

*Synthese und Charakterisierung
von Polyisocyanaten durch GPC
mit Hilfe von molmassensensitiven Detektoren*

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Johannes Gutenberg Universität

in Mainz

vorgelegt von

Thorsten Hofe

geboren in Limburg/Lahn

Mainz 1997

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den vergangenen Jahren unterstützten und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt in besonderem Maße Herrn Dr. Axel Müller, für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, seine Unterstützung, und seine Geduld, mich bis zum Ende dieser Arbeit zu begleiten..

Besonderer Dank gebührt auch dem Glasbläser Jürgen Ludwig, der immer, wenn es nötig war schnell seine Fertigkeiten einsetzte, um die notwendigen Glasgeräte herzustellen und zu reparieren.

Dank auch an unsere Laborantin Nicole Gilbert, die mich bei der Herstellung der Polymerproben hilfreich unterstützte.

Für das gute Arbeitsklima möchte ich mich bei den gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern bedanken, die stets mit mehr oder minder sinnvollen Kommentaren diese Arbeit und mich in all den Jahren begleitet haben..

Mein ganz besonderer Dank allerdings, gebührt meiner Familie, ohne deren, in jeder Hinsicht großzügigen Unterstützung und Verständnis, diese Arbeit nicht geschrieben worden wäre.

Bei meiner Freundin Gabi bedanke ich mich für das Verständnis und die Rücksicht die sie mir besonders während des letzten Jahres entgegengebracht hat. Ich weiß es war nicht immer leicht.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Axel H.E. Müller

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung:

Lebenslauf

Name: Thorsten Hofe

Geburtsdatum: 12. November 1963

Geburtsort: Limburg/Lahn

Familienstand: ledig

Schulbildung: 4 Jahre Grundschule, Astrid-Lindgren-Schule , Aarbergen-Kettenbach
6 Jahre Gesamtschule, Aarbergen Michelbach
3 Jahre Gymnasium, Friedrich-List Gymnasium Wiesbaden
1983 Allgemeine Hochschulreife

Berufsausbildung: 3 Jahre Ausbildung zum Chemisch technischen Assistent (CTA),
Kerchensteiner Schule Wiesbaden, Friedrich List Gymnasium
1983 Abschlußprüfung zum CTA

Studium: 1983-1990 Chemiestudium an der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
1986 Diplomvorprüfung in Chemie
1989 Diplomhauptprüfung in Chemie
1989 - 1990 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie im
Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sillescu:
"Untersuchungen zur Kinetik der Gruppentransferpolymerisation von
Methylmethacrylat mit einem "dimeren" Initiator"

1990 Diplom in Chemie

Promotion: 1990 - 1997 Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter
Betreuung von Dr. Axel H.E. Müller:
"Synthese und Charakterisierung von Polyisocyanaten durch GPC mit Hilfe
von molmasseensensitiven Detektoren"

Stipendien: 1987-1988 Stipendium des Deutschen Akademischen Auslandsdienstes
(DAAD)

Auslandsstudium 1987/88 Studium an der University of Toronto / Kanada am Department of
Polymer Science and Engineering

Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG	1
2 EINLEITUNG	9
2.1 Eigenschaften der Polyisocyanate	9
2.1.1 Synthese und Synthesemöglichkeiten von Polyisocyanaten	10
2.1.2 Angewendete Polymerisationsverfahren	12
2.1.2.1 Insertionspolymerisation mit Ti-(IV)-Initiatoren	12
2.1.2.2 Gruppentransfer-Polymerisation (GTP)	13
2.1.3 Anionische Polymerisationsverfahren	14
2.1.3.1 Anionische Polymerisation in Gegenwart von aluminiumorganischen Verbindungen	14
2.1.3.2 Anionische Polymerisation mit Esterenolaten als Initiatoren	14
2.2 Charakterisierung von Polymeren durch GPC mit Lichtstreu und/oder Viskositätsdetektion	14
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	16
3.1 Polymere in Lösung	16
3.2 Das Polymerknäuel	16
3.2.1 Grundlegende Parameter zur Beschreibung von Polymerstrukturen und Dimensionen	17
3.2.1.1 Effektive Konturlänge	17
3.2.1.2 Mittlerer quadratischer Fadenendabstand und Kuhnsche Länge	17
3.2.1.3 Trägheitsradius	19
3.3 Grundlagen der Theorie wurmartiger semiflexibler Polymere	22
3.3.1 Kratky-Porod-Modell	23
3.3.1.1 Persistenzlänge	23
3.3.1.2 Zusammenhang zwischen Trägheitsradius, Persistenzlänge und Kuhnscher Länge	24
3.3.2 Bestimmung des Molekülparameter einer ungestörten wurmartigen Kette in verdünnten Lösungen	26
3.3.3 Intrinsische Viskosität für wurmartige Polymere	27
3.3.3.1 Bestimmung der Molekülparameter nach Bohdanecky	29
3.3.4 Das ausgeschlossene Volumen	30
3.4 Molmassenabhängigkeit des Trägheitsradius und der intrinsischen Viskosität	32
3.5 Universelle Kalibrierung	34
4 ZIELSETZUNG	36
5 EXPERIMENTELLER TEIL	37
5.1 Synthese	37
5.1.1 Synthesebedingungen	37
5.2 Monomere und Lösungsmittel	37
5.2.1 Auswahl Reinigung und Trocknung der Monomere	37
5.2.2 Synthese der Initiatoren	38
5.2.2.1 Ti-(IV)-Verbindungen	38
5.2.2.2 Bibenzoat	38
5.2.2.3 Al(R ₂)-Initiatoren	38
5.2.2.4 Fluorenyl-Kalium	38
5.2.2.5 Esterenolate	38
5.2.3 Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel	39
5.2.4 Reinigung und Trocknung des internen Standards, des Inertgases und der Abbruchmittels	39

5.2.5 Syntheseapparatur	40
5.3 Charakterisierung	41
5.3.1 Aufbau der verwendeten GPC-Anlage	41
5.3.2 Charakterisierung durch GPC-Lichtstreu Kopplung	44
5.3.2.1 Grundlagen der Lichtstreuung	44
5.3.2.2 Aufbau und Funktion einer GPC-Lichtstreu Kopplung	46
5.3.3 Charakterisierung durch GPC-Viskositätskopplung	52
6 ERGEBNISSE	55
6.1 Experimentelle Ergebnisse zur Polymerisation von Isocyanaten	55
6.1.1 Polymerisation mit Titan(IV)-Initiatoren	55
6.1.2 Polymerisation durch Gruppentransfer-Polymerisation (GTP)	56
6.1.3 Polymerisation mit t-BuLi und t-BuLi/AlR ₃ in Toluol	57
6.1.4 Polymerisation mit Esterenolaten	58
6.1.5 Polymerisation mit Fluorenyl-Kalium	60
6.2 Viskositäten und Molekulargewichte in der Übersicht	60
6.3 GPC-Eichkurven für Polyhexylisocyanat in verschiedenen Lösungsmitteln	64
6.3.1 GPC-Eichkurven für Polyhexylisocyanat in THF	64
6.3.1.1 GPC- Lichtstreu-Messungen	64
6.3.1.2 GPC- Viskositäts-Messungen	65
6.3.1.3 Eichkurvenvergleich für PHIC in THF aus Lichtstreu-und Viskositätsmessungen	67
6.3.2 GPC-Eichkurven für Polyhexylisocyanat in Hexan als Lösungsmittel	68
6.3.2.1 GPC- Lichtstremessungen	68
6.3.2.2 GPC- Viskositätsmessungen	70
6.3.2.3 Vergleich der Eichkurven aus Viskositäts-und Lichtstreuuntersuchungen in Hexan	71
6.4 Winkelabhängigkeit der Streuintensität für Polyhexylisocyanate	73
6.5 Bestimmung der Mark-Houwink- und Trägheitsradiusexponenten für PHIC in THF und Hexan	75
6.5.1 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen von PHIC in THF	76
6.5.2 Bestimmung des Trägheitsradius für verschiedene PHIC in THF	78
6.5.3 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen von PHIC in Hexan	81
6.5.4 Bestimmung des M-H-Exponenten aus Viskositäts-und Lichtstremessungen	84
6.5.5 Bestimmung des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ für verschiedene PHIC in Hexan	86
6.5.6 Vergleich der Mark-Houwink- und Trägheitsradiusexponenten α und α_s	88
6.6 Bestimmung der Molekülparameter für semiflexible Ketten	90
6.6.1 Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchungen	90
6.6.1.1 Bestimmung der „worm-like chain“-Parameter M_L und q für PHIC in THF	90
6.6.1.2 Bestimmung der „worm-like chain“-Parameter M_L und q für PHIC in Hexan	95
6.6.2 Diskussion der Molekülparameter in verschiedenen Lösungsmitteln	98
6.7 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen	102
6.7.1 Bestimmung der Molekülparameter nach Bohdanecky	102
6.7.1.1 Bestimmung der Molekülparameter nach Bohdanecky in THF	103
6.7.1.2 Bohdanecky-Parameter in Hexan	106

7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND VERGLEICH MIT DEN LITERATURDATEN	108
7.1 Vergleichende Diskussion mit ausgewählten Literaturergebnissen	108
7.2 Resultierende Molekülparameter und deren Diskussion	110
7.3 Zusammenfassende Diskussion	115
8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	118
9 LITERATURVERZEICHNIS	121

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Polyhexylisocyanate mit unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten synthetisiert. Die Charakterisierung dieser Polymere, deren Konformation und Sekundärstruktur ein molekulargewichtsabhängiges dynamisches Verhalten aufweisen, erfolgte durch GPC in Kopplung mit molmassensensitiven Detektoren.

Zur Synthese der Polyhexylisocyanate wurden verschiedene schon länger bekannte, aber auch neuere anionische und Gruppentransfer-Polymerisations-Initiatorsysteme eingesetzt. Alle untersuchten Initiatorsysteme zur Polymerisation von Hexylisocyanat führten zu breitverteilten Polymeren ohne Molekulargewichtskontrolle. Einzig die auf Ti(IV)-Verbindungen basierenden Initiatoren ermöglichten es, Polyhexylisocyanate kontrolliert zu synthetisieren.

Die Verwendung der GPC in Verbindung mit molmassensensitiven Detektoren wie Lichtstreu- und Viskositätsdetektoren, erlaubte die Untersuchung der Struktur von Polyhexylisocyanaten in verdünnter Lösung an breitverteilten, unfraktionierten Proben. Aus den so gewonnenen Ergebnissen, konnten die für semiflexible Strukturen charakteristischen Molekülparameter berechnet und mit Literaturdaten, denen Batchmessungen an fraktionierten Proben zugrunde lagen, verglichen werden. Der Vergleich zeigte keinen meßtechnisch bedingten Unterschied in den Ergebnissen.

Außerdem gelang es, aus den berechneten Molekülparametern die reale Monomerlänge von Hexylisocyanat entlang der Helix zu bestimmen und diese mit Röntgenstrukturuntersuchungen an Polybutylisocyanat und theoretischen Berechnungen an Polymethylisocyanat zu vergleichen.

Außerdem wurde der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Sekundärstruktur der Polyisocyanate untersucht. Hierzu wurden Untersuchungen in einem polaren (THF) und einem unpolaren (Hexan) Lösungsmittel durchgeführt. Ein grundlegender Unterschied der untersuchten Moleküldimensionen in THF oder Hexan wurde nicht gefunden.

In THF konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit gezeigt werden, daß das Prinzip der universellen Kalibrierung von Molekulargewichten auch dann noch Gültigkeit besitzt, wenn die Sekundärstruktur des Polymeren mit zunehmendem Molekulargewicht variiert. Die universelle Kalibrierung in Hexan gelingt nicht.

2 Einleitung

Polyisocyanate wurden erstmals 1959 von Shashoua et al.¹ synthetisiert. In den darauffolgenden 45 Jahren wurden die Polyisocyanate (PIC) immer wieder zum Objekt vieler Untersuchungen. Das besondere Interesse galt hierbei einerseits der Synthese und Strukturaufklärung der Polymere und andererseits den Eigenschaftsuntersuchungen. Die Strukturuntersuchungen konzentrierten sich im wesentlichen auf das Studium der hydrodynamischen Eigenschaften von PIC in verdünnten Lösungen.²

Im Rahmen der Grundlagen- und angewandten Forschung auf dem Gebiet der helicalen Polymere kommt den atropisomeren helicalen Polymeren aus achiralen Monomeren seit geraumer Zeit eine besondere Bedeutung zu. Ihre chemischen und physikalischen Besonderheiten führen zu vollkommen neuen Materialeigenschaften und Einsatzgebieten der Polymere. Zu dieser Klasse von Polymeren gehören auch die Polyisocyanate.^{3,4,5,6,7,8,9}

2.1 Eigenschaften der Polyisocyanate

Polyisocyanate (PIC) besitzen eine Amid-1 Struktur.^{1,2,10} Das Kettenrückgrat wird alternierend aus jeweils einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom mit funktioneller Seitengruppe aufgebaut. Die Seitengruppe der Polyisocyanate besteht in der Regel aus den einfachen oder substituierten Alkylhomologen Methyl, Ethyl u.s.w..

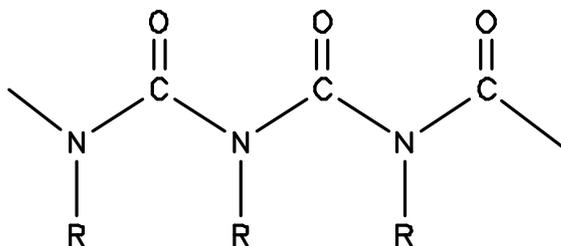


Abb. 2-1: Aufbau einer Polyisocyanatkette

Polyisocyanate zeigen eine von Temperatur, Molekulargewicht und Lösungsmittel abhängige dynamische Polymerstruktur.² Sind die Molekulargewichte sehr klein, so sind diese Polymere relativ kettensteif und verhalten sich fast wie starre Stäbchen. In mittleren Molekulargewichtsbereichen zeigen Polyisocyanate das Verhalten semiflexibler Ketten. Bei sehr großen Molekulargewichten findet ein weiterer Wechsel der Sekundärstruktur statt. Die Polyisocyanate verhalten sich dann wie statistische Knäuel.

Zur Beschreibung der theoretischen Grundlagen von wurmartigen Ketten, siehe Kap.3.

Polyisocyanate gehören im Gegensatz zu vielen anderen Polymeren auch in Lösung der Klasse der helicalen Polymere an. Solange sie nicht gestört werden, treten die PIC in der Regel als Racemat aus links- und rechtsdrehenden Helices auf. Werden die Alkylisocyanate mit chiralen Initiatoren, oder allgemeiner, mit "chiraler Störung" polymerisiert, so zeigen sie spezifischen optischen Eigenschaften.^{4,3}

Der helicale Charakter der Polyisocyanate ist auch für die ausgeprägte Kettensteifigkeit verantwortlich, so daß man diese wie schon erwähnt, in Abhängigkeit ihres Molekulargewichtes zur Klasse der steifen Makromoleküle zählen kann.

Röntgenuntersuchungen von Shmueli et al.¹¹ an Polybutylisocyanat (PBIC) zeigten, daß die Struktur von PIC im Festkörper einer 8/3 Helix entspricht, d.h. aus 8 Monomeren werden 3 Wendeln aufgebaut. Die Ganghöhe beträgt 5,17Å.

Die Bindungswinkel an der Außenseite der Helix sind deutlich kleiner als die für eine planare Amid-Struktur erwarteten 120°. Innerhalb der Helix liegen die Bindungswinkel oberhalb von 120°¹¹. Zusammengefaßt hat jede Wiederholungseinheit entlang der Helix eine Ausdehnung von 1,94 Å und eine Rotation um die Helixachse von 135°.

„Empirische Kraft-Feld“- Rechnungen von Lifson et al.⁶ an PBIC ergaben, daß die sterische Behinderung die für die Helix-Struktur von PIC verantwortlich ist, auf repulsive Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten einerseits und den Seitenketten und dem Polymerrückgrat andererseits zurückzuführen ist.

Lichtstreuuntersuchungen an PBIC in Chloroform¹² ergaben eine Monomerkonturlänge L von 18 bis 20 nm und eine Persistenzlänge q zwischen 50 und 60 nm. Die Persistenzlänge von PHIC wurde in Dichlormethan mit 21 nm¹³ und in Toluol mit 34 bis 41 nm¹⁴ bestimmt.

Der relativ steife helicale Charakter der Polyisocyanate ist auch für deren Vermögen zur Ausbildung von Flüssigkristallen verantwortlich. Aharoni et al.¹⁵ konnten zeigen, daß einige Poly(n-alkyl)isocyanate(-hexyl,-octyl,-nonyl,-1-decanyl), in einem kleinen Temperaturintervall, unterhalb ihres Schmelzpunktes, ebenso wie einige Isocyanat-Copolymere in der Lage sind, thermotrope Flüssigkristalle ausbilden zu können. Oberhalb ihres Schmelzpunktes neigen diese Polymere zur spontanen Depolymerisation. Diese Eigenschaft läßt daher bisher nur einen begrenzten Einsatz als thermotrope Flüssigkristalle zu.

2.1.1 Synthese und Synthesemöglichkeiten von Polyisocyanaten

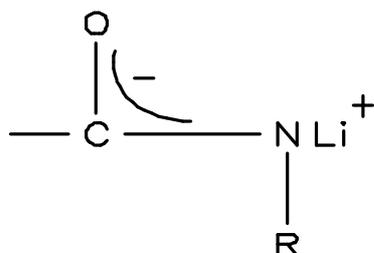


Abb. 2-2: Koordination des Li-Gegenions am Stickstoff

Die Polymerisation der aliphatischen nicht alpha-substituierten Isocyanate ist seit 1959 bekannt¹. Ebenso lang sind die Probleme der lebenden Isocyanatpolymerisation bekannt. Die negative Ladung der Polymerkette verteilt sich zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Stickstoffatom. Die größte Ladungsdichte findet sich aber am Stickstoffatom. Hier koordiniert auch das Gegenion².

Die Polymerisation der Isocyanate unter den schon 1959 von

Shashoua beschriebenen "Standard"-Bedingungen (NaCN als Initiator in DMF; -50°C) läßt keine kinetische Kontrolle der Reaktion zu.^{10,2}



Abb. 2-3: Polymerisation der Isocyanate nach Shashoua

Die Halbwertszeiten der Polymerisation unter diesen Bedingungen liegt bei $t_{1/2} < 2$ sec. Die Kontrolle des Molekulargewichtes gelingt ebensowenig wie die Beeinflussung der Polydispersität durch Variation von Lösungsmittel oder Temperatur, d.h. die Polymerisation zeigt keinen lebenden Charakter. Auch andere Initiator/Lösungsmittelsysteme (z.B. BuLi, AlBr₃ oder nickelorganische Verbindungen in Toluol) bringen keine wesentlich besseren Ergebnisse.²

Die Isocyanatpolymerisation ist darüber hinaus durch eine signifikante konkurrierende Nebenreaktion gekennzeichnet. Es kommt zu einer backbiting Reaktion in deren Verlauf thermodynamisch stabile cyclische Dimere und Trimere entstehen. Zuerst entsteht das kinetisch kontrollierte Polymer das anschließend bei Raumtemperatur innerhalb von Tagen cyclisch depolymerisiert.^{2,16}

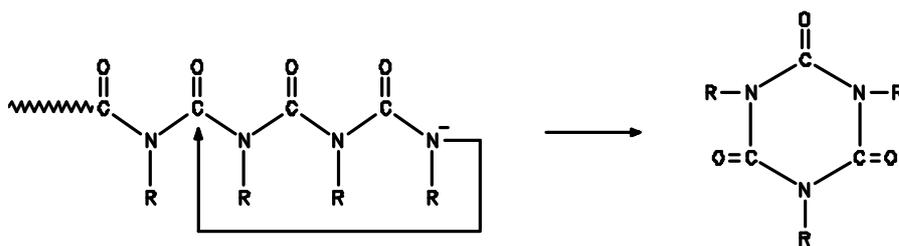


Abb. 2-4: Bildung der cyclischen Trimere durch back-biting

Selbst bei Protonen-terminierten Polyisocyanaten ist die backbiting Reaktion nicht ausgeschlossen, da schon schwache Basen in der Lage sind das Proton wieder vom Kettenende zu abstrahieren und den Back-biting Prozeß zu initiieren.

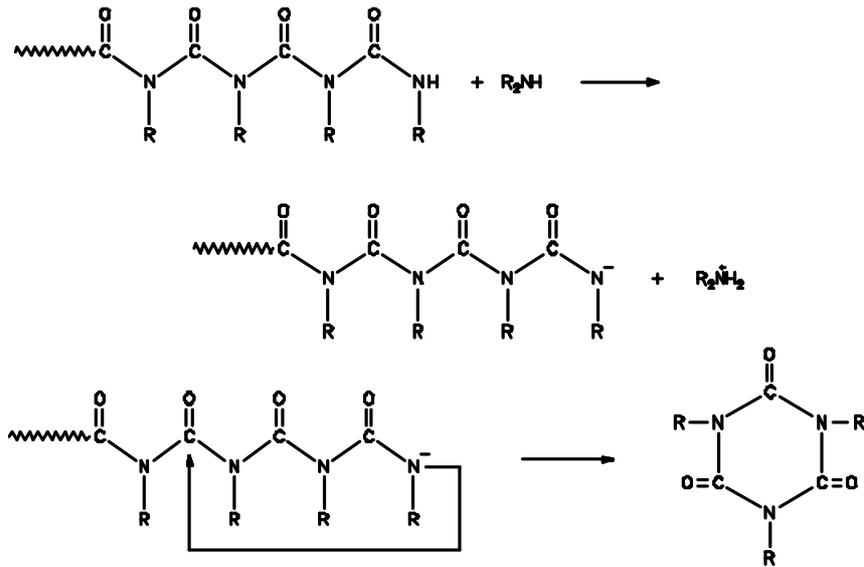


Abb. 2-5: Abstraktion des Protons vom Kettenende mit nachfolgender Back-biting Reaktion

Niedermolekulare sowie engverteilte Polyisocyanate, wie sie zur Strukturaufklärung benötigt werden, konnten bis 1991 nur durch gezielte Depolymerisation bzw. Fraktionierung synthetisiert werden.² Die kontrollierte Synthese von Oligomeren, die zur Aufklärung des Mechanismus der Polymerisation der Isocyanate und zur Untersuchung des Aufbaues der Helices benötigt werden, gelingt auf diesem Wege nicht.

Erst ab 1991 beschrieben Novak und Patten,^{17,18,19,20,21} daß die Verwendung von Titan(IV)-Initiatoren zu einer lebenden Polymerisation der Isocyanate führt. Die sonst übliche "back-biting"-Reaktion findet hier offensichtlich nicht statt.

2.1.2 Angewendete Polymerisationsverfahren

2.1.2.1 Insertionspolymerisation mit Ti-(IV)-Initiatoren

Es handelt sich hierbei um eine koordinative Polymerisation, die durch ein echtes Polymerisations-Depolymerisationsgleichgewicht gekennzeichnet ist. Die Ceilingtemperatur liegt bei $T = +43^\circ\text{C}$. Der lebende Charakter der Reaktion einerseits und das streng reversible Verhalten andererseits, lassen die Vermutung zu, daß die wachstumsaktive Titanamid-Endgruppe sehr stabil ist.

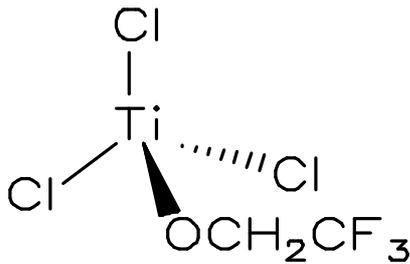


Abb. 2-6: Typischer Ti(IV)-Initiator zur Polymerisation von PIC

Einzig diese Methode ist bisher geeignet, Isocyanate wohldefiniert herzustellen. Jedoch ist diese Methode durch wesentliche synthetische Nachteile gekennzeichnet:

- Die Blockcopolymerisation mit Vinylmonomeren durch sequentielle Monomeraddition ist nicht möglich.
- Die Reaktion ist bei Raumtemperatur sehr langsam (Halbwertszeiten von mehreren Stunden bis hin zu Tagen).

Arbeiten bei tieferen Temperaturen ist somit fast ausgeschlossen.

Aufgrund der niedrigen Ceilingtemperatur muß mit extrem hohen Anfangsmonomerkonzentrationen gearbeitet werden, um hohe Umsätze zu erreichen.

2.1.2.2 Gruppentransfer-Polymerisation (GTP)

Die Gruppentransfer-Polymerisation ist eine neuere Methode zur "lebenden" Polymerisation von polaren Vinylmonomeren, wie z.B. Methacrylaten. Sie ist mit der anionischen Polymerisation eng verwandt.^{22,23,24,25}

Als Initiatoren dienen Siliziumverbindungen, in der Regel Silylketenacetale. Diese müssen durch nucleophile (z.B. Bifluorid, Bibenzoat) oder elektrophile Katalysatoren noch aktiviert werden. Untersuchungen von Müller et al.^{25,26,27,28,29} zeigten, daß im Gegensatz zur anionischen Polymerisation die Zahl der wachstumsaktiven Zentren aufgrund eines Gleichgewichtes mit nicht aktivierten ("schlafenden") Endgruppen stark herabgesetzt ist. Dies führt zu einer besseren Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit. Darüberhinaus wird der bei der anionischen Polymerisation von Methacrylaten oft beobachtete Angriff des lebenden Endes auf die vorletzte Estercarbonylgruppe ("backbiting") stark zurückgedrängt.

Für die Polymerisation von Acrylaten sind elektrophile Katalysatoren (z.B. ZnI_2 , HgI_2) besser geeignet. Neuere Untersuchungen u. a. von Müller et al.^{30,31} zeigen, daß eine lebende Polymerisation von n-Butylacrylat mit dem Katalysatorsystem $HgI_2/(CH_3)_3SiI$ in Toluol bei 20 °C erreicht wird.

Ebenso wie die Acrylate und Methacrylate lassen sich auch die Isocyanate anionisch polymerisieren. Gelingt auch die Polymerisation der Isocyanate über GTP, so sollte eine bessere Kontrolle der Polymerisation möglich sein, da die Zahl der aktiven Kettenenden drastisch reduziert wird. Dies hätte dann auch eine deutlich herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Wegen der oben genannten Eigenschaften der GTP sollte sich diese auch positiv auf die Polymerisation der Isocyanate auswirken.

2.1.3 Anionische Polymerisationsverfahren

2.1.3.1 Anionische Polymerisation in Gegenwart von aluminiumorganischen Verbindungen

Hatada et al.³² zeigten 1989, daß die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit tert-Butyllithium (t-BuLi) und Trialkylaluminium (AlR_3) in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu engverteilten hochsyndiotaktischen Polymeren führt. Die Reaktion ist sehr langsam (Halbwertszeiten im Bereich von Stunden). Ähnliche Resultate erhielten Dimov und Hogen-Esch bei der Polymerisation von 2-Vinylpyridin.³³

1992 veröffentlichten Ballard et al.³⁴ Untersuchungen zur "lebenden" Polymerisation von MMA mit tBuLi/Al(BHT)R_2 , bei der eine Alkylgruppe durch die sterisch anspruchsvollere 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenoxy-Gruppe (BHT-Gruppe) ersetzt wurde. Die Kontrolle der Polymerisationsreaktionen gelingt sogar bei Zimmertemperatur und wird auf eine Abschirmung des Reaktionszentrums durch die sperrige Aluminiumverbindung zurückgeführt.

Ausführlichen Untersuchungen zur Kinetik und dem Mechanismus dieser Reaktionen können den Literaturstellen^{35,36,37,38} entnommen werden. Die vermutete Abschirmung des Kettenendes machte dieses System auch interessant für die Polymerisation von Isocyanaten.

2.1.3.2 Anionische Polymerisation mit Esterenolaten als Initiatoren

Auch der Einsatz von Esterenolaten als Initiatoren zur Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den Methacrylaten und Acrylaten, werden die Esterenolate MIB-Li und EIB-Li hauptsächlich zur Polymerisation dieser Monomere eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Initiatoren, deren größte negative Ladungsdichte am Carbonylsauerstoff-Atom zu finden ist. Die Stabilisation der negativen Ladung gelingt über Konjugation mit dem α -Kohlenstoff, und der Estergruppe.

Esterenolate könnten deshalb auch ein neues Initiatorsystem zur Polymerisation der Alkylisocyanate darstellen.

2.2 Charakterisierung von Polymeren durch GPC mit Lichtstreu und/oder Viskositätsdetektion

Eine der grundlegenden Bedingungen bei der Charakterisierung von Polymeren ist die, daß das zu untersuchende System bezüglich der Polymerkettenlängenverteilung möglichst wohldefiniert ist. Dies bedeutet, daß die zu untersuchenden Systeme nach Möglichkeit monodispers oder engverteilt sein sollten damit Struktur und Eigenschaftsmerkmale erkannt, und möglichst eindeutig zugeordnet werden können.

Synthetisch hergestellte Polymere sind immer einer gewissen Kettenlängenverteilung unterworfen. Selbst das Kettenwachstum bei sog. ideal lebenden Polymerisationen unterliegt letztendlich einem statistischen Prozeß, der zu einer Kettenlängen- und damit auch Molekulargewichtsverteilung führt, die im günstigsten Fall einer Poission-Verteilung entspricht. Je größer aber die Bandbreite der Molekulargewichtsverteilung innerhalb einer Polymerprobe ist desto schwieriger ist die Untersuchung der Struktur und Bestimmung der Molekulargewichte.

Die Struktur der Polyisocyanate wurde deswegen bisher nur an fraktionierten engverteilten Polyisocyanaten untersucht. Lichtstreuung,^{39,40,13,14,12} Osmometrie,⁴¹ Viskosimetrie^{42,43,40,42,44} und dielektrische Messungen⁴⁵ (Dipolmoment) seien hier beispielhaft für die Vielzahl der physikalischen Untersuchungsmethoden erwähnt, die zur Aufklärung der helicalen Polymerstruktur beigetragen haben.

Der Einsatz neuer, kombinierter polymeranalytischer Detektionsmethoden zur Bestimmung von Molekulargewichten und Struktur von in aller Regel breitverteilten Polyisocyanaten hat bisher nicht stattgefunden. Diese neuen gekoppelten Analysemethoden können zur beschleunigten und erleichterten Strukturaufklärung von komplexen Polymerstrukturen i.A. und der Polyisocyanate im Besonderen beitragen.

In den letzten Jahren hat die GPC mit molmassensensitiven Detektoren an Bedeutung gewonnen. Vielwinkellichtstredetektoren erlauben die Bestimmung des Molekulargewichtes und der Winkelabhängigkeit der Streuintensität für jeden chromatographischen Streifen, und damit die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung und der Trägheitsradienverteilung der Probe. Viskositätsdetektoren erlauben die Bestimmung der spezifischen und intrinsischen Viskosität in jedem chromatographischen Streifen. Unter Verwendung der universellen Kalibrierung⁴⁶ lassen sich dann ebenfalls Molekulargewichtsverteilungen ermitteln. Die Hersteller und Vertreiber solcher Geräte versprechen die Bestimmung von Polymerstrukturen, da man nun Messungen an nahezu monodispersen, weil chromatographisch fraktionierten Proben durchführen kann.

Die Anwendung gekoppelter Methoden wurde bislang weitgehend zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren genutzt, bei denen keine geeigneten Standards zur Verfügung stehen. Über die Grundlagen und Möglichkeiten zur Charakterisierung von Polymeren mit Lichtstreu- oder Viskositätsdetektion gibt es verschiedene Übersichtsartikel^{47, 48, 49}

Neben der Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen wurden Kopplungen der GPC mit Lichtstreu- oder Viskositätsdetektion auch zur Detektion von Strukturexponenten in Polymeren verwendet.⁵⁰ Hierbei macht man sich den Umstand zu nutze, daß der Mark-Houwink Exponent α und der Exponent der Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht eine Aussage über die Polymerstruktur in Lösung erlauben. Eine bilogarithmische Auftragung des Trägheitsradius bzw. der intrinsischen Viskosität gegen das Molekulargewicht erlaubt die Bestimmung der Exponenten α_s bzw. α und somit der Konformation des Polymers aus der jeweiligen Steigung.

3 Theoretische Grundlagen

Mit Hilfe der durch GPC-Lichtstreuung und GPC-Viskositätsmessungen gewonnenen Informationen kann eine Strukturanalyse der untersuchten Polymere vorgenommen werden.

Dieses gelingt zum Einen, wenn die aus Messungen direkt zugänglichen Größen wie Trägheitsradius und intrinsische Viskosität in Beziehung zum ebenfalls gemessenen Molekulargewicht gesetzt werden. Zum anderen lassen sich noch weitere charakteristische semiflexible Molekülparameter, wie Persistenzlänge q , Kuhnsche Länge L_k , Konturlänge L und molekularer „Shift-Faktor“ M_L , aus den gewonnenen Meßgrößen berechnen.

Im folgenden sollen die zur Beschreibung semiflexibler Strukturen notwendigen Grundlagen und Gleichungen kurz skizziert werden. Auf eine ausführliche Beschreibung wird an dieser Stelle verzichtet und auf die einschlägige Fachliteratur^{51,52} und Übersichts- bzw. Originalartikel verwiesen.^{53,54}

3.1 Polymere in Lösung

In diesem Kapitel sollen die Modellvorstellungen die das Makromolekül in Lösung beschreiben vorgestellt werden. Auf manche der vorgestellten Größen soll dann, sofern es für das Verständnis dieser Arbeit notwendig und hilfreich ist, näher eingegangen werden.

Auch wenn nicht immer ausdrücklich darauf hingewiesen wird, so beziehen sich alle nachfolgend diskutierten Strukturparameter und charakteristische Größen auf Polymere in Lösung.

3.2 Das Polymerknäuel

Unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkungen zwischen Polymeren untereinander und zwischen Polymeren und Lösungsmittel zunächst unberücksichtigt bleiben, lassen sich Polymere im einfachsten Fall wie folgt beschreiben.

Vorausgesetzt, daß die einzelnen Monomere innerhalb einer Polymerketten ungehindert und damit frei drehbar sind, liegen die Polymere in Lösung nicht vollständig gestreckt sondern auf eine gewisse Art gefaltet oder besser geknäuel vor. Die Orientierung die ein solches Monomer j im Raum einnimmt, ist unabhängig von seinen Nachbarn $j - 1$ und $j + 1$. Ein derartiges Polymermodell kann, unter Berücksichtigung der stochastischen Eigenschaften der Polymerkette, durch drei charakteristische Größen beschrieben werden. Es sind dies die effektive Konturlänge L , der mittlere quadratische Fadenendabstand $\langle R^2 \rangle$ und der quadratische mittlere Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$.

3.2.1 Grundlegende Parameter zur Beschreibung von Polymerstrukturen und Dimensionen

3.2.1.1 Effektive Konturlänge

Die effektive Konturlänge L einer maximal gestreckten Kette in all-trans Konformation ist wie folgt definiert:

$$L = N \cdot B \cdot \cos\left(\frac{\tau}{2}\right) = P \cdot B_e \quad \text{Gl. 3-1}$$

N = Zahl der Bindungen

B = Bindungslänge

P = Polymerisationsgrad = $\frac{1}{2} N$ für 2 Atome in der Hauptkette der Wiederholungseinheit

$B_e = B \cdot \cos(\tau/2)$ = eff. Bindungslängen

τ = Bindungswinkel

Bei der effektiven Konturlänge L werden die Bindungswinkel zwischen den Atomen mitberücksichtigt. Die Kette wird nicht als vollständig ausgestreckt sondern in all trans Konformation gestreckt betrachtet. Die effektive Zahl der zur vergleichbaren voll gestreckten Kette benötigten Bindungen und Bindungslängen ist somit kleiner.

3.2.1.2 Mittlerer quadratischer Fadenendabstand und Kuhnsche Länge

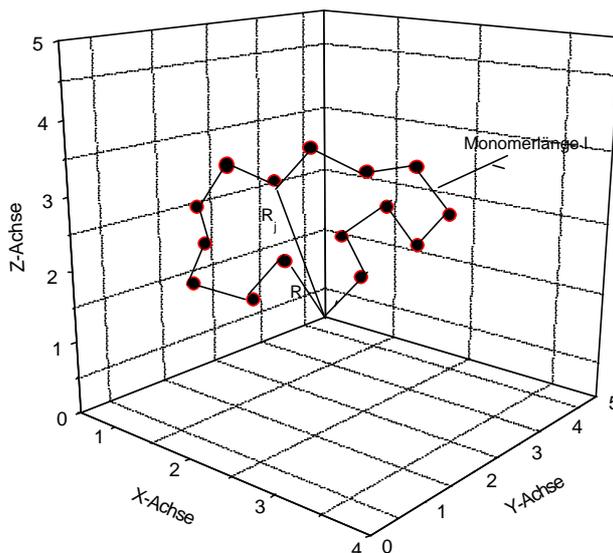


Abb. 3-1: Modell einer flexiblen Kette zur Beschreibung des mittleren Fadenendenabstand; R_j repräsentiert den Abstand des Monomeren j vom Koordinatenursprung; R_0 ist der Fadenendabstand

Betrachtet werden soll eine ungestörte Polymerkette d.h., langreichweitige Wechselwirkungen wie z.B. excluded Volume Effekte bleiben unberücksichtigt.

Eine ungestörte symmetrisch gebaute Polymerkette mit unendlich großem Polymerisationsgrad und endlicher Torsionswinkel Θ (entsprechend $\Theta = 0$ für all trans Konformation) besitzt einen mittleren quadratischen Fadenendabstand $\langle R_0^2 \rangle$

$$\langle R_0^2 \rangle = N \cdot B^2 \left(\frac{1 - \cos t}{1 + \cos t} \right) s^2 \quad \text{Gl. 3-2}$$

mit

$$\sigma^2 = \frac{\langle 1 + \cos \theta \rangle}{\langle 1 - \cos \theta \rangle} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Die Größe σ^2 beschreibt die Rotationsbehinderung einer Kette, wobei θ den Rotationswinkel der Bindung darstellt.

Bei einer Kette mit völlig freier Drehbarkeit wird $\langle \cos \theta \rangle = 0$ und somit $\sigma^2 = 1$.

Aus Gl. 3-2 wird dann:

$$\langle R_0^2 \rangle = N \cdot B^2 \left(\frac{1 - \cos t}{1 + \cos t} \right) \quad \text{Gl. 3-4}$$

Prinzipiell führt eine Behinderung oder Versteifung einer Polymerkette bei gleicher Zahl der Bindungen, zu einer Vergrößerung des Fadenendabstandes. Dies kann durch größere Bindungslängen, höhere Bindungswinkel und größere Behinderungsparameter hervorgerufen werden. Formal lassen sich all diese Faktoren in eine größere Segmentlänge mit einbeziehen. Die Zahl der Segmente wird hierbei entsprechend verringert. Die so definierte Segmentlänge L_K wird als Kuhnsche Segmentlänge und die Zahl der Segmente entsprechend als Kuhnsche Segmentzahl N_K bezeichnet.

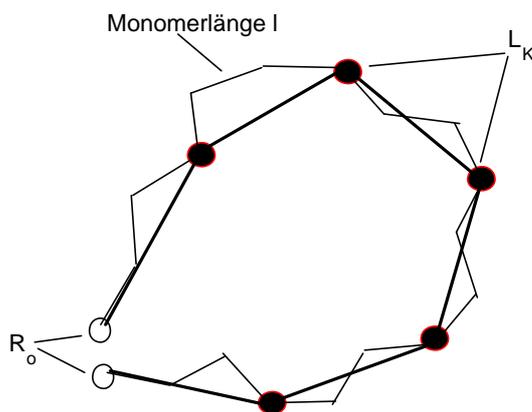


Abb. 3-2: Modell der äquivalenten Kette; l ist die Länge eines Monomers, L_K ist die Kuhnsche Segmentlänge und R_0 der Fadenendabstand

Diese aufgeweitete ungestörte Kette ist im strengen Sinne keine Gaußkette mehr. Kuhn hat hierfür den Begriff der äquivalenten Kette eingeführt. Unter der Bedingung, einer hinreichend großen aufgeweiteten Kette, wird diese aus einer äquivalenten Kette mit einer fiktiven Zahl frei verbundener Kettenglieder N_K der Länge L_K dargestellt.

Hierbei gelten jedoch für die ideale und die äquivalente Kette die Bedingung, daß sowohl die Konturlänge L als auch der mittlere quadratische Fadenendabstand $\langle R_0^2 \rangle$ gleich groß sind. Aus diesen

notwendigen Randbedingungen lassen sich dann die Zusammenhänge zwischen $\langle R_0^2 \rangle$, L_K und L formulieren (siehe Gl. 3-5 und Gl. 3-6).

$$L = P \cdot B_e = N_K \cdot L_K \quad \text{Gl. 3-5}$$

$$\langle R_0^2 \rangle = N_K \cdot L_K^2 = L \cdot L_K = N \cdot B^2 \left(\frac{1 - \cos t}{1 + \cos t} \right) \mathbf{s}^2 \quad \text{Gl. 3-6}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 3-5 und Gl. 3-6 folgt dann für die Kuhnsche Segmentlänge L_K , ein Ausdruck, der zeigt daß aus mittlerem quadratischen Fadenendabstand, effektiver Bindungslänge und Polymerisationsgrad die Kuhnsche Segmentlänge L_K berechnet werden kann:

$$L_K = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{L} = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{P \cdot B_e} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Bei dem Kuhnschen Modell wird nicht mehr der reale Verlauf der Polymerkette betrachtet. Die Kette besteht nicht mehr aus einer endlichen Anzahl direkt verbundener Monomerbausteine, sondern aus fiktiven Kettengliedern deren Größe so gewählt ist, daß sie die Gaußstatistik einer frei flexiblen Kette erfüllen. Kombination von Gl. 3-5 und Gl. 3-6 ergibt die Verknüpfung des Kuhnsegmentes L_K mit der Monomerbindungslänge L .

$$L_K = \left(\frac{1 - \cos t}{1 + \cos t} \right) \mathbf{s}^2 \cdot B = c \cdot B \quad \text{Gl. 3-8}$$

Dieser von Flory eingeführte Parameter χ beschreibt die Abweichung dieser ungestörten Dimension vom Modell der freien flexiblen Kette bzw. den Zusammenhang zwischen der modelldefinierten Kuhnschen Länge L_K und der Monomerlänge B im ungestörten Zustand.

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung von Polymerdimensionen in Lösung ist der Trägheitsradius $\langle R_g \rangle$ einer Polymerkette. Im nachfolgenden Kapitel, soll deshalb etwas näher auf diese experimentell sehr wichtige Größe eingegangen werden.

3.2.1.3 Trägheitsradius

Der Trägheitsradius ist die experimentell wichtigste Größe zur Beschreibung der Moleküldimensionen eines Polymeren. Betrachtet wird auch hier, genau wie in den vorhergehenden Kapiteln, zuerst eine flexible ungestörte Polymerkette. Bei der Beschreibung des Trägheitsradius wird darüberhinaus auch noch dessen experimentelle Bestimmung, anhand der Streueigenschaften realer Moleküle, diskutiert.

Die Streuintensität eines realen Moleküls ist abhängig von der Größe, Zahl, und Orientierung der Streuzentren zueinander. Unter der Voraussetzung eines ergodischen Systems¹, läßt sich für ein

¹ Als ergodisch werden Systeme dann bezeichnet, wenn sich ein Teilchen in seinen Eigenschaften im zeitlichen Mittel genau so verhält, wie das Ensemblemittel aus vielen Teilchen zu jeder Zeit.

Molekül aus N Atomen mit den Abständen R_i vom Ursprung, die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung als Mittelung über alle möglichen Anordnungen der Streuzentren untereinander, sowie der Lage des Moleküls relativ zum Streuvektor k darstellen:

$$P(k) = \frac{1}{N^2} \sum_j \sum_i \left\langle \frac{\sin(kR_{ij})}{kR_{ij}} \right\rangle \quad \text{Gl. 3-9}$$

mit

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{Gl. 3-10}$$

und $0^\circ < \vartheta < 180^\circ$ und $0 < \sin \vartheta/2 < 1$. Hierbei sei k der Streuvektor, λ die Wellenlänge und R_{ij} der Abstand zweier Streuzentren. Das Produkt qR_{ij} ist ausschlaggebend für die Streufunktion $P(k)$.

Für die Streufunktion $P(k)$ folgt dann:

$$P(k) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \left\langle \left(1 - \frac{k^2 R_{ij}^2}{3!} + \dots \right) \right\rangle \quad \text{Gl. 3-11}$$

bzw.

$$P(k) = \frac{1}{N^2} \left[N^2 - \frac{k^2}{3!} \langle R_g^2 \rangle \right] = 1 - \frac{k^2}{3!} \langle R_g^2 \rangle \quad \text{Gl. 3-12}$$

Der Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$ ist definiert, als das Quadrat des mittleren Abstands aller Streuzentren vom Massenschwerpunkt des Moleküls. Der Trägheitsradius repräsentiert also nichts anderes, als die Verteilung der Monomerdichte um das Massezentrum bzw. den Schwerpunkt des Moleküls, in diesem Fall der Polymerkette. Gerade wegen dieser Definition von $\langle R_g^2 \rangle$ kann dieser bei der Berechnung von $P(k)$ eingesetzt werden.

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j R_{ij}^2 \quad \text{Gl. 3-13}$$

Mit $\frac{1}{1-x} \approx 1+x$ für kleine x ergibt sich somit aus Gl. 3-13 folgender Zusammenhang zwischen der Streufunktion $P(q)$ und dem mittleren Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$

$$\lim_{k \rightarrow 0} P(k) = 1 - \frac{k^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad \text{bzw.} \quad \lim_{k \rightarrow 0} P^{-1}(k) = 1 + \frac{k^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad \text{Gl. 3-14}$$

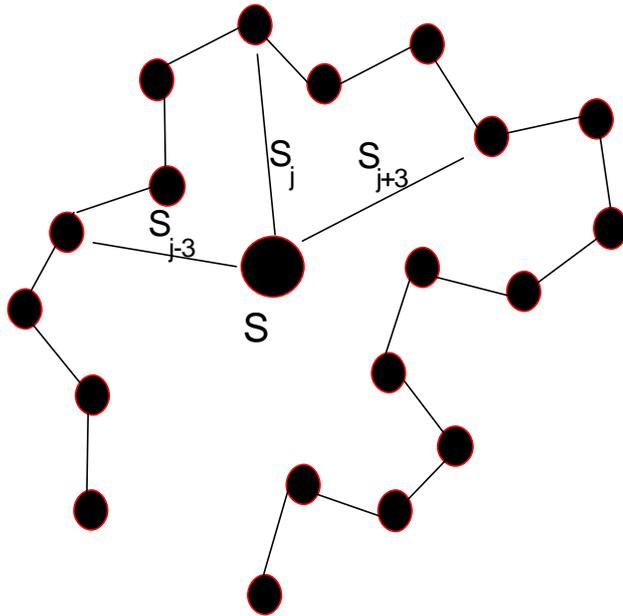


Abb. 3-3: Modell einer flexiblen Kette zur Beschreibung des Abstandes der Monomere vom Massenschwerpunkt S des Polymeren; S_j ist der Abstand des Monomeren j vom Massenschwerpunkt S

erlaubt die Untersuchung der Abhängigkeit des Trägheitsradius vom ebenfalls direkt zugänglichen Molekulargewicht Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Polymer.

