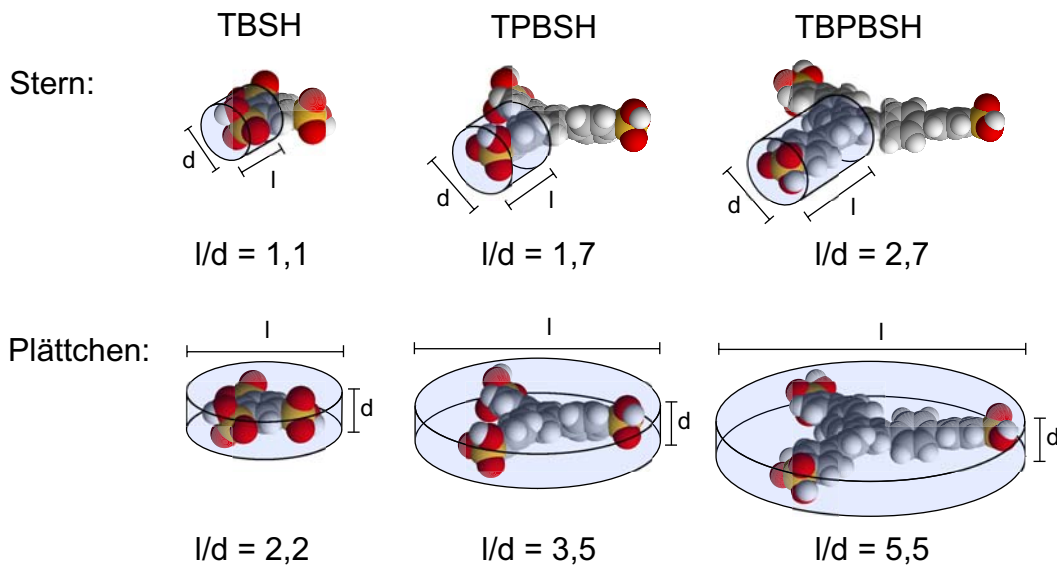


Abbildung 7.28 Definitionen für das Aspektverhältnis der Blendkomponenten TBSH, TPBSH, TBPBSH

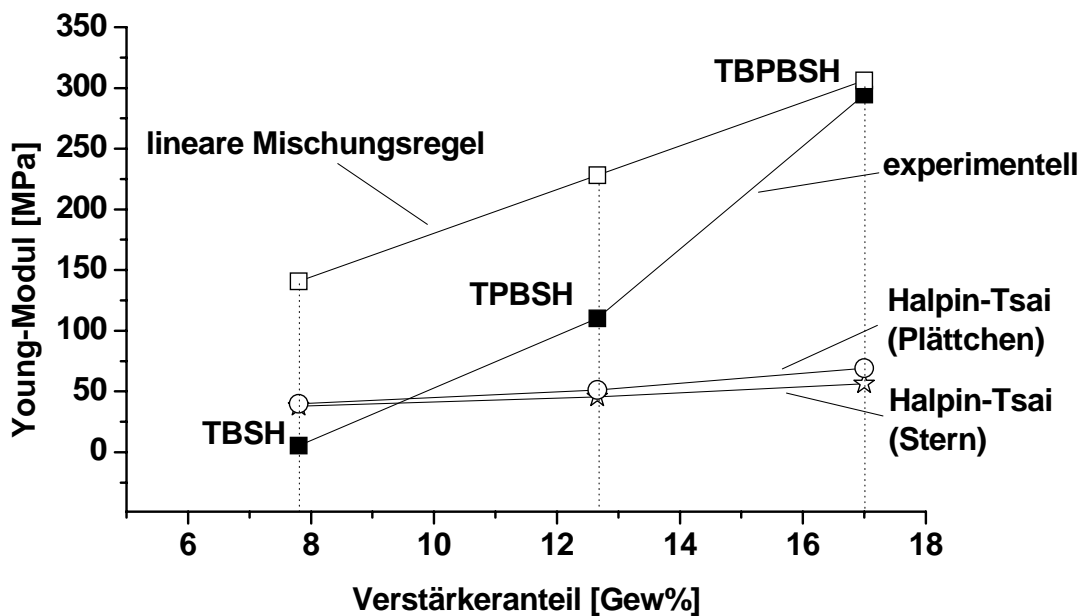


Abbildung 7.29 Experimentell ermittelte Young-Moduli der Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH sowie mittels der linearen Mischungsregel ($k = 0,005$) und der Halpin-Tsai Gleichung (Skalierungsfaktor: 100) berechneten Young-Moduli (Aspektverhältnis als Stern und Plättchen) mit $E_m = 0,3$ MPa und $E_f = 360$ GPa [78].

Die mittels der linearen Mischungsregel ermittelten Young-Moduli, weisen zwar wie erwartet die richtige Tendenz auf, dass bei steigendem Verstärkergehalt auch die Young-Moduli ansteigen, jedoch vermag sie nicht den experimentell ermittelten Verlauf der Young-Moduli wiederzugeben, der nicht linear verläuft und eine viel größere Differenz zwischen den erzielten Verstärkungseffekten der kleinsten Blendkomponente TBSH bis zur größten Blendkomponente TBPBSH aufweist. Die Berechnungen mit Hilfe der Halpin-Tsai Gleichung (1.1)-(1.5), die unter Berücksichtigung der Struktur bzw. des Aspektverhältnisses dem nicht linearen Verlauf des Verstärkungseffekts bereits besser Rechnung tragen, können ebenfalls nicht den starken Anstieg des Verstärkungseffekts innerhalb der „homologen Reihe“ der Blendkomponenten TBSH, TPBSH und TBPBSH wiedergeben. Die Verlängerung der Sternarme innerhalb der Reihe macht sich unter Annahme der Plättchendefinition des Aspektverhältnisses (vgl. Abbildung 7.28) bei der Berechnung der theoretischen Young-Moduli in einem deutlicheren Anstieg des Verstärkungseffekts bemerkbar, als es für die Berechnung mit der Definition des Aspektverhältnisses für die Sternarme der Fall ist. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das Plättchenaspektverhältnis doppelt so schnell anwächst als das Aspektver-

hältnis der Sternarme.

Alle angewandten Methoden zur Berechnung der theoretischen Young-Moduli tragen der vernetzenden Wirkung der Blendkomponenten keinerlei Rechnung. In der „homologen Reihe“ der trifunktionellen Blendkomponenten ist aufgrund der Äquimolarität der Säure-Base-Gruppen in jedem Ionomerblend dieselbe Zahlendichte an Verstärkermolekülen vorhanden, so dass die Ionomernetzwerkparameter wie Netzpunktdichte und Netzbogenlänge konstant bleiben, die nach Flory die entscheidenden Parameter für die Young-Moduli eines Elastomers darstellen. Die Verstärkungseffekte können also nicht auf eine erhöhte Netzpunktdichte bzw. verkürzte Netzbogenlänge zurückgeführt werden, da innerhalb der Blendreihe die gleichen Netzwerkbedingungen herrschen. Der zweifelsohne vorhandene Effekt des Ionomernetzwerks [36] ist als fixer Beitrag innerhalb der Blendreihe anzusehen, der als gleichbleibender „Sockelbetrag“ am Young-Modul jedes einzelnen Blends beteiligt ist. Neben der Abhängigkeit des Verstärkungseffekts vom Volumenbruch und dem Aspektverhältnis, deren Einfluss in der Halpin-Tsai Gleichung Rechnung getragen wird, ist noch ein weiterer Aspekt zu berücksichtigen, um den großen Unterschied im Verstärkungseffekt innerhalb der Blendreihe zu verstehen. Zieht man zum Vergleich das von Datko [36] durchgeführte Experiment der Entwicklung der Young-Moduli in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil des PPPSH Verstärkers hinzu, so ist zu bemerken, dass die Kurvenverläufe zwar etwas gegeneinander versetzt sind sich aber sehr ähneln und auch in derselben Größenordnung liegen (vgl. Abbildung 7.30).

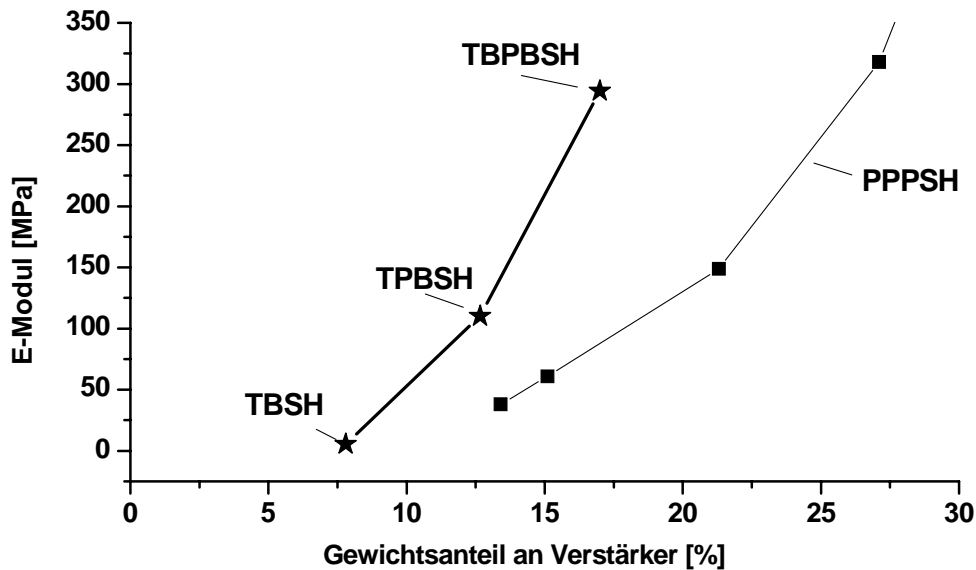


Abbildung 7.30 Vergleich der Young-Modulverläufe der Blends mit TBSH, TPBSH und TBPBSH als Blendkomponente und den von Datko [36] ermittelten Young-Moduli von Ionomerblends mit unterschiedlichem Gewichtsanteil an PPPSH Verstärkern ($P_n = 17$)

Der bereits in Abschnitt 7.1.3 als Perkulationsphänomen beschriebene Kurvenverlauf für die PPPSH Messreihe kann in ähnlicher Weise auf die Blends B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH übertragen werden. Während im Datko'schen Versuch durch Erhöhung des Gewichtsanteils bzw. Volumenanteils die Zahlendichte an Verstärkermolekülen erhöht wurde und damit verbunden der probennumspannende Cluster aus verstärkungsaktivem Volumen weiter an Stärke zunimmt, wird in der Messreihe der trifunktionellen Verstärker TBSH, TPBSH und TBPBSH die Zunahme der Stärke des probennumspannenden Clusters bei konstanter Zahlendichte an Verstärkermolekülen über die Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung (Volumen) der Blendkomponente realisiert. Mit der Verlängerung der Sternarme um eine weitere Generation Benzolringe, wächst bei konstanter Zahlendichte die Wahrscheinlichkeit, dass sich die verstärkungsaktiven Volumina benachbarter Verstärkermoleküle berühren oder sogar durchdringen und damit eine Weiterleitung von Kräften auf einem „Pfad“ von zugfesterem Material ermöglicht wird. Dabei setzt sich das verstärkungsaktive Volumen aus dem Verstärkermolekül und der aufgrund der Gegenionen Kondensation immobilisierten Matrix zusammen.

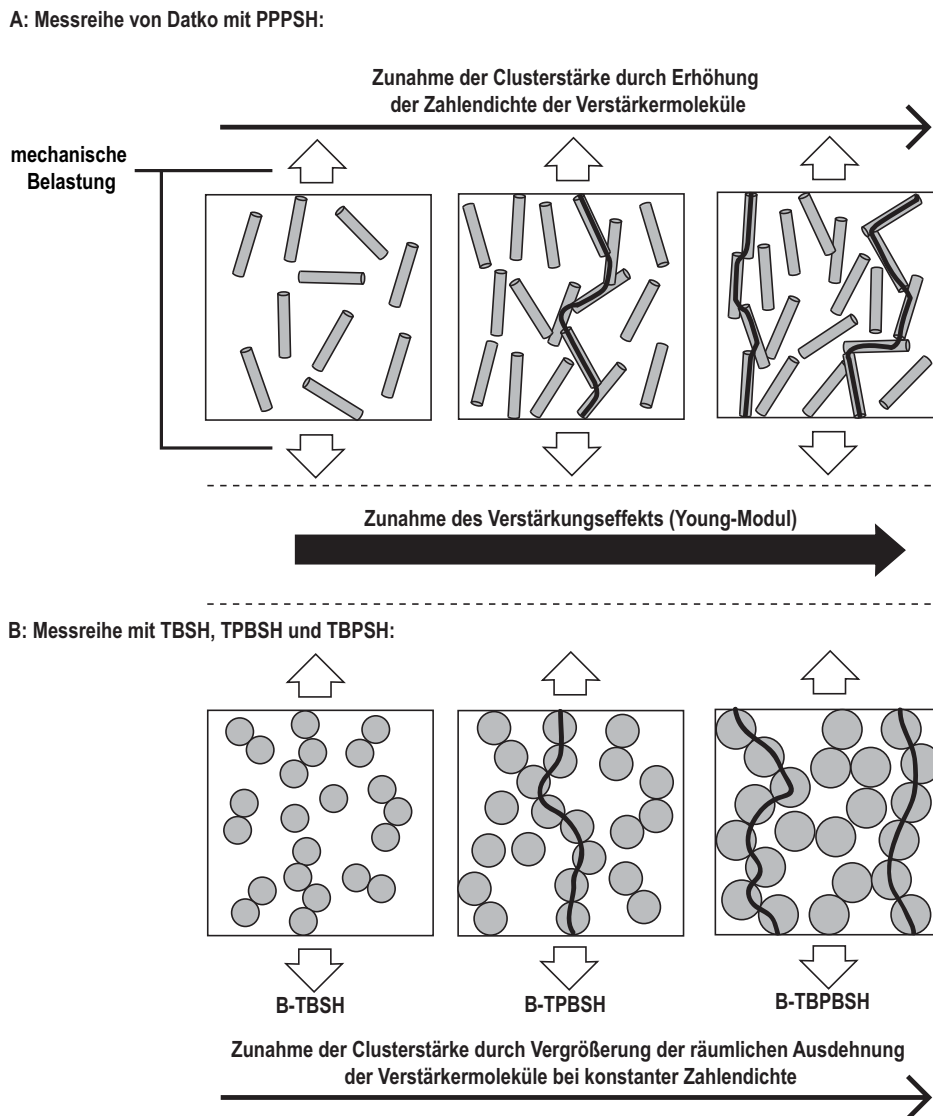


Abbildung 7.31 Schematische Darstellung der Zunahme der Stärke des probenumspannenden Clusters oberhalb der Perkolationschwelle im Fall A: durch Erhöhung der Zahlendichte der stäbchenförmigen Verstärkermoleküle; im Fall B: durch Erhöhung der räumlichen Ausdehnung der stern-/plättchenförmigen Verstärkermoleküle bei konstanter Zahlendichte

In Abbildung 7.31 ist schematisch das Anwachsen der Clusterstärke oberhalb der Perkolationschwelle im Falle des von Datko untersuchten Zusammenhangs zwischen Füllgrad an PPPSH im Blend und im Falle der drei sternförmigen Verstärker TBSH, TPBSH und TBPSH dargestellt. Der sprunghafte Anstieg der Young-Modulwerte ist mit dem oberhalb der Perkolationschwelle auftauchenden probenumspannenden Cluster zu erklären, der bei wei-

terer Erhöhung des Gewichtsanteils/Volumenanteils des Füllers an Stärke zunimmt. Damit verbunden wächst das verstärkungsaktive Volumen weiter an, welches die von außen auf die Probe wirkenden Kräfte aufnehmen kann. Die Verschiebung des Verlaufs der Young-Modul-Kurve zu kleineren Gewichtsanteilen ist darauf zurückzuführen, dass die Sulfonsäuregruppe an den sternförmigen Blendkomponenten für das Matrix Gegenion besser zugänglich ist als die Sulfonsäuregruppe der PPPSH Moleküle, die durch die C₁₂-Alkylketten sterisch abgeschirmt und direkt am Polyphenylenrückgrat angebunden ist. Daraus resultiert eine bessere Anbindung der Matrix am Verstärkermolekül, so dass ein größerer Anteil der Matrix immobilisiert wird. Als Folge dessen steht ein größeres verstärkungsaktives Volumen zur Verfügung. Dadurch wird die Perkolationsschwelle früher überschritten und der Verstärkungseffekt beginnt bei den sternförmigen Blendkomponenten bereits bei kleineren Gewichtsanteilen als es bei den PPPSH Molekülen der Fall ist.

Im Rahmen der stern- bzw. plättchenförmigen Verstärkerkomponenten ist die Frage nach dem Einfluss der Geometrie und der Funktionalität auf den Verstärkungseffekt ein weiterer Gesichtspunkt, der in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden sollte. Dazu wurden die zwei tetrafunktionellen Blendkomponenten TPySH und TPMSH eingesetzt, um den unterschiedlichen Effekt zwischen Plättchenform (TPySH) und Sternform (TPMSH) zu untersuchen und den Vergleich zur trifunktionellen Blendreihe B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH zu ziehen. In Abbildung 7.32 sind die Zug-Dehnungs-Kurven der Blends B-TPySH, B-TPMSH sowie der Matrix dargestellt. Abbildung 7.33 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Kurven. In Tabelle 7.6 sind die ermittelten Werte zusammengefasst.

