

**Synthese und Eigenschaften
von amphiphilen Copolymeren mit periodischen Strukturen
und deren Wechselwirkungen an Grenzflächen**

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

vorgelegt von

Hans-Alfred Schoger

aus Winnenden

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. E. Roduner (Vorsitzender)
Prof. Dr. C.D. Eisenbach (Hauptberichter)
Prof. Dr. W. Oppermann (Mitberichter)

Tag der mündlichen Prüfung: 29. September 2000

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn **Prof. Dr. Claus D. Eisenbach** für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis die vorliegende Dissertation anfertigen zu können, sowie für die Betreuung der Arbeit.

Vielen Dank der Arbeitsgruppe von Prof. G. Wegner vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz für die Einarbeitung in die „Geheimnisse“ der Langmuir-Blodgett-Technik sowie für die zahlreichen Tips und Tricks in Sachen Ellipsometrie.

Unserem NMR-Spezialisten Dominik ein Danke für die Einweisung auf diesem Gebiet.

Herrn Dipl. Ing. G. Kunz und Herrn Dr. T. Schauer vom Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke danke ich für die Kraftmikroskopie-Aufnahmen sowie für die Möglichkeit, die ESA-Messungen durchführen zu können.

Herzlichen Dank für die Durchführung der GPC-Messungen einschließlich der Erfüllung von Sonderwünschen geht an Monika Wildner, Ines Ketterle und an Christian Schaller, mit dessen unermüdlichen Optimierung der unter Windows™ laufenden Millenium-Software das ganze erst möglich war.

Es hat riesigen Spaß gemacht, die Arbeit an einem Institut anzufertigen, in dem die Atmosphäre so erfrischend offen und angenehm ist - Stichwort UNO - so daß auch das Arbeiten zu einem gesellschaftlichen Ereignis wird. Allen vom ITC II, die hierzu beigetragen haben, möchte ich hierfür meinen Dank aussprechen.

Für das tolle „Boxen“-Klima danke ich Ines, Moni, Corinne, Peter und Doro.

Herrn Dr. Klaus Dirnberger danke ich für das Korrekturlesen und die gesamte Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Mit großer Dankbarkeit denke ich schließlich an das schier unendlich viele Verständnis, daß meine Frau mir entgegenbrachte. Besonders möchte ich mich bei ihr für ihre Unterstützung und das Durchhalten in dieser gegen Ende doch etwas anstrengenden Zeit bedanken.

Und dir, Jannik, danke ich für das süßeste Lächeln, das mich in dieser Zeit für das gleichmäßig über Tag und Nacht verteilte Geschrei mehr als genug entschädigen konnte...

DANKSAGUNG	2
1 EINLEITUNG	6
1.1 SELBSTORGANISATION	9
1.2 LANGMUIR-BLODGETT-TECHNIK	12
1.3 UNTERSUCHUNGEN AN PARTIKULÄREN SYSTEMEN	15
1.4 SYNTHESSTRATEGIEN FÜR AMPHIPHILE POLYMERE	18
1.4.1 <i>Kinetik der Copolymerisation und Modelle zur alternierenden Copolymerisation</i>	19
2 PROBLEMSTELLUNG	23
3 SYNTHESSEN	28
3.1 MOTIVATION	28
3.2 WAHL DER VERSUCHSBEDINGUNGEN	29
3.3 COPOLYMERISATION VON ACRYLAMID UND ISOBUTEN IN GEGENWART VON TRIFLUORESSIGSÄURE (TFA) ALS KOMPLEXIERUNGSMITTEL	30
3.4 COPOLYMERISATION VON ACRYLSÄURE UND ISOBUTEN IN GEGENWART VON TRIFLUORESSIGSÄURE (TFA) ALS KOMPLEXIERUNGSMITTEL	35
3.4.1 <i>Polarisierung der Doppelbindung der Acrylsäure durch Komplexierung mit Trifluoressigsäure (TFA)</i>	35
3.4.2 <i>Variation der Copolymerzusammensetzung durch das eingesetzte Copolymerverhältnis in Gegenwart von TFA</i>	38
3.4.3 <i>Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Systeme AA / IB und AS / IB in Gegenwart von TFA als Komplexierungsmittel</i>	41
3.5 TERPOLYMERISATION VON ACRYLSÄURE, ACRYLAMID UND ISOBUTEN IN GEGENWART VON TRIFLUORESSIGSÄURE (TFA) ALS KOMPLEXIERUNGSMITTEL	46
4 ANALYTIK	49
4.1 CHARAKTERISIERUNG DER SYNTHETISIERTEN COPOLYMERE	49
4.1.1 <i>Bestimmung des Molekulargewichtes</i>	49
4.1.2 <i>Bestimmung des Einbauverhältnisses im Copolymeren mittels NMR-Spektroskopie</i>	52

4.2	FILMWAAGENMESSUNGEN	58
4.2.1	<i>Langmuir- und Langmuir-Blodgett-Filme</i>	58
4.2.2	<i>Monolayer – zweidimensionale Phasen</i>	58
4.2.3	<i>Monolayer-Polymorphien</i>	60
4.2.4	<i>Schub-Flächendiagramme</i>	63
4.2.5	<i>Herstellung substratgestützter Monolayer (LB-Filme)</i>	68
4.2.5.1	Reinigung der Siliciumwafer	70
4.2.5.2	Hydrophobisieren von Siliciumwafern	70
4.2.6	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	71
4.2.6.1	Einfluß der Zusammensetzung der Monolayer auf π - <i>A</i> - Isothermen.....	71
4.2.6.2	Kompressibilität der Monolayer	75
4.2.6.3	π - <i>A</i> - Isothermen von amphiphilen Terpolymeren.....	79
4.2.6.4	Vergleich der π - <i>A</i> - Isothermen und Kompressibilitäten der Monolayer aus Co- und Terpolymeren	81
4.2.6.5	Einfluß des Lösungsmittels auf die π - <i>A</i> - Isothermen.....	83
4.2.6.6	Einfluß der Temperatur auf die π - <i>A</i> - Isothermen und Kompressibilität der Monolayer	84
4.2.6.7	Isobare Experimente an Monolayern an der Wasser-Luft-Grenzfläche	87
4.2.6.8	Einfluß des pH-Wertes auf den Verlauf von π - <i>A</i> - Isothermen	88
4.2.6.9	Untersuchungen zur Stabilität der Monolayer an der Wasser-Luft-Grenzfläche	89
4.2.6.10	Hysterese in Kompressions-Expansions-Zyklen bei Monolayern.....	92
4.2.6.11	Übertragung der monomolekularen Filme auf feste Substrate	95
4.3	ELLIPSOMETRISCHE MESSUNGEN.....	99
4.3.1	<i>Theoretische Grundlagen</i>	99
4.3.2	<i>Ellipsometrische Meßtechniken</i>	102
4.3.3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	104
4.4	AFM-MESSUNGEN.....	108
4.4.1	<i>Theoretische Grundlagen der Kraftmikroskopie</i>	109
4.4.2	<i>Instrumenteller Aufbau des Kraftmikroskops</i>	110
4.4.3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	113
4.5	THERMISCHE UNTERSUCHUNGEN	118
4.5.1	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	119
4.6	STABILISIERUNG VON PIGMENTEN MITTELS AMPHIPHILER COPOLYMERE	125

4.6.1	<i>Theoretische Grundlagen</i>	126
4.6.1.1	Das Zetapotential	126
4.6.1.2	Bestimmung der dynamischen Mobilität und des Zetapotentials anhand von ESA-Messungen.....	126
4.6.1.3	Durchführung der Untersuchungen.....	129
4.7	VISKOSITÄTSMESSUNGEN	135
5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	143
5.1	LÖSUNGSMITTEL UND VERWENDETE CHEMIKALIEN	143
5.2	METHODEN UND GERÄTE.....	146
5.2.1	<i>Umkristallisation der Initiatoren</i>	146
5.2.2	<i>NMR-Spektroskopie</i>	146
5.2.3	<i>DSC-Messungen</i>	146
5.2.4	<i>Ellipsometrie</i>	147
5.2.5	<i>Filmwaage</i>	147
5.3	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE COPOLYMERISATION VON ELEKTRONEN- AKZEPTOR- UND ELEKTRONENDONOR-MONOMEREN IN GEGENWART VON TFA.....	148
5.3.1	<i>Reaktionsgefäß</i>	148
5.3.2	<i>Ansatzvorbereitung</i>	149
5.4	SYNTHESEN.....	150
5.4.1	<i>Synthese von Poly(acrylsäure-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexierungsmittel</i>	150
5.4.2	<i>Synthese von Poly(acrylamid-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexierungsmittel</i>	151
5.4.3	<i>Synthese von Poly-(AA-co-AS-co-IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel</i>	152
5.4.4	<i>Synthese von Diazomethan aus N-Methyl-N-nitroso-p-Toluolsulfonamid</i>	153
6	ZUSAMMENFASSUNG	154
7	ABSTRACT	157
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	160
9	ERKLÄRUNG.....	166

1 Einleitung

Nachdem die klassische Chemie beliebig komplexe Moleküle aufbauen kann, steigt das Interesse der Chemiker an einer Chemie jenseits der kovalenten Bindung. Eine grundlegende Frage ist hierbei, ob man nach dem Vorbild natürlicher supramolekularer Systeme neue Materialien entwickeln kann, deren Funktion ebenfalls durch ihre Organisation bedingt ist.

Neben der molekularen Selbstorganisation ist eine weitere entscheidende Eigenschaft natürlicher Systeme ihre Fähigkeit zur molekularen Erkennung, die zu spezifischen Wechselwirkungen führt. Das Problem der molekularen Erkennung ist, wie die Vielfalt der Arbeiten über Gast-Wirt-Systeme^{1, 2, 3} und ihre Bedeutung für synthetische supramolekulare Systeme zeigen, heute längst zu einem wichtigen Teil der Organischen Chemie geworden. Hierher gehört auch die Variation von Oberflächen mit amphiphilen Molekülen und die Strukturierung ultradünner Schichten mit Schwerpunkten in der Katalysatorforschung, der Tribologie und der Sensortechnik.

Amphiphile Moleküle sind aufgrund ihrer besonderen strukturellen Merkmale und der daraus resultierenden Vielzahl der möglichen Einsatzgebiete das Objekt zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Bereits Anfang des Jahrhunderts konnte Langmuir mit einer Reihe von Experimenten zeigen, daß sich Amphiphile an der Luft-Wasser-Grenzfläche als Film anreichern⁴. Diese Filme sind wegen ihrer Bedeutung für die Grundlagenforschung und anwendungsbezogene Wissenschaft immer noch von großem Interesse. Beispielsweise dienen Langmuir-Monoschichten als nützliche Modelle für die Aufklärung der Strukturen und Funktionen von Biomembranen und ihren Wechselwirkungen mit Lipiden, Steroiden, Zuckern, Proteinen und Ionen⁵. Darüber hinaus lassen sie sich auch zur Induktion der Bildung von Keimen für das Wachstum organischer und anorganischer dreidimensionaler Kristalle einsetzen, die dabei durch eine Art epitaktisches Wachstum aus den in der Subphase gelösten Moleküle oder Ionen entstehen^{6, 7, 8}. In dieser Hinsicht können die Filme als Modelle bei der Untersuchung der Biomineralisation dienen, bei der zweidimensionale Oberflächen biologischer Makromoleküle zur Induktion der mineralischen Kristallisation eingesetzt

werden^{9, 10}. Weiterhin sind die Kenntnisse über die Eigenschaften von komprimierten und unkomprimierten Langmuir-Monoschichten wasserunlöslicher Amphiphile, deren zweidimensionale Anordnung noch weitgehend ungeklärt ist^{11, 12}, hilfreich bei der Aufklärung der Packungseigenschaften an der Luft-Wasser-Grenzfläche.

Ein weiteres sehr wichtiges Anwendungsgebiet von Monolayern ist die gezielte Oberflächenmodifizierung von festen Substraten. Langmuir-Filme lassen sich leicht auf feste Trägermaterialien aufbringen, so daß sie zur Bildung multimolekularer Langmuir-Blodgett-Filme eingesetzt werden können¹³. Technische Anwendungen solcher Filme sind z.B. als Monochromatoren für weiche Röntgenstrahlung, als piezo-elektrische Sensoren¹⁴, in der nichtlinearen Optik^{15, 16, 17, 18} oder in der molekularen Elektronik^{19, 20, 21, 22} denkbar.

Die Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Architektur und Zusammensetzung makromolekularer Systeme basierend auf amphiphilen Polymeren sowie deren Selbstorganisation, insbesondere im Hinblick auf Modellmembranen für biologische Membranen und komplexe Multischichtsysteme mit speziellen funktionellen Eigenschaften stellen weitere Anliegen der aktuellen Forschung dar.

Seit über 150 Jahren sind Membranerscheinungen Objekt wissenschaftlicher Untersuchungen. Bereits 1930 wurden Studien zur Osmose an sogenannten semipermeablen ungeladenen Membranen durchgeführt. 1911 entwickelte Donnan das Konzept der permselektiven, also geladenen Membranen. 1935 wurde von Theorell die sogenannte Festkörpertheorie anhand von gesinterten, anorganischen Membranen entwickelt, die sich kurz darauf auf die Eigenschaften von Ionenaustauschmembranen übertragen ließ. Heute sind die synthetischen Polymermembranen im Rahmen der Biotechnologie zur Stofftrennung und in der biochemischen Analytik als Einbettmedium für Biosensoren von besonderem Interesse. Simultan mit der Untersuchung der Eigenschaften von Lipid- und Phospholipidmonoschichten wurden die Eigenschaften von Biomembranen sowie deren struktureller Aufbau von wachsendem Interesse. Singer und Nicolson²³ entwickelten in den 70er Jahren das Biomembranmodell (Fluid-Mosaik-Modell), welches die Funktion einer Membran im wesentlichen erklärt (Abbildung 1-1).

Membranen sind Stoffgebilde, die als Schranken (der Stofftransport wird verhindert), als Schleusen (der Stofftransport wird selektiv begünstigt) und als Pumpen (der Stofftransport

erfolgt entgegen dem Konzentrationsgradienten) fungieren können. Bei Biomembranen wird zusätzlich eine Informationsfunktion diskutiert. Diese Problematik wird derzeit intensiv bearbeitet, jedoch ist der Wissensstand darüber auf molekularer Ebene wegen der Komplexität eines Biomembransystems noch unvollständig.

Unter dem Begriff Modellmembran versteht man diejenigen Modelle, die dazu beitragen, Struktur, Eigenschaften und Funktion der Biomembran in ihren Teilaspekten zu verstehen und zu simulieren. Als Modellmembranen können folgende Systeme betrachtet werden:

- Monolayer an der Grenzfläche Wasser/Luft^{24, 25, 26}
- Polymolekulare Aufbauschichten mit speziellen Biomembranfunktionen
- Schwarze Lipidmembranen (BLM-black lipid membranes) an der Grenzfläche flüssig/flüssig²⁷
- Lyotrope Mesophasenstrukturen amphiphiler Systeme^{28, 29}
- Liposomen aus Phospholipidschichten, welche um einen Wasserkern angeordnet sind^{30, 31}

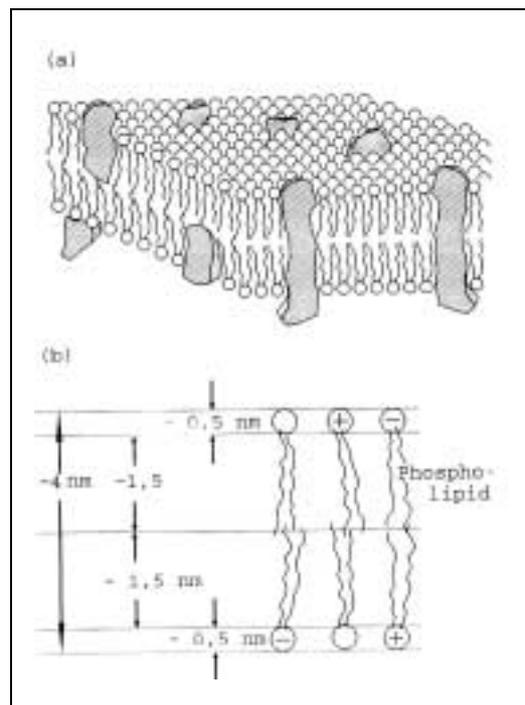


Abbildung 1-1 Biomembranmodell nach Singer und Nicolson: a.) Doppelschicht der Phospholipide als amphiphile Moleküle, mit integralen und peripheren Proteinen b.) abgeschätzte molekulare Dimensionen im hydrophilen und im hydrophoben Bereich der Phospholipide in der Doppelschicht

Das Ziel der Modelluntersuchungen ist es, eine neue Chemie mit praktischer Anwendbarkeit zu entwickeln, welche auf der Grundlage relativ einfacher Systeme, d.h. ohne die Natur bis ins Detail zu kopieren, Membraneigenschaften und -prozesse wirkungsvoll nachahmt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Monolayer an der Grenzfläche Wasser/Luft, sowie auf festes Substrat aufgebraute Mono- und Multilayer untersucht. Monolayer sind geeignet, über die Eigenschaften *einer* Membranhälfte der Doppelschicht, wie etwa Phasenumwandlungen, spezielle Auskünfte zu geben. Darüber hinaus lassen sich Monolayer mittels Langmuir-Blodgett-Technik zu polymolekularen Aufbausichten (Multilayer) zusammensetzen.

In den vergangenen Jahren haben sich auf diesem Gebiet im wesentlichen zwei Methoden zur Herstellung hochgeordneter substratgestützter Filme etabliert. Das ist zum einen die Filmherstellung mittels Selbstorganisation (SAM – self assembled monolayer) und zum anderen die Langmuir-Blodgett-Technik. Beide Methoden werden im folgenden vorgestellt, wobei die Langmuir-Blodgett-Technik, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommt, ausführlicher in Kapitel 4.2.1 behandelt wird.

1.1 Selbstorganisation

Der Prozeß der Selbstorganisation zur Herstellung hochgeordneter Molekülfilme beruht auf einer spontanen Anordnung der Moleküle aus einer Dampfphase oder aus einer Lösung auf einem geeigneten Substrat. Ähnlich wie beim Kristallwachstum ist das Ausbilden einer geordneten Struktur von den Eigenschaften der einzelnen Moleküle und deren Bindungsverhältnissen zueinander und zum Substrat abhängig.

Ein typisches Molekül zur Herstellung selbstorganisierter Filme besteht im wesentlichen aus drei Teilen. In Abbildung 1-2 ist ein solches Molekül schematisch dargestellt.

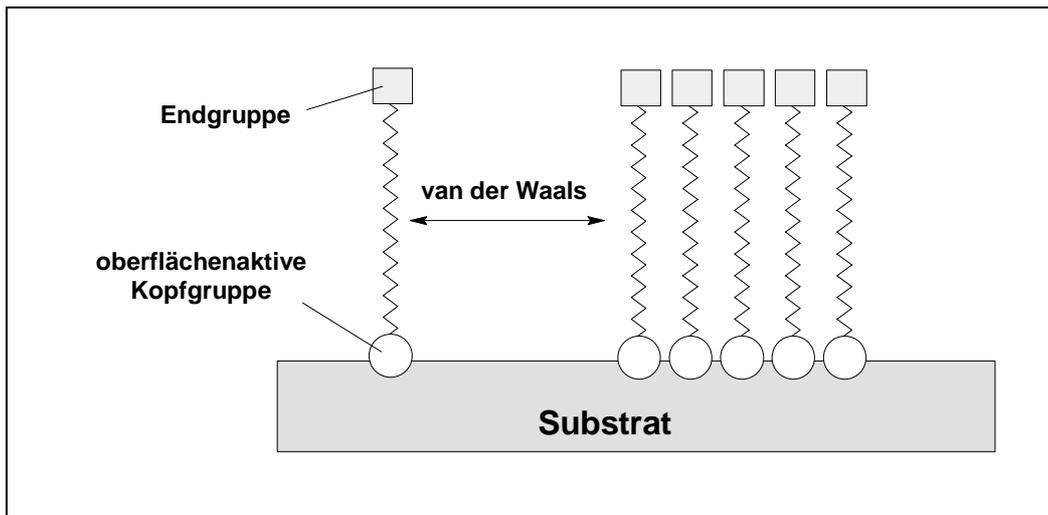


Abbildung 1-2 Schematische Darstellung der drei funktionellen Einheiten eines Moleküls zur Herstellung von selbstorganisierten Multischichten: die Kopfgruppe chemisorbiert auf das Substrat, die Alkylkette gewährleistet aufgrund von van der Waals-Wechselwirkungen die „Kopplung“ mit benachbarten Molekülen, die Endgruppe ermöglicht nach „Aktivierung“ in einem chemischen Schritt den Aufbau einer nächsten Schicht durch Chemisorption

Der erste Teil ist durch eine oberflächenaktive Kopfgruppe charakterisiert, die über Chemisorption (Mercaptane auf Gold), kovalente Bindung (Alkyltrichlorsilane auf hydroxylierten Oberflächen) oder ionische Wechselwirkung (Fettsäuren auf Oxidoberflächen) eine Bindung an das Substrat gewährleistet³². Der zweite funktionelle Teil des Moleküls wird durch die Alkylkette gegeben. Sie stellt über van der Waals-Wechselwirkung die Kopplung zu benachbarten Molekülen her. Stehen die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und zum Substrat in einem geeigneten Verhältnis, so kann der eigentliche Prozeß der Selbstorganisation stattfinden.

Die tatsächliche Packung der Moleküle an der Oberfläche hängt von der Geometrie der einzelnen Moleküle und von der Oberflächentopographie ab. Um einen über weite Bereiche hochgeordneten Film zu erhalten, ist es notwendig, möglichst atomar flache Kristalloberflächen zu wählen. Um Domänenwachstum zu verhindern, muß darauf geachtet werden, daß die Gitterkonstante und Symmetrie der Substratoberfläche in geeigneter Weise mit den Eigenschaften des adsorbierten Molekülfilms korreliert.

Mit diesen beiden funktionellen Teilen eines Moleküls kann schon eine einzelne hochgeordnete Monolage auf geeigneten Substraten hergestellt werden. Am Beispiel von Fettsäuren wurde

dies unter anderen von Allara und Nuzzo^{33,34} und Ogawa³⁵ gezeigt, die die Adsorption dieser Moleküle auf Aluminiumoxid untersucht haben.

Der dritte Teil des Moleküls bildet nach Anordnung der ersten Monolage auf dem Substrat die neue Oberfläche, die wiederum als Basis für einen weiteren selbstorganisierten Wachstumsprozeß dienen kann. Um das gezielte Aufwachsen mehrerer Monolagen zu erreichen, ist es möglich, erst nach Beendigung des Wachstums der ersten Monolage die Endgruppe des Moleküls dahingehend chemisch zu modifizieren, daß dadurch die Anordnung einer zweiten Monolage durch Chemisorption an diese neu gebildete Oberfläche ermöglicht wird. Im Fall von selbstorganisierten Monolayern aus Alkyltrichlorsilanen kann dies z.B. durch Hydroxylieren der Oberfläche erfolgen³⁶. Durch einen solchen chemischen Zwischenschritt wird außerdem verhindert, daß sich bereits während der Anordnung des ersten Monolayers schon stellenweise eine zweite Monolage anlagert. In Abbildung 1-2 sind die Prozeßschritte zum Aufbau von Multilayern mittels Selbstorganisation schematisch dargestellt.

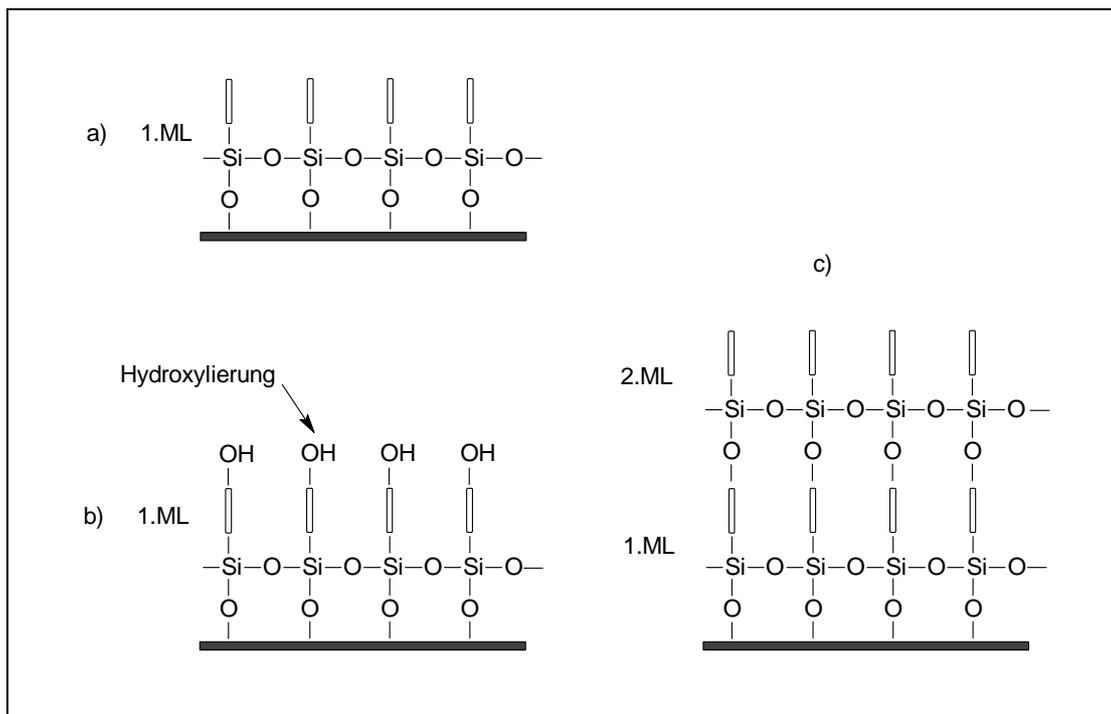


Abbildung 1-2 Schematische Darstellung des Aufbaus von Self assembled monolayers (SAM): a.) chemische Anbindung der ersten Monolage, b.) Hydroxylierung der neu gebildeten Oberfläche, c.) chemische Anbindung einer zweiten Monolage

Ein anderes Verfahren zur Herstellung selbstorganisierter Schichten ist die Organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE), bei der die Moleküle aus der Dampfphase auf das Substrat abgeschieden werden^{37, 38}. Voraussetzung dafür ist, daß die Moleküle thermisch sublimiert werden können. In der Regel arbeiten solche Verfahren im Hochvakuum, um eine möglichst geringe Defektkonzentration in der molekularen Schicht zu erreichen. Über die Temperatur des Substrats und die Konzentration der Moleküle in der Dampfphase kann das epitaktische Aufwachsen gesteuert werden.

Beide hier dargestellten Verfahren zur Herstellung von Monolayern mittels Selbstorganisation sind relativ aufwendig. Bei der OMBE ist eine komplexe Apparatur erforderlich und es können nur gewisse Substanzen damit auf Substrate aufgebracht werden. Das erste Verfahren benötigt zwischengeschaltete chemische Schritte. Die Synthese der selbstorganisationsfähigen Moleküle erfolgt in mehreren Stufen.

Gegenüber der LB-Technik bietet die SA-Methode den Vorteil, daß die erzeugten dünnen Filme insbesondere im Fall kovalenter Verknüpfung stabiler sind und eine höhere Ordnung aufweisen. Die Langmuir-Blodgett-Technik bietet den Vorteil, daß damit relativ einfach und schnell mehrere Schichten nacheinander ohne chemische Zwischenschritte auf das Substrat aufgebracht werden können.

1.2 Langmuir-Blodgett-Technik

Der Ursprung der Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) geht auf die grundlegenden Experimente von I. Langmuir zurück, der monomolekulare Filme an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas untersuchte³⁹. Solche Filme werden nach ihm heute Langmuir-Filme benannt. K.B. Blodgett entwickelte später Methoden, die einen definierten Übertrag von Langmuir-Filmen auf feste Substrate erlauben⁴⁰.

Mit der LB-Technik können effizient Filme aufgebaut werden, die eine in Wachstumsrichtung molekular dimensionierte Strukturierung besitzen. Das Grundprinzip besteht in der Anordnung und Ausrichtung von Molekülen an einer Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche, wobei ein monomolekular dicker quasi zweidimensionaler Grenzflächenfilm gebildet wird. Dieser Film

läßt sich in günstigen Fällen auf ein Substrat übertragen; bei Wiederholung des Tauchvorgangs lassen sich Multischichten herstellen.

Um Moleküle in einer auf molekularer Ebene hochgeordneten Form auf ein Substrat aufbringen zu können, müssen sowohl die Moleküle, als auch das Substrat bestimmte funktionelle Eigenschaften aufweisen. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die Bezeichnungen „hochgeordnet“ und „geringe Defektdichte“ relativ sind. Wird die Ordnung der Molekülfilme mit der eines anorganischen Kristalls verglichen, so müsste man von „Unordnung“ sprechen. Aus chemischer Sicht ist der Begriff „Ordnung“ in der Regel auf Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten und FTIR-Spektroskopie gestützt. Der Begriff „hochgeordnet“ ist dabei niemals gleichbedeutend mit „defektfrei“.

Aufgrund der meist nur schwachen Bindungskräfte zwischen aufeinanderfolgenden Monolagen besitzen viele LB-Filme eine geringe mechanische und thermische Stabilität, wodurch ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten stark eingeschränkt werden. So neigen manche LB-Filme dazu, ihre zweidimensionale Ordnung unter Übergang zu dreidimensionalen Kristallitstrukturen (meist in einem Zeitmaßstab von Tagen bis Wochen) zu verlieren⁴¹. Die Filmstabilität kann durch geeigneten molekularen Entwurf erhöht werden. Es bietet sich dabei unter anderem an, Polymere einzusetzen, da diese im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen mit filmbildenden Eigenschaften deutliche Vorteile aufweisen. Polymere Amphiphile haften viel besser auf dem Substrat, da diese im Vergleich zu monomeren Amphiphilen, welche über eine einzige „Ankergruppe“ verfügen, mehrere substrataffine Kettensegmente aufweisen, was eine Erhöhung der Filmstabilität zur Folge hat, da der Film über mehrere Anker fester an das Substrat gebunden wird.

Im Falle amphiphiler Copolymere sind die hydrophilen Kettensegmente diejenigen Segmente, die an der Oberfläche adsorbiert werden, da die Oberflächen gewöhnlich mit einer hydrophilen Oxidschicht belegt sind. In Abbildung 1-3 wird schematisch dargestellt, wie diese Adsorption erfolgt. Die hydrophilen Kettensegmente bilden „Anker“, mit deren Hilfe die Makromolekülkette an der Oberfläche fixiert wird. Die hydrophoben Segmente sind dabei präferenziell im Außenbereich der adsorbierten Schicht anzutreffen.

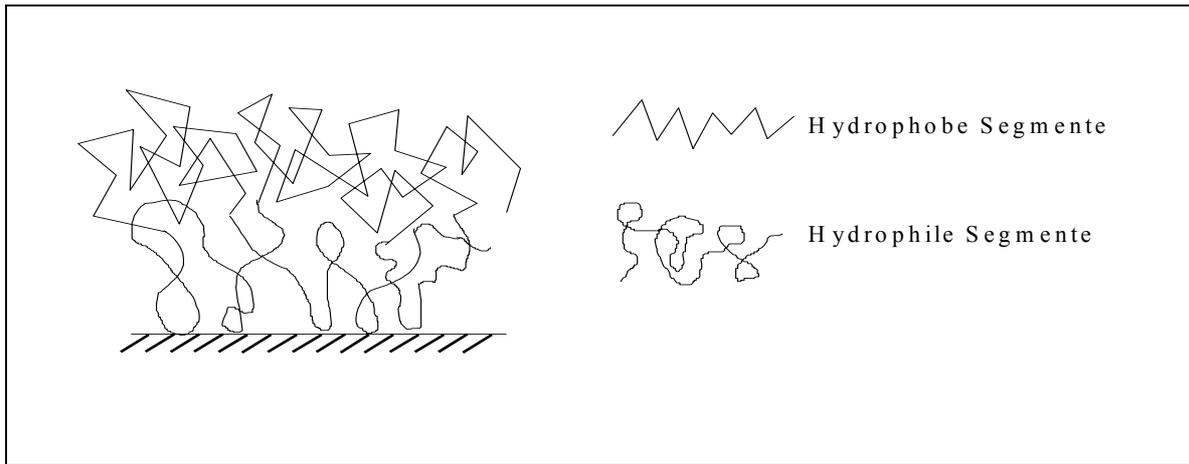


Abbildung 1-3 Adsorption amphiphiler Copolymere an hydrophilen Oberflächen

Durch den gezielten Einbau von leicht spaltbaren Bindungen (z.B. durch Photospaltung) in die polymeren Amphiphile erhält man den Zugang zur Photostrukturierung oder Umfunktionalisierung. Durch Photofragmentierung können die Polymerketten abgebaut werden. Dabei wird eine mit dem Polymeren beschichtete und mit einer Maske bedeckte Platte mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Das bestrahlte Polymere wird zu niedermolekularen Substanzen abgebaut und die unbestrahlten Teile bleiben erhalten.

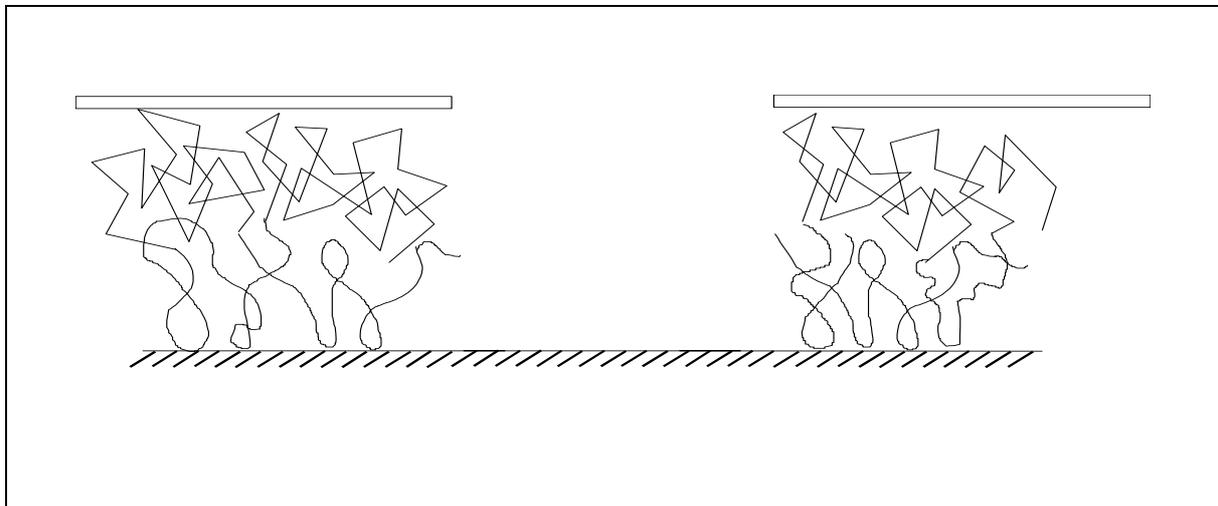


Abbildung 1-4 Freigesetzte Substratoberfläche infolge der Photofragmentierung des polymeren Amphiphils durch Bestrahlung mit UV-Licht

An die freigesetzte Oberfläche können nun andere Moleküle, welche am freien Ende funktionelle Gruppen besitzen, adsorbiert werden. Unter Ausnutzung von Selbsterkennungsmechanismen ist auf diese Weise der Aufbau von komplexen funktionellen Membranen und Multischichten möglich.

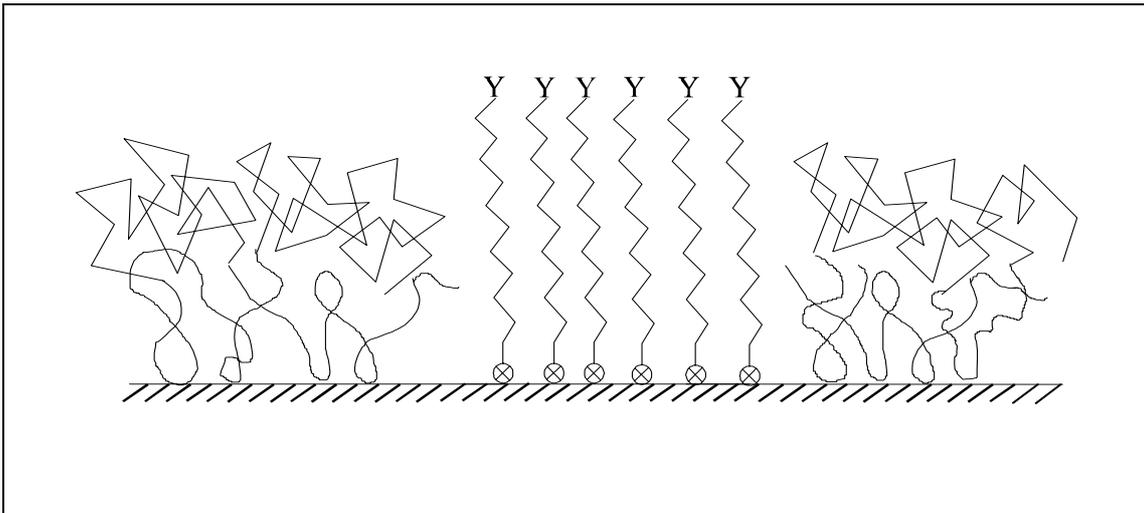


Abbildung 1-5 Funktionale Schicht, entstanden durch Adsorption von Molekülen mit funktionellen Gruppen an die durch UV-Bestrahlung freigesetzte Oberfläche

LB-Filme wurden aufgrund ihrer interessanten strukturellen Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen im Rahmen einer Molekularen Elektronik vorgeschlagen⁴². In der Filmebene leitfähige LB-Filme gestatten den Aufbau von Feldeffekt-Transistoren⁴³, es wurden Molekulare Photodioden auf LB-Film-Basis beschrieben, ebenso Sensoren, welche auf einer großen Anzahl unterschiedlicher Prinzipien der Signaltransduktion und molekularer Erkennung beruhen²¹. Der Einsatz von LB-Filmen in der nichtlinearen Optik⁴⁴ oder als optische Wellenleiter⁴⁵ wird derzeit noch durch die geringe optische Qualität und Filmstabilität beschränkt.

1.3 Untersuchungen an partikulären Systemen

Das Verhalten von kolloiden Teilchen, wie etwa Pigmente, ist von immenser Bedeutung auf dem Gebiet der Lacke. Um die Eigenschaften von Pigmentdispersionen wie Farbe, Glanz und Deckkraft zu optimieren, müssen die Pigmente in den Bindemitteln bzw. den Lösungen gut dispergiert sein. Da alle Dispersionen thermodynamisch instabil sind, ist es ein vorrangiges Ziel, daß diese möglichst lange stabil bleiben.

Ursache für die Instabilität von Dispersionen sind die durch langreichende (ca. 10 nm) Dispersionskräfte (van-der-Waals-Kräfte) hervorgerufenen Anziehungen zwischen den dispergierten Partikeln, während Coulomb'sche Abstoßungskräfte zwischen gleich geladenen Teilchen einen stabilisierenden Effekt haben. Überwiegen die anziehenden Kräfte, kommt es zur Bildung von Agglomeraten, die die Qualität der Pigmentdispersion stark vermindert und daher unerwünscht ist. Die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) beschreibt die resultierende Gesamtwechselwirkung in Abhängigkeit des Teilchenabstandes⁴⁶. Um stabile Dispersionen zu erhalten, müssen demnach zwischen den einzelnen Partikeln ausreichend hohe Abstoßungskräfte erzeugt werden.

Die Dispergierbarkeit der Pigmentteilchen wird durch adsorptive oder chemische Bindung an die Bindemittel oder durch Modifizierung der Partikeloberfläche, indem ionische Detergenzien (elektrostatische Stabilisierung) oder Polymere zugesetzt werden, stark erhöht. Die möglichen Stabilisierungsarten, welche selbstverständlich Grenzfälle darstellen, sind in Abbildung 1-2 schematisch wiedergegeben. In Wirklichkeit treten oft Kombinationen dieser drei Stabilisierungsarten auf.

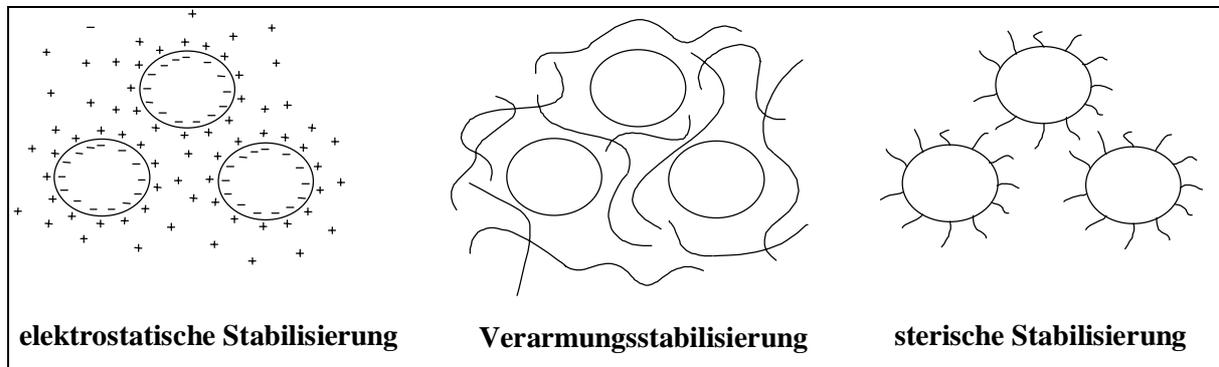


Abbildung 1-2 Schematische Darstellung von Stabilisierungsarten

Die elektrostatische Stabilisierung, welche besonders in wässrigen Systemen Anwendung findet, erfolgt auch durch gezielte Änderung der Ionenstärke oder durch pH-Änderung, wobei Teilchen mit gleichsinnig geladener Oberfläche auftreten, die sich abstossen, so daß die zur Ausfällung führenden van der Waals'schen Anziehungskräfte nicht wirksam werden können. Die Stabilisierung durch Polymere, welche sowohl in wässrigen als auch in organischen Medien angewandt wird, kann auf zwei Arten erfolgen: Verminderungsstabilisierung und sterische Stabilisierung. Bei der Verminderungsstabilisierung werden größere Mengen eines polymeren Schutzkolloids (z.B. Polyvinylalkohol) zugesetzt, wobei dieses nicht an der

Partikeloberfläche adsorbiert wird. Allein durch ihre Anwesenheit und Menge wird die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zwischen zwei Teilchen wesentlich kleiner und somit auch die Assoziatbildung deutlich verhindert. Die Wirkungsweise der Zusätze besteht in der Erhöhung der Viskosität der Dispergiermittel und Erniedrigung der Dichteunterschiede zwischen Teilchen und Dispergiermittel. Erhöhte Viskosität erschwert die Diffusion und somit die Annäherung der Partikel zueinander. Geringere Dichteunterschiede verringern gemeinsam mit höheren Viskositäten die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel in der Dispersion.

Bei der sterischen Stabilisierung werden die zugesetzten Polymere auf der Oberfläche der Partikel adsorbiert. Die sterische Stabilisierung beruht auf einem Entropieeffekt. Auf der Partikeloberfläche sind Makromoleküle adsorbiert, deren Kettensegmente in das Dispersionsmedium hineinragen. Sobald sich zwei mit Polymeren belegte Partikel nähern, wird die Beweglichkeit der Kettensegmente gegenseitig verhindert, was einen Verlust an Entropie mit sich bringt. Da ein System aber immer maximale Entropie anstrebt, werden die Teilchen einen gewissen Abstand, der auch von den entalpischen Effekten abhängt, nicht unterschreiten.

Ein großer Teil an Informationen über die Adsorption von Polymeren auf feste Oberflächen wurden durch Untersuchungen des Verhaltens von ungeladenen Modellpolymeren erzielt^{47, 48}. Die am besten untersuchten Polymere sind Polyvinylalkohol^{49, 50} und Polyethylenoxid^{51, 52}. Diese durch lineare, flexible Polymerketten gekennzeichneten Polymere wurden anhand einer großen Vielfalt an Techniken und Methoden (Mikroelektrophorese, Viskosimetrie, Sedimentation, Aufnahme von Adsorptionsisothermen) hinsichtlich der Klärung des Adsorptionsmechanismus untersucht und Messungen zur Bestimmung der Kettensegmentverteilung, der Menge an adsorbiertem Polymer, sowie Schichtdicke der adsorbierten Schicht durchgeführt. Neuere Methoden bedienen sich der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS – **s**mall **a**nge **n**eutron **s**cattering)⁵³, NMR⁵⁴ oder Photonenkorrelationsspektroskopie⁵⁵.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Teilchengröße und des Zeta-Potentials geladener Partikel beruht auf der Messung eines elektroakustischen Effektes, ESA-Effekt (**E**lectrokinetic **S**onic **A**mplitude Effekt) genannt. Der ESA-Effekt wurde Mitte der achtziger Jahre von O'Brian⁵⁶ erstmals zur Bestimmung dynamischer Mobilitäten von Teilchen herangezogen, mit deren Hilfe schließlich die Bestimmung von Zeta-Potential und Teilchengröße^{57, 58} möglich ist.

1.4 Synthesestrategien für amphiphile Polymere

Als besonders geeignete Polymere für Untersuchungen auf dem Gebiet der Membranforschung erweisen sich amphiphile Copolymere, welche aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften hinsichtlich der Selbstorganisation an der Grenzfläche Wasser-Luft in der Lage sind, monomolekulare Filme auszubilden^{59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66}. Ein Vorteil gegenüber Monolayersystemen aus niedermolekularen Amphiphilen ist die höhere Stabilität der polymeren Filme.

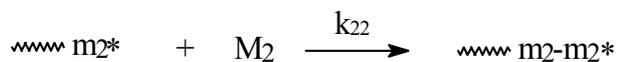
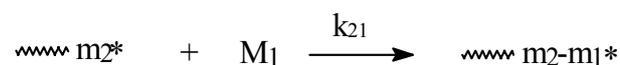
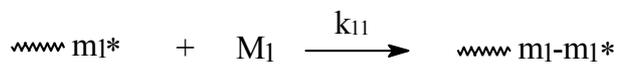
Amphiphile Copolymere können unterschiedliche Architekturen aufweisen. Man kann zwischen Blockcopolymeren, Pfropfcopolymeren und Copolymeren mit periodischen Sequenzen unterscheiden. Blockcopolymere bestehen aus zwei oder mehreren langen „Blöcken“ von Homosequenzen, die über die Enden miteinander verknüpft sind. Erfolgt die Verknüpfung der Blöcke über mittelständige Kettenglieder, so spricht man von Pfropfcopolymeren. Ein Copolymer mit periodischen Sequenzen kann formal als ein Multiblock-Copolymer $-[A]_n\text{-stat-[A-D]}_m\text{-}$ bestehend aus den beiden Monomerbausteinen A und A-D, d.h. ein Polymer, in dem streng alternierende Sequenzen $[A-D]_m$ statistisch von Homosequenzen $[A]_n$ unterbrochen werden, beschrieben werden. Wie später noch erläutert wird, handelt es sich bei den Monomeren um Elektronenakzeptormonomere (A) welche mit einem Elektronendonormonomeren (D) das Copolymere bilden. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Polymere sind durchwegs Copolymere mit periodischen Sequenzen.

Es gibt prinzipiell mehrere Vorgehensweisen, um amphiphile Copolymere zu synthetisieren. Die eine Methode erfolgt in zwei Stufen und beruht auf der Synthese eines hydrophoben Monomeren, welches in einer nächsten Stufe mit einem leicht zugänglichen hydrophilen Monomeren copolymerisiert wird^{67, 68, 69, 70}. Hierbei entstehen jedoch keine Copolymere mit periodischen Sequenzen. Solche Verfahren erwiesen sich aus zwei Gründen als sehr umständlich. Zum einen muß zunächst das hydrophobe Comonomer (ein N-Alkyl-acrylamid) synthetisiert werden; zum anderen müssen bei der Polymerisation in wässriger Lösung aus Löslichkeitsgründen oberflächenaktive Verbindungen (z.B. Natriumlaurylsulfat) zugesetzt werden, was das Verfahren relativ aufwendig macht und die Isolierung und Reinigung des Polymeren erschwert.

Deswegen wurde in vorliegender Arbeit eine andere Methode gewählt, die auf früheren Arbeiten über die alternierende Copolymerisation von sogenannten Donor- und Akzeptormonomeren in Gegenwart von Komplexbildnern für ein Monomer aufbaut^{71, 72, 73, 74}. Dabei handelt es sich um die Copolymerisation eines relativ hydrophilen, elektronenarmen Monomeren mit einem hydrophoben, elektronenreichen Comonomeren; aufgrund der unterschiedlich geprägten Elektronenaffinitäten der Doppelbindung der beteiligten Vinylmonomeren erhält man alternierende Strukturen, welche je nach Reaktionsbedingungen periodisch von Homosequenzen des hydrophilen Monomeren unterbrochen werden können. Das hydrophobe Comonomer ist in der Regel unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (radikalische Copolymerisation) nicht homopolymerisierbar.

1.4.1 Kinetik der Copolymerisation und Modelle zur alternierenden Copolymerisation

Die Copolymerisation zweier Monomere M_1 und M_2 wird durch folgende vier Teilreaktionen mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten beschrieben:



Angenommen, der Einfluß des an vorletzter Stelle eingebauten Monomeren ist vernachlässigbar, berechnet sich die Polymerisationsgeschwindigkeit aus der Abnahme der Monomerkonzentrationen von M_1 und M_2 nach:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} \cdot [\sim m_1 \cdot] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [\sim m_2 \cdot] \cdot [M_1] \quad (1.1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} \cdot [\sim m_1 \cdot] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [\sim m_2 \cdot] \cdot [M_2] \quad (1.2)$$

Unter der Annahme, daß das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip gilt, d.h. die Radikalkonzentration ist zeitlich konstant, erhält man die Copolymerisationsgleichung:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (1.3)$$

wobei:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]/dt}{d[M_2]/dt} \quad (1.4)$$

das Verhältnis der im Copolymer eingebauten Monomeren darstellt, welches der differentiellen Änderung der Monomerkonzentrationen im Reaktionsgemisch entspricht.

Gleichung (1.3) wird oft auch unter folgender Form verwendet:

$$b = \frac{r_1 a + 1}{(r_2/a) + 1} \quad (1.5)$$

wobei $b = m_1 / m_2$

$$a = [M_1] / [M_2]$$

$r_1 = k_{11} / k_{12}$ und $r_2 = k_{22} / k_{21}$ sind die Copolymerisationsparameter. Diese geben Aufschluß über den Verlauf der Copolymerisation. Für große Werte von r erfolgt bevorzugt der Einbau desselben Monomeren, es entsteht das Homopolymer. Um alternierende Copolymere zu erhalten, darf der Homoanlagerungsschritt nicht ablaufen. Dies erfolgt dann, wenn beide r -Parameter null sind.

Die quantitative Beschreibung der Reaktivität von Monomeren wurde zum erstenmal von Alfrey und Price⁷⁵ durchgeführt. Sie führten die zwei für jedes Monomer charakteristische Größen e und Q ein. Damit kann die Geschwindigkeitskonstante k_{ij} wie folgt beschrieben werden:

$$k_{ij} = P_i \cdot Q_j \cdot e^{-e_i e_j} \quad (1.5)$$

Dabei ist P_i ein Proportionalitätsfaktor, der bei der Berechnung der r -Werte durch Quotientenbildung wegfällt, Q_j ist ein Maß für die Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikals und e_i bzw. e_j die durch den jeweiligen Substituenten bedingte Polarisierung des Monomeren bzw. des entstandenen Radikals unter der Annahme, daß beide die gleiche Polarität aufweisen.

Das Q - e -Schema erlaubt es, unbekannte Copolymerisationsparameter von Monomerpaaaren anhand experimenteller Daten abzuschätzen und die Copolymerisationsfähigkeit dieser Monomere zu beurteilen. Es gelten dabei folgende Regeln:

- Monomere mit verschiedenen Q -Werten können nicht copolymerisieren
- Monomere mit ähnlichen Q -Werten führen bei ähnlichen e -Werten zu ideal-azeotropen und bei weit auseinanderliegenden e -Werten zu alternierenden Copolymerisationen.

Elektronenziehende Substituenten, wie etwa Acrylamid- oder Carboxylgruppen führen zu einem hohen e -Wert, während elektronenschiebende Substituenten (z.B. Alkylgruppen) einen niedrigen e -Wert aufweisen. Um bei Copolymerisationen alternierende Strukturen zu erhalten, genügt es, in geeigneter Weise den Unterschied der beiden Polarisierungsterme zu vergrößern. Häufig gelingt dies durch Komplexierung des Akzeptormonomeren, wodurch dessen Polarität erhöht wird. In früheren Arbeiten^{76, 77, 78} erfolgte die Komplexierung mittels Lewis-Säuren (z.B. AlEtCl₂, ZnCl₂) oder auch Brönsted-Säuren^{72, 73}.

In der Literatur werden vorwiegend zwei Mechanismen zur alternierenden Copolymerisation diskutiert. Beim Überkreuzwachstumsmechanismus^{71, 76, 79, 80, 81, 82} wird davon ausgegangen, daß die Copolymerisation unter Zusatz des Komplexbildners als Bipolymerisation eines Donormonomeren und eines komplexierten Akzeptormonomeren abläuft. Die Komplexierung des Akzeptormonomeren bewirkt die Abnahme der Elektronendichte in solch einem Ausmaß, daß die Anlagerung des Donormonomeren stark bevorzugt wird, während die Addition des gleichen Monomeren, sowie die Homopolymerisation, stark erschwert wird. Der Überkreuzwachstumsmechanismus - am Beispiel Acrylsäure und 1-Olefin - läuft nach dem in Abbildung 1-6 dargestellten Schema ab.

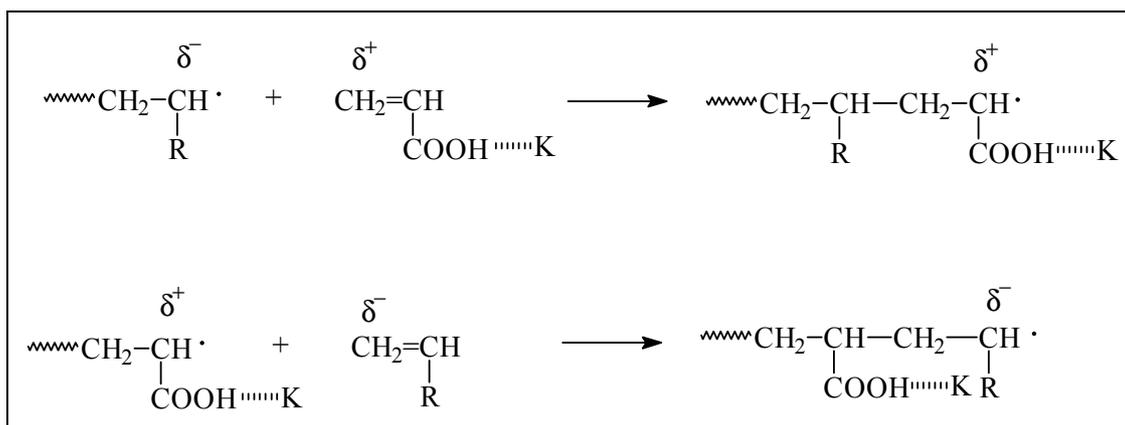


Abbildung 1-6 Schematische Darstellung des Überkreuzwachstumsmechanismus am Beispiel von Acrylsäure als elektronenarmes Monomer und ein 1-Olefin als elektronenreiches Monomer in Gegenwart eines Komplexierungsmittels K

Sowohl die gegensätzliche Polarisierung als auch die unterschiedliche Elektronendichte am jeweiligen radikalischen Kettenende sind für den Überkreuzwachstumsmechanismus verantwortlich.

Der in Abbildung 1-7 dargestellte Mechanismus über ternäre Komplexe, ein anderer häufig diskutierter Mechanismus, beruht auf der Bildung von Charge-Transfer-Komplexen aus dem Donormonomeren und dem komplexierten Akzeptormonomeren.

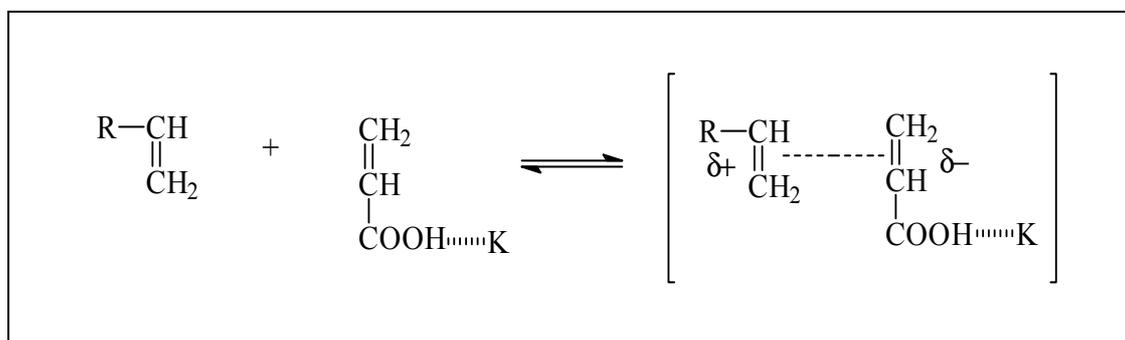


Abbildung 1-7 Schematische Darstellung des Mechanismus über ternäre Komplexe am Beispiel von Acrylsäure als elektronenarmes Monomer und ein 1-Olefin als elektronenreiches Monomer in Gegenwart eines Komplexierungsmittels K

Es erfolgt formal eine Homopolymerisation des ternären Komplexes, was zu streng alternierenden Copolymeren führt. Die Existenz des CT-Komplexes konnte mittels UV- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden⁸³.

Da das Gleichgewicht aus entropischen Gründen meist auf Seite der freien Monomere liegt, laufen bei alternierenden Copolymerisationen häufig beide Mechanismen simultan ab⁸⁴.

2 Problemstellung

Bei der Selbstorganisation von biologischen Makromolekülsystemen sind viele Fragen nach den strukturellen und physikalischen Grundlagen der oft durch Selbsterkennung von amphiphilen Makromolekülen gesteuerten Organisation zu funktionellen Aggregaten sowie deren Struktur, Phasenverhalten und Dynamik noch offen. Ein vielversprechender Ansatz zur Beantwortung einer Reihe von Fragestellungen auf dem Gebiet der Biomembranen und Monoschichten ist die Verwendung einfach darzustellender und zu handhabender Modellsysteme, welche das Studium und Nachahmen von Selbstorganisationsprozessen von amphiphilen Makromolekülen erlauben^{85, 86}. Bisher wurden Materialien untersucht, welche sich eng an biologische Systeme, wie etwa Phospholipide, anlehnen^{63, 66, 87}. Amphiphile Makromoleküle vom Blockcopolymer-Typ sind in diesem Zusammenhang in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Für lineare amphiphile Copolymere sind nur wenige Beispiele bekannt^{88, 89}.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Aufklärung der chemischen und physikalischen Grundlagen der Selbstorganisation von biologischen Multikomponentensystemen zu Biomembranen geleistet werden. Es sollen amphiphile Copolymere mit speziellen Strukturmerkmalen synthetisiert werden, welche erlauben, allein oder im Zusammenspiel mit anderen Komponenten Selbstorganisations- und Selbsterkennungsprozesse von Biomolekülen nachzuahmen, um auf diesem Weg Modellsysteme zu erhalten, anhand derer Modellstudien zu Aufbau, Funktion, Dynamik sowie Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen von biologischen Membranen möglich sind.