Ein Vergleich von Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. und Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt, daß der erste Term der Streufunktion $P(q)$ das mittlere Quadrat des Trägheitsradius unabhängig von der Form des Polymeren beinhaltet. D.h. die Größe bzw. Form eines Polymeren kann somit ohne weitere notwendige Informationen über die Struktur des untersuchten Polymeren bestimmt werden. Wie später noch ausführlicher gezeigt wird, erlauben Lichtstreuuntersuchungen auch die Bestimmung des Molekulargewichts der untersuchten Moleküle. Daher

3.3 Grundlagen der Theorie wurmartiger semiflexibler Polymere

Über die Bestimmung der ungestörten Dimension flexibler linearer Polymerketten, gelingt in der Regel eine einfache Diskussion des Knäuelverhaltens von Polymeren in Lösung wie z.B. Vinylpolymere mit genügend großen Molekulargewichten. Für diese Klasse der Polymere wurde ein Behinderungsparameter χ (Gl. 3-8) zwischen 4 und 10 gefunden. Polymere deren ungestörte Dimensionen in dieser Größenordnung liegen, lassen sich durch die flexible Kette gut beschreiben. Für Polymere mit niedrigen Molekulargewichten oder z.B. einer nicht linearen helicalen Kettenstruktur ist die Annahme einer flexiblen Kette nicht mehr erfüllt. In diesen Fällen besteht eine bestimmte Richtungskorrelation zwischen den Bindungsenden des Polymers d.h., der Bindungsvektor des letzten Ketengliedes hat noch eine „Erinnerung“ an die Orientierung des Bindungsvektors des ersten Kettengliedes. Dieses entspricht einer „short range interaction“ zwischen erstem und letztem Kettensegment. Das unkorrelierte Verhalten der Kettenenden als Voraussetzung für die statistischen Eigenschaften flexibler Ketten ist nicht mehr gegeben. Kleine oder helicale Polymerketten erscheinen aus diesem Grunde steif oder semiflexibel. Ihr Verhalten ähnelt dem eines biegsamen Stabes. Die Anpassung durch Kuhnsegmente mit immer größerem Behinderungsparameter χ verliert ihre physikalische Bedeutung, wenn das Polymerknäuel aufgrund der Aufweitung immer mehr den Charakter eines steifen Stäbchens annimmt. Als nützliches Modell zur Beschreibung einer semiflexiblen oder steifen Polymerkette wurde von Kratky und Porod das Konzept der wurmähnlichen kontinuierlichen Kette eingeführt.

In einer realen Kette sind die Winkel zwischen zwei Kettenbindungen festgelegt. Die auf das erste Kettensegment folgenden Segmente können daher nicht alle beliebigen räumlichen Lagen einnehmen, die Kette hat eine bestimmte Nachwirkung oder Persistenz. Bei steiferen Ketten die auch als wurmartig oder semiflexibel bezeichnet werden ist die Persistenzlänge das am häufigsten verwendete Kriterium für die Kettensteifheit.

Die Persistenzlänge ist als Mittel der Projektion des Vektors zwischen Fadenenden einer unendlich langen und dünnen Kette in Richtung des 1. Segmentes definiert ($\Theta \rightarrow 180^\circ$)[®]

$$q = \frac{B_e}{1 + \cos \tau} \quad \text{Gl. 3-15}$$

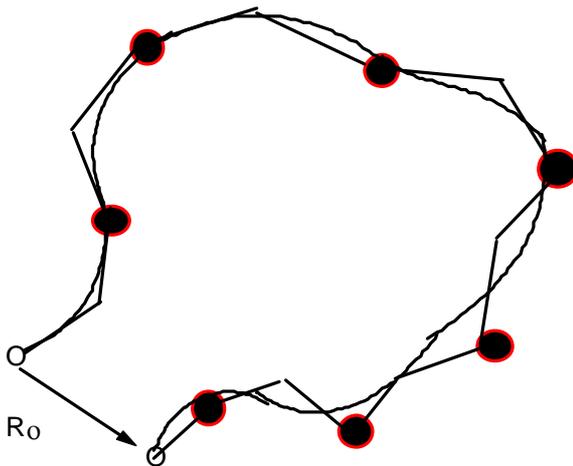
B_e = eff. Bindungslänge, Segmentlänge

τ = Valenzwinkel

3.3.1 Kratky-Porod-Modell

3.3.1.1 Persistenzlänge

Die Konformation einer kettensteifen Polymerkette in Lösung kann in guter Näherung durch das Kratky-Porod-Modell beschrieben werden. Im Gegensatz zur vollständig frei drehbaren Kuhnschen Polymerkette berücksichtigt das Kratky-Porod-Modell die Beeinflussung der Kettensegmente durch kurzreichweitige Wechselwirkungen der Kettenelemente in Kettenrichtung.



Auch diese Modell geht von einer Polymerkette der Länge L_g aus die aus N_p Kettensegmenten der Länge L_p aufgebaut sind. Die Beeinflussung der Orientierung eines Kettensegmentes N_{pi} im Raum durch die vorhergehenden Kettenelemente führt dazu, daß selbst in diesem Kettensegment noch ein Teil der Information über die Orientierung des ersten Kettenelementes L_1 der Polymerkette steckt.

Abb. 3-4: Modell einer wurmartigen Kette nach Kratky und Porod; R_0 repräsentiert hierbei den Fadenendenabstand

Das Kratky-Porod-Modell betrachtet die Polymerkette als kontinuierlich gekrümmten, unendlich langen dünnen Faden (wormlike chain). Die Länge der Kettensegmente ist hierbei infinitesimal klein ($l \rightarrow 0$). Die Kettensteifigkeit wird durch die Persistenzlänge q beschrieben. Für diese gilt nach Kratky und Porod:

$$q = -\frac{l_{1,2}}{\ln \langle \cos \alpha \rangle}$$

Gl. 3-16

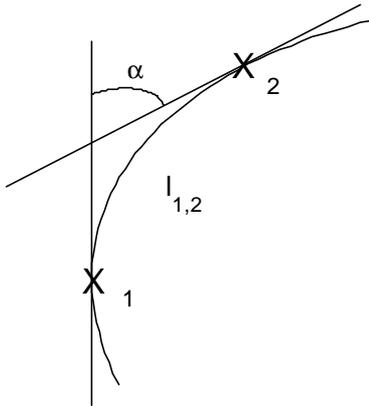


Abb. 3-5: Ausschnitt einer kontinuierlichen wurmartigen Kratky-Porod Kette; Die Strecke $l_{1,2}$ sei eine infinitesimal kleine Strecke zwischen den Punkten 1 und 2. Der Winkel α beschreibt den Richtungscosinus zwischen beiden Punkten.

Hierbei ist $l_{1,2}$ die Kettenlänge zwischen zwei Punkten auf der Kette ($l_{1,2} \rightarrow 0$) und $\langle \cos \alpha \rangle$ der mittlere Richtungscosinus zwischen den an sie angelegten Tangenten. Die Persistenzlänge q ergibt sich hieraus zu demjenigen Wert der Kettenlänge, nach dem der gemittelte Richtungscosinus $\langle \cos \alpha \rangle$ auf $1/e$ abgesunken ist. Dies entspricht einem Wert von $\langle \alpha \rangle = 68,4^\circ$.

Anders formuliert bedeutet dies: Nach einer Persistenzlänge q ist der über alle Konfigurationen gemittelte Richtungscosinus der Kettenrichtung mit der Ausgangsrichtung auf $1/e$ abgesunken.

Innerhalb des Kratky-Porod-Modells lassen sich Beziehungen zwischen der Persistenzlänge und charakteristischen Größen der Kette, wie Trägheitsradius und Kettenabstand, herleiten.

3.3.1.2 Zusammenhang zwischen Trägheitsradius, Persistenzlänge und Kuhnscher Länge

Trägheitsradius und Persistenzlänge einer wurmartigen Polymerkette stehen in einem direkten Zusammenhang. Dieser wurde erstmals von Benoit und Doty⁵³ formuliert. Mit der Definition eines Parameters $y = L/q$, der das Verhältnis von effektiver Konturlänge L und Persistenzlänge q beschreibt, ergibt sich nach längerem Rechnen⁵¹:

$$\langle R_g^2 \rangle = q^2 \left[\frac{y}{3} - 1 + \frac{2}{y} - \frac{2}{y^2} \cdot (1 - \exp(-y)) \right] \quad \text{Gl. 3-17}$$

Bei polydispersen Kratky-Porod-Ketten übt die Uneinheitlichkeit einen großen Einfluß auf die Persistenzlänge aus.⁵⁵ Daher kann die Persistenzlänge ohne die genaue Kenntnis der Molekulargewichtsverteilung des Polymers nicht aus dem experimentell bestimmten Trägheitsradius ermittelt werden.

Der mittlere quadratische Fadenendabstand $\langle R_0^2 \rangle$ von Kratky-Porod-Ketten ist nach Kratky und Porod⁵⁵ gegeben durch

$$\langle R_0^2 \rangle = 2q \left(L - q + q \cdot \exp\left(\frac{-L}{q}\right) \right) \quad \text{Gl. 3-18}$$

Auch eine Polymerkette mit freier Drehbarkeit der Segmente, aber konstanten Bindungswinkel kann als Persistenzkette betrachtet werden da für jedes Kettenelement l ein konstanter Bindungswinkel $\cos\tau = \alpha$ existiert. Dies bedeutet, daß sowohl ein statistisches Knäuel also eine Gaußkette, als auch ein starrer Stab über das Modell der Persistenzketten beschrieben werden können.

Das Kratky-Porod-Modell beschreibt allgemein Polymere deren Kettenkonformation im kontinuierlichen Übergangsbereich vom statistischen Knäuel zum starren Stäbchen liegt. Eine Betrachtung der beiden Grenzfälle führt zu den nachfolgenden Ausdrücken.

Sind die Polymerketten vollkommen flexibel (Gauß Knäuel) oder die Kette unendlich groß ($L \rightarrow \infty$), so ist die Konturlänge L viel größer als die Persistenzlänge q . Der Ausdruck $y^{-1} = q/L$ strebt gegen 0. Für diesen Grenzfall ergibt sich für das Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$:

$$\lim_{q/L \rightarrow 0} \langle R_g^2 \rangle = \frac{qL}{3} \quad \text{Gl. 3-19}$$

Für das Quadrat des mittlere Kettenabstand $\langle R_0^2 \rangle$ folgt:

$$\lim_{q/L \rightarrow 0} \langle R_0^2 \rangle = 2q \cdot L \quad \text{Gl. 3-20}$$

Ein Vergleich von Gl. 3-19 und Gl. 3-20 führt zu Gl. 3-21. In diesem Fall ist mit $L = N_K \cdot L_K$

$$\frac{\langle R_0^2 \rangle}{6} = \langle R_g^2 \rangle = \frac{q \cdot L}{3} = \frac{q \cdot N_K \cdot L_K}{3} \quad \text{Gl. 3-21}$$

und für den Grenzfall unendlich langer oder flexibler Ketten ergibt sich somit folgender: Zusammenhang zwischen dem Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$ und dem Quadrat des mittleren quadratischen Fadenendabstandes $\langle R_0^2 \rangle$.

$$\langle R_0^2 \rangle = 6 \cdot \langle R_g^2 \rangle \quad \text{Gl. 3-22}$$

Im Grenzfall sehr langer Kratky-Porod-Ketten oder Gaußketten, ist die Kuhnsche Segmentlänge genau doppelt so groß wie die Persistenzlänge q . Mit Gl. 3-7 folgt:

$$\lim_{q/L \rightarrow 0} 2q = \frac{6 \langle R_g^2 \rangle}{N_K \cdot L_K} = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{N_K \cdot L_K} = L_K \quad \text{Gl. 3-23}$$

Für starre Stäbchen strebt die Persistenzlänge gegen Unendlich und damit auch der Ausdruck q/L . Eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion in Gl. 3-17 und Gl. 3-18 ($\exp(x) = 1 + x/1! + x^2/2! + x^3/3! + \dots$) führt dann zu den folgenden Grenzwertbetrachtungen des Trägheitsradius und des mittlere Fadenendabstandes:

$$\lim_{q/L \rightarrow \infty} \langle R_g^2 \rangle = \frac{L^2}{12} \quad \text{Gl. 3-24}$$

und

$$\lim_{q/L \rightarrow \infty} \langle R_0^2 \rangle = L^2 \quad \text{Gl. 3-25}$$

Der mittlere quadratische Fadenendabstand ist zwar eine sehr anschauliche aber nur in Spezialfällen (Spektroskopie an Molekülen mit fluoreszierenden Endgruppen) direkt meßbare Größe. Darüber hinaus verliert er für Polymere mit anspruchsvolleren Architekturen wie Sterne oder Käme jede physikalische Bedeutung, da diese Architekturen mehrere Kettenenden besitzen. Ganz ohne anschauliche Bedeutung ist der mittlere quadratische Fadenendabstand für ringförmige Polymere ($\langle R_0^2 \rangle = 0$).

Der Trägheitsradius hingegen ist weniger anschaulich, aber in vielen Fällen (Licht-, Röntgen-, Neutronenstreuung) experimentell direkt zugänglich. Für polydisperse Polymere wird er nicht unmittelbar, sondern sein z-Mittel erhalten.

3.3.2 Bestimmung des Molekülparameter einer ungestörten wurmartigen Kette in verdünnten Lösungen

Benoit und Doty formulierten 1953 einen Zusammenhang zur Beschreibung des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$ einer ungestörten wurmartigen Kette. Die Beschreibung von Benoit und Doty beruht auf einem 2 Parameter Model.⁵³ Die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht wird hierbei über die Persistenzlänge q und die Molmasse pro Einheitslänge M_L beschrieben

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{qM}{3M_L} - q^2 + 2q^3 \cdot \frac{M_L}{M} \left[1 - q \cdot \frac{M_L}{M} \left(1 - e^{-M/qM_L} \right) \right] \quad \text{Gl. 3-26}$$

mit

$$M_L = \frac{M}{L} \quad \text{Gl. 3-27}$$

Der Shift-Faktor M_L ist definiert als Proportionalitätskonstante zwischen dem Molekulargewicht und der Konturlänge L des Moleküls. Die Größe M_L wird auch als Monomermasse pro Einheitslänge bezeichnet und in der Regel in nm^{-1} angegeben. Anders als der Persistenzlänge q , kommt der Proportionalitätskonstanten M_L keine direkte physikalische Bedeutung zu.

Der „Shift-Faktor“ M_L ist aber mit der Kettensteifheit einer Polymerkette verknüpft und stellt ähnlich wie die Persistenzlänge ein Maß für die Kettensteifigkeit einer Polymerkette dar. Für relativ kettensteife Polymere ist daher M_L deutlich größer als für flexible Gauß-Knäuel.

Stockmayer, Maeda und Sato empfehlen für L die Länge einer voll gestreckten Kette in all-trans Konformation also die sog. effektive Konturlänge einzusetzen.

Eine Vereinfachung von Gl. 3-26 erlaubt es eine Geradengleichung zu erstellen, deren maximale Abweichung von den exakten Werten für

$$\frac{M}{2qM_L} > 4 = 0,5\% \text{ und für } \frac{M}{2qM_L} > 2 = 1\% \text{ beträgt.}$$

Die als gute Näherung zu betrachtende Geradengleichung lautet:

$$\left(\frac{M}{R_g^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{3M_L}{q}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{3qM_L}{2M}\right) \quad \text{Gl. 3-28}$$

Bei Auftragung von $(M/\langle R_g^2 \rangle)$ gegen $1/M$ ergibt sich als Steigung:

$$3M_L \frac{(3qM_L)^{1/2}}{2} \quad \text{Gl. 3-29}$$

und als Achsenabschnitt

$$\left(\frac{3M_L}{q}\right)^{1/2} \quad \text{Gl. 3-30}$$

Mit den beiden Gleichungen für Achsenabschnitt und Steigung stehen zwei Gleichungen für die zwei Unbekannte q und M_L zur Verfügung. Die so gewonnenen Molekülparameter q und M_L können als Startwerte für die Anpassung von Gl. 3-26 an die experimentell gewonnenen Daten eingesetzt werden.

3.3.3 Intrinsische Viskosität für wurmartige Polymere

Zur Konformationsanalyse semiflexibler Polymere entwickelte Yamakawa et al.^{56,54} ein kontinuierliches Modell für wurmartige Ketten. Die typischen Parameter sind die zuvor beschriebenen Größen wie Persistenzlänge q , Kuhnsche Segmentlänge L_K , Konturlänge L bzw. Molmasse pro Einheitslänge M_L . Die Schwierigkeiten in der Beschreibung der wurmartigen Polymere liegt darin, daß die Beziehung zwischen dem Molekulargewicht M und den die semiflexiblen Strukturen beschreibenden Parametern q , L und L_K , molekulargewichtabhängig ist. Für ideale Polymere mit freier Drehbarkeit aller Kettensegmente und für absolut kettensteife Polymere ohne flexible Kettenglieder stellt das Verhältnis der charakteristischen Parameter und des Molekulargewichts dagegen eine Konstante dar und ist in der Regel bekannt.

Die Persistenzlänge q kettensteifer Polymere kann viskosimetrisch über die intrinsische Viskosität $[\eta]$ bestimmt werden. Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ von wurmartig gekrümmten Kratky-Porod-Ketten kann nach Yamakawa und Fujii aus Molekülgrößen berechnet werden.⁵⁴ Die hierfür benötigten Parameter sind der Moleküldurchmesser d , die Masse pro Längeneinheit M_L (Shift-Faktor), und die Kuhnlänge L_K .

Entwickelt wurde die Theorie auf der Grundlage einer hydrodynamischen Beschreibung eines kontinuierlichen wurmartigen Zylinders als Modell für eine linearen Polymerkette. Die Begrenzungen dieses Modell sind auf der einen Seite der unendlich dünne starre und steife Stab ($d \rightarrow 0$) und auf der anderen Seite die vollkommen flexible ungehinderte Kette ($L \rightarrow \infty$).

Yamakawa⁵⁴ formuliert folgenden Zusammenhang für die intrinsische Viskosität $[\eta]_0$ einer ungestörten Kette ohne „excluded Volume Effekt“ und dem Molekulargewicht M .

$$[\eta]_0 = \mathbf{f}_0 \cdot L_r^{3/2} \cdot L_K^3 \cdot M^{-1} = \left(L_r^{3/2} \cdot L_K^3 \cdot M^{-1} \right) \mathbf{f}_{0,\infty} \cdot F_1(d_r, L_r) = \frac{\langle R_0^2 \rangle^{3/2}}{M} \cdot \mathbf{f}_{0,\infty} \cdot F_1(d_r, L_r) \quad \text{Gl. 3-31}$$

Hierbei stellt $\phi_0 = \phi_{0,\infty} \cdot F_1(L_r, d_r)$ eine Funktion dar, die von den reduzierten Größen d_r und L_r abhängig ist. Diese sind wie folgt definiert:

$$L_r = \frac{L}{L_K} \quad d_r = \frac{d}{L_K} \quad \text{Gl. 3-32}$$

Der Ausdruck innerhalb der Klammer von Gl. 3-31 entspricht der Flory-Fox Beziehung für die intrinsische Viskosität. Der Faktor $F_1 = \phi_0 / \phi_{0,\infty}$ ist wiederum eine Funktion von L_r und d_r . Für $L_r \rightarrow \infty$ ist er für alle Werte von d_r gleich 1. Für endliche Werte von L_r sind die Werte $F_1(L_r, d_r)$ berechnet.⁵⁴ Der Grenzwert von ϕ_0 für $L_r \rightarrow \infty$ ist unabhängig von d_r ($F_1(L_r, d_r) = 1$) und gegeben durch $\phi_{0,\infty} = 2,86 \cdot 10^{23}$.

Zwischen dem Flory-Fox-Parameter $\phi_{0,\infty}$ und dem Yamakawa Faktor ϕ_0 besteht folgender wichtiger Zusammenhang:⁵⁴

$$\mathbf{f}_{0,\infty}(X) = \mathbf{f}_0(X) \cdot \mathbf{a}_s^{n(x)-3} \quad \text{Gl. 3-33}$$

Hierbei stellt X einen sog. Durchspülungsparameter für das Polymerknäuel dar. Die Größe α_s ist der Aufweitungsparameter des Polymerknäuel.

Da $F_1(L_r, d_r)$ eine komplexe Funktion darstellt, ist die Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentellen Daten recht kompliziert.

3.3.3.1 Bestimmung der Molekülparameter nach Bohdanecky

Ausgehend von der Yamakawa-Fujii-Theorie hat Bohdanecky eine Beziehung abgeleitet, die es erlaubt die zur Beschreibung einer Kratky-Porod-Kette notwendigen Molekülparameter M_L , q , und d aus einer Geradengleichung zu bestimmen oder wenigstens abzuschätzen.⁵⁷

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]_0} \right)^{1/3} = A_\eta + B_\eta M^{1/2} \quad \text{Gl. 3-34}$$

Hierbei wird A_η (in $\text{g}^{1/3} \cdot \text{cm}^{-1}$) repräsentiert durch:

$$A_\eta = A_0 M_L \phi_{0,\infty}^{1/3} \quad \text{Gl. 3-35}$$

Für B_η ($\text{g}^{1/3} \cdot \text{cm}^{-1}$) gilt:

$$B_\eta = B_0 \phi_{0,\infty}^{1/3} \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M} \right)^{-1/2} \quad \text{Gl. 3-36}$$

Es konnte gezeigt werden, daß für $d/2q \approx 10^{-2}$ Gl. 3-36 in einem Bereich $0,4 \leq M/(2qM_L) \leq 300$ gültig ist.¹⁴

A_0 und B_0 sind bekannte Funktionen von $d/2q$ und gegeben durch:

$$B_0 = 1,00 - 0,0367 \log d_r$$

$$A_0 = 0,46 - 0,53 \log d_r$$

B_0 ist nur wenig von d_r abhängig und kann in erster Näherung durch $B_0 = 1,05$ angegeben werden.⁵⁷

Der Zusammenhang zwischen der Persistenzlänge q und den Bohdanecky-Parametern ist gegeben durch Gl. 3-37

$$q = \frac{M_0}{2l_0} \cdot \frac{B_0^2}{B_h^2 \cdot f_{0,\infty}^{2/3}} \quad \text{Gl. 3-37}$$

M_0 und l_0 stellen hierbei die Masse und die Länge eines Monomeren dar.

Eine Auftragung von $M^2/[\eta]^{1/3}$ gegen $M^{1/2}$ erlaubt es, aus Steigung und Achsenabschnitt die Größen B_η und A_η zu bestimmen.

Trotzdem hat man es letztlich mit 2 Gleichungen und 3 Bestimmungsgrößen zu tun. Sind jedoch die Parameter B_η und A_η aus der Geradengleichung bekannt, so lassen sich durch gezieltes Auswählen die Parameter d , q , und M_L ermitteln.

Ist B_{η} bekannt, so kann über Gl. 3-36 das Verhältnis $(\langle R_0^2 \rangle / M_w)$ bestimmt werden. Die Kuhnlänge erhält man direkt aus den Größen der Monomereinheit mit Gl. 3-27 und den Beziehungen $P = M / M_0$ und $P = L / l_0$

3.3.4 Das ausgeschlossene Volumen

Bei allen bisherigen statistischen Betrachtungen der Polymerkette wurde der Eigenplatzbedarf eines jeden Polymersegmentes innerhalb einer Polymerkette nicht berücksichtigt. Da diese Kettensegmente nicht unendlich klein sind, nehmen sie in Lösung ein bestimmtes Volumen ein. Dieser physikalisch real besetzte Raum, steht somit keinem anderen Kettensegment, weder aus der eigenen noch aus einer anderen Polymerkette in der Lösung gleichzeitig zur Verfügung. Es sind attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren Kettensegmenten die zu dem sogenannten ausgeschlossenen Volumen führen. Prinzipiell kann hierbei das ausgeschlossene Volumen zwischen ketteneigenen und kettenfremden Segmenten nicht unterschieden werden.

Für den Fall das die Polymerketten in Lösung sehr verdünnt vorliegen, kann das intermolekulare ausgeschlossene Volumen vernachlässigt werden. Sind darüber hinaus die Polymerketten aufgrund ihrer Länge in der Lage Verschlaufungen zu bilden, so bleibt das intramolekulare ausgeschlossene Volumen erhalten. Dies führt zu einer Kettenaufweitung oder Expansion der Kettenglieder innerhalb einer Polymerkette. Diese Art von Wechselwirkung der Kettenglieder untereinander wird „long range interaction“ (Wechselwirkungen zwischen weit voneinander entfernten Kettengliedern entlang einer Kette), im Gegensatz zu den ebenfalls schon erwähnten „short range interactions“ genannt. Neben dem Eigenvolumen der Keettensegmente wird das ausgeschlossenen Volumen außerdem noch durch einen thermodynamischen Lösungsmittelleffekt bestimmt.

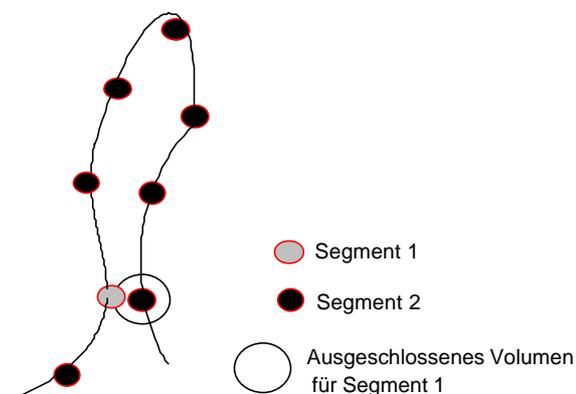


Abb. 3-6: Ausschnitt einer Polymerkette zur Veranschaulichung des ausgeschlossenen Volumens

Dieses ausgeschlossenen Volumen führt zu einer veränderten Konformationsverteilung und damit auch zu einer anderen geometrischen Dimension der Polymerkette.

Formal kann das ausgeschlossene Volumen in zwei Anteile zerlegt werden. Abstossungskräfte führen zu einem positiven ausgeschlossene Volumen. Anziehungskräfte hingegen machen das effektive Volumen zweier sich kontaktierender Kettenglieder kleiner und führen zu einem negativen ausgeschlossenen Volumen. In einem guten

Lösungsmittel ist das ausgeschlossene Volumen positiv, in einem schlechten Lösungsmittel negativ

und im Θ - Zustand gleich Null. Das ist der Punkt an dem sich abstoßende und anziehende Wechselwirkungen zwischen den Segmenten gerade aufheben. In diesem Zustand ist der Einfluß des Lösungsmittel auf das Polymerknäuel neutralisiert. Die geometrischen Dimensionen der Polymerkette sind in diesem Fall die sogenannten ungestörten Dimensionen. Da die Untersuchungen von Polymeren unter Θ -Bedingungen für die meisten Lösungsmittel-Polymersysteme nur schwer oder gar nicht zu realisieren ist, mußten Berechnungsmöglichkeiten der ungestörten Dimensionen aus den realen Gegebenheiten der Polymerkette gefunden werden.

Nach Flory⁵⁸ kann der mittlere quadratische Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$ einer realen Kette in den Trägheitsradius eines idealen Knäuels $\langle R_g^2 \rangle_0$ und den sog. Aufweitungsparameter α aufgespalten werden.

$$\langle R_g^2 \rangle = \alpha^2 \cdot \langle R_g^2 \rangle_0 \quad \text{Gl. 3-38}$$

Der Index 0 bezeichnet die ungestörte Dimension. Auf die theoretische Ableitung von α soll nun kurz eingegangen werden. Je größer α^2 desto größer ist die Aufweitung des Polymerknäuels desto besser ist das Lösungsmittel für das betreffende Polymer.

Der erste Versuch zur Beschreibung einer Beziehung zwischen α und dem Molekulargewicht stammt von Flory.⁵⁹ Aus der Balance zwischen expandierendem osmotischen Druck im Knäuel, als Folge der thermodynamischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und der entropisch-elastischen Rückstellkraft leitet er für die Polymerlösung den folgenden geschlossenen Ausdruck her.

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi \cdot \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \cdot M^{0.5} \quad \text{Gl. 3-39}$$

Dieser Ausdruck führt zu einigen wichtigen Schlußfolgerungen. Die Größen C_M und ψ sind Konstanten und unabhängig vom Molekulargewicht M , des Polymeren. Es ist leicht zu sehen, daß dann $\alpha^5 - \alpha^3 \propto M^{0.5}$ ist, außer für $\theta = T$. Dies bedeutet, daß α mit dem Molekulargewicht ansteigt und zwar unbegrenzt für große Molekulargewichte. Da für sehr große Molekulargewichte $\alpha^5 \ll \alpha^3$ ist, gilt $\alpha^5 \propto M^{0.5}$. Für den Trägheitsradius realer Ketten ergibt sich:

$$\langle R_g^2 \rangle \propto M^\alpha \propto N^\alpha \quad 1 \leq \alpha \leq 1,2 \quad \text{Gl. 3-40}$$

Damit ist $\langle R_g^2 \rangle$ nicht mehr proportional zu N und die reale Kette zeigt kein Gaußverhalten mehr bezüglich der Segmentverteilung. Der Term $(1-\Theta/T)$ repräsentiert die Temperaturabhängigkeit der Lösungsmittelgüte. Das ganze Spektrum vom guten über ein Θ -Lösungsmittel bis hin zu einem schlechten Lösungsmittel kann dadurch dargestellt werden.

In einem anderen physikalischen Ansatz fanden Stockmayer, Zimm und Fixman⁶⁰ für kleine ausgeschlossene Volumen eine exakte Berechnung die sich auf den Fadenendabstand bezieht und später von Yamakawa und Kurata⁶¹ auf eine Beziehung für den Trägheitsradius erweitert wurde. Dabei wird der Expansionskoeffizient über eine Störungstheorie berechnet. Statt der Meanfield-

Näherung in Florys Ableitung wird für die Wechselwirkung der Segmente eine Superposition der Segmentwechselwirkung zur Störung herangezogen, in der ein binäres Clusterintegral β eine wichtige Rolle spielt.

$$\mathbf{b} = \int \left[1 - \exp\left(-\frac{w(R_{ij})}{kT}\right) \right] \cdot dR_{ij} \quad \text{Gl. 3-41}$$

Mathematisch beschreibt β die Potentialwechselwirkung zweier Teilchen in Abhängigkeit ihres Abstandes, wie es etwa ein Lennard - Jones Potential $W(R_{ij})$ bei der zweier Atome tut. Physikalisch repräsentiert β das effektive Volumen von dem ein Segment durch die Präsenz eines anderen ausgeschlossen wird.

Unter Benutzung dieser Störung entwickelten Stockmayer⁶⁰ und Fixman⁶² den Expansionskoeffizienten α in einer Reihe von z

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{nl^2} = \mathbf{a}_R^2 = 1 + C \cdot z + \dots \quad \text{mit} \quad z = \left(\frac{3}{2p \cdot l} \right)^{3/2} \cdot \mathbf{b} \cdot n^{1/2} \quad \text{Gl. 3-42}$$

C ist ein Faktor, der je nach Theorie zu $4/3 \langle R^2 \rangle$ oder $134/105 \langle R_g^2 \rangle$ berechnet wurde. Inzwischen wurde die Störungsrechnung bis auf Glieder der Koeffizienten z^6 erweitert. Es hat sich aber gezeigt, daß für $z > 0,75$ eine Divergenz auftritt, und somit die physikalische Realität nicht mehr gut beschrieben wird. Die genaueste Theorie stellt zur Zeit die Renormierungstheorie von Oono und Freed⁶³ dar. Wie bei Flory kommt hier die $M^{0,5}$ - Abhängigkeit des Expansionskoeffizienten diesmal über den Faktor z zur Geltung. Im Unterschied zu Flory wird jedoch für den Trägheitsradius ein andere Expansionskoeffizient α_{R_g} als für den Fadenendabstand α_R .

In der Tat betrifft die Aufweitung durch den „excluded-volume“-Effekt nicht nur den Trägheitsradius und den Fadenendabstand, sondern auch alle anderen Größen, die von den geometrischen Dimensionen des Polymermoleküls betroffen sind, wie etwa der hydrodynamische Radius und der Staudingerindex, $[\eta]$. Tatsächlich war es gerade die Beziehung zwischen $[\eta]$ und dem Molekulargewicht, welches Flory zur Diskussion des ausgeschlossenen Volumen in einer Polymerkette veranlaßte. Bei Kenntnis der Aufweitungparameter α_{R_g} , α_R und α_η sollte es möglich sein daraus die gesuchten ungestörten Dimensionen zu bestimmen.

Auf die Konsequenzen des „excluded volume effect“ bezüglich der Ergebnisse dieser Arbeit wird an entsprechender Stelle (Kap. 6 Ergebnisse und Kap. 7 Diskussion) nochmals bezug genommen.

3.4 Molmassenabhängigkeit des Trägheitsradius und der intrinsischen Viskosität

Aus theoretischen Überlegungen konnte gefolgert werden, daß Makromoleküle bei GPC-Messungen nach ihrem hydrodynamischen Volumen V_h und nicht nach ihrem Molekulargewicht getrennt werden⁴⁷.

Trotzdem ist noch immer keine universelle Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Volumen V_h und der Molmasse M gefunden. Seit vielen Jahren anerkannt und etabliert ist jedoch der von Flory und Fox⁵⁹ formulierte Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Volumen V_h und intrinsischer Viskosität $[\eta]$ sowie dem Molekulargewicht M .

$$V_h = f'' \cdot [\mathbf{h}] \cdot M \quad \text{Gl. 3-43}$$

Für lineare und ideal flexible Polymere kann die Proportionalitätskonstante ϕ' als universell angesehen werden und geht in den Wert von $\phi_{0,\infty}$ über. Mit zunehmender Kettensteifheit oder Verzweigungsgrad sowie der Lösungsmittelqualität variiert auch die Konstante ϕ' .

Den Zusammenhang zwischen der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ und dem Molekulargewicht M liefert die Mark-Houwink-Beziehung (die auch als Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung oder modifizierte Staudinger-Gleichung bekannt ist).

$$[\mathbf{h}] = K_h \cdot M^a \quad \text{Gl. 3-44}$$

Durchspülte und undurchspülte Polymerknäuel besitzen unterschiedliche Lösungsmittelfließverhalten und somit auch unterschiedliche Abhängigkeiten der intrinsischen Viskositäten vom Molekulargewicht. Bei undurchspülten Polymerknäueln wird kein Lösungsmittel aus dem Inneren des Polymerknäuels mit dem umgebendem Lösungsmittel ausgetauscht. Die Lösungsmittelgeschwindigkeit im Inneren des Knäuel ist somit identisch mit der des Polymeren. Bei durchspülten Knäueln ist die Lösungsmittelgeschwindigkeit im Inneren und außerhalb des Polymeren gleich groß. Durchspülte Knäuel sind bei steifen wurmartigen Ketten in guten Lösungsmitteln zu erwarten. Undurchspülte Knäuel sind ein Grenzfall sehr flexibler Ketten in thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln.

Die Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität ist daher eine Funktion der Polymerüberstruktur und auch des Molekulargewichtes. Für sehr kleine Molekulargewichte kann der Exponent α durch Endgruppen und einer nicht-Gaußschen Kettenstatistik beeinflusst werden.

Theoretische Überlegungen konnten zeigen, daß auch die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht als Potenzgesetz formuliert werden kann, analog zur Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität.

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = K_s \cdot M^{\alpha_s} \quad \text{Gl. 3-45}$$

Auch hierbei nimmt der Exponent für die verschiedenen Polymerstrukturen charakteristische Werte an. Mit zunehmendem Molekulargewicht ist auch die doppellogarithmische Auftragung von $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen das Molekulargewicht M durch eine deutliche Abwärtskrümmung gekennzeichnet. Die beiden Exponenten α und α_s stehen in einem direkten Zusammenhang.

Ersetzt man das hydrodynamische Volumen V_h in Gl. 3-43 durch ein über den Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ angenähertes Kugelvolumen⁴⁷ so folgt

$$V_h = \mathbf{f}'' \cdot [\mathbf{h}] \cdot M = k' \cdot \frac{4\mathbf{p}}{3} \cdot \langle R_g^2 \rangle^{3/2} = \mathbf{f} \cdot \langle R_g^2 \rangle^{3/2} \quad \text{Gl. 3-46}$$

Ein Exponentenvergleich von Gl. 3-44 mit Gl. 3-46 ergibt dann folgende Beziehung der Exponenten:

$$\mathbf{a} + 1 = 3\mathbf{a}_s \quad \text{Gl. 3-47}$$

Gl. 3-47 stellt allerdings für Polymere in guten Lösungsmitteln nur eine grobe Näherung dar, die erst im Grenzfall für unendlich große Molmassen wieder exakt gilt.

Ein Vergleich dieser Beziehung mit den in Tab. 3-1 aufgeführten Exponenten für die verschiedenen Polymerstrukturen zeigt, daß die Verhältnisse der Exponenten zufriedenstellend wiedergegeben werden.

Tab. 3-1: Übersicht der Trägheitsradiusexponenten α_s und Mark-Houwink-Exponenten α für verschiedene Polymerstrukturen

Struktur des Polymers	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ Exponent α_s	M-H-Exponent α
ideales Knäuel	0,5	0,5
reales Knäuel in einem guten Lösungsmittel	0,6	0,8
unendlich dünne starre Stäbchen ($l/r \gg 1$)	1,0	2,0
harte Kugeln	0,33	0
semiflexible Strukturen (Würmer)	$\approx 0,6 - 0,9$	$\approx 0,8 - 1,6$

Aus der Steigung einer doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ oder des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen das Molekulargewicht M kann man den M-H-Exponenten α bzw. den Trägheitsradiusexponenten α_s bestimmen und somit auch eine Aussage über die Polymerstruktur machen. Dies gelingt dann sehr gut, wenn die Exponenten α bzw. α_s konstant sind. Für Strukturen mit molekulargewichtsabhängigen variablen M-H- oder Trägheitsradiusexponenten müssen entsprechende Anpassungsrechnungen durchgeführt werden. Hierbei werden dann in der Regel theoretische Formulierungen die den Zusammenhang zwischen intrinsischer Viskosität und Molekulargewicht für entsprechenden Strukturen beschreiben, zugrundegelegt.

3.5 Universelle Kalibrierung

Polymere können in Lösung u.a. durch ihr hydrodynamisches Volumen beschrieben werden⁴⁷ (vgl. Gl. 3-43). Haben zwei Polymere das gleiche hydrodynamische Volumen V_h so bedeutet dies, daß das Produkt aus intrinsischer Viskosität und Molekulargewicht für beide Polymere gleich ist. Die Molekulargewichte sind aber nur dann identisch, wenn beide Makromoleküle auch die gleiche intrinsische Viskosität besitzen. In diesem Fall hätten beide Polymere die gleiche Struktur und zeigten

die gleiche Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Beide Polymere würden gleichermaßen mit Lösungsmittel durchspült und aufgeweitet.

Zwei Polymere mit gleichem hydrodynamischem Volumen, können jedoch durchaus unterschiedliche Molekulargewichte besitzen. Das Konzept der universellen Kalibrierung basiert auf der Annahme, daß die Molekulargewichte zweier Polymere mit gleichem hydrodynamischen Volumen in einander umgerechnet werden können, wenn das Produkt aus intrinsischer Viskosität und Molekulargewicht konstant ist. Bedingung hierfür ist, daß die Proportionalitätskonstante ϕ' für die betrachteten Polymere gleich ist.

$$V_{h1} = V_{h2} \quad \text{Gl. 3-48}$$

$$f'_1 \cdot [\eta]_1 \cdot M_1 = f'_2 \cdot [\eta]_2 \cdot M_2$$

Wenn $\phi'_1 = \phi'_2$ ist, so folgt für das zu bestimmende Molekulargewicht M_2 :

$$M_1 = \frac{[\eta]_2 \cdot M_2}{[\eta]_1} \quad \text{Gl. 3-49}$$

Unter Berücksichtigung der Mark-Houwink-Sekuda Beziehung (Gl. 3-47) läßt sich das gesuchte Molekulargewicht M_1 auch über die M-H-Parameter K und α bestimmen.

$$M_1 = \left(\frac{K_2 \cdot M_2^{a_2+1}}{K_1} \right)^{\frac{1}{a_1+1}} \quad \text{Gl. 3-50}$$

4 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Polyisocyanate verschiedener Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen zu synthetisieren. In der Hoffnung ein neues Polymerisationssystem zur kontrollierten lebenden Polymerisation von Isocyanaten zu finden, sollten im Rahmen der Syntheseversuche auch neuere in der Isocyanatpolymerisation noch unerprobte Polymerisationsverfahren-bzw. Initiatoren eingesetzt und untersucht werden.

Hierzu sollten so verschiedene Polymerisationsverfahren wie die anionische Polymerisation, die Gruppentransverpolymerisation sowie eine auf TI(IV)-Verbindungen basierende Insertionspolymerisation eingesetzt und untersucht werden.

Bis heute werden alle synthetisierten Polyisocyanate zur Charakterisierung zuerst fraktioniert und dann in Einzelmessungen durch entsprechende physikalische Meßmethoden bezüglich Größe und Molekulargewicht sowie entsprechender molekularer Dimensionen charakterisiert. Es sollte daher eine für die Charakterisierung von Polyisocyanaten neue wesentlich schnellere Charakterisierungsmethode etabliert werden.

Die in aller Regel breitverteilten Polyisocyanate sollten durch streifenweise Charakterisierung über einen großen Molekulargewichtsbereich, mittels GPC gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren wie Vielwinkellichtstreuung und Viskosimeter untersucht und bezüglich molekulspezifischer Parameter charakterisiert werden.

Anhand der Theorie für „worm-like chains“ sollten die relevanten Molekülparameter bestimmt und sowohl mit theoretischen Berechnungen und Röntgenstrukturuntersuchungen als auch mit den Literaturergebnissen aus Batchmessungen an engverteilten Proben verglichen werden. Hierbei sollte die Anwendbarkeit von GPC mit Lichtstreuvielwinkel- und Viskositätsdetektion zur Bestimmung von Struktur- und Molekülparameter auf breitverteilte Polymere untersucht und diskutiert werden.

Schließlich sollte, durch Vergleich von Lichtstreu- und Viskositätsuntersuchungen, auch noch das Konzept der universellen Kalibrierung in einem breiten Molekulargewichtsbereich und daher gleichzeitig variabler Polymerkettensteifigkeit überprüft werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthese

5.1.1 Synthesebedingungen

Als Lösungsmittel für die Polymersynthesen diente entweder THF oder Toluol. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen +20°C und -78°C. Abgebrochen wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol oder wenn die Umsatzbestimmung über GC erfolgte durch Zugabe von BHT in THF. Die Umsatzbestimmung des Monomeren erfolgte gaschromatographisch oder gravimetrisch. Die gaschromatische Umsatzbestimmung, bei vorhergehendem Abbruch der Polymerisation mit MeOH, bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da das Restmonomere (PHIC) unter Wärme auf der GC-Säule zum entsprechenden Urethan umgesetzt werden kann. Daher wurde in diesem Fall BHT als Abbruchmittel zugesetzt. Wurde die Polymerausbeute zur Umsatzbestimmung herangezogen, so diente ausschließlich MeOH als Abbruchmittel. Alle synthetisierten Polymere wurden in -20°C kaltem Methanol ausgefällt und anschließend an einer Hochvakuumapparatur getrocknet.

5.2 Monomere und Lösungsmittel

5.2.1 Auswahl Reinigung und Trocknung der Monomere

Bei der Auswahl der Monomere kann prinzipiell auf alle nicht α verzweigten Alkylisocyanate zurückgegriffen werden. Wegen seiner ausgeprägten chiralen Sensitivität und seiner flüssigkristallinen Eigenschaften ist jedoch das Hexylisocyanat physikalisch am Interessantesten. Prinzipiell findet man zwar die Konformationsabhängigkeit der Polyisocyanate für alle Homologen der Alkylreihe, jedoch, ist die Abhängigkeit der Polymersekundärstruktur vom Molekulargewicht für Polyhexylisocyanat anhand fraktionierter Proben am besten untersucht. Deshalb wurden alle Charakterisierungsuntersuchungen auch an Polyhexylisocyanat durchgeführt. Für die im Rahmen der Polymersynthese mit den verschiedenen Initiatoren notwendigen Orientierungsversuche wurden z.T. auch Ethyl- und Butylisocyanat als Monomer eingesetzt. Auch ein Teil der kinetischen Untersuchungen wurde neben Hexylisocyanat mit Butylisocyanat als Monomer durchgeführt.

Der teilweise Einsatz von Ethyl- und Butylisocyanat zur Polymerisation ist primär aus Kostengründen erfolgt.

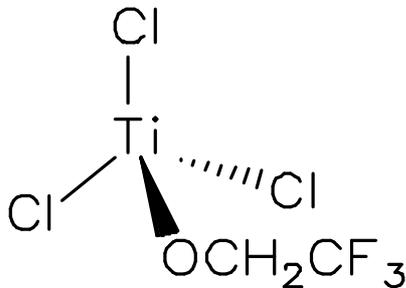
Polyhexylisocyanat wurde käuflich erworben von der Fa. Kodak oder der Fa. Phase Separations Ltd.

Die Reinigung der Monomere erfolgte durch mehrmaliges destillieren über eine Grigee-Apparatur bei ca. 40-50°C und 5 bis 10 mbar. Die Reinheit des Monomeren wurde mit Hilfe der GC untersucht. Zur Trocknung der Monomere wurden diese 1 -2 Tage über CaH_2 gerührt, anschließend abermals in

einen Kolben mit CaH_2 destilliert und von dort für jedes Experiment frisch in den Reaktionskolben oder eine Ampulle destilliert.

5.2.2 Synthese der Initiatoren

5.2.2.1 Ti-(IV)-Verbindungen



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von TiCl_4 (2-facher molarer Überschuß bezogen auf $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) langsam über einen Zeitraum von 2h zu einer Lösung von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in Toluol getropft und anschließend noch 4h gerührt. Unter inerten Bedingungen (Glovebox) wird das Rohprodukt abgesaugt und 3 - 4 mal mit kaltem Petrolether (ca. 5°C) gewaschen. Anschließend wird

trockengesaugt und der Initiator kühl aufbewahrt.

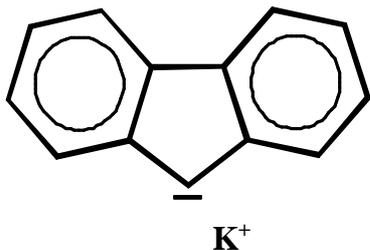
5.2.2.2 Bibenzoat

Zur Synthese von Bibenzoat siehe Diplomarbeit W.Radke⁶⁴

5.2.2.3 Al(R_3)-Initiatoren

Triethylaluminium (AlEt_3 – Aldrich) und Triisobutylaluminium (AlBu_3^i – Aldrich) werden jeweils als 25 gew.-%ige Lösung in Toluol käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

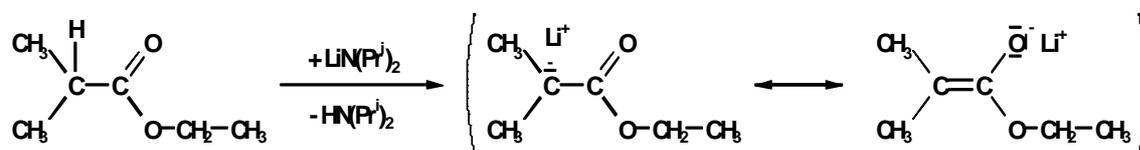
5.2.2.4 Fluorenyl-Kalium



In einem Rundkolben mit Rotaflo und Schliffstutzen NS 14,5 wird ein Kaliumspiegel erzeugt, und dann die gewünschte Menge Diphenylmethan in THF gelöst zugetropft und gerührt ca. 2h gerührt. Das entstehende Diphenylenmethyl-Kalium wird dann durch eine Fritte zurück in die Ampulle gedrückt.

