

**Charakterisierung eines ultrahochmolekularen
Polymethacrylats mit flüssigkristalliner Seitengruppe
in verdünnter Lösung**

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Ulrike Wenzel

Dem Fachbereich 5
- Chemie -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. D. Schumann
1. Bericht: Prof. Dr. J. Springer
2. Bericht: Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 2000

Berlin 2000

D 83

Abstract

Ulrike Wenzel

Charakterisierung eines ultrahochmolekularen Polymethacrylats mit flüssigkristalliner Seitengruppe in verdünnter Lösung

Durch radikalische Schmelzpolymerisation und anschließende Fällungsfractionierung gewonnene ultrahochmolekulare Fraktionen des seitengruppenflüssigkristallinen Polymers Polymethacryloyloxy-hexadyloxy-4'-methoxyphenylbenzoat (PMA-C6) wurden in verdünnter Lösung mittels Gelpermeationschromatographie, statischer Lichtstreuung und viskosimetrischen Methoden untersucht.

Die thermodynamische Güte der untersuchten Lösemittel für PMA-C6 nimmt mit der Polarität in der Reihenfolge Toluol < Benzol < THF < Chloroform zu. Toluol ist für PMA-C6 ein Θ -Lösemittel; die Θ -Temperatur beträgt 17°C. Eine deutliche Verbesserung der Lösemittelgüte mit der Temperatur, die sich durch einen Anstieg der aus Streulichtmessungen erhaltenen zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und Trägheitsradien feststellen läßt, wird nur in Toluol beobachtet.

Für die Trägheitsradien und zweiten osmotischen Virialkoeffizienten sowie die aus viskosimetrischen Messungen erhaltenen Staudingerindices werden die für ein knäueiförmiges Molekül erwarteten Abhängigkeiten von der Molmasse gefunden. Die aus der Literatur bekannte Knäuelgestalt von PMA-C6 in Lösung kann so für den ultrahohen Molmassenbereich bestätigt werden.

Im Vergleich mit bekannten Ergebnissen, die zuvor an Fraktionen des gleichen, aber in Lösung hergestellten Polymers von mittlerer Molmasse erzielt wurden, kann keine Änderung des Lösungsverhaltens von PMA-C6 beim Übergang zu ultrahoher Molmasse festgestellt werden. Dies läßt darauf schließen, daß die Struktur des in Schmelze hergestellten ultrahochmolekularen PMA-C6 mit der des in Lösung hergestellten kürzerkettigen PMA-C6 übereinstimmt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Polymere mit flüssigkristallinen Seitengruppen	3
2.2	Makromoleküle in Lösung	7
2.3	Gelpermeationschromatographie	13
2.4	Statische Lichtstreuung	17
2.5	Rheologie und Viskositätsmessungen	21
3	Experimenteller Teil	28
3.1	Vorstellung des untersuchten Polymers	28
3.2	Synthese und Fraktionierung	28
3.3	Meßmethoden	29
3.3.1	Gelpermeationschromatographie	29
3.3.2	Statische Lichtstreuung	30
3.3.3	Differentialrefraktometer	30
3.3.4	Viskosimetrie	30
4	Ergebnisse und Diskussion	32
4.1	Gelpermeationschromatographie	32
4.1.1	Kalibrierung der Anlage	32
4.1.2	Messungen an PMA-C6	36
4.2	Bestimmung der Brechungsinkremente	41
4.3	Lichtstreuung	42
4.3.1	Bestimmung der Molmasse	42
4.3.2	Einfluß von Lösemittel und Temperatur auf das Lösungsverhalten	46
4.4	Viskosimetrie	56
4.5	Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden	64
5	Zusammenfassung	67
6	Literaturverzeichnis	69
7	Verzeichnis häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen	72

Danksagung

Lebenslauf

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Flüssigkristalle stellen eine interessante Klasse vor allem organischer Substanzen dar, die neben den drei klassischen Aggregatzuständen zwischen der festen und flüssigen Phase eine oder mehrere teilgeordnete Phasen aufweisen. Durch Anlegen z.B. eines elektrischen Feldes kann in diesen Phasen eine Änderung des Ordnungszustandes der Moleküle hervorgerufen werden. Diese ist mit einer Veränderung der optischen Eigenschaften wie Transparenz, Doppelbrechung, Lichtstreuung oder Farbe verbunden, was eine Anwendung dieser Substanzen auch als elektrooptische Displays oder optische Bauelemente mit einstellbarer Lichtdurchlässigkeit attraktiv macht [1]. Polymerwissenschaftler begannen in den siebziger Jahren, sich mit der Kombination der Funktionalität von Flüssigkristallen mit den günstigen Materialeigenschaften von Polymeren zu beschäftigen [2]. Abgesehen von dem rein akademischen Interesse an den Möglichkeiten, die diese Zusammenführung eröffnet, sind diese Substanzen auch unter dem anwendungstechnischen Aspekt als selbsttragende Materialien relevant, für die eine Fixierung der flüssigkristallinen Substanz, anders als bei niedermolekularen Materialien, nicht mehr erforderlich ist. Nachdem zunächst polymer-eingebettete Flüssigkristalle entwickelt wurden, also Polymerfilme, in die Tröpfchen einer flüssigkristallinen Substanz dispergiert sind, oder flüssigkristalline Gele, eine Mischung aus niedermolekularen Flüssigkristallen und einem vernetzten Polymer, wurden schließlich als weiterer Schritt in dieser Entwicklung flüssigkristalline Polymere realisiert (für einen kurzen Überblick siehe [3]). Flüssigkristalline Polymere bestehen nur noch aus einer homogenen Phase. Die flüssigkristalline Gruppe ist direkt in das Polymer eingebaut, entweder als Teil der Polymerhauptkette oder als Seitenarm. Letztere, sogenannte flüssigkristalline Seitengruppenpolymere (im folgenden SGLCPs, *Side Group Liquid Crystalline Polymers*, abgekürzt), erleben in letzter Zeit einen neuen Aufschwung. Sie sind eine wichtige Klasse elektrisch und optisch aktiver Polymere, deren Anwendungspotential vor allem auf dem Gebiet der optischen Datenspeicherung vielversprechend ist [4, 5]. Eine Übersicht über SGLCPs kann in [6] gefunden werden.

Die Analytik von Polymeren wird häufig in verdünnter Lösung durchgeführt, da die gelösten Moleküle in diesem Zustand isoliert und unabhängig voneinander vorliegen und sich nur minimal durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflussen. Durch gängige Analysemethoden wie Gelpermeationschromatographie und statische Lichtstreuung können die charakteristischen Größen Molmasse, Molmassenverteilung und Molekülgröße bestimmt werden. Der Lösungszustand ist aber nicht nur unter dem theoretischen Aspekt des quasi freien Moleküls interessant. Auch für die Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Polymeren kommt dem Polymer/Lösemittel-System große Bedeutung zu. So werden z.B. Polyamide und Polycarbonate industriell durch Grenzflächenpolykondensation hergestellt, bei der sich an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Lösemitteln ein unlöslicher Polymerfilm bildet. Textilfasern können, wie im Fall der Polymerisation von Acrylnitril, direkt aus dem sich in Lösung bildenden Polymer versponnen werden. Weiterhin können aus einer Polymerlösung mit anschließendem Verdampfen des Lösemittels Filme gegossen werden, und schließlich finden Polymerlösungen direkt als Lacke, Klebstoffe oder Imprägniermittel Anwendung.

Innerhalb des Sonderforschungsbereichs „Anisotrope Fluide“ sollten in einem Teilprojekt die Synthese von Polymeren mit formanisotropen Grundbausteinen durchgeführt und deren strukturelle Besonderheiten in Lösung untersucht werden. In unserer Arbeitsgruppe gelang durch radikalische Schmelzpolymerisation die Herstellung eines ultrahochmolekularen Polymethacrylats mit flüssigkristalliner Seitengruppe. Durch Auftrennung dieses Polymers wurden mehrere engverteilte Fraktionen mit Molmassen von einigen 10^6 g/mol gewonnen, deren Charakterisierung anhand von Gelpermeationschromatographie, Lichtstremessungen und viskosimetrischen Untersuchungen in verdünnter Lösung durchgeführt wurde. Diese Methoden dienten dazu, Aussagen über die Struktur und das Lösungsverhalten der Substanz zu gewinnen. Dabei sollte im Vergleich zu bekannten Arbeiten [7, 8] herausgefunden werden, ob die Eigenschaften der untersuchten Substanz in Lösung mit denen des gleichen, allerdings in Lösung hergestellten Polymethacrylats von herkömmlicher Molmasse, im Bereich von etwa 10^5 bis 10^6 g/mol, übereinstimmen. Es wurde überprüft, ob sich beim Übergang zu ultrahohen Molmassen Abhängigkeiten, wie z.B. die des Radius von der Molmasse (und mit dem Radius verbunden die Molekülgestalt), verändern oder unabhängig von der Molmasse erhalten bleiben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Polymere mit flüssigkristallinen Seitengruppen

Zahlreiche organische Verbindungen mit hoher struktureller Anisotropie weisen zwischen dem kristallinen festen Zustand und dem isotropen flüssigen Zustand sogenannte flüssigkristalline Phasen auf, auch Mesophasen (von griechisch *meso* = mittel) genannt. Im flüssigkristallinen Zustand ist die Ordnung des Kristalls mit der Mobilität der Flüssigkeit kombiniert; er stellt also eine Verbindung der Struktur eines Festkörpers mit der Dynamik einer Flüssigkeit dar. Man unterscheidet zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen: erstere bilden Mesophasen in Abhängigkeit von der Temperatur beim Übergang zwischen Festkörper und Schmelze, bei letzteren, zu denen z.B. Tenside zählen und die im folgenden nicht weiter betrachtet werden sollen, hängt die Ausbildung von Mesophasen entscheidend von der Konzentration des Flüssigkristalls im Lösemittel ab.

Thermotrope Flüssigkristalle besitzen eine starre stäbchen- oder scheibenförmige Molekülstruktur, deren Moleküllängsachsen bzw. Scheibenebenen durch eine vorzugsweise parallele Anordnung den flüssigkristallinen Zustand ermöglichen. Sind die Molekülschwerpunkte dabei statistisch verteilt, so spricht man von einer nematischen Phase; sind die Molekülschwerpunkte dagegen in einer Schichtstruktur angeordnet, so wird diese Phase als smektisch bezeichnet (Abb. 2.1).

Die Bildung von anisotropen flüssigkristallinen Phasen in Polymeren wurde erstmals in den fünfziger Jahren von Onsager und Flory theoretisch demonstriert [9]; das Interesse an diesen Verbindungen war zu dieser Zeit allerdings noch ein rein akademisches. Zu Beginn der siebziger Jahre wurde entdeckt, daß flüssigkristalline Polymere (im folgenden LCPs, *Liquid Crystalline Polymers*, abgekürzt), deren steife Hauptkette als ganzes die mesogene Einheit ist, aufgrund eines hohen Elastizitätsmoduls eine außergewöhnliche Zugfestigkeit in Kettenrichtung aufweisen und sich deshalb hervorragend als hochzugfeste Fasern bzw. als

selbstverstärkende Kunststoffe eignen. Ein Beispiel ist Kevlar [10], ein Polyamid aus Terephthalsäuredichlorid und *p*-Phenylendiamin. Diese Entdeckung markierte den Anfang

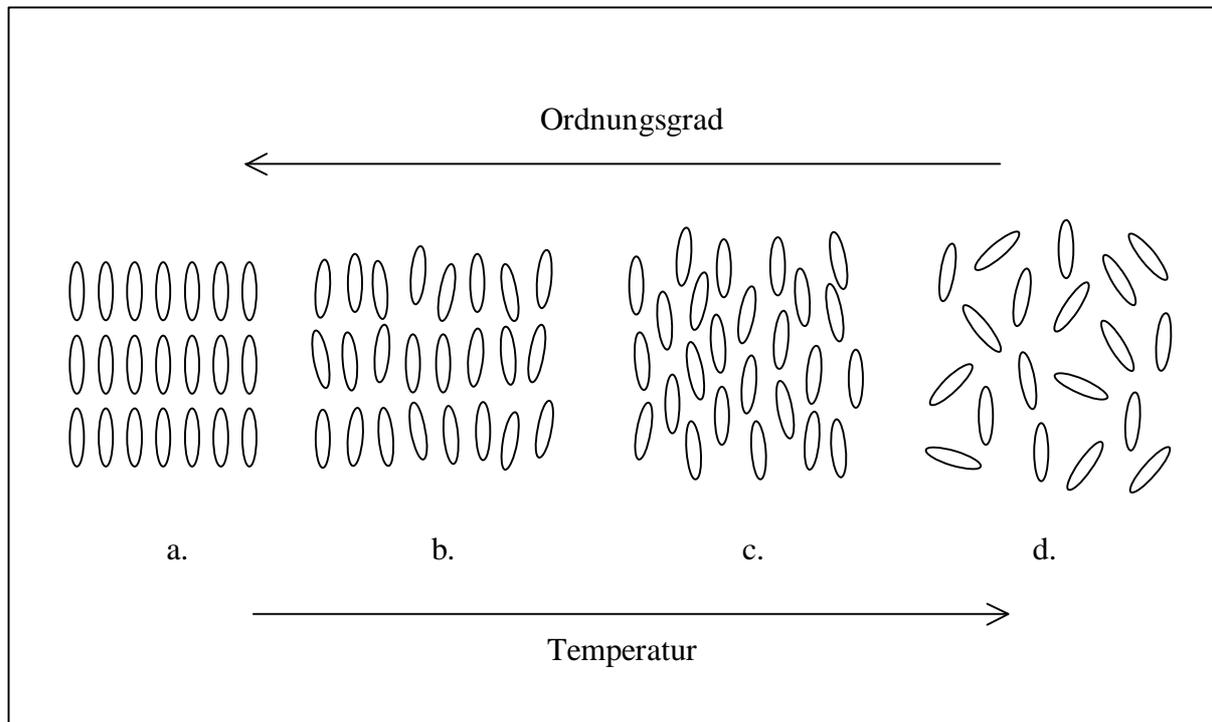


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Übergangs vom Kristall (a.) zur isotropen Flüssigkeit (d.) mit Ausbildung einer smektischen (b.) und einer nematischen (c.) Phase

der Erforschung der flüssigkristallinen Polymere und zog steigendes experimentelles Interesse an dieser Substanzklasse und vermehrte Forschungsaktivitäten nach sich; es begannen intensive Untersuchungen zur Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Etwa zu dieser Zeit stießen auch niedermolekulare Flüssigkristalle in der Mikroelektronik und Elektrooptik auf immer größeres Interesse, als entdeckt wurde, daß das Schalten zwischen transparentem und lichtundurchlässigem Zustand schon durch Anlegen einer geringen Spannung von wenigen Volt erreicht werden kann [11]. Deshalb begannen Polymerwissenschaftler, mesogene Gruppen in die Hauptkette oder Seitengruppe von Polymeren einzubauen, um die Funktionalität von Flüssigkristallen mit den Materialeigenschaften von Polymeren günstig zu verknüpfen. Es zeigte sich, daß die neuen Substanzen tatsächlich ein kombiniertes Verhalten aufweisen: einerseits zeigen sie, abhängig vom Typ des Polymerrückgrats, typische Polymereigenschaften, andererseits durch die mesogenen Gruppen auch

Flüssigkristallinität. In den meisten Fällen kann die flüssigkristalline Ordnung beim Übergang in den Glaszustand eingefroren werden, so daß ein anisotropes Glas mit besonderen optischen Eigenschaften erhalten wird [12].

Als potentielle Anwendungen für flüssigkristalline Polymere sind im Grunde alle Gebiete denkbar, auf denen niedermolekulare Flüssigkristalle eingesetzt werden. Im Unterschied zu diesen sind LCPs nicht mehr auf Trägermaterialien angewiesen, sondern stellen eine Verbindung von Funktionalität und Matrixmaterial her. Dabei kann die Vielseitigkeit der Synthesechemie genutzt werden, um die molekulare Struktur zu modifizieren und die Eigenschaften genau auf die angestrebte Anwendung abzustimmen. Hauptsächlich werden LCPs bisher unter Ausnutzung elektrooptischer Effekte als Displays für Uhren, Taschenrechner, Meßgeräte, Armaturenbretter und Laptop-Computer verwendet. Mögliche Anwendungsgebiete beinhalten außerdem Wellenleiter, optische Elemente, wie Bandpassfilter und Wellenlängenfilter, und Bereiche der nichtlinearen Optik, wie z.B. Frequenzverdopplung. Hierfür haben sich organische Materialien als effektiver erwiesen als traditionelle anorganische, sind aber schwieriger zu verarbeiten. Aus Polymeren können dagegen dünne Filme von hoher optischer Qualität mit exzellenten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden. Weiterhin können LCPs potentiell als pyroelektrische Detektoren und speziell Netzwerke aus LCPs als piezoelektrische Elemente benutzt werden [13].

Besonders vielversprechend scheint die Anwendung von SGLCPs für die optische Datenspeicherung [14]. Während auf einer herkömmlichen CD oder auch auf der neuen DVD (*Digital Versatile Disc*) Information als Länge einer vom Laser eingebrannten Vertiefung abgelegt ist, läßt sich bei photoadressierbaren Polymeren (kurz PAPs) über die Intensität des Laserstrahls die Anzahl der ausgerichteten Seitengruppen einstellen, so daß durch eine Unterscheidung von mehreren Graustufen zwischen den Zuständen maximaler Ordnung und maximaler Unordnung eine höhere Informationsdichte, etwa das Dreifache einer DVD, erreicht wird. Voraussichtlich für das Jahr 2005 wird erwartet, daß PAPs auch für die holographische Datenspeicherung einsatzbereit sind. Auf eine Holo-CD werden etwa 1000 Gigabyte passen, mehr als das 1000fache der heute üblichen CD.

Von akademischem Interesse sind LCPs als Modellsubstanzen bei der Untersuchung der Polymerisationskinetik von anisotrop geordneten Molekülen; ferner kann an ihnen der Einfluß des Ordnungszustands auf die Taktizität der wachsenden Kette untersucht werden [15].

Weiterhin dienen LCPs als Modellsubstanzen in der organischen Chemie, an denen der Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften untersucht werden kann.

Die drei Haupttypen von LCPs, Hauptkettenflüssigkristalle, Seitengruppenflüssigkristalle und Flüssigkristalle mit rigider Kette, sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt:

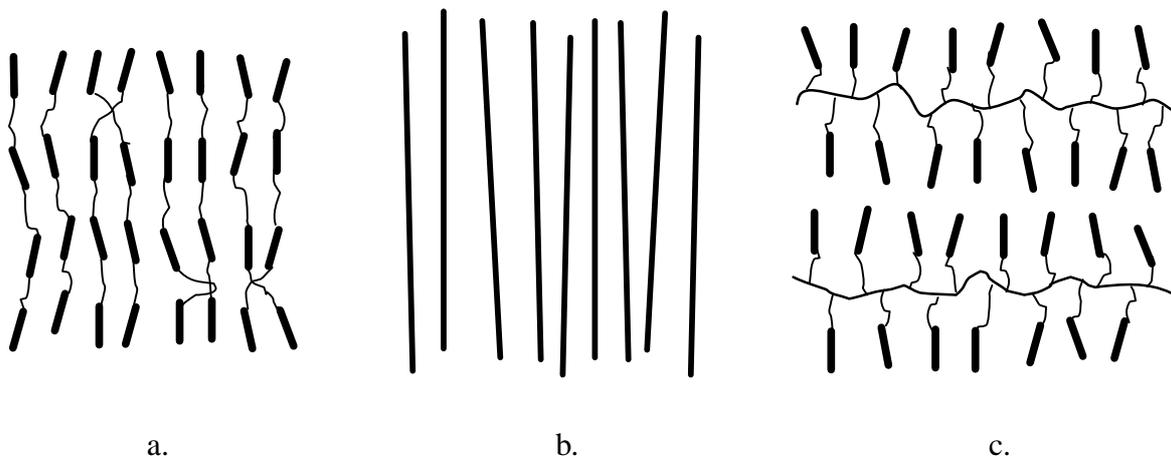


Abb. 2.2: Schematische Darstellung von flüssigkristallinen Polymeren: Hauptkettenflüssigkristall (a.), Flüssigkristall mit rigider Kette (b.) und Seitengruppenflüssigkristall (c.)

Im Fall a. sind die mesogenen Gruppen ein Teil der Hauptkette, wobei die einzelnen Mesogene durch flexible Spacergruppen voneinander getrennt sind. Durch die stäbchenförmigen Monomereinheiten in der Hauptkette wird das Polymerrückgrat selbst unflexibel, und durch Verkürzung des Spacers erhält man steife Stäbchenmoleküle (b.) als Grenzfall der Hauptketten-LCPs. Im Fall c., den Polymeren mit flüssigkristalliner Seitengruppe, wird die mesogene Gruppe als Seitengruppe an die Polymerhauptkette angehängt. Ist dabei das Mesogen direkt an die polymerisierbare Gruppe gebunden, durchläuft das Polymer nicht notwendigerweise einen LC-Zustand, da die bevorzugte Knäuelform des Polymers den mesogenen Gruppen nicht genügend Bewegungsfreiheit läßt, um sich zu orientieren. Dies kann durch Einbinden eines flexiblen Alkylspacers aufgehoben werden, der eine Entkopplung der Bewegung zwischen mesogener Seitengruppe und Kettensegmenten des Polymerrückgrats bewirkt, so daß eine anisotrope Ordnung der Mesogene trotz der Knäuelkonformation der

Hauptkette möglich ist [16]. Dies ermöglicht die Ausbildung einer nematischen Phase, in der die steifen Gruppen eine Vorzugsrichtung der Orientierung haben, aber ihre Schwerpunkte ungeordnet sind. Für eine smektische Phase, in der auch die Schwerpunkte geordnet sind, muß die Hauptkette sich der Schichtstruktur der Mesogene anpassen. Hauptketten-LCPs dagegen können nur nematische Phasen ausbilden. Da im Gegensatz zu Hauptketten-LCPs der flüssigkristalline Zustand bei SGLCPs mit hinreichend langem Spacer überwiegend unabhängig von der Konformation der Hauptkette ist und nur die mesogenen Seitengruppen für die LC-Ordnung verantwortlich sind, ähneln diese in ihrem flüssigkristallinen Verhalten stark den niedermolekularen Flüssigkristallen [17].

Zu den am häufigsten benutzten Polymerhauptketten für SGLCPs zählen Polyacrylate, Polymethacrylate, Polysiloxane und Polyphosphazene. Typische Spacer bestehen aus drei bis zwölf Methyleneinheiten. Um den Grad der Entkopplung durch einen flexibleren Spacer zu erhöhen, werden zusätzlich zur Alkylkette auch Oxyalkyl- und Estergruppen verwendet. Die stäbchenförmige Seitengruppe enthält typischerweise Biphenyl-, Phenylbenzoat- oder Azobenzoleinheiten. Eine Übersicht über den molekularen Aufbau von SGLCPs geben Shibaev et al. in [18].