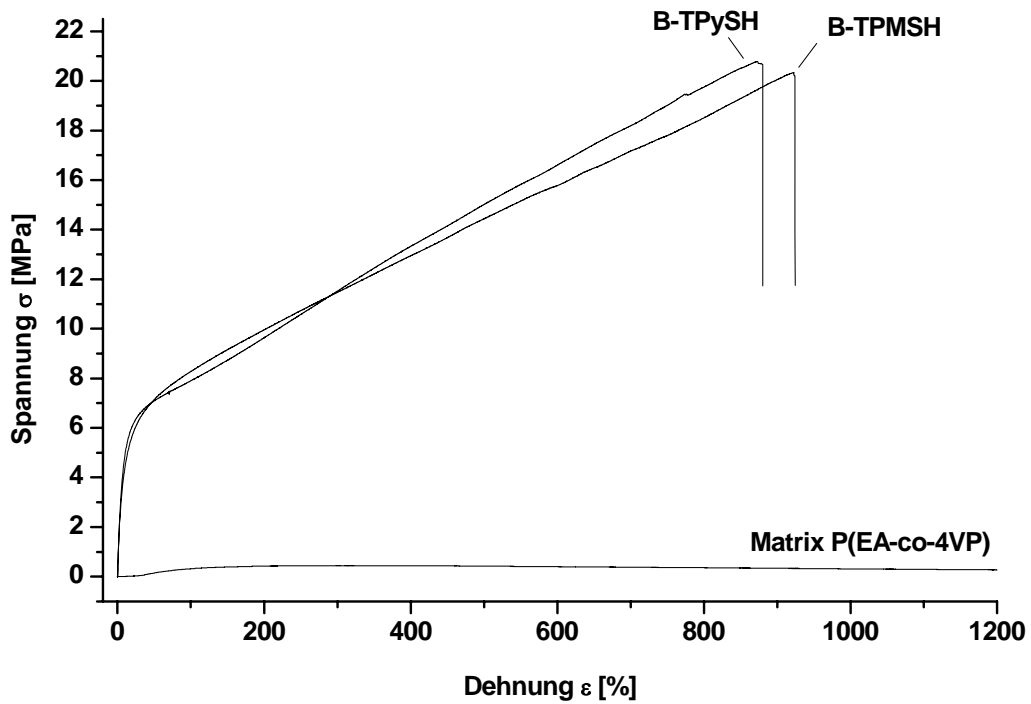


Abbildung 7.32 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix und der Blends B-TPySH und B-TPMSH im Bereich von 0 bis 1200% Dehnung bei 20°C

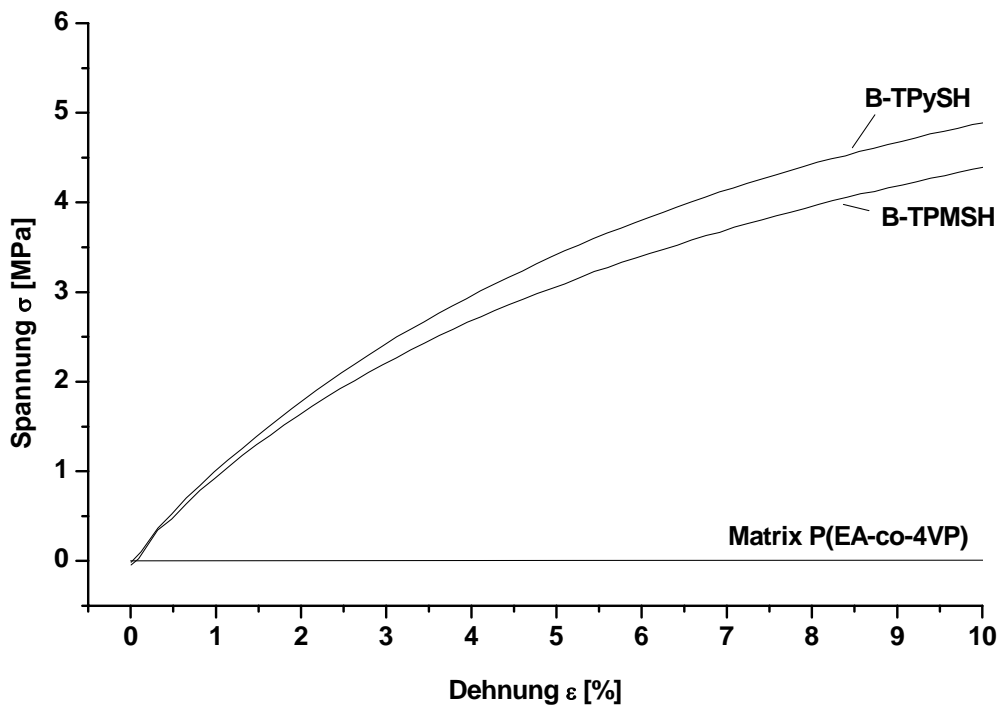


Abbildung 7.33 Zug-Dehnungs-Kurven der P(EA-co-4VP) Matrix und der Blends B-TPySH und B-TPMSH im Bereich von 0 bis 10% Dehnung bei 20°C

Tabelle 7.6 Massenanteile in Gew% der eingesetzten Verstärker TPySH und TPMSH, mittels Zug-Dehungs-Messung ermittelte Mittelwerte der Young-Moduli und Bruchdehnungen sowie die Verstärkungsfaktoren der Blends B-TPySH und B-TPMSH

Blend	Gew%	Young-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	Verstärkungsfaktor
B-TPySH	9,4	62	900	157
B-TPMSH	11,3	45	803	114

Beide Blends weisen gegenüber der Matrix eine deutliche Modulsteigerung auf. Das plättchenförmige TPySH Verstärkermolekül steigert den Young-Modul der Matrix um das 157-fache von 0,3 MPa auf 62 MPa, während das tetraederförmige TPMSH die Matrix lediglich um das 114-fache auf 45 MPa verstärkt. Der relativ kleine Unterschied von 17 MPa zwischen der plättchenförmigen TPySH und der stern-/tetraederförmigen TPMSH Blendkomponente zeigt, dass bei kleinen Dimensionen und ähnlichen Volumina der Füllermoleküle die Geometrie keine große Auswirkung auf den Verstärkungseffekt hat. Viel entscheidender ist die Fähigkeit der Verstärkermoleküle durch die Gegenionenkondensation entgegengesetzt geladene Matrixmoleküle an sich zu binden und zu immobilisieren und verstärkungsaktives Volumen zu bilden. Im Falle des TPySH sind die vier geladenen Sulfonat-Anionen in einem kleineren Abstand zueinander fixiert (0,54 nm bzw. 0,76 nm) während beim TPMSH die vier geladenen Gruppen in der Tetraedergeometrie in einem etwas größerem Abstand (1,08 nm) voneinander entfernt sind, so dass die Ladungsdichte beim TPySH etwas höher ist und dort die Matrix-Gegenionen stärker immobilisiert werden und das verstärkungsaktive Volumen größer ist und damit verbunden der etwas höhere Verstärkungseffekt zu erklären ist.

In Abbildung 7.34 sind die Young-Moduli der Blends der tetrafunktionellen Moleküle TPySH und TPMSH im Vergleich zu den Blends der trifunktionellen Füller TBSH, TPBSH und TBPBSH gegenüber ihren Gewichtsanteilen aufgetragen.

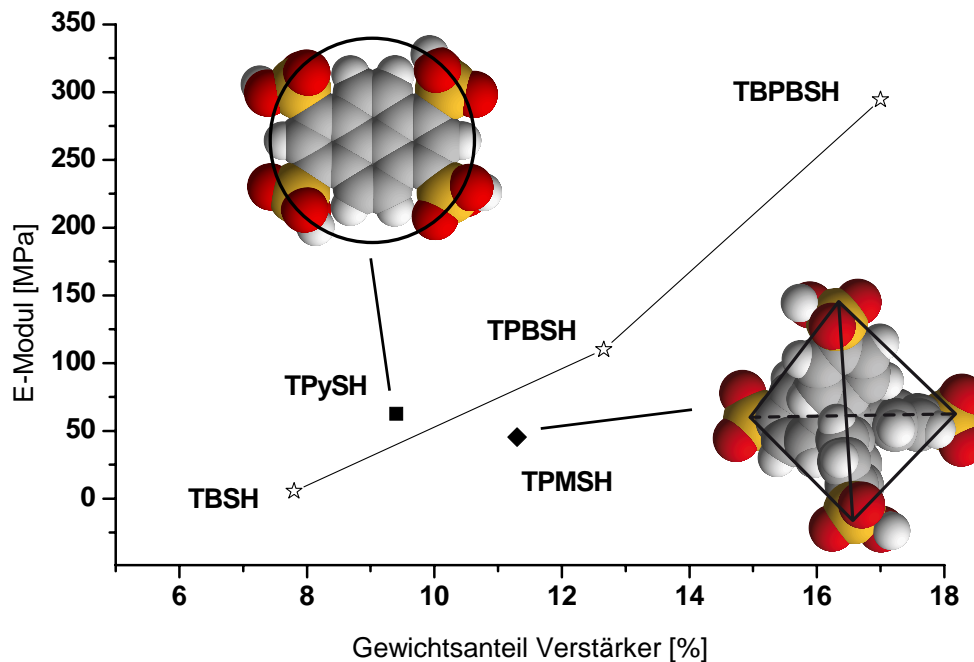


Abbildung 7.34 Vergleichende Auftragung der Young-Moduli der Blendreihe der trifunktionellen Verstärker (TBSH, TPBSH und TBPBSH) und tetrafunktionellen Verstärker (TPySH und TPMSH) gegen den Gewichtsanteil der eingesetzten Verstärker

Im direkten Vergleich der tetrafunktionellen Verstärker mit den trifunktionellen Verstärkern ist festzustellen, dass bei ähnlichen Gewichtsanteilen die Verstärkungseffekte in einem relativ ähnlichen Bereich liegen. Die geringere Zahlendichte der tetrafunktionellen Verstärker gegenüber den trifunktionellen Verstärkern wird durch die höhere Ladungsdichte scheinbar ausgeglichen. Aus der Perspektive des Ionomernetzwerks bleibt die Netzbogenlänge in allen Fällen gleich, lediglich die Netzpunktdichte und die Funktionalität variieren, jedoch scheint dieser Aspekt keine großen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends zu haben. Viel wichtiger erscheint hier wiederum die Menge des verstärkungsaktiven Volumens zu sein. Die geringere Zahlendichte der tetrafunktionellen Verstärker wird offensichtlich durch die höhere Ladungsdichte kompensiert, so dass ähnlich viel verstärkungsaktives Volumen gebildet wird wie es bei den trifunktionellen Verstärkern mit höherer Zahlendichte der Fall ist. Bedingt durch die höhere Ladungsdichte verstärkt sich auch der Effekt der Gegenionen Kondensation und somit wird pro Verstärkermolekül mehr Matrix immobilisiert als es bei den trifunktionellen Verstärkern der Fall ist. Genaugenommen kann die

Auswirkung der variierenden Funktionalität der Verstärker nur beurteilt werden, wenn Moleküle gleicher räumlicher Ausdehnung bzw. gleichen Volumens verglichen werden, da sowohl die Funktionalität als auch das Eigenvolumen der Verstärkermoleküle und damit verbunden die Ladungsdichte eine Rolle spielen.

7.6 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es einen tieferen Einblick in die Gesetzmäßigkeiten des molekularen Verstärkungseffekts bei Ionomerblends zu erarbeiten. Basierend auf den Arbeiten von Datko [36], Winter [37,54] und Bayer [7] wurden durch systematische Variation der Blendkomponenten bezüglich ihrer Struktur und ihrer Gestalt die möglichen Einflussgrößen des Verstärkungseffekts untersucht. Ferner wurde das Zustandekommen des mit den klassischen Faserverstärkungstheorien nicht zu erklärenden Verstärkungseffekts analysiert.

Mit der Blendserie B-PPAPy mit saurem P(S-co-SSH) als Matrixpolymer konnte in dieser Arbeit die Abhängigkeit des Verstärkungseffekts vom Polymerisationsgrad des eingesetzten stäbchenförmigen Verstärkers demonstriert werden, wie es bereits Datko [36] mit dem basischen Matrixpolymer P(EA-co-4VP) und den sauren PPPSH als Verstärkerkomponenten gezeigt hatte. Der von Datko [36] ermittelte Kurvenverlauf der Young-Moduli gegenüber dem Polymerisationsgrad der Stäbchenkomponente, konnte von Bayer [7] mit der Kombination aus der Halpin-Tsai Gleichung und dem „fuzzy cylinder“ Modell qualitativ beschrieben und verstanden werden. Dabei ist wie bei der klassischen Faserverstärkung das ansteigende Aspektverhältnis (l/d) der entscheidende Parameter für einen Anstieg des Young-Moduls. Im Falle der molekularen Verstärkung wird im Gegensatz zur Faserverstärkung das Aspektverhältnis nicht durch die statischen Dimensionen des Verstärkermoleküls definiert, sondern durch die Dimensionen eines Zylinders, der die verschiedenen Konformationen des Verstärkermolekül über das zeitliche Mittel umhüllt. Dadurch wird der Übergang der Young-Moduli in ein Plateau begründet, da ab dem Überschreiten der Persistenzlänge des Verstärkermoleküls das Aspektverhältnis des verstärkerumhüllenden Zylinders nicht mehr ansteigt und der Verstärkungseffekt ebenfalls stagniert. Dieses Konzept erlaubt es qualitativ den Verlauf der Young-Moduli der Blends mit stäbchenförmigen Blendkomponenten zu verstehen, jedoch bleibt dabei die Klärung der Frage wie die absoluten Werte der Young-Moduli

zustande kommen und wie sich unterschiedliche Systemparameter auswirken völlig offen.

Weiterführende Experimente, die Füllerpolymere mit unterschiedlicher Anbindung der ionogenen Gruppen am sonst unveränderten stäbchenförmigen Polyphenylengerüst einsetzen, zeigten im direkten Vergleich (PPPSH (kein Spacer), PPC₄SH (C₄-Alkylspacer) und PPBPSH (Phenylspacer)) bei gleichem Polymerisationsgrad eine starke Abhängigkeit der erzielten Young-Moduli von der Art der Anbindung der Sulfonsäuregruppe. Daraus lässt sich folgern, dass das Ionomernetzwerk, welches durch die unterschiedliche Anbindung der ionogenen Gruppen beeinflusst wird, eine große Rolle spielt und einen enormen Einfluss auf die absolute Größe des Verstärkungseffekts hat.

Aus dieser Erkenntnis heraus muss das zuvor gezeichnete Bild des verstärkungswirksamen diffusen Zylinders, der das stäbchenförmige Verstärkermolekül über das zeitliche Mittel umschreibt, dahingehend erweitert werden, dass als verstärkendes Objekt nicht das Verstärkermolekül alleine anzusehen ist, sondern die durch Gegenionen Kondensation am Verstärkermolekül immobilisierte Matrix mit als verstärkendes Volumen hinzugezählt werden muss. Bereits Bayer [55] vermutete, dass Teile der immobilisierten Matrix zum Verstärkungseffekt beitragen. Die starre stäbchenförmige Struktur des Füllerpolymers ist nicht alleine maßgebend für einen hohen Verstärkungseffekt. Vielmehr ist die Fähigkeit der Anbindung bzw. der Grad der Immobilisierung der Matrix an einem Füllerpolymer entscheidend, wie hoch der Verstärkungseffekt letztendlich ausfällt.

Dies wird deutlich, wenn man das Ergebnis der Untersuchung eines völlig knäuel förmigen V-P(S-co-SSH) Füllerpolymers hinzuzieht, das erstaunlich hohe Verstärkungseffekte erzielte. Ursprünglich sollte das knäuel förmige Füllerpolymer die zu erwartenden Verstärkungseinbußen abschätzbar machen, wenn statt eines stäbchenförmigen Füllerpolymers ein knäuel förmiges Füllerpolymer eingesetzt wird. Das Experiment zeigte jedoch, dass nur geringfügig kleinere Verstärkungseffekte im Vergleich zu den von Datko [36] realisierten PPSH-Verstärkern mit ähnlichem Polymerisationsgrad erzielt wurden. Die Aufweitung des knäuel förmigen V-P(S-co-SSH) in die fast vollständig gestreckte Konformation der Kette durch die abstoßenden Wechselwirkungen der negativ geladenen Sulfonatgruppen sorgt für ein stäbchenförmiges Gebilde. Dieses wird durch die verstärkte Gegenionen Kondensation

der Matrixmoleküle fixiert, hervorgerufen durch eine hohe Ladungsdichte. Aus dem Zusammenspiel der gestreckten Füllerkette und der immobilisierten Matrix ergibt sich ein verstärkungsaktives Volumen, welches dazu befähigt ist Kräfte weiterzuleiten und zu dem beobachteten Verstärkungseffekt führt.

Nach diesen Erkenntnissen ist also davon auszugehen, dass selbst Moleküle, die intrinsisch keine starre stäbchenförmige Struktur aufweisen im Laufe der Blendbildung durch selbstorganisierende Prozesse verstärkungsaktive stäbchenförmige Strukturen ausbilden können. Diesen Effekt zeigen vermutlich die in dieser Arbeit realisierten meta-verknüpften PMPSH-Füllerpolymere, die ursprünglich als „gebrochene Stäbchen“ die Abhängigkeit des Verstärkungseffekts von der Persistenzlänge aufzeigen sollten. Im Gegensatz zu den von Winter [54] mit seinem Blendsystem gemachten Beobachtungen, dass der Verstärkungseffekt direkt abhängig ist vom Flory-Parameter, also mit zunehmendem Knäuelcharakter (meta-Verknüpfung) auch der Verstärkungseffekt drastisch abnimmt, blieb bei den vollständig meta-verknüpften PMPSH-Füllerpolymeren stets ein deutlicher Verstärkungseffekt vorhanden. Die Möglichkeit der meta-verknüpften Füllerpolymere helikale Strukturen auszubilden, führen im Ionomerblend, gestützt durch die Gegenionenkondensation der Matrixmoleküle, die dadurch wie ein fixierender „Mantel“ für die helikale Struktur wirken, zu stäbchenförmigen Gebilden, die zur Kräfteweiterleitung befähigt sind und zu einem mechanischen Verstärkungseffekt führen.

Den Ergebnissen zur Folge, können alle beobachteten Verstärkungseffekte darauf zurückgeführt werden, dass Füllerpolymer mit der durch Gegenionenkondensation immobilisierten Matrix ein verstärkungsaktives Volumen bilden, welches die Fähigkeit besitzt mechanische Belastungen weiterzuleiten. Datko [36] untersuchte mit einem PPSH-Füllerpolymer den Zusammenhang zwischen Verstärkungseffekt und Füllergehalt, wobei der Füllergehalt direkt mit dem verstärkungsaktiven Volumen zusammenhängt. Dabei konnte beobachtet werden, dass der Verstärkungseffekt nicht von Beginn an linear mit dem Füllergehalt ansteigt, sondern erst ab einem Schwellenwert quasi sprunghaft auftritt und bei weiterer Erhöhung des Füllergehalts stark ansteigt. Dieses Verhalten ist typisch für ein Perkulationsphänomen. Dabei bildet das aus Füllerpolymer und immobilisierter Matrix bestehende verstärkungsaktive Volumen Cluster, die unterhalb der Perkulationsschwelle die auf die Probe wirkenden Kräfte

nicht durchgängig weiterleiten können und nur eine geringfügige Erhöhung des Young-Moduls beobachtet wird. Erst ab dem Erreichen der Perkolationsschwelle steht genügend verstärkungsaktives Volumen zur Verfügung, das zusammenhängend durch die Probe hindurchführt und einen messbaren Verstärkungseffekt hervorruft. Bei weiterer Erhöhung des Füllergehalts wächst die Stärke des probendurchquerenden Clusters aus verstärkungsaktivem Volumen an und die Kräfte können immer besser weitergeleitet werden, so dass der Verstärkungseffekt weiter ansteigt.

Dies konnte in dieser Arbeit mit Hilfe der Blendserie B-TBSH, B-TPBSH und B-TBPBSH bestehend aus den trifunktionellen Füllermolekülen unterschiedlicher räumlichen Ausdehnung und der P(EA-co-4VP) Matrix weiter untermauert werden, wobei nicht die Erhöhung der Zahlendichte der Füllermoleküle zur Zunahme des verstärkungsaktiven Volumens führte, sondern die Zunahme der räumlichen Ausdehnung der einzelnen Füllermoleküle bei konstanter Zahlendichte zur Vergrößerung des Umfangs des probenumspannenden Clusters führte.