Zu diesem Zweck sollen die Syntheseprinzipien der Makromolekularen Chemie ausgenutzt werden, welche die Darstellung von amphiphilen Makromolekülen ausgehend von möglichst leicht zugänglichen Monomeren erlauben. Im Vordergrund steht dabei die Kontrolle der amphiphilen Eigenschaften der hergestellten Copolymere im Hinblick auf deren Selbstorganisation zu Monoschichten und dünnen Filmen an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Dies soll durch die gezielte Variation der Molekülstruktur erreicht werden. Neben dem amphiphilen Charakter sollen die Makromoleküle spezielle funktionelle Gruppen aufweisen, um damit in einer spezifischen Weise auf feste Substrate verankert werden zu können.

Die dargestellten Polymere sind Copolymere, bestehend aus hydrophilen Kettensegmenten, welche statistisch von hydrophoben Kettensegmenten unterbrochen werden. Solche Copolymere wurden erstmals von *Strauss* et al.⁹⁰ zur Konformationsanalyse von Proteinen verwendet. Die speziellen Eigenschaften dieser Substanzen sind auf die Bildung von Aggregaten oberhalb der Überlappungskonzentration aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen der hydrophoben Gruppen entlang der Molekülkette zurückzuführen.

In früheren Arbeiten wurden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von hydrophob modifiziertem Polyacrylamid diskutiert. Neben dem Einsatz bei der Mikroverkapselung und der Katalyse^{70, 91}, ist vor allem die Verwendung als Viskositätsveränderer bei der tertiären Ölförderung und bei Polymerdispersionen von Interesse^{68, 70}. Die Herstellung solcher Copolymere war jedoch relativ umständlich, da zunächst das hydrophobe Comonomer (N-Alkylacrylamid) synthetisiert werden mußte. Weiterhin war die Durchführung der Polymerisation recht aufwendig, da aus Löslichkeitsgründen oberflächenaktive Verbindungen zur Dispergierung des hydrophoben Comonomers in Wasser zugesetzt werden müssen, welche die Isolierung und Reinigung der Copolymeren erschwerte.

Diese Schwierigkeiten können prinzipiell umgangen werden, indem hydrophile Elektronenakzeptor-Monomere (z.B. Acrylamid, Acrylsäure) mit hydrophoben Elektronendonormonomeren (z.B. Propen, Isobuten) in organischer Lösung in Gegenwart einer Brönsted-Säure copolymerisiert werden, wobei Polymere mit hydrophilen Poly(akzeptormonomer)- und vergleichsweise hydrophobe Poly(akzeptormonomer-alt-donormonomer)-Sequenzen entstehen. Man kann das so synthetisierte Copolymer formal als ein statistisches Copolymer $-[A]_n\text{-stat-[A-D]}_m\text{-}$ bestehend aus den beiden Monomerbausteinen A und A-D beschreiben, ein Polymer in dem streng alternierende Sequenzen $[A-D]_m$ statistisch von Homosequenzen $[A]_n$ unterbrochen werden (siehe Abbildung 2-1). Dabei ist A das Akzeptor-Monomere und D das Donor-Monomere.

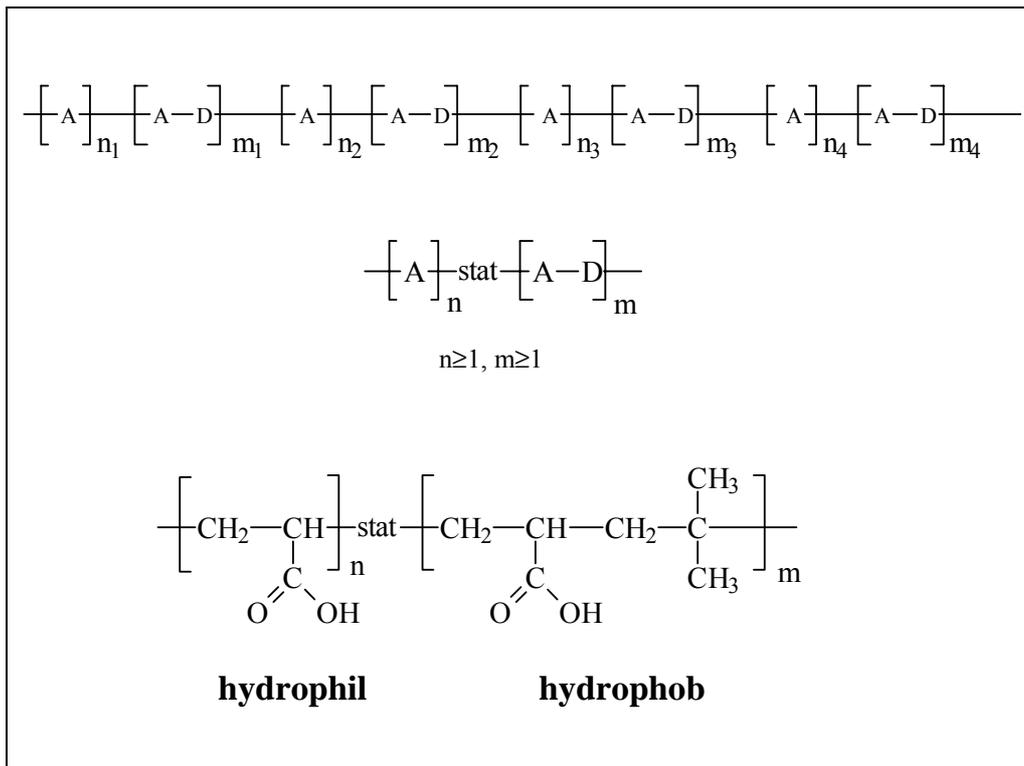


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung eines Copolymeren mit periodischen Strukturen am Beispiel von Poly(acrylsäure-co-isobuten): A – hydrophiles Elektronenakzeptormonomer (Acrylsäure), D – hydrophobes Elektronendonormonomer (Isobuten)

Aufbauend auf die Ergebnisse aus früheren Arbeiten⁷²⁻⁶³, soll als Brönsted-Säure Trifluoressigsäure eingesetzt werden. Die Aufgabe der Trifluoressigsäure besteht darin, das Elektronenakzeptormonomer zu komplexieren. Dadurch wird die Elektronendichte an der ohnehin schon elektronenarmen Doppelbindung weiter herabgesetzt, was zur Folge hat, daß das Elektronendonormonomer in verstärktem Maße in das Copolymer eingebaut wird. Auf diese Weise erhöht sich der Anteil an hydrophoben Kettensegmenten. Ein ganz großer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die oft umständliche Synthese eines hydrophoben Comonomeren entfällt. Der Einsatz oberflächenaktiver Verbindungen ist ebenfalls überflüssig, was sich sehr positiv auf die Reinheit des Produkts auswirkt. Es ist unerlässlich, für Filmwaagenexperimente extrem saubere Substanzen zu verwenden, weil geringste Spuren an Fremdstoffen das Ergebnis verfälschen.

Ein anderer wesentlicher Vorteil der hier angewandten Synthesestrategie im Vergleich zu polymeren Amphiphilen aus unterschiedlichen Acrylamiden^{23, 69, 92, 93} liegt einmal in der Verwendung von relativ billigen und vor allem leicht zugänglichen Standardcomonomeren, und zum anderen in der leicht steuerbaren Zusammensetzung der Copolymeren, die durch

gezielte Variation des Einsatzverhältnisses der beiden Monomeren maßgeschneidert erhalten werden können.

Die Charakterisierung der amphiphilen Copolymere soll im Hinblick auf die Bestimmung der molaren Zusammensetzung sowie der Bestimmung der Molekulargewichte durchgeführt werden. Die Zusammensetzung der Copolymere wird mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, während die Molmassen anhand von GPC-Messungen sowie exemplarisch für einige Copolymere auch mittels Membranosmometrie ermittelt werden. Im Hinblick auf die Bestimmung der optimalen Parameter zur Herstellung von LB-Filmen sollen mittels Langmuir-Filmwaage Druck-Flächen-Diagramme der aus den Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung an der Luft-Wasser-Grenzfläche gebildeten Monolayer unter den verschiedensten Bedingungen hinsichtlich Subphasentemperatur, pH-Wert der Subphase und Lösungsmittel aufgenommen werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Übertragung der monomolekularen Filme von der Wasser-Luft-Grenzfläche mittels Langmuir-Blodgett-Kuhn-Technik auf feste Substrate und die Charakterisierung der Mono- und Multilayer mittels Ellipsometrie und Atomkraftmikroskopie. Dabei soll untersucht werden, wie sich die Oberflächeneigenschaften des Substrates auf die Morphologie der darauf immobilisierten Polymerfilme auswirkt. Zu diesem Zweck sollen einerseits Substrate mit hydrophiler Oberfläche und zum anderen mittels Hexamethyldisilazan hydrophobisierte Substrate zur Filmübertragung verwendet werden.

Zur Stabilisierung von Pigmentdispersionen eignen sich amphiphile Block- und Propfcopolymere, bei denen die Kettensegmente, bestehend aus dem einen Monomeren, bevorzugt an die Teilchenoberfläche adsorbieren, während die Segmente des anderen Monomeren eine höhere Affinität zum Dispergiermittel haben.

Technisch eingesetzt werden zur Zeit vor allem Diblockcopolymere. Eine grundsätzliche Fragestellung ist, ob sich die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten amphiphilen Copolymere als Stabilisieradditiv eignen und ob die spezielle Architektur der Polymerketten gegenüber herkömmlichen Blockcopolymeren eventuell Vorteile bei der Stabilisierung von Pigmentdispersionen aufweist. Der Hintergedanke ist der, daß ein amphiphiles Diblockcopolymer in beiden Blöcken gleichermaßen geknäuelte Vorliege und zur Mikrophasenseparation neigt; dagegen weisen die hier synthetisierten amphiphilen Copolymere eine regelmäßigeren mit in relativ kurzen Abständen periodisch wiederkehrenden

und zur spezifischen Wechselwirkung befähigter Segmentstruktur auf. Diese Polymere können als segmentierte Blockcopolymeren angesehen werden, in denen mehrere hydrophile Wiederholungseinheiten periodisch von hydrophoben Kettensegmenten unterbrochen werden, die einzelnen Polymermoleküle also weniger zur Mikrophasenseparation neigen, wie das bei z.B. Diblockcopolymeren oft der Fall ist. In Abbildung 2-2 wird die Architektur der beiden Copolymeren gegenübergestellt.

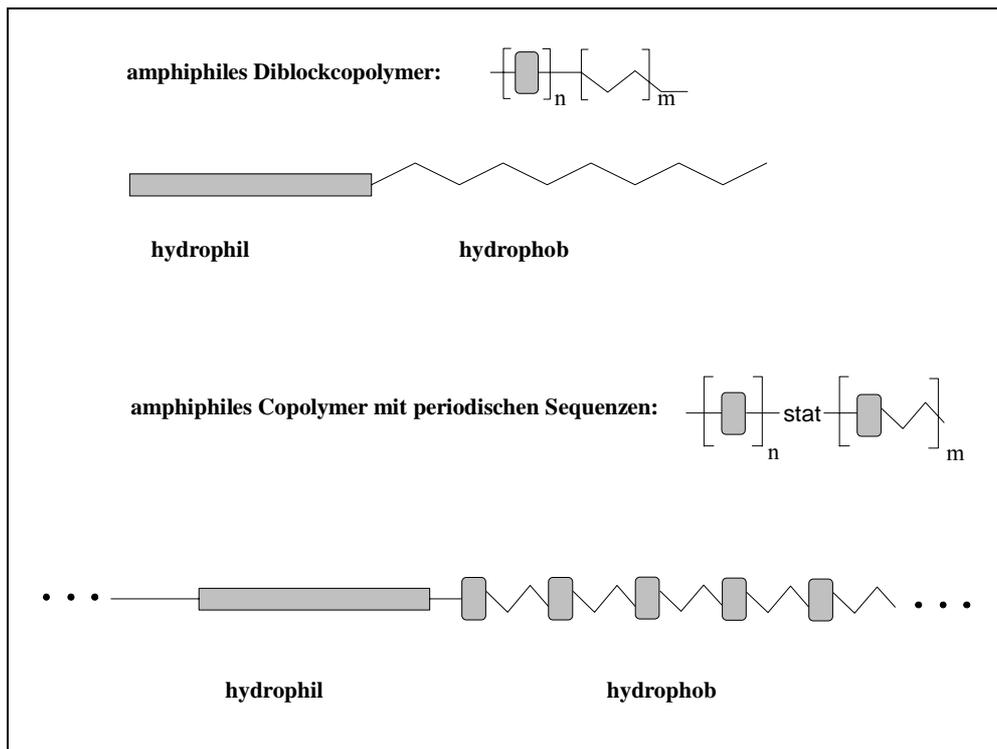


Abbildung 2-2 Schematische Darstellung eines amphiphilen Diblockcopolymeren und eines amphiphilen Copolymeren mit periodischen Sequenzen

Mittels ESA-Messungen soll untersucht werden, ob sich amphiphile Copolymeren mit periodischen Strukturen als Stabilisatoren für wäßrige Pigmentdispersionen eignen.

3 Synthesen

3.1 Motivation

Amphiphile Copolymere mit periodischen Sequenzen sollten durch radikalische Copolymerisation aus Acryläure und Acrylamid sowie α -Olefinen als Comonomere hergestellt werden. Die Copolymerisationen wurden in Gegenwart von Brönsted-Säuren durchgeführt, was infolge Komplexbildung mit dem Acrylmonomeren zu sonst nur schwer bzw. in der Regel nicht zugänglichen Copolymeren mit alternierenden Acrylverbindung-Olefin-Sequenzen führte.

Der wesentliche Vorteil der hier angewandten Synthesestrategie im Vergleich zu polymeren Amphiphilen aus unterschiedlichen Acrylaten^{69, 92, 93} liegt einmal in der Verwendung von relativ billigen und vor allem leicht zugänglichen Standardcomonomeren und zum anderen in der leicht steuerbaren Zusammensetzung der Copolymere, die durch gezielte Variation des Einsatzverhältnisses der beiden Monomeren maßgeschneidert erhalten werden können.

Anders als in früheren Arbeiten^{68, 91, 93}, wo hydrophob modifizierte Polymere mittels Emulsionspolymerisation synthetisiert wurden, wurde im Rahmen dieser Arbeit, ausgehend von den hohen Anforderungen bezüglich der für Filmwaagenexperimente notwendigen Reinheit der Co- und Terpolymeren die Lösungs- bzw. Fällungspolymerisation als das am besten geeignete Verfahren gewählt. Bei Emulsionspolymerisationen kommt es zum Einsatz von oberflächenaktiven Verbindungen, welche nur schwer aus dem Polymeren zu entfernen sind, wodurch gewisse Produkteigenschaften ungünstig verändert werden.

Bei der gewählten Fällungspolymerisation, die technisch besonders leicht zu realisieren ist, werden keine Zusatzstoffe eingesetzt, so daß die ausgefallenen Polymeren sehr rein erhalten werden. Aus diesem Grund kann auch auf Umfällungen der erhaltenen Copolymeren weitgehend verzichtet werden.

3.2 Wahl der Versuchsbedingungen

Da die hier eingesetzten Donormonomere unter Normalbedingungen gasförmig sind, sind bei der Polymerisationsdurchführung besondere Vorkehrungen zu treffen. Bei der Reaktionstemperatur von 40°C ist ein druckloses Einleiten der Olefine nicht möglich, weil dadurch das Molverhältnis zwischen Donor- und Akzeptormonomeren nicht bekannt ist. Deswegen erfolgt die Reaktion in einem bis 12 bar ausgelegten Rühr-Autoklaven. Dabei wird zuerst eine genau meßbare Menge an Olefin in einen kalibrierten Kühlfinger einkondensiert. Diese wird anschließend in den auf -50°C gekühlten Autoklaven umkondensiert. Dann erst wird auf die Reaktionstemperatur erwärmt. α -Olefine erwiesen sich in früheren Arbeiten^{71, 72, 73, 74, 76, 77, 78, 94, 95, 96} als relativ schlechte Elektronendonormomere, weswegen sie in großem Überschuß gegenüber den Akzeptormonomeren zugegeben werden müssen.

Die Polymerisationen wurden mit Dicyclohexylperoxodicarbonat (CHPC) bei 40°C und zum Vergleich teilweise mit Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) bei 50°C und 60°C als radikalischen Initiator gestartet. Die treibende Kraft beim Zerfall von AIBN ist die Bildung eines sehr stabilen Stickstoffmoleküls (Abbildung 3-1):

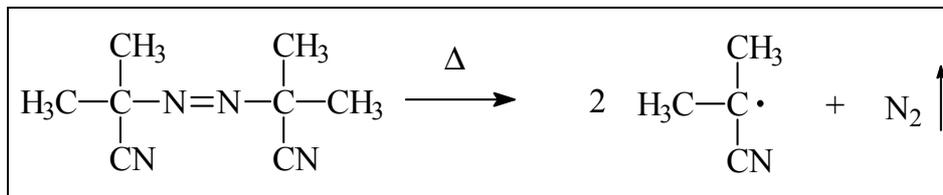


Abbildung 3-1 Thermisch induzierter Zerfall von Azobisisobuttersäurenitril

Beim thermischen Zerfall von CHPC bilden sich Radikale, die entweder eine Polymerisation starten können oder weiter unter Abspaltung von Kohlendioxid zerfallen, wobei wiederum Radikale entstehen, die die Polymerisation einleiten (Abbildung 3-2).

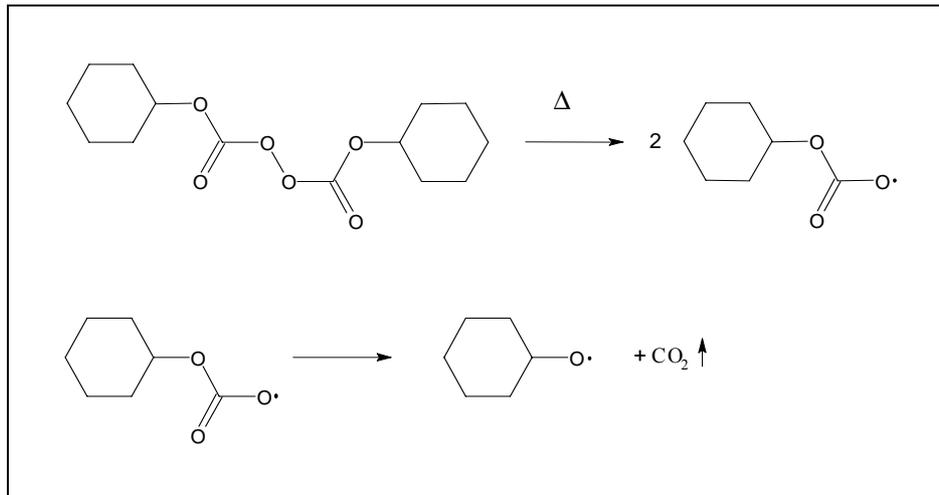


Abbildung 3-2 Thermisch induzierter Zerfall von Cyclohexylperoxodicarbonat

CHPC erlaubt eine relativ niedrige Reaktionstemperatur von 40°C . Die Halbwertszeit bei dieser Temperatur beträgt ca. 10 Stunden¹⁴⁹. Bei Verwendung von AIBN als Initiator wurde eine höhere Temperatur eingesetzt, da AIBN eine höhere Halbwertszeit aufweist ($t_{1/2} \approx 350$ h bei 40°C)⁹⁷.

3.3 Copolymerisation von Acrylamid und Isobuten in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel

Acrylamid als Elektronenakzeptor-Monomer ist aus mehreren Gründen interessant: Amide besitzen eine hohe Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen. Man sollte daher einen großen Einfluß auf das Einbauverhältnis bei Copolymerisationen in Gegenwart von Trifluoressigsäure als Komplexierungsmittel erwarten. Tatsächlich konnte mittels ^{13}C -NMR-Untersuchungen gezeigt werden⁷², daß die Komplexierung mit TFA zu einer enormen Erhöhung des e-Wertes führt.

Obwohl Polyacrylamid ein technisch wichtiges Polymer ist, wurden bisher nur wenige Untersuchungen an Copolymeren mit Olefinen gemacht. Acrylamid-Copolymere bieten die Möglichkeit polymeranaloger Umsetzungen an der Amidgruppe, was eine beträchtliche Vergrößerung der Variationsmöglichkeiten in den Werkstoffeigenschaften zur Folge hat.

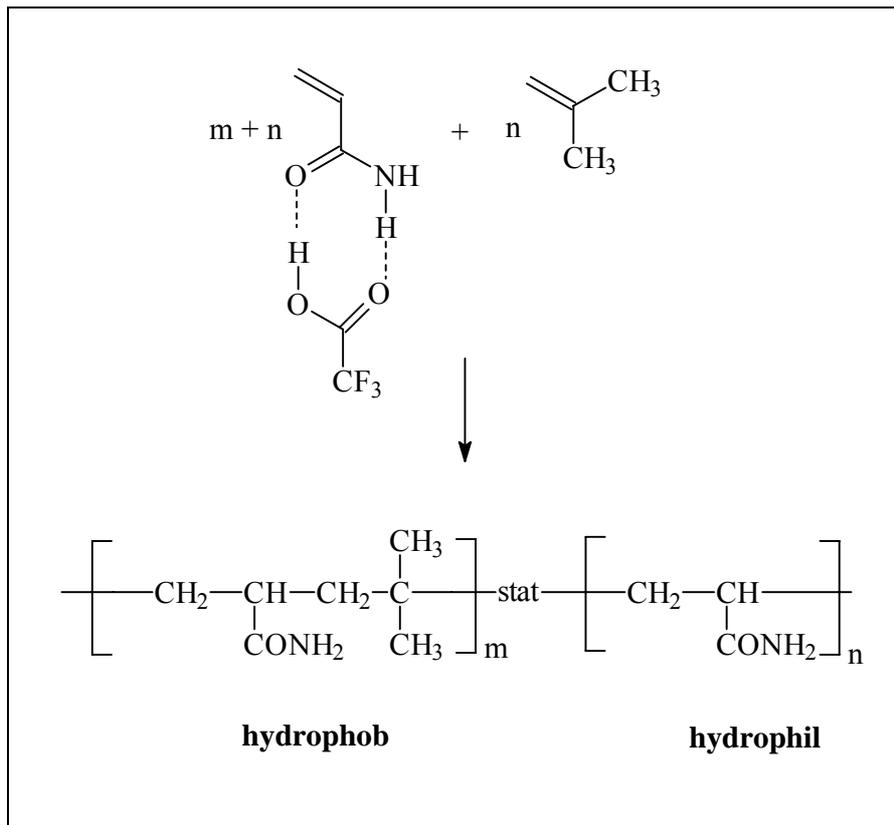


Abbildung 3-3 Reaktionsschema für die Bildung von Poly(acrylamid-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexbildner

Im Falle des Isobutens als Elektronendonator-Monomer wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Molverhältnissen [AA] : [IB] durchgeführt, um die Abhängigkeit des Einbauverhältnisses, bzw. des Alternierungsgrades von der eingesetzten Olefinmenge zu untersuchen^{71, 72, 73, 74, 98}. Es läßt sich erkennen, daß, wie erwartet, mit größer werdendem Molverhältnis mehr Olefin eingebaut wird, d.h. mit zunehmendem Molverhältnis [IB] : [AA] der Monomerenmischung steigt der Alternierungsgrad im Copolymeren. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3-4 graphisch dargestellt. In Tab. 3-1 sind die experimentellen und analytischen Ergebnisse für die mit Trifluoressigsäure als Komplexbildner durchgeführten Polymerisationen von Acrylamid mit Isobuten zusammengefaßt.

Tab. 3-1 ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelter prozentualer molarer Einbau bei der Copolymerisation von Acrylamid (AA) und Isobuten (IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel in CH_2Cl_2 mit CHPC als Initiator bei 40 °C (Molverhältnis $[\text{CHPC}]_0 : [\text{AA}]_0 = 0.01$), bzw. zum Vergleich mit AIBN (Versuch 14), bei 60 °C

Versuch Nr.	[AA] / [IB] ¹⁾	[aa] / [ib] ²⁾	Zusammensetzung (%)	
			AA	IB
41	1 : 3	1.58	61.2	38.8
38	1 : 5	1.21	54.8	45.2
42	1 : 7.5	1.18	54.1	45.9
1/3	1 : 10	1.12	52.8	47.2
40	1 : 15	1.07	51.7	48.3
14 ³⁾	1 : 10	1.35	57.4	42.6

¹⁾ Einsatzverhältnis Acrylamid /Isobuten in der Reaktionsmischung

²⁾ Einbauverhältnis Acrylamid /Isobuten im Copolymeren anhand der NMR-spektroskopischen Analyse (vgl. Kap.4.1.2)

³⁾ Initiator AIBN, Reaktionstemperatur 60 °C

Als Lösungsmittel diente Dichlormethan, welches sich aufgrund seiner mittleren Polarität bereits gut bewährt hat. Die Polymerisationen wurden mit CHPC als radikalischem Initiator gestartet. Zum Vergleich wurde auch ein Ansatz mit AIBN gestartet, welcher aufgrund der deutlich höheren Halbwertszeit bei 60°C erfolgte. Dabei wurde deutlich weniger Isobuten in das Copolymer eingebaut, was auf eine Abhängigkeit des Einbauverhältnisses von der Reaktionstemperatur hindeutet. Ähnliche Effekte wurden in früheren Arbeiten über die alternierende Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Styrol (bzw. α -Methylstyrol) schon berichtet^{99, 100}. Dabei wurde ein wesentlicher Beitrag von Charge-Transfer-Komplexen am Copolymerisationsmechanismus angenommen. Die Bildung solcher Komplexe erfolgt durch eine exotherme Reaktion, wodurch deren Konzentration mit steigender Temperatur abnimmt und ihr Beitrag zur Bildung von alternierenden Copolymersequenzen dadurch geringer wird.

Die Polymerisationen wurden allesamt in einem auf 12 bar ausgelegten Rühr-Autoklaven durchgeführt. Alle radikalischen Polymerisationen fanden unter dem Eigendruck der Monomere statt. Eine radikalische Homopolymerisation der Donormonomeren kann ausgeschlossen werden und wurde auch nicht beobachtet.

Abhängig von dem eingesetzten Molverhältnis der Monomeren, ist ein unterschiedliches Einbauverhältnis in das Copolymer zu erwarten. Um diesen Tatbestand zu untersuchen, wurden Synthesen mit 3-, 5-, 7.5-, 10-, sowie 15-fachem Überschuß an Isobuten durchgeführt. Von besonderem Interesse ist die Bestimmung des Alternierungsgrades der Copolymeren. Der Alternierungsgrad eines Copolymeren gibt Auskunft über die Abweichung der Zusammensetzung von einem streng alternierenden Copolymeren und kann als Verhältnis zwischen dem molaren Anteil der Heterodiaden und der Gesamtheit aller Diaden definiert werden (siehe Gl. 4.1). Die Bestimmung des Alternierungsgrades erfolgte nach der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Methode. In Abbildung 3-4 sind Alternierungsgrad und Einbauverhältnis und in Abbildung 3-5 der molare Anteil der hydrophoben Sequenzen im Copolymeren in Abhängigkeit vom Einsatzverhältnis der Monomeren graphisch dargestellt. Der molare Anteil der hydrophoben Sequenzen kann aus der Zusammensetzung des Copolymeren bestimmt werden und ist das Verhältnis zwischen hydrophoben (alternierenden) Sequenzen, gegeben durch den Anteil an Elektronendonormonomer, und der Summe der hydrophoben und hydrophilen Sequenzen. Die hydrophilen Sequenzen entsprechen dem im Vergleich zu streng alternierenden Copolymeren zusätzlich eingebauten Elektronenakzeptormonomer, d.h. sie werden aus der Differenz zwischen dem insgesamt eingebauten Elektronenakzeptormonomer und dem in den hydrophoben Sequenzen eingebauten Elektronenakzeptormonomer bestimmt.

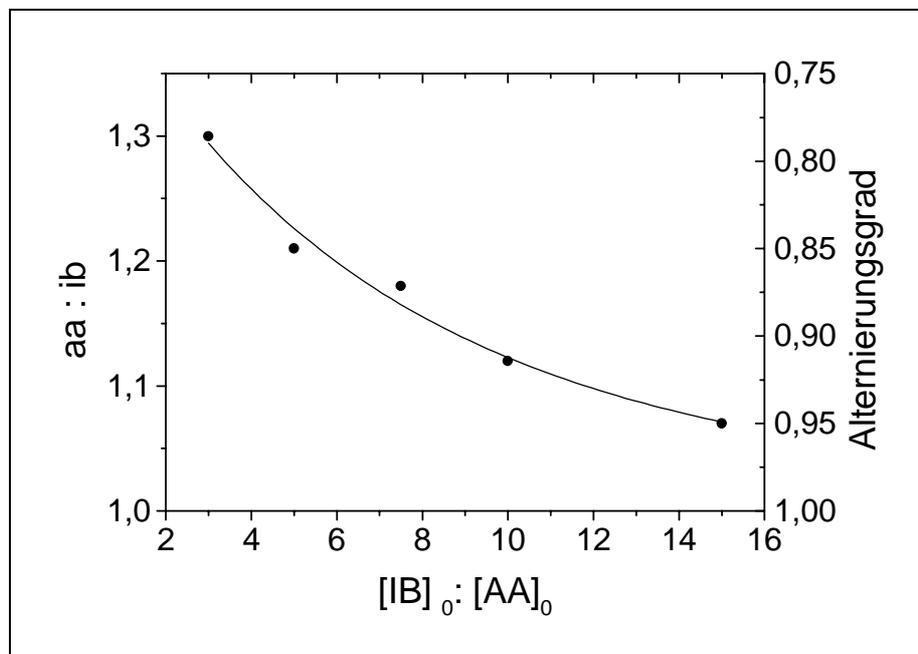


Abbildung 3-4 *Abhängigkeit des Alternierungsgrades $ib:aa$ bzw. des Einbauverhältnisses $aa:ib$ der Monomeren von ihrem Einsatzverhältnis $[IB]_0 : [AA]_0$ in der Reaktionsmischung bei der Copolymerisation von Acrylamid (AA) und Isobuten (IB) in Gegenwart von TFA*

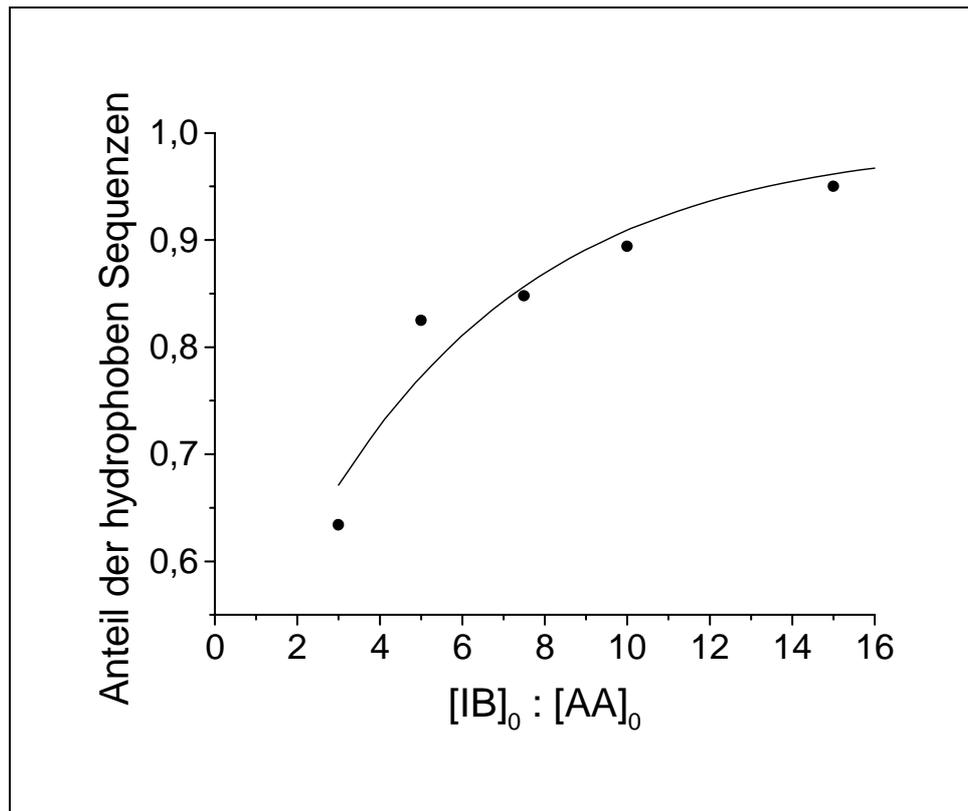


Abbildung 3-5 *Abhängigkeit des Anteils an hydrophoben [aa-ib]-Sequenzen in Poly(acrylamid-co-isobuten) von dem eingesetzten Monomenverhältnis $[IB]_0 : [AA]_0$*

3.4 Copolymerisation von Acrylsäure und Isobuten in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel

In Abbildung 3-6 ist die Copolymerisation von Acrylsäure und Isobuten in Gegenwart von Trifluoressigsäure als Komplexierungsmittel schematisch dargestellt. Zu beachten ist, daß zwar nur n Isobutenmonomere mit $m+n$ Acrylsäuremonomeren reagieren, im System aber ein von dem jeweiligen Versuch abhängigen Überschuß des Donormonomeren vorhanden ist.

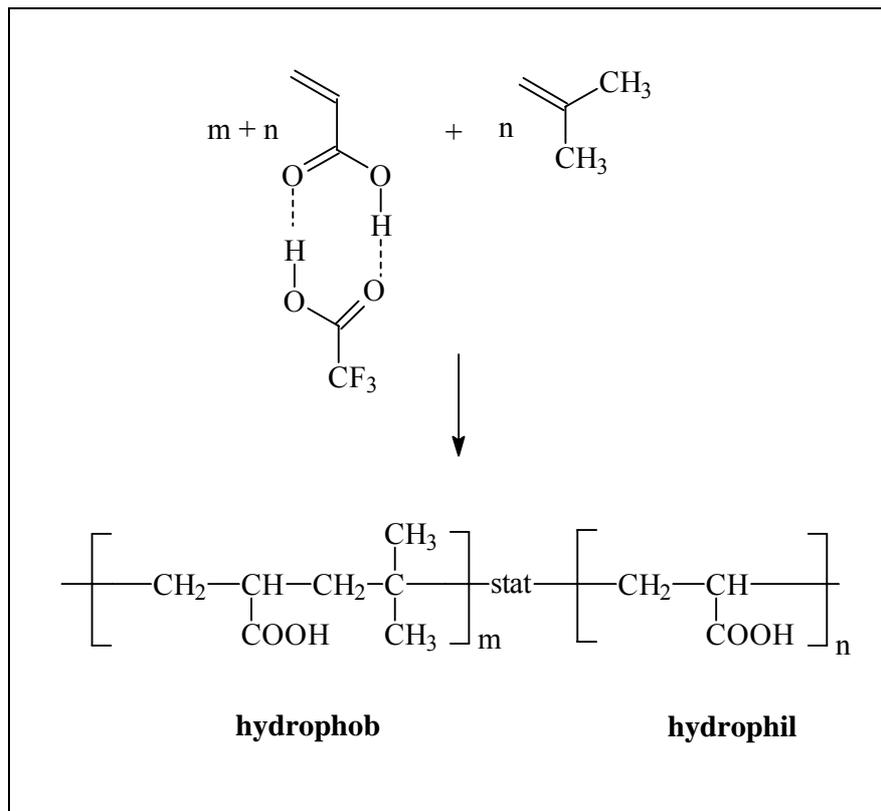


Abbildung 3-6 Reaktionsschema für die Bildung von Poly(acrylsäure-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexbildner

3.4.1 Polarisierung der Doppelbindung der Acrylsäure durch Komplexierung mit Trifluoressigsäure (TFA)

Die Polarisierung eines Monomeren ist bedingt von den jeweiligen Substituenten, welche elektronenziehend oder elektronenschiebend wirken können. Als Maß dieser Polarisierung dient der von Alfrey und Price⁷⁵ eingeführte e -Wert. Monomere mit gegensinniger Polarisierung zeigen bei der Copolymerisation eine Tendenz zur alternierenden Addition an das Makroradikal. In ausgeprägter Form tritt dieser Sachverhalt bei Monomeren mit deutlich

verschiedenen e -Werten und sehr ähnlichen Q -Werten, welche die Resonanzstabilisierung der entstehenden Radikale charakterisiert, auf.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Monomere weisen deutliche Unterschiede in den Q -Werten auf, so daß die Tendenz, alternierende Strukturen zu bilden, von dem Unterschied zwischen den e -Werten dieser Monomeren bestimmt wird. Eine Möglichkeit, den e -Wert zu verändern, stellt die Komplexierung des Elektronenakzeptormonomeren dar, wodurch die Polarität erhöht wird.

Analog zu der experimentellen e -Wert-Bestimmung für mit TFA komplexiertem Acrylamid⁷² wurde der e -Wert für komplexierte Acrylsäure ermittelt. Die mit der Komplexierung verbundene Änderung der Elektronendichte der Doppelbindung im Addukt wirkt sich auf die chemische Verschiebung der olefinischen Elektronen bei der NMR-Spektroskopie aus.

Relativ zur NMR-Zeitskala vollzieht sich der Austausch zwischen komplexierter und freier Spezies (vgl. Abbildung 3-7) so schnell, daß nur ein gemitteltetes Signal sichtbar ist. Bei Akzeptor-Monomeren verschiebt sich das Signal des β -C-Atoms im Komplex aufgrund der niedrigeren Elektronendichte der Doppelbindung zu niedrigerem Feld und das Signal des α -C-Atoms zu höherem Feld (siehe Abbildung 3-8).

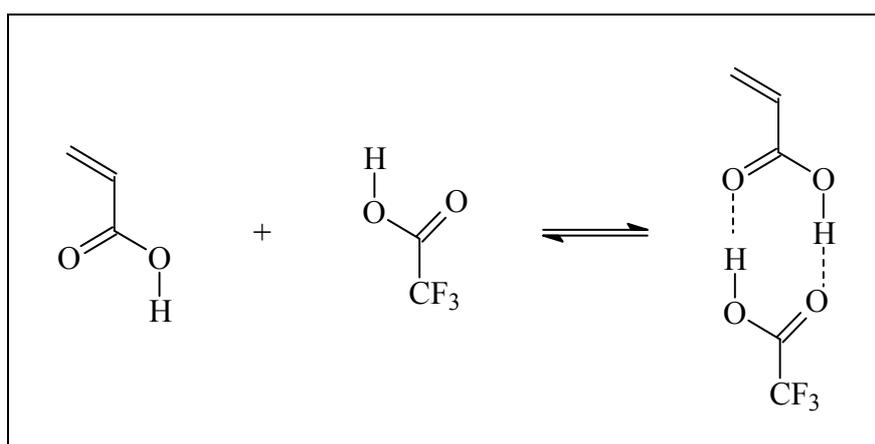


Abbildung 3-7 Schematische Darstellung der Komplexierung von Acrylsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäure

Die chemische Verschiebung ist dabei so charakteristisch, daß für die meisten Monomere zwischen dem e -Wert und der chemischen Verschiebung des β -C-Atoms ein empirisch

gefundenen linearer Zusammenhang steht. Herman und Teyssié¹⁰¹ berechneten erstmals den e -Wert eines Monomeren nach folgender Gleichung:

$$e = \frac{\delta(C^\beta) - 113.5}{22} \quad (3.1)$$

wobei: e : Polaritätsterm des Monomeren nach Alfrey und Price
 $\delta(C^\beta)$: Chemische Verschiebung des β -C-Atoms im Monomer
 bezüglich Tetramethylsilan (in ppm)

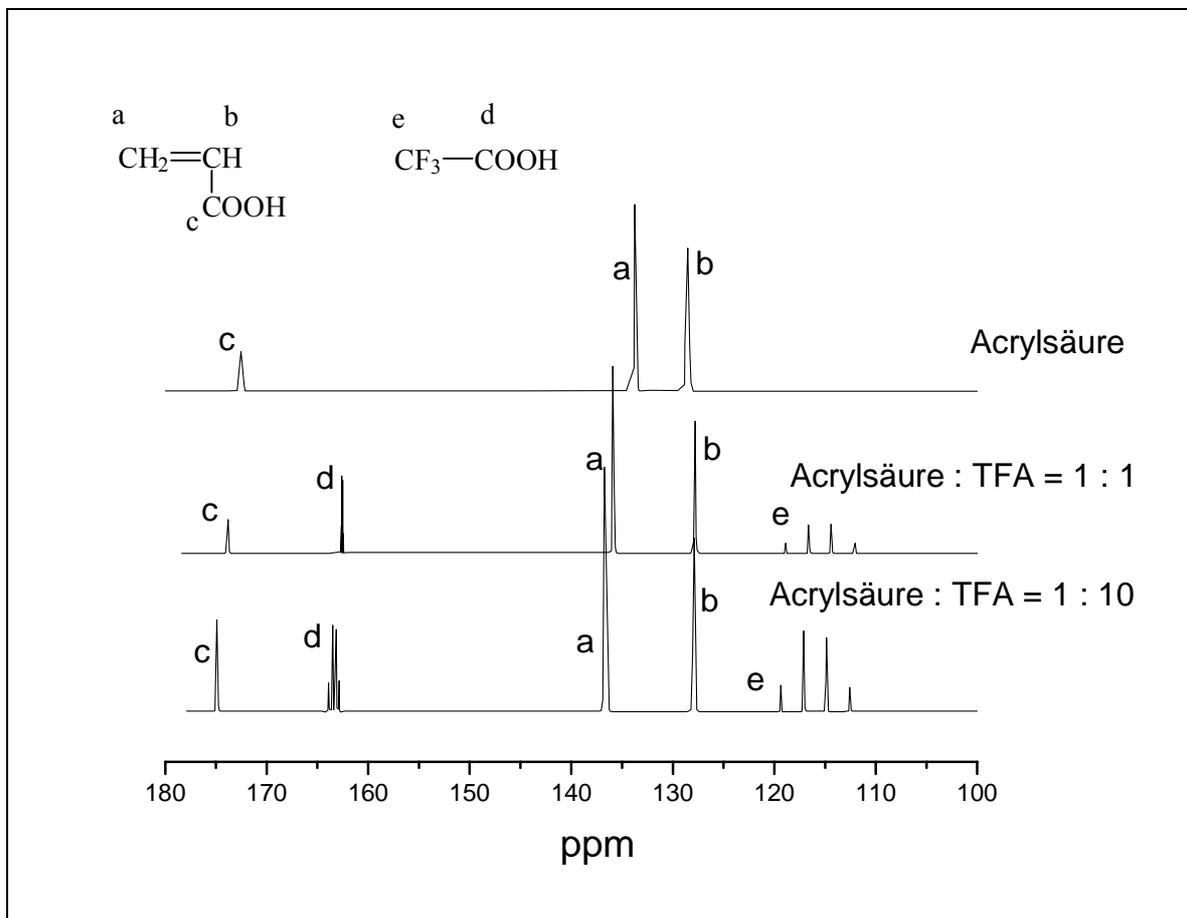


Abbildung 3-8 ¹³C-NMR-Spektren von unkomplexierter Acrylsäure sowie komplexiert mit Trifluoressigsäure (TFA) im Verhältnis 1:1 bzw. 1:10

Die ¹³C-NMR-Spektroskopie ist somit sehr gut geeignet, die Abnahme der Elektronendichte einer Doppelbindung, die eine wichtige Voraussetzung für die Erhöhung der Reaktivität gegenüber elektronenreichen Doppelbindungen darstellt, zu untersuchen. In Tab. 3-2 sind die experimentell ermittelten e -Werte für Acrylsäure allein und in Gegenwart von unterschiedlich großen Mengen an Trifluoressigsäure aufgeführt.

Tab. 3-2 Chemische Verschiebung der olefinischen C-Atome von Acrylsäure (AS) mit Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexbildner im ^{13}C -NMR-Spektrum sowie die nach Gl. 3-1 berechneten e -Werte (e -Wert laut Lit.¹⁰²: $e=0.88$)

Spezies	$\delta(\text{C}^\alpha)$	$\delta(\text{C}^\beta)$	$\Delta\delta(\text{C}^\beta)$	e -Wert
Reines Monomer		128.4	----	0.68
AS : TFA = 1 : 1		135.6	7.2	1.01
TFA im Überschuss		136.5	8.1	1.05

Die e -Werte sind mit den Copolymerisationsparametern über die in Kapitel 1.4.1 beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten (siehe Gl. 1.5) verbunden. Man erhält für r_1 den Ausdruck:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad (3.2)$$

Durch Erhöhung des e_1 -Wertes verkleinert sich der Exponentialterm, wodurch bei konstant bleibenden Q -Werten der Wert für r_1 ebenfalls kleiner wird. Damit verringert sich die Tendenz, das eigene Monomere einzubauen. Es wird vermehrt das Fremdmonomere eingebaut, wodurch die Entstehung alternierender Strukturen begünstigt wird.

3.4.2 Variation der Copolymerzusammensetzung durch das eingesetzte Copolymerverhältnis in Gegenwart von TFA

Abhängig von dem eingesetzten Molverhältnis der Monomeren ist ein unterschiedliches Einbauverhältnis der Monomeren in das Copolymer zu erwarten. Deswegen wurde in dieser Versuchsreihe die Donormonomer-Menge bei konstanter Akzeptormonomer-Menge variiert, um diesen Einfluß zu untersuchen. In Tab. 3-3 sind die experimentellen Ergebnisse der durchgeführten Ansätze zusammengefaßt. Mit steigendem Verhältnis Isobuten : Acrylsäure in der Monomerenmischung steigt der Alternierungsgrad des Copolymeren. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 3-9 graphisch dargestellt.

Tab. 3-3 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelter prozentualer molarer Einbau bei der Copolymerisation von Acrylsäure (AS) und Isobuten (IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel in CH_2Cl_2 mit CHPC als Initiator bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ (Molverhältnis $[\text{CHPC}]_0 : [\text{AS}]_0 = 0.01$) für unterschiedliche Einsatzverhältnisse der Monomeren

Vers. Nr.	[AS]/[TFA]	[AS] ₀ /[IB] ₀ ¹⁾	[as]/[ib] ²⁾	Zusammensetzung (%)	
				AS	IB
6	1 : 1	1 : 15	1.10	52.4	47.6
2	1 : 1	1 : 10	1.19	54.3	45.7
29	1 : 1	1 : 7.5	1.24	55.4	44.6
7	1 : 1	1 : 5	1.53	60.5	39.5
59	1 : 1	1 : 3	1.71	63.1	36.9
61	1 : 1	1 : 1	2.24	69.1	30.9
62	1 : 1	2 : 1	4.51	81.8	18.2

¹⁾ Einsatzverhältnis Acrylsäure /Isobuten in der Reaktionsmischung

²⁾ Einbauverhältnis Acrylsäure/Isobuten im Copolymeren anhand der NMR-spektroskopischen Analyse der Copolymeren (vgl. Kap. 4.1.2)

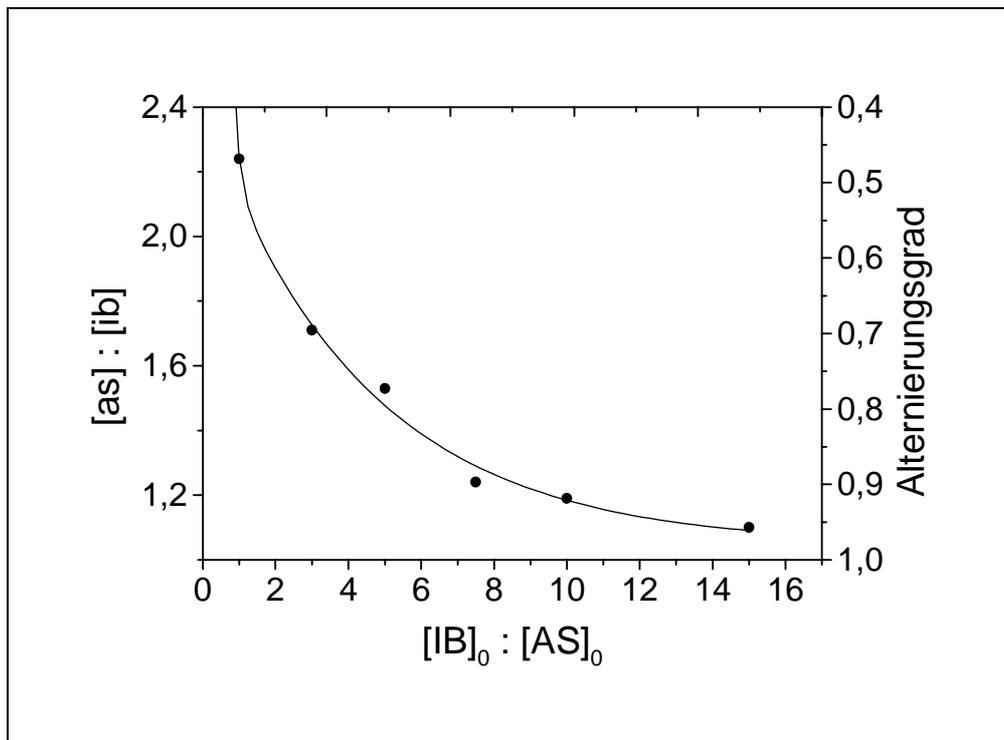


Abbildung 3-9 Abhängigkeit des Einbauverhältnisses $[\text{as}]:[\text{ib}]$ bzw. des Alternierungsgrades der Monomeren von ihrem Einsatzverhältnis $[\text{IB}]_0 : [\text{AS}]_0$ in der Reaktionsmischung bei der Copolymerisation von Acrylsäure (AS) und Isobuten (IB) in Gegenwart von TFA

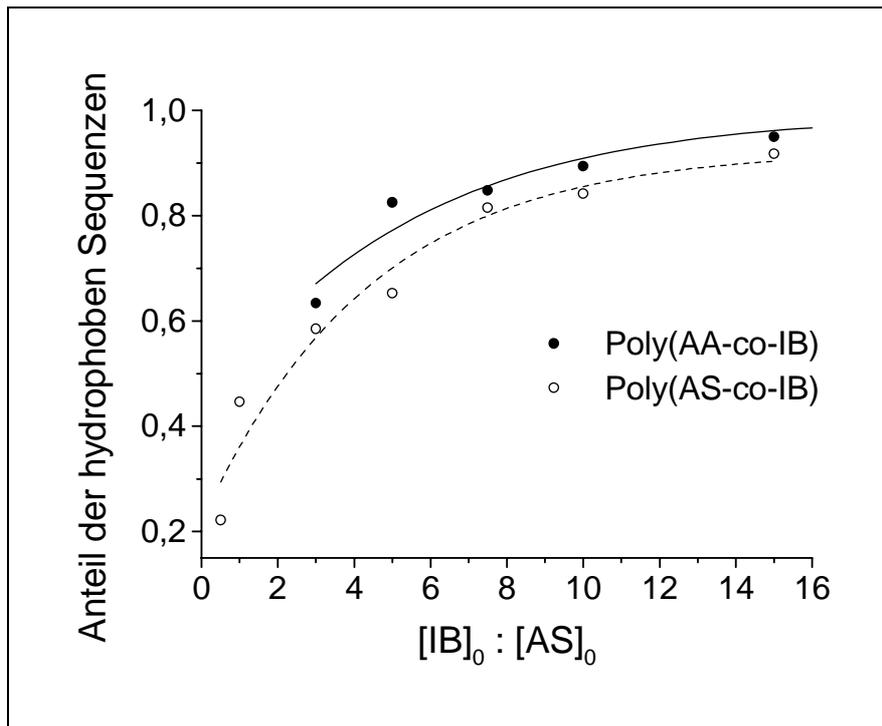


Abbildung 3-10 Vergleich der Abhängigkeiten des Anteils an alternierenden, hydrophoben Sequenzen in Poly(acrylamid-co-isobuten) und Poly(acrylsäure-co-isobuten) von dem eingesetzten Monomerenverhältnis $[IB]_0 : [AA]_0$ bzw. $[IB]_0 : [AS]_0$

Es wurde gezeigt, daß der Alternierungsgrad mit steigendem Verhältnis IB:AS aufgrund des vermehrten Einbaus des Donormonomeren in das Copolymer steigt. Dadurch steigt der Anteil der alternierenden Sequenzen, welche aufgrund der Hydrophobie von Isobuten insgesamt einen hydrophoben Charakter aufweisen. Man kann also den Anteil der alternierenden Sequenzen im Copolymeren gleichsetzen mit dem Anteil an hydrophoben Sequenzen.

In Abbildung 3-10 werden die von dem eingesetzten Monomerenverhältnis abhängigen Anteile an alternierenden, hydrophoben Sequenzen in Poly(acrylamid-co-isobuten) und Poly(acrylsäure-co-isobuten) miteinander verglichen. Dieser Anteil kann sehr einfach aus der Zusammensetzung des Copolymeren berechnet werden. Es ist bekannt, daß das Donormonomere keine Homopolymerisation eingeht, d.h. der gesamte Anteil dieser Monomeren ist in den hydrophoben Sequenzen enthalten. Da diese alternierend sind, bedeutet das, daß genausoviel Akzeptormonomer in diesen Sequenzen vorhanden ist. Die Differenz zwischen Gesamtmenge an eingebautem Akzeptormonomer und in den hydrophoben Sequenzen vorhandenes Akzeptormonomer ergibt die Menge des in hydrophilen Sequenzen eingebaute Monomer. Aus den auf diese Weise ermittelten Absolutmengen kann im nächsten Schritt der prozentuale Anteil der jeweiligen Sequenzen bestimmt werden.

3.4.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Systeme AA / IB und AS / IB in Gegenwart von TFA als Komplettierungsmittel

Zur quantitativen Erfassung der Alternierungstendenz wurden die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 für die Systeme Acrylamid/TFA/Isobuten und Acrylsäure/TFA/Isobuten bestimmt. Dabei wurde die Brönsted-Säure TFA jeweils äquimolar zu dem Akzeptormonomeren eingesetzt. Problematisch ist dabei, daß die genaue Konzentration an Isobuten im Reaktionsgemisch und damit das exakte Einsatzverhältnis der Monomeren nicht bekannt ist, weil das Donormonomere nicht vollständig gelöst, sondern zum Teil auch gasförmig in einem geschlossenen System vorliegt. Es wurde eine Näherung angewendet, bei der das Isobuten und gasförmiges Methylchlorid als ideale Gase betrachtet wurden, so daß mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung und dem Daltonschen Partialdruckgesetz der Anteil des in der Gasphase vorhandenen Monomeren und daraus der in dem Reaktionsgemisch verbleibende Anteil berechnet werden konnte. Dabei wurde der Dampfdruck von Acrylsäure nicht berücksichtigt, da dieser bei der Reaktionstemperatur von 40 °C ca. 11 mm Hg beträgt und vernachlässigt werden kann. Ebenfalls vernachlässigt wurde die in der Gasburette und den Zuleitungen verbliebene Menge an gasförmigem Isobuten.

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 wird die Zusammensetzung der Copolymeren für verschiedene Einsatzverhältnisse der Monomeren im Reaktionsgemisch bei geringen Umsätzen (ca. 5- 10 %) ermittelt. Die mittels NMR ermittelten und in Tab. 3-3 zusammengefassten Werte werden in die zu diesem Zweck umgeformte Copolymerisationsgleichung eingesetzt:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = r_1 \frac{[M_1]^2 m_2}{[M_2]^2 m_1} - r_2 \quad (3.2)$$

Nach Fineman und Ross werden die Hilfsvariablen F und G eingeführt:

$$F = \frac{[M_1]^2 m_2}{[M_2]^2 m_1} \quad G = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \quad (3.3)$$

Somit erhält man folgende Gleichung:

$$G = r_1 F - r_2 \quad (3.4)$$

Bei der Auftragung von G gegen F erhält man eine Gerade mit der Steigung r_1 und dem Achsenabschnitt $-r_2$. In Abbildung 3-11 sind die Geraden für die beiden untersuchten Systeme dargestellt. Man erkennt, daß die r_2 -Parameter (r_{IB}) annähernd null sind, was der Vorhersage entspricht, nach der das Donormonomere nicht in der Lage ist, eine radikalische Homopolymerisation einzugehen. Die r_1 -Parameter (r_{AA} , r_{AS}) berechnen sich aus den Geradensteigungen (Abbildung 3-11) und sind in Tab. 3-4 wiedergegeben.

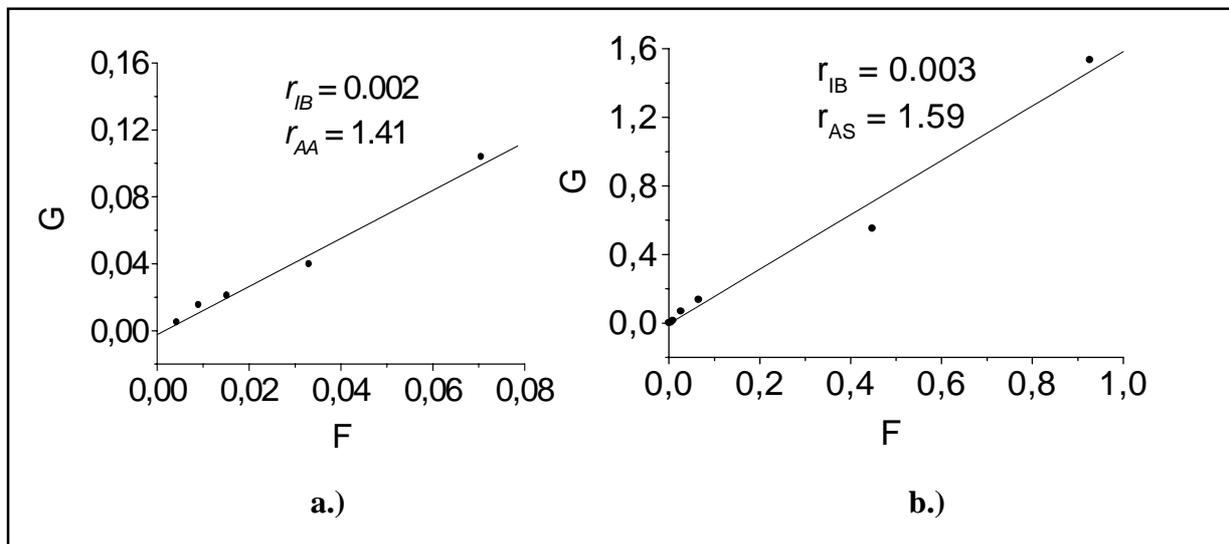


Abbildung 3-11 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von a.) Acrylamid und Isobuten, b.) Acrylsäure und Isobuten nach der Methode von Fineman-Ross

Tab. 3-4 Nach der Methode von Fineman und Ross bestimmte Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 bei der Copolymerisation von Acrylamid bzw. Acrylsäure mit Isobuten in Gegenwart von TFA als Komplexbildner in Dichlormethan bei 40°C

M_1	M_2	r_1	r_2
Acrylamid	Isobuten	1.41	0.002
Acrylsäure	Isobuten	1.59	0.003

Es ist zu erkennen, daß der Copolymerisationsparameter $r_{AA} = 1.41$ kleiner als $r_{AS} = 1.59$ ist. Das bedeutet, daß, obwohl der Homoanlagerungsschritt gegenüber der Anlagerung von Isobuten begünstigt ist ($r > 1$), weniger Acrylmonomer in das Copolymere eingebaut wird, als

bei der Copolymerisation von Acrylsäure und Isobuten. Dies wurde im Rahmen der experimentellen Untersuchungen bestätigt. Vergleiche mit den Ergebnissen, die in früheren Arbeiten⁷² über Copolymerisationen von Elektronenakzeptormonomeren mit Elektronendonormonomeren in Gegenwart von Komplexbildnern erzielt wurden, lassen zunächst eine Zunahme der Alternierungstendenz mit steigender Anzahl an elektronenschiebenden Substituenten im Elektronendonormonomeren erkennen, während Isobuten aufgrund einer sterisch deutlich anspruchsvolleren Umgebung der Doppelbindung geringfügig weniger im Copolymeren eingebaut wird (vgl. Tab. 3-5).