2.2 Makromoleküle in verdünnter Lösung

In der Regel besitzt ein lineares Makromolekül in Lösung aus Entropiegründen die Gestalt eines statistischen Knäuels. Nach Kuhn ist die wahrscheinlichste Form ein bohnenförmiges Ellipsoid, dessen drei Achsen nach frühen Berechnungen ein Größenverhältnis von etwa $6 : 2,3 : 1$ aufweisen [19]. Neuere Berechnungen, z.B. von Bruns [20] ergeben für ein der Irrflugstatistik gehorchendes Knäuel (s. u.) ein Achsenverhältnis von etwa $12 : 2,7 : 1$. In verdünnter Lösung liegen die Makromoleküle isoliert und unabhängig voneinander vor. Dabei sind die Knäuel in einem guten Lösemittel komplett solvatisiert, d.h. vom Lösemittel durchdrungen. Die so adsorbierten Lösemittelmoleküle stehen durch Diffusion im Austausch mit dem umgebenden freien Lösemittel, machen aber die Bewegung des Knäuels als Ganzes mit [21]. Wenn das Lösemittel nicht frei in das Knäuel hinein- und aus ihm herausströmen kann, spricht man von einem undurchspülten Knäuel. Diese Verhältnisse sind in Abb. 2.3 verdeutlicht.

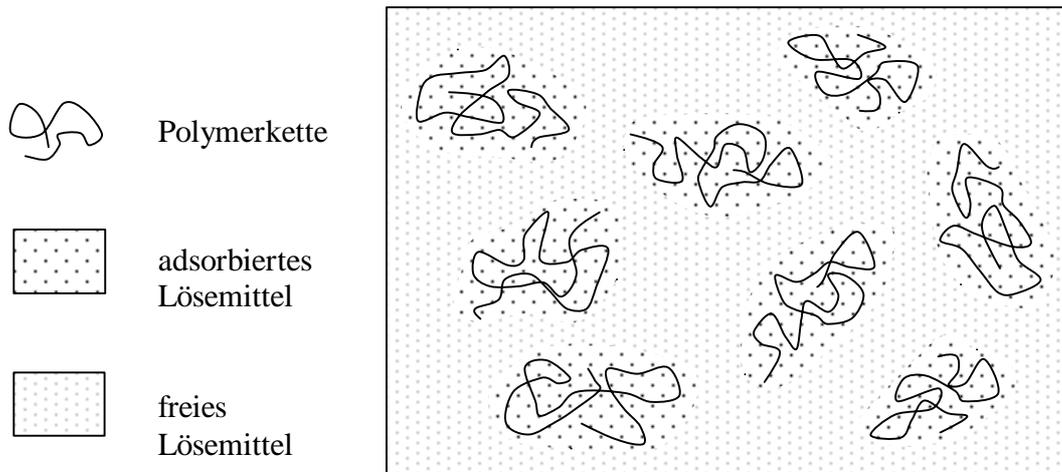


Abb. 2.3: Darstellung einer verdünnten Polymerlösung (nach Vollmert [21])

Wird die sogenannte kritische oder Überlappungskonzentration c^* erreicht, beginnen die Knäuel, sich zu berühren. Oberhalb von c^* haben die Knäuel nicht mehr die Möglichkeit, sich bis zu ihrer Gleichgewichtsdichte auszudehnen, sondern behindern sich gegenseitig. Die einzelnen Polymerketten bilden Verhakungen und, oberhalb einer bestimmten Kettenlänge, Verschlaufungen, wie in Abb. 2.4 dargestellt.

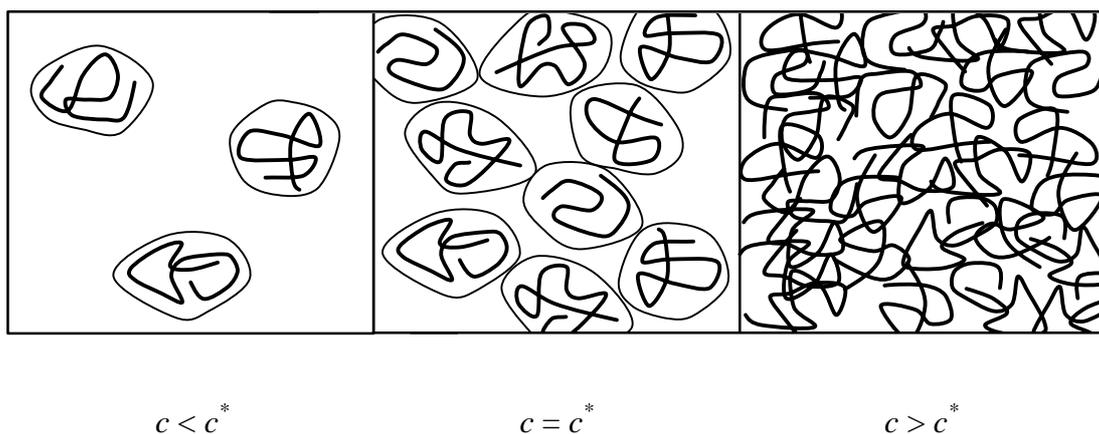


Abb. 2.4: Übergang von einer verdünnten zu einer konzentrierten Polymerlösung (nach de Gennes [22])

Knäuelmoleküle lassen sich durch die charakteristischen Größen des mittleren quadratischen Fadenendenabstands $\langle h^2 \rangle$ und des mittleren quadratischen Trägheitsradius $\langle r^2 \rangle$, auch Gyrationradius genannt, beschreiben. Der Trägheitsradius ist für eine gegebene Konformation des betrachteten Moleküls folgendermaßen definiert:

$$r^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i}, \quad (2.1)$$

wobei r_i die Schwerpunktsvektoren und m_i die Masse eines Segments i angeben. Dies bedeutet, daß der Gyrationradius zunächst für jede Konformation bestimmt und dann über alle Konformationen eines Moleküls gemittelt wird, was durch die Klammerschreibweise $\langle r^2 \rangle$ ausgedrückt wird. In Abb. 2.5 sind Fadenendenabstand und Schwerpunktsvektoren veranschaulicht.

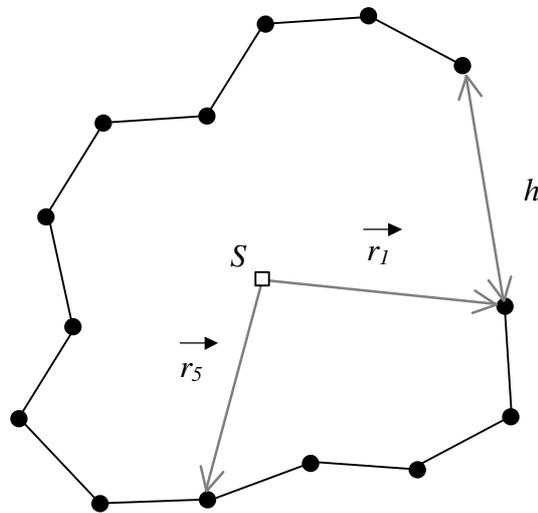


Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Polymerkette mit Massenschwerpunkt S , Fadenendenabstand h und Schwerpunktsvektoren \vec{r}_i

Mit Hilfe verschiedener Modelle lassen sich die Zusammenhänge zwischen diesen Größen beschreiben. Das einfachste Modell, das Segmentmodell von Kuhn [23], nimmt unendlich

dünne Segmente der Länge b und beliebige Bindungswinkel an. Für den Fadenendenabstand einer Kette aus n Segmenten erhält man

$$\langle h^2 \rangle_{00} = n \cdot b^2 \quad (2.2)$$

Das Subskript 00 bezeichnet die Abwesenheit von kurz- sowie langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Segmenten. Diese Gleichung beschreibt den Aufbau einer Kette unter Annahme einer Irrflugstatistik, so daß jeder Schritt vom vorigen unabhängig ist. Berücksichtigt man nun die in einem realen Knäuel vorliegenden festen Bindungswinkel \mathbf{b} so erhält man

$$\langle h^2 \rangle_{0f} = n \cdot b^2 \cdot \frac{1 - \cos \mathbf{b}}{1 + \cos \mathbf{b}} \quad (2.3)$$

Dies ist das Modell der Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit. Es ist jedoch auch noch nicht realistisch, da es die Existenz von Konformeren mit verschiedenen Energieinhalten vernachlässigt. Im Modell der Valenzwinkelkette mit behinderter Drehbarkeit wird durch Hinzunahme des Torsionswinkels \mathbf{f} berücksichtigt, daß verschiedene Konformationen mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit eingenommen werden, und man erhält

$$\langle h^2 \rangle_0 = n \cdot b^2 \cdot \frac{1 - \cos \mathbf{b}}{1 + \cos \mathbf{b}} \cdot \frac{1 + \cos \mathbf{f}}{1 - \cos \mathbf{f}} = n \cdot b^2 \cdot \frac{1 - \cos \mathbf{b}}{1 + \cos \mathbf{b}} \cdot \mathbf{s}^2 \quad (2.4)$$

Der Term \mathbf{s}^2 ist ein Maß für die Rotationsbehinderung der Kette und wird daher Behinderungparameter genannt.

Für die drei Modelle besteht für den Grenzfall unendlich hoher Molmasse die folgende Beziehung zwischen Fadenendendabstand und Trägheitsradius:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{6} \quad (2.5)$$

Das Modell der Persistenzkette nach Porod und Kratky [24] beschreibt den Übergang vom Knäuel zum steifen stäbchenartigen Molekül und geht von der Überlegung aus, daß jeder

Bindungswinkel eine Nachwirkung auf die Lage der folgenden Kettenglieder hat. Diese Nachwirkung oder Persistenz wird quantitativ durch die Persistenzlänge ausgedrückt. Die Persistenzlänge L_{pers} ist definiert als die mittlere Projektion aller Bindungsvektoren \vec{b}_j mit $j > i$ in Richtung des i -ten Segments. Man betrachtet eine unendlich lange ($n \rightarrow \infty$) Kette aus unendliche dünnen Segmenten, deren Länge b gegen null und deren Bindungswinkel \mathbf{b} gegen 180° geht. Für die Persistenzlänge ergibt sich dann

$$L_{pers} = \frac{b}{1 + \cos \mathbf{b}} \quad (2.6)$$

Der Fadenendenabstand ist mit der Persistenzlänge nach folgender Gleichung verknüpft:

$$\langle h^2 \rangle_{0f} = 2 \cdot L_{pers}^2 \cdot \left(\frac{L_{kont}}{L_{pers}} - 1 + e^{-\frac{L_{kont}}{L_{pers}}} \right), \quad (2.7)$$

wobei die Konturlänge L_{kont} die maximale Länge ist, die eine theoretische völlig gestreckte Kette aus n Segmenten mit der Länge b besitzt:

$$L_{kont} = n \cdot b \quad (2.8)$$

Ist die Konturlänge sehr viel größer als die Persistenzlänge, so vereinfacht sich (2.7) zu

$$\langle h^2 \rangle_{0f} = 2 \cdot L_{pers} \cdot L_{kont} \quad (2.9)$$

In allen bisherigen Modellen werden nur kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen benachbarten Segmenten betrachtet, die durch Bindungs- und Torsionswinkel quantitativ berücksichtigt werden. Reale Knäuel weisen jedoch auch langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Segmenten auf, die nicht benachbarte Kettenglieder sind, sich aber durch die Knäuelkonformation räumlich nahe kommen. Sind diese Wechselwirkungen anziehend, so bewirken sie eine Kontraktion des Moleküls; abstoßende Wechselwirkungen verursachen eine Aufweitung. Dies kann durch den Expansionskoeffizienten \mathbf{a} ausgedrückt werden [25]:

$$\mathbf{a} = \sqrt{\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_{\Theta}^2 \rangle}} \quad (2.10)$$

Der ungestörte Trägheitsradius $\langle r_{\Theta}^2 \rangle^{0,5}$ wird im pseudoidealen oder Θ -Zustand erreicht, in dem sich die durch gegenseitige Anziehung und Abstoßung der Kettensegmente bedingten Abweichungen vom idealen Verhalten gerade aufheben und die Polymerkette sich wie ein unendlich dünner Faden verhält. Die Größe des Expansionskoeffizienten \mathbf{a} ist ein Maß für die thermodynamische Güte des Lösemittels. Im ungestörten Zustand ist der Trägheitsradius eines Polymers eine Funktion der Wurzel der Molmasse:

$$\langle r_{\Theta}^2 \rangle^{0,5} \sim M^{0,5} \quad (2.11)$$

Diese Beziehung wird als Kuhnsches Wurzelgesetz bezeichnet. Wie sich hieraus ableiten läßt, ist die Dichte eines Knäuelmoleküls proportional zu $M^{-0,5}$. Also ist die Knäuel-dichte umso geringer, je größer die Molmasse ist. Allgemeiner gilt das Scalinggesetz

$$\langle r^2 \rangle^{0,5} \sim M^n \quad (2.12)$$

Der Exponent ν hängt von der thermodynamischen Güte des Lösemittels und der Geometrie des gelösten Makromoleküls ab. Für ein knäuel-förmiges Makromolekül in einem guten Lösemittel ergibt sich theoretisch ein Wert von $\nu = 0,6$; für ein stäbchen-förmiges Molekül nimmt ν den Wert 1,0 an, für ein kugelförmiges den Wert 0,33 [21].

Der Θ -Zustand ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß der experimentell bestimmbare zweite osmotische Virialkoeffizient den Wert $A_2 = 0$ annimmt. A_2 ist ein Maß für die Abweichungen einer realen Lösung vom idealen Verhalten. Während der osmotische Druck Π einer idealen Lösung sich nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\Pi = \frac{RT}{M} c \quad (2.13)$$

berechnen läßt (hier ist R die Gaskonstante und c die Konzentration des gelösten Stoffes), müssen für eine reale Lösung Abweichungen durch einen Virialansatz beschrieben werden:

$$\Pi = RT \cdot c \cdot \left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 \dots \right) \quad (2.14)$$

Für verdünnte Lösungen reicht es oft, die Reihenentwicklung nach dem linearen Term abzurechnen und nur den Koeffizienten A_2 zu betrachten, da die weiteren Glieder wegen der geringen Polymerkonzentration c vernachlässigbar klein werden. Die Temperatur, an der der pseudoideale Zustand erreicht und $A_2 = 0$ wird, bezeichnet man als Θ -Temperatur T_Θ und das dazugehörige Lösemittel als Θ -Lösemittel. T_Θ entspricht der Boyle-Temperatur für reale Gase, an der das Boylesche Gesetz auch für ein Gas von hoher Dichte gilt. Ein Lösemittel wird als thermodynamisch gut bezeichnet, wenn ein Polymer darin einen großen positiven zweiten osmotischen Virialkoeffizienten besitzt. In der Regel steigt die Lösemittelgüte mit der Temperatur.

Wie beim Trägheitsradius läßt sich auch die Molmassenabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten durch ein Scalinggesetz der Art

$$A_2 \sim M^d \quad (2.15)$$

beschreiben. In einem guten Lösemittel läßt sich für d ein theoretischer Wert von $-0,2$ herleiten [22]; für unverzweigte flexible Makromoleküle werden experimentell meist Werte zwischen $-0,18$ und $-0,35$ gefunden [26-28].

2.3 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlußchromatographie genannt, liefert Aussagen über das hydrodynamische Volumen V_h eines untersuchten Polymers, also die effektive Größe der einzelnen solvatisierten Makromoleküle, und dessen Molmassenverteilung. Der Analyt wird in verdünnter Lösung unter konstantem Eluentenfluß über eine Trennsäule geschickt, deren stationäre Phase aus einem porösen Gel mit unterschiedlicher

Porengröße besteht [29, 30]. Im Idealfall gibt es, im Unterschied zur HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), keine chemischen oder physikalischen Wechselwirkungen zwischen Analyt und Säulenmaterial, und die Trennung beruht nur auf dem Effekt des Größenausschlusses. Beim Durchlaufen der Säule dringen die Moleküle aufgrund von Diffusionsprozessen in die Gelporen ein. Kleinen Molekülen steht dazu mehr Volumen zur Verfügung als großen, so daß sie sich länger in den Poren aufhalten und entsprechend länger auf der Säule zurückgehalten werden. Dadurch erhält man eine Auftrennung des Analyten in Fraktionen mit unterschiedlichem hydrodynamischen Volumen, wobei große Moleküle früher eluiert werden als kleine (Abb. 2.6). Das charakteristische Maß für die Molekülgröße ist somit die Elutionszeit t_e , aus der sich als Produkt mit der konstanten Flußrate des Elutionsmittels \dot{V} das Elutionsvolumen V_e ergibt. Die Konzentration der eluierten Makromoleküle wird meist mit einem Brechungsindex- oder einem UV-Detektor registriert. Man erhält ein GPC-Elugramm, in dem eine der Konzentration proportionale Größe in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen V_e aufgetragen ist. Die Elutionskurve ist umso breiter, je breiter auch die Molmassenverteilung ist.

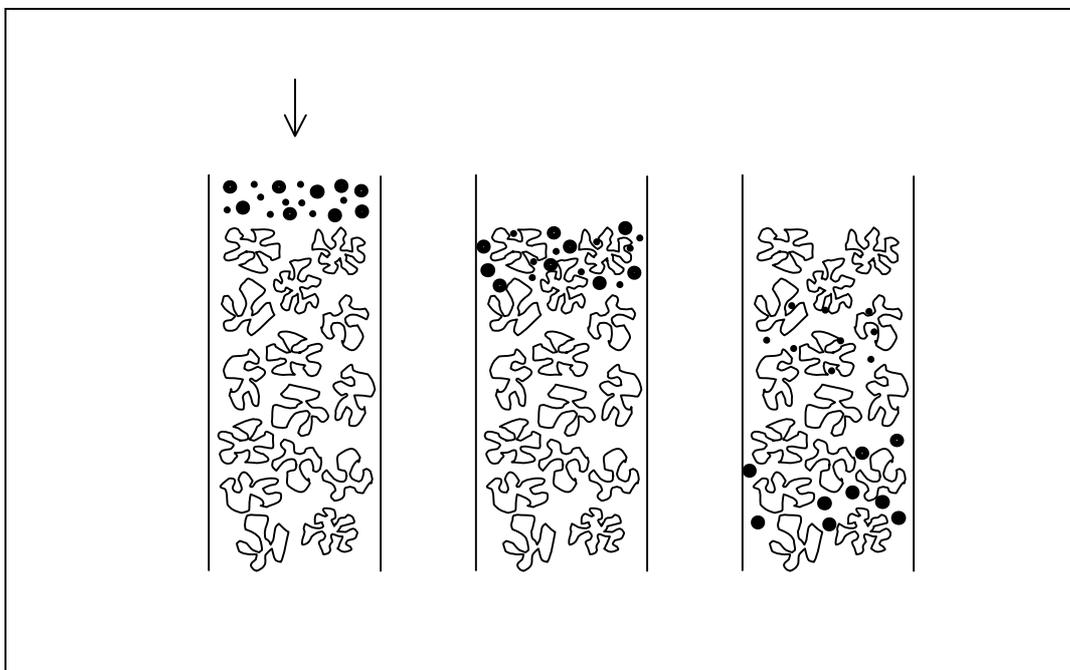


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Trenneffekts poröser Gelpartikel auf Moleküle unterschiedlicher Größe

Der Einsatz der GPC als Routinemethode in der Polymeranalytik ist darin begründet, daß sie Aussagen über die Molmasse und Molmassenverteilung des untersuchten Polymers ermöglicht. Die Überlegenheit der GPC gegenüber anderen Fraktioniermethoden besteht dabei in ihrer hohen Trennleistung, dem geringen Zeitaufwand und der Automatisierbarkeit. Zur Molmassenbestimmung eines Analyten muß allerdings eine Kalibrierung mit Polymerstandards vorgenommen werden, deren Molmassen aus einer alternativen Methode bekannt sind und die eine enge Molmassenverteilung aufweisen. Die Molmasse des Analyten wird dann relativ zum Standard angegeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß durch unterschiedliche Raumbeanspruchung, Geometrie und Aufweitung durch das Lösemittel starke Abweichungen zwischen gemessener und tatsächlicher Molmasse auftreten können. Es empfiehlt sich also, als Standard ein Polymer zu verwenden, dessen Geometrie der des Analyten ähnelt. Moderne GPC-Anlagen sind häufig zusätzlich zu den klassischen UV- oder RI-Detektoren mit einem Streulichtdetektor ausgestattet, der die Bestimmung von absoluten Molmassen ermöglicht, ohne daß eine Kalibrierung mit Standards vorgenommen werden muß.

Zwischen dem Elutionsvolumen V_e und der Molmasse besteht für homologe Polymere folgender empirischer Zusammenhang:

$$V_e = f(\lg M) \quad (2.16)$$

Abb. 2.7 zeigt schematisch den üblichen Verlauf einer mit homologen Polymerstandards ermittelten GPC-Kalibrierkurve. Als Kalibrierkurve wird in der Regel eine Funktion 3. oder 5. Ordnung an die Meßpunkte angepaßt. Wegen der hohen Anzahl an Meßpunkten ist die Erstellung einer solchen Kalibrierkurve zwar mit erheblichem Aufwand verbunden; dies ist aber notwendig, um die zu untersuchenden Proben exakt charakterisieren zu können. Mit Hilfe der Kalibrierfunktion wird die Elutionskurve des Analyten in die Molmassenverteilung umgerechnet. Aus der Molmassenverteilung können dann Zahlenmittel M_n und Massenmittel M_w der Molmasse berechnet werden.