5.2.2.5 Esterenolate

Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) wird entsprechend der Methode nach Lochmann und Lím⁶⁵ aus Isobuttersäureethylester und Lithiumdiisopropylamid hergestellt:



Reinigung und Trocknung der Reagenzien: n-Butyllithium – 1.6M Lösung in Hexan, Aldrich. Diisopropylamin, Isobuttersäureethylester – Aldrich; über CaH_2 gerührt, entgast und destilliert. Hexan, Diethylether – Aldrich; über Natrium gerührt, entgast und destilliert.

Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 9.11 g (90 mmol) Diisopropylamin zu 50 ml (80 mmol) n-Butyllithium in 80 ml Hexan innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 0°C gegeben. Die Lösung wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf -30°C abgekühlt und dann 8.94 g (77 mmol) Isobuttersäureethylester in 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nachdem weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Reaktionslösung auf $2/3$ ihres ursprünglichen Volumens im Vakuum eingengt und zum Auskristallisieren des Rohprodukts auf -70°C abgekühlt. Die farblosen Kristalle des Ethyl- α -lithioisobutyrate werden bei -70°C abgesaugt, mit Hexan gewaschen und aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 4.7 g (38 mmol).

5.2.3 Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel

Die Wahl des zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel richtete sich immer nach den Bedingungen des Polymerisationsverfahrens. Als Lösungsmittel zur Auswahl standen THF und Toluol. Alle Versuche zur Polymerisation von Isocyanaten über die nucleophile GTP wurden in THF durchgeführt. Bei den Synthesen von Polyisocyanaten mit Esterenolaten, Ti-(IV)- und Aluminiumalkylen mit und ohne Additiv war Toluol das Lösungsmittel der Wahl. Nur in den Experimenten mit MIB-Li als Initiator wurde aus Gründen der Löslichkeit dem in Toluol gelösten Initiator etwa 10 Vol.% THF zugesetzt.

Die Trocknung der beiden Lösungsmittel fand in einem, in einer Vollglasapparatur integrierten, 2ℓ Rundkolben über Kalium/Natrium-Legierung statt. Zur Reinigung wurde das Lösungsmittel vorher über eine 2m Spiegelmantelkolonne destilliert und in einem 4ℓ-Kolben mit Kalium unter Rückfluß mindestens 24h vorgetrocknet.

5.2.4 Reinigung und Trocknung des internen Standards, des Inertgases und der Abbruchmittels

Interner Standard (GC): n-Oktan (99%, Aldrich) oder n-Dekan (99%, Aldrich) werden über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert.

Inertgas: Stickstoff (5.0, Linde) wird mit zwei miteinander verbundenen, mit Natrium/Kalium-Legierung-Benzophenon-Toluol gefüllten Gaswaschflaschen von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit.

Als Abbruchmittel diente destilliertes und dreifach entgastes Methanol oder 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) gelöst in THF. (Fluka)..

5.2.5 Syntheseapparatur

Alle Polymerisationen wurden an einer Vollglasvakuumapparatur durchgeführt. Mit Hilfe einer Mischkugel, werden hierbei alle für die Polymerisation notwendigen Reaktanten dosiert und gemischt. Als Reaktionsgefäß diente ein Reaktor, der durch definierte Probeentnahme für Reaktionszeiten von $t > 30$ s die Verfolgung der Kinetik erlaubt.

Zur Synthese von Polymeren in größeren Mengen, wurde statt des Reaktors ein einfacher Rundkolben verwendet.

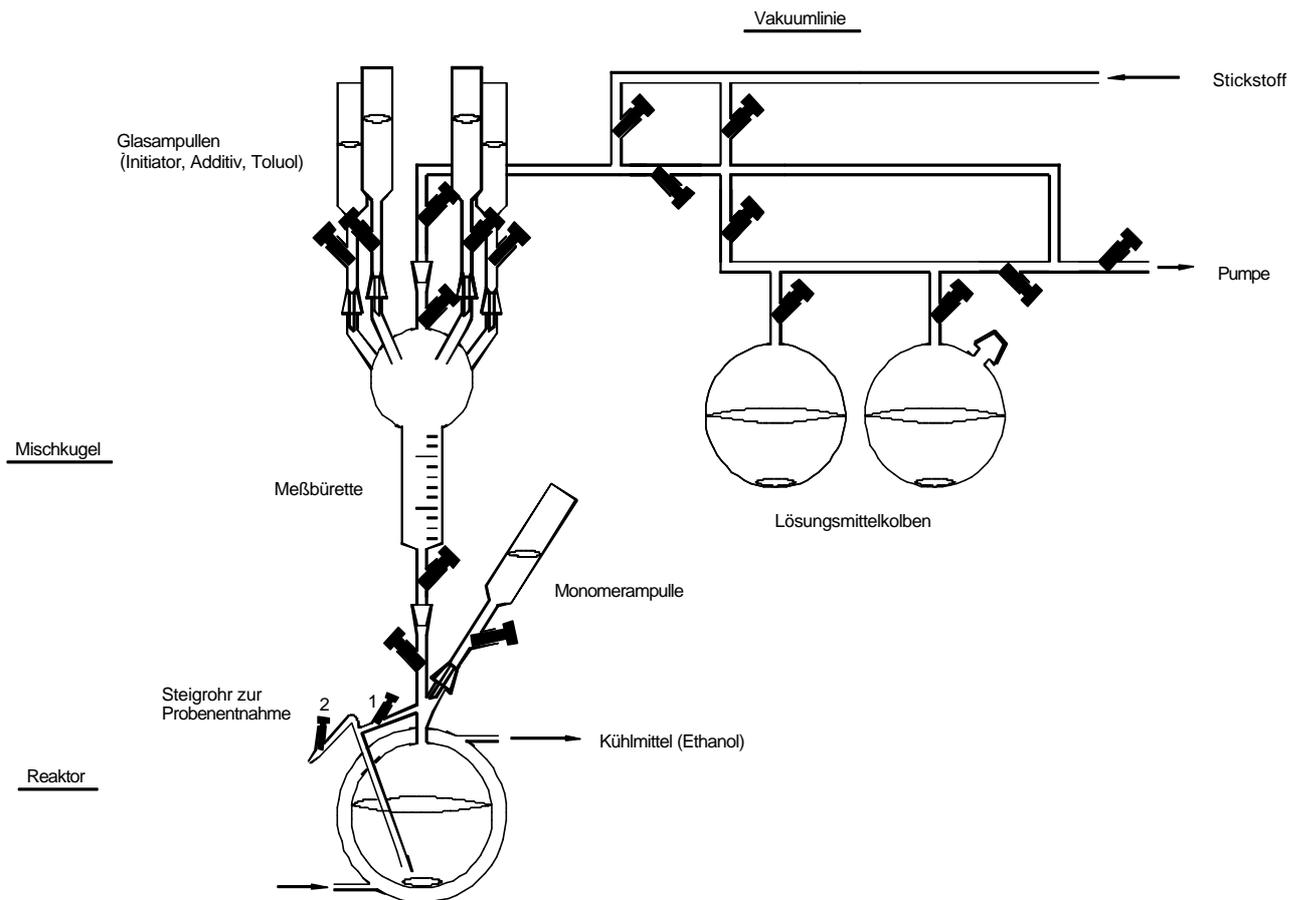
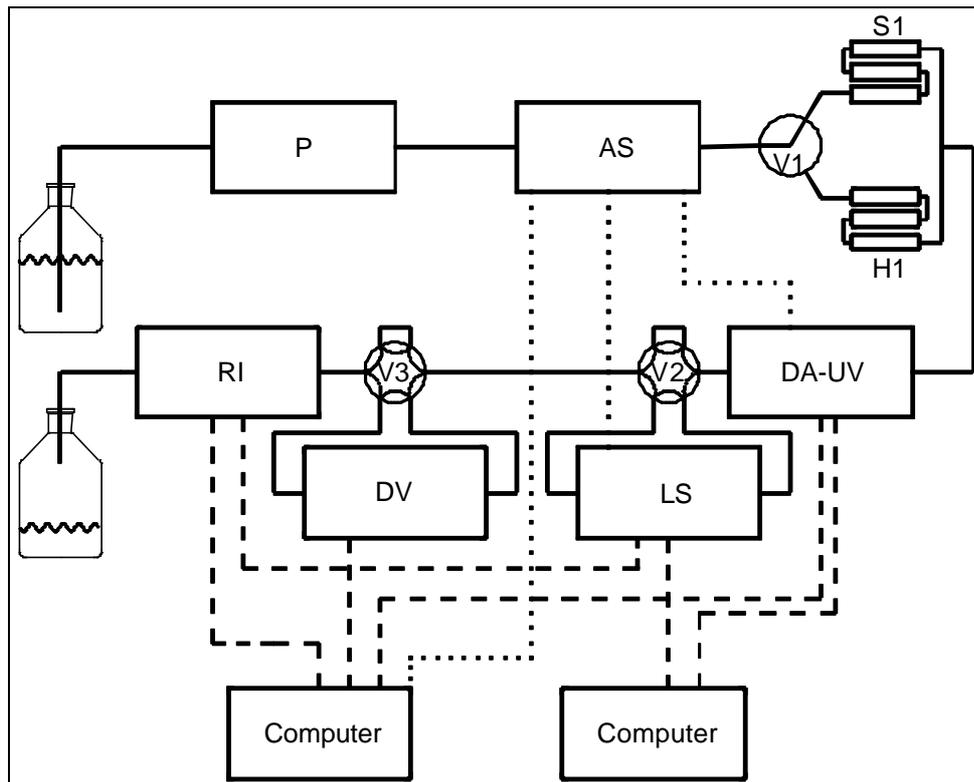


Abb. 5-1: Syntheseapparatur zur Polymerisation von Polyisocyanate

5.3 Charakterisierung

Zur Charakterisierung der synthetisierten Polyhexylisocyanate in THF und Hexan bezüglich der Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen, Trägheitsradien und Viskositäten wurde die GPC in Kopplung mit einer Vielwinkellichtstreuanlage und/oder eines Differentialrefraktometers verwendet. Die Bestimmung der tatsächlich eluierenden Polymermenge wurde mittels GPC in Kombination mit einem RI- oder UV-Detektor als Konzentrationsdetektor durchgeführt.

5.3.1 Aufbau der verwendeten GPC-Anlage



Schema 5-1: Aufbau der verwendeten GPC-Anlage; — Eluentenverlauf; - - - Datenleitungen; Steuerleitungen

Die verwendete GPC-Anlage ist in Schema 5-1 dargestellt. Sie besteht aus einem Lösungsmittelvorratsgefäß (THF oder Hexan), einer Pumpe (P), Autosampler (AS), Säulenumschaltventil (V1), den Säulensätzen (S1, H1) einem Diodenarraydetektor (DA-UV) welcher als ein 4 Wellenlängen-UV-Detektor und/oder als UV-Spektrometer verwendet werden kann, den Umschaltventilen V2 und V3, welche ein wahlweises Einbeziehen des Vielwinkellichtstreugerätes (LS) und/oder des Differentialviskosimeters (DV) erlauben. Als letzten Detektor durchfließt die Probe das Differentialrefraktometer (RI). Die einzelnen Komponenten der Anlage sind in Schema 5-1 beschrieben.

Die Datenerfassung der 4-UV Kanäle sowie des Differentialrefraktometers und der Signale des Viskosimeters wurde mit Hilfe des Auswertesystems der Firma Polymer Standards Service (PSS)

durchgeführt. Die Daten des Lichtstreugerätes und des Refraktometers wurden mit dem Softwarepaket Winastra Version. 4.1 der Firma Wyatt Technology erfaßt.

Für alle Rechnungen, in welchen Daten verschiedener Programme zueinander in Beziehung gesetzt werden müssen, wurden die erhaltenen Resultate aus den einzelnen Programmen exportiert und extern auf die Volumenachse der PSS-Software umgerechnet, um eine korrekte Zuordnung der Streifen zu erhalten. Bei dieser Umrechnung müssen die unterschiedlichen physikalischen Versätze korrigiert werden, als auch eventuellen Flußschwankungen oder unterschiedlichen Quellungszuständen des Säulenmaterials Rechnung getragen werden. Zu diesem Zweck wurde bei der Messung Toluol als interner Flußmarker zugesetzt, und entsprechende Korrekturen durchgeführt.

Für alle durchgeführten Messungen in THF wurde ausschließlich der Säulensatz Obelix (S1) verwendet. Die Messungen in Hexan wurden mit dem Hexan-Säulensatz (H1) durchgeführt.

	Obelix (S1)	Hexan (H1)
Lösungsmittel	THF	Hexan
Meßtemperatur	RT	
Pumpe (P)	Gynkotheke Modell 300	
Autosampler (AS)	Thermo Separation Products AS 3000	
Schleifenvolumen	97 µl	
Aufgabemenge	0.05-0.35 mg	0.05-0.35 mg
Durchflußgeschwindigkeit	60 ml/h 30 ml/h (M>200000)	60 ml/h 30 ml/h (M>10000)
Säulen	5 µ, PSS-SDV-Gel, Säulenlänge 10 ³ Å, 30 cm 10 ⁵ Å, 30 cm 10 ⁶ Å, 30 cm	5 µ, PSS-SDV-Gel, Säulenlänge linear, 60 cm
Auflösung, theor. Böden/m	47000	75000
UV Diodenarray Detektor (DA-UV)	Applied Biosystems S1000	
Lichtstreugerät (LS) Laser, Wellenlänge	Wyatt Technology Dawn-F-DSP He/Ne, 633 nm	
Differential-Viskosimeter (DV)	Viscotek H 502 B	
RI-Detektor	Bischoff Modell 8110 LED, λ=950 nm	
Tab. 5-1 Beschreibung der Komponenten der verwendeten GPC-Anlage		

5.3.2 Charakterisierung durch GPC-Lichtstreuung

5.3.2.1 Grundlagen der Lichtstreuung

An dieser Stelle soll auf eine ausführliche mathematische Beschreibung der Theorie der Lichtstreuung verzichtet werden, und die Theorie nur insoweit erläutert werden, als es für das Verständnis der vorliegenden Arbeit und der Besonderheiten der Kopplung der GPC mit einem Lichtstreuophotometer notwendig ist. Ausführliche Darstellungen zur Theorie der Lichtstreuung sind in Standardwerken zu finden.^{66,67}

Licht wird durch Fluktuationen des Brechungsindex in einem Medium gestreut. Die lokalen Schwankungen des Brechungsindex werden durch Dichte- und Konzentrationsschwankungen bewirkt, welche wiederum eine Folge der thermischen Bewegungen der Moleküle sind.

Für eine Lösung von kleinen, d.h. isotrop streuenden Molekülen in Lösung gilt für das Exzeß-Rayleigh-Verhältnis $R(\mathbf{q})$, d.h. der Streustrahlung die durch die gelöste Komponente unter dem Streuwinkel θ hervorgerufen wird, bei Verwendung von vertikal polarisiertem Licht und unendlicher Verdünnung

$$R(\theta) = \frac{I(\theta) \cdot r^2}{I_0} = K \cdot c \cdot M \quad \text{Gl. 5-1}$$

Gl. 5-1 a

$$K = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

wobei

I_0	Intensität des Primärstrahls
$I(\mathbf{q})$	Intensität des gestreuten Licht unter dem Beobachtungswinkel θ
r	Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor
c	Massenkonzentration der gelösten Substanz
M	Molekulargewicht der gelösten Substanz

K ist eine optische Konstante mit

λ_0	Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes im Vakuum
N_L	Lohschmidtsche Zahl
n_0	Brechungsindex des Lösungsmittels bei λ_0
(dn/dc)	spezifisches Brechungsinkrement der gelösten Substanz im verwendeten Lösungsmittel bei λ_0

Für höhere Konzentrationen kann der Konzentrationsabhängigkeit der Streustrahlung durch einen Virialansatz Rechnung getragen werden. Man erhält dann

$$R(\theta) = K \cdot c \cdot M (1 - A_2 \cdot c \cdot M + \dots) \quad \text{Gl. 5-2}$$

Für gelöste Teilchen, deren Dimensionen nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sind, kann ein Molekül beschrieben werden als Ansammlung strahlender Dipole, deren Strahlungen miteinander überlagern, und zu Interferenzen führen. Als Resultat ist die Intensität des Streulichtes i.A. geringer als die Summe der Intensitäten der einzelnen Streuzentren. Der auftretenden Winkelabhängigkeit der Streuintensität wird durch die Einführung eines Formfaktors $P(\mathbf{q})$ Rechnung getragen. Dieser ist gegeben als der Quotient der Streuintensität unter dem Winkel \mathbf{q} relativ zur Streuintensität unter dem Winkel $\theta=0$, $P(\theta) = R(\theta)/R(0)$, für welchen keine destruktive Interferenz beobachtet werden kann. Der Formfaktor $P(\mathbf{q})$ ist eine Funktion der Teilchengometrie, kann aber unabhängig von der Geometrie für hinreichend kleine Winkel \mathbf{q} beschrieben werden als

$$\lim_{q \rightarrow 0} P(\mathbf{q}) = 1 - \frac{k^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad \text{Gl. 5-3}$$

$$k = \frac{4 \cdot \mathbf{p}}{l} \sin(\mathbf{q}/2) \quad \text{Gl. 5-3a}$$

$\langle R_g^2 \rangle$ ist dabei das mittlere Quadrat des Trägheitsradius des Moleküls, wobei die Mittelung über alle möglichen Konformationen vorzunehmen ist.

Unter Berücksichtigung des Formfaktors und für hinreichend kleine Konzentrationen geht Gl. 5-2 über in

$$R(\theta) = KcMP(\theta)[1 - 2A_2McP(\theta)] \quad \text{Gl. 5-4}$$

wobei Terme mit höherer Potenz als zwei vernachlässigt werden. Durch Entwicklung in einer Potenzreihe erhält man aus Gl. 5-4 die bekannte Gleichung

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P^{-1}(\theta)}{M} + 2A_2 \cdot c \quad \text{Gl. 5-5}$$

Bei den vorhergehenden Gleichungen wurden die Teilchen als monodispers angesehen. Für polydisperse Systeme muß in obigen Gleichungen M durch das Massenmittel des Molekulargewichtes M_w , und der Formfaktor durch sein z-Mittel $P_z(\theta)$ bzw. der mittlere quadratische Trägheitsradius durch sein z-Mittel $\langle R_g^2 \rangle_z$ ersetzt werden.

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P_z^{-1}(\theta)}{M_w} + 2A_2 \cdot c \quad \text{Gl. 5-6}$$

Gl. 5-5 bzw. Gl. 5-6 stellen die grundlegenden Gleichungen für die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen dar. Man erkennt, daß sich die eigentliche Meßgröße $Kc/R(\mathbf{q})$ für kleine Konzentrationen aus einem winkelabhängigen aber konzentrationsunabhängigen und einem konzentrationsabhängigen aber winkelunabhängigen Anteil zusammensetzt. Für eine Messung

werden bei mehreren Winkeln und für verschiedene Konzentrationen die Werte $Kc/R(\theta)$ auf den Winkel $q=0$ extrapoliert. Die Grenzwerte $Kc/R(0) = 1/M_w + 2A_2c$ können dann auf $c = 0$ extrapoliert werden, wodurch man aus dem Achsenabschnitt $1/M_w$ und aus der Steigung A_2 erhält. Andererseits kann man auch für jeden Winkel q eine Extrapolation auf $c = 0$ durchführen und erhält so Werte $\lim_{c \rightarrow 0} Kc / R(\theta) = P_z^{-1} / M_w$, aus welchen sich durch Extrapolation auf $q = 0$ das Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ ermitteln läßt.

In Form eines Zimm-Plots lassen sich diese Doppelsextrapolationen in einer einzigen Grafik übersichtlich darstellen. In der vorliegenden Arbeit wird auf die nähere Beschreibung eines solchen Zimm-Plots verzichtet, da bei der GPC-Lichtstreuung diese nicht auftreten.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Gleichungen, die hier wiedergegeben wurden, sich auf Homopolymere in einem reinen Lösungsmittel beziehen. Die Lichtstreuung an Copolymeren oder in Mischlösungsmitteln ist wesentlich komplexer, und soll hier nicht behandelt werden, da in der vorliegenden Arbeit nicht mit solchen Systemen gearbeitet wurde.

5.3.2.2 Aufbau und Funktion einer GPC-Lichtstreuung

Bei einer konventionellen Lichtstreuung kann man aus einer Messung das Massenmittel des Molekulargewichtes, M_w , das z -Mittel des Trägheitsradius, $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$, und den zweiten Virialkoeffizienten, A_2 , ermitteln. Man erhält aber keine Informationen über die Polydispersität oder über die Verteilungsfunktion der Probe. Aus den Auftragungen des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht oder aus einer Auftragung der intrinsischen Viskosität gegen das Molekulargewicht lassen sich interessante Rückschlüsse auf die Struktur von Polymeren in Lösung machen. Diese Aussagen sind aber immer durch die Polydispersität der Probe beeinflusst, da $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ und M_w von Fraktionen unterschiedlicher Molekulargewichte unterschiedlich beeinflusst werden.

Im Folgenden soll der Aufbau einer GPC-Lichtstreuung und die Besonderheiten, die mit einem solchen Aufbau verbunden sind, dargestellt werden. Eine interessanter und ausführlicher Übersichtsartikel über die Anwendung und Möglichkeiten der Vielwinkeldetektion mit und ohne Kopplung der GPC wurde von Wyatt geschrieben.⁴⁸

Im Falle einer Vielwinkellichtstreuung durchfließt das von der chromatographischen Säule kommende Eluat eine Glaszelle, die von mehreren Photodioden umgeben ist (s. Abb. 5-2). Die durchfließende Lösung wird entlang der Zelle simultan von einem Laser durchstrahlt. Die resultierenden

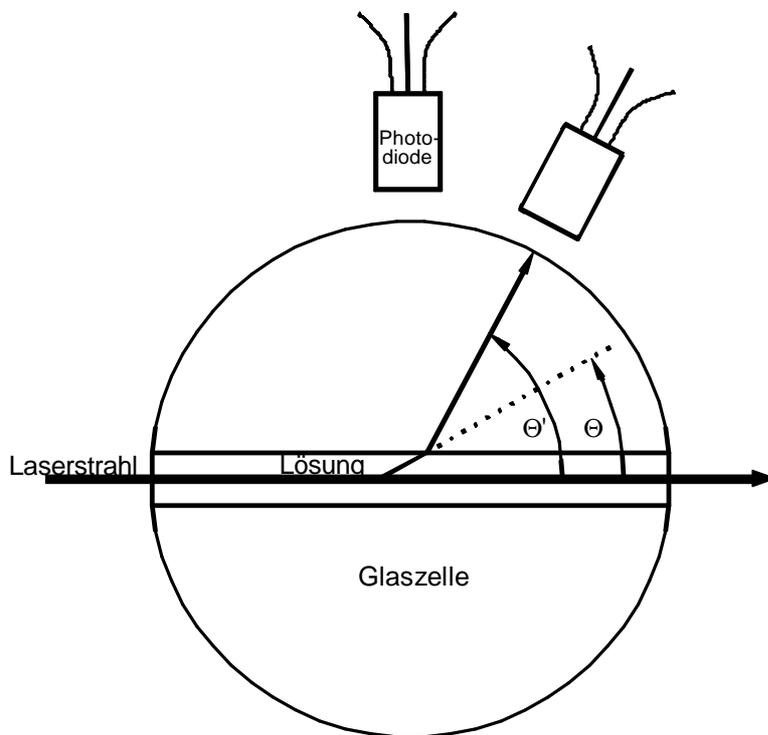


Abb. 5-2: Durchflußzelle des verwendeten Lichtstreugerätes. Man beachte, daß Detektorwinkel θ' und Streuwinkel θ wegen Brechungseffekten beim Übergang von Lösung auf Glas, nicht identisch sind.

Streulichtintensitäten werden durch cyclisch angeordnete Photodioden detektiert. Zu jedem Zeitpunkt des Chromatogrammes erhält man dadurch die winkelabhängigen Streuintensitäten $R_i(\mathbf{q})$, wobei der Index i sich auf einen chromatographischen Streifen bezieht. Bei Kenntnis der zugehörigen Konzentration des Polymeren im Streifen, c_p , und des spezifischen Brechungsincrements des Polymeren, dn/dc , auf deren Bestimmung weiter unten eingegangen wird, lassen sich nun unter Vernachlässigung des Termes A_2c gemäß Gl. 5-5 durch Extrapolation auf $\mathbf{q}=0$ das Molekulargewicht, und aus der Steigung der Winkelabhängigkeit der Trägheitsradius für jeden einzelnen chromatographischen Streifen berechnen. Da die Probe chromatographisch getrennt wurde, können die Streifen als monodispers angesehen werden, so daß wirklich das Molekulargewicht M_i und der Radius $\langle R_g^2 \rangle_i^{1/2}$ in dem Streifen erhalten werden.

Nachdem die Molekulargewichte, M_i , die Konzentrationen, c_p und die Trägheitsradien, $\langle R_g^2 \rangle_i^{1/2}$ bekannt sind, können die Molekulargewichtsmittelwerte M_n , M_w und M_z sowie die entsprechenden Mittelwerte des Trägheitsradius² berechnet werden.

² Man beachte, daß die Mittelwerte des Trägheitsradius nicht durch dessen Momente definiert sind, sondern sich durch die Wichtung der Moleküle mit der Häufigkeit, der Masse bzw. ihrem z-Gewicht ergeben.

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i/M_i} \quad \langle R_g^2 \rangle_n = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2 / M_i}{\sum c_i / M_i} \quad \text{Gl. 5-7}$$

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} \quad \langle R_g^2 \rangle_w = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i} \quad \text{Gl. 5-7 a}$$

$$M_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad \langle R_g^2 \rangle_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad \text{Gl. 5-7 b}$$

Da wir für die Auswertung die Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität, die über den Term $A_2 \kappa$ berücksichtigt wird, vernachlässigen, muß man sich die Frage stellen, ob oder warum dies gerechtfertigt ist.

Bei der Bestimmung der Molekulargewichte mittels GPC-Lichtstreuung ist eine obere Grenze für die injizierte Konzentration durch mögliche Überladungseffekt der Säule gegeben. Daher werden typischerweise Konzentrationen von 1-3 g/l bei Injektionsvolumina von 100 µl aufgebracht. Nach

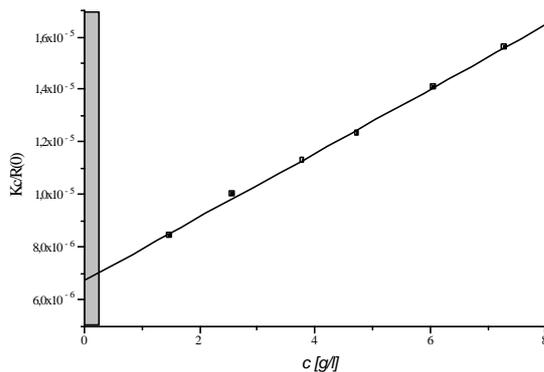


Abb. 5-3: Auftragung von $K\kappa/R(0)$ als Funktion der Konzentration für eine Poly(p-Methylstyrol)-Probe in THF. $M_w = 149000$ g/mol; $A_2 = 6 \cdot 10^{-4}$ mol·cm³/g²

Die graue Schattierung korrespondiert zu typischen Konzentrationen bei GPC-LS-Messungen

dem Durchlaufen der Säulenkombination wird eine sehr engverteilte Probe im Peakmaximum eine Konzentration aufweisen, die mindestens um etwa eine Größenordnung niedriger liegt, als die injizierte Konzentration, d.h. die effektive Konzentration im Detektor liegt bei maximal 0.1-0.3 g/l. Bei konventionellen Lichtstreuungen hingegen werden üblicherweise Konzentrationen von 1-10 g/l eingesetzt. Abb. 5-3 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes wie sie aus einer konventionellen Lichtstreuung erhalten wird, für eine der verwendeten Proben. Man erkennt, daß die Extrapolation auf $c=0$ vernachlässigbar wird, wenn man bei typischen am Detektor auftretenden Konzentrationen arbeitet

Eine Abschätzung des Fehlers, der sich bei Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit ergibt, erhält man aus Gl. 5-6. Das apparente Molekulargewicht $M_{w,app}$, welches unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit erhalten wird, und das wahre Massenmittel des Molekulargewichtes, M_w , sind offenbar verknüpft durch

$$\frac{K \cdot c}{R(0)} = \frac{1}{M_{w,app}} = \frac{1}{M_w} - 2A_2c$$

Gl. 5-8

$$\frac{M_w}{M_{w,app}} = 1 - 2A_2 \cdot c \cdot M_w$$

Abb. 5-4 zeigt den zu erwartenden Fehler durch Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit als Funktion des Produktes cM_w , der für verschiedene Werte des zweiten Virialkoeffizienten, A_2 , erhalten wird. Man erkennt, daß bei typischen A_2 -Werten und den am Detektor auftretenden

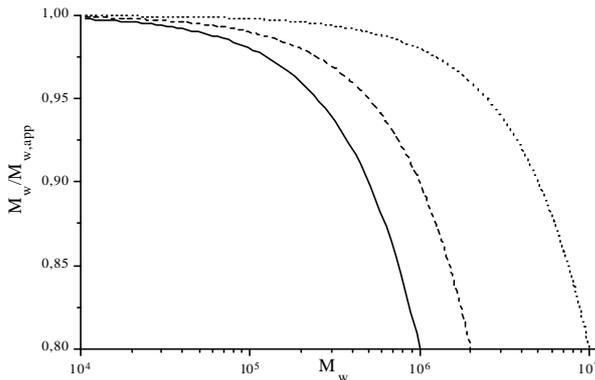


Abb. 5-4: Fehler durch Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität als Funktion von M_w , für verschiedene Werte $A_2 \cdot c$;

— $A_2 \cdot c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$;
 - - - $A_2 \cdot c = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$;
 ····· $A_2 \cdot c = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$

Konzentrationen bis zu hohen Molekulargewichten der Fehler in vernünftigen Bereichen gehalten werden kann.

Neben der Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität kann auch ein sinnvoller Wert für den A_2 -Wert vorgegeben werden, und damit zumindest näherungsweise die Konzentrationsabhängigkeit korrigiert werden.

Die Bestimmung der Konzentration des Polymeren c_i im Streifen i , welche für die Auswertung der Lichtstreuerggebnisse benötigt wird, wird üblicherweise mit einem

Differentialrefraktometer durchgeführt. Das Signal des Differentialrefraktometers ist dabei gegeben durch

$$RI_i = k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right) \cdot c_i \quad \text{Gl. 5-9}$$

Bei Kenntnis der Gerätekonstanten, k_{RI} , welche i.A. lösungsmittelabhängig und nicht polymerspezifisch ist, und dem Brechungsinkrement des Polymeren, läßt sich die Konzentration im Streifen berechnen, ohne daß die exakte Probenmenge bekannt sein muß. Alternativ kann man auch bei bekannter injizierter Probenmenge und Kenntnis der Gerätekonstanten das Brechungsinkrement des Polymeren bestimmen. Die 3. Möglichkeit ist die Verwendung der bekannten Probenmenge ohne Kenntnis der Gerätekonstanten. In diesem Falle ist der Massenanteil des Polymeren gleich dem Flächenanteil des betrachteten Streifens, und die Konzentration ergibt sich als

$$c_i = \frac{RI_i \Delta V}{\sum RI_i \Delta V} \cdot \frac{m_{inj}}{\Delta V} = \frac{RI_i}{\sum RI_i} \cdot \frac{m_{inj}}{\Delta V} \quad \text{Gl. 5-10}$$

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der ersten dieser drei Möglichkeiten gearbeitet. Dazu wurde in THF die Gerätekonstante durch Injektionen verschiedener Konzentrationen von Polystyrol bestimmt, wobei für das Brechungsinkrement von Polystyrol in THF ein Wert von $0.184 \text{ cm}^3/\text{g}$ ⁶⁸ zu Grunde gelegt wurde.

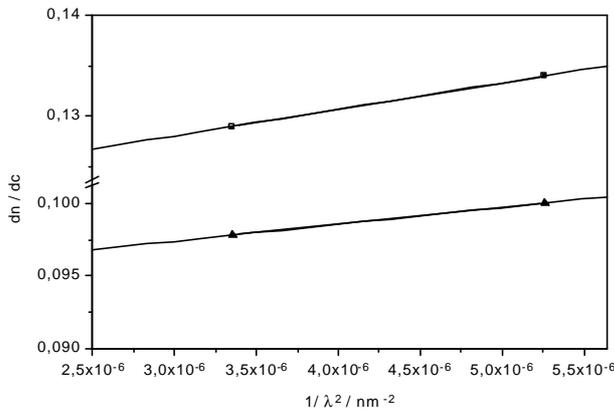


Abb. 5-5: Abhängigkeit des Brechungsinkrements dn/dc von $1/\lambda^2$ für PHIC in THF \blacklozenge und Hexan \blacktriangle

Das Brechungsinkrement für Polyhexylisocyanat in THF ist aus der Literatur bekannt. Die Literaturwerte wurden zur Korrektur der Wellenlänge entsprechend einer Auftragung von n gegen $1/\lambda^2$ extrapoliert. Für eine Wellenlänge von 633 nm erhält man somit für Polyhexylisocyanat ein Brechungsinkrement von $0,0967 \text{ cm}^3/\text{g}$. Das Refraktometer arbeitet bei 950 nm, während das Brechungsindexinkrement bei 633 nm benötigt wird. Da jedoch die Dispersionen von Polyhexylisocyanaten, wie die Extrapolation gezeigt hat, für große

Wellenlängen nicht besonders wellenlängenabhängig ist, kann von einem nur geringen Fehler bei der verwendeten Methode ausgegangen werden. Zusätzlich wurde für drei lineare Proben das Brechungsinkrement mit einem hochempfindlichen Refraktometer⁶⁹ am Max-Planck-Institut für Polymerforschung bei der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ bestimmt. Die 3 Messungen ergeben einem Mittelwert von $0.095 \text{ cm}^3/\text{g}$ und sind damit in guter Übereinstimmung mit den extrapolierten Werten. Wie weiter unten gezeigt wird, sind Durchflußlichtstreuungsmessungen in Verbindung mit einem Differentialrefraktometer weniger anfällig gegen Fehler im Brechungsinkrement als konventionelle Messungen.

Die Bestimmung des Brechungsinkrements für Polyhexylisocyanat in Hexan erfolgte analog zu dem in THF. In Hexan findet man so ein Brechungsinkrement $dn/dc = 0,126$ für $\lambda = 633 \text{ nm}$. Zur Bestimmung der Gerätekonstante k_{RI} in Hexan wurde eine Konzentrationsreihe mit Poly(isobutylen) aufgenommen und dann die Gerätekonstante genau wie in THF berechnet. Das hierzu notwendige Brechungsinkrement für Poly(isobutylen) wurde über ein hochempfindliches Refraktometer⁶⁹ am Max-Planck-Institut für Polymerforschung bei der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ in Hexan bestimmt.

Grundsätzlich wird bei der Lichtstreuung das Differentialrefraktometer als Konzentrationsdetektor benutzt. In dieser Arbeit wurde alternativ noch ein Diodenarray-UV-Detektor bei zwei Wellenlängen, 254 nm und 270 nm, als Konzentrationsdetektor eingesetzt. Die Verwendung eines UV-Detektors als Konzentrationsdetektor zur Bestimmung der Polymerkonzentration ist unabhängig vom Brechungsinkrement aber abhängig vom molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ . Mit dieser zusätzlichen Konzentrationsbestimmungsmethode sollte die Exaktheit des Brechungsinkrements bei 633 nm und der Einsatz des Differentialrefraktometers als Konzentrationsdetektor bei einer Wellenlänge von 633 nm überprüft werden. Darüber hinaus ermöglicht der Einsatz eines UV-

Detektors aufgrund des relativ hohen molaren Extinktionskoeffizienten von Polyhexylisocyanat bei 254 nm bzw. 270 nm eine exaktere Bestimmung der kleinen Polymerkonzentrationen.

$$UV_i = k_{UV} \cdot \varepsilon \cdot c_i$$

Gl. 5-11

Um den UV-Detektor als Konzentrationsdetektor einzusetzen muß auch dieser zuvor eingeeicht werden. Hierzu wurde sowohl in THF als auch in Hexan eine Konzentrationsreihe für drei verschiedene Polyhexylisocyanate aufgenommen und daraus die Proportionalitätskonstante $k_{UV} \cdot \varepsilon$ bzw. Gerätekonstante k_{UV} für Hexan und THF bestimmt.

Somit standen zur Bestimmung der eluierenden Polymermassen drei Konzentrationsdetektoren zur Verfügung. Das Wyatt-Vielwinkellichtstreugerät ermöglicht den simultanen Einsatz von zwei Konzentrationsdetektoren. Für alle Messungen wurden in der Regel das Differentialrefraktometer und ein UV-Detektor (meist bei $\lambda = 270$ nm) eingesetzt.

Für die Auswertung der Lichtstreuerggebnisse spielt, wie weiter unten gezeigt wird, die exakte Bestimmung der Polymerkonzentration in jedem Streifen eine große Rolle.

Für alle relevanten mathematischen Zusammenhänge bei denen die Gerätekonstante k_{RI} auftritt kann synonym auch k_{UV} als Konstante eingesetzt werden. Analog zur Substitution von c_i entsprechend Gl. 5-9 beim verwenden eines RI-Detektors, kann, wenn ein UV-Detektor benutzt wird auf Gl. 5-11 zurückgegriffen werden. Auf eine ausführliche Beschreibung mit k_{UV} als Gerätekonstante wird an dieser Stelle verzichtet.

Verwendet man einen RI-Detektor mit bekannter Gerätekonstante und verwendet einen gemessenen Wert für das Brechungsinkrement dn/dc so läßt sich nach Gl. 5-9 die Konzentration im Streifen bestimmen. Setzt man die so bestimmte Konzentration in Gl. 5-5 ein so erhält man aus der Extrapolation auf den Streuwinkel $q=0$ und für kleine Konzentrationen

$$M_i = \frac{R_i(0)}{K \cdot c_i} = \frac{R_i(0)}{K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \cdot RI_i / k_{RI}} \quad \text{Gl. 5-12}$$

$$M_w = \frac{\sum M_i \cdot c_i}{\sum c_i} = \frac{\sum R_i(0) / K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\sum RI_i / \left(k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)\right)} = \frac{k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \sum R_i(0)}{K' \sum RI_i} \quad \text{Gl. 5-13}$$

Die Konstante $K' = K / \left(\frac{dc}{dc}\right)^2 = 4\pi^2 \cdot n_0^2 / (\lambda_0^4 \cdot N_L)$ ist unabhängig vom Polymeren. Ein Vergleich von Gl. 5-13 und Gl. 5-6 in Verbindung mit Gl. 5-1a zeigt, daß bei der Verwendung eines RI-Detektors als Konzentrationsdetektor ein Fehler im Brechungsinkrement, dn/dc , nur linear in M_w eingeht, während bei der konventionellen Lichtstreuung das Molekulargewicht vom Quadrat des Brechungsinkrements beeinflusst wird, und sich ein Fehler dadurch stärker bemerkbar macht. Die

lineare Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Brechungsinkrement gilt ebenso für die streifenweise berechneten Molekulargewichte (vgl. Gl. 5-12). Auf Grund der geringeren Anfälligkeit der höheren Molekulargewichte vom Brechungsinkrement wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit dieser Auswertemethode der Vorzug gegenüber einer Auswertung mit injizierter Masse und gemessenem Brechungsinkrement gegeben.

5.3.3 Charakterisierung durch GPC-Viskositätskopplung

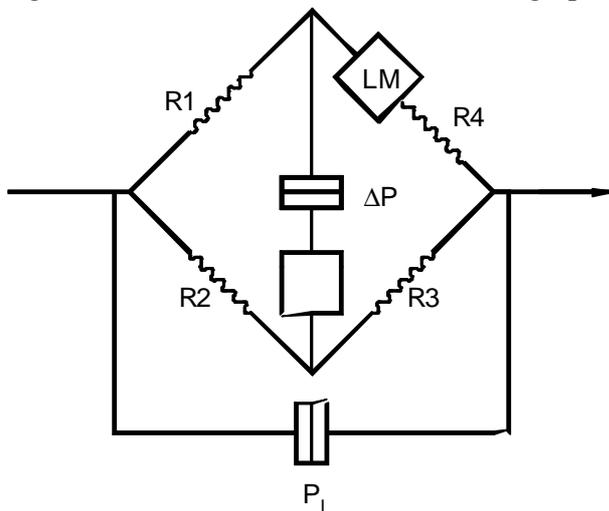
Eine weitere Methode, die Leistungsfähigkeit der GPC zu erhöhen, liegt in der Verwendung von Viskositätsdetektoren. Es ist seit langem akzeptiert, daß die chromatographische Trenngröße in der GPC nicht das Molekulargewicht, sondern das hydrodynamische Volumen, V_h , ist. Benoît⁴⁶ konnte zeigen, daß eine Auftragung des Produktes aus Molekulargewicht, M , und intrinsischer Viskosität, $[\eta]$, gegen das Elutionsvolumen für verschiedene Polymere und Polymerarchitekturen auf einer gemeinsamen Kurve liegt. Dieses Produkt ist proportional dem hydrodynamischen Volumen des Polymeren in Lösung. Eine Eichkurve von $\log([\eta]M)$ gegen das Elutionsvolumen wird daher als universelle Eichkurve bezeichnet. Viskositätsdetektoren erlauben in Verbindung mit einem Konzentrationsdetektor, die Bestimmung der intrinsischen Viskosität, $[\eta]$, in jedem Streifen des Eluogramms. Unter Verwendung einer universellen Eichkurve, die man durch geeignete engverteilte Polymerstandards erstellt, kann man nun zu jedem Streifen, i , das Molekulargewicht, M_i , aus der universellen Eichkurve und der intrinsischen Viskosität erhalten, und damit die Molekulargewichtsverteilung und die Mittelwerte der unbekannt Probe.

Auch ohne Verwendung der universellen Kalibrierung lassen sich aus einer Auftragung von $[\eta]$ gegen V_e durch Vergleich mit anderen Proben qualitative Aussagen machen. So läßt sich z.B. durch Vergleich zweier Polymere leicht erkennen, ob diese gleiche oder unterschiedliche Sekundärstruktur besitzen. Polymere deren Sekundärstruktur der eines starren Stabes oder eines semiflexiblen Wurms entspricht, zeigen bei gleichem V_e eine deutlich größere Viskosität.

Die Möglichkeit zur einfachen Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen durch Viskositätsdetektoren hat schon früh dazu geführt, daß man versuchte, Bestimmungen der intrinsischen Viskositäten an chromatographischen Fraktionen durchzuführen. In den ersten Arbeiten wurde dazu das Eluat hinter der chromatographischen Säule aufgefangen, und jede Fraktion einzeln einer Bestimmung der Viskosität unterworfen. Einen anderen Weg zur on-line Bestimmung der intrinsischen Viskositäten der einzelnen chromatographischen Streifen ist die Bestimmung des Druckabfalles entlang einer vom Eluat durchströmten Kapillare.⁷⁰ Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß bei Verwendung einer einzelnen Kapillare der Staudruck der Kapillare und damit auch der Druckabfall entlang der Kapillare flußabhängig ist, und man zu jeder Fließgeschwindigkeit eine andere Beziehung zwischen gemessenem Druckabfall und der Viskosität der Lösung hat. Weiterhin reagieren solche Systeme kritisch auf kleinste Druckschwankungen des strömenden Eluenten durch äußere Einflüsse, wodurch die Messung einer

stabilen Basislinie unmöglich wird. Durchgesetzt haben sich hingegen Viskosimeter, bei denen neben dem Staudruck entlang einer Kapillare auch noch durch einen zweiten Druckaufnehmer Druckschwankungen durch äußere Einflüsse wie z.B. Pumpenpulsationen detektiert und korrigiert werden.^{49, 71, 72, 73}

Das verwendete Differentialviskosimeter der Firma Viskotek besteht aus vier Kapillaren mit gleichem Flußwiderstand, die, wie in Schema 5-2 dargestellt, in Form einer Wheatstoneschen Brücke angeordnet sind. Das von der chromatographischen Säule kommende Eluat wird geteilt, und die



Schema 5-2: Schematischer Aufbau der Meßbrücke des verwendeten Viskosimeters

Polymerlösung durchfließt die Kapillaren R_1 und R_2 . Während die Polymerlösung auf der einen Seite weiter durch die Kapillare R_3 fließt, und auf Grund der Viskosität des Polymeren hier einen Staudruck hervorruft, fließt das zeitgleich in das Brückensystem gelangte Eluat nicht direkt in die Kapillare R_4 , sondern in ein Lösungsmittelreservoir, LM, dessen Volumen sehr viel größer als das Volumen der Polymerlösung und der Kapillaren ist. Dadurch tritt an Stelle der Polymerlösung reines Lösungsmittel in die Kapillare R_4 ein, und es bildet sich auf Grund der unterschiedlichen Viskositäten zwischen Polymerlösung (R_3) und Lösungsmittel (R_4) eine Druckdifferenz, ΔP , die

durch einen Druckaufnehmer registriert wird. Ein zweiter Druckaufnehmer mißt den Druckabfall über die gesamte Brücke, P_T . Es läßt sich zeigen,^{71, 72, 73} daß man aus den beiden Druckdifferenzen die spezifische Viskosität der Lösung erhält als

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4\Delta P}{P_T - 2\Delta P} \approx \frac{4\Delta P}{P_T} \quad \text{Gl. 5-14}$$

Für den Zusammenhang zwischen der spezifischen Viskosität und der intrinsischen Viskosität gilt:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta](1 + k_H \cdot [\eta] \cdot c + \dots) \quad \text{Gl. 5-15}$$

k_H ist dabei die Huggins-Konstante. Zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität muß die Meßgröße \mathbf{h}_{sp}/c auf die Konzentration $c=0$ extrapoliert werden. Ebenso wie im Falle der GPC-Lichtstreuung sind auch bei der GPC-Viskositätskopplung die Konzentrationen im Detektor so gering, daß man den zweiten Term in Gl. 5-15 vernachlässigen kann. Unter diesen Bedingungen erhält man direkt aus der spezifischen Viskosität, $\mathbf{h}_{sp,i}$ und der Konzentration, c_p die intrinsische Viskosität, $[\mathbf{h}]$. Die Konzentrationsbestimmung durch einen RI- oder UV-Detektor wurde schon in Kap. 5.3.2.2 erläutert. Auch für die Viskositätsmessungen wurde die Detektorkonstante, k_{RI} bzw. k_{UV} , die gemäß Gl. 5-9 die Berechnung der Konzentration aus dem Refraktometer oder UV-Signal beschreibt, für PHIC ermittelt, und dann mit dieser die Konzentrationen bestimmt.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte der Polyhexylisocyanate mittels GPC-DV wurde mit linearen Poly(styrol)-Proben eine universelle Eichkurve erstellt, indem für die engen Standards die gemessene intrinsische Viskosität mit den aus einer Absolutmethode bestimmten Molekulargewichten multipliziert wurde. In diesem Fall wurden die Molekulargewichte aus Lichtstremessungen erhalten. Der Logarithmus des Produktes aus Viskosität und Molekulargewicht wurde dann als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen. Aus den Lichtstremessungen lassen sich zu verschiedenen Elutionsvolumina die Molekulargewichte erhalten. Die Kombination der Lichtstreuergebnisse mit den Viskositätswerten erlaubt die Erstellung einer Mark-Houwink-Beziehung, aus welcher sich dann zu den Elutionsvolumina zugeordneten Molekulargewichten die intrinsischen Viskositäten berechnen lassen.