Tab. 3-5 *Vergleich von Ethen, Propen und Isobuten als Elektronendonormomere bei der Copolymerisation mit durch Trifluoressigsäure komplexiertem Elektronenakzeptormonomer in Methylenchlorid als Lösungsmittel und CHPC als Initiator bei 40°C; [AV] : [TFA]=1, [OL]₀ : [AV]₀=10, [CHPC] : [AV]=0.01*

Donormonomer	[av] : [ol]
Ethen	1.25
Propen	1.17
Isobuten	1.19

Aus den experimentell ermittelten r -Parametern werden die Copolymerisationsdiagramme für die Systeme Acrylamid/TFA/Isobuten und Acrylsäure/TFA/Isobuten bestimmt. Dabei wird der Molenbruch eines Monomeren im Copolymer als Funktion des Molenbruchs desselben Monomeren in der Reaktionsmischung graphisch dargestellt. Es gelten die Beziehungen:

$$[M_1] + [M_2] = 1 \quad (3.5)$$

$$m_1 + m_2 = 1 \quad (3.6)$$

$$b = \frac{m_1}{1 - m_1} \quad (3.7)$$

Damit kann Gleichung (1.5) wie folgt umgeschrieben werden:

$$m_1 = \frac{r_1 a + 1}{r_1 a + (r_2/a) + 2} \quad (3.8)$$

Die anhand der bereinigten Molenbrüche (X_1) der Akzeptormonomeren und Gleichung (3.8) ermittelten Molenbrüche (x_1) der Akzeptormonomereinheiten AA bzw. AS im Copolymeren sind in Tab. 3-6 zusammengefaßt.

Tab. 3-6 Molenbruch (x_1) der AA- bzw. AS-Einheiten in den Copolymeren Poly(AA-co-IB) bzw. Poly(AS-co-IB) dargestellt in Gegenwart von TFA (AV : TFA = 1 : 1) in Abhängigkeit des eingesetzten Molenbruchs (X_1) von AA bzw. AS in der Monomerenmischung

X_1	x_1 (AA)	x_1 (AS)
0,679		0,812
0,515		0,691
0,261	0,612	0,631
0,175	0,548	0,605
0,124	0,541	0,554
0,096	0,528	0,543
0,066	0,517	0,524

In Abbildung 3-12 sind die Molenbrüche der Akzeptormonomereinheiten im Copolymer in Abhängigkeit des Einsatzverhältnisses der Monomerkomponenten im Reaktionsgemisch dargestellt während in Abbildung 3-13 die Molenbrüche der Akzeptormonomereinheiten im Copolymer in Abhängigkeit der Molenbrüche der Monomerkomponenten im Reaktionsgemisch wiedergegeben werden. In beiden Abbildungen ist leicht zu erkennen, daß für Poly(acrylsäure-co-isobuten) der Molenbruch an Akzeptorkomponente im Copolymeren bei gleichem Einsatzverhältnis bzw. gleichem Molenbruch der Monomeren in der Reaktionsmischung deutlich größer als im Falle von Poly(acrylamid-co-isobuten) ist. Das heißt, daß in höherem Maß Acrylsäure eingebaut wird, was zu einem geringeren Alternierungsgrad im Copolymeren führt. Es ist festzustellen, daß der Unterschied der r -Parameter sich auf das Einbauverhältnis im Copolymer auswirkt.

Anhand der ermittelten r -Parameter der Monomeren erkennt man, daß das Akzeptormonomerradikal das eigene Monomer schneller addiert, während das Donormonomerradikal praktisch nur das fremde Monomer addiert. Dies ist auch aus den in Abbildung 3-13 dargestellten Copolymerisationsdiagrammen ersichtlich, die Diagramme ohne Azeotrop darstellen, d.h. die Zusammensetzung des Copolymeren kann nie gleich mit der Zusammensetzung der Monomerenmischung sein. Da $r_1 r_2 \neq 1$ ist, sind die Kurven unsymmetrisch bezüglich der zweiten Diagonale und aufgrund des r_{1B} – Parameters, der stark von 1 abweicht, extrem bauchig. Da bei allen Copolymerisationen der Homoanlagerungsschritt des Isobutens ausgeschlossen werden kann, sind diese einfach

alternierend ($r_1 > 0, r_2 = 0$). Jedes im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Copolymer enthält weniger als 50% Isobuten. Aus den Copolymerisationsdiagrammen geht hervor, daß annähernd alternierende Copolymere nur bei einem sehr hohen Überschuß des Donormonomeren in der Reaktionsmischung erhalten werden.

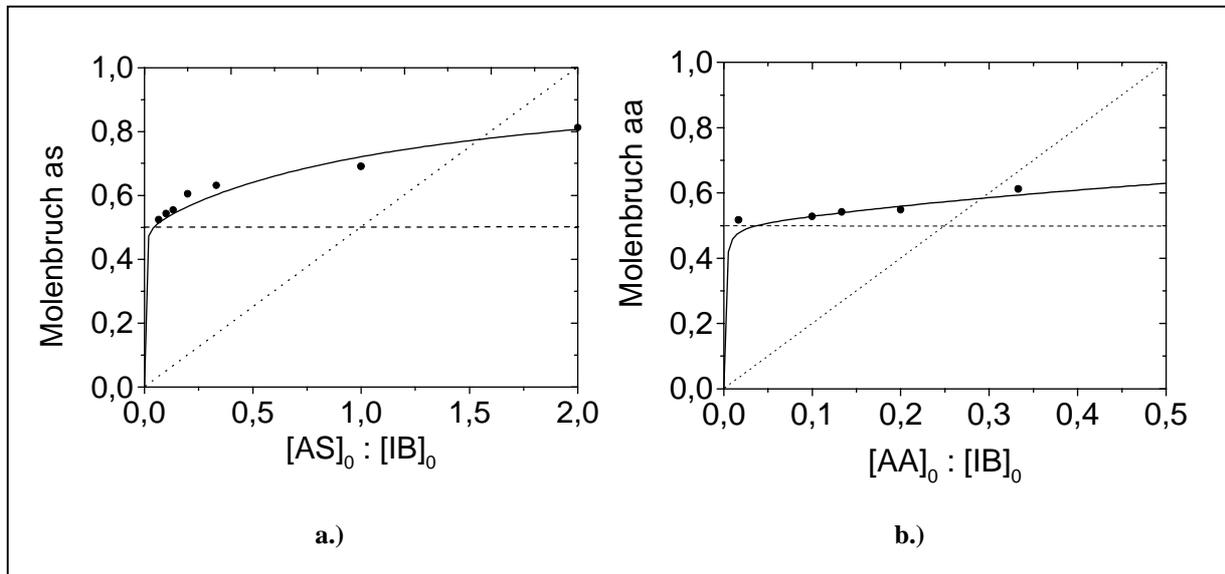


Abbildung 3-12 Molarer Anteil von Acrylsäure in Poly(acrylsäure-co-isobuten) (a.) und von Acrylamid in Poly(acrylamid-co-isobuten) (b.) in Abhängigkeit von dem Einsatzverhältnis $[\text{Acrylmonomer}]_0:[\text{IB}]_0$ der Monomeren im Reaktionsgemisch, - - - - ideal alternierende ($r_1=r_2=0$), azeotrope Copolymerisation ($r_1=r_2=1$)

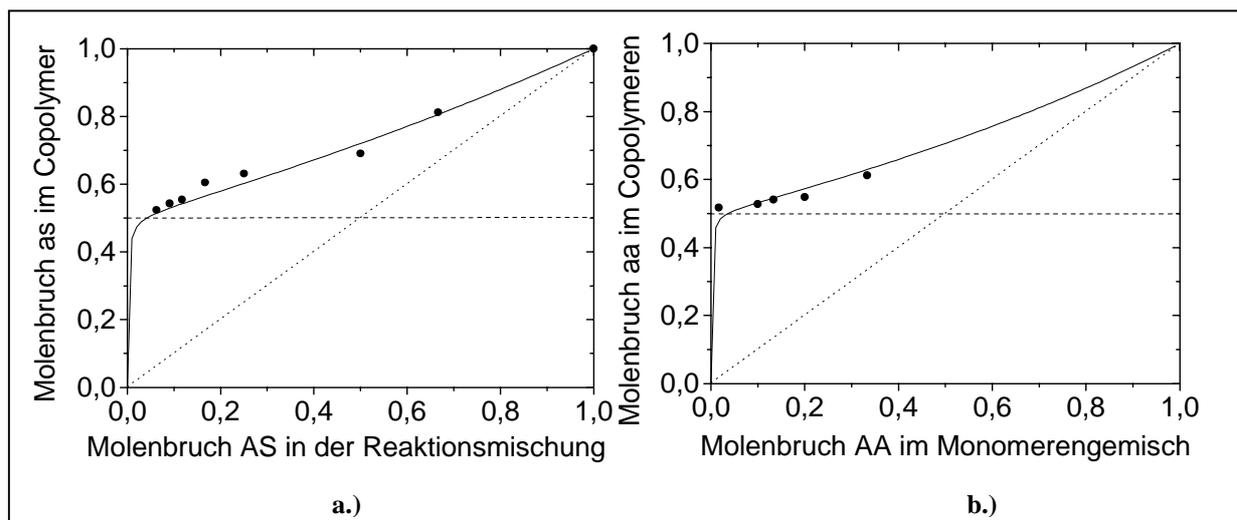


Abbildung 3-13 Copolymerisationsdiagramme für die Polymerisation von Acrylsäure (a.) und von Acrylamid (b.) mit Isobuten berechnet anhand der experimentell ermittelten Parameter r_1, r_2 , - - - - ideal alternierende ($r_1=r_2=0$) azeotrope Copolymerisation ($r_1=r_2=1$)

3.5 Terpolymerisation von Acrylsäure, Acrylamid und Isobuten in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel

Terpolymerisationen stellen neben der polymeranalogen Umsetzung eine weitere Möglichkeit dar, das Eigenschaftsprofil von Copolymeren maßgeschneidert zu beeinflussen.

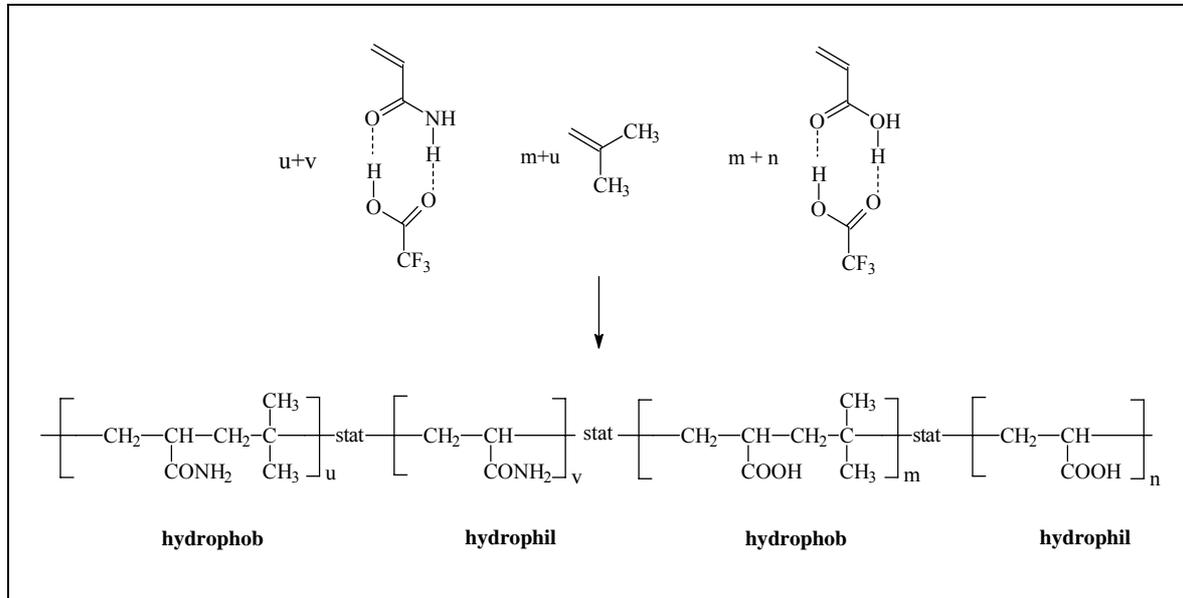


Abbildung 3-14 Reaktionsschema für die Bildung von Poly(acrylsäure-co-acrylamid-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexbildner

Im Vorfeld zu den Terpolymerisationen wurde zuerst Acrylamid mit Acrylsäure copolymerisiert, um das Einbauverhältnis der beiden Monomeren zueinander zu bestimmen. Danach wurden die Terpolymerisationen der beiden Akzeptormonomeren mit Isobuten als Donormonomer durchgeführt.

Es wurden gezielt das Verhältnis Akzeptorkomponenten/Donorkomponente variiert, um den Einfluß des Einsatzverhältnisses der Monomeren auf das Einbauverhältnis zu untersuchen. Dabei wurde zunächst das Verhältnis Acrylamid/Acrylsäure äquimolar gewählt. Anschließend wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der bei konstantem, äquimolarem Verhältnis der Akzeptorkomponenten gegenüber der Donorkomponente unterschiedliche Verhältnisse Acrylamid/Acrylsäure zum Einsatz kamen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-7 zusammengefaßt und in Abbildung 3-15 und Abbildung 3-16 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bei gleichbleibendem Einsatzverhältnis der Akzeptormonomeren deren Einbauverhältnis im Terpolymeren unabhängig von der Menge des eingesetzten Isobutens ist. In Abwesenheit des Donormonomeren erfolgt eine nahezu ideale Copolymerisation, da beide

Acrylverbindungen gleiche Q - [1.12 (AA) bzw. 1.15 (AS)] und ähnliche e -Werte [1.19 (AA) bzw. 0.68 (AS)] aufweisen. Weiterhin hat die Veränderung des Isobutenüberschusses, ähnlich wie bei den Copolymerisationen, einen Einfluß auf den Alternierungsgrad, der mit zunehmender Isobutenkonzentration steigt.

Tab. 3-7 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelter prozentualer molarer Einbau bei der Terpolymerisation von Acrylsäure (AS), Acrylamid (AA) und Isobuten (IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplettierungsmittel in CH_2Cl_2 mit CHPC als Initiator bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ (Molverhältnis [CHPC] : [AV] = 0.01)

Versuch Nr.	[AA]/[AS]	[AV] ₀ /[IB] ₀	[av] / [ib]	Zusammensetzung (%)		
				AA	AS	IB
3	1 : 1	1 : 5	1.51	27.0	33.2	39.8
4	1 : 1	1 : 10	1.28	25.2	31.1	43.7
5	1 : 1	1 : 15	1.19	24.0	30.4	45.6
51	1 : 2	1 : 10	1.29	15.5	40.8	43.7
52	2 : 1	1 : 10	1.31	37.1	19.6	43.3

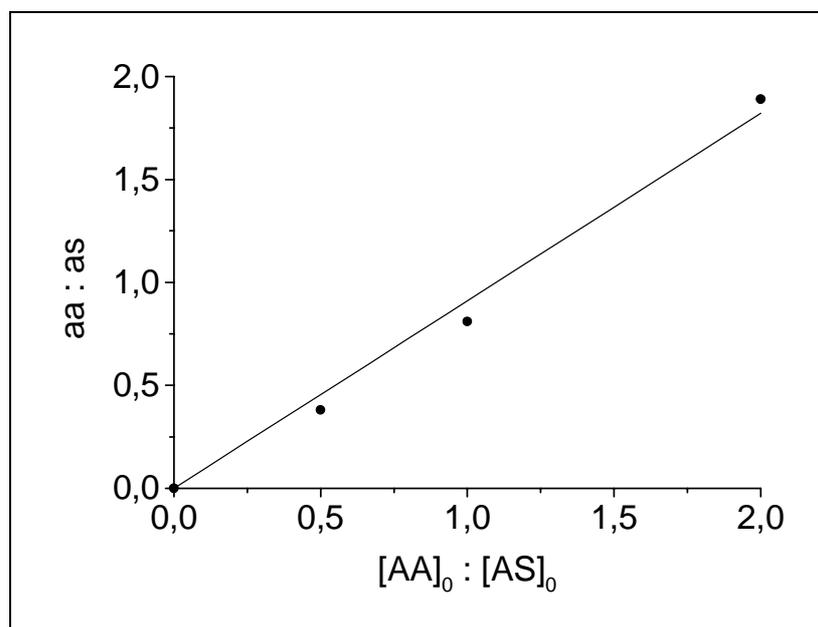


Abbildung 3-15 Einbauverhältnis $aa:as$ der Akzeptormonomeren Acrylamid (AA) und Acrylsäure (AS) im Terpolymeren Poly(AS-co-AA-co-IB) in Abhängigkeit ihres Einsatzverhältnisses $[AA]_0 : [AS]_0$ in der Reaktionsmischung, Reaktionstemperatur $40\text{ }^\circ\text{C}$, Initiator CHPC (1:100 bezogen auf beide Akzeptormonomeren)

In Abbildung 3-16 werden die Einbauverhältnisse bzw. die Alternierungsgrade der amphiphilen Co- und Terpolymeren in Abhängigkeit von dem eingesetzten Monomerenverhältnis miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, daß die Kurvenform in etwa die gleiche für alle Polymere ist. Dabei weist Poly(acrylamid-co-isobuten) die größte Alternierungstendenz auf, gefolgt von Poly(acrylsäure-co-isobuten) während das Terpolymere die geringste Alternierungstendenz besitzt. Bei der Terpolymerisation hat jedes Akzeptormonomere die Möglichkeit mit einem der beiden anderen Monomeren zu reagieren. Dadurch kommt es zu einem geringeren Einbau des Donormonomeren, was sich negativ auf den Alternierungsgrad auswirkt.

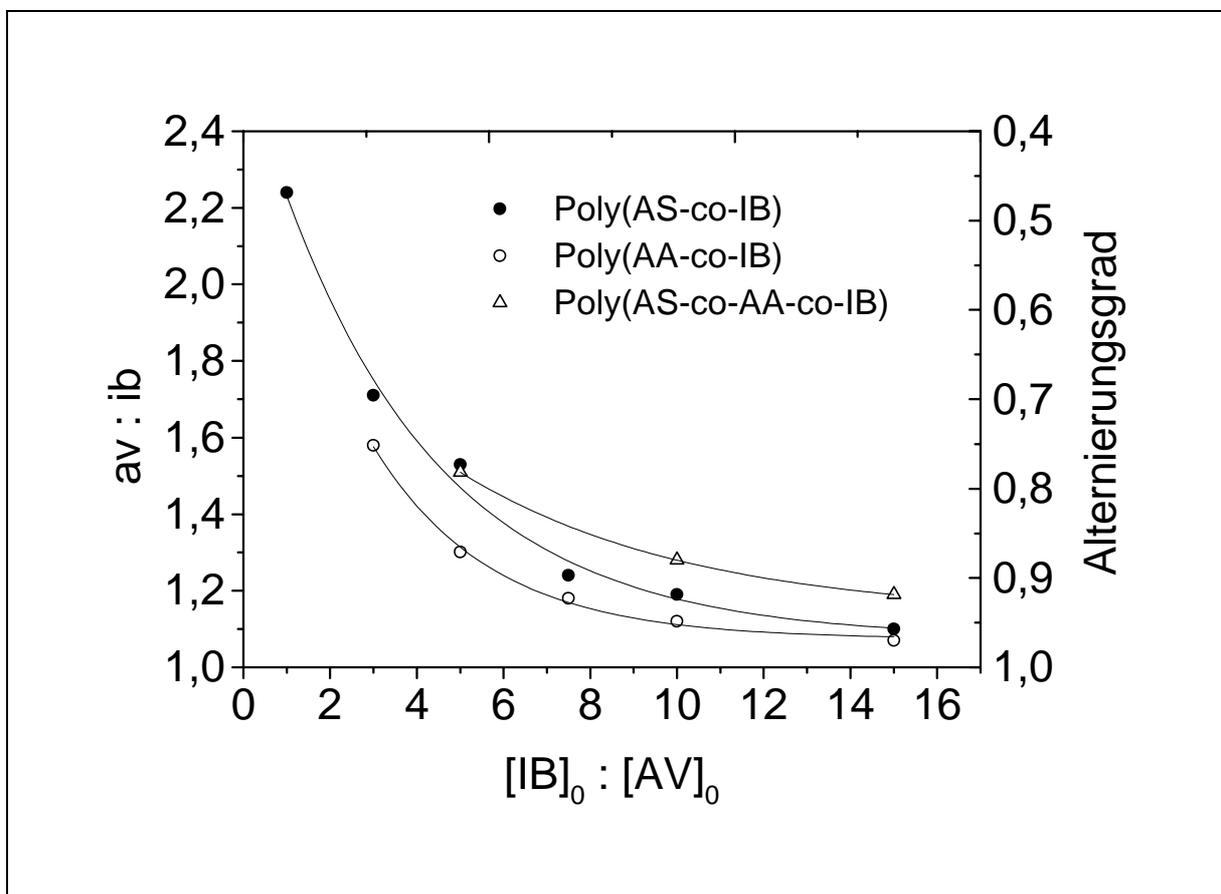


Abbildung 3-16 Vergleich des Einbauverhältnisses $av : ib$ der Acrylmonomeren (AV) und Isobuten (IB) sowie des Alternierungsgrades bei der Co- bzw. Terpolymerisation von Elektronenakzeptormonomeren [Acrylsäure (AS) und Acrylamid (AA)] mit Elektronendonormonomer Isobuten (IB)

4 Analytik

4.1 Charakterisierung der synthetisierten Copolymere

4.1.1 Bestimmung des Molekulargewichtes

Die hergestellten Copolymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht, um Informationen über ihre Molmassen und deren Verteilung zu gewinnen. Die Detektion erfolgte durch Messung der Brechungsindexdifferenz von Eluat und Lösungsmittel (RI-Detektion). Da die Eichung der GPC-Anlage mit Polystyrolstandards erfolgte, sind die erhaltenen Werte keine absoluten Molmassen. Sie können nur als Anhaltspunkte dienen, in welcher Größenordnung die tatsächlichen Molmassen angesiedelt sind.

Es ist nicht möglich, die Copolymerproben direkt mittels GPC zu untersuchen, weil sowohl die in den Polymeren vorhandenen Acrylsäure- als auch Acrylamidgruppen Wechselwirkungen mit der Trägerphase eingehen. Acrylsäurehaltige Polymere sind ferner als Polyelektrolyte zu betrachten, bei denen zu den Faktoren, welche die Knäuelgröße beeinflussen (Molekulargewicht, Struktur der Polymerkette, Solvation und Temperatur) zusätzlich der Dissoziationsgrad berücksichtigt werden muß.

Adsorptionen der Makromoleküle an den Träger können vermieden werden, wenn das Polymer weniger polar als das Lösungsmittel ist. Da man bei der GPC-Anlage auf einige wenige Standardlösungsmittel beschränkt ist, und die Umkonditionierung und Neueichung der Trägersäulen für ein neues Lösungsmittel mit viel Aufwand verbunden ist, kann als Alternative ein anderer Weg begangen werden.

Dabei werden z.B. die Acrylsäuregruppen der Polyelektrolyte verestert. Dies führt zu einer deutlichen Herabsetzung der Polarität der Makromoleküle, wodurch sie nicht mehr am Träger adsorbiert werden. Die Veresterung gelingt durch Umsetzung des Copolymeren mit Diazomethan, wobei der Methyl ester gebildet wird (siehe Abbildung 4-1).

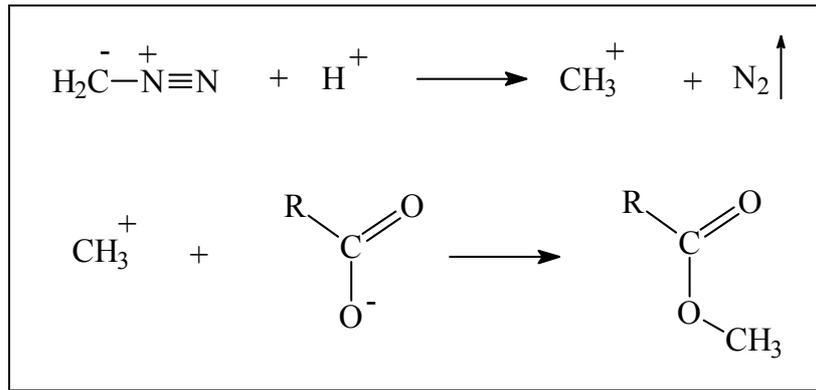


Abbildung 4-1 Reaktionsschema der quantitativen Veresterung einer Carboxylgruppe mittels Diazomethan. Das Reaktionsgleichgewicht liegt aufgrund der Entweichung von N_2 aus dem System auf der Produktseite

Da bei der Reaktion gasförmiger Stickstoff entsteht, der aus dem System entweicht, verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Reaktionsprodukt. Die Untersuchung des Reaktionsprodukts mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigt, daß die Veresterung quantitativ erfolgt (siehe Abbildung 4-2).

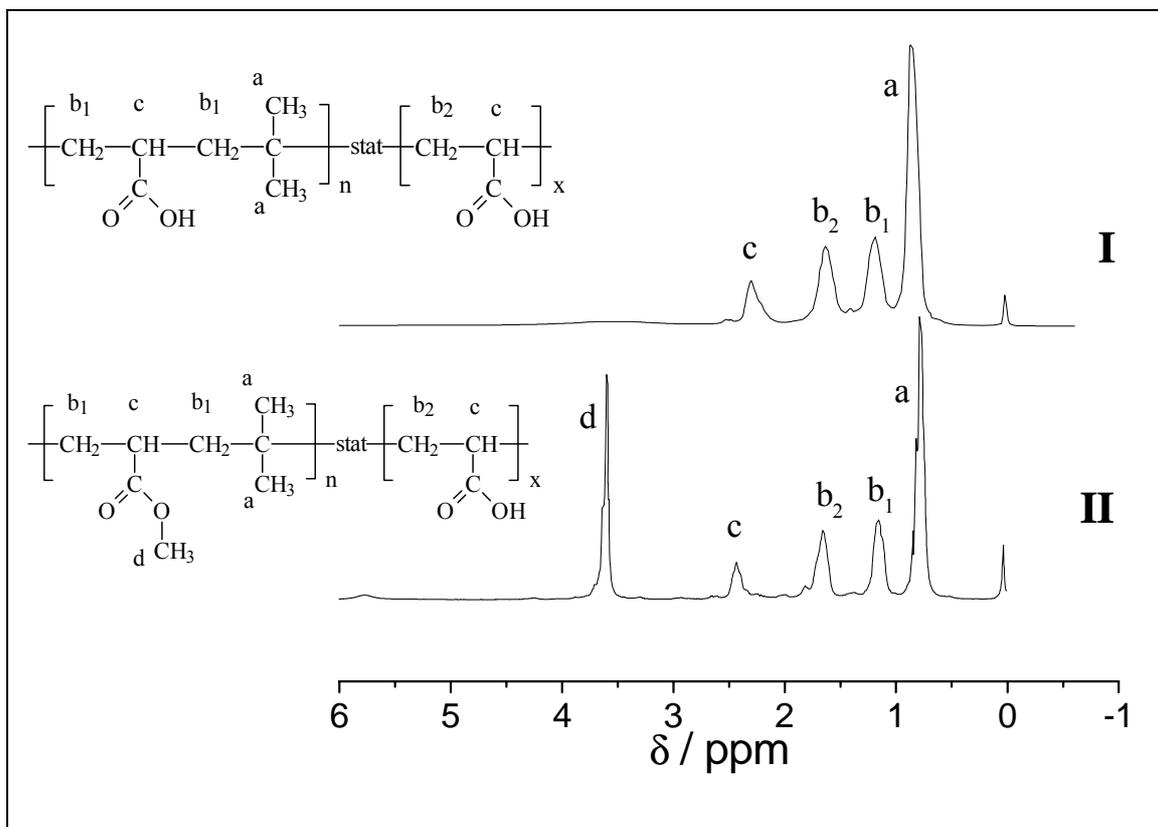


Abbildung 4-2 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Poly(acrylsäure-co-isobuten)(I) und dessen Methylester (II) hergestellt durch Umsetzung mit Diazomethan

Nach Integration der zusätzlich auftretenden Bande, welche der OCH₃-Gruppe entspricht, erhält man nach der in Kapitel 4.1.2 dargestellten Methode einen Alternierungsgrad von 0.83, welcher mit dem des unveresterten Copolymeren (0.84) recht gut übereinstimmt.

Bei der Handhabung von Diazomethan ist besondere Vorsicht geboten, weil diese Substanz sehr explosiv, giftig und cancerogen ist. Deswegen wird damit in einer schlifflösen Apparatur, hinter Schutzschild und in einem gut ziehenden Abzug gearbeitet.

Die anhand der GPC-Analyse mit RI-Detektion erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und mittels Diazomethan veresterten Copolymere sind in Tab. 4-1 zusammengefaßt. Zum Vergleich der GPC-Ergebnisse, die keine Absolutwerte für die Molmassen liefern, wurden exemplarisch für einige Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Copolymere absolute Molmassen mittels Membranosmometrie bestimmt.

Tab. 4-1 *Molmassen, Molmassenverteilung und Polydispersität von Poly(AS-co-IB) verestert mit Diazomethan mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bestimmt mittels GPC (RI-Detektion), Polystyroleichung*

Molarer Anteil an IB (%)	M _n	M _w	PD
0	89500	204000	2.28
18.2	63400; 61200 ^{a)}	137000	2.16
30.9	87400	216000	2.47
36.9	105000; 122300 ^{a)}	217000	2.05
39.5	79800	167000	2.09
45.7	73500	164000	2.23
47.4	75700	141000	1.86

a) mittels Membranosmometrie bestimmt

Anhand den Daten aus Tab. 4-1 können die Molmassen der freien, d.h. unveresterten Ausgangscopolymeren unter Berücksichtigung des molaren Anteils an veresterten Gruppen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-2 zusammengefaßt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der anhand von zwei unterschiedlichen Meßmethoden erzielten Ergebnisse zu beobachten. Da die Membranosmometrie als Absolutmethode der Molekulargewichts-

bestimmung verlässliche Daten liefert, und die mittels einer Relativmethode (GPC) erzielten Ergebnisse mit diesen gut korreliert, kann als eine einfache Alternative der Umweg der Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC der Methylester von sonst nicht oder nur unter sehr hohem analytischen und apparativen Aufwand charakterisierbaren Polyelektrolyte Anwendung finden. Eine Abhängigkeit der Molmasse oder der Polydispersität von dem Anteil des Comonomeren ist nicht zu erkennen.

Tab. 4-2 Molmassen, Molmassenverteilung und Polydispersität von Poly(AS-co-IB) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen berechnet anhand den GPC-Ergebnissen (RI-Detektion) aus Tab. 4-1 für die mit Diazomethan veresterten Copolymeren

Molarer Anteil an IB (%)	M_n	M_w	PD
0	74900	171000	2.28
18.2	54400; 52500 ^{a)}	118000	2.16
30.9	76400	189000	2.47
36.9	92600; 107800 ^{a)}	190000	2.05
39.5	70700	148000	2.09
45.7	65800	147000	2.23
47.4	68000	126000	1.86

a) mittels Membranosmometrie bestimmt

4.1.2 Bestimmung des Einbauverhältnisses im Copolymeren mittels NMR-Spektroskopie

Von besonderem Interesse für die Deutung der Eigenschaften eines Copolymeren ist die Bestimmung des Einbauverhältnisses zweier Monomerer in diesem Copolymer, sowie auch des Alternierungsgrades. In der Literatur⁷⁸ werden dazu vorrangig zwei Methoden angewendet. Die erste beruht auf der Auswertung der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum und die zweite auf der ¹³C-NMR-spektroskopischen Analyse von geeigneten Kohlenstoff-Atomen.

Es ist zu betonen, daß aufgrund der prinzipiellen Ungenauigkeit der ^1H -NMR-Spektroskopie, die durch die relativ breiten Signale noch vergrößert wird, die ermittelten Werte stets fehlerbehaftet sind.

Bessere Ergebnisse liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Damit kann man sowohl die Konstitution, als auch durch Vergleiche mit Spektren sterisch eindeutiger Verbindungen gleicher Zusammensetzung, die Konfiguration und die Konformation von Copolymeren bestimmen. Bei der hier angewandten Meßtechnik handelt es sich um ^1H -breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektroskopie, bei der die ^{13}C - ^1H -Kopplungen, die zur Aufspaltung der Signale führen würden, durch Einstrahlen eines Frequenzbandes, das den gesamten Protonen-Verschiebungsbereich umfaßt, aufgehoben werden. Dadurch beobachtet man bei niedermolekularen diastereomerenreinen Verbindungen für jedes C-Atom ein einziges Signal, bei Polymeren dagegen charakteristische Signalgruppen, deren Auftreten von der konfigurativen Umgebung des betrachteten Kohlenstoff-Atoms abhängt.

Um eine hohe Auflösung der Spektren zu erzielen, sind für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie die jeweils höchsten verfügbaren Meßfrequenzen einzusetzen. Mit steigender Meßfrequenz erhöht sich die Empfindlichkeit des NMR-Experiments, die in der Praxis näherungsweise durch das Signal-Rausch-Verhältnis eines ^{13}C -NMR-Signals beschrieben wird. Die Auflösung eines Spektrums wird neben der Meßfrequenz auch von der Konzentration der untersuchten Verbindung und der Viskosität der Meßlösung beeinflusst. Eine Erhöhung der Viskosität führt zu einer Linienverbreiterung, was eine Verschlechterung der Auflösung zur Folge hat. Andererseits führt eine zu niedrig gewählte Konzentration zu unnötig langen Meßzeiten, so daß schließlich ein Kompromiß eingegangen werden muß, der kurze Meßzeiten mit genügend guter Auflösung der Signale verbindet.

Die Zuordnung der in den ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Polymere auftretenden Signale erfolgte durch Vergleich mit Spektren von bekannten Copolymeren^{72, 76} und durch Berechnung von Verschiebungsinkrementen. Die Verschiebungsinkremente sind Maßzahlen, die Änderungen der chemischen Verschiebung eines C-Atoms durch unterschiedliche Substitution in α - δ -Stellung beschreiben. Ein umfangreiches Datenmaterial steht zur Verfügung¹⁰³. Die Genauigkeit in der Voraussage der Lage von Signalen ist begrenzt; die Erwartungsbereiche der untersuchten chemischen Verschiebungen können bis zu 3 ppm breit sein, was zur Folge hat, daß in diesem Intervall die eindeutige Zuordnung mehrerer Signale

unmöglich ist. Ein Nachteil ist, daß diese Inkrementrechnungen nur auf substituierte Alkansysteme angewendet werden können. So sind in der Literatur^{103, 104} keine Werte angegeben, mit denen z.B. die chemische Verschiebung des C-Atoms einer Amid-Gruppe in Abhängigkeit seiner konstitutiven Umgebung berechnet werden kann.

Quantitative Berechnungen erfolgen durch Integration der Signale. Allerdings ist dabei zu beachten, daß im Gegensatz zu ¹H-NMR-Spektren die ¹³C-NMR-Spektren im allgemeinen nicht direkt integrierbar sind. Man kann bei Routine-¹³C-Spektren keine exakten quantitativen Aussagen aufgrund der Intensitätsverhältnisse einzelner Signale machen. Die Intensität ist proportional zum effektiven Besetzungsunterschied der beteiligten Energiezustände und hängt damit entscheidend von den Relaxationszeiten ab. Die Relaxationszeit T_1 ist z.B. für quartäre C-Atome sehr viel größer und die Signalintensität dementsprechend sehr viel größer als bei C-Atomen, an denen noch H-Atome gebunden sind. Der heteronukleare Kern-Overhauser-Effekt besitzt ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf die Signalintensität.

Mit der Annahme, daß der Kern-Overhauser-Effekt und die Relaxationszeiten für ein bestimmtes C-Atom nicht von der Art der Substituenten in α - δ -Stellung zu diesem betrachteten Atom abhängen, kann man die Signale dieses Kerns integrieren. Je nach der chemischen Umgebung dieses Kerns (siehe Abbildung 4-3) ist seine chemische Verschiebung bezüglich eines Standards unterschiedlich groß. Dadurch können die Anteile der verschiedenen Sequenzen in einem Copolymeren bestimmt werden.

Im allgemeinen treten in dem relevanten Bereich der ¹³C-NMR-Spektren der dargestellten Copolymeren nur zwei eng beieinander liegende Signale auf. Daraus sollte man auf ein Copolymer mit alternierenden Sequenzen, welche mit längeren Homosequenzen abwechseln, schließen^{71, 72, 73, 76, 79, 105, 106}. Dadurch, daß nur zwei diskrete Signale in dem untersuchten Bereich auftreten, kann man kurze Homosequenzen (Diaden, Triaden, etc.), welche zusätzliche Signale geben würden, mit größter Wahrscheinlichkeit ausschließen.

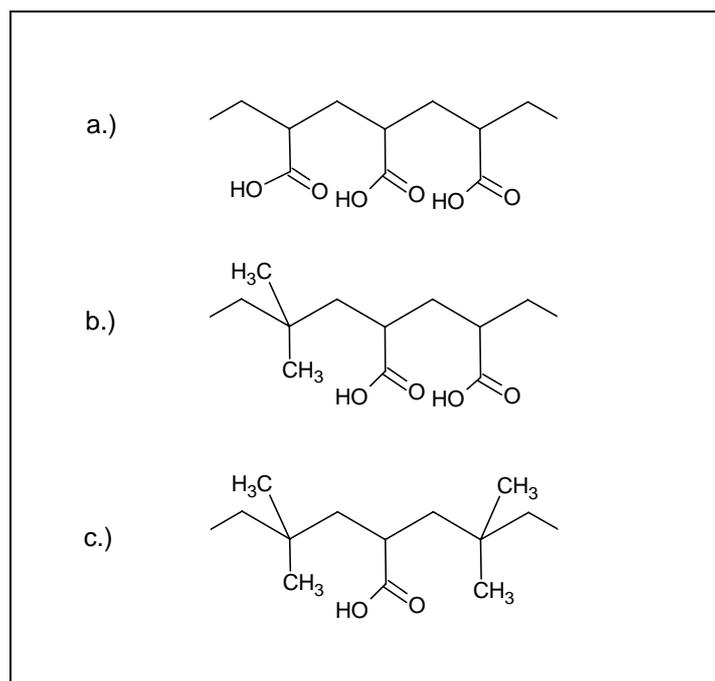


Abbildung 4-3 Schematische Darstellung der möglichen chemischen Umgebungen einer Acrylsäuremonomereinheit in Poly(acrylsäure-co-isobuten): a.) AS-AS-AS, b.) IB-AS-AS, c.) IB-AS-IB

Im Falle von nicht streng alternierenden Copolymeren läßt sich der Alternierungsgrad aus dem molaren Anteil der alternierenden Sequenzen bestimmen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sind Olefin-Homosequenzen im Copolymeren auszuschließen. Dadurch vereinfacht sich der Ausdruck zur Berechnung des Alternierungsgrades erheblich:

$$\text{Alt. Grad} = \frac{[av - ol]}{[av - ol] + [av - av] + [ol - ol]} = \frac{[av - ol]}{[av - ol] + [av - av]} = \frac{[ol]}{[av]} \quad (4.1)$$

wobei:

$[av]$, $[ol]$ molarer Anteil der Acrylverbindung bzw. des Olefins im Copolymer

$[av-ol]$, $[av-av]$, $[ol-ol]$: molarer Anteil der Hetero-, bzw Homosequenzen im Copolymer

Die molaren Anteile der verschiedenen Sequenzen lassen sich durch Integration ihrer charakteristischen Signale bestimmen, wobei zu beachten ist, daß im Falle der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Abbildung 4-4) die Anzahl der H-Atome, die das Signal einer Sequenz liefern, berücksichtigt werden muß. Dazu werden z.B. das Signal des Methinprotons der

Acrylsäure-Einheit mit dem Signal der Methylprotonen der Isobuten-Einheit ins Verhältnis gesetzt:

$$\frac{[\text{as}]}{[\text{ib}]} = \frac{c}{a/6}$$

[as]/[ib]: Einbauverhältnis Acrylsäure / Isobuten im Copolymer

c: Fläche des Resonanzintegrals des Methinprotons der Acrylsäure-Einheit

a: Fläche des Resonanzintegrals des Methylprotons der Isobuten-Einheit

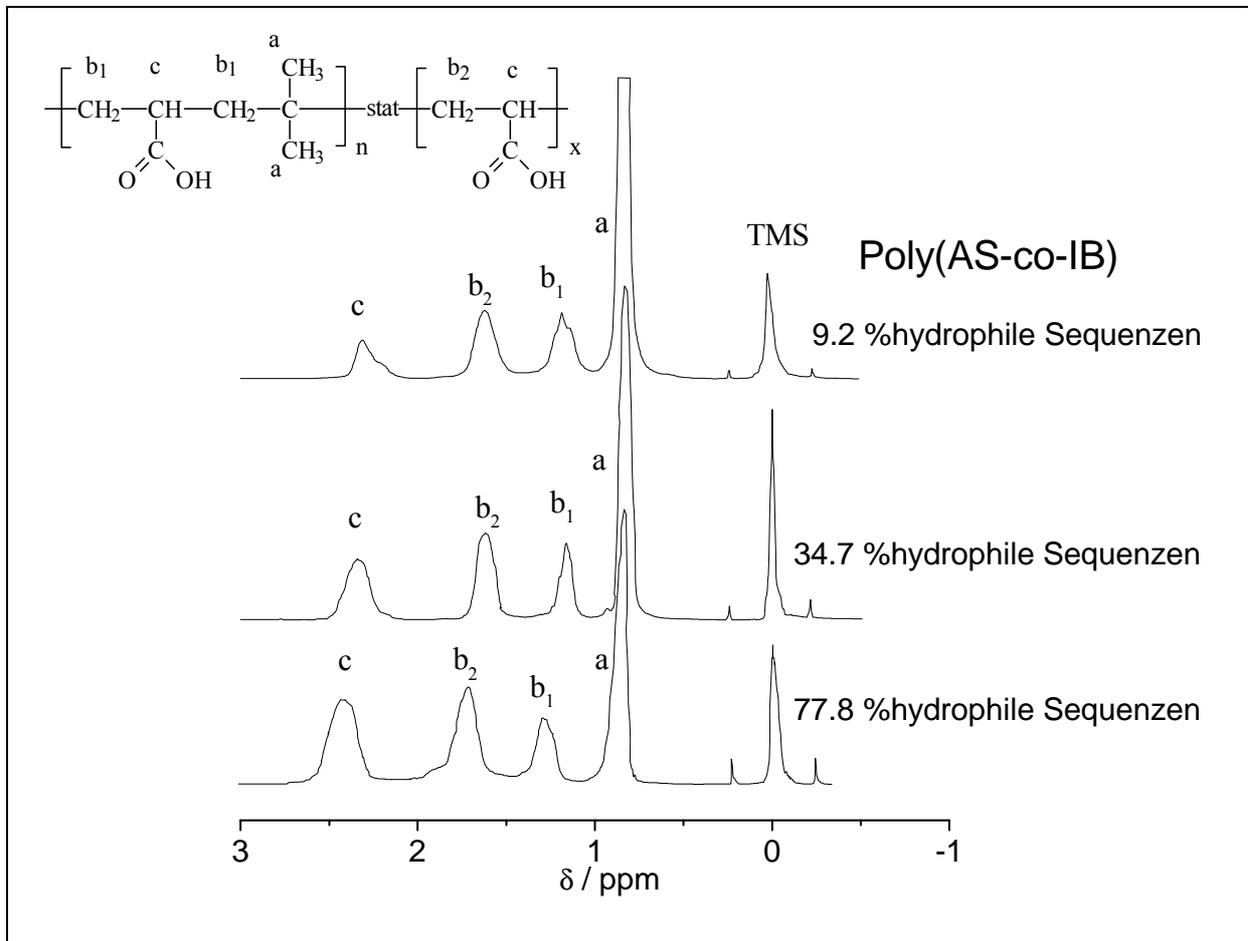


Abbildung 4-4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Poy(acrylsäure-co-isobuten) mit unterschiedlichen Anteilen an hydrophilen Sequenzen ($\text{DMSO-}d_6$, 25°C)

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Einbauverhältnisses besteht darin, das Signal des Methinprotons der Acrylsäure-Einheit mit dem Signal der Methylenprotonen der

Isobuten-Einheit ins Verhältnis zu setzen. Dabei müssen zuerst die Methylenprotonen der Acrylsäure-Einheit aus den alternierenden Sequenzen subtrahiert werden, weil diese von den Methylenprotonen der Isobuten-Einheit nicht unterschieden werden können. Da Isobuten nur in den alternierenden Sequenzen vorkommt, ist der Anteil der abzuziehenden Methylenprotonen genau die Hälfte des b_1 -Signals in Abbildung 4-4. Somit ergibt sich unter Berücksichtigung der Anzahl der Protonen, denen die verschiedenen Signale entsprechen, folgender Zusammenhang:

$$\frac{[\text{as}]}{[\text{ib}]} = \frac{2c}{b_1 - \frac{b_1}{2}}$$

[as]/[ib]: Einbauverhältnis Acrylsäure / Isobuten im Copolymer

c: Fläche des Resonanzintegrals des Methinprotons der Acrylsäure-Einheit

b_1 : Fläche des Resonanzintegrals des Methylenprotonen der Acrylsäure-Einheit und der Isobuten-Einheit

In Abbildung 4-4 ist zu erkennen, daß mit kleiner werdendem Anteil an hydrophilen Sequenzen (entsprechend einem steigenden Alternierungsgrad bzw. vermehrtem Isobuten-Einbau im Copolymeren) das CH-Signal der Acrylsäurekomponente kleiner wird, wobei die Intensität des CH_3 -Signals entsprechend ansteigt. Gleichzeitig vermindert sich die Intensität des Signals der Methylenprotonen der Acrylsäure-Einheit in den Homosequenzen..

4.2 Filmwaagenmessungen

4.2.1 Langmuir- und Langmuir-Blodgett-Filme

In den vergangenen 70 Jahren sind wesentliche Erkenntnisse über die thermodynamischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften monomolekularer Schichten erarbeitet worden, die sowohl für die Grenzflächen- und Kolloidchemie als auch neuerdings für eine Reihe von biologischen Fragestellungen im Zusammenhang mit dem Aufbau und der Funktion von Biomembranen der Zellen von Wichtigkeit sind.

Das Interesse an Langmuir-Blodgett-Filmen als Objekt wissenschaftlicher Studien ist in jüngster Zeit deutlich gestiegen – ein direktes Ergebnis der Arbeiten von Kuhn und seinen Mitarbeitern^{107, 108, 109}, die Energietransfer-Phänomene in Multilayer-Systemen untersucht haben. Darauf beruht der Begriff *molecular engineering*, wodurch z.B. mittels Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) wohldefinierte Abstände zwischen bestimmten Molekülgruppen eingestellt werden können. Auf diese Weise konnten auf molekularer Ebene neue ultradünne Filmmaterialien maßgeschneidert hergestellt werden und die Eigenschaften dieser künstlichen Gebilde mit den in der Natur vorkommenden Strukturen verglichen werden.

4.2.2 Monolayer – zweidimensionale Phasen

Monomolekulare Filme oder Monolayer sind quasi zweidimensionale Schichtsysteme, welche aus nur einer Moleküllage bestehen und sich durch einen Prozeß der Spreitung aus einer auf eine flüssige Oberfläche aufgetragenen Volumenphase (d.h. einer spreitenden Lösung, einer Flüssigkeit oder einem Festkörper) bilden.

Der Prozeß der Spreitung ist ein typisches Grenzflächenphänomen. Dabei existiert zwischen der gespreiteten Monoschicht und der sie tragenden Subphase ein Ungleichgewicht, was sich durch das Bestreben der Moleküle durch Diffusion in die Subphase zu desorbieren, bemerkbar macht. Dies ist von den Löslichkeitseigenschaften der gespreiteten Substanz, letztendlich von dem Verhältnis zwischen hydrophilem und hydrophobem Anteil im Molekül abhängig.

Unter Spreitung versteht man die Ausbreitung einer festen oder flüssigen Volumenphase auf einer Flüssigkeitsoberfläche welche zur monomolekularen Schicht führt. Als treibende Kraft wirkt der Spreitungsdruck Π_s der aufgetragenen Substanz:

$$\Pi_s = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}) \quad (4.2)$$

Der Spreitungsdruck ist die Differenz der Oberflächenspannung σ_1 des filmtragenden Substrates (Subphase) – meist ultrareines Wasser, Elektrolytlösungen mit genau eingestellter Elektrolytkonzentration oder andere polare Flüssigkeiten – und der Summe der beiden Parameter σ_2 und γ_{12} , also der Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung der neu entstehenden Grenzfläche. Gemäß Gl. 4-2 tritt Spreitung immer dann auf, wenn der numerische Wert des Spreitungsdrucks *positiv* ist, da in diesem Fall Arbeit gewonnen wird. Flüssigkeiten mit hohem σ_1 -Werten sind demnach als Subphase für Spreitungsvorgänge besonders gut geeignet (z.B. Wasser: $\sigma_1 \approx 72 \text{ mNm}^{-1}$).

Betrachtet man eine Mischung aus einer sehr kleinen Menge eines amphiphilen Polymeren und Wasser, könnte man erwarten, daß sich dieses im polaren Lösungsmittel löst. Bei diesem Lösungsvorgang müssen aber Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen aufgebrochen werden. Nur ein kleiner Teil der dazu benötigten Energie kann jedoch wieder durch Ausbildung neuer Wasserstoffbrücken zu den polaren (d.h. hydrophilen) Kettensegmenten des Polymeren zurückgewonnen werden. Der größte Teil der Polymerkette, bestehend aus hydrophoben Segmenten, kann keine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eingehen, sondern zerstört nur die Ordnung des Solvens in seiner Umgebung. Die Gesamtenergie des Systems wird jedoch dadurch abgesenkt, daß die hydrophoben Kettensegmente aus dem Lösungsmittel heraus transportiert werden und sich an der Grenzfläche Wasser-Luft ansammeln. Dies führt zu einer starken Herabsetzung der Oberflächenspannung, da die Oberfläche nicht mehr von den stark wechselwirkenden Wasserstoffbrückenbindungen gebildet wird, sondern von den schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Kettensegmenten.

Die „self-attraction“ des Wassers ist damit für den hydrophoben Effekt verantwortlich¹¹⁰, nicht die Ausbildung von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten, was oft mit dem Begriff „Gleich-zu-Gleich“ umschrieben wird. Bringt man nämlich zwei Teile Wasser miteinander in Kontakt, so erhält man eine Kohäsionsarbeit von $14.4 \mu\text{Jcm}^{-2}$,

während bei der Kombination von Hexan mit Hexan nur $4 \mu\text{J cm}^{-2}$ frei werden. Die Adhäsionsenergie von Wasser zu Hexan unterscheidet sich dabei nicht von der Kohäsionsenergie von Hexan¹¹¹.

Wichtig für systematische Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Monolayern ist die völlige Unlöslichkeit der filmbildenden Komponente in der Subphase. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, so tritt Desorption ein, d.h. das Abwandern der filmbildenden Moleküle in die Subphase durch Diffusion findet statt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymere, welche aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung als Polyelektrolyte betrachtet werden müssen, ist es besonders wichtig, einen genau definierten pH einzustellen. Während auf der Oberfläche von ultrareinem Wasser als Subphase vollkommen unlösliche, stabile Monolayer erhalten wurden, war es aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Copolymeren im basischen Medium unmöglich, einen Film des selben Polymeren auf einer schwach basischen Subphase zu erhalten.

4.2.3 Monolayer-Polymorphismen

Bekanntlich werden die Aggregatzustände einer Volumenphase in Gas, Flüssigkeit, kristalline Flüssigkeit und Festkörper unterschieden. Übertragen auf Monolayer als quasi zweidimensionale Erscheinungsform der Materie, kann untersucht werden, ob diese vergleichbare polymorphe Zustände ausbilden. Die Hauptschwierigkeit, solche Zustände direkt mit unseren Sinnesorganen wahrzunehmen, liegt in der molekularen Dimension des untersuchten Objekts. Man ist dadurch auf indirekte Kriterien angewiesen.

Es wurden Modellvorstellungen entwickelt, mit deren Hilfe die molekulare Interpretation des Verlaufs von Π/A -Isothermen (Schub-Flächen-Diagramme), welche durch zweidimensionale Kompression von Monolayern mittels einer Langmuir-Filmwaage erhalten werden, vorgenommen werden kann. Die Filmwaage entspricht also einem quasi zweidimensionalen „Kompressionskolben“, mit dessen Hilfe die pro Molekül verfügbare Fläche A kontinuierlich verkleinert werden kann. Simultan dazu wird der Oberflächendruck Π als Differenz zwischen der Oberflächenspannung σ_0 des reinen Wassers ohne Film und der Oberflächenspannung der filmbedeckten Wasseroberfläche σ_F gemessen:

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma_F \quad (4.3)$$

Zunächst ist der Oberflächendruck (Schubspannung) im Anfangszustand relativ gering. Durch Verschiebung der beweglichen Barriere in Richtung Kraftaufnehmer steigt der Π -Wert an. Ist die höchste Packungsdichte des Monolayers erreicht, so ist der Kompressionsvorgang beendet. Wird über diesen Punkt hinaus die Fläche weiter verkleinert, d.h. der Film weiter komprimiert, so tritt Filmkollaps ein. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4-5 für niedermolekulare Amphiphile und in Abbildung 4-6 für polymere Amphiphile schematisch dargestellt.

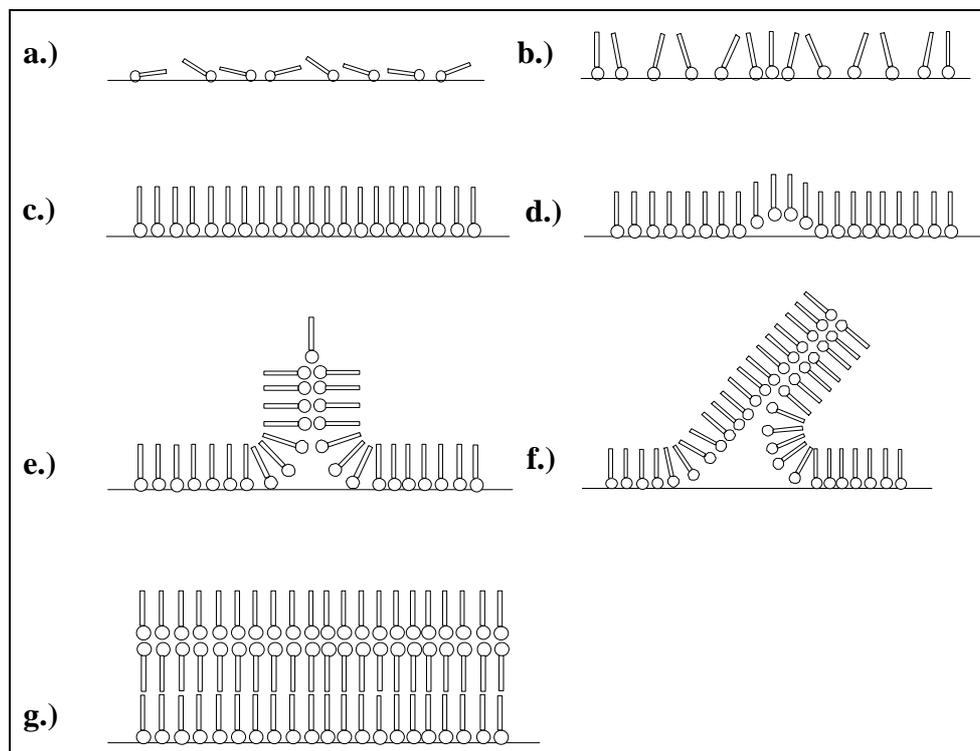


Abbildung 4-5 Schematische Darstellung der Phasen und des Kollapses eines niedermolekularen Monolayer a) flüssig expandiert, b.) flüssig kondensiert, c.) fest, d.) überkomprimiert, e.-f.) Schollenbildung, g.) Multilayer

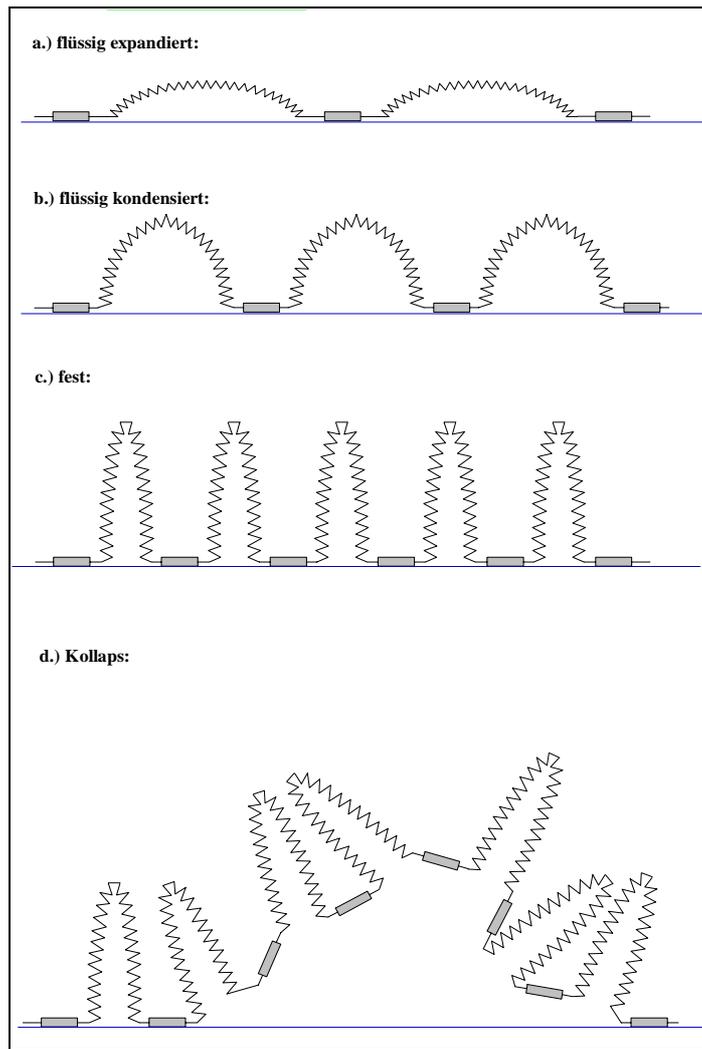


Abbildung 4-6 Schematische Darstellung der Phasen eines polymeren Monolayer:

a) flüssig expandiert, b.) flüssig kondensiert, c.) fest, d.) Kollaps

Aus den obigen Abbildungen ist ersichtlich, daß polymere Amphiphile wesentlich stabilere Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausbilden. Während Monolayer aus niedermolekularen Filmen im überkomprimierten Zustand relativ leicht kollabieren können, werden bei polymeren Amphiphilen die einzelnen Kettensegmente von benachbarten Kettensegmenten „festgehalten“ und unter Umständen wieder zurück an die Grenzfläche gebracht. Auf diese Weise ist ein deutlich höherer Lateraldruck nötig, um den polymeren Monolayer in einen kollabierten Zustand zu überführen.

4.2.4 Schub-Flächendiagramme

Die thermodynamischen Eigenschaften von Monolayern können durch Variation der Oberfläche, welche dem Film zur Verfügung steht, bei konstanter Subphasentemperatur und gleichzeitiger Messung des lateralen Filmdrucks untersucht werden. In diesem Fall handelt es sich um isotherme Untersuchungen. Man kann Monolayereigenschaften auch mittels isobaren Experimenten verfolgen. Dabei wird der laterale Filmdruck konstant gehalten und der Flächenbedarf des monomolekularen Films in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen.