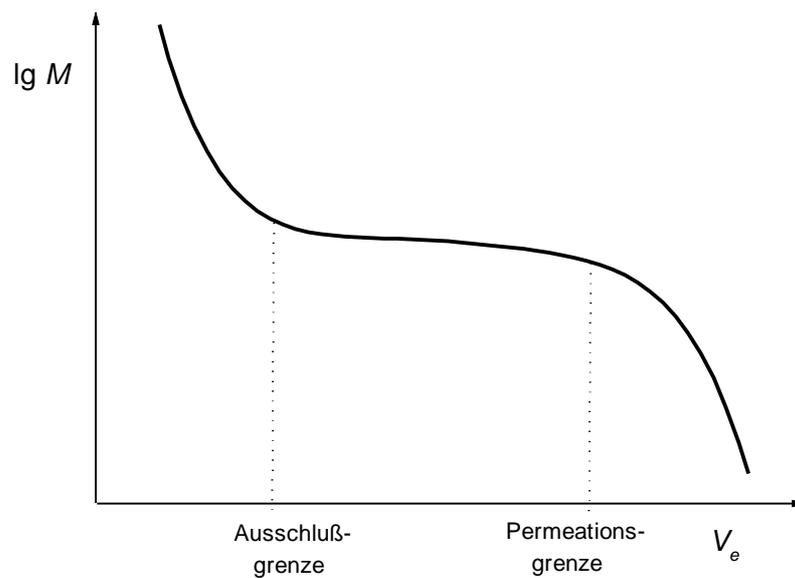


Abb. 2.7: GPC-Kalibrierkurve: Auftragung von $\lg M$ als Funktion des Elutionsvolumens

Die Auftrennung auf der Säule erfolgt im mittleren Bereich der $\lg M / V_e$ - Funktion, der idealerweise linear mit geringer negativer Steigung sein sollte. Vor Beginn des linearen Bereichs, bei kleinen Elutionsvolumina, liegt die Ausschlußgrenze. Unterhalb dieser sind die Moleküle so groß, daß sie nicht in die Poren des Gels eindringen können und deshalb keine Auftrennung auf der Säule erfahren. Den Kurvenabschnitt jenseits der Linearität nennt man den Bereich der totalen Permeation. Die hier eluierten Moleküle sind so klein, daß ihnen jetzt unabhängig von ihrer Größe sämtliche Poren der stationären Phase zur Verfügung stehen und ebenfalls keine Trennung mehr erreicht wird.

Bei der Auswahl einer geeigneten Säule für eine Trennaufgabe muß also berücksichtigt werden, in welchem Bereich die Molmassen der zu charakterisierenden Polymere liegen, und eine Säule mit einem entsprechenden linearen Bereich ausgewählt werden. Dabei kann durch Hintereinanderschalten mehrerer Säulen mit verschiedener Porengröße der effektive Trennbereich vergrößert werden.

2.4 Statische Lichtstreuung

Werden Materieteilchen dem fluktuierenden elektrischen Feld einer Lichtwelle ausgesetzt, so werden äußere Elektronen in Schwingung versetzt und dadurch ein Dipolmoment induziert. Die erzeugten Dipole sind Ausgangspunkte einer Sekundärstrahlung, die sich in alle Raumrichtungen ausbreitet und als gestreutes Licht bezeichnet wird. Wenn Phase und Frequenz von eingestrahlttem und gestreutem Licht übereinstimmen, spricht man dabei von kohärenter Streuung.

Für ein einzelnes Teilchen im Gaszustand gilt für die Intensität des gestreuten Lichts I_s die Rayleighsche Formel

$$I_s = \frac{8}{3} \mathbf{P}_0 \left(\frac{2\mathbf{p}}{I_0} \right)^4 \cdot \mathbf{a}^2, \quad (2.17)$$

wobei I_0 die Intensität des eingestrahltten Lichts, λ_0 die Wellenlänge des eingestrahltten Lichts im Vakuum und \mathbf{a} die Polarisierbarkeit des Teilchens bezeichnet. Die Polarisierbarkeit ist die Proportionalitätskonstante zwischen der elektrischen Feldstärke und dem durch sie induzierten Dipolmoment. Betrachtet man nun eine Lösung anstatt eines Gases, so sind die streuenden Teilchen umgeben von Molekülen des Lösemittels, die ebenfalls Licht brechen und streuen. Berücksichtigt man dies (für eine detaillierte Herleitung siehe [31]), so erhält man für die Polarisierbarkeit des gelösten Stoffes

$$\mathbf{a} = \frac{2n_0 M}{4\mathbf{p} N_A} \cdot \frac{dn}{dc} \quad (2.18)$$

Hier bezeichnet n_0 den Brechungsindex des reinen Lösemittels, M die Molmasse des gelösten Stoffes, N_A die Avogadrozahl und $\frac{dn}{dc}$ das Brechungsinkrement, die Änderung des Brechungsindex der Lösung mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes.

Um die Intensität des Streulichts in allen Raumrichtungen zu erfassen, ist eine Integration über die Kugeloberfläche nötig, die durch den Beobachtungsabstand r vom streuenden Volumen definiert wird. Man erhält (zur genauen Ableitung siehe [31])

$$I_s = \frac{8}{3} \mathbf{P} \cdot r^2 I_{J_0} \quad (2.19)$$

I_{J_0} ist die flächenbezogene Intensität, die in Richtung des einfallenden Strahls beobachtet wird; \mathbf{J} ist der Beobachtungswinkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl (Abb. 2.8), im folgenden auch als Streuwinkel bezeichnet.

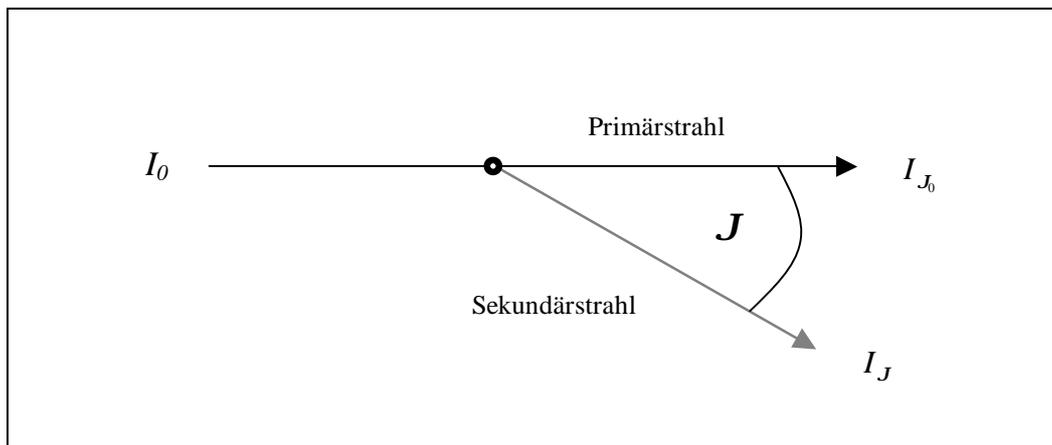


Abb. 2.8: Definition des Beobachtungswinkels \mathbf{J}

Definiert man als reduzierte Streuintensität R_J die Größe

$$R_J = \frac{r^2 I_J}{I_0}, \quad (2.20)$$

so erhält man für vertikal polarisiertes Licht, das aus praktischen Erwägungen in den meisten Streulichtphotometern verwendet wird:

$$R_J = \frac{4\mathbf{P}^2 n_0^2}{N_A I_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot c \cdot M = K \cdot c \cdot M \quad (2.21)$$

Die bisherigen Formeln sind für stark verdünnte Lösungen anzuwenden. Dies ist jedoch praktisch nicht brauchbar, weil die Streuintensität in diesem Fall für eine Messung zu gering wäre. Statt dessen werden Messungen in einem Bereich höherer Konzentration durchgeführt, in dem intermolekulare Interferenzen auftreten. Dies wiederum macht eine Extrapolation auf $c = 0$ notwendig. Die theoretische Grundlage hierfür liefert die Schwankungstheorie von Smoluchowski und Einstein. Sie berücksichtigt lokale Schwankungen von Dichte und Konzentration aufgrund der Temperaturbewegung der Lösung, deren Folge eine Änderung des Brechungsindex ist. Details sind der Literatur [31, 32] zu entnehmen; hier sei nur die für die Streulichtmessungen entscheidende resultierende Gleichung genannt:

$$R_J = K \cdot \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots}, \quad (2.22)$$

wobei die Reihenentwicklung im Nenner meist nach dem zweiten Glied abgebrochen werden kann.

Die bisherigen Betrachtungen gelten für kleine Moleküle, deren Abmessungen klein gegenüber der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts sind. Dieser sogenannte Rayleigh-Bereich gilt bis zu Teilchendimensionen von etwa $\lambda/20$. Größere Moleküle verhalten sich dagegen nicht mehr wie ein punktförmiger Dipol. Hier befindet man sich im sog. Debye-Bereich, in dem die Abmessungen des Moleküls mit der Wellenlänge vergleichbar werden und ein Molekül mehrere Streuzentren besitzt. Die Elektronen werden mit verschiedener Phase angeregt, so daß die abgestrahlten Wellen destruktiv interferieren können. Die Streuintensität nimmt mit wachsendem Beobachtungswinkel ab, und das Streulicht wird um den Faktor der Streufunktion P_J geschwächt. Die Streufunktion ist abhängig von der Wellenlänge und der Molekülform. Durch eine Extrapolation der Messungen bei verschiedenen Winkeln auf den Winkel 0 kommt man jedoch wieder in den Gültigkeitsbereich der Rayleighschen Formeln. Für kleine J gilt

$$\frac{1}{P_J} = 1 + \frac{16}{3} \mathbf{p}^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{l^2} \sin^2 \frac{J}{2} \quad (2.23)$$

$\langle r^2 \rangle$ ist der mittlere quadratische Trägheitsradius des streuenden Moleküls. Um die Intensität zu erhalten, die abgestrahlt würde, wenn das Teilchen sich nach Rayleigh verhielte, wird die Streuintensität in Gl. 2.22 durch P_J dividiert. Näherungsweise gilt nach Umformung

$$\frac{K \cdot c}{R_J} \approx \frac{1}{P_J \cdot M} + 2A_2 c \quad (2.24)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.23 in Gl. 2.24 erhält man die sogenannte Fundamental-Gleichung der Lichtstreuung:

$$\frac{K \cdot c}{R_J} = \frac{1}{M} + \frac{1}{M} \frac{16}{3} P^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{I^2} \sin^2 \frac{J}{2} + 2A_2 c \quad (2.25)$$

Zur Auswertung einer Streulichtmessung wird in einem sogenannten Zimm-Diagramm die linke Seite aus Gl. 2.25 über $\sin^2 \frac{J}{2} + B \cdot c$ aufgetragen, wobei B eine beliebige Konstante zur Spreizung des Maßstabs ist. Durch Extrapolation auf $J \rightarrow 0$ und $c \rightarrow 0$ erhält man jeweils eine Punkteschar, deren Ausgleichsgeraden sich auf der Ordinate treffen. Der so erhaltene Achsenabschnitt ist der Reziprokwert der Molmasse. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden können $\langle r^2 \rangle$ und A_2 berechnet werden. Unter Umständen können die Meßpunkte sinnvoller durch Polynome höherer Ordnung als durch eine Gerade beschrieben werden. Dies war in der vorliegenden Arbeit für die Winkelabhängigkeit der Meßwerte der Fall. Die Berechnung von $\langle r^2 \rangle$ und A_2 ist dabei aber nicht anders als bei einer linearen Abhängigkeit, sondern erfolgt ebenso wie dort aus den ersten beiden Koeffizienten a und b eines die Meßpunkte beschreibenden Polynoms $y = a + bx + cx^2 + \dots$.

Wie man erkennt, ist die Lichtstreuung im Gegensatz zur GPC eine Absolutmethode zur Bestimmung von Molmassen, wobei bei polymolekularen Proben die ermittelte Molmasse das Massenmittel M_w ist. Nach Gl. 2.25 wird die Molmasse M_w als Reziprokes des Ordinatenabschnitts bestimmt. Wenn die streuenden Teilchen wie in der vorliegenden Arbeit sehr große Molmassen besitzen, wird der Abschnitt sehr klein, was dazu führt, daß schon eine kleine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Abschnitts zu einem sehr großen Fehler in der Molmasse führen kann. In diesem Fall empfiehlt sich die Auswertung nach Berry [33], in der

im Unterschied zur Auswertung nach Zimm auf der Ordinate nicht $\frac{K \cdot c}{R_J}$, sondern die Wurzel daraus aufgetragen wird. Hierdurch wird eine Vergrößerung des Wertes des Ordinatenabschnitts erreicht, so daß die Ungenauigkeit, mit der dieser bestimmt wird, weniger stark ins Gewicht fällt und sich dadurch der absolute Fehler der Molmasse verringert.

2.5 Rheologie und Viskositätsmessungen

Die Rheologie beschreibt das Fließverhalten eines Körpers unter Einwirkung einer äußeren Kraft. Wird eine Flüssigkeit zwischen zwei beweglichen Platten durch Anlegen einer schiebenden Kraft, genannt Schubspannung t , zum Fließen gebracht (siehe Abb. 2.9), so entsteht senkrecht zur Fließrichtung ein Geschwindigkeitsgefälle q , auch als Scherrate bezeichnet, das durch

$$q = \frac{dv_x}{dy} \quad (2.26)$$

gegeben wird.

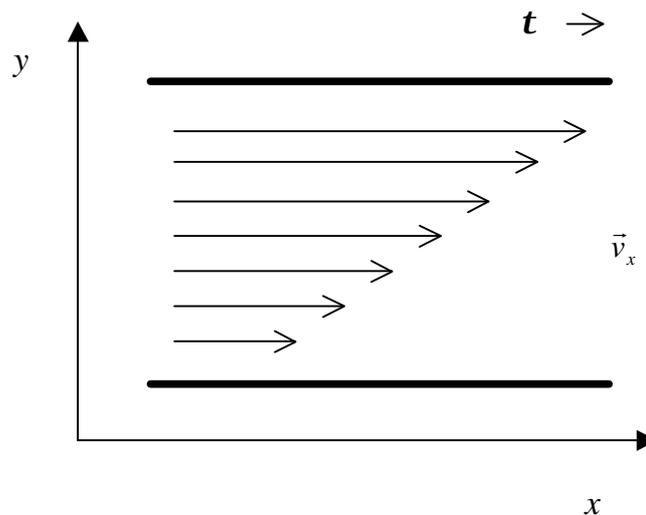


Abb. 2.9: Profil des Geschwindigkeitsgefälles in einer gescherten Flüssigkeit

Die Scherrate ist der Schubspannung proportional. Die Proportionalitätskonstante ist dabei die Viskosität h , die den Widerstand angibt, den eine Flüssigkeit der aufgezwungenen Strömung entgegensetzt. Es gilt

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{q} \quad (2.27)$$

Als newtonische Flüssigkeiten bezeichnet man solche, deren Viskosität nicht von der angelegten Scherrate abhängt. Nimmt die Viskosität mit der Scherrate zu, spricht man von dilatantem oder scherverdickendem Verhalten; nimmt die Viskosität mit steigender Scherrate ab, liegt strukturviskoses oder scherverdünnendes Verhalten vor (Abb. 2.10) [25].

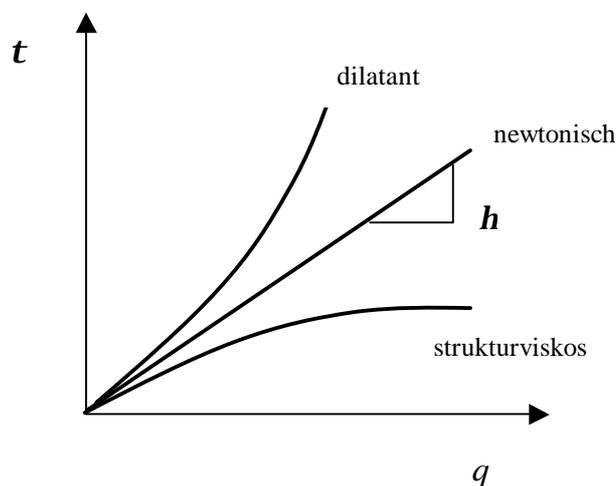


Abb. 2.10: Scherratenabhängigkeit der Schubspannung bei dilatantem, newtonischem und strukturviskosem Fließverhalten

Konzentrierte Polymerlösungen oder Lösungen von hochmolekularen Polymeren weisen häufig strukturviskoses Verhalten auf, weil die Polymerknäuel sich in der Strömung ausrichten und/oder deformiert werden und somit dem Fließen einen verminderten Widerstand entgegensetzen. Dilatantes Verhalten dagegen ist bei Polymerlösungen selten, kommt aber in manchen Dispersionen vor.

Makromoleküle erhöhen schon in geringer Konzentration stark die Viskosität der Flüssigkeit, in der sie gelöst sind. Den Quotienten aus der Viskosität der Lösung h und der des Lösemittels h_0 bezeichnet man als relative Viskosität h_{rel} :

$$\mathbf{h}_{rel} = \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{h}_0} \quad (2.28)$$

Die Viskositätserhöhung, die ein Lösemittel durch darin gelöste Makromoleküle erfährt, wird durch die spezifische Viskosität \mathbf{h}_{sp} gegeben:

$$\mathbf{h}_{sp} = \frac{\mathbf{h} - \mathbf{h}_0}{\mathbf{h}_0} = \mathbf{h}_{rel} - 1 \quad (2.29)$$

Als Maß für die spezifische Fähigkeit des Polymers, die Viskosität einer Lösung zu erhöhen, wird die reduzierte Viskosität \mathbf{h}_{red} angegeben. Sie ergibt sich aus Division der spezifischen Viskosität durch die Konzentration c :

$$\mathbf{h}_{red} = \frac{\mathbf{h}_{sp}}{c} \quad (2.30)$$

Wird die reduzierte Viskosität auf unendliche Verdünnung und Schergefälle null extrapoliert, erhält man als Grenzwert die intrinsische Viskosität $[\mathbf{h}]$, auch als Staudingerindex bezeichnet.

$$[\mathbf{h}] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ q \rightarrow 0}} \mathbf{h}_{red} \quad (2.31)$$

Eine signifikante Scherratenabhängigkeit wird jedoch in der Regel nur bei großen Staudingerindices beobachtet, so daß die Extrapolation auf Schergefälle null nicht grundsätzlich notwendig ist. Nach Huggins [34] läßt sich die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Konzentration durch die Reihenentwicklung

$$\mathbf{h}_{red} = [\mathbf{h}] + k_H [\mathbf{h}]^2 c + \dots \quad (2.32)$$

beschreiben. Terme höherer Ordnung in c , die nach dem zweiten Glied folgen, müssen für den Fall einer verdünnten Lösung nicht betrachtet werden. k_H ist dabei die Huggins-Konstante, deren Wert für die meisten Polymer-Lösemittelsysteme unabhängig von der Molmasse des Polymers einen Wert von 0,35 bis 0,40 annimmt [35].

Der Staudingerindex ist ein Maß für den Raumbedarf des einzelnen Makromoleküls und damit abhängig von Knäuelichte und -geometrie. Er ist nach Simha [36] mit der kritischen Konzentration c^* über die Beziehung

$$c^* = \frac{1}{[\mathbf{h}]} \quad (2.33)$$

verknüpft. c^* wiederum gibt die Konzentration an, bei der die gelösten Moleküle sich zu berühren beginnen (s. Abb. 2.4). Unterhalb der kritischen Konzentration befinden sich die einzelnen Makromoleküle isoliert und unabhängig voneinander im Lösemittel.

Die doppeltlogarithmische Auftragung des Staudingerindex gegen die Molmasse M des gelösten Polymeren ergibt in einem relativ weiten, jedoch begrenzten Molmassenbereich bis hin zu sehr hohen Molmassen eine lineare Beziehung dieser beiden Größen. Diese Abhängigkeit wird durch die Mark-Houwink-Gleichung beschrieben:

$$[\mathbf{h}] = K \cdot M^a \quad (2.34)$$

K und a sind für ein jeweiliges Polymer-Lösemittel-System Konstanten und für viele Systeme tabelliert [37]. Der Exponent a beschreibt die Abhängigkeit der Knäuelichte von der Molmasse und ist von der Geometrie des gelösten Moleküls, dem Verzweigungsgrad und der Konstitution und Konfiguration der Hauptkette abhängig. Für ein knäueförmiges Makromolekül liegt a meist im Bereich zwischen 0,6 und 0,8. Ein Wert von 0,5 wird im Θ -Zustand erreicht, in dem expandierend und kontrahierend wirkende Kräfte auf das Knäuel sich gerade kompensieren. Mit steigender thermodynamischer Güte des Lösemittels nimmt a zu. Für globuläre Teilchen, wie sie z.B. von hochverzweigten Makromolekülen gebildet werden können, kann a den Wert 0 erreichen; für stäbchenförmige Moleküle, z.B. Polyelektrolyte, wurden Werte um $a = 2$ gefunden [21].

In Analogie zu Gl. 2.10 kann die Knäuelaufweitung in einem thermodynamisch guten Lösemittel durch den Aufweitungsfaktor \mathbf{a}_h beschrieben werden, der sich aus dem Verhältnis des Staudingerindex in einem guten Lösemittel zum Staudingerindex im Θ -Zustand berechnen läßt:

$$\mathbf{a}_h^3 = \frac{[\mathbf{h}]}{[\mathbf{h}]_q} \quad (2.35)$$

\mathbf{a}_h ist nicht mit dem Aufweitungsfaktor \mathbf{a} aus Gl. 2.10 identisch, der als Verhältnis der Trägheitsradien definiert ist, weil die Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius, mit dem der Staudingerindex zusammenhängt, von der Molmasse etwas anders ist als die des Trägheitsradius. Nach Modellrechnungen besteht für ellipsoide Knäuel zwischen den beiden Aufweitungsfaktoren folgende Beziehung [25]:

$$\mathbf{a}_h^3 = \mathbf{a}^{2,18}, \quad (2.36)$$

während für kugelförmige Moleküle die Beziehung

$$\mathbf{a}_h^3 = \mathbf{a}^{2,43} \quad (2.37)$$

gilt.