6 Ergebnisse

6.1 Experimentelle Ergebnisse zur Polymerisation von Isocyanaten

6.1.1 Polymerisation mit Titan(IV)-Initiatoren

Basierend auf den ersten Untersuchungen von Novak und Patten²⁰ wurde die Übergangsmetallverbindung $\text{TiCl}_3\text{-OCH}_2\text{CF}_3$ synthetisiert, die in der Lage ist, die Polymerisation von Isocyanaten zu initiieren. Die Polymerisation erfolgt in Toluol zwischen 0°C und 25°C .

Die synthetisierten Polymere waren z.T. bi-, tri- und multimodal. Vieles deutet darauf hin, daß mehrere wachstumsaktive Species vorliegen können. Abb. 4 und 5 zeigen Eluogramm und Molekulargewichtsverteilung einer durch Ti-(IV) initiierten Polymerisation.

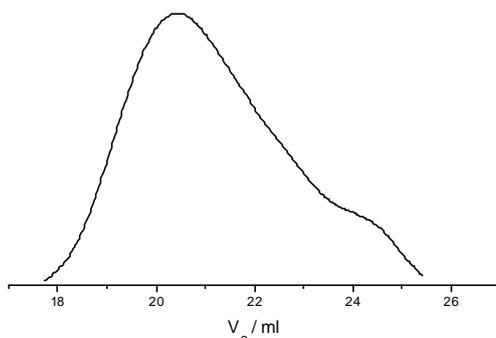


Abb. 6-1: Eluogramm von Polyhexylisocyanat, hergestellt mit $\text{TiCl}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$ als Initiator in Toluol GPC in THF; Säulensatz: Obelix

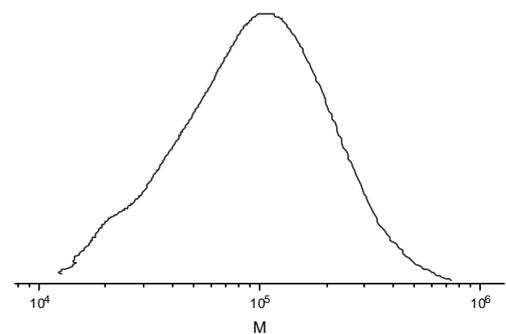


Abb. 6-2:MGV von Polyhexylisocyanat aus GPC-Viskositätsmessungen, hergestellt mit $\text{TiCl}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$ als Initiator in Toluol $M_w = 1.03 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 2,0$

Eine genaue Analyse der GPC-Eluogramme zeigt, daß es sich bei den hergestellten Polymeren teilweise um bimodale Verteilungen mit einem schnell wachsenden niedermolekularen Peak ($M_w \approx 17000$) handelt, der nach 5 min schon deutlich ausgeprägt vorliegt und allem Anschein nach nicht mehr weiter wächst. Auf diesen niedermolekularen Peak wächst dann bei Reaktionszeiten > 10 min ein höhermolekularer Peak auf, der ebenfalls zum Teil bimodal ist. Das Molekulargewicht des hochmolekularen Anteils, liegt je nach vorgegebener Initiatorkonzentration zwischen $10^4 \leq M_w \leq 10^5$. Der hochmolekulare Peak wächst in allen untersuchten Proben, immer bis zum Zeitpunkt des definierten Abbruchs. Diese Ergebnisse deuten auf eine gewisse Instabilität des Initiators hin, die möglicherweise durch eine Disproportionierung verursacht wird.

Die benötigten Reaktionsbedingungen ($[\text{M}]_0 \geq 5,0$ mol/l) führen zu einem großem Monomeranteil (> 50 Gew.-%) und damit zu einer deutlichen Zunahme der Polarität der Reaktionslösung, da als ursprüngliches Lösungsmittel das unpolare Toluol eingesetzt wurde. Der Einfluß dieser

konzentrierten Monomerlösung auf die Polarität der Reaktionslösung und somit den Mechanismus und die Geschwindigkeit der Reaktion ist noch ungeklärt.

Der Polymerisationsgrad hängt von der Reaktionszeit und Initiatorkonzentration ab. Diese Abhängigkeiten sind jedoch nicht so streng ausgeprägt wie man sie für eine lebende Polymerisation erwarten sollte. Die Initiatoreffektivität f liegt jedoch im Bereich von 90%.

Zusammenfassend erweist sich das System $\text{TiCl}_3\text{-OCH}_2\text{CF}_3/\text{Toluol}$ nur bedingt zur kontrollierten Isocyanat-Polymerisation geeignet. In neueren Untersuchungen haben Novak et al. den Initiator auch modifiziert.^{20,21}

6.1.2 Polymerisation durch Gruppentransfer-Polymerisation (GTP)

Die Polymerisation der Isocyanate durch GTP mit MTS als Initiator und nucleophilen Katalysatoren (Bibenzoat) verläuft schneller, als man aufgrund der herabgesetzten Zahl der aktiven Ketten erwarten sollte. Die Halbwertszeit der Polymerisation lag im Bereich von wenigen Sekunden bis hin zu einigen Minuten. Die Probenahme war jedoch experimentell auf Reaktionszeiten ≥ 2 Minuten beschränkt.

Durch Herabsetzen der Temperatur und Variation der Monomer- und Initiatorkonzentration (Katalysatorkonzentration war immer $\approx 5\%$ bezogen auf den Initiator) konnte die Reaktionsgeschwindigkeit nur unwesentlich beeinflusst werden. Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist auch nicht von der Art des verwendeten Katalysators abhängig. Ohne Zugabe von Katalysator findet jedoch keine Polymerisation statt (Abb. 6-3). Das elektrophile Katalysatorsystem $\text{HgI}_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ führte nicht zur Polymerisation von Polyisocyanaten.

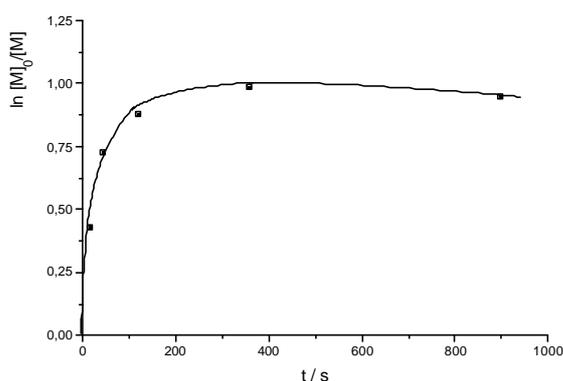


Abb. 6-3: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von Ethylisocyanat durch GTP mit MTS als Initiator und Bibenzoat als Katalysatorzugabe.

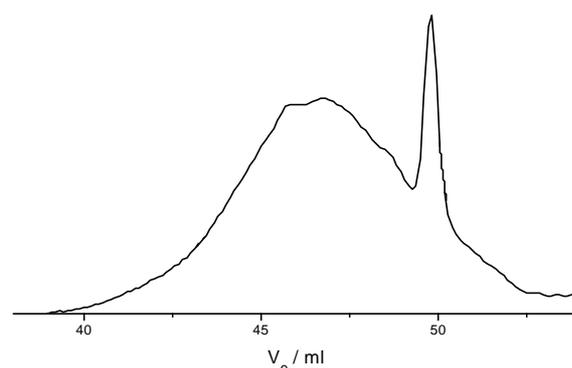


Abb. 6-4: Typisches Eluogramm (Säulensatz Hilda 1) für Polyethylisocyanat, hergestellt durch GTP

Unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen ergaben sich für beide untersuchten Monomere, Ethyl- und Hexylisocyanat, mindestens bimodale Molekulargewichtsverteilungen, mit einem engen

niedermolekularen Peak bei $M \approx 5 \cdot 10^2$ (möglicherweise das cyclische Trimer als "backbiting"-Produkt) und einem breiter verteilten hochpolymeren Anteil mit $M_w \approx 2 \cdot 10^3$ (Abb. 6-4). Dies entspricht für Polyethylisocyanat (PEIC) einem Polymerisationsgrad $P_n \approx 27$. Für den Polymeranteil allein ergibt sich ein Polydispersitätsindex von $M_w/M_n \approx 1,25$. Die Initiatoreffektivitäten lagen zwischen $f = 0,2 - 0,3$.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch GTP nur niedermolekulare Polyhexylisocyanate und Polyethylisocyanate synthetisiert werden können. Bei der Synthese hochmolekularer Polyisocyanate stößt man mit diesem System auf Schwierigkeiten. Vor allem das mögliche Auftreten des "backbiting" läßt diese Methode als weniger geeignet für eine kontrollierte Polymerisation erscheinen.

6.1.3 Polymerisation mit t-BuLi und t-BuLi/AlR₃ in Toluol

Arbeitet man mit t-BuLi ohne Additiv als Initiator so erfolgt bei -78°C eine schnelle Polymerisation mit einer Halbwertszeit $t < 10$ min. Es entstehen Polymere mit hohen Molekulargewichten und einem Polydispersitätsindex $M_w/M_n \leq 5$ (Abb. 6-5). Die Konzentration der Monomere zu Beginn der Reaktion liegt zwischen 0,2 mol/l und 0,4 mol/l. Die Ausbeuten liegen bei ca. 10 -20 % und die Initiatoreffektivitäten f sind $< 0,3$.

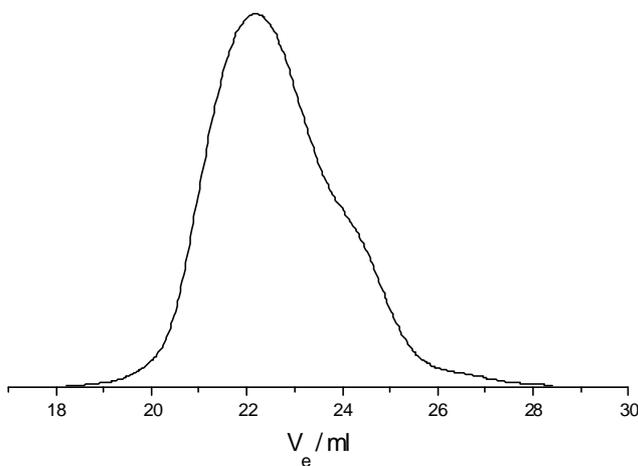


Abb. 6-5: GPC Eluogramm von Polyhexylisocyanat initiiert mit t-BuLi ohne Additiv

Die Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von EIC mit t-BuLi und $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (Abb. 6-6) deutet an, daß Aluminiumalkyle alleine in der Lage sind, die Polymerisation von Isocyanaten zu initiieren. Über die GPC jedoch konnten keine Polymere nachgewiesen werden. Der apparente Monomerverbrauch kann auch auf die chemische Umsetzung des vorhandenen Restmonomeren mit dem Abbruchmittel Methanol zu Urethanen (während der gaschromographischen Bestimmung des Restmonomergehaltes) zurückzuführen sein.

Erst die nachträgliche Zugabe von t-BuLi startet dann die eigentliche Polymerisation. Die Reaktion verläuft relativ schnell, die Halbwertszeit liegt unter 30 s.

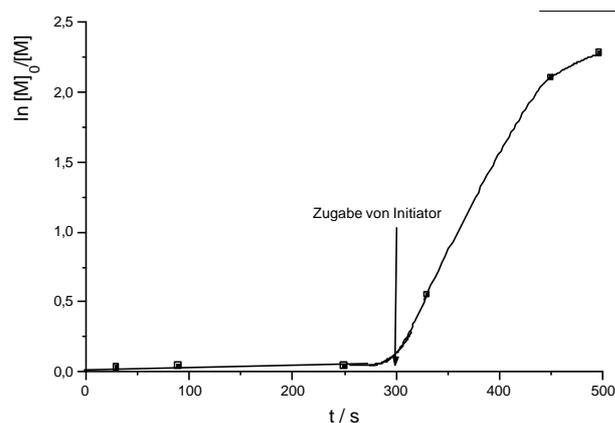


Abb. 6-6: Zeit-Umsatz-Kurve der Polymerisation von Ethylisocyanat mit t-BuLi und Al(i-butyl)₃ als Additiv in Toluol bei -75 °C. Zugabe von tBuLi nach 300 s.

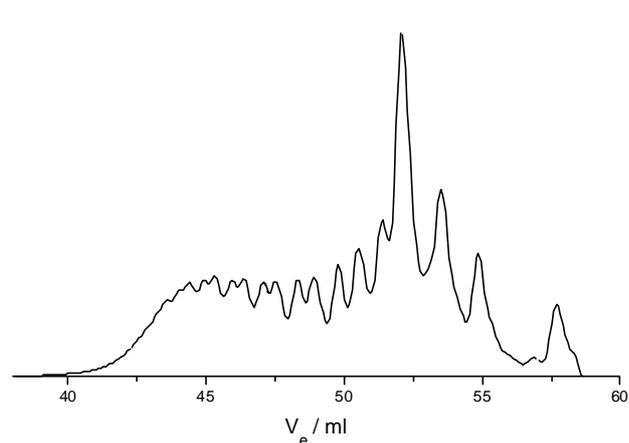


Abb. 6-7: Typisches Eluogramm (gemessen auf dem alten Säulensatz für Oligomere) für Polyethylisocyanat hergestellt mit t-BuLi und Al(CH₂CH₃)₃ als Additiv in Toluol bei -78°C

Die Eluogramme der mit t-BuLi/AlR₃ hergestellten Polymere haben eine sehr auffällige Form (Abb. 6-7). Es handelt sich hierbei um Doppelpeaks, bei denen sich die Peakmaxima alternierend um eine bzw. um zwei Monomereinheiten unterscheiden. Der Polydispersitätsindex liegt bei $M_w/M_n \geq 1,5$. Die Initiatoreffektivität f liegt unterhalb von 0,23.

Die Verteilungen zeigen selbst bei konstantem Monomerumsatz signifikante Veränderungen. Vorausgesetzt, daß auch bei -78°C das Polymerisations-Depolymerisationsgleichgewicht schnell d.h. schneller als die Polymerisation selbst ist, so scheint es zu einer Umverteilung der Monomere zwischen den Polymerketten zu kommen. Ein Teil der niedermolekularen Ketten gibt Monomere ab, die dann auf andere Ketten aufwachsen und somit zu größeren Molekulargewichten führen. Dies führt zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilungen. Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n bleibt aber weitestgehend konstant. Dieses „scrambling“ ist ein für Gleichgewichtspolymerisationen typisches Verhalten. Voraussetzung für dieses „scrambling“ ist jedoch ein schnelles Polymerisations-Depolymerisationsgleichgewicht bei -78°C.

Eine andere mögliche Erklärung ist in der Unsicherheit bei der Bestimmung des Restmonomergehaltes (wg. möglicher Urethanbildung) zu suchen. Wenn der bestimmte Restmonomergehalt nicht den eigentlichen Monomerumsatz während der Polymerisation repräsentiert, so können sich die aus der GPC bestimmten Verteilungen auch bei apparent gleichem Restmonomergehalt durchaus unterscheiden.

6.1.4 Polymerisation mit Esterenolaten

Der Einsatz von Methyl- und Ethyl- α -lithioisobutyrat MIB-Li bzw. EIBLi als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Hexyl- und Butylisocyanaten in Toluol erlaubt die Herstellung

hochpolymerer Verbindungen. Die Monomeranfängskonzentration $[M]_0$ liegt zwischen 2,0 und 4,5 mol/l. Die Initiatorkonzentration liegt zwischen 10^{-2} und $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Die Polymerisation wird bei -78°C in Toluol durchgeführt und erstreckt sich über einen Zeitraum von 2-6h um zu gewährleisten, daß der Monomerumsatz vollständig ist. Während der Polymerisation wird die Reaktionslösung sehr viskos. Als Abbruchmittel dient 2,6-Di-tert.-butylphenol oder Methanol. Der Abbruch erfolgt bei -78°C über mehrere Stunden (4-24h), um auch hierbei einen quantitativen Abbruch zu erhalten.. Dann wird langsam auf RT erwärmt und anschließend das Polymer in Methanol ausgefällt.

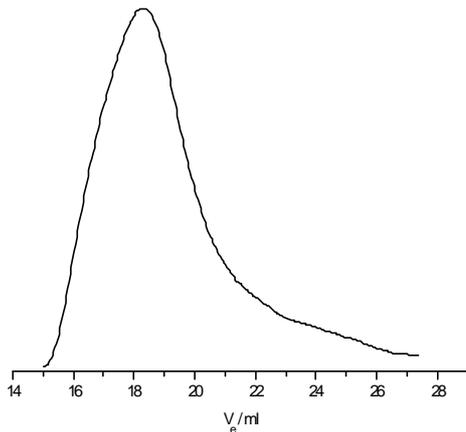


Abb. 6-8: Typisches Eluogramm für PHIC bei der Polymerisation mit EIB-Li als Initiator

Während der Polymerisation läßt sich eine deutliche Zunahme der Viskosität der Polymerlösung beobachten. Wenn in sehr konzentrierten Lösungen gearbeitet wird, findet man häufig ein schwerlösliches hochpolymeres gelartiges Polymer, das während der Reaktion ausfällt. Die Polymerausbeute liegt bei ca. 30%.

Die erhaltenen Molekulargewichte liegen zwischen $1 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^6$. Der Polydispersitätsindex D ist größer als 2,5.

Da es sich hierbei um breitverteilte hochpolymere Polyhexylisocyanate handelt, eignen sich diese Proben zur Erstellung einer

GPC-Eichkurve, wenn die absoluten Molekulargewichte über Lichtstreuung ermittelt werden.

Wird MIB-Li als Initiator benutzt, so ist der Polymerisationsverlauf ähnlich wie mit EIB-Li. Auch hier entstehen Polyisocyanate mit großen Molekulargewichten und breiten Verteilungen. Die

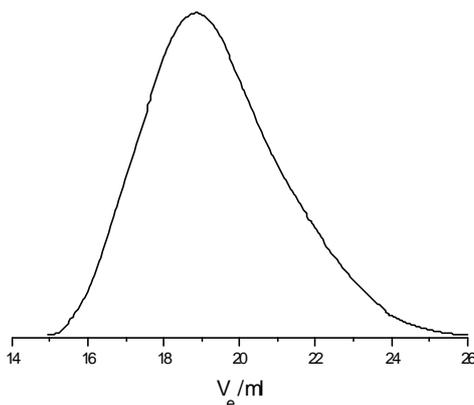


Abb. 6-9: Typisches Eluogramm für PHIC bei der Polymerisation mit MIB-Li als Initiator

gefundenen Molekulargewichte liegen zwischen $1 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^6$. Der Polydispersitätsindex liegt zwischen 2,0 und 5,0 und die gefundenen Initiatoreffektivitäten liegen unter 30% (Eichkurve aus Lichtstreuung und universeller Kallibrierung). Bei den Synthesen mit MIB-Li als Initiator betrug die Reaktionszeit ebenfalls zwischen 2 und 24h. Die Reaktionstemperatur war 78°C . Um eine bessere Löslichkeit des Initiators MIB-Li in Toluol zu erreichen, wurde die Initiatorlösung mit 10-20% THF verdünnt.

Der Abbruch der Polymerisation erfolgte mit Methanol. Nach Zugabe des Abbruchmittel wurde noch weitere 4 - 14h bei -78°C gerührt, und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

6.1.5 Polymerisation mit Fluorenyl-Kalium

Wird Fluorenyl-Kalium als Initiator zur Polymerisation von Hexylisocyanat in Toluol bei -75°C eingesetzt, so erhält man hochmolekulare und relativ breitverteilte Polymere. Die eingesetzten Initiatorkonzentrationen variierten zwischen 10^{-2} mol/l und 10^{-4} mol/l. In der Regel wurde immer ein theoretischer Polymerisationsgrad 100 angestrebt.

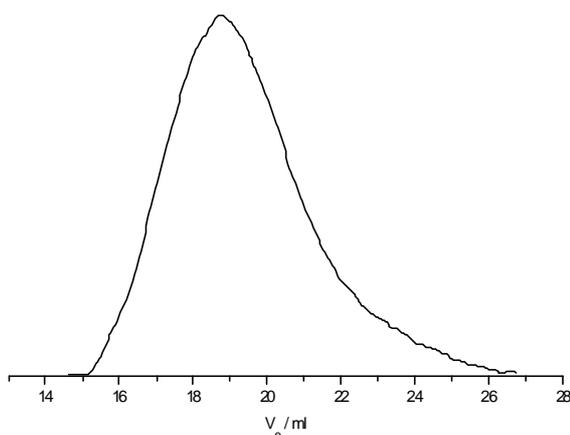


Abb. 6-10: Typisches Eluogramm für PHIC bei der Polymerisation mit Fluorenyl-Kalium als Initiator

Die Reaktionslösung (Monomer und Lösungsmittel) wird nach Zugabe des Initiators innerhalb von 30 min hochviskos. Um einen möglichst vollständigen Monomerumsatz zu gewährleisten, wird die Reaktionslösung 4h -12h gerührt. Der Abbruch erfolgt mit Methanol bei -78°C über 3h. Dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

6.2 Viskositäten und Molekulargewichte in der Übersicht

Sowohl aus der GPC-Lichtstreuung als auch der GPC-Viskositätskopplung werden Informationen über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Aus den Lichtstreuuntersuchungen ist zusätzlich der Trägheitsradius direkt zugänglich. Die Viskositätsuntersuchungen liefern darüberhinaus noch die intrinsische Viskosität. Zum Vergleich der Ergebnisse und zur besseren Diskussion werden die Meßergebnisse dieser beiden Untersuchungsmethoden in den beiden Lösungsmitteln tabellarisch gegenübergestellt.

In Tab. 6-1 sind die Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchungen an PHIC in THF und Hexan gegenübergestellt. Hierbei sind zwei Merkmale festzustellen. Die eluierenden Massen in Hexan sind immer deutlich geringer als die von der Säule eluierenden Polymermengen in THF. Während in THF in der Regel zwischen 75 und 95% der injizierten Polymermasse wieder eluieren, werden in Hexan nur ca. 30 bis 50% der ursprünglich vorgelegten Polymermasse wiedergefunden.

Eine nähere Betrachtung der in Tab. 6-1 aufgelisteten mittleren Molekulargewichte, M_w , für verschiedene Polyhexylisocyanate in THF und Hexan zeigt, daß die in Hexan bestimmten Molekulargewichte immer ca. 10 - 20% über denen in THF liegen. Experimentell hat sich darüberhinaus gezeigt, daß Polyhexylisocyanate mit kleinen Molekulargewichten ($M_w < 5 \cdot 10^4$) in Hexan überhaupt nicht eluieren.

Das Elutionsverhalten von Polyhexylisocyanat in Hexan ist stark molekulargewichtsabhängig. Bei den gänzlich nicht mehr eluierenden Polyhexylisocyanaten handelt es sich um Polymere, deren Konformation dem eines steifen Stäbchens entspricht (siehe Kap.6.5 - 6.7). Werden die Polyhexylisocyanate zu klein und damit steif so scheint diese veränderte Polymerkonformation dazu zu führen, daß diese kleinen, steifen Stäbchen in Hexan viel weniger beweglich sind als in THF. Dieses vermeintlich starrere Verhalten in Abhängigkeit des Lösungsmittel scheint dafür verantwortlich zu sein, daß in Hexan Polyhexylisocyanate ab einem bestimmten Molekulargewicht nicht mehr über bzw. auf die Säule gelangen und folglich auch nicht mehr eluieren. Bei größeren Polyhexylisocyanaten führt dieser Effekt zu einem, zu erhöhten mittleren Molekulargewicht M_w und letztlich auch einer scheinbar engeren Molekulargewichtsverteilung (vgl hierzu die Proben PHIC-Ti 2 und PHIC Ti 3 in Hexan und THF).

Es soll an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Untersuchung breitverteilter Polymere mit GPC-Viskositäts und/oder Lichtstreuokopplung u.U. immer nur einen Ausschnitt des untersuchten Polymeren zeigen kann, da es mit den beiden Ausschlußvoluminen am oberen und unteren Ende der Trennleistung der GPC-Säule limitierende Faktoren gibt, die eine Untersuchung einer vollständigen Probe verhindern können.

Eine weitere Einschränkung der Analyse breitverteilter Polymerproben liegt in der unterschiedlichen Empfindlichkeit der verschiedenen molmassensensitiven Detektoren. So ist die Detektion, des Molekulargewichtes einer breitverteilten Polymerprobe, mittels Lichtstreuung am niedermolekularen Ende der Probe durch ein proportional zum Molekulargewicht abnehmendes Lichtstreusignal und ein ausgeprägtes Rauschen des RI-Signals an den Rändern der Verteilung limitiert. Das Viskosimetersignal ist im niedermolekularen Bereich wesentlich empfindlicher und damit einem deutlich geringeren Rauschen unterworfen. Für die Molekulargewichtsabhängigkeit der Signale von Lichtstreuung und die Viskosimetrie gelten folgende Zusammenhänge:

$$I_{LS} \propto c \cdot M \quad \text{Gl. 6-1}$$

$$I_{h_p} \propto [\mathbf{h}] \cdot c \propto K \cdot M^a \cdot c$$

Da für semiflexible Strukturen und steife Stäbchen der M-H-Exponent a zwischen 1 und 2 liegt erreicht man bei Viskositätsmessungen eine größere Empfindlichkeit, so daß die niedermolekularen Polymere und Oligomere viskosimetrisch besser zu detektieren sind. Dies führt zu einer apparent kleineren Molekulargewichtsverteilung ein und derselben Probe wenn die Verteilungen aus der Lichtstreuung mit denen aus der Viskosimetrie verglichen werden. Lichtstreuung

Auch die aus universeller Kalibrierung berechneten Molekulargewichte sind in Tab. 6-1 den Molekulargewichten aus der Lichtstreuung gegenübergestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung als gut anzusehen. Die Viskositätsergebnisse in THF lassen sich mit den Lichtstreuergebnissen in THF und Hexan vergleichen. Dies bedeutet, daß in diesem Fall das Konzept der universellen Kalibrierung konformationübergreifend, für den Übergang wurmartiger semiflexibler Polymere hin zu statistischen Knäuel greift. In Hexan ist die universelle Kalibrierung nicht gelungen (siehe Kap. 6.3.2.2).

Tab. 6-1 :Ergebnisse: Molekulargewichte, Verteilungen, intrinsische Viskositäten und eluierende Masse für verschiedene PHIC in THF und Hexan

Proben	THF								Hexan			
	Lichtstreuung				Viskosität				Lichtstreuung			
	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n	$\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2}$	eluierende Masse in %	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n	$[\eta]$ in cm^3/g	eluierende Masse in %	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n	$\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2}$ in nm	eluierende Masse in %
Fl-K1	2,69	1,5	62	85	2,56	2,58	889	89	2,75	1,2	68	72
FL-K2	5,10	1,43	114	72	---	---	---	---	---	---	---	---
Fl-K3	---	---	---	---	2,41	4,4	537	72	2,53	1,2	66	23
MIBLi3	2,48	1,4	61	65	2,36	5,29	794	52	2,57	1,44	57	55
MIBLi5	3,74	1,87	79	78	3,77	5,85	1398	88	3,87	1,17	72	30
MIBLi6	1,95	1,44	54	79	2,19	12	464	90	2,38	1,15	52	55
MIBLi7	2,64	1,47	66	80	2,55	2,65	768	74	3,05	1,23	72	54
EIBLi2	3,66	1,37	72	80	3,37	2,74	1280	62	3,41	1,28	68	63
EIBLi5	1,96	1,40	52	35	2,62	5,12	838	43	1,91	1,15	46	30
t-BuLi1	3,41	1,61	83	75	2,91	4,74	1000	75	3,65	1,30	87	55
t-BuLi 2	4,07	1,7	90	78	---	---	---	---	---	---	---	---
Ti1	1,40	1,44	46	83	1,16	2,0	522	76	1,39	1,58	38	33
Ti2	0,93	1,31	38	76	0,574	1,29	228	80	1,06	1,87	34	28
Ti3	0,42	1,20	---	76	0,253	1,13	125	76	---	---	---	---
Ti4	0,13	1,99	---	80	0,138	1,04	51	77	---	---	---	---

6.3 GPC-Eichkurven für Polyhexylisocyanat in verschiedenen Lösungsmitteln

GPC-LS und GPC-DV wurden eingesetzt um aus breitverteilten Polyhexylisocyanaten Eichkurven für die GPC in THF und Hexan als Lösungsmittel zu konstruieren. Nachfolgend sollen die Eichkurven beider Methoden für Polyhexylisocyanat in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (THF und Hexan) dargestellt und vergleichend diskutiert werden.

6.3.1 GPC-Eichkurven für Polyhexylisocyanat in THF

6.3.1.1 GPC- Lichtstreu-Messungen

Die Bestimmung der Molekulargewichte aus Durchflußlichtstreuuntersuchungen wird im hochmolekularen durch das Ausschlußvolumen der GPC-Säulen begrenzt. Im Ausschlußvolumenbereich geht die Säulenauflösung und damit die Fraktionierungsmöglichkeit der breitverteilten Proben verloren. Im niedermolekularen Bereich ist die geringe Streuintensität (Abhängigkeit von dn/dc) der limitierende Faktor zur Molekulargewichtsbestimmung.

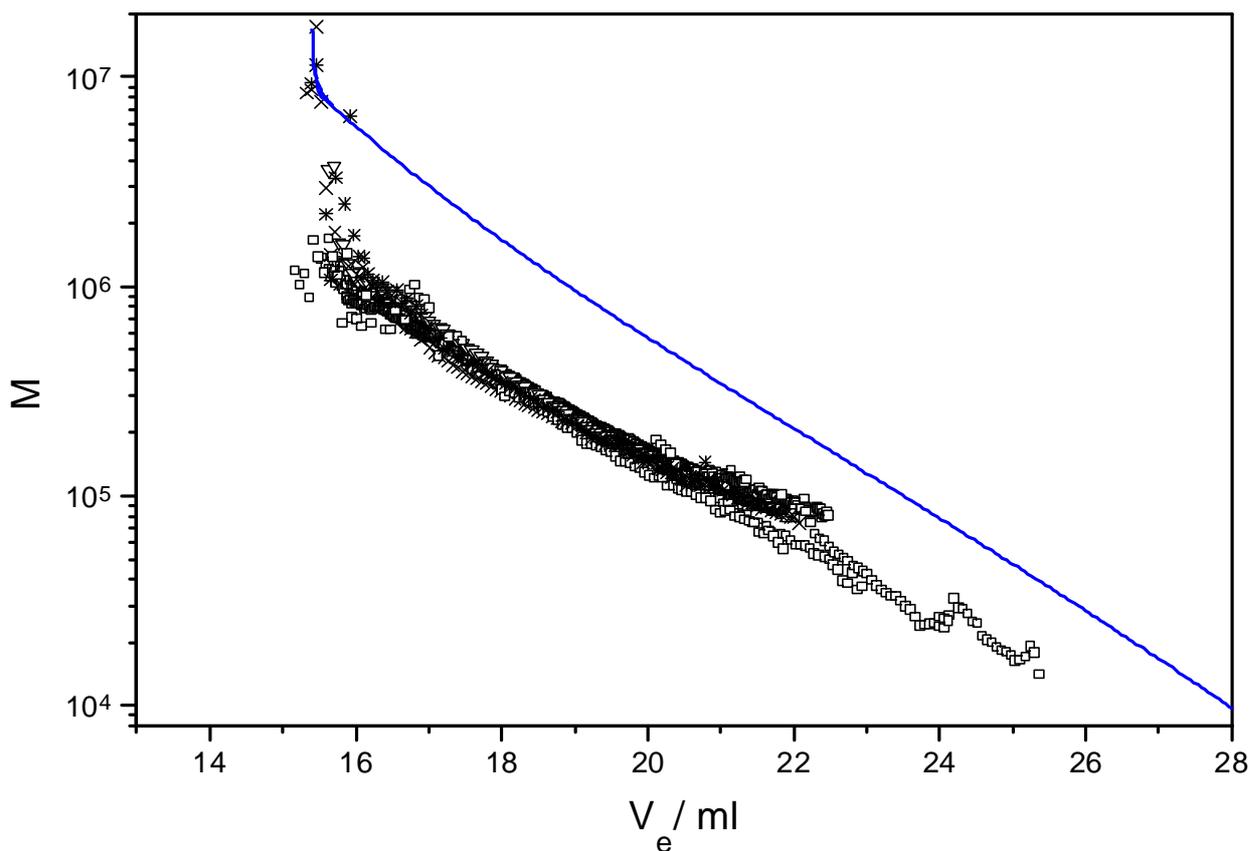


Abb. 6-11: GPC-Eichkurve für PHIC in THF aus Lichtstreuungen für PHIC aus 10 verschiedenen PHIC Proben; (,*) PHIC Eichkurven, (—) PS-Eichkurve

In Abb. 6-11 werden 10 PHIC-Proben dargestellt, die gemeinsam einen Elutionsvolumenbereich von ca. 10 ml (15 -25,5 ml) und einen Molekulargewichtsbereich von 3 Dekaden ($1 \cdot 10^7$ bis $1 \cdot 10^4$)

überstreichen. In diesem Molekulargewichtsintervall zeigen die PHIC ein konformationsdynamisches Verhalten (Übergang von statistischen Knäuel über semiflexible oder wurmartige Ketten, hin zu starren Stäbchen) in ihrer Polymerüberstruktur.

Im Intervall von $M = 10^6$ bis $M = 10^5$ zeigen alle Eichkurven eine zufriedenstellende und auch erwartete Übereinstimmung. Erst unterhalb eines Molekulargewichtes von 10^5 , also im Bereich des Übergangs von wurmartigen Ketten zu starren Stäbchen zeigt sich eine Streuung in den Eichkurven. Da es sich bei allen Proben um Polyhexylisocyanat handelt, sollten die Eichkurven eigentlich alle deckungsgleich sein. Die erwähnte Streuung repräsentiert auf der eine Seite eine gewisse Meßungenauigkeit die bei kleiner werdenden Molekulargewichten stärker zu Tage tritt und auf der anderen Seite ein nicht vollständig reproduzierbares Elutionsverhalten der PHIC.

Das Abknicken der Eichkurven zwischen 15 und 16 ml ist auf das Erreichen des Ausschlußvolumens zurückzuführen.

6.3.1.2 GPC- Viskositäts-Messungen

Grundsätzlich ist die Kopplung von GPC und Viskosimetrie sensibler zur Bestimmung niedermolekularer Polymere als die GPC-LS Kopplung. Dadurch lassen sich mittels GPC-DV-Untersuchungen Molekulargewichte von PHIC im niedermolekularen besser detektieren als durch Lichtstreuungsmessungen.

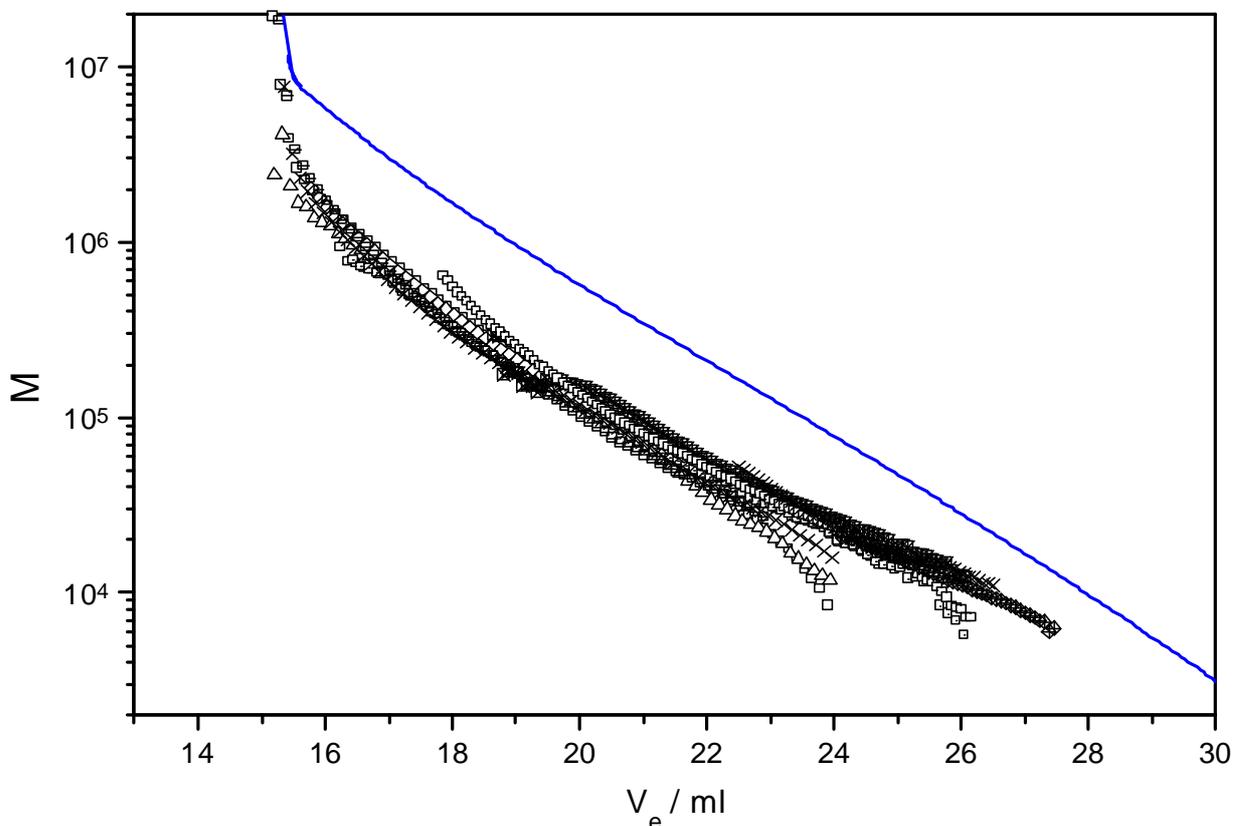


Abb. 6-12: GPC-Eichkurve für PHIC in THF aus Viskositätsmessungen für PHIC aus 10 verschiedenen PHIC Proben () PHIC Eichkurven, (—) PS-Eichkurve

Der durch GPC-Visko-Kopplung detektierte Molekulargewichtsbereich überstreicht mehr als 3 Dekaden in einem Molekulargewichtintervall von 10^4 bis $5 \cdot 10^6$. Dies entspricht einem Elutionsvolumenintervall von ca. 14 ml. In einem Molekulargewichtsbereich von $1 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^4$ liegen die Eichkurven der PHIC zufriedenstellend übereinander.

Größere Abweichungen innerhalb der Eichkurven treten erst unterhalb eines Molekulargewichtes von $4 \cdot 10^4$ d.h. $V_e > 22$ ml auf. Die aus breiten Proben erstellten Eichkurven zeigen hier ein deutliches Abknicken, das für verschiedene Polyhexylisocyanatproben unterschiedlich ausgeprägt ist.

Unterhalb eines Elutionsvolumens von 15 ml und oberhalb eines Molekulargewichtes von $2 \cdot 10^6$ wird das hochmolekulare Ausschlußvolumen von PHIC für diese GPC-Säulenkombination erreicht. Das niedermolekulare Ausschlußvolumen für diese Säulenkombination liegt bei ca. 37 ml und wird nicht erreicht.

Zum Vergleich ist die Polystyroleichkurve ebenfalls eingetragen. Augenscheinlich ist, daß die Eichkurve von PHIC bei hohen Molekulargewichten bis zu einer Dekade unterhalb der Eichkurve von Polystyrol verläuft. Im hochmolekularen Bereich zeigen beide Eichkurven auch eine vergleichbare Steigung. Mit zunehmendem Elutionsvolumen und kleiner werdendem Molekulargewicht, nimmt die Steigung der PHIC-Eichkurve im Vergleich zu der Polystyroleichkurve deutlich ab. In diesem Molekulargewichtsinintervall ändert Polyhexylisocyanat seine Überstruktur. Das Polymer wird immer starrer und nähert sich der Struktur eines steifen Stäbchens. Dieser Strukturübergang hat auch einen, im Vergleich zum statistischen Knäuel größeren Mark-Houwink-Exponenten α und Trägheitsradiusexponenten α_s zur Folge. Mit dem zunehmenden Molekulargewichtsexponenten α und α_s wird die Steigung der Eichkurve dann immer kleiner (vgl. Kap.3.5).

$$V_h \propto [\eta] \cdot M \quad \text{Gl. 6-2}$$

und

$$\frac{M}{V_h} \propto \frac{1}{[\eta]} \propto \frac{1}{M^\alpha} \quad \text{Gl. 6-3}$$

Die Auflösung der hochmolekularen PHIC ist durch das Ausschlußvolumen der GPC-Säulen limitiert. Dieser Bereich wird sowohl von Lichtstreu- als auch von Viskositätsmessungen abgedeckt. Im Niedermolekularen zeigt sich jedoch die etwas größere Molmassensensibilität der GPC-Visko-Kopplung, so daß sich die Molekulargewichtsdetektion, und somit die Eichkurven, aus GPC-Viskositätsmessungen über einen größeren Molekulargewichts- und Elutionsvolumenbereich erstrecken, als die Eichkurven aus vergleichbaren Lichtstreuuntersuchungen.

6.3.1.3 Eichkurvenvergleich für PHIC in THF aus Lichtstreu- und Viskositätsmessungen

Durch einen Vergleich der GPC-Eichkurven aus den GPC-Durchflußlichtstremessungen mit denen aus den GPC-Viskositätsmessungen gelingt eine qualitative Überprüfung der universellen Kalibrierung für die untersuchten Polymere.

Sowohl aus den Durchflußlichtstremessungen mit GPC als auch aus den Viskositätsmessungen gekoppelt mit GPC lassen sich die relevanten Molekulargewichtsmittelwerte, M_w , M_n , des Polymeren bestimmen. Die exakte Molekulargewichtsbestimmung eines neuen Polymeren über GPC-Viskositätsmessungen basiert auf dem Konzept der universellen Kalibrierung von Molekulargewicht und Viskosität. Die aus den Lichtstreu- und Viskositätsmessungen erhaltenen Molekulargewichte sollten bei Gültigkeit der universellen Kalibrierung übereinstimmen.

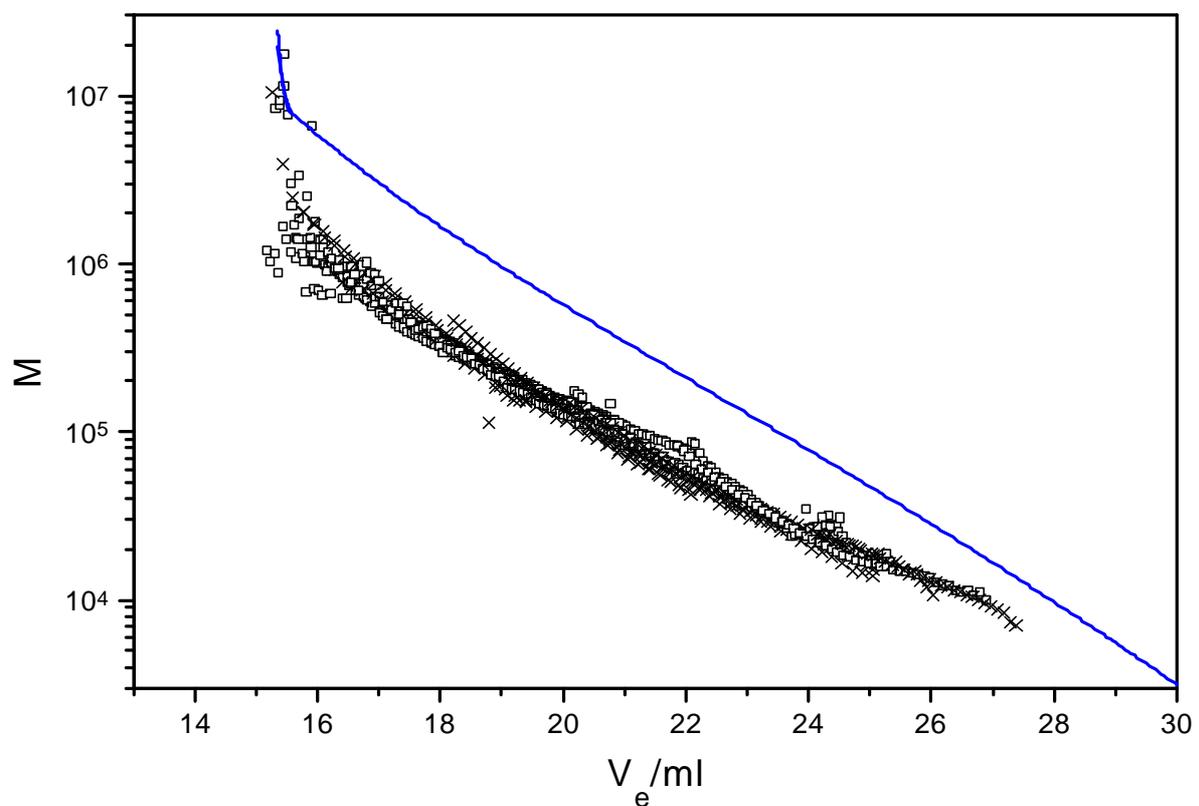


Abb. 6-13: Vergleich der Eichkurven von PHIC aus LS- und Viskositätsmessungen Lichtstreu- und Visko-GPC-Eichkurve für PHIC aus 14 verschiedenen PHIC Proben, (□) LS-Daten, (×) Visko-Daten, (—) PS-Eichkurve

Zum Vergleich der Eichkurven und Molekulargewichte sowie des Konzeptes der universellen Kalibrierung für Polymere mit molekulargewichtsabhängigen Sekundärstrukturen wurden 7 verschiedene Polyhexylisocyanate ausgewählt. Die exemplarisch ausgewählten Polymerproben erstrecken sich über ein Molekulargewichtsbereich von ca. $1 \cdot 10^4$ bis ca. $3 \cdot 10^6$.

Augenscheinlich ist die gute Übereinstimmung der verschiedenen Eichkurven aus Viskositäts- und Lichtstreuuntersuchungen über einen großen Molekulargewichtsbereich.

6.3.2 GPC-Eichkurven für Polyhexylisocyanat in Hexan als Lösungsmittel

Da die Überstruktur bzw. Sekundärstruktur eines Polymeren keine absolute Größe ist, sondern auch von der Natur des Lösungsmittel in dem das Polymer gelöst ist, abhängt, wird das Erstellen der Eichkurven für PHIC durch GPC-LS und GPC-Visko-Kopplung auch in einem anderen aber unpolaren ebenfalls guten Lösungsmittel für PHIC versucht.

Außerdem soll auch hier das Konzept der universellen Kalibrierung in Abhängigkeit der Sekundärstruktur des Polymeren untersucht werden.

6.3.2.1 GPC- Lichtstreuungen

Die Detektion der niedermolekularen Polymeranteile einer breiten Polymerprobe sollte in Hexan als Lösungsmittel etwas besser als in THF gelingen, da das Brechungszinkrement dn/dc für PHIC in Hexan mit $0,122 \text{ g/cm}^3$ bei $632,7 \text{ nm}$ deutlich über dem von THF ($dn/dc = 0,094 \text{ g/cm}^3$) liegt.