Rückblickend auf die in dieser Arbeit gemachten Experimente und der gezogenen Vergleiche mit den bereits zuvor erzielten Ergebnissen aus den Arbeiten von Datko[36], Winter [37,54] und Bayer [7] haben sich drei Parameter herauskristallisiert, die den Verstärkungseffekt in Ionomerblendsystemen maßgeblich beeinflussen:

- Gestalt des Füllermoleküls:

Eine starre stäbchenförmige Struktur des Füllerpolymers mit möglichst großem Aspektverhältnis, trägt intrinsisch, wie auch bei der klassischen Faserverstärkung, zu einem hohen Verstärkungseffekt bei. Die Gestalt des Füllermoleküls kann auch andere nicht stäbchenförmige Geometrien aufweisen, um einen Verstärkungseffekt zu erzielen, solange sie starr und eine möglichst große räumliche Ausdehnung haben. Weniger steife und knäueiförmige bzw. von der idealen Stäbchenform abweichende Strukturen, lassen den Verstärkungseffekt absinken. Bei gleichbleibendem verstärkungsaktivem Volumen, d.h. bei gleichbleibendem Füllergehalt und konstanter Gegenionen Kondensation, ist bei stäbchenförmigen Füllern das Aspektverhältnis der verstärkungsaktiven Volumina entscheidend. Für nicht stäbchenförmige Strukturen, wie z.B. Stern- oder Plättchenformen

ist die räumliche Ausdehnung von entscheidender Bedeutung. Je weitreichender ein Füllermolekül eine „Überbrückung“ der nicht verstärkungsaktiven freien Matrix ermöglicht, desto niedriger ist die Perkolationsschwelle. Dadurch setzt der deutliche Anstieg des Young-Moduls bereits bei geringeren Füllergehalten ein. Die Clusterstärke des verstärkungsaktiven Volumens oberhalb der Perkolationsschwelle ist vom Aspektverhältnis bzw. von der räumlicher Ausdehnung des Füllers abhängig, so dass diese Parameter den Verstärkungseffekt ebenfalls beeinflussen. Flexible oder zu kleine Füllermoleküle, die intrinsisch keinen Verstärkungseffekt bewirken, können jedoch durch selbstorganisierende Prozesse, die größere raumübergreifende Gebilde hervorrufen im Zusammenspiel mit der Gegenionenkondensation der Matrix dennoch ein verstärkungsaktives Volumen bilden und einen Verstärkungseffekt generieren.

- Bildung des Ionomernetzwerks und verstärkungsaktiven Volumens durch Gegenionen-kondensation:

Zu dem bereits von den Füllermolekülen ausgefüllten verstärkungsaktiven Volumen, kommt die durch Gegenionen-kondensation immobilisierte Matrix hinzu. Je nachdem wie stark und wieviel Matrix immobilisiert wird, variiert das verstärkungsaktive Volumen. Die Ladungsdichte und die lokale Zugänglichkeit und Fixierung der Ladung auf dem Füllermolekül sind die Einflussgrößen, welche die Gegenionen-kondensation und damit die Immobilisierung der Matrix stark beeinflussen. Die Menge des daraus resultierenden verstärkungsaktiven Volumens ist für den Verstärkungseffekt von essentieller Bedeutung und beeinflusst direkt die Perkolationsschwelle, an dem der Verstärkungseffekt einsetzt.

- Perkolationsschwelle und Clusterstärke:

Da der Verstärkungseffekt, ein Perkolationsphänomen ist, wird erst bei einem Anteil an verstärkungsaktivem Volumen oberhalb der Perkolationsschwelle die Verstärkung deutlich bemerkbar. Dabei existiert ein zusammenhängender proben-umspannender Cluster, der die Kräfte von einem Probenende zum anderen Ende weiterleiten kann. Die Stärke des aus verstärkungsaktivem Volumen bestehenden Clusters wird zum einen vom Füllergehalt und dessen Aspektverhältnis bzw. räumlichen Ausdehnung bestimmt [67] und zum anderen auch von dem Grad der Gegenionen-kondensation. Oberhalb der Perkolationsschwelle hat die Stärke des Clusters direkten Einfluss auf den Young-Modul der

Ionomerblends. Je größer die Stärke des Clusters ist, desto größer ist auch der beobachtete Verstärkungseffekt.

Die drei aufgezählten Faktoren beeinflussen sich gegenseitig und ergeben im Zusammenspiel den absoluten Verstärkungseffekt. In Abbildung 7.35 ist schematisch ein Ausschnitt aus einem Ionomerblend dargestellt, an dem die einzelnen Einflussgrößen anschaulich zu verstehen sind.

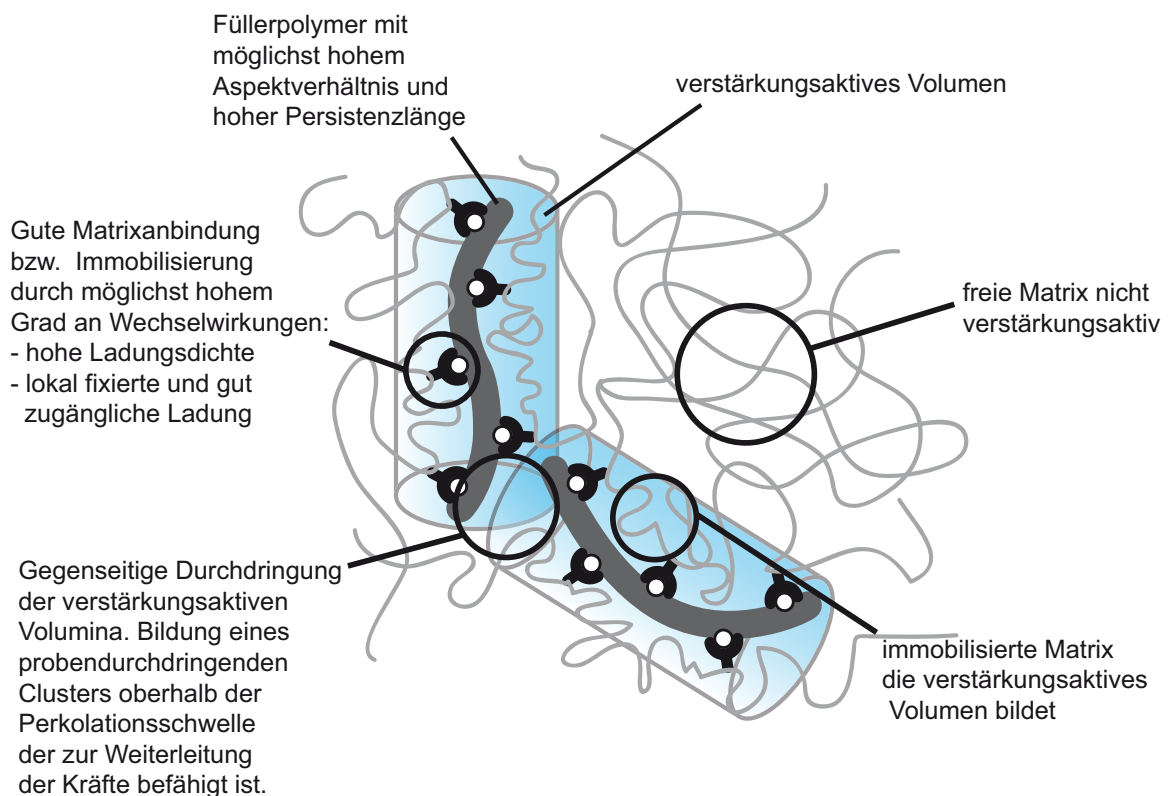


Abbildung 7.35 Schematische Darstellung eines Ionomerblends aus einem starren Füllerpolymer und einer knäufelförmigen Matrix, sowie die Einflussfaktoren für den Verstärkungseffekt.

8 Experimenteller Teil

8.1 Reagenzien und Lösungsmittel

Acetanhydrid

Technisches Acetanhydrid wird unter Normaldruck destilliert

Amberlyst-15

Der Ionentauscher Amberlyst-15 von Fluka wird mit Hilfe einer Soxhletapparatur mit heißem Ethanol für 3 Stunden extrahiert.

Borsäuretrimethylester

Borsäuretrimethylester p.a. (Fluka) wird über Molsieb 4Å getrocknet.

Dichlormethan

Technisches Dichlormethan wird über CaH_2 getrocknet und destilliert.

Diethylether

Technischer Diethylether wird über Natrium getrocknet und destilliert.

Dimethylsulfoxid (DMSO)

DMSO wird über Molsieb 4Å getrocknet und im Vakuum destilliert.

Dimethylformamid (DMF)

Dimethylformamid von Fluka über Molsieb 4Å getrocknet

Ethanol

Technisches Ethanol (abs.) wird über Magnesium getrocknet und destilliert.

n-Hexan

Hexan wird über Natrium getrocknet und destilliert.

Hydrazinhydrat

Technisches Hydrazinhydrat wird unter Argon destilliert.

Methanol

Technisches Methanol wird destilliert.

Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran wird über Natrium getrocknet und destilliert.

4-Vinylpyridin

4-Vinylpyridin wird über basischem Alox filtriert und im Vakuum destilliert.

Wasser (für Polymersynthese)

Reinstwasser (18,2 ΩM)

Weitere Chemikalien ohne weitere Reinigung

4-Acetylbiphenyl

Benzol

1,3-Benzoldinatriumsulfonat

Brom (99%)

n-Butanol (99%)

Butyllithium (1,6 M in Hexan, Aldrich)

Calciumhydrid

Chloroform (p.a.)

Chlorsulfonsäure (99%)

4-Chlortoluol

1,3-Dibrombenzol

2,5-Dibromtoluol

Dodecylbromid

Iod

Isonicotinoylchlorid (Aldrich)

Isopropanol (technisch)

p-Kresol

4-Methoxyphenol

Magnesium (Späne)

Magnesiumsulfat

Natrium

Natriumsulfat

Natriumhydroxid (technisch)

Ni(dppp)Cl₂ (p.a., Aldrich)

Palladium(II)chlorid

Petrolether (tiefsiedend, technisch)

Phenol

Tetranatrium-1,3,6,8-pyrentetrasulfonat (Fluka)

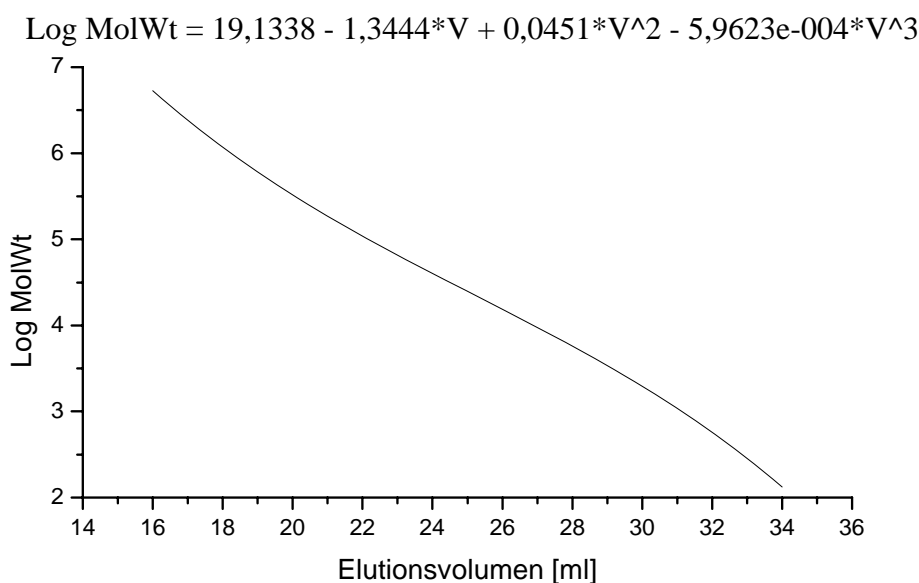
Tetraphenylmethan (ABCR)
 Thionylchlorid (Aldrich)
 Toluol
 Tritolylphosphin (99%, Aldrich)
 Triphenylbenzol
 Salzsäure (37%, technisch)

8.2 Methoden und Geräte

8.2.1 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Untersuchungen erfolgten mit einem Viscotek System mit VE 1122 Pumpe und einem TDA 302 (Triple Detector Array) Detektor. Als Säulenmaterial kam vernetztes Polystyrol (SDV 5µm) zum Einsatz in jeweils drei hintereinander geschalteten Säulen mit Porengrößen 1000 Å, 10⁵ Å und 10⁶ Å. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran (Flussrate 1 ml/min) bei 30°C. Zur Vorbehandlung der Proben wurde durch PTFE-Filter (Porendurchmesser 450 µm) filtriert. Die Eichung erfolgte mit Polystyrolstandards, als interner Standard wurde Hexylbenzol verwendet.

Kalibrierkurve der konventionellen PS-Kalibrierung:



PS-Standards [g/mol]: 4.850.000; 2.180.000; 1.000.000; 295.000; 128.000; 67.500; 32.500; 18.100; 5.440; 3.470; 1.620; 265

Kalibrierfaktoren (Triple-Detection) für:

Brechungsindexdetektor: 2,1743e+006

Lichtstredetektor (rechter Winkel): 4,2259e-008

Lichtstredetektor (7° Winkel): 7,9141e-008

Viskositätsdetektor: 1,0486

8.2.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 250 (250 MHz) Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu TMS (Tetramethylsilan) als interner Standard angegeben. Das verwendete deuterierte Lösungsmittel (Chloroform-d, Methanol-d₄, THF-d₈, DMSO-d₆) ist bei den einzelnen Ergebnissen aufgeführt. Für die Signalaufspaltungen wurden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplet (t), Quintett (qn), Multiplett (m), für mehrfach koppelnde Kerne entsprechend beispielsweise Dublett vom Triplet (dt); breites, unspezifisches Signal (b).

8.2.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem FTIR-Gerät der Firma Bruker (IFS 66/S) erstellt. Dazu wurden schmelzgepresste Filme der Polymere und Blends mittels abgeschwächter Totalreflexion an einer Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit („Golden Gate“) mit einem Transmissionsbereich von 5200-650 cm⁻¹ verwendet.

8.2.4 DSC-Untersuchungen

DSC-Messungen erfolgten mit einem differentiellen Wärmeflusskalorimeter Perkin Elmer Pyris 1 mit Tieftemperatureinheit. Kontaktgas war Stickstoff, die Probeneinwaage in Aluminiumpfännchen betrug ca. 5 mg. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium, Zinn und Wasser. Die Heiz-/Kühlrate betrug 20°C/min.

8.2.5 Spannungs-/Dehnungsmessungen

Zug-Dehnungs-Kurven wurden erstellt mit einer computergesteuerten (Software Bluehill2 Version 2.13) Instron 5565 Apparatur, bei 20°C (für Blends mit Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrixpolymer) und mit einer Klimakammer bei 150°C (für Blends mit Po-

ly(styrol-co-styrolsulfonsäure) als Matrixpolymer) aufgenommen. Dazu wurden Proben mit ca. 30 mm x 3 mm x 0,7 mm Abmessungen verwendet. Der aktive Abstand zwischen den Klemmbacken betrug 5 mm. Zur Auswertung wurde die Tangente am Beginn der Messung zur Young-Modul-Bildung verwendet.

8.2.6 Schmelzpressen

Um schmelzgepresste Filme herzustellen, stand eine hydraulische Weber-Handpresse PW20H mit zwei wassergekühlten Heizplatten zur Verfügung. Zur Filmpreparation wurden die Blends als „Sandwich“ mit 0,6 mm dicker Metallschablone und zwischen zwei Teflonfolien bei 170°C und 20 kN für 3 min gepresst und anschließend innerhalb von 5 Minuten auf 25°C abgekühlt.

2,28	(m, H ⁷)
1,63	(m, H ⁸)
1,43	(m, H ⁹)
1,24	(m, H ¹⁰)

8.3.2 Synthese des Matrixpolymers Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure)

Kommerziell erhältliches Polystyrol wird vor der Verwendung zweimal aus Tetrahydrofuran in Methanol umgefällt: 60 g Polystyrol in 1 l Tetrahydrofuran gelöst in 9 l Methanol gefällt.

Ansatz:

Sulfonierungsreagenz:

Dichlorethan

29,8 ml

Acetanhydrid

5,7 ml

Schwefelsäure (96%ig)

2,03 ml

Durchführung:

Zu Dichlorethan wird Acetanhydrid gegeben. Nach dem Abkühlen der Mischung auf 10°C wird Schwefelsäure zugegeben

Sulfonierung:

Polystyrol

39 g

Dichlorethan

202,5 ml

Sulfonierungsreagenz (s.o.)

37,5 ml

Apparatur:

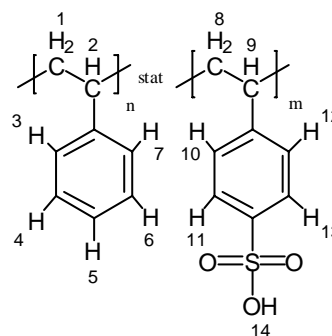
500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler

Durchführung:

Polystyrol wird bei 50°C in Dichlorethan gelöst, das Sulfonierungsreagenz unter Rühren zugegeben und 1 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in 2,2 l Isopropanol bei -30°C gefällt. Zur Reinigung wird zweimal aus Chloroform in Isopropanol umgefällt.

¹H-NMR (CDCl₃)

7,6	(b, H ^{11,13})
7,0	(b, H ^{4,5,6,10,12})
6,6	(b, H ^{3,7})
1,8	(b, H ^{2,9})
1,3	(b, H ^{1,8})



8.3.3 Synthese von Tris-(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) (kat1)

Ansatz:

Palladium(II)chlorid

(M = 177,32 g/mol) 0,117 g (0,66 mmol)

Tri-p-tolylphosphin

(M = 304,37 g/mol) 1,00 g (3,28 mmol)

Hydrazinhydrat

(M = 50,06 g/mol, ρ = 1,03 g/cm³) 1,4 ml = 1,44 g (27,9 mmol)

DMSO

11 ml

Ethanol

8 ml

Methanol

30 ml

Apparatur:

50 ml Schlenkkolben mit Septum und Vakuum- bzw. Argonanschluss.

Durchführung:

In die dreimal am Vakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Apparatur werden Palladium(II)chlorid, Tri-p-tolylphosphin und DMSO vorgelegt und unter Rühren auf 150°C erhitzt. Sobald eine rote Lösung entsteht wird das Hydrazinhydrat über das Septum mit Hilfe einer Spritze langsam hinzuge tropft. Dabei färbt sich die Lösung weinrot. Nach dem Abkühlen auf RT wird Ethanol hinzugegeben und der entstandene gelbe Niederschlag unter Argon abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit Methanol gewaschen und für 2 h am Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

0,60 g (0,6 mmol, 90% bezogen auf PdCl₂)

Tris-(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) (**kat1**) (M = 1019,52 g/mol)

8.3.4 Synthese von TiCl₃(SO₃CF₃)

Ansatz:

Trifluoromethansulfonsäure

(M = 150,07 g/mol, ρ = 1,696 g/cm³) 4 ml = 6,84 g (45,6 mmol)

Titan(IV)chlorid

(M = 189,69 g/mol, ρ = 1,73 g/cm³) 10 ml = 17,30 g (91,2 mmol)

Apparatur:

250 ml Schlenkrohr mit Vakuum- bzw. Argonanschluss und Magnetührer

Durchführung:

In die dreimal am Vakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Apparatur wird Trifluoromethansulfonsäure langsam auf das bei -160°C vorgelegte Titantetrachlorid getropft. Anschließend wird die Mischung 2 h bei RT gerührt. Das entstehende Chlorwasserstoffgas und überschüssiges Titantetrachlorid werden abgezogen. Nach der Reaktion resultiert ein gelber Feststoff.

Ausbeute:

6,62 g (21,8 mmol, 48% bezogen auf Titantetrachlorid)

TiCl₃(SO₃CF₃) (**kat2**) (M = 287,30 g/mol)

8.3.5 Synthese von 4-Dodecyltoluol (a3)

Ansatz:

I) Grignardierung:

Dodecylbromid (**a1**)

(M = 249,24 g/mol)	251,00 g	(1,01 mol)
--------------------	----------	------------

Magnesium (Späne)

(M = 24,31 g/mol)	25,00 g	(1,03 mol)
-------------------	---------	------------

Ether (abs.)

420 ml

II) Kumada-Kupplung:

4-Chlortoluol (**a2**)

(M = 126,59 g/mol)	101,70 g	(0,8 mol)
--------------------	----------	-----------

Ni(dppp)Cl₂ (Nickel(II)-[1,3-bis-(diphenylphosphino)-propan]-chlorid)

(542,07 g/mol)	3,25 g	(6 mmol)
----------------	--------	----------

Ether (abs.)