Während im Rotationsviskosimeter die Viskosität nach Gl. 2.27 direkt als Quotient aus vorgegebener Scherrate und gemessener Schubspannung gemessen werden kann, wird im Kapillarviskosimeter als Maß für die Viskosität die Durchlaufzeit von Lösungen durch ein dünnes Glasrohr bestimmt. Die so gemessene Viskosität ergibt sich aus der Hagen-Poiseuille'schen Gleichung

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{p} \cdot r^4 \cdot p \cdot t}{8 \cdot l \cdot V} - \frac{k \cdot V \cdot \mathbf{r}}{8 \mathbf{p} \cdot l \cdot t} = c \cdot p \cdot t - \frac{c' \cdot \mathbf{r}}{t} \quad (2.38)$$

Von den in c und c' zusammengefaßten Konstanten ist r der Radius und l die Länge der Kapillare, V das Volumen der sie durchströmenden Flüssigkeit und k eine Konstante, die von der geometrischen Form des Kapillarendes bestimmt wird. p bezeichnet den treibenden Druck, t die Laufzeit und \mathbf{r} die Dichte der Lösung. Der zweite Term der Gleichung ist die Korrektur nach Hagenbach-Couette, die eine scheinbare Viskositätserhöhung durch Reibung und Wirbelbildung berücksichtigt [25]. Für lange Kapillaren und genügend große Meßzeiten kann diese Korrektur jedoch vernachlässigt werden. Damit ergibt sich für die relative Viskosität \mathbf{h}_{rel}

$$\mathbf{h}_{rel} = \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{h}_0} = \frac{c \cdot p \cdot t}{c \cdot p_0 \cdot t_0} \quad (2.39)$$

Die treibenden Drücke sind der Füllhöhe und der Lösungsdichte proportional. Da die Füllhöhe konstant gehalten wird und die Dichten von Lösemittel und Lösung sich bei den niedrigen Konzentrationen der vermessenen Lösungen kaum unterscheiden, gilt vereinfachend

$$\mathbf{h}_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.40)$$

Sind Staudingerindex und Molmasse eines gelösten Polymers bekannt, kann man daraus nach Einstein das Volumen einer dem Knäuel hydrodynamisch äquivalenten Kugel berechnen:

$$V_H = \frac{2}{5N_A} \cdot [\mathbf{h}] \cdot M \quad (2.41)$$

Aus dem Volumen wiederum ergibt sich der hydrodynamische oder Einstein-Radius r_H :

$$r_H = \sqrt[3]{\frac{3}{4\rho} \cdot V_H} \quad (2.42)$$

Der so bestimmte Einstein-Radius und der aus Streulichtmessungen bekannte Trägheitsradius $\langle r^2 \rangle^{0,5}$ sind über den Umrechnungsfaktor ζ miteinander verknüpft:

$$r_H = \mathbf{z} \cdot \langle r^2 \rangle^{0,5} \quad (2.43)$$

Nach Fox und Flory [38] stehen Staudingerindex, Trägheitsradius und Molmasse eines Polymers in folgender Beziehung zueinander:

$$[\mathbf{h}] = \Phi \cdot \frac{\langle r^2 \rangle^{1,5}}{M} \quad (2.44)$$

Nach ursprünglichen Arbeiten von Flory ist Φ eine allgemein gültige Proportionalitätskonstante mit dem Wert $2,1 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$. Später zeigte sich aber, daß Φ nicht wie ursprünglich angenommen eine universelle Konstante ist, sondern abhängig von Polymer, Lösemittel und Temperatur zwischen $1,9 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ und $2,9 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ schwankt. Eine Zusammenstellung von experimentell bestimmten Werten von Φ -Faktoren für verschiedene Vinylpolymere kann in [39] gefunden werden. Für ungestörte Knäuel im Θ -Zustand läßt sich theoretisch ein Wert von $\Phi = 2,87 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ herleiten. Als Richtwert für Knäuel in guten Lösemitteln kann $\Phi = 2,3 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ angenommen werden [40].

Durch Kombination der Gleichungen 2.41 – 2.44 kann der Umrechnungsfaktor z zwischen Trägheits- und hydrodynamischem Radius aus Φ berechnet werden:

$$z = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \Phi}{10p \cdot N_A}} \quad (2.45)$$

Damit ergibt sich für z ein Wert von 0,769 für ungestörte Knäuel, für gestörte ein Wert von $z = 0,71$. Für kompakte Kugeln ergibt sich aus geometischen Überlegungen für z der Wert $(5/3)^{0,5} = 1,3$. Hier ist der hydrodynamische Radius also größer als der Trägheitsradius, während dies bei Knäueln gerade umgekehrt ist.

3 Experimenteller Teil

3.1 Vorstellung des untersuchten Polymers

Abb. 3.1 zeigt die Struktur des untersuchten flüssigkristallinen Seitengruppenpolymers Polymethacryloyloxy-hexadiyloxy-4'-methoxyphenylbenzoat, im folgenden PMA-C6 abgekürzt. Die stäbchenförmige Benzoessäurephenylester-Seitengruppe ist über einen Hexamethylenspacer mit der Polymethacrylhauptkette verbunden. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ermöglicht der flexible Alkylspacer die Entkopplung der Konformation der Hauptkette von der Anordnung der mesogenen Seitengruppe. Die Hauptkette kann so die bevorzugte Knäuelgestalt annehmen, während sich die Seitengruppen anisotrop anordnen und Mesophasen ausbilden können.

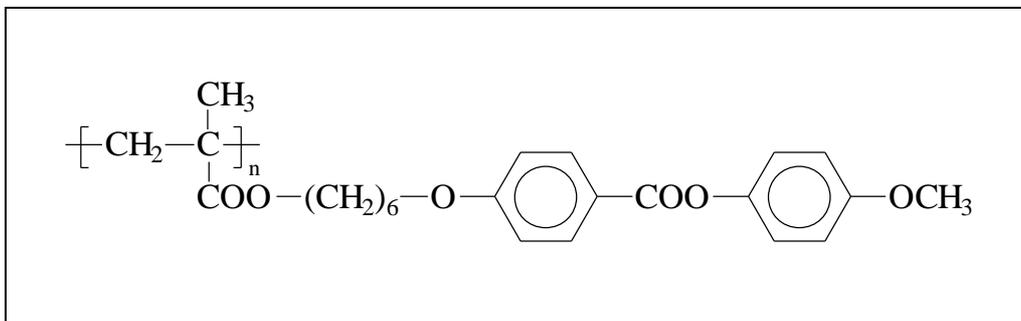


Abb. 3.1: Struktur des untersuchten Polymers PMA-C6

3.2 Synthese und Fraktionierung

Die Synthese des Monomers Methacryloyloxy-hexadiyloxy-4'-methoxyphenylbenzoat erfolgte nach bekannten Vorschriften [41]. Zur Polymerisation wurde eine Lösung von 10 g Monomer und 40 mg Azo-bis-isobutyronitril als Initiator in 10 mL Dichlormethan bis zur

Trockne eingengt und in einem mit Stickstoff gespülten Reaktionsgefäß bei 65°C 24 h belassen. Das Rohpolymer wurde in einem THF/Dichlormethangemisch gelöst und mit Ethanol ausgefällt.

Die Fraktionierung erfolgte aus einer 0,5 gew.%igen Lösung des erhaltenen Polymers in Dichlormethan. Zu der in einem temperierbaren Hängegefäß befindlichen Lösung wurde bei 25°C bis zur Trübung Ethanol zugetropft. Das Gemisch wurde auf 40°C erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und stehengelassen. Das gefällte Polymer setzte sich als viskose Schicht ab und konnte abgetrennt werden. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt. Da die erhaltenen Produkte noch nicht zufriedenstellend eng verteilt waren, wurden die Fraktionen weiter aufgetrennt, wozu stärker verdünnte Lösungen benutzt wurden.

3.3 Meßmethoden

3.3.1 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Analytik erfolgte mit einer Anlage 150C der Firma Waters, Eschborn, mit einer Styragelsäule HMW 7 der Porengröße 10^7 Å, die mit frisch über Kupfer[I]chlorid destilliertem Tetrahydrofuran (THF) der Firma Merck, Darmstadt, als Laufmittel mit einer Flußrate von 0,2 mL/min bei Raumtemperatur betrieben wurde. Die Kalibrierung der Säule wurde mit Polystyrolstandards mit Molmassen bis $30 \cdot 10^6$ g/mol der Firmen PSS, Mainz, und Polysciences, Warrington, PA, USA, vorgenommen. Die Signalaufnahme erfolgte mit einem UV-Detektor vom Modell Waters 484 bei einer für aromatische Strukturen sensitiven Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm. Die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Waters Expert Revision 6.0.

In einer zweiten Anlage gleichen Typs wurden temperaturabhängige GPC-Messungen mit frisch über Natrium destilliertem Toluol, ebenfalls von Merck, als Laufmittel durchgeführt. Die Signalaufnahme erfolgte mit einem Waters-Differentialrefraktometer vom Typ 410, die benutzte Software war Maxima 3.30 der Firma Waters. Die Konzentration der Proben betrug bei allen Messungen etwa 2 mg/mL.

3.3.2 Statische Lichtstreuung

Statische Streulichtmessungen erfolgten mit einem Streulichtphotometer der Firma FICA, umgebaut von G. Baur, SLS System Technik, Hausen, bei einer Wellenlänge von 543,5 nm. Die benutzten Lösemittel der Firma Merck hatten p.a.-Qualität. Die Konzentrationen der Polymerlösungen lagen im Bereich von 0,3 bis 3,5 mg/mL. Die Lösungen wurden über Nacht unter Schütteln gelöst. Zur Reinigung von Staubpartikeln wurden alle Lösungen vor der Messung bei 3000 Umdrehungen pro Minute 15 min lang zentrifugiert. Als Flüssigkeit für das Temperierbad wurde *m*-Xylol verwendet, dessen Brechungsindex mit dem der verwendeten Küvetten gut übereinstimmt. Als Streustandard wurde Toluol verwendet. Die Messungen erfolgten im Winkelbereich von $30^\circ \leq J \leq 145^\circ$ (J = Streuwinkel). Die benutzte Software zur Datenerfassung und Auswertung war das Programm SLS Version 4.1, ebenfalls von G. Baur.

3.3.3 Differentialrefraktometer

Zur Bestimmung der Brechungsinkremente wurde ein im Arbeitskreis nach Asmussen und Springer [42] gebautes Differentialrefraktometer benutzt. Die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts betrug in Übereinstimmung mit der im Streulichtphotometer verwendeten Wellenlänge 546 nm. Die Kalibrierung des Refraktometers erfolgte mit Natriumchloridlösungen. Die Brechungsinkremente wurden mit den für die Streulichtmessungen verwendeten Lösungen temperaturabhängig gemessen.

3.3.4 Viskosimetrie

a. Rotationsviskosimeter

Absolute Viskositäten wurden mit einem temperierbaren Rotationsviskosimeter CV 100 der Firma Haake, Karlsruhe, unter Couette-Geometrie (rotierender Außenzylinder mit festem Innenzylinder) gemessen. Dabei wurde die Scherrate innerhalb von 30 min von 0 auf 500 s^{-1} erhöht. Die Genauigkeit der Temperierung betrug $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Die zur Datenaufnahme benutzte Software war das Programm Rotovisco RV20, ebenfalls von Haake. Die Konzentrationen der Polymerlösungen lagen im Bereich von 0,8 bis 5,2 mg/mL.

b. Kapillarviskosimeter

Zur Bestimmung von relativen Viskositäten stand ein temperierbares Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde der Firma Schott, Mainz, zur Verfügung. Die Kapillare wurde so gewählt, daß die Durchflußzeiten zwischen 200 s für das reine Lösemittel und 800 s für die höchstkonzentrierte Lösung lagen. Die maximale Temperaturschwankung betrug $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Gelpermeationschromatographie

4.1.1 Kalibrierung der Anlage

Im Gegensatz zu üblichen Routinemessungen sind GPC-Messungen im ultrahochmolekularen Bereich, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, mit einigen Problemen verbunden. Zunächst sei erwähnt, daß die sehr hochmolekularen Polystyrolstandards, die zur Kalibrierung der Anlage benutzt wurden, empfindlich auf Scherung reagieren, so daß sie, entweder schon beim Herstellen der Lösungen oder durch die Scherung auf der Säule, teilweise abgebaut werden. Die benutzte Säule, eine Styragel HMW 7 der Firma Waters, ist speziell hergestellt, um diese Schereffekte zu minimieren, und besitzt deshalb eine hohe Partikelgröße der stationären Phase sowie spezielle Fritten. Laut Herstellerangaben erstreckt sich der effektive Trennbereich der benutzten Säule theoretisch bis zur Ausschlußgrenze von 10^8 g/mol; nach einer beigelegten Kalibrierkurve wurde sie jedoch beim Hersteller nur bis etwa $7 \cdot 10^6$ g/mol getestet. Die Flußrate des Elutionsmittels betrug 0,2 mL/min. Sie wurde so niedrig gewählt, um die stationäre Phase der Säule und die gelösten Analyten möglichst wenig durch Scherung zu strapazieren.

Daß es trotzdem zu einem Scherabbau an den hochmolekularen Standards kommt, ist deutlich an ihren Elugrammen zu erkennen. Abb. 4.1 zeigt vergleichend die Elugramme zweier Polystyrolstandards, gemessen in THF. In Abb. 4.1a ist das Elugramm eines Standards mittlerer Molmasse ($M_w = 111\,000$ g/mol), in Abb. 4.1b das eines hochmolekularen Standards der Molmasse $M_w = 30 \cdot 10^6$ g/mol abgebildet.

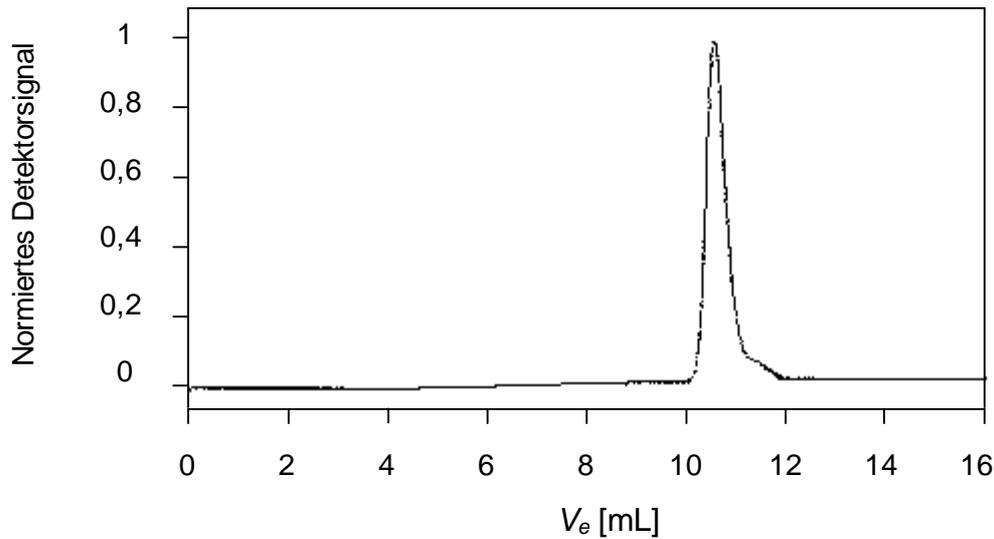


Abb. 4.1a: GPC-Elugramm eines Polystyrolstandards mit $M_w = 111\,000$ g/mol in THF

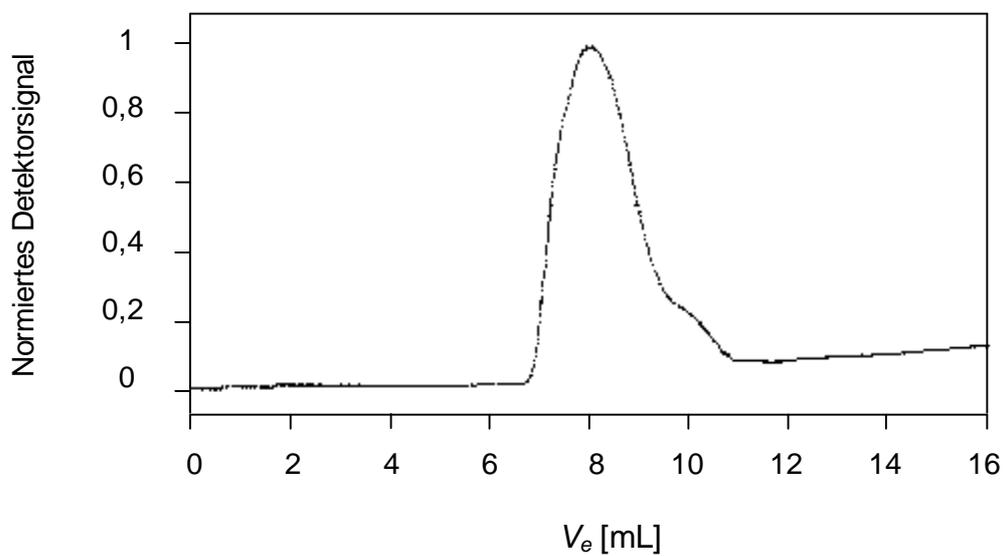


Abb. 4.1b: GPC-Elugramm eines Polystyrolstandards mit $M_w = 30 \times 10^6$ g/mol in THF

Man erkennt deutlich die sehr breite Verteilung des hochmolekularen Standards im Vergleich zu der engen Verteilung des Standards mittlerer Molmasse. Zudem zeigt der hochmolekulare Standard eine ausgeprägte Schulter bei geringerer Molmasse, die auf einen partiellen Abbau entweder auf der Säule, beim Auflösen oder bereits bei der Lagerung hinweist. Auch der niedermolekulare Standard zeigt eine Schulter, die aber bei weitem weniger ausgeprägt ist.

Die Breite des hochmolekularen Standards kann nur zum Teil durch die geringere Einheitlichkeit erklärt werden, die hochmolekulare Standards herstellungsbedingt generell aufweisen (Einheitlichkeiten von Standards niedriger und mittlerer Molmasse liegen in der Regel bei $E = 1,06$ oder darunter, während die Einheitlichkeit von Standards mit Molmassen ab etwa 10^6 g/mol vom Hersteller meist mit $E = 1,1$ bis $E = 1,3$ angegeben werden). Die Uneinheitlichkeit des hochmolekularen Standards ist jedoch nicht groß genug, um die beobachtete Peakbreite zu erklären, zumal die durch die Uneinheitlichkeit bedingte Peakbreite teilweise dadurch aufgehoben wird, daß eine Polymerprobe aus großen Molekülen, die sich nur kurz auf der Säule aufhalten, eine geringere Peakverbreiterung erfährt als eine Probe aus kleinen Molekülen, die später eluiert werden. Dies kommt daher, daß den kleinen Molekülen mehr Poren der stationären Phase zur Verfügung stehen und somit für kleine Moleküle die Wahrscheinlichkeit höher ist, daß sie sich auf ein größeres Elutionsvolumen verteilen als für große Moleküle, so daß die Peakverbreiterung mit der Verweilzeit auf der Säule ansteigt [43]. Dies wirkt sich zwar nicht auf die gemessene Einheitlichkeit aus, weil der gleiche Effekt für die zur Kalibrierung benutzten Polymerstandards gilt, führt aber dazu, daß Peaks von Proben hoher Molmasse bei gleicher Einheitlichkeit schlanker wirken als Peaks von Proben kleiner Molmasse. Werden beide Standards mit der Polystyrol-Kalibrierung ausgewertet, zu deren Erstellung sie gemessen wurden, so ergibt sich für den Standard mit $M = 111\,000$ g/mol eine Einheitlichkeit von 1,05, wie vom Hersteller angegeben. Für den Standard mit $M = 30 \cdot 10^6$ g/mol ist die Angabe der Einheitlichkeit schwieriger, weil dieser Standard den äußersten Punkt auf der Kalibrierkurve liefert. Da das Massenmittel größer ist als das Peakmaximum, kann ersteres nur durch Extrapolation der Kalibrierkurve in den hochmolekularen Bereich bestimmt werden. Diese Extrapolation ist nur eine Näherung, so daß das Massenmittel und somit die Einheitlichkeit nur ungefähr bestimmt werden können. Es ergibt sich eine Einheitlichkeit von $E \approx 2,5$, die wesentlich höher liegt als die angegebene Einheitlichkeit von $E = 1,3$. Weiterhin kann man erkennen, daß dem hochmolekularen Peak keine Gaußsche Verteilung zugrunde liegt, wie für einen Polymerstandard erwartet wird und wie sie das Elugramm des niedermolekularen Standards auch zeigt. Auch ist das Maximum nicht scharf definiert. Dies alles weist deutlich auf einen Abbau des hochmolekularen Standards hin.

Zur Kalibrierung der Säule wird das Peakmaximum der Standards bestimmt und, da die Molmasse am Peakmaximum häufig nicht bekannt ist (für neue Standards gilt dies allerdings nicht mehr), mit dem vom Hersteller angegebenen Massenmittel M_w gleichgesetzt. Bei eng

verteilten Polymerstandards sind die Abweichungen zwischen Zahlenmittel M_n , Massenmittel M_w und Peakmaximum M_p so gering, daß diese Vorgehensweise zulässig ist. Bei breiter verteilten Standards ist eine größere Abweichung zu erwarten. Wie im vorliegenden Fall des Standards von $30 \cdot 10^6$ g/mol läßt sich nicht eindeutig feststellen, ob das Peakmaximum tatsächlich dem angegebenen Massenmittel entspricht oder ob sich das Peakmaximum durch Scherabbau zu geringerer Molmasse hin verschoben hat. Deshalb ist es zweifelhaft, ob die Kalibrierung im hochmolekularen Bereich tatsächlich zuverlässig ist. In Abb. 4.2 ist die Kalibrierkurve abgebildet. Die gepunkteten Linien stellen die ungefähre Begrenzung des gut trennenden Bereichs dar.

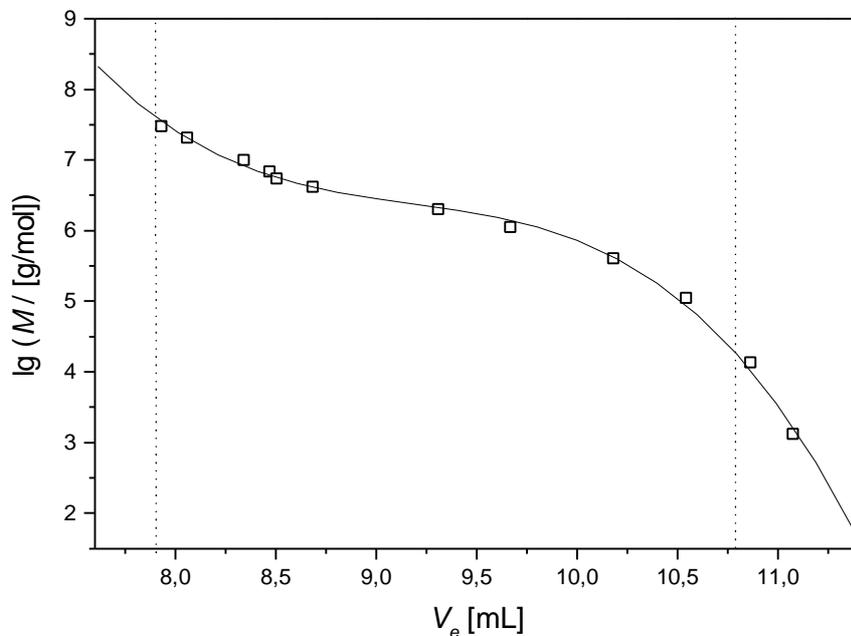


Abb. 4.2: Mit Polystyrolstandards in THF erstellte Kalibrierkurve für die GPC

Der größte verfügbare Standard hat eine Molmasse von $30 \cdot 10^6$ g/mol. Die größte gemessene Probe, die Fraktion C, weist allerdings eine Verteilung auf, die sich bis in den Bereich vor Beginn der Kalibrierkurve erstreckt, so daß für die Probe eine Berechnung des Zahlen- und Massenmittels nicht möglich ist, sondern nur die Molmasse am Peakmaximum M_p angegeben werden kann.

4.1.2 Messungen an PMA-C6

Die GPC-Analyse zeigt, daß das durch Schmelzpolymerisation erhaltene Rohpolymer ein Massenmittel der Molmasse von $4,1 \cdot 10^6$ g/mol und eine sehr breite Verteilung besitzt, die sich praktisch über den gesamten Trennbereich der Säule erstreckt. Deshalb waren mehrstufige Fraktionierungen erforderlich, um Proben mit geringer Polydispersität für die physikalisch-chemischen Untersuchungen zu erhalten.