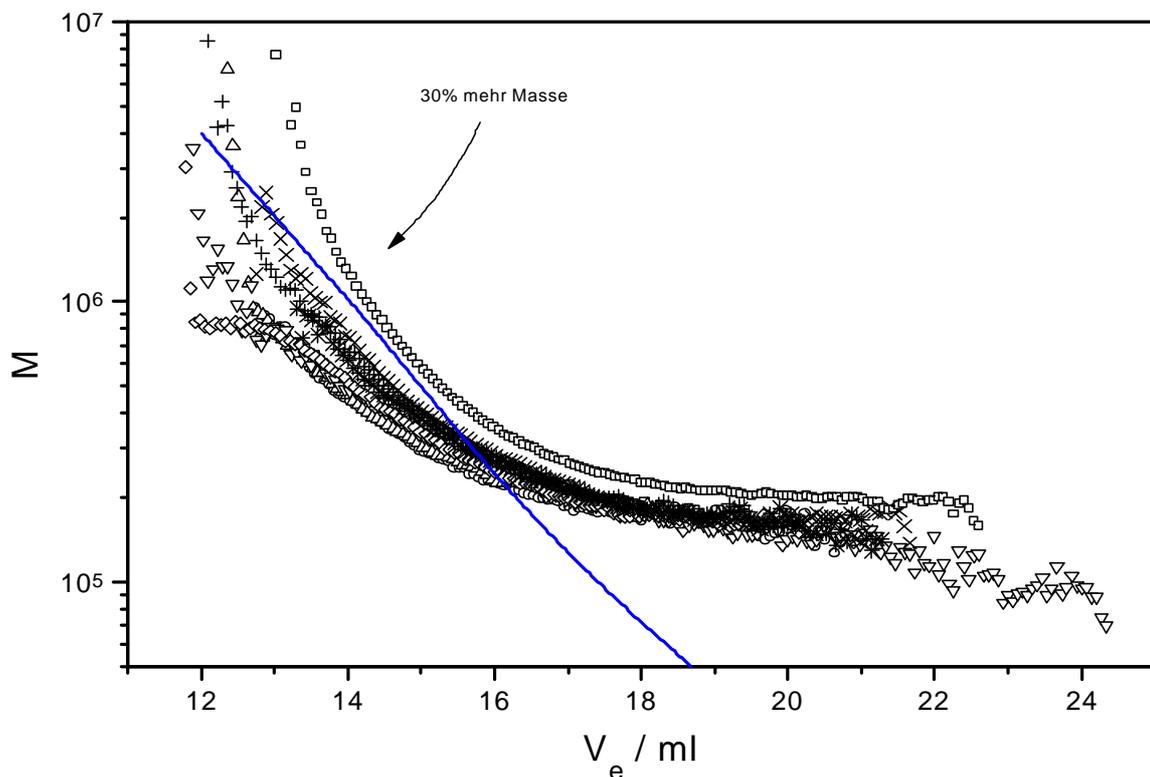


Abb. 6-14: Eichkurve für PHIC in Hexan aus Lichtstreuungen mit 7 verschiedenen PHIC Proben; als Referenz ist die (—)PIB-Eichkurve gezeigt

Die Eichkurve erstreckt sich über etwas mehr als eine Dekade im Molekulargewicht und zwar von $2 \cdot 10^6$ bis $1 \cdot 10^5$. Dieses Molekulargewichtsbereich korrespondiert zu einem Elutionsvolumenbereich der sich über ca. 13 ml von 11 ml bis 24 ml erstreckt. Neben den generierten PHIC-Eichkurven, ist noch eine Polyisobutylen-Eichkurve als Referenz dargestellt.

Die PHIC-Eichkurve verläuft zuerst unterhalb der Referenzkurve, um diese dann unterhalb eines Molekulargewichtes von $3 \cdot 10^5$ zu schneiden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die aus den Lichtstreuendaten generierte Eichkurve über den ganzen Bereich deutlich gekrümmt ist. Unterhalb eines Molekulargewichtes von $2 \cdot 10^5$ bzw. eines Elutionsvolumen von 19 ml zeigt die Eichkurve mit zunehmendem Elutionsvolumen keine Molekulargewichtsabhängigkeit mehr.

Der Effekt ist auch in THF zusehen, aber weit aus weniger ausgeprägt. Auch in Hexan findet unterhalb eines Molekulargewichtes von 10^5 ein Konformationsübergang zu wurmartigen Ketten und starren Stäbchen statt. Dies hat wie schon erklärt eine kleiner werdende Steigung und somit flacher verlaufenden Eichkurve zur Folge. Der Konformationsübergang kann aber nicht als ausreichende Erklärung der hier gezeigten Lichtstreueichkurven herangezogen werden.

Möglicherweise führt dieser Strukturübergang dazu, daß in Hexan unterhalb eines Molekulargewichtes von 10^5 keine Trennung der PHIC mehr stattfindet. Werden die Polymere sehr steif, so besteht die Möglichkeit, daß sie sich in den Poren des Gelmaterials verhaken und somit wesentlich länger in einer Pore verweilen als es dem Austauschgleichgewicht und der Teilchendiffusion entspricht. Diese Verhakung der kleinen Polymere aufgrund ihrer stark eingeschränkten Beweglichkeit führt dann zu wesentlich größeren Elutionsvolumina als ihrem eigentlichen hydrodynamischen Volumen V_h entspricht. Eine Fraktionierung durch GPC nach hydrodynamischem Volumen findet so nicht mehr statt.

Kettensteife Polyhexylisocyanate scheinen in Hexan nicht mehr, oder nur sehr langsam zu eluieren. Hierfür sprechen auch die im Vergleich zu THF wesentlich geringeren eluierenden Polymermassen

Auf der hochmolekularen Seite erkennt man eine deutliche Krümmung der Eichkurve mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmendem Elutionsvolumen. Dies deutet auf das Erreichen des Ausschlußvolumens hin.

Die aus den beiden niedermolekularen PHIC-Proben Ti 1 (M_w $1,39 \cdot 10^5$) und Ti 2 ($1,06 \cdot 10^5$) generierten Eichkurven für PHIC zeigen einen deutlich anderen Eichkurvenverlauf als die höhermolekularen PHIC. Zwei weitere PHIC mit noch kleinerem M_w konnten nicht vermessen werden, da diese Polymere nicht eluierten. Die gleichen Phänomene wurden bei Messungen an fremden nicht selbst synthetisierten Polyhexylisocyanaten der Arbeitsgruppe Zentel gefunden.

Weiterhin fällt auf, daß die Eichkurven für verschiedene PHIC im gleichen Molekulargewichtsbereich nicht übereinander liegen. Sie zeigen u.a., wie auch in *Abb. 6-14* angedeutet, eine signifikante Abhängigkeit von der injizierten Polymermasse. Je größer die injizierte Polymermasse, desto ausgeprägter ist die Krümmung der PHIC Eichkurve in Hexan. Dieser Effekt deutet wahrscheinlich eine Überladung der GPC-Säule an. Die relativ großen Polymermengen wurden injiziert, um ein besseres Lichtstreusignal im niedermolekularen Molekulargewichtsbereich zu erhalten. Dies konnte jedoch nicht erreicht werden, da die Diskrepanzen zwischen den injizierten und den gefundenen Einwaagemengen bei zunehmender Polymerkonzentration immer größer wurden.

6.3.2.2 GPC- Viskositätsmessungen

Auch für die GPC-Viskosmessungen wurden exemplarisch 5 PHIC ausgewählt um aus diesen Polymeren eine Eichkurve für PHIC in Hexan über einen möglichst großen Molekulargewichtsbereich zu erhalten.

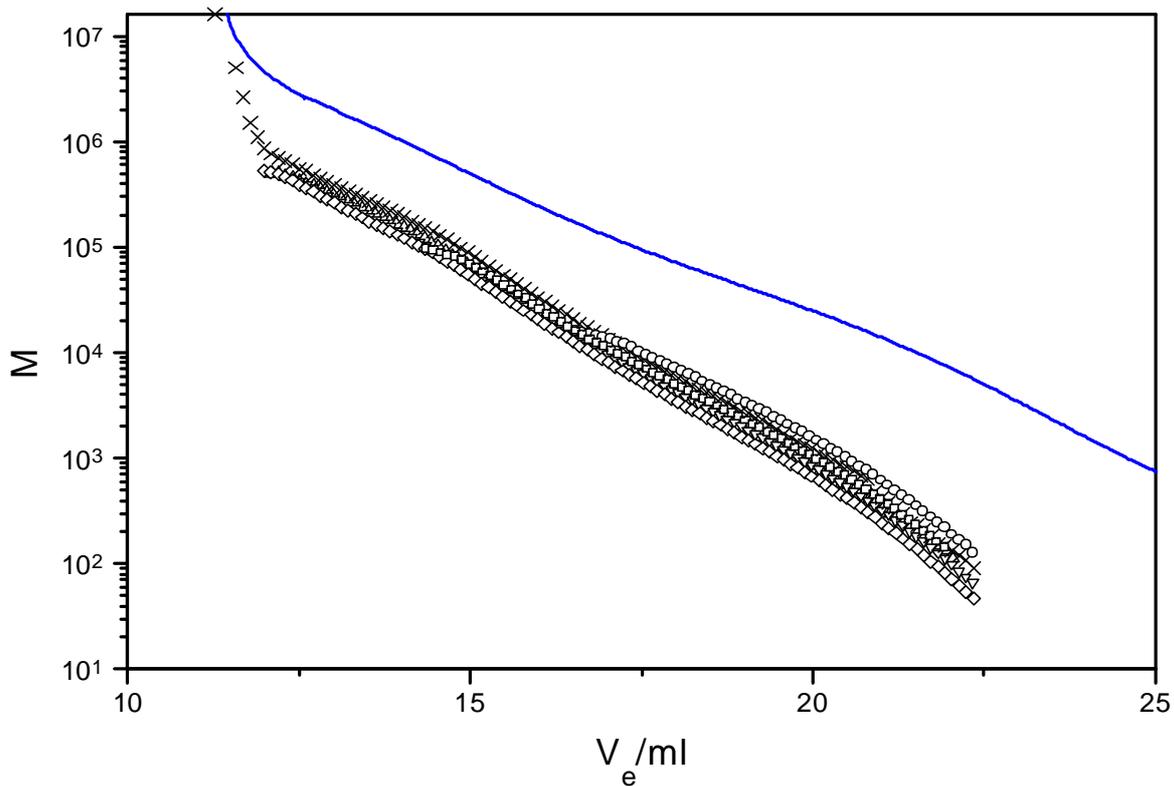


Abb. 6-15: Eichkurve für PHIC aus Viskositätsmessungen aus 5 verschiedenen PHIC Proben Viskosität; (—)PIB-Eichkurve in Hexan

Die aus den Viskositätsmessungen generierte Eichkurve erstreckt sich über ein Molekulargewichtintervall von ca. $1 \cdot 10^6$ bis unter $1 \cdot 10^2$. Das entspricht mehr als 4 Dekaden. Hierbei wird ein Elutionsvolumen von ca. 12 ml überstrichen.

Neben den PHIC Eichkurven, ist zum Vergleich noch eine Polyisobutylen Eichkurve gezeigt. Die aus PHIC generierten Eichkurven liegen zwischen einer und fast drei Dekaden unter dieser Referenzkurve.

Anders als in THF ist in Hexan die Steigung der Polyhexylisocyanat-Eichkurve deutlich größer, als die Steigung der Eichkurve des Referenzpolymeren. Die Übereinstimmung der verschiedenen überlagerten PHIC Eichkurven ist im hochmolekularen Bereich deutlich besser als im niedermolekularen. Die Steigung der PHIC-Eichkurven ($d \log M / dV_e$) ist in 1. Näherung konstant.

Auf der hochmolekularen Flanke wird bei ca. 12ml Elutionsvolumen das Ausschlußvolumen erreicht, was sich durch ein deutliches Aufwärtskrümmen der Eichkurve zeigt. Die niedermolekulare Flanke der Eichkurve zeigt ein atypisches Verhalten. Bis hin zu sehr kleinen Molekulargewichten $M < 100$ verläuft die Eichkurve fast „linear“ d.h. mit fast konstanter Steigung. In diesen kleinen Molekulargewichtsbereichen, sollte schon längst eine Auflösung der einzelnen Oligomerpeaks möglich sein. Dieses wird aber in den entsprechenden Eluogrammen nicht beobachtet. Außerdem ist dies ein Bereich in dem die universelle Kallibrierung (zumindest die von statistischen Knäuel wie PIB) nicht mehr gültig ist.

6.3.2.3 Vergleich der Eichkurven aus Viskositäts- und Lichtstreuuntersuchungen in Hexan

Theoretisch sollten die Eichkurven für PHIC in Hexan identisch sein, sofern sie den gleichen Molekulargewichtsbereich repräsentieren. Der niedermolekulare Bereich der Eichkurve sollte jedoch durch die GPC-Viskositätskopplung sensibler repräsentiert werden als durch die GPC-Lichtstreu kopplung.

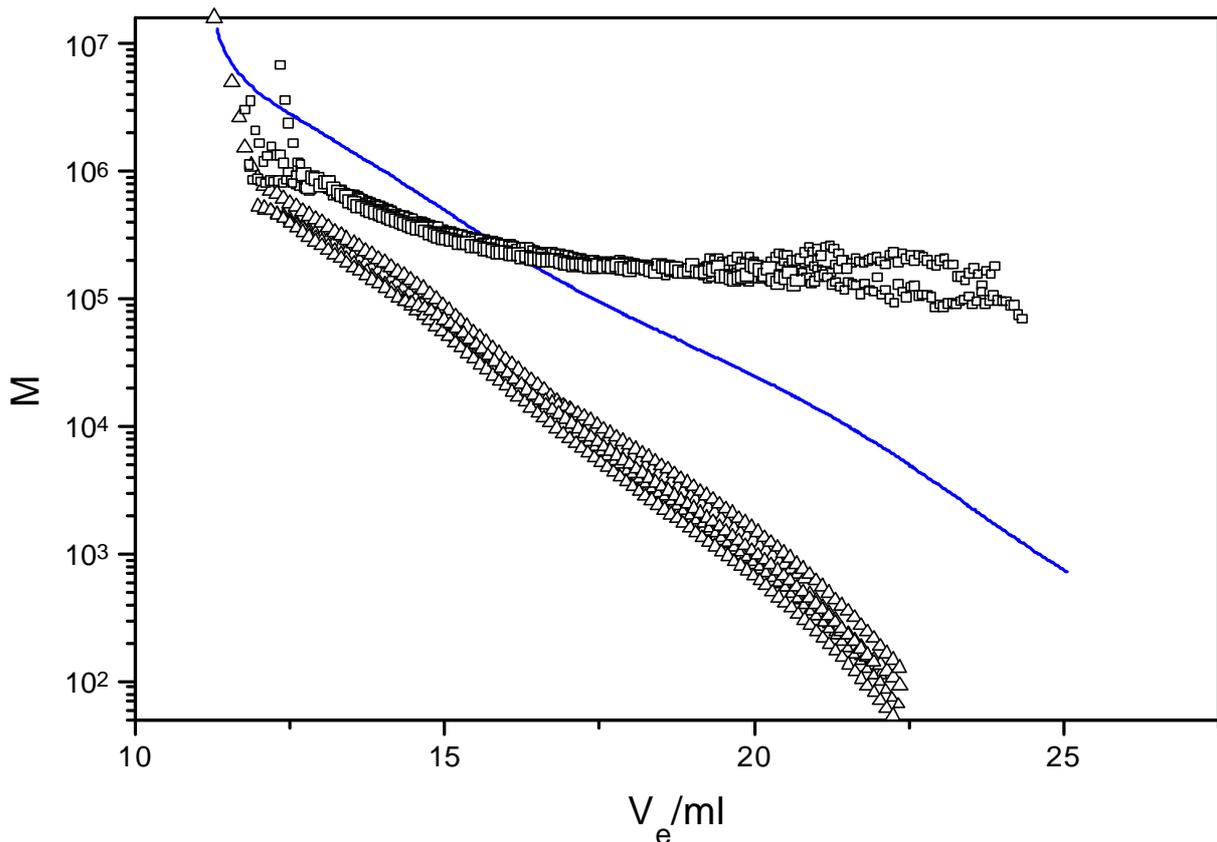


Abb. 6-16: Lichtstreu- und Visko-GPC-Eichkurve für PHIC aus 10 verschiedenen PHIC Proben
PHIC-Eichkurven aus (D)Viskosität; (•) PHIC-Eichkurven aus LS; (¾) PIB Eichkurve

Im Gegensatz zu den Untersuchungen in THF zeigt sich in Hexan eine deutliche Diskrepanz der Eichkurven aus der GPC-Viskokopplung im Vergleich zu denen aus der GPC-Lichtstreu kopplung. Die

Eichkurven der Viskositätsmessungen liegen weit unterhalb derer aus den Lichtstreuuntersuchungen. Mit abnehmendem Molekulargewicht bzw. zunehmendem Elutionsvolumen wird diese Diskrepanz immer größer.

Wie schon erwähnt, zeigen die aus der Lichtstreuung generierten Eichkurven ab einem Molekulargewicht von $M_w < 10^5$ keine Abhängigkeit mehr vom Elutionsvolumen. Die Eichkurven der Viskositätsmessungen hingegen verlaufen bis hin zu sehr kleinen Molekulargewichten $M < 100$ immer steiler.

Unter der Annahme, daß die aus der Lichtstreuung gewonnenen Molekulargewichte die wahren Molekulargewichte sind, da die erhaltenen Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit (Fehler $\pm 15\%$) gut mit den Molekulargewichten aus Viskositätsuntersuchungen und Lichtstremessungen in THF übereinstimmen, kommt man zu folgenden Ergebnissen:

Die Konstruktion einer GPC-Eichkurve für PHIC in Hexan aus Viskositätsdaten über universelle Kalibrierung gelingt nicht. Die erhaltene universell kalibrierte Eichkurve repräsentiert zu keinem Zeitpunkt das wahre Molekulargewicht des untersuchten Polymeren. Dies bedeutet, daß für Polyhexylisocyanat in Hexan die universelle Kallibrierung nicht gültig ist. Wahrscheinlich genügen die PHIC in Hexan nicht dem GPC-Trennmechanismus (siehe auch Kap.6.3.2.2.). Unter der Annahme, daß die Trennung der PHIC in Hexan z.T. dem HPLC-Modus entspricht könnte die Eichkurve mit den deutlich zu klein geratenen Molekulargewichten erklärt werden.

Wenn $[\eta]_{\text{real}} \cdot M_{\text{real}} > [\eta]_{\text{Eichk}} \cdot M_{\text{Eichk}}$ ist, dann wird unter der Voraussetzung daß bei großen V_e wegen $M = \text{const}$ auch $[\eta] = \text{const}$ ist, M zu klein abgeschätzt. Dies könnte eine Erklärung für die deutlich zu klein geratenen Molekulargewichte sein.

Die aus der GPC-Lichtstreuakopplung erhaltene Eichkurve ist zwar durch eine deutliche Streuung gekennzeichnet, repräsentiert aber im Vergleich zu den Untersuchungen in THF das Molekulargewicht des jeweiligen Polymers zufriedenstellend.

Die Sekundärstruktur der PHIC in Hexan scheint sich aber deutlich von der in THF zu unterscheiden. In Hexan scheinen die Polyhexylisocyanate entweder wesentlich weniger flexibel oder stark assoziiert vorzuliegen. Daß niedermolekulare PHIC starre Stäbchen sind, ist bekannt. Neu wäre allerdings die Tatsache daß der Grad der Assoziation für PHIC ebenfalls vom Molekulargewicht abhängt.

6.4 Winkelabhängigkeit der Streuintensität für Polyhexylisocyanate

3D Plot

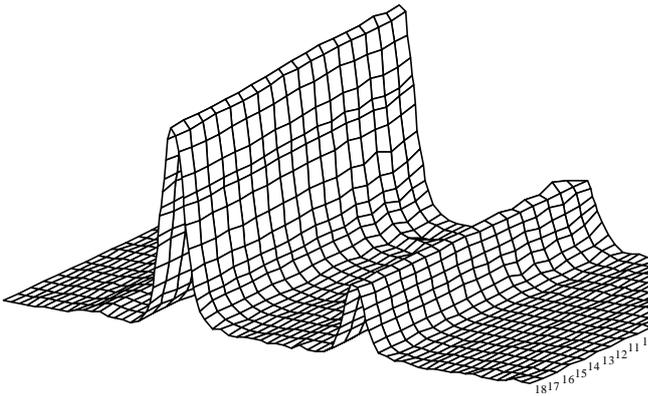


Abb. 6-17: Zwei Polystyrole mit verschiedenen Molekulargewichten

Aufgetragen sind hier die Streuintensitäten als Funktion des Elutionsvolumens und der Streuwinkel 1-18, Streuwinkel 1 = 12,3° Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 18 = 159,7°
 Peak 1: $M_w = 1,97 \cdot 10^5$, $\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 17$ nm; Peak 2:
 $M_w = 2,99 \cdot 10^4$, $\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 12$ nm

Polystyrolproben unabhängig vom Molekulargewicht keine bzw. nur eine geringe Winkelabhängigkeit

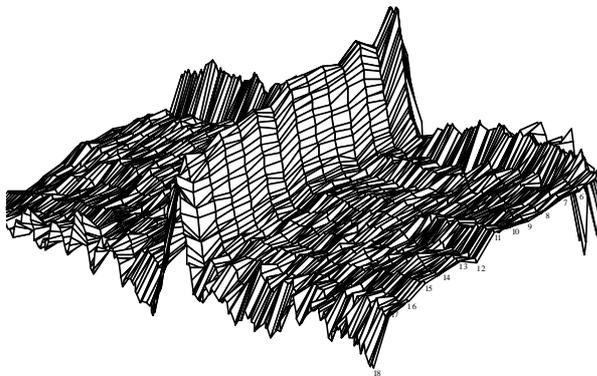


Abb. 6-18:: PHIC-Ti-3 in THF

Aufgetragen sind hier die Streuintensitäten als Funktion des Elutionsvolumens und der Streuwinkel 1-18, Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 1 = 12,3° Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 18 = 159,7°
 $M_w = 4,2 \cdot 10^4$, $\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 12$ nm;

Die Winkelabhängigkeit der Streuintensität eines Polymeren ist primär durch die Polymergröße und seine Struktur bzw. Form gegeben. Quantitativ erfasst, wird sie durch den sog. Struktur- oder Formfaktor $P(q)$.

Zur Demonstration der unterschiedlichen Streuintensitäten in Abhängigkeit von Form und Molekulargewicht eines Polymeren, wird eine Messung zweier unterschiedlich großer Polystyrole (Abb. 6-17) mit verschiedenen Polyhexylisocyanaten verglichen. Die Polystyrole wurden in THF lichtgestreut. Die PHIC Proben wurden in THF und Hexan untersucht.

Es ist deutlich zu erkennen, daß für beide Polystyrolproben unabhängig vom Molekulargewicht keine bzw. nur eine geringe Winkelabhängigkeit der Streuintensität besteht. Das gleiche gilt für PHIC in THF mit $M_w = 4,2 \cdot 10^4$ (Abb. 6-18). Für diesen Molekulargewichtsbereich besteht noch keine Winkelabhängigkeit der Streuintensität. Die in Abb. 6-18 dargestellte PHIC-Probe ist deutlich stärker verrauscht als die vergleichbare Polystyrolprobe, da das Brechungsinkrement für Polystyrol deutlich größer ist als für PHIC und somit kleine Molekulargewichte besser gestreut werden können. Außerdem hat die PHIC-Probe einen deutlich größeren Polydispersitätsindex D und somit eine wesentlich kleinere absolute Konzentration an Polymer in jedem Streifen.

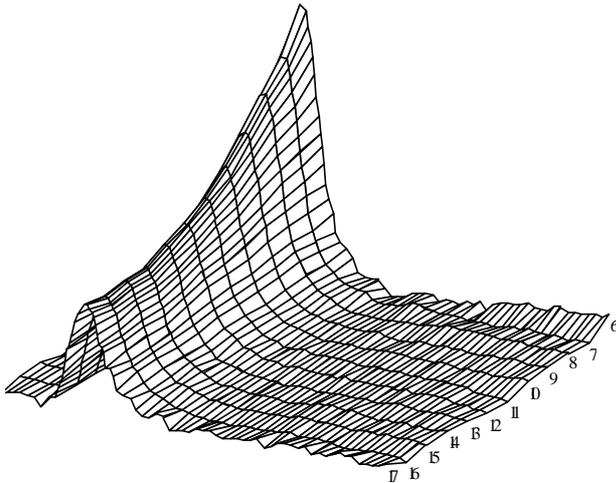


Abb. 6-19: PHIC-MIBLi5 in THF

Aufgetragen sind hier die Streuintensitäten als Funktion des Elutionsvolumens und der Streuwinkel 1-18, Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 1 = 12,3° Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 18 = 159,7°

$$M_w = 3,74 \cdot 10^5, \langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 79 \text{ nm};$$

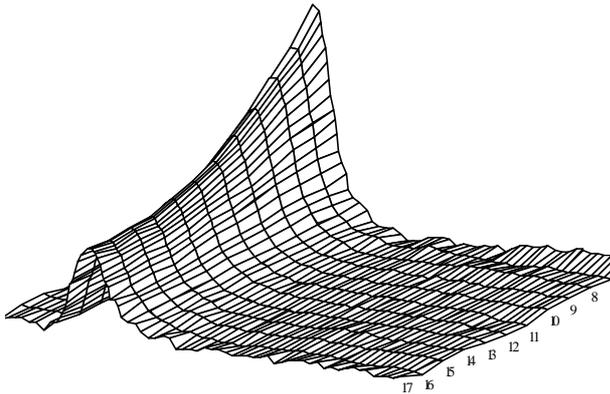


Abb. 6-20: PHIC-MIBLi5 in Hexan

Aufgetragen sind hier die Streuintensitäten als Funktion des Elutionsvolumens und der Streuwinkel 1-18, Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 1 = 6,3° Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 18 = 162,5°

$$M_w = 3,74 \cdot 10^5, \langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 79 \text{ nm};$$

Hinweis, daß es sich bei PHIC um eine ausgedehnte aufgeweitete Polymerstruktur wie z. B. eine wurmartigen Kette handelt.

Bei hohen Molekulargewichten hingegen zeigt Polyhexylisocyanat eine sehr deutliche Winkelabhängigkeit der Streuintensität. Dargestellt ist die Streuintensität einer Probe mit einem Molekulargewicht von ca. $3,8 \cdot 10^5$ in THF (Abb. 6-19) und Hexan (Abb. 6-20). Die Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel ist in beiden Lösungsmittel sehr ähnlich. Die deutlich unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten zwischen einem knäueförmigen Polystyrol und einem Polyhexylisocyanat mit vergleichbarem Molekulargewicht läßt den qualitativen Schluß zu, daß es sich hierbei um Polymere mit zwei verschiedenen Strukturen oder Konformatinen handelt.

Hätten beide Polymere eine vergleichbare Struktur, so hätten sie auch ein vergleichbares Streuverhalten in Abhängigkeit des Streuwinkels. Nur wenn, so wie bei Polyisocyanaten, die Struktur der Kette schon frühzeitig d.h. bei relativ kleinen Molekulargewichten nicht mehr als ideal isotroper Streuer erscheint (hierbei geht natürlich auch das Verhältnis der Laserwellenlänge zur Größe des Streuzentrums ein), kommt es zu diesen extem ausgeprägten Winkelabhängigkeiten der Streuintensität.

Letzlich ist diese extem ausgeprägte Streuintensität von PHIC ein erster qualitativer

6.5 Bestimmung der Mark-Houwink- und Trägheitsradiusexponenten für PHIC in THF und Hexan

An einer exemplarischen Auswahl von PHIC wurden über kombinierte GPC-Lichtstreuuntersuchungen die Trägheitsradien und über GPC-Viskositätsuntersuchungen die intrinsischen Viskositäten streifenweise für jede Probe bestimmt. Als Auswahlkriterien dafür, welche PHIC-Proben zur Untersuchung herangezogen wurden, dienten Molekulargewichte und Polydispersitäten der Proben. Es sollte mit möglichst breiten Proben ein größtmögliches Molekulargewichtsintervall abgedeckt werden.

Aus den Meßgrößen $[\eta]$ und M lassen sich die Mark-Houwink Exponenten α und K bestimmen. Da es sich bei den Polyhexylisocyanaten um molekulargewichtsabhängige Exponenten α handelt, können diese über eine entsprechende theoretische Beziehung für Molekulargewicht und Exponent α bestimmt werden. Für semiflexible Ketten, gelingt dies mit Hilfe der Yamakawa-Futjii-Theorie (siehe hierzu Kap.3.3.3.)

Die doppellogarithmische Auftragung des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen das Molekulargewicht M erlaubt die Bestimmung des Trägheitsradiusexponenten α_s . Auch der Trägheitsradiusexponent ist molekulargewichtsabhängig und muß über eine entsprechende theoretische Beziehung bestimmt werden. Hierzu dient der von Benoit und Doty (vgl Kap. 3.3.1.2) formulierte Zusammenhang zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht von wurmartigen Ketten, der auf dem Kratky Porod Modell für kettensteife Polymere basiert (siehe Kap.3.3.1.).

Diese Abhängigkeiten erlauben die Bestimmung der charakteristischen Parameter für wurmartige Polymere (vgl. Kap.3.3. und Tab. 3-1).

6.5.1 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen von PHIC in THF

Die für alle diskutierten Polyisocyanate durchgeführte Auswertung soll nachfolgend an einigen Beispielen stellvertretend für alle anderen gezeigt werden.

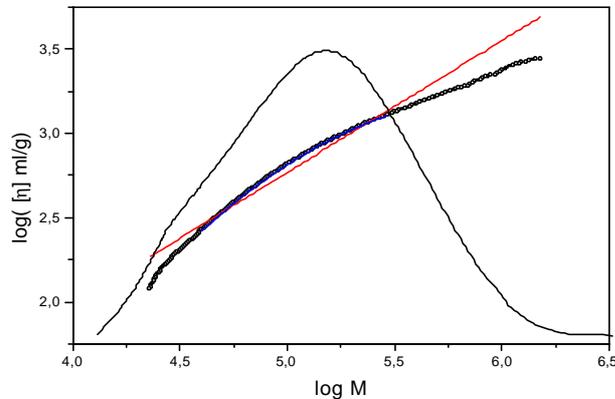


Abb. 6-21: Probe PHICMIB6: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten α in THF durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades; ($\alpha = 0,78$ linear angefitet),
(—)Kurve zeigt Verteilung $w(\log M)$

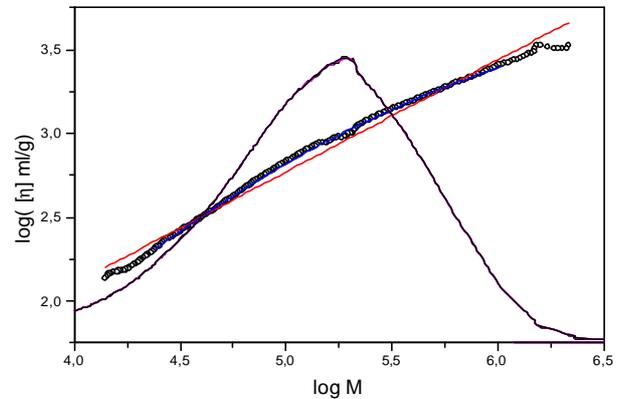


Abb. 6-22: Probe PHICMIB7: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten α in THF durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades; ($\alpha = 0,67$ linear angefitet)
(—)Kurve zeigt Verteilung $w(\log M)$

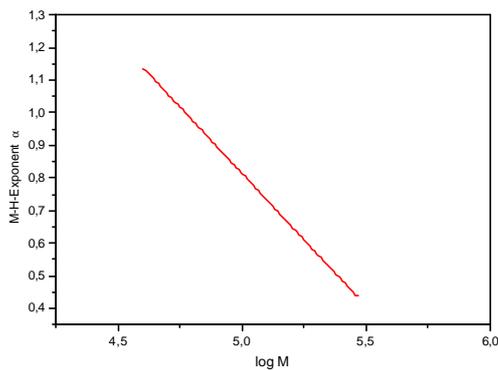


Abb. 6-23: PHIC-MIB6: Abhängigkeit des M-H-Exponenten α vom Molekulargewicht; erste Ableitung eines Polynoms 2. Grades

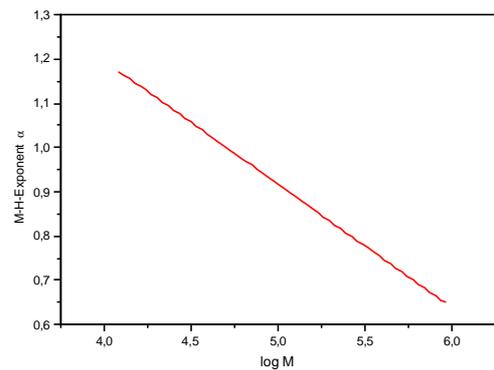


Abb. 6-24: PHIC-MIB7: Abhängigkeit des M-H-Exponenten α vom Molekulargewicht; erste Ableitung eines Polynoms 2. Grades

Beide Auftragungen zeigen, daß zwischen $\log [\eta]$ und $\log M$ ein nicht-linearer Zusammenhang besteht. Die Kurven sind alle abwärts gekrümmt. Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt der M-H-Exponent α ab.

An den Flanken knicken die Kurven etwas stärker ab. Dies ist auf die größere Meßgenauigkeit aufgrund der kleineren Polymerkonzentrationen am Rande des Eluogramms zurückzuführen.

Faßt man alle untersuchten Proben zusammen, so erhält man einen Masterplot zur Bestimmung des M-H-Exponenten α über einen großen Molekulargewichtsbereich.

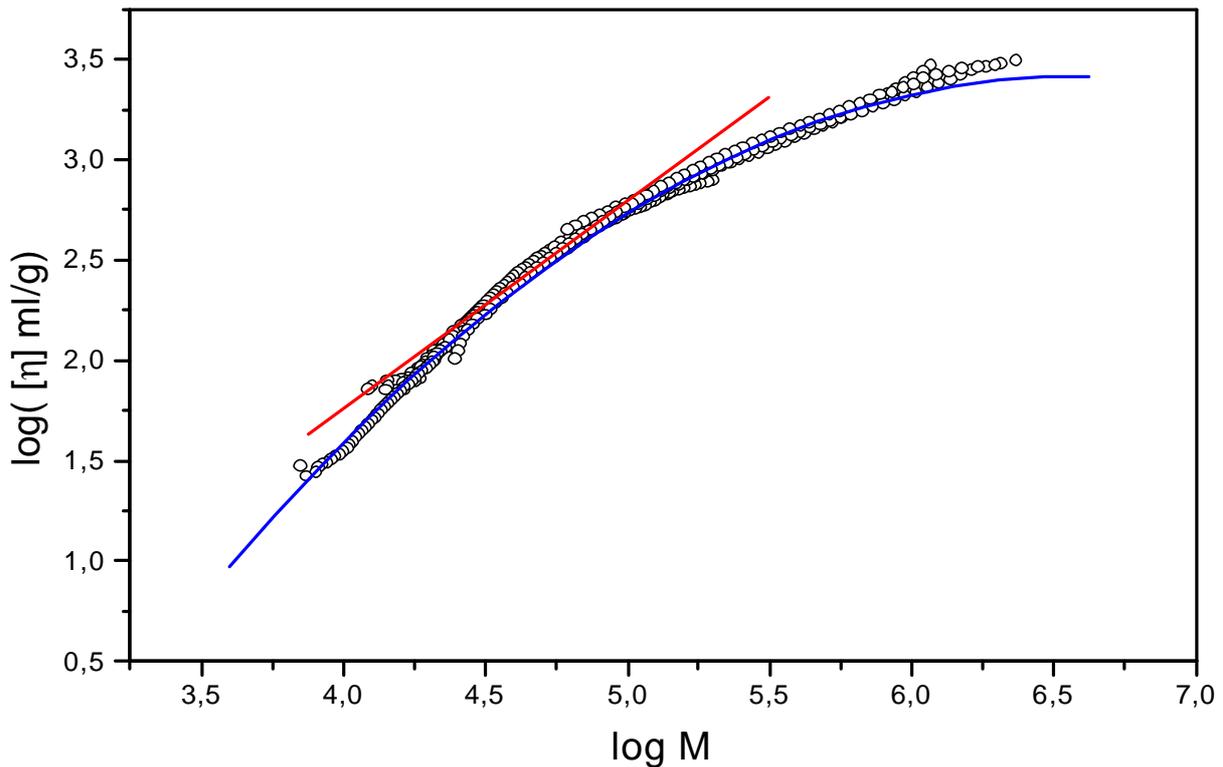


Abb. 6-25: M-H-Masterplot zur Bestimmung des Exponenten α für PHIC in THF aus 10 PHIC verschiedener (Steigung: $0,6 < \alpha < 1,6$)

Die Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ vom Molekulargewicht M wird über ein Molekulargewichtintervall von fast 3 Dekaden, $4 \cdot 10^3 < M < 3 \cdot 10^6$, dargestellt.

Augenscheinlich wird die Steigung der Kurven und somit der Exponent, α , mit zunehmendem Molekulargewicht immer kleiner. Besonders deutlich wird dies, bei der Betrachtung der ersten Ableitung des in erster Näherung gültigen Polynom zweiten Grades zur Beschreibung der

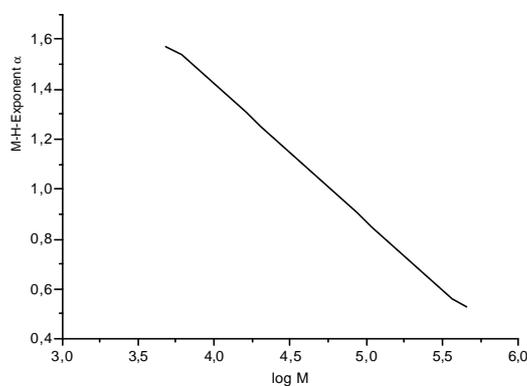


Abb. 6-26: Abhängigkeit des M-H-Exponenten α vom Molekulargewicht; erste Ableitung eines Polynoms 2. Grades

Abhängigkeit des M-H-Exponenten α vom Molekulargewicht, M . Zumindest für den Molekulargewichtsbereich von $M > 10^3$ bis hin zu $M \approx 5 \cdot 10^5$ kann die Beschreibung des $[\eta]$ - M Zusammenhanges für PHIC durch ein Polynom zweiten Grades als hinreichend für eine Abschätzung des strukturabhängigen M-H-Exponenten angesehen werden.

Unterhalb eines Molekulargewichtes von ca. $3 \cdot 10^4$ beträgt die Steigung zwischen 2 und 1,6, wie für steife Stäbchen und wurmartige Ketten erwartet. Für $M > 3 \cdot 10^4$ nimmt die Steigung weiterhin stetig ab und durchläuft den Bereich für

semiflexible Ketten ($\alpha = 1,6 - 0,9$) bis hin zu einem Molekulargewicht von ca. $3 \cdot 10^5$. Steigt das Molekulargewicht noch weiter an, verändert sich die Steigung nur noch wenig und nähert sich einem Grenzwert von 0,65 dem Exponenten für statistische Knäuel an. Die in den Abb. 6-23 und Abb. 6-24 gezeigten Grenzwerte $\alpha < 0,6$ sind auf den Fehler der Anpassung durch ein Polynom zweiten Grades bei großen Molekulargewichten zurückzuführen.

6.5.2 Bestimmung des Trägheitsradius für verschiedene PHIC in THF

GPC-Lichtstreuuntersuchungen erlauben die direkte Bestimmung des Molekulargewichtes, M , und des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$. Analog der Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter ist es möglich Informationen über die Sekundärstruktur der PHIC auch aus der Auftragung des Trägheitsradius, $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, gegen das Molekulargewicht zu erhalten.

Die aus der Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht erhaltenen Strukturparameter sollen mit denen aus der $[\eta] - M$ -Auftragung verglichen werden.

Auch hier soll zuerst wieder die Auswertung an zwei Beispielen exemplarisch gezeigt werden, um dann an ausgewählten PHIC-Proben einen Masterplot über ein großes Molekulargewichtsspektrum zu zeigen.

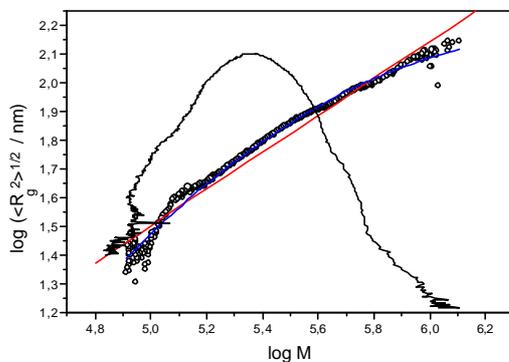


Abb. 6-27: PHICMIB7: Bestimmung von α_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefittet durch: a) linearer Fit; b) Polynom 2. Grades ($\alpha_s = 0,74$ linearer Fit), (—) Verteilung $w(\log M)$

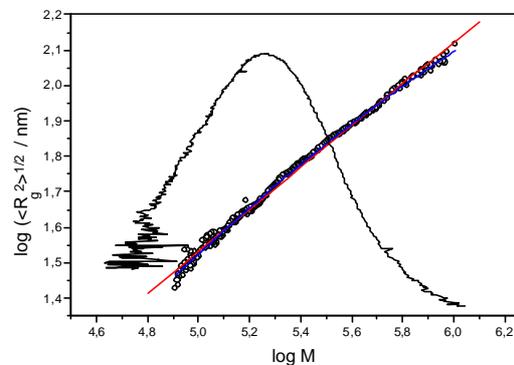


Abb. 6-28: PHICMIB6: Bestimmung von α_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefittet durch: a) linearer Fit; b) Polynom 2. Grades ($\alpha_s = 0,58$ linearer Fit) (—) Verteilung $w(\log M)$

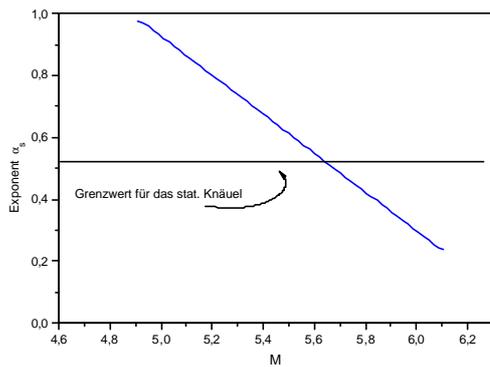


Abb. 6-29: PHICMIB7: Bestimmung von α_s aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades

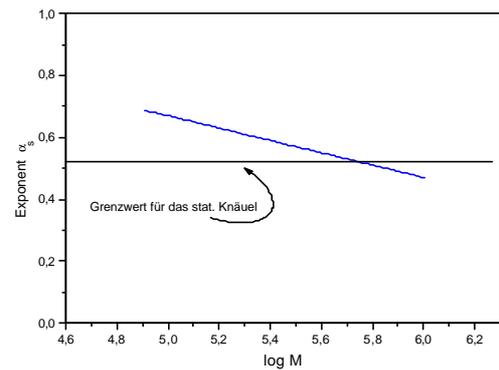


Abb. 6-30: PHICMIB6: Bestimmung von α_s aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades

Deutlich zu erkennen ist wiederum die nichtlineare Abhängigkeit in der doppellogarithmischen Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht. Zum Vergleich sind zwei Fitkurven eingezeichnet. Der nur in nullter Näherung gültige lineare Fit zeigt eine Steigung von 0,74 bzw. 0,58 für die beiden Beispiele.

In erster Näherung wurden darüber hinaus beide Kurven auch mit einem Polynom zweiten Grades gefittet. Aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades erhält man den Exponenten α_s des Trägheitsradius als Funktion des Molekulargewichtes. Es zeigt sich daß dieser mit zunehmendem Molekulargewicht zwar wie erwartet immer kleiner wird, daß aber die berechneten Exponenten z.T. auch unterhalb des Wertes für statistische Knäuel absinken. Dies bedeutet, daß der Fit mit einem Polynom zweiten Grades nicht in allen Molekulargewichtsbereichen die physikalische Realität des Polymeren widerspiegelt.

Faßt man alle Ergebnisse der $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragungen zusammen, so ergibt sich nachfolgender Masterplot.

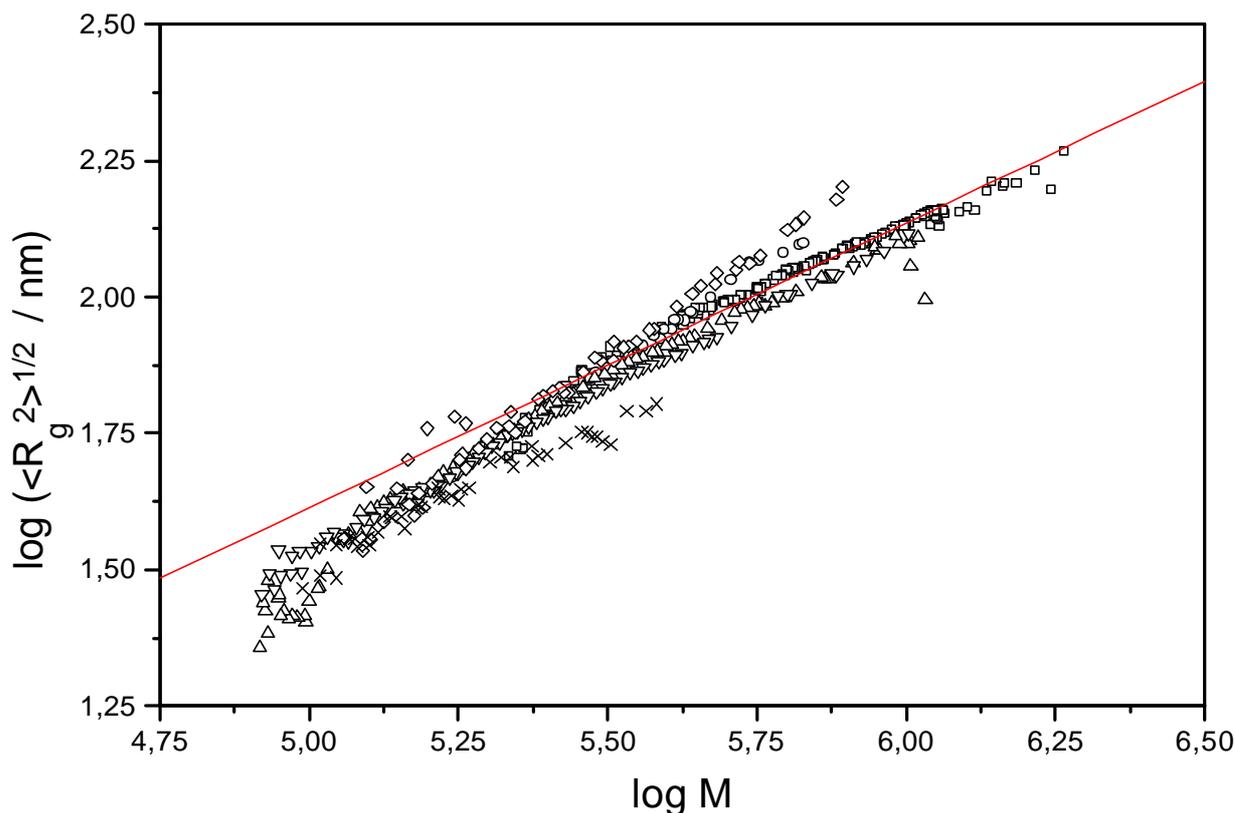


Abb. 6-31: Masterplot für die Auftragung des $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ als Funktion von $\log M$ für 6 PHIC-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten ($0,85 < \alpha_s < 0,55$)

Der Masterplot zur Bestimmung des Trägheitsradiusexponenten α_s erstreckt sich im Molekulargewicht über 1,5 Dekaden und überstreicht ein Molekulargewichtsbereich von $6 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^6$. Dies entspricht einem Trägheitsradiusbereich von ca. 20 nm bis ca. 450 nm. Nur im Bereich der kleinen Molekulargewichte also zwischen $4,8 < \log M < 5,5$ ist die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradiusexponenten α_s zu erkennen. Hier ist die Kurve deutlich abwärts gekrümmt. Oberhalb von $\log M = 5,75$ ist die Steigung konstant ($\alpha_s = 0,55$) d.h., hier ändert sich die Überstruktur des Polymeren nicht mehr.