300 ml

Apparaturen:

I) 2l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Innenthermometer, 500 ml-Tropftrichter und Rückflusskühler mit Vakuum- bzw. Argonanschluss.

II) 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 500 ml-Tropftrichter und Rückflusskühler mit Vakuum bzw. Argonanschluss.

Durchführung:

I) Die zuvor mit 0,2 g Iod bei 40°C über 12 h aktivierten Magnesiumspäne werden in die dreimal am Hochvakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Apparatur vorgelegt. Im Argon-Gegenstrom werden nun 300 ml Ether zugegeben. Von einer Mischung aus Dodecylbromid (**a1**) und 120 ml Ether werden ca. 10 ml unter Rühren dazugegeben bis die Reaktion anspringt was an der Trübung und Erwärmung der Lösung erkennbar ist. Das Zutropfen der restlichen Halogenid-Lösung erfolgt über 2 h unter Kühlung mit einem Eisbad, so dass die Reaktionslösung die Temperatur von 35°C nicht übersteigt. Nach erfolgter Zugabe wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, so dass das meiste Magnesium abreagieren kann. Anschließend wird

das handwarme Grignardreagenz unter Argonatmosphäre filtriert, um Magnesiumreste zu entfernen, die den Nickelkatalysator zerstören würden. Das filtrierte Grignardreagenz wird nun in den Tropftrichter überführt.

II) Zu einer Suspension aus Ni(dppp)Cl₂, 4-Chlortoluol (**a2**) und 300 ml Ether wird nun unter Eiskühlung das Grignardreagenz langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung von rot nach schwarz verfärbt. Nach erfolgter Zugabe wird bei RT 2 h gerührt und anschließend noch mal für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird nun die Reaktionsmischung mit einem Eisbad gekühlt und 500 ml 2N Salzsäure über 3 h zugetropft. Anschließend wird die dunkle organische Phase abgetrennt und die fast farblose wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit je 150 ml Wasser und anschließend mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum eine klare Flüssigkeit (**a3**) abdestilliert (Sdp. ca. 150°C bei 2,7.10.2 mbar).

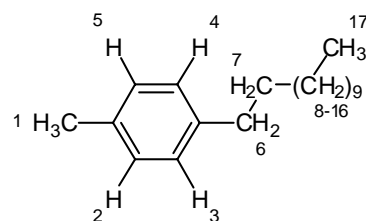
Ausbeute:

136,6 g, (0,52 mol, 65% bezogen auf **a2**)

4-Dodecyltoluol (**a3**) (M = 260,46 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃):

7,07	(s, 4H, H ²⁻⁵)
2,55	(t, 2H, H ⁶ , ³ J = 7,7 Hz)
2,31	(s, 3H, H ¹)
1,58	(m, 2H, H ⁷)
1,2-1,4	(m, 18H, H ⁸⁻¹⁶)
0,88	(t, 3H, H ¹⁷ , ³ J = 6,4 Hz)



8.3.6 Synthese von 2,5-Dibrom-4-dodecyltoluol (**a4**)

Ansatz:

4-Dodecyltoluol (**a3**)

(M = 260,46 g/mol) 173,96 g (0,67 mol)

Brom

(M = 249,24 g/mol, $\rho = 3,12 \text{ g/cm}^3$) 75,26 ml = 234,82 g (1,47 mol)

Iod

(M = 253,81 g/mol) 1,30 g (5,12 mmol)

Dichlormethan

580 ml

Apparatur:

1l Zweihalskolben mit Magnetrührer, 100 ml Tropftrichter und Rückflusskühler mit Blubberrohr. Um eine Bromierung an den Alkylsubstituenten zu unterdrücken wurde die Apparatur abgedunkelt.

Durchführung:

4-Dodecyltoluol (**a3**) wird in 400 ml Dichlormethan vorgelegt und Iod zugegeben. Unter Eiskühlung und Rühren wird nun langsam Brom hinzugegropft. Nach erfolgter Zugabe wird 30 min weiter unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wird auf RT erwärmt und weitere 16h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit ist keine Bromwasserstoffentwicklung mehr zu beobachten. Um überschüssiges Brom zu vernichten werden zur Aufarbeitung 250 ml 20%-ige Kalilauge unter Eiskühlung und Rühren dazugegeben. Nach Trennung der Phasen wird die braune wässrige Phase zweimal mit jeweils 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 200 ml Wasser gewaschen. Die nun fast farblose Emulsion wird mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das resultierende Rohprodukt (**a4**) wird zweimal aus einem Ethanol/Aceton Gemisch (10:1) umkristallisiert und im Hochvakuum 4 Tage getrocknet. Es resultiert ein weiser kristalliner Feststoff.

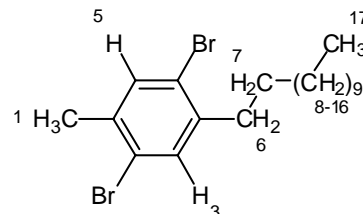
Ausbeute:

124,23 g (0,30 mol, 45% bezogen auf (**a3**))

2,5-Dibrom-4-dodecyltoluol (**a4**) (M = 418,25 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

7,38	(s, 1H, $\text{H}^{3/5}$)
7,36	(s, 1H, $\text{H}^{5/3}$)
2,63	(t, 2H, H^6 , $^3\text{J} = 7,7\text{Hz}$)
2,33	(s, 3H, H^1)
1,56	(m, 2H, H^7)
1,15-1,45	(m, 18H, H^{8-16})
0,88	(t, 3H, H^{17} , $^3\text{J} = 6,4\text{ Hz}$)



8.3.7 Synthese von 2,5-Diboronsäure-4-dodecyltoluol (a5)

Ansatz:

 2,5-Dibrom-4-dodecyltoluol (**a4**)

(M = 406,24 g/mol)	50 g	(0,114 mol)
--------------------	------	-------------

Butyllithium (Lösung in Hexan 1,6 M)

(M = 64,09 g/mol) 195 ml		(0,312 mol)
--------------------------	--	-------------

Borsäuretrimethylester

(M = 103,92 g/mol)	110,0 g	(1,06 mol)
--------------------	---------	------------

n-Hexan (abs.)

800 ml

Apparatur:

2l-Dreihalskolben mit Septum, KPG-Rührer, 500 ml-Tropftrichter, Rückflusskühler mit Vakuum- bzw. Argonanschluss.

Durchführung:

In die dreimal am Vakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Apparatur wird 2,5-Dibrom-4-dodecyltoluol (**a4**) in n-Hexan vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Nun wird die Butyllithiumlösung mit Hilfe einer Spritze unter Rühren zugetropft. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Es wird für weitere 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit einer Isopropanol/Trockeneismischung auf -75°C abgekühlt und der Borsäuretrimethylester über den Tropftrichter hinzugegeben. Nun wird für weitere 16 h gerührt, wobei der Ansatz auf RT erwärmt wird. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit einem Eisbad abgekühlt und 500 ml 2N Salzsäure über einen Zeitraum von 5 h hinzuge-

tropft. Dabei fällt das gelbliche Rohprodukt (**a5**) aus, das abfiltriert und dreimal mit 750 ml siedendem Wasser gewaschen wird. Die weitere Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus einer Aceton/2N Salzsäure- Mischung. Anschließend wird das feinkörnige Produkt im Hochvakuum für 2 Tage getrocknet.

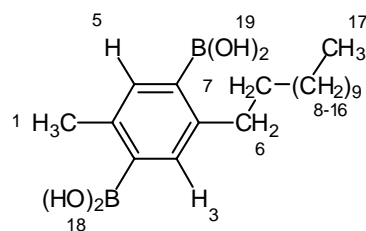
Ausbeute:

12,67 g (0,036 mol, 31% bezogen auf (**a4**))

2,5-Diboronsäure-4-dodecyltoluol (**a5**) (M = 348,09 g/mol)

¹H-NMR (CD₃OD):

7,23	(d, H ^{18/19})
7,18	(d, H ^{18/19})
7,07	(s, 1H, H ^{5/3})
7,01	(s, 1H, H ^{3/5})
2,47-2,75	(m, 2H, H ⁶)
2,2-2,4	(m, 3H, H ¹)
1,43-1,65	(m, 2H, H ⁷)
1,10-1,43	(m, 18H, H ⁸⁻¹⁶)
0,90	(t, 3H, H ¹⁷ , ³ J = 6,4Hz)



8.3.8 Synthese von 2,5-Bis(boronsäure-1,3-propandiylester)-4-dodecyltoluol (A)

Ansatz:

2,5-Diboronsäure-4-dodecyltoluol (**a5**)

(M = 348,10 g/mol) 12,67 g (36,4 mmol)

1,3-Propandiol

(M = 76,09 g/mol) 5,54 g (72,8 mmol)

Dichlormethan (abs.)

300 ml

Apparatur:

500 ml Kolben mit Wasserabscheider.

Durchführung:

2,5-Diboronsäure-4-dodecyltoluol (**a5**) und 1,3-Propanediol werden in Dichlormethan vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. Nach 2 Tagen ist keine Wasserabscheidung mehr zu beobachten und eine mit Magnesiumperchlorat gefüllte Extraktionshülse wird in den Rücklauf des Lösungsmittels eingebaut und weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nun wird das Lösungsmittel entfernt. Es resultiert ein rotbraunes zähflüssiges Öl, das nun mit ca. 100 ml Acetylacetat versetzt auf -18°C abgekühlt wird. Nach 12 h bilden sich weiße Kristalle, die abfiltriert werden und mit 50 ml kaltem Acetylacetat gewaschen werden. Die so erhaltenen Kristalle werden 2 Tage am Hochvakuum getrocknet.

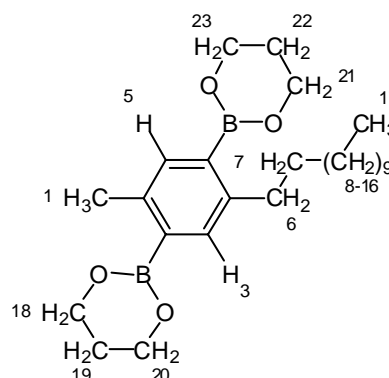
Ausbeute:

7,20 g (16,8 mmol, 46% bezogen auf **a5**)

2,5-Bis(boronsäure-1,3-propandiylester)-4-dodecyltoluol (**A**) ($M = 428,22 \text{ g/mol}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

7,46	(s, $1\text{H}^{3/5}$)
7,43	(s, $1\text{H}^{5/3}$)
4,16	(t, 8H, $\text{H}^{18,20,21,23}$)
2,77	(t, 2H, H^6 , $^3J = 7,8 \text{ Hz}$)
2,44	(m, 3H, H^1)
2,05	(qn, 4H, $\text{H}^{19,22}$, $^3J = 5,5 \text{ Hz}$)
1,4-1,6	(m, 2H, H^7)
1,1-1,4	(m, 18H, H^{8-16})
0,88	(t, 3H, H^{17} , $^3J = 6,6 \text{ Hz}$)



8.3.9 Synthese von 2,5-Dibrom-4-nitrotoluol (**b2**)

Ansatz:

2,5-Dibromtoluol (**b1**)

($M = 249,93 \text{ g/mol}$) 25 g (100,03 mmol)

Schwefelsäure

($M = 98,08 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$) 14 ml = 25,62 g (261,22 mmol)

Salpetersäure

($M = 63,01 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,52 \text{ g/cm}^3$) 10 ml = 15,2 g (241,23 mmol)

Durchführung:

2,5-Dibrom-4-nitrotoluol (**b2**) und Eisessig werden vorgelegt und das Eisenpulver vorsichtig unter Rühren zugegeben (exotherm). Nach erfolgter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 45 min auf 140°C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das ausgefallene Eisenoxid abfiltriert und das Filtrat vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Das Gemisch wird mit KOH auf einen pH von 10 eingestellt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultiert das Rohprodukt, das chromatographisch (Eluent: Petrolether/Dichlormethan 10:1, Gradient bis Dichlormethan) aufgearbeitet wird. Es resultiert ein gelber Feststoff.

Ausbeute:

10,18 g (38,42 mmol, 39% bezogen auf (**b2**))

2,5-Dibrom-4-aminotoluol (**b3**) (M = 264,95 g/mol)

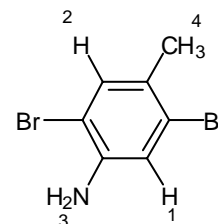
¹H-NMR (CDCl₃)

7,3 (s, 1H, H¹)

7,0 (s, 1H, H²)

5,4 (s, 2H, H³)

2,2 (s, 3H, H⁴)



8.3.11 Synthese von 2,5-Dibrom-4-phenyltoluol (**b5**)

Ansatz:

2,5-Dibrom-4-aminotoluol (**b3**)

(M = 264,95 g/mol) 16,72 g (67,68 mmol)

konz. Salzsäure

(M = 36,46 g/mol) 12,34 g (338,45 mmol)

Natriumnitrit

(M = 68,99 g/mol) 7,00 g (101,54 mmol)

Benzol (**b4**)

(M = 78,11 g/mol) 15,86 g (203,07 mmol)

Kaliumacetat

(M = 98,14 g/mol) 33,23 g (338,59 mmol)

Apparatur:

250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer, Eisbad und Magnetrührer

Durchführung:

2,5-Dibrom-4-aminotoluol (**b3**) wird in 210 ml verdünnter Salzsäure vorgelegt (27 ml konz. Salzsäure (37%) auf 180 ml demin. Wasser) und auf 0°C abgekühlt und eine Natriumnitrit-Lösung (7 g Natriumnitrit in 50 ml demin. Wasser) zugegeben. Nach 20 min Rühren wird tropfenweise Benzol (**b4**) hinzugegeben, wobei die Reaktion dabei auf 10 °C erwärmt wird. Nach weiteren 20 min Rühren wird mit konz. Kaliumacetat-Lösung das Reaktionsgemisch bei 10°C neutralisiert. Nach 12 h Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und abgezogen. Das erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch (Eluent: Petrolether/Dichlormethan 7:1) aufgereinigt. Es resultiert ein hellgelber Feststoff.

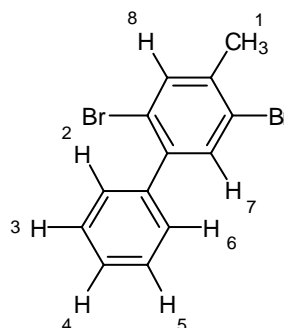
Ausbeute:

7 g (21,47 mmol, 32% Ausbeute bezogen auf (**b3**))

2,5-Dibrom-4-phenyltoluol (**b5**) (M = 326,03 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃)

7,54	(s, 1H, H ⁷)
7,50	(s, 1H, H ⁸)
7,44-7,26	(m, 5H, H ²⁻⁶)
2,2	(s, 3H, H ¹)



8.3.12 Synthese von 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresylester (**B**)

Ansatz:

2,5-Dibrom-4-phenyltoluol (**b5**)

(M = 496,21 g/mol) 7,00 g (21,47 mmol)

Chlorsulfonsäure

(M = 116,52 g/mol) 8,26 g (70,85 mmol)

p-Kresol (**b7**)

(M = 108,14 g/mol) 2,78 g (24,76 mmol)

Pyridin

(M = 79,10 g/mol, $\rho = 0,978 \text{ g/cm}^3$) 1,56 ml = 1,53 g (19,32 mmol)

Apparatur:

250 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler, Ölbad und Magnetrührer

Durchführung:

2,5-Dibrom-4-phenyltoluol (**b5**) wird in 100 ml Dichlormethan vorgelegt und auf -10°C abgekühlt. Unter Rühren wird die Chlorsulfonsäure zugetropft (Braunfärbung der Lösung). Anschließend wird die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluss und weitere 8 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels resultiert das Rohprodukt (**b6**), welches zusammen mit Dichlormethan und p-Kresol (**b7**) vorgelegt wird. Unter Eiskühlung wird Pyridin zugetropft und 12 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis/konz. Salzsäure (100 g Eis, 40 ml konz. HCl) gegossen und auf RT erwärmt. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es resultiert das Rohprodukt (**B**) chromatographisch (Eluent: Petrolether/Dichlormethan 3:1) aufgereinigt und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert wird. Es resultiert ein weißer Feststoff.

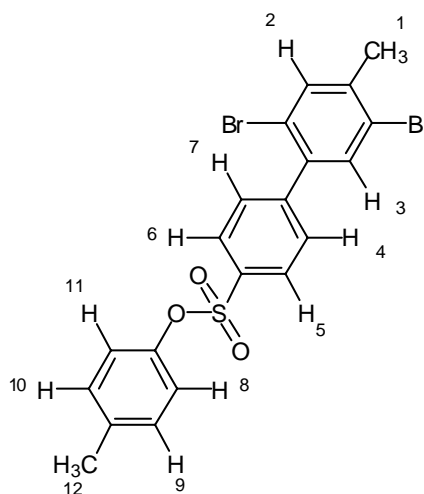
Ausbeute:

7,2 g (14,11 mmol, 68% bezogen auf (**b5**))

2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresyleste (**B**) (M = 496,21 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

7,89	(d, 2H, $\text{H}^{5,6}$, $^3\text{J} = 8,16 \text{ Hz}$)
7,57	(s, 1H, H^3)
7,52	(d, 2H, $\text{H}^{4,7}$, $^3\text{J} = 8,16 \text{ Hz}$)
7,49	(s, 1H, H^2)
7,09	(d, 2H, $\text{H}^{8,11}$, $^3\text{J} = 8,79 \text{ Hz}$)
6,90	(d, 2H, $\text{H}^{9,10}$, $^3\text{J} = 8,79 \text{ Hz}$)
2,43	(s, 3H, H^1)
2,32	(s, 3H, H^{12})



8.3.13 Synthese von 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (C)

Ansatz:

 1,3-Dibrombenzol (**c1**)

(M = 235,92 g/mol)	20,00 g	(84,8 mmol)
--------------------	---------	-------------

Chlorsulfonsäure

(M = 116,52 g/mol, $\rho = 1,753 \text{ g/cm}^3$) 19 ml = 33,30 g	(285 mmol)
--	------------

 p-Methoxyphenol (**c3**)

(M = 124,14 g/mol)	9,90 g	(79,7 mmol)
--------------------	--------	-------------

Pyridin

(M = 79,10 g/mol)	5,50 g	(69,7 mmol)
-------------------	--------	-------------

Dichlormethan

300 ml

Apparatur:

250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler mit Trockenrohr.

Durchführung:

1,3-Dibrombenzol (**c1**) wird in 100 ml Dichlormethan vorgelegt und auf -10°C gekühlt. Unter Rühren wird Chlorsulfonsäure langsam zutropft (dunkelbraune Färbung). Anschließend wird die Mischung 8 h unter Rückfluss und weitere 12 h bei RT geführt. Zur

Aufarbeitung wird die Lösung auf gestoßenes Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultiert das Rohprodukt 2,4-Dibromsulfonsäurechlorid (**c2**) das nicht weiter aufgearbeitet wird. Zusammen mit p-Methoxyphenol (**c3**) wird es erneut in ca. 100 ml Dichlormethan gelöst, mit Eis gekühlt und langsam Pyridin zugetropft. Dann wird 12 h gerührt, dabei wird langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wird langsam auf Eis/konz. Salzsäure (100 g Eis, 40 ml konz. HCl) gegossen, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt (**C**) wird chromatographisch mit einer Mischung aus Dichlormethan/Cyclohexan (1:1) als Eluent aufgereinigt. Es resultiert ein weißer Feststoff.

