



BMBF - Förderschwerpunkt

## Erforschung der kondensierten Materie

Großgeräte der physikalischen  
Grundlagenforschung

### **Segmentdynamik und Relaxation in mikrophasenseparierten Polymersystemen**

Zuwendungsempfänger:	<b>Technische Universität Ilmenau</b>
Projektleitung:	<b>Stühn</b>
Förderkennzeichen:	03 ST5ILM/0
Förderzeitraum:	01.04.99 - 31.03.01
Zuwendung:	97.422 €[190.540 DM]
E-Mail:	bernd.stuehn@physik.tu-ilmenau.de
Projektträger:	PTJ

#### **Genutzte Großgeräte:**

FZJ - FRJ-2

ILL - HFR

#### **Angaben zum Projekt:**

Veröffentlichungen:	8
Konferenzbeiträge:	10
Diplomarbeiten:	0
Dissertationen:	2
Habilitationen:	0
Patente:	0

## Schlussbericht - Kurzfassung

Mikrophasenseparation ist ein Mechanismus, der in blockartig aufgebauten Molekülen zu einer Entmischung auf molekularer Längenskala führt. Die räumliche Dimension dieser Strukturierung wird durch die chemische Architektur des Moleküls definiert. In diesem Projekt wurden vergleichend Blockcopolymere aus einem amorphen (I) und einem flüssigkristallinen (LC) Teilblock sowie Carbosilandendrimere mit mesogenen Endgruppen untersucht. Die besondere molekulare Architektur von Dendrimeren verstärkt die Tendenz zur Mikrophasenseparation. Die im Volumen auftretenden Domänenformen sind vergleichbar mit denen von Blockcopolymeren. An LC/I Diblockcopolymeren wurde eine Modifikation des Phasendiagrammes mit einer Ausweitung des Bereiches lamellarer Struktur gefunden. Dies wird auf die nematische Ordnung der Seitengruppen zurückgeführt. An Dendrimeren mit mesogenen Endgruppen wird aus dem gleichen Grund eine Deformation der Form des Einzelmoleküls in verdünnter Lösung von der Kugel zur Ellipse beobachtet. Die Struktur des Dendrimeren 4. Generation ist die einer unimolekularen Mizelle. Während der Carbosilankern ein leicht deformierbares Gerüst darstellt, ist er von einer steifen Schicht der Endgruppen umgeben. Die Form des Teilchens fluktuiert mit Relaxationszeiten, die mit Neutronenspincho-Experimenten messbar sind. Sie erlauben Rückschluss auf den Biegemodul der Grenzschicht.

Die Segmentbeweglichkeit von LC/I Diblockcopolymeren wurde mit dielektrischer Relaxation untersucht. Die im Streuexperiment beobachtete Domänenbildung wurde durch die Beobachtung einer Maxwell-Wagner Relaxation bestätigt. Die für LC Polymere charakteristischen  $\alpha$ - und  $\delta$ -Relaxationen weisen beide eine nicht arrheniusartige Temperaturabhängigkeit auf. Oberhalb des nematisch-isotropen Phasenüberganges sind die Relaxationen nicht mehr unterscheidbar. Die bei hohen Frequenzen (tiefen Temperaturen) auftretenden Nebenrelaxationen sind in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Gebiete getrennt. Die  $\gamma$ -Relaxation ist gegenüber dem Homo(LC)Polymeren verschoben. Es wurde ein deutlicher Einfluss der Domänenform auf die Relaxationszeiten von  $\alpha$ - und  $\delta$ -Relaxationen gefunden. Mit zunehmender räumlicher Einschränkung werden beide Relaxationszeiten verkürzt. Außerdem wird das Relaxationszeitspektrum verbreitert.

# Schlussbericht

**Zuwendungsempfänger:**

Universität Freiburg 1. 4. 1998 - 31. 3. 1999

Technische Universität Ilmenau 1. 4. 1999 - 31. 3. 2001

**Projektleitung:** Prof. Dr. B. Stühn

Segmentdynamik und Relaxation in mikrophasenseparierten Polymersystemen

## **Zusammenfassung:**

Mikrophasenseparation ist ein Mechanismus, der in blockartig aufgebauten Molekülen zu einer Entmischung auf molekularer Längenskala führt. Die räumliche Dimension dieser Strukturierung wird durch die chemische Architektur des Moleküls definiert. In diesem Projekt wurden vergleichend Blockcopolymere aus einem amorphen (I) und einem flüssigkristallinen (LC) Teilblock sowie Carbosilandendrimere mit mesogenen Endgruppen untersucht. Die besondere molekulare Architektur von Dendrimeren verstärkt die Tendenz zur Mikrophasenseparation. Die im Volumen auftretenden Domänenformen sind vergleichbar mit denen von Blockcopolymeren. An LC/I Diblockcopolymeren wurde eine Modifikation des Phasendiagrammes mit einer Ausweitung des Bereiches lamellarer Struktur gefunden. Dies wird auf die nematische Ordnung der Seitengruppen zurückgeführt. An Dendrimeren mit mesogenen Endgruppen wird aus dem gleichen Grund eine Deformation der Form des Einzelmoleküls in verdünnter Lösung von der Kugel zur Ellipse beobachtet. Die Struktur des Dendrimeren 4. Generation ist die einer unimolekularen Mizelle. Während der Carbosilankern ein leicht deformierbares Gerüst darstellt, ist er von einer steifen Schicht der Endgruppen umgeben. Die Form des Teilchens fluktuiert mit Relaxationszeiten, die mit Neutronenspin-echo-Experimenten messbar sind. Sie erlauben Rückschluss auf den Biegemodul der Grenzschicht.