Im Molekulargewichtsbereich zwischen $\log M = 4,8$ und $\log M = 5,5$ liegt die Steigung der Kurve zwischen 0,85 und 0,6. Dies entspricht dem Exponenten für semiflexible Ketten mit abnehmender Kettensteifigkeit.

Bei den kleinen Molekulargewichten tritt schnell eine relativ große Unsicherheit in der Bestimmung des Trägheitsradius auf. Zu sehen ist dies auch im Masterplot auf der niedermolekularen Flanke. Auch wenn die Bestimmung des Molekulargewichtes noch gelingt, so fehlen doch häufig schon die jeweils entsprechenden Trägheitsradien.

Außerdem lassen sich noch kleinere Molekulargewichte auch mit der Durchflußlichtstreuungsmethode nur unter Einsatz wesentlich größerer Probenkonzentrationen und unter Berücksichtigung von Säulenüberladungsphänomenen bestimmen.

6.5.3 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen von PHIC in Hexan

Auch wenn in Kap. 6.3.2.2 und Kap. 6.3.2.3 gezeigt wurde daß die universelle Kalibrierung in Hexan nicht gelingt, so soll jedoch nochmals auf die universellen Molekulargewichte zurückgegriffen werden, um die Konsequenzen genauer zu untersuchen.

Analog den Messungen und Untersuchungen in THF werden auch in Hexan ausgewählte Polymere die mit GPC-Viskositätskopplung vermessen wurden zuerst exemplarisch ausgewertet und dann ein Masterplot erstellt. Zuerst werden die über universelle Kalibrierung erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

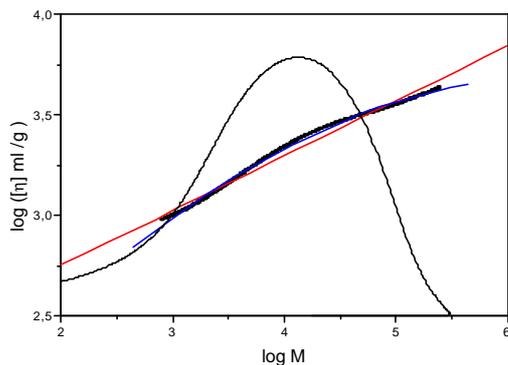


Abb. 6-32: PHICMIB3: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades
 $M_w = 3,86 \cdot 10^4$; $M_w/M_n > 20$

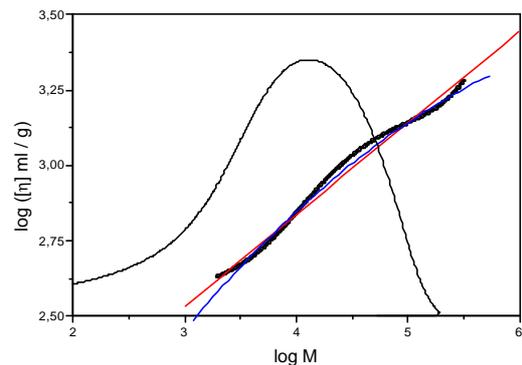


Abb. 6-33: PHICMIB6: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades
 $M_w = 3,34 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 17$

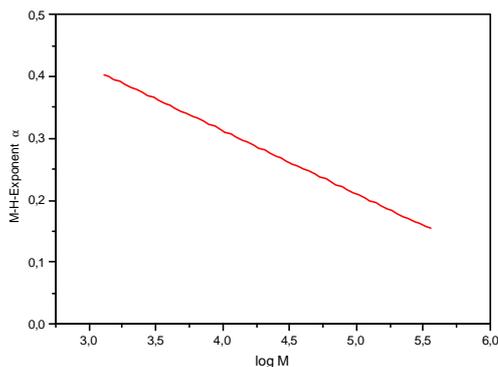


Abb. 6-34: PHICMIB3: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes

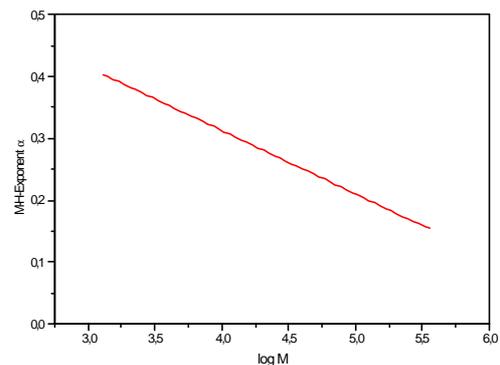


Abb. 6-35: PHICMIB6: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes

Die Auftragungen von $\log [\eta]$ gegen $\log M$ erstrecken sich über fast 3 Dekaden im Molekulargewicht und etwas weniger als eine Dekade in der intr. Viskosität. Die Kurven sind nur leicht gekrümmt. Es wurde versucht den Verlauf mit einem Polynom 2. Grades anzupassen.

Zur besseren Illustration der Krümmung und der Steigung wird auch hier immer eine lineare Ausgleichsgerade mitgeplottet. Die erste Ableitung des Polynoms zweiten Grades für die beiden Beispiele PHICMIB3 und PHICMIB6 repräsentiert auch hier in erster Näherung den M-H-Exponenten a .

Der M-H-Exponent α für PHIC in Hexan liegt über den kompletten Molekulargewichtsbereich unterhalb des Wertes für einen statistischen Knäuel. Dies kann nicht mit der nur in erster Näherung gültigen Anpassung der Kurven durch ein Polynom 2. Grades erklärt werden. Ganz allgemein scheinen die $[\eta]$ -M Auftragungen in Hexan weniger gekrümmt zu sein, und viel flacher zu verlaufen.

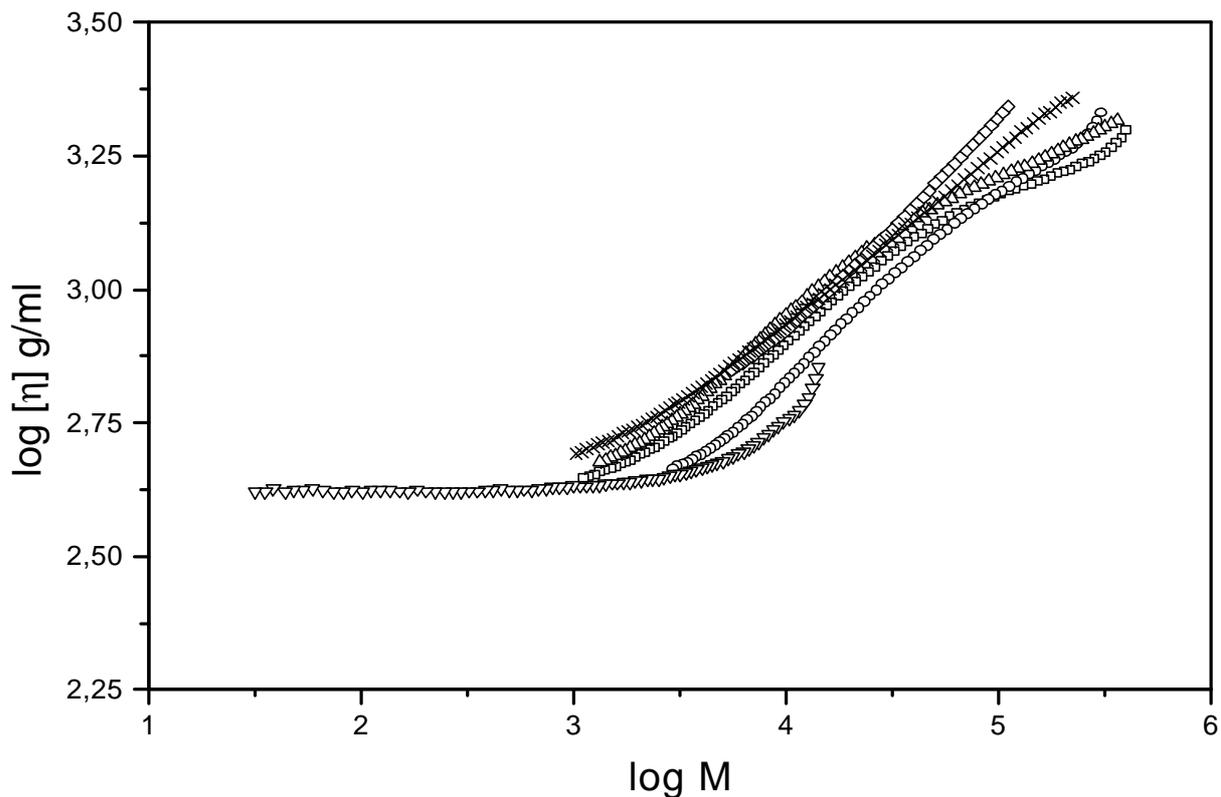


Abb. 6-36: M-H-Masterplot in Hexan: Fünf PHIC verschiedener Molekulargewichte werden als Funktion der intr. Viskosität $[\eta]$ dargestellt

Der überstrichene Molekulargewichtsbereich des Masterplot erstreckt sich über fast 4 Dekaden. Hierzu korreliert ein intr. Viskositätsintervall von $2,65 = \log [\eta] = 3,4$.

Die Abhängigkeit der intr. Viskosität $[\eta]$ vom Molekulargewicht für PHIC in Hexan zeigt einen unerwarteten Verlauf. Im Niedermolekularen bis zu einem Molekulargewicht von $M = 1000$ ändert sich die intr. Viskosität mit zunehmendem Molekulargewicht kaum. Für $M > 1000$ beträgt die Steigung der Kurve anfangs $0,4 - 0,38$ und geht dann langsam in einen Grenzwert von $0,30$ über. In allen Fällen liegt der berechnete M-H-Exponent α unterhalb des Wertes für ein statistisches Knäuel.

Experimentell hat sich gezeigt, daß PHIC mit einem mittleren Molekulargewicht $M_w < 20000$ (M_w aus Lichtstreuung) in Hexan überhaupt nicht eluieren. Hier liegen die PHIC theoretisch noch als

relativ steife Stäbchen vor. Möglicherweise sind diese Polymere zu starr und wechselwirken deshalb physikalisch - mechanisch mit dem Säulenmaterial der GPC-Säulen. Dies könnte z.B. in Form von „Verhakungen“ der Stäbchen in den Poren des Gelmaterials der GPC-Säulen der Fall sein. Ein Indiz für dieses erschwerte Eluieren in Hexan, könnte das außergewöhnliche Tailing der PHIC Proben im niedermolekularen Bereich des Polymeren sein. Außerdem findet sich in Hexan nur 25 -40 % der ursprünglich injizierten Probe wieder. Die Menge der eluierenden Proben, wurde durch geeichte RI- und UV-Konzentrationsdetektoren bestimmt.

Die in Hexan gefundenen M-H-Exponenten stehen in völligem Widerspruch zu den Ergebnissen in THF und auch den Literaturdaten. Die gefundenen Exponenten in Hexan repräsentieren physikalisch eine Kugel. Dieses wäre nur durch eine Assoziation vieler, in diesem Fall primär relativ kleiner Polymerketten denkbar. Es ist darüber hinaus aber nur schwer verständlich, warum gerade die kleinen Polymerketten eine ausgeprägte Tendenz zur Assoziatbildung zeigen sollten.

Die Übereinstimmung der $\log[\eta]$ $\log M$ Auftragungen in THF und Hexan als Lösungsmittel über universelle Kalibrierung für verschiedenen PHIC ist nicht gegeben. Es ist zwar nicht zu erwarten daß die gefundenen intr. Viskositäten für beide Lösungsmittel bezüglich eines Polymeren identisch sind, jedoch sollten sie zumindest ähnlich sein und vergleichbare M-H-Exponenten besitzen.

In Hexan findet man M-H-Exponenten α in der Größenordnung von 0,3 unabhängig vom Molekulargewicht und in THF zwischen 0,7 und 1,2 je nach Molekulargewicht. Die M-H-Exponenten α in THF lassen sich bezüglich ihrer Korrelation zur Sekundärstruktur des Polymeren gut mit den Ergebnissen der Lichtstreuuntersuchungen in THF und Hexan vergleichen.

Eine letztenendes umfassende Erklärung, warum die Bestimmung der Molekulargewichte von Polyhexylisocyanat durch universelle Kalibrierung mißlingt kann leider nicht gegeben werden. Die in diesem Kapitel angedachten Erklärungsversuche haben nur hypothetischen Charakter und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es soll deshalb versucht werden, eine M-H-Beziehung für PHIC in Hexan durch Kombination von Viskosimetrie und Lichtstreuung zu konstruieren.

6.5.4 Bestimmung des M-H-Exponenten aus Viskositäts- und Lichtstreuungen

Zur Bestimmung der M-H-Exponenten α und zur Überprüfung des Konzeptes der universellen Kalibrierung für PHIC in Hexan werden die die intrinsischen Viskositäten der einzelnen Proben gegen die Molekulargewichte aus der Lichtstreuung aufgetragen. Das Vorgehen ist analog zu den vorhergehenden Kapitel.

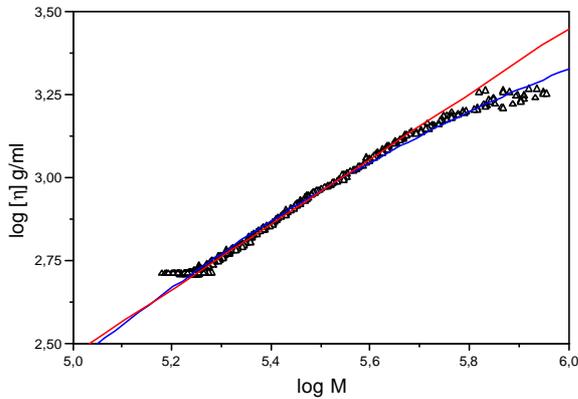


Abb. 6-37: PHICMIB7: Mark-Houwink-Plot aus Viscositäts- und LS-Daten zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit $\alpha = 0,98$ und b) ein Polynom 2. Grades

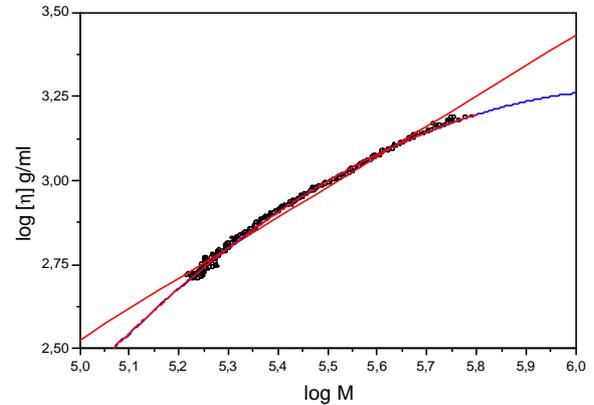


Abb. 6-38: PHICMIB6: Mark-Houwink-Plot zur aus Viscositäts- und LS-Daten zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit $\alpha = 0,90$ und b) ein Polynom 2. Grades

Die entsprechenden Ableitungen des Polynom zweiten Grades, zeigen M-H-Exponenten die den Bereich zwischen wurmartigen Ketten und statistischen Knäuel abdecken.

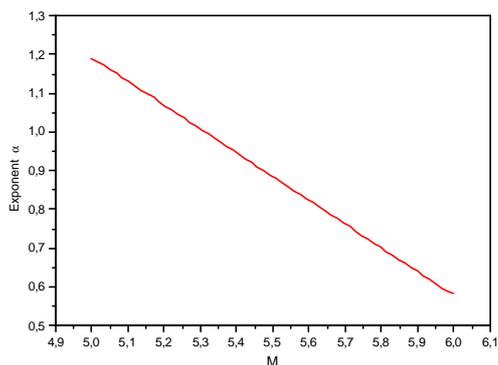


Abb. 6-39: PHICMIB7: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes

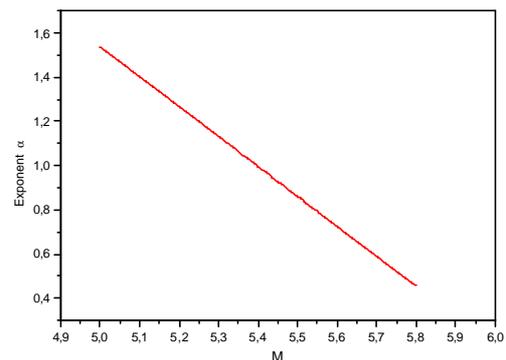


Abb. 6-40: PHICMIB6: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes

Die M-H-Exponenten zeigen eine mit den THF-Ergebnissen vergleichbare Größenordnung und liegen z.T. sogar noch etwas darüber. Es deutet viel darauf hin daß durch Kombination von Viskosimetrie

und Lichtstreuung eine vernünftige und physikalisch sinnvolle Strukturbestimmung von PHIC in Hexan möglich ist (d.h. die Viskositätswerte für PHIC in Hexan sind korrekt).

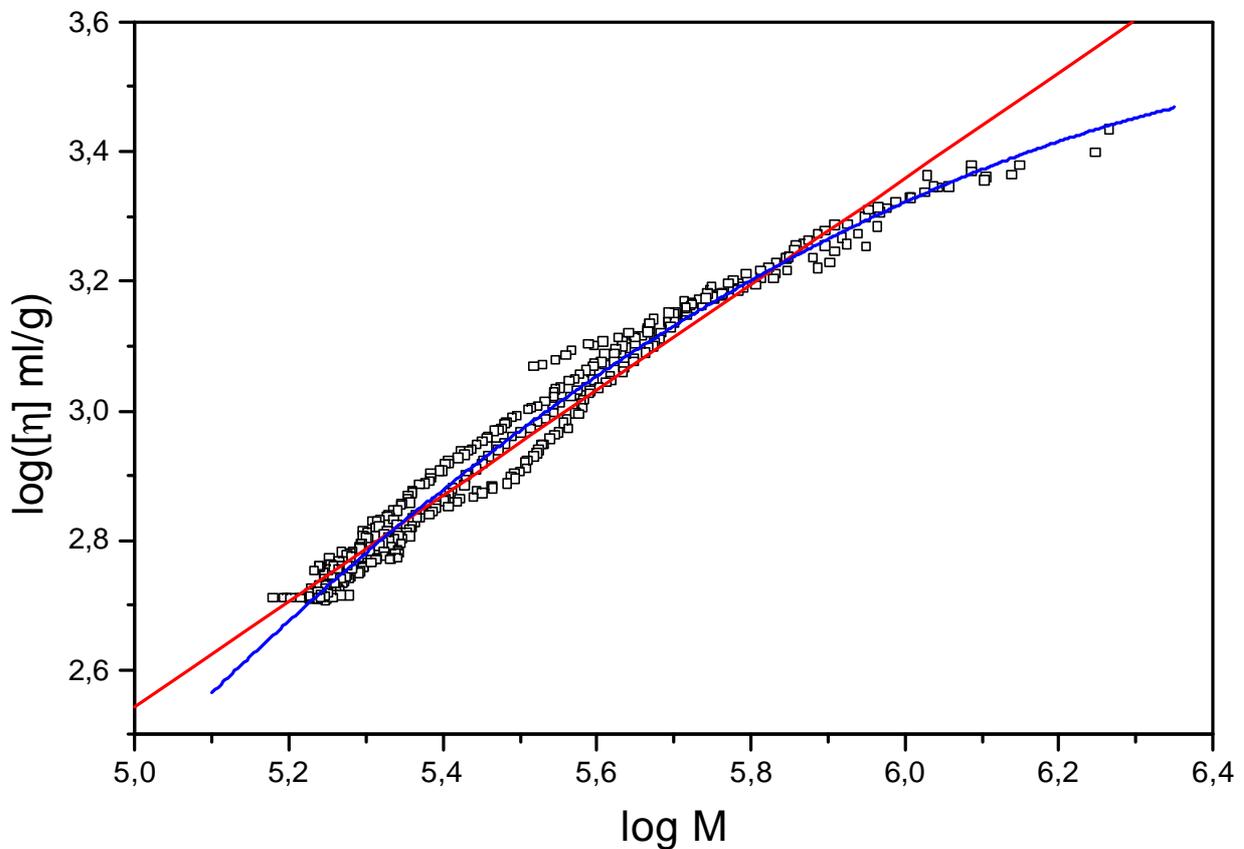


Abb. 6-41: M-H-Masterplot in Hexan: Fünf PHIC verschiedener Molekulargewichte (aus Lichtstreuung) werden als Funktion ihrer intr. Viskositäten $[\eta]$ dargestellt. Bestimmung des M-H-Exponenten aus a) linearem Fit mit $\alpha = 0,85$ und b) einem Polynom zweiten Grades

Der überstrichene Molekulargewichtsbereich zur Beschreibung des Zusammenhanges der intrinsischen Viskosität vom Molekulargewicht liegt zwischen $5,15 < M < 6,4$. Die Auftragung ist deutlich gekrümmt. Auch hierbei wurde versucht mit einem Polynom zweiten Grades eine Anpassung in erster Näherung zu erreichen. In Abb. 6-41 ist wie schon in den vorhergehenden Kapiteln die Abhängigkeit des M-H-Exponenten α vom Molekulargewicht gezeigt.

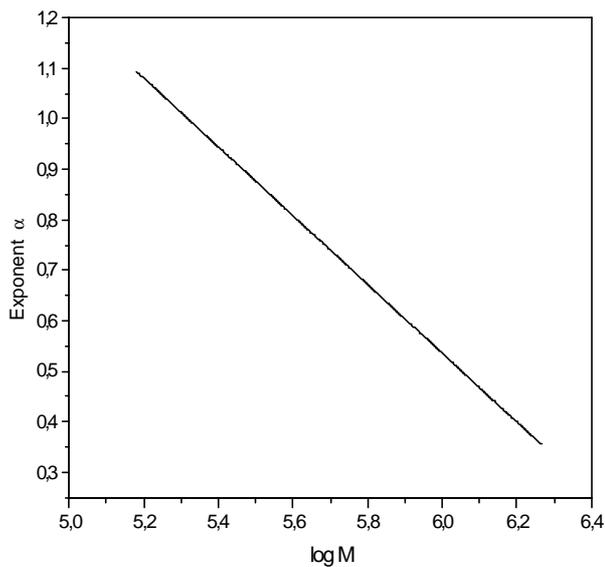


Abb. 6-42: Bestimmung des M-H-Exponenten α aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes

Es zeigt sich daß die Ableitung des Polynom zweiten Grades zu realistischen M-H-Exponenten führt. Die Ergebnisse der gekoppelten Auswertung aus GPC Lichtstreuung und GPC-Viskosimetrie zeigen, daß es sich im Molekulargewichtsbereich $10^5 < M_w < 2 \cdot 10^6$ um Polymere im Übergangsbereich zwischen wurmartigen Polymeren hin zu statistischen Knäuel handelt. An den Flanken sehr großer Molekulargewichte treten M-H-Exponenten auf die physikalisch keine Bedeutung haben. Dies liegt daran, daß hier zum einen das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter wird und zum anderen das Polynom zweiten Grades die experimentelle Kurve nicht mehr so gut beschreibt. Die Ergebnisse dieser kombinierten Auswertung sind bezüglich der M-H-Exponenten vergleichbar mit den Ergebnissen aus für THF.

6.5.5 Bestimmung des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ für verschiedene PHIC in Hexan

Zunächst wird wieder an exemplarischen Beispielen die Auswertung demonstriert und dann anschließend der Masterplot erstellt.

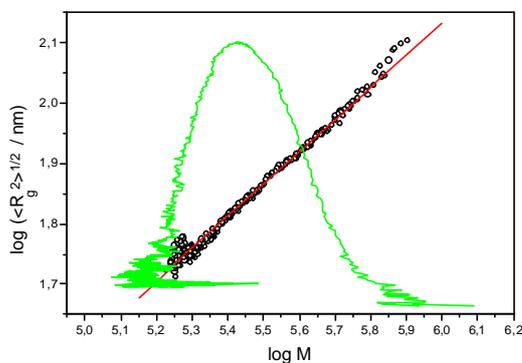


Abb. 6-43: PHICMIB7 350µl: Bestimmung von α_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefit mit: a) linearer Fit;

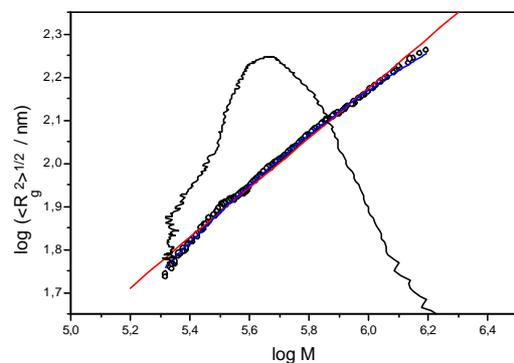


Abb. 6-44: PHICEIBLi2: Bestimmung von α_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefit mit: a) linearer Fit;

Beide Beispiele sind gekennzeichnet durch einen fast linearen Kurvenverlauf. Der Exponent α_s ändert sich über den gesamten Molekulargewichtsbereich nur noch wenig. Dies läßt den Schluß zu, daß die Sekundärstruktur von PHIC in Hexan im Molekulargewichtsbereich von $\log M = 5,3 - \log M = 6,0$ weitestgehend konstant ist. Die in Abb. 6-45 dargestellte Abhängigkeit des Trägheitsradiusexponenten α_s überinterpretiert die Krümmung der $\log [\eta]$ gegen $\log M$ Auftragung.

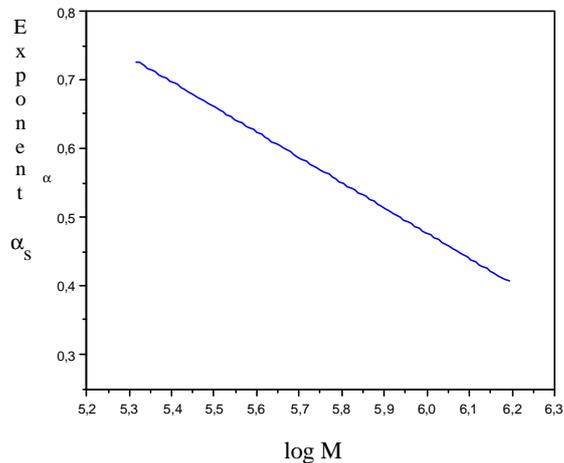


Abb. 6-45: PHICEiBLi-2: Bestimmung des Trägheitsradiusexponent α aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewicht

An den beiden Flanken ist ein leichtes Streuen der Daten zu beobachten. Die Kurven knicken nach unten ab. Die mittlere Steigung liegt bei 0,59 - 0,6. Der Exponent $\alpha_s = 0,6$ korreliert zu den Exponenten für statistische Knäuel, so daß angenommen werden kann, daß PHIC im betrachteten Molekulargewichtsbereich als statistisches Knäuel vorliegt. Diese Ergebnisse zeigen, daß die gefundenen M-H-Exponenten in Hexan aus direkter universeller Kalibrierung als Artefakte anzusehen sind.

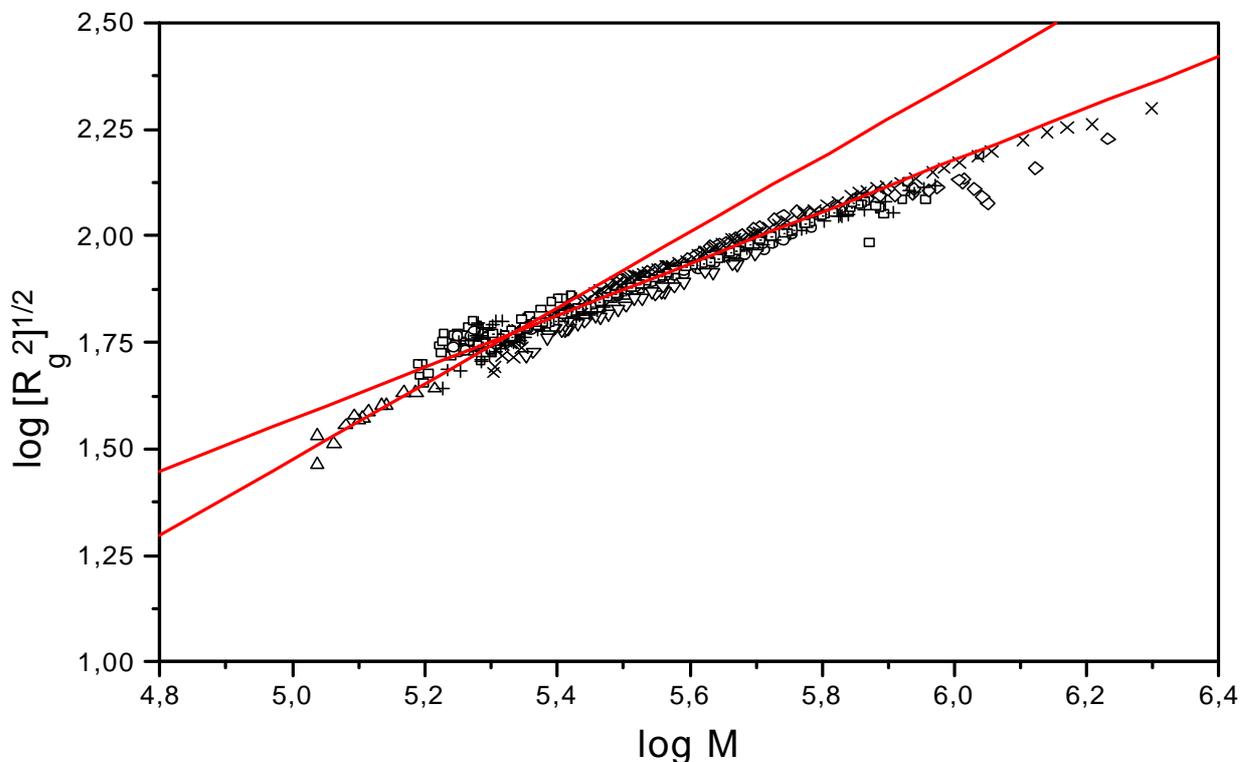


Abb. 6-46: Masterplot: Die Trägheitsradien von 8 PHIC-Proben werden als Funktion des Molekulargewichts dargestellt. Steigung $0,61 \leq \alpha_s \leq 0,89$

Die untersuchten PHIC erstrecken sich über einen Molekulargewichtsbereich von ca. $1 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^6$. Dies entspricht etwas mehr als einer Dekade. Bezüglich des mittleren Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ überstreichen die Polymere ein Intervall zwischen 20 und 200nm.

Unterhalb von $\log M = 5,4$ variiert die Steigung deutlich mit dem Molekulargewicht und zwar zwischen 1,0 und 0,65. Mit zunehmendem Molekulargewicht und Trägheitsradius zeigt der Masterplot nur noch eine leichte Abwärtskrümmung. Letztlich kann die mittlere Steigung oberhalb von $\log M = 5.5$ mit 0,6 angegeben werden.

6.5.6 Vergleich der Mark-Houwink- und Trägheitsradiusexponenten a und a_s

Im Grenzfall einer unendlich langen Kette gilt für den M-H-Exponenten α und den Trägheitsradiusexponenten α_s folgender Zusammenhang $3a_s = a + 1$ bzw. $\alpha_s = \frac{\alpha + 1}{3}$ (siehe Kap.3.4. vgl. Gl. 3-47).

Nachfolgend werden die gefundenen Exponenten α und α_s für PHIC in THF und Hexan exemplarisch für $M = 1 \cdot 10^5$ miteinander verglichen.

Tab. 6-2: Vergleich der Trägheitsradius- und M-H-Exponenten für PHIC in THF und Hexan. Dargestellt sind der größte und der kleinste gefundene Wert für das Molekulargewicht $1 \cdot 10^5$

THF			Hexan		
α	α_s	$\frac{\alpha + 1}{3}$	α	α_s	$\frac{\alpha + 1}{3}$
0,81	0,66	0,6	0,98	0,67	0,66
0,75	0,65	0,58	0,8	0,61	0,60

Die Übereinstimmung zwischen den Exponenten α_s und der zum Vergleich nach Gl. 3-47 umgerechneten Exponenten α in THF kann als zufriedenstellend betrachtet werden. Sie liegen beide in der gleichen Größenordnung und variieren um maximal 0,07 Einheiten. Daß die Größen nicht identisch sind, liegt u.a. daran daß die oben formulierte Gleichheit einer Grenzwertbetrachtung entspricht, und nur im Falle unendlich großer Polymerketten gilt.

Der Vergleich der M-H-Exponenten α und des Trägheitsradiusexponenten α_s in Hexan zeigt eine noch deutlichere Übereinstimmung. Dies war auch zu erwarten, da für die relevante M-H-Auswertung in Hexan nicht auf die universelle Kalibrierung zurückgegriffen, sondern mit absolut bestimmten

Lichtstremolekulargewichten und Viskositäten gearbeitet wurde. Für den M-Hexponenten α finden sich Mittelwerte zwischen 0,8 und 1.

Die α_s -Werte in Hexan sind ebenfalls gut vergleichbar, mit den Exponenten α und α_s in THF. Dies spricht dafür, daß Polyhexylisocyanat in zwei so unterschiedlichen Lösungsmitteln wie THF und Hexan ähnlich expandiert ist und somit auch ähnliche Struktur besitzt. Nur dann können die α und α_s Werte auch ähnliche Größen annehmen. Dieses Ergebnis ist schon etwas erstaunlich, da sich THF und Hexan in ihrer Polarität stark unterscheiden, so daß eigentlich ein sehr unterschiedliches Aufweiten der Polymerknäule erwartet worden wäre. Die Ähnlichkeit der Molekülstrukturen für beide Lösungsmittel, wird auch im nächsten Kapitel (Kap. 6.6) bestätigt.

Zusammenfassend läßt feststellen, daß die Trägheitsradien aus den Lichtstreuuntersuchungen in THF und Hexan eine zufriedenstellende Übereinstimmung zeigen.

Die mittlere Steigung und somit der Exponent α_s der $\log[\langle R_g^2 \rangle^{1/2}] \log M$ Auftragung liegt für den betrachteten hochmolekularen Bereich der untersuchten Polyhexylisocyanat für beide Lösungsmittel zwischen 0,6 und 0,7. Dieser Wert von α_s repräsentiert einen statistisches Knäuel.

6.6 Bestimmung der Molekülparameter für semiflexible Ketten

6.6.1 Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchungen

Aus Lichtstreuuntersuchungen an semiflexiblen Polymerketten, können Struktur- und polymerspezifische Molekülparameter wie die Persistenzlänge, q , die Kuhnsche Länge, L_k , die Konturlänge, L , sowie die molare Masse per Monomereinheitslänge, M_L , berechnet werden. Zur Bestimmung der Molekülparameter wird das Modell von Kratky und Porod zur Beschreibung semiflexibler Polymerketten zugrunde gelegt (siehe Kap. Theoretische Grundlagen).

Zur Berechnung der relevanten Molekülparameter kann entweder eine direkte Anpassung der von Benoit und Doty⁵³ formulierten Beziehung für zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht (Gl. 6-5), oder eine hieraus resultierende linearisierte Form (Gl. 6-4 eine in erster Näherung gültige Geradengleichung) benutzt werden (siehe Kap. Theoretische Grundlagen).

$$\left(\frac{M}{\langle R_g^2 \rangle} \right)^{1/2} = \left(\frac{3M_L}{q} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{3qM_L}{2M} \right) \quad \text{Gl. 6-4}$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \left(\frac{qM}{3M_L} \right) - q^2 + \left(2q^3 \cdot \frac{M_L}{M} \right) \left[1 - \left(q \cdot \frac{M_L}{M} \right) \left(1 - e^{(-M/qM_L)} \right) \right] \quad \text{Gl. 6-5}$$

6.6.1.1 Bestimmung der „worm-like chain“-Parameter M_L und q für PHIC in THF

6.6.1.1.1 Geradengleichungsmethode

Eine Auftragung, entsprechend der aus der Benoit und Doty Beziehung zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht formulierten Geradengleichung (Gl. 6-4), führt bei fast allen Proben zu dem erwarteten linearen Bereich. Dieser erstreckt sich jedoch nicht über die gesamte Polymerprobe. An den Flanken der untersuchten PHIC treten Streuung und Abweichung von der Linearität auf.

Auf der hochmolekularen Seite des Eluogramms ist dies auf kleine Polymerkonzentrationen, die zwangsläufig zur Streuung bzw. zum Rauschen von Daten führt, zurückzuführen. An der niedermolekularen Flanke stellen das immer kleiner werdende Molekulargewicht und der ebenfalls kleiner werdende Trägheitsradius den limitierenden Faktor dar.

Zur Berechnung der Persistenzlänge q und des „Shift-Faktors“ M_L wird daher nur der mittlere lineare Teil der Polymerprobe herangezogen.

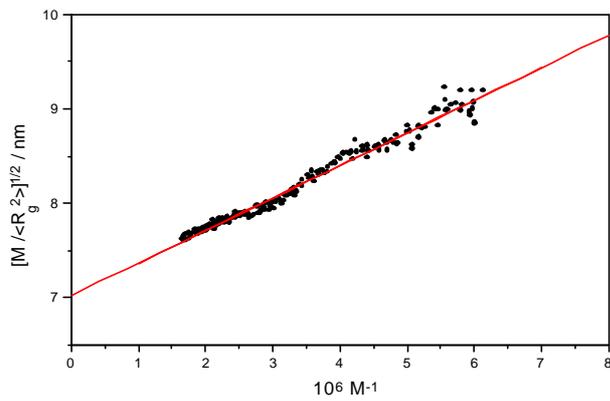


Abb. 6-47: Probe PHIC EIBLi 2; Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in THF aus Steigung und Achsenabschnitt
 $q = 44 \text{ nm}$, $M_L = 733 \text{ nm}^{-1}$

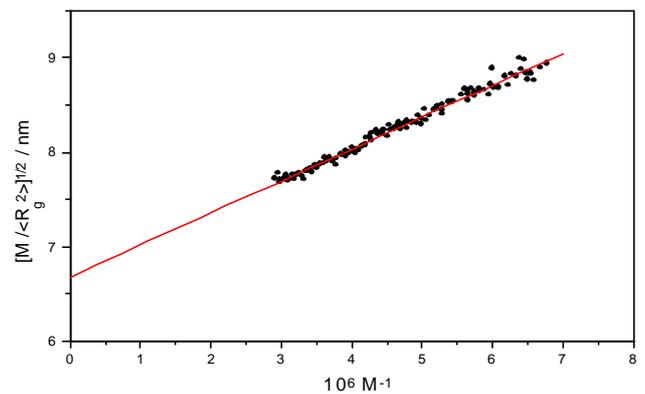


Abb. 6-48: Probe PHICMIB-7, Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in THF aus Steigung und Achsenabschnitt
 $q = 48 \text{ nm}$, $M_L = 708 \text{ nm}^{-1}$

Der lineare Bereich des Masterplots erstreckt sich über ein Molekulargewichtintervall von $1,4 \cdot 10^5 < M < 1 \cdot 10^6$. Innerhalb dieses Molekulargewichtintervalls liegen die PHIC als semiflexible Ketten vor. Die Molekülparameter können über den Bereich einer Dekade im Molekulargewicht ermittelt werden.

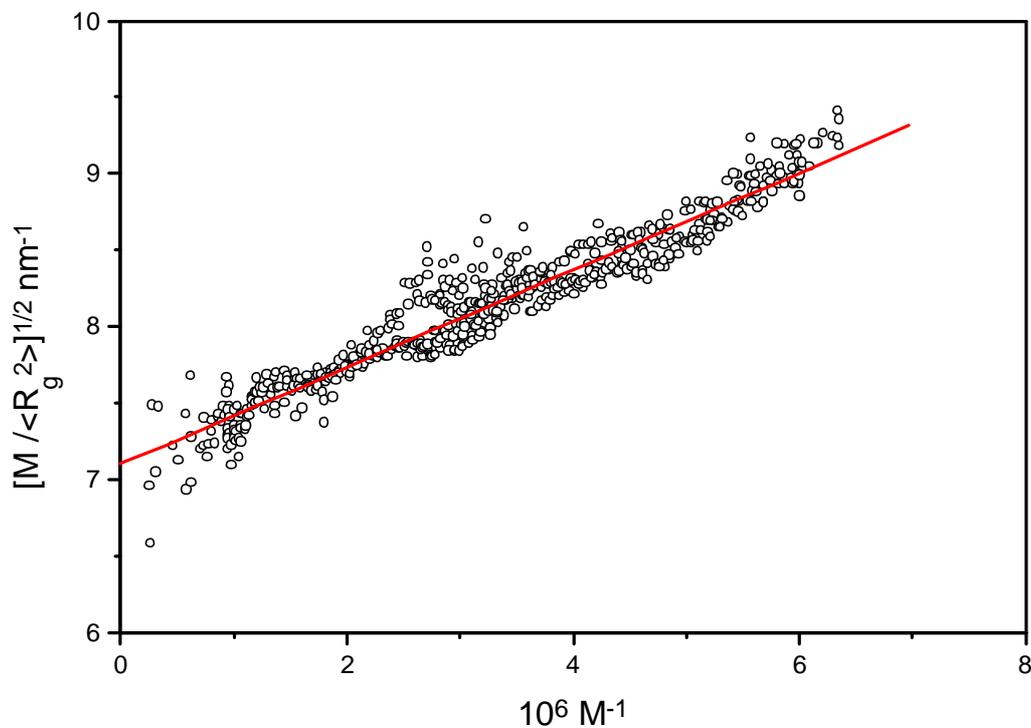


Abb. 6-49: Masterplot Probe PHIC EIBLi2; MIB-6; Fl-K1-3; Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC aus Gl. 6-4; $q=42,1 \text{ nm}$ $M_L 707 \text{ nm}^{-1}$

Der aus dem Masterplot erhaltene Werte für die Persistenzlänge q von PHIC in THF liegt bei $42,1 \pm 1$ nm. Als Shift-Faktor M_L liefert der Masterplot einen Wert von 707 ± 8 nm.

Die Ergebnisse für den Shift-Faktor M_L und die Persistenzlänge q von PHIC in THF können sowohl für die einzeln ausgewerteten Proben als auch für den Masterplot als übereinstimmend im Rahmen der Meßgenauigkeit angesehen werden.

6.6.1.1.2 Anpassungsrechnungen

Nachfolgend sollen die aus Gl. 6-5 durch Anfitzen ermittelten Werte von q und M_L gezeigt werden.

Bei der Auswertung wurde auf die Kombination verschiedener PHIC-Datensätze aus verschiedenen PHIC-Proben zurückgegriffen, da die Erstellung eines Masterplots in Abhängigkeit der berücksichtigten PHIC Proben eine deutliche Diskrepanz in den erhaltenen Werten für q und M_L zeigt. Grund hierfür war die zum Teil aufgetretene relativ deutliche Streuung der einzelnen Proben im Trägheitsradius innerhalb desselben Molekulargewichtsbereiches.

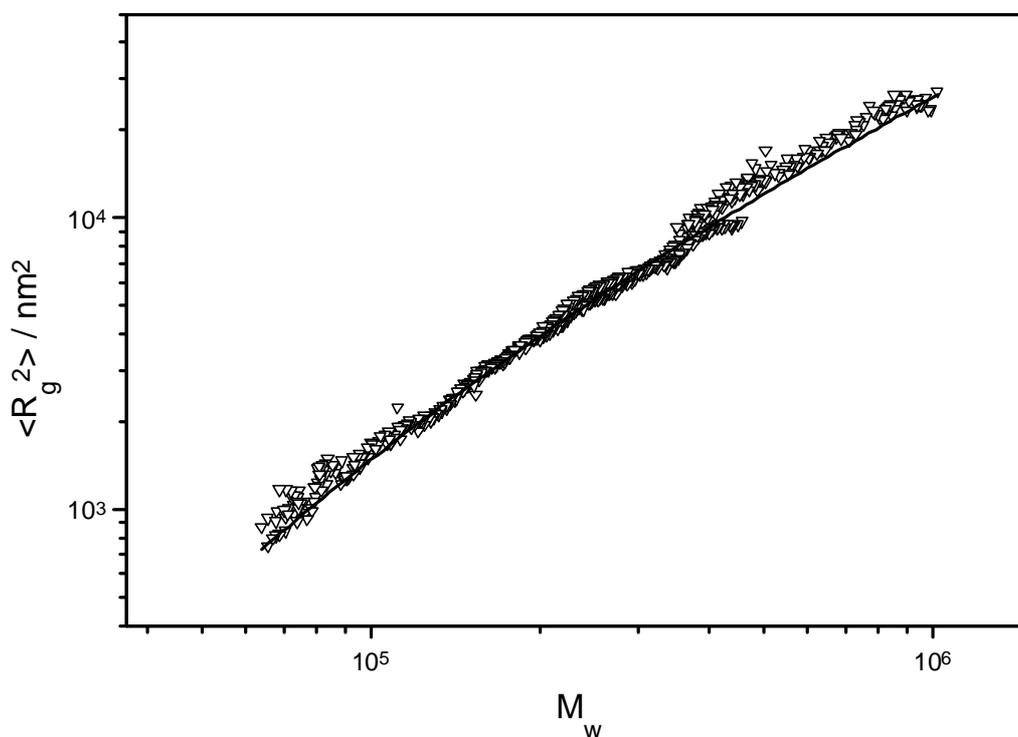


Abb. 6-50: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen durch Kombination verschiedener Datensätze nach Gl. 6-5) $q = 66$ nm, $M_L = 681$ nm⁻¹

Bei der Auswahl der Datensätze wurde versucht ein möglichst großes Molekulargewichtintervall abzudecken.