In Abbildung 4-7 ist eine Kompressionsisotherme (Schub-Flächendiagramm) abgebildet, in der die einzelnen Bereiche der unterschiedlichen Filmpolymorphien verdeutlicht werden. Man unterscheidet dabei zwischen *gasanalogem Zustand*, wenn große Flächen zur Verfügung stehen, *flüssig expandierter Zustand*, bei schon komprimierten Filmen, danach tritt ein *Zweiphasengebiet flüssig expandiert-flüssig kondensiert* auf, welches schließlich bei genügend hoher Kompression wieder in ein Einphasengebiet, in den sogenannten *flüssig kondensierten Zustand*, übergeht. Wird der schon relativ kompakte Film weiter komprimiert, so geht er schlagartig in einen *festen Zustand* über. Dieser Phasenübergang macht sich dadurch bemerkbar, daß der bis zu diesem Zeitpunkt farblose, unsichtbare Monolayer plötzlich matt und dadurch sichtbar wird. Eine sehr geringe Flächenverringerung bewirkt bei dem nun inkompressiblen Film eine enorme Erhöhung des Drucks und führt zum *Kollaps* des Films.

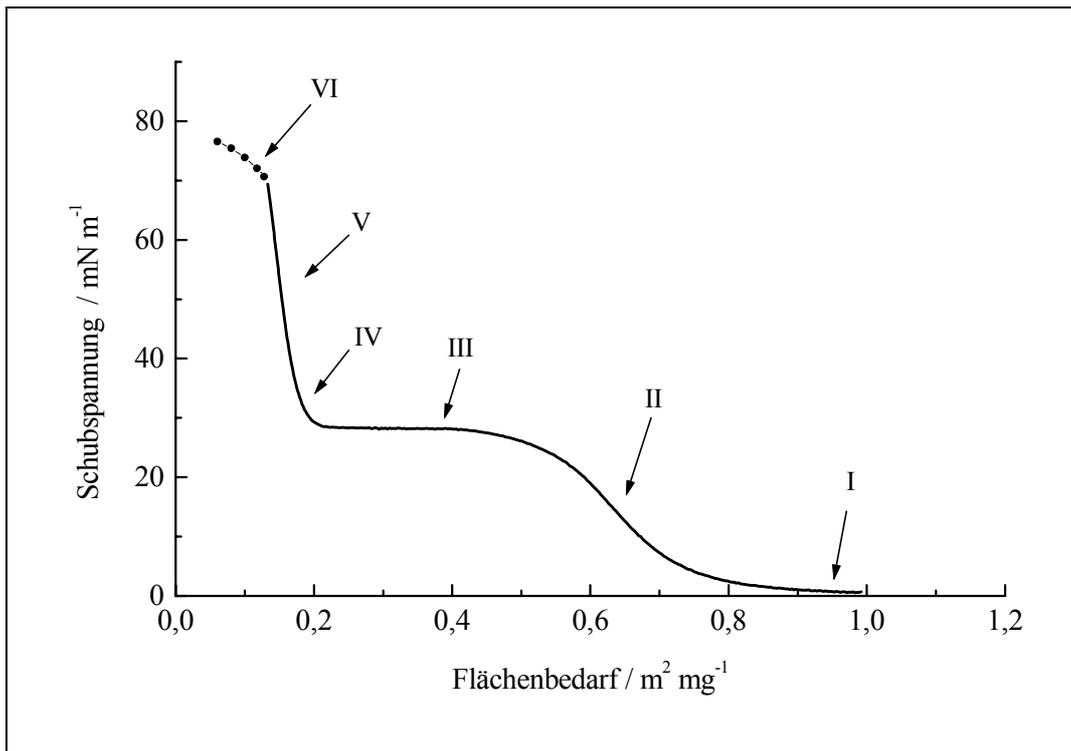


Abbildung 4-7 Schematischer Verlauf eines Schub-Flächendiagramms:

- I - gasanaloger Zustand
- II - flüssig expandierter Zustand
- III - Zweiphasengebiet flüssig expandiert-flüssig kondensiert
- IV - flüssig kondensierter Zustand
- V - fester Zustand
- VI - Kollaps des festen Monolayers

Schub-Flächendiagramme werden mittels Langmuir-Filmwaage aufgenommen. Der Aufbau und das Meßprinzip der Filmwaage ist in Abbildung 4-8 schematisch dargestellt. Die Filmwaage besteht aus einem teflonbeschichtetem Trog mit einer nutzbaren Oberfläche von 927 cm^2 , in den die wässrige Subphase eingefüllt wird. An einem Ende ist ein Tauchbecken in den Boden eingelassen, welches dazu dient, auch größere Substrate unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik zu beschichten.

Zum Aufbau der Filmwaage gehört des weiteren eine schwimmende Teflon-Barriere, die an einen induktionsgesteuerten Druckaufnehmer gekoppelt ist und einer beweglichen Barriere aus Teflon, mit deren Hilfe der Monolayer auf die gewünschte Fläche bzw. den gewünschten Druck komprimiert wird. Dabei wird nicht die Oberflächenspannung selbst gemessen, sondern der Oberflächendruck *II*, welcher die Differenz der Oberflächenspannung von reinem, unbedecktem Wasser und der Oberflächenspannung des Films auf der Wasseroberfläche darstellt.

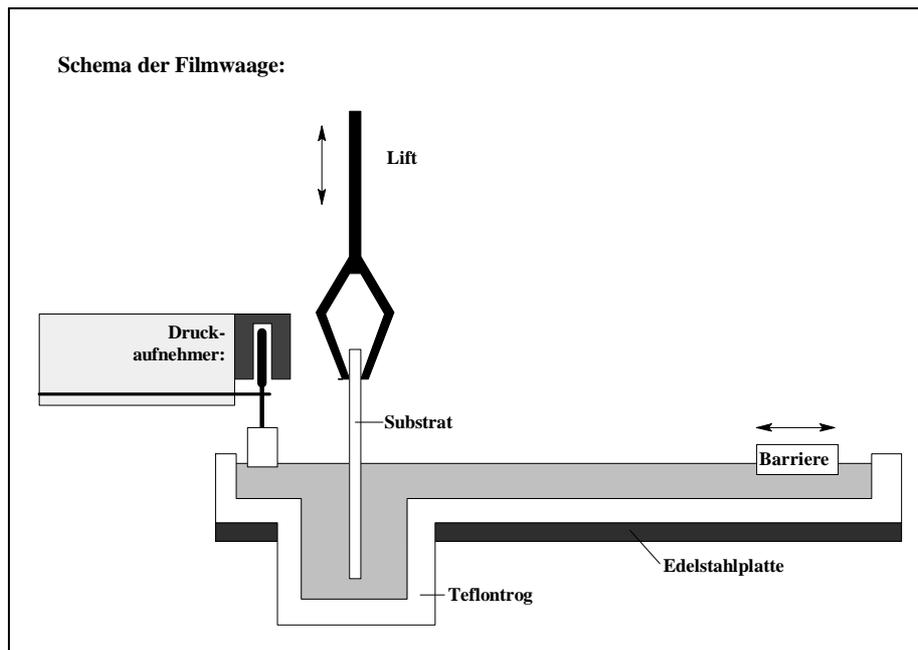


Abbildung 4-8 Schematische Darstellung des Aufbaus einer Langmuir-Blodgett-Filmwaage

Durch die relativ große nutzbare Oberfläche werden die für die Schub-Flächendiagramme störenden Randeffekte stark vermindert, so daß eine hohe Qualität und Reproduzierbarkeit der Aufnahmen gewährleistet ist. Weiterhin können durch die große Oberfläche des Troges und der daraus resultierenden großen Filmoberfläche in einem einzigen Experiment Mehrfachbeschichtungen vorgenommen werden.

Der Boden der Filmwaage besteht aus einer mit Teflonfolie beschichteten Edelstahlplatte, die durch Heizschlangen mittels eines Thermostaten (Lauda) temperiert werden kann. Dadurch können Messungen innerhalb eines großen Temperaturbereichs (20 – 60 °C) vorgenommen werden. Der Deckel der Filmwaage schirmt das System von der Umgebung ab, wodurch die Verunreinigung der Subphasenoberfläche vermieden wird. Ein Gas-Anschluß erlaubt die Arbeit unter Reingasen. Zum einen wird dadurch die Kontaminierung mit schwebenden Partikeln aus der Luft verhindert und zum anderen wird durch den Gasstrom das verflüchtigte Lösungsmittel aus dem Raum über der Subphasenoberfläche entfernt.

Der erste Schritt eines Filmwaagenexperiments besteht darin, daß eine genau definierte Menge einer Lösung mit genau bekannter Konzentration an amphiphiler Substanz auf die Wasseroberfläche zwischen den beiden Barrieren aufgebracht wird. Dabei muß das

Lösungsmittel bestimmten Kriterien genügen. Am wichtigsten sind die Nichtmischbarkeit mit Wasser und ein niedriger Siedepunkt, um eine schnelle Verdunstung von der Wasseroberfläche zu gewährleisten. Als besonders geeignet erweisen sich dabei Chloroform. Schwierigkeiten treten auf, wenn die zu untersuchende Substanz in Chloroform nicht löslich ist.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Amphiphile, welche alle unlöslich in Chloroform sind, ist Methanol ein gutes Lösungsmittel, das aber den entscheidenden Nachteil aufweist, mit Wasser unbegrenzt mischbar zu sein. In diesem Fall wird mit einem Lösungsgemisch gearbeitet, wobei die Lösung möglichst wenig Lösungsmittel und möglichst viel Nichtlösungsmittel enthalten sollte. Dabei wird das Polymer erst in möglichst wenig Methanol gelöst und anschließend Chloroform zugegeben. Sobald eine permanente Trübung der Lösung zu erkennen ist, wird tropfenweise Methanol zugegeben, bis die Trübung wieder verschwindet.

Die auf diese Weise hergestellte Lösung wird auf die Subphase gespreitet. Bei genügend freier Fläche verteilen sich die filmbildenden Moleküle auf der Wasseroberfläche so, daß eine möglichst geringe Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten auftritt, entsprechend einem 2D-gasförmigen Zustand. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird die dem monomolekularen Film zur Verfügung stehende Fläche kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit verkleinert und der Schub über den Druckaufnehmer aufgezeichnet und computerunterstützt visualisiert.

Eine Auftragung der Schubkraft gegen die auf ein Molekül normierte Fläche, wie sie bei niedermolekularen Verbindungen üblich ist, wurde hier nicht angewendet. Im Gegensatz zu niedermolekularen Substanzen, die sich durch genau definiertes Molekulargewicht und dadurch auch genau definierte Molekülgröße kennzeichnen, muß bei Polymeren stets ein mittleres Molekulargewicht und zur genaueren Charakterisierung auch die Molekulargewichtsverteilung angegeben werden.

Es macht daher keinen Sinn, bei polymeren Amphiphilen von Flächenbedarf pro Molekül zu diskutieren. Eine sinnvollere Normierung bei Polymeren ist der Flächenbedarf pro Wiederholungseinheit oder Flächenbedarf pro Masseneinheit. Da es sich bei den untersuchten Amphiphilen um Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung, ohne klar definierte Wiederholungseinheit wie bei Homopolymeren oder streng alternierenden Copolymeren

handelt, wurde in den Schub-Flächendiagrammen die Schubkraft gegen die pro Masseneinheit normierte Fläche aufgetragen.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, muß die Qualität der Wasseroberfläche stets gleichbleibend sein. Dies kontrolliert man am einfachsten mit Hilfe eines Schub-Flächendiagramms eines Monolayers aus Arachinsäure auf einer salzfreien Subphase aus hochreinem Wasser. Die Schub-Flächenisotherme dieser Substanz reagiert ausgesprochen empfindlich auf Verunreinigungen mit oberflächenaktiven Substanzen. Bei großem Flächenbedarf, meist nahe dem Übergang von dem 2D-Gas zur flüssigen Phase, weicht die Isotherme eines Mischsystems deutlich von der der reinen Substanz ab.

Auf dieser Tatsache beruht die verwendete Kontrollprozedur. Vor der eigentlichen Messung wurde eine Isotherme von Arachinsäure auf reinem Wasser aufgenommen. Wenn die Isotherme zufriedenstellend war, wurde der Monolayer abgesaugt, die Subphase gewechselt und mit der eigentlichen Messung begonnen. Ansonsten wurde die Filmwaage nochmals gereinigt.

Ein weiterer kritischer Parameter bei der Aufnahme von Schub-Flächenisothermen und bei der Produktion von LB-Filmen ist die Qualität des Wassers der Subphase. Der Ionengehalt sollte möglichst gering sein, vor allem einwertige Ionen verhindern die Übertragung der komprimierten Filme auf das Substrat. Natürlich dürfen in der Subphase auch keine oberflächenaktive Substanzen enthalten sein. Früher wurde bidestilliertes Wasser verwendet; heutzutage werden spezielle Mischbettionentauscher eingesetzt, die einen spezifischen Widerstand von $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ garantieren. Aufgrund dieser Tatbestände wurde für Filmwaagenexperimente das von einer Milli-Q Anlage der Firma Waters gereinigte Wasser, welches allen Maßstäben gerecht wird, eingesetzt.

4.2.5 Herstellung substratgestützter Monolayer (LB-Filme)

Erst die Übertragung der monomolekularen Filme auf feste Substrate ermöglicht ihre Anwendung in der Technik. Zur Übertragung eines Langmuir-Films auf ein festes Substrat wird der Film möglichst in einem linearen Isothermenbereich, der einer festanalogen Phase entspricht, unter konstantem Druck gehalten. Als Faustregel wird ein Wert von ca. $3/4$ des Kollapsdrucks gewählt. Ist der Film unter diesen Bedingungen stabil, kann er in günstigen Fällen durch vertikales Ein- und Austauchen des Substrats darauf übertragen werden. Die Stabilität eines Langmuir-Films hängt in starkem Maß von der Art der filmbildenden Moleküle, der Subphasentemperatur und –zusammensetzung und dem gewählten Oberflächendruck π ab. Abbildung 4-9 zeigt die Übertragung eines niedermolekularen Amphiphils auf ein hydrophiles bzw. hydrophobes Substrat.

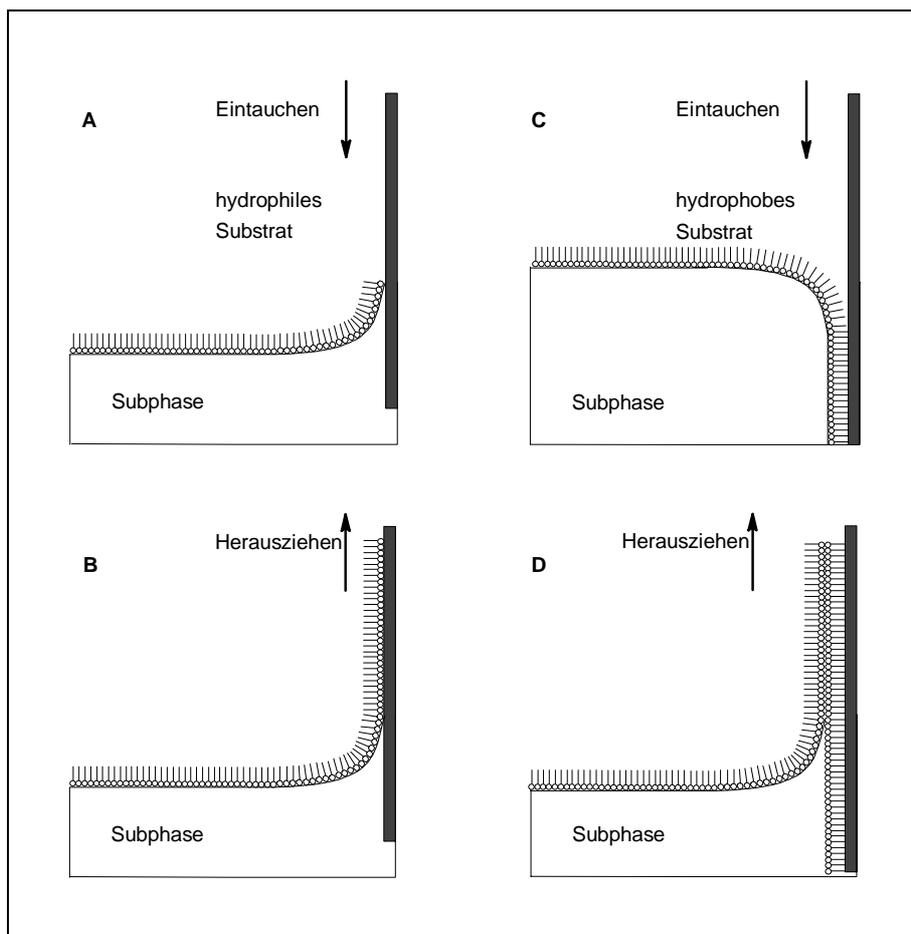


Abbildung 4-9 Übertragung eines monomolekularen Films auf ein hydrophiles (A,B) und ein hydrophobes (C, D) Substrat.

Beim Eintauchen des hydrophilen Substrats (A) erfolgt kein Filmübertrag, da der Meniskus in einem äußerst ungünstigen Winkel zum Substrat steht. Um Störungen des Filmes an der Oberfläche zu vermeiden, geht man üblicherweise so vor, daß das Substrat vor Spreiten der Polymerlösung in die Subphase getaucht wird und zur Übertragung des Monolayers mit Schritt B begonnen wird. Beim Herausziehen des Substrates erhält man einen substratgestützten Monolayer (B), der über die hydrophilen Kopfgruppen der Amphiphile auf dem Substrat verankert ist. Der hydrophobe Teil des Moleküls zeigt vom Substrat weg. Makroskopisch gesehen, ist auf diese Weise eine Hydrophobisierung der Substratoberfläche erfolgt. Beim erneuten Eintauchen des nun hydrophoben Substrats (C) wird der Film übertragen.

Je nach erfolgreichem Übertrag in die beiden Tauchrichtungen können Langmuir-Blodgett-Filme vom X-, Y- oder Z-Typ gebildet werden (siehe Abbildung 4-10). Diese Übertragungsarten können mit Hilfe des Übertragungsfaktors τ beschrieben werden. Dieser ist definiert als das Verhältnis der Abnahme der Subphasen-Oberfläche zur Fläche des getauchten Substrats¹¹². Ein LB-Film kann z.B. durch Wechselwirkung mit der Substratoberfläche lateral noch komprimieren, wodurch τ größer als 1 wird. Ein Wert von $\tau \approx 1.0$ wird im allgemeinen als Indiz für eine gute Filmübertragung mit nur geringer Umstrukturierung gewertet. Ist τ deutlich kleiner als 1, muß geprüft werden, ob eine wesentliche Umorientierung der Moleküle im LB-Film oder nur ein partieller Filmübertrag vorliegt.

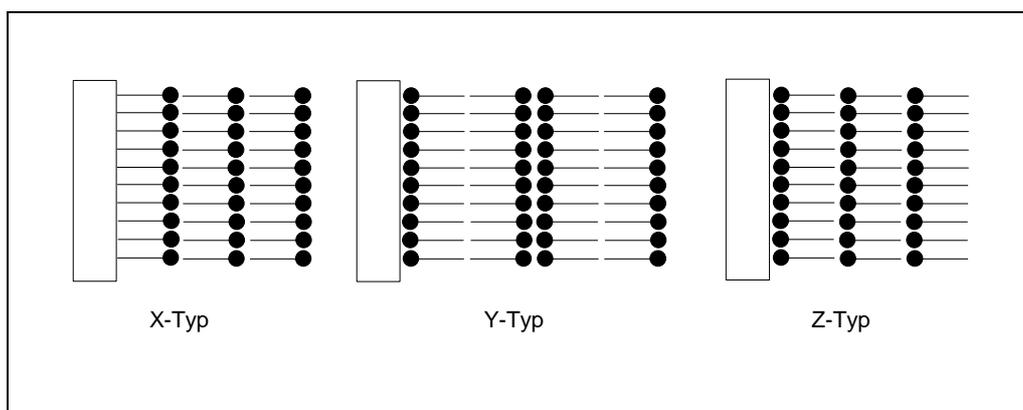


Abbildung 4-10 Struktur von X-, Y- und Z-Typ-Langmuir-Blodgett-Filmen

Wenn sowohl beim Ein- als auch beim Austauchen des Substrats ein Übertragungsfaktor von etwa 1.0 vorliegt, erhält man eine zentrosymmetrische Anordnung vom Y-Typ. Bei Filmen

vom X- bzw. Z-Typ findet ein Übertrag jeweils nur beim Ein- bzw. Austauschen des Substrats statt.

4.2.5.1 Reinigung der Siliciumwafer

Natur und Oberflächenbeschaffenheit der Substrate sind sehr wichtige Faktoren für den Aufbau wohlgeordneter Schichten mittels LB-Technik. Da Monolayer nur schwer aufgebaut werden können, wenn auf der Siliciumoberfläche noch Verunreinigungen, z.B. adsorbierte Gase, kleine Partikel oder Filme aus Resten von Poliermitteln, vorhanden sind, ist vor jeder Weiterbehandlung der Substrate zunächst deren effiziente Reinigung erforderlich. Es war üblich, Siliciumoberflächen in organischen Lösungsmitteln, siedender Fluß- oder Salpetersäure, Königswasser oder deren Mischungen zu reinigen¹¹³.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die sogenannte RCA-Methode^{9, 114, 115, 116}, die 1965 eingeführt wurde, angewandt. Dazu wurde das Substrat für 10 min in einer Mischung aus Reinstwasser / H₂O₂ (30%) / NH₃ (27%) mit 5/1/1 Volumenanteilen zum Sieden erhitzt, mit Reinstwasser gespült und im Argonstrom trockengeblasen. Wichtig war dabei bei den polierten Wafern die vorausgehende Entfernung von Polierrückständen durch Behandlung mit Aceton und Propanol im Ultraschallbad. Durch die RCA-Reinigung entstehen immer stark hydrophile Oberflächen mit einem hohen Anteil an OH-Oberflächengruppen.

4.2.5.2 Hydrophobisieren von Siliciumwafern

Für die Herstellung der substratgestützten LB-Filme wurden sowohl Siliciumwafer mit hydrophiler Oberfläche als auch solche mit hydrophober Oberfläche verwendet. Die Wafer mit hydrophober Oberfläche wurden durch einen Silanisierungsprozess erhalten. Silanisieren ist eine Methode der Hydrophobisierung¹¹⁷ bei der Kohlenwasserstoffketten kovalent an das Substrat gebunden werden. Experimentell wurde hierzu das Substrat für eine Stunde bei 40 °C mit einer Mischung aus Chloroform / Hexamethyldisilazan (1/1 Volumenteile) behandelt und anschließend sofort mit Methanol und danach mit Reinstwasser gespült¹¹⁸. Getrocknet wurde

im Argonstrom. Die gleichen Ergebnisse konnten auch durch Einwirkung der Mischung über Nacht bei Raumtemperatur erzielt werden.

4.2.6 Ergebnisse und Diskussion

Schub-Flächen-Diagramme (Kompressions- oder Expansionsisothermen) unlöslicher Monolayer an der Grenzfläche Wasser-Luft liefern nützliche Informationen über die Dimension und Konformation der filmbildenden Amphiphile an Grenzflächen. Charakteristische Eigenschaften wie Kollapsdruck, Kollapsfläche, Molekülflächenbedarf oder zweidimensionale Kompressibilität sind einige Parameter, die aus dem Kurvenverlauf dieser Diagramme erhalten werden können.

4.2.6.1 Einfluß der Zusammensetzung der Monolayer auf π -A-Isothermen

In Abbildung 4-11 sind die Schub-Flächen-Diagramme für Poly(acrylsäure-co-isobuten) für verschiedene Zusammensetzungen dargestellt. Allen Kurven ist der sehr hohe Druck, bei dem der Kollaps des Monolayers auftritt ($>70 \text{ mN m}^{-1}$), gemeinsam, was gleichbedeutend mit einer sehr hohen Stabilität der polymeren Monolayer ist.

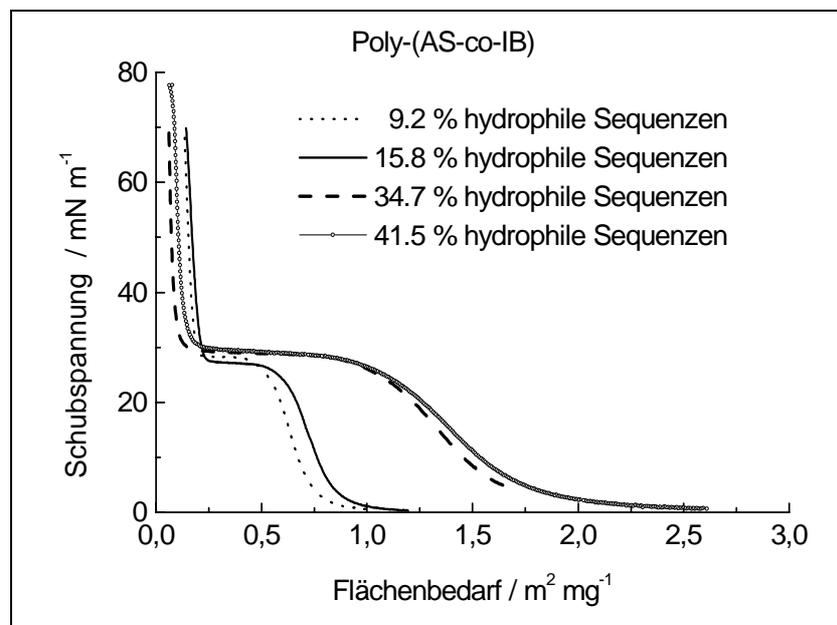


Abbildung 4-11 Schub-Flächen-Diagramme in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Poly(acrylsäure-co-isobuten), ultrareines Wasser als Subphase, bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Monolayer aus einer Methanol/Chloroform-Lösung (1:4) gespreitet, Komprimierungsgeschwindigkeit $45 \text{ cm}^2/\text{min}$

Im Falle des Poly(acrylsäure-co-isobuten) -Amphiphils mit unterschiedlichen Anteilen von hydrophilen Sequenzen ist der Flächenbedarf bei einem Filmdruck unterhalb des Phasenübergangs *flüssig ausgedehnter* zu *flüssig kondensiertem* Filmzustand proportional dem Anteil der hydrophilen Sequenzen im Polymeren. Dies konnte damit erklärt werden, daß für die hydrophilen Sequenzen, die sich an der Grenzfläche Wasser-Luft anordnen, ein höherer pro Masseneinheit normierter Platzbedarf an der Grenzfläche notwendig ist, je höher der Anteil der hydrophilen Sequenzen im Polymeren ist. In Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

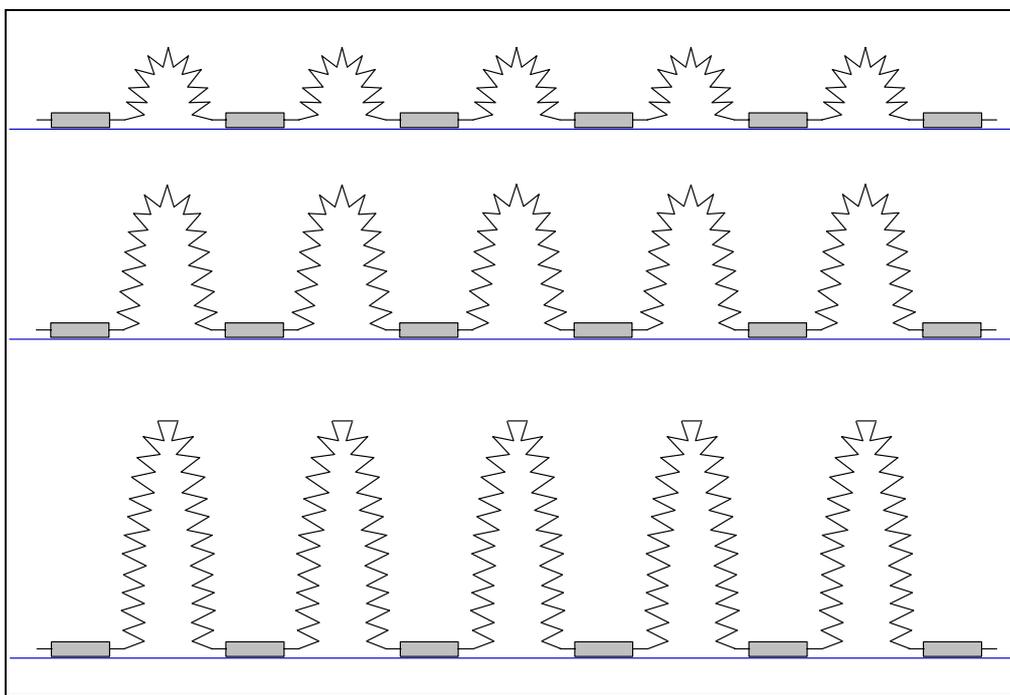


Abbildung 4-12 Schematische Darstellung der Flächenbelegung durch amphiphile Copolymere mit unterschiedlich großem Anteil an hydrophoben Sequenzen und gleich großem Anteil an hydrophilen Sequenzen; $\wedge\wedge\wedge\wedge$: hydrophob; \square : hydrophil

Um den Einfluß des Anteils der hydrophoben Sequenzen auf die Schub-Flächen-Diagramme zu diskutieren, können zwei Grenzfälle betrachtet werden:

1. Bei gleich langen hydrophilen Sequenzen variiert die Länge der hydrophoben Sequenzen (Abbildung 4-12)
2. Bei gleich langen hydrophoben Sequenzen variiert die Länge der hydrophilen Sequenzen (Abbildung 4-13)

Der Anteil der hydrophoben Sequenzen im Copolymeren ändert sich deutlich mit der Variation des Isobutenüberschusses. Je größer der Überschuß ist, desto mehr Isobuten wird in das Copolymer eingebaut, d.h. desto länger werden die hydrophoben Sequenzen relativ zu den hydrophilen Sequenzen und die daraus sich bildenden Schlaufen an der Wasser-Luft-Grenzfläche werden höher (Grenzfall 1) oder die auf der Wasseroberfläche liegenden hydrophilen Sequenzen beanspruchen einen kleineren Platz (Grenzfall 2). Unter der Annahme, daß bei gleichem Lateraldruck der Abstand zwischen den „Enden“ der hydrophoben Schlaufen gleich groß ist, beanspruchen gleichviele hydrophile Segmente der selben Länge gleichen Flächenbedarf, unabhängig von der Länge der hydrophoben Sequenzen. Dadurch wird auf der gleichen Fläche massenmäßig mehr Amphiphil mit kleinem Anteil an hydrophilen Sequenzen als solches mit höherem Anteil an hydrophilen Sequenzen vorhanden sein. Das bedeutet, daß, wenn der Flächenbedarf auf die Masse normiert wird, man die in Abbildung 4-11 dargestellten Kurven erhält (Grenzfall 1).

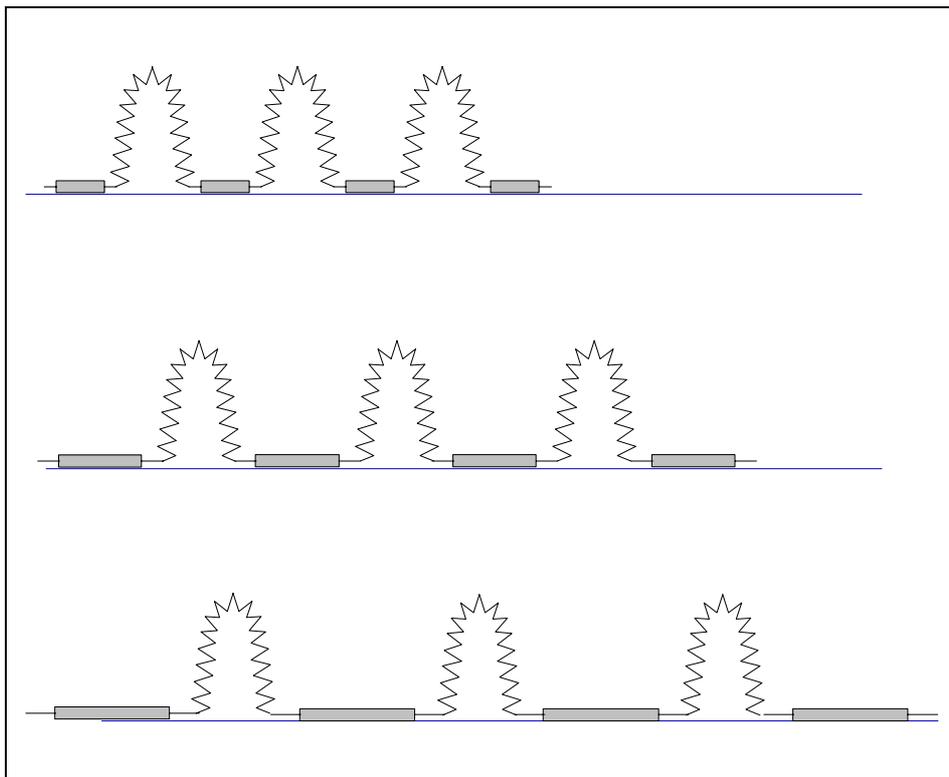


Abbildung 4-13 Schematische Darstellung der Flächenbelegung durch amphiphile Copolymere mit unterschiedlich großem Anteil an hydrophilen Sequenzen und gleich großem Anteil an hydrophoben Sequenzen, $\wedge \wedge \wedge \wedge$: hydrophob; \square : hydrophil

Für den Grenzfall 2 erhält man bei niederen Lateraldrücken einen ähnlichen Sachverhalt. Bei Copolymeren mit höherem Anteil an hydrophilen Sequenzen beanspruchen diese einen größeren Platz auf der Wasseroberfläche (Abbildung 4-13). Der tatsächliche Sachverhalt liegt irgendwo zwischen beiden Grenzfällen.

Bei höheren Lateraldrücken können die längeren hydrophilen Sequenzen und unter Umständen auch die kürzeren hydrophoben Sequenzen in die Subphase eintauchen, wodurch sich der in Abbildung 4-11 wiedergegebene Kurvenverlauf erklären läßt, demzufolge der Flächenbedarf für Copolymere mit höheren Anteilen an hydrophilen Sequenzen bei hohem Lateraldruck geringer wird. Die Kompressibilität der Copolymeren spielt dabei auch eine große Rolle. Je steifer das Copolymere ist, desto größer ist der Widerstand mit dem es auf Platzverringering reagiert, das heißt der Druckaufnehmer wird schon bei größeren Flächen einen hohen Druck registrieren.

4.2.6.2 Kompressibilität der Monolayer

Des weiteren ergaben die Untersuchungen (vgl. Abbildung 4-11) eine deutliche Abhängigkeit der Breite des Zweiphasengebietes, d.h. dem gleichzeitigen Vorliegen von flüssig ausgedehnten und flüssig kondensierten Filmanteilen, vom molaren Anteil an hydrophilen Sequenzen im Amphiphil. Demgegenüber zeigt der Phasenübergang zum flüssig kondensierten Filmzustand keine Druck-Abhängigkeit vom Verhältnis hydrophil/hydrophob. Diese experimentellen Befunde können anhand der Kompressibilität der Monolayer unterschiedlicher Zusammensetzung erklärt werden.

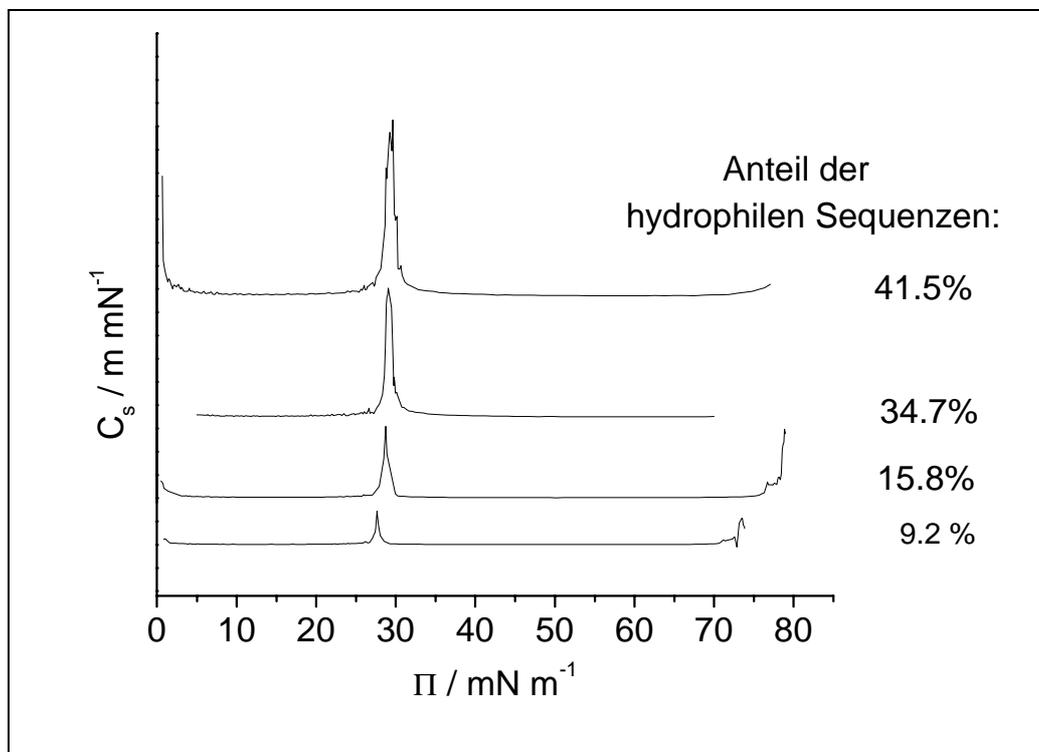


Abbildung 4-14 Vergleich der Kompressibilität C_s von monomolekularen Filmen aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) unterschiedlicher Zusammensetzung (Anteil der hydrophilen Sequenzen 9.2 - 41.5%) als Funktion der Schubspannung Π bei 25°C auf ultrareinem Wasser als Subphase

In Abbildung 4-14 ist die Kompressibilität von monomolekularen Filmen aus Poly(AS-co-IB) unterschiedlicher Zusammensetzung (Anteil der hydrophilen Sequenzen 9.2 - 41.5%) in Abhängigkeit des Lateraldrucks wiedergegeben.

Es gelten folgende Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \pi}\right)_{T,p} = A \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \pi^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \pi}\right)_{T,p} \quad (4.5)$$

$$C_s = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi}\right)_{T,p} \quad (4.6)$$

wobei: G	freie Enthalpie
π	Oberflächendruck
A	Fläche
C_s	zweidimensionale Kompressibilität

Werden die Koordinatenachsen in Abbildung 4-11 gegeneinander vertauscht, so erhält man die Darstellung der Fläche in Abhängigkeit des Oberflächendrucks. Aus der ersten Ableitung dieser Kurve erhält man die in Abbildung 4-14 graphisch dargestellte zweidimensionale Kompressibilität eines Monolayers. Es ist zu erkennen, daß mit steigendem Druck die Kompressibilität anfangs kleiner wird und auf ein Minimum sinkt, welches dem flüssigexpandierten Zustand entspricht. Die Lage des Minimums ist abhängig von der Zusammensetzung des Monolayers. Je höher der Anteil an hydrophilen Sequenzen ist, desto kompressibler ist der Monolayer (siehe Abbildung 4-16).

Je größer der Anteil an hydrophoben Sequenzen ist, desto geringer ist demnach die Kompressibilität. Das bedeutet, daß mit steigendem Anteil an alternierenden Sequenzen (höherer Anteil an Isobuten) die Polymerketten steifer werden. Dies Phänomen kann auch mittels DSC-Messungen bestätigt werden, bei denen man steigende Glastemperaturen mit steigendem Gehalt an Isobuten im Copolymeren erhält (siehe Abbildung 4-53). Der Grund liegt in der Vergrößerung der Rotationsbarriere die bei der Rotation um die Bindung zwischen zwei Monomereinheiten überwunden werden muß (siehe Abbildung 4-15). Die in der Summe sterisch anspruchsvolleren CH_3 -Gruppen erschweren diese Rotation. Mit steigendem Anteil an Isobuten, d.h. bei höheren Anteilen an hydrophoben Sequenzen im Copolymeren steigt die Energie, die aufgebracht werden muß, um die Barriere zu überwinden, die Polymerkette wird steifer.

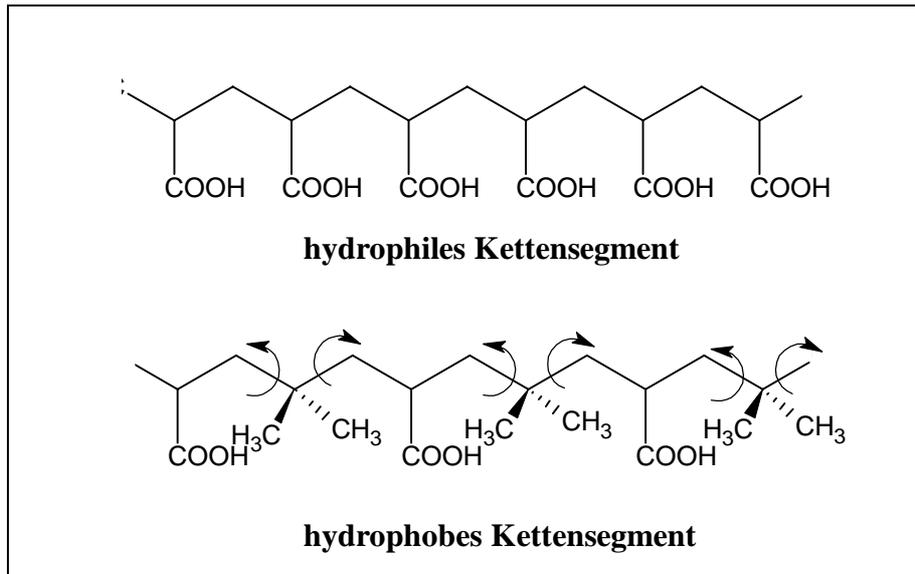


Abbildung 4-15 Schematische Darstellung der Erschwerung der Rotation um die Bindung zwischen zwei Monomereinheiten in hydrophoben Kettensegmenten gegenüber hydrophilen Kettensegmenten

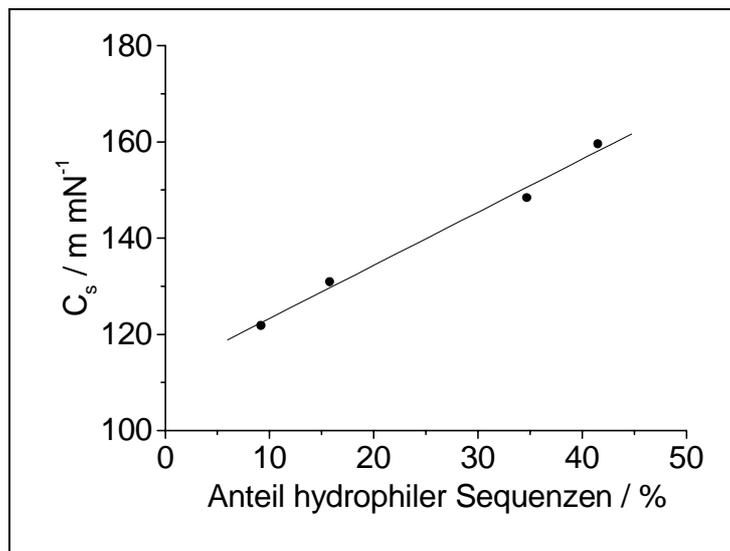


Abbildung 4-16 Abhängigkeit der Kompressibilität der Monolayer im flüssig expandierten Zustand von dem Anteil an hydrophilen Sequenzen in der Polymerkette

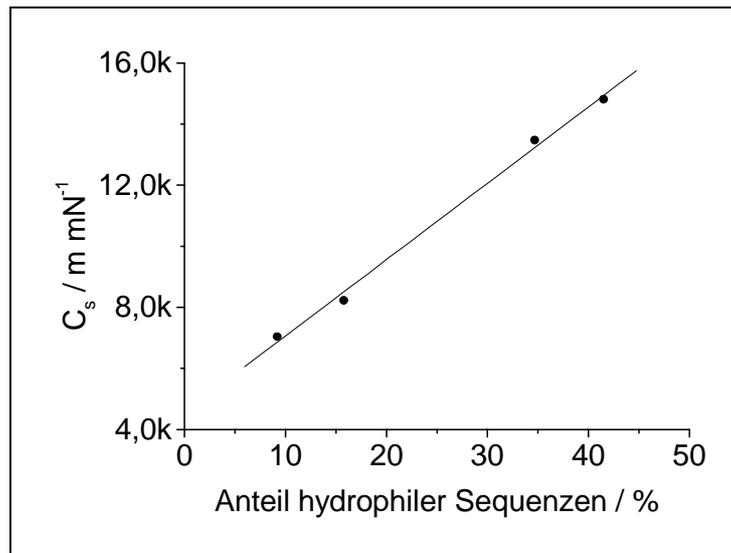


Abbildung 4-17 *Abhängigkeit der Kompressibilität der Monolayer im Zweiphasen-Gebiet (flüssig expandierter und flüssig kondensierter Zustand) bei 25 °C an der Luft-Wasser-Grenzfläche von dem Anteil an hydrophilen Sequenzen in der Polymerkette*

Der Zweiphasen-Bereich kennzeichnet sich dadurch, daß flüssig expandierter und flüssig kondensierter Zustand koexistieren. Der Übergang aus dem flüssig expandierten in den flüssig kondensierten Zustand erfolgt bei relativ konstantem Druck unter enormer Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche (vgl. Abbildung 4-20). In Abbildung 4-14 ist dieser Phasenübergang durch den Peak bei 28 mN m^{-1} gekennzeichnet. Dabei erfährt die Kompressibilität des Monolayers als Folge des Phasenübergangs flüssig expandiert – flüssig kondensiert und der damit einhergehenden Umorientierung der Polymerketten einen hohen Anstieg, der von der Zusammensetzung des Filmes abhängig ist (siehe Abbildung 4-17) und dieselbe Tendenz aufweist, wie im flüssig expandierten Zustand. Mit steigendem Anteil an hydrophilen Sequenzen wird der Peak höher und breiter.

Der Phasenübergang *flüssigkondensiert - fest* erfolgt schlagartig, ohne ein ausgeprägtes Plateau. Dieser Übergang erfolgt bei Polymeren mit hohem hydrophilen Anteil später, das heißt bei kleinerer Fläche, als bei Polymeren mit geringerem hydrophilen Anteil. Eine Erklärung liegt darin, daß bei geringerem Anteil an Isobuten im Copolymeren, die hydrophoben Sequenzen, statistisch gesehen, viel kürzer sind (siehe Abbildung 4-12), wodurch sie bei hohen Drücken eventuell von der Grenzfläche in die Subphase eintauchen können. Eine andere Erklärung ist, daß die alternierenden, hydrophoben Sequenzen, die auf der Luft-Seite liegen, mit zunehmender Länge ein größeres Knäuelvolumen aufweisen und

umgekehrt, je kürzer die alternierenden Sequenzen sind, umso kleiner sind die hydrophoben Knäuel, d.h. der Platzbedarf an der Grenzfläche wird im ersten Fall größer und im zweiten Fall kleiner.

In Abbildung 4-18 werden die Kompressibilitäten von monomolekularen Filmen aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit unterschiedlichen Anteilen an hydrophilen Sequenzen im flüssig expandierten und im festen Zustand miteinander verglichen. Die Kompressibilitäten im festen Zustand sind erwartungsgemäß wesentlich kleiner als in der flüssig expandierten Phase. Darüber hinaus ist die Variation mit der Zusammensetzung des Monolayers weniger ausgeprägt.

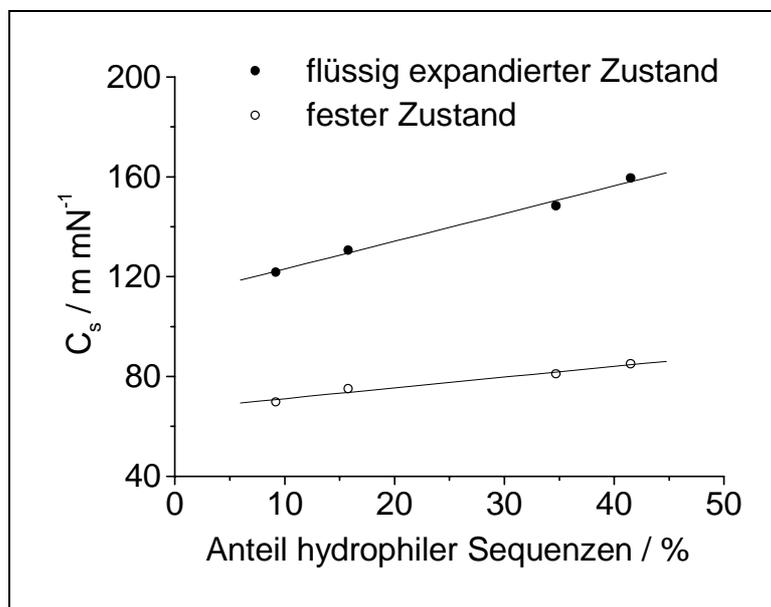


Abbildung 4-18 Vergleich der Kompressibilitäten der Monolayer aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) im flüssig expandierten und im festen Zustand bei 25 °C an der Luft-Wasser-Grenzfläche für unterschiedliche Anteile an hydrophilen Sequenzen in der Polymerkette

4.2.6.3 π -A-Isothermen von amphiphilen Terpolymeren

Druck-Flächen-Diagramme wurden auch für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Terpolymere aufgenommen. Für ein Terpolymere aus Acrylsäure, Acrylamid und Isobuten ergab sich eine deutliche Zunahme der Breiten des Zweiphasengebietes zwischen flüssig expandiertem und flüssig kondensiertem Zustand mit Erhöhung des molaren hydrophilen Anteils im Polymeren. Während man bei geringen hydrophilen Anteilen (< 23 %) nur ein kleines Plateau erkennt, ist dies bei 34 % deutlich sichtbar (siehe Abbildung 4-19).

Aufgrund der wesentlich schlechteren Löslichkeiten der Terpolymere in Methanol sind die in Abbildung 4-19 dargestellten π -A-Isothermen nicht sehr aussagekräftig. Die zum Spreiten der amphiphilen Terpolymere verwendeten Lösungen bestanden aus einem Gemisch aus 14 Teilen Methanol und 1 Teil Chloroform. Mit größter Wahrscheinlichkeit kann davon ausgegangen werden, daß aufgrund der guten Mischbarkeit der Lösung mit Wasser wesentliche Mengen davon in die Subphase gegangen sind und das Copolymer ausgefallen ist, dadurch für die Filmbildung an der Grenzfläche nicht mehr zur Verfügung standen und daher der Kurvenverlauf verfälscht wiedergegeben ist.

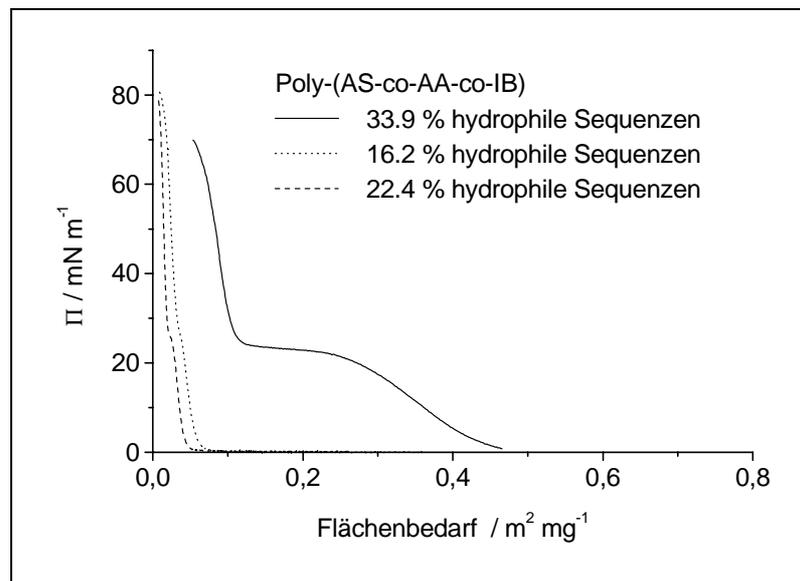


Abbildung 4-19 Schub-Flächen-Diagramme in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Poly(acrylsäure-co-acrylamid-co-isobuten), ultrareines Wasser als Subphase, bei 25 °C, Monolayer aus einer Methanol/Chloroform-Lösung (14:1) gespreitet, Komprimierungsgeschwindigkeit 45 cm²/min

Es wurde deswegen eine zweite Serie von Druck-Flächen-Diagrammen aufgenommen. Dabei wurden die Terpolymere in Trifluoressigsäure gelöst. Als Nichtlösungsmittel wurde Chloroform in Verhältnis TFA:CHCl₃ = 1:2 eingesetzt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 4-20 dargestellt. Charakteristisch für alle Terpolymere unabhängig von ihrer Zusammensetzung ist das Zweiphasen-Gebiet zwischen 25 – 27 mN m⁻¹, welches bei dem Monolayer mit höheren Anteilen an hydrophilen Sequenzen wesentlich ausgeprägter ist, als bei den Filmen mit höheren Anteilen an hydrophoben Sequenzen.

Der Übergang *flüssig kondensiert* - *fest* erfolgt unabhängig vom molaren Anteil an hydrophilen Sequenzen ohne erkennbares Zweiphasengebiet. Der Kollaps des

monomolekularen Films erfolgt für das Terpolymere mit 34 mol-% hydrophilen Sequenzen bei etwas geringerem Druck und kleinerem Flächebedarf als bei den Terpolymeren mit geringem Anteil an hydrophilen Sequenzen.

Ein weiteres Merkmal ist der äußert unterschiedliche Flächebedarf der Terpolymere bei gleichem Druck im festen Zustand. Dies liegt daran, daß die im Terpolymer eingebauten Akzeptormonomere mit dem Lösungsmittel (TFA) komplexiert sind und daher räumlich anspruchsvoller werden. Je größer der Anteil an Isobuten ist, d.h. je geringer der Anteil an hydrophilen Sequenzen ist, desto weniger TFA ist entlang der Polymerkette vorhanden, die Kette ist „schlanker“. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei monomolekularen Filmen aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) beobachtet (siehe Abbildung 4-28).

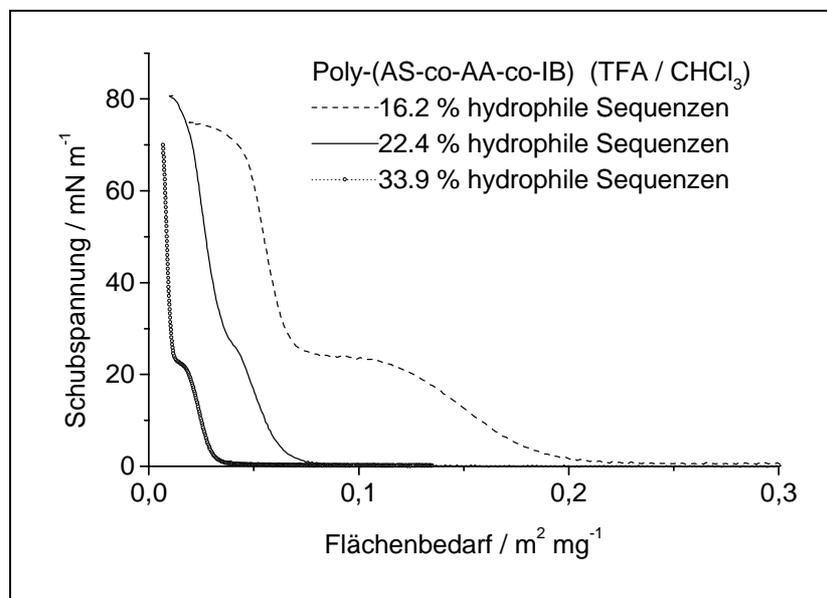


Abbildung 4-20 Schub-Flächendiagramme in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Poly(acrylsäure-co-acrylamid-co-isobuten), ultrareines Wasser als Subphase, bei 25 °C, Monolayer aus einer TFA/Chloroform-Lösung (1:2) gespreitet, Komprimierungsgeschwindigkeit 45 cm²/min

4.2.6.4 Vergleich der π -A-Isothermen und Kompressibilitäten der Monolayer aus Co- und Terpolymeren

Zum Vergleich des Phasenverhaltens wurden Schub-Flächen-Diagramme von Poly(acrylsäure-co-isobuten), Poly(acrylamid-co-isobuten) sowie Poly(acrylsäure-co-acrylamid-co-isobuten) mit etwa gleich großem Anteil an hydrophilen Sequenzen unter gleichen Bedingungen, d.h. gleiche Temperatur, gleiche Kompressionsrate des Filmes aufgenommen (siehe Abbildung 4-21).

Dabei weist das Terpolymere den geringsten Platzbedarf, sowie einen scharfen Phasenübergang aus dem *flüssig expandierten* in den *flüssig kondensierten* Zustand auf. Das Copolymere mit Acrylamid- und Isobuten-Bausteinen weist im Gegensatz dazu einen extrem breiten Übergangsbereich, bei dem der Druck langsam steigt, auf. Desgleichen erfolgt der Kollaps schon bei relativ geringem Druck. Im Gegensatz dazu tritt bei Poly(acrylsäure-co-isobuten) ein konstantes Übergangsplateau auf, dessen Breite zwischen der der beiden anderen Polymeren liegt. Der Film ist relativ stabil, ein Kollaps tritt erst bei ca. 70 mN m^{-1} auf.

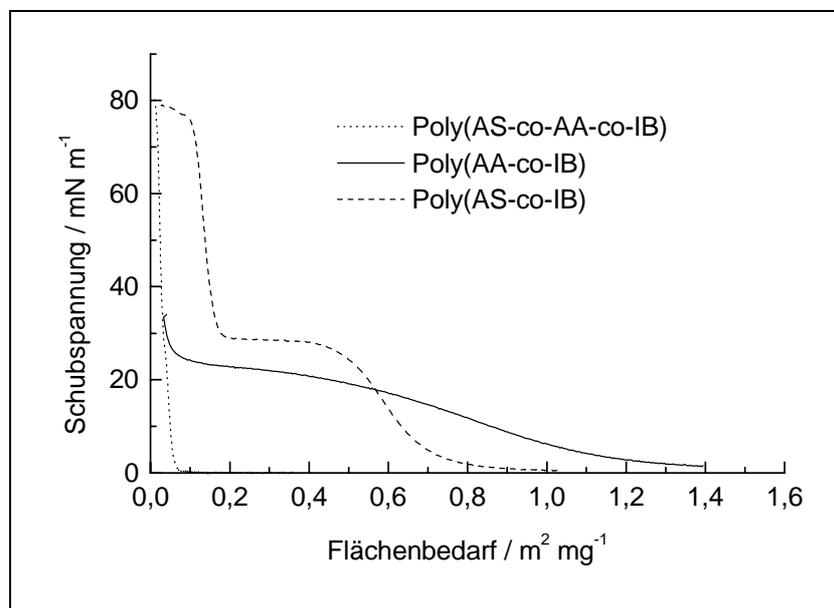


Abbildung 4-21 Vergleich der Schub-Flächendiagramme von verschiedenen Polymerfilmen mit etwa gleichen Anteilen an hydrophilen Sequenzen [Poly(AS-co-IB) : 15.8 % in MeOH/CHCl₃ (1:3), Poly(AA-co-IB) : 17.5 % in TFA/CHCl₃ (1:2), Poly(AS-co-AA-co-IB):16.2 % in MeOH/CHCl₃ (14:1)] auf ultrareinem Wasser als Subphase bei 25 °C, Filmkompressionsgeschwindigkeit 45 cm² / min

Anhand des sehr unterschiedlichen Kurvenverlaufs der $\pi - A$ – Isothermen für die Monolayer aus Co- und Terpolymeren (Abbildung 4-21) sind deutliche Unterschiede in der Kompressibilität der Monolayer zu erwarten. In Abbildung 4-22 sind die Kompressibilitäten maßstabgerecht dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß Monolayer aus Terpolymeren kaum komprimierbar sind. Entsprechend dem sehr breiten und stetig ansteigenden Plateau im Fall des Poly(AA-co-IB)-Monolayers weist die Kompressibilität einen hohen und breiten Peak auf. Im Gegensatz dazu, ist der Peak im Fall des Poly(AS-co-IB)-Monolayers aufgrund

der konstanten Höhe des Plateaus sehr schmal, während die Intensität des Peaks entsprechend der Breite des Plateaus ebenfalls hoch ist.