Die Segmentbeweglichkeit von LC/I Diblockcopolymeren wurde mit dielektrischer Relaxation untersucht. Die im Streuexperiment beobachtete Domänenbildung wurde durch die Beobachtung einer Maxwell-Wagner Relaxation bestätigt. Die für LC Polymere charakteristischen  $\alpha$ - und  $\delta$ -Relaxationen weisen beide eine nicht arrheniusartige Temperaturabhängigkeit auf. Oberhalb des nematisch-isotropen Phasenüberganges sind die Relaxationen nicht mehr unterscheidbar. Die bei hohen Frequenzen (tiefen Temperaturen) auftretenden Nebenrelaxationen sind in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Gebiete getrennt. Die  $\gamma$ -Relaxation ist gegenüber dem Homo(LC)Polymeren verschoben. Es wurde ein deutlicher Einfluss der Domänenform auf die Relaxationszeiten von  $\alpha$ - und  $\delta$ -Relaxationen gefunden. Mit zunehmender räumlicher Einschränkung werden beide Relaxationszeiten verkürzt. Außerdem wird das Relaxationszeitspektrum verbreitert.

## **1. Kurze Darstellung der Projektarbeit**

### **1.1 Aufgabenstellung**

Die vergleichende Untersuchung von Polymersystemen, deren Gemeinsamkeit in der Fähigkeit liegt, eine mikrophasenseparierte Struktur ausbilden zu können, sollte Aufschluss über die dem Strukturbildungsprozess zugrunde liegenden Mechanismen geben. In unseren Arbeiten wurden zwei Klassen von Makromolekülen eingesetzt:

1. Blockcopolymere aus amorphen Teilblöcken sind bezüglich ihrer Mikrophasenseparation gut untersucht. Bei Modifikation eines Teilblockes mit steifen Seitengruppen erhält man ein neuartiges System (LC/I Blockcopolymer), das neben der Domänenstruktur auch den Freiheitsgrad der Orientierungsordnung besitzt. An diesen Systemen sollte der Einfluss steifer Seitengruppen auf das Phasendiagramm verfolgt werden.
2. Dendrimere und hyperverzweigte Polymere können ebenfalls mit blockartiger Struktur synthetisiert werden. Die Strukturbildung durch Mikrophasenseparation sollte in diesen Molekülen von der Raumerfüllung des dendritischen Molekülgerüsts mit beeinflusst werden.

Im einzelnen sollte mit Strukturuntersuchungen, insbesondere Streuexperimenten, die Domänenstruktur bestimmt und auch die Strukturbildungskinetik untersucht werden.

Weiterhin ist das Relaxationsverhalten polymerer Materialien eng verknüpft mit ihrer Morphologie oder Domänenstruktur. Der Bezug zwischen molekularer Dynamik, Relaxationsverhalten und insbesondere dem Glasübergang sollte an mikrophasenseparierten Systemen analysiert werden. Sofern die beteiligten Komponenten eines mikrophasenseparierten Systems nicht kristallisationsfähig sind, findet man abhängig vom Ordnungszustand einen gemeinsamen oder jeweils einen den Domänen zuzuordnenden Glasübergang. Dies ist ein Ausdruck der Abhängigkeit der molekularen Dynamik von der Mikrophasenseparation. Das Projekt hat zum Ziel, das komplexe Relaxationsverhalten von Systemen mit definierter Mikrophasenstruktur zu untersuchen. Die Komplexität resultiert dabei einerseits aus der Existenz eines Glasübergangs und andererseits aus der räumlichen Einschränkung der Segmentdiffusion durch die Struktur. Dieser Frage sollte mit dielektrischer Relaxation einerseits und quasielastischer Neutronenstreuung andererseits nachgegangen werden.

Schließlich war in vorangegangenen Arbeiten eine starke Abhängigkeit der Mikrophasenseparationstemperatur vom hydrostatischen Druck beobachtet worden. Dieser Parameter sollte deshalb ebenfalls in die Untersuchung einbezogen werden.

## **1.2 Vorarbeiten**

Im vorangegangenen Projekt wurde die Mikrophasenseparation in Diblockcopolymeren aus amorphen Teilblöcken bereits untersucht. Das Prinzip der Strukturbildung durch Mikrophasenseparation war somit bereits Gegenstand mehrerer Arbeiten. Im Zusammenhang damit wurden Präparationstechnik und Auswerteverfahren für die beabsichtigten Streuexperimente entwickelt.

## **1.3 Ablauf des Vorhabens**

Die Arbeiten zur Domänenstruktur endgruppenfunktionalisierter Dendrimere führten auf die Frage nach der Struktur des Einzelmoleküls in Lösung. Die beobachtete Mikrophasenseparation im Volumen war offensichtlich auch das Ergebnis der stäbchenförmigen Natur der Endgruppen und dem daraus resultierenden Ordnungszustand des LC Phasenüberganges. Dieser Zusammenhang wurde auch an der Substanzgruppe der LC/I Blockcopolymere gefunden. Es bestand die Vermutung, dass bereits im Einzelmolekül aufgrund dieses Mechanismus eine Strukturierung in Form einer unimolekularen Mizelle auftreten könnte. Deshalb wurden auch Experimente zur Struktur von Dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren in Lösung durchgeführt.

Ziel des Projektes war weiterhin ein Verständnis der Segmentbeweglichkeit und Relaxation im mikrophasenseparierten Zustand. Dabei trat insbesondere der Aspekt des Glasüberganges in eingeschränkter Geometrie in den Vordergrund, da in einer Reihe von Arbeiten an dünnen Polymerfilmen dramatische Effekte berichtet wurden. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf die sicherlich komplexere Situation der Mikrophasenstruktur wurde überprüft.

Auf die weitere Untersuchung der Druckabhängigkeit von Phasenübergangstemperatur und Segmentdynamik musste deshalb verzichtet werden.

Die Projektarbeit wurde wesentlich belastet durch den Wechsel des Projektleiters von der Universität Freiburg an die Technische Universität Ilmenau. Es entstanden Probleme bei der Wiederbesetzung der Mitarbeiterstelle, so dass der Fortgang der Arbeit zeitweilig stagnierte. Eine gewisse Kontinuität konnte durch die Abschlussarbeiten zweier Dissertationen noch in Freiburg sowie durch den zügigen Aufbau des Labors für dielektrische Spektroskopie in Ilmenau erreicht werden. Dies war nur möglich dank der Finanzierung der Doktorandenstellen sowie der Übertragung von Teilen der für das Labor benötigten Geräte durch die Universität Freiburg.