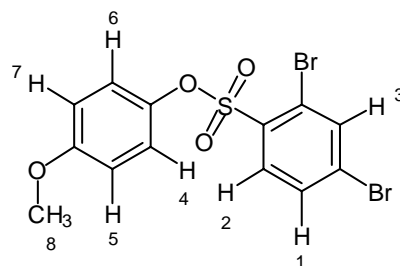
Ausbeute:

20,3 g, (48 mmol, 96% bezogen auf (**c1**))

2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (**C**) (M = 422,09 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃)

8,0	(d, 1H, H ³ , ⁴ J = 1,9 Hz)
7,7	(d, 1H, H ² , ³ J = 8,5 Hz)
7,5	(dd, 1H, H ¹ , ³ J = 8,5 Hz, ⁴ J = 1,9 Hz)
7,0	(d, 2H, H ^{4,6} , ³ J = 9,1 Hz)
6,8	(d, 2H, H ^{5,7} , ³ J = 9,1 Hz)
3,7	(s, 3H, H ⁸)



8.3.14 Synthese von N-(2,5-dibrombenzol)isonicotinamid (D)

Ansatz:

2,5-Dibromanilin (**d1**)

(M = 250,92 g/mol) 1,02 g (3,95 mmol)

Isonicotinoylchlorid (**d2**)

(M = 178,02 g/mol) 0,74 g (0,74 mmol)

Pyridin

(M = 79,10 g/mol, $\rho = 0,978 \text{ g/cm}^3$) 2 ml = 1,96 g (24,78 mmol)

Dichlormethan

50 ml

Apparatur:

250 ml Schlenkkolben mit Magnetührer, Rückflusskühler und Vakuum- bzw. Argonanschluss.

Durchführung:

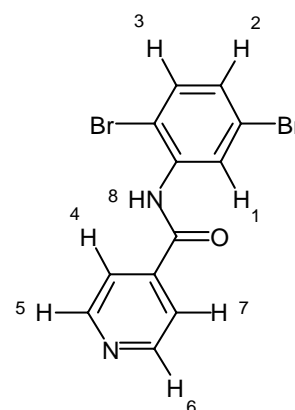
In die dreimal am Vakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Apparatur wird unter Eiskühlung und im Argon-Gegenstrom 2,5-Dibromanilin (**d1**) und Isonicotinoylchlorid (**d2**) in Dichlormethan vorgelegt. Nach anschließender Zugabe von Pyridin gehen die Edukte vollständig in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 72 h gerührt. Mittels DC wird die vollständige Umsetzung der Edukte überprüft (Eluent: Essigester/Cyclohexan 1:1). Zur Aufarbeitung wird die Lösung dreimal mit wässriger NaOH-Lösung gewaschen (je 60 ml) und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultiert das schwach gelbe Rohprodukt (**D**), das aus Cyclohexan/Dichlormethan (85:15) umkristallisiert wird. Nach Trocknung am Hochvakuum wird ein weißer kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute:

1,16 g (3,24 mmol, 82 % bezogen auf **d1**)N-(2,5-dibrombenzol)isonicotinamid (**D**) (M = 356,01 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

8,9	(dd, 2H, $\text{H}^{5,6}$, $^3\text{J} = 4,39 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,57 \text{ Hz}$)
8,8	(d, 1H, H^1 , $^3\text{J} = 2,19 \text{ Hz}$)
8,5	(s, 1H, H^8)
7,6	(dd, 2H, $\text{H}^{4,7}$, $^3\text{J} = 4,39 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,57 \text{ Hz}$)
7,5	(d, 1H, H^3 , $^3\text{J} = 8,47 \text{ Hz}$)
7,2	(dd, 1H, H^2 , $^3\text{J} = 8,47 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 2,19 \text{ Hz}$)



8.3.15 Synthese der Polyphenylene (PPBPSE (e1), PMPSE (f1) und PPPAPy (g))

Allgemeine Vorgehensweise:

Ansatz:

 Na_2CO_3

($M = 105,99 \text{ g/mol}$)	1 g	(9,43 mmol)
--------------------------------	-----	-------------

Tris-(triphenylphosphin)-palladium(0)

($M = 1019,52 \text{ g/mol}$)	0,01 g	(0,010 mmol)
---------------------------------	--------	--------------

Tetrahydrofuran

25 ml

Wasser

10 ml

Benzol

25 ml

 2,5-Bis(boronsäure-1,3-propandiylester)-4-dodecyltoluol (A)

($M = 428,23 \text{ g/mol}$)	2 g	(4,67 mmol)
--------------------------------	-----	-------------

 Co-Monomer (B bzw. C bzw. D)

 2,5-Dibromtoluol-4-phenylsulfonsäure-p-kresyleste (B)

($M = 496,21 \text{ g/mol}$)	2,32 g	(4,67 mmol)
--------------------------------	--------	-------------

oder

 2,4-Dibrombenzolsulfonsäure-p-methoxyphenylester (C)

($M = 422,09 \text{ g/mol}$)	1,97 g	(4,67 mmol)
--------------------------------	--------	-------------

oder

N-(2,5-dibrombenzol)isonicotinamid (**D**)

(M = 356,01 g/mol)

1,66 g

(4,67 mmol)

Apparatur:

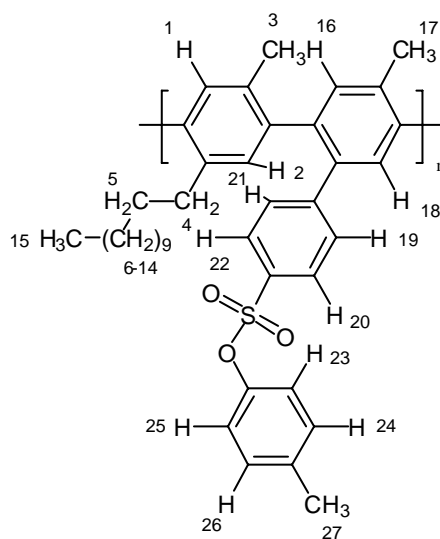
250 ml Schlenkrohr mit Schraubverschluß und Magnetrührer

Durchführung:

In das dreimal am Vakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Schlenkrohr wird im Argongegenstrom Na_2CO_3 , (**A**) und (**B** für PPBPSE als Produkt) oder (**C** für PMPSE als Produkt) oder (**D** für PPPAPy als Produkt) vorgelegt und dreimal evakuiert und mit Argon begast. Unter Argongegenstrom wird THF und Wasser hinzugegeben und das Gemisch entgast und unter Argongegenstrom Tris-(tri-p-tolylphosphin)-palladium(0) (**kat1**) hinzugegeben. Nach nochmaligem Entgasen wird das Reaktionsgemisch unter Rühren 5 - 14 Tage auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und anschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Benzol versetzt und gefriergetrocknet. Es resultiert ein weißer poröser Feststoff für PPBPSE (**e1**) (ca. 2,7 g, ca. 90-100% bezogen auf **A**) und PPPAPy (**g**) (ca. 2,1 g, ca. 90-100% bezogen auf **A**) bzw. ein gelber Feststoff für PMPSE (**f1**) (ca. 2,4 g, ca. 90-100% bezogen auf **A**).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (PPBPSE) (**e1**)

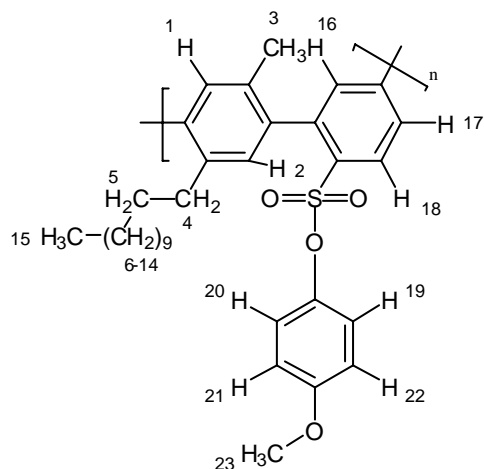
7,63	(b, 2H, $\text{H}^{22,23}$)
7,32	(b, 6H, $\text{H}^{1,2,16,18,19,21}$)
7,03	(b, 2H, $\text{H}^{23,25}$)
6,80	(b, 2H, $\text{H}^{24,26}$)
2,50	(b, 2H, H^4)
2,27	(b, 9H, $\text{H}^{3,17,27}$)
1,62	(b, 2H, H^5)
1,24	(b, 18H, H^{6-14})
0,86	(b, 3H, H^{15})



Elementaranalyse: C: 78,04% (78,75%) H: 7,74% (7,79%) S: 5,21% (5,39%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (PMPSE) (**f1**)

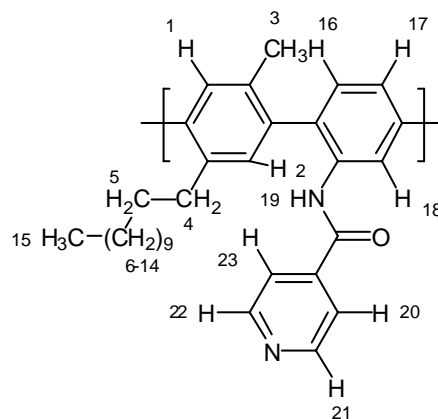
8,19	(b, 1H, H ¹⁶)
7,55	(b, 1H, H ¹⁸)
7,43	(b, 1H, H ¹⁷)
7,22	(b, 2H, H ^{1,2})
6,78	(b, 4H, H ^{19,20,21,22})
3,77	(b, 3H, H ²³)
2,59	(b, 2H, H ⁴)
2,20	(b, 3H, H ³)
1,48	(b, 2H, H ⁵)
1,21	(b, 18H, H ⁶⁻¹⁴)
0,85	(b, 3H, H ¹⁵)



Elementaranalyse: C: 71,88% (73,81%) H: 7,54% (7,74%) S: 6,03% (6,16%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (PPPAPy) (**g**)

8,79	(b, 3H, H ^{18,21,22})
7,81	(b, 1H, H ¹⁹)
7,41	(b, 6H, H ^{12,16,17,20,23})
2,75	(b, 2H, H ⁴)
2,26	(b, 3H, H ³)
1,52	(b, 2H, H ⁵)
1,21	(b, 18H, H ⁶⁻¹⁴)
0,85	(b, 3H, H ¹⁵)



Elementaranalyse: C: 80,59% (81,89%) H: 8,36% (8,42%) N: 5,72% (6,16%)

8.3.16 Synthese von Polyphenylensulfonsäuren PPBPSH (**f3**) und PMPSH (**e3**)

Ansatz (Allgemeine Vorgehensweise):

PPBPSE (**f1**)

(594,85 g/mol WHE)	1,19 g	(2 mmol WHE)
--------------------	--------	--------------

oder

PMPSE (**e1**)

(520,72 g/mol WHE)	1,04 g	(2 mmol WHE)
--------------------	--------	--------------

Natriumhydroxid

(40 g/mol)	0,24 g	(3 mmol)
------------	--------	----------

Amberlyst-15

(4,7 mmol/g)	42 g	(200 mmol)
--------------	------	------------

Toluol

25 ml

n-Butanol

25 ml

Tetrahydrofuran

150 ml

Petrolether

250 ml

Apparatur:

100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Vakuum- bzw. Argonanschluß und Magnetprüher.

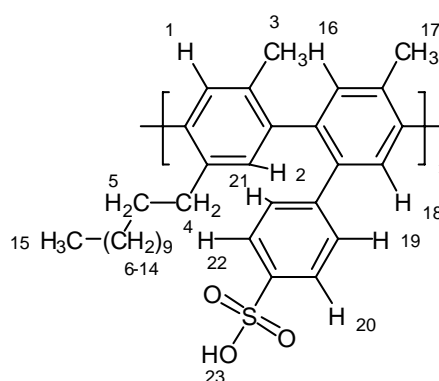
Durchführung:

In die mit Argon begaste Apparatur wird (**f1**) bzw. (**e1**) und Toluol vorgelegt. Nach dem Auflösen wird unter Rühren und Rückfluss eine NaOH/n-Butanol Lösung (0,24 g NaOH in 25 ml n-Butanol) zugetropft, dabei ist die Bildung eines braunen/schwarzen Niederschlags zu beobachten. Nach 12 h unter Rückfluss wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und mit 50 ml Wasser versetzt. Die aufgeschlämmte Mischung wird zentrifugiert, wobei sich die organische Phase, die „Polymer“ Phase und die wässrige Phase trennen. Die graue „Polymer“-Phase wird noch zwei weitere Male mit jeweils 50 ml verdünnter Salzsäure aufge-

schlämmt und zentrifugiert. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird die „Polymer“ Phase ((**f2**) bzw. (**e2**)) in 50 ml THF (angesäuert mit 5 ml konz. Salzsäure) in der Siedehitze gelöst und durch eine mit Amberlyst-15 befüllten Säule gegeben. Anschließend wird die Säule mit weiteren 100 ml THF gespült und das Eluat auf 20 ml eingengt und in 250 ml Petrolether gefällt. Es resultiert ein graubrauner flockiger Feststoff (**e3**) (Ausbeute: 60-70% bezogen auf (**f1**)) und eine schwarzbraune zähe Masse (**f3**) (Ausbeute: 40-60% bezogen auf (**e1**)) der/die bei 80°C für 48 h im Vakuum getrocknet wird.

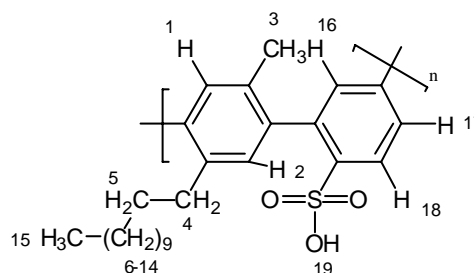
¹H-NMR (DMSO-d₆) PPBPSH (**e3**)

7,67	(b, 1H, H ¹⁸)
7,42	(b, 2H, H ^{1,16})
7,16	(b, 5H, H ^{1,19,20,21,22})
2,16	(b, 6H, H ^{3,17})
1,83	(b, 2H, H ⁴)
1,45	(b, 2H, H ⁵)
1,20	(b, 18H, H ⁶⁻¹⁴)
0,82	(b, 3H, H ¹⁵)



¹H-NMR (DMSO-d₆) PMPSH (**f3**)

7,94	(b, 1H, H ¹⁶)
7,63	(b, 1H, H ¹⁸)
7,31	(b, 1H, H ¹⁷)
6,94	(b, 2H, H ^{1,2})
2,38	(b, 2H, H ⁴)
2,22	(b, 3H, H ³)
1,43	(b, 2H, H ⁵)
1,07	(b, 18H, H ⁶⁻¹⁴)
0,80	(b, 3H, H ¹⁵)



8.3.18 Synthese von Natrium-1,3,5-triphenylbenzolsulfonat (**j3**)

Ansatz:

1,3,5-Triphenylbenzol (**j1**)

(M = 306,4 g/mol) 4,00 g (13,05 mmol)

Chlorsulfonsäure

(M = 116,52 g/mol, $\rho = 1,753 \text{ g/cm}^3$) 8,68 ml = 15,21g (130 mmol)

Dichlormethan

300 ml

Apparatur:

500 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Vakuum- bzw. Argonanschluss.

Durchführung:

1,3,5-Triphenylbenzol (**j1**) und Dichlormethan werden vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird die Chlorsulfonsäure langsam zugetropft (rot/violett Färbung). Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluss und anschließend 12 h unter RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch auf Eis gegeben. Nach Erwärmung auf RT wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und der Filterkuchen in 100 ml Wasser 12 h zur vollständigen Hydrolyse unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird heiß filtriert und in ges. NaOH-Lösung gefällt. Der entstandene Niederschlag (**j3**) wird in Ethanol umkristallisiert. Es resultiert ein weißer Feststoff.

Ausbeute:

4,0 g (6,52 mmol, 50% bezogen auf (**j1**))

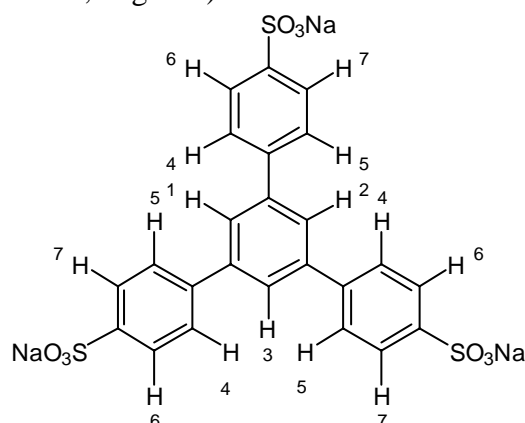
Natrium-1,3,5-triphenylbenzolsulfonat (**j3**) (M = 612,53 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O)

7,86-7,72 (d, 6H, $\text{H}^{6,7}$, $^3\text{J} = 8,48 \text{ Hz}$,)

7,78 (s, 3H, $\text{H}^{1,2,3}$)

7,72 (d, 6H, $\text{H}^{4,5}$, $^3\text{J} = 8,48 \text{ Hz}$)



8.3.19 Synthese von 1,3,5-Tribiphenylbenzol (k2)

Ansatz:

4-Acetylbiphenyl (**k1**)

(M = 196,25 g/mol)	8,00 g	(40,76 mmol)
--------------------	--------	--------------

TiCl₃(CF₃SO₃)

(M = 303,81 g/mol)	1,35 g	(4,57 mmol)
--------------------	--------	-------------

Apparatur:

250 ml Schlenkrohr mit Vakuum- bzw. Argonanschluß und Magnetrührer

Durchführung:

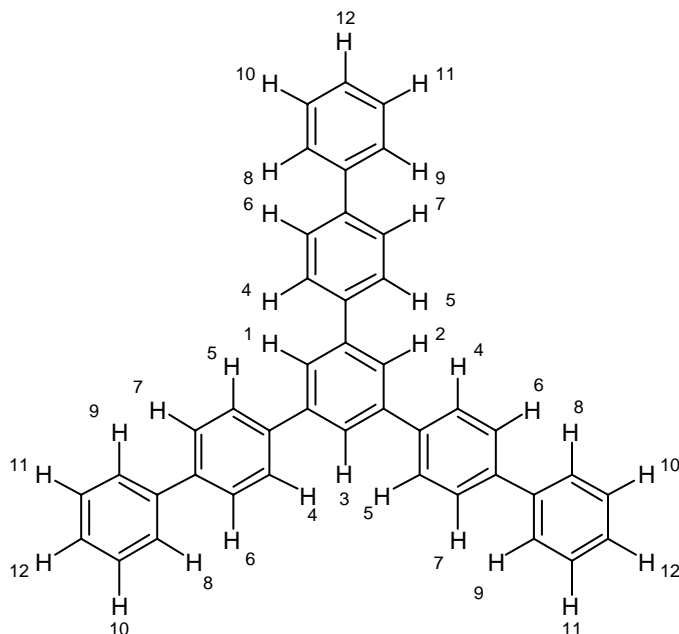
In die dreimal am Vakuum ausgeheizte und mit Argon begaste Apparatur werden die beiden Feststoffe TiCl₃(CF₃SO₃) und 4-Acetylbiphenyl (**k1**) vorgelegt und gut durchmischt. Anschließend wird die Feststoffmischung im geschlossenen Schlenkrohr 12 h unter Rühren auf 100°C erhitzt (erst Rotfärbung; im Laufe der Reaktion Schwarzfärbung). Zur Aufarbeitung wird der schwarze Feststoff mit Tetrachlorkohlenstoff als Eluent chromatographisch aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt (**k2**) mit 200 ml Aceton gewaschen und getrocknet. Es resultiert ein schwach gelbes Pulver.