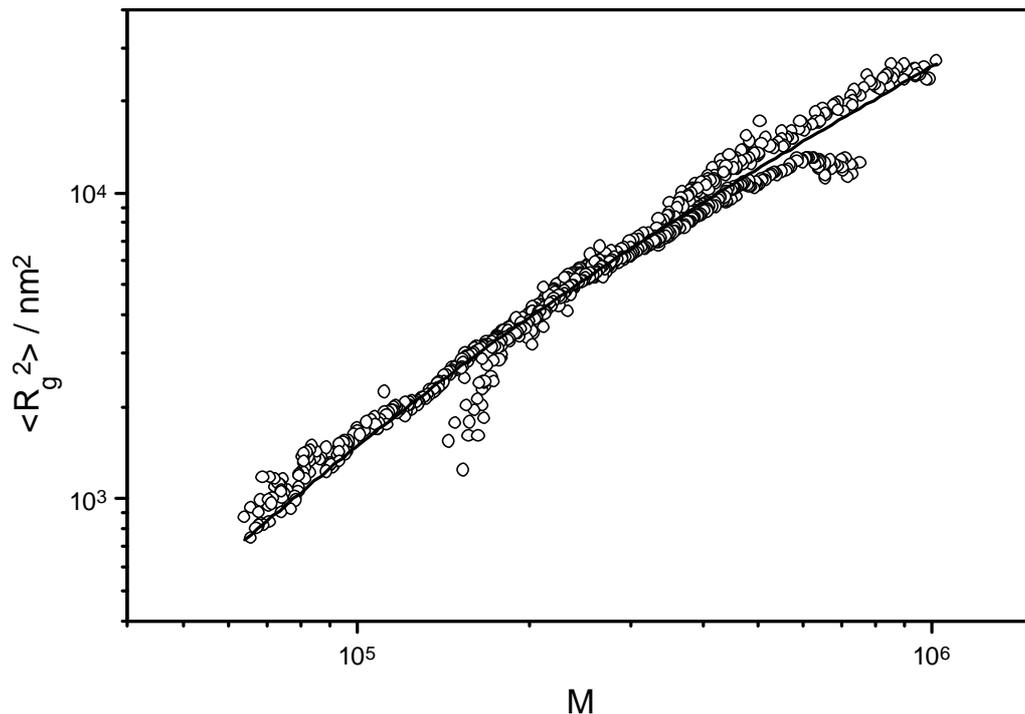


Abb. 6-51: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen durch Kombination verschiedener Datensätze nach Gl. 6-5 $q = 46 \text{ nm}$, $M_L = 549 \text{ nm}^{-1}$

Der zur Bestimmung von q und M_L überstrichene Molekulargewichtsbereich für die Anpassungsrechnungen umfaßt 1,5 Dekaden und liegt zwischen $5 \cdot 10^4$ und $1,5 \cdot 10^6$. Dies entspricht dem Molekulargewichtintervall in dem PHIC als semiflexible Kette vorliegt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen für q und M_L ermittelt aus Steigung und Achsenabschnitt der linearisierten Auftragung von $(M/\langle R_g^2 \rangle)^{1/2}$ gegen M^{-1} streuen die durch Anpassungsrechnungen gefundenen Werte für die Persistenzlänge q und den Shift-Faktor M_L etwas mehr.

Für den Shift-Faktor M_L findet man in Abhängigkeit der verwendeten PHIC Datensätze Werte zwischen 549 und 681 nm^{-1} für THF als Lösungsmittel.

Das Ergebnisintervall der Persistenzlänge q von PHIC in THF überstreicht den Bereich von $46 - 66 \text{ nm}$.

Das mittlere Fehlerintervall für die verschiedenen Anpassungsrechnungen liegt im Bereich von $\pm 20 \text{ nm}$ für den Shift-Faktor M_L und $\pm 5 \text{ nm}$ für die Persistenzlänge q .

Tab. 6-3: Ergebnisse und Literaturdaten für semiflexible PHIC-Ketten in THF bei 25 °C.

Persistenzlänge q in nm	Shift-Faktor M_L in nm^{-1}	Quelle
42 ± 1	707 ± 8	diese Arbeit, linearer Fit
50 ± 6	614 ± 65	diese Arbeit, Anpassung an Gl. 6-5
42,5	640 (geschätzt) ³	Berger; Tidswell ⁷⁴

Bezüglich der Persistenzlänge q liegen die eigenen Ergebnisse im Bereich der Literaturdaten für die Auswertung über die Geradengleichung. Die aus den Anpassungsrechnungen erhaltenen Persistenzlängen q , liegen leicht über den Werten der Literatur. Die Ergebnisse für den Shift-Faktor M_L hingegen liegen im Fall der Anpassungsrechnung leicht unterhalb und im Falle der linearen Auftragung leicht oberhalb der Literaturdaten. Unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen stimmen die eigenen Ergebnisse jedoch gut mit den Literaturdaten überein. Das Fehlerintervall für den Shift-Faktor liegt absolut betrachtet deutlich über dem der Persistenzlänge. Der relative Fehler für beide Molekülparameter liegt aber im Bereich $\leq 11\%$.

Die über GPC-Lichtstreuung ermittelten Molekülparameter sind vergleichbar mit den Literaturergebnissen, die auf Batchmessungen an fraktionierten Polymerproben basieren. Zur Diskussion der physikalischen Bedeutung der Zahlenwerte siehe Kap. 6.6.2).

³ Der Shift-Faktor M_L für PHIC in THF von Berger und Tidswell wurde durch Anpassen von Gl. 6-5 für $\langle R_g^2 \rangle$ einer semiflexiblen Kette abgeschätzt.

6.6.1.2 Bestimmung der „worm-like chain“ Parameter M_L und q für PHIC in Hexan

6.6.1.2.1 Geradengleichungsmethode

Die Bestimmung der Molekülparameter M_L und q aus der Geradengleichungsmethode erstreckt sich über einen linearen Bereich von $2 \cdot 10^5 < M < 7 \cdot 10^5$.

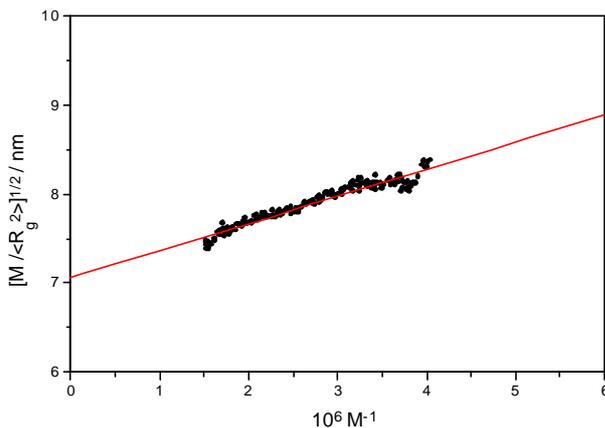


Abb. 6-52: PHIC-AMIB-3; Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in Hexan nach Gl. 6-4; $q = 41,7 \text{ nm}$ $M_L = 691 \text{ nm}^{-1}$

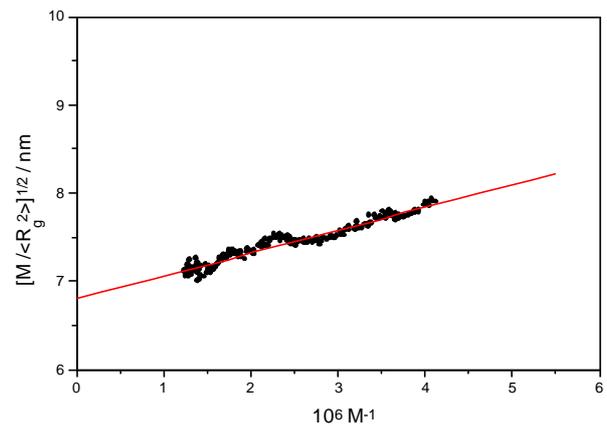


Abb. 6-53: PHIC-Misch3 Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in Hexan nach Gl. 6-4; $q = 40,6 \text{ nm}$ $M_L = 625 \text{ nm}^{-1}$

In *Abb. 6-52* und *Abb. 6-53* wird an zwei Beispielen exemplarisch die Bestimmung von M_L und q gezeigt. Der lineare Bereich ist deutlich zu erkennen. Die so ermittelten Parameter liegen bezüglich M_L in einem Intervall von $625 - 691 \text{ nm}^{-1}$ und bezüglich q zwischen $40,6$ und $41,7 \text{ nm}$. Ebenso wie in THF ist auch in Hexan die Bestimmung von M_L und q einer Streuung unterworfen die für M_L größer als für q ist.

Abb. 6-54 zeigt einen Masterplot zur Bestimmung von M_L und q . Augenscheinlich ist, daß die im Masterplot zusammengefaßten Datensätze eine gewisse Bandbreite aufweisen. Dieser Effekt trat auch bei der Erstellung der GPC-Eichkurven, der Bestimmung der Mark-Houwink-Exponenten α , sowie des Trägheitsradius-Exponenten α_s auf.

Im Rahmen des Masterplots wird ein Molekulargewichtsbereich $2 \cdot 10^5 < M < 1 \cdot 10^6$ abgedeckt. Dieser Molekulargewichtsbereich korrespondiert zu einem semiflexiblen Kettenverhalten von PHIC. Der Masterplot liefert für PHIC in Hexan eine Persistenzlänge $q = 44,1 \pm 1 \text{ nm}$ und einen molekularen Shift-Faktor $M_L = 679 \pm 20 \text{ nm}^{-1}$.

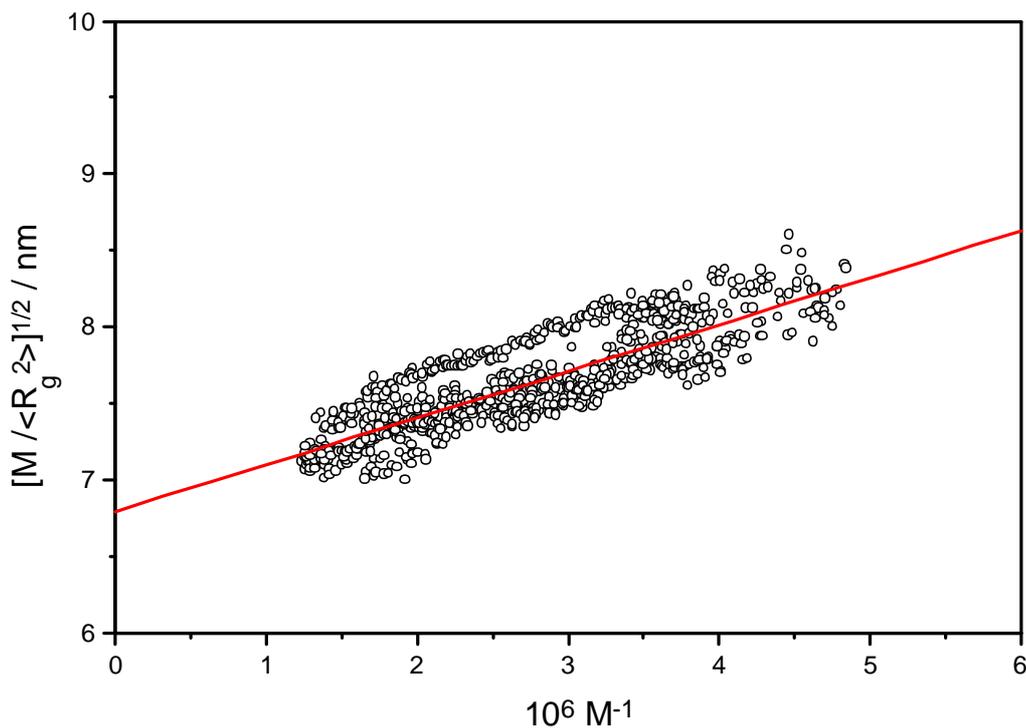


Abb. 6-54: Masterplot: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L nach Gl. 6-4 $q = 44.1 \pm 1 \text{ nm}$ $M_L = 679 \pm 20 \text{ nm}^{-1}$

6.6.1.2.2 Anpassungsrechnung

Analog zu den Untersuchungen in THF, soll auch für Hexan als Lösungsmittel versucht werden die Molekülparameter M_L und q für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen zu bestimmen.

Grundlage hierfür ist ebenfalls die Fundamentalgleichung für wurmartige monodisperse Polymerketten von Benoit und Doty (Gl. 6-5).

Der Molekulargewichtsbereich der ausgewerteten Proben liegt zwischen $2 \cdot 10^5$ und $2 \cdot 10^6$.

Das Anfitzen der PHIC Datensätze in Hexan mit Gl. 6-5 liefert z.T. deutlich niedrigere Parameter q und M_L als in THF. Für die Auswertung der Einzelproben schwanken die Werte für q zwischen 33 und 45 nm. Die Bestimmung des Shift-Faktor M_L liegt in einem Bereich zwischen 500 und 650 nm. In Abb. 6-55 sind zwei exemplarische Proben dargestellt.

Augenscheinlich ist die, im Vergleich zu den THF Untersuchungen, weniger ausgeprägte Krümmung der Auftragungen.

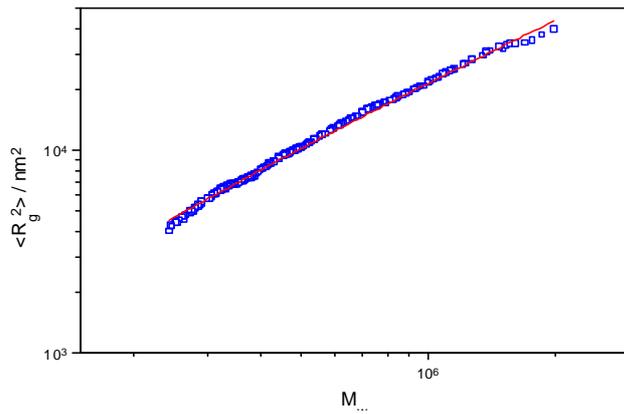


Abb. 6-55: Probe PHICEIBLi-2 Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Gl. 6-5 $q = 33,5 \text{ nm ML} = 496 \text{ nm}^{-1}$

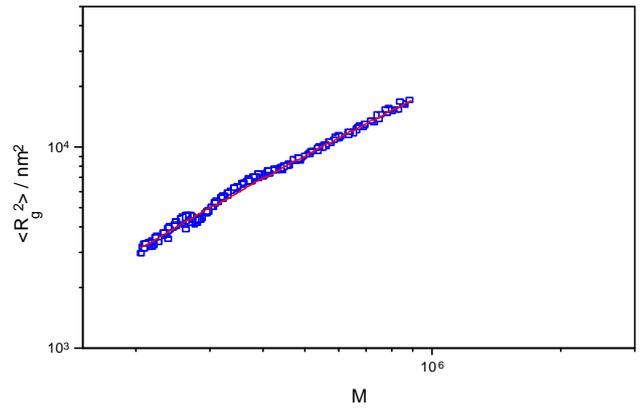


Abb. 6-56: Probe PHICK1-2: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten Gl. 6-5; $q = 37 \text{ nm ML } 693 \text{ nm}^{-1}$

Der Masterplot überstreicht ein Molekulargewichtsbereich von $2 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^6$. Für dieses Molekulargewichtsbereich findet sich ein mittlerer Shift-Faktor M_L von $639 \pm 5 \text{ nm}^{-1}$ und eine mittlere Persistenzlänge von $43 \pm 1 \text{ nm}$.

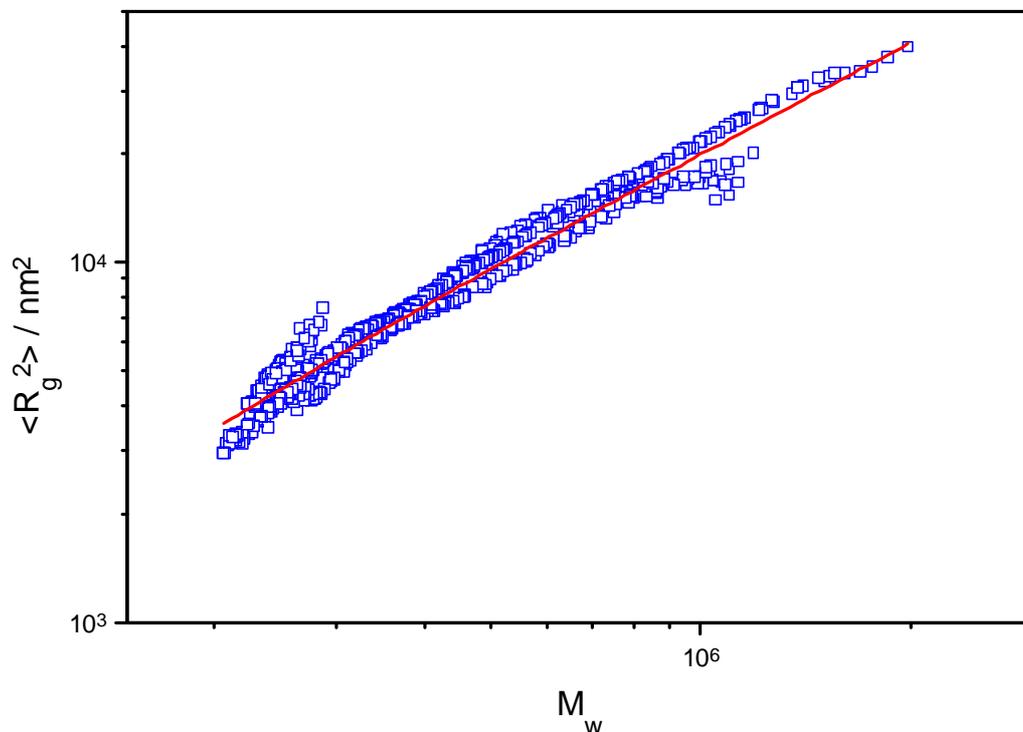


Abb. 6-57: Masterplot: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen: nach Benoit und Doty; $q = 43,5 \text{ nm ML} = 639 \text{ nm}^{-1}$

Beim Vergleich der Ergebnisse für M_L und q aus den beiden verschiedenen Auswertemethoden findet man Übereinstimmung für die Persistenzlänge q von PHIC in Hexan unabhängig von der Auswertung. Die Ergebnisse für den Shift-Faktor unterscheiden sich um 40 nm oder 6%.

Tab. 6-4: Parameter für semiflexible Ketten in Hexan und Vergleich mit den Literaturdaten

Persistenzlänge q in nm	Shift-Faktor M_L in nm ⁻¹	Quelle
$44,1 \pm 1$	679 ± 20	diese Arbeit, linearer Fit
$43 \pm 0,5$	639 ± 10	diese Arbeit, Anpassung an Gl. 6-5
42 ± 1	715 ± 15	Murakami; Norisuye; Fujita ⁷⁵
42 ± 2	640 ± 70	Rubingh; Yu ¹⁴

6.6.2 Diskussion der Molekülparameter in verschiedenen Lösungsmittel

In Tab. 6-5 werden nochmals alle Ergebnisse in THF und Hexan gemeinsam mit einigen in diesem Zusammenhang relevanten Literaturdaten dargestellt. Entsprechend dieser Daten, scheint Dichlormethan ($q = 21$ nm) ein sehr gutes Lösungsmittel für PHIC zu sein. Nur wenn das Polymerknäuel gut durchspült ist, kann die Flexibilität der Kettensegmente untereinander zunehmen, was wiederum eine reduzierte Persistenzlänge zur Folge hat. Außerdem führt die bessere Durchspülung eines Polymerknäuels auch zu einer besseren Löslichkeit des Polymeren im relevanten Lösungsmittel. Lichtstreuuntersuchungen in Dichlormethan hingegen, gestalten sich aber recht schwierig da PHIC in Dichlormethan nur ein Brechungsincrement $dn/dc < 0,03$ besitzt. Deswegen wurde in dieser Arbeit auf Dichlormethan als Lösungsmittel verzichtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die durch GPC-Lichtstreuung gefundene Persistenzlänge q in THF etwas größer ist als in Hexan. Der Unterschied ist allerdings nicht signifikant. Im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen kann die Persistenzlänge q für beide Lösungsmittel als vergleichbar angesehen werden. Einen Einfluß der unterschiedlichen Polaritäten und somit auch der Polymer/Lösungsmittelwechselwirkungen von THF und Hexan auf die Moleküldimensionen von PHIC ist nicht festzustellen.

Im Vergleich zu den aufgeführten Literaturdaten, die immer an fraktionierten Proben im Batch-Modus durchgeführt wurden, sind die Persistenzlängen q von PHIC aus dieser Arbeit, für THF als Lösungsmittel, im Mittel ca. 4-8 nm d.h. 10-20% größer. Für die Persistenzlängen in Hexan ergibt sich nur ein um 1-2 nm größerer Wert verglichen mit den Literaturdaten. Dieser kann aber im Rahmen der Meßgenauigkeit als identisch angesehen werden kann.

Tab. 6-5: Persistenzlänge, Shift-Faktor und Konturlänge pro Monomereinheit für PHIC in verschiedenen Lösungsmittel

Lösungsmittel	Persistenzlänge q in nm	Shift-Faktor M_L in nm^{-1}	Konturlänge pro Monomer / nm M_0/M_L	Quelle
THF bei 25°C	42 ± 4	707 ± 28	$0,180 \pm 0,007$	diese Arbeit, linearer Fit
THF bei 25°C	50 ± 5	614 ± 65	$0,207 \pm 0,02$	diese Arbeit, Anpassung an Gl. 6-5
THF bei 25°C	42,5	640 (geschätzt) ⁴	0,199	Berger; Tidswell ⁷⁴
Hexan bei 25°C	$44,1 \pm 1$	679 ± 20	$0,187 \pm 0,005$	diese Arbeit, linearer Fit
Hexan bei 25°C	$43 \pm 0,5$	639 ± 10	$0,199 \pm 0,005$	diese Arbeit, Anpassung an Gl. 6-5
Hexan bei 25°C	42 ± 1	715 ± 15	$0,178 \pm 0,004$	Murakami; Norisuye; Fujita ⁷⁶
Hexan bei 25°C	42 ± 2	640 ± 70	0,199	Rubingh; Yu ⁴⁰
Toluol	37	740	0,172	Itou, Teramoto
Butylchlorid	35	760	0,167	Murakami, Norisuy ^{43e}
Dichlormethan	21	740	0,172	Itou, Teramoto ¹⁴

Auch bezüglich der Shift-Faktoren M_L kann, im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß des Lösungsmittels gefunden werden. Unabhängig vom Lösungsmittel liegen die gefundenen Shift-Faktoren in THF zwischen 614 und 722 nm und in Hexan zwischen 639 und 679 nm. Die Streuung der eigenen M_L - Daten findet sich auch im direkten Vergleich der Literaturdaten (auch für ein und dasselbe Lösungsmittel) wieder.

Konstatiert werden hingegen muß ein kleiner Unterschied ist im Rahmen der Auswertemethode. Die aus den Anpassungsrechnungen erhaltenen Shift-Faktoren M_L liegen immer etwas unterhalb der Werte die durch die linearen Fitmethode gefunden werden. Ursache hierfür, könnte die beim Linearisieren gemachte Vernachlässigung eines Teils des exponentiellen Gliedes aus der ursprünglichen Benoit-Doty Gleichung (siehe Gl. 6-4) sein. Andererseits hingegen, führt das direkte Anpassen von Gl. 6-4

⁴ Der Shift-Faktor M_L für PHIC in THF von Berger und Tidswell wurde durch anfitzen von Gl. 6-5 für $\langle R_g^2 \rangle$ einer semiflexiblen Kette abgeschätzt.

an die experimentellen Daten wegen der freien Wahl der Parameter zu einem relativ großen Fehler in der Bestimmung von q und M_L .

Der Shift-Faktor bzw. die Molmasse pro Einheitslänge, M_L , ist zwar eine aus den Meßergebnissen unmittelbar zugängliche Größe, die aber wie schon erwähnt, keine direkte physikalische Anschauung besitzt. Aus dem Molekülparameter M_L und der Molmasse M_0 des Monomeren läßt sich aber eine Größe berechnen, die als Konturlänge pro Monomer ($L/P = M_0/M_L$) eines Polymeren angesehen werden kann (siehe Kap. Theoretische Grundlagen).

Dieser Quotient kann als direktes Maß für die lokale Steifigkeit eines Polymermoleküls in Lösung angesehen werden. Je größer dieser Quotient ist, desto gestreckter liegt ein Monomer in der Polymerkette vor d. h. umso größer ist bei helicalen Polymeren auch die Ganghöhe einer Helix. Für verschiedene Polymer in verschiedenen Lösungsmittel kann so die Flexibilität und somit die Wechselwirkungen von Polymer und Lösungsmittel verglichen werden.

$$M_L = \frac{M}{L} = \frac{M_0 \cdot P}{L} \quad \text{Gl. 6-6}$$

bzw.

$$\frac{L}{P} = \frac{M_0}{M_L} \quad \text{Gl.6-7}$$

Hierbei sind M das Molekulargewicht, M_0 die Molmasse des Monomeren, P der Polymerisationsgrad, L die Konturlänge und M_L die Molmasse per Monomereinheitslänge.

Die aus der eigenen Arbeit erhaltenen Konturlängen pro Monomer HIC liegen im Mittel in THF zwischen 0,176 und 0,207 nm und somit in der Größenordnung der anderen Literaturstudien mit THF als Lösungsmittel.

Für Hexan als Lösungsmittel liegen die Werte zwischen 0,189 und 0,199 nm. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Literaturdaten zufriedenstellend.

Wie schon in der Einleitung erwähnt stellen die Polyisocyanate eine 8/3 Helix mit einer Ganghöhe von 0,517 nm dar¹¹. Aus der Ganghöhe und der Helixkonformation 8/3, d.h. 8 Monomere pro 3 Windungen ergibt sich ein Zahlenwert von $\frac{0,517 \text{ nm} \cdot 3}{8} = \frac{1,551}{8} \text{ nm} = 0,194 \text{ nm}$. Dieses ist der Beitrag eines jeden Monomeren zur Ganghöhe der Helix. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit berechneten Konturlängen pro Monomer. Konformationsrechnungen von Troxell und Scheraga⁷⁷ ergeben für Polymethylisocyanat (PMIC) eine Steigung bzw. eine Neigung der Helix von 0,18 nm pro Monomer.

Auch wenn der direkte Zusammenhang einer lokalen Struktur eines realen Polymers und dem Parameter M_L einer semiflexiblen Kette noch nicht vollständig verstanden ist, so scheint jedoch augenscheinlich, daß die von Troxell und Scheraga⁷⁷ berechnete Steigung einer PMIC-Helix pro Monomer mit 0,18 nm pro Monomer identisch ist mit der Konturlänge pro Monomerbaustein entlang einer helicalen Polymerkette. Außerdem gibt der Vergleich der experimentell ermittelten Daten dieser Arbeit für die Konturlänge pro Monomer mit den theoretischen Berechnungen von Torxel und Scheraga Anlaß zu der Vermutung, daß die Länge der Seitenketten für Polyisocyanate keinen Einfluß auf die Außdehnung der Monomere im Kettenrückrat und somit auch der Polymerhelix hat.

Die Koinzidenz beider molekularer Größen bzw. Parameter gibt Anlaß zu der Vermutung daß die von Shmueli et al. aus Röntgenstrukturuntersuchungen an PBIC gefundene Helix, beschrieben durch 8 Monomere pro 3 Windungen (mit einer Steigung von 0,18 nm pro Monomer), letztlich auch die lokale Konformation von Polyalkylisocyanaten in verdünnten Lösungen beschreibt⁷⁸.

Unter diesen Voraussetzungen, läßt sich dann auch eine Abschätzung der Helixwindungen für eine Persistenzlänge vornehmen. Wird eine mittlere Persistenzlänge von 40 nm für PHIC angenommen, so ergeben sich bei einer Steigung von 0,19 nm pro Monomer mit $H_n = \frac{q}{L/P}$ ca. 220 Helixwindungen,

H_n , pro Persistenzlänge. Bei 8 Monomeren pro 3 Windungen ergeben sich somit im 586 Monomereinheiten. Legt man ein Molmasse pro Monomer von 127.2 g zugrunde so erhält man ein mittleres Molekulargewicht von ca. 75000. Dieses so berechnete Molekulargewicht entspricht bei Polyhexylisocyanaten wie erwartet, dem Bereich semiflexibler Strukturen. Dies bedeutet, daß die Interpretation des Shift-Faktors und des Quotienten $M_0/M_L = L/P$ als physikalisch sinnvoll angesehen werden kann.

6.7 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen

Wurmartige Polymere lassen sich auch sehr gut viskosimetrisch untersuchen. Zur theoretischen Beschreibung derartiger Polymere in Lösung, dient ein drei Parametermodell von Yamakawa und Fujii. Neben der Persistenzlänge, q , und dem Proportionalitätsfaktor, M_L , wird zur Beschreibung einer wurmartigen Kette auch noch der Durchmesser, d , der Polymerkette benötigt (siehe Kap 3.3.2 und Kap. 3.3.3). Die Bestimmung aller drei Parameter gestaltet sich aber recht aufwendig.

Basierend auf der Theorie von Yamakawa und Fujii formulierte Bohdanecky⁵⁷ eine etwas elegantere Beschreibung wurmartiger Polymere aus Viskositätsdaten. Auch hierbei werden die drei Parameter q , M_L und d zugrundegelegt, die aber über linearisierte Auftragungen der intrinsischen Viskosität gegen das Molekulargewicht abgeschätzt werden können (siehe Kap.3.3.2 und Kap. 3.3.3).

6.7.1 Bestimmung der Molekülparameter nach Bohdanecky

Aus dem linearisierten Ansatz zur Bestimmung der Molekülparameter für wurmartige Ketten, von Bodanecky

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]_0} \right)^{1/3} = A_\eta + B_\eta M^{1/2} \quad \text{Gl. 6-8}$$

mit den beiden Parametern

$$A_h = A_0 \cdot M_L \cdot f_{0,\infty}^{-1/3} \quad \text{Gl. 6-9}$$

$$B_\eta = B_0 \cdot \phi_{0,\infty}^{-1/3} \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M} \right)^{-1/2}$$

mit $A_0 = f(L, d_r)$ und $B_0 = g(L, d_r)$ und dem reduzierten Durchmesser $d_r = d/2q$

$$A_0 = 0,46 - 0,53 \log d_r \quad \text{Gl. 6-10}$$

$$B_0 = 1,00 - 0,0367 \log d_r \approx 1,05$$

und unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$L_K = \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M} \right)_\infty M_L = 6 \cdot \left(\frac{R_g^2}{M} \right)_\infty M_L \quad \text{Gl. 6-11}$$

sowie

$$2q = \frac{3R_g^2}{N_K \cdot L_K} = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{N_K \cdot L_K} = L_K \quad \text{Gl. 6-12}$$

läßt sich folgender Ansatz zur Bestimmung der Persistenzlänge q erhalten:

$$q = \frac{1}{2} L_K = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_0}{l} \cdot \frac{B_0^2}{B_h^2 \cdot f_{0,\infty}^{2/3}} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Hierbei stellt B_0 eine Funktion dar, die nur wenig vom reduzierten Durchmesser d_r einer wurmartigen Kette abhängt und mit einem Mittelwert von $B_0 = 1,05$ angegeben werden kann.¹² Die Konstante $\phi_{0,\infty} = 2,86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ⁵⁴ ist die Viskositätskonstante für unendliche Kettenlänge.

Diese Formulierung von q (Gl. 6-12) gilt streng genommen nur für den Grenzfall starrer Stäbchen. Da es sich bei PHIC jedoch um semiflexible wurmartige Ketten handelt, kann die so bestimmte Persistenzlänge q nur in erster Näherung als gültig angesehen werden. Letzlich werden die semiflexiblen Polymere aber so noch immer deutlich besser als durch den Grenzfall für statistische Knäuel beschrieben.

6.7.1.1 Bestimmung der Molekülparameter nach Bohdanecky in THF

Setzt man für l die Länge eines Monomeren im Polymer und für M_0 die Molmasse des Monomeren ein, so erhält man mit $M_0 = 127,12 \text{ g/mol}$ und $l = 0,19 \text{ nm}$ für Polyhexylisocyanate (Mittelwert für PHIC in THF siehe Tab. 6-5) die in Tab. 6-6 aufgelisteten Persistenzlängen.

In Abb. 6-58 und Abb. 6-59 werden, wie bei der Auswertung der Lichtstreuergebnisse, exemplarisch zwei Beispiele vorgestellt, welche die Auswertung beschreiben sollen. Der Molekulargewichtsbereich der Auswertung überstreicht mit fast zwei Dekaden ein Intervall zwischen $1 \cdot 10^4 < M_w < 1 \cdot 10^6$.

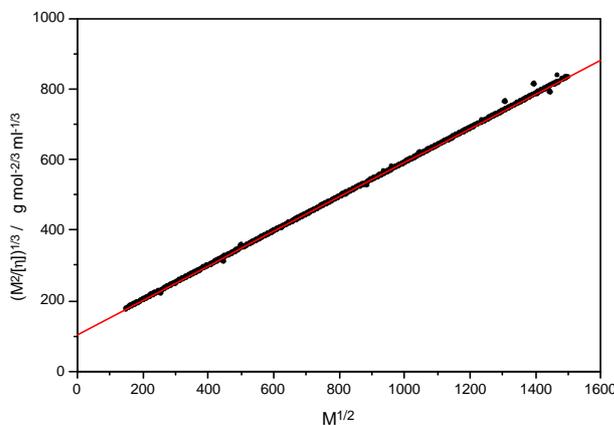


Abb. 6-58: PHIC EiBLi-5 Berechnung von B_η und A_η nach Gl. 6-9; $B_\eta = 0,486 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{1/3}$; $A_\eta = 105 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$

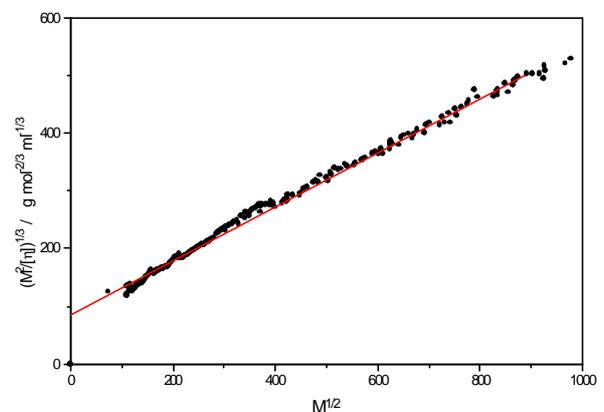


Abb. 6-59: PHIC MIB-7 5 Berechnung von B_η und A_η nach Gl. 6-9; $B_\eta = 0,465 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_\eta = 85 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$

Die Auswertung aller Polyhexylisocyanat-Proben entsprechend der beiden exemplarischen Beispiele führt zu einer mittleren Persistenzlänge von $42,9 \pm 16,2$ nm (siehe Tab. 6-6). Unter Mißachtung der beiden offensichtlichen Ausreißer PHIC MIB -3 und PHIC-Ti4 beträgt der Mittelwert der Persistenzlänge $40,0 \pm 6,4$ nm als statistischem Fehler als Folge der Streuung der einzelnen Meßergebnisse.

Tab. 6-6 :Bohdanecky-Parameter und Persistenzlängen für Polyhexylisocyanate als Ergebnis der linearisierten Auftragung nach Bohdanecky

Probe PHIC	B_{η}	Persistenzlänge q in nm
Fl-K1	0,407	50,5
MIB-3	0,567	25,8
MIB-5	0,473	37,4
MIB-6	0,512	31,9
MIB 7	0,46	38,5
EiBLi-2	0,439	39,6
EiBLi-5	0,486	35,4
t-BuLi	0,407	50,5
Ti-1	0,44	43,2
Ti-2	0,460	39,6
Ti-3	0,504	33,0
Ti-4	0,306	89,4

Im Masterplot erstreckt sich die Molekulargewichtsachse über einen Bereich von $1 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^6$. Die Auftragung ist über den gesamten Molekulargewichtsbereich bis oberhalb von $1 \cdot 10^6$ linear, aber z.T. parallelverschoben.

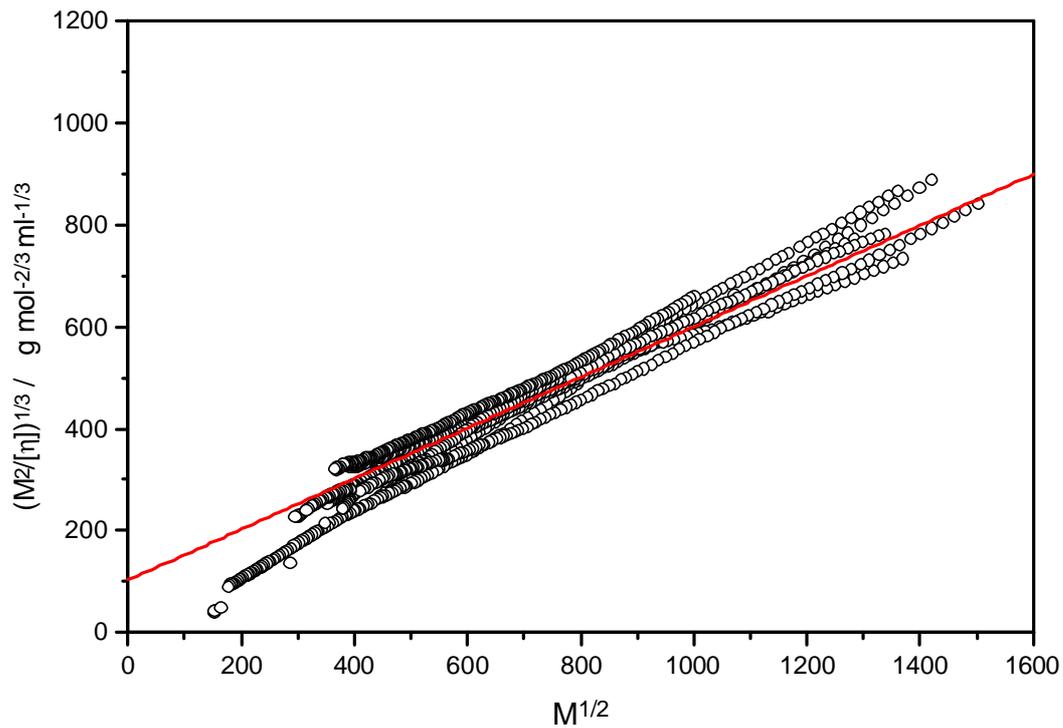


Abb. 6-60: Masterplot für PHIC $B_{\eta} 0,492 \pm 0,003 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_{\eta} = 110 \pm 7 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$

Die aus der Steigung des Masterplots berechnete Persistenzlänge q für Polyhexylisocyanat beträgt $34,6 \pm 0,5 \text{ nm}$. Dieses Ergebnis liegt etwas unterhalb der Ergebnisse der Mittelwerte aus den Einzelergebnissen der Polyhexylisocyanat-Proben.

6.7.1.2 Bohdanecky-Parameter in Hexan

Auch wenn die universelle Kalibrierung von PHIC in Hexan fehlschlägt, so lassen sich, wie nachfolgend gezeigt wird, durch Kombination der aus der Lichtstreuung erhaltenen Molekulargewichte und den ebenfalls im Durchfluß gemessenen intrinsischen Viskositäten, auch die Molekülparameter für PHIC in Hexan bestimmen.

Die Auswertung erfolgt analog zu den Ergebnissen in THF d.h., es werden exemplarisch zwei Einzelbeispiele und deren Ergebnisse gezeigt und anschließend ein Masterplot ausgewertet.

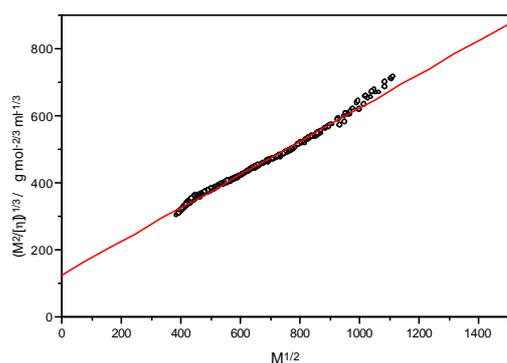


Abb. 6-61: PHIC MIB-7 Berechnung von B_η und A_η nach Gl. 6-9 $B_\eta = 0,497 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{1/3}$; $A_\eta = 127 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$

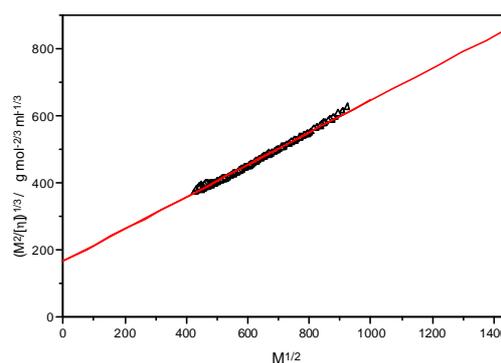


Abb. 6-62: PHIC MIB-6 Berechnung von B_η und A_η nach Gl. 6-9; $B_\eta = 0,48 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_\eta = 151 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$

Entsprechend dieser Beispiele wurden mehrere Einzelproben ausgewertet. Die Bohdanecky-Parameter und die nach Gl. 6-12 berechneten Persistenzlängen sind in Tab. 6-7 zusammengefaßt.

Tab. 6-7 :Bohdanecky-Parameter und Persistenzlängen für Polyhexylisocyanate als Ergebnis der linearisierten Auftragung nach Bodanecky

Probe PHIC	B_η in $\text{g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{1/3}$	Persistenzlänge q in nm
MIB-3	0,504	34,4
EiBLi-5	0,505	34,2
MIB-6	0,480	38,0
MIB 7	0,4976	35,4
EiBLi-2	0,512	33,3

Aus diesen Einzelproben ergibt sich ein Mittelwert für B_η von $0,499 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{1/3}$ und eine mittlere Persistenzlänge von $35,05 \text{ nm}$.

Im Masterplot wird Steigung und Achsenabschnitt aus 5 PHIC Proben ermittelt. Er überstreicht einen Molekulargewichtsbereich von etwas mehr als einer Dekade und verläuft fast linear.

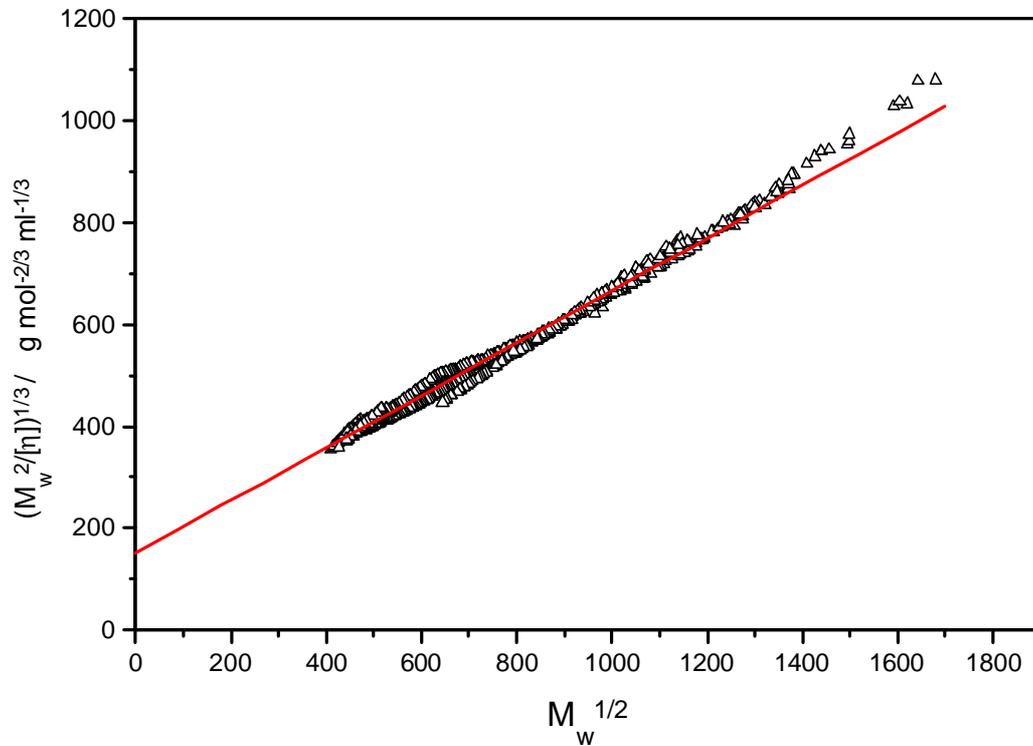


Abb. 6-63: Masterplot für PHIC $B_\eta = 0,501 \pm 0,002 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_\eta = 151 \pm 2 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$

Der Masterplot führt zu einer Persistenzlänge von $34,8 \text{ nm}$ und damit zu einer guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Mittelwertbildung.

7 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit den Literaturdaten

Die in Kap. 6 dargestellten Ergebnisse sollen nochmals zusammenhängend und im Vergleich mit den Literaturdaten diskutiert werden.

7.1 Vergleichende Diskussion mit ausgewählten Literaturergebnissen

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturdaten zeigt deutlich wie groß die Bandbreite und Streuung der Viskositäts- und Molekulargewichtsdaten, sowie der daraus resultierenden Molekülparameter für verschiedene Polyhexylisocyanate unter Berücksichtigung verschiedene Charakterisierungsmethoden ist. Verglichen werden sollen die Ergebnisse dieser Arbeit mit repräsentativen Literaturergebnissen, die auf Batchmessungen an fraktionierten engverteilten Standards beruhen

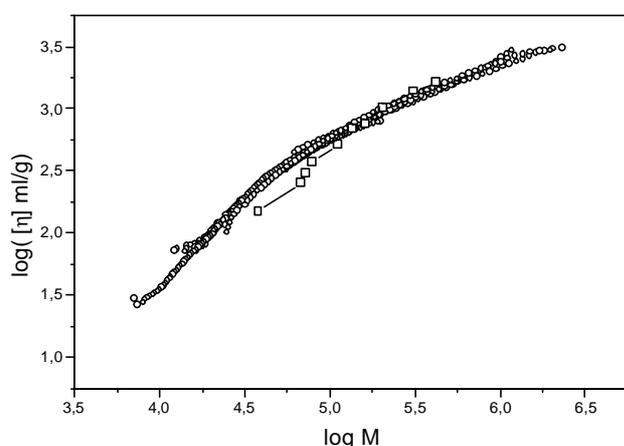


Abb. 7-1: Vergleich der Mark-Houwink Auftragung dieser Arbeit mit den Literaturdaten in THF; Berger⁷⁴

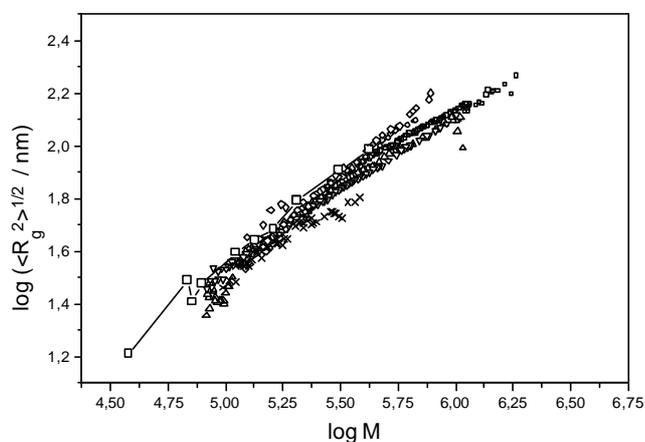


Abb. 7-2: Vergleich des Zusammenhanges zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht dieser Arbeit mit den Literaturdaten in THF; Berger⁷⁴

Die Zahl der vergleichbaren Untersuchungen von Polyhexylisocyanaten in THF ist nicht sehr groß. daher können die Ergebnisse dieser Arbeit auch nur mit den Literaturdaten von Berger und Tidswell⁷⁴ verglichen werden (siehe Abb. 7-1 und Abb. 7-2). Hierbei zeigen sowohl die Viskositäts- als auch für die Lichtstreuuntersuchungen zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen aus Durchflußmessungen dieser Arbeit und den Batchmessungen von Berger. Augenscheinlich ist nur die relativ große Streuung der Literaturdaten bei kleinen Molekulargewichten.

Gänzlich anders ist das Ergebnis des Vergleichs der Literaturdaten von Muakami et al.⁴² und Rubingh et al.⁴⁰. Hier zeigt sich einerseits eine deutliche Diskrepanz der Literaturergebnisse untereinander und andererseits auch im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit (siehe Abb. 7-3 und Abb. 7-4).