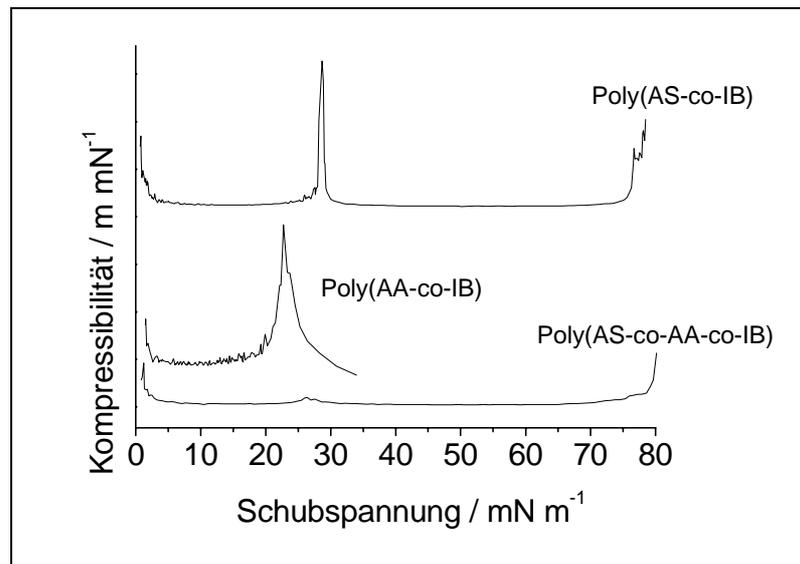


Abbildung 4-22 Vergleich der Kompressibilitäten von Monolayern gebildet aus amphiphilen Co- und Terpolymeren bei 25 °C an der Wasser-Luft-Grenzfläche

4.2.6.5 Einfluß des Lösungsmittels auf die π - A- Isothermen

Der Einfluß des verwendeten Lösungsmittels für die Herstellung von monomolekularen Filmen auf die Druck-Flächen-Diagramme wurde schon im Fall der Filmwaagenexperimente an Terpolymeren diskutiert. Zur Überprüfung dieses Verhaltens wurde Poly(acrylsäure-co-isobuten) in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol/Chloroform 1:4, TFA/Chloroform 1:2 und DMA/Chloroform 1:4) gelöst. Daraus wurden unter identischen Bedingungen (25 °C Temperatur der Subphase aus Milipore-Wasser, 20 min Ruhezeit zur Verdunstung des Lösungsmittels, Komprimierungsgeschwindigkeit $45 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$) Monolayer gespreitet und untersucht. Die erhaltenen Druck-Flächen-Diagramme sind in Abbildung 4-23 zusammengestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß im Fall von TFA als Lösungsmittel der Kurvenverlauf von dem der aus anderen Lösungen gespreiteten Monolayer deutlich abweicht. Während im Fall von Methanol bzw. Dimethylacetamid als Lösungsmittel die π - A - Isothermen praktisch deckungsgleich sind, charakterisieren sich die Polymerketten des aus TFA/Chloroform gespreiteten Filmes durch einen wesentlich größeren Platzbedarf bei dem gleichen Oberflächendruck. Dies wird damit erklärt, daß TFA die hydrophilen

Akzeptormonomereinheiten komplexiert, wodurch deren Platzbedarf an der Wasser-Luft-Grenzfläche deutlich erhöht wird.

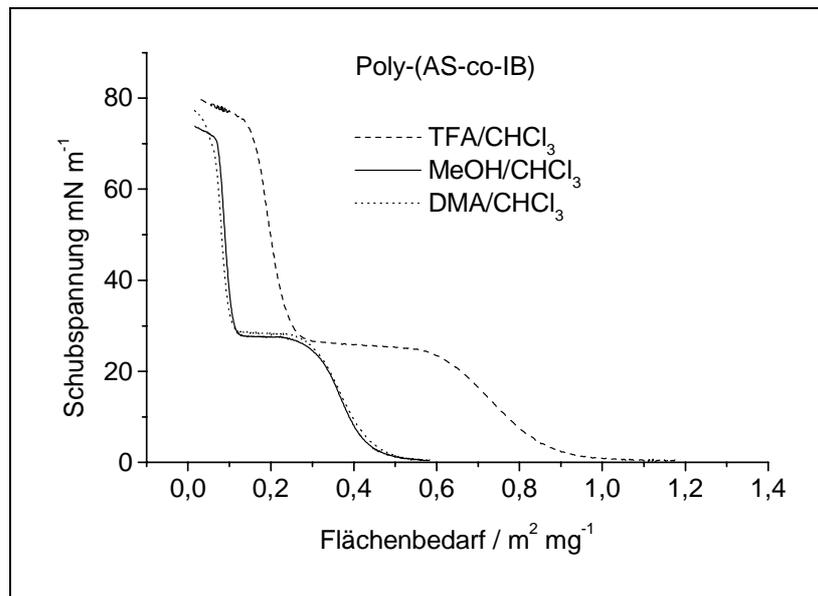


Abbildung 4-23 Schub-Flächendiagramme von Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Monolayer in Abhängigkeit des Lösungsmittels, ultrareines Wasser als Subphase, bei 25°C, Monolayer aus einer Methanol/Chloroform-Lösung (1:4), DMA/Chloroform-Lösung (1:4), bzw. TFA/Chloroform-Lösung(1:2) gespreitet, Komprimierungsgeschwindigkeit 45 cm²/min

4.2.6.6 Einfluß der Temperatur auf die π - A - Isothermen und Kompressibilität der Monolayer

Untersuchungen der Eigenschaften von monomolekularen Filmen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung der Subphase wurden schon zu Beginn dieses Jahrhunderts durchgeführt. Trotzdem sind noch nicht alle Fragen geklärt worden, insbesondere in den Fällen, in denen Abweichungen von den üblichen Abhängigkeiten auftreten^{119, 120, 121}. Die übliche Temperaturabhängigkeit der π - A - Isothermen von gespreiteten Monolayern besteht in der Verschiebung der Kurve hin zu erhöhtem Flächenbedarf. Dieser Effekt beruht auf der höheren Flexibilität der Molekülketten mit steigender Temperatur¹²².

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für Poly(acrylsäure-co-isobuten) Kraft-Flächen-Diagramme bei verschiedenen Temperaturen der Subphase aufgenommen, um die Abhängigkeiten eingehend zu untersuchen. Es konnte festgestellt werden, daß eine Verschiebung der Kurve

hin zu erhöhtem Flächenbedarf auftritt (siehe Abbildung 4-24), also eine „normale“ Temperaturabhängigkeit der $\pi - A$ – Isothermen gegeben ist.

Die Erhöhung der Kettenflexibilität kann unter anderem auch durch die Erhöhung der Kompressibilität des Monolayers erklärt werden. In Abbildung 4-25 bzw. Abbildung 4-26 ist die Kompressibilitätserhöhung eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen im flüssig expandierten Bereich bzw. für das Zweiphasengebiet in Abhängigkeit der Subphasentemperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Kettenflexibilität kann auch als Folge der Knäuelaufweitung mit steigender Temperatur betrachtet werden.

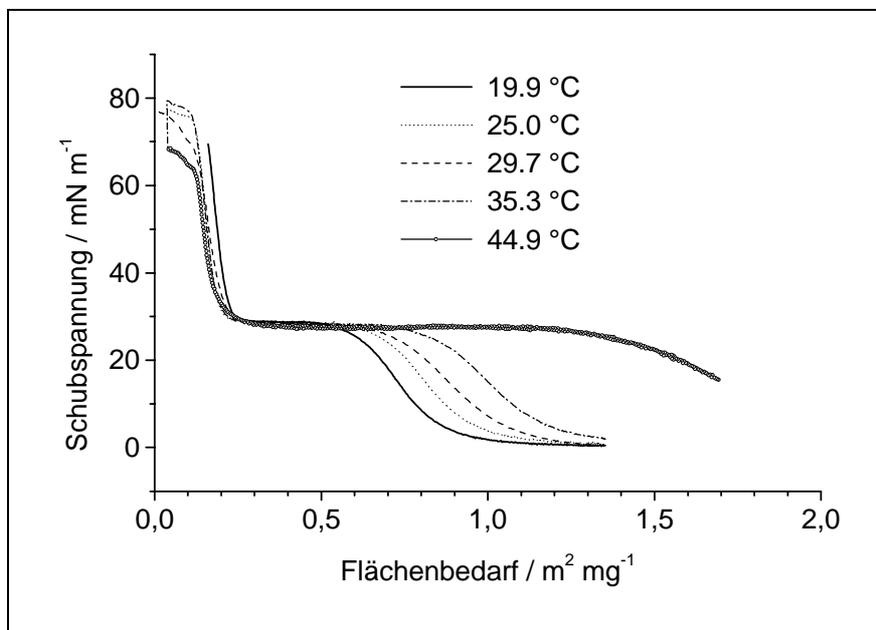


Abbildung 4-24 Schub-Flächendiagramme von Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Monolayer in Abhängigkeit der Subphasentemperatur, ultrareines Wasser als Subphase, Monolayer aus einer Methanol/Chloroform-Lösung (1:4) gespreitet, Komprimierungsgeschwindigkeit $45 \text{ cm}^2/\text{min}$

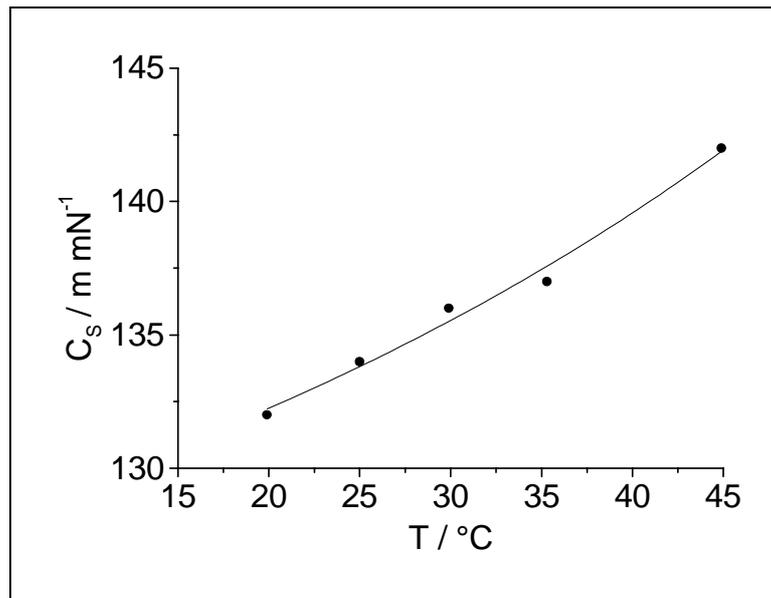


Abbildung 4-25 Kompressibilität (C_S) eines Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Monolayers mit einem Anteil von 9.2% hydrophilen Sequenzen im flüssig expandierten Zustand in Abhängigkeit der Subphasentemperatur (T), ultrareines Wasser als Subphase, Monolayer aus einer Methanol/Chloroform-Lösung (1:4) gespreitet

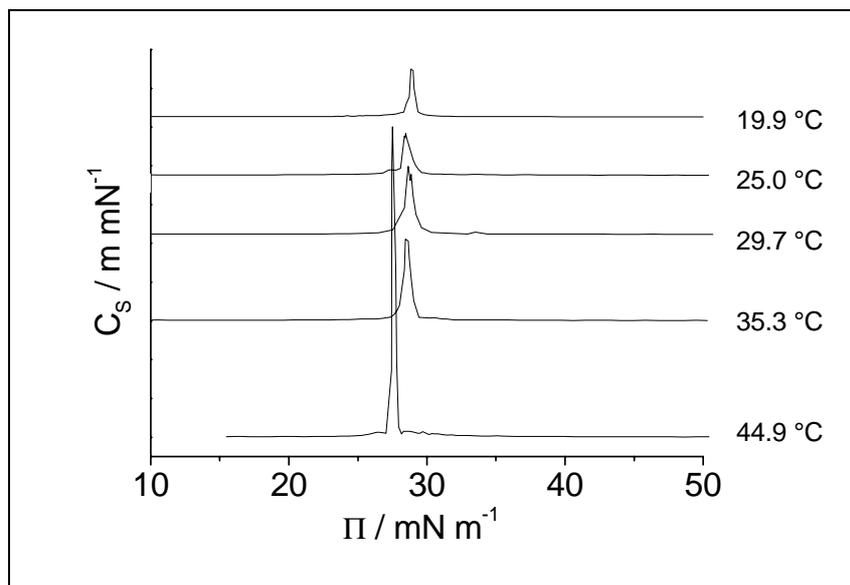


Abbildung 4-26 Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität (C_S) eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen im Coexistenzbereich der flüssig expandierten und flüssig kondensierten Phase

4.2.6.7 Isobare Experimente an Monolayern an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Anhand von $\pi - A$ – Isothermen-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen konnte gezeigt werden, daß der Flächenbedarf eines Monolayers mit steigender Temperatur größer wird. Wenn dabei nicht die Untersuchung der Filmpolymorphie das primäre Ziel ist, kann der temperaturabhängige Flächenbedarf eines Monolayers viel einfacher in einem einzigen isobaren Experiment untersucht werden. Dabei wird der Film bis zu einem festgelegten Druck, bei dem der Flächenbedarf untersucht werden will, komprimiert und anschließend die Temperatur der Subphase kontinuierlich erhöht. Die dabei erhaltene Kurve ist in Abbildung 4-27 dargestellt.

Bei niedrigen Temperaturen ist ein flacher Abschnitt der Kurve auszumachen, was auf den ersten Blick im Widerspruch mit den $\pi - A$ – Isothermen-Aufnahmen zu sein scheint. Da die Temperatur nicht kontrolliert geregelt war, sind hier die temperaturabhängige Erhöhung des Flächenbedarfs und Relaxationen der Makromolekülketten, welche eine Erniedrigung des Flächenbedarfs zur Folge haben, überlagert. Erst ab etwa 37 °C ist eine Erhöhung des Flächenbedarfs zu erkennen. Prinzipiell ist es möglich, mittels geregelter Temperaturerhöhung die Relaxationseffekte auszuschalten.

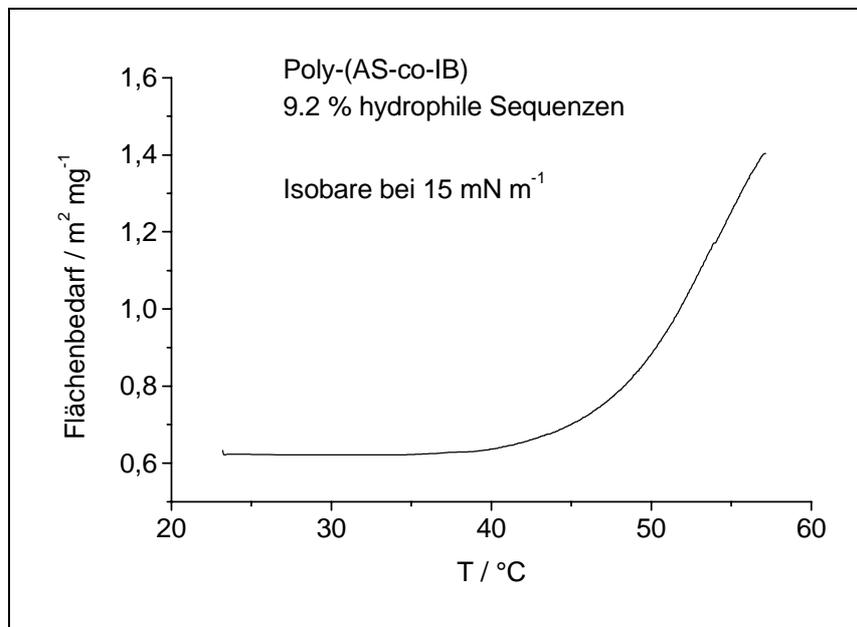


Abbildung 4-27 Abhängigkeit des Flächenbedarfs eines Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Monolayers (9.2 % hydrophile Sequenzen) von der Subphasentemperatur (T) bei einem konstanten Lateraldruck von 15 mN m⁻¹

4.2.6.8 Einfluß des pH-Wertes auf den Verlauf von π -A-Isothermen

Da der Großteil der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Co- und Terpolymere als Polyelektrolyte anzusehen sind, ist es notwendig, die Abhängigkeit der Filmeigenschaften vom pH-Wert der Subphase zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Subphase mittels Pufferlösungen (siehe Tab. 4-3) auf verschiedene pH-Werte eingestellt. Die gespreiteten Filme wurden daraufhin wie gewohnt untersucht. Die in diesen Experimenten erhaltenen Kraft-Flächen-Diagramme sind in Abbildung 4-28 dargestellt.

Tab. 4-3 *Verwendete Puffer und die damit eingestellten pH-Werte*

pH	Puffer
2	Kaliumphthalat / Sulfamsäure
3.3	Kaliumphthalat / Sulfamsäure
4.6	Kaliumphthalat
7.0	NaH ₂ PO ₄ / Ka ₂ HPO ₄

Im sauren Bereich ist der Verlauf der Kurven praktisch identisch für alle pH-Werte. Im neutralen Bereich ist eine deutliche Abweichung von den restlichen Kurven zu erkennen. Der Flächenbedarf der Makromoleküle ist im sauren Medium deutlich kleiner als bei pH = 7. Im Neutralen sind die Acrylsäuremonomereinheiten teilweise dissoziiert. Die negativen Ladungen führen zu einer Abstoßung der Kettensegmente, so daß diese nur unter hohem Druck auf kleine Flächen gepackt werden können. Im sauren Medium sind die Säureeinheiten nicht dissoziiert, daher können diese dichter aneinander gepackt werden.

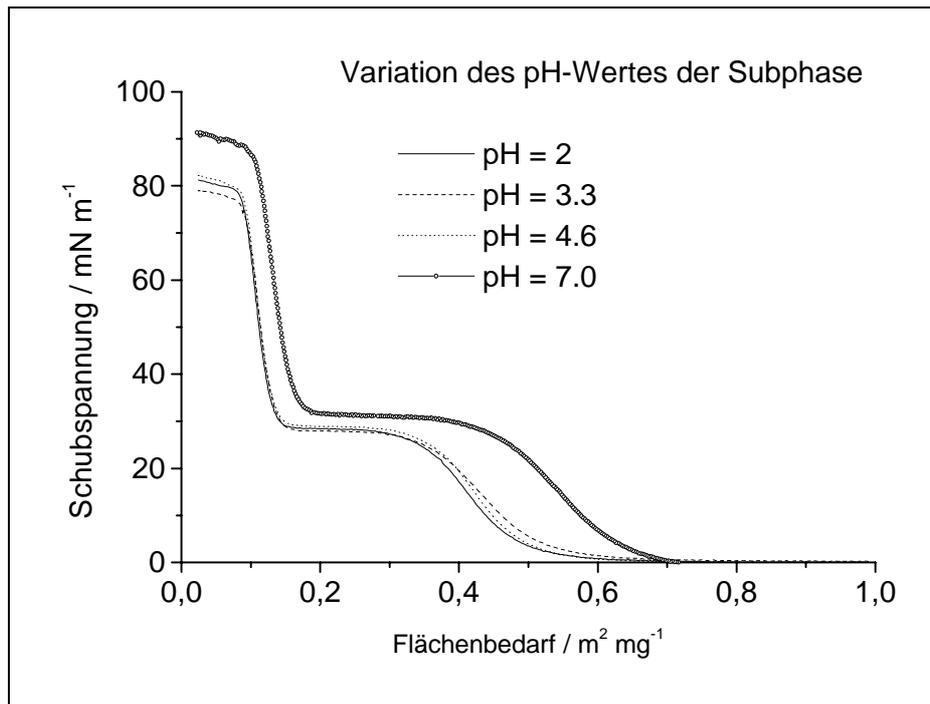


Abbildung 4-28 Schub-Flächendiagramme von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit einem Anteil von 15,8 % hydrophile Sequenzen in Abhängigkeit des pH-Wertes der Subphase bei 25 °C, Monolayer aus einer Methanol/Chloroform-Lösung (1:4) gespreitet, Filmkomprimierungsgeschwindigkeit 45 cm²/min

Es wäre interessant, die Eigenschaften der Amphiphile auch im basischen Medium zu untersuchen. Der Versuch, einen stabilen Film bei pH > 7 zu erzeugen, schlugen fehl, da die acrylsäurehaltigen Polymere unter diesen Bedingungen wasserlöslich sind und keinen Monolayer an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausbilden.

4.2.6.9 Untersuchungen zur Stabilität der Monolayer an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Um Monolayer von der Wasser-Luft-Grenzfläche in brauchbarer Qualität auf Substrate übertragen zu können, müssen diese gewissen Stabilitätskriterien genügen. Allgemein kann ein Monolayer als stabil angesehen werden, wenn bei konstantem Druck der Flächenbedarf der Makromoleküle keinen wesentlichen Veränderungen unterworfen ist. Ein äquivalentes Kriterium ist die Druckveränderung bei konstant gehaltener Fläche, die dem Monolayer zur Verfügung steht. Je geringer die Druckveränderung, bzw. im ersten Fall die Änderung des Flächenbedarfs ist, desto stabiler ist der Film. Als Richtlinie für einen stabilen Film gilt, daß innerhalb von 30 Minuten eine Flächen- bzw. Druckänderung von weniger als 3% erfolgt¹²³.

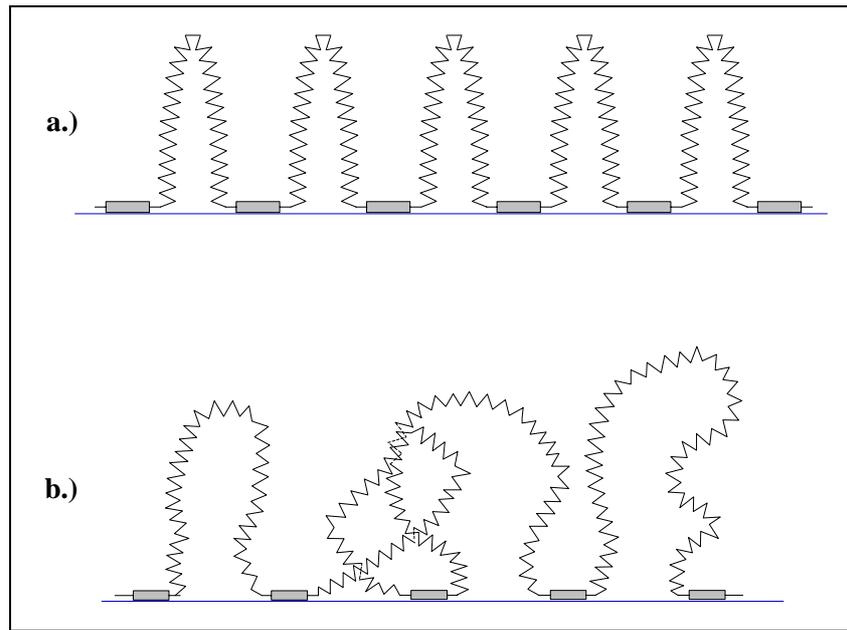


Abbildung 4-29 Modell der Schlaufenbildung aus hydrophoben Sequenzen im Monolayer eines amphiphilen Copolymeren: a.) Idealvorstellung, b.) reelle, sich durchdringende Schlaufen – erklären Relaxationserscheinungen

Die Änderung des Flächebedarfs eines amphiphilen Makromoleküls bei konstantem Druck beruht auf Relaxationsprozessen. Wird eine geringe Menge einer Lösung des Amphiphiles auf die Subphase gespreitet, so ordnen sich die einzelnen Makromoleküle an der Wasser-Luft-Grenzfläche an. Bei genügend großen Flächen sind sie weit von einander entfernt ohne sich gegenseitig zu berühren. Wird die Fläche verkleinert, nähern sich sowohl die verschiedenen Moleküle als auch die Kettensegmente innerhalb eines Moleküls und die hydrophoben Kettensegmente berühren und durchdringen sich schließlich. Dies äußert sich im Anstieg des Oberflächendrucks. In Abbildung 4-29 ist das Modell der Schlaufenbildung der hydrophoben Segmente dargestellt. Der Idealfall einer sich nicht durchdringenden Anordnung wird dabei nie erreicht. Bei konstantem Druck erfolgt schließlich nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs eine Umorientierung der Kettensegmente was sich je nach Versuchsaufbau in einer Abnahme des Drucks oder der Fläche äußert.

Nach Spreiten der Copolymerlösung auf die Subphase wurde 20 min gewartet, damit das Lösungsmittel verdampft. Anschließend wurde der Monolayer mit einer Geschwindigkeit von $20 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ komprimiert. In Abbildung 4-30 ist der typische Verlauf einer Relaxationskurve dargestellt. Es ist die Abnahme des Flächebedarfs gegen die Zeit aufgetragen. Der Kurvenverlauf ist für beide Copolymere praktisch identisch. Der kleinere Flächenbedarf für

das Copolymer mit kleinerem Anteil an hydrophilen Sequenzen wurde ausführlich in Kapitel 4.2.6.1 diskutiert. Es fällt auf, daß die Relaxationskurve für dieses Copolymer wesentlich „unruhiger“ ist, als die Relaxationskurve des Polymeren mit höherem Anteil an hydrophilen Sequenzen, bei der das Rauschen deutlich geringer ist. Grund für dies Rauschen ist die höhere Steifigkeit der Makromolekülketten mit höherem Anteil an hydrophoben Sequenzen (siehe Kapitel 4.2.6.2).

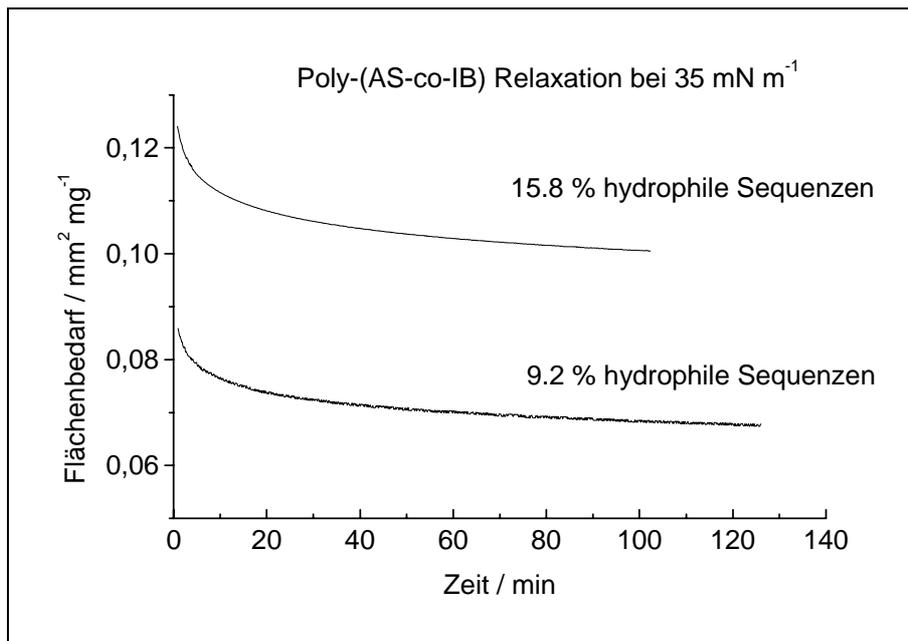


Abbildung 4-30 Relaxation von Poly(AS-co-IB)-Monolayer mit unterschiedlich großen Anteilen an hydrophilen Sequenzen bei einem Lateraldruck von 35 mNm^{-1} auf ultrareinem Wasser als Subphase ($\text{pH} = 7.0$) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ein noch viel stärkeres Rauschen der Relaxationskurve findet man im Falle der Terpolymeren (siehe Abbildung 4-31), die, wie in Abbildung 4-22 gezeigt ist, die geringste Kompressibilität, d.h. die größte Steifigkeit aufweisen.

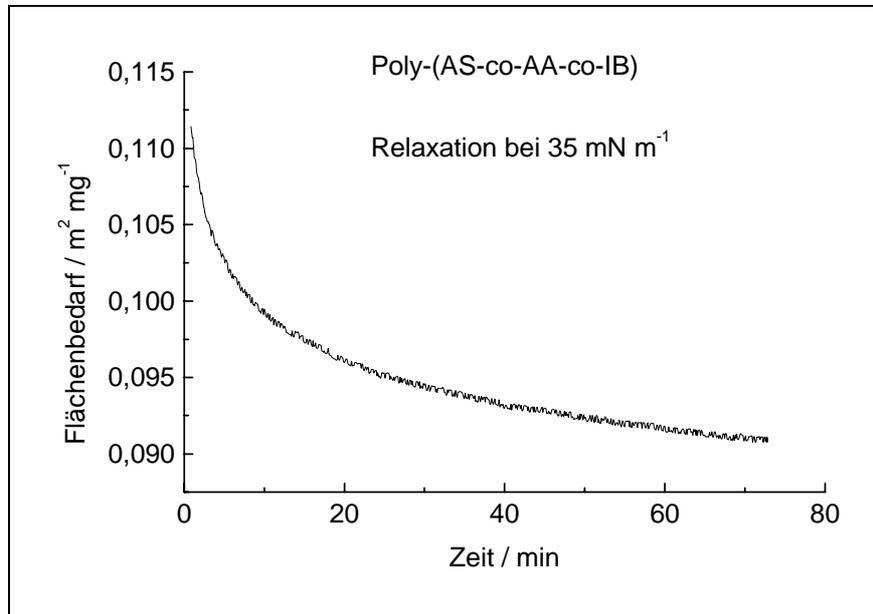


Abbildung 4-31 Zeitliche Änderung des Flächenbedarfs eines Monolayers aus Poly(AS-co-AA-co-IB) auf ultrareinem Wasser als Subphase bei 25 °C bei einem Lateraldruck von 35 mN m⁻¹,

4.2.6.10 Hysterese in Kompressions-Expansions-Zyklen bei Monolayern

In der Literatur werden zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich Hystereseverhalten von Monolayern an der Wasser-Luft-Grenzfläche beschrieben^{62, 124, 125, 126 127}. Zum Beispiel weist Poly(L-glutamsäure) mit steigender Anzahl der Hysteresezyklen einen kleiner werdenden Flächenbedarf im flüssig expandierten Zustand auf. Dagegen steigt der Flächenbedarf im festen Zustand. Dabei tritt ein Schnittpunkt der π -A-Kurven auf, der in Analogie zu Absorptionsspektren als isosbestischer Punkt bezeichnet wird¹²⁷. Der steigende Flächenbedarf wurde damit erklärt, daß sich die Moleküle aus einer gefalteten helicalen Konformation unter Spaltung von H-Bindungen zu statistischen Knäuel umorientierten, die dichter gepackt sind (kleinerer Flächenbedarf unterhalb des isosbestischen Punktes) und kleinere Kompressibilität (oberhalb des isosbestischen Punktes) aufweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hysterese-Untersuchungen an den Copolymeren für verschiedene Zieldrücke (15, 35 und 70 mN m^{-1}) durchgeführt. Dabei waren die Kompressions- und Expansionsgeschwindigkeiten gleich groß und betragen $45 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Es wurden jeweils drei Zyklen aufgenommen, welche in den Abbildung 4-32 bis Abbildung 4-34 dargestellt sind. Bei Kompressionen bis 15 mN m^{-1} (der flüssig expandierte Bereich wird nicht verlassen) treten nur geringe Hysterese-Effekte auf. Dabei wird der Flächenbedarf mit ansteigender Zyklenzahl gleichmäßig etwas kleiner.

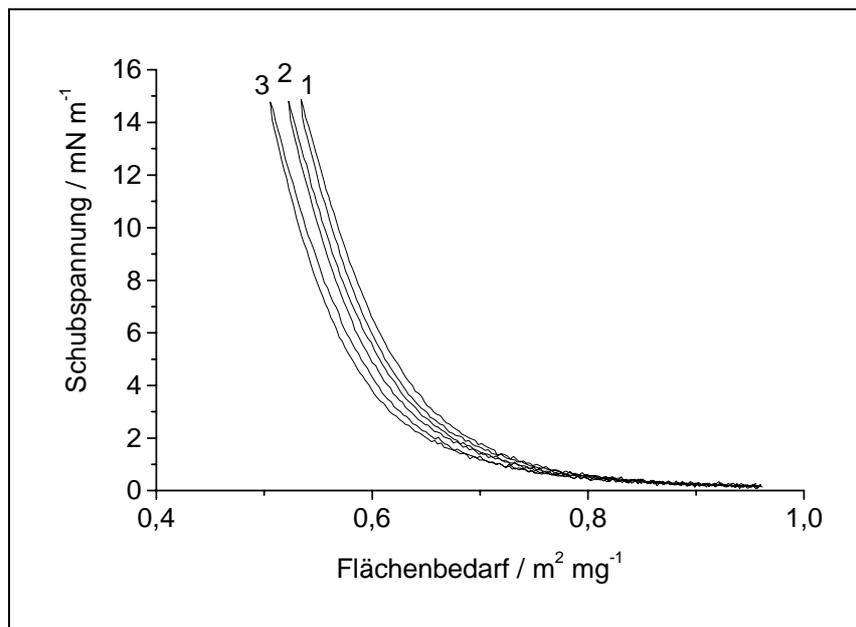


Abbildung 4-32 *Hysterese von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15,8 % Anteil hydrophiler Sequenzen bei einem Zieldruck von 15 mN m^{-1} , Subphasentemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Komprimierungsgeschwindigkeit $45 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$*

Wird über den Zweiphasen-Bereich hinaus komprimiert, so erfolgt bei ca. 35 mN m^{-1} der Phasenübergang flüssig kondensiert – fest. Untersuchungen mit diesem Zieldruck ergeben deutlich größere Hysterese-Effekte als bei Zieldrücken unterhalb des Zweiphasen-Bereichs (siehe Abbildung 4-33). Die Verkleinerung des Flächenbedarfs bei der Kompression ist nach dem ersten Zyklus wesentlich größer als nach den zweiten Zyklus. Im Gegensatz dazu erfolgt die Verkleinerung des Flächenbedarfs bei der Expansion gleichmäßig. Das Plateau des Zweiphasen-Gebiets ist bei der Expansion tiefer angesiedelt als bei der Kompression, was darauf hindeutet, daß bei der Kompression mehr Oberflächenarbeit benötigt wird, als bei der Expansion frei wird. Daraus kann auf konformationelle Änderungen in den Makromolekülketten geschlossen werden, deren Reversibilität kinetisch gehemmt ist.

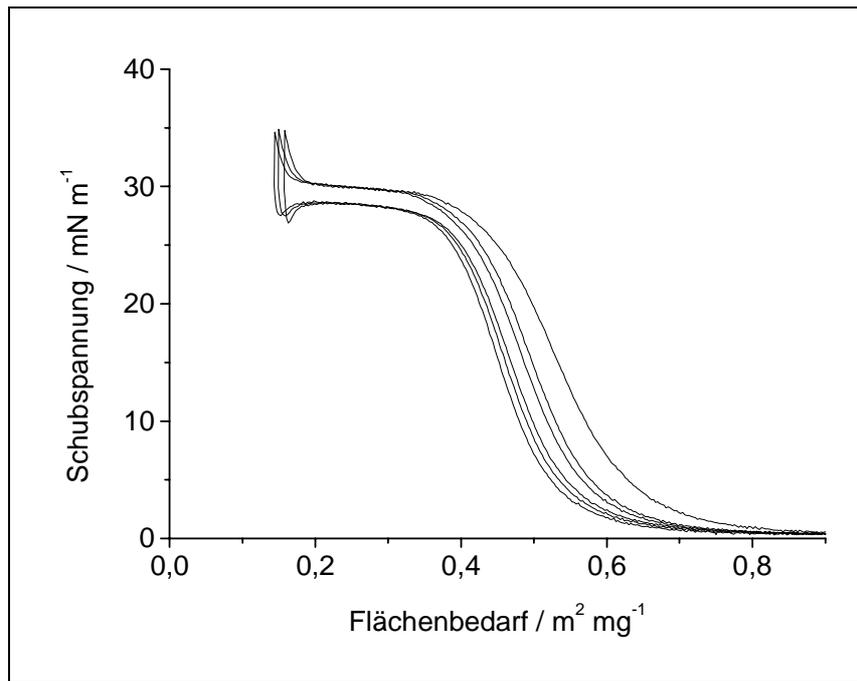


Abbildung 4-33 *Hystherese von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15.8 % Anteil hydrophiler Sequenzen bei einem Zieldruck von 35 mN m^{-1} , Subphasentemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Komprimierungsgeschwindigkeit $45 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$*

In einem dritten Versuch wurde der Film bis zum Kollapsdruck (70 mN m^{-1}) komprimiert (siehe Abbildung 4-34). Im flüssig expandierten Bereich gibt es keine wesentlichen Unterschiede zum Hystereseverhalten bei den Versuchen mit einem Zieldruck von 35 mNm^{-1} . Dafür ist das Plateau des Zweiphasen-Gebiets bei der Expansion wesentlich tiefer angesiedelt als bei der Kompression. Im Bereich kleiner Flächen weisen bei der Expansion alle Kurven einen beträchtlichen Schwinger auf, der allmählich in das Zweiphasenplateau übergeht. Zur Erklärung dieses Phänomens kann behauptet werden, daß die beim Kollaps entstandenen Bi- und Multilayer bei der Expansion wesentlich weniger Platzbedarf an der Grenzfläche aufweisen und dadurch einen deutlich geringeren Druck auf den Kraftaufnehmer ausüben. Durch das relativ schnelle Ansteigen des Oberflächendruckes bis zu einem konstanten Plateau-Wert ist erkennbar, daß die kollabierten Strukturen instabil sind und sich schnell wieder als Monolayer an der Wasser-Luft-Grenzfläche anordnen.

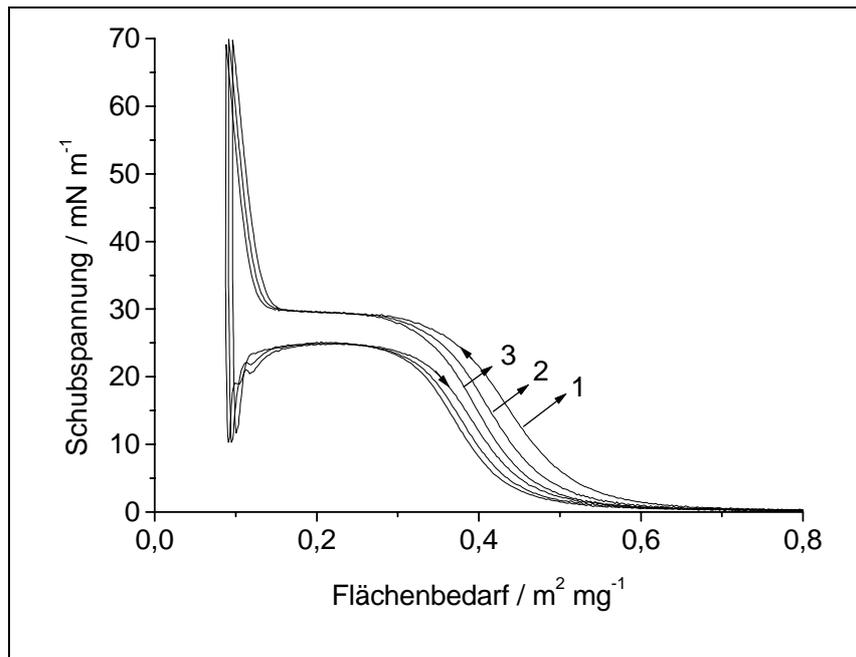


Abbildung 4-34 *Hystherese von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15.8 % Anteil hydrophiler Sequenzen bei einem Zieldruck von 70 mN m^{-1} , Subphasentemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Komprimierungsgeschwindigkeit $45 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$*

4.2.6.11 Übertragung der monomolekularen Filme auf feste Substrate

Nachdem im Vorfeld die Bedingungen bestimmt wurden, unter denen die Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche den allgemeinen Stabilitätskriterien genügen, wurden die Monolayer auf Substrate übertragen.

Als Substrate wurden einseitig polierte Silicium-Wafer gewählt. Für die Herstellung eines substratgestützten Monolayers benötigt man Wafer mit hydrophiler Oberfläche. Auf hydrophoben Substraten können mittels Langmuir-Blodgett-Technik keine Monolayer sondern nur Bilayer übertragen werden (siehe Kapitel 4.2.5). Die Herstellung von Monolayern kann mittels Langmuir-Schäfer-Technik erfolgen, bei der das Substrat nicht senkrecht sondern parallel zur Subphasenoberfläche vorsichtig an die Grenzfläche gebracht wird.

Aufgrund der besondern Kettenarchitektur der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Copolymere hängt die Morphologie des übertragenen monomolekularen Films wesentlich von der Hydrophilie oder Hydrophobie des Substrats ab. Die untersuchten Polymere enthalten

zwischen 9.2 % und 41.5 % hydrophile Sequenzen. Das bedeutet, daß die durchschnittliche Länge der hydrophoben Sequenzen ca. 0.5 – 10 mal länger als die der hydrophilen Sequenzen ist. An der Oberfläche von hydrophilen Substraten lagern sich die hydrophilen Sequenzen an, während die hydrophoben Schlaufen von der Oberfläche weg zeigen. Bei der Übertragung von monomolekularen Filmen auf hydrophobe Substrate lagern sich die hydrophoben Sequenzen über ihre gesamte Länge an, während die deutlich kürzeren hydrophilen Sequenzen wegzeigen. Die Übertragung von komprimierten Filmen erfolgt somit auf hydrophile Substrate im komprimierten Zustand, während im Fall von hydrophoben Substraten die Makromoleküle eine Umorientierung erfahren und in einem „expandierten“ Zustand auf das Substrat übertragen werden (siehe Abbildung 4-35). Auf diese Weise kann der Übertragungsfaktor τ gedeutet werden, der bei der Herstellung von Bilayern unter Verwendung von hydrophoben Substraten Werte von ca. 0.5 annimmt. Im Gegensatz dazu ist der Übertragungsfaktor bei der Herstellung von Monolayern unter Verwendung von hydrophilen Substraten mit Werten zwischen 0.91 und 0.97 recht nahe an 1, was auf eine gute Filmübertragung ohne Umorientierungen der Polymerketten hindeutet. Mittels Ellipsometrie können die Unterschiede in den Schichtdicken auf einfache Weise ermittelt werden.

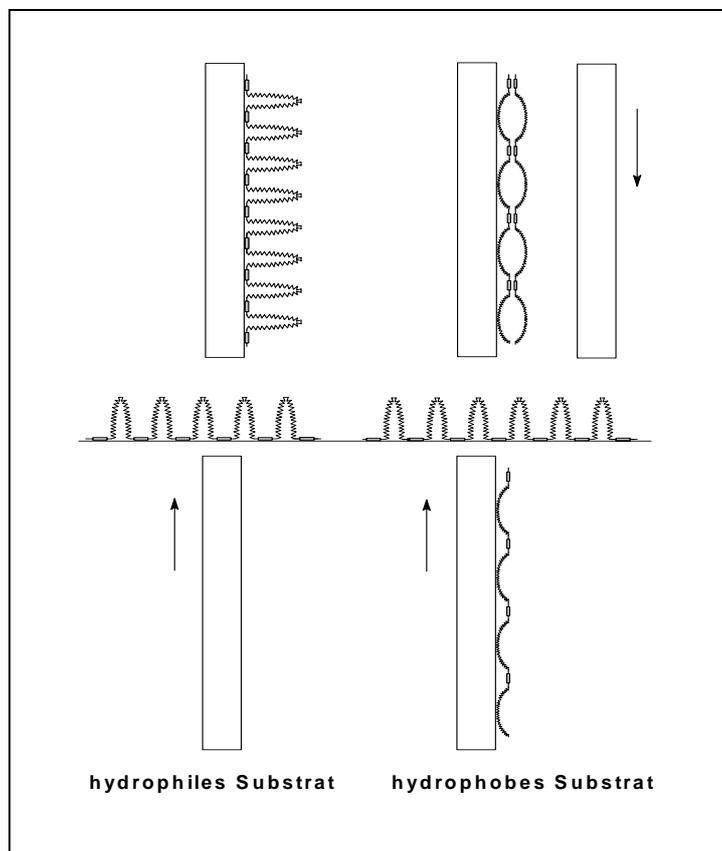


Abbildung 4-35 *Abhängigkeit der Morphologie der LB-Filme vom Substrat*

In Abbildung 4-36 ist das Flächen-Zeit-Diagramm für die Filmübertragung auf einen mit Hexamethyldisilazan hydrophobisierten Silicium-Wafer abgebildet. Vor der eigentlichen Herstellung des LB-Films wurde der monomolekulare Film an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $45 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ bis zu einem Oberflächendruck von 35 mN m^{-1} (d.h. feste Phase) komprimiert. Dieser wurde eine Stunde lang zwecks Relaxation des Monolayers konstant gehalten. Während den letzten 30 min betrug die Flächenänderung weniger als 3 %, so daß der Monolayer als stabil angesehen wurde. Das Substrat wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 mm min^{-1} eingetaucht. Die Tauchtiefe betrug 15 mm. Nach jedem Tauchgang wurde oben eine Pause von 5 min eingelegt, damit eventuell aus der Subphase ausgetragenes Wasser verdunsten konnte. Die absolute Flächenabnahme betrug 14 cm^2 gegenüber einer theoretischen Fläche von 26.4 cm^2 die der 8-fachen Substratoberfläche entspricht. Aus dem Verhältnis der beiden Flächen wurde der Übertragungsfaktor zu $\tau = 0.53$ bestimmt. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Umorientierungen der Polymerketten während des Übertrags von der Subphase auf das Substrat.

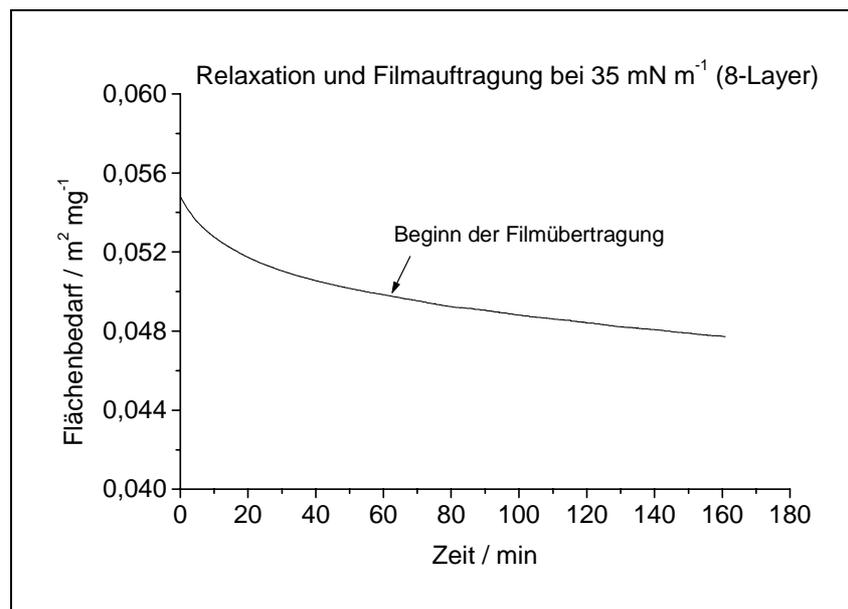


Abbildung 4-36 Relaxation eines Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Monolayers (9.2 % hydrophile Sequenzen) bei einem lateralen Druck von 35 mN m^{-1} und anschließender Filmübertragung auf einen mit Hexamethyldisilazan hydrophobisierten Siliciumwafer, Tauchgeschwindigkeit 2 mm/min , Pausen: 5 min oben, 2 min unten; manueller Start des Filmliftes

In einem anderen Experiment wurde versucht, einen Multilayer aus einem Langmuir-Film herzustellen, der sich in einem flüssig expandierten Zustand befand. Als Substrat wurde ein hydrophiler Silicium-Wafer gewählt. Der Film wurde bis 20 mN m^{-1} komprimiert und anschließend relaxiert. In Abbildung 4-37 ist der Flächen-Zeit-Verlauf des Experiments gezeigt. Man erkennt, daß beim ersten Austauschen des Substrats eine deutliche Flächenabnahme erfolgt. Der Übertragungsfaktor wurde mit $\tau = 0.94$ ermittelt. Am oberen Punkt wurde eine Pause von 5 min eingelegt, wonach der erste Tauchgang erfolgte. Dabei stieg die Fläche erneut an, was einem Übertragungsfaktor von etwa $\tau = -0.5$ entspricht. Dies ist damit zu erklären, daß beim Eintauchen der Film aus dem vorhergehenden Auftrag teilweise wieder abgetragen wird.

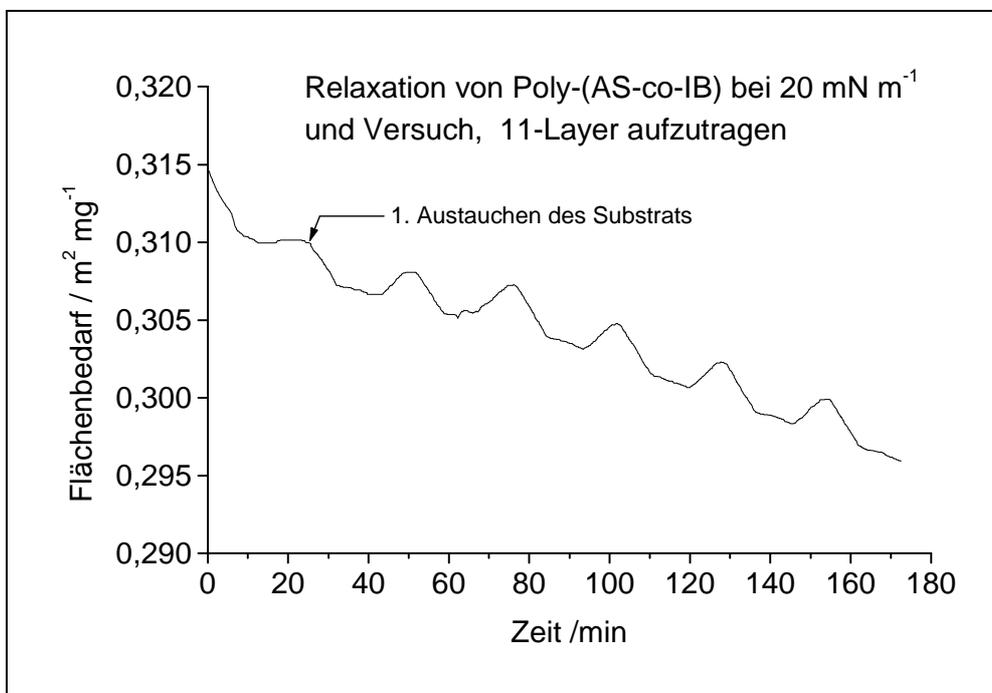


Abbildung 4-37 Flächen-Zeit-Kurve des Versuchs, einen LB-Film aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) im flüssig expandierten Zustand herzustellen. Beim Eintauchen des Substrats erfolgt eine teilweise Abtragung des vorher aufgetragenen Films

4.3 Ellipsometrische Messungen

4.3.1 Theoretische Grundlagen

Da elektromagnetische Wellen transversalen Charakter haben, sind sie polarisierbar. Im allgemeinen läßt sich der Polarisationszustand einer Welle durch die 4 Stokes-Parameter beschreiben¹²⁸. Es soll hier im weiteren Verlauf nur der Spezialfall des vollständig polarisierten Lichts betrachtet werden. Dazu werden zwei senkrecht zueinander linear polarisierte elektromagnetische Wellen überlagert:

$$\mathbf{E}_x = \mathbf{e}_x E_{0x} e^{(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t + i\phi)} \quad (4.7)$$

$$\mathbf{E}_y = \mathbf{e}_y E_{0y} e^{(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t + i\phi)} \quad (4.8)$$

Hierbei sind: $\mathbf{E}_x, \mathbf{E}_y$ - elektrisches Feld

$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ - Einheitsvektoren in x- und y-Richtung

k - komplexer Wellenzahlvektor

\mathbf{r} - Ortsvektor

ϕ - Phasenverschiebung der beiden Wellen gegeneinander

Eine kohärente Überlagerung der beiden Wellen erhält man durch vektorielle Addition der elektrischen Felder der beiden Wellen:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_x + \mathbf{E}_y \quad (4.9)$$

Für den Spezialfall in dem der Phasenunterschied $\phi = \pi, 2\pi, \dots$ ist, erhält man durch die Überlagerung von zwei senkrecht zueinander linear polarisierten elektromagnetischen Wellen wiederum eine linear polarisierte Welle. In allen anderen Fällen der Überlagerung erhält man eine elliptisch polarisierte Welle.

Der Polarisationszustand kann durch die Angabe eines Drehsinns, des Winkels α und durch das Verhältnis der Feldstärken E_{0x} / E_{0y} festgelegt werden. Der Winkel α , der die Neigung relativ zur x-Achse beschreibt, wird durch Gl. 4.10 definiert.

$$\tan(2\alpha) = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \phi}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \quad (4.10)$$

Licht wird an der Grenzfläche zweier Medien zum Teil reflektiert und zum Teil gebrochen. Für den Fall einer planaren Grenzfläche zwischen zwei isotropen Medien gilt das Brechungsgesetz von Snellius:

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (4.11)$$

Dabei sind N_0 , N_1 die Brechungsindices der beiden Medien und Φ_0 bzw. Φ_1 der Brechungswinkel bzw. Reflexionswinkel an der Grenzfläche zwischen den Medien.

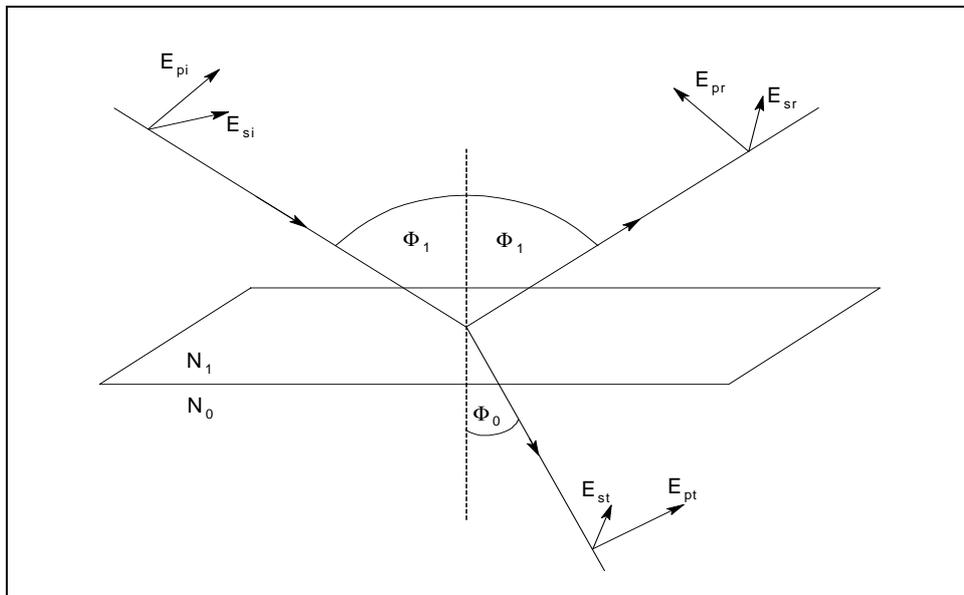


Abbildung 4-38 Definition der Feldvektoren bei der Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls an der Grenzfläche. Der Index p steht für parallel, der Index s für senkrecht zur Einfallsebene des polarisierten Lichts. Die Indices i , r , t kennzeichnen den einfallenden, reflektierten und transmittierten Strahl

Aus den Maxwell-Gleichungen¹²⁸ folgt, daß senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht seinen Polarisationszustand durch Reflexion und Transmission nicht ändert.

In Abbildung 4-38 sind die Feldvektoren bei der Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche definiert. Hierbei bezeichnet i den einfallenden, r den

reflektierten und t den gebrochenen Strahl. Der Index s steht für senkrecht und der Index p für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht.

Durch Anwendung der Maxwell-Gleichungen lassen sich die Fresnelschen Formeln für die Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten ableiten, die den Anteil der reflektierten bzw. transmittierten Strahlung an der Grenzfläche zweier isotroper Medien beschreiben:

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = \frac{N_1 \cos \Phi_1 - N_0 \cos \Phi_0}{N_1 \cos \Phi_1 + N_0 \cos \Phi_0} \quad (4.12)$$

$$t_s = \frac{E_{st}}{E_{si}} = \frac{2N_1 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_1 + N_0 \cos \Phi_0} \quad (4.13)$$

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \frac{N_0 \cos \Phi_1 - N_1 \cos \Phi_0}{N_0 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_0} \quad (4.14)$$

$$t_p = \frac{E_{pt}}{E_{pi}} = \frac{2N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_0} \quad (4.15)$$

Zur theoretischen Beschreibung der Reflexion und Transmission an Vielschichtsystemen müssen die Fresnelschen Gleichungen erweitert werden. Dabei ist neben den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten auch die Interferenz der an den einzelnen Grenzflächen entstehenden Wellen zu berücksichtigen. Während bei sehr dicken Einzelschichten diese Interferenz im allgemeinen inkohärent ist, sich also die reflektierte Gesamtintensität als Summe von Einzelintensitäten darstellt, ist die Interferenz bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten aufgrund ihrer geringen Dicke kohärent.

Der Durchgang eines Lichtstrahls läßt sich durch eine sogenannte charakteristische Matrix M beschreiben, welche die senkrecht und parallel zur Einfallsebene liegenden Vektorkomponenten der Feldstärkevektoren vor und nach dem Durchgang durch eine dünne Schicht zueinander in Beziehung setzt. Wegen der Linearität der Maxwellgleichungen läßt sich ein Mehrschichtsystem als Produkt der charakteristischen Matrizen der Einzelschichten beschreiben:

$$M = M_m M_{m-1} \dots M_1 \quad (4.16)$$

Tiefergehende Einzelheiten zu den physikalischen Grundlagen der Ellipsometrie sind sehr ausführlich in der Monographie von Azzam und Bashara¹²⁹ aufgeführt.

4.3.2 Ellipsometrische Meßtechniken

Die Ellipsometrie ist eine nichtdestruktive, substratunabhängige Methode zur optischen Charakterisierung von dünnen Filmen. Das Prinzip der Ellipsometrie beruht darauf, daß ein planares Schichtsystem die Amplitude und den Polarisationszustand des darauf einfallenden monochromatischen Lichts in charakteristischer Weise infolge von Reflexion und/oder Transmission verändert. Diese Änderungen werden durch die Fresnelschen Koeffizienten beschrieben¹³⁰ (Gl.4.12 - 4.15).