#### **1.4 Wissenschaftlicher Stand an den angeknüpft wurde**

In einer vorausgegangenen Arbeit wurde die Strukturbildung in einem Triblockcopolymeren aus einem flüssigkristallinen Mittelblock und amorphen Endblöcken untersucht und eine direkte Beeinflussung von Domänenform und Orientierungsordnung beobachtet<sup>1</sup>. Auch vergleichbare Ergebnisse anderer Gruppen führten auf die Frage nach dem Phasendiagramm solcher Systeme und der Relaxation in Gegenwart bzw. innerhalb von Domänen. Insbesondere am Rande des Phasendiagrammes wurden teilgeordnete Zustände gefunden<sup>2</sup>. Die detaillierte Struktur von Dendrimeren war (und ist) Gegenstand kontroverser Diskussion<sup>3</sup>. Die Frage nach der möglichen Rückfaltung von Molekülen und dem inhomogenen Dichteverlauf innerhalb des Dendrimeren sollte für die Situation von endgruppenfunktionalisierten Carbosilandendrimeren untersucht werden. Insbesondere wurde die Struktur des Einzelmoleküls in Lösung als generationsabhängig beschrieben.

#### **1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Die beabsichtigten Arbeiten konnten nur in Zusammenarbeit mit Gruppen aus der Makromolekularen Chemie durchgeführt werden. Die Synthese von Dendrimeren sowie deren Funktionalisierung erfordert ein hohes Maß an Know-how und apparativer Ausstattung. Die bereits etablierte Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. H. Frey im Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg war deshalb ein wichtiges Element der Projektarbeit. Für die zweite Klasse von Materialien konnte eine Zusammenarbeit mit Prof. Gronski (Makromolekulare Chemie, Freiburg) weiter ausgebaut werden. Dadurch wurde die Untersuchung von molekular eng verteilten LC/I Blockcopolymeren möglich.

---

<sup>1</sup> J. Sänger, W. Gronski, S. Maas, B. Stühn, B. Heck: *Macromolecules*, 30, 6783 (1997)

<sup>2</sup> M. Schwab, B. Stühn: *Phys. Rev. Lett.*, 76 (6), 924 (1996)

<sup>3</sup> R.L. Lescanec, M. Muthukumar: *Macromolecules*, 23, 2280 (1990); D. Boris, M. Rubinstein: *Macromolecules*, 29, 7251 (1996)

## 2. Ergebnisbericht

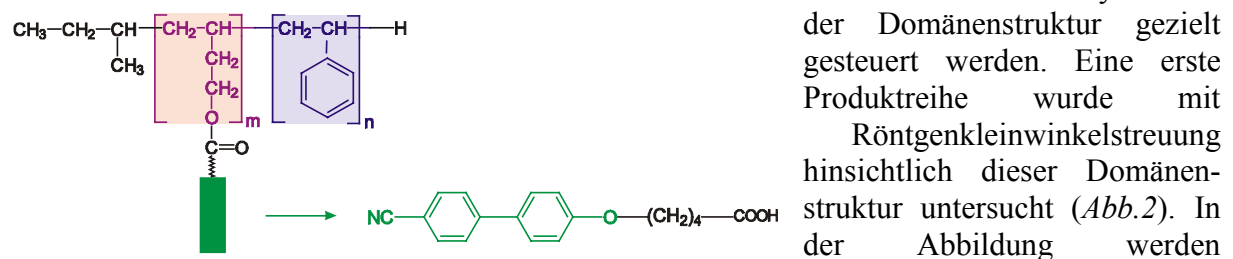
Als wichtiger Gesichtspunkt ergab sich im Verlauf der Projektarbeit die Wechselbeziehung zwischen zwei Ordnungsphänomenen. Einerseits sind die hier untersuchten Materialien aufgrund ihres blockartigen Molekülbaus befähigt, vermöge der Mikrophasenseparation Domänen auszubilden. Die thermodynamisch treibende Kraft für diesen Phasenübergang ist meist enthalpischen Ursprungs, beruht also auf der unterschiedlichen chemischen Konstitution der Teilblöcke. Da die Seitengruppen eines Blockes der LC/I Blockcopolymeren sowie die Endgruppen der Dendrimere mesogenen Charakter haben, besteht außerdem die Möglichkeit einer Orientierungsordnung als zweites Ordnungsphänomen.

Während zur Domänenstruktur und im Zusammenhang damit zur Segmentdynamik von Dendrimern mit perfluorierten und anderen mesogenen Endgruppen bereits zu Beginn der Projektarbeit Ergebnisse vorlagen, wurde die zweite Substanzgruppe erst im Verlauf dieses Projektes untersucht.