Abbildung 4.3 zeigt die in THF aufgenommenen Chromatogramme der Fraktionen A, B und C, die eine zufriedenstellende Einheitlichkeit (E deutlich kleiner als 2) aufweisen und in ausreichender Menge für eine umfassende Charakterisierung zur Verfügung standen. Die gepunkteten Linien markieren die Grenzen des kalibrierten Bereichs. Während die Fraktionen A und B nahezu vollständig innerhalb dieses Bereichs liegen, befindet sich die hochmolekulare Flanke der Fraktion C deutlich außerhalb. Wie oben schon erwähnt, ist dadurch eine genaue Bestimmung des Massenmittels und somit auch der Einheitlichkeit mit der hier vorgenommenen Kalibrierung nicht möglich. Andererseits zeigt die außerhalb liegende Schulter aber auch, daß der trennende Bereich der Säule bereits vor dem Anfang der Kalibrierung beginnt und ein größerer Kalibrierbereich zugänglich wäre, wenn noch größere Standards zur Verfügung stünden. Wäre in diesem Bereich keine Trennung mehr möglich, könnte man dies an einer steil abfallenden Schulter erkennen.

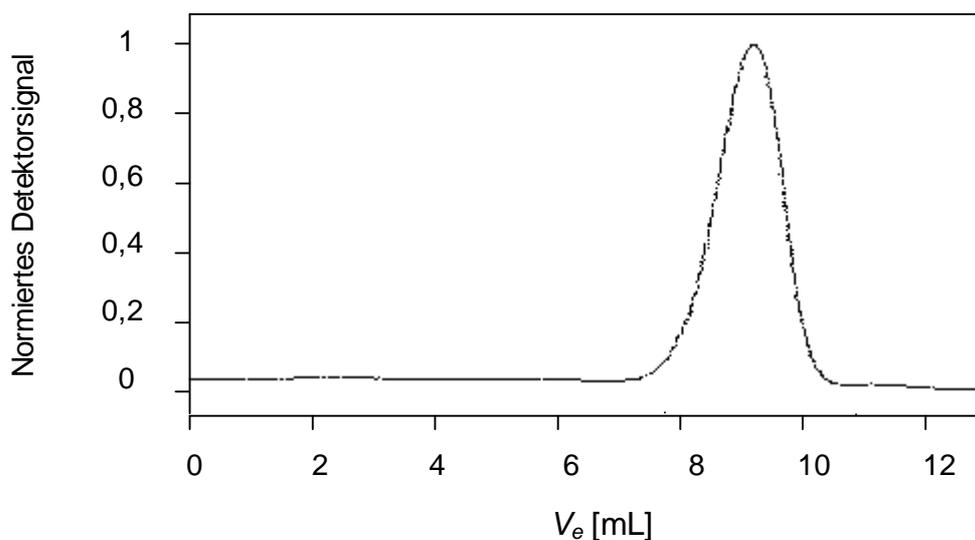


Abb. 4.3a: GPC-Eluogramm der Fraktion A des PMA-C6 in THF

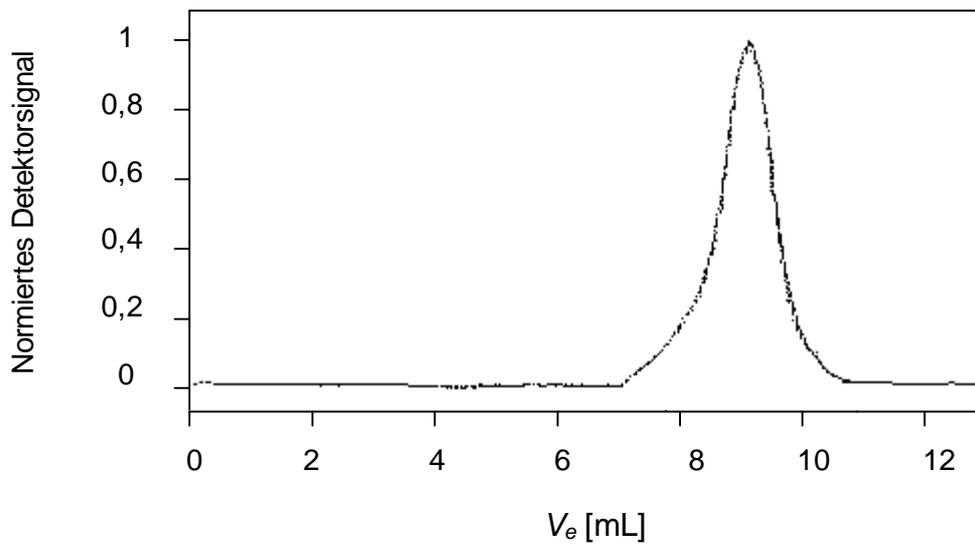


Abb. 4.3b: GPC-Eluogramm der Fraktion B des PMA-C6 in THF

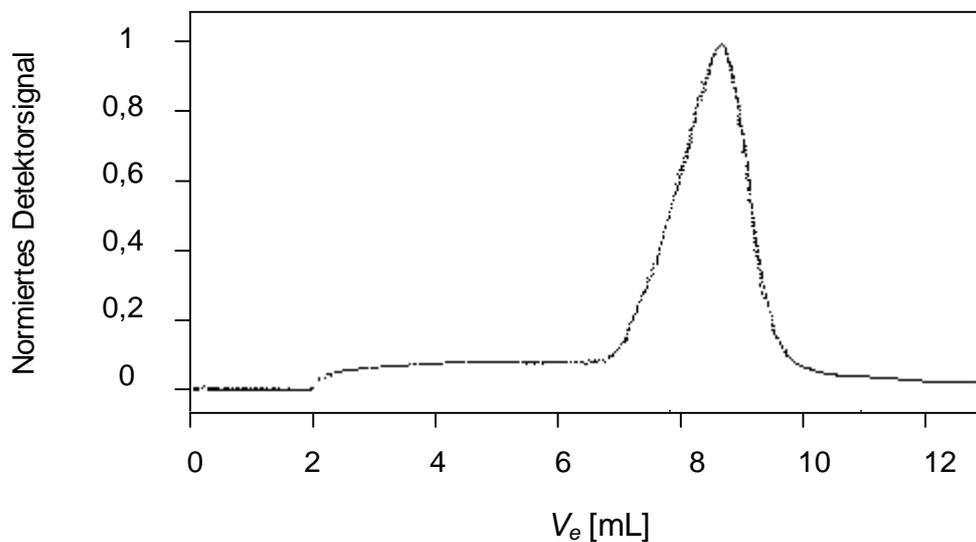


Abb. 4.3c: GPC-Eluogramm der Fraktion C des PMA-C6 in THF

Die GPC-Messungen wurden unter gleichen Bedingungen sowohl in THF als auch in Toluol durchgeführt. In der folgenden Tabelle 4.1 sind die aus den GPC-Messungen in THF und Toluol bei Raumtemperatur für die drei Fraktionen erhaltenen Molmassen (Massenmittel M_w , Zahlenmittel M_n und Molmasse am Peakmaximum M_p) und Einheitlichkeiten $E = M_w / M_n$ bezogen auf Polystyrol-Kalibrierung zusammengestellt:

		THF	Toluol
Fraktion A	M_w [g/mol]	$3,5 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$
	M_n [g/mol]	$2,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$
	M_p [g/mol]	$2,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$
	E	1,6	1,5
Fraktion B	M_w [g/mol]	$4,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$
	M_n [g/mol]	$2,4 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$
	M_p [g/mol]	$2,6 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
	E	1,7	1,5
Fraktion C	M_w [g/mol]	$> 8,1 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$
	M_n [g/mol]	$\approx 4,5 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$
	M_p [g/mol]	$4,7 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^6$
	E	$\approx 1,8$	1,4

Tabelle 4.1: Gelpermeationschromatographisch bestimmte Molmassen und Einheitlichkeiten der PMA-C6-Fraktionen bezogen auf Polystyrol-Kalibrierung

An den Molmassen in Tab. 4.1 fällt auf, daß die in THF bestimmten mehr als doppelt so hoch sind wie die in Toluol gemessenen. Hierzu muß man sich jedoch klarmachen, daß sowohl Toluol als auch THF für Polystyrol gute Lösemittel sind, und zwar beide von ähnlicher Qualität. Nach [44] ist der zweite osmotische Virialkoeffizient von Polystyrol in THF etwas größer als in Toluol, die Gyrationsradien sind jedoch in beiden Lösemitteln nahezu identisch. Das polare PMA-C6 dagegen wird vom polarerer Lösemittel THF besser gelöst als vom weniger polaren Toluol und nimmt somit in THF ein größeres Volumen ein als in Toluol. Somit ist der Unterschied zwischen dem hydrodynamischen Volumen des Polystyrols und dem des PMA-C6 von gleicher Molmasse in Toluol stets größer als in THF, und infolgedessen verschieben sich die gemessenen Molmassen von PMA-C6 in THF zu größeren

Werten. Diese im Vergleich zu Toluol größere Knäuelaufweitung von PMA-C6 in THF wurde auch mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen beobachtet, auf die in Kapitel 4.3 näher eingegangen wird.

Um die hydrodynamischen Volumina der PMA-C6-Fractionen zu berechnen, wird folgender Gedankengang angestellt: Die Grundlage der GPC-Messungen ist die Trennung nach hydrodynamischen Volumen, so daß zwei Proben, die das gleiche hydrodynamische Volumen besitzen, beim gleichen Elutionsvolumen detektiert werden. Nach Gl. 2.41 kann das Volumen eines als hydrodynamisch äquivalente Kugel betrachteten gelösten Makromoleküls berechnet werden, wenn Staudingerindex und Molmasse bekannt sind. Hierzu werden zur nachfolgenden Abschätzung hypothetische Polystyrolstandards angenommen, die die gleichen hydrodynamischen Volumina wie die drei PMA-C6-Fractionen besitzen sollen. Da die Molmassen der PMA-C6-Fractionen auf Polystyrol bezogen sind, können diese und die Molmassen der entsprechenden Polystyrole ebenfalls als identisch angesehen werden. Nach der Mark-Houwink-Gleichung $[\eta] = K \cdot M^a$ (s. Kap. 2.4) können die Staudingerindices dieser gedachten Polystyrolstandards berechnet werden. Die dazu nötigen Mark-Houwink-Konstanten für Polystyrol in THF bei 25°C werden der Literatur [37] entnommen ($K = 0,0136 \text{ mL/g}$, $a = 0,714$). Für M werden die Molmassen am Peakmaximum M_P aus Tab. 4.1 eingesetzt. Aus den so berechneten Staudingerindices werden dann nach Gl. 2.41 und 2.42 die hydrodynamische Volumina V_H und Einsteinradien r_H der hydrodynamisch äquivalenten Kugeln berechnet, die für die PMA-C6-Fractionen die gleichen wie für die hypothetischen Polystyrolstandards sind. Tab. 4.2 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Fraktion	M_P [10^6 g/mol]	$[\eta]_{\text{PS}}$ [mL/g]	V_H [cm^3]	r_H [nm]
A	2,3	474	$7,2 \cdot 10^{-16}$	56
B	2,6	517	$8,9 \cdot 10^{-16}$	60
C	4,7	790	$2,5 \cdot 10^{-15}$	84

Tabelle 4.2: Aus GPC-Messungen bestimmte hydrodynamische Volumina und Radien der PMA-C6-Fractionen für THF bei Raumtemperatur

In Toluol wurden zusätzlich zu den gezeigten Messungen bei Raumtemperatur auch temperaturabhängige GPC-Messungen vorgenommen. Abb. 4.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Molmasse der drei Fraktionen von PMA-C6 bezogen auf eine Polystyrol-Kalibrierung bei 30°C (die gepunkteten Linien sind als Augenleitlinien gedacht und haben keine physikalische Bedeutung). Natürlich ändert sich die Molmasse nicht mit der Temperatur, wie es Abb. 4.4 zunächst vermuten läßt. Da aber bei der GPC nicht die Molmasse, sondern das hydrodynamische Volumen registriert wird, ist hier die scheinbar ansteigende Molmasse ein Maß für das sich mit der Temperatur vergrößernde Volumen der PMA-C6-Knäuel. Die Aufweitung der PMA-C6-Knäuel in Toluol bei Temperaturerhöhung wurde auch bei Streulichtmessungen beobachtet (s. Kapitel 4.3).

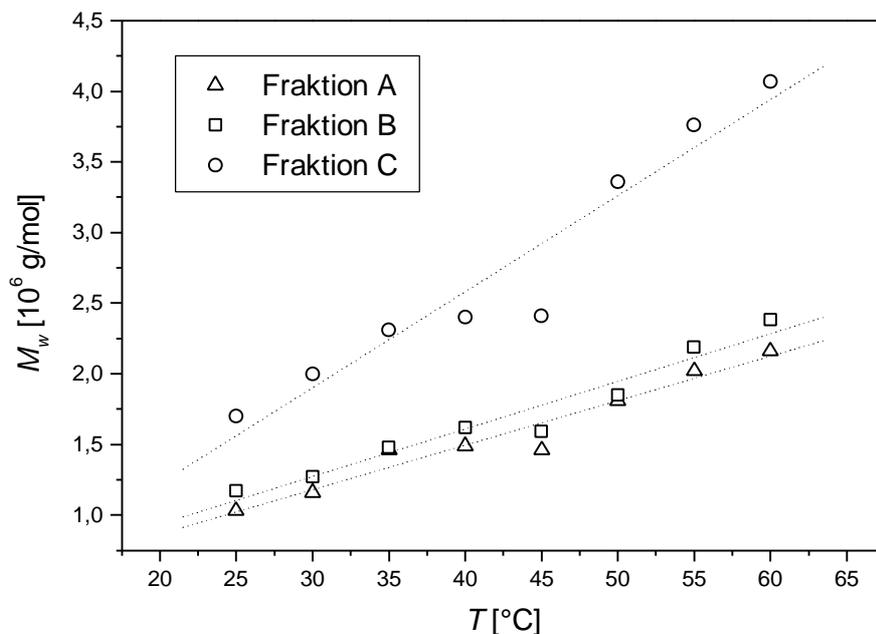


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit der relativen Molmasse von PMA-C6 bezogen auf Polystyrol-Kalibrierung bei 30°C in Toluol

4.2 Bestimmung der Brechungsinkremente

Zur Auswertung der Streulichtexperimente wird nach Gl. 2.21 der Wert des Brechungsinkrements $(dn/dc)_{T,I}$ des jeweils untersuchten Polymer-Lösemittelsystems benötigt. Wie man aus Gl. 2.20 und 2.21 ersieht, ist ein möglichst großer Wert des Brechungsinkrements günstig, weil dann die Differenz der Streuintensität zwischen Lösemittel und Lösung ebenfalls groß ist und damit die Fehleranfälligkeit reduziert wird.

Die Brechungsinkremente wurden differentialrefraktometrisch an den für die Lichtstreuung verwendeten Lösungen bestimmt. Das Brechungsinkrement eines gegebenen Polymer-Lösemittel-Systems ist neben der Wellenlänge des verwendeten Lichts und der Temperatur auch vom Polymerisationsgrad abhängig, wobei letztere Abhängigkeit für die untersuchten Substanzen allerdings bedeutungslos ist. Eine deutliche Änderung des Brechungsinkrements mit dem Polymerisationsgrad wird nur bis zu einer Molmasse von etwa 10 000 g/mol beobachtet, darüber ist das Brechungsinkrement weitgehend konstant [45]. Die differentialrefraktometrischen Messungen wurden bei der ebenfalls in der Lichtstreuung verwendeten Wellenlänge von $I = 546$ nm im Temperaturbereich von 20 bis 40°C durchgeführt.

Die Brechungsinkremente steigen im untersuchten Temperaturbereich linear mit der Temperatur an, so daß Werte, die etwas außerhalb des mit dem Refraktometer zugänglichen Temperaturbereichs liegen, durch Extrapolation erhalten werden können. Dies war für die Bestimmung des Inkrements in Toluol im Bereich der Θ -Temperatur notwendig, da diese, wie sich durch Lichtstremessungen zeigte (s. Kap. 4.3) unterhalb von 20°C liegt. In Tabelle 4.3 sind die gemessenen Brechungsinkremente für die verschiedenen Lösemittel und Temperaturen sowie die der Literatur [45] entnommenen Brechungsindices n_0 der Lösemittel bei $I = 546$ nm zusammengestellt.

Lösemittel	T [°C]	n_o (nach [45])	$\frac{dn}{dc}$ [mL/g]
THF	20	1,4088	0,168
	30	1,4044	0,169
	40	1,4000	0,169
Toluol	20	1,5010	0,0826
	25	1,4980	0,0846
	30	1,4950	0,0866
	35	1,4920	0,0886
	40	1,4890	0,0907
Chloroform	25	1,4446	0,136
Benzol	20	1,5052	0,0741
	40	1,4924	0,0826

Tab. 4.3: Brechungsinkremente von PMA-C6 in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\lambda = 546 \text{ nm}$ in verschiedenen Lösemitteln

Die in Toluol und THF gemessenen Brechungsinkremente stimmen sehr gut mit den in [7] angegebenen überein. Aufgrund dieser Übereinstimmung wurde auf die wiederholte Messung der Inkremente in Benzol verzichtet und der entsprechende Wert aus [7] übernommen, um eine unnötige Belastung mit carcinogenem Benzol zu vermeiden.

4.3 Lichtstreuung

4.3.1 Bestimmung der Molmasse

Wie in Kap. 2.4 beschrieben, liefern statische Streulichtmessungen das absolute Massenmittel der Molmasse M_w der gelösten Makromoleküle, deren mittleren quadratischen Trägheitsradius $\langle r^2 \rangle^{0,5}$ und den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 . Die Messungen wurden an den drei Fraktionen in den Lösemitteln Toluol, Benzol, THF und Chloroform in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.

Abb. 4.5 zeigt beispielhaft eine Berry-Auftragung der Fraktion A in Toluol für die Meßtemperatur 25°C. Die Meßpunkte sind mit \times , die auf $c = 0$ und $J = 0$ extrapolierten Werte mit $+$ gekennzeichnet.

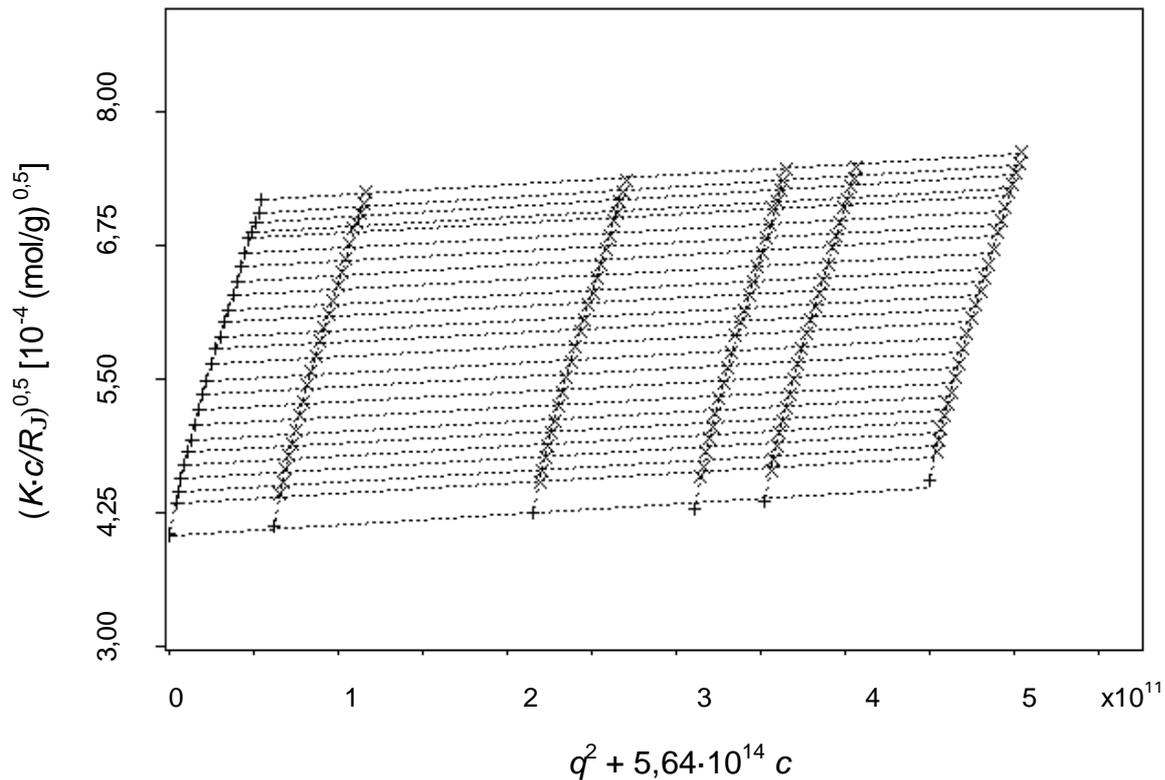


Abb. 4.5: Berry-Diagramm der Fraktion A des PMA-C6 in Toluol bei $T = 25^\circ\text{C}$

$$\left(\text{mit } q^2 = \left(\frac{4p n}{l_0} \cdot \sin \frac{J}{2}\right)^2\right)$$

Zur Auswertung wurde für sämtliche Messungen in THF, Benzol und Chloroform die Konzentrationsabhängigkeit mit einem Polynom 1. Ordnung angefitet, die Winkelabhängigkeit mit einem Polynom 3. Ordnung. Hierdurch konnten die Meßwerte mit den geringsten prozentualen Fehlern angepaßt und vor allem in sich konsistente Ergebnisse für alle gemessenen Lösemittel und Temperaturen erhalten werden. Bei den Messungen in Toluol wurde die Konzentrationsabhängigkeit ebenfalls mit einem Polynom 1. Ordnung, die Winkelabhängigkeit jedoch mit einem Polynom 2. Ordnung angefitet. Ein Fit 3. Ordnung lieferte hier deutlich zu hohe Werte für die Molmasse. Wie unten ausführlich beschrieben wird, ist

Toluol für PMA-C6 bei etwa 17°C ein Θ -Lösemittel. Vor allem bei niedrigen Temperaturen ist es daher denkbar, daß einige der gelösten Moleküle Aggregate bilden. Bei Streulichtmessungen reagieren besonders die Intensitäten bei kleinen Winkeln sehr stark auf große Teilchen. Andererseits sind die Ergebnisse der kleinen Winkel besonders wichtig für die Genauigkeit der Extrapolation auf den Winkel null. Bei einer Anpassung der Meßwerte mit einem Polynom 3. Ordnung werden die kleinen Winkel und damit große Teilchen überproportional stark berücksichtigt, so daß sich aus der Extrapolation eine zu hohe Molmasse ergibt. Bei einer Anpassung mit einem Polynom 2. Ordnung wird dies weitgehend vermieden, und die sich ergebenden Werte der Molmasse stimmen mit den in den anderen Lösemitteln gemessenen überein.