Die Phasen der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten sind nicht absolut meßbar. Deshalb wird das ellipsometrische Verhältnis ρ bestimmt. Dieses Verhältnis ist in Reflexion durch

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.17)$$

und in Transmission durch

$$\rho_t = \frac{t_p}{t_s} = \tan \Psi_t \cdot e^{i\Delta_t} \quad (4.18)$$

definiert¹²⁹. Gl. (4.17) und (4.18) sind die Ellipsometergleichungen für Reflexions- bzw. Transmissionsexperimente. Ψ und Δ sind die von der Analysator- bzw. Polarisatorstellung abhängigen, experimentell meßbaren ellipsometrischen Winkel, wobei

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \text{und} \quad \Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (4.19)$$

Das Verhältnis des Betrags der Reflexions- bzw. der Transmissionskoeffizienten wird also zweckmäßigerweise durch den Tangens des Winkels Ψ ausgedrückt. Der Winkel Δ

bezeichnet die Differenz der bei Reflexion (bzw. Transmission) auftretende relative Phasenverschiebung der elektrischen Feldstärkevektorkomponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene infolge der Reflexion an der Grenzfläche.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Messungen in Reflexion durchgeführt.

Man unterscheidet im wesentlichen zwischen zwei verschiedenen Meßtechniken:

1. Nullellipsometrie – Das Prinzip dieser Methode besteht darin, bei geeigneter Stellung des Kompensators den Polarisationszustand der Strahlung so zu wählen, daß das Licht nach dem Durchgang durch den Kompensator und der Reflexion an der Probe linear polarisiert ist und durch den nachfolgenden Analysator gelöscht werden kann.
2. Rotationsmodulationsmethode – verwendet photometrische Ellipsometer. Bei diesen werden die Polarisations Eigenschaften von mindestens einer optischen Komponente moduliert. Das gemessene Intensitätssignal zeigt dann ebenfalls eine Modulation, aus der mittels Fourieranalyse die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ berechnet werden. Man unterscheidet Geräte, bei denen die Phase des Kompensators periodisch moduliert wird und Geräte bei denen der Analysator oder Polarisator kontinuierlich gedreht wird.

Da Schnelligkeit und Genauigkeit eine maßgebende Rolle spielen, wird die zweite Methode immer häufiger eingesetzt. In Abbildung 4-39 ist der schematische Aufbau eines photometrischen Ellipsometers dargestellt.

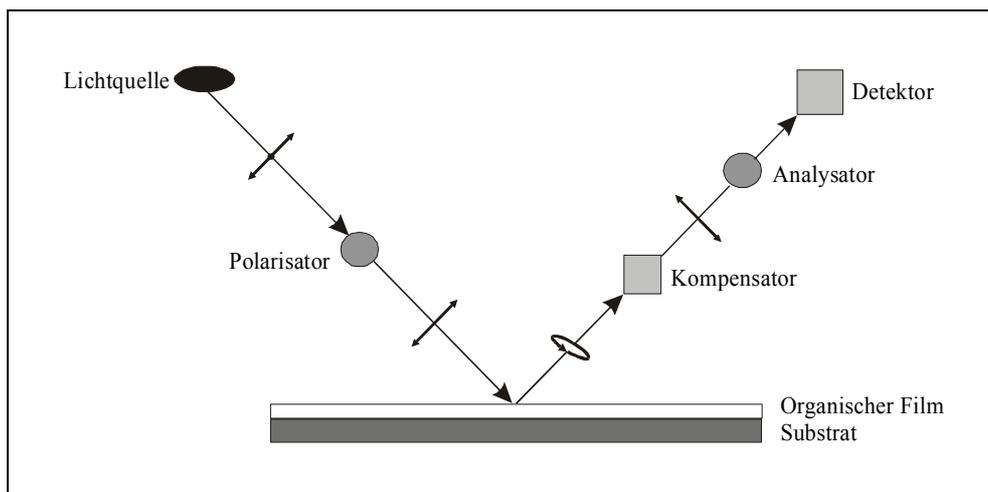


Abbildung 4-39 Schematischer Aufbau eines photometrischen Ellipsometers: Die Lichtquelle sendet unpolarisiertes Licht aus, welches vom Polarisator linear polarisiert wird. Durch Reflexion am organischen Film erhält der Strahl eine elliptische Polarisierung. Durch Drehung des Kompensators in eine geeignete Position wird der Strahl linear polarisiert. Im Analysator wird der Lichtstrahl mit dem vor der Reflexion verglichen und ausgewertet.

Die Bestimmung der Schichtdicke der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten LB-Filme erfolgte mit einem EL X-1 Ellipsometer (Rotating-Analyzer-Ellipsometer), ausgestattet mit einem He-Ne- Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm, der Firma LOT Oriel und der dazugehörigen EL X-1-Software.

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Vorfeld der eigentlichen Messungen wurde stets zuerst die Dicke der nativen Siliciumdioxidschicht bestimmt. Dazu wurde ein isotropes Dreiphasenmodell gemäß Abbildung 4-40 bestehend aus einer Siliciumschicht (Brechungsindex $n = 3.865$, Absorptionskoeffizient $k = 0.020$), einer Schicht Siliciumdioxid ($n = 1.465$, $k = 0$) und dem umgebenden Medium Luft ($n = 1$, $k = 0$) zu Hilfe genommen¹³¹.

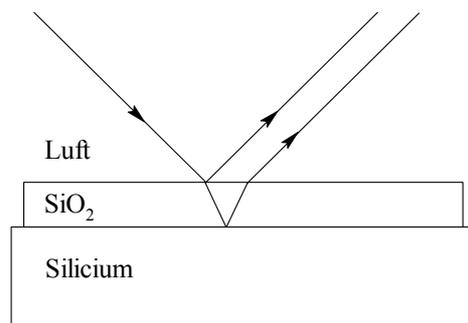


Abbildung 4-40 Schematische Darstellung des Dreiphasenmodells zur Bestimmung der Schichtdicke des nativen Siliciumdioxids

Durch ellipsometrische Messungen erhält man die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ , welche in einem nächsten Schritt anhand des Dreiphasenmodells die Berechnung der Schichtdicke des nativen Siliciumdioxids erlauben. Die auf diese Weise bestimmten Schichtdicken waren alle im Bereich von ca. 2.9 nm.

Zur Berechnung der Schichtdicken von Langmuir-Blodgett-Filmen muß eine zusätzliche Schicht in Betracht gezogen werden, da es unmöglich ist, die Oxidierung der gereinigten Oberfläche des Siliciumwafers ganz zu unterbinden.

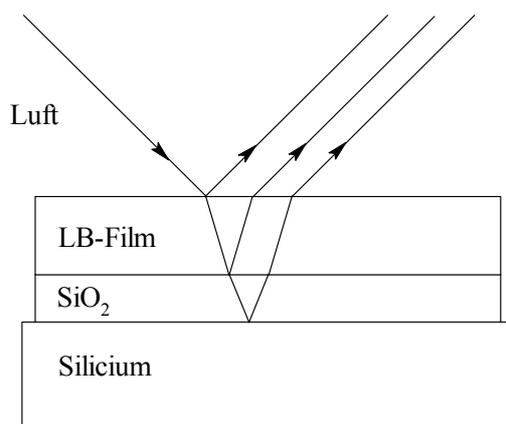


Abbildung 4-41 Schematische Darstellung des Mehrschichtmodells zur Bestimmung der Schichtdicke von Langmuir-Blodgett-Filmen

Obwohl LB-Filme aufgrund ihrer geordneten Struktur im allgemeinen optisch anisotrop sind, werden sie bei der Auswertung der ellipsometrischen Meßdaten dennoch als isotrop angesehen. Diese Näherung ist jedoch nur für nichtabsorbierende, sehr dünne Filme anwendbar; bei dickeren Filmen, die aus mehreren, hochgeordneten Monolagen bestehen, muß die Anisotropie mit berücksichtigt werden.

Ein ganz großer Nachteil der Ellipsometrie ist die Tatsache, daß Schichtdicke und Brechungsindex eines sehr dünnen Films miteinander gekoppelt sind, d.h. sie können nicht unabhängig von einander bestimmt werden. Um die Schichtdicke eines substratgestützten Filmes zu bestimmen, muß somit der Brechungsindex oder zumindest ein genügend kleines Intervall, in dem sich dieser befindet, bekannt sein. Sind die Filme dicker als 50 nm, so erlaubt die Ellipsometrie die gleichzeitige Bestimmung von Brechungsindex und Filmdicke, weil diese beiden Parameter dann unabhängig voneinander sind¹³².

Im Rahmen dieser Arbeit waren die Schichtdicken der untersuchten Langmuir-Blodgett-Filme vorwiegend kleiner als 50 nm (für Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen exemplarisch mittels AFM ermittelt: 8.3 –10.1 nm), so daß der Brechungsindex der Polymere in den Rechnungen als bekannt angenommen wurde. Um den Brechungsindex von Poly(acrylsäure-co-isobuten) zu bestimmen, wurde davon ausgegangen, daß sich dieser aus den Brechungsindices von Polyacrylsäure und Polyisobuten anhand der molaren Zusammensetzung des Copolymeren berechnen läßt. Man erhält auf diese Weise ein Intervall von $n = 1.505 - 1.527$ in dem die Brechungsindices der Copolymeren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu finden sein sollten. In Tab. 4-4 sind die ellipsometrisch bestimmten

Schichtdicken in Abhängigkeit des molaren Anteils an hydrophilen Sequenzen im Copolymeren und der Anzahl der auf das Substrat aufgetragenen Monolagen für Poly(acrylsäure-co-isobuten) zusammengefaßt.

Tab. 4-4 *Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke der Langmuir-Blodgett-Filme aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) in Abhängigkeit des molaren Anteils an hydrophilen Sequenzen im Copolymeren und der Anzahl der auf das Substrat aufgetragenen Monolagen bei einem Arbeitsdruck von 35 mN m^{-1} , Immersionsgeschwindigkeit 2 mm min^{-1} , Arbeitstemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ultrareines Wasser als Subphase*

Molarer Anteil der hydrophilen Sequenzen (%)	Anzahl der Monolagen	Schichtdicke (nm)
9.2	1	7.4
	2	10.4
	3	21.3
	4	18.2
	8	42.6
15.8	1	5.2
	2	7.6
	3	15.3
	4	15.9
	8	36.3
34.7	1	4.7
	2	7.1
	3	12.6
	4	14.6
	8	32.6

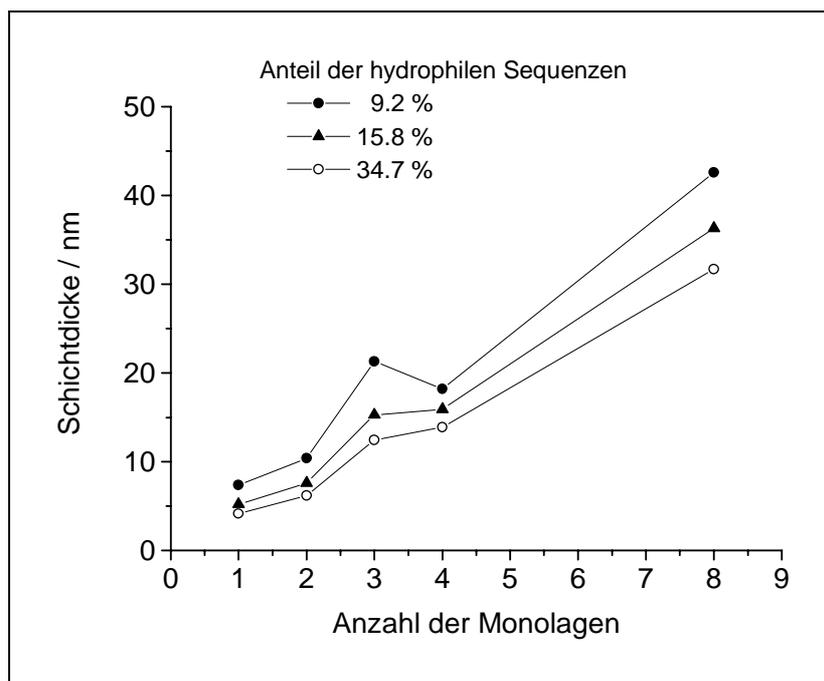


Abbildung 4-42 Vergleich der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken der Langmuir-Blodgett-Filme hergestellt aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) für verschiedene molare Anteile an hydrophilen Sequenzen im Copolymeren bei einem Arbeitsdruck von 35 mN m^{-1} , Immersionsgeschwindigkeit 2 mm min^{-1} , Arbeitstemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 4-42 sind die Schichtdicken der aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit verschiedenen molaren Anteilen an hydrophilen Sequenzen hergestellten LB-Filme dargestellt. Eine ungerade Anzahl von Monolagen erhält man bei Verwendung von Substraten mit hydrophiler Oberfläche, während bei gerader Anzahl von Monolagen hydrophobisierte Substrate eingesetzt wurden.

Wie schon in Kapitel 4.2.6.11 erläutert, hängt die Morphologie der erhaltenen LB-Filme wesentlich von den Oberflächeneigenschaften des Substrats ab. Es ist deutlich zu erkennen, daß für LB-Filme auf hydrophobem Substrat eine Linearität zwischen Schichtdicke und Anzahl der Monolagen gegeben ist. Dagegen weicht die Schichtdicke der LB-Filme mit einer ungeraden Anzahl von Monolagen merklich von dieser Linearität ab, weil im Gegensatz zur Übertragung auf hydrophobe Substrate beim Filmübertrag auf hydrophile Substrate keine Umorientierung der Polymerketten erfolgt. Entsprechend dem Ausmaß der Umorientierung ist die Abweichung ist um so deutlicher, je höher der Anteil an hydrophoben Sequenzen im Copolymer ist, d.h. je länger diese im Vergleich zu den hydrophilen Sequenzen sind. Je näher das Verhältnis hydrophil/hydrophob an 1 ist, desto geringer werden die Unterschiede in der Schichtdicke. Man kann also die Schichtdicke einerseits durch Wahl des Substrats und

andererseits durch Änderung des Verhältnisses zwischen hydrophilen und hydrophoben Sequenzen gezielt einstellen.

4.4 AFM-Messungen

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM – Scanning Tunneling Microscope) starteten G. Binnig und H. Rohrer¹³³ eine neue Ära der Oberflächenphysik. Erstmals konnten damit gleichermaßen aperiodische und periodische atomare Strukturen auf Festkörperoberflächen sowie adsorbierte Moleküle erstmals direkt im Ortsraum abgebildet werden. Es wurde dadurch die Entwicklung einer ganzen Gruppe von sogenannten Rastersondenmikroskopen initiiert.

Alle diese Techniken haben gemeinsam, daß die abstandsabhängige Wechselwirkung einer sehr scharfen Spitze mit der zu untersuchenden Probenoberfläche gemessen wird. Die Spitze tastet dabei die Probenoberfläche zeilenweise ab und liefert auf diese Weise eine dreidimensionale Information über die Probentopographie. Der Nachteil von STM-Messungen besteht darin, daß man auf elektrisch leitfähige Proben, oder zumindest Halbleiterproben, beschränkt ist, weil das Prinzip auf der Messung des Tunnelstroms zwischen Spitze und Probe beruht.

Diese Beschränkung konnte 1986 durch die Einführung der Kraftmikroskopie (AFM – Atomic Force Microscopy) ebenfalls durch Binnig¹³⁴ aufgehoben werden. Die AFM-Technik ist besonders vielseitig einsetzbar: die zwischen Spitze und Probe auftretenden, abstandsabhängigen Kräfte können sowohl an der Luft und im Hochvakuum als auch insbesondere in flüssigen Medien sehr exakt gemessen werden. Damit wird erstmals die Abbildung biologischer Systeme in ihrer natürlichen physiologischen Umgebung auf der nm-Skala erreicht. Auf diese Weise können zum Beispiel sehr einfache Prozesse auf der Membran einzelliger Organismen untersucht werden.

4.4.1 Theoretische Grundlagen der Kraftmikroskopie

So einfach diese geniale Methode der Kraftmikroskopie bei oberflächlicher Betrachtung auch erscheinen mag, so kompliziert sind doch die physikalischen Konzepte, welche die enorme Leistungsfähigkeit dieses Instruments ermöglichen.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Edelgasatomen wird beschrieben durch das Lennard-Jones-Potential, welches das für die Kraftmikroskopie relevante Potential wäre, wenn Spitze und Probe beliebig harte van der Waals-Kristalle und die Spitze einatomig scharf wäre. In Wirklichkeit herrschen zwischen Spitze und Probe im allgemeinen folgende Kräfte:

- Attraktive van der Waals-Kräfte aufgrund permanenter, veränderlicher oder induzierter Dipolmomente der Moleküle, vernünftige Näherung beschrieben durch die Londonsche Formel:

$$V(R) \propto -\left(\frac{1}{R}\right)^6 \quad (4.20)$$

- Repulsive Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronenwolken der Probenatome und der Atome an der Spitze des Probenfühlers (Pauli-Verbot), am besten beschrieben durch das Lennard-Jones-Potential:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] \quad (4.21)$$

- Elektrostatische Kräfte, wenn Probe und Spitze elektrisch geladen sind, können sowohl anziehend als auch abstoßend sein
- Magnetische Kräfte wenn Probe und Spitze ein magnetisches Moment aufweisen
- Adhäsionskräfte durch das Aneinanderhaften der Moleküle im Bereich der Grenzfläche zweier Stoffe (Spitze bzw. Probe)

4.4.2 Instrumenteller Aufbau des Kraftmikroskops

In Abbildung 4-43 ist der schematische Aufbau eines Kraftmikroskops dargestellt. Die zu untersuchende Probe ist auf dem piezoelektrischen Scanner positioniert. Die Position des Cantilevers wird bei den herkömmlichen Geräten meist mit optischen Methoden gesteuert. Ein Laserstrahl wird über ein optisches System auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert, von dort reflektiert und anschließend von einem PSPD-Detektor (position sensitive photodetector) registriert.

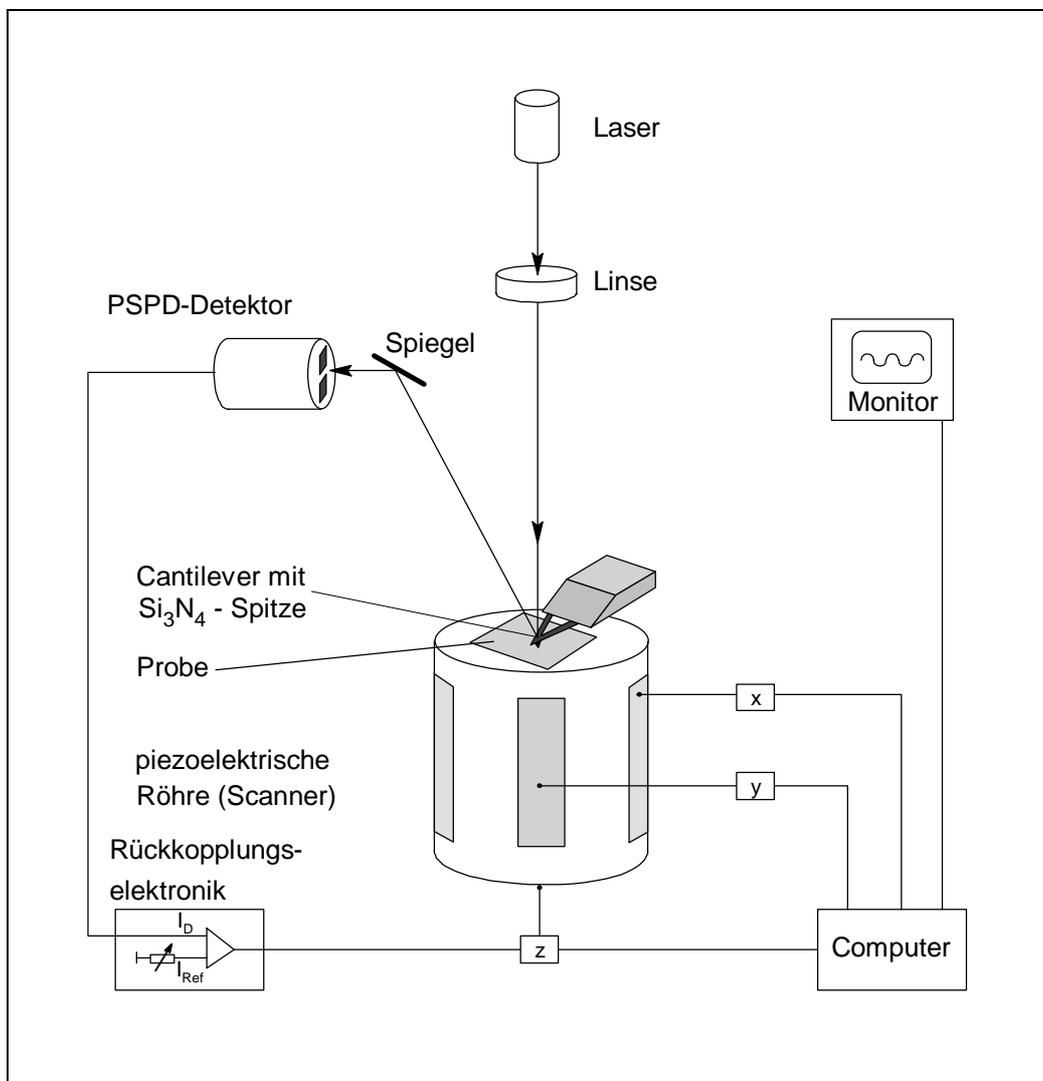


Abbildung 4-43 Instrumenteller Aufbau des Kraftmikroskops: Die Probe befindet sich auf einem piezoelektrischen Röhre Scanner. Die Abtastspitze ist an einem V-förmigen Cantilever befestigt. Die Bewegung des Cantilevers während des Rasterns der Probe wird durch die Ablenkung eines reflektierten Laserstrahls gemessen.

Durch die feinen Bewegungen des Cantilevers wird der reflektierte Strahl etwas abgelenkt, so daß sich das Signal in dem Detektor ändert. Die Signaldifferenz wird über eine Rückkopplung und ein piezoelektrisches Stellelement so umgesetzt, daß die Kraft während des Rasterns konstant bleibt. Ein solcher Lichtanzeiger mißt die Auslenkung der Spitze zuverlässiger als die Tunnel-Sonde, die selber Kräfte auf den Cantilever ausübt. Dadurch wird die Empfindlichkeit des Mikroskops gesteigert.

In einem Rechner kann aus der bekannten x-y-Position der Probe und dem Höhensignal die Oberflächentopographie rekonstruiert und als Bild dargestellt werden. Die Höheninformation wird dabei durch unterschiedliche Farbhelligkeiten wiedergegeben.

Mit Hilfe der Kraftmikroskopie wird eine zu untersuchende Probe mit einem scharfen Probenfühler, der wenige Mikrometer lang und oft weniger als 100 Å Durchmesser hat, vermessen. Der Probenfühler ist am freien Ende eines Cantilevers mit 100 bis 200 µm Länge angebracht. Kräfte zwischen dem Probenfühler und der Probenoberfläche führen dazu, daß der Cantilever entweder gebogen oder abgelenkt wird. Der Detektor mißt die Abweichung der Krümmung des Cantilevers während der Probenfühler über die zu untersuchende Probe geführt wird. Eine andere Möglichkeit ist die Bewegung der Probe während der Cantilever in Ruhe bleibt.

Es werden im allgemeinen zwei Meßmethoden verwendet, die den zwei unterschiedlichen Bereichen entsprechen (siehe Abbildung 4-44):

- der contact-Bereich
- der non-contact-Bereich

Im contact-Bereich ist der Cantilever weniger als fünf Ångström von der Probenoberfläche entfernt und die zwischenatomare Kraft zwischen dem Cantilever und der Probe ist repulsiv (abstoßend). Der Probenfühler ist am Ende eines Cantilevers mit einer geringen Federkonstanten angebracht. Diese ist kleiner als die effektive Federkonstante der Bindungen der Atome an die Oberfläche der gesamten Probe.

Wird der Probenfühler über die Probe geführt, so wird der Cantilever durch Kontaktkräfte gekrümmt, um sich den Änderungen in der Topographie der Probe anzupassen. Selbst wenn der Cantilever sehr steif wäre, würden sich die zwischenatomaren Abstände zwischen Probenfühler und den Atomen der Probenoberfläche nicht drastisch verkürzen. Statt dessen würde eher die Probenoberfläche deformiert werden.

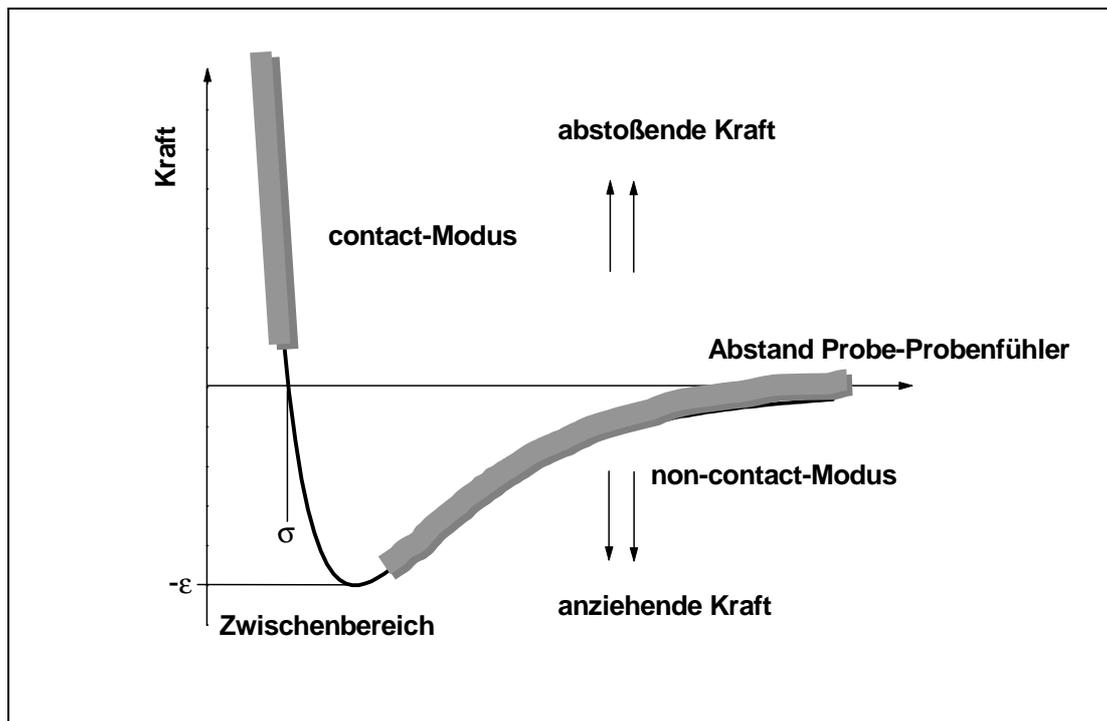


Abbildung 4-44 *Lennard-Jones-Potential als ein realistisches Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen der zu untersuchenden Probe und Cantilever: im contact-Modus herrschen repulsive Kräfte, während im non-contact-Modus attraktive Kräfte dominieren*

Im non-contact-Bereich ist der Cantilever in der Größenordnung von ein paar zehn bis zu ein paar hundert Ångström von der Probenoberfläche entfernt, die zwischenatomaren Kräfte sind damit attraktiv (anziehend). Im non-contact-Modus wird der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz (100 bis 400 kHz) zum Schwingen gebracht. Der Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz des Cantilevers und den Änderungen der Oberflächentopographie kann folgendermaßen erklärt werden: die Resonanzfrequenz des Cantilevers variiert mit der Quadratwurzel seiner Federkonstanten.

Zusätzlich variiert die Federkonstante mit dem Kraftgradienten, den der Cantilever verspürt. Dieser Gradient ist die Ableitung der Kraft als Funktion des Abstands zur Probe. Der Gradient verändert sich, wenn der Abstand des Probenfühlers zur Oberfläche sich ändert. Somit können Veränderungen der Resonanzfrequenz des Cantilevers als Maß für die Veränderung des Kraftgradienten verwendet werden. Dieser reflektiert die Veränderung des Abstands Probenfühler-Oberfläche.

Da der non-contact-Modus eine im Gegensatz zum contact-Modus zerstörungsfreie Meßmethode darstellt, wird er bevorzugt für weichere Proben verwendet. Dagegen ist er weniger vorteilhaft bei einer Messung, bei der Oberflächenwasser aus der Umgebung auf die Probe gelangen kann, da er die Oberfläche des Wassers vermessen würde. Im contact-Modus durchdringt der Probenfühler die Wasserschicht und mißt die tatsächliche Oberfläche der Probe. Der contact-Modus ist die häufiger angewendete Methode, da sie in der Durchführung einfacher ist und das Ergebnis dasselbe, wie im non-contact-Modus ist.

Unter der Annahme, daß der am tiefsten gelegene, vom AFM gemessene Punkt die Siliciumoberfläche darstellt, kann zum einen überhaupt eine Beschichtung festgestellt und zum anderen die Schichtdicke des mit einer organischen Verbindung beschichteten Wafers bestimmt werden.

4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei den Untersuchungen an den Langmuir-Blodgett-Filmen die in diesem Kapitel vorgestellt werden, war es nicht das Ziel, möglichst viele unterschiedliche Polymere zu vermessen. Es sollte vielmehr untersucht werden, ob es prinzipiell möglich ist, mittels AFM geordnete Strukturen, eventuell bis auf molekulare Ebene hinunter, der substratgestützten Mono- und Multilayer aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) sichtbar zu machen

Dabei werden solchen Versuchen Grenzen gesetzt von der Auflösung der Aufnahmen, welche vor allem von der Kontaktfläche zwischen Probe und Cantileverspitze, aber auch von der Optik des Gerätes abhängt. Die digitale Verarbeitung der gewonnenen Informationen über die Proben topographie ist ebenfalls ein einschränkender Faktor, weil das Pixel - das Element

der Bildverarbeitung, das dem ganzen Prozeß zugrunde liegt - den geometrischen Bereich darstellt, innerhalb dessen - wegen der Auflösungsbegrenzung - keine unterschiedlichen Details ausgemacht werden können¹³⁵.

Als Referenz wurde zuerst eine reine Siliciumoberfläche vermessen. In Abbildung 4-45 ist das typische Oberflächenrelief eines Silicium-Wafers dargestellt, der wie in Kapitel 4.2.5.1. beschrieben vorbereitet und dann abgerastert wurde. Auf dieser Längenskala erscheint der Wafer relativ flach und strukturlos.

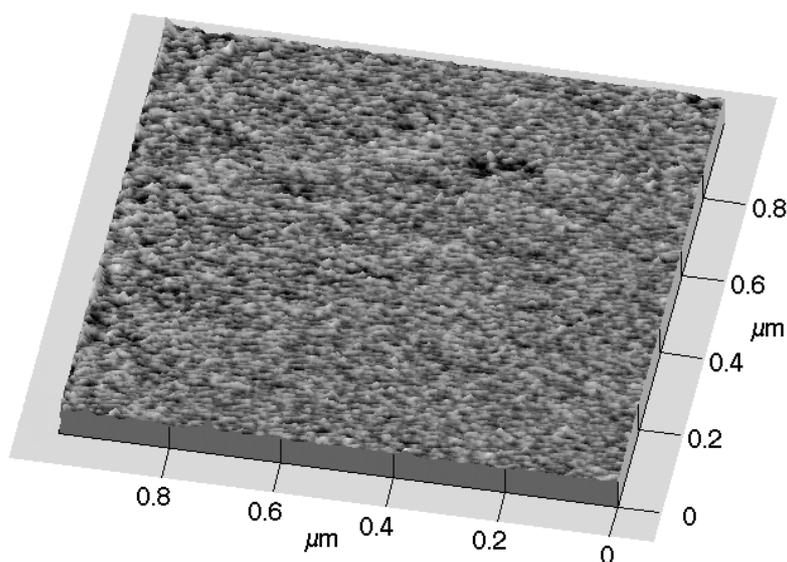


Abbildung 4-45 AFM-Aufnahme der hydrophilen Oberfläche eines Silicium-Wafers

In Abbildung 4-46 ist eine AFM-Aufnahme eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15.8 % hydrophilen Sequenzen im Grenzbereich zur unbelegten Siliciumoberfläche dargestellt. Eine hellere Farbe entspricht einer größeren Schichtdicke. Der Unterschied zwischen Monolayer und freiem Substrat ist deutlich erkennbar. Deutlich zu erkennen sind außerdem Risse in dem Polymerfilm, die darauf zurückzuführen sind, daß während der Kompression des Langmuir-Films bis zum Übertragungsdruck der Wafer ein Hindernis in der gleichmäßigen Kompression dargestellt hat. Auf diese Weise ist ein lokaler Kollaps des Films aufgetreten. Durch Verdunsten der mitgerissenen Wassermoleküle könnten die unregelmäßigen Risse entstanden sein. An tiefer gelegenen Stellen des selben Wafers weist der Monolayer auf einer kleineren Längenskala eine wesentlich ebenere Struktur auf und solche Defekte wie oben beschrieben, können nicht ausgemacht werden (vgl. Abbildung 4-47).

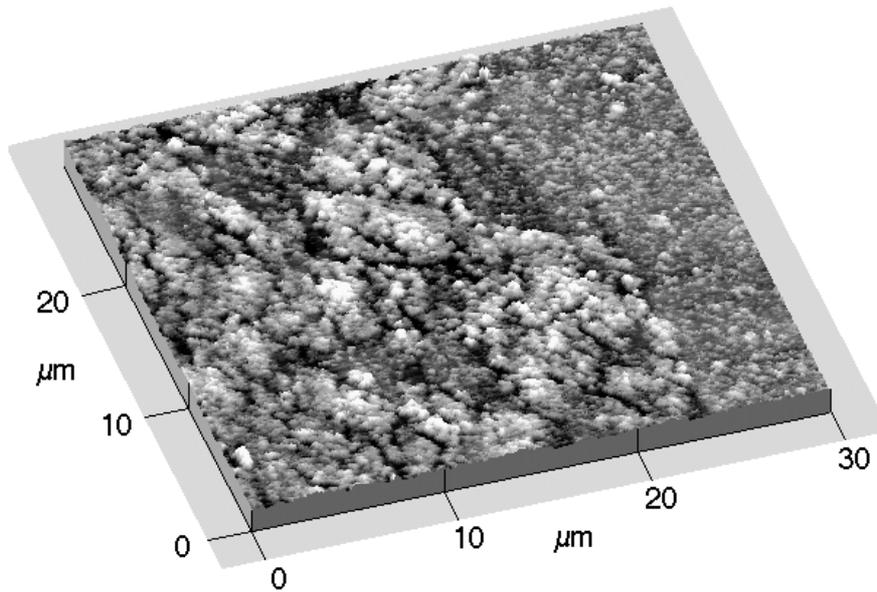


Abbildung 4-46 AFM-Aufnahme eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15.8 % hydrophilen Sequenzen im Grenzbereich. Deutlich zu erkennen ist die unbelegte Siliciooberfläche im rechten Teil des Bildes

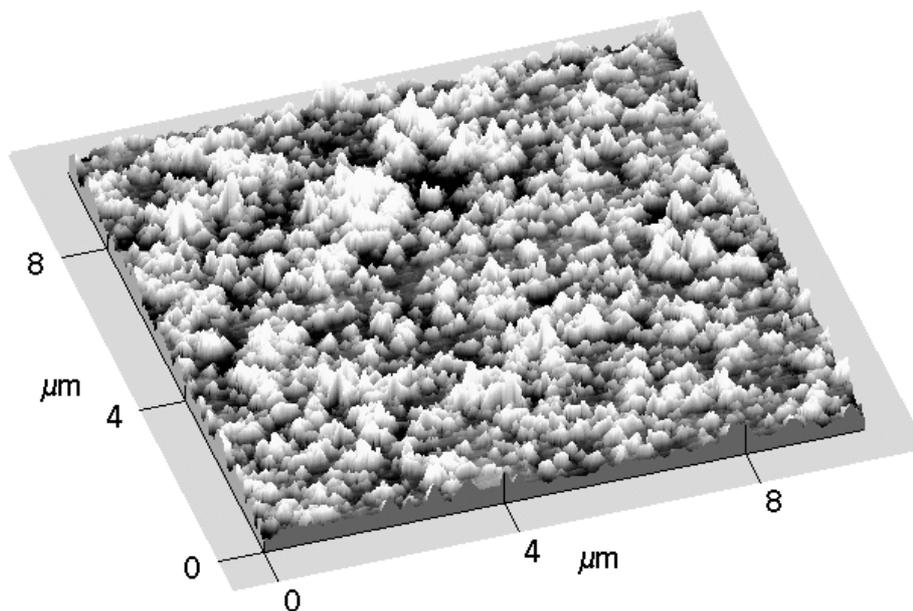


Abbildung 4-47 AFM-Aufnahme eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15.8 % hydrophilen Sequenzen. Es ist eine relativ ebene Struktur erkennbar, mit einzelnen Domänen die auf eine Überkompression des Films hindeuten

Betrachtet man den Monolayer mit einer größeren Auflösung (im nm-Bereich) so kann man feststellen, daß der Film in einem überkomprimierten Zustand auf dem Substrat fixiert ist. Aufgrund des amorphen Zustands des Copolymeren kann in keiner der AFM-Aufnahmen eine Fernordnung, wie sie bei kristallinen Filmen auftritt, ausgemacht werden.

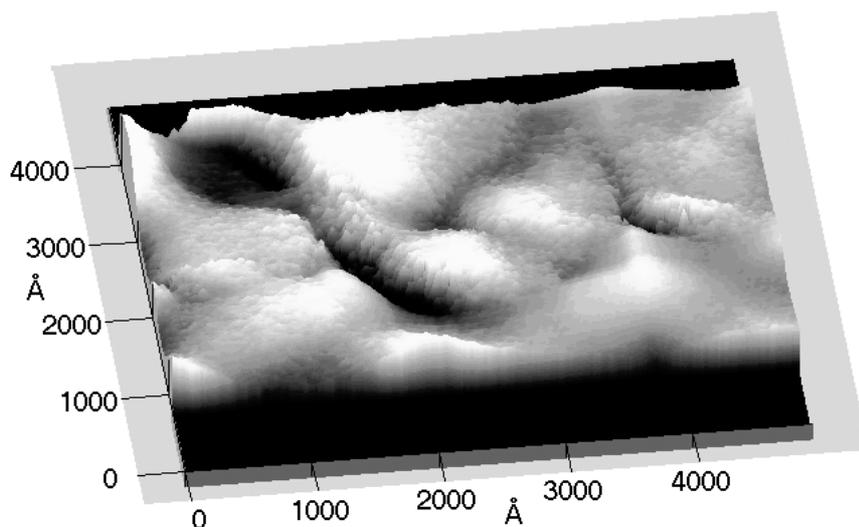


Abbildung 4-48 Hochauflösende AFM-Aufnahme eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 15.8 % hydrophilen Sequenzen. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Film überkomprimiert wurde.

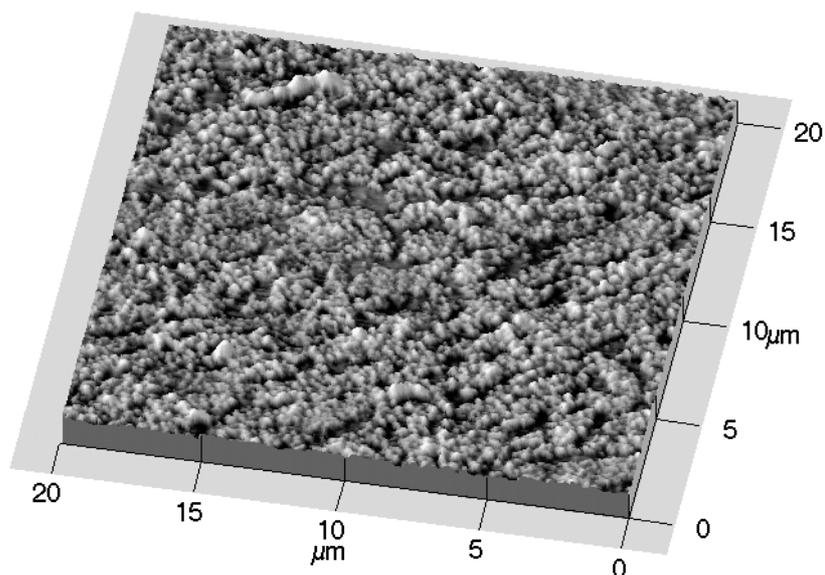


Abbildung 4-49 AFM- Aufnahme eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen

In Abbildung 4-49 ist das AFM-Abbild eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen wiedergegeben. Es weist eine relativ regelmäßige Struktur auf. Wird jedoch die Längenskala verkleinert, können freie Siliciumoberflächen ausgemacht werden (siehe Abbildung 4-50). In Abbildung 4-51 ist die AFM-Aufnahme eines Bilayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen dargestellt. Im Vergleich zum

Monolayer aus Abbildung 4-50 sind bei gleicher Längenauflösung größere Agglomerate erkennbar, die schuppenförmig angeordnet sind.

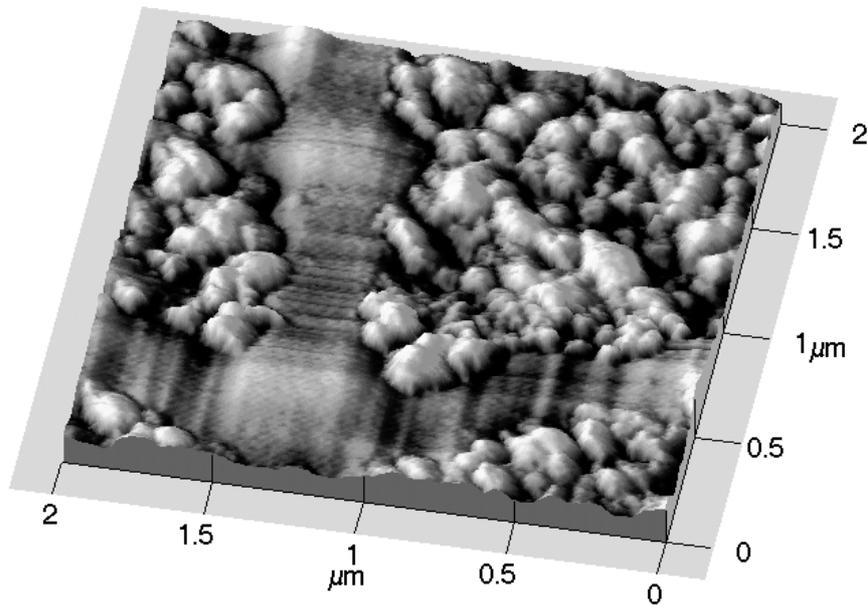


Abbildung 4-50 AFM- Aufnahme eines Monolayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen. Es sind teilweise unbedeckte Si-Oberflächen zu erkennen

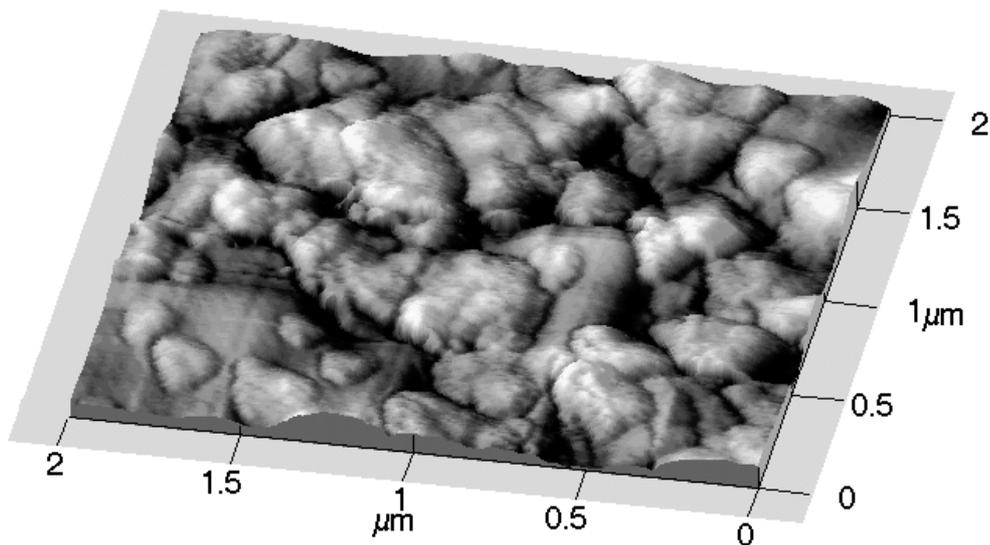


Abbildung 4-51 AFM- Aufnahme eines Bilayers aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen. Agglomerate sind schuppenförmig angeordnet.

Die mittels AFM bestimmte Schichtdicke der Monolayer aus Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 9.2 % hydrophilen Sequenzen liegt im Bereich von ca. 8.3 – 10.1 nm, was mit den ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken relativ gut übereinstimmt.

4.5 Thermische Untersuchungen

Die Glas­temperatur läßt sich für statistische Copoly­mere aus den Glas­temperat­uren der Homopoly­meren und dem Gewichts­anteil der unter­schiedlichen Mono­mere durch die Fox-Gleichung (Gl. 5.1) theo­retisch berech­nen^{102, 136}:

$$\frac{1}{T_g} = w_A \cdot \frac{1}{T_{gA}} + w_B \cdot \frac{1}{T_{gB}} \quad (4.22)$$

mit: T_g : berechnete Glas­temperatur des Copoly­meren
 w_A, w_B : Massen­brüche der Mono­mereinheiten von A bzw. B im Copoly­meren
 T_{gA}, T_{gB} : Glas­temperat­uren der Homopoly­meren aus A bzw. B

Diese berück­sichtigt jedoch nicht die Sequenz­verteilung und die unter­schiedlichen sterischen und ener­getischen Wechsel­wirkungen der ver­schiedenen Sequenzen. Daher wurden einige semiempirische Gleichungssysteme entwickelt, die dies berück­sichtigen¹³⁷. Etwas genauer ist die Gibbs-DiMarzio-Gleichung (Gl. 4.23). Bei dieser wird zwischen den AA-, BB- und AB-Sequenzen differenziert^{138, 139, 140}:

$$T_g = F_{AA} \cdot T_{gAA} + F_{BB} \cdot T_{gBB} + 2F_{AB} \cdot T_{gAB} \quad (4.23)$$

mit: T_g : berechnete Glas­temperatur des Copoly­meren
 T_{gAA}, T_{gBB} : Glas­temperat­uren der Homopoly­meren aus A bzw. B
 T_{gAB} : Glas­temperatur des streng alternierenden Copoly­meren (AB)_n
 F_{AA}, F_{BB}, F_{AB} : Molenbruch der Homo- bzw. Heterosequenzen in der Kette

Wenn ein Mono­mer nicht in der Lage ist, unter den gegebenen Reaktions­bedingungen zu homopoly­merisieren, wie das im Rahmen vorliegender Arbeit für Isobuten der Fall ist, dann vereinfacht sich die Gleichung 4.23 wie folgt:

$$T_g = F_{AA} \cdot T_{gAA} + 2F_{AB} \cdot T_{gAB} \quad (4.24)$$

Mittels DSC (Differential scanning calorimetry) wurden die Glas­temperat­uren der synthetisierten amphiphilen Copoly­mere ermittelt. Zu diesem Zweck wurde jede Probe einer

Sequenz aus erstem Heizlauf, erstem Kühllauf und anschließend zweitem Heizlauf unterworfen. Sowohl die Heizrate als auch die Kühlrate betrug jeweils 20 K min^{-1} .

Auf diese Weise erhalten die Proben eine kontrollierte thermische Vorgeschichte, so daß das Auftreten von Artefakten aufgrund von Enthalpierrelexationen vermieden wird. Außerdem können Thermogramme verschiedener Proben nur dann miteinander verglichen werden, wenn die Proben dieselbe thermische Vorgeschichte aufweisen. Im folgenden handelt es sich bei den in den Abbildungen graphisch dargestellten DSC-Kurven immer um den zweiten Heizlauf.

4.5.1 Ergebnisse und Diskussion

Die Glasübergangstemperatur ist im Hinblick auf die vielfältigen Einsatzgebiete eine sehr wichtige Eigenschaft amphiphiler Polymere. Je höher sie gegenüber der Raumtemperatur ist, desto geringer ist die Kettensegmentbeweglichkeit. Dadurch sind z.B. Langmuir-Blodgett-Filme bei Raumtemperatur wesentlich stabiler, weil eine Umorientierung der Kettensegmente innerhalb einer Monolage oder bei Multilayern über mehrere Monolagen hinweg nicht möglich ist. Die hochgeordneten Strukturen, deren Herstellung mittels LB-Technik ein vorrangiges Ziel vieler Forschungsgebiete ist, sind dadurch stabil genug, um in nachfolgenden Experimenten auf ihre Eigenschaften untersucht zu werden.

Andererseits sollte die Glasübergangstemperatur auch nicht zu hoch sein, um die für andere potentiellen Anwendungen eventuell notwendige Verarbeitung der Polymere ohne deren thermische Degradation zu gewährleisten.

In Tab. 4-5 sind die Glasübergangstemperaturen von Poly(acrylsäure-co-isobuten) für unterschiedliche Zusammensetzungen aufgeführt. Die den Ergebnissen zugrundeliegenden DSC-Kurven sind in Abbildung 4-52 graphisch wiedergegeben. Es ist zu erkennen, daß der T_g -Wert mit steigendem Anteil an Isobuten ebenfalls steigt. Dies ist in Abbildung 4-53 verdeutlicht. Zumindest auf den ersten Blick scheint dies etwas unlogisch, da Polyisobuten ein Elastomer mit $T_g = -73^\circ\text{C}$ ist. Durch den Einbau von Isobuten in das Copolymere könnte man erwarten, daß die Glasübergangstemperatur dadurch herabgesetzt wird. Daß dies nicht der Fall ist, hängt in erster Linie davon ab, *wie* das Isobuten eingebaut wird. Durch die gegebenen

Reaktionsbedingungen (radikalisch) ist eine Homopolymerisation von Isobuten unmöglich. Dadurch werden auch im Copolymeren keine elastomeren Homosequenzen von Isobuten eingebaut, sondern allein alternierende Sequenzen neben Homosequenzen des anderen Monomeren, welches in diesem Fall Acrylsäure ist.

Tab. 4-5 Glasübergangstemperatur von Poly(AS-co-IB)-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzungen, bestimmt mittels DSC, Heizrate 20 K min^{-1} , zweiter Heizlauf, bzw. berechnet anhand von Gl.4.24

Vers.Nr.	[AS] ₀ /[IB] ₀	[AS]/[IB]	Zusammensetzung (%)		hydrophobe Sequenzen (%)	T _g (°C)	
			AS	IB		Ber.	Exp.
6	1 : 15	1.10	52.4	47.4	91.8	76.2	76.6
2	1 : 10	1.19	54.3	45.7	84.2	73.7	77.5
59	1 : 3	1.71	63.1	36.9	58.5	68.3	73.5
61	1 : 1	2.24	69.1	30.9	44.7	65.4	70.2
62	2 : 1	4.51	81.8	18.2	22.2	60.7	65.7
39	-	-	100	0.00	0.00	56.2	56.6

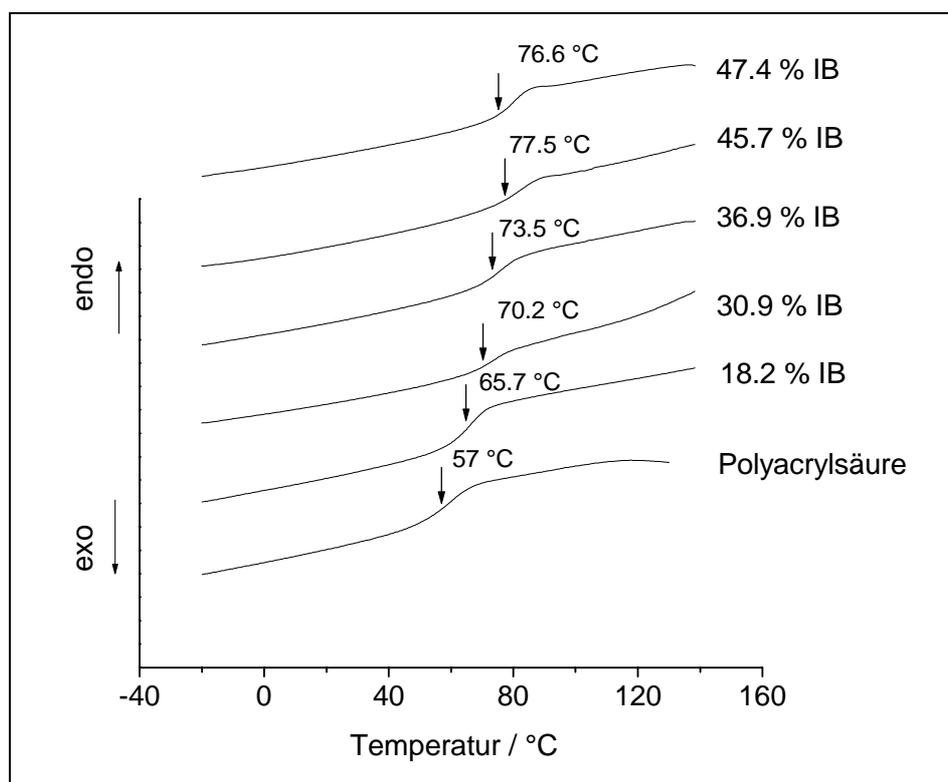


Abbildung 4-52 DSC-Kurven von Poly(AS-co-IB)-Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzungen, Heizrate 20 K min^{-1} , zweiter Heizlauf

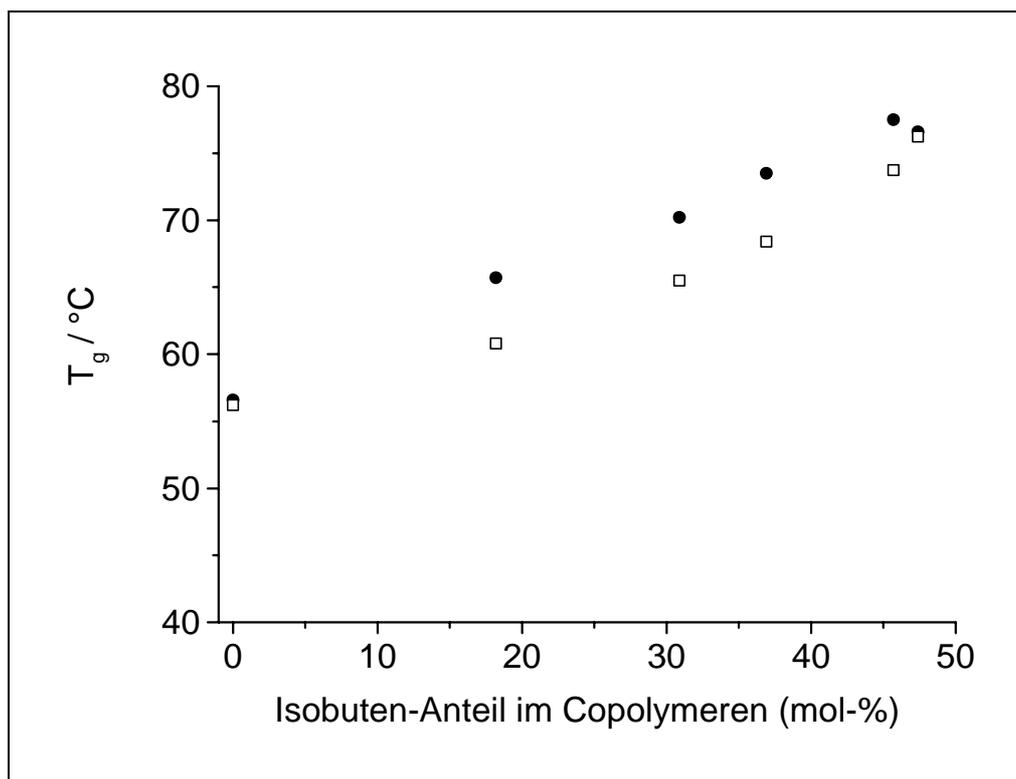


Abbildung 4-53 *Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Poly(acrylsäure-co-isobuten) von dem molaren Anteil an Isobuten: ● - experimentell ermittelt anhand von DSC-Messungen, □ - berechnet anhand von Gl. 4.24*

Der T_g -Wert hängt also nicht nur von dem Anteil des Comonomeren ab, sondern vor allem von der Länge der eingebauten Sequenzen. Es ist bekannt, daß alternierende Copolymere oft deutlich andere Eigenschaften aufweisen als die entsprechenden Homopolymere bestehend aus den beiden Monomeren. Somit wird in diesem Fall der T_g -Wert von Poly(acrylsäure-co-isobuten) von den Acrylsäurehomosequenzen und den alternierenden Sequenzen bestimmt, jedoch nicht direkt von dem Isobutenanteil. Die anhand von Gl. 4.24 berechneten T_g -Werte werden in Abbildung 4-53 mit den anhand von DSC-Messungen experimentell ermittelten Werten verglichen. Man erkennt eine relativ gute Übereinstimmung der Werte.

Vergleichende Studien an alternierenden bzw. statistischen Copolymeren kamen zu dem Ergebnis, daß Gl. (4.23) mit den experimentell gemessenen Werten für die Glasübergangstemperatur recht gut korreliert¹⁴⁰. Die Abweichung der T_g -Werte eines Copolymeren von der linearen Abhängigkeit (siehe Abbildung 4-54) kann als ein nichtideales Verhalten betrachtet werden, welches das Ergebnis der Änderung der Kettenflexibilität des Copolymeren im Vergleich zu der Kettenflexibilität der jeweiligen Homopolymeren ist. Die Kettenflexibilität

widerspiegelt die Rotationsenergiebarriere die bei der Rotation um eine Bindung zwischen zwei Monomereinheiten überwunden werden muß.

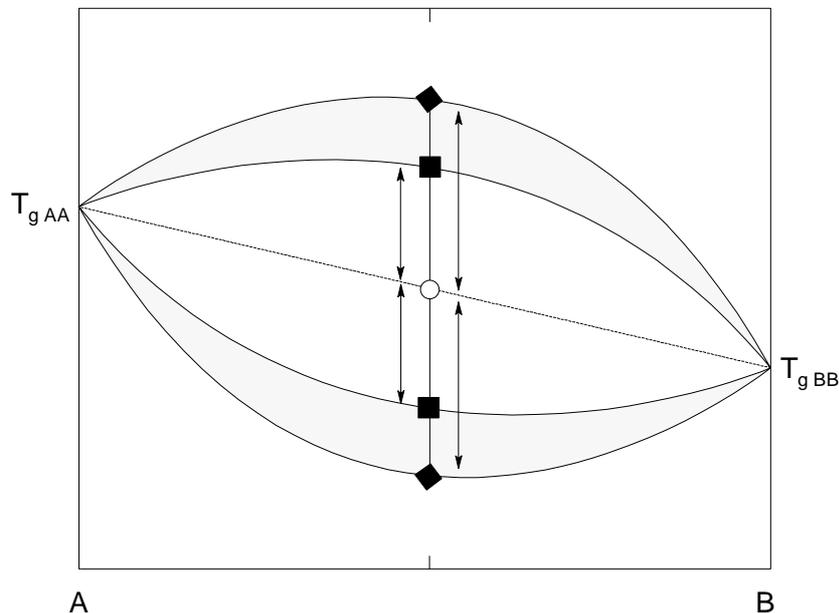


Abbildung 4-54 Schematische Darstellung des möglichen Wertebereichs in dem die Glasübergangstemperatur eines Copolymeren aus den Monomeren A und B angesiedelt ist.