Ausbeute:

4,86 g (9 mmol, 66% bezogen auf (**k1**))1,3,5-Tribiphenylbenzol (**k2**) (M = 534,69 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

7,9	(s, 3H, H ¹⁻³)
7,82	(d, 6H, H ^{4,5} , $^3J = 8,48$ Hz)
7,74	(d, 6H, H ^{6,7} , $^3J = 8,48$ Hz)
7,68	(d, 6H, H ^{8,9} , $^3J = 7,22$ Hz)
7,49	(dd, 6H, H ^{10,11} , $^3J = 7,22$ Hz)
7,38	(t, 3H, H ¹² , $^3J = 7,22$ Hz)



8.3.20 Synthese von Natrium-1,3,5-tribiphenylbenzolsulfonat (**k4**)

Ansatz:

1,3,5-Tribiphenylbenzol (**k2**)

(M = 534,69 g/mol) 5,36 g (10,0 mmol)

Chlorsulfonsäure

(M = 116,52 g/mol, $\rho = 1,753$ g/cm³) 5 ml = 8,17 g (75,2 mmol)

Chloroform

125 ml

Apparatur:

250 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Vakuum- bzw. Argonanschluss.

Durchführung:

1,3,5-Tribiphenylbenzol (**k2**) wird in 125 ml Chloroform vorgelegt und auf -10°C gekühlt. Unter Rühren wird zur Reaktionsmischung Chlorsulfonsäure langsam zugetropft (dunkelblau Färbung) und anschließend 12 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf gestoßenes Eis gegossen (pink Färbung). Nach Erwärmung der Mischung auf RT wird die wässrige Phase abgetrennt und mit ca. 300 ml ges. NaCl-Lösung versetzt. Dabei fällt ein rotbrauner Feststoff aus (**k4**), der abfiltriert, mit wenig Wasser und 400 ml Diethylether gewaschen wird und anschließend am Hochvakuum getrocknet wird.

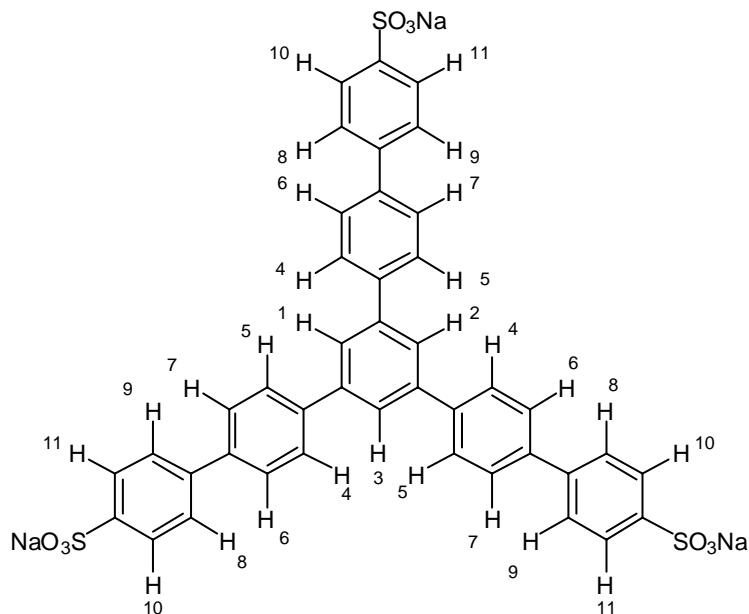
Ausbeute:

6,7 g (8,0 mmol, 80% bezogen auf **k2**)

Natrium-1,3,5-tribiphenylbenzolsulfonat (**k4**) ($M = 840,82 \text{ g/mol}$)

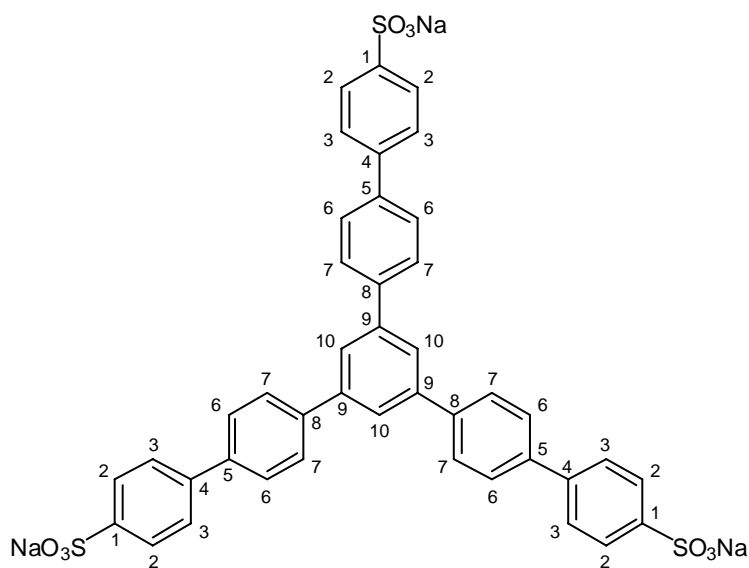
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

8,03	(s, 3H, H^{1-3})
8,04	(d, 6H, $\text{H}^{10,11}$, $^3J = 8,47 \text{ Hz}$)
7,85	(d, 6H, $\text{H}^{8,9}$, $^3J = 8,48 \text{ Hz}$)
7,72	(b, 12H, $\text{H}^{4,5,6,7}$)



^{13}C -NMR (DMSO- d_6)

147,56	(3C, C ¹)
141,41	(3C, C ⁴)
139,89	(3C, C ⁵)
139,48	(3C, C ⁸)
139,21	(3C, C ⁹)
128,05	(6C, C ²)
127,5	(6C, C ³)
126,48	(6C, C ⁶)
126,75	(6C, C ⁷)
124,55	(3C, C ¹⁰)



8.3.21 Synthese von Teträphenylmethansulfonsäure (**13**)

Ansatz:

Tetraphenylmethan (**11**)

(M = 320,43 g/mol) 5 g (15,6 mmol)

Chlorsulfonsäure

(M = 116,52 g/mol, $\rho = 1,753 \text{ g/cm}^3$) 13,7 ml = 24 g (205 mmol)

Dichlormethan

40 ml

Wasser

50 ml

Apparatur:

100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler, Vakuum- bzw. Argonanschluss und Magnetrührer.

Durchführung:

Unter Argonatmosphäre wird Tetraphenylmethan (**11**) in Dichlormethan vorgelegt. Unter Rühren wird bei 0°C langsam Chlorsulfonsäure zugetropft, wobei eine Braun-/Schwarzfärbung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss und anschließend 12 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und auf RT erwärmt. Der entstandene weiße Niederschlag (**12**) wird abfiltriert und in 50 ml Wasser

für 12 h unter Rückfluss gerührt. Die schwach gelbliche Lösung wird eingengt und aus Methanol umkristallisiert. (**13**) resultiert als weißer nadelförmiger Feststoff (**13**).

Asubeute:

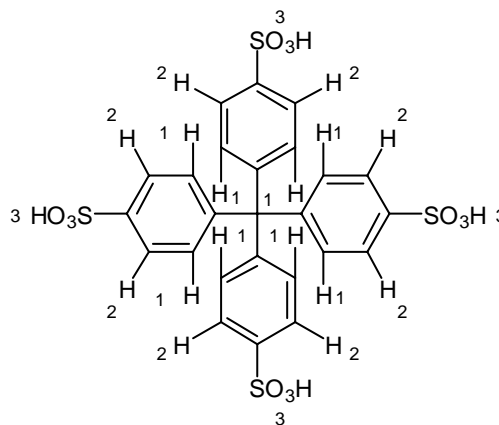
8,3 g (12,9 mmol, 83 % bezogen auf (**11**))

Tetraphenylmethansulfonsäure (**13**) (M = 640,68 g/mol)

¹H-NMR (D₂O)

7,54 (d, 8H, H², ³J = 8,16 Hz)

7,30 (d, 8H, H¹, ³J = 8,16 Hz)



8.3.22 Synthese von Styrolsulfonsäurephenylester (**h4**)

Ansatz:

Natrium-4-styrolsulfonat (**h1**)

(206,2 g/mol)

13,15 g

(64 mmol)

Thionylchlorid

(118,97 g/mol)

52,96 g

(445 mmol)

Phenol (**h3**)

(94,0 g/mol)

7,79 g

(82,92 mmol)

Pyridin

7,4 ml

Dichlormethan

70 ml

DMF

17,5 ml

Apparatur:

250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Vakuum- bzw Argonanschluss und Septum.

Durchführung:

Unter Argonatmosphäre wird Thionylchlorid vorgelegt und bei 10°C unter Rühren Natrium-4-styrolsulfonat langsam zugegeben. Unter Kühlung wird DMF zugetropft und das Reaktionsgemisch 6 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Eis gegeben und auf RT erwärmt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether gewaschen und die organischen Phasen vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Die eingengte Lösung wird mit Dichlormethan und Phenol versetzt und anschließend unter Eiskühlung Pyridin zugetropft. Nach Rühren bei RT für 12 h wird die Reaktionsmischung auf Eis/konz. Salzsäure gegeben und auf RT erwärmt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultiert das Rohprodukt, welches chromatographisch (Eluent: Chloroform/Cyclohexan 3:2) aufgereinigt wird. Es resultiert ein gelbes Öl welches bei Kühlung kristallisiert.

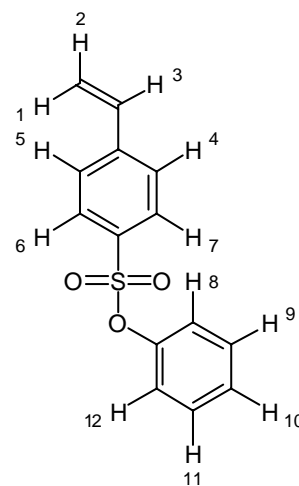
Ausbeute:

5,83 g (22,4 mmol, 35% bezogen (**h1**))

Styrol-4-sulfonsäurephenylester (**h4**) (M = 260,31 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃)

7,8	(d, 2H, H ^{6,7} , ³ J = 8,5 Hz)
7,5	(d, 2H, H ^{5,4} , ³ J = 8,5 Hz)
7,3	(m, 3H, H ⁹⁻¹¹)
7,0	(m, 2H, H ^{8,12})
6,8	(dd, 1H, H ³ , ³ J _{cis} = 11,0 Hz, ³ J _{trans} = 17,6 Hz)
5,8	(d, 1H, H ² , ³ J _{cis} = 11,0 Hz)
5,5	(d, 1H, H ¹ , ³ J _{trans} = 17,6 Hz)



8.3.23 Synthese von Poly(styrol-co-styrol-p-sulfonsäurephenylester) (h7)

Ansatz:

Styrol-p-sulfonsäurephenylester (**h4**)

(M = 260,31 g/mol) 15,00 g (57,7 mmol)

Sytrol (**h5**)

(M = 104,15 g/mol, $\rho = 0,906 \text{ g/cm}^3$) 10 ml = 9,06 g (86,6 mmol)

AIBN

(M = 164,21 g/mol) 0,19 g (1,15 mmol)

Benzylmercaptan (**h6**)

(M = 124,20 g/mol, $\rho = 1,058 \text{ g/cm}^3$) 0,68 ml = 0,72 g (5,79 mmol)

DMF

145 ml

Apparatur:

250 ml Schlenkkolben mit Vakuum- bzw. Argonanschluss und Magnetrührer

Durchführung:

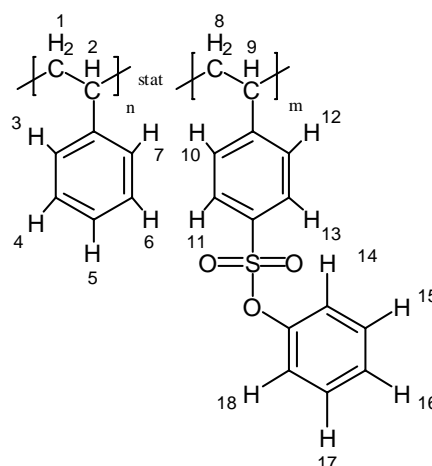
In die dreimal am Vakuum ausgeheizten und mit Argon begaste Apparatur wird im Argon-gegenstrom Styrol-p-sulfonsäurephenylester (**h4**), Styrol (**h5**), AIBN, Benzylmercaptan (**h6**) und DMF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird viermal entgast und für 6 h bei 65°C gerührt. Die noch warme Lösung wird langsam in 1,5 l -35°C kaltes Methanol getropft. Der entstehende weiße Feststoff wird abzentrifugiert und in 150 ml THF gelöst. Diese Lösung wird wiederum in 1,5 l -35°C kaltes Methanol getropft. Der Feststoff wird abzentrifugiert und am Vakuum getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute:

8,62 g (35% bezogen auf Gesamtmasse von (**h4**) und (**h5**)) Poly(styrol-co-styrol-p-sulfonsäurephenylester) (**h7**)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

- 1,0 - 2,6 (br, 6H. $\text{H}^{1,2,8,9}$)
 6,1 - 7,35 (br, 12 H 3,4,5,6,7,10,12,14,15,16,17,18)
 7,35 - 7,9 (br, 2 H 11,13)



8.3.24 Synthese von Poly(styrol-co-styrol-p-natriumsulfonat) (h8)

Ansatz:

Poly(styrol-co-styrol-p-sulfonsäurephenylester (**h7**))

(SWHE = 186,91 g/mol) 2,70 g (14,4 mmol)

NaOH

(40,00 g/mol) 1,81 g (45,2 mmol)

1-Butanol

160 ml

Toluol

80 ml

Apparatur:

500 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Vakuum- bzw. Argonanschluss und Magnetührer

Durchführung:

Toluol und Poly(styrol-co-styrol-p-sulfonsäurephenylester) (**h7**) werden vorgelegt und bis zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird eine NaOH/Butanol-Lösung (1,81 g NaOH in 160 ml Butanol) langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den Niederschlag ab. Der Filterkuchen wird mit 30 ml Toluol gewaschen und mit 50 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird mit 30 ml Chloroform extrahiert und anschließend mit Salzsäure

neutralisiert und wiederum mit 30 ml Chloroform extrahiert. Die wässrige Lösung wird mit weiteren 50 ml Wasser und mit 50 ml konz. Salzsäure stark angesäuert und im Vakuum bis auf ca 20 ml eingengt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und der Filterkuchen mit 30 ml konz. Salzsäure gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird in 20 ml Wasser gelöst und anschließend gefriergetrocknet. Es resultiert ein hellbrauner Feststoff (**h8**).

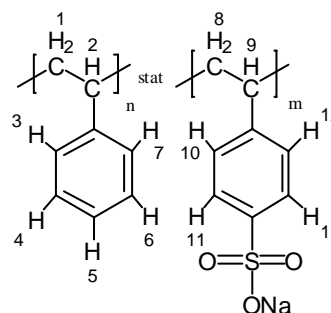
Ausbeute:

1,85 g (80% bezogen auf (**h7**)) Poly(styrol-co-styrol-p-natriumsulfonat) (**h8**)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O)

9-5 (b, 9H, $\text{H}^{3,4,5,6,7,10,11,12,13}$)

3-0 (b, 6H, $\text{H}^{1,2,8,9}$)



8.3.25 Allgemeine Vorgehensweise zur Protonierung von Natriumsulfonaten mit Ionentauscher (Amberlyst-15)

Ansatz (typisch):

Natriumsalz (**i2**), (**j3**), (**k4**), (**h8**), (**m1**) (2 mmol eq)

Amberlyst-15

(4,7 mmol/g) 42 g (200 mmol)

konz. Salzsäure

5 ml

Tetrahydrofuran

250 ml

Apparatur:

Chromatographiesäule

Durchführung:

Das Natriumsalz wird in der Siedehitze in 50 ml THF gelöst (angesäuert mit 5 ml konz. Salzsäure) und warm auf die mit dem Ionentauscher gefüllten Säule gegeben und tropfenweise eluiert. Das Eluat wird bei Polyelektrolyten (**h9**) in Petrolether gefällt, bei allen anderen Molekülen (**i2**), (**i3**), (**j4**) wird bis zur Trockne eingengt. Es resultiert die zum eingesetzten Natriumsalz entsprechende Sulfonsäure (**i2**), (**i3**), (**j4**), (**h9**), (**m2**) in quantitativer Ausbeute.

8.3.26 Synthese der Polymer-Polymer-Blends

Ansatz (für basische Matrix):

Verstärker (sauer): (**e3**), (**f3**), (**h9**), (**i3**), (**j4**), (**k5**), (**l3**), (**m2**)

(0,796 mmol bzgl. SO₄H)

Matrix (basisch) Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin)

(MWE = 1256 g/mol) 1,00 g

(0,796 mmol bzgl. 4VP)

Ansatz (für saure Matrix):

Verstärker: (basisch): (**g**)

(WHE = 454,65 g/mol) 0,443 g

(0,973 mmol bzgl. Pyridyl-Gruppen)

Matrix (sauer) Poly(styrol-co-styrolsulfonsäure)

(MWE = 1026,88 g/mol) 1,00 g

(0,973 mmol bzgl. SO₃H)

Apparatur:

100 ml Becherglas mit Magnetrührer, Zutitrieren der Komponenten erfolgt über eine Diffusionspumpe Hamilton Microlab 500 Series mit zwei 10000 µl Glasspritzen.

Durchführung:

Die Edukte werden in je 50 ml THF gelöst. Im Becherglas werden 30 ml THF vorgelegt und die Komponenten unter Rühren gleichmäßig zutitriert, so dass stets die Säure- und Basegruppen in stöchiometrischem Verhältnis stehen. Nach einigen Millilitern trübt sich die Mischung und der gequollene Blend fällt aus. Nach erfolgtem Zutropfen wird 1 h gerührt und der gequollene Blend kann abzentrifugiert werden.

9 Zusammenfassung

Durch Mischen von knäuelartigen Matrixpolymeren mit kettensteifen Füllerpolymeren können in Bezug auf das Matrixpolymer immense Young-Modulsteigerungen erzielt werden. Die aus entropischen Gründen vorherrschende Inkompatibilität zwischen stäbchen- und knäuelartigen Blendkomponenten wird durch das Einführen von gegensätzlich geladenen Ionomeren überwunden, deren Ladung mittels ionogenen Säure- bzw. Basegruppen im Füller- bzw. Matrixpolymer durch Protonenaustausch bei der Blendbildung generiert werden.

Grundlegende Erkenntnisse auf dem Gebiet der molekularen Verstärkung sind bereits in früheren Arbeiten [28-37,36,54,55,59,33] erworben worden. So konnte anhand eines Blendsystems bestehend aus Poly(ethylacrylat-co-4-vinylpyridin) als Matrixpolymer und Poly(para-phenylensulfonsäure) PPPSH als Füllerpolymer die Abhängigkeit des Verstärkungseffekts entsprechender Ionomerblends von der Kettenlänge des Füllerpolymeren experimentell bestimmt werden [36]. Die zunächst ansteigenden Young-Moduli und der anschließende Übergang in ein Plateau bei Erreichen der Persistenzlänge des Verstärkerpolymeren kann mit Hilfe der Kombination aus der Halpin-Tsai-Gleichung und der „fuzzy cylinder“ Theorie qualitativ verstanden werden [7]. Auf ähnliche Weise konnte der Zusammenhang zwischen Molekülgestalt und dem Verstärkungseffekt untersucht und beschrieben werden, indem meta- bzw. para-verknüpfte Poly(arylen/pyridylen-ethinylene) als Füllerpolymeren in einer sulfonierten Polystyrolmatrix P(S-co-SSH) eingesetzt wurden [54,7,59].