Mit dem Fortgang der Arbeit zeigte sich, daß nicht nur die Anwendung der Gelpermeationschromatographie, sondern auch die der Lichtstreuung an Lösungen von Polymeren mit sehr hohen Molmassen nicht unproblematisch ist. Während es bei Proben von kleiner Molmasse kaum einen Unterschied macht, ob nach Zimm oder Berry ausgewertet und welches Polynom zur Berechnung verwendet wird, sind die Ergebnisse bei Polymeren mit extrem hoher Molmasse sehr stark von der Art der Auswertung abhängig. Besonders bei der Bestimmung der Molmasse, die aus dem Ordinatenabschnitt erhalten wird, ergibt sich schnell ein Fehler in der Größenordnung von 100 %. Der Trägheitsradius und der Virialkoeffizient dagegen, die aus den Steigungen berechnet werden, hängen nicht ganz so empfindlich von der Auswertemethode ab.

Die aus Lichtstremessungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ erhaltenen absoluten Molmassen M_w sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Lösemittel	M_w [g/mol]		
	Fraktion A	Fraktion B	Fraktion C
Toluol	$5,9 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$	$15,0 \cdot 10^6$
Benzol	$6,1 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$	$13,9 \cdot 10^6$
THF	$5,7 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$	$14,0 \cdot 10^6$
Chloroform	$6,1 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$	$13,5 \cdot 10^6$

Tab. 4.4: Aus Streulichtmessungen in mehreren Lösemitteln bei $T = 25^\circ\text{C}$ ermittelte Molmassen der PMA-C6-Fraktionen

Die Abweichungen der gemessenen Molmassen in den verschiedenen Lösemitteln ergeben sich vermutlich aus der Ungenauigkeit in der Bestimmung des Brechungsincrements. Da das Brechungsincrement in die Auswertung quadratisch eingeht (vgl. Gl. 2.21), verdoppelt sich der Fehler des Inkrements in der Auswertung der Streulichtexperimente. Der Fehler des Inkrements beträgt etwa 5 %, so daß sich für die Molmasse bereits ein Fehler von 10 % ergibt. Eine weitere Fehlerquelle ist die Unsicherheit der Extrapolation der Konzentrations- und Winkelabhängigkeiten im Berry-Plot. Dieser Fehler ist aber gegenüber dem aus dem Brechungsincrement resultierenden Fehler gering, solange, wie oben beschrieben, der Grad der Regression sinnvoll gewählt wird. Im Rahmen des Gesamtfehlers ist die Molmasse wie erwartet in allen Lösemitteln konstant.

In der Literatur ist die Aggregatbildung von flüssigkristallinen Polymeren in halogenhaltigen Lösemitteln beschrieben worden [46]. Dieser Effekt wurde hier nicht beobachtet. Die gemessenen Molmassen in Chloroform unterscheiden sich nicht von denen in den anderen Lösemitteln.

Durch Vergleich mit den in Tab. 4.1 aufgeführten Molmassen aus den GPC-Messungen mit Polystyrol-Kalibrierung erkennt man, daß mittels Lichtstreuung wesentlich größere Molmassen bestimmt werden. Da die GPC jedoch, wie in Kap. 2.3 beschrieben, nicht nach

der Molmasse, sondern nach dem hydrodynamischen Volumen trennt, läßt sich hieraus schließen, daß PMA-C6 in THF und noch stärker in Toluol bei gleicher Molmasse ein geringeres Volumen einnimmt und eine kompaktere Struktur besitzt als das zur Kalibrierung der GPC benutzte Polystyrol. Diese Ergebnisse bestätigen Befunde von Richter et al. [47]. Die relativ kompakte Struktur von PMA-C6 verglichen mit Polystyrol wurde auch in [7] beschrieben. Wie dort ergibt sich auch in der vorliegenden Arbeit für das Verhältnis der mittels Lichtstreuung bzw. GPC bestimmten Molmassen von PMA-C6 in THF ein Faktor von etwa $M_{LS} : M_{GPC} = 1,5$.

Um herauszufinden, ob die angesetzten Lösungen Alterungsprozessen unterliegen und eine Veränderung der gelösten Polymere mit der Zeit eventuell eine Auswirkung auf die Ergebnisse hat, wurden über mehrere Monate hinweg wiederholt an derselben Reihe von Lösungen in Toluol Lichtstremessungen durchgeführt. Hierbei konnte jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Veränderung der Molmassen, der Gyrationradien oder der osmotischen Virialkoeffizienten beobachtet werden, so daß geschlossen werden kann, daß ein möglicher Abbau oder eine Vernetzung der gelösten Polymere auch bei längerem Stehen in Lösung keine Rolle spielt.

4.3.2 Einfluß von Lösemittel und Temperatur auf das Lösungsverhalten

In Tabelle 4.5a-c sind die Ergebnisse der Streulichtuntersuchungen an den drei Fraktionen detailliert wiedergegeben. Die drei Fraktionen zeigen für alle Meßgrößen die gleichen Tendenzen: Die Molmasse zeigt wie erwartet keine Abhängigkeit von der Temperatur. An den kleinen Trägheitsradien und Virialkoeffizienten in Toluol verglichen mit den in anderen Lösemitteln gemessenen ist zu erkennen, daß Toluol ein thermodynamisch schlechtes Lösemittel für PMA-C6 ist. In Toluol ist ein ausgeprägtes Ansteigen des Trägheitsradius und des Virialkoeffizienten mit der Temperatur zu beobachten, während in Benzol, THF und Chloroform beide Größen weitgehend konstant bleiben. Die Trägheitsradien und Virialkoeffizienten werden im folgenden ausführlich diskutiert.

Lösemittel	T [°C]	M_w [10^6 g/mol]	$\langle r^2 \rangle^{0,5}$ [nm]	A_2 [10^{-5} mol·mL/g ²]
Toluol	16	6,1	58	-0,25
	20	6,0	62	0,52
	25	5,9	65	1,1
	30	5,8	68	1,5
	35	5,8	71	1,7
	40	5,6	73	1,8
Benzol	17	6,3	101	3,9
	20	6,4	100	4,2
	25	6,1	99	3,8
	30	6,1	101	3,9
	35	5,7	99	4,3
	40	5,8	101	4,4
THF	20	5,4	102	6,4
	25	5,7	104	6,3
	30	5,5	102	6,3
	35	5,8	103	6,1
	40	5,7	101	5,7
Chloroform	20	5,8	114	8,2
	25	6,1	112	8,1
	30	6,0	110	7,7
	35	6,6	115	7,7
	40	6,4	114	7,4

*Tab. 4.5a: Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an Fraktion A des PMA-C6
in Abhängigkeit von Lösemittel und Temperatur*

Lösemittel	T [°C]	M_w [10^6 g/mol]	$\langle r^2 \rangle^{0,5}$ [nm]	A_2 [10^{-5} mol·mL/g ²]
Toluol	14	7,1	59	-0,31
	16	6,8	62	-0,07
	18	6,8	64	0,25
	20	6,8	66	0,56
	25	6,7	70	0,71
	30	6,7	75	1,1
	35	6,5	77	1,3
	40	6,6	79	1,7
Benzol	20	6,6	104	4,2
	25	6,7	104	4,2
	30	6,9	106	4,4
	35	6,8	105	4,4
	40	6,7	104	4,4
THF	20	6,1	107	5,9
	25	6,4	106	5,9
	30	6,2	106	5,7
	35	6,4	105	5,6
	40	6,3	106	5,6
Chloroform	20	6,2	116	7,8
	25	6,7	121	7,4
	30	6,9	121	7,3
	35	6,9	121	7,1
	40	7,0	118	6,5

Tab. 4.5b: Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an Fraktion B des PMA-C6 in Abhängigkeit von Lösemittel und Temperatur

Lösemittel	T [°C]	M_w [10^6 g/mol]	$\langle r^2 \rangle^{0,5}$ [nm]	A_2 [10^{-5} mol·mL/g ²]
Toluol	14	15,5	77	-
	16	17,3	81	-0,01
	18	17,2	86	0,21
	20	14,8	91	0,42
	25	15,0	98	0,65
	30	15,5	102	0,80
	35	15,2	106	1,0
	40	14,5	109	1,2
Benzol	20	14,7	149	2,9
	25	13,9	147	2,9
	30	14,2	149	3,0
	35	13,6	144	3,0
	40	14,5	149	3,0
THF	20	14,4	157	4,5
	25	14,0	147	4,6
	30	14,0	152	4,4
	35	14,0	149	4,4
	40	13,5	147	4,3
Chloroform	20	12,6	157	5,7
	25	13,5	160	5,3
	30	14,0	161	5,0
	35	13,6	155	4,7
	40	15,0	163	4,6

Tab. 4.5c: Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an Fraktion C des PMA-C6 in Abhängigkeit von Lösemittel und Temperatur

Abb. 4.6 zeigt die Bestimmung der Θ -Temperatur des Polymeren in Toluol durch Interpolation auf $A_2 = 0$ in einer Auftragung der zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 über der Temperatur. (Der Übersicht halber ist nur für die Fraktion B die Regression gezeigt.) In Übereinstimmung mit Fritz [7] ergibt sich ein Wert von $T_\theta = 17^\circ\text{C}$.

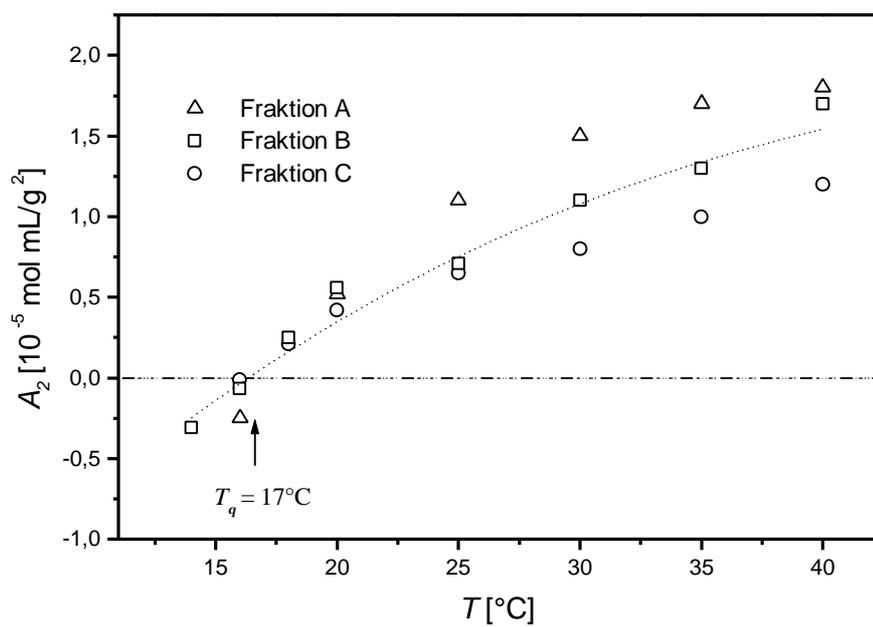


Abb. 4.6: Bestimmung der Θ -Temperatur von PMA-C6 aus temperaturabhängigen Messungen des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 in Toluol

Unterhalb der Θ -Temperatur wird vor allem bei der Fraktion C in Toluol Aggregatbildung beobachtet. Werden die kleinsten Winkel, unter denen gemessen wurde ($30^\circ = J = 50^\circ$) und die besonders empfindlich auf große Teilchen reagieren, mit ausgewertet, steigt die Molmasse von der Messung bei 16°C zu der bei 14°C sprunghaft von $17 \cdot 10^6$ auf $25 \cdot 10^6$ g/mol an; ebenfalls ergibt sich eine starke Vergrößerung des Trägheitsradius von 81 nm auf 114 nm. In Abb. 4.7a ist das Berry-Diagramm der Fraktion C bei 14°C abgebildet. Zur Verdeutlichung des Abknickens ist das gleiche Diagramm noch einmal in Abb. 4.7b dargestellt, wobei aber die Extrapolationen auf $c \rightarrow 0$ und $J \rightarrow 0$ sowie die zur Auswertung verwendeten Regressionskurven weggelassen sind. Statt dessen sind Geraden eingezeichnet, die die Meßpunkte bei großen Winkeln gut beschreiben. Mit abnehmendem Winkel ist deutlich eine zunehmende Abweichung der Meßpunkte von den Geraden zu sehen, woraus auf Aggregatbildung geschlossen werden kann.

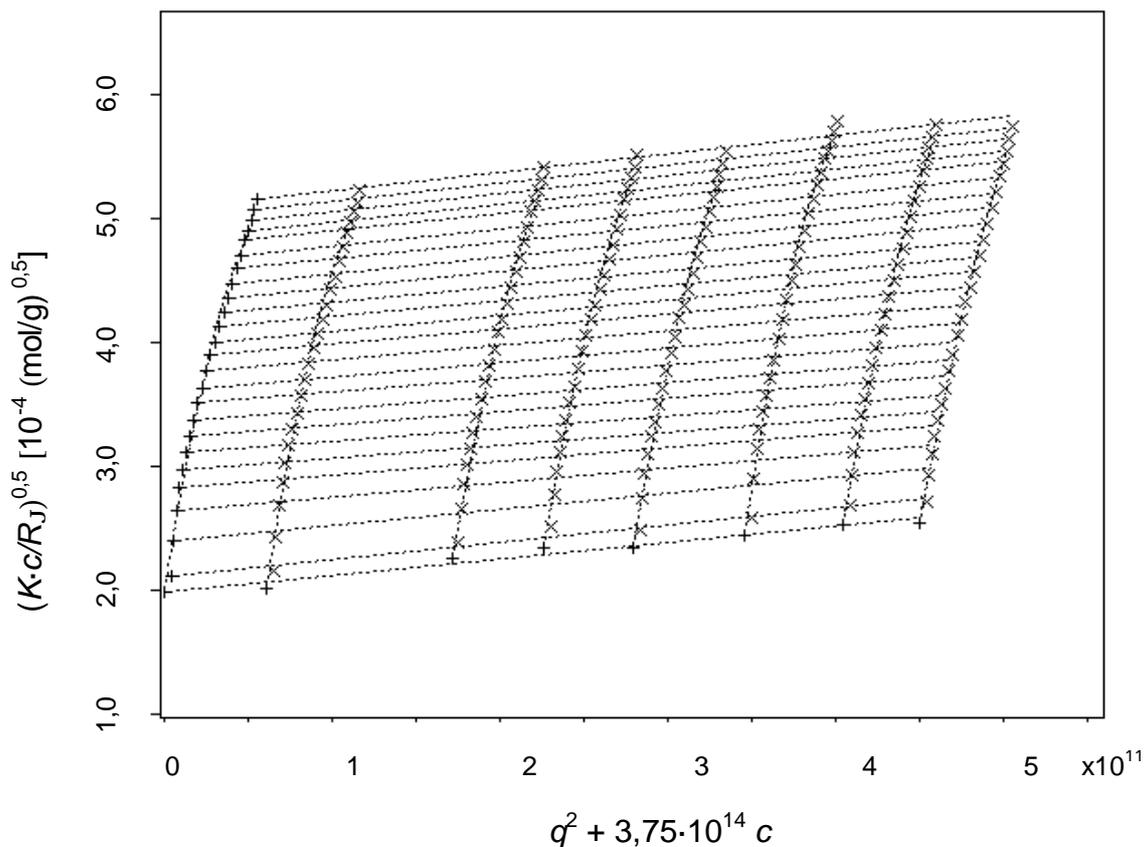


Abb. 4.7a: Berry-Diagramm der Fraktion C des PMA-C6 in Toluol bei 14°C

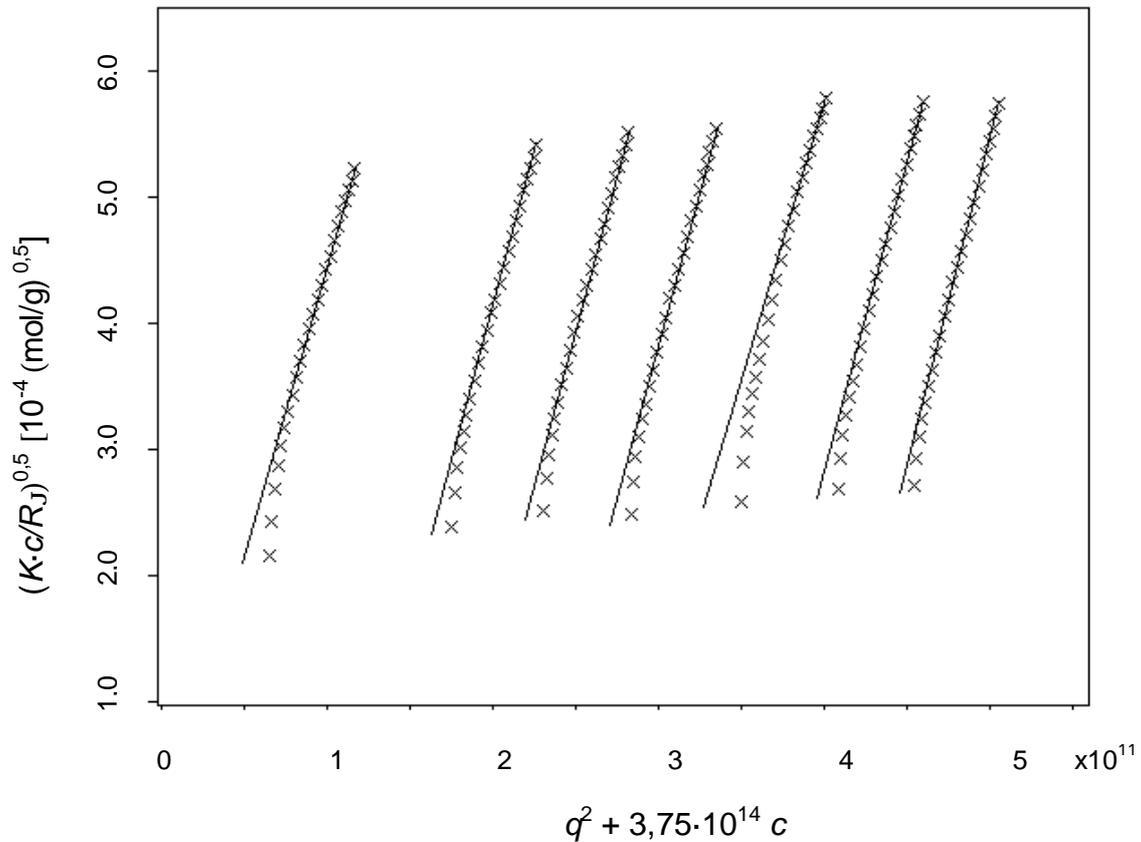


Abb. 4.7b: Nach Berry aufgetragene Meßpunkte der Fraktion C des PMA-C6 in Toluol bei 14°C. Das Abweichen der Werte bei kleinen Winkeln von der Geraden weist auf Aggregatbildung hin.

In Abb. 4.8 und 4.9 sind die aus der Lichtstreuung erhaltenen Trägheitsradien bzw. die zweiten osmotischen Virialkoeffizienten beispielhaft für die Fraktion A in verschiedenen Lösemitteln in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (in beiden Auftragungen sind die gepunkteten Linien die linearen Regressionen der Meßpunkte, sollen aber nur als Augenleitlinien verstanden werden und haben keine physikalische Bedeutung). Eine Knäuelaufweitung mit der Temperatur ist vor allem im Θ -Lösemittel Toluol zu beobachten. In Benzol, THF und Chloroform bleibt der Trägheitsradius über den untersuchten Temperaturbereich dagegen weitgehend konstant. Man erkennt, daß sich die Lösungseigenschaften mit steigender Polarität des Lösemittels verbessern (die relativen Polaritäten der hier verwendeten Lösemittel, bezogen auf Wasser, sind: Toluol 0,10; Benzol 0,11; THF 0,21; Chloroform 0,26 [48]). In den weniger polaren Lösemitteln Toluol und Benzol werden die kleinsten Trägheits-

radien gemessen, während sich in den stärker polaren Lösemitteln THF und Chloroform eine größere Knäuelaufweitung feststellen läßt.

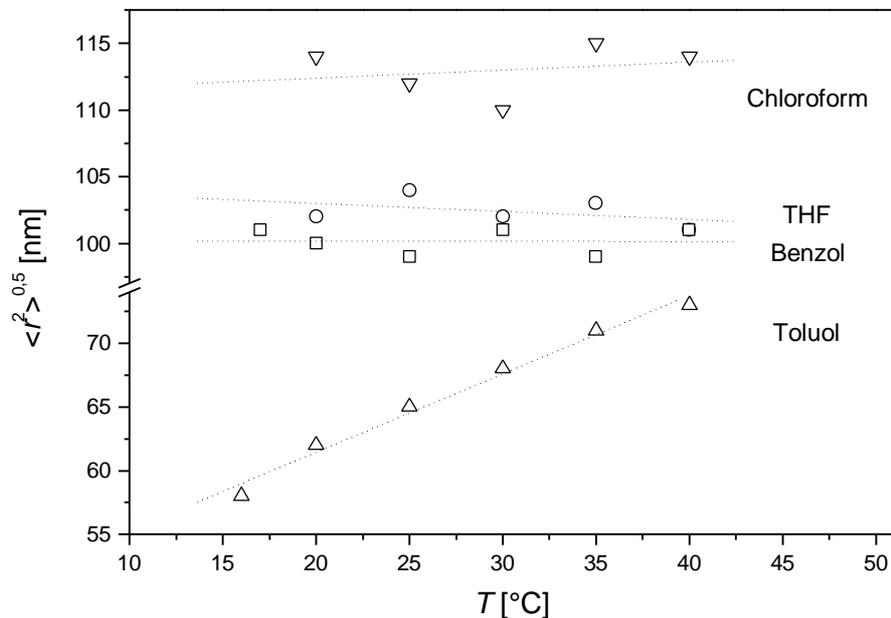


Abb. 4.8: Trägheitsradien der Fraktion A des PMA-C6 in verschiedenen Lösemitteln in Abhängigkeit von der Temperatur

In Übereinstimmung mit der Zunahme des Trägheitsradius läßt sich auch für die Virialkoeffizienten eine Zunahme mit der Polarität der Lösemittel von Toluol über Benzol und THF zu Chloroform verzeichnen. Auch steigt nur in Toluol der Virialkoeffizient deutlich mit der Temperatur an. Einschränkend muß hierzu allerdings angemerkt werden, daß die Virialkoeffizienten relativ stark fehlerbehaftet sind und weniger genau bestimmt werden können als die Gyrationradien. Dies ergibt sich daraus, daß die Virialkoeffizienten aus der Steigung der Konzentrationsabhängigkeit ermittelt werden, während sich die Radien aus der Winkelabhängigkeit ergeben. Da für jeden Plot nur fünf bis sieben unterschiedliche Konzentrationen, je nach Lösemittel aber bis zu 24 Winkel gemessen werden, ist der Fit im ersten Fall natürlich mit größerer Unsicherheit behaftet. Außerdem können die Winkel vom Gerät viel genauer angefahren werden, als es möglich ist, die Konzentrationen der Lösungen exakt anzusetzen. Es kann also vermutet werden, daß die Abnahme der Virialkoeffizienten mit der Temperatur in Chloroform und THF im Rahmen des Meßfehlers liegt, zumal sie, anders als

die Zunahme in Toluol, nicht mit einer entsprechenden Tendenz in den Trägheitsradien einhergeht.