### 2.1 Domänenstruktur von LC/I Blockcopolymeren

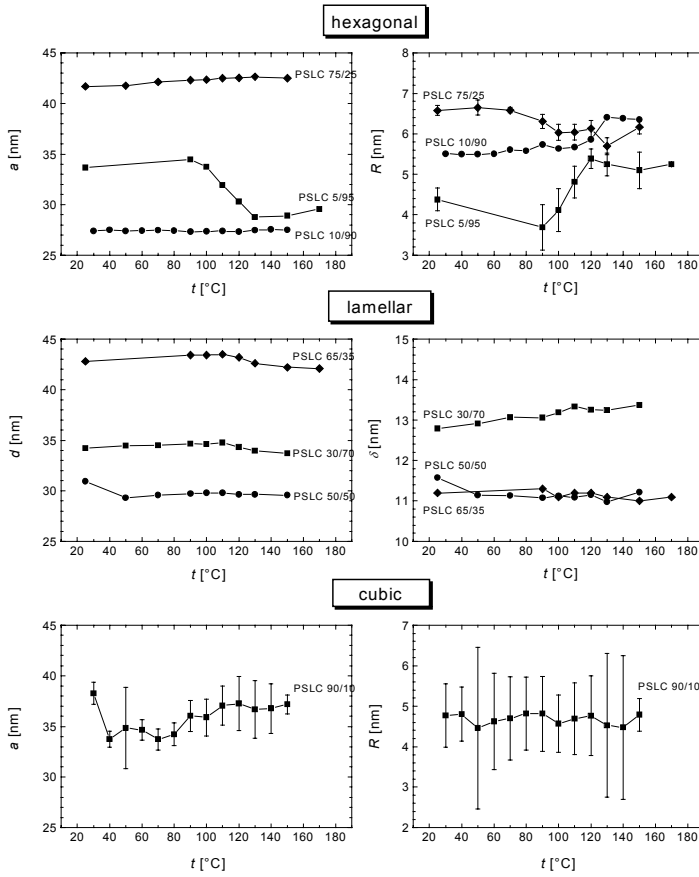
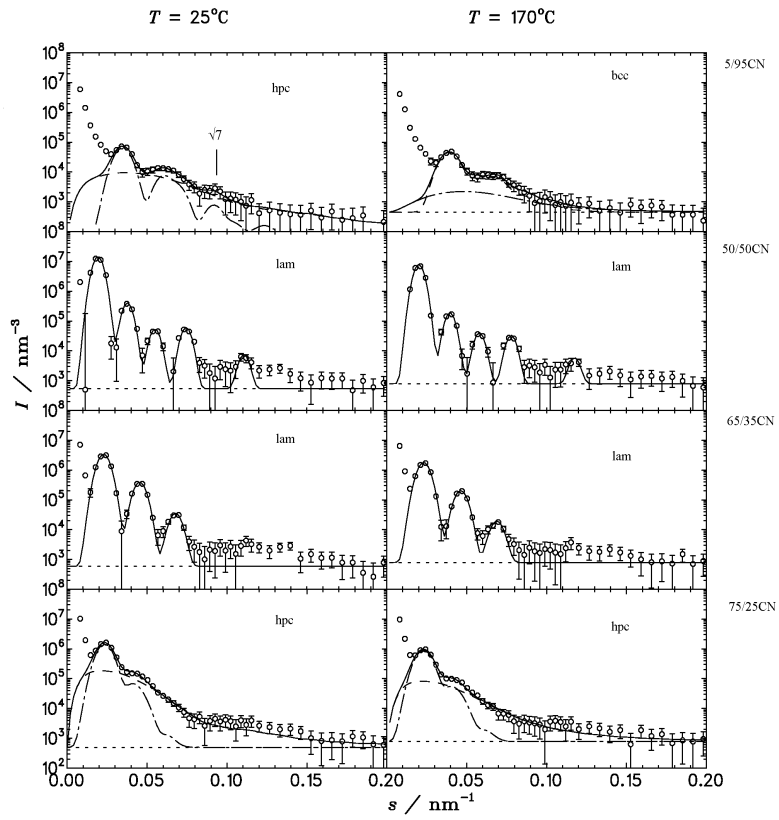
Ausgehend von anionisch synthetisierten Polystyrol/polybutadien Diblockcopolymeren wurden LC/I Blockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

In diesen Systemen existiert neben der Domänenstruktur des Blockcopolymeren innerhalb der flüssigkristallinen (LC-) Domänen eine Orientierungsordnung der (Cyanobiphenyl, CN) Mesogene. Es wurden Blockcopolymeren bestehend aus einem isotropen (I) (Polystyrol: PS) und einem flüssigkristallinen (LC) Teilblock untersucht. Ein spezielles Syntheseverfahren (Prof. Gronski, Freiburg) erlaubt die Herstellung der Blockcopolymeren auf der Basis von anionisch synthetisierten Vorläufern (*Abb. 1*). Damit wird eine niedrige Uneinheitlichkeit der Produkte erreicht. Durch Variation des Volumenanteils des LC Blocks kann die Symmetrie der Domänenstruktur gezielt gesteuert werden. Eine erste Produktreihe wurde mit



Streuprofile der nematischen und der isotropen Phase verglichen. In allen Fällen weisen die Streuprofile mehrere Maxima auf, die auf eine wohldefinierte Mikrophasenstruktur hinweisen. Eine detaillierte Beschreibung ist möglich, indem die Streuintensität für ein isotropes „Pulver“ von Bereichen mit bcc, hpc oder lamellarer Ordnung berechnet wird.

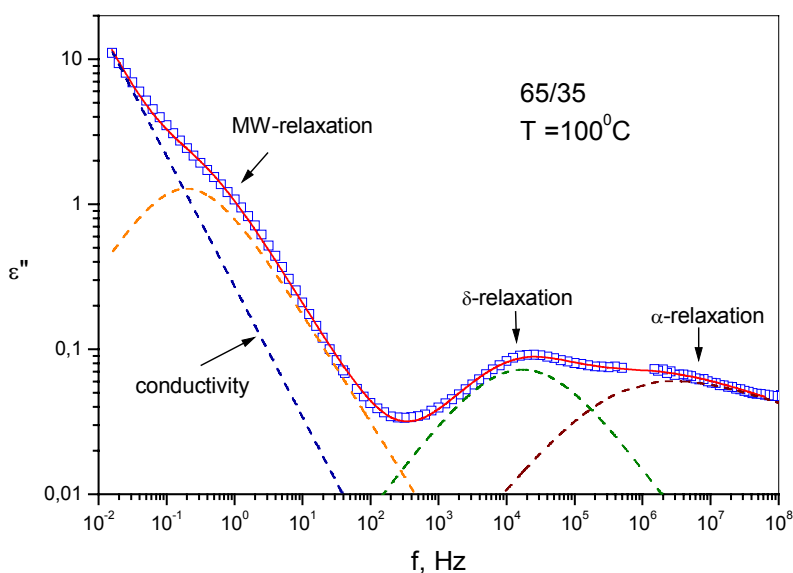
In *Abb. 2* wird für einige Beispiele der untersuchten Probenreihe zunächst die Domänenstruktur angegeben. Mit zunehmendem Anteil an Polystyrol variiert die Domänenform von hexagonal gepackten PS-Zylindern in einer flüssig-kristallinen (LC-)Matrix zu lamellarer Struktur, hexagonalen LC-Domänen und letztlich sphärischen LC-Domänen (bcc Struktur) für die Probe 90/10. Die bcc Struktur ist offensichtlich aufgrund ihrer ungünstigen Symmetrie im nematischen Feld des LC-Blocks gegenüber dem Phasendiagramm isotrop/isotroper Diblockcopolymeren unterdrückt. In der Temperaturabhängigkeit (*s. Abb. 3*) von 5/95 erkennt man eine starke Variation der Gitterkonstanten am Phasenübergang nematisch/isotrop, der eine Änderung der Domänenform zylindrisch→sphärisch andeutet. Die Details der Struktur sind in *Abb. 3* als Gitterkonstante  $a$ , Lamellendicke  $d$  und Dicke der LC Schicht  $\delta$  angegeben. Mit Ausnahme der Probe 5/95 ist nur eine schwache T-Abhängigkeit zu erkennen.