Die vorliegende Arbeit fußt auf den bereits erhaltenen Ergebnissen und erweitert durch systematische Variation der Füllergestalt das Verständnis für die herrschenden Gesetzmäßigkeiten und die einzelnen Einflussgrößen, die bei der molekularen Verstärkung in Ionomerblends den Verstärkungseffekt beeinflussen.

In Analogie zu dem von Datko [36] untersuchten Blendsystem mit sauren PPPSH-Füllerpolymeren wurden sieben basische Poly(para-phenylenamidopyridine) PPPAPy 1-7 mit Polymerisationsgraden von $P_n = 8$ bis $P_n = 141$ synthetisiert, die als stäbchenförmige Füllerpolymeren in einer 11 mol%-igen sulfonierten Polystyrolmatrix P(S-co-SSH) eingesetzt wurden. Auf diese Weise wurde ein weiteres Blendsystem hergestellt, welches den Zusammenhang zwischen Kettenlänge des Füllerpolymeren und dem erzielten Verstärkungseffekt

zusammen mit den Ergebnissen von Datko [36] auf eine breitere Basis stellt.

Winter [37] untersuchte den Einfluss der Anbindung der ionogenen Gruppen am Füllerpolymer auf den Verstärkungseffekt, indem ein flexibler C_4 -Alkylspacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polyphenylenrückgrat eingesetzt wurde. Im direkten Vergleich mit den von Datko [36] untersuchten PPPSH-Füllerpolymeren wurde ein Abfall des Verstärkungseffekts bei den entsprechenden Ionomerblends mit $PPPC_4SH$ als Füller und $P(EA-co-4VP)$ als Matrixpolymer beobachtet. Zur Erweiterung des Verständnisses des Effekts, inwiefern die Anbindung der ionogenen Gruppen einen Einfluss auf das Ionomernetzwerk und den Verstärkungseffekt hat, wurden in der vorliegenden Arbeit vier Poly(para-biphenylensulfonsäuren) PPBPSH 1-4 mit Polymerisationsgraden von $P_n = 12$ bis $P_n = 50$ synthetisiert, die einen starren Phenylkern als Spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polyphenylenrückgrat tragen.

Der von Winter [54] untersuchte Zusammenhang zwischen Molekülgestalt und dem Verstärkungseffekt mittels para- bzw. meta-verknüpften Poly(arylen/pyridylen-ethynylenen) als Füllerpolymeren in einer $P(S-co-SSH)$ Matrix, wurde durch die Synthese von Poly(meta-phenylensulfonsäuren) PMPSH 1-5 mit Polymerisationsgraden von $P_n = 3$ bis $P_n = 10$ auf Blends mit $P(EA-co-4VP)$ als Matrix übertragen. Ergänzend wurde ein völlig knäuelartiges Füllerpolymer auf Basis eines sulfonierten Polystyrols synthetisiert, welches mit einem Sulfonierungsgrad von 50% und einem Polymerisationsgrad von $P_n = 11$ (bezogen auf die Sulfonsäuregruppe) den von Datko [36] PPPSH synthetisierten Füllerpolymeren chemisch ähnelt.

Der Einfluss von sternförmigen Füllerkomponenten mit konstanter Funktionalität und variierender räumlicher Ausdehnung auf die mechanischen Eigenschaften der Ionomerblends mit $P(EA-co-4VP)$ als Matrixpolymer wurde durch die Synthese der trifunktionellen Sternkomponenten mit unterschiedlicher „Armlänge“ TBSH, TPBSH und TBPBSH beobachtet. Um die Auswirkungen auf den Verstärkungseffekt bei Variation der geometrischen Struktur bzw. Funktionalität abzuschätzen wurden zum Vergleich zwei tetrafunktionelle Füllermoleküle synthetisiert, wobei TPySH eine Plättchenstruktur und TPMSH eine Tetraederstruktur aufwies.

Alle Füllerpolymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Dabei wurde neben der konventionellen Polystyrolkalibrierung auch eine Ein-Punkt-Kalibrierung mittels der sogenannten Tripletdetektion realisiert. Während die konventionelle Kalibrierung nur relative Molekulargewichte liefert, berechnet die Tripletdetektion, die neben dem Standard Brechungsindexdetektor noch einen Viskositätsdetektor und einen Lichtstreuendetektor zur Erfassung der Messdaten einsetzt, die „wahren“ Molekulargewichte der in dieser Arbeit synthetisierten Polymere PPPAPy 1-7, PPBPSH 1-4, PMPSH 1-5 und V-P(S-co-SSH). Daraus wurde die Kettenlänge berechnet, die nach den Ergebnissen von Datko [36] und Bayer [7] einen direkten Einfluss auf den in Ionomerblends erzielten Verstärkungseffekt hat. Um Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial der GPC-Anlage zu verhindern, wurden die veresterten Vorstufen PPBPSE 1-4, PMPSE 1-5 und V-P(S-co-SSE) der Polysulfonsäuren vermessen, die anschließend einer polymeranalogen Umsetzung zur freien Sulfonsäure unterzogen wurden.

Um die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit hergestellten Säure-Base-Blends zu gewährleisten, wurde das Phasenverhalten aller Blends untersucht. DSC-Messungen zeigten gegenüber der P(EA-co-4VP) Matrix eine deutliche Verbreiterung der Glasübergangsstufe, die zudem zu höheren Temperaturen verschoben war. Bei den auf P(S-co-SSH) basierenden Blends wurde ebenfalls eine deutliche Verbreiterung der Glasstufe beobachtet. Dies deutet auf eine starke Änderung der Umgebung der Matrixmoleküle hin, die nur durch homogene Verteilung der Füllermoleküle im Matrixpolymer zustande kommen konnte.

Durch FTIR-Spektroskopie konnte der Protonentransfer zwischen den Blendkomponenten nachgewiesen werden. Für die auf P(EA-co-4VP) basierenden Blends konnte die Abnahme der Banden des nicht protonierten Pyridinrings der Matrix festgestellt werden bei gleichzeitigem Erscheinen der Bande des Pyridiniumions. Bei den Blends basierend auf P(S-co-SSH) als Matrixpolymer konnte ebenfalls eine sehr schwache Bande des Pyridiniumions des Verstärkers PPPAPy beobachtet werden. Eindeutig wurde der Protonentransfer anhand der abnehmenden Banden der protonierten Sulfonsäuregruppe der Matrix und gleichzeitig zunehmenden Banden des Sulfonat-Anions nachgewiesen. Zusammenfassend wurde für alle Blends die Existenz der zur molekular dispersen Blendbildung notwendigen Wechselwirkungen bestätigt.

Die in dieser Arbeit hergestellten Füllermoleküle wurden mit dem jeweiligen Matrixpolymer in äquimolaren Anteilen bezüglich der Säure-Base-Gruppen aus Lösungen co-präzipitiert. Nach dem Trocknen wurden die Blends mittels Schmelzpressen zu Filmen verarbeitet und die mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungs-Experimenten charakterisiert.

Der Verstärkungseffekt der Blendserie B-PPAPy mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden der verwendeten PPPAPy-Verstärker und P(S-co-SSH) als Matrixpolymer wurde durch Zug-Dehnungs-Messungen bei 150°C untersucht. Dabei wurden Verstärkungsfaktoren von 117 bis 805 gegenüber dem Matrixpolymer beobachtet. Der Verlauf des Young-Moduls zeigte einen deutlichen Anstieg der mit zunehmendem Polymerisationsgrad P_n des eingesetzten PPPAPy-Verstärkers in ein Plateau übergang. Diese Beobachtung deckt sich prinzipiell mit den Beobachtungen, die bereits Datko [36] mit den PPPSH-Verstärkern und P(EA-co-4VP) gemacht hatte. Lediglich das unterschiedliche Matrix-Füller-System und die anderen experimentellen Bedingungen begründen die unterschiedlichen Absolutwerte der Young-Moduli sowie den etwas abgerundeten Verlauf der Young-Moduli. Der Kurvenverlauf der Young-Moduli ließ sich daher ebenfalls wie die Ergebnisse von Datko [36] qualitativ mit der von Bayer [7] entwickelten Modellkombination aus „fuzzy cylinder“ und Halpin-Tsai-Gleichung erklären.

Das Zustandekommen der absoluten Young-Modul-Werte ließ sich dennoch nicht ohne weiteres verstehen. Die von Datko [36] mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an PPPSH-Verstärkern durchgeführte Messreihe zeigte, dass der Verstärkungseffekt nicht von Beginn an mit dem Verstärkergehalt anstieg, sondern erst ab einem Schwellenwert sprunghaft auftauchte und bei zunehmendem Verstärkeranteil weiter anstieg. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die bei Ionomerblends beobachteten Verstärkungseffekte als Perkolationseffekte zu betrachten sind und die absoluten Young-Modul-Werte den Perkolationsgesetzmäßigkeiten folgen.

Die Blendserie B-PPBPSH mit den Poly(para-biphenylensulfonsäuren) als Füllerpolymere, die mit einem starren Phenylkern Spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polyphenylenrückgrat versehen sind, wurden bei 20°C mittels Zug-Dehnungs-Experimenten vermessen. Dabei wurden Verstärkungsfaktoren von 1231 bis 1445 beobachtet. Wie bereits von Datko [36] und Winter [37] beobachtet, stieg auch bei dieser Blendserie der Verstärkungseffekt mit

zunehmendem Polymerisationsgrad des Füllers bis zum Erreichen eines Plateauwertes an. Im direkten Vergleich der unterschiedlichen Polymerfüller, die sich nur in der Art der Anbindungen der ionogenen Gruppen unterscheiden, ergaben sich drastische Unterschiede im erzielten Verstärkungseffekt. Während die von Winter [37] eingesetzten PPPC_4SH -Verstärker mit C_4 -Alkylspacer lediglich Verstärkungsfaktoren von 195 bis 259 erzielten, wiesen die von Datko [36] realisierten Blends mit PPPSH -Verstärkern ohne Spacer zwischen Sulfonsäuregruppe und Polyphenylenrückgrat bereits viel höhere Verstärkungsfaktoren von 790 bis 1220 auf, die jedoch von den PPBPSH -Verstärkern mit starrem Phenylkern Spacer nochmals übertroffen wurden. Die unterschiedlichen Anbindungsvarianten der Sulfonsäuregruppe an das invariante Polyphenylenrückgrat hatten immensen Einfluss auf den Verstärkungseffekt, der nur durch eine geänderte Ionomernetzwerkstruktur zu erklären war. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass dem Ionomernetzwerk, das sich durch die ionischen Wechselwirkungen ausbildet, ein großer Anteil am Verstärkungseffekt zuzuschreiben ist. Dies bestätigt die von Bayer [7] bereits formulierte Vermutung, dass die durch die Gegenionen Kondensation immobilisierte Matrix dem verstärkungsaktiven Volumen zuzurechnen ist und dass nicht nur das Füllerpolymer an sich als Verstärker zu sehen ist.

Die Blendserie B- PMPSH 1-5 wurde ebenfalls hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungs-Experimenten charakterisiert. Dabei wurden Verstärkungsfaktoren von 207 bis 355 gegenüber dem P(EA-co-4VP) Matrixpolymer beobachtet, was einer deutlichen Absenkung des Young-Moduls gegenüber den von Datko [36] eingesetzten paraverknüpften PPPSH -Füllern (Verstärkungsfaktoren: 790 bis 1220) entspricht. Die von Winter [54] mit para- bzw. meta-verknüpften Poly(arylen/pyridylen-ethynylenen) als Füllerpolymer in P(S-co-SSH) als Matrixpolymer gemachten Beobachtungen, dass mit zunehmendem Gehalt an meta-Verknüpfungen in den Füllerpolymeren der Verstärkungseffekt stark abfällt bis er schließlich nicht mehr zu beobachten ist, wurde mit den in dieser Arbeit realisierten meta-verknüpften PMPSH -Füllern nicht in dem Maße beobachtet. Der verbleibende relativ hohe Verstärkungseffekt ist vermutlich auf die selbstorganisierende helikale Struktur der PMPSH -Füller zurückzuführen. Die dadurch entstandene stäbchenförmige Struktur des verstärkungsaktiven Volumens erhöhte den Verstärkungseffekt. Die starken Schwankungen der ermittelten Young-Moduli mit steigendem Polymerisationsgrad des Füllers, können als Folge der unterschiedlich stark ausgeprägten Bildung der helikalen Struktur gedeutet werden,

deren Abhängigkeiten noch nicht untersucht wurden.

Der überraschend hohe Verstärkungsfaktor von 534 des völlig knäueförmigen Füllerpolymer V-P(S-co-SSH) mit P(EA-co-4VP) als Matrixpolymer zeigte, dass auch knäueförmige Füllermoleküle einen großen Verstärkungseffekt bewirken können. Bedingt durch die ladungsinduzierte Knäuelaufweitung des Füllers und verstärkte Gegenionen Kondensation, aufgrund einer hohen Ladungsdichte, kann ein starres verstärkungsaktives Volumen im Zusammenspiel mit dem Füllerpolymer und der immobilisierten Matrix gebildet werden, welches zur Modulsteigerung beiträgt.

Die trifunktionellen sternförmigen Füllerkomponenten zeigten mit steigender „Armlänge“ des Sternmoleküls eine deutliche Zunahme des Verstärkungseffekts bei Äquimolarität bezüglich der Säure-Base-Gruppen und konstanter Zahlendichte der Füllermoleküle (Verstärkungsfaktoren: B-TBSH: 13, B-TPBSH: 275, B-TBPBSH: 736). Die beobachteten Verstärkungseffekte konnten nur tendenziell mit der Halpin-Tsai bzw. mit der linearen Mischungsregel erklärt werden. Die Interpretation des stark ansteigenden Young-Moduls als Perkulationsphänomen erschien im Vergleich zu dem von Datko [36] gemachten Experiment als sinnvoll. Bei den Sternfüllern blieb die Zahlendichte und die Anzahl der funktionellen Gruppen konstant während durch das Verlängern der Sternarme mit Phenylkernen der Massenanteil im jeweiligen Ionomerblend anstieg. Durch die schrittweise Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung des Sternmoleküls, wuchs auch das verstärkungsaktive Volumen im jeweiligen Ionomerblend an, welches zum Anstieg der Clusterstärke beitrug, was oberhalb der Perkulationsschwelle zu einem deutlichen Anwachsen der Young-Moduli führte.

Das plättchenförmige tetrafunktionelle TPySH Füllermolekül wies im entsprechenden Ionomerblend einen Verstärkungsfaktor von 157 auf während das tetraederförmige tetrafunktionelle TPMSH Füllermolekül einen Verstärkungsfaktor von 114 erreichte. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse konnte der Geometrievariation kein eindeutiger Einfluss auf den Verstärkungseffekt nachgewiesen werden. Im Quervergleich zu den trifunktionellen Sternmolekülen scheint die höhere Funktionalität die geringere Zahlendichte an Füllermolekülen quasi auszugleichen. Die höhere Ladungsdichte erzeugt eine stärkere Gegenionen Kondensation, die das gegenüber den trifunktionellen Füllermolekülen „fehlende“ verstärkungsaktive Volumen des Füllers durch die immobilisierte Matrix zu kompensieren vermag.

Im Laufe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der mechanische Verstärkungseffekt bei Ionomerblends bestehend aus zwei ionogenen Blendkomponenten von mehreren sich gegenseitig beeinflussenden Parametern abhängt.

Die entscheidende Größe für den Verstärkungseffekt ist die Perkolationsschwelle, ab der ein Cluster aus verstärkungsaktivem Volumen die Probe durchzieht, der die Kräfte weiterleiten kann. Diese Perkolationsschwelle ist von der Molekülgestalt des Füllers abhängig. Eine möglichst starre raumübergreifende Molekülgestalt (charakteristisch bei Stäbchenmolekülen: ein möglichst großes Aspektverhältnis (l/d) und hohe Persistenzlänge) wirkt sich positiv auf die Clusterstärke aus und damit auf den maximal erzielbaren Verstärkungseffekt. Des Weiteren sind die Wechselwirkungen zwischen den Füllermolekülen und dem Matrixpolymer von zentraler Bedeutung, da die durch Gegenionen Kondensation immobilisierte Matrix mit zum verstärkungsaktiven Volumen zählt. Durch möglichst fixierte und gut zugängliche Ladungen mit hohen Ladungsdichten am Füllermolekül lässt sich die Gegenionen Kondensation der Matrix maximieren und damit verbunden auch das verstärkungsaktive Volumen vergrößern, das wiederum die Clusterstärke erhöht und damit den Young-Modul des Ionomerblends steigert.

10 Summary

By blending coil-like matrix polymers and rod-like filler polymers an extraordinary increase of the Young's-moduli with respect to the matrix polymer can be achieved. The entropy-caused incompatibility of rod-like and coil-like polymer blend components is overcome by introducing contrary charged ions, whose charges are generated during the blending process due to a proton exchange reaction by acidic and basic groups attached to the filler and matrix polymer.

Principles of molecular reinforcement have already been found in recent years [28-37,36,54,55,59,33]. The influence of the chain length of the polymeric filler on the reinforcement effect of ionomer blends consisting of poly(ethylacrylate-co-4-vinylpyridine) as matrix polymer and poly(para-phenylene sulfonic acid) could be shown experimentally [36]. The initially increasing Young's-moduli and its transition to a plateau value when reaching the persistence length of the filler polymer can be understood qualitatively by applying a combination of the Halpin-Tsai equation and the "fuzzy cylinder" theory [7]. In a similar manner, the connection between the filler's shape and the reinforcement effect could be described and shown experimentally, by employing meta- and para-linked poly(arylene/pyridylene-ethynylene) as filler polymers in a sulfonated polystyrene matrix [54,7,59].

The present work is based on the already existing results and expands the knowledge about the principles and the parameters influencing the molecular reinforcement effect, by systematic variation of the filler.

In analogy to the blend system investigated by Datko [36] with acidic PPPSH filler polymers, seven basic poly(para-phenyleneamidopyridine) PPPAPy 1-7 with a degree of polymerization of $P_n = 8$ to $P_n = 141$ were synthesized and employed as rod-like filler polymers in a sulfonated polystyrene matrix P(S-co-SSH) (degree of sulfonation: 11 mol%). In this way, another blend system could be realized in addition to the results acquired by Datko [36], which showed the relationship between the chain length of the filler polymer and the achieved reinforcement effect.

Winter [37] investigated the influence of linkage of the ionogenic groups to the filler polymer

on the reinforcement effect, by introducing a flexible C₄-alkylic spacer between the sulfonic acid group and the polyphenylene backbone. In direct comparison with the PPPSH filler investigated by Datko [36] a decrease of the reinforcement effect of the corresponding ionomer blends with PPC4SH as filler and P(EA-co-4VP) as matrix polymer was observed. For a better understanding how the linkage of the ionogenic group to the filler polymer affects the reinforcement effect, four poly(para-biphenylene sulfonic acids) PPBPSH 1-4 with degrees of polymerization between P_n = 12 to P_n = 50 were synthesized with a stiff phenyl spacer between the sulfonic acid group and the Polyphenylene backbone.

The coherency between the filler's shape and the reinforcement effect investigated by Winter [54] by employing para- and meta-linked poly(arylene/pyridylene-ethylenes) as filler polymers in a P(S-co-SSH) matrix was reinvestigated with poly(meta-phenylene sulfonic acids) PMPSH 1-5 with degrees of polymerization between P_n = 3 to P_n = 10 as filler polymers in a P(EA-co-4VP) matrix. In addition, a coil-like filler was synthesized based on sulfonated polystyrene, which was chemically comparable with Datkos's PPPSH filler [36] due to a degree of sulfonation of 50% and a degree of polymerization of P_n = 11 (with respect of the sulfonic acid group).