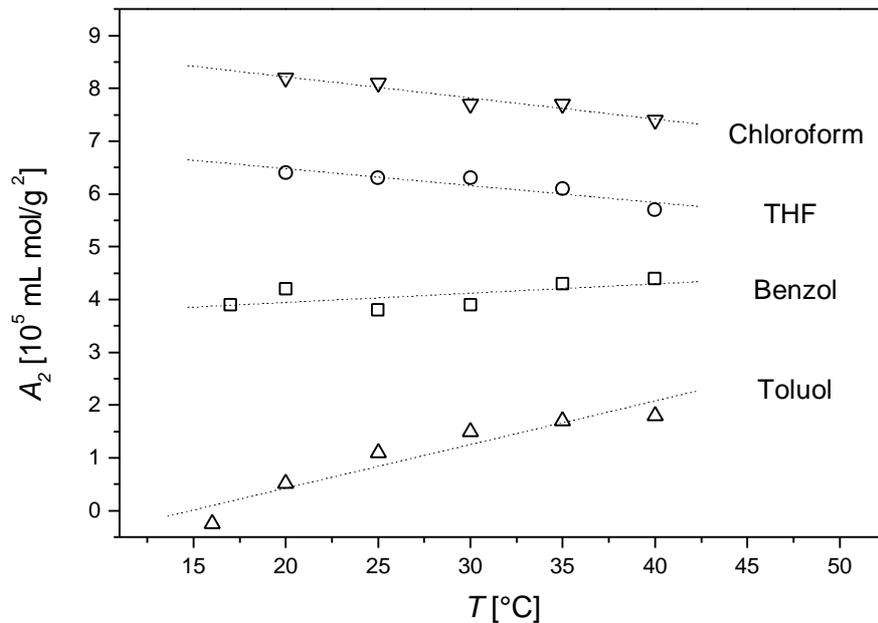


Abb. 4.9: Zweite osmotische Virialkoeffizienten der Fraktion A des PMA-C6 in verschiedenen Lösemitteln in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit dem ungestörten Gyrationradius $\langle r_e^2 \rangle^{0,5}$ im Θ -Zustand und den in den übrigen hier untersuchten Lösemitteln erhaltenen Radien wurden die Aufweitungsfaktoren a des Polymers nach Gl. 2.10 bestimmt. Mit dem in Toluol gemessenen ungestörten Gyrationradius von 59 nm für die Fraktion A liefert die Berechnung von a bei $T = 20^\circ\text{C}$ für Benzol 1,69, für THF 1,73 und für Chloroform 1,93.

In Abb. 4.10 und 4.11 sind die in Benzol bei 20°C bestimmten Trägheitsradien und Virialkoeffizienten zusammen mit den von Fritz [7] gemessenen Werten doppeltlogarithmisch über der Molmasse aufgetragen. Sowohl die Gyrationradien als auch die Virialkoeffizienten ergänzen sehr gut die in [7] angegebenen Werte. Die Molmassenabhängigkeit des Gyrationradius in Benzol bei 20°C kann durch $\langle r^2 \rangle^{0,5} \sim M_w^{0,59}$ beschrieben werden, wie für ein knäuelartiges Makromolekül erwartet wird (s. Kap. 2.2.). Die Molmassenabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten gehorcht der Beziehung $A_2 \sim M_w^{-0,32}$. Die in [7] angegebenen Koeffizienten ν und δ unterscheiden sich im Rahmen des Fehlers nicht von den

hier unter Berücksichtigung der hochmolekularen Proben berechneten Werte. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Verzweigungsgrade der in Schmelze hergestellten ultrahochmolekularen Polymere nicht signifikant verschieden von denen der in [7] untersuchten, in Lösung hergestellten Polymere sind. Höhere Verzweigungsgrade, die bei der Polymerisation in der Schmelze nicht auszuschließen sind, sollten eine kompaktere Struktur des Polymers und somit kleinere Radien zur Folge haben. Damit würde sich in Abb. 4.10 eine mit der Molmasse zunehmende Abweichung von der Geraden ergeben, die aber nicht beobachtet wurde.

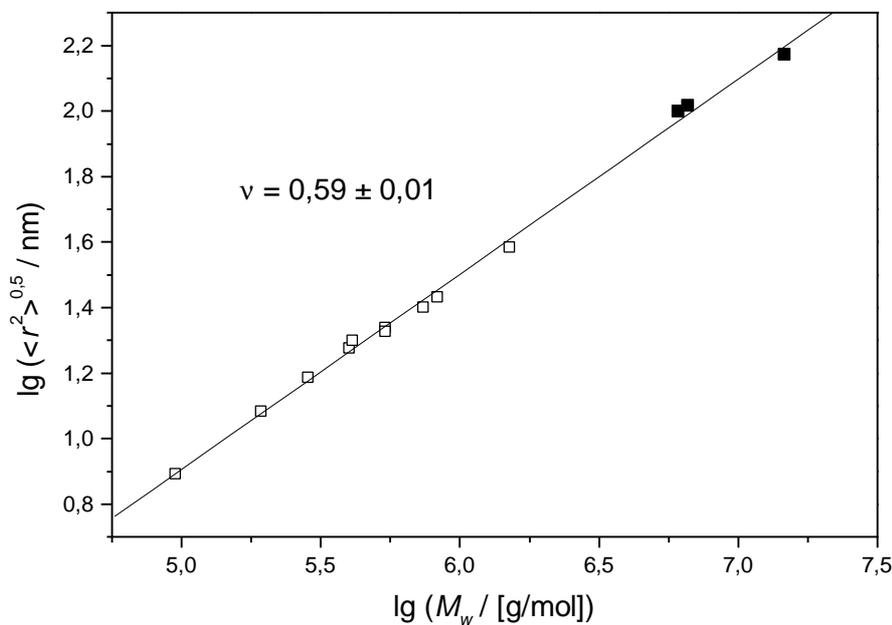


Abb. 4.10: Trägheitsradien von PMA-C6 in Abhängigkeit von der Molmasse in Benzol bei $T = 20^\circ\text{C}$ (die offenen Kästchen bezeichnen die Werte aus [7], die ausgefüllten die selbst gemessenen)

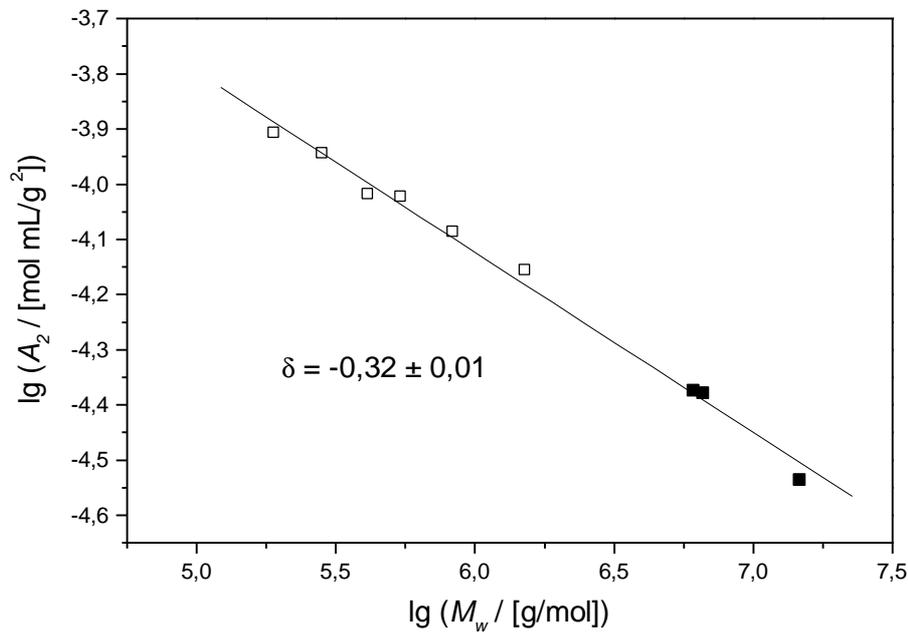


Abb. 4.11: Virialkoeffizienten von PMA-C 6 in Abhängigkeit von der Molmasse in Benzol bei $T = 20^\circ\text{C}$ (die offenen Kästchen bezeichnen die Werte aus [7], die ausgefüllten die selbst gemessenen)

4.4 Viskosimetrie

Die Konzentrationen der für rheologische Messungen verwendeten Lösungen dürfen nicht zu hoch gewählt werden, weil sonst nach Gleichung 2.32 keine lineare Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Konzentration mehr angenommen werden kann, sondern ein nicht zu vernachlässigender dritter Term hinzukommt und nichtlineare Effekte beginnen, sich bemerkbar zu machen. Bei den vorliegenden Messungen lagen die Konzentrationen im Bereich von 0,8 bis 5,2 mg/mL. Nach einer Überschlagsrechnung nach Gl. 2.33 mit den in [7] mitgeteilten Werten für die Staudingerindices der untersuchten Substanz liegt die kritische Konzentration für eine theoretische Fraktion der Molmasse $10 \cdot 10^6$ g/mol bei etwa 12 mg/mL, also deutlich über der höchsten vermessenen Konzentration.

Es wurden Messungen sowohl mit einem Kapillar- als auch mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt. Im Kapillarviskosimeter wird, wie in Kap. 2.5 beschrieben, die Viskosität der

Lösung über die Durchflußzeit bestimmt. Dazu wird die in einem Kolben befindliche Lösung in eine Kapillare gesogen und vom Gerät mit einer Lichtschranke die Zeit bestimmt, in der der Meniskus der Lösung beim Zurücklaufen in den Kolben eine abgemessene Strecke in der Kapillare passiert. Die Kapillare muß dünn genug gewählt werden, um die Fließzeitunterschiede zwischen den einzelnen Konzentrationen gut auflösen zu können; andererseits soll die Meßzeit in einem vernünftigen Rahmen von wenigen Minuten pro Einzelmessung bleiben. Um die Genauigkeit des Verfahrens zu erhöhen, wurden jeweils etwa zehn Messungen durchgeführt und ein Mittelwert aus den gemessenen Zeiten gebildet.

Im Rotationsviskosimeter wurden zunächst Messungen unter verschiedenen Scherbedingungen im Bereich von $0 \leq q \leq 1000 \text{ s}^{-1}$ sowohl bei konstanter als auch bei kontinuierlich ansteigender Scherrate durchgeführt. Die Substanz zeigte im untersuchten Konzentrations- und Scherbereich newtonisches Fließverhalten, d.h. keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate. Damit war eine Extrapolation auf Schergefälle null nach Gl. 2.31 nicht notwendig. Es zeigte sich aber, daß eine Steigerung der Scherrate über einen Zeitraum von 30 min von 0 auf 500 s^{-1} die am besten reproduzierbaren Werte ergab, so daß unter diesen Bedingungen alle weiteren Messungen durchgeführt wurden.

Bei den Messungen im Rotationsviskosimeter machte sich als Fehlerquelle bemerkbar, daß die Lösungen hier, anders als im Kapillarviskosimeter, das nur eine kleine Kapillare zum Druckausgleich als Öffnung besitzt, im wesentlichen offen an der Luft stehen. Als Folge davon verdunstet ein Teil des leicht flüchtigen Toluols, so daß die Konzentration im Laufe der Messung zunimmt. Damit ist erstens die Konzentration nicht genau bestimmbar, zum zweiten nimmt die Viskosität im Laufe der Messung durch die sich erhöhende Konzentration leicht zu, was die Auswertung weiterhin erschwert. Die rotationsviskosimetrischen Messungen bestätigen zwar tendenziell die Messungen mit dem Kapillarviskosimeter, sind aber mit einem größeren Fehler behaftet. Aus diesem Grund wurden für die Auswertung nur die Ergebnisse aus der Kapillarviskosimetrie berücksichtigt.

Über die oben geschilderten Messungen können nach Gl. 2.34 die Mark-Houwink-Konstanten ermittelt werden. Anhand dieser können dann die theoretischen Aussagen über die Lösemittelgüte überprüft werden. Die entsprechenden Messungen wurden in Toluol im Θ -Zustand (bei 17°C) und in THF, das, wie sich in den Streulichtmessungen gezeigt hatte, ein thermodynamisch gutes Lösemittel ist, bei 20°C durchgeführt. Abb. 4.12 zeigt die Huggins-

Auftragungen der drei Fraktionen nach Gl. 2.31, die die graphische Bestimmung der Staudingerindices ermöglicht. Hierzu wird die reduzierte Viskosität über der Konzentration aufgetragen. Die Extrapolation auf $c = 0$ ergibt den Staudingerindex $[h]$. Die aus den beiden Auftragungen als Achsenabschnitte der linearen Regressionen für die einzelnen Fraktionen ermittelten Staudingerindices sind in Tab. 4.6 wiedergegeben.

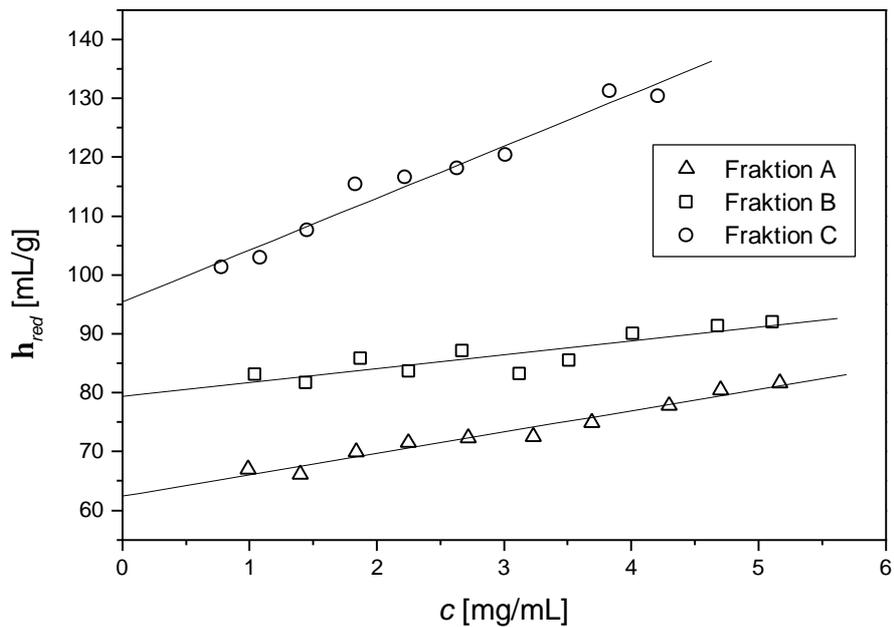


Abb. 4.12a: Huggins-Auftragung der PMA-C6-Fraktionen in Toluol bei 17°C

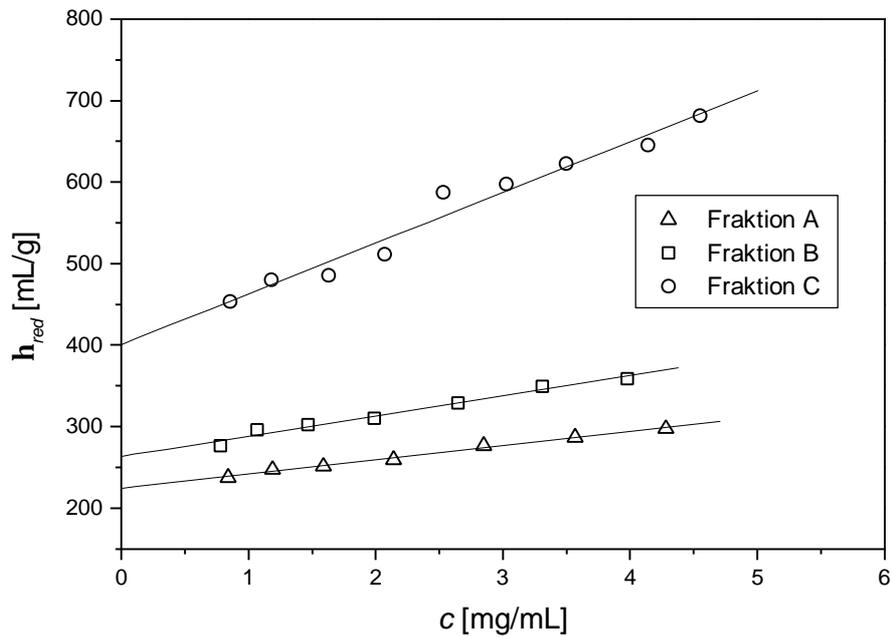


Abb. 4.12b: Huggins-Auftragung der PMA-C6-Fractionen in THF bei 20°C

Fraktion	$[h]$ [mL/g]	
	Toluol, 17°C	THF, 20°C
A	62,4	224
B	79,4	263
C	95,4	400

Tabelle 4.6: Staudingerindices der PMA-C6-Fractionen in Toluol bei $T = 17^\circ\text{C}$ und THF bei 20°C

Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, ist der Staudingerindex ein Maß für den Raumbedarf der gelösten Makromoleküle. Die Staudingerindices für alle drei Fraktionen sind in THF etwa dreieinhalbmal so groß wie in Toluol. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für den

Gyrationsradius aus der Lichtstreuung ergibt sich also aus den Viskositätsmessungen, daß PMA-C6 in THF gegenüber dem Θ -Zustand in Toluol deutlich aufgeweitet ist. Ebenfalls erkennt man, daß die Staudingerindices, wie erwartet, mit zunehmender Molmasse größer werden.

Aus den Staudingerindices kann der viskosimetrische Knäuelaufweitungsfaktor \mathbf{a}_h^3 für THF bei 20°C nach Gl. 2.35 berechnet werden. In Tabelle 4.7 ist dieser für die drei Fraktionen aufgelistet und der daraus nach Gl. 2.36 berechnete Aufweitungsfaktor \mathbf{a} angegeben. Zum Vergleich ist der Aufweitungsfaktor \mathbf{a} , der aus den mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmten Radien im Θ -Zustand und in THF bei 20°C nach Gl. 2.10 berechnet wurde, ebenfalls aufgeführt. Die aus beiden Methoden bestimmten Aufweitungsfaktoren stimmen sehr gut überein. In der letzten Spalte der Tabelle 4.7 ist zusätzlich der nach Gl. 2.37 für kugelförmige Makromoleküle berechnete Aufweitungsfaktor angegeben. Im Vergleich mit den anderen Aufweitungsfaktoren erkennt man, daß die aus Streulichtmessungen bestimmten Aufweitungsfaktoren zwischen den für knäuel- und kugelförmige Moleküle aus den Viskositätsmessungen berechneten Aufweitungsfaktoren liegen. Dies könnte darauf hindeuten, daß PMA-C6 nicht in ellipsoidaler Knäuelgeometrie, sondern etwas kompakter vorliegt; allerdings sind die nach Gl. 2.36 und Gl. 2.37 berechneten Aufweitungsfaktoren nicht sehr unterschiedlich, so daß man bei der Interpretation dieser Werte vorsichtig sein sollte.

Fraktion	\mathbf{a}_h^3	$\mathbf{a} = \sqrt[2,18]{\mathbf{a}_h^3}$	$\mathbf{a} = \sqrt{\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_\Theta^2 \rangle}}$	$\mathbf{a} = \sqrt[2,43]{\mathbf{a}_h^3}$
A	3,59	1,80	1,73	1,69
B	3,31	1,73	1,70	1,64
C	4,19	1,93	1,89	1,80

Tabelle 4.7: Aufweitungsfaktoren der PMA-C6-Fraktionen in THF bei 20°C

In Abb. 4.13 sind die Mark-Houwink-Plots, die doppeltlogarithmischen Auftragungen der ermittelten Staudingerindices $[\mathbf{h}]$ gegen die aus den Streulichtmessungen erhaltenen Molmassen

M_w nach Gleichung 2.34, gezeigt. Die daraus bestimmten Mark-Houwink-Konstanten, die Steigung a und der entlogarithmisierte Achsenabschnitt K , sind in Tab. 4.8 aufgeführt (wegen der großen Unsicherheit des linearen Fits in der Auftragung für THF ist die Angabe der Konstante K für diesen Fall nicht sinnvoll). Theoretisch erwartet wird im Θ -Zustand eine Geradensteigung von $a = 0,5$. Die hier bestimmten Staudingerindices der hochmolekularen Proben in Toluol sind zusammen mit den aus [7] übernommenen Werten in Abb. 4.13a aufgetragen. Wie man sieht, schließen sich die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte sehr gut an die in [7] mitgeteilten Werte von Fraktionen kleinerer Molmasse an. Aus der Ausgleichsgeraden für alle Meßpunkte ergibt sich im Rahmen des Fehlers ein Mark-Houwink-Exponent von 0,5. Die in der Lichtstreuung bestimmte Θ -Temperatur wird also durch die Ergebnisse der Viskosimetrie bestätigt.