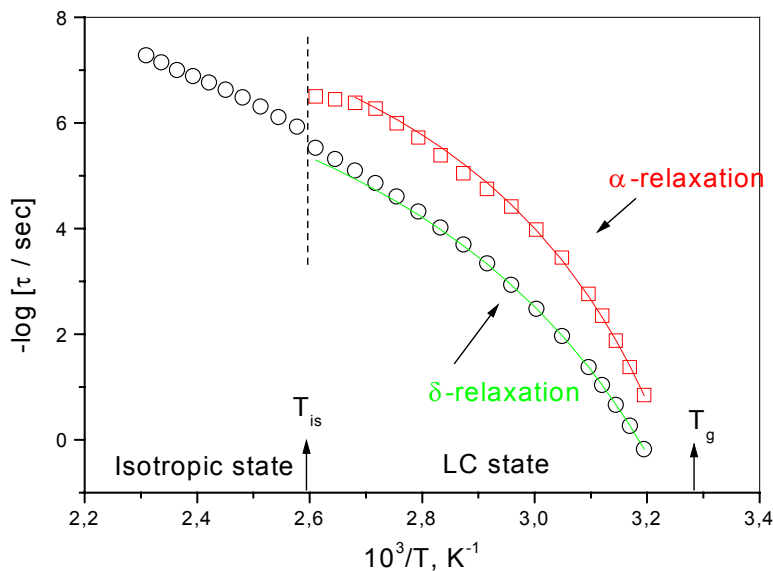
Die Anpassung der Strukturparameter (Gitterkonstante und Domänengröße) führt auf die in *Abb. 2* als durchgezogene Linien eingetragenen Fitkurven. Gestrichelt dargestellt sind diffuse Streuung und Streuung aufgrund von Dichtefluktuation. Für Proben mit nahezu symmetrischer Zusammensetzung (50/50CN und 64/35CN) findet man äquidistante Peaks bis zur 6. Ordnung in Bestätigung der lamellaren Struktur. Die asymmetrische Zusammensetzung (75/25CN) besitzt eine kontinuierliche PS Phase. Das Streudiagramm kann im hpc Modell beschrieben werden. Ganz analog ist die Struktur im umgekehrten Falle (5/95CN) und führt auf eine hpc Struktur bei 25°C. Der dafür charakteristische Peak ( $\sqrt{7}$ ; Pfeil in *Abb. 2*) verschwindet am ni Phasentübergang und das Streuprofil ist dann das einer bcc Struktur.

## 2.2 Segmentdynamik von LC/I Blockcopolymeren

Erste Messungen zur Dynamik wurden mit dielektrischer Relaxation durchgeführt. Das Verlustspektrum ist dominiert vom sogenannten  $\delta$ -Prozess (*Abb. 4* für das Beispiel 65/35), der auf die kooperative Relaxation des mit dem Mesogen zusammenhängenden Dipols zurückgeführt wird. Die zugehörige Relaxationszeitverteilung ist sehr eng. Daneben erkennt man die breiter verteilte  $\alpha$ -Relaxation, die mit der Segmentdynamik der Polymerkette verknüpft ist. Schließlich taucht bei hoher Frequenz ein in  $\gamma$  und  $\beta$  aufgespaltener Relaxationsbereich auf, der zur lokalen Dynamik gehört. Ein detaillierter Fit der Kurven (s. *Abb. 3*) ermöglicht die



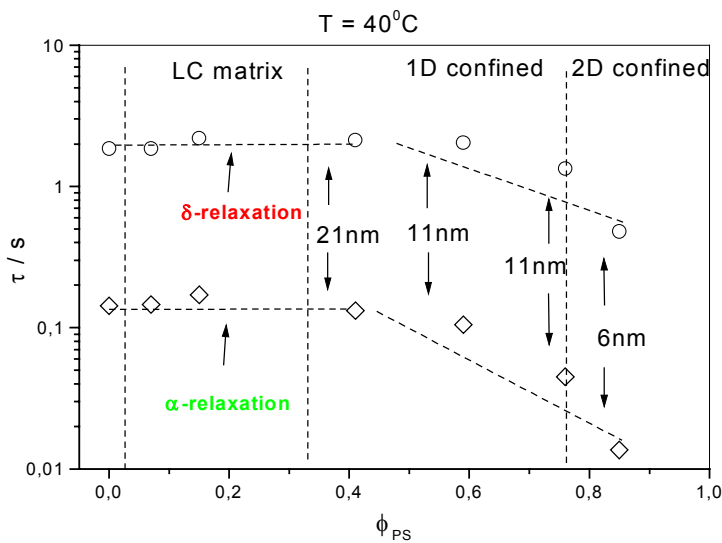
Auftrennung der verschiedenen Relaxationen und führt so auf die Bestimmung ihrer Temperaturabhängigkeit (*Abb. 5*). Die  $\alpha$ -Relaxation weist eine deutliche Krümmung in der Arrheniusdarstellung auf, verursacht vom Glasübergang des Polymeren. Auch der  $\delta$ -Prozess ist in diesem System nicht einfach aktiviert und ändert seine Relaxationszeit sprunghaft am Phasentübergang in die isotrope Phase (ca. 120°C). Die Kurven in *Abb. 5* sind Fits einer WLF Abhängigkeit.