In Abbildung 4-54 ist die schematische Darstellung des möglichen Wertebereichs in dem die Glasübergangstemperatur eines Copolymeren aus den Monomeren A und B angesiedelt ist, wiedergegeben. Die Gerade entspricht einem idealen Verhalten. Die äußeren Kurven stellen die möglichen T_g -Werte eines Copolymeren mit alternierenden Sequenzen dar, während die inneren Kurven den T_g -Werten eines rein statistischen Copolymeren entsprechen. Bei einer äquimolaren Zusammensetzung der Copolymeren ergeben sich dadurch abhängig von deren Konstitution folgende T_g -Werte:

◆ - für statistische Copolymere

■ - für streng alternierende Copolymere

○ - für den Idealfall wenn die Sequenzlänge keine Rolle spielen würde.

Durch Variierung der Copolymerzusammensetzung und/oder Sequenzlängen kann somit der T_g -Wert eines Copolymeren innerhalb des in Abbildung 4-54 markierten Bereichs gezielt eingestellt werden.

Die T_g -Werte der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Copolymere mit alternierenden Sequenzen sind gemäß den Ergebnissen der DSC-Messungen in dem oberen grau hinterlegten Bereich angesiedelt. Es handelt sich demnach um Copolymere mit positiver Abweichung vom Idealverhalten. Steigende T_g -Werte mit steigendem Anteil an Isobuten entsprechen steigenden Rotationsenergiebarrieren um die Bindung zwischen Acrylsäure- und Isobuteneinheiten. Mit steigendem Anteil an Isobuten werden die Copolymere weniger flexibel. Dies konnte auch anhand der Bestimmung der Filmkompressibilitäten mittels Filmwaagenmessungen bestätigt werden.

Ein ähnliches Verhalten weisen auch die Copolymere aus Acrylamid und Isobuten, bzw. die Terpolymere aus Acrylsäure, Acrylamid und Isobuten auf. In Abbildung 4-55 bis Abbildung 4-57 sind die anhand von DSC-Messungen ermittelten Glastemperaturen in Abhängigkeit des Anteils an Isobuten dargestellt.

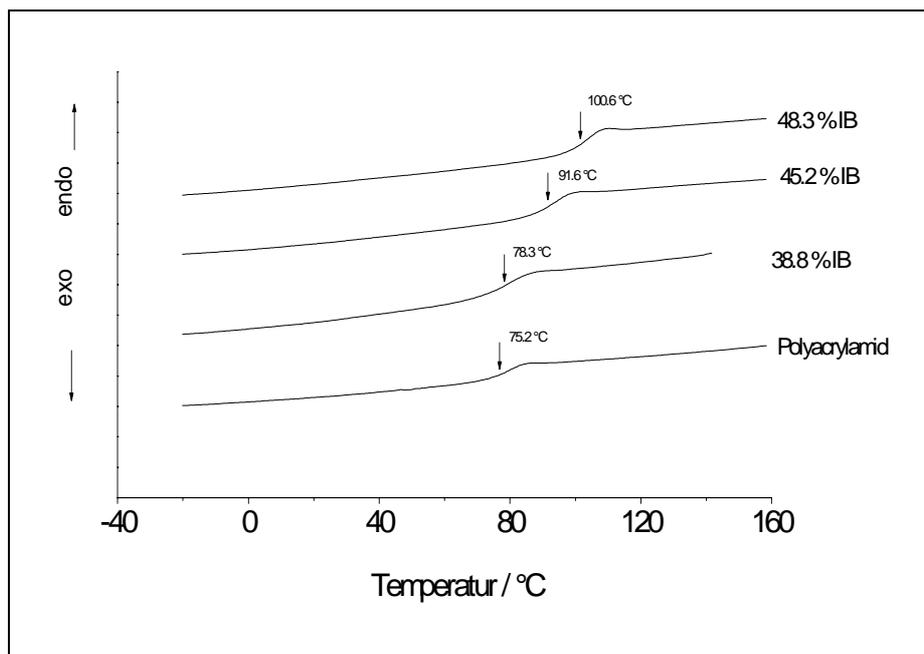


Abbildung 4-55 DSC-Kurven von Poly(AA-co-IB) für unterschiedliche Zusammensetzung der Copolymeren

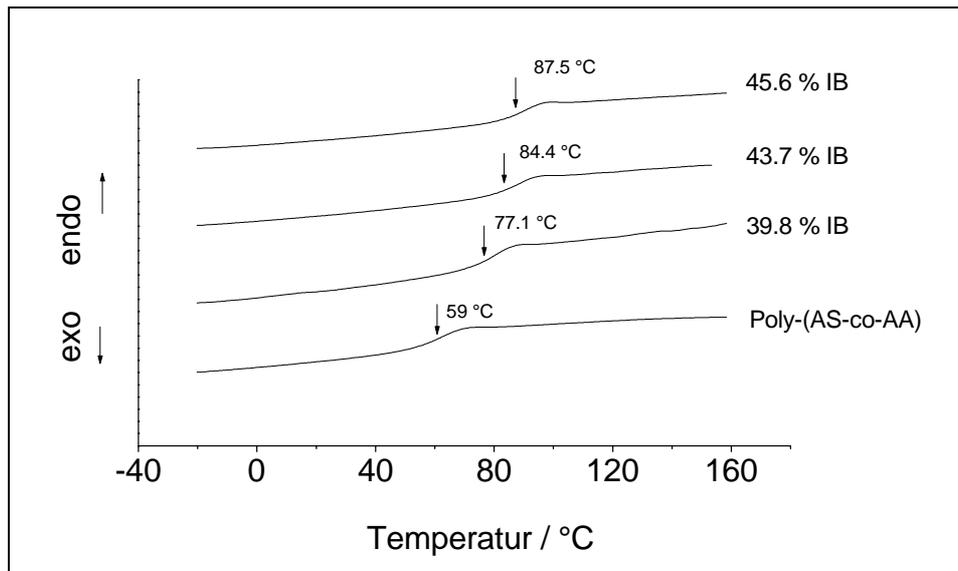


Abbildung 4-56 DSC-Kurven von *Poly(AS-co-AA-co-IB)* für unterschiedliche Zusammensetzung der Terpolymeren

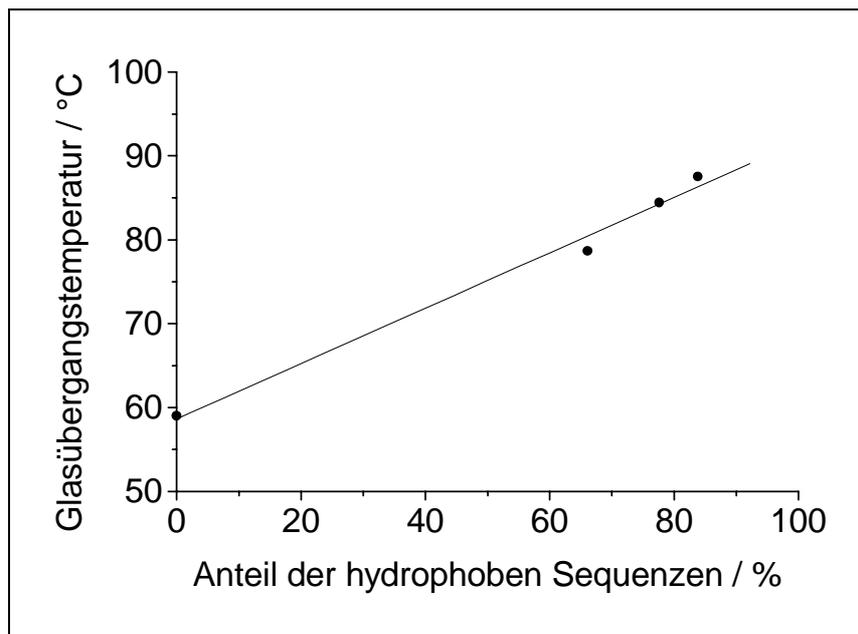


Abbildung 4-57 Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von *Poly(AS-co-AA-co-IB)* von dem molaren Anteil der hydrophoben Sequenzen

4.6 Stabilisierung von Pigmenten mittels amphiphiler Copolymerer

Es ist bekannt, daß sich zur Stabilisierung von Pigmentdispersionen amphiphile Block- und Pfropfcopolymerer eignen, bei denen die Kettensegmente, bestehend aus dem einen Monomeren, bevorzugt an die Teilchenoberfläche adsorbiert, während die Segmente des anderen Monomeren eine höhere Affinität zum Dispergiermittel haben. Diese Affinitäten können für unterschiedliche Dispergiermittel verschieden in Erscheinung treten. So erwartet man, dass z.B. in wässrigen Medien die hydrophoben Segmente des Polymeren bevorzugt auf der Pigmentoberfläche adsorbiert werden, während die hydrophilen Segmente in das wässrige Dispergiermedium hineinragen. Verwendet man dagegen ein organisches Dispergiermedium, so können sich die Verhältnisse unter Umständen umkehren.

In Abbildung 4-58 sind zwei Konformationsmöglichkeiten der hergestellten Copolymeren dargestellt, anhand derer eine „Ähnlichkeit“ mit Pfropfcopolymeren oder segmentierten Copolymeren naheliegt.

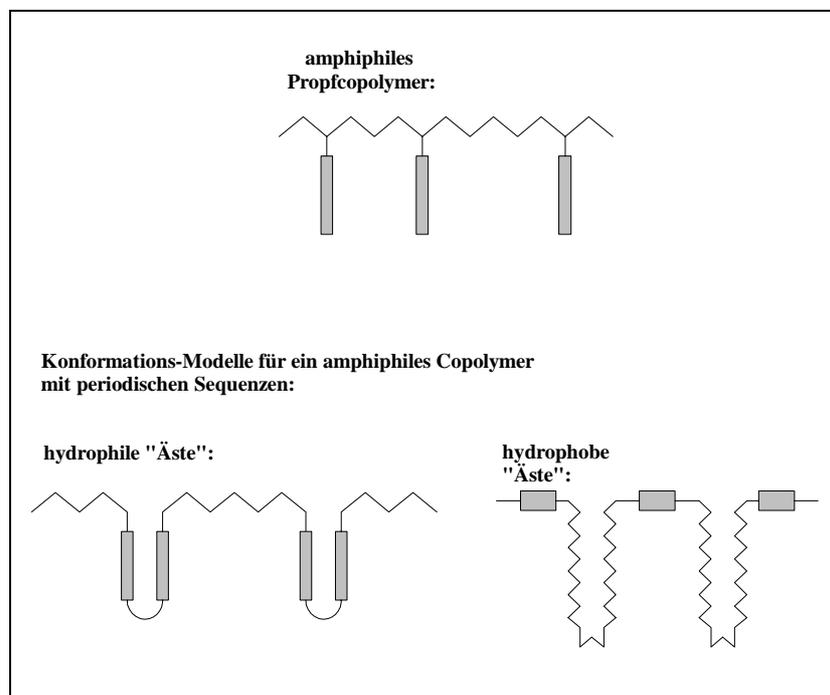


Abbildung 4-58 Modellvorstellung möglicher Ähnlichkeiten eines amphiphilen Copolymeren mit periodischen Sequenzen mit einem amphiphilen Pfropfcopolymeren oder segmentierten Blockcopolymeren

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Copolymere sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung als Polyelektrolyte zu betrachten. Ihre stabilisierende Wirkung auf Pigmentdispersionen wird daher ein Zusammenspiel zwischen elektrostatischer und eventuell sterischer Stabilisierung sein. Eine Verarmungsstabilisierung ist nicht zu erwarten, weil dazu größere Mengen an Polymer notwendig sind.

4.6.1 Theoretische Grundlagen

4.6.1.1 Das Zetapotential

Ein Maß für die elektrostatische Stabilisierung von Pigmentdispersionen stellt das Zetapotential dar. Der Definition des Zetapotentials liegt das Modell der elektrischen Doppelschicht zugrunde. In wäßrigen Medien dispergierte Partikel besitzen Oberflächenladungen. Die geladenen Partikel sind von einer elektrischen Doppelschicht umgeben, deren äußere Schicht die diffuse Schicht genannt wird. Unter Einwirkung eines elektrischen Feldes werden die Teilchen in Bewegung gesetzt, wobei durch die damit verbundenen Reibungskräfte die diffuse Schicht fast vollständig abgestreift wird. Das Potential an der Scherebene der diffusen Schicht wird als Zetapotential bezeichnet.

Gleichsinnig geladene Partikel mit geringer Oberflächenladung weisen ein niedriges Zetapotential auf. Die gegenseitige Abstoßung der Partikel ist gering und die Dispersion dadurch wenig stabil. Je höher die Oberflächenladung ist, desto höher ist das Zetapotential, die intensivere Abstoßung der Partikel verhindert deren Agglomeration.

4.6.1.2 Bestimmung der dynamischen Mobilität und des Zetapotentials anhand von ESA-Messungen

Wird eine Suspension geladener Teilchen in ein elektrisches Wechselfeld gebracht, tritt ein elektroakustischer Effekt auf, der sogenannte ESA-Effekt (Elektrokinetic Sonic Amplitude Effect). Das angelegte Wechselfeld regt die Teilchen zum Schwingen an, wodurch in der Dispersion Druckänderungen auftreten, welche sich als Schallwellen fortpflanzen. Anhand des registrierten ESA-Signals können sowohl Teilchengröße als auch Zetapotential der

Partikel in Suspensionen beliebiger Konzentration bestimmt werden. Dies erfolgt experimentell mit einem in Abbildung 4-59 dargestellten Gerät namens AcoustoSizer (entwickelt von Matec Applied Sciences, Hopkinton, MA und hergestellt von Colloidal Dynamics Inc., Warwick, RI).

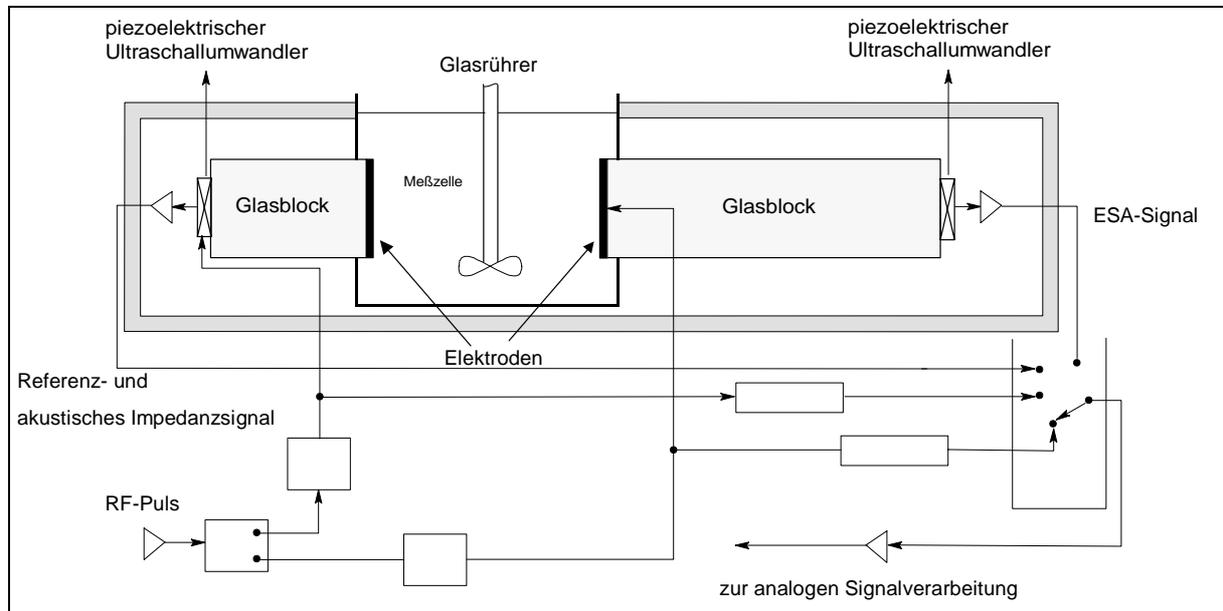


Abbildung 4-59 Schematische Darstellung des AcoustoSizers

Der erste Schritt zur Bestimmung von Teilchengröße und Zetapotential aus ESA-Messungen besteht in der Berechnung der dynamischen Mobilität μ_D , welches die elektrophoretische Mobilität in einem Wechselfeld darstellt. In einem Wechselfeld besitzen die Teilchen eine sinusförmige Geschwindigkeit. Ist die Frequenz ω des angelegten Feldes genügend hoch, wird aufgrund der Trägheit der Teilchen eine Phasenverschiebung zwischen Feld und Teilchengeschwindigkeit auftreten (vgl.). Für ein Feld $\mathbf{E} = E \cos \omega t$ ist dann die Teilchengeschwindigkeit $\mathbf{V} = V \cos(t - \omega \Delta t)$, wobei Δt die Phasenverschiebung darstellt.

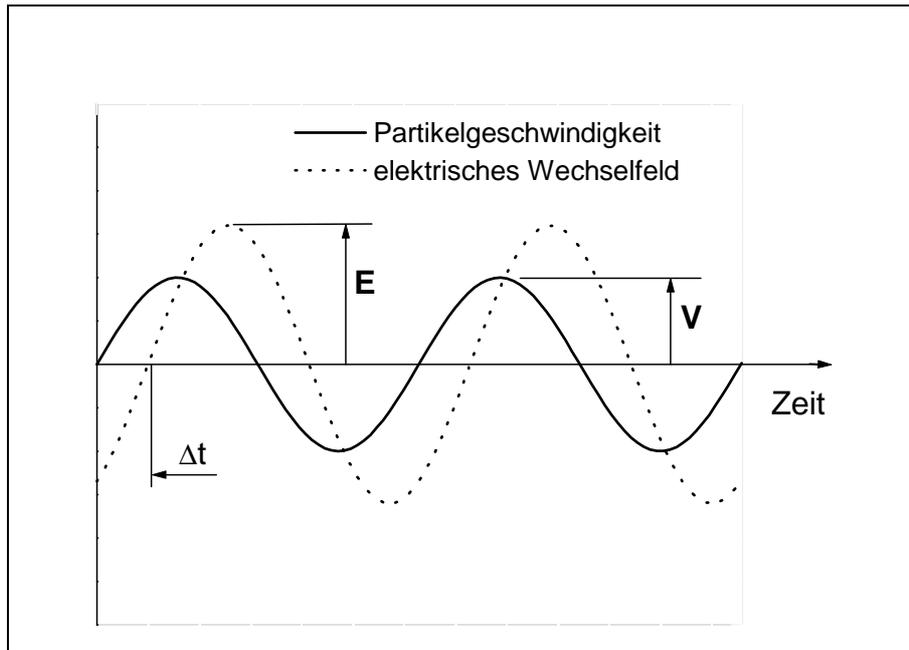


Abbildung 4-60 Schematische Darstellung des elektrischen Wechselfeldes und der daraus resultierenden Teilchengeschwindigkeit in der Messzelle des AcoustoSizers

Für niedrige Felder ist die Amplitude der Geschwindigkeit V proportional der Amplitude des Feldes E und der Phasenunterschied unabhängig von E . Für kugelförmige Teilchen gilt:

$$\mathbf{V} = \mu_D \mathbf{E} \quad (4.25)$$

μ_D ist dabei eine als dynamische Mobilität bezeichnete komplexe Größe, mit der Magnitude V/E und dem Argument $-\omega\Delta t$.

Zwischen ESA und dynamische Mobilität gilt die Beziehung:

$$ESA = C\phi \frac{\Delta\rho}{\rho} \langle \mu_D \rangle Z \quad (4.26)$$

wobei: ϕ Volumenfraktion der Partikel

ρ Dichte des Lösungsmittels

$\Delta\rho$ Differenz zwischen Dichte des Lösungsmittels und Dichte der Partikel

C gerätespezifischer Faktor

$\langle \mu_D \rangle$ mittlere dynamische Mobilität der Partikel

Z beinhaltet die akustischen Impedanzen der Suspension und des Meßsystems

Anhand dieser Formel kann aus dem gemessenen ESA-Signal die mittlere dynamische Mobilität der Partikel bestimmt werden. Für verdünnte Suspensionen ($\phi < 0.02$) kugelförmiger Teilchen ist die dynamische Mobilität durch folgende Beziehung gegeben:

$$\mu_D = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} G\left(\frac{\omega a^2}{\nu}\right) (1 + f(\lambda, \omega')) \quad (4.27)$$

- wobei: ζ Zetapotential
 ε Permittivität des Lösungsmittels
 a Teilchendurchmesser
 η Viskosität des Lösungsmittels
 ν kinematische Viskosität des Lösungsmittels ($\nu = \eta/\rho$)
 ω Frequenz des Wechselfeldes
 G, f komplexe Funktionen⁴⁹

Aus dieser Beziehung können durch Messen bei verschiedenen Frequenzen des Wechselfeldes das Zetapotential und der mittlere Teilchendurchmesser ermittelt werden.

4.6.1.3 Durchführung der Untersuchungen

Um festzustellen, ob die hergestellten amphiphilen Copolymere einen stabilisierenden Effekt auf wässrige Titandioxiddispersionen haben, wurden drei Proben mit 15.8 - 77.8% Anteilen an hydrophilen Sequenzen und eine Blindprobe untersucht. Als Pigment wurde Kronos TiO₂ 2160 (unbehandelt, ohne Polymerzusatz) verwendet.

Der pH-Bereich in dem die ESA-Messungen durchgeführt wurden, lag zwischen pH = 8 und pH = 11. Da die Copolymere in reinem Wasser generell unlöslich sind, wurden sie im basischen Medium gelöst und zuerst mit HCl titriert, um festzustellen, ob der Löslichkeitsbereich in diesem Intervall liegt. Die in Abbildung 4-61 dargestellte Titrationskurve zeigt einen Äquivalenzpunkt bei pH = 6. Hier ist die Hälfte der Carboxylatgruppen in Carboxylgruppen umgewandelt worden. Die Löslichkeit des Copolymeren geht drastisch zurück, so daß es bei pH \approx 5.5 vollkommen unlöslich wird.

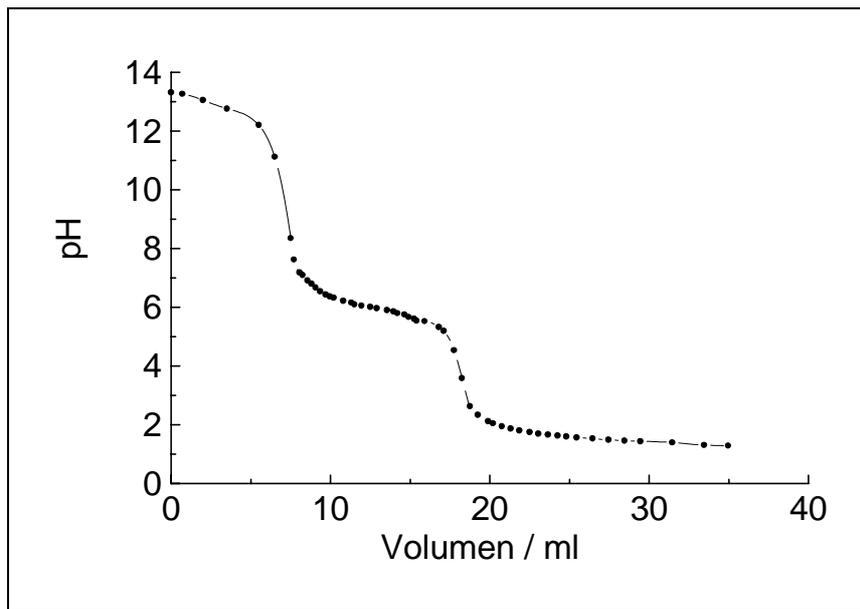


Abbildung 4-61 Titration einer basischen Poly(acrylsäure-co-isobuten)-Lösung zur Bestimmung des Löslichkeitsintervalls im wäßrigen Medium

Zur Herstellung der Dispersion werden in vier 0.5 l Standflaschen aus Polyethylen je 380 g Glasperlen ($\Phi = 2$ mm), 6.63 g TiO_2 2160 (unbehandelt) und 168.3 g Wasser eingewogen. Dies entspricht einer 4 %-igen wäßrigen TiO_2 -Dispersion. Es wird 30 min mit einer Schüttelmaschine (Red Devil) dispergiert und nach Abtrennen der Glasperlen eine genau abgewogene Menge der Dispersion in die Meßzelle eingefüllt. Das Gewicht (bzw. Volumen) der zu untersuchenden Dispersion muß genau bekannt sein, um Verdünnungseffekte durch die Zugabe von Elektrolyt- bzw. Polymerlösung berücksichtigen zu können. Mittels Elektrolytlösung (KNO_3) wird die Ionenstärke eingestellt. Die Einstellung des pH-Werts erfolgt mittels HNO_3 bzw. KOH .

Das Prinzip der experimentellen Vorgehensweise bei ESA-Messungen ist in Abbildung 4-62 dargestellt und besteht generell aus drei Phasen. In der ersten Phase (I) wird die Ionenstärke der Suspension schrittweise erhöht. Durch Erhöhung der Ionenstärke erfolgt eine Verkleinerung des Zetapotentials. Dadurch wird die Dispersion instabil. Dies führt zu einer Agglomeration der Partikel, was an dem rapide ansteigenden mittleren Teilchendurchmesser bzw. an der sinkenden dynamischen Mobilität zu erkennen ist. In der zweiten Phase (II) wird die Polymerlösung zugegeben. Durch Zugabe der Polymerlösung (1 gew-% Polymer bezogen auf Pigment) erfolgt eine sofortige Erhöhung des Zetapotentials, wodurch die Agglomerate aufgebrochen werden und die einzelnen Partikel durch Adsorption der Makromoleküle an der

Oberfläche stabilisiert werden. Die dynamische Mobilität der Partikel steigt ebenfalls rapide an. In Phase III wird der stabilisierende Effekt zeitabhängig beobachtet. Dabei wird die dynamische Mobilität und das Zetapotential (Abbildung 4-64) gegen die Zeit aufgezeichnet.

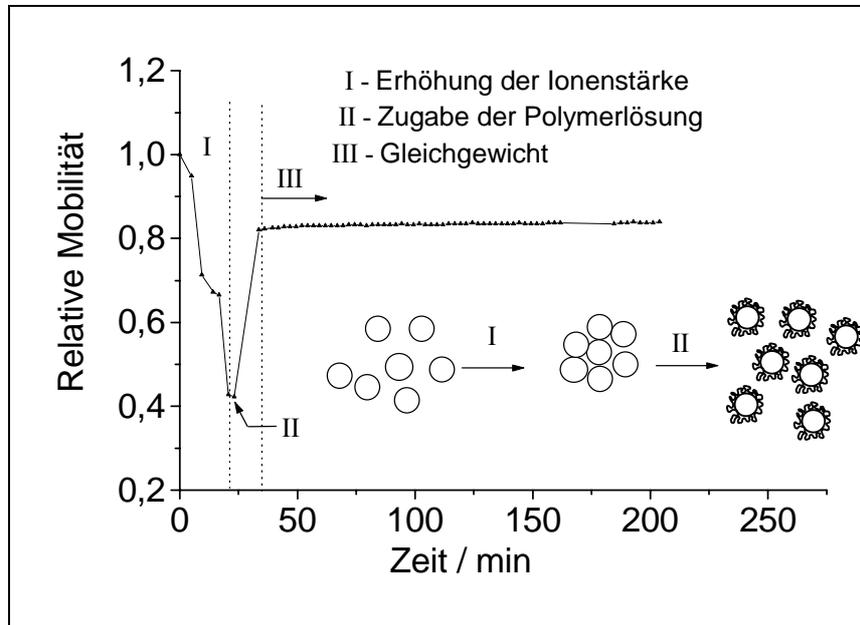


Abbildung 4-62 Prinzip der ESA-Experimente zur Untersuchung der Stabilisierung von Dispersionen durch Zugabe von Polymeren; Phase I: Einstellung der Ionenstärke; Phase II: Zugabe des Copolymeren; Phase III: Gleichgewicht

In Abbildung 4-63 sind die experimentellen Ergebnisse der ESA-Messungen dargestellt. Alle Proben werden durch Erhöhung der Ionenstärke gleichermaßen destabilisiert. Die Blindprobe (unbehandeltes TiO_2) zeichnet sich dadurch aus, daß die gebildeten Agglomerate bestehen bleiben und mit der Zeit sogar noch etwas größer werden, was an der weiteren, wenn auch nur geringfügigen Abnahme der relativen Mobilität zu erkennen ist. Man erkennt außerdem, daß die Zugabe der Polymerlösung einen deutlichen stabilisierenden Effekt auf die Dispersion ausübt. Dieser Effekt ist umso größer, je höher der Anteil an hydrophilen Sequenzen, entsprechend einem höheren Anteil an Acrylsäure im Copolymeren, ist. Es handelt sich somit eindeutig um eine elektrostatische Stabilisierung der Dispersion. Ergebnisse anderer Arbeiten¹⁴¹ deuten ebenfalls auf eine elektrostatische Stabilisierung hin und belegen diesen Sachverhalt.

Die anhand der dynamischen Mobilitäten ermittelten Zetapotentiale sind in Abbildung 4-64 wiedergegeben. Durch Elektrolytzugabe wird das Zetapotential deutlich erniedrigt. Durch anschließende Zugabe der Polymerlösung, steigt das Zetapotential wieder an, und zwar

entsprechend den dynamischen Mobilitäten desto mehr, je mehr Acrylsäureeinheiten im Copolymer enthalten sind.

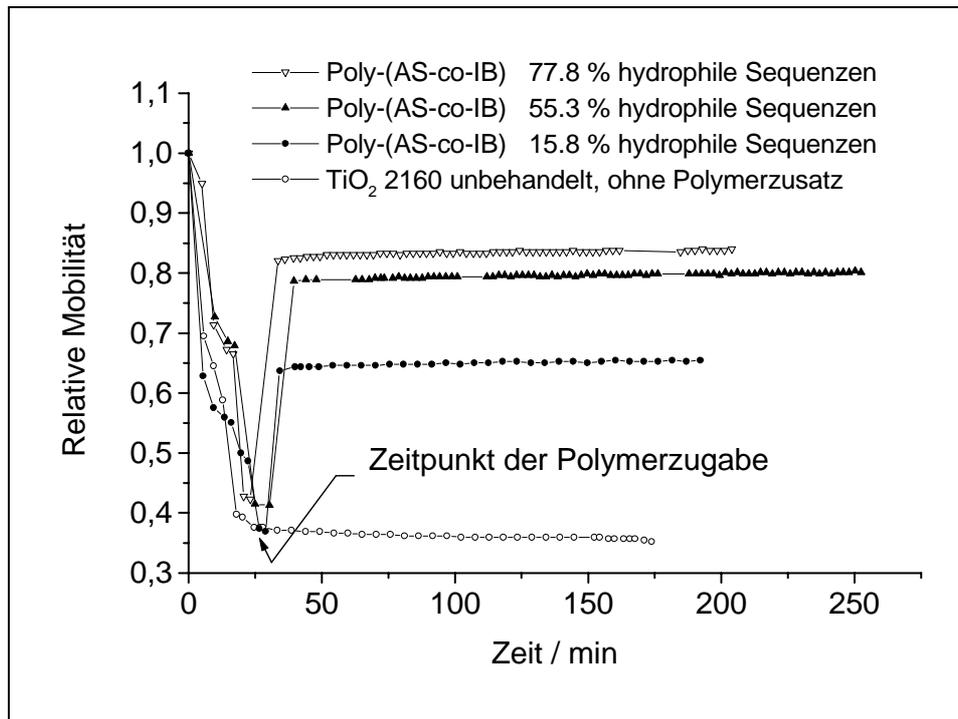


Abbildung 4-63 Abhängigkeit der relativen Mobilität von TiO_2 -Partikeln in wässriger Suspension in Gegenwart von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit unterschiedlichen Anteilen an hydrophilen Sequenzen. Als Referenz gilt die Mobilität der unbehandelten TiO_2 -Partikel in der frisch hergestellten Suspension.

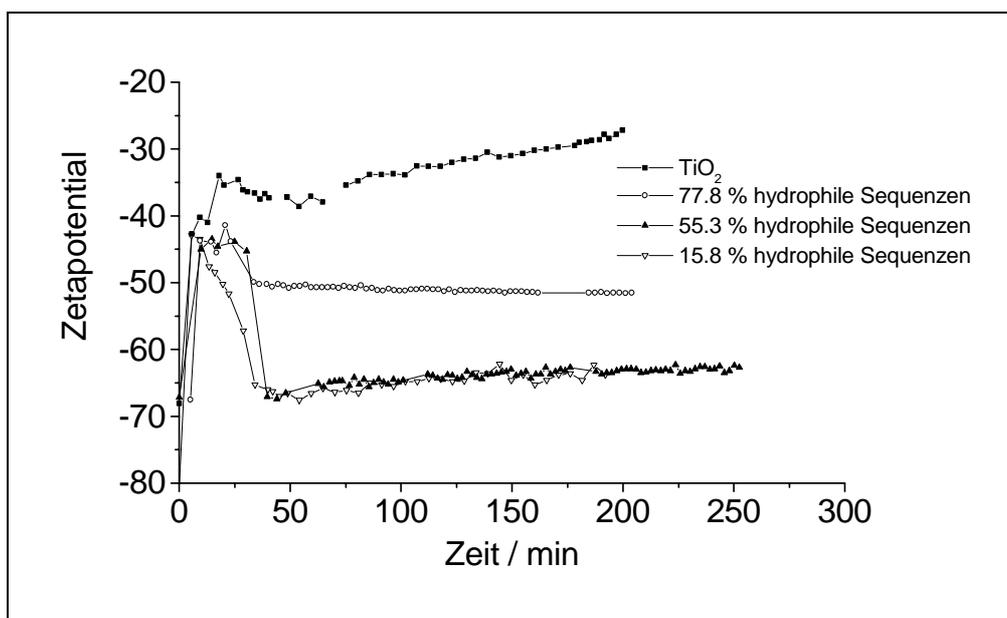


Abbildung 4-64 Abhängigkeit des Zetapotentials von TiO_2 -Partikeln in wässriger Suspension in Gegenwart von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit unterschiedlichen Anteilen an hydrophilen Sequenzen im Vergleich zu einer Blindprobe (TiO_2 unbehandelt)

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluß der zur Dispersion zugegebenen Polymermenge auf die stabilisierende Wirkung untersucht. Dabei wurde nach der Phase I nicht das ganze Polymer auf einmal zugegeben, sondern durch schrittweises Zutropfen von gleichen Volumina die Konzentration erhöht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-65 gezeigt. Es ist zu sehen, daß schon geringe Mengen an Polymer eine deutliche Stabilisierung der Dispersion hervorrufen. Bereits 1 gew-% (bezogen auf TiO_2) führen fast zur Verdopplung der dynamischen Mobilität der Partikel. Eine weitere Erhöhung der Polymerkonzentration führt nur zu geringen Änderungen der dynamischen Mobilität. So ist im Hinblick auf einen eventuellen praktischen Einsatz eine Erhöhung der Polymermenge aus ökonomischen Gründen nicht gerechtfertigt.

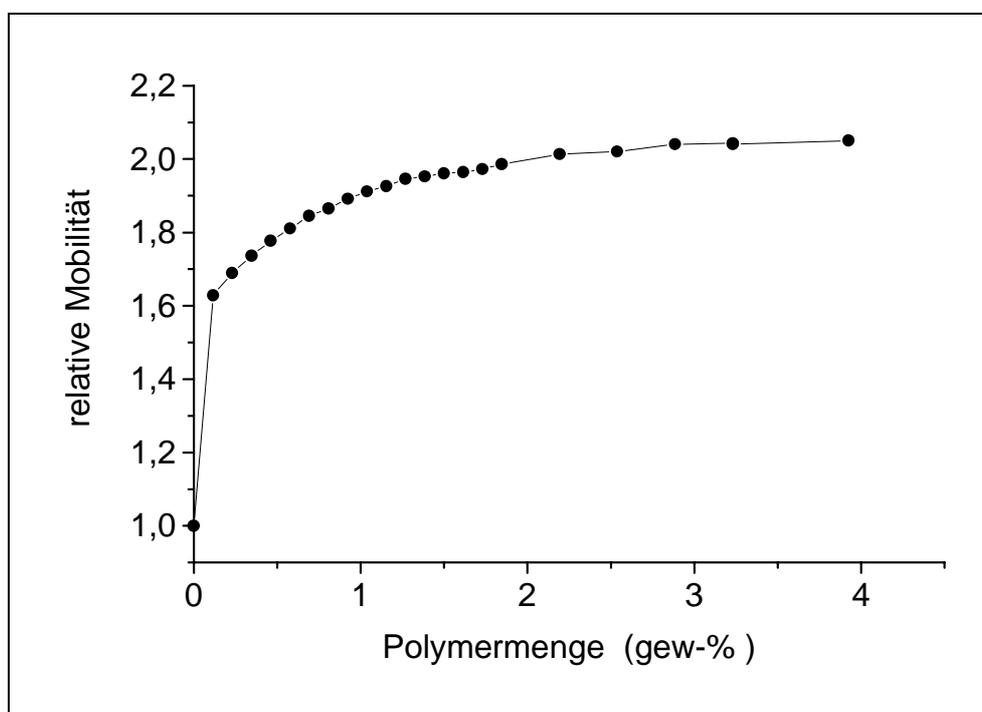


Abbildung 4-65 Abhängigkeit der Mobilität der TiO_2 -Partikel in einer wässrigen Suspension von der zugegebenen Polymermenge (in Gewichtsprozent bezogen auf TiO_2)

Es wurde schon am Anfang dieses Kapitels der pH-Bereich bestimmt, in dem die Copolymere in wässrigen Medien löslich sind. In einem weiteren Experiment wurde untersucht, welchen Einfluß der pH-Wert auf eine mit Poly(acrylsäure-co-isobuten) (63.1 % Acrylsäureanteil) stabilisierte TiO_2 -Dispersionen hat. In Abbildung 4-66 ist deutlich zu erkennen, daß die Acrylat-Spezies R-COO^- für die Stabilisierung verantwortlich ist. Ab $\text{pH} = 7$, wo der Austausch der Na^+ - Ionen gegen Protonen erfolgt, erfolgt wegen der Verringerung des

Zetapotentials eine drastische Erniedrigung der relativen Mobilität. Der Grund ist zum einen in dem Verschwinden der COO^- -Gruppen durch Protonierung und zum anderen in der Unlöslichkeit der protonierten Spezies im sauren Medium, was die massive Ausflockung des Polymeren mitsamt Pigmentpartikel herbeiführt, zu finden. Man kann daraus schließen, daß es sich hier um eine im wesentlichen elektrostatische Pigmentstabilisierung handelt.

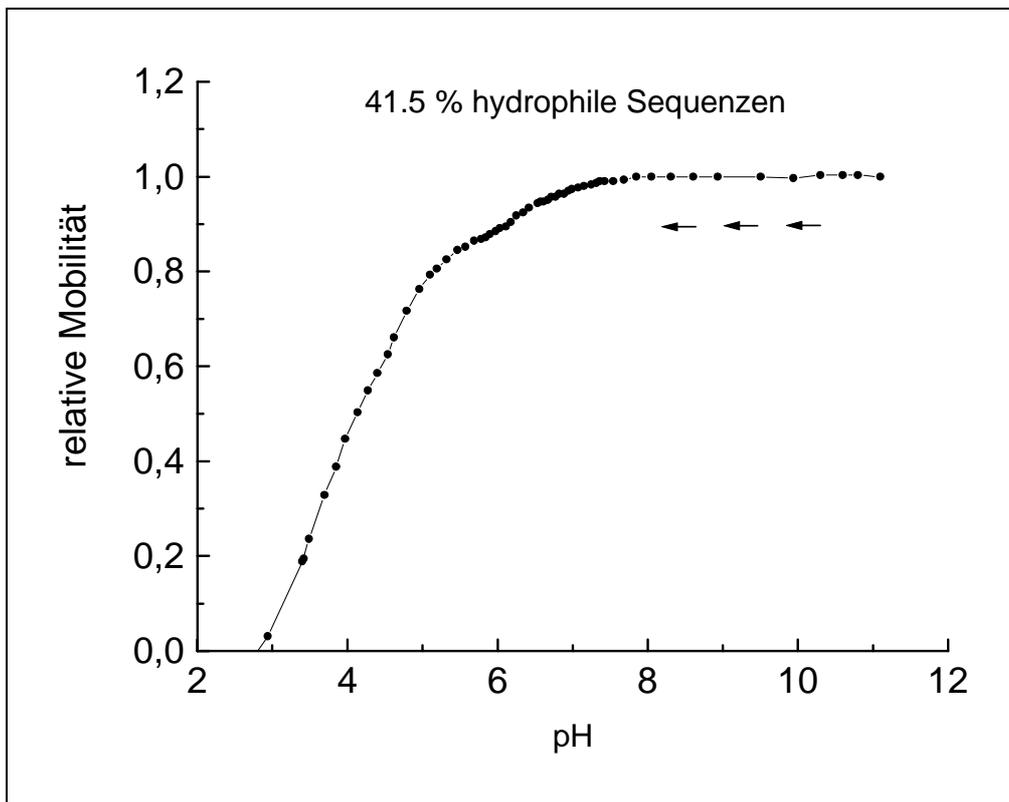


Abbildung 4-66 pH-Abhängigkeit der Mobilität der TiO_2 -Partikel in einer wässrigen Suspension in Gegenwart von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit einem Anteil von 41.5 % hydrophilen Sequenzen (63.1 % AS, 36.9 % IB)

4.7 Viskositätsmessungen

Die von Polymeren bewirkte starke Erhöhung der Viskosität ihrer Lösungen stammt vom Platzbedarf der solvatisierten Polymerknäuel in den Lösungsmitteln sowie gegebenenfalls auch von den Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten. Die Viskosität einer Polymerlösung kann sehr stark von Polymerassoziationen beeinflusst werden. Assoziationen können aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol/Dipol-Wechselwirkungen oder entropische („hydrophobe“) Bindungen intra- oder/und intermolekular erfolgen¹⁴². Intermolekulare Assoziationen treten immer mit intramolekularen Wechselwirkungen zusammen auf. Dagegen hängt es von unterschiedlichen Gegebenheiten, wie etwa konkurrierende Kettensegment-Kettensegment-Wechselwirkungen bzw. Kettensegment-Lösungsmittel ab, ob bei intramolekularen Assoziationen zusätzlich auch intermolekulare Assoziationen auftreten. Bei intramolekularen Assoziationen unterscheidet man zwischen kurzreichenden Kräften, die z.B. zu einer helicalen Struktur führen können, und langreichenden Kräften, die eine intramolekulare physikalische Vernetzung des Moleküls bewirken. In beiden Fällen wird das Polymerknäuel kompakter und die Viskosität sinkt.

Wasserlösliche Polymere, wie z.B. Polyacrylamid oder Polyacrylsäure wurden als effektive Verdicker in der tertiären Ölförderung oder in der Farb- und Lacktechnik eingesetzt. In der letzten Zeit wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen solch wasserlösliche Polymere mit geringen Mengen eines hydrophoben Comonomeren modifiziert wurden^{98, 143, 144, 145, 146}. Dabei reichte ca. 2 % des Comonomeren aus, um eine deutliche Erhöhung der reduzierten Viskosität in wäßrigen Lösungen zu erreichen. Diese Erhöhung beruht auf den intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen, die oberhalb einer gewissen Polymerkonzentration (Überlappungskonzentration) auftreten. Aufgrund der reversiblen Dissoziation der physikalischen Vernetzung durch erhöhte Schergeschwindigkeiten besitzen diese Polymere spezielle rheologische Eigenschaften, die in der Technik die verschiedensten Anwendungen finden.

Das Verhalten solcher Lösungen wird in wäßrigen Medien noch komplizierter, wenn es sich bei den Polymeren um Polyelektrolyte handelt. Hydrophob modifizierte Polyelektrolyte sind gekennzeichnet von der Balance zwischen Abstoßungskräften elektrostatischer Natur und hydrophoben Wechselwirkungen. Aufgrund der intermolekularen Abstoßungskräfte sind die

hydrophoben Wechselwirkungen in wässrigen Medien geringer als bei nichtionischen hydrophob modifizierten Polymeren. Durch Erhöhung der hydrophoben Anteile im Copolymeren kann das Gleichgewicht zugunsten der hydrophoben Wechselwirkungen verschoben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Viskositäten der dargestellten Co- und Terpolymeren untersucht. Zuerst wurden die Messungen in einem aprotischen Lösungsmittel (DMSO) durchgeführt. In Abbildung 4-67 bis Abbildung 4-69 sind die Ergebnisse dargestellt. Je größer der Anteil der hydrophilen Sequenzen in Poly(acrylsäure-co-isobuten) ist, d.h. je mehr hydrophiles Monomer (Acrylsäure) im Copolymeren eingebaut ist, desto geringer ist die Viskositätszahl. Es kann verstärkt zu intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen kommen, wodurch das Polymerknäuel in Lösung weniger aufgeweitet werden kann.

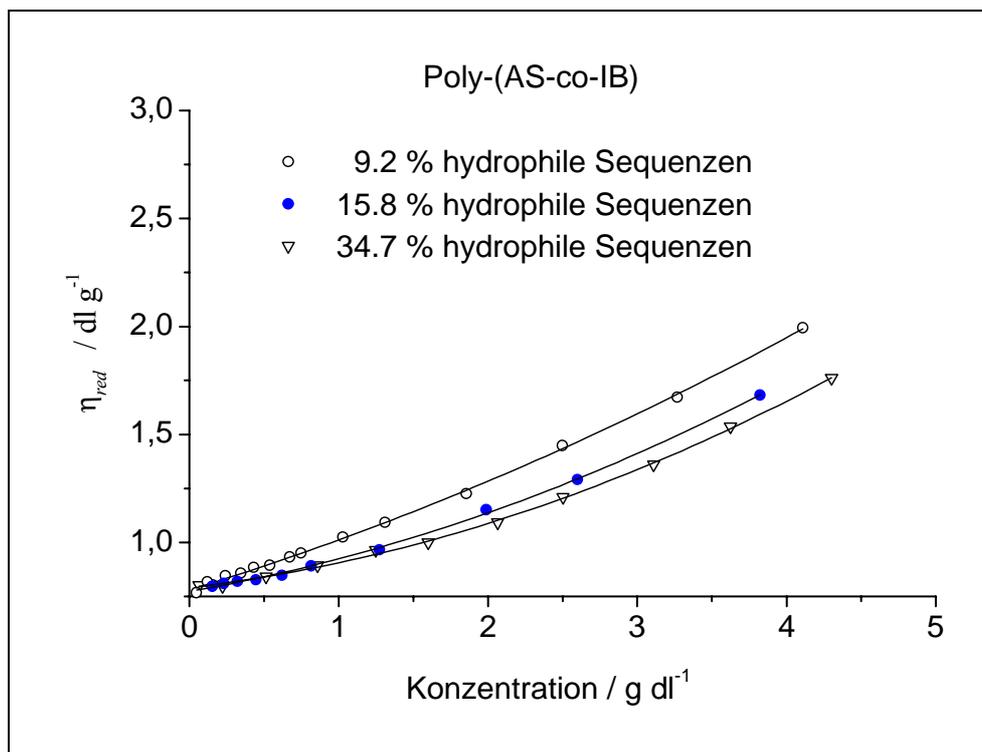


Abbildung 4-67 Vergleich der reduzierten Viskositäten von Poly(acrylsäure-co-isobuten) für verschiedene Anteile an hydrophilen Sequenzen im Copolymeren, in DMSO als Lösungsmittel bei 25 °C

Ganz anders verhält sich das Copolymer aus Acrylamid und Isobuten als Kettenbausteine in DMSO-Lösung. Je kleiner der Anteil an hydrophilen Sequenzen ist, d.h. je mehr hydrophobes Monomer im Copolymeren eingebaut ist, desto geringer ist die Viskositätszahl. Bei höherem Gehalt an hydrophoben Sequenzen steigt die Wahrscheinlichkeit, daß intramolekulare

hydrophobe Wechselwirkungen prädominieren, was eine Verkleinerung der Molekülknäuel zur Folge hat; umgekehrt betrachtet verringern sich die Wechselwirkungsmöglichkeiten der Makromoleküle mit dem Lösungsmittel DMSO mit abnehmendem Acrylamidgehalt.

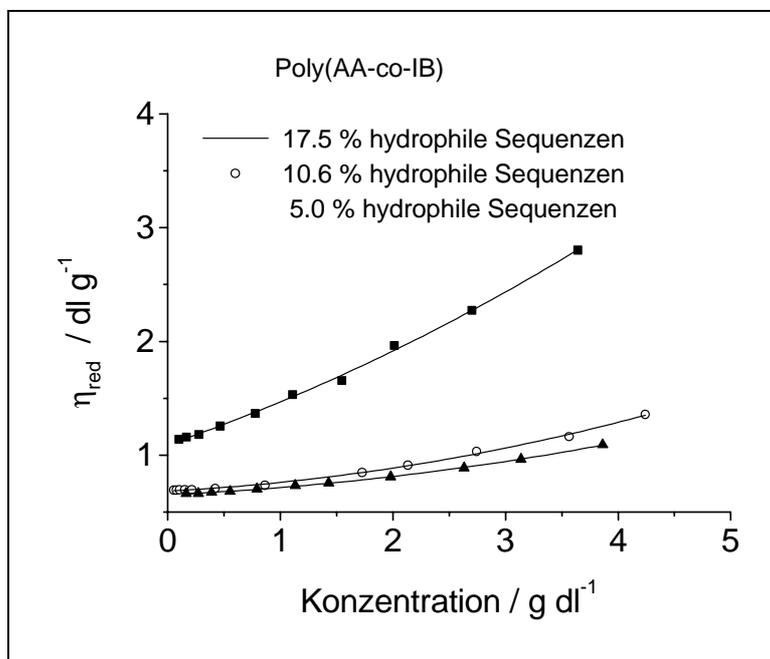


Abbildung 4-68 Vergleich der reduzierten Viskositäten von Poly(acrylamid-co-isobuten) für verschiedene Anteile an hydrophilen Sequenzen im Copolymeren, in DMSO als Lösungsmittel bei 25 °C

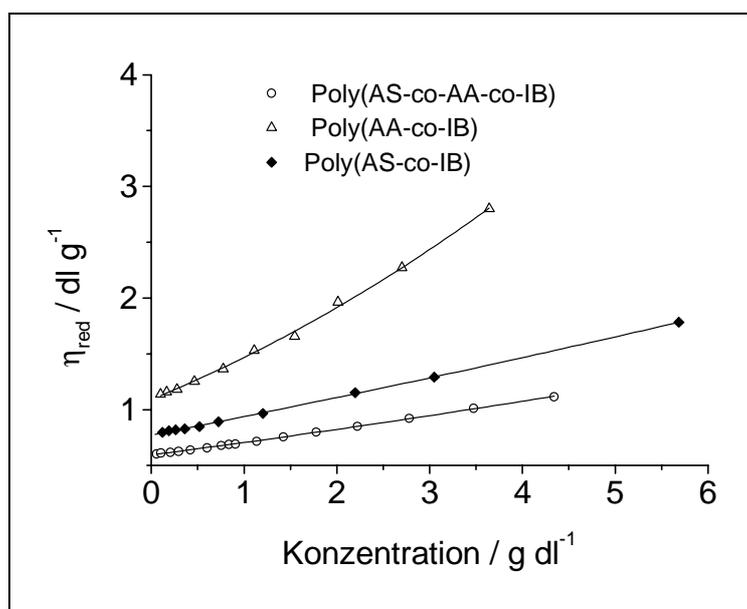


Abbildung 4-69 Vergleich der reduzierten Viskositäten von Co- und Terpolymeren mit ähnlichen Anteilen an hydrophilen Sequenzen (11-16%) in DMSO als Lösungsmittel bei 25 °C

In Abbildung 4-69 erkennt man, daß die größte Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität Poly(acrylamid-co-isobuten) aufweist. Aufgrund der Aggregation der hydrophoben Bereiche, die bei höheren Konzentrationen nicht nur intra- sondern auch intermolekular erfolgen kann, steigt die Viskosität in höherem Maß als bei den anderen Polymeren an. Beim Terpolymeren wirken die intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen der Aufweitung der Polymerknäuel entgegen, während die hydrophoben Acrylamid-alt-isobuten-Bereiche aggregieren. Dadurch ist die Viskositätszahl zwar kleiner als bei Poly(acrylamid-co-isobuten), jedoch größer als bei Poly(acrylsäure-co-isobuten), bei der die Wasserstoffbrücken-Bindung vorherrscht.

Als nächster Schritt erfolgten Viskositätsmessungen im wäßrigen Medium. Wie schon in Kapitel 4.6.1.3 erwähnt, sind die hergestellten Co- und Terpolymere in reinem Wasser unlöslich. Poly(acrylamid-co-isobuten) ist auch in basischem Medium unlöslich, während die Terpolymere nur schwer löslich sind. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen in basischem Medium auf Poly(acrylsäure-co-isobuten) beschränkt.

Knäuelmoleküle besitzen eine recht geringe Knäueldichte und daher ein großes Knäuelvolumen. Bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen liegen die Knäuelmoleküle isoliert vor. Ab einer gewissen Konzentration c^* , beginnen sich die Knäuelmoleküle zu berühren und dann zu druchdringen. Diese Konzentration wird Überlappungskonzentration genannt. Die Bestimmung der Überlappungskonzentrationen von Poly(acrylsäure-co-isobuten) in Abhängigkeit des Anteils der hydrophoben Sequenzen erfolgte bei pH = 13 aus der experimentell bestimmten Grenzviskositätszahl $[\eta]$ anhand folgender Beziehung¹⁴⁷:

$$c^* = \frac{1.06}{[\eta]} \quad (4.28)$$

Tab. 4-6 Überlappungskonzentration c^* bestimmt anhand der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ für Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit unterschiedlichen Anteilen an hydrophoben Sequenzen

Hydrophobe Sequenzen (%)	$[\eta] / \text{dl g}^{-1}$	$c^* / \text{g dl}^{-1}$
22.2	0.518	1.931
84.2	0.464	2,155
91.1	0.380	2.632

Man erkennt, daß die Überlappungskonzentration mit fallendem Anteil an hydrophoben Sequenzen kleiner wird (vgl. Tab. 4-6), d.h. der Einfluß der intramolekularen Wechselwirkungen wird geringer, während der Einfluß der Acrylatanionen eine größere Rolle spielt. Sobald ein bestimmter Anteil an hydrophoben Sequenzen unterschritten wird, ab der vermehrt auch intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen auftreten, ist eine deutliche Erhöhung der Viskosität oberhalb der Überlappungskonzentration festzustellen (vgl. Abbildung 4-73).

Es wurde die pH-Abhängigkeit der reduzierten Viskosität einer Copolymerlösung mit 22.2 % hydrophoben Sequenzen bestimmt und den graphischen Verlauf mit der Titrationskurve des Copolymeren mit HCl-Lösung gegenübergestellt (siehe Abbildung 4-70).

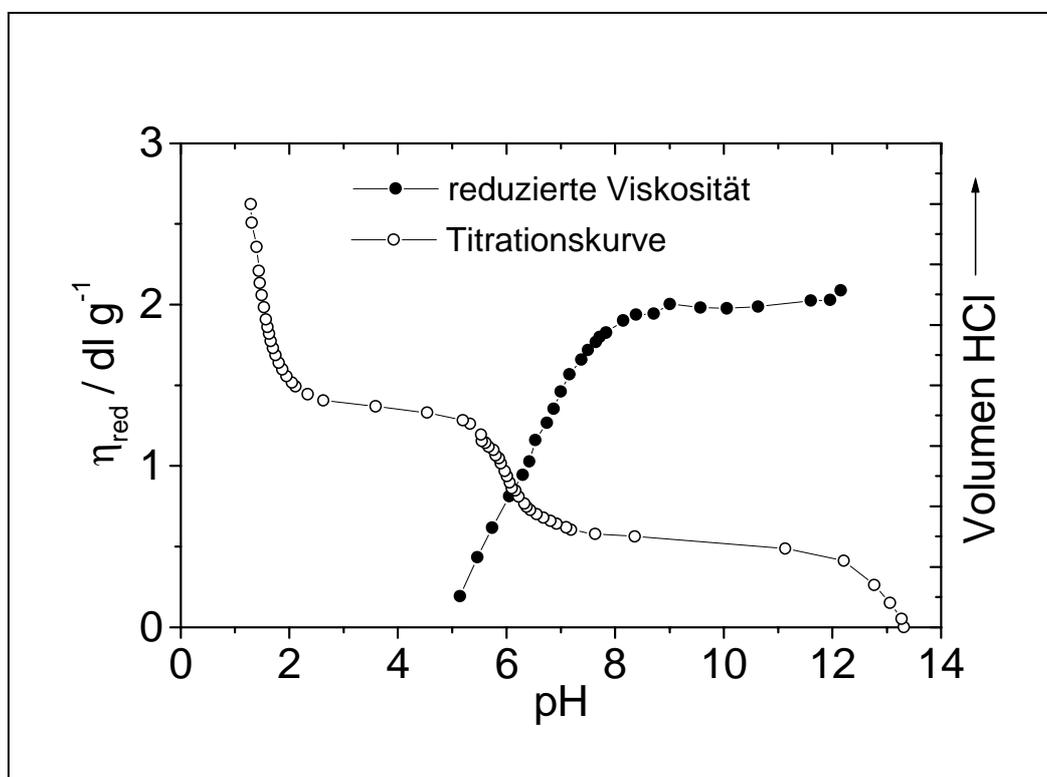


Abbildung 4-70 pH-Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 22.2 % hydrophoben Sequenzen und Gegenüberstellung mit einer Titrationskurve

Im Basischen ist die Viskosität praktisch pH-unabhängig. Erst wenn die protonierte Spezies vorliegt, erfolgt ein rapider Abfall der Viskosität. Dafür ist sowohl die geringer werdende Löslichkeit des Copolymeren, als auch das Wegfallen der auf Dissoziation von Na-Carboxylat beruhenden Carboxylatanionen verantwortlich. Der Effekt der dadurch vermehrt intramolekular auftretenden hydrophoben Wechselwirkungen überdeckt elektrostatische und

intermolekulare Wechselwirkungen. Dieser Effekt ist bei konzentrierten Lösungen bedeutender als bei verdünnten Lösungen (siehe Abbildung 4-71). Bei konzentrierten Lösungen (oberhalb der Überlappungskonzentration) überwiegen neben elektrostatischen Wechselwirkungen im basischen Medium die intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen, während bei verdünnten Lösungen die Wechselwirkungen vorwiegend intramolekular auftreten. Auf diese Weise ist der Übergang von intermolekularen zu intramolekularen Wechselwirkungen durch Absenkung des pH-Werts bei verdünnten Lösungen nicht so ausgeprägt wie bei konzentrierten Lösungen.