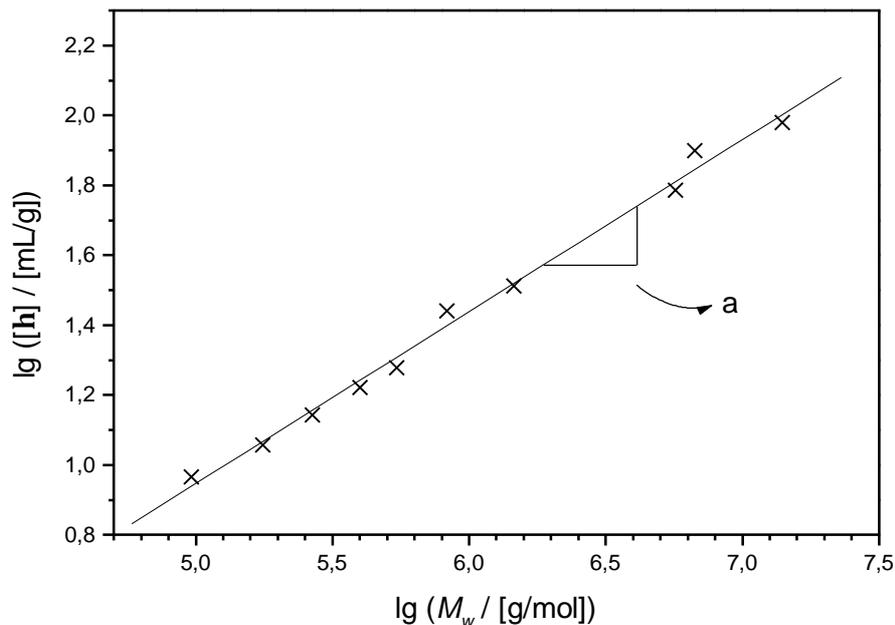


Abb. 4.13a: Mark-Houwink-Auftragung für PMA-C6 in Toluol bei 17°C
(die ersten sieben Werte aus [7])

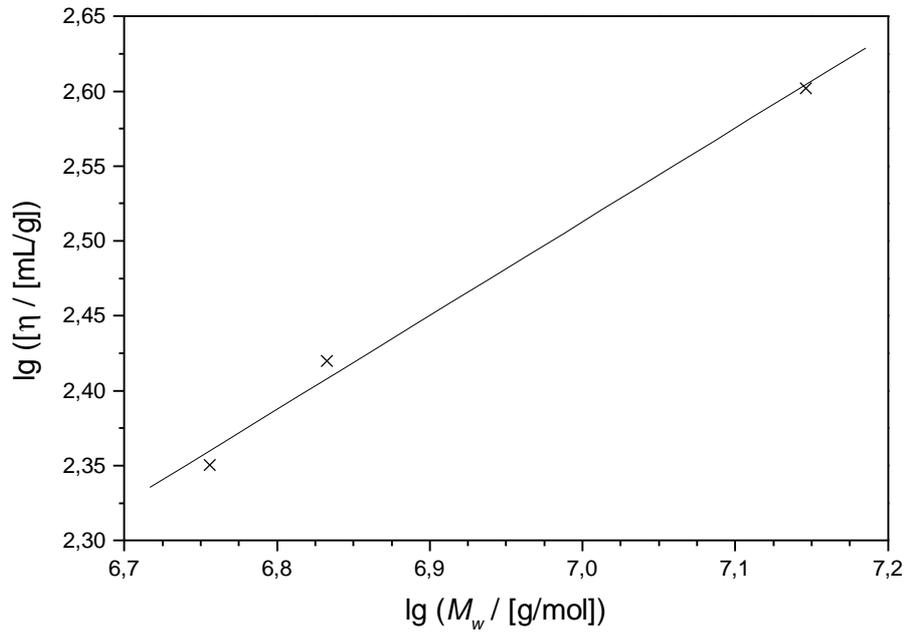


Abb. 4.13b: Mark-Houwink-Auftragung für PMA-C6 in THF bei 20°C

In Abb. 4.13b ist der Mark-Houwink-Plot für THF gezeigt. In einem thermodynamisch guten Lösemittel, wie THF es für PMA-C6 ist, sollte sich ein Exponent a von 0,65 – 0,75 ergeben [21]. Die Messungen an PMA-C6 in THF liefern einen Wert von $a = 0,64 \pm 0,03$.

Meßbedingungen	a	K [mL/g]
Toluol 17°C	$0,49 \pm 0,01$	$0,031 \pm 0,007$
THF 20°C	$0,64 \pm 0,03$	–

Tab. 4.8: Mark-Houwink-Konstanten von PMA-C6

Ähnlich wie in Kap. 4.1 können nach Gl. 2.41 die hydrodynamischen Volumina für die PMA-C6-Fractionen berechnet werden. Während in Kap. 4.1 die Berechnung über den Umweg der hypothetischen Polystyrolstandards und deren mit Hilfe von Literaturangaben berechnete Staudingerindices erfolgte, können hier direkt die gemessenen Staudingerindices und die in der Lichtstreuung bestimmten Molmassen in Gl. 2.41 eingesetzt werden. Die Ergebnisse für THF bei 25°C sind in Tab. 4.9a zusammengestellt. Im Vergleich mit den Berechnungen, die in Kap. 4.1 analog aus den GPC-Messungen angestellt wurden, erkennt man, daß sich aus beiden Methoden sehr ähnliche hydrodynamische Volumina und daraus hydrodynamische Radien ergeben. In Tab. 4.9a sind außerdem die aus Streulichtmessungen bestimmten Trägheitsradien und der Quotient z aus hydrodynamischem und Trägheitsradius angegeben. Wie für Knäuelmoleküle erwartet wird, ist der hydrodynamische Radius kleiner als der Trägheitsradius. Die Radienverhältnisse z sind allerdings für alle drei Fractionen etwas kleiner als der für ein Knäuel in einem guten Lösemittel erwartete Wert von $z \approx 0,71$ (s. Kap. 2.5).

Fraktion	M_w [10^6 g/mol]	$[h]$ [mL/g]	V_H [cm ³]	r_H [nm]	$\langle r^2 \rangle^{0,5}$ [nm]	z
A	5,5	224	$8,2 \cdot 10^{-16}$	58	101	0,57
B	6,2	263	$1,1 \cdot 10^{-15}$	64	106	0,60
C	14,0	400	$3,7 \cdot 10^{-15}$	96	147	0,65

Tab. 4.9a: Aus Viskositätsmessungen bestimmte hydrodynamische Volumina und Radien der PMA-C6-Fractionen in THF bei 25°C

Tab. 4.9b zeigt die gleichen Berechnungen für Toluol bei 17°C. Im Θ -Zustand zeigen sich die gleichen Tendenzen wie in den Werten für das gute Lösemittel THF: Die hydrodynamischen Radien sind wie erwartet kleiner als die Trägheitsradien, aber auch hier sind die Werte für das Radienverhältnis z etwas kleiner als der für ungestörte Knäuel theoretisch vorhergesagte Wert von $z = 0,769$.

Fraktion	M_w [10^6 g/mol]	$[\mathbf{h}]$ [mL/g]	V_H [cm ³]	r_H [nm]	$\langle r^2 \rangle^{0,5}$ [nm]	\mathbf{z}
A	5,5	62,4	$2,3 \cdot 10^{-16}$	38	59	0,64
B	6,2	79,4	$3,3 \cdot 10^{-15}$	43	63	0,68
C	14,0	95,4	$8,9 \cdot 10^{-15}$	60	83	0,72

Tab. 4.9a: Aus Viskositätsmessungen bestimmte hydrodynamische Volumina und Radien der PMA-C6-Fractionen in Toluol bei 17°C

4.5 Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden polymeranalytische Untersuchungen an verdünnten Lösungen von drei Fraktionen des seitengruppenflüssigkristallinen Polymethacrylats PMA-C6 mit Hilfe von drei Charakterisierungsmethoden durchgeführt. Mit Hilfe der Gel-permeationschromatographie wurde die Molmasse relativ zu Polystyrol und die Molmassenverteilung bestimmt. Aus statischen Streulichtmessungen wurden zusätzlich zur Molmasse auch Trägheitsradien und zweite osmotische Virialkoeffizienten erhalten, mit deren Hilfe Aussagen über die Lösungseigenschaften getroffen werden können. Durch viskosimetrische Messungen wurden der Staudingerindex und daraus die Mark-Houwink-Konstanten bestimmt, die ebenfalls Aufschlüsse über das Lösungsverhalten geben.

Die mit GPC in THF und Toluol bestimmten Molmassen sind kleiner als die mit Lichtstreuung ermittelten, wobei der Unterschied in Toluol besonders deutlich ist. In Tab. 4.10 sind die aus beiden Methoden ermittelten Molmassen gegenübergestellt.

Lösemittel / Methode		M_w [g/mol]		
		Fraktion A	Fraktion B	Fraktion C
Toluol	Streulicht	$5,9 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$	$15,0 \cdot 10^6$
	GPC	$1,6 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$
THF	Streulicht	$5,7 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$	$14,0 \cdot 10^6$
	GPC	$3,6 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$	$> 8,8 \cdot 10^6$

Tab. 4.10: Gegenüberstellung der Molmassen der PMA-C6-Fractionen aus GPC und Lichtstreuung

Während die Streulichtmessungen das absolute Massenmittel der Molmasse liefern, trennt die GPC nach hydrodynamischem Volumen und nicht nach tatsächlicher Molmasse. Die aus den GPC-Messungen erhaltenen Molmassen sind bezogen auf eine Kalibrierung mit Polystyrol berechnet. Die Ergebnisse in Tab. 4.10 bedeuten also, daß PMA-C6 in beiden Lösemitteln kompaktere Knäuel bildet als Polystyrol. Darüberhinaus zeigen weitere Ergebnisse sowohl aus der GPC als auch aus der Lichtstreuung eine Aufweitung von PMA-C6 in Toluol mit steigender Temperatur. In der Lichtstreuung ist dies an den mit der Temperatur steigenden Trägheitsradien und zweiten osmotischen Virialkoeffizienten erkennbar (s. Abb. 4.8 und 4.9), in der GPC an der steigenden Molmasse relativ zur Polystyrol-Kalibrierung bei 30°C (s. Abb. 4.4).

Wie aus der Literatur bekannt ist, ist Toluol für PMA-C6 ein Θ -Lösemittel. Durch Interpolation der in der Lichtstreuung bestimmten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten auf null wurde die Θ -Temperatur zu $T_\theta = 17^\circ\text{C}$ bestimmt (s. Abb. 4.6). Dieser Wert wurde durch viskosimetrische Ergebnisse bestätigt: Bei 17°C in Toluol ergibt sich ein Mark-Houwink-Exponent $a = 0,49 \pm 0,01$ (s. Abb. 4.13a), wie theoretisch für den Θ -Zustand vorhergesagt.

In allen drei Methoden zeigte sich, daß THF für PMA-C6 ein gutes Lösemittel ist und PMA-C6 in THF eine deutliche Knäuelaufweitung gegenüber dem Lösezustand in Toluol erfährt. In der GPC zeigte sich dies durch die in THF im Vergleich zu Toluol deutlich größeren auf Polystyrol bezogenen Molmassen (s. Tab. 4.10). In der Lichtstreuung wurden in THF größere Gyrationradien und Virialkoeffizienten gemessen als in Toluol (s. Tab. 4.5a-c). Aus der Viskosimetrie ergaben sich in THF wesentlich größere Staudingerindices als in Toluol, die ein Maß für den Raumbedarf des Makromoleküls in Lösung sind (s. Tab. 4.6).

Aus den Ergebnissen der Viskosimetrie und der GPC-Messungen wurden jeweils hydrodynamische Radien der PMA-C6-Fractionen in THF berechnet. Die nach beiden Methoden erhaltenen Radien stimmen gut überein (s. Tab. 4.2 und Tab. 4.9a). Wie von der Theorie vorhergesagt, sind die hydrodynamischen Radien kleiner als die aus Streulichtmessungen erhaltenen Trägheitsradien.

Aus den mittels Viskosimetrie bestimmten Staudingerindices und den mittels Streulichtmessungen bestimmten Trägheitsradien wurden Aufweitungsfaktoren \mathbf{a} in THF relativ zum ungestörten Θ -Zustand berechnet. Die aus beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen sehr gut überein (s. Tab. 4.7).

Sowohl Streulicht- als auch Viskositätsmessungen bestätigen die Knäuelgestalt von PMA-C6. Wie aus Streulichtmessungen hervorgeht, kann die Abhängigkeit des Radius von der Molmasse im guten Lösemittel Benzol durch $\langle r^2 \rangle^{0,5} \sim M_w^{0,59}$ beschrieben werden (s. Abb. 4.10). Aus der Mark-Houwink-Auftragung, für die die Molmassen aus der Lichtstreuung und die Staudingerindices aus der Viskosimetrie benötigt werden, ergibt sich im thermodynamisch guten Lösemittel THF entsprechend der theoretischen Vorhersage für ein knäueförmiges Molekül ein Mark-Houwink-Exponent von $0,64 \pm 0,03$ (s. Abb. 4.13b).

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die physikalisch-chemische Charakterisierung ultrahochmolekularer Fraktionen des nach dem Spacerkonzept aufgebauten flüssigkristallinen Seitengruppen-Polymethacrylats PMA-C6. Das Polymer wurde in Schmelze synthetisiert und anschließend fraktioniert. An drei Fraktionen mit Molmassen von einigen 10^6 g/mol wurden umfassende Untersuchungen mittels GPC, statischer Lichtstreuung und Viskosimetrie in verdünnter Lösung vorgenommen.

Wie sich im Laufe der Experimente zeigte, gibt es erhebliche apparative Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von Polymeren mit derartig hohen Molmassen. GPC-Analysen sind bei den betrachteten Molmassen nicht als Routinemessung durchzuführen. Zum einen ist die Verlässlichkeit der Säulen nicht bekannt; zum anderen werden die zur Kalibrierung benutzten hochmolekularen Standards leicht durch Scherabbau zerstört. Die Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen sind empfindlich von der Auswertemethode abhängig, so daß diese sehr sorgfältig gewählt werden muß. Trotz dieser Einschränkungen ist es möglich, aus beiden Methoden sinnvolle und in sich schlüssige Ergebnisse zu erzielen.

Von den untersuchten Lösemitteln THF, Chloroform, Benzol und Toluol läßt sich eine deutliche Verbesserung der Lösemittelgüte mit der Temperatur, die sich in einem Anstieg des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und des Trägheitsradius äußert, nur in Toluol feststellen. Toluol ist für PMA-C6 ein Θ -Lösemittel; die Θ -Temperatur wurde aus Messungen des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten zu 17°C bestimmt. Die Lösemittelgüte nimmt mit der Polarität in der Reihenfolge Toluol < Benzol < THF < Chloroform zu. Die aus der Literatur bekannte Knäuelgestalt von PMA-C6 konnte für den ultrahochmolekularen Bereich bestätigt werden. Die aus Lichtstreuungsmessungen erhaltenen Trägheitsradien und zweiten osmotischen Virialkoeffizienten sowie die aus viskosimetrischen Messungen erhaltenen Staudingerindices zeigen die für ein knäueförmiges Molekül erwarteten Abhängigkeiten von der Molmasse.

Die hier gewonnenen Ergebnisse wurden in Zusammenhang gestellt mit Ergebnissen, die zuvor an Fraktionen des gleichen Polymers von mittlerer Molmasse erzielt wurden, das allerdings in Lösung hergestellt worden war. Dabei konnte keine Änderung des Verhaltens beim Übergang zu ultrahoher Molmasse festgestellt werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse schließen sich nahtlos an die bekannten Ergebnisse an, was darauf schließen läßt, daß die Struktur des in Schmelze hergestellten ultrahochmolekularen PMA-C6 ähnlich der des in Lösung hergestellten kürzerkettigen Polymethacrylats ist.

6 Literaturverzeichnis

- [1] B. Bahadur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, 99, 345
- [2] A. I. Isayev in *Liquid-Crystalline Polymer Systems*, ACS Symposium Series 632, A. I. Isayev, T. Kyu, S. Z. D. Cheng eds., 1996
- [3] H. Finkelmann, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 840
- [4] H. Finkelmann, G. Rehage in *Advances in Polymer Science Vol. 60/61*, M. Gordon ed., Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [5] H. J. Coles, R. Simon, *Polymer*, **1985**, 26, 1801
- [6] C. B. McArdle in *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C.B. McArdle ed., Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1989
- [7] L. Fritz, Dissertation, TU Berlin, 1993
- [8] L. Fritz, J. Springer, *Makromol. Chem.*, **1993**, 194, 2047
- [9] P. J. Flory, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1949**, 5, 627
- [10] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, L. W. Gulrich, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1390
- [11] W. Helfrich, M. Schadt, *Appl. Phys. Lett.*, **1971**, 18, 127
- [12] J.-C. Dubois, P. Le Barny, M. Mauzac, C. Noel in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3*, D. Demus et al. eds., Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [13] J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 416
- [14] Bayer-Forschungsmagazin *research*, **1999**, 10, 36
- [15] H. Finkelmann in *Thermotropic Liquid Crystals*, G. W. Gray ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1987
- [16] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 273

-
- [17] H. Finkelmann in *Polymer Liquid Crystals*, A Ciferri, W.R. Krigbaum, R. B. Meyer eds., Academic Press, New York, 1982
- [18] V. P. Shibaev, Ya. S. Freidzon, S. G. Kostromin in *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, V. P. Shibaev, L. Lam eds., Springer, New York, 1994
- [19] W. Kuhn, *Kolloid-Z.*, **1934**, 68, 2
- [20] W. Bruns, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **1992**, 1, 287
- [21] B. Vollmert, *Grundriß der makromolekularen Chemie*, E. Vollmert- Verlag, Karlsruhe, 1988
- [22] P.-G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979
- [23] H. Kuhn, F. Moning, W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **1953**, 36, 731
- [24] O. Kratky, G. Porod, *Rec. Trav. Chim.*, **1949**, 68, 1106
- [25] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1990
- [26] E. Nordmeier, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 5770
- [27] E. Nordmeier, M. D. Lechner, *Polymer J.*, **1989**, 21, 623
- [28] D. Hunkeler, A. E. Hamielec, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1988**, 35, 1603
- [29] H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [30] H. Determann in *Advances in Chromatography Vol. 8*, J.C. Giddings, R. A. Keller eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1969
- [31] J. Springer, *Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen großer Moleküle*, Applied Research Laboratories, Düsseldorf, 1970
- [32] P. Kratochvíl, *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, A. D. Jenkins ed., Elsevier, Amsterdam, 1987
- [33] G. C. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 4550
- [34] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2716
- [35] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1986
- [36] L. Utracki, R. Simha, *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 1052

- [37] *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut eds., 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989
- [38] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1915
- [39] R. Jenkins, R. S. Porter in *Advances in Polymer Science Vol. 36*, H.-J. Cantow ed., Springer-Verlag, Berlin, 1980
- [40] M. Kurata, H. Yamakawa, H. Utiyama, *Makromol. Chem.*, **1959**, 34, 139
- [41] W. Trapp, Dissertation, TU Berlin, 1992
- [42] F. Asmussen, J. Springer, *Messtechnik*, **1972**, 3, 77
- [43] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 5th ed., Saunders College Publishing, New York, 1988
- [44] S. Park, T. Chang, J. W. Lee, H. Pak, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1991**, 12, 682
- [45] M. B. Huglin in *Light Scattering from Polymer Solutions*, M. B. Huglin ed., Academic Press, London, 1972
- [46] R. Duran, C. Strazielle, *Macromolecules*, **1987**, 20, 2853
- [47] W. H. Richtering, J. Schätzle, J. Adams, W. Burchard, *Colloid Polym. Sci.*, **1989**, 267, 568
- [48] Chr. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1988

7 Verzeichnis häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen

A_2	zweiter osmotischer Virialkoeffizient
a	Mark-Houwink-Exponent
c	Konzentration
c^*	kritische Konzentration
E	Einheitlichkeit
$\langle h^2 \rangle$	mittlerer quadratischer Fadenendenabstand
I_0	Intensität des eingestrahltes Lichts
I_s	Intensität des gestreuten Lichts
I_J	Intensität unter Beobachtungswinkel J
K	Mark-Houwink-Konstante
M	Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_p	Molmasse am Peakmaximum
M_w	Massenmittel der Molmasse
N_A	Avogadro-Zahl
n	Brechungsindex der Lösung
n_0	Brechungsindex des Lösemittels
P_J	Streuungsfunktion
p	Druck
q	Scherrate
R_J	reduzierte Streuintensität
r_H	hydrodynamischer Radius
$\langle r^2 \rangle$	mittlerer quadratischer Trägheitsradius
$\langle r_q^2 \rangle$	mittlerer quadratischer Trägheitsradius im Theta-Zustand
T	Temperatur
T_θ	Theta-Temperatur

t	Zeit
V	Volumen
V_e	Elutionsvolumen
V_H	hydrodynamisches Volumen
\dot{V}	Flußrate
a	Aufweitungsfaktor
h	Viskosität
h_{red}	reduzierte Viskosität
$[\eta]$	Staudingerindex
J	Beobachtungs- oder Streuwinkel
l	Wellenlänge
r	Dichte
t	Schubspannung
t_e	Elutionszeit

GPC	Gelpermeationschromatographie
LCP	flüssigkristallines Polymer
PMA-C6	untersuchtes Polymethacrylat mit Sechserspacer und flüssigkristalliner Seitengruppe
SGLCP	flüssigkristallines Seitengruppenpolymer
THF	Tetrahydrofuran

Danksagung

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von Prof. Dr. J. Springer im Institut für Technische Chemie an der TU Berlin.

Bei Herrn Prof. Dr. J. Springer bedanke ich mich herzlich für die Betreuung und für das angenehme Klima in seiner Gruppe, in der zu arbeiten stets ein Vergnügen war.

Herrn Prof. Dr. R. Schomäcker möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und seine interessante und informative Vorlesung zur Prozeßkunde danken.

Herrn Dr. D. Wolff danke ich für seine vielen wertvollen Anregungen und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Ferner möchte ich mich bei Frau H. Oehlert für die Synthese und Fraktionierung des PMA-C6 und bei Frau M. Krüger und Frau A. Niehenke-Mölders für die Einweisung in die Geheimnisse der Lichtstreuung und der Gelpermeationschromatographie bedanken.

Herrn Dr. J. Rübner danke ich für die Durchsicht des Manuskripts und seine hilfreichen Tips.

Mein uneingeschränkter Dank gilt dem gesamten AK Springer für die freundschaftliche Atmosphäre und diverse nette Spiel-, Grill- und Kneipenabende.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung

Meinen Eltern danke ich für die langjährige Unterstützung und ihr Interesse an meiner Arbeit.

Von ganzem Herzen danke ich Thilo, der mir immer zur Seite stand.

Lebenslauf

Name: Ulrike Wenzel

Geboren: 29. Januar 1972 in Hamburg

Eltern: Silke Wenzel geb. Gravert und Heinz-Peter Wenzel

Familienstand: ledig

1978 - 1982	Grundschule Duvenstedter Markt, Hamburg
1982 – 1991	Gymnasium Ohlstedt, Hamburg
1 / 1989 – 6 / 1989	Auslandssemester an der Yorktown High School, Arlington, Virginia, USA
11. 6. 1991	Abitur

10 / 1991 – 7 / 1994	Chemiestudium an der Technischen Universität Berlin
13. 10. 1993	Vordiplom
8 / 1994 – 9 / 1995	Auslandsstudium an der University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, USA als Stipendiatin der TU Berlin
27. 9. 1995	Abschluß als Master of Science; Titel der Master's Thesis: „A New Synthesis of the Neurotoxin 3-Aminomethyl-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroquinoline“ bei Prof. Dr. R. E. Lehr
10 / 1995 – 7 / 1996	Vollendung des Chemiestudiums an der TU Berlin
5. 7. 1996	Diplom
seit 1. 8. 1996	Anstellung an der TU Berlin als wissenschaftliche Mitarbeiterin mit Gelegenheit zur Promotion auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie bei Prof. Dr. J. Springer