Die untersuchten Blockcopolymeren stellen ein Modellsystem für die Relaxation in eingeschränkter Geometrie dar. Die wohldefinierte Domänenform wurde mit SAXS bestimmt. Als Ergebnis wurde die Variation der LC Domäne von Matrix mit periodisch angeordneten Polystyrol Domänen hin zu Lamellen oder Zylinderdomänen in einer



Polystyrolmatrix gefunden. Der Einfluss dieser Variation auf das Relaxationsverhalten wurde an den Ergebnissen der dielektrischen Relaxation untersucht.



Als vorläufiges Ergebnis wurde einer Verbreiterung der Relaxationszeitverteilung bei zunehmender räumlicher Einschränkung gefunden. Dies wird insbesondere bei hohen Frequenzen (im Auslauf der  $\alpha$ -Relaxation) deutlich.

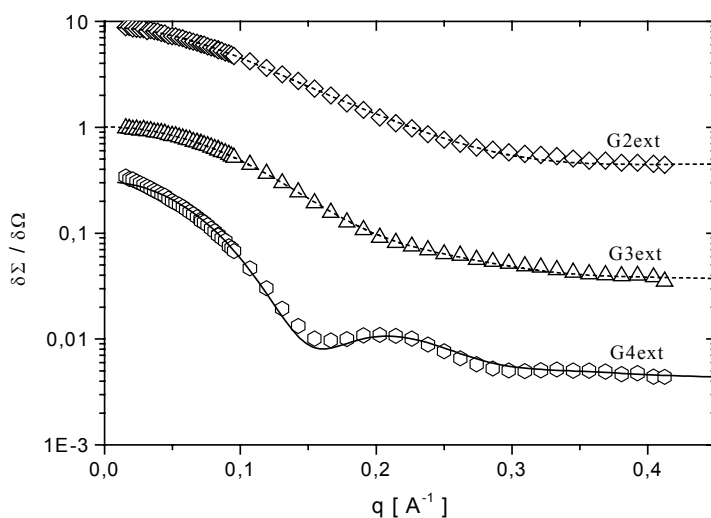
Als weiteres Ergebnis ist auch die Abnahme der Relaxationsrate des  $\delta$ - und des  $\alpha$ -Prozesses mit zunehmender räumlicher Einschränkung zu sehen.

Dies wird in *Abb. 6.* bei konstanter Temperatur und zunehmenden Volumenanteil des PS Blockes gezeigt. Es bleibt zunächst noch offen, ob die Dimensionalität oder die Größe der Einschränkung als wesentlicher Parameter betrachtet werden muss.

Die bei hohen Frequenzen (tiefen Temperaturen) auftretenden Nebenrelaxationen sind in  $\beta$ -  $\gamma$ -Gebiete getrennt. Die  $\gamma$ -Relaxation ist gegenüber dem Homo(LC)Polymeren zu höheren Frequenzen hin verschoben.

### 2.3 Unimolekulare Mizellen: Struktur endgruppenfunktionalisierter Dendrimere in verdünnter Lösung

Aus den Ergebnissen des vorangegangenen Projektes<sup>4</sup> wurde geschlossen, dass die Mikrophasenseparation der endgruppenfunktionalisierten (Endgruppe =  $C_6F_{13}$ ) Carbosilandendrimere zur einer Deformation des zunächst sphärisch symmetrischen Dendrimerkerns führt. Als Ursache wurde der mesogene Charakter der Endgruppen angesehen, der zu einer bevorzugt ebenen Anordnung führt. Zum Ende des vorangegangenen Projektes wurden deshalb noch erste Messungen an verdünnten Lösungen dieser Dendrimere



durchgeführt mit dem Ziel, die Struktur des Einzelmoleküls zu bestimmen. Als Lösungsmittel wurde  $C_6F_{14}$  verwendet. Im Vergleich von SANS Messungen und der Messung des Diffusionskoeffizienten mit Photonenkorrelationsspektroskopie wurde eine Aggregationsneigung bei zunehmender Konzentration beobachtet. Im

<sup>4</sup> K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt: *Macromolecules*, 30 (22), 6860 (1997)

Bereich verdünnter Lösung konnten jedoch direkt die Einzelmoleküleigenschaften bestimmt werden.

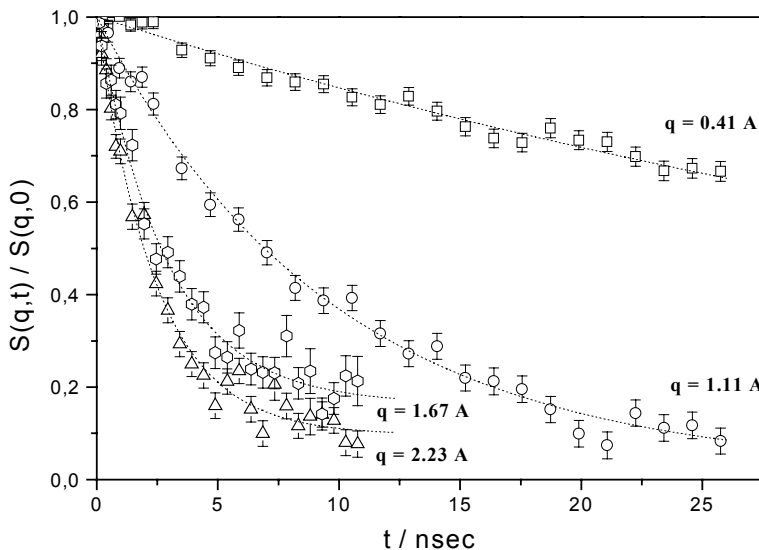
Abb. 7 zeigt die Ergebnisse von SANS Messungen an verdünnten Lösungen der Dendrimergenerationen 2 bis 4. Diese Dendrimere unterscheiden sich von den vorher untersuchten durch eine verdoppelte Armlänge in der ersten Generation. Erst durch diese „Auflockerung“ des Dendrimergerüsts war es möglich, die 4. Generation zu synthetisieren.