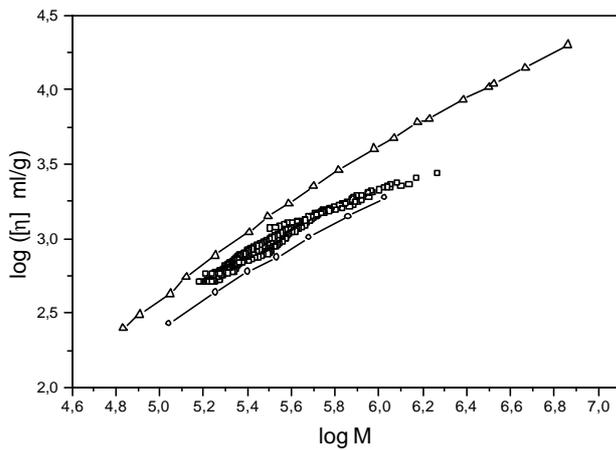


Abb. 7-3: Vergleich der Mark-Houwink Auftragung dieser Arbeit mit den Literaturdaten in Hexan; ∇ Murakami⁴²; \circ Rubingh⁴⁰;

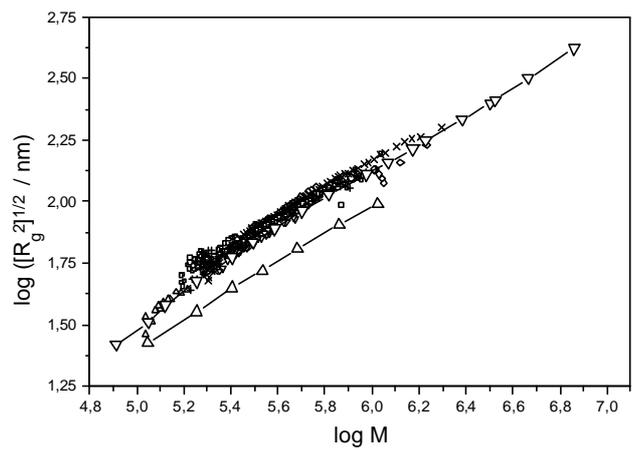


Abb. 7-4: Vergleich des Zusammenhanges zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht dieser Arbeit \diamond mit den Literaturdaten in Hexan; ∇ Murakami⁴²; Δ Rubingh⁴⁰;

Die Mark Houwink Auftragung dieser Arbeit liegt zwischen denen aus der Literatur. Die Daten von Murakami liegen oberhalb und die von Rubingh unterhalb denen aus dieser Arbeit. Darüber hinaus fällt auf, daß die Viskositätsergebnisse aus der Durchflußmessung bei größer werdenden Molekulargewichten stärker abknicken als die Literaturwerte. Beim Vergleich der Lichtstreuuntersuchungen mit den Literaturdaten findet sich dieser Effekt nicht. Dieses Abknicken könnte ein Hinweis einer möglichen Assoziatbildung bei hohen Molekulargewichten sein. In diesem Fall könnte durch ein kugelförmiges assoziieren der Polymerketten das Molekulargewicht schneller zunehmen als die Viskosität, da sich die Dichte bei kugelartigen Strukturen nur wenig ändert (siehe auch Kap.6.53. und 6.54).

Zwangsläufig treten diese Diskrepanzen dann auch wieder bei der weiteren Bestimmung der Molekülparameter von PHIC in THF und Hexan auf. In Abb. 7-5 und Abb. 7-6, der Bodhanecky-Auftragung zur Bestimmung der Molekülparameter, wird nochmals graphisch illustriert wie unterschiedlich die Meßdaten ausfallen.

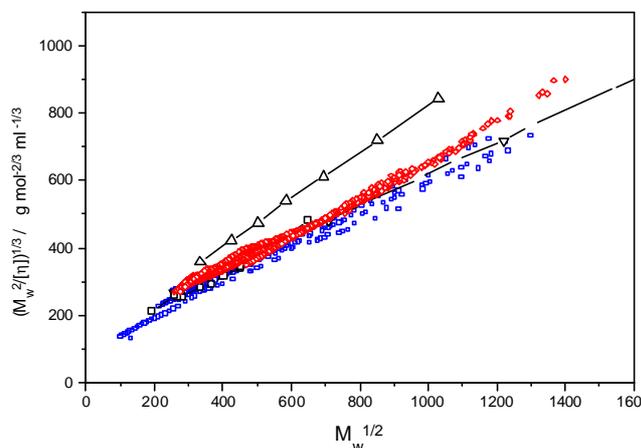


Abb. 7-5: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit THF, \diamond Hexan, mit Literaturdaten: ∇ Murakami⁴²; Δ Rubingh⁴⁰;

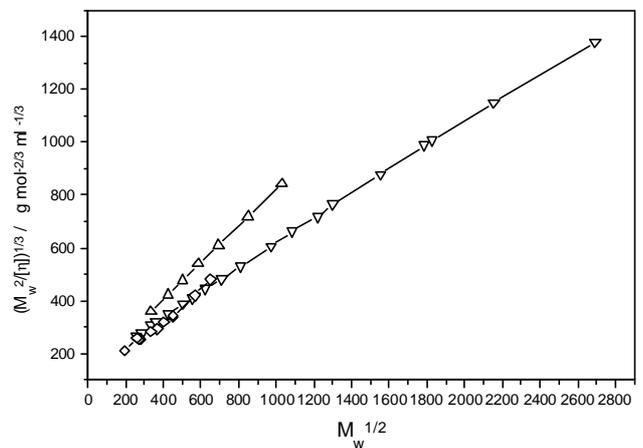


Abb. 7-6: Vergleich der Literaturdaten: ∇ Murakami⁴²; Δ Rubingh⁴⁰; Berger⁷⁴

Berger⁷⁴ $\Delta R_{\text{Rubingh}}^{40}$; Berger⁷⁴

Die daraus resultierenden Molekülparameter und deren Diskrepanzen können den Tab. 7-1 und Tab. 7-2 entnommen werden.

7.2 Resultierende Molekülparameter und deren Diskussion

Abschließend soll noch versucht werden aus den Lichtstreu- und Viskositätsergebnissen dieser Arbeit unter Miteinbeziehung und Gegenüberstellung der Literaturdaten, die Molekülparameter einer Polyhexylisocyanatkette zu bestimmen bzw. abzuschätzen.

Wie aus Gl. 6-8 bis Gl. 6-12 durch Einsetzen zu sehen ist, kann über die Bestimmung der Steigung B_η , auch der Quotient $M_L/2q$ ermittelt werden. Über Gl. 7-2 kann bei Kenntnis des Achsenabschnitts A_η sowie einer Abschätzung von A_0 (A_0 ist stark von $d/2q$ abhängig) die molare Masse per Einheitslänge M_L berechnet werden.

$$B_\eta = B_0 \cdot \phi_{0,\infty}^{-1/3} \left(\frac{M_L}{2q} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 7-1}$$

$$A_h = A_0 \cdot M_L \cdot f_{0,\infty}^{-1/3} \quad \text{Gl. 7-2}$$

$$A_0 = 0,46 - 0,53 \cdot \log d_r \quad \text{Gl. 7-3}$$

Andererseits ist es auch möglich, über Gl. 7-2 den reduzierten Durchmesser d_r einer Polymerkette zu bestimmen wenn man einen von den Viskositätsmessungen unabhängigen Wert für M_L (z. B. aus Lichtstreuuntersuchungen) hat.

Ausgehend von dem Wert $A_\eta = 110$ aus dem Achsenabschnitt (Abb. 6-60) ergibt sich somit für M_L einen Wert von 546 nm^{-1} bzw. 522 nm^{-1} wenn für $d_r = d/2q$ ein Zylinderdurchmesser $d = 1,6 \text{ nm}$ oder $1,2 \text{ nm}$ (entsprechend den Daten aus Messungen in Hexan⁴² und Toluol¹⁴) angenommen wird. Diese Werte liegen deutlich unter den in Tab. 7-1 angegebenen Literaturwerten für die Messungen in Toluol und Hexan, die ihrerseits alle einer relativ großen Schwankung unterworfen sind, sind aber vergleichbar mit den Ergebnissen von Berger und Tidswell⁷⁴. Die über die Bodaneky-Methode erhaltenen Ergebnisse von Berger und Tidswell⁷⁴ zeigen eine noch deutlichere Diskrepanz in den Werten für q und M_L im Vergleich mit den anderen Literaturdaten.

Die Konturlänge pro Monomer, M_0/M_L , ist für die M_L -Werte aus der Viskosimetrie deutlich größer als bei den vergleichbaren Lichtstreuungen ($M_0/M_L = 0,190$ nm) und den Literaturergebnissen in Hexan und Toluol. Mit Werten von 0,232 nm bis 0,270 nm unterscheiden sich die berechneten Werte auch deutlich von den Troxell-Scheraga Rechnungen⁷⁷ und Shmueli Röntgenuntersuchungen ($M_0/M_L = 0,18$ nm)⁷⁹.

Tab. 7-1: Vergleich der Viskositätsergebnisse für q und M_L mit den Literaturdaten. Bei der Berechnung von A_0 wurden $d = 1,6$ nm und $d = 1,2$ nm sowie die angegebenen Persistenzlängen benutzt.

Proben	$A\eta$ $\text{g}^{1/2}\text{mol}^{-1/6}$ $\text{ml}^{-1/3}$	$B\eta$ $\text{g}^{1/2}\text{mol}^{-1/6}$ $\text{ml}^{-1/3}$	q nm	M_L nm^{-1} $d = 1,6$ nm	M_L nm^{-1} $d = 1,2$ nm	M_0/M_L $d = 1,6$ nm	M_0/M_L $d = 1,2$ nm	Lösungs- mittel
Mittel- werte ⁵	102 ± 12	$0,459 \pm$ 0,036	$40,0 \pm 6$	493 ± 48	471 ± 46	$0,255 \pm$ 0,02	$0,270 \pm$ 0,02	THF
Master- plot	110 ± 7	$0,492 \pm$ 0,002	$34,6 \pm$ 0,5	546 ± 40	520 ± 38	$0,232 \pm$ 0,02	$0,244 \pm$ 0,02	THF
Berger ⁷⁴	96	0,566	26,1	501	476	0,253	0,270	THF
Master- plot	151 ± 2	$0,500 \pm$ 0,002	$34,8 \pm$ 0,4	747 ± 56	727 ± 49	$0,170 \pm$ 0,007	$0,175 \pm$ 0,003	Hexan
Mittel- werte	$154 \pm$	$0,499 \pm$ 0,01	$35,05 \pm$ 1,2	746 ± 51	723 ± 48	$0,170 \pm$ 0,006	$0,176 \pm$ 0,003	Hexan
Mura- kami ⁴²	153	0,46	39,6	742	707	0,171	0,180	Hexan
Rubingh; Yu ⁴⁰	126	0,696	17,2	711	674	0,179	0,189	Hexan
Itou, Teramoto 14	134	0,535	29,2	683	650	0,186	0,196	Toluol

Beschränkt man sich allerdings darauf mit den vorhandenen Daten für q und M_L aus Lichtstreuung und Viskosimetrie den Durchmesser d einer Polyhexylisocyanatkette zu bestimmen, so ergeben sich, entsprechend der Kombination der möglichen Datensätze für q und M_L , folgende in Tab. 7-2

⁵ Mittelwertbildung über alle Proben außer Ti4 und MIb3

aufgelisteten möglichen Durchmesser d . Es ist deutlich zu erkennen, daß der Durchmesser d sehr empfindlich auf das verwendete Datenpaar q und M_L und A_η reagiert. Die berechneten Durchmesser schwanken zwischen $d = 0,966$ ($q = 34,5$ nm, $M_L = 614$ nm⁻¹) und $d = 8,58$ ($q = 50$ nm, $M_L = 707$ nm⁻¹) in THF und zwischen $d = 0,52$ ($q = 34,8$, $M_L = 639$) und $d = 1,68$ ($q = 44,1$, $M_L = 735$.) Die in der Literatur angegebenen Werte für d liegen zwischen 1,2 und 1,6 nm^{40,42}. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten, welche die entsprechenden Parameter, d , M_L , und q , aus einer direkten Anpassung der Viskositätsdaten im Rahmen einer Yamakawa-Auftragung erhalten, ist nur zum Teil gegeben. Ein Großteil der in dieser Arbeit berechneten Durchmesser streut um die Literaturdaten. Einzig die Durchmesser d aus dem Datensatz $M_L = 707$, $A_\eta = 110$ g^{1/2} mol^{-1/6} ml^{-1/3} aus der Meßserie in THF fallen deutlich aus dem Rahmen.

Tab. 7-2: Berechnung des Durchmessers d einer PHIC-Kette für verschiedene Datensätze von M_L und q aus Lichtstreuung und Viskosimetrie bei gegebenem $A_\eta = 110 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ in THF und $154 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ in Hexan

Auswertungsmethode	Lösungsmittel	reduzierter Durchmesser	Viskosität		Lichtstreuung	
			q Masterplot 34,5 nm THF 34,8 nm Hexan	q Mittelwertbildung 40,0 nm THF 35,1 nm Hexan	q Anpassung 50 nm THF 44,1 nm Hexan	q linearer Fit 42 nm THF 43,0 nm Hexan
M_L in nm ⁻¹		d_r	Durchmesser d in nm			
614 LS-Anpassung	THF	0,014	0,966	1,12	1,40	1,18
707 LS linearer Fit	THF	0,086	5,94	6,94	8,60	7,22
502 Visko Mittelwerte	THF	0,0139	0,959	1,11	1,39	1,17
544 Visko- Masterplot	THF	0,0229	1,58	1,83	2,29	1,92
679 LS-Anpassung	Hexan	0,0109	0,76	0,77	0,96	0,94
639 LS linearer Fit	Hexan	0,0076	0,52	0,53	0,67	0,65
735 Visko Mittelwerte	Hexan	0,019	1,32	1,33	1,68	1,63
737 Visko- Masterplot	Hexan	0,018	1,26	1,27	1,59	1,55

Unter der Voraussetzung, daß in THF die aus der Lichtstreuung bestimmten M_L -Werte die realen Dimensionen von PHIC besser repräsentieren als die vergleichbaren Viskositäts- M_L -Werte (siehe auch Interpretation der M_0/M_L -Werte aus Tab. 7-1) so ergeben sich folgende Konsequenzen.

Um bei dem gegebenen Achsenabschnitt von $A_\eta = 110 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ einen „Shift-Faktor“ M_L in der Größenordnung von $614 - 707 \text{ nm}^{-1}$ (Ergebnisse aus der Lichtstreuung) zu bestimmen, müßte bei einer Persistenzlänge $q = 34,5 \text{ nm}$ ein Durchmesser $d = 0,96 - 2,92 \text{ nm}$ und bei einer Persistenzlänge von $q = 46 \text{ nm}$ (mittlerer Wert aus der Lichtstreuung) ein Durchmesser $d = 4,07 - 8,04 \text{ nm}$ angenommen werden. Diese liegen jedoch deutlich oberhalb der Werte für d ($d = 1,2 - 1,6 \text{ nm}$) die bisher für Polyhexylisocyanat allerdings in anderen Lösungsmittel gefunden wurden.^{40,42}

Wird andererseits ein Literaturwert $d = 1,2 \text{ nm}$ vorausgesetzt, und unter Berücksichtigung von $q = 46 \text{ nm}$ (Mittelwert Lichtstreuung) ein „Shift-Faktor“ M_L zwischen 614 und 707 nm^{-1} (Werte aus der Lichtstreuung) zugrundegelegt, so berechnet sich ein Achsenabschnitt $A_\eta = 123 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ für $M_L = 614 \text{ nm}^{-1}$ und $A_\eta = 140$ für $M_L = 707 \text{ nm}^{-1} \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$.

In Hexan gestaltet sich die Diskussion der Ergebnisse etwas anders. Hier liegen sowohl die berechneten M/M_L -Werte aus der Lichtstreuung ($0,182 - 0,199$) als auch aus den Viskositätsuntersuchungen ($0,170 - 0,176$) nahe an dem Literaturwert von $0,180$.⁷⁹ Auch die Achsenabschnitte A_η der Bohdanecky-Auswertung, über kombinierte Visko-LS-Messungen liegen mit $151 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ und $154 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ näher beieinander als in den vergleichbaren Viskositätsmessungen in THF.

In Abhängigkeit der gefundenen Persistenzlängen aus den Viskositäts- und Lichtstreuuntersuchungen ergeben sich für Hexan die in Tab. 7-2 aufgelisteten möglichen Durchmesser d für eine Polyhexylisocyanatkette. Unter Berücksichtigung der M_L -Werte aus den Lichtstreuuntersuchungen findet man bei einem gegebenen A_η -Wert von $154 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ einen Wert für d zwischen $0,52$ und $0,96 \text{ nm}$. Die M_L -Werte der Viskositätsuntersuchungen führen zu einem Durchmesser d zwischen $1,26 \text{ nm}$ und $1,68 \text{ nm}$.

Die sicherste Aussage über den Durchmesser d einer PHIC-Kette in Hexan gelingt ebenso wie in THF dann, wenn die Ergebnisse zweier unabhängiger Messungen kombiniert werden. Dies gelingt durch Kombination der A_η -Werte aus den Viskositätsmessungen mit den M_L -Werten aus den Lichtstreuuntersuchungen (s.o.).

Versucht man andererseits mit einem Literaturwert $d = 1,2 \text{ nm}$ den zugehörigen Shift-Faktor M_L zu bestimmen, so ergibt sich in Abhängigkeit der eingesetzten Persistenzlängen q (aus Lichtstremessungen) ein Wert von $700 - 702 \text{ nm}^{-1}$ und für $d = 1,6$ von 733 nm^{-1} . Diese Werte für M_L liegen ca. $50 - 100 \text{ nm}^{-1}$ oberhalb der Werte durch Lichtstreuung gefunden wurden. Um aus den Lichtstreuparametern für q und M_L einen Durchmesser zwischen $1,2 \text{ nm}$ und $1,6 \text{ nm}$ zu berechnen müßte aus den Viskositätsuntersuchungen ein Achsenabschnitt $134 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3} < A_\eta < 144 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ bestimmt werden.

7.3 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel sollen nochmals die wichtigsten Ergebnisse aus den Viskositäts- und Lichtstreuuntersuchungen gegenübergestellt und diskutiert werden.

Bei der Diskussion der Ergebnisse muß als prinzipiell limitierender Faktor der Streuung der experimentellen Meßergebnisse und deren Reproduzierbarkeit Rechnung getragen werden. Hieraus ergibt sich eine gewisse Unbestimmtheit der aus den Meßergebnissen berechneten Molekülparameter.

In THF liegen die Persistenzlängen aus Viskositätsmessungen ca. 5% - 20% unter den Werten aus den Lichtstreuuntersuchungen. Auch in Hexan liegen die aus Viskositätsmessungen gefundenen Persistenzlängen deutlich unterhalb der Ergebnisse aus den Lichtstremessungen. In Hexan liegen die gefundenen Werte zwischen 34,8 nm und 44,1 nm und in THF finden sich Persistenzlängen im Bereich von 34,6 nm bis 50 nm.

Dies könnte als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Persistenzlängen in THF im Mittel etwas größer als in Hexan sind, das Molekül also etwas gestreckter vorliegt. Diese Interpretation besitzt unter Berücksichtigung der großen Bandbreite bezüglich der gefundenen Persistenzlängen aber nur qualitativen Charakter.

Daß die Persistenzlängen aus den Lichtstreuuntersuchungen in der Regel etwas größer sind, als die aus den Viskositätsmessungen erhaltenen Daten ist nicht verwunderlich und auch kein Meßfehler. Die der Auswertung der Viskositätsergebnissen zugrunde liegende Yamakawa Theorie vernachlässigt in ihrem Ansatz den „excluded volume“ Effekt. Diese einschränkende Annahme hat zur Folge, daß der Aufweitung des Polymerknäuels in Lösung nicht vollständig Rechnung getragen werden kann. Aus den Viskositätsdaten werden folglich zu kleine Persistenzlängen erhalten.

Die gefundenen Shift-Faktoren M_L zeigen ebenfalls eine erkennbare Abhängigkeit von der benutzten Meß- und Auswertemethode. Die aus der Lichtstreuung durch Anpassungsrechnungen oder linearer Fit erhaltenen M_L -Werte differieren zwischen 4% (Hexan) und 8% (THF).

In THF liegen die Resultate der Lichtstremessungen deutlich oberhalb der Ergebnisse aus den Viskositätsuntersuchungen. In Hexan hingegen ist der Unterschied nicht so groß, dafür sind hier die aus Viskositätsmessungen gefundenen Werte aber größer als die aus den Lichtstreuuntersuchungen. Mit Werten von $639 \text{ nm}^{-1} < M_L < 733 \text{ nm}^{-1}$ in Hexan und $614 \text{ nm}^{-1} < M_L < 707 \text{ nm}^{-1}$ in THF zeigt sich für beide Lösungsmittel auch ein großer Überlappungsbereich. In der Regel bewegen sich alle gefundenen Werte in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbaren Literaturdaten.

Die aus den Shift-Faktoren mögliche Berechnung des Quotienten $M_0/M_L = L/P$, der die Ausdehnung oder Streckung eines Monomeren innerhalb der Helix beschreibt, führt in THF (0,18 nm - 0,207 nm ohne Visko-Werte) und Hexan (0,175 nm - 0,199 nm) zu Ergebnissen die sehr gut mit den gemessenen Werten von Shmueli et al.⁷⁹ sowie den berechneten Daten von Troxell et al.⁷⁷ übereinstimmen. Nur die Viskositätsdaten in THF fallen mit 0,24 nm - 0,27 nm etwas aus dem Rahmen.

Die Berechnung des Durchmessers d einer Polyhexylisocyanatkette im Rahmen der Yamakawa-Theorie, über den beschriebenen linearisierenden Ansatz von Bohdanecky, führte zu den in Kap. 7.2 in Tab. 7-1 und Tab. 7-2 dargestellten möglichen Werten für d . In der nachfolgenden Diskussion werden nur die kombinierten Ergebnisse (M_L aus Lichtstreuung und A_η aus Viskositätsmessungen) berücksichtigt.

Die in THF gefundenen Durchmesser liegen mit ca. 6 nm - 8,6 nm deutlich über den Werten in Hexan (0,5 nm - 1,0 nm). Die Literaturergebnisse wurden über nichtlineare Anpassungsrechnungen einer $[\eta]$ - M -Auftragung für Polyhexylisocyanate erhalten und liegen zwischen 1,2 nm in Hexan und 1,6 nm in Toluol. In dieser Arbeit wurden zur Berechnung des Durchmessers d die Ergebnisse der Bohdanecky Auftragung zugrunde gelegt.

Hierzu ist zusammenfassend festzustellen, daß die Bestimmung der Persistenzlänge aus der Steigung der Auftragung $(M_w^2 / [\eta])^{1/3}$ gegen $M_w^{1/2}$ im Vergleich zu den Literaturdaten zu etwas niedrigeren Werten führt. Die Übereinstimmung kann trotzdem als zufriedenstellend angesehen werden.. Bei der Bestimmung des Achsenabschnitt A_η in THF treten hingegen größere Abweichungen auf. Diese Abweichungen lassen zwei mögliche Schlußfolgerungen zu.

- Die Bestimmung des Achsenabschnitts aus diesen Messungen fällt mit $A_\eta = 110$ zu niedrig aus und repräsentiert somit nicht die eigentlichen physikalischen Bedingungen der Polymerkette für Polyhexylisocyanat.

Dieses würde letztendlich, wenn von einer korrekten Auswertung ausgegangen wird, auf einen systematischen Meßfehler zurückführen. Gegen die Annahme eines aufgrund experimenteller systematischer Fehler grundsätzlich zu klein bestimmten Achsenabschnitts in THF spricht die Tatsache, daß die Ergebnisse von Berger und Tidswell zu einem vergleichbaren Wert für A_η führen. Warum sollten diese Fehler nur in THF und nicht in Hexan auftreten. Dies führt zu der folgenden zweiten möglichen Erklärung.

Der Auswertung nach Bohdanecky liegt ein systematischer Fehler zugrunde der prinzipiell unter- oder überschätzte Steigungen und Achsenabschnitte zur Folge hat. Bohdanecky selbst hat die Grenzen und Fehler dieser Methode in der Originalliteratur abgeschätzt und z.B. bezüglich $d_f < 0,1$ mit ca. 3% angegeben. Die Nichtberücksichtigung des „excluded volume effect“ sollte die Anfangssteigung einer $(M_w^2 / [\eta])^{1/3}$ gegen $M_w^{1/2}$ - Auftragung nicht beeinflussen.⁵⁷ Schließt man alle diese Fehlerquellen aus, so bleibt nur noch eine weitere Hypothese als mögliche Erklärung

- In THF als Lösungsmittel hat die Polymerkette einen deutlich größeren Durchmesser d als in anderen Lösungsmittel.

Über den Grund der in THF extrem aufgeweiteten Struktur entlang einer zur Kettenrichtung um 90° gedrehten Achse läßt sich im Moment nur spekulieren. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre vielleicht darin zu suchen, daß die Hexylseitenketten, in THF extrem gespreizt vorliegen. Unter der Annahme einer vollständigen in all trans Konfiguration gestreckten Alkylseitenkette läßt sich unter

der Voraussetzung eines C-C-Bindungswinkels $\kappa = 109.54^\circ$ für die 6 C-Atome einer Hexylkette (unter der Berücksichtigung zweier Hexylketten) folgender maximaler theoretischer Durchmesser d berechnen:

$$d_{\max} = \sin\left(\frac{109.54}{2}\right) \cdot 6 \cdot 2 \cdot 0,15\text{nm} = 2,8\text{nm} \quad \text{Gl. 7-4}$$

Die in dieser Arbeit gefundenen Durchmesser d in THF liegen alle (mit Ausnahme der erwähnten Ausnahme) unterhalb dieses Maximalwertes.

Festzuhalten ist darüberhinaus auch, daß die universelle Kalibrierung in THF in einem großen Molekulargewichtsbereich und variabler Polymerüberstruktur bestätigt werden konnte. In Hexan hingegen gelang die universelle Kalibrierung nicht.

Abschließend kann zusammenfassend festgehalten werden, daß die in dieser Arbeit vorgestellte Methode der Charakterisierung von Polyisocyanaten durch GPC mit molmassensensitiven Detektoren (Differentialviskosimeter und Vielwinkellichtstreuung) zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt, insbesondere wenn die Ergebnisse nicht ausschließlich an ihrem meßmethodischen Fehler sondern in Relation zu den Literaturergebnissen gesehen werden. Die Molekülparameter, durch welche semiflexible Strukturen beschrieben werden können, konnten hinreichend genau bestimmt und reproduziert werden. Die der Methode grundsätzlich innewohnende Unbestimmtheit der Molekülparameter, resultierend durch die meßmethodischen Limitierungen bei der Datenaufnahme mit dem eingesetzten Viskositäts- und Lichtstredetektor. Trotzdem erlaubt diese Methode, die Bestimmung der Molekülparameter von Polyhexlisocyanat mit einer den Literaturergebnissen vergleichbaren Genauigkeit.

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Aufbau einer Polyisocyanatkette	2
Abb. 2-2: Koordination des Li-Gegenions am Stickstoff	4
Abb. 2-3: Polymerisation der Isocyanate nach Shashoua	4
Abb. 2-4: Bildung der cyclischen Trimere durch back-biting	5
Abb. 2-5: Abstraktion des Protons vom Kettenende mit nachfolgender Back-biting Reaktion	Fehler! Textmarke nicht definiert
Abb. 2-6: Typischer Ti(IV)-Initiator zur Polymerisation von PIC	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 3-1: Modell einer flexiblen Kette zur Beschreibung des mittleren Fadenendenabstand; R_j repräsentiert den Abstand des Monomeren j vom Koordinatenursprung; R_0 ist der Fadenendenabstand	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 3-2: Modell der äquivalenten Kette; l ist die Länge eines Monomeren, L_K ist die Kuhn'sche Segmentlänge und R_0 der Fadenendenabstand	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 3-3: Modell einer flexiblen Kette zur Beschreibung des Abstandes der Monomere vom Massenschwerpunkt S des Polymeren; S_j ist der Abstand des Monomeren j vom Massenschwerpunkt S	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 3-4: Modell einer wurmartigen Kette nach Kratky und Porod	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 3-5: Ausschnitt einer kontinuierlichen wurmartigen Kratky-Porod Kette; Die Strecke $l_{1,2}$ sei eine infinitesimal kleine Strecke zwischen den Punkten 1 und 2. Der Winkel α beschreibt den Richtungs cosinus zwischen beiden Punkten.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 3-6: Ausschnitt einer Polymerkette zur Veranschaulichung des ausgeschlossenen Volumens	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 5-1: Syntheseeinrichtung zur Polymerisation von Polyisocyanat	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 5-2: Durchflußzelle des verwendeten Lichtstreuengerätes. Man beachte, daß Detektorwinkel q' und Streuwinkel q wegen Brechungseffekten beim Übergang von Lösung auf Glas, nicht identisch sind.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 5-3: Auftragung von $Kc/R(0)$ als Funktion der Konzentration für eine Poly(p-Methylstyrol)-Probe in THF. $M_w = 149000 \text{ g/mol}$; $A_2c = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}^2$ Die graue Schattierung korrespondiert zu typischen Konzentrationen bei GPC-LS-Messungen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 5-4: Fehler durch Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit der Streuintensität als Funktion von M_w für verschiedene Werte A_2c ; $\text{-----} A_2c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{---} A_2c = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{.....} A_2c = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 5-5: Abhängigkeit des Brechungsinkrementes dn/dc von $1/l^2$ für PHIC in THF \blacklozenge und Hexan $\{$	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-1: Eluogramm von Polyhexylisocyanat, hergestellt mit $\text{TiCl}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$ als Initiator in Toluol GPC in THF; Säulensatz: Obelix	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-2: MGW von Polyhexylisocyanat aus GPC-Viskositätsmessungen, hergestellt mit $\text{TiCl}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$ als Initiator in Toluol $M_w = 1.03 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 2,0$	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-3: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von Ethylisocyanat durch GTP mit MTS als Initiator und Bibenzoat als Katalysatorzugabe.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-4: Typisches Eluogramm (Säulensatz Hilda 1) für Polyethylisocyanat, hergestellt durch GTP	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-5: GPC Eluogramm von Polyhexylisocyanat initiiert mit $t\text{-BuLi}$ ohne Additiv	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-6: Zeit-Umsatz-Kurve der Polymerisation von Ethylisocyanat mit $t\text{-BuLi}$ und $\text{Al}(i\text{-butyl})_3$ als Additiv in Toluol bei -75°C . Zugabe von $t\text{-BuLi}$ nach 300 s.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-7: Typisches Eluogramm (gemessen auf dem alten Säulensatz für Oligomere) für Polyethylisocyanat hergestellt mit $t\text{-BuLi}$ und $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ als Additiv in Toluol bei -78°C	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-8: Typisches Eluogramm für PHIC bei der Polymerisation mit EIB-Li als Initiator	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-9: Typisches Eluogramm für PHIC bei der Polymerisation mit MIB-Li als Initiator	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-10: Typisches Eluogramm für PHIC bei der Polymerisation mit Kluorenyl-Kalium als Initiator	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-11: GPC-Eichkurve für PHIC in THF aus Lichtstreuungsmessungen für PHIC aus 10 verschiedenen PHIC Proben; (\sim) PHIC Eichkurven, ($\frac{3}{4}$) PS-Eichkurve	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-12: GPC-Eichkurve für PHIC in THF aus Viskositätsmessungen für PHIC aus 10 verschiedenen PHIC Proben (\sim) PHIC Eichkurven, ($\frac{3}{4}$) PS-Eichkurve	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-13: Vergleich der Eichkurven von PHIC aus LS- und Viskositätsmessungen Lichtstreuung- und Visko-GPC-Eichkurve für PHIC aus 14 verschiedenen PHIC Proben, („(•)“ LS-Daten, (\sim) Visko-Daten, ($\frac{3}{4}$) PS-Eichkurve	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-14: Eichkurve für PHIC in Hexan aus Lichtstreuungsmessungen mit 7 verschiedenen PHIC Proben; als Referenz ist die ($\frac{3}{4}$) PIB-Eichkurve gezeigt	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-15: Eichkurve für PHIC aus Viskositätsmessungen aus 5 verschiedenen PHIC Proben Viskosität; ($\frac{3}{4}$) PIB-Eichkurve	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abb. 6-16: Lichtstreu- und Visko-GPC-Eichkurve für PHIC aus 10 verschiedenen PHIC Proben (D) Viskosität PHIC-Eichkurven aus; (•) PHIC-Eichkurven aus LS; ($\frac{3}{4}$) PIB Eichkurve	Fehler! Textmarke nicht definiert.

- Abb. 6-17: Zwei Polystyrole mit verschiedenen Molekulargewichten Aufgetragen sind hier die Streuintensitäten als Funktion des Elutionsvolumens und der Streuwinkel 1-18, Streuwinkel 11 = 90°, Streuwinkel 18 = 270°
Peak 1: $M_w = 1,97 \cdot 10^5$, $\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 17 \text{ nm}$; Peak 2: $M_w = 2,99 \cdot 10^4$, $\langle R_g^2 \rangle_w^{1/2} = 12 \text{ nm}$ Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-18: PHIC-Ti-3 in THF Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-19: PHIC-MIBLi5 in THF Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-20: PHIC-MIBLi5 in Hexan Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-21: Probe PHICMIB6: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a in THF durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades; ($a = 0,78$ linear angefüttet), ($\frac{3}{4}$) Kurve zeigt Verteilung $w(\log M)$ Fehler!
- Abb. 6-22: Probe PHICMIB7: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a in THF durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades; ($a = 0,67$ linear angefüttet) (—) Kurve zeigt Verteilung $w(\log M)$ Fehler!
- Abb. 6-23: PHIC-MIB6: Abhängigkeit des M-H-Exponenten a vom Molekulargewicht; erste Ableitung eines Polynoms 2. Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-24: PHIC-MIB7: Abhängigkeit des M-H-Exponenten a vom Molekulargewicht; erste Ableitung eines Polynoms 2. Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-25: M-H-Masterplot zur Bestimmung des Exponenten a für PHIC in THF: 10 PHIC verschiedener Molekulargewichte werden als Funktion der intr. Viskosität $[\eta]$ dargestellt, (Steigung: $0,6 < a < 1,6$) Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-26: Abhängigkeit des M-H-Exponenten a vom Molekulargewicht; erste Ableitung eines Polynoms 2. Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-27: PHICMIB7: Bestimmung von a_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefittet durch: a) lineare Fit; b) Polynom 2. Grades ($a_s = 0,74$ linearer Fit), ($\frac{3}{4}$) Verteilung $w(\log M)$ Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-28: PHICMIB6: Bestimmung von a_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefittet durch: a) lineare Fit; b) Polynom 2. Grades ($a_s = 0,58$ linearer Fit) ($\frac{3}{4}$) Verteilung $w(\log M)$ Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-29: PHICMIB7: Bestimmung von a_s aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-30: PHICMIB6: Bestimmung von a_s aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-31: Masterplot: 6 PHIC-Proben mit verschiedenen Molekulargewichten werden als Funktion des Trägheitsradius $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ dargestellt, ($0,85 < a_s < 0,55$) Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-32: PHICMIB3: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades $M_w = 3,86 \cdot 10^4$; $M_w/M_n > 20$ Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-33: PHICMIB6: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit und b) ein Polynom 2. Grades $M_w = 3,34 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 17$ Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-34: PHICMIB3: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-35: PHICMIB6: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-36: M-H-Masterplot in Hexan: Fünf PHIC verschiedener Molekulargewichte werden als Funktion der intr. Viskosität $[\eta]$ dargestellt Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-37: PHICMIB7: Mark-Houwink-Plot aus Visco und LS-Daten zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit $a = 0,98$ und b) ein Polynom 2. Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-38: PHICMIB6: Mark-Houwink-Plot zur Bestimmung des Exponenten a durch a) einen linearen Fit $a = 0,90$ und b) ein Polynom 2. Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-39: PHICMIB7: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-40: PHICMIB6: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-41: M-H-Masterplot in Hexan: Fünf PHIC verschiedener Molekulargewichte (aus Lichtstreuung) werden als Funktion der intr. Viskosität $[\eta]$ dargestellt. Bestimmung des M-H-Exponenten aus a) linearem Fit mit $a = 0,85$ und b) einem Polynom zweiten Grades Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-42: Bestimmung des M-H-Exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-43: PHICMIB7 350ml: Bestimmung von a_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefittet durch: a) lineare Fit; Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-44: PHICEiBLi2: Bestimmung von a_s aus $\log \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen $\log M$ Auftragung. Gefittet durch: a) lineare Fit; Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-45: PHICEiBLi-2: Bestimmung des Trägheitsradius exponent a aus der ersten Ableitung des Polynom zweiten Grades als Funktion des Molekulargewichtes Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-46: Masterplot: Die Trägheitsradien von 8 PHIC-Proben werden als Funktion des Molekulargewichtes dargestellt. Steigung $0,61$ a_s $0,89$ Fehler! Textmarke nicht definiert.
- Abb. 6-47: Probe PHIC EIBLi 2; Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in THF aus Steigung und Achsenabschnitt $q = 44 \text{ nm}$, $M_L = 733 \text{ nm}^{-1}$ Fehler! Textmarke nicht definiert.

- Abb. 6-48: Probe PHICMIB-7, Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in THF aus Steigung und Achsenabschnitt $q = 48 \text{ nm}$, $M_L = 708 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-49: Masterplot Probe PHIC EIBLi2; MIB-6; Fl-K1-3; Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC aus Gl. 6-3; $q=42,1 \text{ nm}$ $M_L 707 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-50: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen durch Kombination verschiedener Datensätze nach Gl. 6-4) $q = 66 \text{ nm}$, $M_L = 681 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-51: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen durch Kombination verschiedener Datensätze nach Gl. 6-4 $q = 46 \text{ nm}$, $M_L = 549 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-52: PHIC-AMIB-3; Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in Hexan nach Gl. 6-3; $q = 41,7 \text{ nm}$ $M_L = 691 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-53: PHIC-Misch3 Bestimmung der "worm-like chain" Parameter q und M_L für PHIC in Hexan nach Gl. 6-3; $q = 41,7 \text{ nm}$ $M_L = 691 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-54: Masterplot: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L nach Gl. 6-3 $q = 44.1 \pm 1 \text{ nm}$ $M_L = 679 \pm 20 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-55: Probe PHICEIBLi-2 Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Gl. 6-4 $q = 33,5 \text{ nm}$ $M_L = 496 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-56: Probe PHICK1-2: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten Gl. 6-4; $q = 37 \text{ nm}$ $M_L 693 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-57: Masterplot: Bestimmung der Molekülparameter q und M_L für semiflexible Ketten aus Anpassungsrechnungen: nach Benoit und Doty; $q = 43,5 \text{ nm}$ $M_L = 639 \text{ nm}^{-1}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-58: PHIC EIBLi-5 Berechnung von B_h und A_h nach Gl. 6-8 $B_h = 0,486 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{1/3}$; $A_h = 105 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-59: PHIC MIB-7 5 Berechnung von B_h und A_h nach Gl. 6-8; $B_h = 0,465 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_h = 85 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-60: Masterplot für PHIC $B_h 0,492 \pm 0,003 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_h = 110 \pm 7 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-61: PHIC MIB-7 Berechnung von B_h und A_h nach Gl. 6-8 $B_h = 0,497 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{1/3}$; $A_h = 127 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-62: PHIC MIB-6 Berechnung von B_h und A_h nach Gl. 6-8; $B_h = 0,48 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_h = 151 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 6-63: Masterplot für PHIC $B_h 0,501 \pm 0,002 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$; $A_h = 151 \pm 2 \text{ g}^{1/2} \text{ mol}^{-1/6} \text{ ml}^{-1/3}$ **Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 7-1: Vergleich der Mark-Houwink Auftragung dieser Arbeit $^\circ$ mit den Literaturdaten in THF; **€ Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 7-2: Vergleich des Zusammenhanges zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht dieser Arbeit \bullet mit den Literaturdaten in THF; **€ Berger Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 7-3: Vergleich der Mark-Houwink Auftragung dieser Arbeit $^{\text{TM}}$ mit den Literaturdaten in Hexan; \tilde{N} Murakami; D Rubingh; **€ Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 7-4: Vergleich des Zusammenhanges zwischen Trägheitsradius und Molekulargewicht dieser Arbeit \hat{a} mit den Literaturdaten in Hexan; \tilde{N} Murakami; D Rubingh; **€ Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 7-5: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit α THF, \hat{a} Hexan, mit Literaturdaten: \tilde{N} ; D Rubingh; **€ Berger Fehler! Textmarke nicht definiert.**
- Abb. 7-6: Vergleich der Literaturdaten: \tilde{N} Murakami; D Rubingh; **€ Berger Fehler! Textmarke nicht definiert.**

9 Literaturverzeichnis

- 1) V.E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3156 (1959)
- 2) A.J. Bur, L.J. Fetters, *Chem. Rev.* 76, 727 (1976)
- 3) M.M. Green, R.A. Gross, C. Crosby III, F.C. Schilling, *Macromolecules* 20, 992 (1987)
- 4) M.M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M.P. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 4063 (1988)
- 5) S. Lifson, M.M. Green, C. Andreola, N.C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8850-8858 (1989)
- 6) S. Lifson, C.E. Felder, M.M. Green, *Macromolecules* 25, 4142-4148 (1992)
- 7) B. Munoz, K. Zero, M.M. Green, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 33(2), 294-295 (1992)
- 8) Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *Polymer J.* 25, 391-396 (1993)
- 9) Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakono, E. Yashima, *J Polym. Sci. A32*, 309-315 (1994)
- 10) V.E. Shashoua, W.E. Sweeny, R.F. Tietz, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 866-873 (1960)
- 11) U. Shmueli, W. Traub, K.J. Rosenheck, *J.Polym.Sci,Polym.Phys*, 515 (1969)
- 12) N.S. Schneider, S. Furusaki, *J.Polym.Sci.,PartA* 3, 933-948 (1965)
- 13) Y. Jinbo, T. Sato, A. Teramoto, *Macromolecules* 27, 6080-6087 (1994)
- 14) T. Itou, H. Chikiri, A. Teramoto, S.M. Aharoni, *Polymer J.* 20, 143-151 (1988)
- 15) S.M. Aharoni, *Macromolecules* 12, 94-103 (1979)
- 16) B. Durairaj, A.W. Dimock, E.T. Samulski, M.T. Shaw, *J.Polym.Sci. Part A* 27, 3211-3225 (1989)
- 17) T. Patten, B.M. Novak, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 32(1), 625-626 (1991)
- 18) B.N. Novak, T. Patten, *J.Am.Chem.Soc.* 113, 5065-5066 (1991)
- 19) T. Patten, B.M. Novak, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 33(1), 172-173 (1992)
- 20) B.M. Novak, T. Patten, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 33(1), 1086-1087 (1992)
- 21) B.M. Novak, Patten T.E., *Macromolecules* 26, 436-439 (1993)
- 22) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5706 (1983)
- 23) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 24(2), 52 (1983)
- 24) O. W. Webster, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 60, 287-296 (1992)
- 25) A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 32, 87 (1990)
- 26) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8, 99 (1987)
- 27) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8, 247 (1987)
- 28) P.M. Mai: "Untersuchungen zur Kinetik der Gruppentransferpolymerisation und -copolymerisation von Methylmethacrylat in Tetrahydrofuran", Dissertation, Mainz 1990
- 29) T. Hofe: "Untersuchungen zur Kinetik der Gruppentransferpolymerisation von Methylmethacrylat mit einem "dimeren" Initiator", Diplomarbeit, Mainz 1990
- 30) R. Zhuang: Dissertation, Mainz 1994
- 31) R. Zhuang, A.H.E. Müller, *Abstr., EPF Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes, Mainz* , 74 (1992)
- 32) T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Supplement* 15, 167 (1989)
- 33) D.K. Dimov, T.E. Hogen-Esch, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 29(2), 76 (1988)

- 34) D.G.H. Ballard, R.J. Bowles, D.M. Haddleton, S.N. Richards, R. Sellens, D.L. Twose, *Macromolecules* 25, 5907 (1992)
- 35) H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Macromol. Symp.* 95, 13 (1995)
- 36) H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 35(2), 597 (1994)
- 37) H. Schlaad, H. Kolshorn, A.H.E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* 15, 517 (1994)
- 38) H. Schlaad: "Untersuchungen zur anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol", Diplomarbeit, Mainz 1993
- 39) M. Kuwata, H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* 17, 2731-2734 (1984)
- 40) D.N. Rubingh, H. Yu, *Macromolecules* 9, 681-685 (1976)
- 41) L.J. Fetters, H. Yu, *Macromolecules* 4, 385-389 (1971)
- 42) H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* 13, 345-352 (1980)
- 43) M. Kuwata, H. Murakami, Norisuye.T., H. Fujita, *Macromolecules* 17, 2731-2739 (1984)
- 44) A.J. Bur, L.J. Fetters, *Macromolecules* 6, 874-879 (1973)
- 45) J.S. Anderson, W.E. Vaughan, *Macromolecules* 8, 454-457 (1975)
- 46) H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J.G. Zilliox, *J. Chem. Phys.* 63, 1507 (1966)
- 47) M. Wintermantel, M. Schmidt, A. Becker, R. Dorn, A. Kühn, R. Lösch, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 40, 331 (1992)
- 48) P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272, 1 (1993)
- 49) W.W. Yau, *Chemtracts, Macromol. Chem.* 1, 1 (1990)
- 50) S. Podzimek, *J. Chrom.* 677, 21 (1994)
- 51) H.G. Elias: "Makromoleküle", Hüthig & Wepf, Basel / Heidelberg / New York
- 52) V.N. Tsvetkov: "Rigid Chain Polymers", Consultants Bureau, New York, London
- 53) H. Benoit, P. Doty, *J.Phys.Chem.* 57, 958 (1953)
- 54) H. Yamakawa, M. Fujii, *Macromolecules* 7, 128-136 (1974)
- 55) O. Kratky, G. Porod, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas* 68, 1106 (1949)
- 56) H. Yamakawa: "Modern Theory of Polymer Solutions", Harpe, New York 1971
- 57) M. Bohdanecky, *Macromolecules* 16, 1483-1492 (1983)
- 58) P.J. Flory, *J.Chem.Phys.* 17, 303 (1949)
- 59) P.J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry", 16 Ed., Cornell University Press, Ithaca 1986
- 60) B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, M. Fixman, *J.Chem.Phys.* 21, 1716 (1953)
- 61) M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, *J.Chem.Phys.* 28, 785 (1958)
- 62) M. Fixman, *J.Chem.Phys.* 23, 1656 (1955)
- 63) Y. Oono, K.F. Freed, *J.Phys.A* 15, 1931 (1982)
- 64) W. Radke: "Synthese und Copolymerisation von Makromonomeren", Diplomarbeit, Mainz 1990
- 65) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* 50, 9 (1973)
- 66) M.B. Huglin: "Light Scattering from Polymer Solutions", Academic Press, London and New York 1972
- 67) P. Kratochvil: "Classical Light Scattering from Polymer Solutions", Polymer Science Library, Elsevier, Amsterdam 1987
- 68) K. A. Wyatt Technology Deutschland
- 69) A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99, 600 (1995)
- 70) A.C. Ouano, *J. Appl. Polym. Sci. Part A-1* 10, 2169 (1972)
- 71) M.A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 3037 (1985)

-
- 72) M.A. Haney, J. Appl. Polym. Sci. 30, 3023 (1985)
- 73) M.A. Haney, American Laboratory (1985)
- 74) M.N. Berger, B.M. Tidswell, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1063-1073 (1973)
- 76) H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, Macromolecules 13, 345-352 (1980)
- 77) T.C. Troxell, H.A. Scheraga, Macromolecules, 519 (1971)
- 78) J. Spevacek, B. Schneider, B. Bohdanecky, A. Sikora, J. Polym. Sci. 20, 1623-32 (1982)
- 79) U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, J. Polym. Sci. Part A2 7, 515-24 (1969)