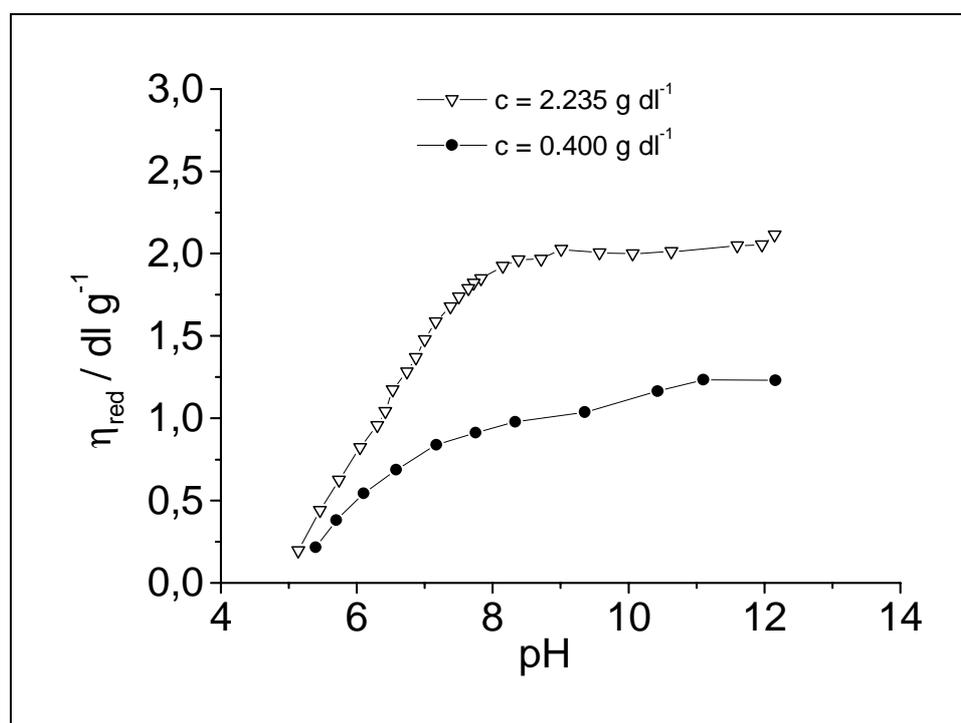


Abbildung 4-71 pH-Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 22.2 % hydrophoben Sequenzen für verschiedene Konzentrationen

In Abbildung 4-72 sind die pH-abhängigen reduzierten Viskositäten für Polyacrylsäure und Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 22.2 % bzw. 58.5 % hydrophobe Sequenzen für gleiche Konzentrationen der Lösungen ($c = 2.235 \text{ g dl}^{-1}$) gegenübergestellt. Während im Fall der Polyacrylsäurelösung diese nur eine geringfügige Abnahme der reduzierten Viskosität aufgrund geringer werdenden elektrostatischen Wechselwirkungen mit sinkendem pH-Wert aufweist, findet man für die Copolymerlösungen das schon bekannte Verhalten. Man erkennt, daß der hydrophobe Effekt deutlich ausgeprägter als der elektrostatische Effekt ist.

Es ist ein interessantes Verhalten der Lösungen mit unterschiedlichen Anteilen an hydrophoben Sequenzen zu erkennen. Die Copolymerlösung mit einem geringeren Anteil an hydrophoben Sequenzen besitzt eine deutlich höhere Viskosität als eine Polyacrylsäurelösung, während für höhere Anteile an hydrophoben Sequenzen im Copolymer die Viskosität geringer ist. In beiden Fällen sind die hydrophoben Wechselwirkungen dafür verantwortlich. Bei geringem Anteil an hydrophoben Sequenzen erfolgen die Wechselwirkungen überwiegend intermolekular, während bei einem großen Gehalt an hydrophoben Sequenzen in der Polymerkette die Wahrscheinlichkeit intramolekularer Wechselwirkungen steigt. Der Unterschied zeigt, daß es offenbar eine „optimale“ Copolymer-Zusammensetzung gibt, um einen Verdickungseffekt zu erzielen.

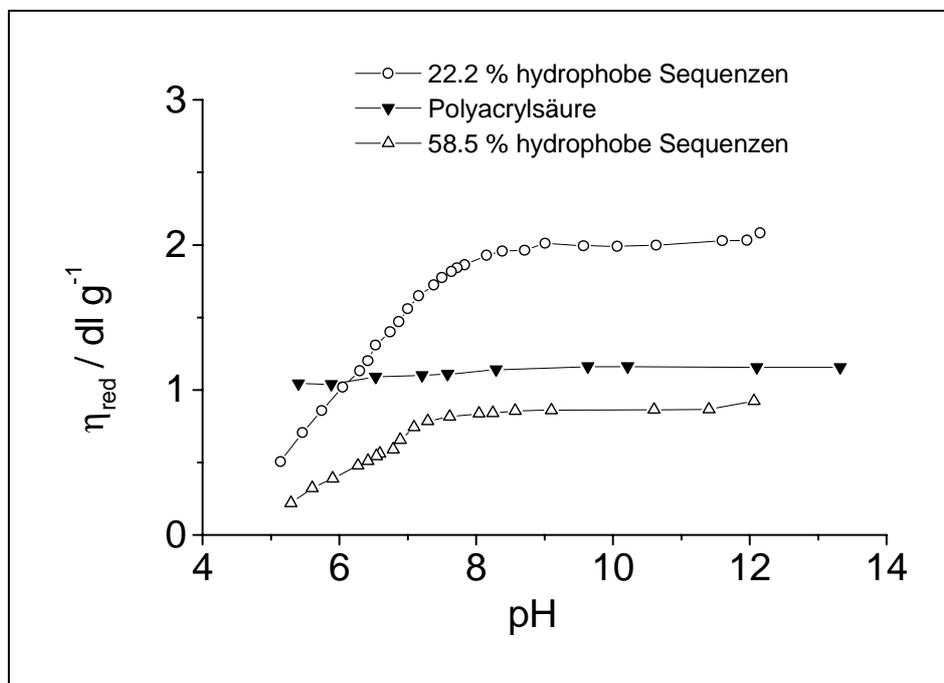


Abbildung 4-72 pH-Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von Polymerlösungen für verschiedene Anteile an hydrophoben Sequenzen, $c = 2.235 \text{ g dl}^{-1}$, Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$,

In Abbildung 4-73 ist dieser Sachverhalt für Lösungen von Poly(acrylsäure-co-isobuten) mit 22.2 – 91.1 % hydrophoben Sequenzen bei $\text{pH} = 13$ verdeutlicht. Während die Lösungen mit hohen Anteilen an hydrophoben Sequenzen nur geringe Viskositätserhöhungen mit steigender Konzentration aufweisen, steigt die Viskosität der Lösung mit 22.2 % hydrophoben Sequenzen mit steigender Konzentration in deutlich höherem Maß an. Verantwortlich dafür sind die intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen, welche bei steigenden

Konzentrationen vermehrt auftreten. Im Gegensatz dazu überwiegen bei den Copolymerlösungen mit hohen Anteilen an hydrophoben Sequenzen die intramolekularen Wechselwirkungen, so daß sie eine „normale“ Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der Lösung zu beobachten ist.

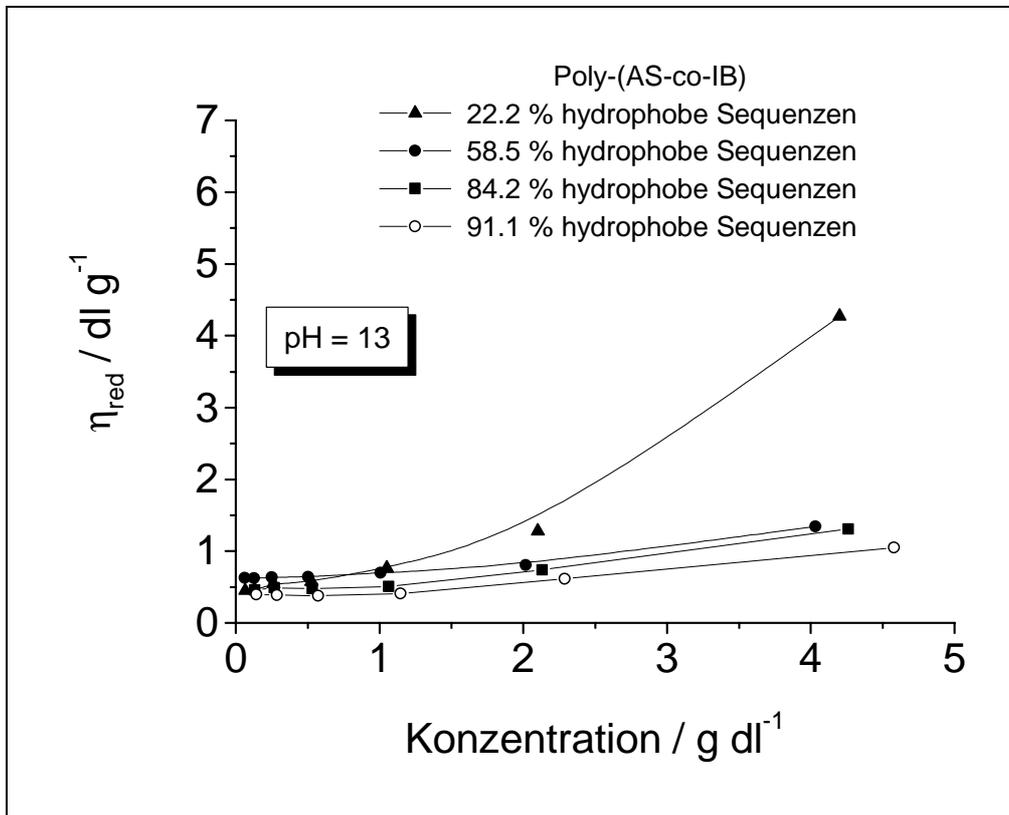


Abbildung 4-73 Reduzierte Viskositäten in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Copolymeren und der Konzentration der wäßrigen Lösung bei pH=13

5 Experimenteller Teil

5.1 Lösungsmittel und verwendete Chemikalien

Aceton

Technisches Aceton wird 5 h über KOH unter Rückfluß gekocht und anschließend destilliert (Kp: 56.5°C).

Acetonitril

Acetonitril wird über Calciumcarbonat erhitzt und über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert und unter Argon aufbewahrt.

Argon

Argon 4.8 (99.998 %, Messer-Griessheim) wird aus der zentralen Gasanlage des Insituts entnommen.

Chloroform

Zum Umkristallisieren des Radikalinitiators Dicyclohexylperoxodicarbonat (CHPC) wird Chloroform p.a. (Merck) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für Filmwaagenexperimente wird Chloroform (uvasol) von Merck verwendet.

Dichlormethan

Technisches Dichlormethan wird in einer mit fein gemörsertem CaH₂ beschickten Umlaufdestillationsapparatur mindestens 20 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter Argon abdestilliert (Kp: 40°C).

Dimethylsulfoxid (DMSO)

DMSO wird 2 Stunden über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert und unter Argon aufbewahrt.

Essigsäureethylester

Technischer Essigsäureethylester wird vor Gebrauch destilliert (Kp: 77°C).

Isopropanol

Das als Fällbad für manche Polymeren verwendete technische Isopropanol wird vor Gebrauch destilliert (Kp: 82°C).

Methanol

Das als Lösungsmittel für Poly-(AS-co-IB) verwendete technische Methanol wird vor Gebrauch destilliert (Kp: 65°C).

Zum Umkristallisieren der Initiatoren CHPC und AIBN wird Methanol p.a. (Merck) verwendet.

Zum Lösen der Polymere für Filmwaagenexperimente wird Methanol (uvasol) von Merck verwendet.

Essigsäure

Essigsäure (purum, Fluka) wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen in einer Argonatmosphäre destilliert (Kp: 118°C).

Trifluoressigsäure

Trifluoressigsäure (purum, Fluka) wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen in einer Argonatmosphäre destilliert (Kp: 72°C).

Wasser

Entionisiertes Wasser wird als Fällbad für einige Polymeren verwendet.

Millipore® -Wasser wird für die Langmuir-Filmwaage-Experimente eingesetzt.

Acrylsäure

Acrylsäure (purum, Merck-Schuchardt) wird zur Entfernung des Stabilisators über neutrales Kieselgel geschickt und anschließend im Hochvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle umkondensiert.

Acrylsäureamid

Acrylsäureamid (purum, Fluka) wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ethen

Für die Polymerisationen wird Ethen (Hoechst, > 99 %) aus einer Aluminiumdruckflasche eingesetzt. Mit der folgenden Wertetabelle, die die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur wiedergibt [$\rho = f(T)$]¹⁴⁸, wird die einzusetzende Stoffmenge in Volumina umgerechnet (Kp: -103.7°C):

Tabelle 5-1 Dichte von Ethen in Abhängigkeit von der Temperatur

T / °C	-145.1	-108.7	-103.7	-94.3	-89.4	-84.05	-74.2	-68.0	+7.98
ρ / g/cm ³	0.6246	0.5762	0.5630	0.5550	0.5482	0.5400	0.5247	0.5100	0.2873

Isobuten

Für die Polymerisationen wird Isobuten aus einer Druckflasche (Linde, 99%) eingesetzt. Über die Dichte läßt sich die für die Reaktion benötigte Menge an Isobuten ermitteln.

$$Kp: -7^{\circ}C; \rho_{-70^{\circ}C} = 0.6948 \text{ g/cm}^3$$

Propen

Propen wird als spezielles Reinstgas (Hoechst, 99.5 %) aus einer Aluminiumdruckflasche eingesetzt. Mit der folgenden Wertetabelle, die die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur wiedergibt [$\rho = f(T)$] [32], wird die einzusetzende Stoffmenge in Volumina umgerechnet (Kp: -47°C):

Tabelle 5-2 Dichte von Propen in Abhängigkeit von der Temperatur

T / °C	-78.2	-58.6	-48.5	-37.45	-34.4	-27.85	-1.65	0	+19.2
ρ / g/cm ³	0.6486	0.6247	0.6109	0.5973	0.5937	0.5834	0.5691	0.5473	0.5100

Dicyclohexylperoxodicarbonat (CHPC)

CHPC (Peroxid-Chemie) wird in wenig Chloroform gelöst und aus Methanol umkristallisiert. Für eine 0.1-molare Lösung in Benzol wurden folgende Halbwertszeiten $t_{1/2}$ ermittelt¹⁴⁹:

Tabelle 5-3 *Halbwertszeiten des Initiators Cyclohexylperoxodicarbonat für verschiedene Temperaturen*

T / °C	41	57	90
t _{1/2}	10 h	1 h	1 min

5.2 Methoden und Geräte

5.2.1 Umkristallisation der Initiatoren

Es wurde eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung des Initiators in Chloroform oder Methanol hergestellt und diese im Kühlschrank 24 Stunden gelagert. Dabei fiel der Initiator als feine Kristalle aus, welche abgesaugt und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurden.

5.2.2 NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden am Bruker AC 250 gemessen. Als Lösungsmittel dienten Methanol-d₄, DMSO-d₆ und Aceton-d₆. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die Probenkonzentrationen lagen bei 40 mg/ml, die Meßtemperatur war 298 K.

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden ebenfalls am Bruker AC 250 gemessen. Alle Spektren sind ¹H-breitbandentkoppelt. Als Lösungsmittel dienten wieder Methanol-d₄, DMSO-d₆ und Aceton-d₆ mit TMS als Standard. Die Konzentrationen lagen bei etwa 100 mg/ml, die Meßtemperatur betrug 298 K.

5.2.3 DSC-Messungen

Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer Pyris1-Kalorimeter mit Tieftemperatureinheit, das über eine WindowsNT-Workstation bedient wurde, aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte durch die Schmelzpunkte von Indium und Wasser. Die Schmelzwärmen waren auf Indium geeicht. Die Einwaagen der Proben lagen zwischen 5 und 12 mg. Sowohl die Heiz- als auch die Kühlrate betrug 20 K/min. In allen Fällen wurden zwei

Heizläufe gefahren und die Proben unmittelbar nach dem Aufheizen abgekühlt. Für die Bestimmung der Glasktemperatur wurden stets die zweiten Heizläufe verwendet, da die Proben dadurch dieselbe thermische Vorgeschichte aufweisen. Dies ist notwendig, um reproduzierbare Messungen zu erhalten.

5.2.4 Ellipsometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit einem EL X-1 Ellipsometer (Rotating-Analyzer-Ellipsometer), ausgestattet mit einem HeNe- Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm, der Firma LOT Oriol. Des weiteren war das Ellipsometer mit einem fehlerkorrigierten Präzisionsdrehversteller und einer elektronischer Probenjustierhilfe mittels Laserstrahl ausgestattet. Die Meßergebnisse wurden von der dazugehörenden EL X-1-Software auf dem Steuerrechner weiterverarbeitet.

5.2.5 Filmwaage

Filmwaagenexperimente wurden auf einer Filmwaage FW 2 der Firma Lauda durchgeführt. Als Subphase wurde Reinstwasser (MilliQ, 18,2 M Ω) verwendet. Die filmbildende Substanz wurde in einem Methanol/Chloroform Gemisch (HPLC-Qualität, Firma Aldrich) gelöst und mit einer μ l-Spritze zwischen 20 –80 μ l aufgebracht. Es wurde ca. 20 min. gewartet, bis das organische Lösungsmittel verdampft war. Die Schubflächendiagramme wurden generell bei einer Subphasentemperatur von 25 °C und mit einer Schubgeschwindigkeit von 45 cm² min⁻¹ aufgenommen. Nur wo es explizit anders aufgeführt ist, erfolgten die Experimente mit anderen Schubgeschwindigkeiten oder bei anderen Subphasentemperaturen.

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Copolymerisation von Elektronenakzeptor- und Elektronendonormonomeren in Gegenwart von TFA

5.3.1 Reaktionsgefäß

Für die Reaktionen wird ein auf 12 bar ausgelegter 1l-Büchi-Rührautoklav verwendet

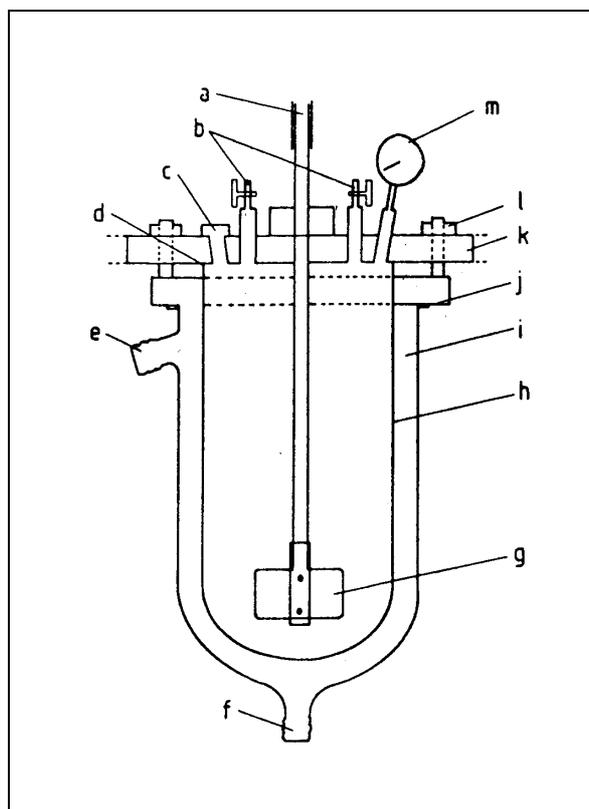


Abbildung 5-1 *Glasapparatur (Büchi-Rührautoklav) zur Durchführung der Co- und Terpolymerisationsversuche von Elektronendonormonomeren mit Elektronenakzeptormonomeren in Gegenwart von TFA als Komplettierungsmittel (max.12 bar)*

- a) Rührwelle, mit Planetengetriebe stufenlos regelbar
- b) Nadelventile auf Deckel aufgeschraubt
- c) Tubus, zugeschraubt
- d) Dichtung Reaktordeckel
- e) Temperiermedium-Auslaß
- f) Temperiermedium-Einlaß
- g) Rührblatt
- h) Reaktor-Druckwand (speziell getempertes Bor-Silicat-Glas; geprüft bis 15 bar)
- i) Temperiermantel
- j) Dichtung Temperiermantel-Deckelunterteil
- k) Deckel (V2A-Stahl); Ober- und Unterteil (Oberteil fest mit Stativ verankert)
- l) Verschraubung Reaktor-Deckel (8x Sechskant 8 mm)
- m) Manometer

5.3.2 Ansatzvorbereitung

Vor der Polymerisation wird der saubere, zuvor ausgeheizte Reaktor eine halbe Stunde mit Argon gespült. Anschließend werden die bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen Monomere, gelöst in Dichlormethan und eventuell komplexiert mit TFA, im Argongegenstrom vorgelegt. Um eine eventuelle Homopolymerisation des Akzeptor-Monomeren bei Raumtemperatur zu vermeiden, wird mittels eines Ultrakryostaten auf -50°C abgekühlt und dann erst der Initiator ebenfalls im Argongegenstrom zugegeben.

Zugabe der bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten:

Propen

Zuerst wird das gasförmige Propen aus einer Druckflasche über eine mit Molsieb gefüllte Säule geführt und dann in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten kalibrierten Kühlfinger einkondensiert. Danach wird das Ventil der Druckflasche geschlossen und die Kühlung entfernt. Das Propen wird nun aus dem Kühlfinger in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Gasbürette, versehen mit zwei Nadelventilen, überkondensiert. Diese wird danach auf den Autoklaven aufgeschraubt. Durch Öffnen des Nadelventils kann das Propen in den auf -50°C gekühlten Autoklaven überführt werden. Nachdem sich der Druck auf einen konstanten Wert eingestellt hat (je nach zugesetzter Propenmenge ca. 30 Minuten) , wird das Nadelventil geschlossen und die Kühlung entfernt. Der Reaktor wird an einen Thermostaten angeschlossen und das Reaktionsgemisch auf 40°C erwärmt, wobei sich ein Druck von 4.5 - 9.5 bar aufbaut.

Isobuten

Zuerst wird das gasförmige Isobuten aus einer Druckflasche über eine mit Molsieb gefüllte Säule geführt und dann in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten kalibrierten Kühlfinger einkondensiert. Danach wird das Ventil der Druckflasche geschlossen und die Kühlung entfernt. Das Isobuten wird nun aus dem Kühlfinger direkt in den auf -70°C gekühlten Autoklaven drucklos umkondensiert. Das Nadelventil wird geschlossen und die Kühlung entfernt. Der Reaktor wird an einen Thermostaten angeschlossen und das Reaktionsgemisch auf 40°C erwärmt, wobei sich ein von der Menge des eingesetzten Isobutens abhängiger Druck von 1.5 - 3.3 bar aufbaut.

5.4 Synthesen

5.4.1 Synthese von Poly(acrylsäure-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexmierungsmittel

5.1 ml (0.074 mol, 5.33 g) Acrylsäure werden in Dichlormethan in Gegenwart von 5.65 ml TFA (8.44 g, 0.074 mol) gelöst und im Autoklaven vorgelegt. Anschließend wird mittels eines Ultrakryostaten auf -50°C gekühlt. Dann werden je nach molarem Einsatzverhältnis unterschiedliche Mengen Isobuten einkondensiert. Danach werden 211.8 mg (0.74 mmol) CHPC im Argongegenstrom zugegeben. Die Kühlung wird entfernt und ein Thermostat wird angeschlossen. Nach Erwärmen auf 40°C baut sich ein Druck von 1.5 – 3.5 bar auf. Das Polymere fällt massiv aus. Nach Abbruch der Reaktion wird das Reaktionsgemisch über einen Glasfilter abfiltriert. Das Copolymer wird mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Man erhielt die in Tab. 5-1 aufgeführten Ausbeuten an Copolymer.

Tab. 5-1 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelter prozentualer molarer Einbau bei der Copolymerisation von Acrylsäure (AS) und Isobuten (IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexmierungsmittel in CH_2Cl_2 mit CHPC als Initiator bei 40°C (Molverhältnis $[\text{CHPC}]_0 : [\text{AS}]_0 = 0.01$) für unterschiedliche Einsatzverhältnisse der Monomeren

Vers. Nr.	[AS]/[K]	[AS] ₀ /[IB] ₀	[as]/[ib]	Zusammensetzung (%)		Ausbeute (%)
				AS	IB	
6	1 : 1	1 : 15	1.10	52.4	47.6	71.3
2	1 : 1	1 : 10	1.19	54.3	45.7	95.6
29	1 : 1	1 : 7.5	1.24	55.4	44.6	58.5
7	1 : 1	1 : 5	1.53	60.5	39.5	57.6
59	1 : 1	1 : 3	1.71	63.1	36.9	73.2
61	1 : 1	1 : 1	2.24	69.1	30.9	69.8
62	1 : 1	2 : 1	4.51	81.8	18.2	72.5
8	-	1 : 15	1.20	54.5	45.5	27.4
9	-	1 : 10	1.27	56.0	44.0	51.4
10	-	1 : 5	1.42	58.7	41.3	81.2

5.4.2 Synthese von Poly(acrylamid-co-isobuten) in Gegenwart von TFA als Komplexierungsmittel

2.63 g (0.037 mol) Acrylamid werden in ca 95 ml Dichlormethan in Gegenwart von 2.8 ml (0.037 mol, 4.22 g) TFA gelöst und im Autoklaven im Argongegenstrom vorgelegt. Nach Einkondensieren von unterschiedlichen Mengen Isobuten (siehe Tab. ...) werden 105.9 mg (0.37 mmol) CHPC zugegeben. Anschließend wird auf 40°C erwärmt, wobei sich ein Druck von 1.5-3.5 bar (abhängig von der Menge des eingesetzten Isobutens) aufbaut. Nach 18 Stunden Reaktionsdauer ist das Copolymer massiv ausgefallen. Es wird über einen Glasfilter abgesaugt und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Danach wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Man erhielt die in Tab. 5-2 aufgeführten Ausbeuten an Copolymer.

Tab. 5-2 *¹H-NMR-spektroskopisch ermittelter prozentualer molarer Einbau bei der Copolymerisation von Acrylamid (AA) und Isobuten (IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel in CH₂Cl₂ mit CHPC als Initiator bei 40 °C (Molverhältnis [CHPC]₀ : [AA]₀ = 0.01), bzw. zum Vergleich mit AIBN (Versuch 14), bei 60 °C*

Vers.Nr.	[AA]/[K]	[AA] ₀ /[IB] ₀	[AA]/[IB]	Zusammensetzung (%)		Ausbeute (%)
				AA	IB	
41	1 : 1	1 : 3	1.58	61,2	38.8	91.8
38	1 : 1	1 : 5	1.21	54.8	45.2	93.6
42	1 : 1	1 : 7.5	1.18	54.1	45.9	92.2
1/3	1 : 1	1 : 10	1.12	52.8	47.2	94.1
40	1 : 1	1 : 15	1.07	51.7	48.3	91.4

5.4.3 Synthese von Poly-(AA-co-AS-co-IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel

5.26 g (0.074 mol) Acrylamid und 5.1 ml (0.074 mol, 5.33 g) Acrylsäure werden in Dichlormethan in Gegenwart von 11.3 ml TFA (16.87 g, 0.148 mol) gelöst und im Autoklaven vorgelegt. Anschließend wird auf -70°C gekühlt. Danach wird der Initiator (423.6 mg, 1.48 mmol) CHPC im Argongegenstrom zugegeben und unterschiedliche Mengen Isobuten ein-kondensiert. Die Kühlung wird entfernt und ein Thermostat wird angeschlossen. Nach Erwärmen auf 40°C baut sich ein Druck von 2.4 - 3.5 bar auf. Das Polymere fällt massiv aus. Nach Abbruch der Reaktion wird das Polymere abfiltriert, mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Man erhielt die in Tab. 5-3 aufgeführten Ausbeuten an Terpolymer.

Tab. 5-3 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelter prozentualer molarer Einbau bei der Terpolymerisation von Acrylsäure (AS), Acrylamid (AA) und Isobuten (IB) in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) als Komplexierungsmittel in CH_2Cl_2 mit CHPC als Initiator bei 40°C (Molverhältnis $[\text{CHPC}] : [\text{AV}] = 0.01$)

Versuch Nr.	[AV] / [K]	[AV] ₀ / [OL] ₀	[AV]/[OL]	Zusammensetzung (%)			Ausbeute (%)
				AA	AS	OL	
3	1 : 1	1 : 5		27.0	33.2	39.8	93.6
4	1 : 1	1 : 10		25.2	31.1	43.7	88.7
5	1 : 1	1 : 15		24.0	30.4	45.6	93.4

5.4.4 Synthese von Diazomethan aus N-Methyl-N-nitroso-p-Toluolsulfonamid

ACHTUNG: Diazomethan ist explosiv, sehr giftig und cancerogen!

Man stellt es zweckmäßig nur in Lösung her. Alle Arbeiten sind hinter einem Schutzschild und unter einem gut ziehenden Abzug durchzuführen.

Wegen der Explosionsgefahr dürfen nur schlifflöse Apparaturen werden verwendet!

25 ml Ethanol (95%) werden zu einer Lösung aus 5 g Kaliumhydroxid und 8 ml Wasser in einem 100 ml Kolben bestückt mit einem Tropftrichter und mit einem Claisen-Aufsatz und Liebig-Kühler zugegeben. Der Kühler ist mit zwei Kolben, welche auf 0 °C gekühlt sind, in Serie geschaltet. Im zweiten Kolben befinden sich 20 – 30 ml Ether und ein Gaseinleitungsrohr, welches in den Ether eingetaucht ist. Zu dem Reaktionsgemisch, das mittels Wasserbad auf 65 °C erwärmt wird, werden 21.5 g (0.1 mol) N-Methyl-N-nitroso-p-Toluolsulfonamid gelöst in etwa 200 ml Ether mittels Tropftrichter innerhalb von ca. 25 min. zutropft. Die Destillationsgeschwindigkeit sollte etwa gleich der Zutropfgeschwindigkeit sein. Sobald die gesamte Etherlösung zugegeben wurde, werden weitere 40 ml Ether zugeführt. Die Destillation wird solange fortgeführt, bis der destillierte Ether farblos wird. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g Diazomethan.

6 Zusammenfassung

In der Natur führt das Zusammenspiel von molekularer Selbstorganisation und molekularer Erkennung zum Aufbau von funktionellen supramolekularen Systemen, in denen Ordnung und Beweglichkeit kombiniert sind und deren Funktion auf ihrer Organisation beruht.

Modelluntersuchungen dienen dazu, eine neue Chemie jenseits der kovalenten Bindung mit praktischer Anwendbarkeit zu entwickeln, welche auf der Grundlage relativ einfacher Systeme, d.h. ohne die Natur bis ins Detail zu kopieren, Membraneigenschaften und -prozesse wirkungsvoll nachahmt.

Ein Ziel dieser Arbeit lag in der Synthese von neuen, amphiphilen Copolymeren ausgehend von leicht zugänglichen Standardmonomeren. Im Vordergrund stand dabei die Kontrolle der amphiphilen Eigenschaften der Copolymere im Hinblick auf deren Selbstorganisation zu monomolekularen Schichten an der Wasser-Luft-Grenzfläche und die Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Architektur sowie Zusammensetzung makromolekularer Systeme und deren Selbstorganisation insbesondere unter dem Blickwinkel der Eignung als Modellmembrane für natürliche Membranen und komplexe Multischichtsysteme mit speziellen funktionellen Eigenschaften.

Die neuartigen Aspekte dieser Arbeit liegen zunächst einmal in der neuen Architektur der amphiphilen Copolymere als Ausgangskomponenten zum Aufbau von Mono- und Multischichten als Modellsysteme für biologische Membranen und funktionelle Schichten. Bei den in der Literatur bekannten polymeren Amphiphilen handelt es sich größtenteils um Block- oder Pfropfcopolymere. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch ein im Arbeitskreis neu entwickeltes radikalisiertes Copolymerisationsverfahren amphiphile Copolymere mit periodischen Strukturen synthetisiert (siehe Abbildung 6-1).

Das Verfahren beruht auf Verwendung von Brönsted-Säuren zur Erhöhung der Acrylmonomerreaktivität, wodurch sich der Anteil der alternierenden Sequenzen, welche die hydrophoben Struktureinheiten im Makromolekül darstellen, gezielt erhöhen lässt. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung der sogenannten hydrophob

modifizierten Polymere durch polymeranaloge Reaktionen besteht der große Vorteil darin, daß maßgeschneiderte Makromoleküle mit genau definiertem Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Sequenzen direkt durch Copolymerisation von leicht zugänglichen Standardmonomeren erhalten werden und auf diese Weise eine einfache Variation der molekularen Struktur und damit auch der Selbstorganisationseigenschaften in einem breiten Rahmen ermöglicht wird.

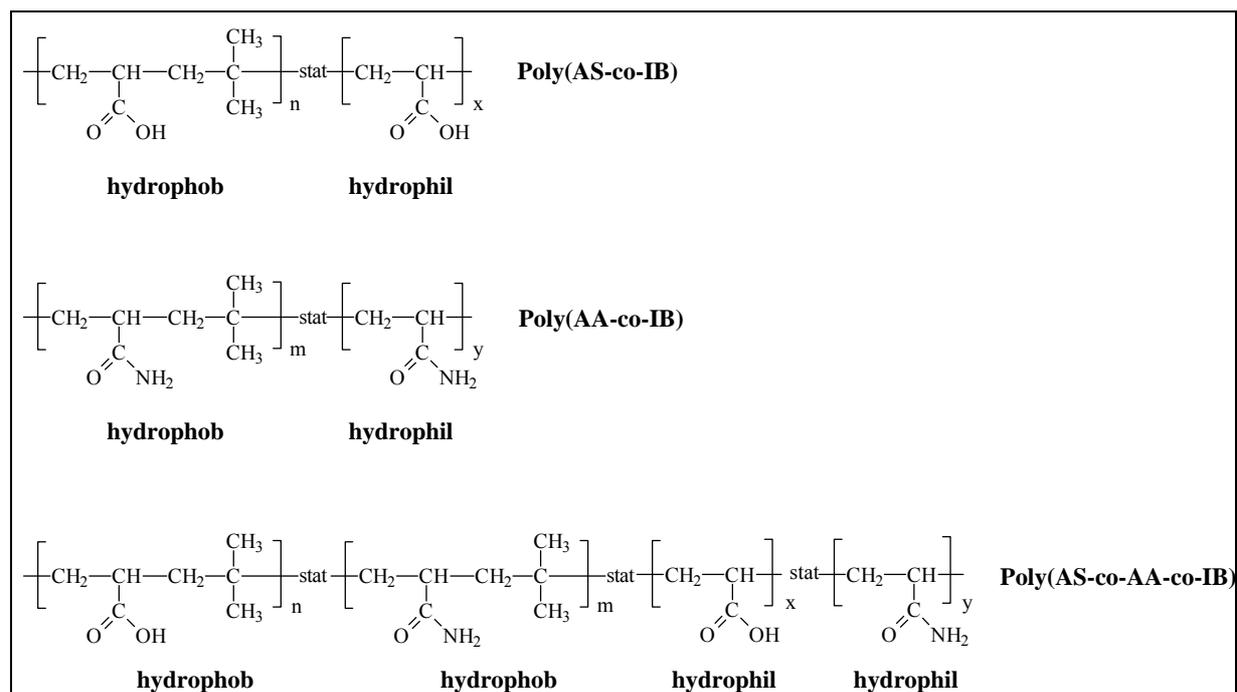


Abbildung 6-1 Chemische Struktur der amphiphilen Co- und Terpolymeren für funktionelle Mono- und Multischichten

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels Langmuir-Blodgett-Kuhn-Technik durchgeführten Untersuchungen und zum Teil überraschenden Ergebnisse zur Selbstorganisation und Filmbildung der synthetisierten amphiphilen Polymere belegen deren Eignung als Modellsysteme für die Erzeugung von funktionellen Membranen und Schichten.

Im Falle der amphiphilen Co- und Terpolymere aus Acrylsäure, Acrylamid und Isobuten wurden in dieser Arbeit die Filmpolymeren monomolekularer Schichten an der Wasser-Luft-Grenzfläche für verschiedene chemische Zusammensetzungen und der damit einhergehenden Variation der Hydrophobie und Hydrophilie im Amphiphil sowie bei einem definierten hydrophil/hydrophob-Verhältnis bei Variation der Lösungsmittel und Temperatur eingehend untersucht.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der synthetisierten amphiphilen Co- und Terpolymere hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften. Wasserlösliche, hydrophob modifizierte Polymere bilden aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen der hydrophoben Gruppen oberhalb der Überlappungskonzentration Aggregate, welche eine Viskositätserhöhung zur Folge haben. Es konnte gezeigt werden, daß die amphiphilen Copolymere mit geringen Anteilen an hydrophoben Sequenzen aufgrund der überwiegenden intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen die Viskosität von wäßrigen Lösungen drastisch erhöhen und daher ihr technischer Einsatz als Viskositätsveränderer durchaus denkbar ist.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der acrylsäurehaltigen Copolymere besteht im Bereich der Stabilisierung von Dispersionen. Die im Rahmen von ESA-Messungen erzielten Ergebnisse bestätigen, daß eine stabilisierende Wirkung vorhanden ist. Da Poly(acrylsäure-co-isobuten) als ein Polyelektrolyt anzusehen ist, handelt es sich dabei primär um eine elektrostatische Stabilisierung.

7 Abstract

In nature the interaction of molecular selforganization and molecular recognition leads to the formation of functional supermolecular systems, where order and mobility are combined and of which functions are based on their organisation.

Model surveys serve to develop a new chemistry behind covalent bindings with practical application, which effectively imitates membrane properties and processes on the grounds of relatively simple systems, without copying the nature in details.

A goal of this work was the synthesis of new, amphiphilic copolymers starting from easy accessible standard monomers. The interest centered around the control of the amphiphilic properties of the synthesised copolymers with regard to their selforganization to monomolecular layers at liquid-gas-interfaces and the elucidation of the correlation between architecture as well as composition of macromolecular systems and their selforganization particularly under the point of view of suitability for model membranes describing natural membranes and for complex multilayer systems with special functional properties.

The new aspects of this work consists first of all in the new architecture of the amphiphilic copolymers as initial components for mono- and multilayer preparation as model systems for biological membranes and functional layers. The polymeric amphiphiles known in the literature are mostly block- or grafted copolymers. Within this work amphiphilic copolymers with periodical structures were synthesised through a new radical copolymerisation method developed within our study group (see figure 8.1).

The method is based on the use of Brönsted acids increasing the reactivity of the acrylic monomeres, which allows controlled increase of the fraction of alternating sequences which represent the hydrophobic structure entities in the macromolecules. As opposed to the known manufacturing techniques of the so-called hydrophobically modified polymeres through polymeranalogous reactions, the great advantage consists in the direct obtainment of tailor-made macromolecules with exactly defined proportions between hydrophobic and hydrophilic sequences through copolymerisation of easily accessible standard monomeres. Accordingly,

an easy variation of molecular structure and self-organization properties are enabled on a large scale.

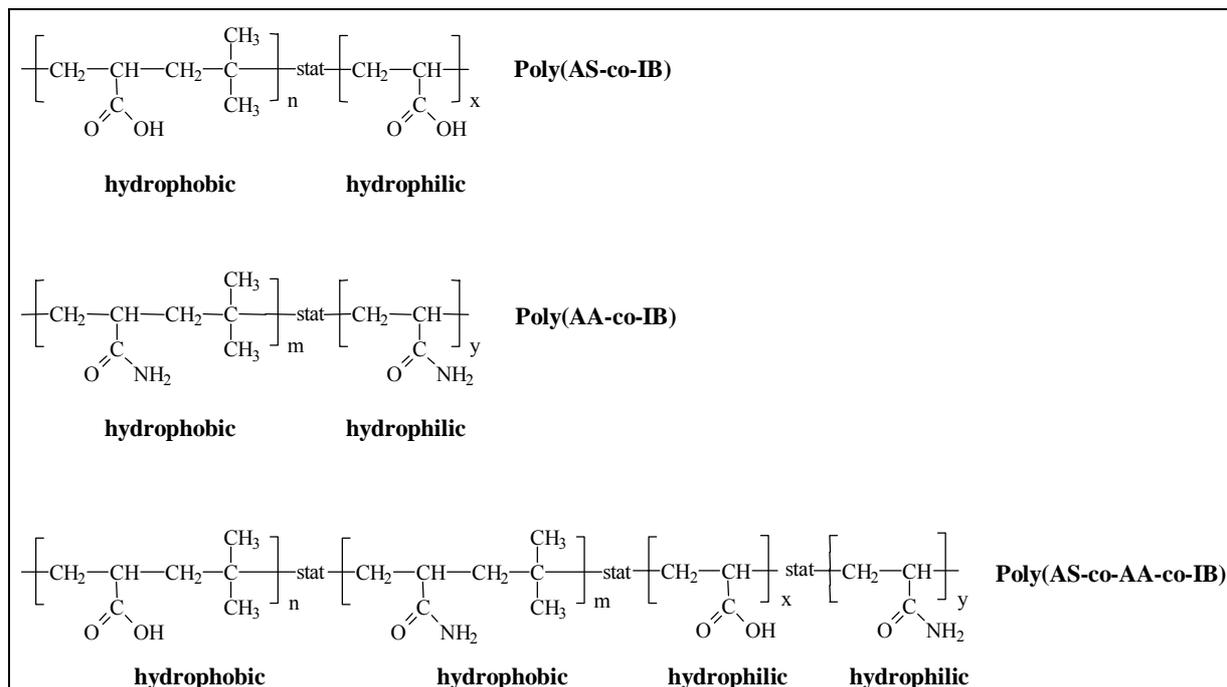


Figure 7.1 Chemical structure of the amphiphile co- and terpolymere for functional mono- and multilayer.

The surveys within this work, carried out with Langmuir-Blodgett-Kuhn techniques, and the partially surprising results about selforganization and film building of the synthesized amphiphilic polymeres confirm their suitability as model systems for functional membranes and layers manufacturing.

For the amphiphilic co- and terpolymers of acrylic acid, acrylamid and isobutene the polymorphisms of monomolecular layers at the water-air-surface were investigated by Langmuir method for different chemical compositions and at well defined ratios of hydrophilic / hydrophobic sequences for different solvents and at different temperatures.

A further goal of this work was the survey of the synthesized amphiphilic co- and terpolymers with regard to their rheological properties. Water soluble, hydrophobically modified polymers above the overlap concentration form aggregates based on the intermolecular interactions of the hydrophobic groups, which leads to an abnormally high increase of viscosity. It has been shown that amphiphilic copolymers with a small amount of hydrophobic sequences drastically elevate the viscosity of aqueous solutions because of the predominant

intermolecular hydrophobic interactions, and hence their technical use as viscosity modifier is feasible.

Another use of the acrylic acid containing copolymers is in the area of dispersion stabilization. The results obtained by ESA-measurements confirm the existence of a stabilizing effect. Because poly(acrylic acid-co-isobutene) has to be seen as a polyelectrolyt, it is primary an electrostatic stabilization.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ F. Vögtle, H.G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* **97**, 721 (1985)
- ² F. Vögtle, E. Weber (Hrsg.) *Host Guest Komplex Chemistry Vol I-III* (1981)
- ³ D.J. Cram, *Angew. Chem.* **98**, 1041 (1986)
- ⁴ I.Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917)
- ⁵ J.D.Swalen, D.L. Allara, J.D. Andrade, E.A. Chandross, S. Garrof, J. Israelachvili, T.J. McCarthy, R. Munray, R.F. Pease, J.F. Rabolt, K.J. Wynne, H. Yu, *Langmuir* **3**, 932 (1987)
- ⁶ E.M. Landau, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, J. Sagiv, *Nature* **318**, 353 (1985)
- ⁷ E.M. Landau, S. Grayer Wolf, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1436 (1989)
- ⁸ E.M. Landau, R. Popovitz-Biro, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **134**, 323 (1986)
- ⁹ S. Mann, B.R. Heywood, S. Rajam, J.D. Birchall, *Nature* **334**, 692 (1988)
- ¹⁰ S. Rajam, B.R. Heywood, J.B.A. Walker, S. Mann, R.J. Davey, J.D. Birchall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 727 (1991)
- ¹¹ I. Weissbuch, L. Addali, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature* **310**, 161 (1984)
- ¹² I. Weissbuch, L. Addali, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 561 (1988)
- ¹³ H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem* **83**, 672 (1971)
- ¹⁴ G.G. Roberts, B. Holcroft, A.Barraud, J. Richard, *Thin Solid Films* **160**, 53 (1988)
- ¹⁵ I.R. Girling, P.V. Kolinsky, N.A. Cade, J.D. Earls, I.R. Peterson, *Opt. Commun.* **55**, 289 (1985)
- ¹⁶ J.D. Swalen, *Thin Solid Films* **160**, 197 (1988)
- ¹⁷ Y.R. Shen in *New Laser and Optical Investigations of Chemistry and Structure at Interfaces* (Eds. R.B. Hall, A.B. Ellis) VCH Weinheim S. 151 1986
- ¹⁸ H. Fuchs, H. Ohst, W. Prass, *Adv. Mater.* **3**, 10 (1991)
- ¹⁹ G.G. Roberts, K.P. Paude, W.A. Barlow, *Proc. Inst. Electr. Eng.* **125**, 169 (1978)
- ²⁰ T. Morizumi, *Thin Solid Films* **160**, 413 (1988)
- ²¹ M.C. Petty, M.R. Bryce, D.Bloor (Eds.) *Introduction to Molecular Electronics*, E.Arnold London 1995
- ²² K. Sienicki (Ed.) *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices*, Band 1-3 CRC Press Boca Raton 1993-1994

-
- ²³ S.J. Singer, G.L. Nicolson, *Science* **175**, 720-731 (1972)
- ²⁴ J.L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, New York 1966
- ²⁵ E.D. Goddard, *Monolayers, Advances in Chemistry Series*, Vol. 144 American Chemical Society, Washington, D.C. 1975
- ²⁶ N.L. Gershfeld, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **27**, 349-368 (1976)
- ²⁷ H.T. Tien, *Bilayer Lipid Membranes (BLM) Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York 1974
- ²⁸ M. Almgren, J.E. Löfroth, R. Rydholm, *Chem. Phys. Lett.* **63**, 265-268 (1979)
- ²⁹ N. Moucharafich, S.E. Friberg, *Mol Cryst. Liq. Cryst.* **49**, 231-238 (1979)
- ³⁰ A.D. Bangham, *Prog. Biophys. Mol. Biol* **18**, 29-95 (1968)
- ³¹ D.A. Thyrell, T.D. Heath, C.M. Colley, B.E. Reyman, *Biochim. Biophys. Acta* **457**, 259-302 (1976)
- ³² A. Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self Assembly*, Academic Press, Boston (1991)
- ³³ D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1**, 45 (1985)
- ³⁴ D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1**, 52 (1985)
- ³⁵ H. Ogawa, T. Chihara, K.J. Taya, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1365 (1985)
- ³⁶ P.R. Moses, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7435 (1976)
- ³⁷ F.L. Carter, R.E. Siatkowski, H. Whotljen (Eds.), *Molekular Electronic Devices*, North Holland, Amsterdam, (1988)
- ³⁸ H. Sasabe in *Hybrid Materials-Concepts and Case Studies*, Ed. H. Nogawa, Chap. 2, ASM International, Ohio, (1988)
- ³⁹ G.C. Suits, H.E. Way, *The Collected Works of Irwing Langmuir*, Pergamon Press, London (1961)
- ⁴⁰ K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935)
- ⁴¹ D. Lupo, H. Ringsdorf, A. Schuster, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10498 (1994)
- ⁴² B. Tiecke, *Adv. Mater.* **2**, 222 (1990)
- ⁴³ J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1157 (1990)
- ⁴⁴ B.L. Anderson, R.C. Hall, B.G. Higgins, G. Lindsay, P. Stroeve, S.T. Kowel, *Synth. Met.* **28**, D683 (1989)
- ⁴⁵ W. Hickel, G. Appel, D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann, *Thin solid Films* **210/211**, 182 (1992)

-
- ⁴⁶ R.H. Müller, Paperback APV Bd. 37 *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1996
- ⁴⁷ M.J. Garvey, T.F. Tadros, B.J. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 440 (1976)
- ⁴⁸ D.E. Brooks, *J. Colloid Interface Sci.* **43**, 687 (1973)
- ⁴⁹ M.L. Carasso, W. Rowlands, R. W. O'Brian, *J. Colloid. Interface Sci.* **193**, 200-214 (1997)
- ⁵⁰ M.J. Garvey, T.F. Tadros, B. Vincent, *J. Colloid. Interface Sci.* **49**, 57 (1974)
- ⁵¹ J. Rubio, J.A. Kitchener, *J. Colloid. Interface Sci.* **57**, 132 (1976)
- ⁵² H. Maier, J. A. Baker, J.C. Berg, *J. Colloid. Interface Sci.* **119**, 512 (1987)
- ⁵³ T. Cosgrove, T.G. Heath, K. Ryan, B. van Lent, *Polym. Commun.* **28**, 64 (1987)
- ⁵⁴ K.G. Barnett, T. Cosgrove, B. Vincent, D.S. Sissons, M. Cohen-Stuart, *Macromolecules* **14**, 1018 (1981)
- ⁵⁵ L. Couture, T.G.M. van de Ven, *Colloids Surf.* **54**, 245 (1991)
- ⁵⁶ R.W. O'Brian, *J. Fluid Mech.* **190**, 71 (1988)
- ⁵⁷ R.W. O'Brian, B.R. Midmore, A. Lamb, R.J. Hunter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **90**, 301 (1990)
- ⁵⁸ R. Kern, N.E. Ikladios, T. Schauer, O.J. Schmitz, L. Dulog, C.D. Eisenbach, *Farbe und Lack* **103**, 58 (1997)
- ⁵⁹ R. Reiter, H. Motschmann, W. Knoll, *Langmuir* **9**, 2430-2435 (1993)
- ⁶⁰ A. Schmidt, M. Sawodny, W. Knoll, H. Ringsdorf, *Acta Polymer.* **45**, 217-227 (1994)
- ⁶¹ W. Knoll, L. Angermeier, G. Batz, T. Fritz, *Synthetic Metals* **61**, 5-11 (1993)
- ⁶² M. Seitz, B. Struth, J. A. Preece, H. Ringsdorf, *Thin Solid Films* **284-285**, 304-307 (1996)
- ⁶³ Ch. Erdelen, L. Häussling, R. Naumann, H. Ringsdorf, *Langmuir* **10**, 1246-1250 (1994)
- ⁶⁴ J. Spinke, J. Yang, H. Wolf, M. Liley, H. Ringsdorf, W. Knoll, *Biophys. J.* **63**, 1667-1671 (1992)
- ⁶⁵ H. Motschmann, R. Reiter, G. Wegner, W. Knoll, *Langmuir* **7**, 2743-2747 (1991)
- ⁶⁶ F. Embs, D. Funhoff, A. Laschewsky, U. Licht, H. Ohst, W. Prass, H. Ringsdorf, G. Wegner, R. Wehrmann, *Adv. Mater.* **3**, 25-31 (1991)
- ⁶⁷ U.P. Strauss, E.G. Jackson, *J. Polym. Sci.* **6**, 649 (1951)
- ⁶⁸ P.L. Valint, J. Bock, D.N. Schulz, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **57**, 482 (1987)
- ⁶⁹ K.C. Dowling, J.K. Thomas, *Macromolecules* **26**, 4521 (1993)
- ⁷⁰ C. L. McCormick, J. Bock, D. N. Schulz, In *Encyclopedia of Polymer science and Engineering*, 2nd ed; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Wiley-Interscience; New York, 1989, Vol. 17, S. 772
- ⁷¹ C.D. Eisenbach, W. Lieberth, B. Sperlich, *Angew. Makromol. Chem.* **223**, 81-100 (1994)

-
- ⁷² B. Sperlich, *Dissertation*, Bayreuth, 1994
- ⁷³ C.D. Eisenbach, B. Sperlich, *Macromolecules* **29**, 7748-7752 (1996)
- ⁷⁴ B.Sperlich, C.D. Eisenbach, *Acta Polym.* **47**, 280 (1996)
- ⁷⁵ T. Alfrey, C.C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101-106 (1947)
- ⁷⁶ C. D. Eisenbach, U. Bülow, W. Lieberth; *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **44**, 217 (1991)
- ⁷⁷ U. Bülow; *Dissertation*, Bayreuth, 1989
- ⁷⁸ W. Lieberth, *Dissertation*, Bayreuth, 1992
- ⁷⁹ C.D. Eisenbach, U. Bülow, U. Daum, B. Fürderer, F.G. Schmidt, H. Fischer, *Angew. Makromol. Chem.* **145-146**, 125 (1986)
- ⁸⁰ C. H. Bamford, aus Cowie; *Alternating Copolymers*, Plenum Press, New York 1985, S. 75-152
- ⁸¹ C. H. Bamford, X. Han, P. J. Malley; *Plast. Kautsch.* **29** (1982) 137-40
- ⁸² V. B. Golubev, V. P. Zubov, G. S. Georgiev, I. L. Stoyachenko, V. A. Kabanov; *J. Polym. Sci. - Chem.* **11** (1973) 2463
- ⁸³ B. Brutevin, F. Cersosimo, B. Youssef; *Macromolecules* **25**, 2842-6 (1992)
- ⁸⁴ T. Hirabayashi, K. Yokota, *J. Polym. Sci. Chem.* **14**, 45-55 (1976)
- ⁸⁵ P. Stroeve, A.C. Balazs (Eds.) *Macromolecular Assemblies in Polymeric Systems* ACS Symposium Series **493** Washington 1992
- ⁸⁶ G. Cevc, D. Marsh, *Phospholipid Bilayers*, Wiley, New York, 1987
- ⁸⁷ C.A. Naumann, C.F. Brooks, G.G. Fuller, W. Knoll, C.W. Frank, *Langmuir* **15**, 7752-7761 (1999)
- ⁸⁸ L. Schmitt, C. Dietrich, R. Tampé, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8485 (1994)
- ⁸⁹ L. Schmitt, T. Bohanon, S. Denzinger, H. Ringsdorf, R. Tampé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 317 (1996)
- ⁹⁰ U. P. Strauss, E. G. Jackson, *J. Polym. Sci.* **6**, 649 (1951)
- ⁹¹ S. Biggs, A. Hill, J. Selb, F. Candau, *J. Phys. Chem.* **96**, 1505 (1992)
- ⁹² J. Bock, D.B. Siano, D.N. Schulz, S.R. Turner, P.L. Valint, S.J. Pace, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **55**, 355 (1986)
- ⁹³ *Polymers in Aqueous Media*; J.E. Glass (Ed.); *Advances in Chemistry Series 223*; American Chemical Society, Washington DC, 1989, S. 411
- ⁹⁴ M. Hirooka, H. Yabuuchi, *J. Polym. Sci. Lett.* **5**, 47-55 (1967)
- ⁹⁵ M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Kawasumi, K. Nakaguchi, *J. Polym. Sci. Chem.* **11**, 1281-1306 (1973)

- ⁹⁶ A.L. Logothetis, J.M. McKenna, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 14311-1455 (1977)
- ⁹⁷ H.G. Elias; *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 5. Auflage, 1990, S. 446
- ⁹⁸ B. Sperlich, C.D. Eisenbach, *unveröffentlicht*
- ⁹⁹ R.B. Seymour, D.P. Garner, *J. Coatings Technol.* **41**, 612 (1976)
- ¹⁰⁰ R.B. Seymour, D.P. Garner, *Polymer* **17**, 21 (1976)
- ¹⁰¹ J.J. Herman, P.L. Teyssié, *Macromolecules* **11**, 839 (1978)
- ¹⁰² J.Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1985
- ¹⁰³ Pretsch, Clerc, Seibl, Simon; *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3. Auflage, Springer-Verlag 1990, S. 10C
- ¹⁰⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York
- ¹⁰⁵ Elgert, Ritter, *Makromol. Chem.* **177**, 2781 (1976)
- ¹⁰⁶ Elgert, Stülzel, *Polymer* **16**, 758 (1975)
- ¹⁰⁷ H. Kuhn, *J. Photochem.* **10**, 111-132 (1979)
- ¹⁰⁸ H. Kuhn, D. Möbius, H. Bücher in *Physical Methods for Chemistry*, Vol. 1, Teil IIIB (A. Weissberger, B.W. Rossiter, Ed.) Wiley-Interscience, New York, 577-701
- ¹⁰⁹ H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **10**, 620-637 (1971)
- ¹¹⁰ W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.* **9**, 552 (1941)
- ¹¹¹ C. Tanford, *The Hydrophobic Effect, the Formation of Micelles and Biological Membranes*, 3, Wiley-Interscience, New York 1979
- ¹¹² R.W. Munn, C.N. Ironside, *Principles and Application of Non-linear Optical Material*, Kapitel 9, Blackie Academic & Professional, New York 1993
- ¹¹³ W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1887 (1990)
- ¹¹⁴ W. Kern, *Purifying Si- and SiO₂-Surfaces with hydrogen peroxide*, *Semicond. Int.* 1984, 94
- ¹¹⁵ G.J. Pietsch, *Appl. Phys. A* **60**, 347 (1995)
- ¹¹⁶ G.J. Pietsch, *Struktur und Chemie technologischer Siliciumoberflächen*, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 9, Elektronik 148, VDI-Verlag, Düsseldorf 1992
- ¹¹⁷ R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 465-496 (1984)
- ¹¹⁸ M. Burghard, *Dissertation* Universität Tübingen, 1996
- ¹¹⁹ G. Caminati, D. Senatra, G. Gabrielli, *Langmuir* **7**, 604 (1988)
- ¹²⁰ G. Gabrielli, D. Senatra, G. Caminati, G.G.T. Guarini, *Colloid Polym. Sci.* **266**, 823 (1988)
- ¹²¹ A.G. Bois, *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 134 (1985)
- ¹²² N.K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Dover, New York 1968

- ¹²³ D.M. Nguyen, T.M. Mayer, S.F. Hubbars, K.D. Singer, J.A. Mann, J.B. Lando
Macromolecules **30**, 6150-6157 (1997)
- ¹²⁴ M. Tomoiaia-Cotisel, J. Zsako, E. Chifu, P.J. Quinn, *Chem. And Phys. Of Lipids* **50**, 127-133 (1989)
- ¹²⁵ D.M. Taylor, H. Morgan, C. D'Silva, *J. of Coll. And Interface Sci.* **144**, 53-62 (1991)
- ¹²⁶ H. Sato, Y. Oishi, M. Kuramori, K. Suehiro, M. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 621-627 (1997)
- ¹²⁷ T. Reda, H. Hermel, H.D. Hölftje, *Langmuir* **12**, 6452-6458 (1996)
- ¹²⁸ M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, New York, 1980
- ¹²⁹ R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, Amsterdam, 1988
- ¹³⁰ J.D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin 1982
- ¹³¹ H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **12**, 4614- 4617, 1996
- ¹³² G. Geiß, W. Hickel, D. Lupo, W. Praß, U. Scheunemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1345-1349, 1991
- ¹³³ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982)
- ¹³⁴ G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- ¹³⁵ R.C. Gonzales, P. Wintz, *Digital Image Processing*, Addison Wesley, MA, 1987
- ¹³⁶ T. G. Fox, *Bull. Amer. Chem. Soc* **1** (1956) 123
- ¹³⁷ J. M. G. Cowie; *Alternating Copolymers*, Plenum Press, NY, London (1985) S. 251
- ¹³⁸ J. Vematsu, K. Honda, *Rep. Prog. Poym. Phys. Jpn.* **8** (1965) 111
- ¹³⁹ J. M. Barton, *J. Polim. Sci.* **C30** (1970) 573
- ¹⁴⁰ M. Hirooka, T. Kato, *J. Polim. Sci. Polim. Lett. Ed.* **12** (1974) 31
- ¹⁴¹ Ch. Schaller, unveröffentlicht
- ¹⁴² H.G. Elias; *Makromoleküle*, Band 2, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 5.Auflage, 1990, S. 720
- ¹⁴³ C.L. McCormick, T. Nonaka, C.B. Johnson, *Polymer* **29**, 731 (1988)
- ¹⁴⁴ J. Selb, S. Biggs, D. Renoux, F. Candau, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **69**, 128 (1993)
- ¹⁴⁵ S. Biggs, J. Selb, F. Candau, *Polymer* **34**, 580 (1993)
- ¹⁴⁶ J.E. Glass (Ed.) *Hydrophilic Polymers. Performance with Environmental Acceptability*.
Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington DC (1996)
- ¹⁴⁷ H.G. Elias; *Makromoleküle*, Band 1, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 5.Auflage, 1990, S. 696
- ¹⁴⁸ O. Haas, C. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1104 (1921)
- ¹⁴⁹ T. Hirabayashi, K. Yamauchi, K. Yokota, *Macromol.* **23**, 935-9 (1990)

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbst verfaßt und ich habe dabei keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Stuttgart, August 2000

Hans-Alfred Schoger