Die gepunkteten Kurven in Abb. 7 entsprechen einem Fit der Daten mit dem Modell eines ellipsoiden Teilchens. Natürlich ist eine solche Beschreibung der Kurven kaum unterscheidbar von der eines kugelförmigen Teilchens mit einer breiten Radienverteilung. Letzteres wurde aber aufgrund der aus Malditof Messungen bekannten geringen Polydispersität der Dendrimere ausgeschlossen.

Nur Generation 4 zeigt ein wohldefiniertes Nebenmaximum der Streukurve und die durchgezogene Linie entspricht einem Fit mit dem Strukturfaktor einer Kugel. Bemerkenswert ist die relativ hohe Intensität des Seitenmaximums, die nur bei Annahme einer nicht homogenen Streulängendichte erklärt werden kann. Im Fit wurde ein Kern-Schale Modell verwendet, das die stark unterschiedliche Streulängendichte der perfluorierten Endgruppen im Vergleich um Carbosilankern berücksichtigt.

Als Ergebnis dieser Messung ist das Dendrimermolekül als unimolekulare Mizelle aufzufassen. Die Mikrophasenseparation zwischen Endgruppen und Dendrimerkern hat eine Kern-Schale Struktur zur Folge.

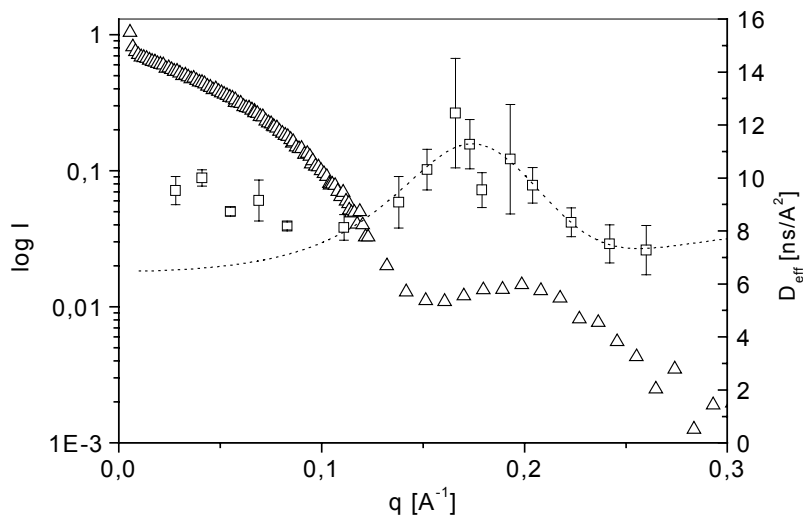
## 2.4 Formfluktuation der unimolekularen Mizelle



Bereits im vorangegangenen Projekt wurden Messungen zur Segmentdynamik der Dendrimere in Lösung mit Neutronenspinchospektroskopie (NSE) durchgeführt. Die Ergebnisse konnten nun im Zusammenhang mit der Kenntnis des statischen Strukturfaktors (s.oben) und des Diffusionskoeffizienten aus der Photonenkorrelationspektroskopie als Formfluktuationen des gelösten Dendrimermoleküls interpretiert werden. Das Ergebnis der NSE für das Dendrimer der 4. Generation ist in Abb. 8

dargestellt. Die Daten sind bezüglich der Streuung des Lösungsmittels korrigiert. Das intermediäre Streugesetz fällt für alle  $q$  einfach exponentiell ab. Die Streuvektorabhängigkeit der so bestimmten Relaxationszeit ist allerdings ungewöhnlich. Während für G2ext und G3ext in guter Näherung ein Zusammenhang  $1/\tau \propto q^2$  gefunden wird weicht die G4ext davon ab. In Abb 9 wird der statische Strukturfaktor mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff} = (\tau_i q^2)^{-1}$  verglichen. Es zeigt sich ein Maximum in  $D_{eff}$  etwa an der Stelle des ersten Minimums im statischen Strukturfaktor. Diese Beobachtung ist analog zu Messungen an

Mikroemulsionen<sup>5</sup>. Die starre Hülle aus perfluorierten Endgruppen verleiht dem Molekül eine



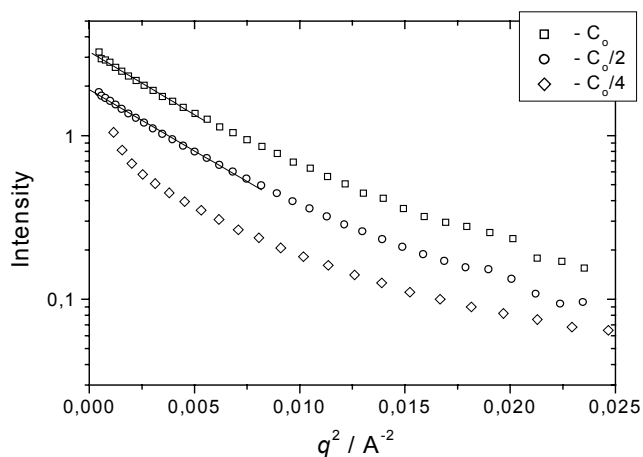
Steifigkeit, die mit einem Biegemodul  $K$  beschrieben werden kann. Die Fluktuationen des im Mittel sphärischen Moleküls tragen insbesondere im Bereich des Minimums des Strukturfaktors zum Abfall des intermediären Streugesetzes bei. Aus dem Verlauf von  $D_{\text{eff}}$  in *Abb. 9* und bei Berücksichtigung des Diffusionskoeffizienten aus der

PCS sowie der Molekülgröße aus der statischen Streuung wird  $K = 0.5 \text{ kT}$  erhalten. Die Abhängigkeit von  $D_{\text{eff}}$  von  $q$  wird in diesem Modell korrekt beschrieben (s. gepunktete Kurve in *Abb. 9*).