The influence of star-shaped filler molecules with constant functionality and different size on the mechanical properties of ionomer blends with P(EA-co-4VP) as matrix polymer, was investigated by employing trifunctional star-shaped components TBSSH, TPBSSH and TPBSSH with different lengths of the stars' arms. For the estimation of the impact on the reinforcement effect by variation of the filler's geometric structure and functionality, two tetrafunctional filler molecules were synthesized for comparison, with TPySH as plate structured filler and TPMSH as tetrahedral structured filler.

All filler polymers were characterized by size exclusion chromatography (SEC). Therefore a conventional polystyrene calibration and a "one-point" calibration with the so called triple detection method were realized. While the conventional calibration only leads to relative molecular weights, the triple detection method calculates, by using the standard refractive index detector and a viscosity detector and a light scattering detector, the "real" molecular weights of the polymers PPPAPy 1-7, PPBPSH 1-4, PMPSH 1-5 and V-P(S-co-SSH) synthesized in

the present work. The obtained molecular weights were used to calculate the chain length which influences directly the reinforcement effect of the ionomer blends shown by the results of Datko [36] and Bayer [7]. To avoid interactions with the SEC column material, the precursor ester compounds PPBPSE 1-4, PMPSE 1-5 and V-P(S-co-SSE) of the sulfonic acids were characterized. The sulfonic esters were transformed into the free sulfonic acids via analogous polymer reaction afterwards.

To guarantee the comparability of the acid-base-blends synthesized in the present work, the phase behavior of each blend was investigated. In comparison to the P(EA-co-4VP) matrix, the DSC measurements showed a significant broadening of the glass transition step, which was shifted towards higher temperatures. A similar broadening of the glass transition step could be observed for the blends based on P(S-co-SSH). This fact indicated a strong change of the environment of the matrix molecules, which can only be realized by a homogeneous distribution of the filler molecules in the blend.

The proton transfer between the blend components could be proven by FTIR spectroscopy. For the blends based on P(EA-co-4VP) a decrease of the bands of the unprotonated pyridine ring could be observed while a new band of the protonated pyridinium ion appeared. In the case of the blends based on P(S-co-SSH) as matrix polymer, also a weak band of the protonated pyridinium ion of the filler PPPAPy could be observed. The proton transfer could be proven clearly based on the decreasing bands of the protonated sulfonic acid group of the matrix and simultaneously increasing bands of the deprotonated sulfonate anion. The existence of the necessary interactions for the formation of molecularly dispersed blends was proven for all blends.

The filler molecules synthesized in the present work were co-precipitated with the corresponding matrix polymer from solutions containing equimolar amounts of components with respect to the acidic and basic groups. After drying, the ionomer blends were compression molded to films and the mechanical properties were characterized via stress-strain experiments.

The reinforcement effect of the blend series B-PPPAPy with different degrees of polymeri-

zation of the employed PPPAPy filler and P(S-co-SSH) as matrix polymer was investigated via stress-strain experiments at 150°C. Reinforcement factors of 117 to 805 with respect to the matrix polymer were observed. The run of the Young's-modulus values showed a clear increase with growing degree of polymerization P_n of the employed PPPAPy reinforcer, which ended up in a plateau value. This observation covers in principle the results already found by Datko [36] with PPPSH fillers and a P(EA-co-4VP) matrix. Only different absolute values of the Young's-moduli and the slightly rounder run of the Young's-modulus curve were noticed due to the different matrix-filler-system and changed experimental conditions. Thus, the run of the Young's-modulus curve could be explained qualitatively like Datko's [36] results with the combination of the "fuzzy cylinder" model and the Halpin-Tsai equation introduced by Bayer [7].

However, the come into existence of the absolute Young's-modulus values cannot be explained yet. The series of measurements with different amounts of PPPSH fillers realized by Datko [36] showed that the reinforcement effect didn't rise with the increase of the filler's amount from the beginning on but needed a threshold at which it rose suddenly and went on rising with the addition of filler. This results lead to the conclusion that the reinforcement effects observed in ionomer blends have to be considered as percolation phenomena and that the absolute Young's-modulus values follow percolation principles.

The blend series B-PPBPSH with poly(para-biphenylene sulfonic acids) as filler polymers, which have a stiff phenyl spacer between the sulfonic acid group and the Polyphenylene backbone, were characterized via stress-strain-experiments at 20°C. Thereby reinforcement factors between 1231 and 1445 were observed. As already Datko [36] and Winter [37] observed, the reinforcement effect of this blend series rose with the increase of the degree of polymerization of the filler until reaching a plateau value. In direct comparison with different polymeric fillers that differ only in the sort of linkage of the ionogenic groups, significant differences in the achieved reinforcement effect were observed. While Winter's [37] PPC₄SH filler with a C₄-alkyl spacer reached only reinforcement factors between 195 to 259, Datko's [36] blends with PPPSH fillers without spacer between sulfonic acid group and Polyphenylene backbone already exhibited much higher reinforcement factors of 790 to 1220, which were beat once again by the PPBPSH filler with the stiff phenyl spacer. The different way of linking the sulfonic acid group to the invariant polyphenylene backbone had

high impact on the reinforcement effect, which could only be explained by the changed ionomer network structure. These results lead to the conclusion, that a big part of the reinforcement effect is attributed to the ionomer network, which is formed by the ionic interactions. This fact confirmed Bayer's assumption [7] that the immobilized matrix by counter ion condensation has to be considered as reinforcing active volume as well and not only the filler's volume itself.

The blend series B-PMPSH 1-5 was also characterized via stress-strain-experiments with respect to its mechanical properties. In doing so reinforcement factors between 207 to 355 compared to the P(EA-co-4VP) matrix polymer were observed, which corresponds to a significant decrease of the Young's-modulus in comparison to the all-para linked PPPSH filler employed by Datko [36] (reinforcement factors: 790 to 1220). The observation made by Winter [54] with meta- respectively para-linked poly(arylene/pyridylene-ethynylene) as filler polymers in a P(S-co-SSH) as matrix polymer, that with increasing content of meta-linkage in the filler polymers the reinforcement effect decreased drastically until it disappeared, wasn't observed in the same extent with the meta-linked PMPSH fillers realized in the present work. The remaining relatively high reinforcement effect is probably due to self assembled helical structures of the PMPSH filler. The resulting rod-like structure of the reinforcement active volume increased the reinforcement effect. Strong fluctuations of the observed Young's-moduli with increasing degree of polymerization of the filler are due to the different intensity of formation of the helical structure, whose dependencies haven't been investigated yet.

A surprisingly high reinforcement factor of 534 was observed with the coil-like filler V-P(S-co-SSH) and P(EA-co-4VP) as matrix polymer and showed that even coil-like fillers can generate high reinforcement effects. By charge induced coil-stretching and intensified counter ion condensation due to high charge density, the reinforcement active volume could be formed in cooperation of the filler and the immobilized matrix polymer, which contributes to the increase of the Young's-modulus.

Trifunctional star-shaped filler molecules showed with increasing arm length of the star a significant increase of the reinforcement effect at equimolarity of the blend components with respect to the acidic and basic groups and at constant number density of the filler (reinforce-

ment factors: B-TBSH: 13, B-TPBSH: 275, T-BPBSH: 736). The observed reinforcement effect could only partly be explained by the Halpin-Tsai equation or respectively with the linear rule of mixture. The interpretation of the strong increasing Young's-modulus as a percolation phenomenon seemed to be reasonable in comparison to the experiment realized by Datko [36]. In the case of the star-shaped filler the number density and the functionality remained constant while, by increasing the length of the arms with phenyl groups, the weight fraction of the star-shaped filler in the ionomer blend increased. By gradually enlarging the size of the star molecule, the reinforcing active volume grew in the corresponding ionomer blends. This fact contributed to the cluster strength, which, being above the percolation threshold, led to a higher Young's-modulus value.

The plate-like tetrafunctional TPySH filler showed a reinforcement factor of 157 in its corresponding ionomer blend while the tetrahedral tetrafunctional TPMSH filler achieved a reinforcement factor of 114. Based on the available results, no significant contribution of the geometrical variation to the reinforcement effect could be proven. In comparison with the trifunctional star-shaped filler molecules, the higher functionality seemed to compensate the lower number density of the filler molecules. The higher charge density generated a stronger counter ion condensation, which was able to compensate the "missing" reinforcing active volume of the filler with immobilized matrix.

The present work reveals, that the reinforcement effect in ionomer blends consisting of two ionogenic blend components are dependent on several parameters, which are not independent from each other.

The significant parameter for the reinforcement effect is the percolation threshold at which a cluster, consisting of reinforcing active volume, exists across the sample, which is able to transmit the applied force. This percolation threshold is dependent on the fillers shape. A preferably stiff and large molecular structure (for rod-like molecules: large aspect ratio (l/d) and high persistence length) has a positive effect on the cluster strength and maximizes the potentially achievable reinforcement effect. Furthermore the interactions between the filler molecules and the matrix polymer are of great importance, as the immobilized matrix due to counter ion condensation contributes to the reinforcing active volume. Preferably fixed and good accessible charges with high charge density on the filler molecule optimizes the counter

ion condensation of the matrix, leading to an increase of the reinforcing active volume, which contributes to the cluster strength and therefore rises the Young's-modulus value of the ionomer blend.

11 Literatur

- [1] H. Brintrop, G. Menges, „Polymere Werkstoffe“, H. Batzer, Ed.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart; Vol. 2 (1984)
- [2] R. Gächter, H. Müller, „Plastics Additives Handbook“, Hanser Publishers; New York (1990)
- [3] J. L. Kardos, J. Raison, *Polym. Eng. Sci.*, **15** (1975) 183
- [4] B. D. Agerwal, L. J. Broutman, „*Analysis and Performance of Fiber Composites*“, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1990)
- [5] J. C. Halpin, J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, **16** (1976) 344
- [6] O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68** (1949) 1106
- [7] A. Bayer, Dissertation, Universität Stuttgart (2003)
- [8] P. J. Flory, *Macromolecules*, **11** (1978) 1138
- [9] M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, T. Kai, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17** (1980) 591
- [10] M. Takayanagi, *Pure. Appl. Chem.*, **55** (1983) 819
- [11] W. F. Hwang, D. R. Wiff, C. L. Brenner, T. E. Helminiak, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22** (1983) 231
- [12] W. F. Hwang, D. R. Wiff, C. Verschoore, G. E. Price, T. E. Helminiak, *Polym. Eng. Sci.*, **23** (1983) 784
- [13] C. D. Eisenbach, J. Hofmann, A. Gödel, J. Noolandi, A. C. Shi., *Macromolecules*, **32** (1999) 1463
- [14] C. Evers, „*Contemporary Topics in Polymer Science*“, B. Culbertson (Ed.), Plenum Press, New York (1989)
- [15] H. Höcker, P. Rohrbach, T. Heitz, *Macromol. Chem.*, **190** (1989) 3295
- [16] P. Smith, A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21** (1983) 223
- [17] J. M. Rodrigez-Prada, V. Percec, *Macromolecules*, **19** (1986) 55
- [18] L. Robeson, J. McGrath, *J. Polym. Eng. Sci.*, **17** (1977) 300
- [19] E. Pierce, T. Kwai, B. Min, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21** (1984) 1181
- [20] D. Allard, R. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** (1982) 559
- [21] M. Hara, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **17** (1984) 1335

- [22] A. Eisenberg, M. Hara, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984) 1306
- [23] B. Vollmert, W. Schoene, *Angew. Makromol. Chem.*, **19** (1971) 157
- [24] R. Murali, A. Eisenberg, „*Structure and Properties of Ionomers*“, M. Pineri, A. Eisenberg, Eds. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland 1987
- [25] M. Jiang, C. Zhou, Z. Zhang, *Polym. Bull.*, **30** (1993) 449
- [26] E. P. Douglas, K. Sakurai, W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **24** (1991) 6776
- [27] M. Hara, G. J. Parker, *Polymer* **33** (1992) 4685
- [28] C. D. Eisenbach, J. Hofmann, K. Fischer, *Macromo. Rapid Commun.*, **15** (1994) 117
- [29] C. D. Eisenbach, J. Hofmann, W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **27**, (1994) 3162
- [30] C. D. Eisenbach, K. Fischer, J. Hofmann, W. J. MacKnight, *Macromol. Symp.*, **100** (1995) 105
- [31] C. D. Eisenbach, K. Fischer, J. Hofmann, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **36** (1995) 795
- [32] C. D. Eisenbach, K. Fischer, J. Hofmann, W. J. MacKnight, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **37** (1996) 386
- [33] J. Hofmann, Dissertation, Universität Bayreuth (1995)
- [34] T. Lehmann, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1996)
- [35] A. Datko, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [36] A. Datko, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- [37] D. Winter, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [38] U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromolecules*, **30** (1997) 2092
- [39] R. Rulkens, G. Wegner, V. Enkelmann, M. Schulze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** (1996) 707
- [40] R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner; *Macromol. Rapid Commun.*, **15** (1994) 669
- [41] J. Frahn, B. Karakaya, A. Schäfer, A. D. Schlüter, *Tetrahedron*, **53** (1997) 15459
- [42] M. Rehan, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer*, **30** (1989) 1054
- [43] M. Rehan, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer*, **30** (1989) 1060
- [44] M. Rehan, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Makromol. Chem.*, **191** (1990) 1991
- [45] S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules*, **29** (1996) 5136
- [46] G. Brodoski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehan, *Macromolecules*, **29** (1996) 6962
- [47] M. Rehan, A. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polymerica*, **44** (1993) 59

- [48] I. U. Rau, M. Rehan, *Acta Polymerica*, **45** (1994) 3
- [49] P. Galda, Dissertation, Universität Karlsruhe (1995)
- [50] J. K. Kallitisis, M. Rehan, G. Wegner, *Macromol. Chem.*, **193** (1992)
- [51] F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *Macromolecules*, **31** (1994) 2047
- [52] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.*, **16** (1995) 571
- [53] H. Schnablegger, M. Antonietti, Ch. Göltner, J. Hartmann, H. Cölfen, P. Samorí, J. P. Rabe, H. Häger, W. Heitz, *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1999) 24
- [54] D. Winter, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- [55] A. Bayer, A. Datko, C. D. Eisenbach, *Polymer* **46** (2005)
- [56] T. Sato, Y. Takada, A. Teramoto, *Macromolecules*, **24** (1994) 6220
- [57] T. Sato, A. Teramoto, *Adv. Polym. Sci.*, **126** (1996) 85
- [58] H. Hoshikawa, N. Saito, K. Nagayama. *Polym. J.*, **7** (1975) 79
- [59] D. Winter, C. D. Eisenbach, J. A. Pople, A. P. Gast, *Macromolecules*, **34** (2001) 5943
- [60] C. V. Chaubal, L. G. Leal, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37** (1999) 281
- [61] J. Rieger, *Polymer*, **39** (1998) 4417
- [62] M. L. Mansfield, *Macromolecules*, **19** (1986) 854
- [63] Y. Muroga, *Macromolecules*, **21** (1988) 2751
- [64] Y. Muroga, *Macromolecules*, **25** (1992) 3385
- [65] Y. Muroga, *Macromolecules*, **27** (1994) 2951
- [66] B. Pfannemüller, M. Schmidt, G. Ziegast, K. Matsuo, *Macromolecules*, **17** (1984) 710
- [67] A. P. Chatterjee, *Journal of Applied Physics*, **100**, (2006) 054302
- [68] J. Wu, D. S. McLachlan, *Physical Review B*, **56** (1997) 1236
- [69] D. S. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed. Taylor and Francis, London, 1994
- [70] C. Eggert, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2005)
- [71] G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron*, **58**, (2002) 5291
- [72] T. Ben, H. Goto, K. Miwa, H. Goto, K. Morino, Y. Furusho, E. Yashima, *Macromolecules*, **41**, (2008), 4506
- [73] C. Kübel, M. J. Mio, J. S. Moore, D. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002) 8605
- [74] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science*, **318**, (2007) 1276

- [75] A. Brûlet, F. Boué, J. P. Cotton, *J. Phys. (Paris) II* **6**, (1996), 1
- [76] M N. Spiteri, F. Boué, A. Lapp, J. P. Cotton, *Phys. Rev. Let.*, **77** (1996) 5218
- [77] A. J. Kinloch, A. C. Taylor, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 3271
- [78] J. Wendling, J. H. Wendorff, *Macromol. Theory. Simul.* **5** (1996) 381
- [79] W. Heitz, C. Meckel-Jonas, M. D. Roth, J. H. Wendorff, *Acta Polymer*, **49** (1998) 35
- [80] K. Tamao, K. Sumitami, M. Kumada; *Org. Synth.* **58** (1978) 127
- [81] T. Bakashvili, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2007)
- [82] W. E. Bachmann u. R. A. Hoffmann; *Organic Reactions Bd. II*, (1944), 224
- [83] Ch. Rüchardt, E. Merz; *Tetrahedron Letters* **36** (1964) 2431
- [84] „*Organikum*“, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990)
- [85] C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach; *J. Am. Chem. Soc.* **8** (1972) 2669
- [86] E. Roxald, H. Softle, H. Geroge; *Inorganic Chemistry*, **12** (1966) 2182
- [87] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; **39** (2001)
- [88] K. Kugele, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2005)
- [89] B. Sarma, A. Nangia; *Cryst. Eng. Comm.* **9** (2007) 628
- [90] R. Berhend, M. Mertelsmann; *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **378** (1910) 352
- [91] A. H. Mahmoudkhani, A. P. Côté, G. K. H. Shimizu; *Chem. Commun.*, (2004) 2678
- [92] J. I. Weon, H. J. Sue; *Polymer* **46** (2005) 6325,
- [93] N. Iranpoor, B. Zeynizaded; *Synlett*, (1998) 1079
- [94] J. Brandrup, E. Immergut; „*Polymer Handbook*“, Wiley and Sons, New York, 3rd Ed. (1998)
- [95] M. Niva, T. Matsumoto, M. Kakami, *Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ.*, **25** (1984) 192
- [96] M. Haney, P. Clarke, *Principles of Triple Detection GPC/SEC*, Viscotek
- [97] R. Kandre, K. Feldman, H. E. H. Meijer, P. Smith, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, (2007) 4956
- [98] H. G. Elias, „*Makromoleküle, Band 2 Physikalische Strukturen und Eigenschaften*“, 6. Auflage, Wiley-VCH (2001)
- [99] A. Natasohn, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **20** (1987) 323
- [100] E. Douglas, K. Sakurai, W. MacKnight, *Macromolecules*, **25** (1992) 4506
- [101] D. J. Walsh, S. Rostami, *Adv. Polym. Sci.*, **70** (1985) 119
- [102] R. Rulkens, Dissertation, Universität Mainz (1996)

- [103] N. B. Colthup, L. H. Doly, S. E. Wiberly, „*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*“, Academic Press New York
- [104] O. Ikkala, J. Ruokolainen, G. Brinke, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules*, **28** (1995) 7088
- [105] Günzler, Böck, „*IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Zweite, überarbeitete Auflage*“, VCH (1983)
- [106] G. Kämpf, „*Characterization of Plastics by Physical Methods*“, Hanser Publishers, München (1986)
- [107] M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, „*Makromolekulare Chemie*“, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [108] A. I. Oparin, „*The Origin of Life*“, Dover Publications (2003)

Erklärung:

Die vorliegende Arbeit wurde von mir verfasst, ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Darüber hinaus habe ich nicht versucht, andersweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Christoph Eggert