## 2.5 Struktur hyperverzweigter Polymere

In der Arbeitsgruppe von Dr. Frey (Makromolekulare Chemie, Freiburg) wurde eine Reihe von hyperverzweigten Polymeren synthetisiert. Aufbauend auf einem Polyglycerolkern wurden die Endgruppen mit Propylenoxid funktionalisiert. Ein Teil der Endgruppen wurde schließlich noch mit einer mesogenen Gruppe (Biphenylcarboxylsäure) verestert. Nachdem wir in vorhergehenden Arbeiten zeigen konnten, dass endgruppenfunktionalisierte Dendrimere in verdünnter Lösung kompakte Teilchen darstellen, die aus einem weichen Dendrimerkern und einer davon separierten Schale bestehen, sollte nun untersucht werden, ob dieses Konzept auch mit hyperverzweigten Polymeren verfolgt werden kann.

In einer ersten Messung wurde eine Lösungsreihe von P(G33PO5Bp0.3) in deuteriertem Toluol mit Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Das Polymer besteht aus einem Polyglycerolkern mit Polymerisationsgrad 33, einem Polymerisationsgrad 5 für die Propylenoxidgruppen, und 30% der Endgruppen sind mit dem Mesogen funktionalisiert. Der Glycerolkern ist nur schwer löslich in Toluol.



Die Streukurven sind in *Abb. 10* in einem Guinierplot dargestellt. Die drei Konzentrationen liegen im Bereich der verdünnten Lösung. Es ist klar erkennbar, dass bei kleinen Streuwinkeln ein linearer Abfall existiert, aus dem der Guinierradius des Moleküls bestimmt werden kann. Der Wert  $R_G = 2.9 \text{ nm}$  (bei  $C_0$ ) ist mit der erwarteten Größe des Moleküls vereinbar und variiert

<sup>5</sup> J.S. Huang, S.T. Milner, B. Farago, D. Richter: Phys Rev. Lett., 59 (22), 2600 (1987); B. Farago, D. Richter, J.S. Huang, S.A. Safran, S.T. Milner: Phys. Rev. Lett., 65 (26), 3348 (1990)

schwach mit der Konzentration. Für  $C_0/4$  ist  $R_G = 3.3$  nm. Bei großem  $q$  ist ein Maximum der Streuintensität zu erkennen, welches mit abnehmender Konzentration verschwindet. Es deutet auf eine kompakte Teilchenform hin. Unter der Annahme eines kugelförmigen Streuers ergibt daraus ein Radius, der mit dem Guinierradius innerhalb der Fehler übereinstimmt. Schließlich ist im weiten  $q$  Bereich ein Übergang des Exponenten  $\gamma$  in der Intensität  $I \cong q^\gamma$  sichtbar von  $\gamma=4$  bei hoher Konzentration zu  $\gamma=3$  in der stark verdünnten Lösung. Offenbar findet also für dieses hyperverzweigte Polymer ein Übergang vom kompakten Kern-Schale Teilchen zum durchspülten Knäul mit zunehmender Verdünnung statt.

## Schlussbericht – Liste der Veröffentlichungen

### Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und -büchern

1. B. Steinhoff, M. Rüllmann, M. Wenzel, M. Junker, I. Alig, R. Oser, B. Stühn, G. Meier, O. Diat, P. Bösecke, H. Stanley:  
*The pressure dependence of the order-to-disorder transition in polystyrene/polyisoprene and polystyrene/polymethylphenylsiloxane diblock copolymers*  
*Macromolecules*, 31, 36 (1998)
2. B. Stark, B. Stühn, H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, B. Frick:  
*Segmental dynamics in dendrimers with perfluorinated end-groups: a study using quasielastic neutron scattering*  
*Macromolecules*, 31, 5415 (1998)
3. S. Butz, H. Hillermann, G. Schmidt-Naake, J. Kressler, R. Thomann, B. Heck, B. Stühn:  
*Synthesis and microphase separation of diblock copolymers of styrene and p-chlorostyrene prepared by using N-oxyl capped macroinitiators*  
*Acta Polymerica*, 49, 693 (1998)
4. Trahasch, B.; Stühn, B.; Frey, H.; Lorenz, K.: *Dielectric relaxation in carbosilane dendrimers with perfluorinated end groups*  
*Macromolecules*, 32(6), 1962-1966 (1999)
5. Scherble, J.; Stark, B.; Stühn, B.; Kressler, J.; Budde, H.; Höring, S.; Schubert, D.W.; Simon, P.; Stamm, M.: *Comparison of interfacial width of blockcopolymers of  $d_8$ -poly(methyl methacrylate) with various poly(n-alkyl methacrylate)s and the respective homopolymer pairs as measured by neutron reflection*  
*Macromolecules*, 32(6), 1859-1864 (1999)
6. Trahasch, B.; Stühn, B.; Frey, H.; Lorenz, K.: *Dielectric relaxation in carbosilane dendrimers with cyanobiphenyl end groups*  
*Colloid & Polym. Sci.*, 277, 1186 (1999)
7. Stark, B.; Stühn, B.; Frey, H.; Lach, C.: *The superstructure of carbosilane dendrimers with perfluorinated end groups in bulk and in solution*  
*Macromol. Symp.*, 146(1), 33-40 (2000)
8. S. Zhukov, B. Stühn, T. Borisova, E. Barmatov, M. Barmatova, V. Shibaev, F. Kremer, P. Pissis: *Dielectric and IR spectroscopy of the macromolecular reaction of anhydridization in a functionalized side-chain liquid crystalline copolymer containing acrylic acid groups*  
*Macromolecules*, 34, 3615 (2001)